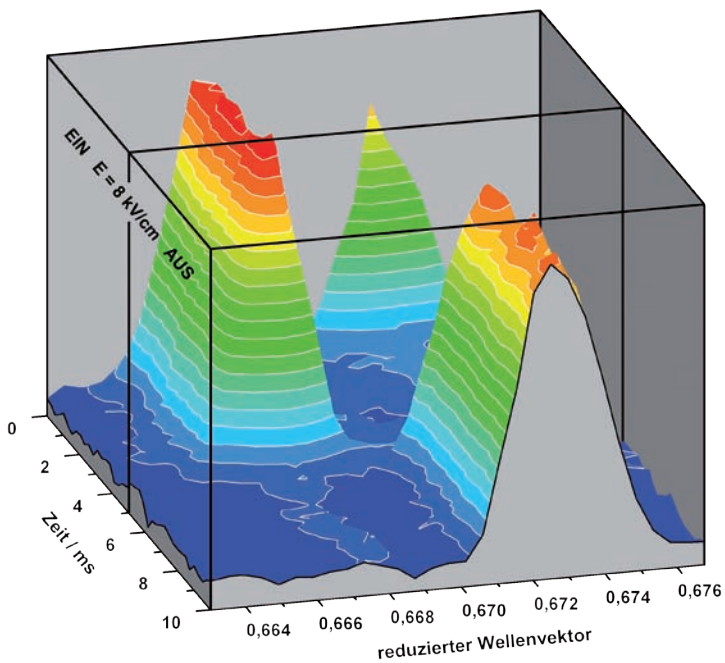


Echtzeit–Untersuchungen der ferroelektrischen  
Phasenumwandlungen in  $K_2SeO_4$  und  $SrTiO_3$   
unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes





Jeannis-Nicos Leist

Echtzeit-Untersuchungen der ferroelektrischen Phasenumwandlungen in  
 $\text{K}_2\text{SeO}_4$  und  $\text{SrTiO}_3$  unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes

This work is licensed under the  
[Creative Commons](#) License 2.0 “by-nd”,  
allowing you to download, distribute and print the  
document in a few copies for private or educational  
use, given that the document stays unchanged  
and the creator is mentioned.  
You are not allowed to sell copies of the free version.



erschienen in der Reihe der Universitätsdrucke  
im Universitätsverlag Göttingen 2009

---

Jeannis-Nicos Leist

Echtzeit-Untersuchungen  
der ferroelektrischen  
Phasenumwandlungen in  
 $\text{K}_2\text{SeO}_4$  und  $\text{SrTiO}_3$   
unter dem Einfluss eines  
elektrischen Feldes



Universitätsverlag Göttingen  
2009

Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

*Anschrift des Autors*

Jeannis-Nicos Leist  
Institut fuer Physikalische Chemie  
Georg-August-Universitaet Goettingen  
Tammannstr. 6  
37077 Goettingen  
E-Mail: [jleist@gwdg.de](mailto:jleist@gwdg.de)

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität Göttingen  
vorgelegt von Jeannis-Nicos Leist aus Hannover  
Göttingen 2008

Referent: Prof. Dr. Götz Eckold  
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Troe  
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 2009

D7

Dieses Buch ist auch als freie Onlineversion über die Homepage des Verlags sowie über den OPAC der Niedersächsischen Staats- und Universitätsbibliothek (<http://www.sub.uni-goettingen.de>) erreichbar und darf gelesen, heruntergeladen sowie als Privatkopie ausgedruckt werden. Es gelten die Lizenzbestimmungen der Onlineversion. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

Satz und Layout: Jeannis-Nicos Leist  
Umschlaggestaltung: Jutta Pabst  
Titelabbildung: Schaltverhalten von Kalium-Selenat bei 93.2 K

© 2009 Universitätsverlag Göttingen  
<http://univerlag.uni-goettingen.de>  
ISBN: 978-3-941875-24-1

*für Barbara*





# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theorie</b>	<b>5</b>
1.1 Gitterdynamik und Gitterinstabilitäten . . . . .	6
1.1.1 Phononen in harmonischer Näherung . . . . .	6
1.1.2 Anharmonizität und displazive Phasenumwandlungen . . . . .	9
1.2 Beugung von Wellen an kristallinen Festkörpern . . . . .	13
1.2.1 Grundlagen der Diffraktion . . . . .	13
1.2.2 Inelastische Neutronenstreuung . . . . .	14
1.2.3 Elastische Neutronenstreuung und $\gamma$ -Diffraktion . . . . .	17
1.2.4 Raman-Spektroskopie . . . . .	18
1.3 Modulierte Phasen . . . . .	20
1.3.1 Eigenschaften modulierter Phasen . . . . .	20
1.3.2 Landau-Theorie inkommensurabler Phasenumwandlungen . . . . .	22
1.3.3 Mechanismus der Lock-in Phasenumwandlung . . . . .	28
1.3.4 Verzerrung der Modulation und Ising-Modell . . . . .	29
1.3.5 Diffraktion an modulierten Strukturen . . . . .	30
1.3.6 Anregungen in der inkommensurablen Phase . . . . .	34
1.4 Eigenschaften von Kalium-Selenat . . . . .	36
1.4.1 Abfolge der Phasenumwandlungen . . . . .	36
1.4.2 Zusammenfassung bisheriger Arbeiten . . . . .	39
1.5 Eigenschaften von Strontium-Titanat . . . . .	42
1.5.1 Antiferrodistortive Phasenumwandlung . . . . .	42
1.5.2 Strukturfaktor der Überstruktur-Reflexe . . . . .	45
1.5.3 Verhalten bei tiefen Temperaturen . . . . .	46
1.5.4 Experimente mit elektrischem Feld . . . . .	48

<b>2</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>51</b>
2.1	Messgeräte . . . . .	52
2.1.1	Dreiaachsen-Spektrometer PUMA . . . . .	52
2.1.2	Raman-Spektrometer Jobin-Yvon T64000 . . . . .	59
2.1.3	$\gamma$ -Diffraktometer . . . . .	60
2.2	Kontrolle externer Parameter . . . . .	64
2.2.1	Temperatur . . . . .	64
2.2.2	Elektrisches Feld und Zeitauflösung . . . . .	65
2.2.3	Druckzelle für Tieftemperatur-Anwendungen . . . . .	68
2.3	Probenpräparation . . . . .	71
2.3.1	Kristallzüchtung von Kalium-Selenat aus wässriger Lösung . . . . .	71
2.3.2	Polarisationsoptische Untersuchung und Kontaktierung . . . . .	72
<b>3</b>	<b>Auswertung und Ergebnis: Kalium-Selenat</b>	<b>75</b>
3.1	Temperaturabhängigkeit der Satellitenintensitäten . . . . .	76
3.1.1	Kritisches Verhalten . . . . .	76
3.1.2	Diskussion . . . . .	80
3.2	Statische Untersuchung der Lock-in Umwandlung . . . . .	82
3.2.1	Charakterisierung der Phasenumwandlung ohne Feld . . . . .	82
3.2.2	Einfluss eines elektrischen Feldes . . . . .	86
3.2.3	Diskussion . . . . .	90
3.3	Gitterdynamik und Feldabhängigkeit des Phasons . . . . .	94
3.3.1	Inelastische Neutronenstreuung . . . . .	94
3.3.2	Raman-Streuung . . . . .	98
3.3.3	Diskussion . . . . .	102
3.4	Kinetik der feldinduzierten Lock-in Umwandlung . . . . .	104
3.4.1	Erwartungen an das Schaltverhalten . . . . .	104
3.4.2	Stroboskopische Neutronenstreuung . . . . .	105
3.4.3	Stroboskopische $\gamma$ -Diffraktion . . . . .	112
3.4.4	Diskussion . . . . .	123

<b>4 Auswertung und Ergebnis: Strontium-Titanat</b>	<b>135</b>
4.1 Feldabhängigkeit der Überstruktur-Reflexe . . . . .	136
4.2 Feldabhängigkeit der ferroelektrischen Softmode . . . . .	138
4.3 Kinetik der ferroelektrischen Umwandlung . . . . .	142
4.4 Bestimmung der Domänenverteilung . . . . .	144
4.5 Diskussion und Ausblick . . . . .	147
<b>Zusammenfassung</b>	<b>149</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>Danksagung</b>	<b>163</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>165</b>

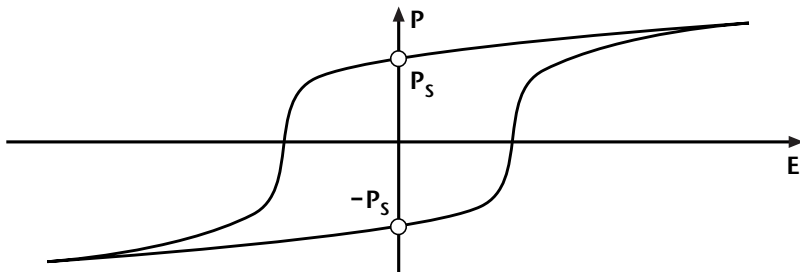


# Einleitung

Seit der Entdeckung der Ferroelektrizität von Rochelle-Salz (Kalium-Natrium-Tartrat) im Jahr 1921 durch Valasek [1] spielen ferroelektrische Materialien sowohl in der Grundlagenforschung, als auch für die Entwicklung technischer Bauteile eine wichtige Rolle. Sie sind charakterisiert durch ein makroskopisches elektrisches Dipolmoment, das durch ein äußeres elektrisches Feld umgekehrt werden kann. Dabei wird die in Abbildung 1 dargestellte ferroelektrische Hysterese durchlaufen.

Diese Eigenschaften können nur unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  beobachtet werden. Es findet eine Phasenumwandlung aus einer unpolaren Hochtemperaturphase in eine niedrigersymmetrische, ferroelektrische Phase statt. Dabei entsteht die spontane Polarisation  $P_S$  durch eine entgegengesetzte Verschiebung der Ladungsschwerpunkte von Kationen und Anionen.

Die zwei Zustände von  $P_S$  ermöglichen die Verwendung von Ferroelektrika als nicht-flüchtige Speicher, deren Informationen auch ohne eine dauerhafte Spannungsversorgung erhalten bleiben. Die Leistungsfähigkeit kommerziell erhältlicher Fe-RAM-Bausteine übersteigt bereits jetzt die Eigenschaften des bisher genutzten FLASH-Speichers. Durch neue Produktionstechniken wird eine weitere Vergrößerung der Speicherdichte und damit eine breitere Verwendung ferroelektrischer Speicher in naher Zukunft erwartet [2].



**Abbildung 1:** Ferroelektrische Hysterese: Unterhalb der Curie-Temperatur weist die Probe eine spontane Polarisation  $P_S$  auf. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes  $E$  kann der Kristall in den Zustand mit negativer spontaner Polarisation umgeschaltet werden.

Die technische Anwendung und insbesondere die erforderliche Miniaturisierung bei der Herstellung integrierter Schaltkreise erfordert eine gezielte Steuerung der Materialeigenschaften. Das Verständnis der hierfür relevanten physikalischen Prozesse lässt sich durch die Untersuchung von Modellsystemen gewinnen. Insbesondere ist bei ferroelektrischen Kristallen die Ausbildung der Realstruktur von Interesse, da sich bei der Phasenumwandlung Domänen ausbilden. Diese haben einen maßgeblichen Einfluss auf das Verhalten des Kristalls unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Modulierte Ferroelektrika bestehen bereits oberhalb der ferroelektrischen Phasenumwandlung aus einer regelmäßigen Abfolge von Nano-Domänen und sind daher besonders geeignet, um die Wechselwirkungen zwischen Domänenwänden und Defekten zu studieren. Folgend werden die beiden in dieser Arbeit untersuchten Systeme vorgestellt.

Kalium-Selenat ( $K_2SeO_4$ ) gehört zur Gruppe der  $A_2BX_4$ -Verbindungen. Viele dieser Substanzen zeigen eine Abfolge von Phasenumwandlungen, bei denen unter anderem modulierte Phasen gebildet werden. Diese sind durch eine wellenförmige, räumliche Variation der Atomauslenkungen gekennzeichnet. In Kalium-Selenat wird unterhalb von  $T_I = 126.7$  K eine inkommensurabel modulierte Phase gebildet. Die Modulationswellenlänge ist dabei kein rationales Vielfaches der Gitterkonstanten. Entlang der Modulationsrichtung geht die Translationsperiodizität verloren. Da aber weiterhin eine langreichweitige Ordnung vorhanden ist, besitzt auch die inkommensurable Phase ein diskretes Diffraktionsbild. Zwischen den Bragg-Reflexen der Hochtemperaturphase können zusätzliche Reflexe beobachtet werden, die als Satelliten bezeichnet werden. Die inkommensurable Phase zeigt neben dem Phononen-Spektrum der Hochtemperaturphase zwei weitere Elementaranregungen, das Amplitudon und das Phason [3].

Die Modulationswellenlänge ändert sich beim Abkühlen als Funktion der Temperatur. Bei einer weiteren Phasenumwandlung geht der Kristall bei  $T_L = 93.2$  K in eine ferroelektrische, kommensurable Phase über. Diese stellt eine dreifache Überstruktur der Hochtemperaturphase dar. Durch die diskontinuierliche Änderung der Modulation, die bei der Phasenumwandlung auf den kommensurablen Wert "einrastet", hat sich die Bezeichnung Lock-in Umwandlung etabliert.

Sowohl im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$  [4], als auch in  $K_2SeO_4$  [5] kann in der Nähe der Lock-in Umwandlung eine durch ein elektrisches Feld induzierte Phase beobachtet werden. In hoch aufgelösten Diffraktogrammen ist sie durch eine diffuse Intensitätsverteilung anstelle wohl definierter Satelliten charakterisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die inkommensurable Phase und die Lock-in Umwandlung eingehend studiert. Neben der

Bestimmung der Satellitenintensitäten mit Neutronen- und  $\gamma$ -Diffraktometrie erfolgte die Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften mit inelastischer Neutronenstreuung und Raman-Spektroskopie. Einen Schwerpunkt bildet die Aufklärung der Kinetik der Lock-in Umwandlung, die auf einer Millisekunden-Zeitskala abläuft. Echtzeituntersuchungen mit Streumethoden sind bei derart schnellen Prozessen mit stroboskopischer Messtechnik möglich [6]. Dabei wird der Kristall durch eine Änderung des elektrischen Feldes aus dem Gleichgewicht gebracht und die darauf folgende Relaxation in kleinen Zeitinkrementen beobachtet. Durch die periodische Wiederholung der Messung kann die erforderliche Genauigkeit erreicht werden.

Die zweite untersuchte Substanz, Strontium-Titanat ( $SrTiO_3$ ) gehört zur Verbindungs-kategorie der Perowskite. Bei 105.0 K erfolgt ein Phasenübergang von einer kubischen in eine tetragonale Phase, der in der Vergangenheit ausführlich untersucht wurde [7]. An Strontium-Titanat wurde erstmals die Theorie einer Softmode als Ursache für displazive Phasenumwandlungen bestätigt. Dabei wird die Frequenz einer bestimmten Gitterschwingung kleiner, bis sie bei der Phasenumwandlung null erreicht und die Atome neue Gleichgewichtspositionen einnehmen.

Die tetragonale Phase von Strontium-Titanat ist paraelektrisch, beim Abkühlen deutet sich durch den Temperaturverlauf der dielektrischen Permittivität jedoch ein weiterer Phasenübergang in einen ferroelektrischen Zustand an. Dieser Phasenübergang wird jedoch nie vollzogen. Das System wird deshalb auch als beginnend ferroelektrisch bezeichnet [8]. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes kann unterhalb von etwa 40 K eine ferroelektrische Struktur stabilisiert werden [9, 10].

In dieser Arbeit wurden erstmals Streuexperimente unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes an Strontium-Titanat durchgeführt. Dabei stand die Untersuchung der Gitterdynamik im Vordergrund. Die Änderung der Softmode-Frequenz wurde mit stroboskopischer Neutronenstreuung untersucht und zuvor die Probe unter statischen Bedingungen charakterisiert. Zusätzlich wurde die Domänenverteilung als Funktion von Druck und elektrischem Feld durch Intensitätsmessungen der Überstruktur-Reflexe in der tetragonalen und ferroelektrischen Phase bestimmt.

Diese Arbeit ist so gegliedert, dass zunächst eine Einführung in die theoretischen Grundlagen erfolgt. Das zweite Kapitel behandelt die verwendeten Apparaturen und Messmethoden. Anschließend werden die Messergebnisse für Kalium-Selenat und Strontium-Titanat in separaten Abschnitten vorgestellt und im Kontext der bisherigen Forschung interpretiert. Das letzte Kapitel enthält eine Zusammenfassung der Arbeit.





# 1 Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden erläutert und die untersuchten Verbindungen detailliert vorgestellt. Zuerst wird die Gitterdynamik von Kristallen in harmonischer Näherung behandelt. Die Erweiterung dieser Konzepte um anharmonische Wechselwirkungen ermöglicht die Beschreibung von Phasenumwandlungen als Instabilität des Kristallgitters gegen eine bestimmte Schwingung. Die grundlegenden thermodynamischen Aspekte von Phasenumwandlungen werden im Rahmen der phänomenologischen Landau-Theorie erläutert. Anschließend folgt eine Einführung in die Beugung von Neutronen und elektromagnetischen Wellen an Kristallen und eine kurze Beschreibung der Raman-Spektroskopie.

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit den Eigenschaften modulierter Phasen. Eine Modifikation der Landau-Theorie ermöglicht Rückschlüsse auf die Eigenschaften der inkommensurablen Phase kurz oberhalb der Lock-in Umwandlung. Darauf aufbauend wird der Einfluss eines elektrischen Feldes analysiert und der Mechanismus der Phasenumwandlung betrachtet.

Nach einer kurzen Vorstellung eines Pseudospin-Modells für modulierte Systeme, das häufig in numerischen Simulationen Anwendung findet, wird auf die Diffraktion an modulierten Strukturen eingegangen. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Betrachtung des Strukturfaktors für Satelliten höherer Ordnung. Diese schwachen Reflexe resultieren aus höheren Harmonischen der Modulation und werden für mehrere Modelle berechnet. Anschließend wird das Anregungsspektrum der inkommensurablen Phase diskutiert.

Zum Ende des Kapitels werden die physikalischen Eigenschaften von Kalium-Selenat und Strontium-Titanat zusammengefasst. Dies beinhaltet neben der Kristallstruktur auch jeweils einen Überblick über die für diese Arbeit relevante Literatur.

## 1.1 Gitterdynamik und Gitterinstabilitäten

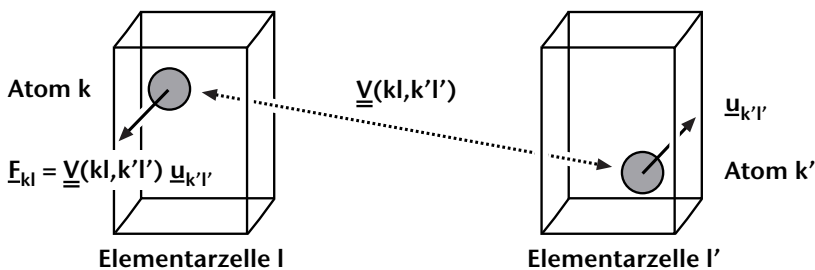
### 1.1.1 Phononen in harmonischer Näherung

Im Gegensatz zu amorphen Festkörpern weisen Kristalle eine Fernordnung auf, die aus der Translationsperiodizität resultiert. Alle statischen Eigenschaften, wie die mittleren Positionen der Atome, ergeben sich durch eine periodische Wiederholung der Elementarzelle. Die Faktoren  $u$ ,  $v$ ,  $w$  des Translationsvektors  $\underline{T}$  sind stets ganze Zahlen.

$$n(\underline{r}) = n(\underline{r} + \underline{T}) = n(\underline{r} + u\underline{a} + v\underline{b} + w\underline{c}) \quad (1.1)$$

Diese Randbedingung begrenzt die zulässigen Symmetrieeoperationen in Kristallen, so dass insgesamt nur 230 Raumgruppen existieren. Aus der statischen Struktur kann auf makroskopische Eigenschaften, wie Morphologie oder Dichte geschlossen werden.

Auch bei der Anregung innerer Freiheitsgrade müssen die Bewegungen der Atome mit der Symmetrie der Raumgruppe kompatibel sein. Durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen sind deren Bewegungen zudem miteinander gekoppelt. Ein Atom  $k$  in der Elementarzelle  $l$  erfährt also eine Kraft  $\underline{F}_{kl}$ , wenn ein Atom  $k'$  in der Elementarzelle  $l'$  aus seiner Ruhelage um  $\underline{u}_{k'l'}$  ausgelenkt wird. Dieser Zusammenhang ist Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Daraus folgt, dass Anregungen in Kristallen kollektive Prozesse darstellen, an denen alle Atome beteiligt sind. Die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz vom Wellenvektor, Dispersion genannt, hängt direkt mit den interatomaren Wechselwirkungen zusammen. Gitterdynamische Eigenschaften bestimmen die Wärmekapazität, sowie die thermische Leitfähigkeit und Ausdehnung von Kristallen. Insbesondere ermöglichen sie mitunter die Existenz von Phasenumwandlungen.



**Abbildung 1.1:** Resultierende Kraft  $\underline{F}_{kl}$ , die auf das Atom  $k$  in der Elementarzelle  $l$  wirkt, wenn in einer Elementarzelle  $l'$  das Atom  $k'$  um  $\underline{u}_{k'l'}$  ausgelenkt wird.

Da die Auslenkungen der Atome in der Regel klein gegenüber ihren Abständen sind, lässt sich die potentielle Energie  $V$  als Taylor-Reihe entwickeln. Es müssen die Wechselwirkungen zwischen allen Atomen berücksichtigt werden. Gitterdynamische Modelle beschränken sich in der Regel auf eine begrenzte Zahl von unabhängigen Interaktionen.

$$V = V_0 + \underbrace{\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial V(kl)}{\partial u_{kl}^{\alpha}} u_{kl}^{\alpha}}_{=0} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{k,k'}^N \sum_{l,l'}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial^2 V(kl, k'l')}{\partial u_{kl}^{\alpha} \partial u_{k'l'}^{\beta}}}_{\underline{V}(kl, k'l')} u_{kl}^{\alpha} u_{k'l'}^{\beta} + \dots \quad (1.2)$$

Dabei bezeichnen  $\alpha$  und  $\beta$  die drei Raumrichtungen und  $N$  die Anzahl der Atome pro Elementarzelle. Wird nach dem quadratischen Term abgebrochen, spricht man von harmonischer Näherung, die Schwingungen erfolgen in einem parabolischen Potential. Die ersten beiden Terme von Gleichung 1.2 werden gleich null gesetzt, da nur die Änderung von  $V$  bei der Schwingung von Interesse ist und der lineare Term für alle negativen Auslenkungen zu einer Erniedrigung der Energie führen würde. Dies widerspricht der Tatsache, dass die potentielle Energie minimal sein muss, wenn sich alle Atome in der Ruhelage befinden. Die Summen der partiellen Ableitungen für jeweils ein Paar von Atomen können in der Kraftkonstanten-Matrix  $\underline{V}(kl, k'l')$  zusammengefasst werden. Damit lässt sich die rücktreibende Kraft für das Atom  $k$  aus Abbildung 1.1 berechnen.

$$\underline{F}_{kl} = -\underline{V}(kl, k'l') \underline{u}_{k'l'} \quad (1.3)$$

Für einen harmonischen Kristall lässt sich die folgende Hamilton-Funktion aufstellen.

$$H = \sum_{kl} \frac{p_{kl}^2}{2 m_k} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \sum_{k'l'} \underline{u}_{kl} \underline{V}(kl, k'l') \underline{u}_{k'l'} \quad (1.4)$$

Die Bewegungsgleichungen stellen ein System gekoppelter Differentialgleichungen dar.

$$m_K \frac{d^2 \underline{u}_{kl}}{dt^2} = - \sum_{k'l'} \underline{V}(kl, k'l') \underline{u}_{k'l'} \quad (1.5)$$

Dieses kann mit Hilfe des Ansatzes ebener Wellen gelöst werden.

$$\underline{u}_{kl}(\underline{q}_j) = \frac{1}{\sqrt{N m_k}} \hat{\underline{e}}_k(\underline{q}_j) e^{i \underline{q} \cdot \underline{r}_l - i \omega(\underline{q}_j) t} \quad (1.6)$$

Für jeden Wellenvektor  $\underline{q}$  existieren  $3N$  Schwingungsmoden, die durch den Index  $j$  gekennzeichnet werden. Prinzipiell können alle Moden unterschiedliche Frequenzen haben, eine Entartung ist bei entsprechender Symmetrie möglich. Die Polarisationsvektoren  $\hat{\underline{e}}_k$ ,

die das Auslenkungsmuster der Atome angeben, sind vom Wellenvektor  $\underline{q}_j$  abhängig. Wird der Ansatz 1.6 in Gleichung 1.5 eingesetzt, erhält man eine Eigenwert-Gleichung.

$$\omega^2(\underline{q}_j) \hat{\underline{e}}_k(\underline{q}_j) = \sum_{k'} \sqrt{\frac{1}{m_k m_{k'}}} \underbrace{\left( \sum_{l,l'} \underline{V}(kl, k'l') e^{i \underline{q} \cdot (\underline{r}_{l'} - \underline{r}_l)} \right)}_{\underline{F}(kk')} \hat{\underline{e}}_{k'}(\underline{q}_j) \quad (1.7)$$

Die  $3 \times 3$  Matrizen  $\underline{F}(kk')$  werden als Fourier-transformierte Kraftkonstanten-Matrizen bezeichnet. Sie können durch Summation über alle Atome der Elementarzelle zu einer  $3N \times 3N$  Matrix  $\underline{F}(\underline{q})$  zusammengefasst werden. Analog ergibt sich der  $3N$  dimensionale Polarisationsvektor  $\hat{\underline{e}}(\underline{q}_j)$ . Die Massen der Atome lassen sich in einer separaten Diagonalmatrix  $\underline{M}$  darstellen. Damit vereinfacht sich die Gleichung 1.7 erheblich.

$$\omega^2(\underline{q}_j) \hat{\underline{e}}_k(\underline{q}_j) = \left( \underline{M} \underline{F}(\underline{q}) \underline{M} \right) \hat{\underline{e}}(\underline{q}_j) = \underline{D}(\underline{q}) \hat{\underline{e}}(\underline{q}_j) \quad (1.8)$$

Die Frequenzen und Polarisationsvektoren sind also Eigenwerte und Eigenvektoren zur dynamischen Matrix  $\underline{D}(\underline{q})$ . Sie enthält sämtliche Informationen über die Dynamik des Kristalls. Die Phononendispersion ist eine periodische Funktion in  $\underline{q}$ . Bei der Darstellung beschränkt man sich meist auf die erste Brillouin-Zone, da größere Wellenvektoren nur zusätzliche Informationen an den Orten des Realraums beinhalten, an denen sich keine Atome befinden. Zieht man von einem solchen Wellenvektor einen reziproken Gittervektor  $\underline{G}$  ab, erhält man ein identisches Phonon in der ersten Brillouin-Zone.

Die Auslenkung eines Atoms durch *eine* bestimmte Mode mit der Frequenz  $\omega(\underline{q}_j)$  ist durch Gleichung 1.6 gegeben. Diese Bewegungsgleichungen bilden in der ersten Brillouin-Zone ein vollständiges orthogonales Funktionssystem. Die gesamte Auslenkung eines Atoms durch die Überlagerung aller angeregten Moden kann daher durch eine Linearkombination beschrieben werden.

$$\underline{u}_{kl} = \frac{1}{\sqrt{N m_k}} \sum_{\underline{q}_j} Q(\underline{q}_j) \hat{\underline{e}}_k(\underline{q}_j) e^{i \underline{q} \cdot \underline{r}_l} \quad (1.9)$$

Die Normalkoordinaten  $Q(\underline{q}_j)$  geben dabei das Gewicht einer Mode an der gesamten Auslenkung an. Sie beinhalten sowohl die zeitliche Entwicklung des Systems, als auch die Auslenkungsamplituden der Schwingung.

Mit Modellen für die interatomaren Wechselwirkungen lässt sich die dynamische Matrix berechnen. Als Hilfsmittel stehen Programmpakete wie UNISOFT zur Verfügung [11, 12]. Weiterführende Literatur zur Gitterdynamik findet sich in den Monographien von Dove [13] und Reissland [14] sowie dem Artikel von Eckold [15].

### 1.1.2 Anharmonizität und displazive Phasenumwandlungen

Im Rahmen der harmonischen Näherung sind die Phononenfrequenzen immer reale, scharf definierte Größen, die nicht von der Temperatur abhängig sind. In realen Kristallen können die Phononen sowohl untereinander, als auch mit Defekten wechselwirken. Zur Beschreibung der Anharmonizität müssen weitere Terme in der Taylor-Entwicklung (Gleichung 1.2) berücksichtigt werden. Die Einbindung des kubischen Terms ermöglicht Streuprozesse, an denen drei Phononen beteiligt sind. Für diese Prozesse gelten strenge Erhaltungssätze hinsichtlich der resultierenden Frequenzen und Wellenvektoren.

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad \wedge \quad \underline{q}_3 = \underline{q}_1 + \underline{q}_2 - \underline{G} \quad (1.10)$$

Neben den normalen Prozessen, bei denen  $\underline{G} = 0$  ist, sind auch Kombinationen von Wellenvektoren möglich, bei denen die Summe von  $\underline{q}_1$  und  $\underline{q}_2$  außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt. Nach Abzug eines reziproken Gittervektors  $\underline{G}$  ist die Ausbreitungsrichtung von  $\underline{q}_3$  annähernd entgegengesetzt zur Summe aus  $\underline{q}_1$  und  $\underline{q}_2$ . Eine derartige Konstellation wird als Umklapp-Prozess bezeichnet. Die freie Weglänge der Phononen wird durch die Streuprozesse begrenzt, sie verhalten sich wie ein Gas. Aus der begrenzten Lebensdauer der Phononen resultiert eine Verteilung der Phononenfrequenz statt eines scharf definierten Wertes. Die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozess ist gekoppelt an die Besetzungswahrscheinlichkeit der Phononen, die einer Bose-Einstein-Statistik folgt.

$$n(\underline{q}_j) = \frac{1}{e^{\hbar \omega(\underline{q}_j)/k_B T} - 1} \quad \text{mit} \quad \lim_{T \rightarrow \infty} n(\underline{q}_j) = \frac{k_B T}{\hbar \omega(\underline{q}_j)} \quad (1.11)$$

Die anharmonischen Wechselwirkungen ermöglichen eine temperaturabhängige Änderung der Schwingungsfrequenzen. Durch die Asymmetrie des anharmonischen Potentials wird der Gleichgewichtsabstand der Atome mit zunehmender Besetzung angeregter Zustände größer. Diese thermische Ausdehnung führt im Allgemeinen zu einer Verringerung der Schwingungsfrequenz mit steigender Temperatur.

Es ist jedoch auch möglich, dass durch die Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen die Frequenz eines *bestimmten* Phononenzweigs mit sinkender Temperatur abnimmt und schließlich null wird. Die Struktur ist dann instabil gegen Verschiebungen des entsprechenden Eigenvektors  $\hat{\epsilon}(\underline{q}_j)$  dieser Softmode. Die neue Struktur der Tieftemperaturphase stellt durch das Einfrieren der Amplituden der Softmode eine Verzerrung der ursprünglichen Struktur dar. Aus der Verringerung der Symmetrie folgt, dass die Raumgruppe der Tieftemperaturphase eine Untergruppe der ursprünglichen Struktur ist. Diese Theorie der Gitterinstabilität wurde von Cochran [16] ursprünglich zur Erklärung

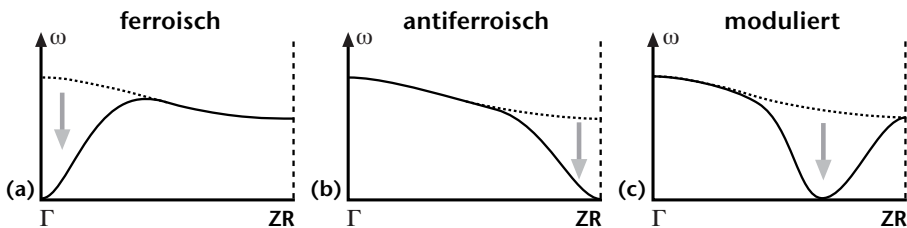
ferroelektrischer Phasenumwandlungen entwickelt. Abhängig von dem Eigenvektor der Softmode können drei Gruppen von displaziven Phasenumwandlungen unterschieden werden, die in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt sind.

Die Kondensation eines Phonons am  $\Gamma$ -Punkt, also am Zonenzentrum, führt zu einer ferroischen Phasenumwandlung. Dabei ist die Verschiebung der Atome in allen Elementarzellen identisch. In Ionenkristallen führt eine transversale optische Softmode zur Bildung einer ferroelektrischen Struktur mit einer spontanen Polarisation. Das Verhältnis der longitudinalen und transversalen Gitterschwingungen ist über die Lyddane-Sachs-Teller-Relation mit der Dielektrizitätszahl verknüpft. Während die Dielektrizitätszahl bei hohen Frequenzen  $\varepsilon(\infty)$  und die Frequenz der longitudinal optischen Mode  $\omega_{LO}$  unverändert bleiben sinkt die Frequenz der Softmode  $\omega_{TO}$  ab. Dies führt zu einem Maximum der statische Dielektrizitätszahl  $\varepsilon(0)$  bei der Phasenumwandlung.

$$\varepsilon(0) = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \varepsilon(\infty) \quad (1.12)$$

Bei weichen Zonenrand-Moden werden antiferroische Strukturen ausgebildet, bei denen die Auslenkungen der Atome in benachbarten Elementarzellen genau entgegengesetzt sind. Bei der Kondensation entsteht ein neuer  $\Gamma$ -Punkt, es werden charakteristische Überstruktur-Reflexe und eine Vervielfachung der Elementarzelle beobachtet. Neben antiferroelektrischen Phasen, bei denen eine spontane Polarisation vorhanden ist, die Gesamtpolarisation wegen der abwechselnden Richtung jedoch null sein muss, werden auch antiferrodistortive Umwandlungen ohne Ladungstrennung beobachtet.

Die Kondensation an einem beliebigen Punkt innerhalb der Brillouin-Zone führt zu modulierten Phasen, die im Abschnitt 1.3 detailliert behandelt werden.



**Abbildung 1.2:** Displazive Phasenumwandlungen durch Softmodes: (a) Kondensation einer  $\Gamma$ -Punkt-Mode führt zu einer ferroelektrischen Phasenumwandlung, (b) Kondensation am Zonenrand erzeugt eine antiferroelektrische oder antiferrodistortive Überstruktur, (c) Kondensation an einem beliebigen Punkt bildet eine modulierte Struktur.

Gitterschwingungen in realen Kristallen lassen sich durch gedämpfte harmonische Oszillatoren beschreiben. Die Frequenz  $\omega_0$  ist durch die Dämpfung der Schwingung kleiner als die quasiharmonische Frequenz  $\omega_\infty$ , die Amplitude nimmt exponentiell ab.

$$\underline{u}_{kl} = \frac{1}{\sqrt{Nm_k}} \hat{e}_k e^{i q r_l - i \omega_0 t - \Gamma/2 t} \quad \text{mit } \omega_0 = \sqrt{\omega_\infty^2 - \Gamma^2/4} \quad (1.13)$$

Selbst bei kleiner Dämpfung erreicht die Softmode in der Nähe der Phasenumwandlung, wenn die Dämpfung gleich der Frequenz wird, den aperiodischen Grenzfall. Es findet keine Schwingung mehr statt, sondern nur noch eine exponentielle Relaxation der Atome in die neue Gleichgewichtsposition. Diese Überdämpfung wird insbesondere dann beobachtet, wenn der Charakter der Phasenumwandlung nicht mehr ausschließlich durch eine weiche Gitterschwingung bestimmt wird, sondern eher ein Ordnungs/Unordnungs-Übergang stattfindet. Bei solch einer Phasenumwandlung dominieren lokale Fluktuationen das dynamische Verhalten. Für den Grenzfall eines vollständigen Ordnungs/Unordnungs-Übergang ist keine Softmode mehr vorhanden.

Weiterführende Literatur zur Theorie struktureller Phasenumwandlungen ist in den umfangreichen Artikeln von Cowley und Bruce [17–19] zu finden. Einen Schwerpunkt auf ferroelektrische Kristalle setzt die Monographie von Strukov und Levanyuk [20].

### Landau-Theorie der Phasenumwandlungen

Die phänomenologische Beschreibung von Phasenumwandlungen erfolgt meist im Rahmen der Landau-Theorie. Dabei wird die Dichte der freien Energie als Potenzreihe eines Ordnungsparameters  $\eta$  entwickelt. Dieser gibt die Abweichung der Symmetrie einer niedersymmetrischen Phase mit  $\eta \neq 0$  gegenüber einer höhersymmetrischen Phase mit  $\eta = 0$  an. Für displazive Phasenumwandlungen bietet sich die Normalkoordinate der Softmode als Ordnungsparameter an. Die Dimension des Ordnungsparameters entspricht der Anzahl seiner Freiheitsgrade.

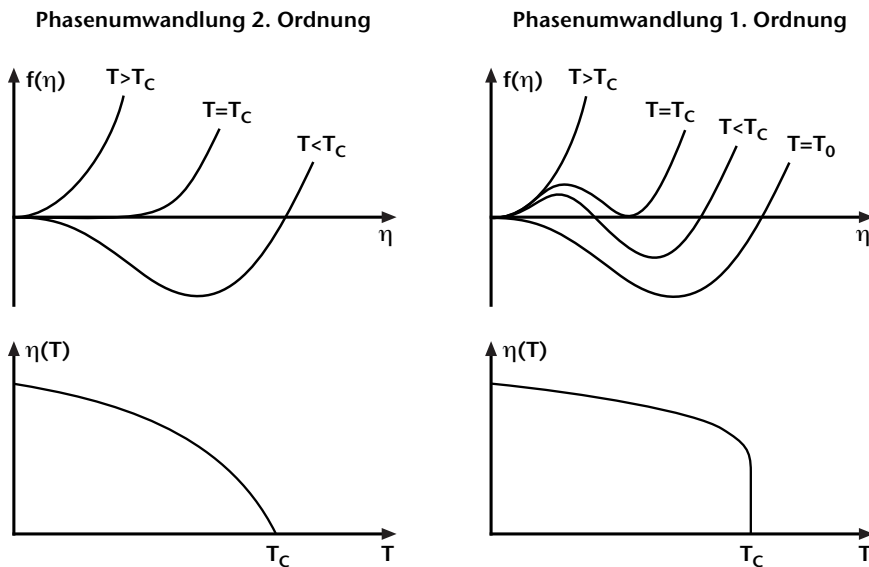
Alle Terme der Potenzreihenentwicklung müssen mit der Symmetrie beider Phasen kompatibel sein. Einführend wird zunächst eine einfache Potenzreihe betrachtet, eine ausführliche Beschreibungen für Kalium-Selenat ist im Abschnitt 1.3.2 zu finden.

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6 \quad (1.14)$$

Dabei ist  $f_0$  der vom Ordnungsparameter unabhängige Anteil. Die Entwicklungskoeffizienten werden, bis auf  $\alpha = \alpha_0 (T - T_C)$  als temperaturunabhängig angenommen.

Sind  $\beta$  und  $\gamma$  positiv, erfolgt ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Der Verlauf der Dichte der freien Energie als Funktion des Ordnungsparameters ist in Abbildung 1.43 schematisch dargestellt. Der thermodynamisch stabilste Zustand entspricht dem Minimum der freien Energiedichte. Für hohen Temperaturen weist  $f(\eta)$  nur ein Minimum bei  $\eta = 0$  auf. Beim Abkühlen nimmt die Krümmung ab, bis bei  $T_C$  die Hochtemperaturphase instabil wird. Daraus resultiert die stetige Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters.

Eine Phasenumwandlung erster Ordnung wird durch Gleichung 1.14 beschrieben, wenn der Koeffizient  $\beta$  negativ ist. Bereits oberhalb der Phasenumwandlung erscheint ein zweites Minimum mit höherer Energie als bei  $\eta = 0$ , welches sich beim Abkühlen stärker ausprägt. Bei  $T_c$  sind beide Zustände energetisch äquivalent. Für Temperaturen kleiner als  $T_c$  ist die Hochtemperaturphase metastabil, ihre Energie wird durch eine Barriere vom Zustand geringerer freier Energie bei  $\eta \neq 0$  getrennt. Erst unterhalb von  $T_0$  liegt nur noch ein Minimum vor, es kann nur die Tieftemperaturphase existieren. Eine Phasenumwandlung erster Ordnung ist durch eine sprunghafte Änderung des Ordnungsparameters gekennzeichnet. Die experimentelle Bestimmung des Ordnungsparameters ist zum Beispiel mit Streumethoden möglich, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.



**Abbildung 1.3:** Dichte der freien Energie als Funktion des Ordnungsparameters: (links) stetige Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters durch flachen Verlauf der freien Energiedichte bei  $T_C$ , (rechts) sprunghafter Anstieg des Ordnungsparameters durch zwei Minima in  $f(\eta)$ .



## 1.2 Beugung von Wellen an kristallinen Festkörpern

### 1.2.1 Grundlagen der Diffraktion

Trifft eine Welle auf eine punktförmige Störung, wird nach dem Huygens'schen Prinzip eine Kugelwelle ausgesendet. Bei einer regelmäßigen Anordnung von Streuzentren führt die Überlagerung dieser Partialwellen zu Interferenz, wenn die Abstände der Störungen in der Größenordnung der Wellenlänge liegen. In Kristallen betragen charakteristische Atomabstände einige Ångström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Die Translationsperiodizität der Kristalle und auch die Fernordnung von Quasikristallen und modulierten Strukturen führt zu einem diskreten Beugungsbild, es kann nur in wenigen charakteristischen Raumwinkeln Streuintensität beobachtet werden. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben, die den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d$ , dem Streuwinkel  $2\Theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  herstellt.

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (1.15)$$

Aus der Symmetrie und den Intensitäten des Beugungsbildes kann auf die Anordnung der Atome in der Elementarzelle geschlossen werden. Die Röntgenbeugung wurde 1912 durch Max von Laue nachgewiesen und ist bis heute die häufigste Form der Kristallstrukturbestimmung. Neben elektromagnetischer Strahlung können auch Teilchen gestreut werden, deren Wellenlänge durch die de-Broglie-Beziehung mit dem Impuls verknüpft ist.

$$\underline{p} = \hbar \underline{k} = \hbar \underline{e} \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.16)$$

Dabei ist  $\underline{k}$  der Wellenvektor und  $\underline{e}$  der dazu parallele Ausbreitungsvektor der Materiewelle. Die Geometrie des Streuprozesses ist in Abbildung 1.4 auf Seite 14 dargestellt. Die einfallende Welle wird durch den Wellenvektor  $\underline{k}_i$  beschrieben. Nach der Streuung an der Probe kann sich der Wellenvektor  $\underline{k}_f$  sowohl in Richtung und Betrag von  $\underline{k}_i$  unterscheiden. Da während des Streuprozesses sowohl die Impuls- als auch die Energieerhaltung gelten, muss ein entsprechender Übertrag auf die Probe stattfinden.

$$\underline{p} = \hbar \underline{Q} = \hbar (\underline{k}_i - \underline{k}_f) \quad (1.17)$$

$$E = \hbar \omega = \hbar (\omega_i - \omega_f) = \frac{\hbar^2}{2m} (\underline{k}_i^2 - \underline{k}_f^2) \quad (1.18)$$

Aus Abbildung 1.5 auf Seite 14 kann entnommen werden, dass dieselben Impuls- und Energieüberträge durch unterschiedliche Kombinationen von  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  zugänglich sind.

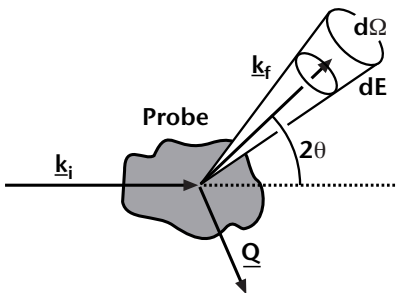
### 1.2.2 Inelastische Neutronenstreuung

Thermische Neutronen eignen sich in besonderem Maße für die Untersuchung kondensierter Materie, da sie nicht nur passende Wellenlängen, sondern auch Energien in der Größenordnung von Gitterschwingungen besitzen. Durch die elektrische Neutralität werden sie nur an den Atomkernen gestreut und in der Regel schwach absorbiert. Dies vereinfacht die Verwendung aufwendiger Probenumgebungen, wie Kryostaten oder Druckzellen und ermöglicht es, Volumeneigenschaften großer Proben zu untersuchen. Zur Theorie der Neutronenstreuung sind etliche Monographien erschienen, zum Beispiel von Squires [21] und Lovesey [22]. Eine gute Einführung bietet der Artikel von Scherm [23]. Im Folgenden werden einige wichtige Grundlagen zusammengefasst.

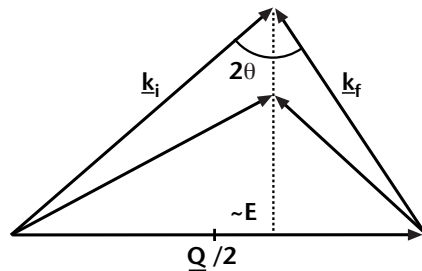
Durch die geringe Interaktion mit der Probe stellen die Neutronen nur eine kleine Störung des Systems dar. Das bedeutet vor allem, dass bei dem Streuprozess ein Übergang zwischen den Eigenzuständen der Probe erfolgt, ohne dass diese selbst verändert werden. Die Streuung kann demnach durch die quantenmechanische Störungstheorie erster Ordnung beschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit, für einen Übergang von einem Zustand mit der Quantenzahl  $n_i$  und dem Wellenvektor  $\underline{k}_i$  in den Zustand mit  $n_f$  und  $\underline{k}_f$  wird durch Fermi's Goldene Regel beschrieben.

$$W(\underline{k}_i n_i \rightarrow \underline{k}_f n_f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \underline{k}_f n_f | V | \underline{k}_i n_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (1.19)$$

Messbare Größen sind aber nur der Impuls- und der Energieübertrag, nicht jedoch die direkte Zustandsänderung in der Probe, welche zu dem Streuprozess geführt hat.



**Abbildung 1.4:** Streugeometrie und Veranschaulichung des doppelt differentiellen Streuquerschnitts. Dieser stellt die Streuwahrscheinlichkeit in den Raumwinkel  $d\Omega$  für Neutronen der Energie  $E + dE$  dar.



**Abbildung 1.5:** Streudreieck für verschiedene Kombinationen von  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  bei identischem Streuvektor  $\underline{Q}$ . Der Abstand der gestrichelten Linie zu  $\underline{Q}/2$  ist proportional zum Energieübertrag.

Deshalb wird über die Besetzungswahrscheinlichkeiten aller Anfangszustände, gegeben durch den Boltzmann-Faktor, gemittelt und über die möglichen Endzustände summiert.

$$W(\underline{k}_i \rightarrow \underline{k}_f) = \sum_i p_i \sum_f W(\underline{k}_i n_i \rightarrow \underline{k}_f n_f) \quad \text{mit } p_i = \frac{e^{E_i/k_B T}}{\sum_j e^{E_j/k_B T}} \quad (1.20)$$

Daraus folgt der doppelt-differentielle Streuquerschnitt, der den Fluss von Neutronen mit der Energien zwischen  $E$  und  $E + dE$  in den Raumwinkel  $d\Omega$  angibt.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{i,f} p_i \left| \langle \underline{k}_f n_f | V | \underline{k}_i n_i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (1.21)$$

Im Vergleich mit der Ausdehnung des Atomkerns ( $10^{-15}$  m) ist für thermische Neutronen die Wellenlänge um ein Vielfaches größer ( $10^{-10}$  m). Die kurze Reichweite des Wechselwirkungspotentials wird im Fermi-Pseudopotential durch eine Delta-Distribution ausgedrückt. Jedem Atom mit dem Ortsvektor  $r_j$  wird eine Streulänge  $b_j$  zugeordnet. Dieses Streuvermögen ist isotopenspezifisch und vom Streuwinkel unabhängig.

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\underline{r} - r_j) \quad (1.22)$$

Als Wellenfunktionen der Neutronen werden ebene Wellen angenommen. Die Matrixelemente können mit Hilfe der Born'schen Näherung berechnet werden.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} p_i \left| \langle n_f | \sum_j b_j e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}_j} | n_i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \quad (1.23)$$

Diese Gleichung kann so umgeformt werden, dass sie nur noch vom Streuvektor  $\underline{Q}$  und der Frequenz  $\omega$  abhängt, nicht jedoch von den Eigenzuständen des Systems.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = N \frac{k_f}{k_i} \underbrace{\sum_{k,k'} b_k b_{k'}^* \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{k'}(0)} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}_k(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt}_{S(\underline{Q},\omega)} \quad (1.24)$$

Dabei ist  $S(\underline{Q}, \omega)$  die Streufunktion eines Systems aus  $N$  Streuzentren. Da die Streulängen auch für verschiedene Isotope eines Elementes unterschiedlich sein können, lässt sich Gleichung 1.24 in zwei Anteile zerlegen. Der inkohärente, isotrope Anteil ist abhängig von der Varianz der Streulängen  $b_{inc} = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}$ . Der kohärente Anteil wird durch die mittlere Streulänge  $b_{coh} = \langle b \rangle$  bestimmt.

Nach Van Hove entsprechen die Streufunktionen den Fourier-Transformationen von Korrelationsfunktionen [24]. Die inkohärente Streufunktion ist verknüpft mit der zeitabhängigen Selbst-Korrelationsfunktion  $G_{ink}(\underline{r}, t)$ , welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass sich ein Atom zur Zeit  $t$  am Ort  $\underline{r}$  befindet, wenn *dasselbe* Atom zur Zeit  $t = 0$  am Ursprung war. Die Messung dieser Korrelation ermöglicht es, Diffusionsprozesse oder Platzwechsel in Festkörpern zu untersuchen. Die kohärente Streufunktion hingegen enthält die Informationen der Struktur und der kollektiven Gitterdynamik. Sie korrespondiert zur Paar-Korrelationsfunktion  $G_{koh}(\underline{r}, t)$ , der Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom  $k$  zur Zeit  $t$  am Ort  $r$  ist, wenn ein *beliebiges* Atom  $k'$  zur Zeit  $t = 0$  am Ursprung war.

$$S(\underline{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\underline{r}, t) e^{i(\underline{Q}\underline{r} - \omega t)} d\underline{r} dt \quad (1.25)$$

$$G_{ink}(\underline{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_k |b_{ink}|^2(k) \langle \delta \{ \underline{r} - \underline{r}_k(t) + \underline{r}_k(0) \} \rangle \quad (1.26)$$

$$G_{koh}(\underline{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} b_{koh}(k) b_{koh}^*(k') \langle \delta \{ \underline{r} - \underline{r}_k(t) + \underline{r}_{k'}(0) \} \rangle \quad (1.27)$$

Für eine harmonische Gitterschwingung sind die Auslenkungen für alle Atome zu jeder Zeit bekannt (siehe Abschnitt 1.1.1) und damit auch die Paar-Korrelationsfunktion. Daraus lässt sich die kohärente Streufunktion einer Mode berechnen.

$$\begin{aligned} S(\underline{Q}, \omega)_{koh} &= \frac{(2\pi)^3}{2V_{EZ} \omega_{qj}} \left| \sum_k \frac{b_{koh}(k)}{\sqrt{m_k}} \underline{Q} \hat{\underline{e}}_k(\underline{q}_j) e^{-W_k} e^{-i\underline{q}\underline{r}_k} \right|^2 \\ &\cdot [n_{qj} \delta(\omega + \omega_{qj}) + (n_{qj} + 1) \delta(\omega - \omega_{qj})] \\ &\cdot \sum_{\underline{G}} \delta \{ \underline{Q} - \underline{q} - \underline{G} \} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Der Term  $e^{-W_k}$  ist der Debye-Waller-Faktor. Das Skalarprodukt  $\underline{Q} \hat{\underline{e}}_k(\underline{q}_j)$  zeigt, dass nur dann eine Intensität von gestreuten Neutronen zu erwarten ist, wenn der Streuvektor eine Komponente parallel zum Polarisationsvektor der Mode besitzt. Durch geeignete Wahl der Streugeometrie können so longitudinale und transversale Phononen unterschieden werden. Ein Phonon kann in Brillouin-Zonen mit unterschiedlichen reziproken Gittervektoren  $\underline{G}$  beobachtet werden. Der Streuvektor muss dabei die Quasiimpulserhaltung erfüllen.

$$\underline{Q} = \underline{G} + \underline{q}_j \quad (1.29)$$

Dies entspricht dem letzten Term in Gleichung 1.28. Die Streuintensität ist zudem abhängig von der Besetzung angeregter Zustände der Phononen, die durch den Bose-Faktor

(Gleichung 1.11) gegeben ist. Während bei einem Energieverlust des Neutrons eine Gitterschwingung angeregt wird, muss zum Energiegewinn ein bereits vorhandenes Phonon vernichtet werden. Dadurch ergibt sich mit sinkender Temperatur ein zunehmender Intensitätsunterschied zwischen den beiden Frequenzen  $\omega(\underline{q}_j)$  und  $-\omega(\underline{q}_j)$ . Dies entspricht dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für die Streufunktion.

$$S(\underline{Q}, \omega) = e^{\sim \omega/k_B T} S(-\underline{Q}, -\omega) \quad (1.30)$$

### 1.2.3 Elastische Neutronenstreuung und $\gamma$ -Diffraktion

Übersteigt die Energie der Strahlung die Phononenenergien um Größenordnungen, wird die Untersuchung inelastischer Streuprozesse deutlich aufwendiger als für Neutronen. Bei Verwendung von Röntgenstrahlen mit Energien von einigen keV müssen absolute Genauigkeiten von  $\Delta E/E \approx 10^{-7}$  erreicht werden. Wird auf die Analyse des Energieübertrags verzichtet und nur die elastische Streuung mit  $|\underline{k}_i| = |\underline{k}_f|$  betrachtet, lässt sich der Streuquerschnitt durch eine zeitliche Mittelung vereinfachen.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\infty \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dE = N \frac{(2\pi)^3}{V_{EZ}} \sum_{\underline{G}} \underbrace{\left| \sum_k b_{koh}(k) e^{-W_k} e^{-i \underline{G} \cdot \underline{r}_k} \right|^2}_{F_{hkl}} \delta(\underline{Q} - \underline{G}) \quad (1.31)$$

Dabei ist  $F_{hkl}$  der Strukturfaktor. Röntgen- und  $\gamma$ -Diffraktion können analog zur elastischen Neutronenstreuung behandelt werden. Es muss lediglich der Unterschied berücksichtigt werden, dass die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung bereits an der räumlich ausgedehnten Elektronenhülle stattfindet. Das Streuvermögen  $b_k$  ist dann eine Funktion des Streuvektors  $\underline{Q}$  und wird als Atomformfaktor  $f_k$  bezeichnet.

$$f_k(\underline{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_k(\underline{r} - \underline{r}_k) e^{i \underline{Q} \cdot (\underline{r} - \underline{r}_k)} dV \quad (1.32)$$

Dabei wird über die Elektronendichte  $\rho_k$  der Atome integriert, das Streuvermögen ist somit bei gleichem  $\underline{Q}$  linear abhängig von der Elektronenzahl der streuenden Atome. Das führt dazu, dass leichte Atome mit Röntgenstreuung nur schwer detektiert werden können. Einige besitzen jedoch große Streuvermögen für die Neutronenstreuung, im Besonderen die Wasserstoffisotope. Auch für die Untersuchung von Sauerstoffüberstrukturen mit kleinem Strukturfaktor bieten sich Neutronen als Sonde an. Die  $\gamma$ -Diffraktion zeichnet sich durch eine monochromatische Strahlenquelle und eine hohe Auflösung aus.

### 1.2.4 Raman-Spektroskopie

Gitterschwingungen können auch mit inelastischer Lichtstreuung beobachtet werden. Im Gegensatz zur Neutronenstreuung, mit der jeder Punkt im  $(q\omega)$ -Raum untersucht werden kann, ist die Raman-Streuung auf den  $\Gamma$ -Punkt beschränkt, da der Atomabstand klein gegen die Wellenlänge des Lichts ist. Voraussetzung für den Raman-Effekt ist ein induziertes Dipolmoment  $\underline{P}$ , das aus der Polarisierbarkeit des Kristalls durch das oszillierende elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung resultiert.

$$\underline{P} = \underline{\alpha} \underline{E} \quad (1.33)$$

Der Polarisierbarkeitstensor  $\underline{\alpha}$  lässt sich als Taylor-Reihe der Normalmoden entwickeln.

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_m \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right|_0 Q_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \left. \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_m \partial Q_n} \right|_0 Q_m Q_n + \dots \quad (1.34)$$

Der erste Term entspricht der Rayleigh-Streuung, bei der die Frequenzen des einfallenden und gestreuten Lichts identisch sind. Der zweite Term beschreibt die Raman-Streuung erster Ordnung, es wird an einem einzigen Phonon gestreut. Prozesse höherer Ordnung mit Wechselwirkungen zwischen mehreren Phononen sind ebenfalls möglich, weisen in der Regel aber geringe Intensitäten auf. Die Polarisation erster Ordnung, die durch eine Schwingungsmode hervorgerufen wird, lässt sich für harmonische Oszillatoren berechnen.

$$\underline{P} = P^0 + \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right|_0 \underbrace{\frac{1}{2} Q_m^0 (e^{i\omega_m t} + e^{-i\omega_m t})}_{Q_m} \underbrace{\frac{1}{2} \underline{E}^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})}_{\underline{E}} \quad (1.35)$$

Die Überlagerung der Eigenschwingung des Kristalls mit der elektrischen Feldkomponente des Anregungslichts führt zu Oszillationen des Dipolmoments mit zwei Frequenzen, die positiv beziehungsweise negativ um  $\omega_m$  gegen die Anregungsfrequenz verschoben sind. Die schwingende Polarisation entspricht einem Hertz'schen Dipol, der elektromagnetische Strahlung entsprechend seiner Frequenz emittiert.

$$\begin{aligned} \underline{P} = P^0 + \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right|_0 \frac{1}{4} Q_m^0 \underline{E}^0 (e^{i(\omega - \omega_m)t} + e^{-i(\omega - \omega_m)t}) & \quad \text{Stokes} \\ + \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right|_0 \frac{1}{4} Q_m^0 \underline{E}^0 (e^{i(\omega + \omega_m)t} + e^{-i(\omega + \omega_m)t}) & \quad \text{Anti-Stokes} \end{aligned} \quad (1.36)$$

Analog zur inelastischen Neutronenstreuung gilt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, so dass bei Energieverlust der Strahlung eine höhere Intensität zu erwarten ist.

In Gleichung 1.36 ist zu erkennen, dass die Auswahlregel für die Ramanaktivität einer Mode eine Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung notwendig ist.

$$\left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right|_0 \neq 0 \quad (1.37)$$

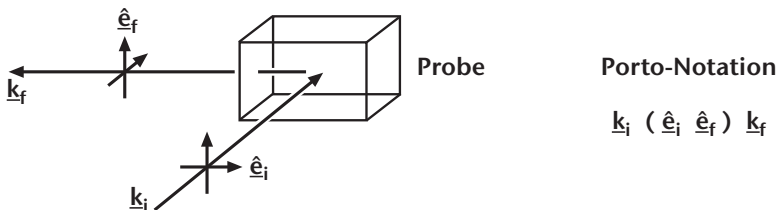
Die Verwendung von Lasern für die Raman-Streuung bietet neben der hohen Intensität des Anregungslichts die Möglichkeit der Polarisationsanalyse, da das emittierte Licht bereits linear polarisiert ist. Zur eindeutigen Beschreibung des Aufbaus, der in Abbildung 1.6 dargestellt ist, wird die Porto-Notation verwendet. Dabei bezeichnen  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  den Wellenvektor des einfallenden sowie des gestreuten Lichts,  $\hat{\underline{e}}_i$  und  $\hat{\underline{e}}_f$  die korrespondierenden Polarisationen. Als Koordinatensystem werden die Kristallachsen verwendet, um unabhängig von der Wahl des Laborsystems zu sein. Die Intensität des detektierten Lichts ist durch die Projektion des induzierten Dipolmoments gegeben.

$$I = A \left| \hat{\underline{e}}_f \underline{\alpha} \hat{\underline{e}}_i \right|^2 \quad (1.38)$$

Mit Hilfe der Gruppentheorie können der irreduziblen Darstellung einer Schwingung bestimmte Komponenten des Tensors der Polarisierbarkeit zugeordnet werden. Diese Zusammenhänge sind für alle Kristallklassen bekannt und tabelliert [25]. Folgend ist das Schema für die Punktgruppe  $mmm$  von Kalium-Selenat abgebildet.

$$A_g : \begin{pmatrix} xx & & \\ & yy & \\ & & zz \end{pmatrix} \quad B_{1g} : \begin{pmatrix} & xy & \\ xy & & \\ & & \end{pmatrix} \quad B_{2g} : \begin{pmatrix} & & xz \\ & & \\ xz & & \end{pmatrix} \quad B_{3g} : \begin{pmatrix} & & & yz \\ & & & \\ & & & \\ yz & & & \end{pmatrix}$$

Die von Null verschiedenen Tensorelemente sind durch ihre Indizes abgekürzt. Eine geeignete Wahl der Polarisatoren ermöglicht, gezielt einzelne Schwingungen zu untersuchen.



**Abbildung 1.6:** Prinzipskizze eines Raman-Experimentes mit Polarisationsanalyse.

## 1.3 Modulierte Phasen

### 1.3.1 Eigenschaften modulierter Phasen

Die Kondensation einer Softmode an einem beliebigen Punkt innerhalb der Brillouin-Zone wurde 1977 erstmals von Iizumi *et al.* [3] in Kalium-Selenat nachgewiesen. Dabei bildet sich bei der Temperatur  $T_I = 126.7$  K eine modulierte Phase. Durch die periodische Verzerrung entstehen zusätzliche Reflexe im Beugungsbild, die nicht mit ganzzahligen Miller'schen Indizes beschrieben werden können. Das bedeutet, die Satelliten sind charakterisiert durch einen Modulationswellenvektor  $\underline{q}_{INC}$ , welcher kein rationaler Bruchteil eines reziproken Gittervektors ist. Die modulierte Struktur ist gegenüber der unmodulierten (N) Phase *nicht passend* (englisch: *incommensurate*). In der Modulationsrichtung ist die inkommensurable (INC) Phase nicht mehr translationsperiodisch.

$$\underline{q}_{INC} = \left( \frac{n_1}{n_2} + \delta \right) \underline{c}^* = \underline{q}_C + \delta \underline{c}^* \quad \text{mit } \delta \in \mathbb{R} \quad (1.39)$$

Der Modulationswellenvektor lässt sich mit Hilfe eines kommensurablen Wellenvektors in einen rationalen und einen irrationalen Anteil zerlegen. Der kommensurable Wellenvektor ist dabei ein rationaler Bruchteil eines reziproken Gittervektors. Die Wellenlänge der Modulation ist ein Vielfaches der ursprünglichen Gitterkonstante. Entsprechend stellt die kommensurable (C) Phase eine Überstruktur der ursprünglichen Elementarzelle dar.

$$\underline{q}_C = \frac{n_1}{n_2} \underline{c}^* \quad \text{mit } n_1, n_2 \in \mathbb{N} \quad (1.40)$$

In Kalium-Selenat liegt eine eindimensionale Modulation in  $c$ -Richtung mit einem Wellenvektor von  $\underline{q}_{INC} = (1/3 - \delta) \underline{c}^*$  vor. Die Modulationen sind in Abbildung 1.7 (INC) und Abbildung 1.8 (C) dargestellt. Die Auslenkungen der Atome aus der Ruhelage sind dabei vereinfacht durch eine transversale, ebene Welle gegeben.

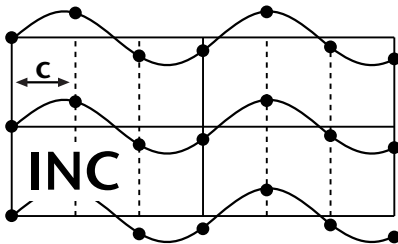
$$\underline{u}_j = \underline{A} \sin(\underline{q} \underline{r}_j) \quad (1.41)$$

Bei der inkommensurablen Modulation ist zu sehen, dass die Auslenkungen, mit Ausnahme des ersten Atoms, niemals null sind. Da die rationalen Zahlen beliebig dicht beieinander liegen, kann in einem Experiment, das zudem mit einem Messfehler behaftet ist, nicht nachgewiesen werden, ob bei einer Modulation ein irrationaler Anteil vorhanden ist oder nicht. Da der Misfitparameter  $\delta$  aber von externen Parametern wie Temperatur und Druck abhängt, kann eine inkommensurable Phase eindeutig durch die kontinuierliche Änderung des Modulationswellenvektors mit der Temperatur nachgewiesen werden.

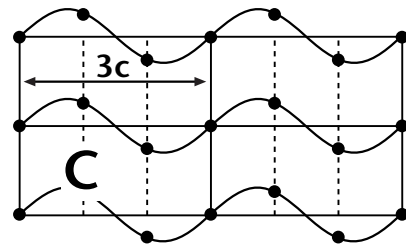


In der Regel ist die inkommensurable Phase nur über einen begrenzten Temperaturbereich stabil und es erfolgt eine weitere Phasenumwandlung, bei der eine kommensurable Phase gebildet wird. Dabei springt der Modulationswellenvektor diskontinuierlich auf einen kommensurablen Wert. Diese Lock-in Umwandlung findet in Kalium-Selenat bei  $T_L = 93.2$  K statt. Neben etlichen Verbindungen, die isostrukturell zu Kalium-Selenat sind und als  $A_2BX_4$ -Gruppe bezeichnet werden, gibt es weitere Substanzen die inkommensurable Phasen aufweisen. Eine Übersicht der umfangreichen Literatur ist in dem Artikel von Cummins [26] sowie der zweibändigen Monographie *Incommensurate Phases in Dielectrics* [27, 28] zu finden.

Die Ursache der Gitterinstabilität in Kalium-Selenat wurde mit Hilfe gitterdynamischer Modellrechnungen untersucht. Die von Iizumi *et al.* [3] gemessenen Dispersionskurven wurden nach einem Kraftkonstantenmodell, das nächste bis dritte Nachbarwechselwirkungen berücksichtigt, ausgewertet. Dies ergab, dass die ersten beiden Wechselwirkungen mit abnehmender Temperatur kleiner werden, während die langreichweitige Wechselwirkung zunimmt. Das Modell von Haque und Hardy [29] verwendet kurzreichweitige Born-von-Kármán-Kräfte und Coulomb-Wechselwirkungen. Die gegenseitige Aufhebung dieser Kräfte führt zur Gitterinstabilität und damit zur Bildung der inkommensurablen Phase. Eine Verfeinerung dieses Modells durch Pérez-Mato *et al.* [30, 31] führt zu dem Schluss, dass auch die Ionenradien und die Ladungsverteilung innerhalb der Selenat-Tetraeder eine wichtige Rolle spielen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ausbildung einer inkommensurable Phase nur möglich ist, wenn ein ausbalanciertes Gleichgewicht zwischen konkurrierenden Kräften vorhanden ist, so dass bereits geringste Veränderungen der Wechselwirkungen zu einer neuen Struktur führen können.



**Abbildung 1.7:** Atomauslenkungen in der inkommensurablen (INC) Phase. Durch den irrationalen Modulationswellenvektor von  $q_{INC} = (1/3 - \delta) \epsilon^*$  existiert keine Translationsperiodizität in  $c$ -Richtung.



**Abbildung 1.8:** Atomauslenkungen in der kommensurablen (C) Phase. Der Modulationswellenvektor von  $q_C = 1/3 \epsilon^*$  führt zu einer dreifachen Überstruktur im Vergleich mit der unmodulierten (N) Phase.

### 1.3.2 Landau-Theorie inkommensurabler Phasenumwandlungen

In der ursprünglichen Form der Landau-Theorie, die im Abschnitt 1.1.2 dargestellt ist, wird eine Ortsabhängigkeit des Ordnungsparameters vernachlässigt. Dadurch ist die Kondensation einer Softmode nur an hochsymmetrischen Punkten innerhalb der Brillouin-Zone möglich. Es können nur 2, 3, 4, 6, 8, 16 und 32 fache Überstrukturen gebildet werden. Für eine inkommensurable Phase ist es hingegen notwendig, dass der Ordnungsparameter räumlich variabel ist und deshalb Gradiententerme in der Entwicklung der freien Energie vorhanden sein müssen. Kalium-Selenat besitzt einen zweikomponentigen, komplexen Ordnungsparameter. Der mit der Symmetrie kompatible quadratische Gradienten-Term hat die Form  $\eta \nabla \eta^* - \eta^* \nabla \eta$  und wird als Lifshitz-Invariante bezeichnet.

Folgend wird die Landau-Theorie für Kalium-Selenat vorgestellt, basierend auf den Arbeiten von Sannikov und Levanyuk [32, 33] sowie Ishibashi [34, 35]. Der primäre Ordnungsparameter ist durch die statische Verzerrung gegeben, die aus der Kondensation der Softmode resultiert. Dieser komplexe Ordnungsparameter kann als Welle mit der Amplitude  $\rho(z)$  und der Phase  $\varphi(z)$  beschreiben werden.

$$\eta(z) = \rho(z) \cdot e^{i\varphi(z)} = \rho(z) \cdot e^{iq_{INC} z} \quad (1.42)$$

Diese Entwicklung der freien Energiedichte kann analog für alle isostrukturellen Verbindungen der  $A_2BX_4$ -Gruppe angewendet werden, deren kommensurable Phase eine dreifache Überstruktur aufweist. Dies sind zum Beispiel  $Rb_2ZnCl_4$  und  $K_2ZnCl_4$ . Neben den Potenzen des primären Ordnungsparameters, treten auch Kopplungen zu den sekundären Ordnungsparametern, der Polarisation  $P_x$  und der Scherdeformation  $\epsilon_{xz}$  auf.

$$\begin{aligned} f(z) = & f_0 + \frac{\alpha}{2} \eta \eta^* + \frac{\beta}{4} (\eta \eta^*)^2 + \frac{\gamma_1}{6} (\eta \eta^*)^3 + \frac{\gamma_2}{12} (\eta^6 + \eta^{*6}) \\ & + \zeta_1 P_x^2 \eta \eta^* + \xi_1 P_x (\eta^3 + \eta^{*3}) + \frac{P_x^2}{2 \chi_0} - P_x E_x \\ & + \zeta_2 \epsilon_{xy}^2 \eta \eta^* + i \xi_2 \epsilon_{xz} (\eta^3 - \eta^{*3}) + \frac{\epsilon_{xz}^2}{2 c_{55}} - \epsilon_{xz} \sigma_{xz} \\ & + \frac{i \sigma}{2} \left( \eta^* \frac{\partial \eta}{\partial z} - \eta \frac{\partial \eta^*}{\partial z} \right) + \frac{\kappa}{2} \frac{\partial \eta^*}{\partial z} \frac{\partial \eta}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Dabei ist  $f_0$  vom Ordnungsparameter unabhängig. Die Entwicklungskoeffizienten werden, bis auf  $\alpha = \alpha_0(T - T_I)$  als temperaturunabhängig angenommen. Die Terme in Zeile 2 und 3 stellen die elektrische beziehungsweise elastische Energiedichte dar. Sie enthalten Kopplungen an ein externes elektrisches Feld  $-P_x E_x$  und die Scherspannung  $-\epsilon_{xz} \sigma_{xz}$ ,

welche die Dichte der freien Energie erniedrigen. Die Lifshitz-Invariante begünstigt die Bildung einer inkommensurablen Modulation, während der  $\kappa$ -Term der Bildung entgegenwirkt wenn  $\kappa > 0$  ist. Eine wichtige Rolle spielen die Anisotropie-Terme mit den Koeffizienten  $\xi_1$  und  $\xi_2$ . Setzt man Gleichung 1.42 in die Reihenentwicklung (Gleichung 1.43) ein, sind nur diese Terme von der Phase des Ordnungsparameters abhängig. Das Verhältnis der Koeffizienten gibt an, ob die Lock-in Phase ferroelektrisch ist, wie in  $K_2SeO_4$  oder ferroelastisch, wie zum Beispiel in  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ . Nach Parlinski und Dénoyer [36, 37] ist dies die Folge einer Konkurrenz zwischen dem primären und seinem komplex konjugierten Ordnungsparameter.

Die Bedingungen für die Minimierung der freien Energie folgen aus der Lösung der Lagrange-Euler-Gleichung. Dabei ist  $L$  die Länge des Kristalls in Modulationsrichtung.

$$\partial F = 0 \quad \text{mit} \quad F = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} f(z) dz \quad (1.44)$$

In einem spannungsfreien Kristall gilt für die Hochtemperaturphase die triviale Lösung.

$$\eta = 0, \quad P_x = 0, \quad \epsilon_{xz} = 0$$

Die kommensurable, ferroelektrische Phase weist in Kalium-Selenat eine spontane Polarisation auf. Eine räumliche Inhomogenität des Ordnungsparameters ist nicht erforderlich.

$$\eta = \eta_c, \quad \frac{\partial \eta}{\partial z} = 0, \quad P_x = P_s, \quad \epsilon_{xz} = 0$$

Kurz unterhalb der Phasenumwandlung bei  $T_I$  lässt sich die inkommensurable Phase gut durch eine ebene Welle mit dem Wellenvektor  $\underline{q}_{INC}$  beschreiben. Beim Abkühlen wird die Modulation zunehmend verzerrt, es treten zusätzliche Fourier-Komponenten auf. Eine Lösung von Gleichung 1.44 ist nicht mehr exakt möglich. McMillan [38] zeigte, dass der Energiegewinn der modulierten Struktur größer ist, wenn eine Verzerrung der Phase auftritt statt einer Änderung der Amplitude. Sein Ansatz enthält daher eine konstante Amplitude  $\rho_0$  und einen ortsabhängigen Phasenfaktor.

$$\varphi(z) = \underline{q}_C \underline{z} + \Phi(z) \quad \text{mit} \quad \Phi(z) = \sum_p A_p \sin(6 p \underline{q}_C \underline{z}) \quad (1.45)$$

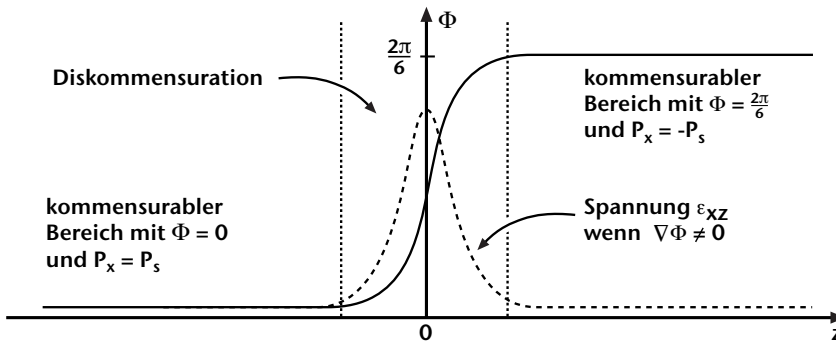
Dieser *Phase Modulation Only*, kurz PMO-Ansatz, stellt die gebräuchlichste Näherung zur Beschreibung der inkommensurablen Phase dar. Der Parameter  $\Phi = \varphi_{INC} - \varphi_C$  entspricht dem Phasenunterschied der Modulation von INC- und C-Phase.

Die Koeffizienten  $A_p$  können durch numerische Minimierung bestimmt werden. Daraus folgt, dass  $\Phi(z)$  bei  $T_I$  linear von  $z$  abhängt, die Modulation ist sinusförmig. Beim Abkühlen bildet sich in der Nähe der Lock-in Umwandlung eine Domänenstruktur aus, die aus kommensurablen Regionen mit konstantem  $\Phi$  besteht. Diese werden durch eine Domänenwand voneinander getrennt, für die McMillan den Namen Diskommensuration (im Folgenden auch kurz DC) einführte. Innerhalb der DC ändert sich  $\Phi$  sprunghaft.

Für den PMO-Ansatz zeigten Bak und Emery [39], dass die Lagrange-Euler-Gleichung in die zeitunabhängige Sine-Gordon-Gleichung umgeformt werden kann. Deren Lösung ist bekannt und durch die Soliton-Gleichung gegeben.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 6 \nu \sin(6 \Phi) \quad \text{mit} \quad \Phi(z) = \frac{4}{6} \arctan\left(e^{\sqrt{\nu} 6 z}\right) \quad (1.46)$$

Dabei besteht die Konstante  $\nu$  nur aus Entwicklungskoeffizienten der Gleichung 1.43 und der konstanten Amplitude  $\rho_0$ . Diese Gleichung beschreibt exakt die von McMillan berechnete Diskommensuration, die in Abbildung 1.9 schematisch dargestellt ist. Bei  $z = 0$  steigt der Phasenunterschied räumlich begrenzt von null auf  $\Phi = 2\pi/6$  an. Die inkommensurable Phase besteht in der Nähe der Lock-in Umwandlung demnach aus einer periodischen Abfolge von 6 Domänen, die sich nur in der Phase des Ordnungsparameters unterscheiden. Dieser Temperaturbereich wird auch als Soliton-Regime bezeichnet. Das Verhältnis der Ausdehnung der kommensurablen Bereiche  $l$  und der DC-Dicke  $d$  sinkt mit abnehmender Temperatur. Abbildung 1.10 zeigt einige Stadien dieser Entwicklung.



**Abbildung 1.9:** Schematische Darstellung einer Diskommensuration für die INC-Phase von  $K_2SeO_4$ . Die beiden Domänen weisen eine antiparallele Polarisation auf, die Änderung der Phase innerhalb der DC führt zu mechanischen Spannungen.

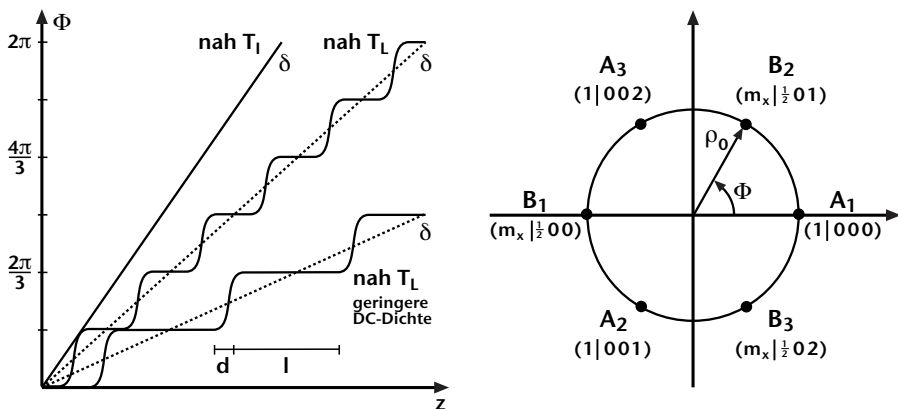
Die Polarisation von benachbarten Domänen ist antiparallel ausgerichtet. Die INC-Phase verhält sich in der Nähe der Lock-in Umwandlung ähnlich, wie ein Antiferroelektrikum.

$$P_x(\Phi) = P_s \cos(3\Phi) \quad (1.47)$$

Die Polarisation ist mit dem Ordnungsparameter  $\eta$  verknüpft. Der konjugierte Ordnungsparameter  $\eta^*$  entspricht der mechanischen Spannung, die in den kommensurablen Domänen gleich Null ist. Innerhalb der Diskommensuration ändert sich neben der Phasendifferenz  $\Phi$  auch die Polarisation  $P_x$ . Aus der Lifshitz-Invariante folgt, dass wenn der Gradient eines Ordnungsparameters ungleich null ist, der konjugierte Ordnungsparameter einen endlichen Wert annimmt. Die DC's sind also Ursprung von Spannungen, die zu einer gegenseitigen Abstoßung führen. Die Dichte der freien Energie kann im Soliton-Regime auch als Funktion des Diskommensurationsabstands definiert werden [40].

$$f_{INC} = f_C + \frac{1}{d+l} \left[ -a b (T - T_L) + 4 b e^{-(l/d+1)} \right] \quad (1.48)$$

Dabei ist  $f_C$  die freie Energiedichte der kommensurablen Phase,  $a$  und  $b$  sind positive Koeffizienten. Der erste Term in der eckigen Klammer gibt die Wandenergie der DC an, die in der kommensurablen Phase größer null wird und die Phasenumwandlung auslöst. Der Wechselwirkungs-Term besteht nur aus der exponentiell abfallenden Repulsion der Diskommensurationen. Mit diesem Modell kann zum Beispiel der Temperaturverlauf der Dielektrizitätszahl erklärt werden [41, 42]. Die Beschränkungen der Wechselwirkung



**Abbildung 1.10:** Phase des Ordnungsparameters von  $K_2SeO_4$ : (links) Temperaturabhängigkeit, (rechts) Darstellung des Ordnungsparameters in Polarkoordinaten mit Abfolge der Domänen.

zwischen den Diskommensurationen auf eine Abstoßung führt in vielen Theorien zu einem Lock-in Übergang zweiter Ordnung [38, 43]. Wird die Kopplung zwischen dem primären Ordnungsparameter und den Spannungen berücksichtigt, ergibt sich neben der exponentiellen Abstoßung eine langreichweitige Anziehung, die dazu führt, dass ein Phasenübergang erster Ordnung stattfindet [44].

Der Misfitparameter  $\delta$  der inkommensurablen Phase entspricht der mittleren Steigung des Phasenunterschieds. Daraus lässt sich die Diskommensurationsdichte  $\rho_{DC}$  berechnen:

$$\rho_{DC} = 6 \frac{\delta}{c} = 6 \frac{q_{inc} - q_c}{c} \quad (1.49)$$

In der Literatur wird mitunter eine abweichende Definition  $\rho_{DC}^* = d/(d+l)$  verwendet [45]. Die DC-Dichte ist dann der Anteil der Domänenwand am Gesamtvolumen. Damit wird bei höheren Temperaturen, wenn die Diskommensurationen zunehmend breiter werden und schließlich überlappen, die Struktur besser beschrieben. Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Soliton-Regime, in dem wohl definierte Diskommensurationen vorliegen, so dass Gleichung 1.49 Anwendung findet.

Innerhalb der zwei Klassen von Domänen, die durch entgegengesetzte Polarisation gekennzeichnet sind ( $A$ ,  $B$ ), gibt es jeweils drei Zustände, die durch Translationssymmetrie zusammenhängen, gekennzeichnet durch einen Index (1, 2, 3). Die Wahl der Phase der ersten Domäne ist willkürlich, die Abfolge der anderen Domänen ergibt sich dann aus den Symmetrieanforderungen des Systems [46]. Dadurch gibt es nur eine Domänenabfolge mit minimaler Energie:  $A_1/B_2/A_3/B_1/A_2/B_3$ . Eine Darstellung des Ordnungsparameters in Polarkoordinaten, mit den Symmetrieoperationen in Seitz-Notation, ist in Abbildung 1.10 enthalten. Die Eigenschaften der Domänen sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

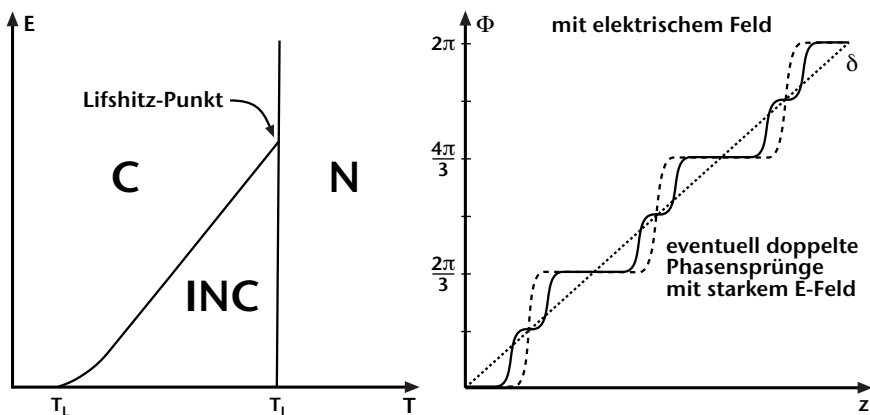
Domäne:	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
S	(1   000)	(1   001)	(1   002)	$(m_x   \frac{1}{2}00)$	$(m_x   \frac{1}{2}01)$	$(m_x   \frac{1}{2}02)$
$\Phi$	$2\pi$	$4\pi/3$	$2\pi/3$	$\pi$	$\pi/3$	$5\pi/3$
$P_s$	+	+	+	-	-	-

**Tabelle 1.1:** Eigenschaften kommensurabler Domänen in  $K_2SeO_4$ . Die Symmetrieoperation  $S$  gibt den Zusammenhang zwischen einer Domäne und  $A_1$  an. Die Phasendifferenz  $\Phi$  legt die Abfolge der Domänen fest.  $P_s$  ist die Richtung der spontanen Polarisation in  $x$ -Richtung.

### Einfluss externer Felder auf die Phasenumwandlungen in Kalium-Selenat

Neben der bisher diskutierten Einflussgröße Temperatur, wird die inkommensurable Phase sowohl von elektrischen Feldern, als auch von mechanischen Spannungen verändert. Hydrostatischer Druck führt zu einer Absenkung von  $T_I$ , als auch von  $T_L$  [47, 48]. Die Wirkung eines elektrischen Feldes ist hingegen auf die Lock-in Umwandlung beschränkt. Im E/T-Phasendiagramm in Abbildung 1.11 ist die obere Umwandlungstemperatur vom Feld unabhängig. Wenn sich in der Nähe der Lock-in Umwandlung eine abwechselnd antiparallel polarisierte Domänenstruktur ausgebildet hat, führt das elektrische Feld zu einer Verschiebung der Diskommensurationen. Parallel zum Feld polarisierte Domänen wachsen auf Kosten der antiparallel polarisierten Domänen an [49, 50]. Durch die Abstoßung der Diskommensurationen ist der Energiegewinn durch die induzierte Polarisation in der INC-Phase kleiner als in der C-Phase. Unterhalb von  $T_L$  verbleiben nur wenige Diskommensurationen als ferroelektrische Domänenwände. Die Temperatur der Lock-in Umwandlung verschiebt sich annähernd linear mit dem elektrischen Feld nach oben [51]. Experimentell wurde sowohl dieses einfache Verhalten, als auch die Bildung zusätzlicher feldinduzierter Phasen beobachtet, auf die im Abschnitt 3.2.2 näher eingegangen wird.

Für hohe Felder wurden Phasensprünge von  $2\pi/3$  vorhergesagt [49], wofür es bisher aber keine experimentellen Hinweise gibt. Auch das Erreichen des Lifshitz-Punkts ist für  $K_2SeO_4$  unmöglich, da Felder oberhalb der Durchschlagsgrenze benötigt werden. Eine der wenigen Substanzen, in denen ein derartiger feldinduzierter Übergang von der N-Phase in die C-Phase beobachtet wurde, ist  $RbH_3(SeO_3)_2$  [52].

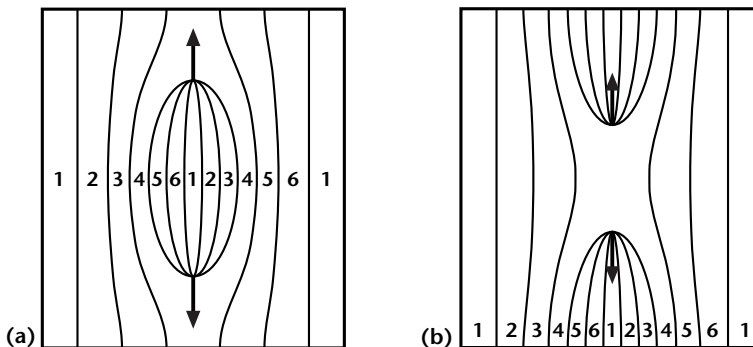


**Abbildung 1.11:** Einfluss eines elektrischen Feldes entlang der polaren  $a$ -Achse auf die INC-Phase von Kalium-Selenat: (links) Phasendiagramm, (rechts) Änderung der Domänenstruktur.

### 1.3.3 Mechanismus der Lock-in Phasenumwandlung

Bei einer Änderung des Wellenvektors ist im Soliton-Regime die Anzahl der Diskommensurationen im Anfangs- und Endzustand unterschiedlich. Die Abfolge der kommensurablen Domänen muss aber auch bei einem solchen Prozess erhalten bleiben. Ein Mechanismus, der dies ermöglicht, wurde von Janovec [53] und Kawasaki [54] vorgeschlagen. Er basiert auf der Nukleation von topologischen Defekten, die in Abbildung 1.12 dargestellt sind. Zur Erhöhung der DC-Dichte wird ein linsenförmiger Nukleus gebildet. Er besteht aus 5 kommensurablen Domänen und 6 Diskommensurationen, die sich an einer Deperiodisationslinie treffen. Dieses so genannte Stripple wächst lateral an, bis es den ganzen Kristall erfüllt. Anschließend relaxieren die Diskommensurationen auf ihren neuen Gleichgewichtsabstand. Analog ist die Verringerung der DC-Dichte durch Bildung eines Antistripples möglich. Durch die starken Verzerrungen im Bereich der Deperiodisationslinie können Stripples und Antistripples mit anderen Defekten interagieren. Dies wird in der Literatur als *pinning* bezeichnet. Die in modulierten Systemen häufig vorhandene globale Hysterese in der INC-Phase sowie Memory-Effekte werden auf die Behinderung der Nukleation durch Defekte zurückgeführt [55, 56].

Der Stripple-Mechanismus wurde in molekulardynamischen Simulationen von Parlinski *et al.* eingehend untersucht [57–62]. Durch Transmissions-Elektronenmikroskopie ist eine direkte Beobachtung der topologischen Defekte möglich [63–65]. Sowohl die Ausbildung eines regelmäßigen DC-Gitters, als auch der Mechanismus der Phasenumwandlung konnten dadurch bestätigt werden. Pan und Unruh zeigten an  $K_2ZnCl_4$  zudem, dass einige gepinnte Diskommensurationen auch weit unterhalb von  $T_L$  vorhanden sind [63].



**Abbildung 1.12:** Topologische Defekte zur Änderung der Diskommensurationsdichte nah  $T_L$ : (a) Stripple, (b) Antistripple. Die unterschiedlichen Domänen sind zur besseren Übersicht fortlaufend nummeriert.



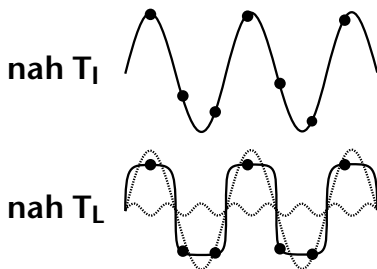
### 1.3.4 Verzerrung der Modulation und Ising-Modell

Während die Modulation in der Nähe von  $T_I$  sinusförmig ist, also durch eine einzige Fourier-Komponente gekennzeichnet ist, spielen bei tieferen Temperaturen zunehmend auch höhere Harmonische der eingefrorenen Normalmode eine Rolle. Pérez-Mato *et al.* [66] zeigten für  $K_2SeO_4$ , dass der Anteil von sekundären Moden an der statischen Verzerrung in der Nähe der Lock-in Umwandlung nicht zu vernachlässigen ist.

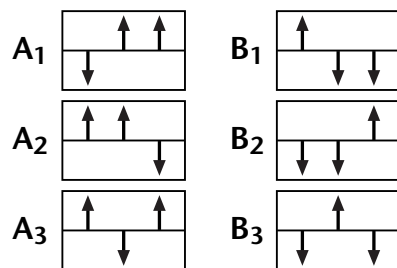
Die höheren Harmonischen können als zusätzliche, sekundäre Ordnungsparameter angesehen werden und führen zu Veränderungen im Diffraktionsbild, insbesondere zur Existenz zusätzlicher Satelliten [36, 37], die im Abschnitt 1.15 behandelt werden. In Abhängigkeit der Symmetrie treten nicht alle höheren Ordnungen auf. In  $K_2SeO_4$  führen ungerade Harmonische zur einer zunehmend rechteckigen Modulationswelle, die in Abbildung 1.13 dargestellt ist. Die Atomauslenkungen sind bei starker Ausprägung dieser Verzerrung nicht mehr kontinuierlich. Im Grenzfall einer Rechteckfunktion sind nur noch zwei diskrete Zustände möglich, die den Spins in einem Ising-System entsprechen.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - h \sum_i s_i \quad (1.50)$$

Zur Behandlung einfacher Systeme wird angenommen, dass die Kopplungskonstante  $J_{ij}$  nur für benachbarte Spins ungleich null ist. In ferroelektrischen Systemen ist  $J > 0$ , während für antiferroelektrische Systeme  $J < 0$  gilt. Zur Beschreibung von INC-Phasen müssen konkurrierende Interaktionen angenommen werden. Die Kopplung zum nächsten Nachbarn ist positiv und für übernächste Nachbarn negativ. Dieses von Bak und Boehm [67] vorgestellte ANNNI-Modell bildet die Grundlage vieler Simulationen, eine Übersicht der Weiterentwicklung des Modells hat Janssen zusammengestellt [68].



**Abbildung 1.13:** Form der Modulation: (oben) sinusförmig, (unten) rechteckige Verzerrung durch dritte Harmonische.



**Abbildung 1.14:** Anordnungen der Pseudospins in den 6 Domänen. Für Eigenschaften der Domänen siehe Tabelle 1.1 auf Seite 26.

### 1.3.5 Diffraction an modulierten Strukturen

In den modulierten Phasen können die Atompositionen als Überlagerung von zwei periodischen Funktionen angesehen werden. Die Modulation stellt dabei nur eine kleine Verzerrung der ursprünglichen Struktur dar. Deshalb können die Bragg-Reflexe der N-Phase auch in den modulierten Phasen beobachtet werden. Zwischen der Symmetrie der Hochtemperaturphase und der kommensurablen Phase besteht eine Gruppe/Untergruppe-Beziehung, durch die Reduktion der Symmetrie sind zusätzliche Bragg-Reflexe zu erwarten. Die dreifache Überstruktur in c-Richtung führt zu den kommensurablen Satelliten, die bei  $l = 2/3$  und  $l = 4/3$  zu finden sind.

In der inkommensurablen Phase existiert in der Modulationsrichtung keine Translationsperiodizität. Die vorhandene periodische Fernordnung führt dennoch zu einem diskreten Diffraktionsbild. Die inkommensurablen Satelliten lassen sich jedoch nicht mit ganzen Zahlen  $h, k, l$  indizieren.

Zur Beschreibung der Symmetrie der INC-Phase schlug de Wolff vor, die Struktur als Projektion eines höherdimensionalen Superraums anzusehen [69, 70]. Mit Hilfe dieses Konzeptes kann der Strukturfaktor berechnet [71] und so eine Strukturanalyse ermöglicht werden. Für Kalium-Selenat wurde dies von Yamada *et al.* durchgeführt [72–74].

Ein alternativer Ansatz ist die Zerlegung des Strukturfaktors in Bessel-Funktionen, der auf die Beschreibung von Charge-Density-Waves durch Overhauser zurückgeht [75]. Der Strukturfaktor ist abhängig von der Summe des Ortsvektors  $r_{kl} = r_k + r_l$  des Atoms  $k$  in der Elementarzelle  $l$  der hochsymmetrischen Phase und der Auslenkung  $u_{kl}$ .

$$F(\underline{Q}) = \sum_k \sum_l b_k e^{i \underline{Q} \cdot (\underline{r}_k + \underline{r}_l + \underline{u}_{kl})} \quad (1.51)$$

Die systematischen Auslöschungen und die Intensitäten der Satelliten höherer Ordnung werden maßgeblich durch die Form der Modulationsfunktion bestimmt. Folgend werden einige übliche Annahmen diskutiert.

#### Sinusförmige Modulation

Die einfachste Funktion für die Modulation wurde von Overhauser verwendet [75] und ist für Temperaturen nah  $T_I$  eine geeignete Näherung.

$$\underline{u}_{kl} = \hat{\underline{e}}_k \sin(\underline{q}_{INC} \underline{r}_l) \quad (1.52)$$

$$\Rightarrow F(\underline{Q}) = \sum_k b_k e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}_k} \sum_l e^{i \underline{Q} \cdot \underline{r}_l^0} e^{i \underline{Q} \cdot \hat{\underline{e}}_k \sin(\underline{q}_{INC} \underline{r}_l)} \quad (1.53)$$

Unter Verwendung der Jacobi-Anger-Beziehung zur Erzeugung von Bessel-Funktionen kann Gleichung 1.53 umgeformt werden.

$$e^{i z \sin \theta} = \sum_n J_n(z) e^{i n \theta} \quad (1.54)$$

$$\Rightarrow F(\underline{Q}) = \sum_k b_k e^{i \underline{Q} r_k} \sum_l \sum_n J_n(\underline{Q} \hat{e}_k) e^{i r_l (\underline{Q} + n \underline{q}_{INC})} \quad (1.55)$$

Daraus folgt die Streubedingung für die Satelliten eines unendlich ausgedehnten Kristalls.

$$\underline{Q} = \underline{G} \pm n \underline{q}_{INC} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (1.56)$$

Diese Satelliten werden nach Parlinski als Diffraktions-Harmonische bezeichnet [58]. Für  $n = 0$  reduziert sich Gleichung 1.56 auf die Hauptstruktur-Reflexe der N-Phase. Die Satelliten erster Ordnung mit  $n = 1$  befinden sich in  $c$ -Richtung bei  $l = 2/3 + \delta$  und  $l = 4/3 - \delta$ . Die Intensität nimmt mit zunehmendem  $n$  rasch ab, so dass höhere Ordnungen der Diffraktions-Harmonischen oft vernachlässigt werden können. Für kleine Argumente kann die Bessel-Funktion genähert und so die Intensität abgeschätzt werden.

$$J_n(z) \approx \frac{z^n}{2^n n!} \quad \Rightarrow \quad I_n = |F(\underline{Q})|^2 \sim \left( \frac{(\underline{Q} \hat{e}_k)^n}{2^n n!} \right)^2 \sim (\underline{Q} \hat{e}_k)^{2n} \quad (1.57)$$

### Rechteckig verzerrte Modulation

Im Abschnitt 1.3.4 wurde auf die als *Squaring* bezeichnete rechteckige Verzerrung der Modulation durch höhere Harmonische eingegangen. Die dadurch hervorgerufenen Satelliten werden entsprechend als Verzerrungs-Harmonische bezeichnet.

$$\underline{u}_{kl} = \sum_m \hat{e}_k^{(m)} \sin(m \underline{q}_{INC} r_l) \quad (1.58)$$

$$\Rightarrow F(\underline{Q}) = \sum_k b_k e^{i \underline{Q} r_k} \sum_l \prod_m \sum_n J_n(\underline{Q} \hat{e}_k^{(m)}) e^{i r_l (\underline{Q} + n \underline{q}_{INC})} \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_k b_k e^{i \underline{Q} r_k} \sum_{n_1} J_{n_1}(\underline{Q} \hat{e}_k^{(1)}) \sum_{n_2} J_{n_2}(\underline{Q} \hat{e}_k^{(2)}) \dots \\ &\quad \cdot \sum_{n_m} J_{n_m}(\underline{Q} \hat{e}_k^{(m)}) \sum_l e^{i r_l (\underline{Q} + [1 n_1 + 2 n_2 + \dots + m n_m] \underline{q}_{INC})} \end{aligned} \quad (1.60)$$

Für die Verzerrungs-Harmonischen  $m$  existiert demnach jeweils eine unendliche Reihe von Diffraktions-Harmonischen mit  $n_m$ . Werden diese vernachlässigt, sprich  $n_m = 1$  gesetzt, liegen die Reflexe an denselben Positionen wie in Gleichung 1.56. Die rechteckige

Verzerrung manifestiert sich also nicht in der Ausbildung neuer Reflexe, sondern führt zu einer Intensitätsänderung der Satelliten höherer Ordnung. Durch die Symmetrie der  $A_2BX_4$ -Gruppe ist der Einfluss auf Satelliten mit ungeradem  $m$  beschränkt.

$$\underline{Q} = \underline{G} \pm m n_m \underline{q}_{INC} \quad \text{mit } m \in \{1, 3, 5, \dots, \infty\}, n_m \in \mathbb{N} \quad (1.61)$$

Die Intensität des Satelliten dritter Ordnung bei  $l = 3\delta$  ist ein Maß für die zunehmende Anharmonizität der Modulation in der Nähe von  $T_L$ . Experimentell stellt die Messung eine Herausforderung dar, der Satellit ist um Größenordnungen schwächer, als der direkt benachbarte Hauptstruktur-Reflex (200). Es müssen Proben mit geringer Mosaizität sowie eine gute Kollimation verwendet werden (siehe Abschnitt 3.1.1).

### Diskommensurationen

Im Soliton-Regime werden Änderungen des Diffraktionsbildes durch die zusätzliche Periodizität der Diskommensurationen verursacht. Idealisiert entspricht das Auslenkungsmuster nah  $T_L$  der kommensurablen Modulation mit Phasensprüngen.

$$\underline{u}_{kl} = \hat{\underline{e}}_k^{(p)} e^{i \underline{q}_C \cdot \underline{r}_l + i \sum_p A_p \sin(6 p \underline{q}_C \cdot \underline{r}_l)} \quad (1.62)$$

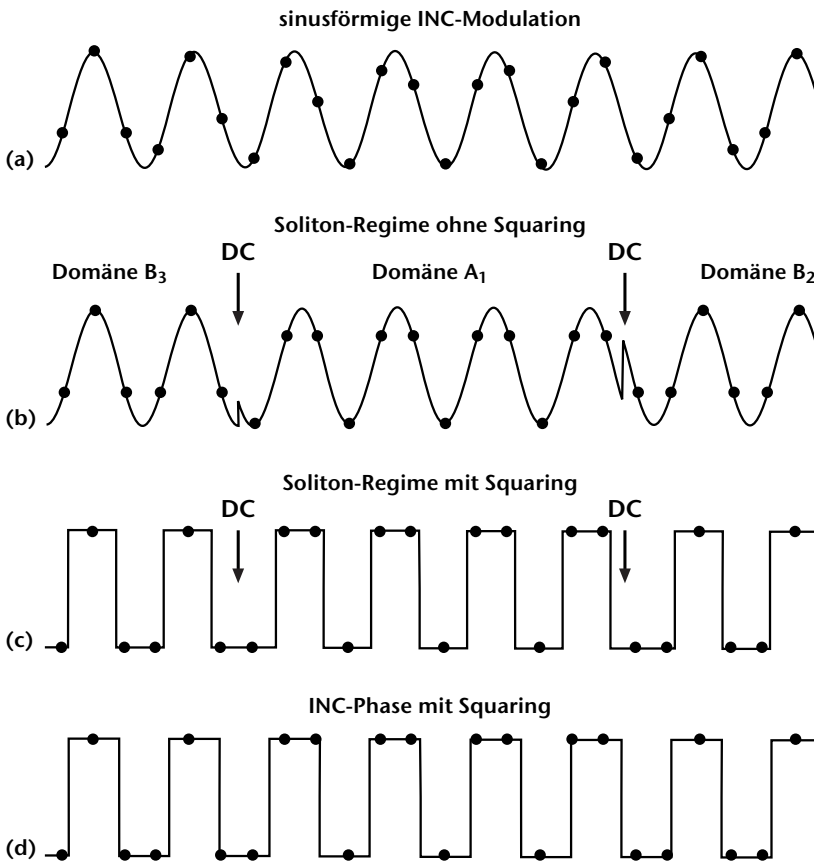
Die entsprechende Streubedingung wurde von Aramburu *et al.* abgeleitet [76–78]. Aus den Intensitäten der Satelliten 5. und 7. Ordnung kann die DC-Dichte berechnet werden.

$$\underline{Q} = \underline{G} \pm (6 p \pm 1) \underline{q}_{INC} \quad \text{mit } p \in \mathbb{N} \quad (1.63)$$

Neben Aramburu *et al.* vertreten weitere Autoren, wie etwa Aslanyan [79], strikt die Ansicht, dass *ausschließlich* die Satelliten 5. und 7. Ordnung durch die Diskommensurationen beeinflusst werden. Dies träfe jedoch nur dann zu, wenn die Modulation auch im Soliton-Regime noch sinusförmig wäre. Der experimentelle Befund stark ausgeprägter Satelliten 3. Ordnung, welche sowohl in  $Rb_2ZnCl_4$  [80] und  $Rb_2ZnBr_4$  [81] gefunden werden, führt hingegen zu dem Schluss, dass ein Squaring vorliegt.

Der Zusammenhang zwischen den Beschreibungen für die Modulation ist in Abbildung 1.15 schematisch dargestellt. Die Auslenkungen der Atome können als Amplituden der Normalmoden angesehen werden. Für die sinusförmige Modulation in (a) sind nur die schwachen Diffraktions-Harmonischen zu erwarten. In (b) sind kommensurable Domänen und  $\pi/3$ -Phasensprünge zu sehen, die Auslenkungsmuster entsprechen der Domänen-

abfolge  $B_3/A_1/B_2$ . Für dieses System können nur die nach Gleichung 1.63 erlaubten Satelliten auftreten, insbesondere sind keine Satelliten 3. Ordnung vorhanden. Für den Grenzfall des Squaring ist die Modulation durch eine Rechteck-Funktion gegeben, wie in (c) und (d) dargestellt. Die Diskommensurationen führen dann zu einer Verbreiterung eines einzelnen Rechtecks. Die beiden Beschreibungen unterscheiden sich jedoch nur an Positionen, an denen keine Atome vorhanden sind. Das Auslenkungsmuster kann sowohl durch eine inkommensurable, als auch eine kommensurable Rechteck-Funktion mit Diskommensurationen erklärt werden. Die Existenz von Satelliten 3. Ordnung kann demnach als indirekter Nachweis für die Existenz des Soliton-Regimes bewertet werden.



**Abbildung 1.15:** Vergleich der Modelle für die Modulationsfunktion: (a) sinusförmig ohne Diskommensurationen, (b) sinusförmig mit polaren Domänen und Diskommensurationen, (c) Grenzfall der rechteckigen Verzerrung (d) inkommensurable Rechteck-Welle. Die Auslenkungen der Atome sind in den beiden letzten Fällen identisch.

### 1.3.6 Anregungen in der inkommensurablen Phase

Oberhalb der Phasenumwandlung von der normalen in die inkommensurable Phase lässt sich der weiche Teil der Dispersion als Parabel beschreiben. Die Phononen in der Nähe des Minimums der Dispersion besitzen Normalmoden von  $Q(\pm q_{INC} + \Delta q)$ . Bei der Phasenumwandlung kommt es zu einer Kopplung von Moden mit  $Q(q_{INC} + \Delta q)$  und  $Q(-q_{INC} + \Delta q)$  [82, 83]. Dies ist in Abbildung 1.16 dargestellt. Die resultierenden Anregungen der INC-Phase sind Linearkombinationen dieser Moden.

$$Q_\rho(q) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Q(q_{INC} + \Delta q) + Q(-q_{INC} + \Delta q)] \quad (1.64)$$

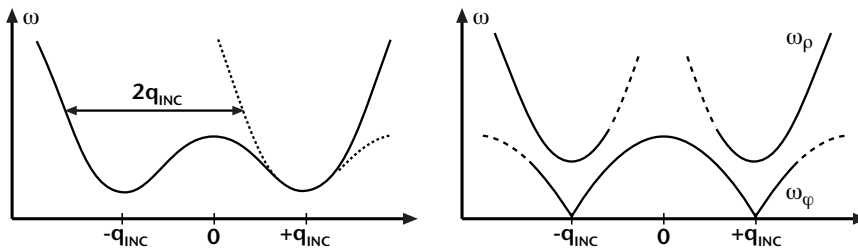
$$Q_\varphi(q) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Q(q_{INC} + \Delta q) - Q(-q_{INC} + \Delta q)] \quad (1.65)$$

Die Auslenkungen der Atome entsprechen Oszillationen der Amplitude, beziehungsweise der Phase der statischen Verzerrung. Die Elementaranregungen der INC-Phase werden deshalb als *Amplitudon* und *Phason* bezeichnet. Das Amplitudon entspricht der zu erwartenden Softmode, deren Frequenz unterhalb von  $T_I$  wieder ansteigt. Das Phason besitzt eine temperaturunabhängige, lineare Dispersion ähnlich einem akustischen Phonon.

$$\omega_\rho^2 = -2\alpha(T - T_I) + \kappa \Delta q^2 \quad (1.66)$$

$$\omega_\varphi^2 = \kappa \Delta q^2 \quad (1.67)$$

Dabei ist  $\kappa$  der Entwicklungskoeffizient aus Gleichung 1.43. Die Dispersion ist in Abbildung 1.17 zusammen mit den Auslenkungsmustern der Moden schematisch dargestellt. In der INC-Phase wird für die Verschiebung der Phase der Modulation keine Energie benötigt, das sogenannte ( $q = 0$ )-Phason besitzt entsprechend keine Frequenzlücke.



**Abbildung 1.16:** Anregung der INC-Phase: (links) Softmode-Dispersion direkt oberhalb der Phasenumwandlung bei  $T_I$ , (rechts) resultierende Dispersion der INC-Phase mit den Linearkombinationen der Moden, die als Amplitudon  $\omega_\rho$  und Phason  $\omega_\varphi$  bezeichnet werden.

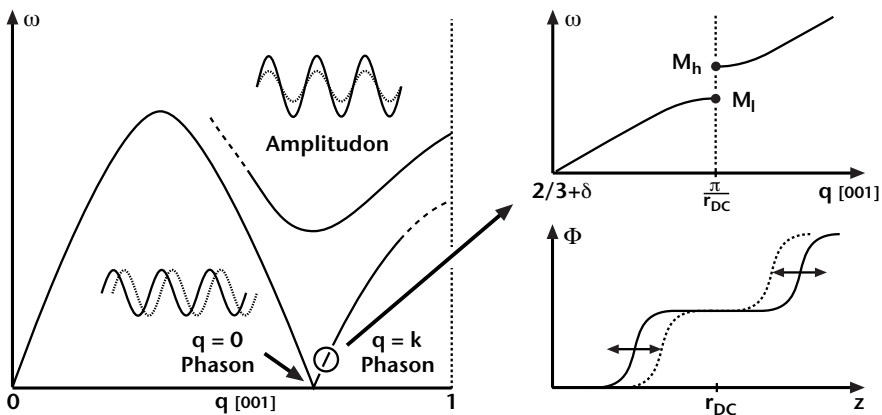
In realen Systemen wird erwartet, dass durch die Interaktion der Modulation mit Defekten [84] eine Lücke bei  $q_{INC}$  hervorgerufen wird. Deren experimenteller Nachweis ist schwierig, da die Größenordnung deutlich unter  $\Delta\nu = 0.1$  THz liegt.

Die Ausbildung einer Domänenstruktur beim Abkühlen führt dazu, dass sich das Anregungsspektrum im Soliton-Regime verändert. Die Dispersion eines Systems, das die Sine-Gordon-Gleichung erfüllt, wurde von Sutherland berechnet [85]. Es entsteht eine Aufspaltung des Phasons am Zonenrand des Diskommensurationsgitters.

$$r_{DC} = \frac{1}{\rho_{DC}} = \frac{c}{6\delta} \quad \Rightarrow \quad \frac{\pi}{r_{DC}} = 3\delta c^* = k \quad (1.68)$$

Der Abstand des Zonenrandes zum Satelliten mit dem Wellenvektor  $q_{INC}$  beträgt in Kalium-Selenat  $3\delta$ . Die Aufspaltungen befinden sich also an denselben Positionen, wie die Satelliten 2. und 4. Ordnung. Die obere Mode  $M_h$  des  $(q = k)$ -Phason ist Raman-aktiv, während die untere Mode  $M_l$  IR-aktiv ist [86]. Der Eigenvektor der Mode  $M_l$  entspricht einer Schwingung der Diskommensurationen gegeneinander, die auf der rechten Seite von Abbildung 1.17 dargestellt ist. Die Relativbewegung führt zu einer oszillierenden makroskopischen Polarisation. Dieser Mechanismus bestimmt die dielektrischen Eigenschaften in der Nähe der Lock-in Umwandlung [87].

Bei der Annäherung an  $T_L$  wird der Misfitparameter  $\delta$  stetig kleiner, so dass der Zonenrand des Diskommensurationsgitters auf den Satelliten zuwandert. Dabei sinkt die Frequenz des  $(q = k)$ -Phasons, es stellt die Softmode der Lock-in Umwandlung dar.



**Abbildung 1.17:** Elementaranregungen der INC-Phase: (links) Phononendispersion und Auslenkungsmuster für Amplitudon und  $(q = 0)$ -Phason, (rechts) zusätzliche Aufspaltung des Phasons am Zonenrand des Diskommensurationsgitters im Soliton-Regime.

## 1.4 Eigenschaften von Kalium-Selenat

### 1.4.1 Abfolge der Phasenumwandlungen

Wie die meisten Verbindungen der  $A_2BX_4$ -Gruppe durchläuft Kalium-Selenat, in Abhängigkeit von der Temperatur, eine Folge von Phasenumwandlungen. Es sind vier kristalline Phasen bekannt, deren Stabilitätsbereich und kristallographische Eigenschaften in Abbildung 1.18 zusammengefasst sind.

Die von Gatto [88] durch Differenzthermoanalyse gefundene hexagonale Hochtemperaturphase wurde von Chen *et al.* eingehend untersucht und besitzt die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  [89]. Die Reduktion der Symmetrie bei  $T_H = 745$  K führt zu einer orthorhombischen Phase mit der Raumgruppe  $Pm\bar{c}n$ , die bei Raumtemperatur stabil ist. In der Literatur kann auch häufig die Aufstellung  $Pnam$  gefunden werden, die der kristallographischen Konvention für orthorhombische Elementarzellen  $b > a > c$  entspricht. Die Transformation zu  $Pm\bar{c}n$  erfolgt durch Vertauschung von  $a$  und  $c$ .

Die Tieftemperaturphasen wurden von Aiki *et al.* durch die Aufspaltung einer Elektronen-Spin-Resonanz-Linie bei  $T_I = 126.7$  K [90] und durch das Maximum der Dielektrizitätszahl bei  $T_L = 93.2$  K [91] gefunden. Die hier angegebenen Umwandlungstemperaturen wurden in dieser Arbeit bestimmt und weichen leicht von den Werten einiger Publikationen ab. Beide modulierten Phasen wurden von Ohama als dreifache Überstruktur der N-Phase interpretiert [92], bedingt durch die geringe Auflösung der verwendeten Weissenberg-Aufnahmen. Aus der diffusen Streuung oberhalb von  $T_I$  schlossen Terauchi *et al.*, dass die Bildung der modulierten Phasen durch eine Softmode innerhalb der Brillouin-Zone hervorgerufen wird [93]. Dieser Mechanismus wurde von Iizumi *et al.* durch inelastische Neutronenstreuung bestätigt und nachgewiesen, dass es

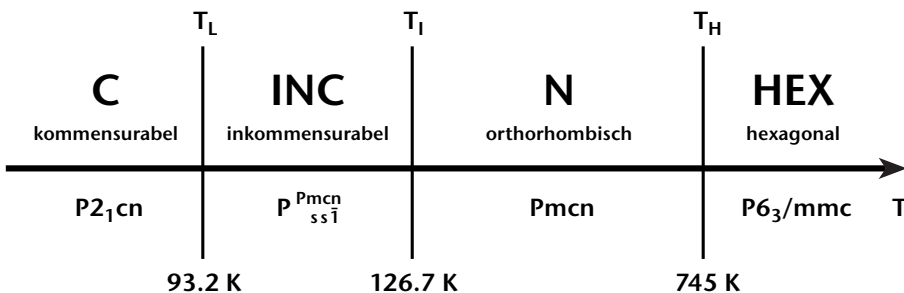


Abbildung 1.18: Phasenumwandlungen und kristallographische Eigenschaften von  $K_2SeO_4$ .



sich um eine inkommensurable Phase mit einer anschließenden Lock-in Umwandlung handelt [3]. Die Symmetrie der INC-Phase lässt sich mit Hilfe von Superraumgruppen beschreiben [69, 70], die kommensurable Phase besitzt die polare Raumgruppe  $P2_1cn$ . Eine Röntgenstrukturbestimmung bei Raumtemperatur wurde von Kálmán *et al.* vorgenommen [94]. Die Kristallstruktur ist isomorph mit  $\beta$ -Kalium-Sulfat ( $K_2SO_4$ ), die Atompositionen sind in Tabelle 1.2 angegeben und zwei Projektionen der Struktur sind in Abbildung 1.19 auf Seite 38 dargestellt. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 6.003 \text{ \AA} \quad b = 10.466 \text{ \AA} \quad c = 7.661 \text{ \AA}$$

Es können zwei Typen von Kalium-Ionen mit unterschiedlicher Umgebung von Sauerstoffatomen unterschieden werden. Die in Abbildung 1.19 markierten Ionen  $K^1$  sind von 11 Sauerstoffen koordiniert, die anderen Kalium-Ionen nur von 9. Bedingt durch die Hochtemperaturphase besitzt die Struktur bei Raumtemperatur eine fast hexagonale Metrik. Die pseudohexagonale Achse kann in der Projektion entlang  $[001]$  klar erkannt werden. Bei orthorhombischen Elementarzellen ist eine Verzwilligung des Kristalls möglich, wenn die Gitterkonstanten annähernd folgende Bedingung erfüllen:

$$\frac{b}{a} = \tan(60^\circ) = \sqrt{3} \approx 1.732 \quad (1.69)$$

Für Kalium-Selenat beträgt das Verhältnis der Gitterkonstanten  $b/a = 1.735$ , was eine Abweichung von nur etwa 0.2 % vom ideal hexagonalen Gitter bedeutet. Auf die Präparation monodomäniger Proben wird im Abschnitt 2.3.2 eingegangen.

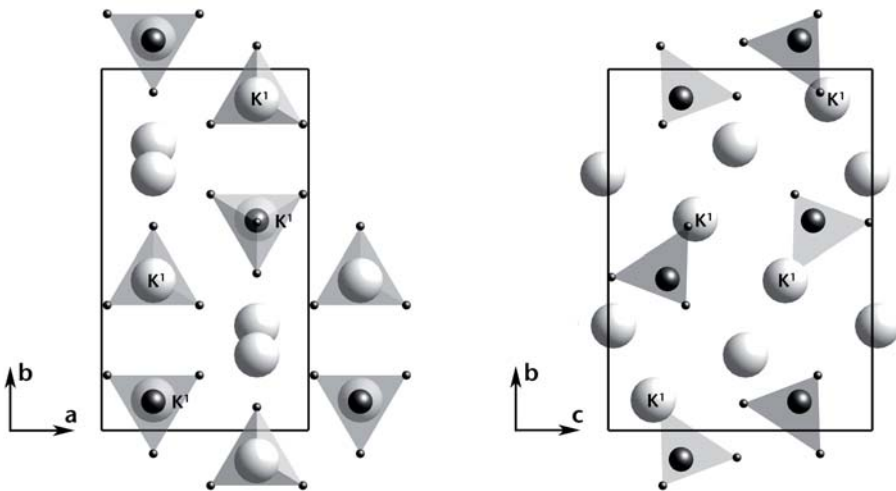
Atom	x/a	y/b	z/c	Wyckoff-Pos.	$\sigma_{koh}/\text{barn}$
Se	1/4	0.4200	0.2242	4(c)	7.98
K <sub>1</sub>	1/4	0.0843	0.1705	4(c)	1.69
K <sub>2</sub>	1/4	-0.2905	-0.0057	4(c)	1.69
O <sub>1</sub>	0.0271	0.3471	0.2931	8(d)	4.23
O <sub>2</sub>	1/4	-0.4356	0.3024	4(c)	4.23
O <sub>3</sub>	1/4	0.4251	0.0126	4(c)	4.23

**Tabelle 1.2:** Atompositionen bei Raumtemperatur nach [94], Streuquerschnitte nach [95].

Die inkommensurable Phase weist eine eindimensionale Modulation mit einem Wellenvektor von  $\underline{q}_{INC} = (1/3 + \delta) c^*$  auf. Eine Röntgenstrukturanalyse von Yamada *et al.* [72] bei 113 K zeigt, dass sich die Selenat-Ionen wie starre Körper verhalten. Die Modulation manifestiert sich hauptsächlich in einer Rotation der Tetraeder mit unterschiedlich großen Komponenten in  $b$ - und  $c$ -Richtung. Suhara *et al.* zeigten mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz, dass die Drehachse um  $20^\circ$  gegen die  $c$ -Achse gekippt ist [96].

Die Polarisation in den kommensurablen Domänen und in der kommensurablen Phase wird durch die Verschiebung der  $K^1$ -Atome in  $a$ -Richtung hervorgerufen. Diese Bewegung ist mit der Rotation der Selenat-Tetraeder gekoppelt, die sich nahezu in Kontakt mit dem Kalium-Ion befinden [73, 97]. Durch die antiparallele Ausrichtung der Polarisation in benachbarten Domänen ist in der INC-Phase keine makroskopische Polarisation vorhanden.

Bei der Lock-in Umwandlung verschwindet der Misfitparameter  $\delta$ , der Wellenvektor springt auf den kommensurablen Wert von  $\underline{q}_C = 1/3 c^*$ . Zudem tritt ein Maximum der Dielektrizitätszahl auf. Direkt unterhalb von  $T_L$  beträgt die spontane Polarisation  $4.6 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$  [98]. Die kommensurable Phase ist *improper* ferroelektrisch, es sind Kopplungen der Polarisation an den primären Ordnungsparameter vorhanden (siehe Gleichung 1.43). Während in isostrukturellen Verbindungen, wie  $Rb_2ZnCl_4$  und  $K_2ZnCl_4$  weitere Phasenumwandlungen unterhalb der Lock-in Umwandlung auftreten [99], bleibt die kommensurable Phase in Kalium-Selenat auch bei tiefen Temperaturen stabil.



**Abbildung 1.19:** Struktur in der N-Phase nach [94]: (links) entlang  $[001]$ , (rechts) entlang  $[100]$ . Tetraeder stellen die Anionen  $SeO_4^{2-}$  und helle Kugeln die Kalium-Ionen  $K^+$  dar.

### 1.4.2 Zusammenfassung bisheriger Arbeiten

Viele Untersuchungen an Verbindungen der  $A_2BX_4$ -Gruppe wurden als Messung dielektrischer Eigenschaften ausgeführt. In Kalium-Selenat haben Horioka *et al.* die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Dispersion untersucht [100, 101]. Die spontane Polarisation und die ferroelektrische Hysterese in der kommensurablen Phase wurden von Sawada *et al.* [102] und Gladkiĭ *et al.* [103] gemessen. Mashiyama und Unruh zeigten, dass die INC-Phase mit einer thermischen Hysterese behaftet ist, die noch weit oberhalb der Lock-in Umwandlung besteht [104] und daher als globale Hysterese bezeichnet wird. Pelik *et al.* wiesen durch gezielte Dotierung mit Lithium und Rubidium nach, dass Fremdatome zu einer Vergrößerung der Hysterese führen [105].

#### Einfluss eines statischen elektrischen Feldes

Der Einfluss eines externen elektrischen Feldes sollte sich theoretisch auf eine Verschiebung der Lock-in Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen beschränken (siehe Abschnitt 1.3.2). Experimentell wird jedoch häufig ein anderes Verhalten gefunden. In Systemen, die bereits im feldfreien Zustand ein komplexes Phasendiagramm aufweisen, können zusätzliche Phasen durch das elektrische Feld stabilisiert werden. In Thioharnstoff [106, 107] und dem gemischten  $A_2BX_4$ -System Rubidium-Lithium-Sulfat [108, 109] treten zusätzliche, hochindizierte kommensurable Phasen auf, während in deuteriertem BCCD (Betain-Calziumchlorid-Dihydrat) in Abhängigkeit der Feldstärke auch weitere INC-Phasen beobachtet werden [110, 111]. In Tetramethylammonium-Zink-Chlorid führt das Feld zu einer Koexistenz mehrerer Phasen [112, 113].

In Verbindungen der  $A_2BX_4$ -Gruppe, in denen  $A$  ein Alkalimetall ist, wird meist ein einfaches Verhalten, ohne feldinduzierte Phasen, beschrieben [98, 114, 115]. Neue Messungen an  $K_2ZnCl_4$  [116],  $Rb_2ZnCl_4$  [4] und  $K_2SeO_4$  [5] zeigen jedoch, dass es zu der Bildung einer intermediären Phase kommt, wenn die Probe unter dem Einfluss des elektrischen Feldes langsam und schrittweise abgekühlt wird. Da dieser Effekt in mehreren Verbindungen beobachtet wurde, lässt sich vermuten, dass es sich um allgemeine Eigenschaften der  $A_2BX_4$ -Gruppe handelt. Neben zwei separaten Maxima der Dielektrizitätszahl ist die intermediäre Phase durch eine diffuse Intensitätsverteilung anstelle wohl definierter Satelliten gekennzeichnet. Beispiele für Diffraktogramme und das E/T-Phasendiagramm sind im Abschnitt 3.2.2 zu finden. Eine vergleichbare Aufspaltung der Dielektrizitätszahl konnte auch in  $Rb_2ZnBr_4$  [117] und  $(NH_4)_2BeF_4$  [118] beobachtet werden. Für diese Systemen liegen jedoch keine Diffraktionsdaten vor.

## Gitterdynamik der modulierten Phasen

Die Gitterdynamik von Kalium-Selenat wurde ausführlich mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Neben der Bestimmung des Eigenvektors der Softmode und einem einfachen gitterdynamischen Modell enthält der umfangreiche Artikel von Iizumi *et al.* auch Daten zur Temperaturabhängigkeit der Satellitenintensität erster Ordnung und Hinweise auf die Existenz von Satelliten höherer Ordnung [3]. Die Dispersion der Elementaranregungen der modulierten Phasen wurden von Axe *et al.* untersucht, das Phason konnte allerdings nur unterhalb von 60 K aufgelöst werden [119]. Quilichini *et al.* gelang die Beobachtung an einem kalten Dreiaachsen-Spektrometer erstmals auch in der INC-Phase bei 120 K [120]. Aus den Daten kann bei ( $q = 0$ ) ein Frequenzlücke von etwa 0.1 THz abgeschätzt werden. Diese Größenordnung konnte durch Kernresonanz-Spektroskopie an Kalium-39 von Topic *et al.* bestätigt werden [121].

In der kommensurablen Phase konnten von Wada *et al.* sowohl das Amplitudon [122], als auch das ( $q = 0$ )-Phason [123] durch Raman-Streuung beobachtet werden. Unruh *et al.* erweiterten den Temperaturbereich der Messungen bis kurz unterhalb von  $T_L$  [124, 125]. Einen Hinweis auf die Existenz des ( $q = k$ )-Phasons erhielten Inoue *et al.* [126, 127] aus geringen Abweichungen des Raman-Spektrums nahe der Rayleigh-Linie in der INC-Phase gegenüber der N-Phase. Petzelt *et al.* untersuchten die Temperaturabhängigkeit der unteren Mode des ( $q = k$ )-Phasons, welche IR-aktiv ist [128]. Die vom ( $q = k$ )-Phason verursachte Absorption erwies sich in späteren Untersuchungen von Volkov *et al.* unabhängig von einem angelegten elektrischen Feld von maximal 5 kV/cm [129], obwohl nach theoretischen Überlegungen von Hudak [130] eine Verschiebung der Frequenz mit steigendem elektrischen Feld zu erwarten wäre.

## Kinetik der Lock-in Umwandlung

Bei zeitaufgelösten Untersuchungen der Lock-in Umwandlung in modulierten Ferroelektrika muss beachtet werden, dass nach einer Änderung der Temperatur oder des elektrischen Feldes zwei Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen. Während die Phasenumwandlung bei Kristallen hoher chemischer Reinheit auf einer Zeitskala von Millisekunden abläuft, ist die Annäherung an den thermodynamischen Grundzustand durch die Bildung metastabiler Zustände behindert. Die daraus resultierende Langzeitrelaxation, die sich an die Änderung des Misfitparameters oder die Lock-in Umwandlung anschließt, wurde in  $Rb_2ZnCl_4$  von Gridnev *et al.* [131, 132] und in  $K_2ZnCl_4$  von Onodera *et al.* [133, 134] untersucht. Die Zeitkonstanten liegen bei einigen Minuten.

Die Phasenumwandlung in  $Rb_2ZnCl_4$  wurde durch Echtzeituntersuchungen dielektrischer Eigenschaften nach der Änderung eines elektrischen Feldes von Hamano *et al.* charakterisiert [135, 136]. Die Dielektrizitätszahl erreicht nach einigen Millisekunden ein Maximum. Die Reduktion von Defekten durch Reinigung der Edukte der Kristallzüchtung führt zu einer um Faktor 10 beschleunigten Umwandlung [137, 138] und einer deutlich kleineren thermischen Hysterese [138]. Durch sequentielle Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen nach einem Temperatursprung ermittelten Gibaud *et al.* Zeitkonstanten von mehreren Stunden in einer Probe mit einer Hysterese von 20 K [139].

Die zeitaufgelöste Beobachtung der Satelliten von  $Rb_2ZnCl_4$  während der feldinduzierten Phasenumwandlung gelang Eckold *et al.* durch stroboskopische Neutronenstreuung [140, 141]. Es wurde zudem eine dynamische Stabilisierung der inkommensurablen Phase bis weit unterhalb von  $T_L$  beobachtet. Dies wird auf mechanische Spannungen zurückgeführt, die durch das zyklische Feld induziert werden. Untersuchungen mit höherer Auflösung, die diese Ergebnisse untermauern, führte Elisbihani mit stroboskopischer  $\gamma$ -Diffraktion durch [142]. Die Zeitkonstanten für die feldinduzierte Lock-in Umwandlung liegen, in Abhängigkeit von der Temperatur, zwischen 1 und 10 ms.

Trotz der bisher genannten, zahlreichen Untersuchungen an isostrukturellen Verbindungen, wurde die Kinetik in Kalium-Selenat nur wenig untersucht. Sakata *et al.* zeigten durch Messung der Dielektrizitätszahl, dass die Umwandlung deutlich schneller abläuft, als in  $Rb_2ZnCl_4$  [143]. Zeitaufgelöste Diffraktionsmessungen liegen nicht vor.

## Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist eine umfassende Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die inkommensurable Phase von Kalium-Selenat. Hierfür wird zunächst die Intensität der Satelliten erster und dritter Ordnung unter statischen Bedingungen durch elastische Neutronenstreuung bestimmt. Die Lock-in Umwandlung wird zusätzlich mit hochauflösender  $\gamma$ -Diffraktometrie untersucht.

Messungen der Phason-Dispersion mit inelastischer Neutronenstreuung ergänzen die bisher in der Literatur beschriebenen Daten. Zusätzlich erfolgen Untersuchungen mit Raman-Streuung in der INC-Phase, sowie unterhalb der Lock-in Umwandlung.

Die Kinetik der Lock-in Umwandlung wird mit stroboskopischen Streumethoden untersucht. Neben der Bestimmung der Zeitkonstanten ist von besonderem Interesse, wie sich der Wellenvektor und die Modulationskohärenz als Funktion des gepulsten elektrischen Feldes verhalten.

## 1.5 Eigenschaften von Strontium-Titanat

### 1.5.1 Antiferrodistortive Phasenumwandlung

Die zweite Verbindung, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist Strontium-Titanat ( $SrTiO_3$ ), das eine Modellsubstanz für einen displaziven Phasenübergang darstellt. Es gehört zur Klasse der Perowskite, welche sich aus dem natürlich vorkommenden Mineral Perowskit ( $CaTiO_3$ ) ableitet. Bei Raumtemperatur liegt es in einer kubischen Struktur der Raumgruppe  $Pm3m$  vor. Die Gitterkonstante ist:

$$a = 3.905 \text{ \AA}$$

Die beiden Kationen weisen eine unterschiedliche Koordination auf. Während das kleinere Titan-Ion  $Ti^{4+}$  oktaedrisch von 6 Sauerstoff-Atomen umgeben ist, hat das Strontium-Ion  $Sr^{2+}$  eine kuboktaedrische Umgebung von 12 Sauerstoffen. Die Elementarzelle ist in Abbildung 1.20 auf der linken Seite dargestellt, die Atompositionen sind in Tabelle 1.3 aufgelistet. Die Bindungen innerhalb des Oktaeders  $TiO_6^{2-}$  haben einen hohen kovalenten Anteil, so dass er näherungsweise als starrer Körper angesehen werden kann.

Bei  $T_C = 105$  K erfolgt eine Phasenumwandlung, bei der eine tetragonale Phase mit der Raumgruppe  $I4/mcm$  gebildet wird. Sie wurde von Unoki und Sakudo durch die Aufspaltung einer Elektronen-Spin-Resonanz-Linie nachgewiesen [144]. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde von Fujishita *et al.* durchgeführt [145].

Die bei der Phasenumwandlung gebildete Struktur ist auf der rechten Seite von Abbildung 1.20 zu sehen. Gegenüber der Hochtemperaturphase sind die Sauerstoff-Oktaeder um eine der kubischen Hauptachsen verdreht. Aus der Eckenverknüpfung der Oktaeder folgt eine entgegengesetzte Rotation in benachbarten Elementarzellen. Der Drehwinkel  $\phi$  stellt den Ordnungsparameter dieser Phasenumwandlung zweiter Ordnung dar. Er nimmt kontinuierlich zu und beträgt bei 77 K etwa  $1.4^\circ$  [144].

Atom	x/a	y/b	z/c	Wyckoff-Pos.	$\sigma_{koh}/\text{barn}$
Sr	0	0	0	1(a)	6.19
Ti	1/2	1/2	1/2	1(b)	1.49
O	1/2	1/2	0	3(c)	4.23

**Tabelle 1.3:** Atompositionen bei Raumtemperatur, Streuquerschnitte nach [95].

Die tetragonale Phase ist eine Überstruktur der kubischen Elementarzelle. Es findet eine Verdoppelung der Gitterkonstante entlang der Rotationsachse statt. In der Ebene senkrecht dazu ist die primitive tetragonale Zelle um  $45^\circ$  gegen die kubischen Hauptachsen gedreht. In Abbildung 1.20 ist sie durch gestrichelte Linien skizziert.

$$a_t = \sqrt{2} a \quad c_t = 2 c \quad (1.70)$$

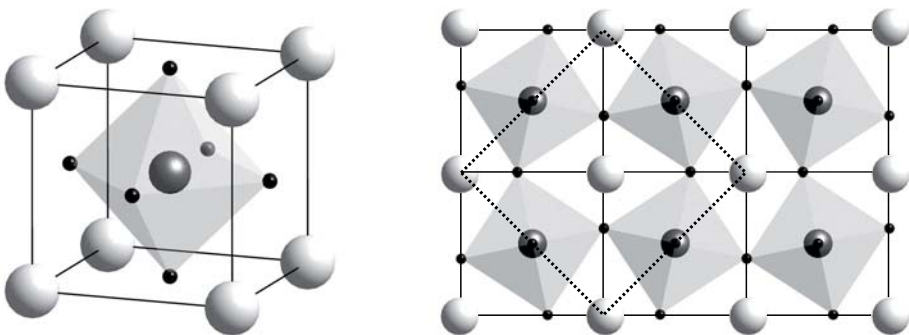
Häufig wird die kubische Indizierung der Bragg-Reflexe auch in der tetragonalen Phase beibehalten, in der zusätzliche Überstruktur-Reflexe mit halbzahligen Miller'schen Indizes beobachtet werden können. Die Transformation des Koordinatensystems erfolgt durch:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{I4/mcm} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{Pm3m} \quad (1.71)$$

Bedingt durch den konstanten Bindungsabstand innerhalb der Sauerstoff-Oktaeder führt deren Rotation zu einer Verringerung der Gitterkonstanten, die von Alefeld mit elastischer Neutronenstreuung bestimmt wurde [146].

$$a_t(T) = a_0 \cos\phi \quad (1.72)$$

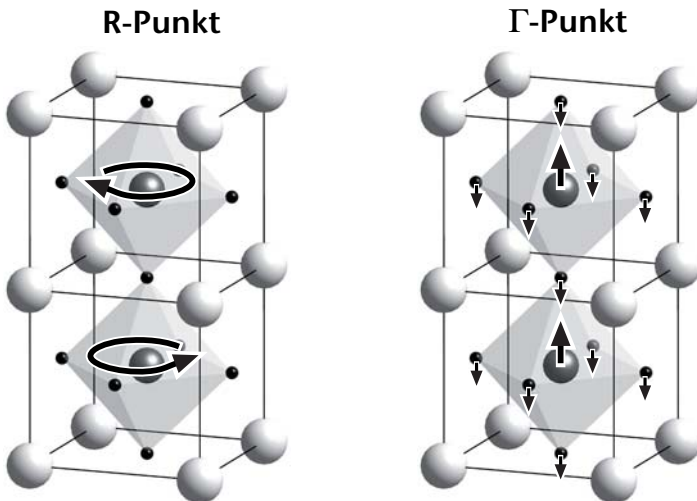
Unter der Annahme, das Volumen der pseudokubischen Elementarzelle bliebe bei der Phasenumwandlung konstant, erfolgt zusätzlich eine Ausdehnung in  $c$ -Richtung. Die Summe beider Effekte führt zu der kleinen tetragonalen Verzerrung von  $c/a = 1.0004$  bei 77 K, die einem sekundären Ordnungsparameter der Phasenumwandlung entspricht.



**Abbildung 1.20:** Struktur von Strontium-Titanat: (links) kubische Elementarzelle bei Raumtemperatur, (rechts) tetragonale Phase unterhalb von 105 K entlang [001] nach [144]. Oktaeder stellen die Anionen  $TiO_6^{2-}$  und helle Kugeln die Strontium-Ionen  $Sr^{2+}$  dar.

Strontium-Titanat spielte eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung von Theorien zur Beschreibung displaziver Phasenumwandlungen. Die Struktur der tetragonalen Phase resultiert aus der Kondensation einer Softmode am R-Punkt ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), welcher einer Ecke der ersten Brillouin-Zone entspricht. Die temperaturabhängige Änderung der Dispersion wurde mit inelastischer Neutronenstreuung von Shirane und Yamada [147] sowie von Cowley *et al.* [148] nachgewiesen. In der tetragonalen Phase konnte die Softmode mit Raman-Streuung beobachtet werden [149]. Diese Ergebnisse bestätigten das von Cochran vorgeschlagene Konzept einer Gitterinstabilität als Ursache einer strukturellen Phasenumwandlung [16]. Der Eigenvektor dieser Softmode ist in Abbildung 1.21 auf der linken Seite dargestellt. Er ist durch die entgegengesetzte Rotation der Sauerstoff-Oktaeder gekennzeichnet. Da diese Schwingung nicht polar ist, wird die Umwandlung als antiferrodistortiv bezeichnet. Die daraus resultierende tetragonale Phase ist paraelektrisch.

Das isostrukturelle Barium-Titanat ( $BaTiO_3$ ) zeigt ein grundlegend anderes Verhalten. Bei dieser Substanz findet bei 403 K eine ferroelektrische Umwandlung statt, deren  $\Gamma$ -Punkt-Softmode von DiDomenico *et al.* mit Raman-Streuung [150] und von Harada *et al.* mit inelastischer Neutronenstreuung [151] beobachtet wurde. Der Eigenvektor, der in Abbildung 1.21 auf der rechten Seite zu sehen ist, besteht aus einer Bewegung der Sauerstoffe gegen das Zentralion des Oktaeders [152]. Die Frequenz dieser polaren Mode wird auch in Strontium-Titanat mit sinkender Temperatur kleiner, bleibt jedoch stets von null verschieden, eine ferroelektrische Umwandlung findet nicht statt.



**Abbildung 1.21:** Eigenvektoren der weichen Gitterschwingungen in Strontium-Titanat.



### 1.5.2 Strukturfaktor der Überstruktur-Reflexe

In der tetragonalen Phase sind durch systematische Auslöschungen nicht alle denkbaren Überstruktur-Reflexe zu beobachten. Transformiert man zum Beispiel den pseudokubischen Reflex  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  mit Gleichung 1.71 in die tetragonale Indizierung, folgt mit  $(011)$  ein ausgelöschter Reflex. Die Reflexionsbedingungen für die Gruppe  $P4/mcm$  lauten:

$$hkl : h + k + l = 2n, \quad 0kl : k, l = 2n, \quad h0l : h, l = 2n \quad (1.73)$$

Ohne externe Störung ist keine der drei möglichen Rotationsrichtungen besonders ausgezeichnet. Es bilden sich daher bei der Phasenumwandlung Zwillingsdomänen aus, die Abmessungen von etwa  $20 \mu\text{m}$  haben und polarisationsoptisch nachgewiesen werden können [153]. Der Beitrag einer Domäne zur Intensität der Überstruktur-Reflexe ist von der Orientierung der Rotationsachse zur Streuebene abhängig. Für den Strukturfaktor sind nur die Auslenkungen der Sauerstoffatome von Bedeutung. In Abbildung 1.22 ist die Streuebene senkrecht zur  $[110]$ -Richtung dargestellt. Für die Domäne, deren Rotationsachse in dieser Ebene liegt (Domäne  $z$ ), ist der Beitrag zum Strukturfaktor der beiden Überstruktur-Reflexe gleich null. Die Partialwellen, welche von den Sauerstoff-Atomen mit  $c = 1/4$  und  $c = 3/4$  ausgehen, heben sich genau auf. Die beiden anderen Domänen tragen jeweils zu gleichen Teilen zu den Intensitäten bei. Messungen der Überstruktur-Reflexe in Diffraktionsexperimenten sind in [145] und [147] beschrieben.

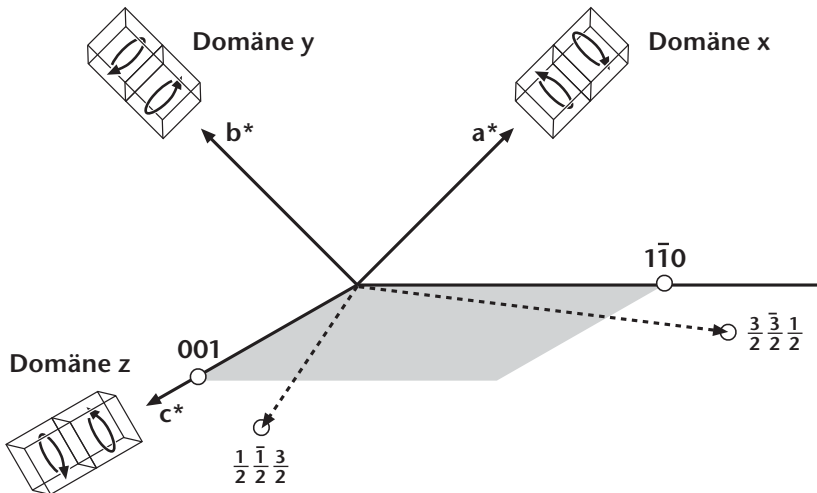


Abbildung 1.22: Überstruktur-Reflexe in der Streuebene mit der Zonenachse  $[110]$ .

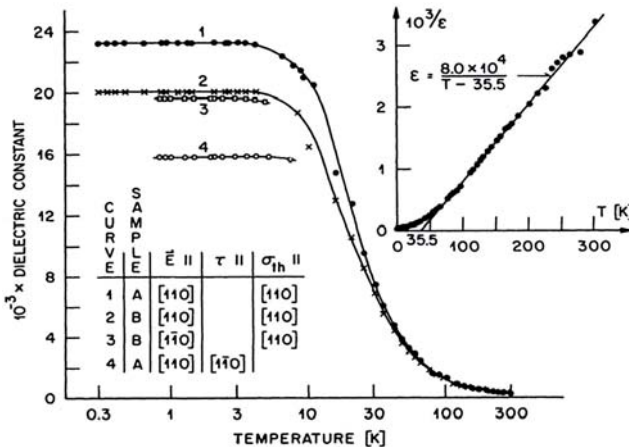
### 1.5.3 Verhalten bei tiefen Temperaturen

Die mit sinkender Temperatur abnehmende Frequenz der  $\Gamma$ -Punkt-Softmode führt nach der Lyddane-Sachs-Teller-Relation (Gleichung 1.12) zu einem Anstieg der dielektrischen Permittivität. Ihre Temperaturabhängigkeit folgt zunächst einem Curie-Weiss-Gesetz.

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{C}{T - T_{FE}} \tag{1.74}$$

Darin ist die Curie-Konstante  $C$  eine stoffspezifische Größe, die ferroelektrische Phasenumwandlung findet bei  $T_{FE}$  statt. Für Strontium-Titanat lässt sich sowohl aus der in Abbildung 1.23 dargestellten dielektrischen Permittivität, als auch aus der mit inelastischer Neutronenstreuung bestimmten Softmode-Frequenz [154] eine Umwandlungstemperatur von  $T_{FE} = 35.5$  K extrapolieren. Bei tiefen Temperaturen kommt es jedoch zu einer Abweichung von dem erwarteten Verhalten. Die Dielektrizitätszahl geht bei etwa 10 K in eine Sättigung über. Yamada und Shirane zeigten, dass in diesem Temperaturbereich die Softmode-Frequenz konstant bei etwa  $\nu = 0.4$  THz bleibt [155]. Die Phasenumwandlung findet also nicht statt. Das Verhalten von Strontium-Titanat wird daher als beginnend ferroelektrisch (englisch: *incipient ferroelectric*) bezeichnet.

Als Ursache für die Unterdrückung der ferroelektrischen Ordnung vermuteten Müller und Burkard, dass die Amplitude der quantenmechanischen Nullpunkt-Schwingung größer als die Verschiebung der Ionen einer ferroelektrischen Phase beim absoluten



**Abbildung 1.23:** Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Permittivität nach [8]. Der Einsatz zeigt die inverse Dielektrizitätszahl, die bei hohen Temperaturen einen linearen Verlauf nach dem Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 1.74) aufweist.

Nullpunkt ist [8]. Für diesen Zustand wurde von den Autoren der Begriff *quantenparaelektrische Phase* geprägt. In neueren Publikationen wurde von Courtens auch die Bezeichnung *Müller-Phase* verwendet [156]. Eine vergleichende Studie verschiedener ferroelektrischer Perowskite zeigte einen Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Oktaeder-Zentralions  $u_z$  und der Umwandlungstemperatur  $T_{FE}$  [157].

$$k_B T_{FE} = \frac{1}{2} \kappa (u_z)^2 \quad (1.75)$$

Die Konstante  $\kappa = 55 \text{ N/m}$  ist dabei näherungsweise unabhängig von der untersuchten Substanz. Für Strontium-Titanat ergibt sich für  $T_{FE} = 35.5 \text{ K}$  eine Verschiebung von  $u_z = 0.043 \text{ \AA}$ . Eine genaue Bestimmung der mittleren thermischen Auslenkung des Titan-Ions wurde mit Hilfe der  $\gamma$ -Diffraktion von Jauch und Palmer durchgeführt [158]. Sie ermittelten bei 50 K einen Wert von  $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0.054 \text{ \AA}$ , der etwas größer ist als die mögliche ferroelektrische Verschiebung. Monte-Carlo-Simulationen zeigen zudem, dass auch die antiferrodistortive Phasenumwandlung durch die Quantenfluktuationen beeinflusst wird. Bei klassischer Berechnung ohne die Nullpunkt-Schwingung würde diese Phasenumwandlung bei 130 K erfolgen anstatt bei 105 K, unterhalb von 70 K wäre Ferroelektrizität zu beobachten [159].

Die Frage, ob sich die Nullpunkt-Schwingungen inkohärent überlagern, oder ob dabei eine Form von Kohärenz existiert, ist bislang ungeklärt und wird kontrovers diskutiert. Müller *et al.* lieferten erste Anzeichen für die Existenz einer weiteren Phasenumwandlung aus Messungen des primären Ordnungsparameters mit Elektronen-Spin-Resonanz [160]. Unterhalb von 37 K beobachteten sie eine zunehmende Abweichung des Rotationswinkels  $\phi$  von dem theoretisch zu erwartenden Wert. Der zusätzliche Beitrag zeigt ein Verhalten wie ein weiterer Ordnungsparameter. Die Autoren interpretieren diesen Befund als Umwandlung in einen kohärenten Zustand, vergleichbar mit suprafluidem Helium. Weitere mögliche Hinweise auf eine Phasenumwandlung liefern die Beobachtung eines Maximums des Debye-Waller-Faktors der Sauerstoff-Atome mit EXAFS-Spektroskopie [161] sowie Anomalien der dielektrischen Permittivität und der Schallgeschwindigkeit [162].

In einer Rietfeld-Analyse von Neutronen-Pulverdiffraktogrammen konnte jedoch weder ein struktureller Unterschied der tetragonalen Phase bei 50 K, 32 K und 1.5 K festgestellt, noch eine Abweichung der Debye-Waller-Faktoren bestätigt werden [163]. Auch mit Raman-Spektroskopie ist keine zusätzliche Phasenumwandlung nachzuweisen [164].

Während ESR- und EXAFS-Spektroskopie Sonden für lokale Charakteristika darstellen, werden bei Streuexperimenten mittlere Eigenschaften der Probe bestimmt. Aus den unterschiedlichen Beobachtungen kann daher geschlossen werden, dass die quanten-

paraelektrische Phase durch lokale Fluktuationen, der im Mittel tetragonalen Struktur, gekennzeichnet ist. Die Ursache für das Tieftemperaturverhalten von Strontium-Titanat ist Gegenstand der aktuellen Diskussion. Scott und Ledbetter schlugen zur Interpretation von Abweichungen der elastischen Eigenschaften eine Interaktion zwischen den ferroelektrischen und antiferrodistortiven Gitterschwingungen vor [165]. Courtens *et al.* stellten dies in Frage [166] und vertraten die Ansicht, dass in der quanten-paraelektrischen Phase polare Cluster vorliegen, die auch als Erklärung für die hohe Dielektrizitätszahl dienen könnten [156]. Unstreitig ist, dass in diesem Temperaturbereich ein empfindliches Kräftegleichgewicht herrscht und bereits kleine Störungen des Systems zu einer Stabilisierung der ferroelektrischen Phase führen. Hierfür reicht zum Beispiel eine Dotierung mit mehr als 0.18%  $Ca^{2+}$ -Ionen aus [167, 168]. Auch das Anlegen von uniaxialem Druck [169, 170] oder einem elektrischen Feld [171] führt zu einer ferroelektrischen Phasenumwandlung. Auf letztere Einflussgröße soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

### 1.5.4 Experimente mit elektrischem Feld

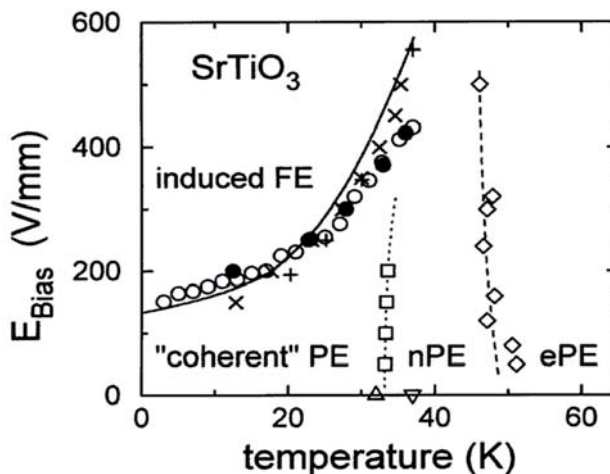
Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die quanten-paraelektrische Phase wurde von Hemberger *et al.* durch Messung dielektrischer Eigenschaften untersucht [9, 10]. Dabei wurden Felder von maximal 5 kV/cm verwendet. Ang *et al.* erweiterten den Messbereich auf bis zu 50 kV/cm [172]. Bei der feldinduzierten ferroelektrischen Phasenumwandlung können Maxima des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätszahl beobachtet werden. Zusätzlich sind in Abbildung 1.24 weitere charakteristische Temperaturen markiert, die von den Autoren als zusätzliche Phasenumwandlungen aufgefasst wurden. Die nichtlineare Suszeptibilität weist bei etwa 35 K ein Minimum auf. Der erneute Anstieg bei tiefen Temperaturen deutet auf eine Vergrößerung der ferroelektrischen Korrelation hin. Nach dem Feldkühlen der Probe bleibt selbst nach dem Abschalten des elektrischen Feldes eine thermoremanente Polarisierung zurück. Beim anschließenden Aufwärmen ohne Feld verschwindet dieser Effekt nahezu unabhängig vom vorher angelegten elektrischen Feld bei etwa 50 K. Dies stellt einen Hinweis auf einen glasartigen Zustand mit eingefrorenen Dipolen dar, die erst oberhalb von dieser Temperatur wieder mobil werden.

Das Phasendiagramm weist deutliche Übereinstimmungen mit der Feldabhängigkeit von Relaxor-Ferroelektrika, wie dem gemischten Perowskit PMN ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ) auf [173]. In der Literatur ist zudem bekannt, dass sich auch Strontium-Titanat als Relaxor verhält, wenn eine Dotierung mit Barium [174] oder Wismut [175] erfolgt.

In Relaxor-Ferroelektrika werden beim Abkühlen polare Nanoregionen (PNR) gebildet, wobei die mittlere Symmetrie des Kristalls erhalten bleibt. Bei hohen Temperaturen können sich diese Dipole frei ausrichten. Nach einer Störung kehren sie schnell in den Grundzustand zurück. Dies wird als ergodisch-paraelektrisch (ePE in Abbildung 1.24) bezeichnet. Bei tiefen Temperaturen bildet sich eine Phase aus, in der keine Relaxation in den thermodynamischen Grundzustand möglich ist, da mehrere lokale Minima der freien Energie durch hohe Barrieren voneinander getrennt sind. Dies stellt einen glasartigen, nichtergodischen Zustand (nPE) dar. In diesem Temperaturbereich werden die Eigenschaften der Probe entscheidend von der Historie bestimmt.

### Zielsetzung

In Raman-Experimenten wurde von Worlock und Fleury eine Frequenzänderung der  $\Gamma$ -Punkt-Softmode unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes beobachtet [176, 177]. Darauf aufbauend soll in dieser Arbeit die Feldabhängigkeit der Gitterdynamik in der quanten-paraelektrischen Phase mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht werden. Zudem ist die Kinetik der feldinduzierten Phasenumwandlung und die Änderung der Domänenverteilung als Funktion von Druck und elektrischem Feld von Interesse.



**Abbildung 1.24:** E/T-Phasendiagramm nach [10]. Kreise entsprechen einem Maximum von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$ , offene Quadrate markieren ein Minimum der nichtlinearen Suszeptibilität, offene Rauten die höchste Temperatur mit einer thermoremanenten Polarisation.



## 2 Experimentelles

In diesem Kapitel wird der Aufbau der verwendeten Apparaturen vorgestellt. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung des thermischen Dreiachsen-Spektrometers PUMA am Forschungszentrum FRM II. Um die Interpretation der Messergebnisse zu ermöglichen, wird die Auflösungsfunktion des Spektrometers erörtert und anschließend auf die Maximierung des Neutronenflusses durch die Verwendung eines gekrümmten Monochromators und Analysators eingegangen.

Weitere Messgeräte befinden sich am Institut für Physikalische Chemie in Göttingen. Dazu gehören das Raman-Spektrometer und das  $\gamma$ -Diffraktometer. In diesem Abschnitt wird eine Methode zur Kompensation der thermischen Ausdehnung der Probe beschrieben, die bei der hochauflösenden  $\gamma$ -Diffraktometrie eine präzise Bestimmung des Wellenvektors der Modulation in Kalium-Selenat ermöglicht.

Darauf folgend wird die Probenumgebung vorgestellt. Nach einer Beschreibung der zur Temperierung verwendeten Closed-Cycle-Kryostaten wird auf das Prinzip der stroboskopischen Messtechnik eingegangen, auf dem die zeitaufgelösten Untersuchungen dieser Arbeit beruhen. Es schließt sich eine Beschreibung des Funktionsprinzips einer Druckzelle an, die zur Bestimmung der Domänenverteilung in Strontium-Titanat konstruiert wurde. Die zu erwartende Änderung der Streuintensität der Überstruktur-Reflexe wird für die Anwendung von biaxialem Druck berechnet.

Während für die Experimente an Strontium-Titanat ein kommerziell erhältlicher Kristall verwendet wurde, mussten zur Untersuchung von Kalium-Selenat zunächst Kristalle aus wässriger Lösung gezüchtet werden. Ein Verfahren zur Reinigung der Ausgangssubstanz durch fraktionierte Kristallisation wird beschrieben. Damit kann der Einfluss von Fremdatomen auf die Lock-in Umwandlung minimiert werden. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der Probenpräparation mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie.

## 2.1 Messgeräte

### 2.1.1 Dreiachsen-Spektrometer PUMA

Zur Untersuchung von gitterdynamischen Eigenschaften ist es notwendig, neben dem Streuwinkel auch die Energie der gestreuten Neutronen bestimmen zu können. Ein Dreiachsen-Spektrometer bietet diese Möglichkeit und kann beliebige Punkte im vierdimensionalen  $(q/\omega)$ -Raum anfahren. Die Messungen dieser Arbeit wurden am thermischen Dreiachsen-Spektrometer PUMA am Forschungsreaktor FRM II in München durchgeführt, dessen Aufbau in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

Die bei der Kernspaltung entstehenden Neutronen werden durch elastische Stöße mit dem Moderator  $D_2O$  auf thermische Energien abgebremst und gelangen durch ein Strahlrohr in das Spektrometer. Die Stoßprozesse liefern ein kontinuierliches Spektrum von Neutronenenergien, das einer Maxwell-Verteilung bei Raumtemperatur entspricht. Die Auswahl von Neutronen mit einem gewünschten Wellenvektor erfolgt durch Bragg-Streuung nach Gleichung 1.15 an einem Monochromator. Alle Messungen dieser Arbeit wurden mit dem (002)-Reflex von pyrolytischem Graphit ausgeführt.

Die Änderung der Wellenlänge ist durch Drehung des Monochromators möglich, wobei große Teile der Abschirmung bewegt werden müssen. Zur Abdeckung des notwendigen Winkelbereichs ist sie zum Teil in Form von Mobilblöcken ausgelegt, die bei der Drehung automatisch umgesetzt werden. Zur besseren Abschirmung schneller Neutronen ist die Strahlebene zudem durch bewegliche Blöcke aus Polyethylen verdeckt, die nur im Bereich des Strahlkanals angehoben werden.

Nach der Streuung an der Probe gelangen die Neutronen zum Analysator, an dem die Energieselektion der Neutronen durch erneute elastische Streuung stattfindet. Zur Detektion werden  $^3\text{He}$ -Zählrohre verwendet. Da bei inelastischen Messungen sehr geringe Intensitäten nachgewiesen werden sollen, sind Analysator und Detektor in einem Gehäuse untergebracht. Eine weitere Verringerung des Untergrundes wird durch Blenden erzielt, die sich jeweils vor und nach der Probe befinden. Das Analysatorgehäuse und der Probenstisch bewegen sich auf Luftfüßen, damit trotz der großen beweglichen Massen Positioniergenauigkeiten unter  $0.01^\circ$  erreicht werden können.

Die Verwendung von Kollimatoren an den Positionen  $\alpha_1$  bis  $\alpha_4$  ermöglicht eine Verringerung der Strahldivergenz. Durch den Analysator und die Abschirmung kann das Dreiachsen-Spektrometer auch als Diffraktometer mit sehr geringem Untergrund betrieben werden. Insbesondere ist es möglich, sowohl hoch aufgelöste Diffraktogramme, als auch Phononenspektren bei identischer Historie der Probe aufzunehmen, um so eine optimale Vergleichbarkeit zu gewährleisten.



Da die Leistung des Reaktors nicht konstant und die Reflektivität des Monochromators von der Energie der Neutronen abhängig ist, müssen die gemessenen Intensitäten normiert werden. Vor der Probe ist deshalb ein Monitor angebracht, ein Detektor mit geringer Nachweiswahrscheinlichkeit. Damit ist es möglich, die Messzeit jedes Punktes an den Fluss der Neutronen anzupassen.

Alle Messungen dieser Arbeit wurden als konstant- $Q$ -Scans ausgeführt. Das bedeutet, dass bei festem Streuvektor die Energie der Neutronen variiert wird. Für diese Scans gibt es zwei Betriebsmodi des Spektrometers mit konstantem  $k_i$  oder konstantem  $k_f$ .

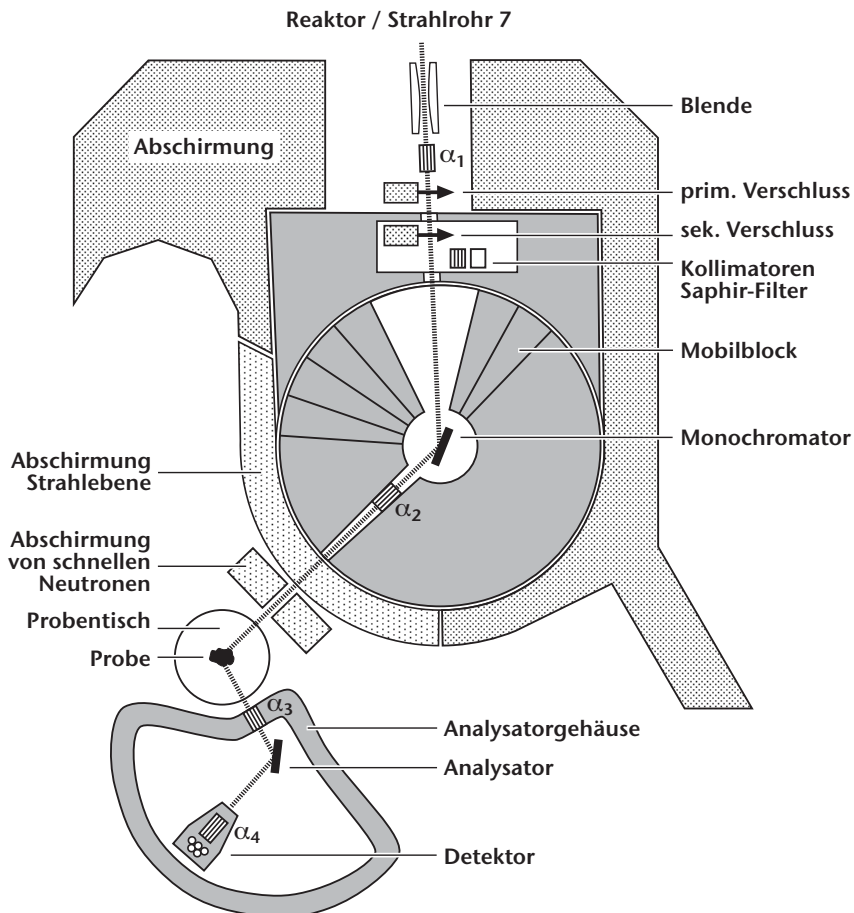


Abbildung 2.1: Skizze des thermischen Dreiachsen-Spektrometers PUMA am FRM II.

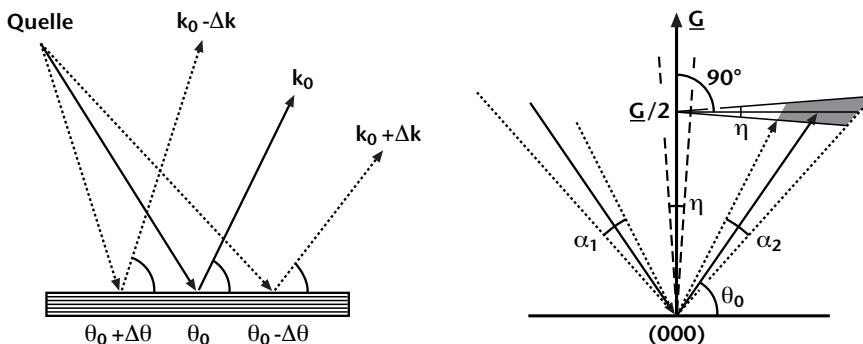
### Auflösungsfunktion des Dreiachsen-Spektrometers

Durch die begrenzte Intensität der Neutronenquelle und die geringe Streuwahrscheinlichkeit von inelastischen Prozessen ist es notwendig, den Fluss an der Probe durch eine von null verschiedene Strahldivergenz und die Verwendung von Mosaik-Kristallen als Monochromator zu maximieren. Dies führt zu einer Verteilung von Betrag und Richtung des Wellenvektors die in Abbildung 2.2 dargestellt ist.

An einem perfekten Kristall kann die Bragg-Bedingung durch mehrere Kombinationen von  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  erfüllt werden (siehe hierzu Abbildung 1.5 auf Seite 14). Ein divergenter Strahl führt entsprechend dazu, dass Neutronen verschiedener Energien bei unterschiedlich großen Streuwinkeln reflektiert werden. Dies ist in Abbildung 2.2 auf der linken Seite dargestellt. Im reziproken Raum, der auf der rechten Seite zu sehen ist, liegen die Endpunkte dieser Wellenvektoren auf einer Linie, die senkrecht zu  $\underline{G}$  steht. Bei einem Kristall der Mosaizität  $\eta$  wird die Streubedingung auch dann erfüllt, wenn er um den Betrag  $\eta/2$  gedreht wird, was einer Rotation der Darstellung um (000) entspricht. Es werden bedeutend mehr Neutronen reflektiert, die Wellenvektoren bilden eine Verteilung, die als  $\underline{k}$ -Wolke bezeichnet wird. Die Transmission der Kollimatoren und die Streuung an einem Mosaik-Kristall können durch Gauß-Funktionen beschrieben werden.

$$W(\Delta \underline{k})_{koll} = e^{-4 \ln(2)(\Delta k / \alpha k)^2} \quad \wedge \quad W(\Delta \underline{k})_{diff} = R_M(\underline{k}) e^{-4 \ln(2)(\Delta G / \eta G)^2} \quad (2.1)$$

Der Winkel  $\alpha$  stellt die Divergenz des Kollimators dar. Die Reflektivität  $R_M(\underline{k})$  von Monochromator und Analysator hängt von dem verwendeten Material ab, die Eigenschaf-



**Abbildung 2.2:** Bragg-Streuung an Monochromator und Analysator: (links) Darstellung im Realraum - Einfluss eines divergenten Strahls auf die Reflexion an einem perfekten Kristall, (rechts) Darstellung im reziproken Raum - zusätzliche Streuintensität durch Verwendung eines Kristalls mit der Mosaizität  $\eta$ , Verteilung der Wellenvektoren als  $\underline{k}$ -Wolke (dunkle Fläche).

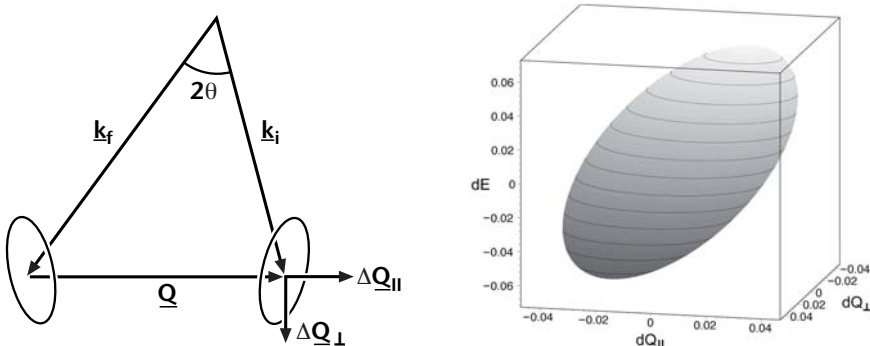
ten von pyrolytischem Graphit wurden von Dorner und Kollmar dokumentiert [178]. Die auf diesen Annahmen beruhende Ableitung der Auflösungsfunktion geht auf Cooper und Nathans [179] zurück, die Berechnungen wurden von Chesser und Axe [180] experimentell verifiziert. Die Einachsen-Auflösungsfunktion des Monochromators folgt aus der Multiplikation der Wahrscheinlichkeiten von Kollimatoren und Streuung und anschließender Integration über den einfallenden Wellenvektor. Der Formalismus ist für den Analysator identisch, außer dass der Weg der Neutronen vom Detektor ausgehend beschrieben wird.

$$W(\Delta \underline{k}) = e^{-\Delta \underline{k} \underline{A} \Delta \underline{k}} \quad (2.2)$$

Die  $3 \times 3$  Matrix  $\underline{A}$  gibt die Form und Orientierung des dreidimensionalen Ellipsoids an, das die Verteilung der Wellenvektoren beschreibt.

$$\Delta \underline{k} \underline{A} \Delta \underline{k} = 2 \ln(2) \quad (2.3)$$

Die Matrix  $\underline{A}$  ist blockdiagonal, die Komponente senkrecht zur Streuebene  $\Delta \underline{k}_v$  stellt eine Hauptachse dar. Durch diese Entkoppelung hat die vertikale Divergenz nur als Effekt zweiter Ordnung einen Einfluss auf die Auflösung. Eine Begrenzung der vertikalen Divergenz ist daher meist nicht notwendig. Innerhalb der Streuebene ist das Ellipsoid gedreht, wobei die große Halbachse ungefähr parallel zu den Netzebenen des Monochromators orientiert ist. Die Ausdehnung kann durch die Wahl der Kollimatoren gesteuert werden. In Abbildung 2.3 sind die beiden Einachsen-Auflösungsfunktionen skizziert.



**Abbildung 2.3:** Bestimmung der Auflösungsfunktion: (links) Orientierung der Ellipsoide konstanter Wahrscheinlichkeit der Einachsen-Auflösungsfunktionen  $W_i(\Delta \underline{k}_i)$  und  $W_f(\Delta \underline{k}_f)$  und des gemeinsamen Koordinatensystems mit den Hauptachsen  $\Delta Q_{||}$  und  $\Delta Q_{\perp}$ , (rechts) Darstellung der Dreiachsen-Auflösungsfunktion als Ergebnis der Kombination beider Volumenelemente.

Zur Berechnung der Dreiachsen-Auflösungsfunktion müssen die Wahrscheinlichkeiten  $W_i(\Delta \underline{k}_i)$  und  $W_f(\Delta \underline{k}_f)$  in ein gemeinsames Koordinatensystem transformiert und über alle Kombinationen von  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  integriert werden, die zu gleichem  $\underline{Q}$  und  $\omega$  führen.

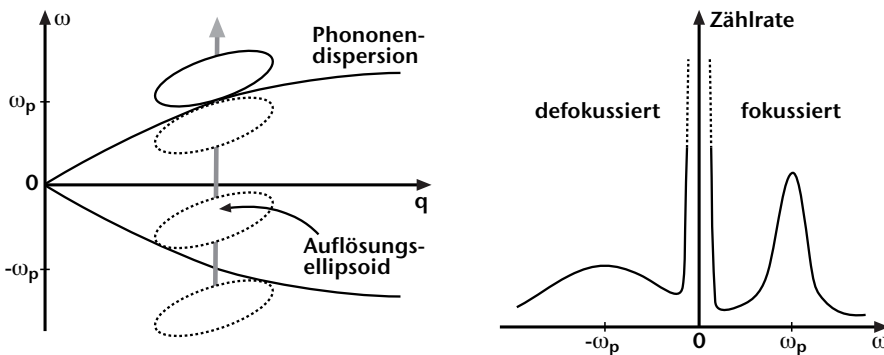
$$R(\underline{Q}, \omega) = \iint W_i(\Delta \underline{k}_i) W_f(\Delta \underline{k}_f) \delta[\underline{Q} - (\underline{k}_i - \underline{k}_f)] \delta\left[\omega - \frac{\hbar}{2m}(\underline{k}_i^2 - \underline{k}_f^2)\right] d\underline{k}_i d\underline{k}_f \quad (2.4)$$

Die im Detektor registrierte Intensität folgt aus der Faltung der Auflösungsfunktion mit der Dispersionsfläche einer Anregung oder einem punktförmigen Bragg-Reflex.

$$I(\underline{Q}_0, \omega_0) = \Phi(\underline{k}_i) \iint R(\underline{Q}, \omega) S(\underline{Q}, \omega) d\underline{Q} d\omega \quad (2.5)$$

Die beobachtete Linienbreite eines Phonons hängt demnach von der Orientierung des Auflösungsellipsoids relativ zu der Dispersionsfläche ab. Dieser Effekt wird als Phononenfokussierung bezeichnet und ist in Abbildung 2.4 für einen konstant- $\underline{Q}$ -Scan dargestellt. Bei tiefen Temperaturen ist auf Grund des detaillierten Gleichgewichts (siehe Gleichung 1.2.2) eine geringere Intensität für  $-\omega_p$  zu erwarten, weshalb die Spektrometerkonfiguration meist so gewählt wird, dass die fokussierende Seite einem Energieverlust des Neutrons entspricht. Für das Dreiachsen-Spektrometer PUMA stehen mehrere leistungsfähige Computerprogramme zur Verfügung, um Auflösungseffekte zu berechnen.

Da Bragg-Reflexe um Größenordnungen stärker sind als Phononen, können unerwünschte Streubeiträge entstehen, selbst wenn der Scan in einem gewissen Abstand zum Reflex ausgeführt wird. Hinweise zur Identifizierung sogenannter Spurione und weitere praktische Hilfestellung bieten die Bücher von Dorner [181] und Shirane *et al.* [182].



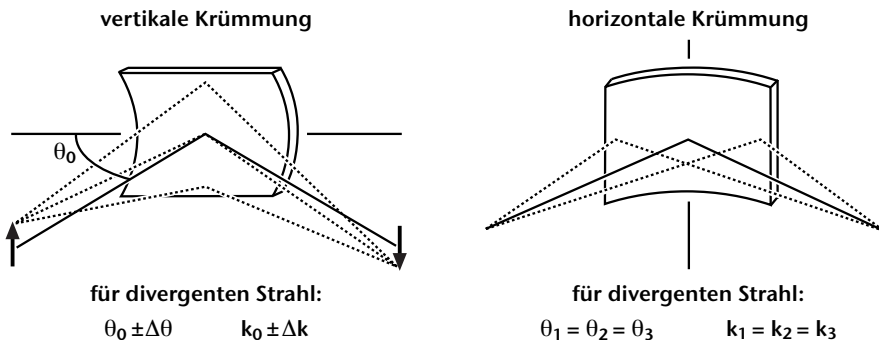
**Abbildung 2.4:** Phononenfokussierung: (links) Scan bei konstantem  $\underline{Q}$ , (rechts) Unterschiedlich große Linienbreite als Folge der Faltung des geneigten Auflösungsellipsoids und der Dispersion.

### Gekrümmter Monochromator und Analysator

Durch gekrümmte Monochromator- und Analysatorkristalle kann die Intensität von einer großen Quelle auf die Probe, respektive den Detektor, gebündelt und damit die Zählzeiten erheblich reduziert werden. Dabei muss beachtet werden, dass sowohl im Realraum, als auch im reziproken Raum eine Fokussierung der Neutronen stattfindet [183]. Der Aufbau des Dreiachsen-Spektrometers PUMA ist so konzipiert, dass eine optimale Nutzung dieser Technik möglich ist [184]. Bei Verwendung von Kollimatoren ist nur eine vertikale Krümmung möglich, die in Abbildung 2.5 skizziert ist. Die Brennweite  $f$  des gekrümmten Kristalls ist von den Abständen zur Quelle  $L_1$  und zur Probe  $L_2$  abhängig. Da diese Parameter durch das Spektrometer vorgegeben sind, muss bei einer Änderung der Energie und damit des Streuwinkels  $\theta_M$  der Krümmungsradius  $R$  angepasst werden. Dieser ist um den Faktor zwei kleiner als der Fokussierungskreis im Realraum.

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{2 \sin \theta_M}{R} \quad (2.6)$$

Bei horizontaler Fokussierung ist die Energie der gestreuten Neutronen vom Winkel abhängig. Eine Dezentrierung der Probe führt zu einer Verschiebung des Energie-Nullpunkts bei inelastischen Messungen und zu Verzerrungen der Linienform von Bragg-Reflexen. Eine große Probe führt entsprechend zu einer Energieunschärfe. Die hohe Strahldivergenz hat eine erhebliche Verschlechterung der Auflösung von  $\Delta Q_{\parallel}$  und  $\Delta Q_{\perp}$  zur Folge. Für das Dreiachsen-Spektrometer PUMA steht eine Software zur Berechnung der Auflösung zur Verfügung, welche die Auswirkung der Fokussierung berücksichtigt.



**Abbildung 2.5:** Einfluss gekrümmter Kristalle: (links) vertikale, ohne große Änderung der Auflösung, (rechts) horizontal, mit Kopplung von Richtung und Energie der Neutronen.

### Intensitätskorrekturen

Bei der Streuung am Monochromator werden neben Neutronen der gewünschten Wellenlänge auch höhere Harmonische reflektiert, die zu Spurionen führen und die Analyse der Daten erschweren können. Mit Hilfe eines Filters aus pyrolytischem Graphit, der vor dem Analysator positioniert ist, können sie effektiv eliminiert werden. Es stehen dann aber nur ausgewählte Wellenlängen zur Verfügung. Alle Messungen dieser Arbeit wurden mit der Filterwellenlänge von  $\lambda = 2.36 \text{ \AA}$  durchgeführt.

Bei Messungen mit konstantem  $k_i$  ändert sich das Volumen des Auflösungsellipsoids des Analysators bei einer Energieänderung. Wird die Messzeit durch einen  $k_i$ -Monitor gesteuert, führt dies zu einer Abweichung der gemessenen Intensität.

$$V_f = \int W_f(\Delta k_f) dk_f \quad \Rightarrow \quad V_f \sim R_A(k_f) \frac{k_f^3}{\tan \theta_A} \quad (2.7)$$

Bei konstantem  $k_f$  ändert sich das Auflösungsvolumen auf der Analysatorseite  $V_f$  nicht, es ist jedoch eine Korrektur der Monitorrate notwendig, da die Flussanteile der höheren Harmonischen im Primärspektrum des Reaktors von der Wellenlänge abhängen. Die Flussanteile können mit einer Reihe von Abschwächern bestimmt werden. Die daraus resultierende Korrekturfunktion ist in Abbildung 2.6 dargestellt und kann analytisch durch eine Summe von Gauß-Funktionen und einen linearen Anteil beschrieben werden.

$$K_{002} = 0.875 + 0.0335 k_i + 5.289 e^{-4 \ln(2) \left( \frac{k_i - 1.329}{2.223} \right)^2} + 0.471 e^{-4 \ln(2) \left( \frac{k_i - 0.582}{5.428} \right)^2} \quad (2.8)$$

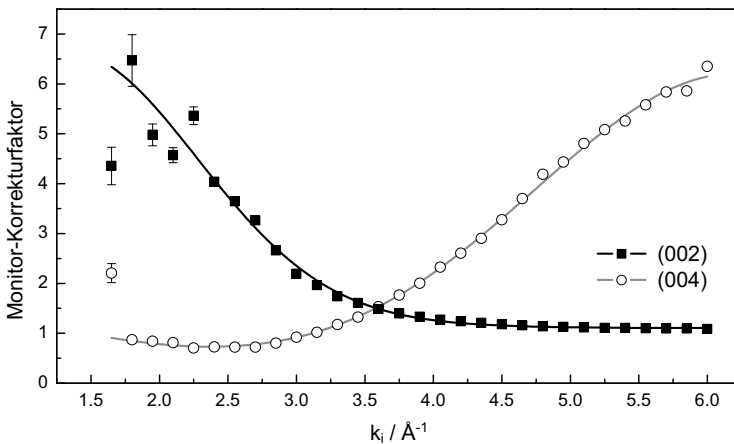


Abbildung 2.6: Korrekturfaktor der Intensität bei konstant- $k_f$ -Scans nach [185].

## 2.1.2 Raman-Spektrometer Jobin-Yvon T64000

Die Messungen dieser Arbeit wurden an einem kommerziell erhältlichen Raman-Spektrometer von Jobin-Yvon durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Argon-Ionen-Laser (Innova 90 C der Firma Coherent). Zur Verwendung kam die intensive Wellenlänge von  $\lambda = 514.53 \text{ nm}$ . Anstatt der maximalen Leistung von 1000 mW, wurde der Laser für die Messungen bei tiefen Temperaturen bei reduzierter Spannung betrieben.

Die Strahlführung des Spektrometers ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Nachdem der Laser den ersten Polarisator  $P1$  passiert hat, wird er von Spiegeln auf die Probe umgelenkt. Dabei kann zwischen der  $90^\circ$ -Geometrie und Rückstreuung gewählt werden. Ein Fernrohr fokussiert das gestreute Licht auf den Eintrittsspalt. Hinter einem weiteren Polarisator  $P2$  befindet sich ein Doppelmonochromator in Czerny-Turner-Anordnung. Er besitzt eine Fokusslänge von 640 mm und ist mit Gittern von 1800 Linien pro mm ausgestattet. Beim Betrieb im Subtraktiv-Modus wirkt die Kompensation der Dispersion als Filter für die nullte Ordnung und reduziert das Streulicht nahe der Rayleigh-Linie. Dabei muss der Spalt  $S2$  weit geöffnet sein, während  $S1$  und  $S3$  bis auf einige zehntel Millimeter geschlossen werden.

Nach der Zerlegung des Spektrums im Spektrografen wird das Licht mit einer CCD-Kamera detektiert. Damit ist es möglich, ein vollständiges Spektrum zwischen 0 und 740 Wellenzahlen auf einmal aufzunehmen. Der Multiplexvorteil reduziert die Messzeit gegenüber dem optionalen Einzeldetektor erheblich. Außerdem bleiben alle Gitter an der selben Position, so dass die Spektren direkt miteinander verglichen werden können.

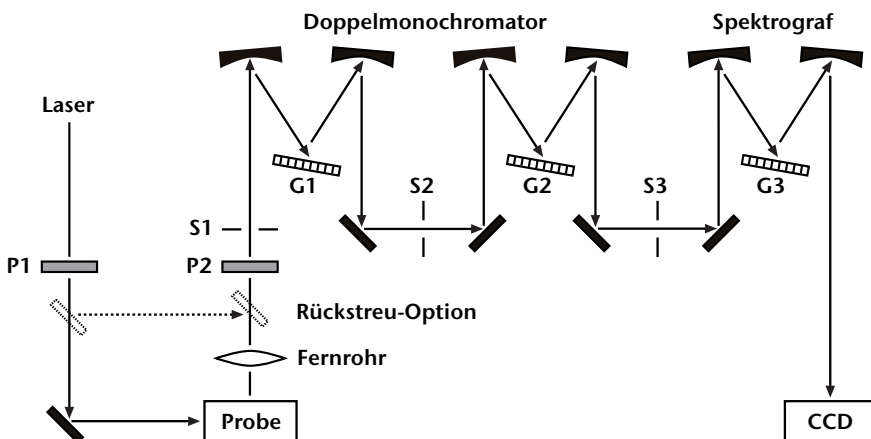


Abbildung 2.7: Strahlführung des Raman-Spektrometers im Subtraktiv-Modus.

### 2.1.3 $\gamma$ -Diffraktometer

Für Diffraktionsmessungen mit hoher Auflösung steht dem Arbeitskreis Eckold ein am Institut für Physikalische Chemie konstruiertes  $\gamma$ -Diffraktometer zur Verfügung. Hochenergetische elektromagnetische Strahlung von einigen 100 keV zeigt im Unterschied zu konventioneller Röntgenstrahlung eine sehr geringe Wechselwirkung mit Materie. Dadurch können aufwendige Probenumgebungen, wie Öfen oder Kryostaten verwendet werden und Elektroden aus Leitsilber schwächen den Strahl praktisch nicht ab. Da die Strahlung die Probe vollständig durchdringt, wird das Streusignal im gesamten durchstrahlten Volumen erzeugt. Es können daher Informationen zur räumlichen Homogenität der Probe erhalten werden. Die  $\gamma$ -Diffraktometrie kann deshalb zur Bestimmung der Mosaizität von Einkristallen genutzt werden [186].

Die kleine Wellenlänge der  $\gamma$ -Strahlung führt nach Gleichung 1.15 zu geringen Streuwinkeln. Daraus resultiert der weitestgehend lineare Aufbau des  $\gamma$ -Diffraktometers. Zudem ändert sich der Streuwinkel während der Messung eines Reflexes fast nicht. Dies führt zu einer schlechten longitudinalen Auflösung, entlang eines reziproken Gittervektors. Eine präzise Bestimmung von Gitterkonstanten wird dadurch erschwert. Die geringe Divergenz und die Verwendung einer monochromatischen Strahlenquelle ermöglicht eine hohe transversale Auflösung bei  $\omega$ -Scans. Dabei befindet sich der Detektor bei einem festen Streuwinkel und nur der Kristall wird gedreht. Durch die hohe Messgenauigkeit eignet sich die  $\gamma$ -Diffraktometrie besonders zur Untersuchung von Phasenumwandlungen. Es können bereits minimale Änderungen der Struktur, zum Beispiel des Modulationswellenvektors in der Nähe der Lock-in Umwandlung, detektiert werden.

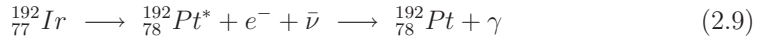
Die  $\gamma$ -Strahlung entsteht, wenn nach einem Kernzerfall die Tochternuklide in angeregten Kernzuständen vorliegen. Die Emissionslinien, die bei der Relaxation des Kerns entstehen, sind sehr schmal, da die Lebensdauer der angeregten Zustände groß ist.

Energie / keV	Wellenlänge / Å	$I/I_{316 \text{ keV}}$
296.0	0.0419	0.35
308.5	0.0407	0.36
316.5	0.0392	1
468.1	0.0265	0.58

**Tabelle 2.1:** Die vier stärksten Emissionslinien von  $^{192}\text{Ir}$  nach [187].



Durch die geringe Energieunschärfe von  $\Delta\lambda/\lambda = \Delta\nu/\nu \approx 10^{-6}$  wird kein Monochromator benötigt. Als Strahlenquelle wird ein Zylinder aus Iridium-192 verwendet. Es besitzt eine Halbwertszeit von 73.83 Tagen und zerfällt nach einem  $\beta^-$  Mechanismus. Die stärksten Emissionslinien sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.



Der Aufbau des  $\gamma$ -Diffraktometers ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die kommerziell erhältliche Quelle, mit einer Anfangsaktivität von 100 Ci (3700 GBq), wird zusammen mit ihrem Transportgefäß aus abgereichertem Uran in das Diffraktometer eingebaut. Mit Hilfe einer biegsamen Welle kann die Quelle in einem Führungsrohr verschoben werden. Zur Abschirmung ist die Quelle auf dem gesamten Fahrweg von mindestens 15 cm dickem Blei umgeben. An drei Positionen steht ein Anschlag zur Fixierung der Quelle, ein Strahlverschluss und eine Blendscheibe zur Verringerung der Strahldivergenz zur Verfügung. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde zur Erhöhung der Intensität eine relaxierte Auflösung verwendet. Die Quelle befand sich in Position 3, die Strahldivergenz wurde nur über die Blenden vor der Probe und dem Detektor reguliert.

Der Detektor kann senkrecht zum Strahl mit Hilfe einer Translationseinrichtung bewegt werden. Es wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumkristall verwendet. Damit ist es möglich, die Energie der einfallenden  $\gamma$ -Quanten zu bestimmen und die einzelnen Emissionslinien voneinander zu trennen. Die Beschränkung auf die stärkste Linie bei 316 keV trägt maßgeblich zur Reduzierung des Untergrundes bei.

Die Drehachse des Probenstischs kann mit einer Genauigkeit von unter  $0.005^\circ$  positioniert werden. Zur Ausrichtung der Probe stehen Translationen und ein Goniometer zur Kippung um maximal  $20^\circ$  zur Verfügung. Weitere Informationen über das  $\gamma$ -Diffraktometer können der Dissertation von Elisbihani entnommen werden [142].

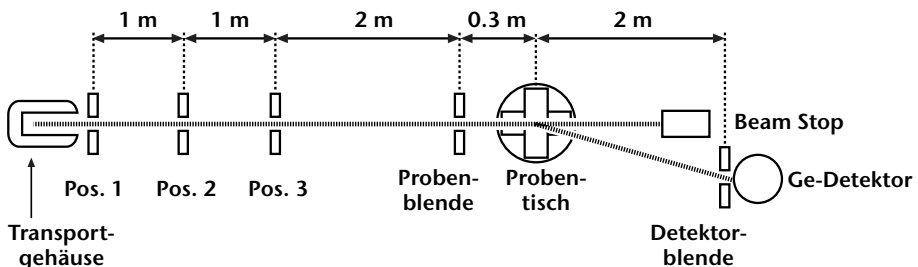


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des  $\gamma$ -Diffraktometers.

### Bestimmung der Satellitenposition in Kalium-Selenat

Werden Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, muss die thermische Ausdehnung des Kristallgitters und die damit verbundene Verschiebung der Bragg-Reflexe berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere für die präzise Bestimmung des Modulationswellenvektors, der sich als Funktion der Temperatur ändert. Die thermische Ausdehnung von Kalium-Selenat wurde von Flerov *et al.* durch dilatometrische Messungen untersucht [188]. Die Ausdehnungskoeffizienten zeigen sowohl bei  $T_I$ , als auch bei der Lock-in Umwandlung eine sprunghafte Änderung. Während die Gitterkonstante in der INC-Phase in  $b$ - und  $c$ -Richtung erwartungsgemäß beim Abkühlen kleiner wird, ist die thermische Ausdehnung entlang der polaren Achse negativ, die Gitterkonstante in  $a$ -Richtung nimmt zu.

Folgend wird eine Methode nach [189] beschrieben, die eine Bestimmung der Satellitenposition ohne Bestimmung der Gitterkonstanten bei jeder Temperatur ermöglicht. Alle Diffraktogramme werden aus  $\omega$ -Scans erhalten, bei denen bei festem Streuwinkel die Probe gedreht und die Intensität als Funktion des Winkels gemessen wird. Dieser Vorgang lässt sich anhand der Ewald-Konstruktion veranschaulichen. Für die elastische Streuung sind die Beträge der Wellenvektoren für die einfallende und gestreute Strahlung identisch und definieren den Radius der Ewald-Kugel. Das Streudreieck wird aus die Vektoren  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  sowie dem Streuvektor  $\underline{Q}$  gebildet. Abbildung 2.9 zeigt einen Schnitt durch die Ewald-Konstruktion in der Streuebene. Wird der Kristall um den Ursprung des reziproken Gitters  $P$  gedreht, so findet eine Streuung nur dann statt, wenn ein weiterer Punkt die Ewald-Kugel berührt *und* die Streubedingung  $\underline{Q} = \underline{G}$  erfüllt ist.

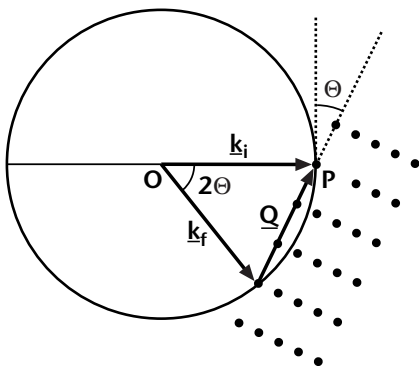


Abbildung 2.9: Ewald-Konstruktion zur Herleitung von Gleichung 2.12.

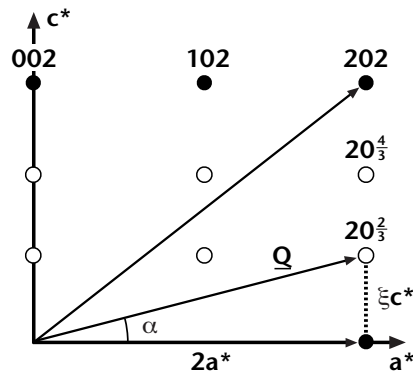


Abbildung 2.10: Scans zur Bestimmung der Satellitenposition in der  $(h 0 l)$ -Streuebene.

Ein Ausschnitt der  $(h0l)$ -Ebene, in der die Messungen ausgeführt werden, ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Reflexionsbedingungen für die Raumgruppe  $Pmcn$  lauten:

$$h00 : h = 2n, \quad 00l : l = 2n, \quad h0l : l = 2n \quad (2.10)$$

In der INC-Phase befinden sich die Satelliten jeweils bei  $l = 2/3 + \delta$  und  $l = 4/3 - \delta$ . Die Winkel der  $\omega$ -Scans können mit einer einfachen geometrischen Konstruktion in Einheiten des reziproken Gitters umgerechnet werden. Für das Dreieck in Abbildung 2.10 gilt:

$$\tan \alpha = \frac{\xi c^*}{2 a^*} \quad (2.11)$$

Der Winkel, um den die Probe zwischen der Reflexionsstellung von  $(200)$  und  $(20\frac{2}{3})$  gedreht werden muss, unterscheidet sich von  $\alpha$ . Dies liegt an den unterschiedlichen Streuwinkeln der beiden Reflexe. Ausgehend vom Reflex  $(200)$ , der sich bei dem Winkel  $\omega_{200}$  in Reflexionsstellung befindet, wird die Probe zunächst *gegen* den Uhrzeigersinn um den Streuwinkel  $\Theta_{200}$  gedreht. Die gestrichelten Linien in Abbildung 2.9 liegen dann aufeinander. Nach der Drehung um  $\alpha$  muss die Probe dann um den Streuwinkel des Satelliten *im* Uhrzeigersinn gedreht werden, damit er sich in Reflexionsstellung befindet.

$$\omega_{200} - \omega_{20\frac{2}{3}} = \alpha - \Theta_{200} + \Theta_{20\frac{2}{3}} \quad (2.12)$$

Damit lässt sich  $\xi$  für den Reflex  $(20\frac{2}{3})$  aus den gemessenen Winkeln berechnen.

$$\xi_{20\frac{2}{3}} = \frac{2c}{a} \tan(\omega_{200} - \omega_{20\frac{2}{3}} + \Theta_{200} - \Theta_{20\frac{2}{3}}) \quad (2.13)$$

Die Gitterkonstanten können mit der verwendeten Konfiguration des  $\gamma$ -Diffraktometers nicht hinreichend genau bestimmt werden. Die thermische Ausdehnung wurde durch die zusätzliche Bestimmung des Reflexes  $(202)$  kompensiert, für den  $\xi = 2$  gelten muss.

$$2 = \frac{2c}{a} \tan(\omega_{200} - \omega_{202} + \Theta_{200} - \Theta_{202}) \quad (2.14)$$

Durch Umformen nach  $c/a$  und Einsetzen in Gleichung 2.13 kann die Position des Satelliten unabhängig von der Kenntnis der Gitterkonstanten berechnet werden:

$$\xi_{20\frac{2}{3}} = \frac{2 \tan(\omega_{200} - \omega_{20\frac{2}{3}} + \Theta_{200} - \Theta_{20\frac{2}{3}})}{\tan(\omega_{200} - \omega_{202} + \Theta_{200} - \Theta_{202})} \quad (2.15)$$

## 2.2 Kontrolle externer Parameter

### 2.2.1 Temperatur

Zur Temperierung der Proben wurden Closed-Cycle-Kryostaten verwendet. Am PUMA wurde auf die Probenumgebung vor Ort zurückgegriffen (SHI-RDK-2025D Kaltkopf). In Göttingen stehen für das Raman-Spektrometer und das  $\gamma$ -Diffraktometer optimierte Systeme zur Verfügung (CTI-Cryogenics 22 Kaltkopf). Durch zyklische Expansion von Helium wird dem Kaltkopf Wärme entzogen und über einen Wärmetauscher im Kompressor abgeführt. Zur Minimierung der Wärmeleitung muss der Kryostat evakuiert werden. Dafür werden Turbomolekularpumpen verwendet, die eine Drehschieberpumpe zur Erzeugung eines Vorvakuums benötigen.

Der Aufbau des Kryostaten ist in Abbildung 2.11 skizziert. Die Verwendung von temperierten Schilden verhindert, dass Wärmestrahlung die Probe erreicht. Am Raman-Spektrometer befinden sich zusätzliche Fenster im Vakuumschild und Löcher in den inneren Schilden. Für die Messungen am PUMA wurde ein Zylinder aus hexagonalem Bornitrid als Neutronenabsorber eingebaut, um die störende elastische Streuung der Probenumgebung zu minimieren.

Die Steuerung der Temperatur erfolgt mit Hilfe eines schnell reagierenden Reglers (Lake Shore 330). Zur Temperaturmessung werden sowohl eine Silizium-Diode am Kaltkopf und ein Platinwiderstand (Pt100) in unmittelbarer Nähe der Probe verwendet. Eine manuelle Optimierung der PID-Parameter ermöglicht, auch während der langen zeitaufgelösten Messungen, eine Temperaturabweichung von unter 0.02 K.

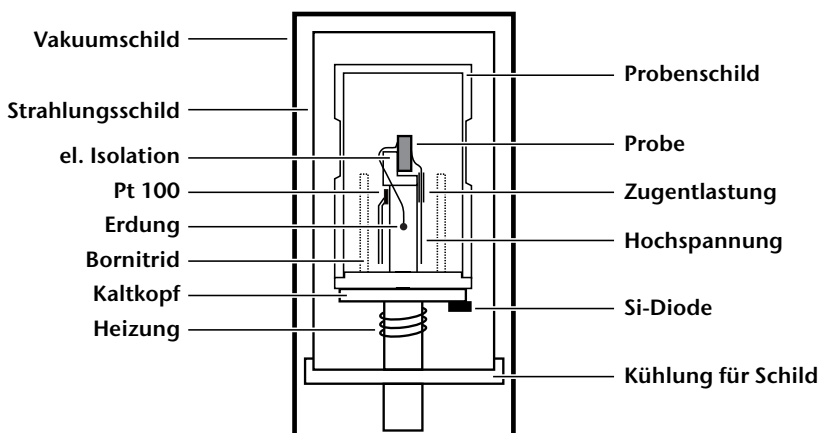


Abbildung 2.11: Skizze des Closed-Cycle-Kryostaten mit eingebauter Probe.

## 2.2.2 Elektrisches Feld und Zeitauflösung

Zur Untersuchung von Relaxationsprozessen wird die zu bestimmende Messgröße, nach der Einwirkung einer externen Störung, zeitabhängig aufgezeichnet. Die Breite der Zeitkanäle  $\Delta t$  muss dabei an die Geschwindigkeit des Prozesses angepasst werden. Reaktionen in ferroelektrischen Systemen laufen auf einer Zeitskala von Millisekunden ab, während die Messzeit für ein Diffraktogramm in der Regel mehrere Minuten beträgt. Dies gilt insbesondere für die Beobachtung schwacher Satellitenreflexe oder von Gitterschwingungen. Eine direkte Beobachtung ist deshalb mit Streumethoden nicht möglich. Echtzeituntersuchungen sind jedoch, unter bestimmten Voraussetzungen, durch stroboskopische Messmethoden zugänglich. Der Ausgangszustand muss dabei nach der Relaxation wieder hergestellt werden können, die Prozesse müssen periodisch wiederholbar sein. Modulierte Ferroelektrika erfüllen dieses Kriterium. Als externe Störung dient ein elektrisches Feld, das in der Nähe von  $T_L$  die Phasenumwandlung induziert.

Die stroboskopische Neutronenstreuung wurde am Dreiachsen-Spektrometer UNIDAS in Jülich entwickelt [6] und auf etliche Festkörperreaktionen angewendet [190]. Folgend wird das Messprinzip anhand des Dreiachsen-Spektrometers PUMA vorgestellt. Die stroboskopische Messtechnik lässt sich auf andere Streumethoden wie die  $\gamma$ -Diffraktometrie übertragen. Die Abläufe während der Messung sind in Abbildung 2.12 dargestellt, das Zeitverhalten der wichtigsten Parameter kann Abbildung 2.13 entnommen werden. In dem verwendeten Aufbau wird ein Hochspannungsgenerator (HCB 20 M der Firma FUG) von einem Funktionsgenerator angesteuert (AFGU der Firma Rohde & Schwarz).

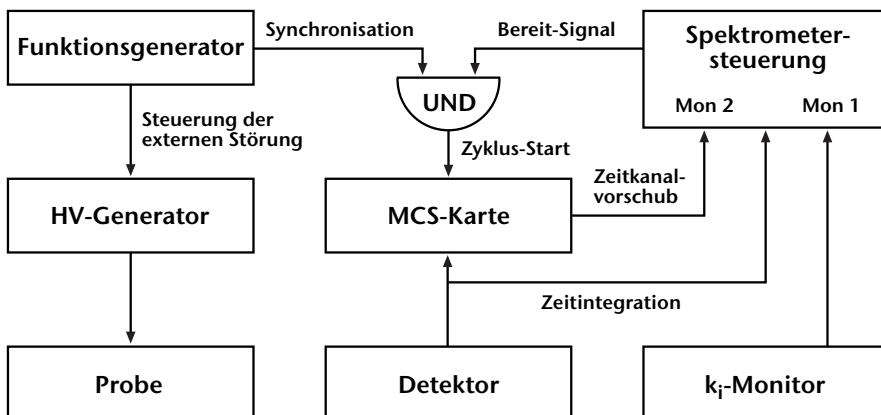


Abbildung 2.12: Blockschaltbild des stroboskopischen Messverfahrens.

Die Spannung wird dabei in Form einer Rechteckfunktion mit der Periodendauer  $T$  moduliert. Zur Synchronisation der externen Störung mit der Datenerfassung sendet der Funktionsgenerator einen TTL-Puls zu Beginn von jedem Zyklus aus. Die im Detektor registrierten Neutronen werden von einer Mehrkanal-Zählkarte (MCS-Plus der Firma ORTEC) in Zeitkanälen der Breite  $\Delta t$  registriert. Deren Anzahl  $N$  muss so gewählt werden, dass die Gesamtzeit die Periodendauer nicht überschreitet.

Um für jeden Zeitkanal eine ausreichende Zählstatistik zu erhalten, muss die Messung periodisch wiederholt und die Zählraten der einzelnen Zeitkanäle dabei akkumuliert werden. Zur Bestimmung der abgearbeiteten Zyklen wird von der MCS-Karte nach jedem Zeitkanal ein TTL-Puls an die Spektrometersteuerung gesendet. Die Vorwahl von diesem Monitor 2 hängt von der Zahl der Wiederholungen  $W$  ab.

$$Mon\ 2 = NW = N \frac{t_{soll}}{T} \tag{2.16}$$

Dabei ist  $t_{soll}$  die erwünschte Zählzeit pro Zeitkanal. Zur späteren Normierung der Intensitäten wird für jeden Punkt der Messung die zeitintegrierte Zählrate und die Monitorrate des Primärflusses an die Spektrometersteuerung übergeben. Nachdem die Messung eines Punktes beendet ist, wird das Spektrometer neu positioniert. Während dieser Zeit darf keine Datenerfassung stattfinden. Ein Logikgatter mit einer *UND*-Verknüpfung unterbricht die Weitergabe des Pulses für den Zyklus-Start, bis die Positionierung abgeschlossen ist. Ist das Spektrometer messbereit, schaltet die Steuerung das Bereit-Signal ein und die Zeitauflösung wird zu Beginn des nächsten Zyklus gestartet.

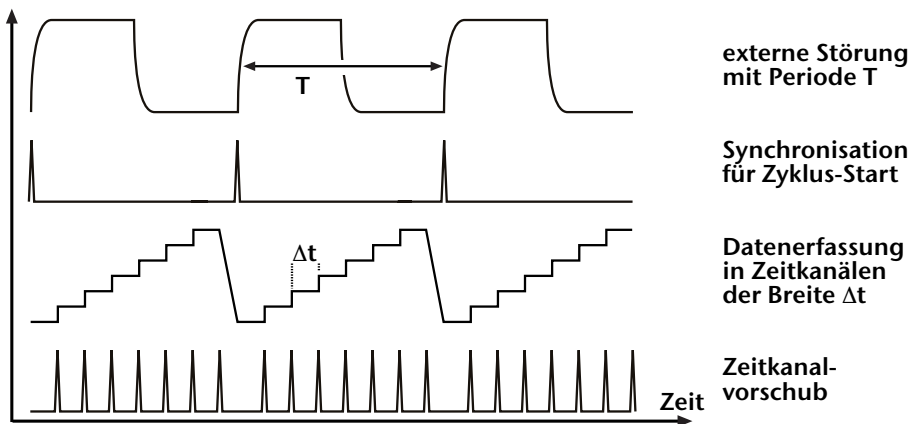


Abbildung 2.13: Zeitverhalten der Steuerparameter während einer stroboskopischen Messung.

### Grenzen der stroboskopischen Streumethoden

Die maximal erreichbare Zeitaufösung wurde in der Vergangenheit meist durch den geringen Fluss der Strahlenquelle begrenzt. Durch die Entwicklung leistungsfähiger Synchrotron- und Neutronenquellen liegt die entscheidendere Limitation derzeit in der Probenumgebung. Eine sprunghafte Änderung der externen Störung kann meist nicht realisiert werden.

Bei der stroboskopischen Neutronenstreuung führt zudem die begrenzte Energieauflösung zu unterschiedlichen Flugzeiten der Neutronen zwischen Probe und Detektor. Es ist daher möglich, dass die Neutronen in einem falschen Zeitkanal detektiert werden. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 2.36 \text{ \AA}$  beträgt die mittlere Geschwindigkeit der Neutronen etwa 1700 m/s. Für eine Flugstrecke von 2 m benötigen sie also 1.2 ms. Die Abweichung von der mittleren Flugzeit ist in der Größenordnung einiger  $\mu\text{s}$  und kann gegenüber der Breite der Zeitkanäle (zwischen 50 und 200  $\mu\text{s}$ ) vernachlässigt werden.

Der verwendete Hochspannungsgenerator (HCB 20 M der Firma FUG) ist für schnelle Spannungswechsel optimiert. Dazu werden zwei gegenläufige Rechteckschwingstufen verwendet. Die Regelung der Ausgangsspannung erfolgt durch Modulation der Pulsbreiten beider interner Generatoren. Dies ermöglicht Frequenzen bis zu 1000 Hz. Abbildung 2.14 zeigt die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes an der Probe bei 100 Hz, die dem Quotienten aus der Spannung an der Probe und deren Dicke entspricht. Die Anstiegszeit beträgt 0.2 ms. Um die Kapazitäten von Probe und Kabel zu berücksichtigen, wurde die Spannung während des Experiments mit einem Tastkopf bestimmt.

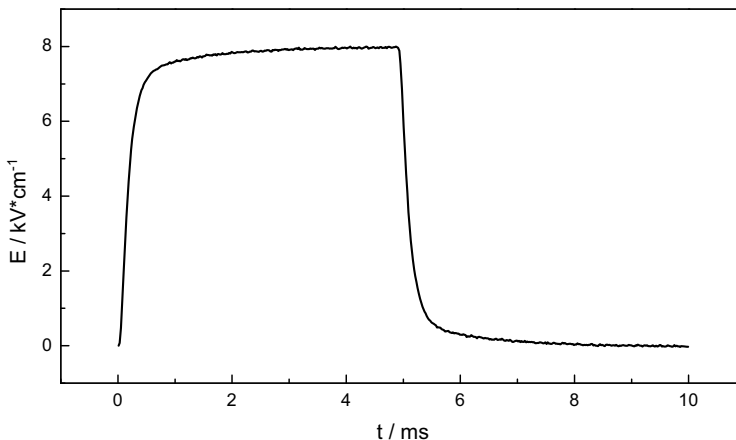


Abbildung 2.14: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Feldes bei 100 Hz.

### 2.2.3 Druckzelle für Tieftemperatur-Anwendungen

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde eine Druckzelle für die Verwendung im Closed-Cycle-Kryostaten entwickelt und von den mechanischen Werkstätten des Instituts für Physikalische Chemie konstruiert. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Die Probe befindet sich zur Reduzierung des thermischen Gradienten möglichst nah am Kaltkopf auf einem fest eingebauten Stempel aus Aluminiumoxid-Keramik. Sie darf eine maximale Höhe von 8 mm und einen Durchmesser von 10 mm aufweisen. Geringere Abmessungen können mit Distanzscheiben kompensiert werden. Mit einem Platinwiderstand (Pt100), der auf dem Keramik-Stempel befestigt ist, kann die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Probe bestimmt werden.

In einem Führungsrohr werden nacheinander die beweglichen Komponenten eingebaut. Oberhalb des zweiten Keramik-Stempels befindet sich ein Miniatur-Kraftsensor der Firma Burster. Das Gehäuse dieses Dehnungs-Messstreifens ist für den Einsatz im Vakuum mit einer Öffnung versehen. Ein Paket aus Tellerfedern wird durch Drehung einer Inbusschraube gespannt, die im Deckel der Druckzelle eingelassen ist. Damit der Kaltkopf

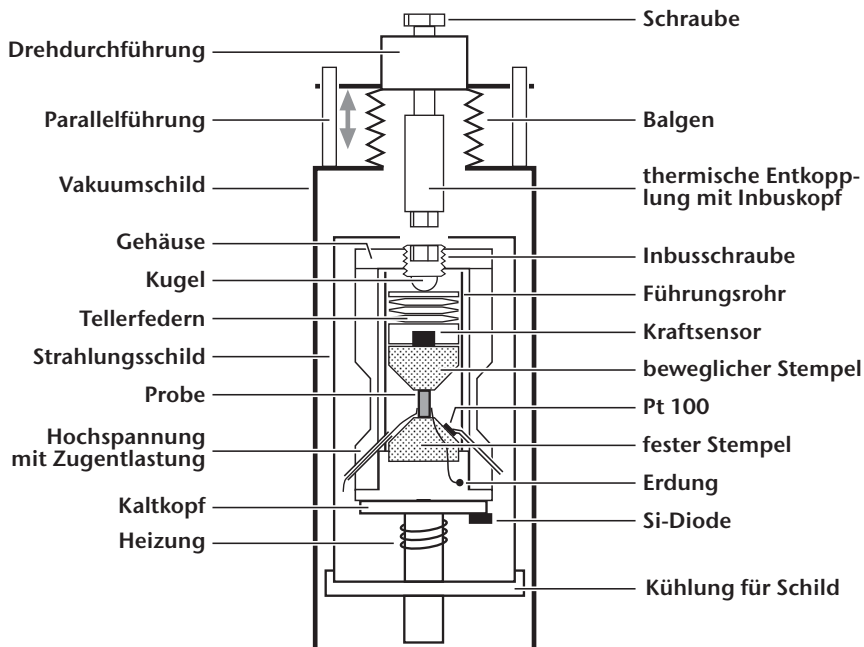


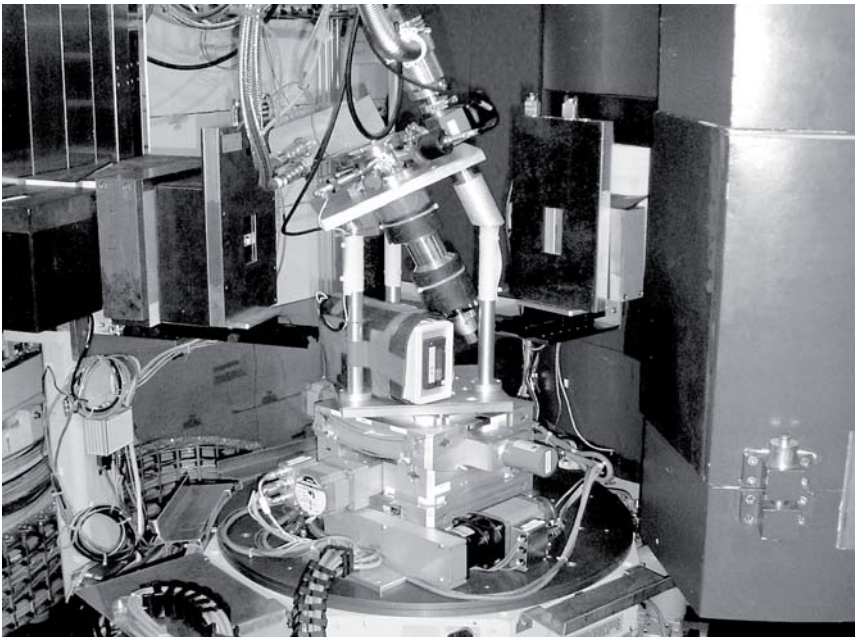
Abbildung 2.15: Skizze des der Druckzelle für den Closed-Cycle-Kryostaten.



keinen zu großen mechanischen Beanspruchungen unterliegt, erfolgt die Kraftübertragung über ein Feingewinde mit einer eingesetzten Stahlkugel, die punktförmig auf einer gehärteten Stahlplatte aufliegt. Es können Kräfte bis maximal 2000 N erzeugt werden.

Um Experimente bei sehr tiefen Temperaturen zu ermöglichen, muss der Wärmeeintrag über eine Verbindung zum äußeren Vakuumschild ausgeschlossen werden. Das Gewinde zur Kraftübertragung ist daher als Inbus-Schraube ausgelegt. Das Gegenstück kann mit Hilfe einer Parallelführung und eines Balgens zurückgezogen werden um die Druckzelle vollständig thermisch zu entkoppeln. Damit auch bei bestehender Verbindung der Zufluss von Wärme minimiert wird, ist das bewegliche Bauteil aus einem Kunststoff mit besonders geringer Wärmeleitung gefertigt (Vespel SP1 der Firma Dupont). Das Zurückziehen der Verbindung ist unterhalb von etwa 80 K notwendig.

Durch die Ansträgungen der Stempel und die Verjüngung des Gehäuses kann die Druckzelle bei einer Neigung von bis zu  $30^\circ$  betrieben werden. Abbildung 2.16 zeigt den Aufbau bei einem Experiment am Dreiachsen-Spektrometer PUMA. Unterhalb des Kryostaten ist die Anzeige des Kraftsensors zu sehen. Auf der linken Seite des Bildes befindet sich die Monochromator-Abschirmung, rechts das Gehäuse des Analysators.



**Abbildung 2.16:** Druckzelle auf dem Probenstisch des Dreiachsen-Spektrometers PUMA.

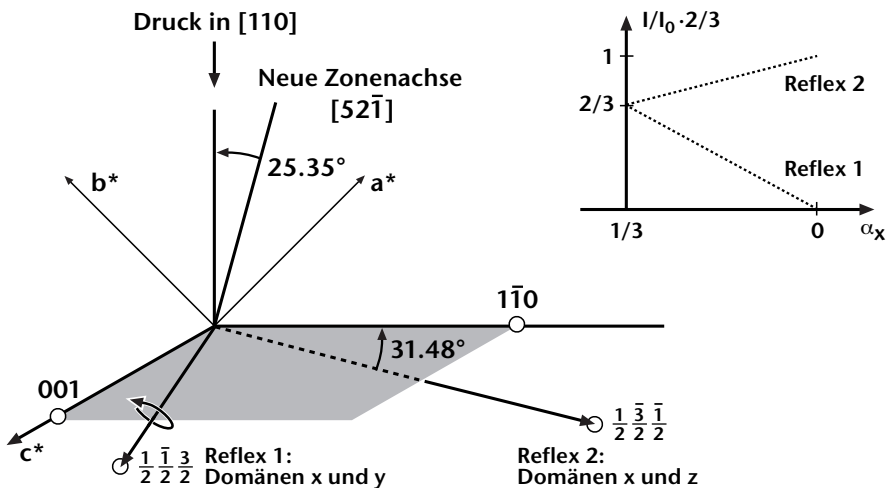
### Druckabhängigkeit der Domänenvolumina in Strontium-Titanat

Die Verteilung der tetragonalen Zwillingsdomänen kann bei der antiferrodistortiven Phasenumwandlung in Strontium-Titanat durch Druck beeinflusst werden. Da das Verhältnis der Gitterkonstanten  $c/a > 1$  ist, werden durch Druck in  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung Domänen mit tetragonaler Achse in  $z$ -Richtung bevorzugt. Bei einem Druck von 500 bar können nahezu monodomänige Proben erreicht werden [191].

Im Abschnitt 1.5.2 wurde gezeigt, dass beide Überstruktur-Reflexe in der Streuebene senkrecht zu dieser Druckrichtung von den Beiträgen der Domänen  $x$  und  $y$  abhängen. Eine Streuebene, die auch einen Überstruktur-Reflex mit einem Beitrag der Domäne  $z$  enthält, kann durch Drehung um  $\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\right]$  erreicht werden (siehe Abbildung 2.17). Wird angenommen, dass sich die Volumenanteile der benachteiligten Domänen  $\alpha_x$  und  $\alpha_y$  gleich stark ändern und die Probe ohne Druck eine Gleichverteilung der Domänen aufweist, kann die relative Intensitätsänderung der Überstruktur-Reflexe berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 I_1/I_0 \cdot 2/3 &= \alpha_x + \alpha_y = 2\alpha_x \\
 I_2/I_0 \cdot 2/3 &= \alpha_x + \alpha_z = 1 - \alpha_x
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

Der Einsatz von Abbildung 2.17 zeigt, dass bei einer vollständigen Umverteilung der Domänen der Reflex 1 verschwindet und der Reflex 2 um 50% an Intensität zunimmt.



**Abbildung 2.17:** Drehung der Probe relativ zur Druckrichtung zur Bestimmung der Domänenvolumina. Der Einsatz zeigt die erwartete Änderung der Intensitäten bei Druck in  $[110]$ -Richtung.

## 2.3 Probenpräparation

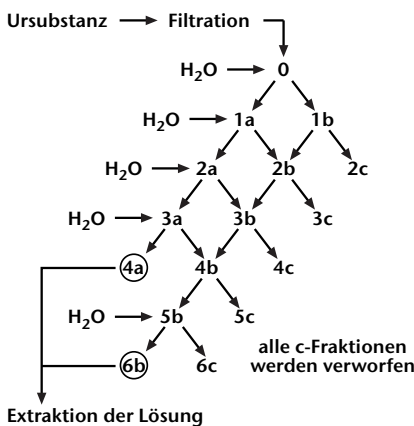
### 2.3.1 Kristallzucht von Kalium-Selenat aus wässriger Lösung

Um die Konzentration von Fremdatomen in den gezüchteten Kristallen zu minimieren, wurde eine Reinigung durch fraktionierte Kristallisation angewendet. Als Ausgangsmaterial diente technisches  $K_2SeO_4$  mit einer Reinheit von 99.5 % von Alfa Aesar und als Lösungsmittel bidestilliertes Wasser. Die Wahrscheinlichkeit für den Einbau eines substitutionellen Defektes wird durch den Segregationskoeffizienten beschrieben.

$$K_{seg} = \frac{c_{Kristall}}{c_{Lösung}} \quad (2.18)$$

Eine Verunreinigung reichert sich in der Lösung an, wenn  $K_{seg} < 1$  ist. Die Kristalle sind reiner als das Rohmaterial. Zur Verringerung von Fremdatomen mit  $K_{seg} > 1$  müssen hingegen die abgeschiedenen Kristalle verworfen werden. Dieser Verfahrensschritt wird als Extraktion der Lösung bezeichnet.

Hamano *et al.* zeigten für  $Rb_2ZnCl_4$ , dass eine mehrfache Ausführung von Rekrystallisation und Extraktion der Lösung notwendig ist, um die Defektkonzentrationen auf wenige ppm zu reduzieren [138]. Die Ausbeute an gereinigtem Material liegt bei der Anwendung dieses Verfahrens unterhalb von 20%. Um eine Erhöhung der Effektivität zu erreichen wurde daher eine fraktionierte Kristallisation ausgeführt. Statt die Mutterlauge zu verwerfen wurde sie erneut in den Kristallisationsprozess einbezogen. Das in [189] entwickelte Reinigungsverfahren ist schematisch in Abbildung 2.18 zusammengefasst.



**Abbildung 2.18:** Schema zur Reinigung durch fraktionierte Kristallisation.



**Abbildung 2.19:** Kristallzucht aus wässriger Lösung in temperierten Gefäßen.

Vor der Kristallisation wird die Lösung zur Beseitigung unlöslicher Rückstände durch einen Cellulose-Nitrat-Filter mit einer Porengröße von  $0.8 \mu\text{m}$  gesaugt. Nach dem ersten Kristallisationsschritt erfolgt die Abtrennung des Kristallisats  $1a$  von der Mutterlauge  $1b$  durch Filtration. Beide Fraktionen werden erneut rekristallisiert. Die Fraktion  $2b$  resultiert auf einer Vereinigung des Kristallisats aus  $1b$  mit der Mutterlauge aus  $1a$ .

Auf der linken Schrägspalte ( $a$ -Fraktionen) entspricht dieses Verfahren der wiederholten Kristallisation, bei dem nach 4 Schritten die erwünschte Reinheit erreicht ist. Die zweite Schrägspalte ( $b$ -Fraktionen) wird zusätzlich noch zweimal rekristallisiert und erst die Fraktion  $6b$  weiterverwendet. Alle  $c$ -Fraktionen werden verworfen. Nach der Extraktion der gereinigten Lösung wird das gesamte Schema nochmals durchlaufen. Insgesamt konnte eine Ausbeute von über 40% an gereinigtem Kalium-Selenat erhalten werden.

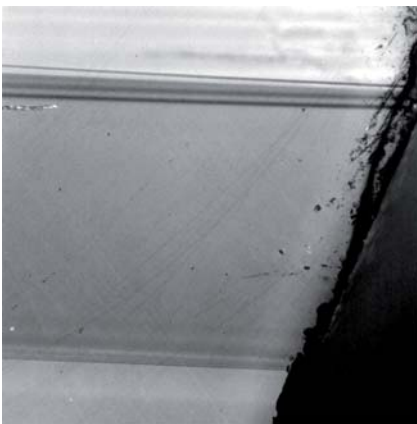
Die für die Kristallzüchtung verwendete Apparatur ist in Abbildung 2.19 zu sehen. Nach der Reinigung wurde die Lösung in einem doppelwandigen, temperierten Gefäß durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels gesättigt, ein Magnetrührer homogenisierte die Lösung. An einem dünnen Draht aus Gold wurde ein Keimkristall befestigt und an einem Dreibein aufgehängt. Eine Abdeckung aus Parafilm ermöglichte die Steuerung der Abdampftrate und damit eine Kontrolle des Kristallwachstums. Die Wachstumszeit betrug mehrere Monate bei einer Temperatur von  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es konnten klare, hexagonal-bipyramidale Kristalle mit einer Kantenlänge von mehreren Zentimetern erhalten werden, die eine nach Gleichung 1.69 zu erwartende Zwillingsbildung aufwiesen.

### 2.3.2 Polarisationsoptische Untersuchung und Kontaktierung

Aus der Morphologie der gezüchteten Kristalle konnte bereits auf die pseudohexagonale Achse, folglich die  $c$ -Richtung, geschlossen werden. Diese wurde mit Hilfe des  $\gamma$ -Diffraktometers parallel zur Grundplatte eines Goniometers orientiert und anschließend eine etwa 5 mm dicke Scheibe herausgeschnitten. Durch die gute Löslichkeit konnte dafür eine Fadensäge verwendet werden, bei der ein dünner Faden mit bidestilliertem Wasser benetzt wird und den Kristall an der Schnittfläche lokal auflöst. Die Scheibe wurde mit feinem Schleifpapier geglättet und anschließend grob poliert. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops (Axiolab der Firma Zeiss) konnten einzelne Zwillingsdomänen selektiert und anschließend herauspräpariert werden. Abbildung 2.20 zeigt ein Foto bei gekreuzten Polarisatoren, auf dem drei Domänen zu erkennen sind.

Durch die nahezu hexagonale Metrik sind die Streuwinkel der Reflexe (200) und (130) fast identisch, so dass eine korrekte Orientierung der monodomänigen Stücke erschwert wird. Auch die Unterscheidung der Intensitäten von (080) und (440), die von Kálmán *et al.* [94] vorgeschlagen wurde, ist am  $\gamma$ -Diffraktometer nicht möglich, da Absolutintensitäten durch die unterschiedlichen Streuvolumina beim Drehen der Probe nicht hinreichend genau bestimmt werden können. Mit Hilfe der hohen transversalen Auflösung kann jedoch der minimale Unterschied der Winkel *zwischen* den Reflexen zur eindeutigen Bestimmung der Orientierung genutzt werden. Dieser ist bei (200) und (130) mit  $59.8^\circ$  geringfügig kleiner, als zwischen (130) und ( $\bar{1}30$ ) mit  $60.4^\circ$ . Nach der Orientierung wurden Platten senkrecht zur polaren  $a$ -Achse geschnitten, die Kanten begradigt und die Elektrodenflächen poliert. Die resultierenden Proben hatten eine Dicke von 2.5 mm und eine Fläche von etwa  $30 \text{ mm}^2$ . Als Elektroden wurde Leitsilber auf die polierten Flächen aufgetragen. Um zusätzliche Spannungen durch einen weiteren Kleber zu vermeiden, wurde auch für die Anbringung des Kristalls am Probenstab Leitsilber verwendet. Die fertig kontaktierte Probe ist in Abbildung 2.21 zu sehen.

Für die Messungen am Raman-Spektrometer ist zur Reduzierung elastischer Streustrahlung eine geringe Rauigkeit der Oberflächen erforderlich. Für die Präparation wurde eine Poliermaschine (LaboPol der Firma Struers) mit textilen Poliertüchern und Diamant-Polierpaste (Diaplast der Firma Winter-Saint-Gobin, Korngrößen von 7, 3, 1 und  $0.25 \mu\text{m}$ ) verwendet. Die Probe wurde dabei mit einem Halter aus Acrylglas fixiert.



**Abbildung 2.20:** Polarisationsmikroskopie zeigt Domänenwände parallel zur  $c$ -Achse.



**Abbildung 2.21:** Probenhalterung mit kontaktierter Probe und Zugentlastung.



# 3 Auswertung und Ergebnis:

## Kalium-Selenat

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an Kalium-Selenat vorgestellt und Übereinstimmungen und Unterschiede zur Literatur erörtert. Zuerst wird die Temperaturabhängigkeit der Satelliten erster und dritter Ordnung beschrieben, die mit elastischer Neutronenstreuung bestimmt wurde. Das kritische Verhalten bei  $T_I$  wird mit der Entwicklung der Intensitäten in der gesamten inkommensurablen Phase verglichen. Daran schließt sich eine genauere Betrachtung der Lock-in Umwandlung an. Eine Zusammenfassung von Messungen mit hochauflösender  $\gamma$ -Diffraktometrie zeigt den Einfluss eines elektrischen Feldes auf. Es wird ein E/T-Phasendiagramm vorgestellt, das eine feldinduzierte intermediäre Phase aufweist. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung dieser Phase wird auf der Basis von mobilen Defekten erläutert.

Anschließend werden die Untersuchungen der Gitterdynamik von Kalium-Selenat präsentiert. Der Abschnitt behandelt sowohl die Untersuchung der Phason-Dispersion in der inkommensurablen Phase mit inelastischer Neutronenstreuung, als auch Messungen in der kommensurablen Phase mit Raman-Spektroskopie.

Zunächst werden die Ergebnisse der stroboskopischen Neutronenstreuung und anschließend die Daten der zeitaufgelösten Messungen am  $\gamma$ -Diffraktometer präsentiert. Der hohe Fluss am Dreiachsen-Spektrometer ermöglicht Echtzeituntersuchungen der schwachen Satelliten dritter Ordnung und eine hohe Zeitauflösung. Mit Hilfe der  $\gamma$ -Diffraktometrie können aus den Linienbreiten der Satelliten zusätzliche Informationen über die zeitliche Änderung der Modulationskohärenz gewonnen werden. In einer abschließenden Diskussion werden die Ursachen für das beobachtete Schaltverhalten erörtert und mit der Kinetik im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$  verglichen

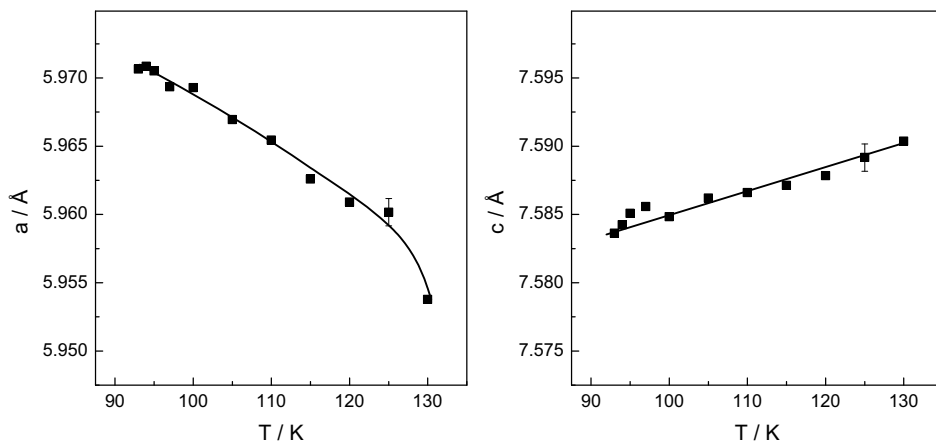
## 3.1 Temperaturabhängigkeit der Satellitenintensitäten

### 3.1.1 Kritisches Verhalten

Der Temperaturverlauf der Satellitenintensitäten in der inkommensurablen Phase von Kalium-Selenat wurde bisher nur wenig untersucht. Eine Publikation von Majkrzak *et al.* widmet sich dem kritischen Verhalten der Satelliten erster und zweiter Ordnung bis etwa 10 K unterhalb von  $T_I$  [192]. Informationen über Satelliten dritter Ordnung liegen nur bei wenigen Temperaturen vor [3].

Bedingt durch den geringen Strukturfaktor der Satelliten wurden die Messungen dieser Arbeit mit elastischer Neutronenstreuung am Dreiachsen-Spektrometer PUMA ausgeführt. Die Satelliten dritter Ordnung befinden sich unmittelbar neben starken Hauptstruktur-Reflexen. Um die Reflexe voneinander trennen zu können, wurde eine feine Kollimation verwendet ( $\alpha_1 = 20$  min,  $\alpha_2 = 14$  min,  $\alpha_3 = \alpha_4 = 10$  min).

Beide Phasenumwandlungen bei  $T_I$  und  $T_C$  weisen deutliche Anomalien der thermischen Ausdehnung auf [188]. In der INC-Phase ist diese in  $a$ -Richtung zudem negativ, die Gitterkonstante nimmt mit sinkender Temperatur zu. Zur präzisen Bestimmung des Modulationswellenvektors und der Satellitenintensitäten ist es deshalb unumgänglich, zuerst die Gitterkonstanten temperaturabhängig zu bestimmen, damit später bei jeder untersuchten Temperatur die entsprechenden Werte verwendet werden können. Abbildung 3.1 zeigt beide Gitterkonstanten der Streuebene, die Ergebnisse stimmen gut mit Röntgenmessungen von Kudo und Ikeda überein [193].



**Abbildung 3.1:** Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten in der INC-Phase.



Die im Abschnitt 2.3 beschriebene aufwendige Kristallzucht und Präparation führen zu zwillingsfreien Proben mit sehr kleinen Mosaizitäten von unter  $0.03^\circ$ . Die Linienform der Satelliten lässt sich durch Gauß-Kurven beschreiben.

$$I(\xi) = I_0 + I_{max} e^{-4\ln(2)[(\xi-\xi_0)/d_{1/2}]^2} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $I_0$  der Mittelwert der Untergrundintensität,  $I_{max}$  stellt die Höhe der Kurve über dem Untergrund dar und  $d_{1/2}$  ist die volle Halbwertsbreite. Die integrale Intensität ist proportional zu dem Produkt von Halbwertsbreite und Maximalintensität. Die Modulation wird in der ersten Brillouin-Zone beschrieben. Es werden reduzierte Wellenvektoren  $Q = \xi c^*$  verwendet. Ein Beispiel für die Linienform des Satelliten erster Ordnung in der INC-Phase ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Im rechten Teil ist eine starke Vergrößerung des Fußes abgebildet. Bei  $\xi = 2/3 - 2\delta/c^*$  ist der Satellit zweiter Ordnung als schwache Schulter des Reflexes zu sehen. Die Intensität beträgt unter 1 % vom Satellit erster Ordnung und nimmt bereits wenige K oberhalb der Lock-in Umwandlung stark ab.

Die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Satelliten erster und dritter Ordnung sind in Abbildung 3.3 auf Seite 79 dargestellt. Es wurden die starken Reflexe  $(2\ 0\ 4/3 - \delta)$  und  $(2\ 0\ 3\delta)$  untersucht. Die Phasenumwandlung, bei der die inkommensurable Phase gebildet wird, findet bei  $T_I = 126.7$  K statt. Der Misfitparameter beträgt bei dieser Temperatur  $\delta = 0.025 c^*$ . Beim Abkühlen sinkt er bis auf  $\delta = 0.005 c^*$  kurz oberhalb der Lock-in Umwandlung ab. Der Temperaturverlauf stimmt mit der Literatur überein [3, 194].

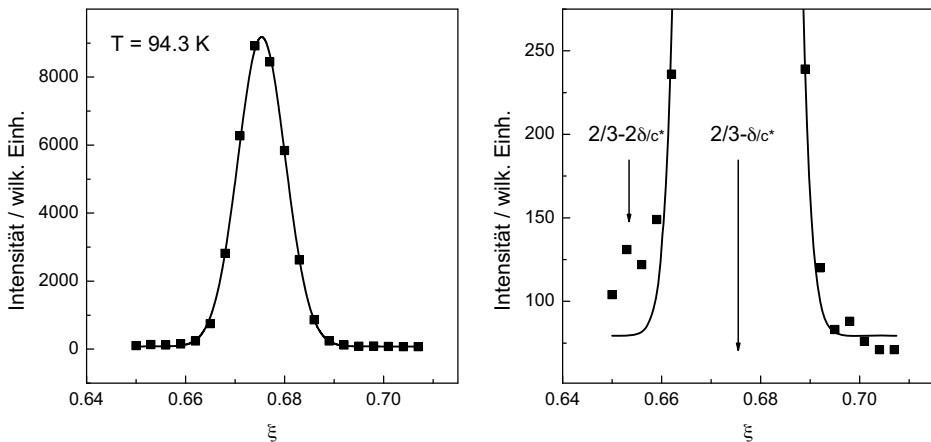


Abbildung 3.2: Satellit erster Ordnung (links), schwacher Satellit zweiter Ordnung (rechts).

Abbildung 3.3 zeigt zudem die relative Änderung der integrierten Intensitäten der Satelliten erster und dritter Ordnung. Für die Normierung wurden jeweils die Messwerte der tiefsten gemessenen Temperatur verwendet. Die Absolutintensität des Satelliten erster Ordnung ist um den Faktor 40 größer als die des Satelliten dritter Ordnung. Dieser ist somit deutlich stärker ausgeprägt als der Satellit zweiter Ordnung und stellt die stärkste Manifestation von höheren Harmonischen der Modulation dar. Dies entspricht den Ergebnissen etlicher Publikationen zu isostrukturellen Verbindungen [80, 81].

Der kontinuierliche Anstieg der Intensität der Satelliten erster Ordnung zeigt, dass es sich bei der Phasenumwandlung bei  $T_I = 126.7$  K um eine Umwandlung zweiter Ordnung handelt. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich einem Exponentialgesetz anpassen.

$$I(T) = C (T_I - T)^{2\beta} \quad (3.2)$$

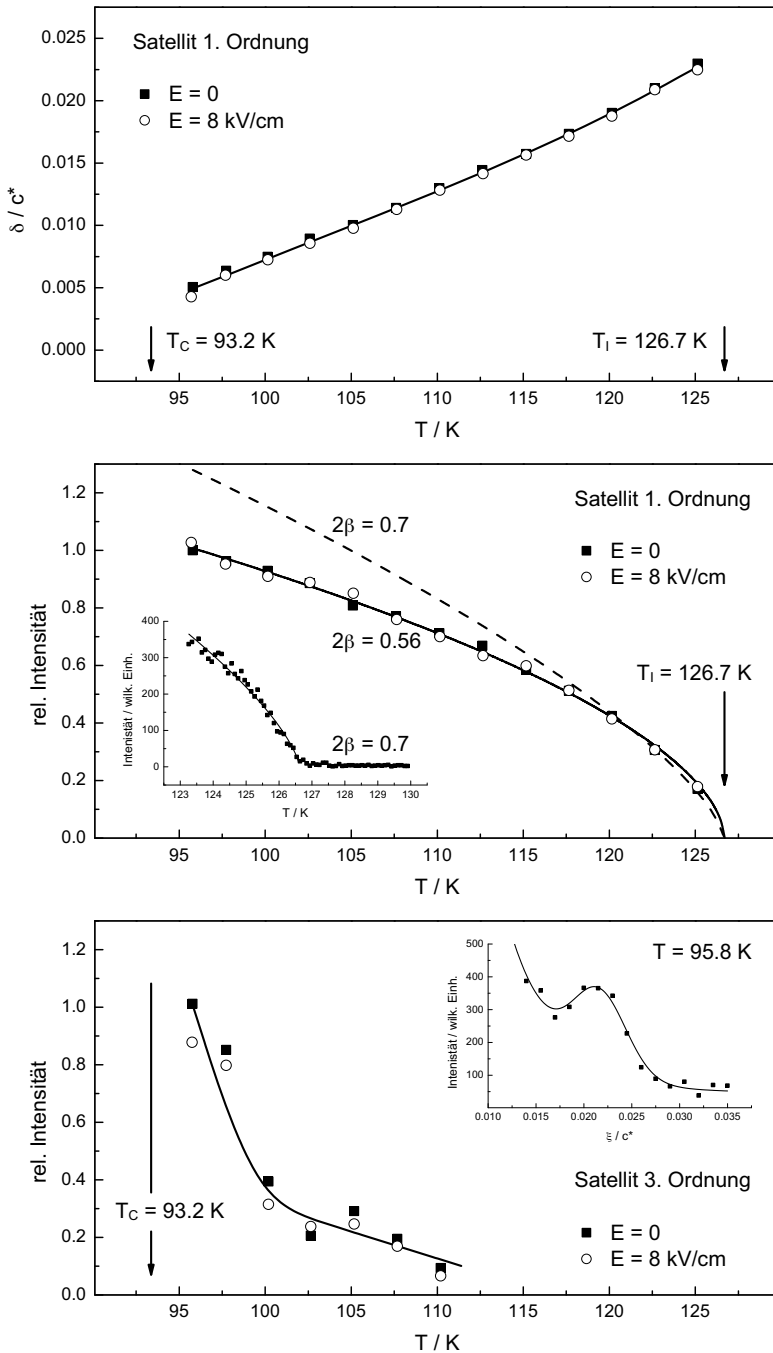
Der kritische Exponent beträgt direkt unterhalb der Phasenumwandlung  $2\beta = 0.7 \pm 0.05$  und entspricht damit den Messungen von Majkrzak *et al.* [192]. Dies kann dem Einsatz von Abbildung 3.3 entnommen werden, der statt integraler Intensitäten die Zählrate an der Satellitenposition bei  $T_I$  enthält. Oberhalb von  $T_I$  ist der zusätzliche Streubeitrag durch die tiefliegende Softmode nur gering ausgeprägt, da der Analysator des Dreiachsen-Spektrometers inelastische Streuung effektiv eliminiert.

Wird die gesamte INC-Phase bei der Auswertung berücksichtigt, folgt mit einem effektiven Exponenten von  $2\beta^* = 0.56 \pm 0.01$  ein deutlich kleinerer Wert als bei  $T_I$ , was einer geringeren Intensitätszunahme bei sinkender Temperatur entspricht. Eine Extrapolation des Verhaltens bei  $T_I$  ist als gestrichelte Linie in Abbildung 3.3 eingezeichnet.

Der Temperaturverlauf des Satelliten dritter Ordnung lässt sich nicht durch Gleichung 3.2 beschreiben. Er ist bei hohen Temperaturen nur schwach ausgeprägt. Beim Abkühlen nimmt er in einem Temperaturintervall von etwa 10 K oberhalb der Lock-in Umwandlung stark zu. Ein Beispiel für die Linienform ist in Abbildung 3.3 als Einsatz zu sehen. Der Satellit ist nicht vollständig von dem benachbarten Bragg-Reflex getrennt. Zur Bestimmung der integralen Intensität wurde der Untergrund durch einen exponentiellen Abfall beschrieben.

Untersuchungen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes beschränkten sich bisher auf ein begrenztes Temperaturintervall in der Nähe der Lock-in Umwandlung. Die bisher vorgestellten Messungen wurden daher mit einem Feld von 8 KV/cm wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.3 als offene Symbole eingetragen. In der gesamten INC-Phase kann für die Satelliten erster und dritter Ordnung keine Abhängigkeit von einem elektrischen Feld festgestellt werden.

### 3.1 Temperaturabhängigkeit der Satellitenintensitäten



**Abbildung 3.3:** Temperatur- und Feldabhängigkeit der Satelliten: (oben) Misfitparameter, (mitte) Intensität 1. Ordnung, (unten) Intensität 3. Ordnung.

### 3.1.2 Diskussion

Die im Abschnitt 1.3.2 vorgestellte Landau-Theorie verwendet die Näherung, dass die Fluktuationen des Ordnungsparameters stets kleiner sind als dessen Mittelwert. Dies führt zu einem Exponenten von  $2\beta = 1$  für Gleichung 3.2, wobei die Streuintensität proportional zum Betragquadrat des mittleren Ordnungsparameter  $\langle \eta \rangle^2$  ist. In der Nähe der Phasenumwandlungen bestimmen jedoch die Fluktuationen das Verhalten des Systems. Diese werden in der Wilson-Renormalisierungs-Gruppentheorie berücksichtigt, so dass Voraussagen für das kritische Verhalten möglich sind, die unabhängig vom untersuchten System, jeweils für eine Universalitätsklasse gültig sind. Der Ordnungsparameter von Kalium-Selenat entspricht dabei einem dreidimensionalen, zweikomponentigen Heisenberg-System [195], für das ein theoretischer kritischer Exponent von  $2\beta = 0.691 \pm 0.005$  berechnet wurde [196]. Dieser kritische Exponent ist nur in der Nähe der Phasenumwandlung streng gültig, das Verhalten in großen Temperaturbereichen kann durch einen effektiven Exponenten beschrieben werden. In  $Rb_2ZnCl_4$  und anderen isostrukturellen Verbindungen konnte mit Kernresonanz-Spektroskopie [197, 198] jedoch nachgewiesen werden, dass der kritische Exponent in der gesamten INC-Phase gültig bleibt. Dieses erwartete Verhalten ist in Abbildung 3.3 als gestrichelte Kurve eingetragen. Die Abweichung der beobachteten Intensitäten vom kritischen Verhalten ist bedeutend größer als die Unsicherheit der Messung. Ein deutlich kleinerer effektiver Exponent für  $K_2SeO_4$  wurde auch von Lee *et al.* mit  $2\beta^* = 0.62 \pm 0.06$  ermittelt [199] und entspricht, im Rahmen des Fehlers, dem aus Abbildung 3.3 bestimmten Wert.

Die größten Abweichungen zum kritischen Verhalten treten in dem Temperaturbereich auf, in dem die Modulation zunehmend anharmonisch wird und der Satellit dritter Ordnung an Intensität zunimmt. Da höhere Harmonische der Modulation auch in  $Rb_2ZnCl_4$  beobachtet werden, kann diese Art der Anharmonizität nicht als generelle Ursache für die Temperaturabhängigkeit des effektiven Exponenten angesehen werden. In Kalium-Selenat könnten die, in anderen  $A_2BX_4$ -Verbindungen stark gedämpften, Anregungen in der inkommensurablen Phase zu einer Reduktion der Satellitenintensität führen. Insbesondere die Dämpfung des Phasons ist bei tiefen Temperaturen deutlich weniger ausgeprägt als bei  $T_I$  (siehe Abschnitt 3.3.1).

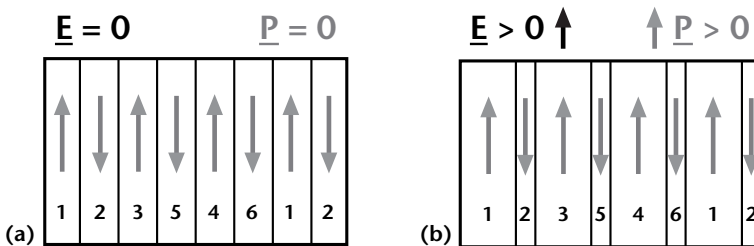
Zur Beschreibung dieses Verhaltens wurden in Analogie zum Debye-Waller-Faktor von Overhauser [75] ein Phason-Faktor für modulierte Strukturen eingeführt. Das Konzept wurde von Axe erweitert [200], stellt jedoch Gegenstand der Diskussion dar. Aramburu *et al.* vertreten ein alternatives Modell, das von einer sinusförmigen Modulation mit Diskommensurationen ausgeht und die Intensität der Satelliten dritter Ordnung deshalb

deutlich zu niedrig berechnet [76–78]. Außerdem sollte danach der kritische Exponent der Satelliten erster Ordnung beim Abkühlen zunehmen, was diametral entgegen den oben präsentierten Ergebnissen ist.

In der Literatur wurden die Satelliten zweiter Ordnung irrtümlicherweise mit dem Soliton-Regime in Verbindung gebracht [201]. Satelliten gerader Ordnung können jedoch in  $A_2BX_4$ -Verbindungen nur als vergleichsweise schwache Diffraktions-Harmonische auftreten (siehe Abschnitt 1.3.5). Die trotzdem nennenswert vorhandene Intensität der Satelliten zweiter Ordnung resultiert nach Majkrzak *et al.* aus einer uniaxialen Störung des Ordnungsparameters [192]. Die Intensität ist dabei proportional zu  $\langle \eta^2 \rangle$ , es kann ein kritischer Exponent von  $2\tilde{\beta} = 1.69 \pm 0.09$  ermittelt werden, der in NMR-Untersuchungen bestätigt wurde [197]. Übereinstimmend konnten in der vorliegenden Arbeit Hinweise auf eine rasche Intensitätsabnahme oberhalb von  $T_L$  beobachtet werden.

Im Abschnitt 1.3.5 wurde gezeigt, dass sich ein wohldefiniertes Diskommensurationsgitter in der Intensität der Satelliten dritter Ordnung niederschlägt. Deren hohe Intensität und insbesondere der Zuwachs, der etwa 10 K oberhalb der Lock-in Phasenumwandlung zu beobachten ist, weisen auf ein ausgeprägtes Squaring der Modulation hin und zeigt daher, dass in diesem Temperaturintervall eine Domänenstruktur mit relativ scharfen Diskommensurationen vorliegt.

Die Unabhängigkeit der Satelliten von einem elektrischen Feld belegt, dass im Soliton-Regime nur eine Verschiebung der Diskommensurationen stattfindet, da parallel zum Feld polarisierte Domänen energetisch begünstigt sind. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, resultiert dies in einer makroskopischen Polarisation, hat aber keinen Einfluss auf den Wellenvektor. Die Satellitenintensitäten bleiben unbeeinflusst, solange die Struktur innerhalb der kommensurablen Domänen unverändert bleibt. Auch die rechteckige Verzerrung der Modulation und damit die Intensität der Satelliten dritter Ordnung bleibt erhalten.



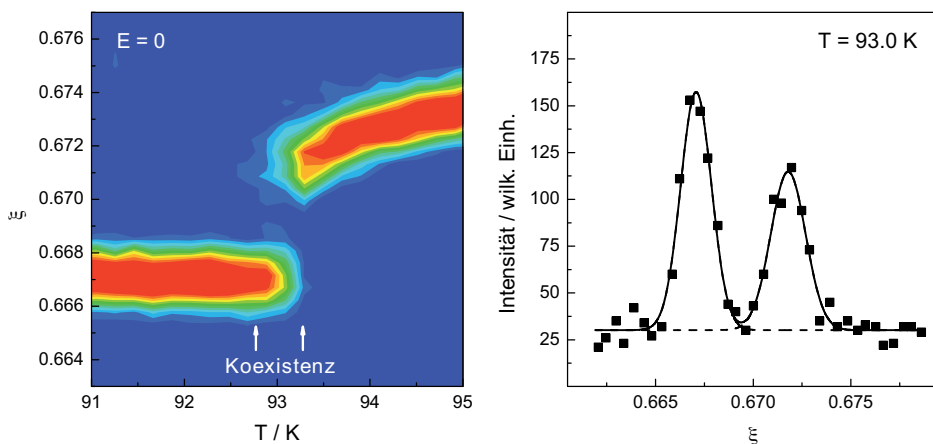
**Abbildung 3.4:** Änderung der Domänenvolumina unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes: (a) ohne Feld beide Polarisationen gleichberechtigt, (b) Bevorzugung parallel zum Feld polarisierter Domänen führt zu makroskopischer Polarisation.

## 3.2 Statische Untersuchung der Lock-in Umwandlung

### 3.2.1 Charakterisierung der Phasenumwandlung ohne Feld

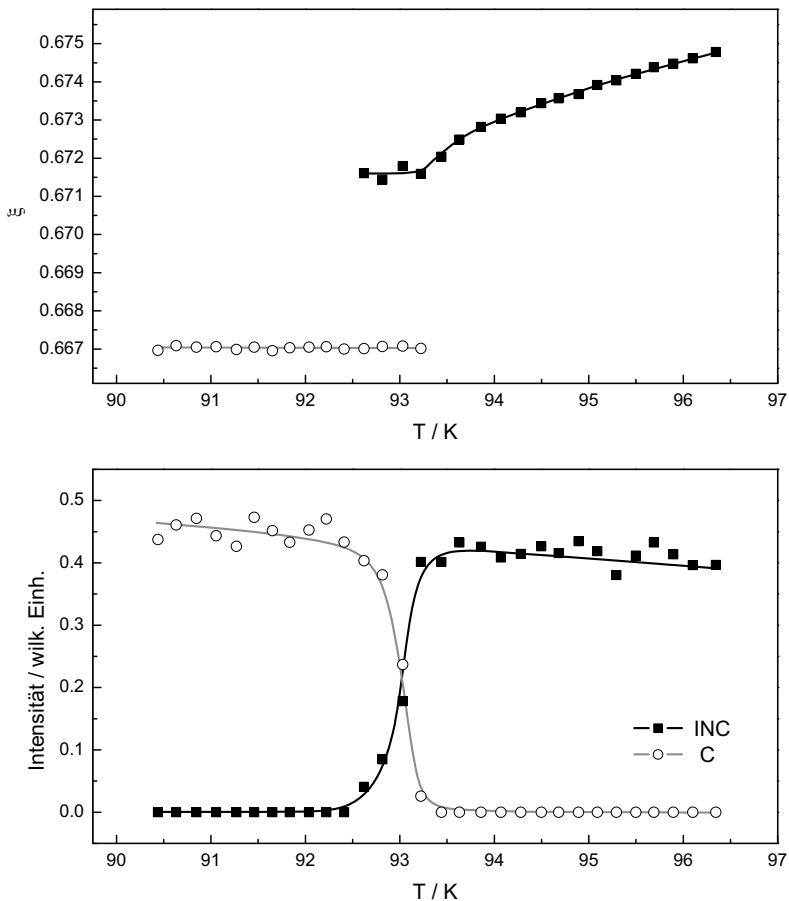
Bevor das Zeitverhalten der Probe untersucht werden kann, muss die Lock-in Umwandlung zuerst unter statischen Bedingungen charakterisiert werden. Dazu wurden in der Diplomarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit Messungen mit hochauflösender  $\gamma$ -Diffraktometrie ausgeführt [189]. Die wichtigsten Ergebnisse, die für die Auswertung und Interpretation der stroboskopischen Experimente notwendig sind, werden folgend zusammengefasst. Die Messungen wurden an dem Satelliten erster Ordnung mit  $q_{INC} = (20\ 2/3 + \delta)$  als  $\omega$ -Scans ausgeführt. Die anisotrope thermische Ausdehnung wurde durch ein im Abschnitt 2.1.3 vorgestelltes Verfahren berücksichtigt.

In Abbildung 3.5 ist die Streuintensität als Funktion der Temperatur als Höhenliniendiagramm dargestellt. Beim Abkühlen verringert sich der Wellenvektor des inkommensurablen Satelliten kontinuierlich. Bei 93.2 K beginnt die Phasenumwandlung, es erscheint zusätzlich bei exakt  $\xi = 2/3$  der kommensurable Satellit. Über ein Temperaturintervall von 0.8 K können beide Satelliten beobachtet werden. Unterhalb von 82.8 K ist die Probe vollständig in die C-Phase übergegangen. Ein typisches Diffraktogramm aus dem Koexistenzbereich der modulierten Phasen ist rechts in Abbildung 3.5 zu sehen. Durch die hohe Auflösung des  $\gamma$ -Diffraktometers sind die Satelliten deutlich voneinander getrennt. Die quantitative Auswertung der Messungen ist in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.5:** Charakterisierung der Lock-in Umwandlung mit  $\gamma$ -Diffraktion: (links) Höhenliniendiagramm der Intensitätsverteilung beim Abkühlen, (rechts) Satelliten im Koexistenzbereich.

Während der Phasenumwandlung bleibt der Misfitparameter konstant bei einem Wert von  $\delta = q_{INC} - q_C = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^*$ . Mit Gleichung 1.49 lässt sich daraus ein Diskommensurationsabstand von 28 nm berechnen. Dies entspricht 36 Gitterkonstanten und ist mehr als doppelt so groß wie im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$ . Die sprunghafte Änderung des Wellenvektors zeigt, dass es sich um eine Phasenumwandlung erster Ordnung handelt. Im Koexistenzbereich nimmt die integrale Intensität des C-Satelliten stetig zu, während der INC-Satellit entsprechend schwächer wird. Die Summe der integralen Intensitäten steigt in dem beobachteten Temperaturintervall linear an. Die Ergebnisse stimmen gut mit Röntgenuntersuchungen geringerer Auflösung überein [194, 202].

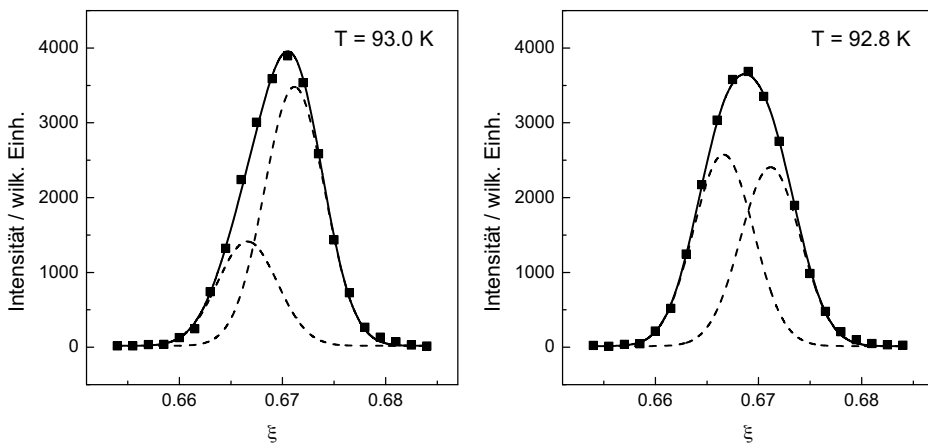


**Abbildung 3.6:** Temperaturabhängigkeit der Satelliten erster Ordnung beim Abkühlen: (oben) Wellenvektoren, (unten) integrale Intensitäten.

### Elastische Neutronenstreuung

Selbst bei der Verwendung der feinsten Kollimation führt die Auflösung des Dreiachsen-Spektrometers zu einer Überlappung der beiden Reflexe im Koexistenzbereich. Unterhalb von  $T_L$  ist die volle Halbwertsbreite des C-Satelliten deutlich größer als der Misfitparameter. Die unabhängige Bestimmung aller Parameter von zwei Gauß-Kurven ist jedoch nicht möglich, wenn der Abstand der Maxima geringer als die Halbwertsbreiten ist. Eine Auswertung der Daten konnte daher nur unter der Verwendung von Randbedingungen erfolgen. Neben dem Untergrund wurden die Halbwertsbreite und die Position des C-Satelliten konstant gehalten. Dies entspricht den Ergebnissen der  $\gamma$ -Diffraktionsmessungen.

Zusätzlich musste aber auch die Halbwertsbreite des INC-Satelliten festgehalten werden. Der Parameter schwankte bei der Anpassung der Daten stark und wies einen großen Fehler auf, was eine signifikante Bestimmung unmöglich machte. Diese Einschränkung widerspricht der bisherigen Kenntnis über die Phasenumwandlung. Besonders unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ist eine deutliche Verbreiterung des INC-Satelliten zu beobachten (siehe hierzu Abschnitt 3.2.2). Die gesamte Streuintensität beider Satelliten wird mit diesem Verfahren trotzdem gut beschrieben, wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist. Die zweite Gauß-Kurve entspricht daher der Restintensität, die nicht dem kommensurablen Satelliten zugeordnet werden kann. Es wird angenommen, dass die integralen Intensitäten den jeweiligen Volumenanteilen der modulierten Phasen entsprechen. In Abbildung 3.8 sind diese für die Messreihen beim Abkühlen und Aufheizen aufgetragen.



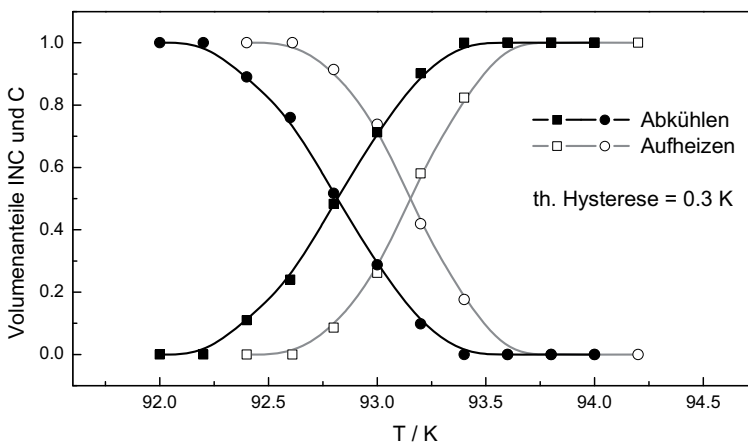
**Abbildung 3.7:** Beispiele der Linienformanalyse der Diffraktogramme aus elastischer Neutronenstreuung mit festgehaltenen Halbwertsbreiten für den Satellit erster Ordnung beim Abkühlen.



Der Temperaturverlauf und die Größe des Koexistenzbereichs stimmen trotz der groben Näherung hervorragend mit den Werten aus der  $\gamma$ -Diffraktion überein.

$$V_{INC} = \frac{I_{int}(INC)}{I_{int}(INC) + I_{int}(C)} \quad \text{und} \quad V_C = 1 - V_{INC} \quad (3.3)$$

Die Lock-in Umwandlung erfolgt über einen Keimbildungsmechanismus, der im Abschnitt 1.3.3 vorgestellt wurde. Zur Bildung eines wachstumsfähigen topologischen Defekts muss der Keim eine kritische Größe erreichen, bei der die mechanischen Spannungen an der Oberfläche durch den Energiegewinn des Keimvolumens überkompensiert werden. Die Keimbildung erfordert eine gewisse Unterkühlung, beziehungsweise Überhitzung bei der Phasenumwandlung, die zu einer thermischen Hysterese führt. Substitutionelle Defekte behindern den Stripple-Mechanismus und haben eine Vergrößerung der Hysterese zur Folge. Dieser Effekt wurde von Hamano *et al.* [203] am Mischkristallsystem von  $Rb_2ZnCl_4$  und  $K_2ZnCl_4$ , sowie von Pelik *et al.* [105] an dotiertem Kalium-Selenat nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass durch wiederholte Rekristallisation die Hysterese auf wenige zehntel K verringert werden kann [138]. Die thermische Hysterese stellt also ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung der Kristallqualität im Bezug auf die Defektkonzentration dar. Der aus Abbildung 3.8 bestimmte Wert von 0.3 K resultiert aus der umfangreichen Aufbereitung des Materials für die Kristallzuchtung. Die Konzentration an Fremdionen konnte gegenüber Kristallen ohne vorherige Reinigung, die eine Hysterese von mehreren K aufweisen, deutlich reduziert werden.



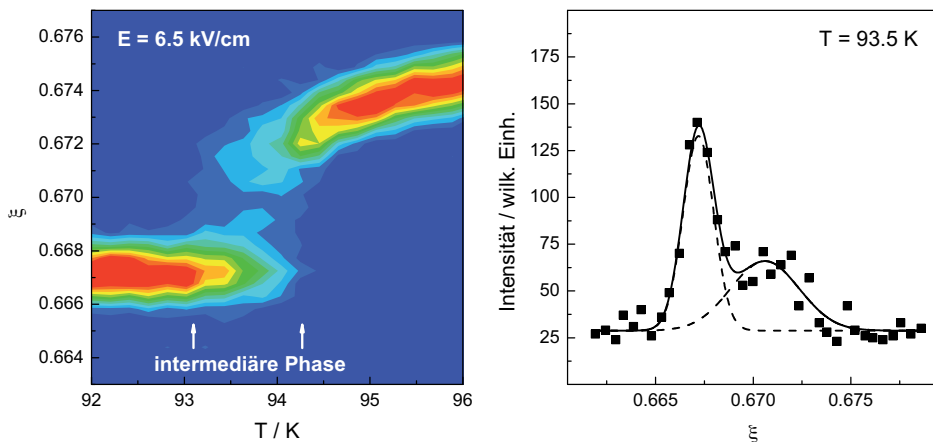
**Abbildung 3.8:** Temperaturabhängigkeit der Volumenanteile beim Abkühlen und Aufheizen, die thermische Hysterese beträgt 0.3 K.

### 3.2.2 Einfluss eines elektrischen Feldes

Während die Hauptstruktur-Reflexe nicht von einem elektrischen Feld beeinflusst werden, ist bei den Satelliten in einem beschränkten Temperaturintervall oberhalb der Lock-in-Umwandlung ein abweichendes Verhalten gegenüber der Messung ohne Feld zu beobachten. Analog zu Abschnitt 3.2.1 werden zunächst die Ergebnisse der  $\gamma$ -Diffraktionsmessungen aus [189] zusammengefasst und anschließend die Daten der elastischen Neutronenstreuung präsentiert. Eine detaillierte Analyse der statischen  $\gamma$ -Diffraktion ist in [5] zu finden.

Abbildung 3.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes von 6.5 kV/cm. Während die Satelliten ohne Feld immer deutlich voneinander getrennt sind (vergleiche Abbildung 3.5), ist jetzt zwischen ihnen eine breite, diffuse Intensitätsverteilung zu beobachten. In Übereinstimmung mit der Theorie aus Abschnitt 1.3.2 beginnt die Phasenumwandlung bereits bei höheren Temperaturen. Der Koexistenzbereich ist jedoch deutlich vergrößert, da sich die Temperatur, bei der nur noch die kommensurable Phase vorliegt, nur unwesentlich ändert.

Zu Beginn der Phasenumwandlung ist der INC-Satellit bereits deutlich verbreitert, während der C-Satellit dieselbe Halbwertsbreite aufweist wie ohne Feld. Im Koexistenzbereich nimmt die Verbreiterung des INC-Satelliten stetig zu, bis er schließlich nur noch als breites, undeutliches Intensitätsmaximum vorliegt. Der C-Satellit ist immer wohldefiniert, eine Verschmierung der Intensität über den Bereich beider Satelliten, die im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$  [4] vorliegt, ist nicht zu beobachten.

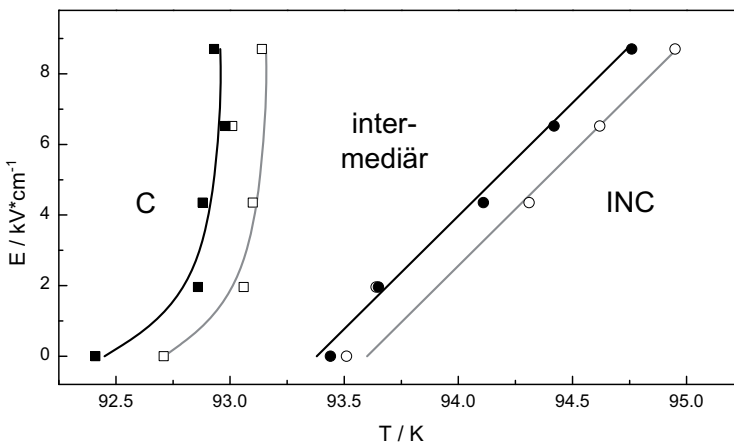


**Abbildung 3.9:** Einfluss eines elektrischen Feldes: (links) Intensitätsverteilung beim Abkühlen mit einem Feld von  $E = 6.5 \text{ kV/cm}$ , (rechts) Verbreiterung des INC-Satelliten im Koexistenzbereich.

Aus den Diffraktionsmessungen kann ein E/T-Phasendiagramm konstruiert werden. Dieses enthält für jedes elektrische Feld die Temperaturen, bei denen die Phasenumwandlung beginnt beziehungsweise endet. Abbildung 3.10 zeigt, dass die Stabilitätsgrenze der INC-Phase linear von dem elektrischen Feld abhängt und eine Steigung von  $0.164 \text{ K/kVcm}^{-1}$  aufweist. Diese Feldabhängigkeit ist vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Werten von  $0.2 \text{ K/kVcm}^{-1}$  [98] und  $0.19 \text{ K/kVcm}^{-1}$  [115]. Der Koexistenzbereich wird mit zunehmender Feldstärke größer, die Phasengrenze der C-Phase verläuft sehr steil. Die thermische Hysterese wird durch das elektrische Feld nicht beeinflusst.

Bei hohen Feldern zeigt die *in-situ* bestimmte dielektrische Permittivität zwei Maxima, jeweils zu Beginn der Phasenumwandlung und beim endgültigen Übergang in die kommensurable Phase [5]. Dies deutet auf zwei separate Phasenumwandlungen hin. Das elektrische Feld führt zur Bildung einer intermediären Phase. Ein vergleichbares Verhalten wurde durch die Kombination von  $\gamma$ -Diffraktometrie und dielektrischen Untersuchungen auch in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  [4] und  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  [116] gefunden.

Für Kalium-Selenat wurde die Bildung einer feldinduzierten intermediären Phase in der Literatur bisher nicht beschrieben, sondern nur ein linearer Anstieg von  $T_L$  mit dem Feld [98, 115]. Diese Publikationen beruhen auf Messungen der Dielektrizitätszahl, die bei kontinuierlicher Temperaturänderung mit Raten von 0.1 bis 0.5 K/min ausgeführt wurden. Beim Abkühlen unter vergleichbaren Bedingungen, also mit einer konstanten Temperaturrate, konnte auch bei der Probe, die für die Bestimmung des E/T-Phasendiagramms verwendet wurde, nur ein Maximum der Dielektrizitätszahl gefunden werden.

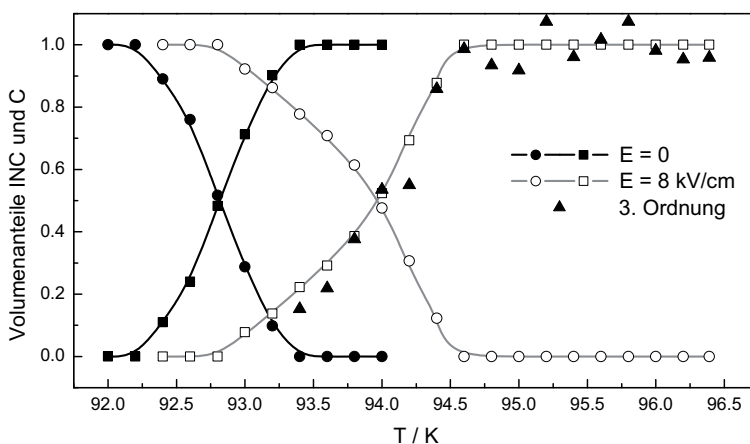


**Abbildung 3.10:** E/T-Phasendiagramm nach [5]. Die Umwandlungstemperaturen gehören zum Abkühlen (volle Symbole) und Aufheizen (offene Symbole).

Die Bildung der intermediären Phase muss also mit der langsamen, schrittweisen Temperaturänderung zusammenhängen, die durch die Diffraktionsexperimente vorgegeben ist. Die Probe verweilt dabei über eine Stunde bei derselben Temperatur, so dass die Langzeitrelaxation, mit charakteristischen Zeiten von einigen Minuten, bereits weitestgehend abgeschlossen ist. Das in Abbildung 3.10 präsentierte Phasendiagramm spiegelt demnach eher die Gleichgewichtseigenschaften der Probe wieder.

### Elastische Neutronenstreuung

Die Bestimmung der Linienbreiten der Satelliten ist durch die geringere Auflösung im Vergleich zur  $\gamma$ -Diffraktometrie nicht möglich. Daher wird die intermediäre Phase mit elastischer Neutronenstreuung nur wie eine Vergrößerung des Koexistenzbereichs wahrgenommen. Aus Abbildung 3.11 ist zu entnehmen, dass die Phasenumwandlung während der Abkühlsequenz unter einem Feld von 8 kV/cm bereits bei 94.6 K beginnt. Die Temperatur, bei der ausschließlich der kommensurable Satellit vorliegt, steigt hingegen deutlich weniger an. Zu Beginn der Umwandlung ändern sich die Volumenanteile stark mit der Temperatur, analog zum Verlauf ohne Feld. Bei tieferen Temperaturen ist das weitere Fortschreiten der Phasenumwandlung verlangsamt, woraus der vergrößerte Koexistenzbereich resultiert. Die Umwandlungstemperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem E/T-Phasendiagramm aus Abbildung 3.10. Der Verlauf der Volumenanteile stimmt qualitativ mit den Ergebnissen der  $\gamma$ -Diffraktometrie überein [5].

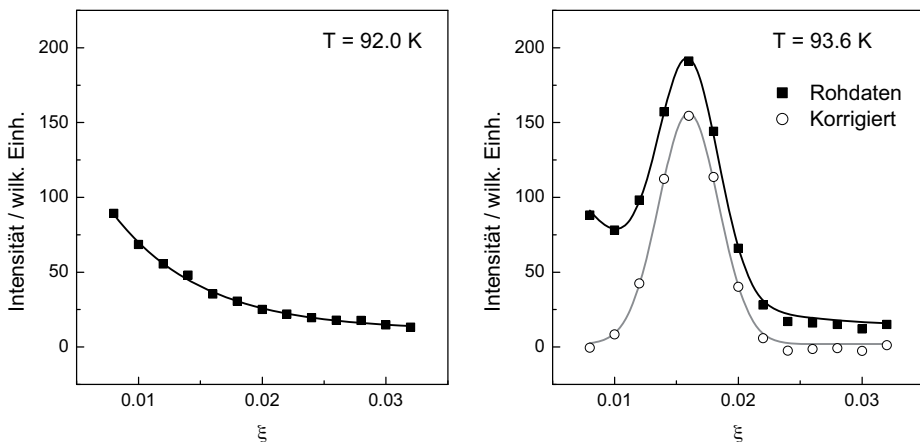


**Abbildung 3.11:** Einfluss eines elektrischen Feldes von 8 kV/cm auf die Volumenanteile der Satelliten, Vergrößerung des Koexistenzbereichs.

### Satelliten dritter Ordnung

Die Satelliten dritter Ordnung fallen, bedingt durch die dreifache Überstruktur der kommensurablen Phase, unterhalb von  $T_L$  mit dem Hauptstruktur-Reflex zusammen. In dieser Arbeit wurde der Satellit  $(200 + 3\delta)$  mit elastischer Neutronenstreuung untersucht. Da die Satelliten bei der Phasenumwandlung praktisch verschwinden, ist die Linienformanalyse daher wesentlich einfacher als für die Satelliten erster Ordnung. Zudem ist die Separation von dem Hauptstruktur-Reflex dreimal so groß wie der Abstand zwischen dem kommensurablen und dem inkommensurablen Satelliten erster Ordnung. Zur Bestimmung der integralen Intensität muss analog zu Abschnitt 3.1.1 eine Korrektur des Untergrundes vorgenommen werden. In dem kleinen beobachteten Temperaturintervall ist es möglich, die Flanke des Hauptstruktur-Reflexes, die unter dem Satellit liegt, in der kommensurablen Phase zu beschreiben und diese Referenz von allen Diffraktogrammen bei höheren Temperaturen abzuziehen. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.12 zu sehen.

Die Satelliten dritter Ordnung können zur Überprüfung der im Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Linienformanalyse verwendet werden. In Abbildung 3.11 sind die normierten Intensitäten der Satelliten dritter Ordnung zusammen mit den Volumenanteilen aufgetragen, die aus den Intensitäten der Satelliten erster Ordnung bestimmt wurden. Sie zeigen einen identischen Temperaturverlauf. Das bedeutet, dass die Linienformanalyse der Satelliten erster Ordnung trotz der verwendeten Randbedingungen, insbesondere der konstanten Halbwertsbreiten, zu belastbaren Ergebnissen führt.



**Abbildung 3.12:** Linienformanalyse der Satelliten 3. Ordnung: (links) Schulter des benachbarten Hauptstruktur-Reflex in der C-Phase, (rechts) Auswirkung der Intensitätskorrektur.

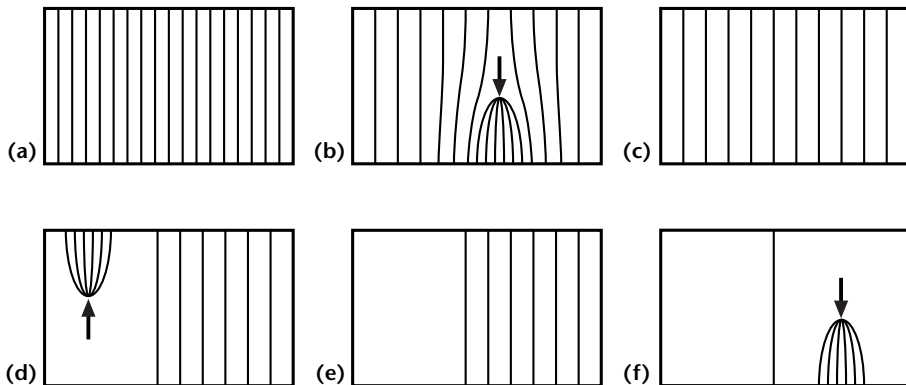
### 3.2.3 Diskussion

Zur Interpretation der statischen Diffraktionsmessungen wird folgend zuerst auf die Phasenumwandlung ohne elektrisches Feld eingegangen und dann ein möglicher Mechanismus für die Bildung der intermediären Phase diskutiert.

#### Phasenumwandlung ohne elektrisches Feld

Der Verlauf der Lock-in Umwandlung und insbesondere der Koexistenzbereich können mit einem Konzept von Hamano *et al.* erklärt werden, das ursprünglich zur Beschreibung der Umwandlungskinetik von  $Rb_2ZnCl_4$  entwickelt wurde [135, 204]. In dem Modell wird davon ausgegangen, dass nach der Änderung der Umgebungsbedingungen wieder Gleichgewichtszustände erreicht werden, so dass es auf die statischen Messungen problemlos anwendbar ist.

Die Entwicklung der Domänenstruktur mit der Temperatur ist in Abbildung 3.13 skizziert. Kurz oberhalb der Lock-in Umwandlung besteht die INC-Phase aus einer Abfolge von kommensurablen Domänen, die durch Diskommensurationen voneinander getrennt sind. Beim Annähern an  $T_L$  wird die DC-Dichte durch die sukzessive Nukleation von Antistripples und einer anschließenden Relaxation der Diskommensurationen auf den neuen Gleichgewichtsabstand verringert. Direkt oberhalb der Lock-in Umwandlung wird ein maximaler Abstand erreicht. Beim weiteren Abkühlen bilden sich makroskopische



**Abbildung 3.13:** Entwicklung der Domänentextur beim Abkühlen: (a) hohe DC-Dichte in der INC-Phase, (b) Verringerung der DC-Dichte durch Antistripples, (c) Bildung eines DC-Gitters, (d) konstanter Gleichgewichtsabstand trotz weiterer Nukleation von Antistripples, (e) Bildung lokaler kommensurabler Bereiche, (f) eine DC als Domänenwand in der C-Phase.

kommensurable Bereiche, während die Positionen der restlichen Diskommensurationen unverändert bleiben. Im Koexistenzbereich kann deshalb ein konstanter Wellenvektor des INC-Satelliten beobachtet werden. Dieser Abstand ist durch ein Gleichgewicht der Abstoßung und einer langreichweitigen Anziehung der Diskommensurationen untereinander gegeben [44]. Im Vergleich mit  $Rb_2ZnCl_4$  ist der DC-Abstand fast dreimal so groß. Das deutet auf eine größere Abstoßung zwischen den Diskommensurationen hin.

Sowohl die Diskommensurationen als auch Defekte sind Ursprung mechanischer Spannungen und können miteinander in Wechselwirkung treten. Trifft eine Diskommensuration bei der Relaxation nach dem Erzeugen eines Antistripples auf eine Störung, wird ihre weitere Bewegung behindert. Diese gepinnten Diskommensurationen befinden sich in einem metastabilen Zustand. Zur Ablösung von dem Defekt wird eine zusätzliche treibende Kraft benötigt, woraus die thermische Hysterese und die Koexistenz von beiden modulierten Phasen resultiert [205]. Es ist bekannt, dass eine Substitution eines Metallatoms ein stärkeres Pinn-Zentrum darstellt als Defekte auf der Halogen-Position [206].

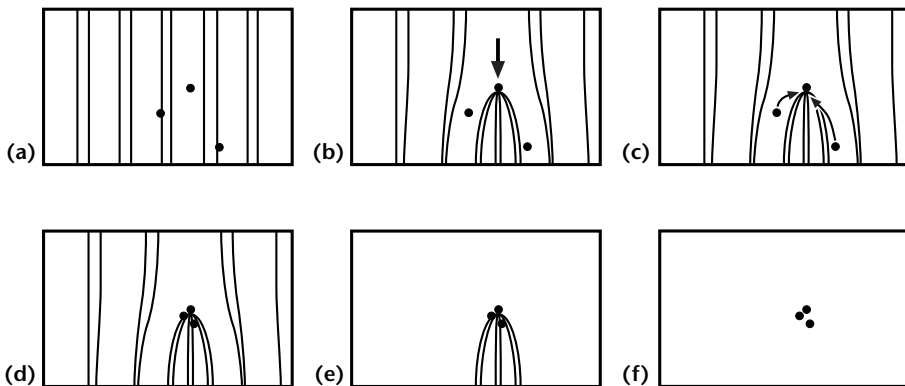
Bei einer geringen Nukleationsrate beim langsamen Abkühlen gibt es zu Beginn der Phasenumwandlung nur wenige größere kommensurable Bereiche. Weitere Antistripples werden bevorzugt an der Grenze zu der noch bestehenden INC-Phase gebildet, so dass sich die kommensurablen Bereiche ausdehnen. Zum Ende der Phasenumwandlung ist es möglich, dass weniger als 6 Diskommensurationen innerhalb eines kommensurablen Bereichs übrig bleiben. Diese können nicht mit dem Keimbildungsmechanismus entfernt werden. Unterhalb der Lock-in Umwandlung stellen sie ferroelektrische Domänenwände der C-Phase dar. Die Anzahl der verbleibenden Diskommensurationen hängt von der Defektkonzentration ab. Die DC-Dichte direkt unterhalb von  $T_L$  wurde in NMR-Untersuchungen in reinem  $K_2SeO_4$  [207] um 30 % geringer bestimmt als in Kristallen, die für ESR-Messungen mit  $VO^{2+}$ -Ionen dotiert wurden [208]. In  $Rb_2ZnCl_4$  konnte eine signifikante Verschiebung des C-Satelliten zu einem größeren Wellenvektor beobachtet werden. Daraus ist abgeschätzt worden, dass etwa 7 % der Diskommensurationen, die zu Beginn der Phasenumwandlung vorliegen, auch noch unterhalb von  $T_L$  gepinnt bleiben [4]. In Kalium-Selenat erscheint der Satellit genau bei  $\xi = 2/3$  (siehe Abbildung 3.6), was auf eine geringe Anzahl an Diskommensurationen in der C-Phase hinweist.

### Bildung der intermediären Phase

Aus der Landau-Theorie lässt sich lediglich eine Verschiebung der Lock-in Umwandlung mit dem elektrischen Feld vorhersagen. Dieses Verhalten wird in dielektrischen Messungen bestätigt, die bei konstanten Kühlraten ausgeführt wurden [98, 115].

Die Bildung der intermediären Phase kann nur dann beobachtet werden, wenn die Probe schrittweise unter dem Einfluss eines starken elektrischen Feldes abgekühlt wird. Dabei muss ein Mechanismus in Gang gesetzt werden, der die Bildung einer wohl definierten kommensurablen Phase in diesem Temperaturintervall verhindert. Es wird vermutet, dass die Bewegung und Ansammlung von Defekten für diesen Effekt verantwortlich ist. Eine möglicher Mechanismus, der auf der Mobilisierung geladener Defekte durch das elektrische Feld basiert, wurde von Elisbihani und Eckold vorgeschlagen [4, 142].

Beim Abkühlen bilden sich Antistripples zur Verringerung der DC-Dichte. Diese können mit den statistisch verteilten Defekten interagieren und in ihrer Bewegung behindert werden. Die Krümmung der Diskommensurationen in der Nähe der Deperiodisationslinie führt zu einem Verzerrungsfeld und einer lokalen Aufladung [209]. Dies ist in Abbildung 3.15 skizziert. Durch das externe elektrische Feld diffundieren geladene Defekte langsam in Feldrichtung. Gelangen sie dabei in die Nähe des gepinnten Antistripples, so treten sie zusätzlich mit dem lokalen elektrischen Feld in Wechselwirkung. Sie bewegen sich auf die Deperiodisationslinie zu und neutralisieren dort die Oberflächenladungen. Dabei wird ein Teil des externen elektrischen Feldes abgeschirmt. Die Diskommensurationen werden dadurch auch unterhalb der theoretischen Umwandlungstemperatur stabilisiert. Zusätzlich führt die Ansammlung der Defekte zu einer Verstärkung des Pinn-Effektes. Beim weiteren Abkühlen kann das Antistripplle erst durch Aufbringen einer großen treibenden Kraft von dem Pinn-Zentrum abgelöst werden. Unterhalb von  $T_L$  bleibt eine inhomogene Defektkonzentration zurück.

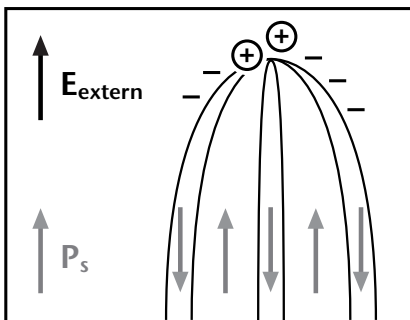


**Abbildung 3.14:** Bildung der intermediären Phase: (a) statistisch verteilte Defekte, (b) Antistripplle wird durch Defekte festgehalten, (c) Diffusion der Defekte, (d) Sammlung an der Deperiodisationslinie, (e) Stabilisierung unterhalb  $T_L$  (f) inhomogene Defektkonzentration.

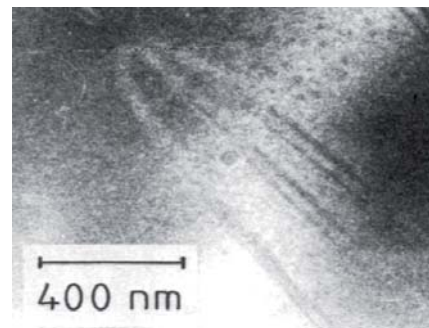


In der Literatur gibt es Hinweise, die das oben dargestellte Modell untermauern. Gepinnte Antistripples konnten mit Hilfe der Transmissions-Elektronenmikroskopie auch weit unterhalb der Lock-in Umwandlung beobachtet werden [63, 210]. Eine diffuse Intensitätsverteilung, die für den INC-Satelliten in der intermediären Phase charakteristisch ist, wurde auch in dotiertem Ammonium-Fluorberyllat ( $(NH_4)_2BeF_4$ ) beobachtet. Eine Simulation von Almairac *et al.* zeigte, dass der breite Streubeitrag durch gepinnte Antistripples beschrieben werden kann [211]. Ein weiteres Modell, das eine Diffusion von Defekten mit einer daraus resultierenden inhomogenen Defektkonzentration beschreibt, ist die Bildung einer Defekt-Dichte-Welle [212, 213]. In Modellrechnungen wurde gezeigt, dass sich Defekte in dem periodischen Potential des DC-Gitters bewegen können, wenn die Probe lange Zeit bei einer Temperatur gehalten wird. Nach einer Temperaturänderung führt die Überlagerung der unterschiedlichen Periodizitäten der neuen Modulationswellenlänge und der Defekt-Dichte-Welle zu einem unregelmäßigen Diskommensurationsabstand und damit zu einer Verbreiterung des INC-Satelliten.

Die bisherigen Überlegungen basieren darauf, dass sich die vorhandenen Defekte neu orientieren können. Es wäre aber auch möglich, dass zusätzliche Fehlstellen durch die Strahlung hervorgerufen werden. In Kalium-Selenat wurde sowohl eine höhere DC-Dichte in der Nähe von  $T_L$  [214] als auch eine Abnahme des Maximums der dielektrischen Permittivität beobachtet [98, 215]. Beides deutet auf eine Erhöhung der Defektkonzentration hin. Die Dosisleistungen dieser Untersuchungen bewegten sich zwischen  $2 \cdot 10^5$  und  $5 \cdot 10^9$  Gy. Das  $\gamma$ -Diffraktometer erreicht selbst bei maximaler Intensität der Quelle nur 0.02 Gy pro Tag. Daher wird der Einfluss von Strahlenschäden als sehr gering bewertet und scheidet als Grund für die beobachteten Phänomene aus.



**Abbildung 3.15:** Neutralisation der Oberflächenladungen an einem gepinnten Antistrippl durch geladene Defekte.



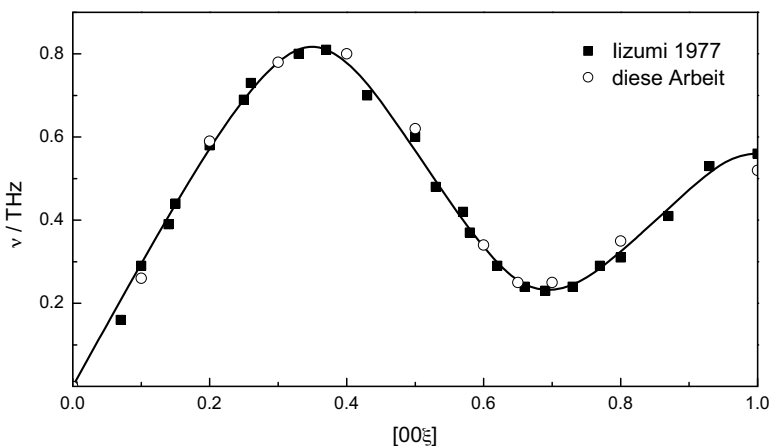
**Abbildung 3.16:** Gepinnte Diskommensurationen in  $Rb_2ZnCl_4$  bei 127 K (68 K unterhalb der Lock-in Umwandlung) nach [210].

### 3.3 Gitterdynamik und Feldabhängigkeit des Phasons

#### 3.3.1 Inelastische Neutronenstreuung

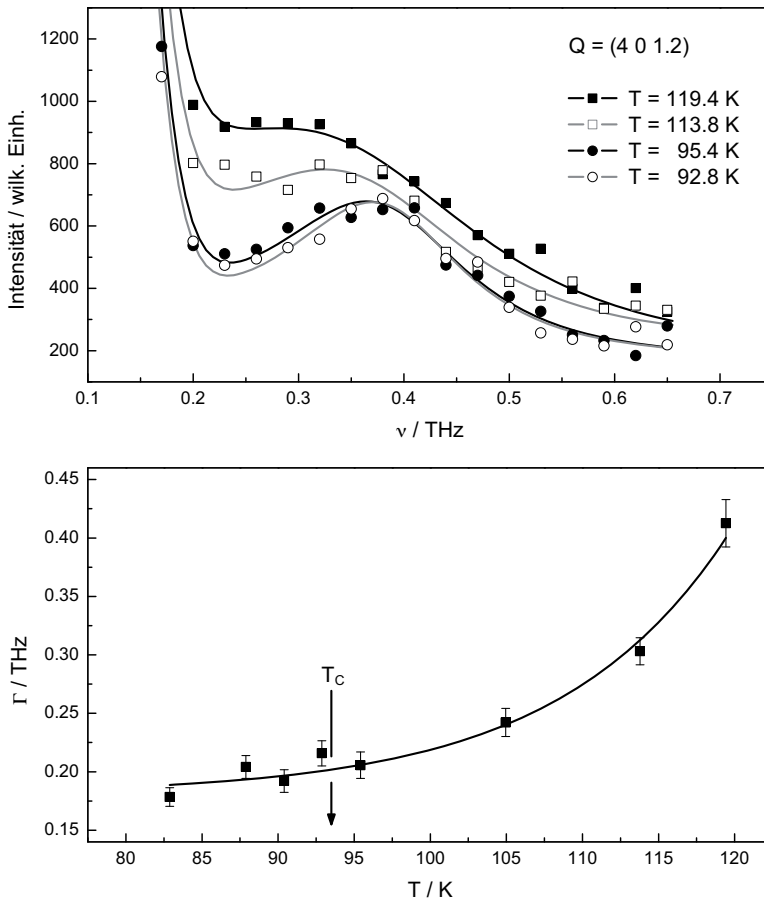
Innerhalb der  $A_2BX_4$ -Gruppe nimmt Kalium-Selenat eine besondere Stellung ein. Während die Lock-in Umwandlung in den isostrukturellen Verbindungen ein Ordnungs/Unordnungs-Übergang darstellt, ist sie in  $K_2SeO_4$  displaziv. Die Anregungen der INC-Phase, insbesondere das Phason, können mit inelastischer Neutronenstreuung beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bisher vorhandene Daten von Iizumi *et al.* [3] und von Quilichini und Currat [120] ergänzt und erstmals inelastische Messungen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ausgeführt. Die Messungen wurden am thermischen Dreiachsen-Spektrometer PUMA am Forschungsreaktor FRM II durchgeführt.

Die Gitterdynamik wurde zunächst in der Hochtemperaturphase bei 145.0 K untersucht. Die Dispersion der Softmode entlang der  $c$ -Richtung ist in Abbildung 3.17 zusammen mit den Messwerten von Iizumi *et al.* [3] dargestellt. Die beiden Messungen zeigen eine hervorragende Übereinstimmung. In der Nähe der Phasenumwandlung bei  $T_I = 126.7$  K wurde die Linienform der Softmode zudem unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes von  $E = 8$  kV/cm untersucht. Das Anregungsspektrum zeigt sich unabhängig vom elektrischen Feld. Dies stimmt mit den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte überein, die zeigen, dass der Einfluss eines elektrischen Feldes nur unmittelbar oberhalb der Lock-in Umwandlung beobachtet werden kann.



**Abbildung 3.17:** Softmode-Dispersion in der N-Phase bei 145.0 K, zum Vergleich sind die Daten von Iizumi *et al.* dargestellt [3].

Die in der Literatur beschriebenen Messungen des Phasons beschränkten sich bisher auf Temperaturen kurz unterhalb von  $T_I$  oder in der C-Phase. Das Phason wurde daher bei einem ausgewählten Wellenvektor von  $\underline{Q} = (401.2)$  temperaturabhängig gemessen. Dies entspricht einem Wellenvektor von  $\xi = 0.8$  in der ersten Brillouin-Zone. Zur Reduzierung der Messzeit wurde das Spektrometer mit doppelt fokussierendem Monochromator und Analysator betrieben. Die in Abbildung 3.18 dargestellten Spektren wurden bei konstantem  $k_i$  aufgenommen. Zur Berücksichtigung der energieabhängigen Streuwahrscheinlichkeit erfolgte eine Korrektur der Intensitäten nach Gleichung 2.7.



**Abbildung 3.18:** Temperaturabhängigkeit des Phasons bei  $\xi = 0.8$ : (oben) Linienform, (unten) nichtlineare Abnahme der Dämpfung mit sinkender Temperatur, keine Anomalie bei der Lock-in Umwandlung.

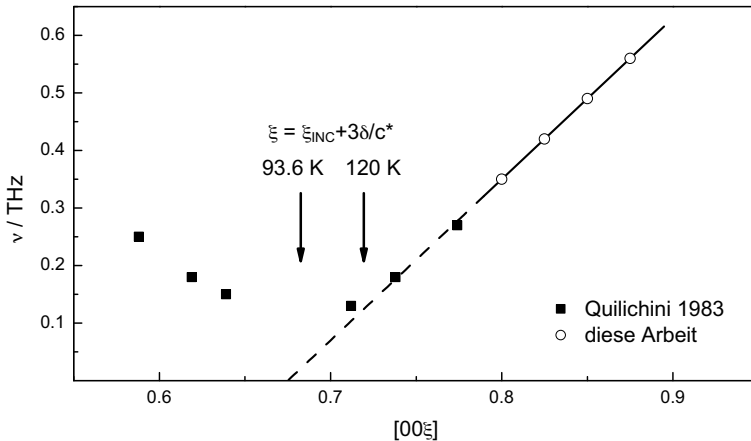
Kurz unterhalb von  $T_I$  ist das Phason nur als breite Schulter der elastischen Linie zu sehen, während bei der Lock-in Umwandlung die Anregung bereits deutlich separiert ist. Die Linienform ändert sich bei der Phasenumwandlung praktisch nicht. Die Messpunkte wurden an die Streufunktion eines gedämpften harmonischen Oszillators angepasst. Dabei ist  $S_0$  proportional zur Oszillatorstärke, die thermische Besetzungszahl im Nenner berücksichtigt die Randbedingungen des detaillierten Gleichgewichts.

$$S(\underline{Q}, \nu) = \frac{S_0}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \frac{\Gamma^2}{8\nu_0} \left( \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} - \frac{1}{(\nu + \nu_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right) \quad (3.4)$$

In dieser Beschreibung des harmonischen Oszillators werden die Frequenz des Intensitätsmaximums  $\nu_0$  und die volle Halbwertsbreite  $\Gamma$  der Dämpfung als Parameter verwendet. Die quasiharmonische Frequenz lässt sich durch  $\nu_\infty = \sqrt{\nu_0^2 + \Gamma^2/4}$  berechnen. Gleichung 3.4 ist äquivalent mit der folgenden, häufig verwendeten Darstellung [216].

$$S(\underline{Q}, \nu) = \frac{S_0}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \frac{\nu \Gamma^2}{(\nu_\infty^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \Gamma^2} \quad (3.5)$$

In dem beobachteten Temperaturbereich bleibt die quasiharmonische Frequenz, im Rahmen der Messgenauigkeit, konstant bei  $\nu_\infty = 0.40$  THz. Sowohl Raman-Messungen von Unruh *et al.* [124] als auch die darauf basierende Extrapolation, die von Quilichini und Currat für die INC-Phase vorgeschlagen wurde [120], weisen auf eine lineare Abnahme der

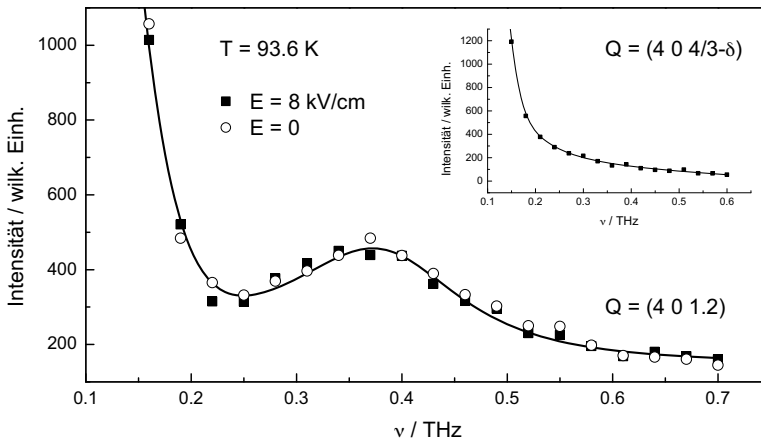


**Abbildung 3.19:** Phason-Dispersion in der Umgebung des INC-Satelliten bei 93.6 K. Die bei 120 K bestimmten Daten von Quilichini und Currat wurden als Frequenzlücke von 0.1 THz bei der Satellitenposition interpretiert [120].

Dämpfung mit sinkender Temperatur hin. In Abbildung 3.18 ist im Gegensatz dazu ein deutlich nichtlinearer Temperaturverlauf zu beobachten. Direkt unterhalb von  $T_L$  stimmt die Dämpfungskonstante von  $\Gamma = 0.20$  THz jedoch gut mit den Raman-Messungen in [124] überein. Bei dem Vergleich muss jedoch beachtet werden, dass die Daten der Literatur bei einem anderen Wellenvektor, nämlich direkt bei der Satellitenposition, ermittelt wurden.

Die Phason-Dispersion in der Umgebung des inkommensurablen Satelliten ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Ähnlich wie bei einem akustischen Phonon verläuft die Dispersion linear, wie nach Gleichung 1.65 zu erwarten ist und kann auf die Satellitenposition extrapoliert werden. Trotz der geringeren Auflösung des thermischen Dreiachsen-Spektrometers zeigen die Daten eine exzellente Übereinstimmung mit Untersuchungen von Quilchini und Currat mit kalten Neutronen [120]. Die Abweichung von der linearen Dispersion wurde von den Autoren als Frequenzlücke an der Satellitenposition interpretiert. Die Größenordnung von 0.1 THz konnte in NMR-Experimenten bestätigt werden [121].

Eine andere prinzipiell mögliche Interpretation wäre, dass die abknickenden Messpunkte aus dem ( $q = k$ )-Phason resultieren. In Abbildung 3.19 ist der Wellenvektor für den Zonenrand des Diskommensurationsgitters für die von Quilchini und Currat gemessene Temperatur markiert. Dort wird durch die Interaktion der Phasenfluktuationen mit dem zusätzlichen periodischen Potenzial der Diskommensurationen eine Aufspaltung der Dispersion erwartet (siehe Abschnitt 1.3.6). Bei 120 K sollte die Modulation aber nahezu



**Abbildung 3.20:** Keine Veränderung der Linienform bei 93.6 K unter dem Einfluss eines gepulsten Rechteckfeldes von 50 Hz und 8 kV/cm. Der Einsatz zeigt einen Energiescan über den Satelliten.

sinusförmig sein. Dies wird durch die geringe Intensität des Satelliten dritter Ordnung bei hohen Temperaturen bestätigt (siehe Abschnitt 3.1.1). Eine Aufspaltung der Dispersion ist nur in dem Temperaturintervall mit wohldefinierten Diskommensurationen, wenige K oberhalb der Lock-in Umwandlung, zu erwarten. Die Beobachtungen von Qulichini und Currat resultieren also wahrscheinlich nicht aus dem ( $q = k$ )-Phason, sondern tatsächlich aus einer Frequenzlücke bei dem Wellenvektor des Satelliten.

In der Nähe von  $T_L$  befindet sich der Wellenvektor der Aufspaltung so nah an dem Satelliten, dass eine Untersuchung mit inelastischer Neutronenstreuung durch die endliche Auflösung nicht möglich ist. Die Messungen dieser Arbeit wurden alle bei Wellenvektoren deutlich oberhalb der Aufspaltung ausgeführt.

Die Abhängigkeit des Phasons von einem elektrischen Feld wurde kurz oberhalb von  $T_L$  untersucht. Eine Veränderung der Linienform oder eine Frequenzverschiebung konnte bei Feldern von maximal  $E = 8 \text{ kV/cm}$  nicht festgestellt werden. Zur eindeutigen Klärung dieses Befundes wurde ein kinetisches Experiment mit einer Frequenz von 50 Hz bei 93.6 K durchgeführt. Unter diesen Bedingungen kann in elastischen Untersuchungen ein Umschalten zwischen der inkommensurablen Phase und der intermediären Phase beobachtet werden (siehe hierzu Abschnitt 3.25). Abbildung 3.20 zeigt die zeitintegrierten Intensitäten während der Zeitintervalle mit, respektive ohne eingeschaltetem elektrischen Feld. Auch während der feldinduzierten Lock-in Umwandlung bleibt das Anregungsspektrum demnach unverändert. Auch ein Energiescan über den Satelliten, der als Einsatz in Abbildung 3.20 eingefügt ist, zeigt keine auffällige Linienform, die auf eine feldinduzierte Frequenzlücke hinweisen könnte.

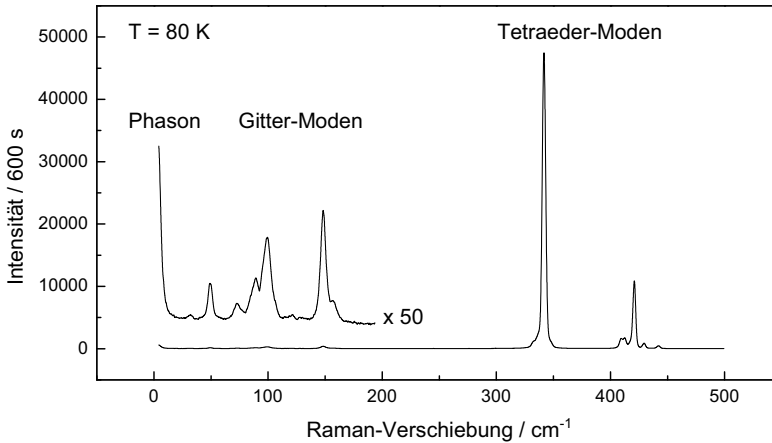
### 3.3.2 Raman-Streuung

In der INC-Phase kann das ( $q = k$ )-Phason in einem Raman-Prozess zweiter Ordnung beobachtet werden, bei dem die Impulserhaltung durch die Streuung an zwei Phononen mit entgegengesetztem Wellenvektor erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Streuprozesses ist mit der Zustandsdichte verknüpft. Nur bei einer wagerechten Dispersion, wie sie durch die Aufspaltung bei  $q_{INC} \pm 3\delta$  gegeben ist, wird eine messbare Intensität erwartet. Da diese Wellenvektoren, durch die unmittelbare Nähe des Satelliten, nicht mit inelastischer Neutronenstreuung zugänglich sind, wurden Messungen der Raman-Spektren unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes durchgeführt. Zur Komplettierung

der Untersuchungen wurde das Phason auch in der kommensurablen Phase beobachtet. Unterhalb der Lock-in Umwandlung führt die dreifache Überstruktur zu einer Faltung der ersten Brillouin-Zone. Damit werden zusätzliche Moden im Raman-Spektrum aktiv, zu denen auch das Phason gehört. Das Raman-Spektrum in der  $c(ac)b$ -Geometrie ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Der Energieübertrag ist in Wellenzahlen angegeben, es gilt  $1 \text{ cm}^{-1} = 0.03 \text{ THz}$ . Die stärksten Moden befinden sich in der Region zwischen  $320$  und  $440 \text{ cm}^{-1}$  und können internen Schwingungen der Selenat-Tetraeder zugeordnet werden. Die deutlich schwächeren Gitterschwingungen sind unterhalb von  $170 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Das Phason manifestiert sich als Schulter bei kleinen Wellenzahlen.

Die Auswertung von Anregungen mit geringer Energie wird durch den Fuß der Rayleigh-Linie erschwert. In den bisherigen Publikationen wurde von den Messdaten ein Raman-Spektrum bei hoher Temperatur [126, 127] oder ein Modell für die elastische Streuung abgezogen [124]. Daraus resultiert als Fehlerquelle, dass in dem großen untersuchten Temperaturintervall eine Änderung des Reflexionsverhaltens, etwa durch die thermische Ausdehnung des Probenhalters, nicht ausgeschlossen werden kann. In dieser Arbeit wurde eine Intensitätskorrektur angewendet, welche die spektrale Strahlungsverteilung eines Hertz'schen Dipols und die thermische Besetzung berücksichtigt.

$$I_{\text{kor}}(\tilde{\nu}) = C_{\text{norm}} [I(\tilde{\nu}) - I_{\text{min}}] \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{\text{Laser}} (\tilde{\nu}_{\text{Laser}} - \tilde{\nu})^3} (1 - e^{-hc\tilde{\nu}/k_B T}) \quad (3.6)$$



**Abbildung 3.21:** Raman-Spektrum in der  $c(ac)b$ -Geometrie. Die Frequenzbereiche der Gitterschwingungen und der internen Moden sind deutlich getrennt. Das Phason liegt als Schulter unter dem Ausläufer der Rayleigh-Linie.

Dieses Verfahren, das für Raman-Streuung an Kristallen von Habbal *et al.* [217] vorgeschlagen wurde, führt zu einer guten Unterdrückung der Rayleigh-Linie. Der Nenner in Gleichung 3.6 ist bei einer Anregungsenergie von  $\tilde{\nu}_{\text{Laser}} = 19435 \text{ cm}^{-1}$  praktisch konstant. Durch die schwankende Quantenausbeute der CCD-Kamera wurde von allen Spektren die minimale Intensität  $I_{\text{min}}$  abgezogen. Abbildung 3.22 zeigt die so erhaltene Temperaturabhängigkeit des Stokes-Spektrums in der  $c(ac)b$ -Geometrie. Es ist zu erkennen, dass bereits in der INC-Phase eine signifikant höhere Streuintensität im Bereich kleiner Wellenzahlen vorhanden ist. Dies entspricht der Beobachtung des  $(q = k)$ -Phasons durch Inoue *et al.* [126, 127]. Die breite Intensitätsverteilung deutet auf eine überdämpfte Mode hin. Ohne die zusätzliche Messung der Anti-Stokes-Intensität, die bei dieser Messung technisch nicht möglich war, kann keine quantitative Auswertung erfolgen. Unterhalb von 90.0 K zeigt die Streuintensität ein Maximum, das sich mit sinkender Temperatur zu größeren Wellenzahlen verschiebt, während die Intensität zunimmt. Die Linienform kann durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben werden.

$$I(\tilde{\nu}) = I_0 + A \left[ \mu \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\infty})^2 + \Gamma^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\Gamma \sqrt{\pi}} e^{-4 \ln(2)[(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\infty})/\Gamma]^2} \right] \quad (3.7)$$

Sie stellt eine Kombination aus Gauß- und Lorentz-Funktion dar. Der Parameter  $\mu$  gewichtet die Anteile der beiden Funktionen und ist durch die Auflösung des Raman-Spektrometers bestimmt. Dieser Parameter wurde bei tiefen Temperaturen, wenn die Linienform gut definiert ist, ermittelt und für die Auswertung aller Temperaturen konstant bei  $\mu = 0.8$  belassen. Im unteren Teil von Abbildung 3.22 ist die daraus resultierende Raman-Verschiebung und die Dämpfung  $\Gamma$  des Phasons aufgetragen. Die Geräteauflösung von  $\Gamma_{\text{res}} = 1.5 \text{ cm}^{-1}$  wurde zur Ermittlung der tatsächlichen Dämpfung von dem Fitparameter der Dämpfungskonstanten subtrahiert.

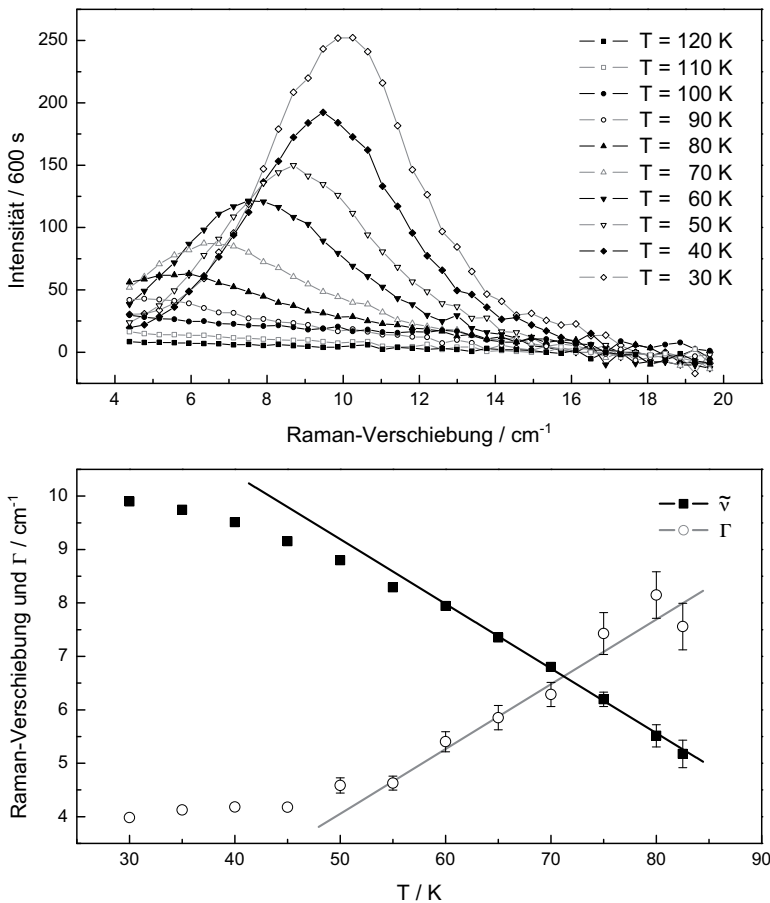
$$\Gamma = \sqrt{\Gamma_{\text{fit}}^2 - \Gamma_{\text{res}}^2} \quad (3.8)$$

In der Nähe der Lock-in Umwandlung stimmt die Frequenz gut mit den Messwerten von Unruh *et al.* [124] überein, der lineare Temperaturverlauf deckt sich mit theoretischen Überlegungen [123]. Bei tieferen Temperaturen ist eine zunehmende Abweichung von diesem Verhalten zu beobachten, die Werte streben eine Sättigung an.

Eine mögliche Fehlerquelle für die Abweichung vom linearen Verhalten existiert in der Aufheizung der Probe durch den Laser. Diese würde bei tiefen Temperaturen, wenn die Wärmekapazitäten von Probe und Halterung klein sind, eine zunehmende Rolle spielen. Um die Frequenzverschiebung bei 30 K zu erklären, wäre aber eine Temperaturerhöhung



um mehr als 10 K notwendig. Mit einem PT100-Widerstand wurde die Temperatur zusätzlich direkt neben der Probe kontrolliert. Abweichungen in dieser Größenordnung können ausgeschlossen werden. Durch Messung eines Spektrums in Abhängigkeit von der Laserleistung kann eine maximale Aufheizung der Probe von 2 K abgeschätzt werden. Weitere Abweichungen könnten aus der Intensitätskorrektur hervorgehen. Sie verschiebt das Maximum der Anregung zu höheren Werten, wobei der Einfluss bei kleinerem Energieübertrag größer ist. Damit wäre die in Abbildung 3.22 gezeigte Nichtlinearität ohne Korrektur jedoch noch stärker ausgeprägt. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich dabei nicht um ein Artefakt, sondern tatsächlich um die Eigenschaft der Probe handelt.



**Abbildung 3.22:** Temperaturabhängigkeit des Phasons: (oben) Linienform nach Intensitätskorrektur, (unten) Frequenz und Dämpfungskonstante.

Der Einfluss eines elektrischen Feldes wurde in dem gesamten beobachteten Temperaturintervall untersucht. Alle Parameter stimmen, innerhalb der Messunsicherheit, mit den Daten ohne elektrischem Feld überein. Auch bei der Linienform des ( $q = k$ )-Phasons sind keine Abweichungen gegenüber der Messung ohne Feld zu erkennen. Alle Ergebnisse dieser Arbeit, sowie die in der Literatur beschriebene Untersuchung mit Infrarot-Spektroskopie von Volkov *et al.* [129] zeigen eindeutig, dass keine feldinduzierte Änderung der Gitterdynamik in Kalium-Selenat zu beobachten ist.

#### 3.3.3 Diskussion

Alle bisherigen Experimente zeigen übereinstimmend eine Unabhängigkeit der Gitterdynamik von einem externen elektrischen Feld. Dieser Befund hängt wahrscheinlich mit der Bildung des Diskommensurationsgitters bei der Annäherung an die Lock-in Umwandlung und der Entfernung der Diskommensurationen zusammen.

Bei hohen Temperaturen ist die Modulation nur wenig verzerrt. Scharf abgegrenzte Diskommensurationen, wie sie in der Nähe der Lock-in Umwandlung vorliegen, haben sich noch nicht gebildet. Für den Anteil der Domänenwände am Gesamtvolumen der Probe gilt  $\rho_{DC}^* = d/(d + l) \approx 1$  [45]. Das Phason ist in diesem Temperaturbereich stark gedämpft. Erst im Soliton-Regime, in der Nähe von  $T_L$ , nimmt die Dämpfung ab und geht in eine Sättigung über. In allen  $A_2BX_4$ -Verbindungen, die eine größere DC-Dichte als Kalium-Selenat aufweisen, ist die Dämpfung so groß, dass eine Beobachtung des Phasons in der INC-Phase unmöglich ist. Es wird daher angenommen, dass eine geringe DC-Dichte sowie wohl definierte Diskommensurationen für eine geringere Dämpfung des Phasons notwendig sind.

Die Ausbildung des Diskommensurationsgitters kann auch mit Hilfe der Kernresonanz-Spektroskopie beobachtet werden. Dabei können die Gitterdynamischen Eigenschaften der Atome in der Diskommensuration und in den kommensurablen Domänen durch verschieden große Spin-Gitter-Relaxationszeiten unterschieden werden [218–220]. In  $Rb_2ZnCl_4$  bleiben die Relaxationszeiten beispielsweise beim Abkühlen zunächst nahezu konstant. Etwa 15 K oberhalb der Lock-in Umwandlung steigt die Relaxationszeit der Atome in den Diskommensurationen deutlich an, während sie in den kommensurablen Bereichen abnimmt. Dieser Temperaturbereich entspricht dem Soliton-Regime mit großen kommensurablen Bereichen, die durch schmale Diskommensurationen getrennt werden.

Aus der Linienbreite einer Anregung kann die Lebensdauer der Mode bestimmt werden. Der Zusammenhang folgt aus der Heisenberg'schen Unschärferelation.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \quad \tau \geq \frac{1}{2\pi\Gamma} \quad (3.9)$$

Dabei entspricht  $\tau$  der Lebensdauer eines Phonons mit der Dämpfungskonstante  $\Gamma$  in Einheiten einer Frequenz. Für das Phason folgt aus der Linienbreite von  $\Gamma = 0.2$  THz entsprechend eine Lebensdauer von  $\tau = 0.8$  ps.

Zusammen mit der Propagationsgeschwindigkeit, die aus der Steigung der Phason-Dispersion in Abbildung 3.19 bestimmt werden kann, lässt sich abschätzen, wie weit sich das Phason innerhalb seiner Lebensdauer in der Modulationsrichtung fortbewegt hat.

$$s = v\tau \quad \text{mit: } v = \frac{\omega}{q} = \frac{2\pi\nu}{\xi c^*} = \frac{\nu}{\xi} c \quad (3.10)$$

Es folgt eine Geschwindigkeit von  $v = 2150$  m/s und damit  $s = 1.7$  nm. Da die Diskommensurationen in der Nähe von  $T_L$  deutlich größere Abstände von bis zu 28 nm aufweisen, ist das Phason nicht in der Lage, diese Distanz zu überwinden. Stattdessen wird im Wesentlichen die Gitterdynamik der kommensurablen Domänen wahrgenommen. Die Verschiebung der Domänenwände durch ein elektrisches Feld führt nur zu kleinen Abstandsänderungen von wenigen Prozent. Dies kann durch Gleichsetzen der relativen Volumenänderung mit der feldinduzierten Polarisation berechnet werden, wenn angenommen wird, dass die Polarisation innerhalb der Domänen  $P_S$  ist [5].

$$\frac{dV}{V} = 2\rho_{DC} dz \quad \wedge \quad \frac{dP}{P} = \frac{\epsilon_0 d\epsilon dE}{P_S} \quad \Rightarrow \quad \frac{dz}{dE} = \frac{\epsilon_0 d\epsilon}{2\rho_{DC} P_S} \quad (3.11)$$

Dabei ist  $\rho_{DC} = 1/(d+l)$  die Diskommensurationsdichte,  $dz$  die Verschiebung der Domänenwand in  $c$ -Richtung,  $d\epsilon$  die relative Änderung der dielektrischen Permittivität und  $dE$  die Änderung des elektrischen Feldes. Für eine spontane Polarisation von  $P_S = 4.8 \cdot 10^{-8}$  C/cm<sup>2</sup> [98] folgt eine Verschiebung von  $dz/dE \approx 7.5 \cdot 10^{-2}$  nm/kVcm<sup>-2</sup>. Ein Feld von  $dE = 8$  kV/cm führt also zu einer Verschiebung der Diskommensurationen um 0.6 nm, was weniger als einer Gitterkonstante entspricht. Daher kann keine feldinduzierte Änderung des Anregungsspektrums beobachtet werden.

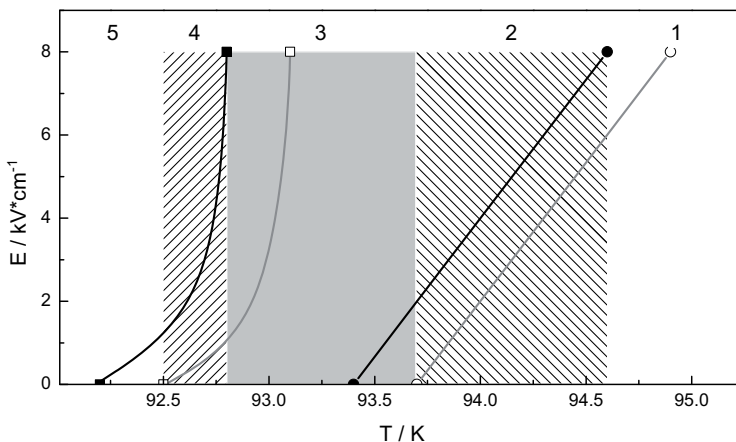
Die Ergebnisse der Gitterdynamik bestätigen das bisherige Bild der inkommensurablen Phase. Bis auf die feldinduzierte intermediäre Phase, die nur wenige K oberhalb der Lock-in Umwandlung beobachtet werden kann, zeigten sich alle untersuchten Eigenschaften der INC-Phase unabhängig von einem elektrischen Feld von bis zu 8 kV/cm.

## 3.4 Kinetik der feldinduzierten Lock-in Umwandlung

### 3.4.1 Erwartungen an das Schaltverhalten

Aus dem E/T-Phasendiagramm in Abbildung 3.10 kann auf das Schaltverhalten unter dem Einfluss gepulster elektrischer Felder geschlossen werden. Beim Abkühlen mit einem gepulsten Feld von  $E = 8 \text{ kV/cm}$  können fünf Temperaturbereiche unterschieden werden, die in Abbildung 3.23 verzeichnet sind. Da in Kalium-Selenat auch in der intermediären Phase beide Satelliten durch Gauß-Kurven beschrieben werden können, wird folgend auch die breitere Intensitätsverteilung bei eingeschaltetem Feld als INC-Satellit bezeichnet.

1. Das Feld reicht nicht aus, um die Phasenumwandlung zu induzieren, die Probe bleibt auch während des eingeschalteten Feldes in der INC-Phase.
2. Umschalten zwischen INC- und intermediärer Phase. Es endet, wenn beim Ausschalten des Feldes die Phasengrenze der thermischen Hysterese erreicht wird.
3. Aus dem Koexistenzbereich wird in die intermediäre Phase geschaltet. Dabei sollte sich neben den Volumenanteilen auch die Breite des INC-Satelliten ändern.
4. Aus dem Koexistenzbereich wird in die C-Phase geschaltet. Dieser kleine Temperaturbereich ist nur bei Proben mit einer kleinen thermischen Hysterese möglich.
5. Ein Umschalten ist nicht mehr möglich, die Probe verbleibt auch nach Ausschalten des elektrischen Feldes in der C-Phase.



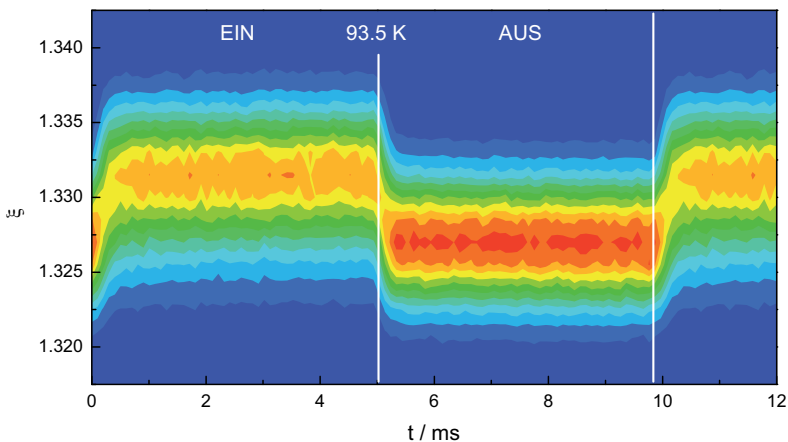
**Abbildung 3.23:** Erwartetes Schaltverhalten beim Abkühlen unter einem gepulsten elektrischen Feld von  $8 \text{ kV/cm}$ .

### 3.4.2 Stroboskopische Neutronenstreuung

Die zeitaufgelösten Messungen wurden nach der im Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Methode am Dreiachsen-Spektrometer PUMA der Neutronenquelle FRM II ausgeführt. Es wurden gepulste elektrische Felder von 8 kV/cm mit Frequenzen von 50, 100 und 200 Hz und jeweils 98 Zeitkanälen mit der Breite eines Hundertstels der Periodendauer verwendet. Für jede Frequenz wurden die Daten während des Abkühlens aufgenommen. Zur Berücksichtigung des möglicherweise nicht konstanten Primärflusses erfolgte eine Korrektur der Intensitäten mit dem Zeitmittel der Monitorrate.

$$I_{\text{korrr}}(\xi) = I(\xi) \frac{\langle \text{Mon } 1 \rangle_t}{\text{Mon } 1(\xi)} \quad (3.12)$$

Es werden zunächst die Ergebnisse bei 100 Hz vorgestellt, auf die Frequenzabhängigkeit wird im Abschnitt 3.4.4 eingegangen. Ein Beispiel der Streuintensität ist in Abbildung 3.24 als Höhenliniendiagramm visualisiert und zeigt ein schnelles Umschalten zwischen der INC-Phase und dem Koexistenzbereich. Durch die begrenzte Auflösung überlagern sich die Satelliten. Während der EIN-Periode nimmt die Maximalhöhe der Intensität ab und verschiebt sich zum kommensurablen Wellenvektor. Bei kleinen reduzierten Wellenvektoren  $\xi$  sinkt die Intensitätsverteilung langsamer auf den Untergrundwert ab. Dies entspricht einem Rest der INC-Phase. Während der AUS-Periode kehrt die Probe in einen vollständig inkommensurablen Zustand zurück. Die Daten jedes Zeitkanals können mit der Linienformanalyse aus Abschnitt 3.2.1 parametrisiert werden.



**Abbildung 3.24:** Höhenliniendiagramm der Zeitabhängigkeit des Satelliten erster Ordnung bei einer Frequenz von 100 Hz und einem Feld von 8 kV/cm.

Die Zeitabhängigkeit des INC-Volumenanteils ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Die höchste Temperatur von 93.8 K befindet sich in Temperaturbereich 2, alle anderen Messungen gehören zu Bereich 3. Bei hohen Temperaturen kann die Probe durch das elektrische Feld nur zum Teil in die koinkommensurable Phase überführt werden. Die zeitliche Entwicklung erfolgt während der EIN-Periode deutlich langsamer, als die Rückumwandlung nach dem Abschalten des Feldes. Bei 93.2 K ist ein nahezu vollständiges Umschalten mit hoher Geschwindigkeit zu beobachten. Beim weiteren Abkühlen bleibt auch während der AUS-Periode ein Teil der koinkommensurablen Phase erhalten.

Zur Beschreibung der Kinetik wird angenommen, dass nach der sprunghaften Änderung des elektrischen Feldes das System in die neue Gleichgewichtslage relaxiert. Dafür wird ein exponentieller Verlauf verwendet. Die zeitliche Änderung der Störung lässt sich durch die Heavyside-Sprungfunktion beschreiben.

$$H(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t \leq t_0 \\ 0 & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad (3.13)$$

Die Funktion kann unter Verwendung des Tangens Hyperbolicus angenähert werden.

$$H(t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh \left( \frac{t - t_0}{c} \right) \right] \quad \text{für } c \ll 1 \quad (3.14)$$

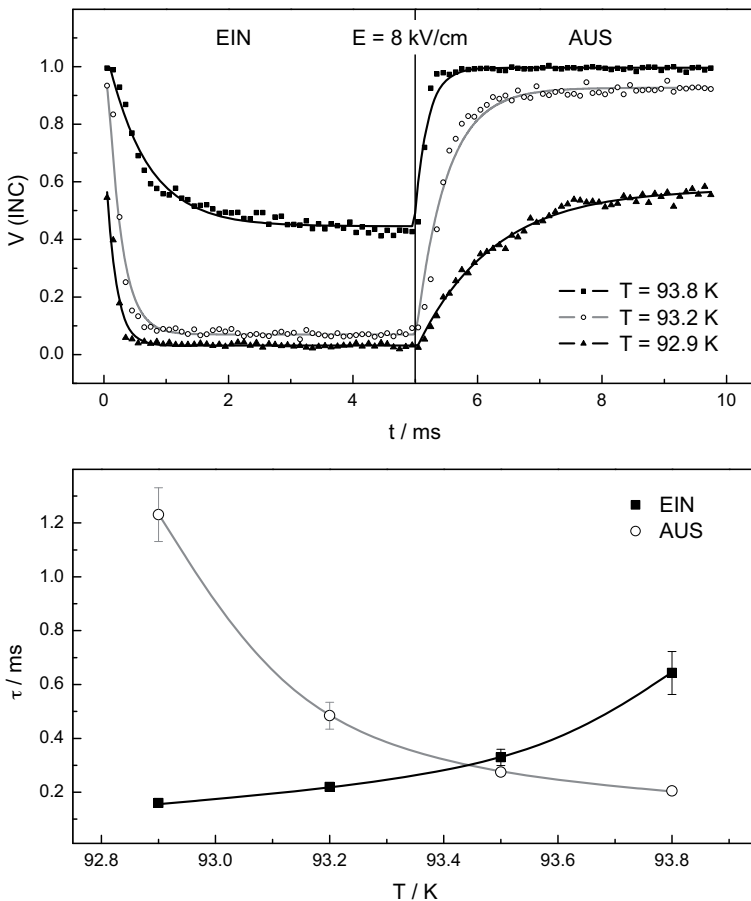
Das Zeitverhalten entspricht einer Kombination von Sprungfunktion und Relaxation.

$$V_{INC}(t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh \left( \frac{t - t_0}{0.001 \text{ ms}} \right) \right] \left[ V_2 + (V_1 - V_2) e^{-t/\tau_1} \right] + \frac{1}{2} \left[ 1 + \tanh \left( \frac{t - t_0}{0.001 \text{ ms}} \right) \right] \left[ V_2 + (V_1 - V_2) (1 - e^{[-t-t_0]/\tau_2}) \right] \quad (3.15)$$

Der INC-Volumenanteil sinkt beim Einschalten des Feldes zu Beginn des Zyklus von  $V_1$  mit der Zeitkonstante  $\tau_1$  auf den Wert  $V_2$  ab und steigt nach Ausschalten des Feldes zum Zeitpunkt  $t_0$  mit  $\tau_2$  wieder auf den Ursprungswert an. Die Funktion berücksichtigt die Randbedingung, dass der INC-Volumenanteil zum Ende des Zyklus identisch mit dem Wert zu Beginn des Folgezyklus sein muss.

Abbildung 3.25 enthält die mit dieser Auswertung bestimmten Zeitkonstanten. Sie variieren temperaturabhängig zwischen 0.2 und 1.2 ms. Damit ist die Kinetik eine Größenordnung schneller als im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$  [142]. Der Verlauf der Zeitkonstanten ist in beiden Substanzen vergleichbar. Bei hohen Temperaturen geht der Kristall nur langsam in die intermediäre Phase über, während die Rückbildung der inkommensurablen Phase praktisch instantan erfolgt. Das bedeutet, dass die Nukleation von Antistripples

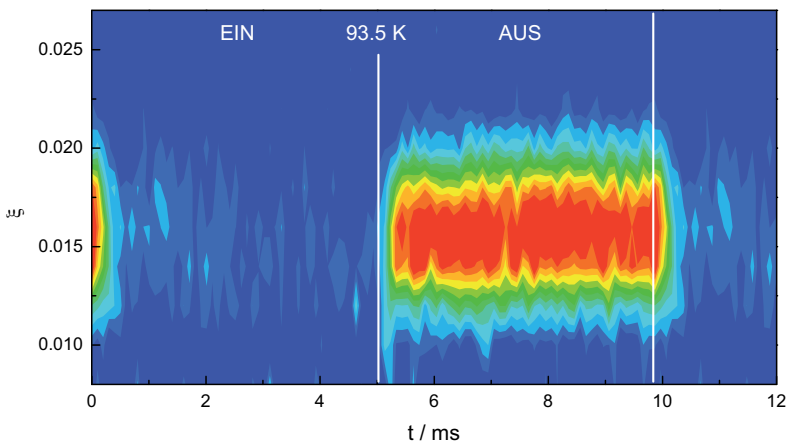
gegenüber der Bildung von Stripples benachteiligt ist. In dem Temperaturintervall, in dem ein beinahe vollständiges Umschalten zu beobachten ist, nähern sich die Zeitkonstanten für das Ein- beziehungsweise Ausschalten des elektrischen Feldes einander an und überkreuzen sich schließlich. Bei tiefen Temperaturen ist dann die Bildung der INC-Phase gegenüber der Rückumwandlung stark verlangsamt. Am Verlauf der Zeitkonstanten fällt auf, dass die Nukleation der topologischen Defekte immer dann deutlich langsamer erfolgt, wenn eine Phase nicht vollständig gebildet werden kann. Dies hängt mit der Temperaturabhängigkeit der treibenden Kraft für die jeweilige Umwandlung zusammen. Zum Beispiel geht die Probe bei 93.8 K erst bei einem Feld von 3 kV/cm



**Abbildung 3.25:** Zeitlicher Verlauf der INC-Volumenanteile: (oben) Ergebnisse der Linienformanalyse, (unten) Zeitkonstanten, ermittelt nach Gleichung 3.15.

in die intermediäre Phase über. Selbst bei 8 kV/cm befindet sich nur etwa die Hälfte des Kristalls in der kommensurablen Phase. Die treibende Kraft für die Bildung der C-Phase ist gering, da die Temperatur noch relativ weit vom Stabilitätsbereich dieser Phase entfernt ist, die Umwandlung erfolgt langsam. Beim Ausschalten des Feldes wird hingegen die INC-Phase vollständig wieder hergestellt. Diese Umwandlung läuft dabei schnell ab, der thermodynamisch stabile Zustand wird praktisch sofort erreicht.

Bei einer so schnellen Umwandlung ist die Annahme einer idealen Sprungfunktion für das elektrische Feld nicht mehr gerechtfertigt. Die beobachteten Intensitäten entsprechen einer Faltung des Feldanstiegs mit der Antwort des Kristalls auf diese Störung. Auf eine numerische Entfaltung der Intensitäten mit dem Feldverlauf oder auf die Anpassung des Parameters  $c$  in Gleichung 3.14 wurde verzichtet, da der Intensitätsverlauf bei einigen Temperaturen praktisch synchron mit der Änderung des elektrischen Feldes abläuft (siehe Abbildung 2.14). Dies ist bei tiefen Temperaturen während der EIN-Periode und bei hohen Temperaturen während der AUS-Periode der Fall. Eine schnelle Relaxation wurde auch von Sakata *et al.* beobachtet [143]. Sie ermittelten aus Echtzeitmessungen der dielektrischen Permittivität Zeitkonstanten von unter 0.1 ms. Selbst wenn ein idealer, sprungförmiger Verlauf der Ausgangsspannung des Generators erreicht werden könnte, wird der Anstieg des Feldes in der Probe durch die Kapazitäten der Zuleitungen und der Probe verlangsamt. Dies führt besonders bei der Untersuchung ferroelektrischer Kristalle zu einer Begrenzung der Zeitaufösung, da sie während der Phasenumwandlung ein Maximum der Dielektrizitätszahl und damit eine hohe Kapazität aufweisen.



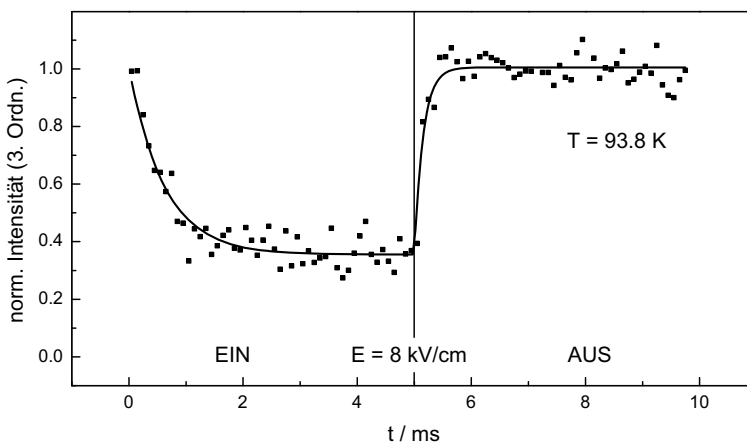
**Abbildung 3.26:** Höhenliniendiagramm der Zeitabhängigkeit des Satelliten dritter Ordnung bei einer Frequenz von 100 Hz und einem Feld von 8 kV/cm



Die kleinen Zeitkonstanten in der Größenordnung der Geschwindigkeit des Feldanstiegs von etwa 0.2 ms können daher nur in der Form interpretiert werden, dass die Phasenumwandlung bei diesen Temperaturen sehr schnell erfolgt, ohne dass eine konkrete Aussage über die Geschwindigkeit möglich ist. Die angegebenen Werte stellen somit eine obere Grenze für die Umwandlungskinetik dar.

Der Zeitabhängigkeit des Satelliten 3. Ordnung wurde jeweils direkt nach der Untersuchung der Satelliten 1. Ordnung ausgeführt, so dass die thermische Historie der Probe für beiden Messungen identisch ist. Die Schulter des direkt benachbarten Hauptstruktur-Reflexes bei  $\xi = 0$  wurde mit der im Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Methode von der Streuintensität abgezogen.

In Abbildung 3.26 ist der Satellit 3. Ordnung als ausgeprägtes Intensitätsmaximum während der AUS-Periode zu erkennen. Nach dem Einschalten des elektrischen Feldes nimmt die Intensität rasch ab und verschwindet nahezu vollständig. Abbildung 3.24 zeigt anhand des Satelliten 1. Ordnung, dass die Probe unter denselben Bedingungen eine Koexistenz beider Satelliten aufweist, der INC-Volumenanteil beträgt etwa 20 %. Auch bei den statischen Messungen konnte der Satellit 3. Ordnung bei tiefen Temperaturen nicht mehr beobachtet werden (siehe Abbildung 3.11). Dies kann auf die geringere Absolutintensität und die daraus resultierende schlechtere Statistik zurückgeführt werden. Das Abziehen der Flanke des benachbarten Bragg-Reflexes führt zwar zu einer Korrektur des Untergrundes, erhöht aber auch die statistische Unsicherheit der Zählraten.



**Abbildung 3.27:** Zeitliche Entwicklung der normierten integralen Intensität des Satelliten dritter Ordnung zum Vergleich mit Abbildung 3.25.

Bei 93.5 K wäre eine Linienformanalyse deshalb nur möglich, wenn die Intensitäten mehrerer Zeitkanäle summiert würden. Da die Zeitkonstanten für den Satelliten 1. Ordnung bei dieser Temperatur jeweils etwa 0.4 ms betragen, macht die Summation von 5 Zeitkanälen eine Analyse des Zeitverhaltens unmöglich. Bei den beiden tiefsten Temperaturen ist der Satellit 3. Ordnung auch nach einer Summation während der EIN-Periode nicht zu beobachten.

Die Volumenanteile der INC-Phase werden in Abbildung 3.25 bis auf eine Ausnahme gut durch die einfache exponentielle Relaxation beschrieben. Bei der höchsten untersuchten Temperatur von 93.8 K zeigen die Messpunkte zuerst einen etwas steileren Abfall und dann ein langsames weiteres Absinken, das nicht optimal durch die Kurve wiedergegeben wird (siehe Abbildung 3.25). Es wäre möglich, dass mehrere Prozesse mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ablaufen. Das Zeitverhalten des Satelliten dritter Ordnung in Abbildung 3.27 belegt jedoch, dass auch bei dieser Temperatur nur eine Relaxation vorliegt. Möglicherweise resultiert der Unterschied zwischen den Messungen aus der Linienformanalyse, die zur Analyse der Satelliten 1. Ordnung verwendet wurde. Die daraus folgende Unsicherheit für die Bestimmung des INC-Volumenanteils wird auf etwa 5 % abgeschätzt.

Im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$  wurde beobachtet, dass sich die Relaxationszeiten für die Satelliten 1. und 3. Ordnung voneinander unterscheiden [141]. Während nach dem Einschalten des Feldes eine schnellere Intensitätsabnahme des Satelliten 3. Ordnung zu beobachten ist, erfolgt die Zunahme nach dem Abschalten deutlich langsamer.

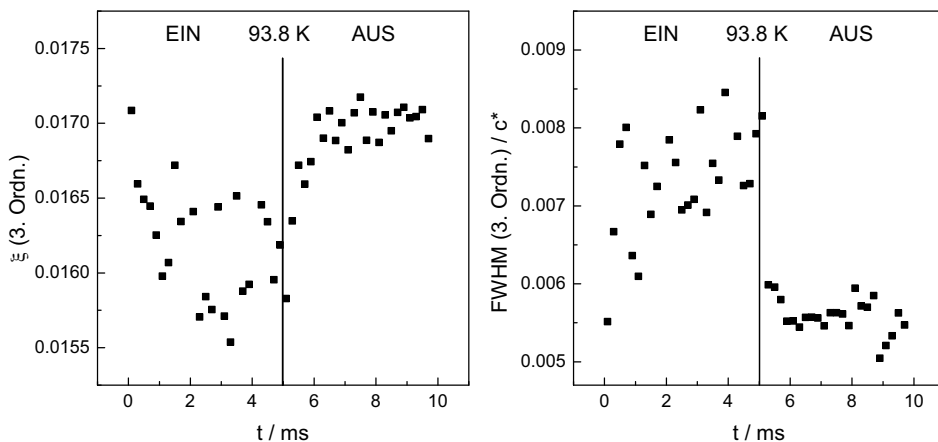


Abbildung 3.28: Wellenvektor und Halbwertsbreite des Satelliten 3. Ordnung bei 93.8 K.

Dies wird auf eine Störung der Modulation während der Nukleation zurückgeführt. Das wohlgeordnete Diskommensurationsgitter bildet sich in  $Rb_2ZnCl_4$  erst nach einigen Millisekunden. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden die Quotienten der integralen Intensitäten beider Satelliten gebildet. Sowohl während der Zyklushälfte mit  $E = 0$ , als auch während des Einschaltvorgangs ist dieses Verhältnis konstant. Die Geschwindigkeitskonstanten sind demnach für beide Satelliten identisch. Das bedeutet, dass die inkommensurable Modulation in Kalium-Selenat bereits unmittelbar nach der Bildung der topologischen Defekt eine rechteckige Verzerrung aufweist, welche auch in der endgültig ausgeprägten INC-Phase beobachtet werden kann.

Bei 93.8 K kann eine Änderung des Wellenvektors und der Halbwertsbreite des Satelliten dritter Ordnung beobachtet werden. Die Ergebnisse einer Mittelung von jeweils zwei Zeitkanälen sind in Abbildung 3.28 aufgetragen. Während der EIN-Periode wird der Satellit breiter, die intermediäre Phase weist eine verringerte Modulationskohärenz auf als die reine INC-Phase. Innerhalb der Unsicherheit der Messwerte stimmen die Zeitkonstanten mit dem Satelliten erster Ordnung überein. Bei tieferen Temperaturen ist der Satellit dritter Ordnung durch die geringe Intensität keine geeignete Sonde, um die Entwicklung der Linienbreiten und des Wellenvektors zu beobachten. Eine detaillierte Untersuchung der Kinetik des Satelliten erster Ordnung mittels hochauflösender  $\gamma$ -Diffraktometrie wird im folgenden Abschnitt präsentiert.

Die Echtzeituntersuchungen der Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat mit stroboskopischer Neutronenstreuung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Zeitkonstanten variieren temperaturabhängig zwischen 0.2 und 1.2 ms. Die Umwandlung erfolgt damit um eine Größenordnung schneller als in  $Rb_2ZnCl_4$ .
- Die Nukleation der topologischen Defekte erfolgt langsamer, wenn eine Koexistenz beider modulierter Phasen gebildet wird.
- Die Kinetik der Satelliten erster und dritter Ordnung unterscheidet sich nicht, die kommensurable Phase weist sofort ein vollständiges Squaring auf.
- Der Satellit dritter Ordnung zeigt sowohl eine Positions- als auch eine Halbwertsbreitenänderung, die Modulationskohärenz ändert sich zeitlich.

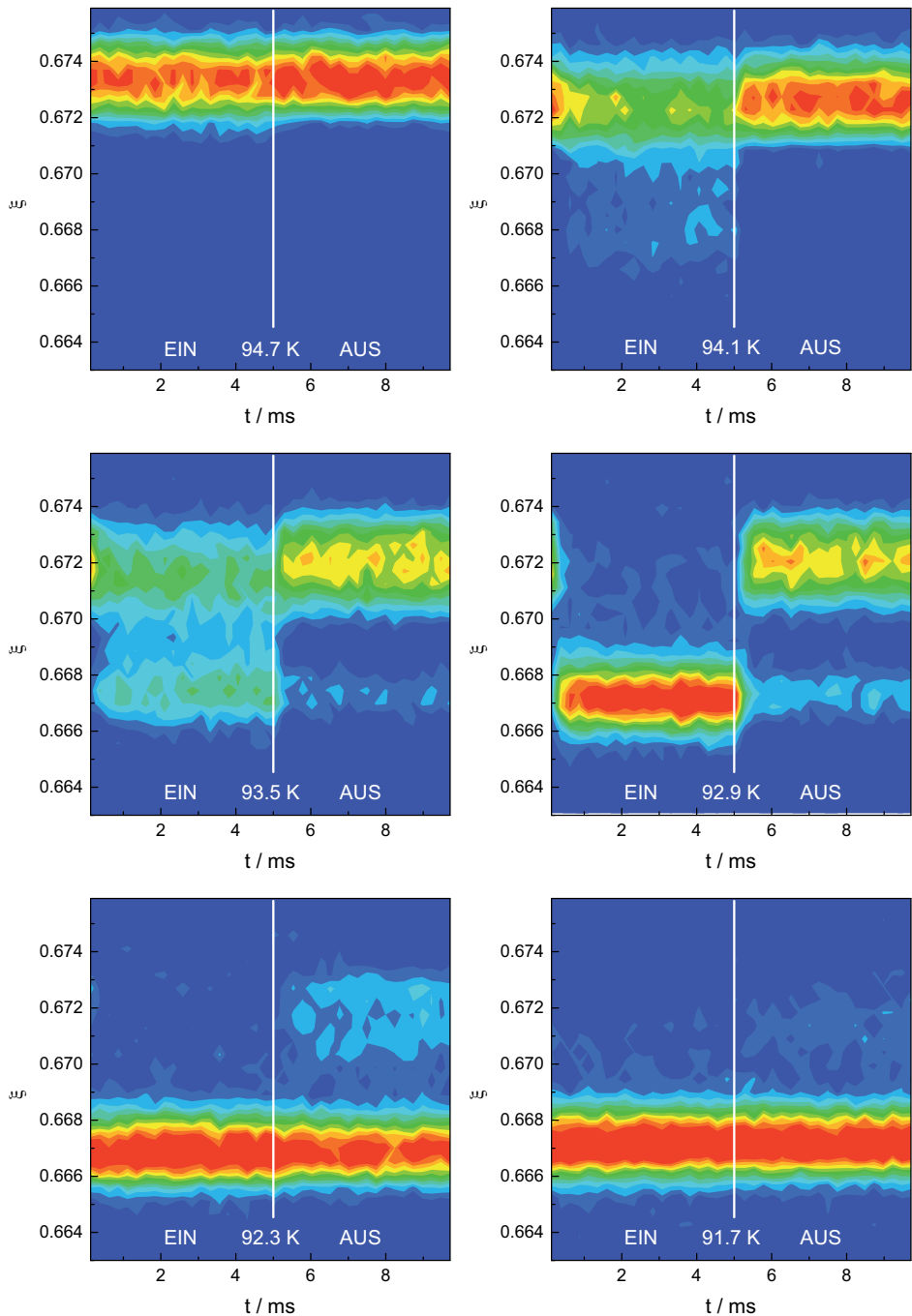
### 3.4.3 Stroboskopische $\gamma$ -Diffraktion

Durch die hohe Auflösung des  $\gamma$ -Diffraktometers können die Satelliten im Koexistenzbereich voneinander getrennt werden und es ist möglich kleine Änderungen des Wellenvektors und der Modulationskohärenz zu detektieren. Für die stroboskopische  $\gamma$ -Diffraktion wurde dieselbe Probe verwendet, wie für die Messungen am Dreiachsen-Spektrometer PUMA. Die Untersuchungen beschränkten sich wegen des geringeren Primärflusses auf den Satelliten erster Ordnung. Es wurden Messungen mit 100 Hz und 40 Zeitkanälen ausgeführt. Um eine ausreichende Zählstatistik für jeden Zeitkanal zu erreichen, waren rund 25 Millionen Zyklen pro Temperaturschritt notwendig. Die Halbwertszeit der Iridium-Quelle beträgt 73.83 Tage. Mit fortschreitendem Intensitätsverlust wurde deshalb die Zahl der Zyklen entsprechend erhöht. Daraus resultierte eine Messzeit von 58 Tagen für die untersuchten 12 Temperaturen. In Abbildung 3.29 ist die Zeitabhängigkeit des Satelliten ( $20\ 2/3$ ) unter dem Einfluss eines Feldes von 8 kV/cm als Höhenliniendiagramm dargestellt. Das Schaltverhalten entspricht weitestgehend den Erwartungen, die im Abschnitt 3.4.1 formuliert worden sind. Die ersten drei Abbildungen entsprechen dem Schaltverhalten der Temperaturbereiche 1 bis 3 aus Abbildung 3.23.

Bei 94.7 K kann die Phasenumwandlung noch nicht ausgelöst werden. Es ist jedoch bereits eine geringe Verschiebung des INC-Satelliten nach dem Einschalten des elektrischen Feldes zu beobachten. In Übereinstimmung mit diesem Befund wurde in statischen Messungen ebenfalls eine Verringerung des INC-Wellenvektors bis 2 K oberhalb der feldinduzierten Lock-in Umwandlung gefunden [5].

Die vollständige Rückbildung der INC-Phase nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes kann bei 94.1 K beobachtet werden. Bei tieferen Temperaturen findet ein Schalten vom Koexistenzbereich in die intermediäre Phase statt. In beiden Fällen wird der INC-Satellit während des eingeschalteten Feldes breiter als in der Zyklushälfte ohne Feld. Das deutet auf eine Reduzierung der Modulationskohärenz hin. Nach dem Ausschalten des Feldes geht die Probe wieder in einen stärker geordneten Zustand über.

Ein Umschalten zwischen der beinahe vollständig ausgebildeten kommensurablen Phase und dem Koexistenzbereich ist bei 92.9 K möglich. Bei genauer Betrachtung kann während der EIN-Periode aber weiterhin eine schwache Restintensität der intermediären Phase beobachtet werden. Die Grenze zwischen den Temperaturintervallen 3 und 4 aus Abbildung 3.23 ist also nicht vorhanden. Im Vergleich mit  $Rb_2ZnCl_4$  ist das Schaltverhalten von Kalium-Selenat deutlich besser zu beobachten, da die intermediäre Phase zwar einen deutlich verbreiterten INC-Satelliten aufweist, aber nicht die kontinuierliche, unstrukturierte Intensitätsverteilung zeigt, die in  $Rb_2ZnCl_4$  beobachtet wird [4].



**Abbildung 3.29:** Zeitabhängigkeit der Satellitenintensität unter dem Einfluss eines gepulsten elektrischen Feldes mit einer Frequenz von 100 Hz und einer Feldstärke von 8 kV/cm.

Entsprechend den im Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Erwartungen sollte unterhalb von 92.5 K kein Umschalten mehr möglich sein. Unabhängig vom elektrischen Feld müsste nur noch die C-Phase zu beobachten sein. Bei den beiden tiefsten Temperaturen in Abbildung 3.29 ist jedoch weiterhin ein feldinduzierter Effekt vorhanden. Reste der intermediären Phase können noch bis zu 2 K unterhalb der Phasenumwandlung unter statischen Bedingungen beobachtet werden. Diese dynamische Stabilisierung ist auch in  $Rb_2ZnCl_4$  bekannt [141]. Auf die Frequenzabhängigkeit des Effektes und mögliche Ursachen wird später eingegangen.

Trotz der hohen Anzahl an Zyklen ist die Zählstatistik in den einzelnen Zeitkanälen nicht ausreichend, um eine belastbare Auswertung durchzuführen. Insbesondere stellt die starke Streuung der Messwerte im Untergrund ein Problem dar. Ist einer der Satelliten nur schwach ausgeprägt, können die Breite und die integrale Intensität deshalb nur ungenau bestimmt werden. Daher ist eine Summation über die Intensitäten mehrerer Zeitkanäle notwendig. Im Abschnitt 3.4.2 wurde gezeigt, dass die feldinduzierte Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat sehr schnell verläuft. Durch die Reduzierung der Zeitkanäle würde daher ein Großteil der Information über das Zeitverhalten des Systems verloren gehen. Zur genaueren Bestimmung der Linienbreiten und Wellenvektoren der beiden Satelliten können jeweils 4 Zeitkanäle gleitend (ZK) zusammengefasst werden.

$$\begin{aligned}
 &(ZK_1 + ZK_2 + ZK_3 + ZK_4), \\
 &\quad (ZK_3 + ZK_4 + ZK_5 + ZK_6), \\
 &\quad\quad (ZK_5 + ZK_6 + ZK_7 + ZK_8), \dots
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

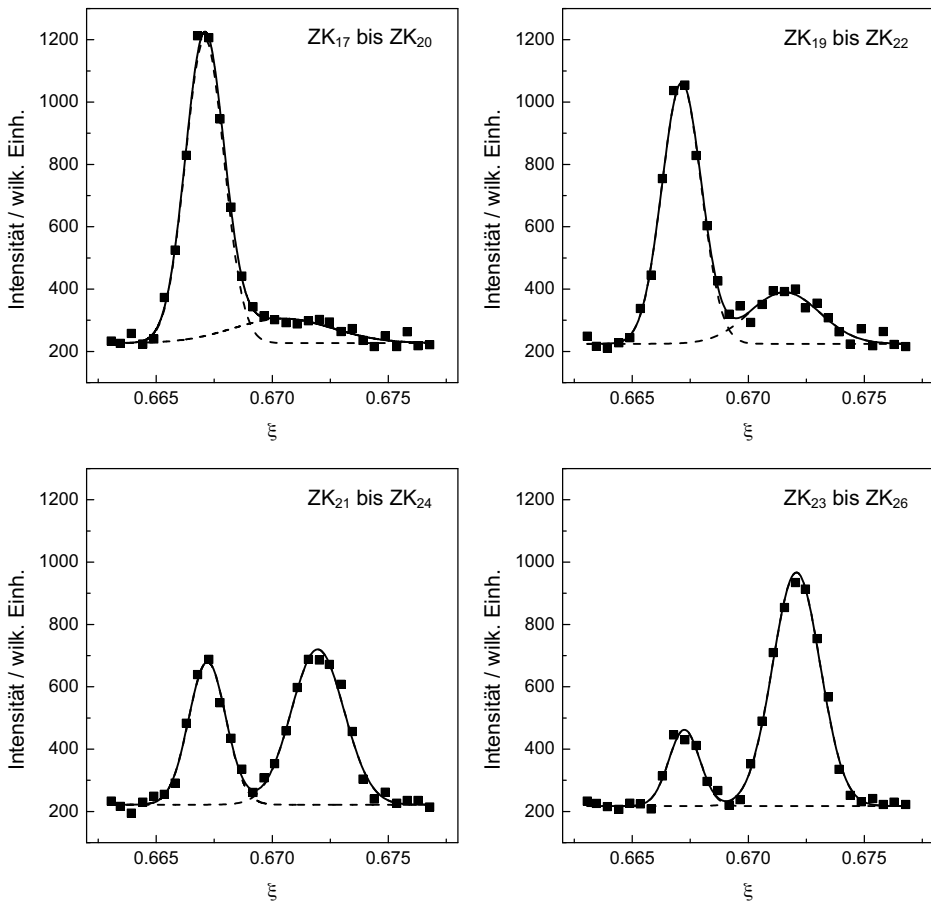
Um die Geschwindigkeit der feldinduzierten Lock-in Umwandlung zu bestimmen, ist es notwendig, möglichst kurz nach der Änderung des elektrischen Feldes Messpunkte zur Verfügung zu haben. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wurde daher ein Verfahren angewendet, bei dem die zusammengefassten Zeitkanäle unterschiedlich lang sind. Dadurch ist die Zählstatistik in den ersten Zeitkanälen schlechter als in den Folgenden.

$$\begin{aligned}
 &3 \cdot ZK_1, \quad 3 \cdot ZK_2, \\
 &1.5 \cdot (ZK_3 + ZK_4), \quad 1.5 \cdot (ZK_5 + ZK_6), \quad 1.5 \cdot (ZK_7 + ZK_8), \\
 &\quad (ZK_9 + ZK_{10} + ZK_{11}), \quad (ZK_{12} + ZK_{13} + ZK_{14}), \dots
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Nachfolgend wird zuerst auf die Auswertung der Satelliten nach Anwendung von Gleichung 3.16 eingegangen. Abbildung 3.30 zeigt eine Sequenz von Diffraktogrammen bei einer Temperatur von 92.9 K. Der INC-Satellit ist zuerst nur als breite Intensitätsverteilung auf der rechten Seite des starken C-Satelliten zu erkennen. Nach dem Ausschalten

des elektrischen Feldes nimmt der INC-Satellit an Intensität zu, während die Halbwertsbreite abnimmt und das Maximum nach rechts wandert. Der C-Satellit verliert lediglich an Intensität, während Position und Breite konstant bleiben.

Zur Beschreibung des Schaltverhaltens wurden die Daten jedes Zeitkanals an zwei Gauß-Kurven angepasst, wobei eine Wichtung der Messwerte nach ihrer statistischen Signifikanz verwendet wurde. Alle Parameter konnten ohne zusätzliche Randbedingungen ermittelt werden. Es folgte eine Auswertung der Zeitabhängigkeit dieser Ergebnisse nach Gleichung 3.15. Das Ziel ist dabei die Bestimmung von Grenzwerten der Probeneigenschaften, auf die das System zum Ende der jeweiligen Zyklushälfte zuläuft.



**Abbildung 3.30:** Beispiel für eine Sequenz von Diffraktogrammen bei 92.9 K nach Anwendung von Gleichung 3.16 und Anpassung an zwei Gauß-Kurven.

Die Abbildungen 3.31 und 3.33 fassen die Ergebnisse der Parametrisierung zusammen. Die vertikalen Linien zeigen die Grenztemperaturen für das erwartete Schaltverhalten aus Abbildung 3.23 an. Die Fehlerbalken repräsentieren die Streuung der Messwerte aus den einzelnen Zeitkanälen.

Der Verlauf der Volumenanteile entspricht bei hohen Temperaturen den Erwartungen des statischen Phasendiagramms. Lediglich die Temperatur, bei der erstmalig ein Schaltvorgang beobachtet werden kann, ist um 0.3 K nach unten verschoben. Zu Beginn ändert sich der INC-Volumenanteil nur während der EIN-Periode, bis sich die Probe unterhalb von 93.5 K fast vollständig umschalten lässt. Die Daten der stroboskopischen Neutronenstreuung aus Abschnitt 3.4.2, die zusätzlich in Abbildung 3.31 eingetragen sind, zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

Es bleibt auch während der EIN-Periode immer ein INC-Volumenanteil von etwa 15 % erhalten. Die breite Intensitätsverteilung, die in diesem Zustand beobachtet werden kann, ist charakteristisch für die intermediäre Phase. Es ist nicht möglich durch das gepulste elektrische Feld eine reine C-Phase zu induzieren. Die Temperaturbereiche 3 und 4 sind daher in den Abbildungen 3.31 und 3.33 zusammengefasst, da sie ein vergleichbares Schaltverhalten aufweisen. Die nahezu temperaturunabhängige inkommensurable Restintensität ist auch noch unterhalb von 92.5 K vorhanden, obwohl ab dieser Temperatur nach dem statischen Phasendiagramm nur noch die C-Phase zu erwarten wäre. Darüber hinaus ist nach wie vor ein kinetischer Effekt zu beobachten, der INC-Volumenanteil wird in der AUS-Periode größer. Dies entspricht der bereits oben erwähnten dynamischen Stabilisierung der intermediären Phase. Diffraktogramme aus diesem Temperaturintervall sind in Abbildung 3.32 auf Seite 118 dargestellt.

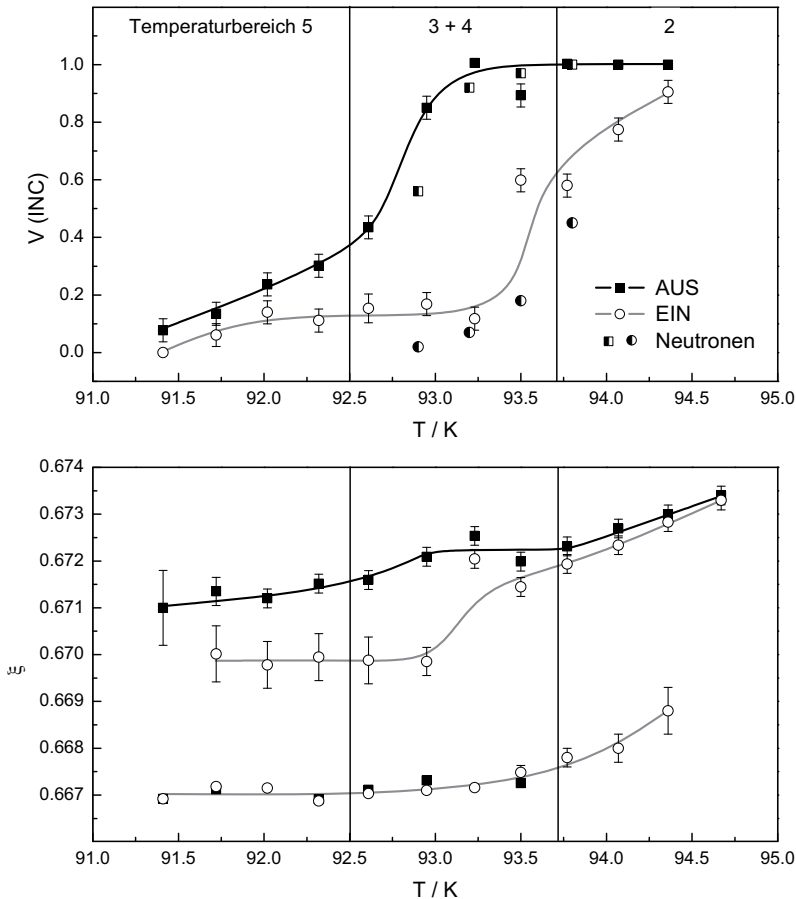
Der Wellenvektor des INC-Satelliten zeigt bei hohen Temperaturen nur eine geringe Abhängigkeit von dem elektrischen Feld. Unterhalb von 93.5 K sinkt er während der EIN-Periode deutlich ab. In den Temperaturbereichen 2 und 3 stimmen die beobachteten Wellenvektoren mit früheren statischen Experimenten mit und ohne elektrischem Feld überein. Das Plateau während der AUS-Periode im Temperaturbereich 3 entspricht dem minimalen Misfitparameter von  $4.6 \cdot 10^{-3} c^*$  aus Abbildung 3.6.

Der C-Satellit erscheint bei hohen Temperaturen während der EIN-Periode bei einem deutlich größeren Wellenvektor als  $\xi = 2/3$ . Die unter dem Einfluss des gepulsten elektrischen Feldes gebildeten kkommensurablen Domänen haben demnach eine andere Struktur als bei statischen Bedingungen, unter denen eine solche Abweichung nicht zu beobachten ist [5]. Sie enthalten noch etliche Diskommensurationen, die nicht durch den Stripple-Mechanismus entfernt wurden. Bei 94.4 K entspricht die Erhöhung des Wellenvektors um  $1.7 \cdot 10^{-3} c^*$  einem mittleren Diskommensurationsabstand von 75 nm,



also fast 100 Gitterkonstanten. Im Laufe der Abkühlsequenz nähert sich die Position des C-Satelliten dem erwarteten Wert an. Der Wellenvektor des kommensurablen Satelliten zeigt keine Zeitabhängigkeit.

Für die Linienformanalyse der Neutronendaten wurde die Position des kommensurablen Satelliten konstant bei  $\xi = 2/3$  angenommen. Da diese Randbedingung bei hohen Temperaturen nicht erfüllt ist, könnte dies zu Abweichungen bei der Bestimmung der Volumenanteile der modulierten Phasen führen. Es ist daher denkbar, dass die Abweichung von der idealen exponentiellen Relaxation, die bei 93.8 K in Abbildung 3.25 zu erkennen ist, auf diese Verschiebung des C-Satelliten zurückzuführen ist.

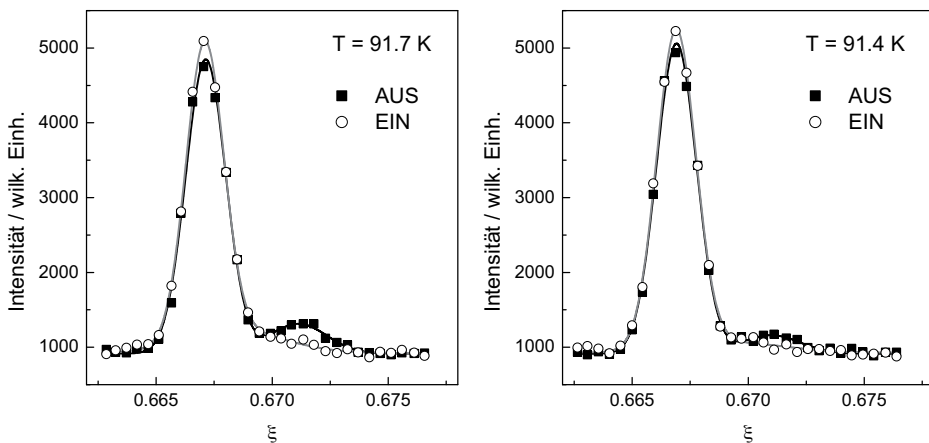


**Abbildung 3.31:** Inkommensurabler Volumenanteil (oben) und Wellenvektoren (unten) der Satelliten, jeweils für die Zyklushälften mit und ohne Feld.

Die in Abbildung 3.33 dargestellte Halbwertsbreite des kommensurablen Satelliten nimmt während der EIN-Periode mit der Temperatur ab. Der Verlauf stimmt qualitativ mit der Temperaturabhängigkeit des kommensurablen Wellenvektors in Abbildung 3.31 überein. Aus der Verbreiterung kann auf eine Reduzierung der Kohärenzlänge bei hohen Temperaturen geschlossen werden. Dies untermauert die Annahme, dass noch etliche Diskommensurationen in der feldinduzierten C-Phase enthalten sind. Die hohe Frequenz des gepulsten elektrischen Feldes verhindert die Bildung einer wohldefinierten kommensurablen Phase.

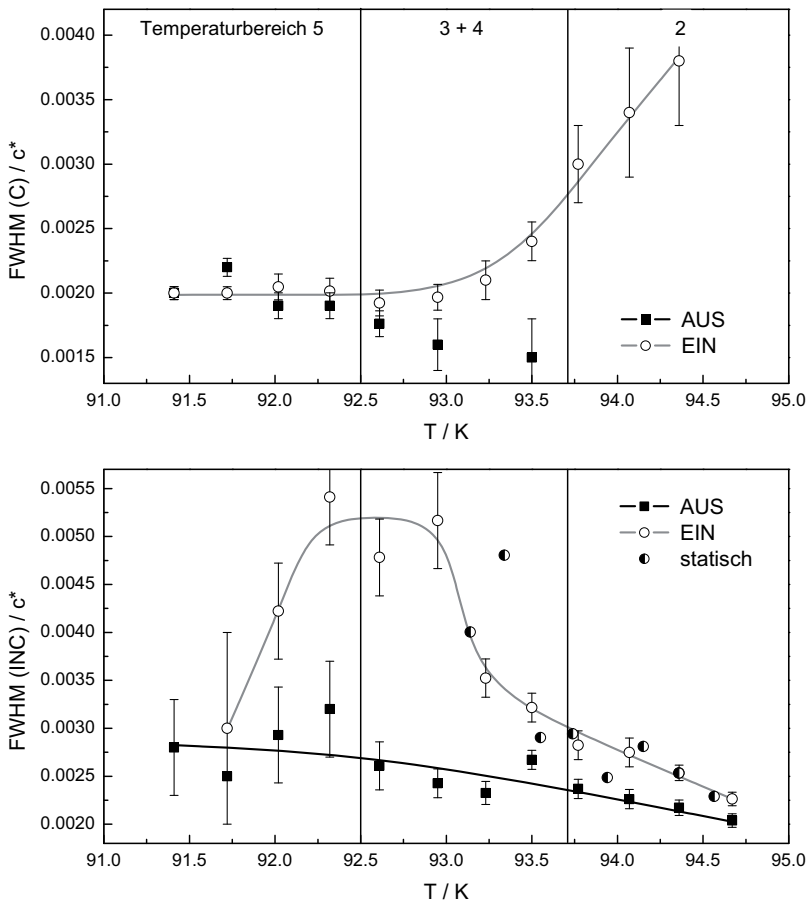
In Temperaturbereich 3 ist der kommensurable Satellit auch während der AUS-Periode zu beobachten, allerdings nur schwach ausgeprägt. Daraus folgen die großen Fehler bei der Bestimmung der Halbwertsbreite. Bei 93.5 K liegt der Messwert zudem deutlich unterhalb der durch die Geräteauflösung bestimmten minimalen Breite. Diese kann aus den statischen Messungen der C-Satelliten auf  $0.0018 c^*$  abgeschätzt werden. Diese Abweichung ist wahrscheinlich auf die schlechte Zählstatistik zurückzuführen. Unterhalb von 92.5 K ist die Linienform durch die Geräteauflösung bestimmt und verhält sich zeitlich konstant.

Die Breite des INC-Satelliten steigt während der AUS-Periode mit sinkender Temperatur nur leicht an. Während der EIN-Periode ist die Zunahme deutlich ausgeprägter, in Temperaturbereich 3 verdoppelt sich die Breite nahezu. Das bedeutet, dass sich die Modulationskohärenz als Funktion des elektrischen Wechselfeldes zeitlich ändert.



**Abbildung 3.32:** Beispiele für die Linienform nach Summation über die jeweils letzten 15 Zeitkanäle der Zyklushälften mit und ohne Feld.

Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen aus dem statischen Phasendiagramm und ist konsistent mit den in Abbildung 3.33 zum Vergleich enthaltenen statischen Messungen bei einem Feld von 8.7 kV/cm. Es stellt jedoch einen Unterschied zu  $Rb_2ZnCl_4$  dar. In dem isostrukturellen System kann in diesem Temperaturbereich kein Schaltvorgang mehr beobachtet werden, die breite Intensitätsverteilung bleibt unabhängig vom elektrischen Feld erhalten. Elisbihani vermutete, dass die stark gepinnten Diskommensurationen in der intermediären Phase nach dem Ausschalten des Feldes kein wohl geordnetes Diskommensurationsgitter mehr aufzubauen können, oder dass ein solcher Vorgang länger dauert, als die Periodendauer des gepulsten elektrischen Feldes [142].



**Abbildung 3.33:** Halbwertsbreiten des kommensurablen (oben) und inkommensurablen Satelliten (unten), für die Zyklushälften mit und ohne Feld.

Möglicherweise ist der Einfluss von Defekten auf die Kinetik der Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat weniger stark ausgeprägt als in Rubidium-Zink-Chlorid. Im Abschnitt 3.4.4 folgt ein ausführlicher Vergleich beider Verbindungen.

Die erneute Abnahme der Halbwertsbreite des INC-Satelliten bei tiefen Temperaturen ist möglicherweise auf ein Artefakt der Linienformanalyse zurückzuführen. Abbildung 3.32 zeigt die summierten Intensitäten der jeweils letzten 15 Zeitkanäle der Zyklushälften mit und ohne Feld. Danach wäre es auch möglich, dass sich die Position des INC-Satelliten weiter zu geringeren Werten verschiebt, während die Breite sich nicht ändert. Ein Teil der Intensität läge dann unter dem kommensurablen Satelliten. Die verwendete Auswertemethode stößt unterhalb von 92.0 K an ihre Grenzen. Belastbare Ergebnisse für die Breite des INC-Satelliten können bei höheren Temperaturen erhalten werden, wenn die Satelliten voneinander separiert sind.

Die Abkühlsequenz wurde nach 5 gemessenen Temperaturen durch ein technisches Problem unterbrochen und die Probe bis auf Raumtemperatur erwärmt. Elisbihani zeigte, dass in  $Rb_2ZnCl_4$  durch eine solche Behandlung der ursprüngliche Zustand der Probe wieder hergestellt wird. Ein Kristall, der noch keinem elektrischen Feld ausgesetzt war, weist ein vollständiges Umschalten zwischen den beiden modulierten Phasen auf [142]. Dies entspricht einem Phasendiagramm ohne intermediäre Phase.

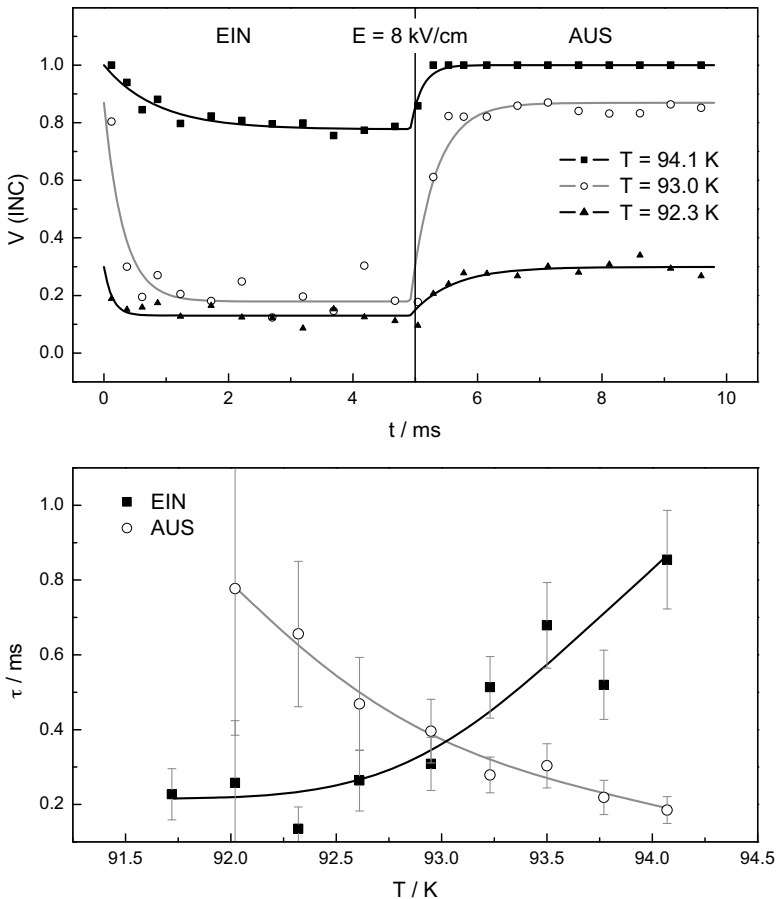
Die Zeitabhängigkeit der ersten Messung, die nach der Weiterführung der Messung bestimmt wurde, weist in Kalium-Selenat bereits wieder einen INC-Volumenanteil von über 10% während der EIN-Periode auf. Ein vollständiges Umschalten kann demnach nicht beobachtet werden. Die Bildung der intermediären Phase hat durch die lange Messzeit von über drei Tagen pro zeitaufgelöstem Diffraktogramm bereits wieder begonnen. Die Zeitskala zur Bildung der intermediären Phase kann in Übereinstimmung mit  $Rb_2ZnCl_4$  auf einige Tage abgeschätzt werden.

#### **Bestimmung der Zeitkonstanten**

Nach einer Summation der Zeitkanäle mit Hilfe von Gleichung 3.17 wurde versucht, Zeitkonstanten aus den Daten der stroboskopischen  $\gamma$ -Diffraction zu ermitteln. Abbildung 3.34 enthält Beispiele für die zeitabhängigen Änderungen des INC-Volumenanteils. Die Streuung der Messwerte ist deutlich größer als bei der Auswertung der Neutronendaten. Daraus folgt entsprechend auch eine größere Unsicherheit für die Bestimmung der Zeitkonstanten. Im Vergleich mit Abbildung 3.25 ist aber eine qualitative Übereinstim-

mung des Temperaturverlaufs festzustellen. Bei hohen Temperaturen entsprechen beide Zeitkonstanten den Neutronendaten, während bei tiefen Temperaturen die Zeitkonstanten der AUS-Periode mit  $\gamma$ -Diffraktion stets deutlich kleiner bestimmt werden und einen großen Fehler aufweisen. Die Ungenauigkeit resultiert wahrscheinlich aus der kleinen Änderung des INC-Volumenanteils bei tiefen Temperaturen und der stärkeren Streuung der Messwerte bei der  $\gamma$ -Diffraktion.

Der Wert der Zeitkonstanten wird entscheidend durch das Verhalten direkt nach der sprunghaften Änderung des elektrischen Feldes beeinflusst. Für die ersten Zeitkanäle



**Abbildung 3.34:** Untersuchung des Zeitverhaltens mit stroboskopischer  $\gamma$ -Diffraktion: (oben) zeitlicher Verlauf der INC-Volumenanteile, (unten) Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten.

wurde in Gleichung 3.17 jedoch keine Summation ausgeführt, sondern nur die Intensität hochskaliert. Sie weisen eine geringere Zählstatistik auf, die Unsicherheit bei der Bestimmung des INC-Volumenanteils wird auf rund 10% abgeschätzt. Darin liegt eine weitere Fehlerquelle für die Bestimmung der Zeitkonstanten. Zusätzlich erschwert die starke Verbreiterung des INC-Satelliten während der EIN-Periode bei tiefen Temperaturen die Bestimmung der integralen Intensität. Die schnelle Kinetik der Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat lässt eine weitere Zusammenfassung mehrerer Zeitkanäle zur Erhöhung der Statistik nicht zu. Daher ist die Bestimmung der Zeitkonstanten deutlich ungenauer als mit elastischer Neutronenstreuung.

Durch die Kombination von Neutronen- und  $\gamma$ -Diffraktion ist es möglich, ein umfassendes Bild der Lock-in Umwandlung zu erhalten. Der hohe Fluss am thermischen Dreiachsen-Spektrometer PUMA ermöglichte eine genaue Bestimmung der Zeitkonstanten und die Untersuchung der Satelliten dritter Ordnung. Mit Hilfe der  $\gamma$ -Diffraktion sind Aussagen über die zeitliche Änderung der Wellenvektoren und der Modulationskohärenz möglich. Diese zusätzlichen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die hohe Auflösung liefert detaillierte Informationen über den Zustand der Probe zum Ende der EIN- und AUS-Periode des gepulsten elektrischen Feldes.
- Das Schaltverhalten lässt sich mit Hilfe des statischen E/T-Phasendiagramms interpretieren und folgt diesem über einen großen Temperaturbereich.
- Es wird eine dynamische Stabilisierung der intermediären Phase bis zu 2 K unterhalb der Umwandlungstemperatur unter statischen Bedingungen beobachtet.
- Bei hohen Temperaturen ist der C-Satellit breiter und zu größeren Wellenvektoren verschoben, die feldinduzierte kommensurable Phase enthält Diskommensurationen.
- In der EIN-Periode ist der INC-Satellit deutlich verbreitert, beim Ausschalten des Feldes erfolgt die Rückkehr in einen stärker geordneten Zustand.
- Die Bestimmung der Zeitkonstanten ist durch die geringere Anzahl an Zeitkanälen mit einer höheren Unsicherheit behaftet, als die Neutronendaten.

### 3.4.4 Diskussion

Zur Interpretation der Echtzeituntersuchungen mit stroboskopischen Streumethoden wird zuerst auf die Kinetik der Phasenumwandlung eingegangen. Nach einem Vergleich mit den isostrukturellen Verbindungen  $Rb_2ZnCl_4$  und  $K_2ZnCl_4$  folgt eine Erläuterung möglicher Ursachen für die dynamische Stabilisierung der intermediären Phase.

#### Kinetik der Lock-in Umwandlung

Die Nukleation und das Wachstum von Domänen bei einer Phasenumwandlung erster Ordnung kann im Rahmen eines Avrami-Modells beschrieben werden. Ishibashi und Takagi zeigten, dass der Formalismus auf ferroelektrische Systeme anwendbar ist [221], Sakata *et al.* nutzten es zur Beschreibung der zeitliche Entwicklung der Dielektrizitätszahl in  $K_2ZnCl_4$  [64]. Für die Änderung des Volumenanteils der INC-Phase nach Einschalten des elektrischen Feldes lässt sich folgender Zusammenhang formulieren:

$$V_{INC} = e^{-A} \quad \text{mit: } A = \int_0^t R(t_0) S(t, t_0) dt_0 \quad (3.18)$$

Dabei ist  $R(t_0)$  die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Nukleus zur Zeit  $t_0$  und  $S(t, t_0)$  das Volumen der C-Phase zur Zeit  $t$ , die aus diesem Nukleus entstanden ist. Für die eindimensionale Modulation in Kalium-Selenat ist dieses Volumen gegeben durch:

$$S(t, t_0) = 2 [r_c + v(t - t_0)] \quad (3.19)$$

Es wird angenommen, dass sich die Domänen mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  ausdehnen. Wird die Größe des kritischen Radius  $r_c$  vernachlässigt, folgt:

$$V_{INC} = e^{-(t/\tau)^n} \quad (3.20)$$

Es können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Bei kontinuierlicher Nukleation ist  $R(t_0)$  zeitlich konstant. Daraus ergibt sich ein Avrami-Exponent von  $n = 2$ . Findet die Nukleation nur zu Beginn statt, stellt  $R(t_0)$  eine Delta-Distribution dar und es kann ein einfacher exponentieller Abfall mit  $n = 1$  beobachtet werden. Die Zeitkonstante ist:

$$\tau = \frac{1}{2 v R(t_0)} \quad (3.21)$$

In kinetischen Experimenten an  $A_2BX_4$ -Verbindungen wird nur in Proben mit hohen Defektkonzentrationen ein Verhalten mit  $n > 1$  beobachtet. Besonders deutlich ist

dies in einer  $Rb_2ZnCl_4$ -Probe, die mit dem Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogen wurde und die eine thermische Hysterese von 20 K aufweist [139]. Die zeitlichen Änderungen der Volumenanteile in Abbildung 3.25 zeigen, dass das Zeitverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Probe durch eine einfache exponentielle Relaxation beschrieben werden kann. Für die weitere Interpretation der Messergebnisse wird deshalb von einer schnellen Nukleation zu Beginn der feldinduzierten Phasenumwandlung ausgegangen.

Die Zeitkonstante der Phasenumwandlung wird nach Gleichung 3.21 durch die Nukleationswahrscheinlichkeit der topologischen Defekte und die Wachstumsgeschwindigkeit der Domänen bestimmt. Eine Nukleation ist umso wahrscheinlicher, je größer der Energiegewinn durch die neu gebildete Phase ist. Damit lässt sich der Temperaturverlauf der Zeitkonstanten aus Abbildung 3.25 und 3.34 verstehen. Bei hohen Temperaturen kann nur ein Teil der Probe durch das elektrische Feld in die C-Phase überführt werden. Die freie Energie der C-Phase ist nur geringfügig niedriger als in der INC-Phase. Daraus resultiert eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Nukleation von Antistripples, die zur Bildung der C-Phase führen. Aus diesem Koexistenzbereich erfolgt die Rückumwandlung in die INC-Phase schneller, da eine Nukleation von Stripplles durch die deutlich geringere freie Energie der INC-Phase wahrscheinlicher ist. Mit abnehmender Temperatur steigt der Energiegewinn bei der Bildung der C-Phase an, so dass die Zeitkonstanten folglich kleiner werden. Die INC-Phase wird hingegen weniger stabil, woraus eine Verlangsamung der Rückumwandlung nach Ausschalten des elektrischen Feldes resultiert.

Nach der Nukleation können die Stripplles und Antistripples mit Defekten in der Probe in Wechselwirkung treten. Dies behindert das Wachstum der Domänen und führt zu einem langsameren Phasenübergang. Hamano *et al.* zeigten in  $Rb_2ZnCl_4$ , dass eine Reduzierung der Defektkonzentration durch wiederholte Rekristallisation eine etwa zehnfach schnellere Phasenumwandlung zur Folge hat, verglichen mit Proben, deren Rohmaterial nicht gereinigt wurde [203].

Die hohe Nukleationsrate nach der Änderung des elektrischen Feldes führt dazu, dass überall in der Probe topologische Defekte gebildet werden. Dies stellt einen wichtigen Unterschied zum langsamen Abkühlen dar, bei dem eine Nukleation bevorzugt in der Nähe von lokalen Verzerrungsfeldern durch Defekte oder Diskommensurationen erfolgt. Dies ist möglich, da die treibende Kraft bei einer kleinen Temperaturänderung nur gering ist. Dadurch führt bereits eine kleine Störung, die lokal eine niedrigere Umwandlungstemperatur bewirkt, zu einer bevorzugten Keimbildung. Das Einschalten eines elektrischen Feldes von 8 kV/cm ist von der Triebkraft jedoch vergleichbar mit einem Temperatursprung von etwa 1.4 K innerhalb kürzester Zeit. Eine Differenzierung des Ortes für die Nukleation findet unter diesen Bedingungen nicht statt.

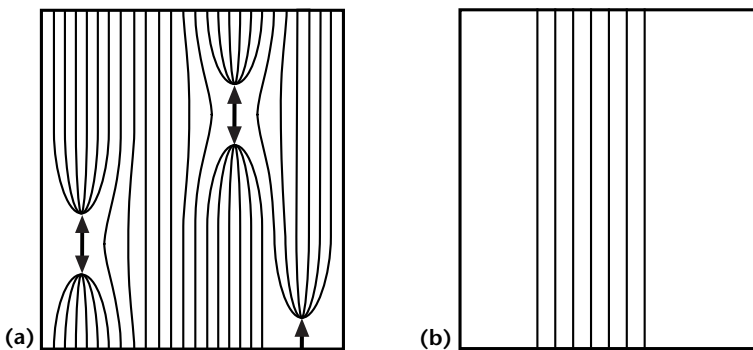


Die unabhängige Erzeugung vieler Keime wirkt sich auf die Breite und den Wellenvektor des kommensurablen Satelliten aus. Aus der Halbwertsbreite, die in Abbildung 3.33 dargestellt ist, kann die Kohärenzlänge  $l_k$  abgeschätzt werden.

$$l_k = \frac{2\pi}{\Delta Q} = \frac{2c}{\sqrt{\Delta\xi^2 - \Delta\xi_{res}^2}} \quad (3.22)$$

Dabei entspricht  $\Delta\xi$  der vollen Halbwertsbreite des Satelliten und  $\Delta\xi_{res}$  der Auflösung, die durch die minimale Halbwertsbreite bei tiefen Temperaturen gegeben ist. Bei 94.4 K lässt sich eine Kohärenzlänge von von etwa 500 nm berechnen. Bei  $T_L$  beträgt der Diskommensurationsabstand 28 nm. Das bedeutet, dass nur 3 Antistripples (18 DC's) erzeugt werden müssen, um eine kommensurable Domäne dieser Größe zu erzeugen.

Bei hohen Temperaturen ist es daher wahrscheinlich, dass nach dem Einschalten des Feldes viele kleine kommensurable Bereiche und eine hohe Zahl an verbleibenden Diskommensurationen vorliegen. In Abbildung 3.35 ist der Einfluss der hohen Nukleationsrate graphisch dargestellt. Auf der rechten Seite ist die Koexistenz von zwei kleinen kommensurablen Bereichen mit der INC-Phase dargestellt. Die Diskommensurationen haben einen neuen, größeren Gleichgewichtsabstand eingenommen, der INC-Wellenvektor ist folglich kleiner. Die Störung der langreichweitigen Ordnung der C-Phase durch die zurückgebliebenen Diskommensurationen führt dazu, dass der Wellenvektor des kommensurablen Satelliten bei einem deutlich größeren Wert als  $\xi = 2/3$  beobachtet wird (siehe Abbildung 3.31). Bei tieferen Temperaturen werden die kommensurablen Bereiche größer und enthalten weniger Diskommensurationen. Der Wellenvektor und die Halbwertsbreite nähern sich den Werten unter statischen Bedingungen an.

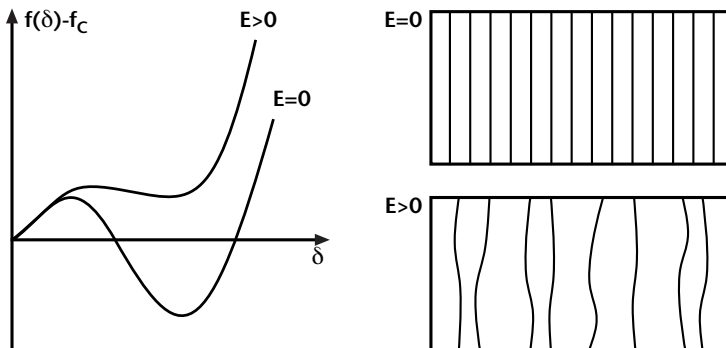


**Abbildung 3.35:** Auswirkung der hohen Nukleationsrate: (a) simultane Bildung mehrerer Antistripples, (b) verbleibende DC's trennen zwei Bereiche der C-Phase.

Der INC-Satellit ist während der EIN-Periode wesentlich breiter, als in der AUS-Periode. Die Modulationskohärenz ändert sich demnach innerhalb weniger Millisekunden nach einer Änderung des elektrischen Feldes. In Abbildung 3.33 ist zu sehen, dass die Zunahme der Halbwertsbreite bei hohen Temperaturen etwa 20 % beträgt. Unterhalb von 93.2 K verdoppelt sie sich nahezu. Im Gegensatz zum kommensurablen Satelliten tritt die Verbreiterung des INC-Satelliten auch unter dem Einfluss eines statischen elektrischen Feldes auf. Daher kann sie nicht auf die hohe Nukleationsrate der stroboskopischen Messungen zurückgeführt werden.

Bei der Interpretation der statischen Messungen wurden stark gepinnte Diskommensurationen als Ursache für die intermediäre Phase und die Verbreiterung des INC-Satelliten vermutet. Bei hohen Temperaturen ließe sich das Schaltverhalten der Halbwertsbreite bei einem gepulsten elektrischen Feld erklären, wenn die in der AUS-Periode *zusätzlich* erzeugten Diskommensurationen ein wohlgeordnetes DC-Gitter bilden, das zu einem schmaleren Satelliten führt. Bei Temperaturen unterhalb von 92.5 K bleibt der INC-Volumenanteil jedoch auch nach dem Ausschalten unter 30 %, so dass nur noch wenige Diskommensurationen neu gebildet werden. In diesem Temperaturbereich ist zudem der größte Unterschied der Modulationskohärenz zu beobachten. Der INC-Satellit ist während der EIN-Periode etwa doppelt so breit, wie in der AUS-Periode.

Eine mögliche Erklärung der feldabhängigen Halbwertsbreiten wäre eine Änderung der Wechselwirkungen zwischen den Diskommensurationen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Diese Interpretation basiert auf Argumenten von Hamano *et al.* zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Dielektrizitätszahl in  $Rb_2ZnCl_4$  [204].



**Abbildung 3.36:** Freie Energie als Funktion des Misfitparameters. Für  $E = 0$  führt das Minimum in  $f(\delta)$  zu einem regelmäßigen DC-Gitter. Mit elektrischem Feld wird das Minimum flacher. Dies lässt Störungen des DC-Gitters zu.

In Abbildung 3.36 ist die Dichte der freien Energie als Funktion des Misfitparameters  $\delta$  relativ zur freien Energiedichte der C-Phase skizziert. Kurz oberhalb der Lock-in Umwandlung hat  $f(\delta) - f_C$  zwei Minima. Das stabile Minimum, mit einem von null verschiedenen Misfitparameter entspricht einem regelmäßigen DC-Gitter. Es folgt aus einem Gleichgewicht der elastischen Abstoßung der Diskommensurationen und einer langreichweitigen Anziehung [44].

Mit einem elektrisches Feld wird die Dichte der freie Energie durch den Term  $-P E$  verringert. Dabei ist der Energiegewinn für  $\delta \rightarrow 0$  am größten. Sind Diskommensurationen vorhanden, müssen sie durch das elektrische Feld gegeneinander verschoben werden. Durch die abstoßende Wechselwirkung der DC's kann mit zunehmendem  $\delta$  nur noch eine geringere Polarisierung und damit ein kleinerer Energiegewinn von dem Feld induziert werden. Das Minimum in  $f(\delta) - f_C$  wird daher flacher und wandert zu einem kleineren Misfitparameter. Eine Verschiebung oder Verzerrung der Diskommensurationen würde mit elektrischem Feld weniger Energie benötigen als für  $E = 0$ . Es wäre möglich, dass die langreichweitige Ordnung des DC-Gitters durch lokale Fluktuationen verloren geht.

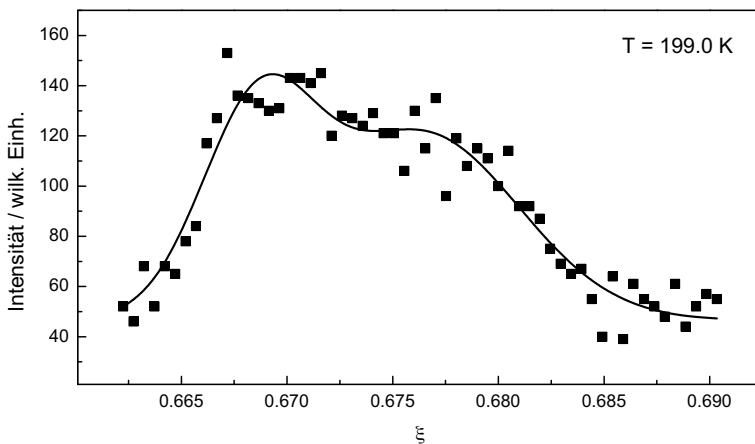
### Vergleich mit isostrukturellen Verbindungen

Die Kinetik der Lock-in Phasenumwandlung wurde an zwei weiteren Verbindungen der  $A_2BX_4$ -Gruppe mit stroboskopischen  $\gamma$ -Diffraktion untersucht. Die Zeitkonstanten sind sowohl für  $Rb_2ZnCl_4$  [142], als auch für  $K_2ZnCl_4$  [116] etwa zehnmal größer, als die in dieser Arbeit für Kalium-Selenat bestimmten Werte. Folgend werden die Ergebnisse der Messungen miteinander verglichen.

Die Eigenschaften der Satelliten entsprechen in Kalium-Selenat bis auf wenige Ausnahmen, wie der Breite des C-Satelliten, den Erwartungen des statischen Phasendiagramms, die im Abschnitt 3.4.1 formuliert wurden. Die statischen Daten stimmen sowohl für den Wellenvektor, als auch für die Halbwertsbreite des INC-Satelliten gut mit den stroboskopischen Messungen überein. In  $Rb_2ZnCl_4$  sind hingegen deutliche Unterschiede zum erwarteten Verhalten vorhanden. Die Satelliten sind wesentlich stärker verbreitert, während der EIN-Periode ist die Streuintensität sogar über den Bereich *beider* Satelliten verschmiert und kann nicht wie in Kalium-Selenat durch zwei Gauß-Kurven beschrieben werden. Bei Temperaturen, bei denen während der AUS-Periode nicht mehr ausschließlich die INC-Phase gebildet wird, kann kein kinetischer Effekt mehr beobachtet werden. Die breite Intensitätsverteilung ist unabhängig vom Schaltzustand des elektrischen Feldes. Auch unter statischen Bedingungen sind die Satelliten weniger gut definiert, als in Kalium-Selenat. Abbildung 3.37 zeigt ein Diffraktogramm der intermediären Phase.

Diese Unterschiede hängen möglicherweise mit der unterschiedlich großen Diskommensurationsdichte zusammen. In Kalium-Selenat hat sich die Struktur der inkommensurablen Phase kurz oberhalb von  $T_L$  bereits nahezu an die kommensurable Phase angenähert. Der DC-Abstand beträgt 28 nm und ist damit mehr als doppelt so groß wie in  $Rb_2ZnCl_4$ . Folglich müssen auch deutlich weniger Antistripples gebildet werden, damit große, kohärente Bereiche der C-Phase entstehen. Für eine vollständige Phasenumwandlung müssen nur etwa 6000 Antistripples pro Millimeter gebildet werden. Die breite, kontinuierliche Intensitätsverteilung in  $Rb_2ZnCl_4$  lässt sich möglicherweise auf eine deutlich kleinere Kohärenzlänge durch viele statistisch verteilte und unabhängig voneinander erzeugte Antistripples zurückführen.

Der Einfluss von substitutionellen Defekten ist in den verschiedenen Substanzen unterschiedlich stark ausgeprägt. In dem Mischkristallsystem von  $Rb_2ZnCl_4$  und  $K_2ZnCl_4$  kann nur in den nahezu reinen Kristallen eine Lock-in Umwandlung beobachtet werden. Oberhalb einer Fremdionenkonzentration von etwa 2 % bleiben die Proben auch bei tiefen Temperaturen inkommensurabel [203]. Die Höhe des Maximums der dielektrischen Permittivität nimmt mit zunehmender Verunreinigung stark ab. In Kalium-Selenat verschiebt sich die Phasenumwandlung bei der Zugabe von 5 % Rubidium oder Lithium um bis zu 6 K und die thermische Hysterese vergrößert sich. Die Phasenumwandlung findet aber weiterhin statt und die Höhe des Maximums der Dielektrizitätszahl bleibt von den Verunreinigungen nahezu unbeeinflusst [105]. Eine stärkere Interaktion mit Defekten würde in  $Rb_2ZnCl_4$  zu einer langsameren Kinetik der Phasenumwandlung

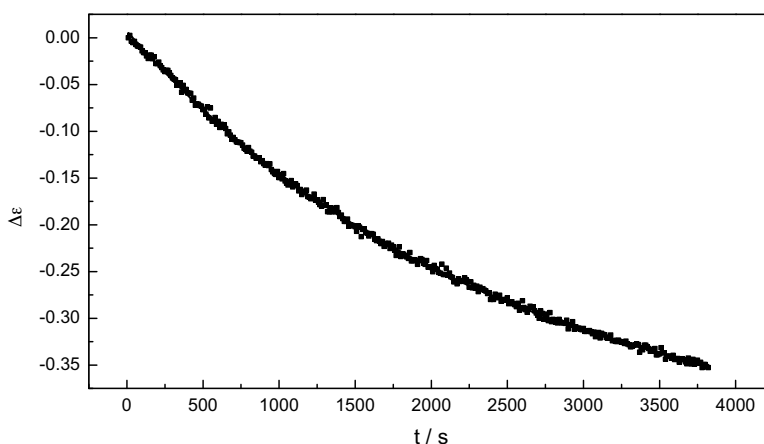


**Abbildung 3.37:** Diffraktogramm der intermediären Phase von  $Rb_2ZnCl_4$  bei einem elektrischen Feld von 3 kV/cm nach [142].

führen und möglicherweise erklären, dass in Temperaturbereich 3 kein kinetischer Effekt mehr zu beobachten ist. Es ist denkbar, dass die breite Intensitätsverteilung, die statt eines wohldefinierten INC-Satelliten vorhanden ist, ausschließlich aus stark gepinnten Diskommensurationen resultiert und diese von dem gepulsten elektrischen Feld nicht mehr beeinflusst werden können. Bei hinreichend schwacher Wechselwirkung wäre hingegen in Kalium-Selenat eine Ablösung von den Pinn-Zentren denkbar, so dass während der EIN-Periode weniger Diskommensurationen vorhanden sind, als bei ausgeschaltetem Feld. Dies könnte das weiterhin beobachtete Umschalten erklären.

### Dynamische Stabilisierung der intermediären Phase

Nach einer Änderung der Temperatur oder des elektrischen Feldes führt die Nukleation von Stripples oder Antistripples innerhalb weniger Millisekunden zu einer Anpassung der Diskommensurationsdichte an die neuen Bedingungen. Danach schließt sich eine Langzeitrelaxation an, die über mehrere Stunden beobachtet werden kann [131–134]. Abbildung 3.38 zeigt die zeitliche Änderung der Dielektrizitätszahl in Kalium-Selenat nach [189]. Die Probe wurde von einer Temperatur oberhalb der Phasenumwandlung auf 92.3 K abgekühlt und anschließend die Messung gestartet. Die Zeitkonstante für die exponentielle Relaxation beträgt 4 Minuten. Die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht verläuft langsam, da Zustände mit unterschiedlichen Misfitparametern metastabil sind [54]. Es muss eine thermische Aktivierungsenergie aufgebracht werden,



**Abbildung 3.38:** Langzeitrelaxation der Dielektrizitätszahl in der kommensurablen Phase 0.3 K unterhalb der Lock-in Umwandlung nach [189].

damit die Diskommensurationen ihre Gleichgewichtspositionen erreichen können. Die lange Messzeit für Diffraktionsmessungen unter statischen Bedingungen führt dazu, dass die Langzeitrelaxation bereits weitestgehend abgeschlossen ist. Dadurch werden Gleichgewichtseigenschaften der Probe untersucht. Bei Anwendung stroboskopischer Messmethoden kann die Langzeitrelaxation hingegen nicht stattfinden. Die periodische Änderung des elektrischen Feldes führt dazu, dass sich Nichtgleichgewichts-Zustände ausbilden. Dazu gehört die dynamische Stabilisierung der intermediären Phase, die bei einer Frequenz von 100 Hz noch 2 K unterhalb der Phasenumwandlung unter statischen Bedingungen beobachtet werden kann.

Eine Verschiebung der Grenztemperatur des Übergangs in die C-Phase könnte prinzipiell auch durch eine Aufheizung der Probe hervorgerufen werden. Für die Wärmeerzeugung als Folge des gepulsten elektrischen Feldes sind zwei Mechanismen von Bedeutung, die folgend diskutiert werden. Einerseits erfolgt eine Aufheizung des Kristalls durch seinen endlichen Widerstand, andererseits stellt die P/E-Hysterese, die in der ferroelektrischen Phase durchlaufen wird, eine Wärmequelle dar. Die Berechnung der Ohm'schen Verlustleistung erfolgt aus dem Effektivwert der angelegten Spannung und dem Widerstand der Probe. Die Hochspannung ist nur während der Hälfte der Periodendauer  $T$  eingeschaltet.

$$P = U_{eff} I = \frac{U_{eff}^2}{R} \quad \text{mit} \quad U_{eff} = U \sqrt{\frac{t_{EIN}}{T}} = U \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.23)$$

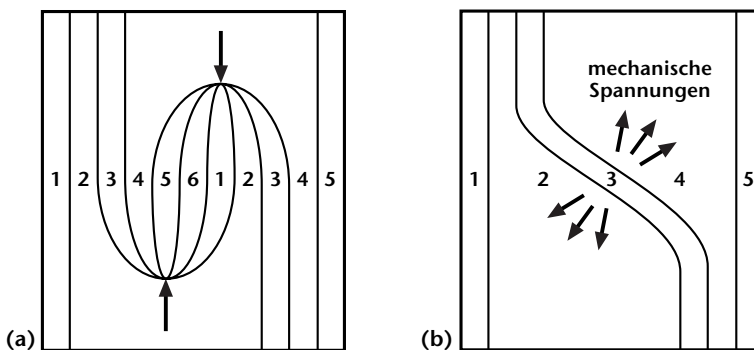
Der Widerstand der Probe ist größer als  $1 \text{ G}\Omega$ , er übersteigt den Messbereich des verwendeten Digitalmultimeters. Für ein elektrisches Feld von  $8 \text{ kV/cm}$  muss bei einer Probendicke von  $2.5 \text{ mm}$  eine Spannung von  $U = 2 \text{ kV}$  angelegt werden. Nimmt man einen Widerstand von  $1 \text{ G}\Omega$  als gegeben an, würde in der Probe damit eine Joule'sche Wärme von etwa  $2 \text{ mW}$  erzeugt. Bei einer Wärmekapazität von  $86 \text{ J/Kmol}$  bei  $90 \text{ K}$  [188] entspricht dies einer Erwärmung um  $0.04 \text{ K/s}$ . Der tatsächliche Widerstand der Probe ist zudem eine Funktion der Temperatur. Sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der Dielektrizitätszahl weisen ein Maximum bei der Lock-in Umwandlung auf [100]. Der größere Imaginärteil verringert den Widerstand in diesem Temperaturbereich.

Wenn ein Teil der Probe in die kommensurable Phase übergeht, wird bei einer Änderung des elektrischen Feldes die ferroelektrische Hysterese durchlaufen. Die dabei freiwerdende Leistung entspricht dem Integral der P/E-Hysteresekurve. Bei  $80 \text{ K}$  kann aus Messungen von Aiki *et al.* eine Fläche von  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^3$  bei  $80 \text{ K}$  abgeschätzt werden. Daraus folgt bei einer Frequenz von  $100 \text{ Hz}$  eine Leistung von  $5 \cdot 10^{-5} \text{ W}$ . Der Beitrag der ferroelektrischen Hysterese zur Aufheizung der Probe kann in Kalium-Selenat durch die kleine spontane Polarisation vernachlässigt werden.

Die in der Probe erzeugte Leistung muss über den Probenstab abgeführt werden. Dabei stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem ein konstanter Wärmestrom in Richtung Kalkopf fließt. Es ist möglich, dass sich eine Differenz zwischen der gemessenen Temperatur und der tatsächlichen Temperatur der Probe ergibt. Zusätzlich zu der Silizium-Diode am Kalkopf wurde daher eine weitere Temperaturmessung mit einem Pt100-Widerstand direkt hinter der Probe (siehe Abbildung 2.21) vorgenommen. Es konnte keine Veränderung der Temperatur beobachtet werden. Daher kann angenommen werden, dass die elektrokalarische Aufheizung nicht ausreicht, um das große Temperaturintervall von 2 K, in dem eine Stabilisierung der intermediären Phase beobachtet wird, zu erklären. Dieses Argument wird dadurch gestützt, dass die Abnahme der Umwandlungstemperatur von der inkommensurablen in die intermediäre Phase bei 100 Hz nur etwa 0.3 K beträgt.

In  $Rb_2ZnCl_4$  zeigte Elisbihani, dass die dynamische Stabilisierung von Diskommensurationen auch in Proben zu beobachten ist, die erst kurze Zeit unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes standen und daher noch keine intermediäre Phase gebildet haben [142]. Die Beobachtung von inkommensurabler Restintensität unterhalb der statischen Umwandlungstemperatur hängt demnach nicht mit der Wechselwirkung zwischen der Modulation und Defekten zusammen.

Eine mögliche Ursache für diesen Effekt besteht in der hohen Nukleationsrate der Stripples und Antistripples, die aus der sprunghaften Änderung des elektrischen Feldes folgt. Dadurch können topologische Defekte in benachbarten Volumenelementen erzeugt werden. Abbildung 3.39 zeigt, dass dadurch gekrümmte Diskommensurationen entstehen können. Die hohe Frequenz des Wechselfeldes verhindert, dass die dabei entstehenden Spannungen vollständig ausheilen können. Durch die periodische Wiederholung werden



**Abbildung 3.39:** Erzeugung von mechanischen Spannungen als Folge der Nukleation von zwei unmittelbar benachbarten Antistripples.

fortlaufend neue Spannungsfelder durch den Stripple-Mechanismus erzeugt, es entsteht ein stationärer Nichtgleichgewichts-Zustand.

Die mechanischen Spannungen bevorzugen den konkurrierenden Ordnungsparameter der Lock-in Umwandlung und führen zu einer Verringerung der Umwandlungstemperatur. Experimente unter hydrostatischem Druck zeigen eine Änderung von  $T_L$  von etwa  $dT_L/dp \approx -0.1$  K/MPa [47, 48]. Daraus lässt sich eine Größenordnung der mechanischen Spannungen abschätzen, die für die Stabilisierung der intermediären Phase benötigt werden. Die Verschiebung der Phasengrenze um 2 K bei 100 Hz entspricht einem hydrostatischen Druck von 20 MPa. Uniaxialer Druck in  $a$ -Richtung führt zu einer größeren Verschiebung der Phasenumwandlung [222]. Am effektivsten sollten nach der Landau-Theorie (siehe Abschnitt 1.3.2) jedoch Scherspannungen wirken, so dass einige MPa als Ursache für den beobachteten Effekt ausreichen könnten.

### Frequenzabhängigkeit des Schaltverhaltens

In  $Rb_2ZnCl_4$  wurde eine Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Frequenz des elektrischen Feldes beobachtet. Die intermediäre Phase ließ sich bei 500 Hz und 10 kV/cm um mehr als 10 K unterhalb von  $T_l$  stabilisieren [141]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit, zusätzlich zu den im Abschnitt 3.4.3 vorgestellten Daten, zeitintegrierte Messungen mit 8 kV/cm und 200 Hz ausgeführt. Es konnten keine signifikanten Änderungen gegenüber dem Schaltverhalten unter 100 Hz gefunden werden.

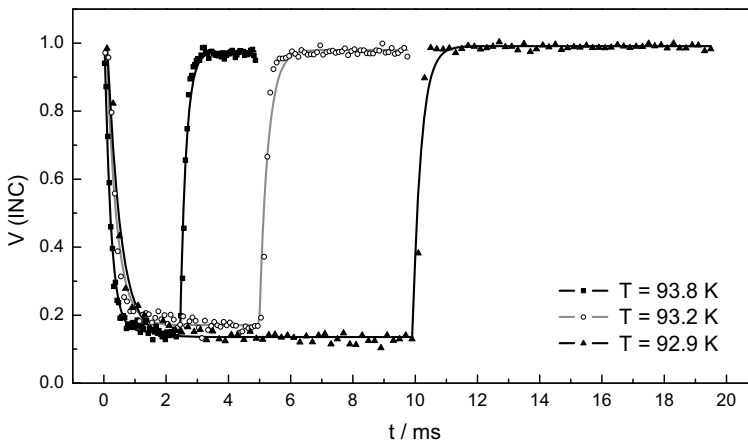


Abbildung 3.40: Frequenzabhängigkeit des Schaltverhaltens bei 93.5 K.



Auch die Messungen mit stroboskopischer Neutronenstreuung bestätigen die Unabhängigkeit der Kinetik von der Schaltfrequenz. In Abbildung 3.40 ist die Zeitabhängigkeit des INC-Volumenanteils für verschiedene Frequenzen bei einer Temperatur von 93.5 K aufgetragen. Es kann ein fast vollständiges Umschalten zwischen der reinen INC-Phase und einem Zustand mit etwa 10% INC-Volumenanteil festgestellt werden. Eine höhere Schaltfrequenz führt nicht zu einer wesentlichen Änderung der Zeitkonstanten. Der Wert des INC-Volumenanteils zum Ende der EIN-Periode ist bei den drei Messungen vergleichbar. Beide Effekte wurden hingegen von Elisbihani in In  $Rb_2ZnCl_4$  beobachtet [142].

Die Frequenzunabhängigkeit des Schaltverhaltens in Kalium-Selenat könnte auf eine langsamere Relaxation der mechanischen Spannungen im Vergleich zu  $Rb_2ZnCl_4$  hindeuten, für das eine Größenordnung von 10 ms abgeschätzt wurde [141].

#### Schlussbemerkung

Das Prinzip der stroboskopischen Diffraktion wurde in dieser Arbeit erfolgreich auf die Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat angewendet. Dabei wurden zum Teil die Grenzen der Leistungsfähigkeit dieser Messmethode erreicht. Der hohe Primärfluss der Neutronenquelle erlaubte die Verwendung von vielen Zeitkanälen mit einer minimalen Breite von 50  $\mu$ s. Die schnelle Kinetik der Phasenumwandlung und die von null verschiedene Anstiegszeit des Hochspannungsgenerators ließen bei einigen Temperaturen jedoch nur die Bestimmung einer Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstanten zu.

Der geringe Strukturfaktor der Satelliten limitierte die mögliche Anzahl der Zeitkanäle bei der stroboskopischen  $\gamma$ -Diffraktion. Die hohe Auflösung machte jedoch die Bestimmung der Modulationskohärenz und der Wellenvektoren der Satelliten möglich. Dadurch konnte auf die mikroskopischen Prozesse, die bei der Lock-in Umwandlung ablaufen, geschlossen werden. Während der stroboskopischen Untersuchungen durchlief die Probe mehr als 500 Millionen feldinduzierter Phasenumwandlungen. Es konnten keine Alterungserscheinungen der Probe beobachtet werden. Daraus lässt sich eine hohe Reversibilität des Schaltverhaltens ableiten, nach jedem Zyklus wurde exakt der Ausgangszustand wieder hergestellt.

Für die Optimierung des Messverfahrens muss zukünftig versucht werden, die Leistung der Probenumgebung zu verbessern, so dass schnellere Änderungen des elektrischen Feldes möglich werden. Zur Beschreibung der Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat sind zudem weitere theoretische Überlegungen notwendig, um die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse abschließend zu durchdringen.



## 4 Auswertung und Ergebnis: Strontium-Titanat

Im vorangehenden Kapitel wurde gezeigt, dass die Softmode der Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat nicht von einem elektrischen Feld von maximal 8 kV/cm beeinflusst wird. Daher konnten keine stroboskopischen Experimente mit inelastischer Neutronenstreuung ausgeführt werden. In Strontium-Titanat hingegen ist die Feldabhängigkeit der ferroelektrischen Mode am Zonenzentrum bereits aus der Literatur bekannt [176, 177]. Im folgenden Kapitel werden erste Ergebnisse der Untersuchungen an diesem System präsentiert. Da sich während der Messungen neue Fragestellungen ergeben haben, die noch nicht abschließend beantwortet sind, können die Daten meist nur qualitativ interpretiert werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind weitere Untersuchungen an Strontium-Titanat notwendig.

Zunächst wird auf die Intensitätsänderung der Überstruktur-Reflexe unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eingegangen. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der anschließenden Beschreibung der Gitterdynamik in der quanten-paraelektrischen Phase. Einleitend wird die Phononen-Dispersion in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes vorgestellt. Es folgt ein Abschnitt, in dem die Änderungen der Softmode als Funktion des elektrischen Feldes präsentiert und die Unterschiede der Messungen mit Feldkühlen und dem Einschalten des Feldes bei tiefen Temperaturen aufgezeigt werden. Zeitaufgelöste Phononen-Spektren auf einer Millisekunden-Zeitskala zeigen eine schnelle Kinetik der feldinduzierten ferroelektrischen Phasenumwandlung.

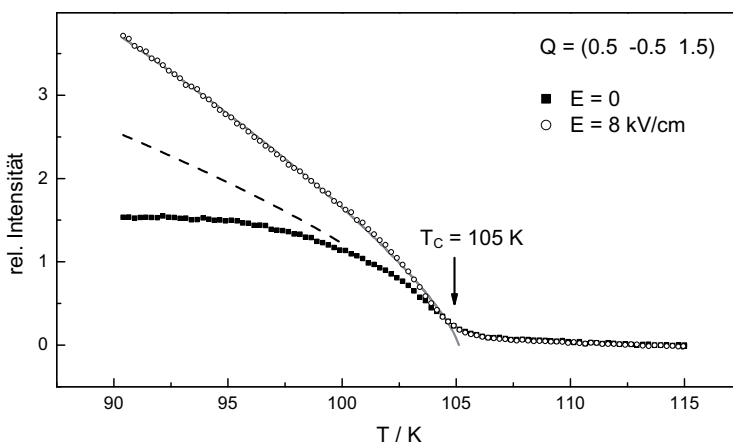
Zum Ende des Kapitels werden die Experimente zur Verteilung der Zwillingsdomänen zusammengefasst. Dies umfasst sowohl einzelne Experimente unter biaxialen Druck oder einem elektrischen Feld, als auch Untersuchungen mit einer Kombination aus beiden Einflussgrößen. Den Abschluss bildet ein Ausblick auf weitere mögliche Experimente.

## 4.1 Feldabhängigkeit der Überstruktur-Reflexe

Für die Untersuchungen an Strontium-Titanat wurde ein kommerziell erhältlicher Kristall der Firma Korth verwendet, der eine Mosaikbreite von  $0.3^\circ$  aufwies. Die Experimente wurden am Dreiachsen-Spektrometer PUMA in der Streuebene senkrecht zur  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung ausgeführt (siehe Abbildung 1.22). Auch in der tetragonalen Phase wird die kubische Indizierung der Reflexe beibehalten. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ist eine deutliche Intensitätszunahme der Überstruktur-Reflexe zu beobachten. Abbildung 4.1 zeigt diesen Effekt in unmittelbarer Nähe der antiferrodistortiven Phasenumwandlung bei  $T_C = 105$  K. Die Intensität ist bei einem Feld von  $8\text{ kV/cm}$  in  $c$ -Richtung bereits  $10\text{ K}$  unterhalb der Umwandlung doppelt so groß, wie bei der Messung ohne Feld.

Das kritische Verhalten von Strontium-Titanat wurde von Riste *et al.* ebenfalls mit elastischer Neutronenstreuung untersucht [223]. Sie zeigten, dass die Intensität der Überstruktur-Reflexe bis  $80\text{ K}$  einem Exponentialgesetz folgt (siehe Gleichung 3.2) und ermittelten einen kritischen Exponenten von  $2\beta = 0.686$ . Bei der Messung ohne Feld ist in Abbildung 4.1 bereits kurz unterhalb der Phasenumwandlung eine deutliche Abweichung von dem erwarteten Verhalten zu sehen. Auf eine mögliche Ursache dafür wird im Abschnitt 4.4 eingegangen. Die Temperaturabhängigkeit mit  $E = 8\text{ kV/cm}$  lässt sich durch  $2\beta = 0.76$  beschreiben.

Ein größerer Temperaturbereich ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es ist auffällig, dass die Intensität ohne Feld beim weiteren Abkühlen nahezu unverändert bleibt. Die

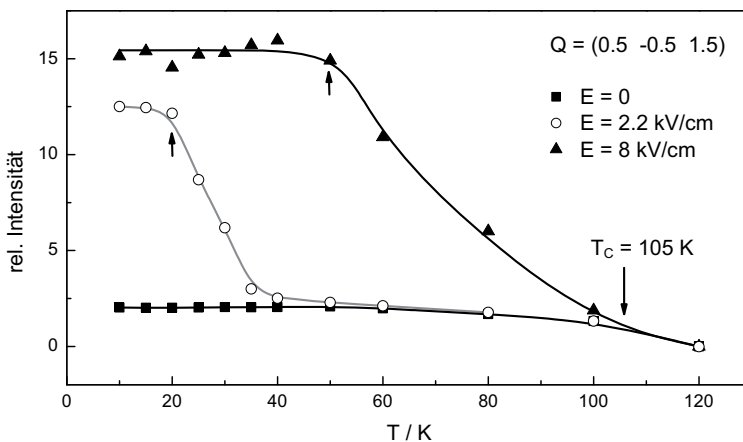


**Abbildung 4.1:** Feldinduzierte Intensitätszunahme des Überstruktur-Reflexes in der Nähe der Phasenumwandlung bei  $105\text{ K}$ .

Messwerte für  $E = 2.2 \text{ kV/cm}$  zeigen zunächst einen identischen Verlauf. Unterhalb von 40 K steigt die Intensität dann jedoch stark an und geht in eine Sättigung über. Bei einem Feld von  $8 \text{ kV/cm}$  sind die Messwerte bereits unterhalb von 50 K konstant. Diese Temperaturen entsprechen dem Übergang in die ferroelektrische Phase. Ergänzende Messungen, bei denen die Probe erst auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt und dann das elektrische Feld sukzessive erhöht wurde, führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Nach dem Abschalten des Feldes kehrt die Probe jedoch nicht in den Ursprungszustand zurück, die Intensität bleibt weiterhin auf dem hohen Wert.

Die Hauptstruktur-Reflexe, wie zum Beispiel  $(1 \bar{1} 3)$ , zeigen keine Veränderung beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Die starke Intensitätszunahme der Überstruktur-Reflexe kann daher kein Effekt der Primärextinktion sein. Eine Verschlechterung der Probenperfektion und die daraus resultierende stärkere Streuung würde alle Bragg-Reflexe gleichermaßen beeinflussen.

Bei einem Feld von  $8 \text{ kV/cm}$  ist die Intensität bei tiefen Temperaturen um mehr als einen Faktor 6 größer als bei der Messung ohne Feld. Im Abschnitt 2.2.3 wurde gezeigt, dass selbst eine vollständige Umverteilung der Domänen maximal eine vergleichsweise geringe Erhöhung um einen Faktor 1.5 zulassen würde. Daraus kann geschlossen werden, dass entweder zu Beginn der Messung eine Ungleichverteilung der Zwillingsdomänen vorgelegen hat oder, dass die Rotation der Titanat-Oktaeder von dem elektrischen Feld vergrößert wird. Der letzte Punkt ist unwahrscheinlich, da das elektrische Feld eine andere Symmetrie aufweist, als der antiferrodistortive Ordnungsparameter.

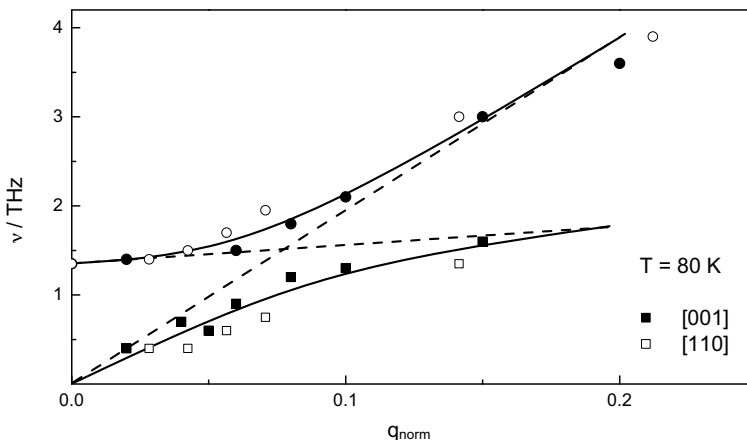


**Abbildung 4.2:** Temperaturabhängigkeit der Überstruktur-Reflexe. Die feldinduzierte ferroelektrische Phasenumwandlung ist jeweils durch Pfeile markiert.

## 4.2 Feldabhängigkeit der ferroelektrischen Softmode

Zunächst wird die Dispersion der Softmode in unmittelbarer Nähe des  $\Gamma$ -Punkts beschrieben. Sie ist in Abbildung 4.3 für zwei Hauptsymmetrierichtungen bei einer Temperatur von 80 K dargestellt. Es ist nur eine geringe Anisotropie der Anregungen vorhanden. Zwischen der Softmode und dem akustischen Phonon findet ein Eigenvektoraustausch statt, der in Abbildung 4.3 durch gestrichelte Linien angedeutet ist. Wenn die Frequenz der Softmode beim Abkühlen kleiner wird, führt die Kopplung zwischen beiden Moden auch zu einer Frequenzänderung des akustischen Phonons. Dessen Dispersion wird mit sinkender Temperatur flacher [155, 224].

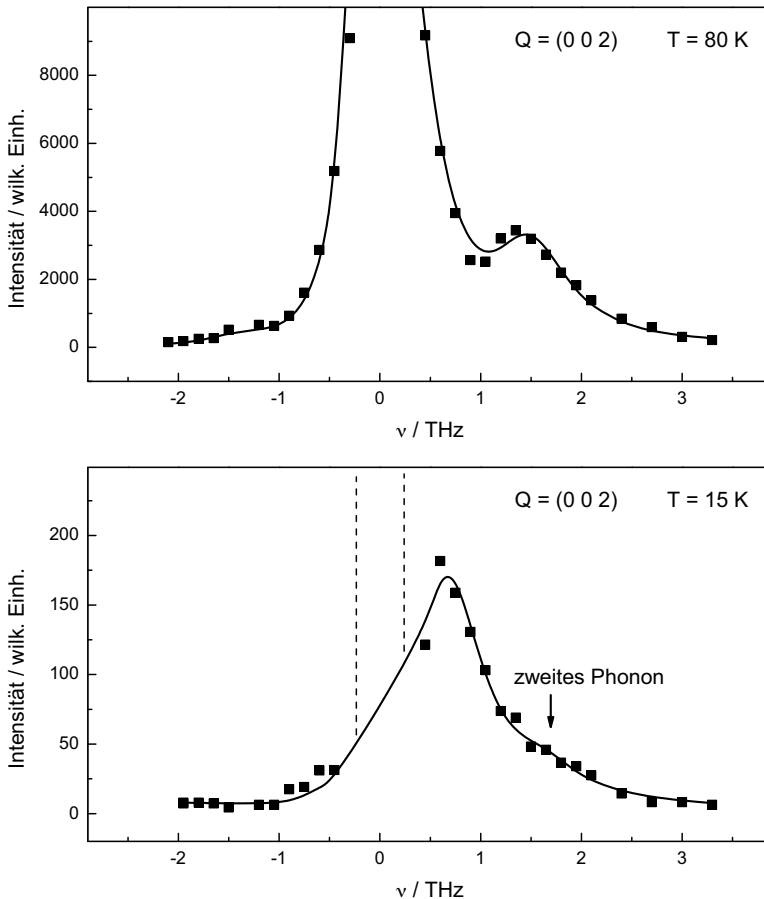
In Abbildung 4.4 sind zwei typische Spektren der Softmode am  $\Gamma$ -Punkt dargestellt, die bei konstantem  $k_f$  gemessen wurden. Bei einer Temperatur von 80 K können zwei Beiträge zur inelastischen Streuintensität ausgemacht werden. Neben der Softmode gibt es eine zusätzliche quasielastische Komponente. Diese kann auf die Auflösung des Spektrometers zurückgeführt werden. Durch die Ausdehnung des Auflösungsellipsoids ist es möglich, dass bei einem Energiescan am  $\Gamma$ -Punkt eine Streuung an der Dispersion des akustischen Phononenzweigs bei einem von null verschiedenen Wellenvektor erfolgt und damit auch bei einem von null verschiedenen Energieübertrag. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.4 entsprechen dem Ergebnis einer vierdimensionalen Faltung eines Modells der Dispersion mit der Auflösungsfunktion. Für das Dreiachsen-Spektrometer PUMA steht hierfür ein Programm zur Verfügung [185]. Dabei wurde das detaillierte Gleich-



**Abbildung 4.3:** Dispersion der ferroelektrischen Softmode und des akustischen Phonons in der Nähe des  $\Gamma$ -Punkts.

gewicht und die Wellenlängenabhängigkeit des Reaktorspektrums (siehe Gleichung 2.8) berücksichtigt. Das verwendete Modell bestand aus jeweils einer linearen und parabolischen Dispersion, die Anregungen wurden durch gedämpfte harmonische Oszillatoren beschrieben. Mit diesem Verfahren kann die Linienform quantitativ beschrieben werden.

Im oberen Spektrum ist die Softmode als breite Anregung mit einem Intensitätsmaximum bei  $\nu_0 = 1.5$  THz zu sehen. Beim Abkühlen wird die Frequenz kleiner, sie entspricht im unteren Spektrum bei einer Temperatur von 15 K  $\nu_0 = 0.7$  THz. Ohne das Einwirken einer externen Störung findet keine Kondensation der Softmode statt, die Frequenz ändert sich selbst bei weiterem Abkühlen fast nicht [155].



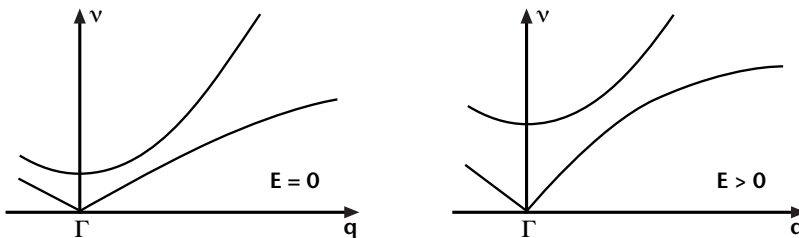
**Abbildung 4.4:** Linienform der  $\Gamma$ -Punkt-Softmode: (oben) bei einer Temperatur von 80 K, (unten) Hinweis auf ein zweites Phonon bei 15 K.

Auffällig ist, dass der quasielastische Streubeitrag bei tiefen Temperaturen überproportional abnimmt. Die geringe Intensität des transversalen akustischen Phonons im Temperaturbereich der quanten-paraelektrischen Phase wurde auch von Yamada *et al.* beschrieben [155]. Im unteren Spektrum ist die elastische Streuung durch vertikale Linien angedeutet. Es wurde eine Kollimation von  $\alpha_1 = \alpha_4 = 60$  min und  $\alpha_2 = \alpha_3 = 30$  min verwendet. Alle anderen in diesem Abschnitt präsentierten Daten wurden unter Verwendung der doppelt fokussierenden Konfiguration des Spektrometers gemessen.

Bei einer Frequenz von  $\nu_0 = 1.6$  THz kann in dem Spektrum bei 15 K andeutungsweise ein zweites Phonon wahrgenommen werden. In den fokussiert gemessenen Spektren ist es ebenfalls als Schulter der Softmode vorhanden. Courtens *et al.* führten diese zusätzliche Mode auf eine Streuung in den Zwillingsdomänen zurück, deren tetragonale Achse um  $45^\circ$  gegen die Streuebene geneigt ist [224]. Sie zeigten, dass dieses Phonon in monodomänigen Proben nicht vorhanden ist, bei denen sie eine tetragonale Achse durch Druck in  $[110]$ -Richtung auszeichneten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher auch Messungen mit einer Druckzelle ausgeführt, die im Abschnitt 4.4 vorgestellt werden. Dabei zeigte sich, dass es nicht möglich ist, unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine monodomänige Probe zu erzeugen. Das zweite Phonon macht eine quantitative Auswertung der Daten bei tiefen Temperaturen jedoch unmöglich, da es oberhalb von 20 K nahezu direkt unter der eigentlichen Softmode liegt. Eine Linienformanalyse mit zwei gedämpften harmonischen Oszillatoren liefert bei einer derartigen Überlagerung keine belastbaren Ergebnisse. Folgend wird zumindest der qualitative Einfluss des elektrischen Feldes auf die Phononenspektren diskutiert.

In der quanten-paraelektrischen Phase ist die Linienform der  $\Gamma$ -Punkt-Softmode davon abhängig, ob die Probe unter dem Einfluss des elektrischen Feldes abgekühlt oder das Feld erst bei tiefen Temperaturen eingeschaltet wird. Abbildung 4.6 zeigt einen Vergleich des Anregungsspektrums der beiden Probenhistorien mit einer Referenzmessung

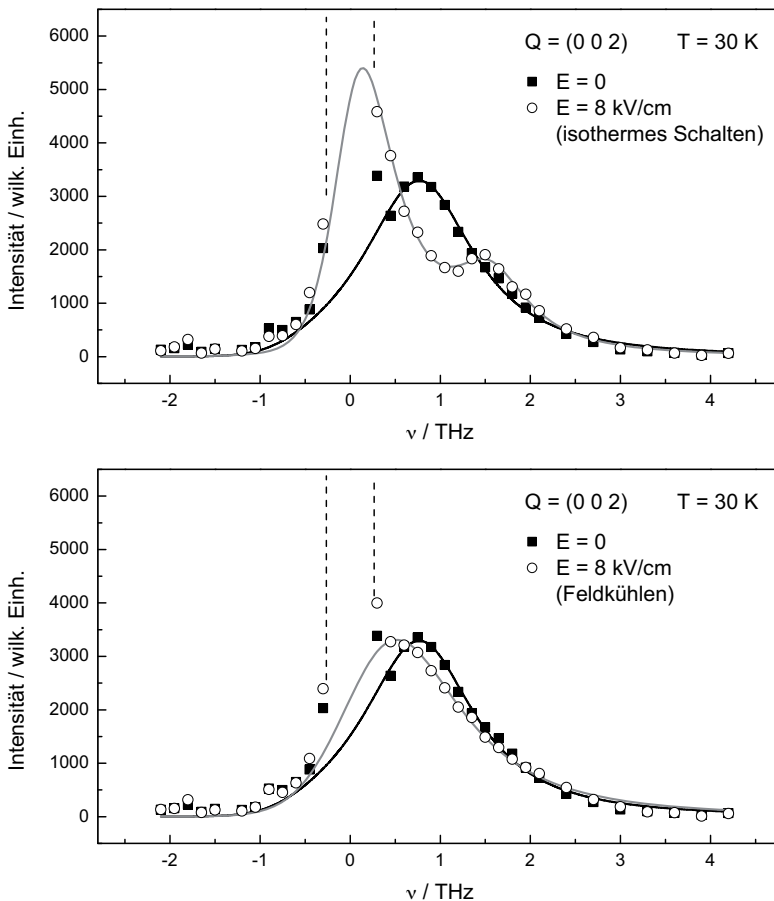


**Abbildung 4.5:** Feldabhängigkeit der Dispersion am  $\Gamma$ -Punkt. Die mit Feld härter werdende optische Mode zeigt eine geringere Interaktion mit dem akustischen Phonon.



ohne Feld. Im oberen Spektrum ist nach dem isothermen Einschalten des elektrischen Feldes eine Aufspaltung der Softmode zu beobachten. Neben einem quasielastischen Anteil liegt ein Phonon bei  $\nu_0 = 1.5$  THz vor. Nach dem Abschalten des Feldes geht die Probe in den Zustand der Referenzmessung zurück. Die Beobachtung einer härteren ferroelektrischen Phase und die Größenordnung der Frequenzverschiebung stimmen mit Raman-Messungen unter gepulsten Feldern von Worlock und Fleury überein [176, 177].

Analog zu den Messungen bei hohen Temperaturen stammt der quasielastische Streubeitrag aus dem akustischen Phononenzweig. Dieser zeigt mit elektrischem Feld auch bei  $Q = (0.1 \ 0.1 \ 2)$  eine deutliche Intensitätszunahme. Eine mögliche Erklärung



**Abbildung 4.6:** Vergleich der Linienform bei 15 K unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes: (oben) isothermes Einschalten, (unten) langsames Feldkühlen.

des Schaltverhaltens liegt daher in der Kopplung der zwischen der Softmode und dem akustischen Phonon. Durch die feldinduzierte Erhöhung der Softmode-Frequenz nimmt die Wechselwirkung zwischen beiden Moden ab (siehe Abbildung 4.5). Dies könnte zu einer Veränderung der akustischen Dispersion führen, welche sich als quasielastischer Streubeitrag bemerkbar macht.

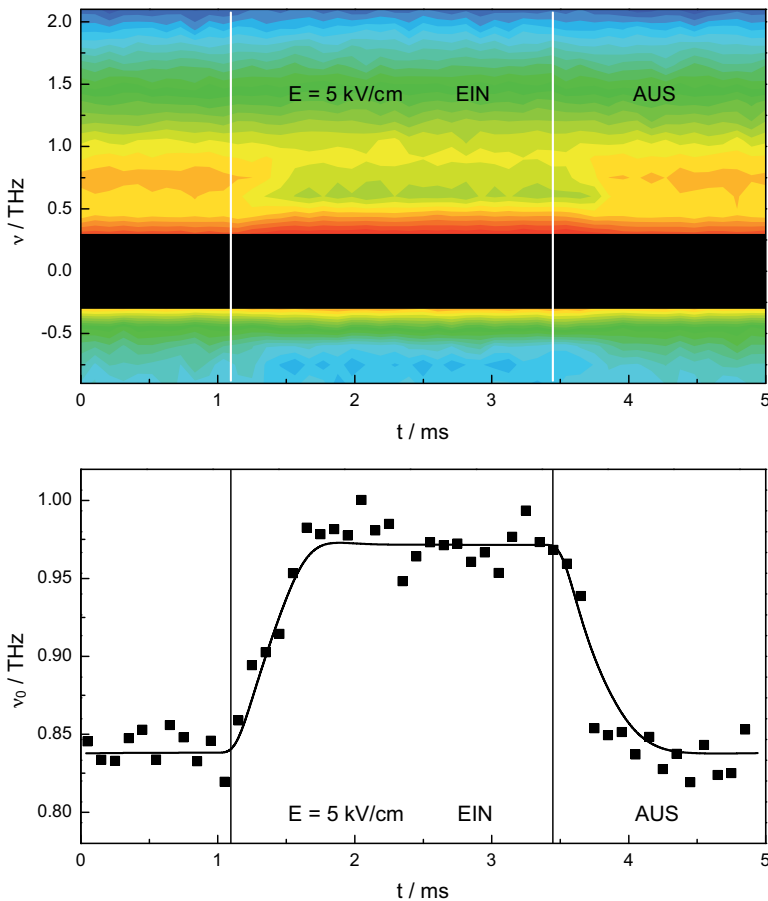
Ein gänzlich anderes Bild ergibt sich für die Messung nach dem langsamen Feldkühlen. Im unteren Spektrum ist zu erkennen, dass sich das Intensitätsmaximum der inelastischen Streuung unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zu kleineren Frequenzen verschoben hat. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen kann die quasiharmonische Frequenz der Softmode abgenommen haben, während das zweite Phonon bei höherer Frequenz unverändert bleibt. Andererseits ist eine Beschreibung des Spektrums auch möglich, wenn die Dämpfung bei gleichbleibender quasiharmonischer Frequenz der Softmode größer ist als bei der Referenzmessung. Aus den gegenwärtig vorliegenden Daten können die beiden Möglichkeiten nicht zweifelsfrei unterschieden werden.

Wird davon ausgegangen, dass beim isothermen Einschalten des Feldes eine geordnete ferroelektrische Phase gebildet wird, und dieser Zustand durch ein Spektrum mit härterer  $\Gamma$ -Punkt-Mode gekennzeichnet ist, weist die abweichende Linienform des Feldkühlens möglicherweise auf eine nicht vollständig abgeschlossene Umwandlung (kleinere Softmode-Frequenz) oder eine geringere Fernordnung (höhere Dämpfung) hin. Betrachtet man die quanten-paraelektrische Phase in Strontium-Titanat wie ein Relaxor-Ferroelektrikum [9, 10], könnte dies ein Hinweis auf einen glasartigen, nichtergodischen Zustand sein. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Eigenschaften der Probe maßgeblich von deren Historie abhängen.

### 4.3 Kinetik der ferroelektrischen Umwandlung

Die reversible Änderung des Anregungsspektrums beim isothermen Einschalten kann dazu genutzt werden, die Kinetik der feldinduzierten ferroelektrischen Phasenumwandlung mit stroboskopischen Streumethoden zu untersuchen. Bei einer Temperatur von 30 K wurde eine Messung unter einem gepulsten elektrischen Feld mit einer Frequenz von 200 Hz und einer Feldstärke von 5 kV/cm durchgeführt. Abbildung 4.7 zeigt ein Höhenliniendiagramm der inelastischen Streuintensität. Die starke elastische Streuung ist bei kleinen Energieüberträgen durch einen schwarzen Balken ausgeblendet. Es zeigt sich ein schnelles Umschalten zwischen den beiden statisch beobachteten Zuständen.

Nach dem Einschalten des elektrischen Feldes ist in dem Höhenliniendiagramm eine Zunahme der quasielastischen Streuung direkt über dem schwarzen Balken zu erkennen. Oberhalb davon ist ein Minimum der Intensität vorhanden, das grün eingefärbt ist. Parametrisiert man diese Daten unter der vereinfachenden Annahme eines Phonons, so zeigt sich, dass die Frequenzänderung des Anregungsspektrum synchron mit dem elektrischen Feld erfolgt. Die Frequenz des Intensitätsmaximums  $\nu_0$  schaltet innerhalb von etwa  $300 \mu\text{s}$  zwischen  $0.84 \text{ THz}$  und  $0.97 \text{ THz}$  um. Die durchgezogene Linie im unteren Teil von Abbildung 4.7 entspricht dem Verlauf des elektrischen Feldes, das während des Experiments mit einem Hochspannungstastkopf ermittelt wurde.



**Abbildung 4.7:** Kinetik der Phasenumwandlung bei 30 K: (oben) Höhenliniendiagramm der Streuintensität, (unten) Zeitabhängigkeit der Frequenzänderung.

## 4.4 Bestimmung der Domänenverteilung

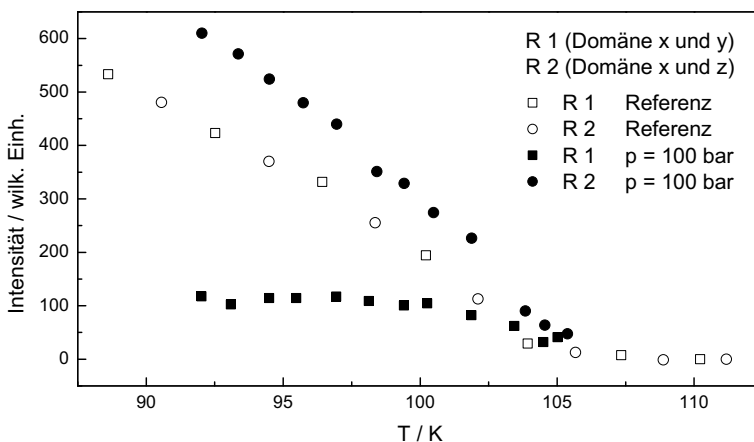
Um die Ursache der feldabhängigen Intensitätszunahme der Überstruktur-Reflexe zu untersuchen, wurden Experimente mit der im Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Druckapparatur durchgeführt. Der Closed-Cycle-Kryostat wurde mit Hilfe eines festen Winkels in die Streuebene senkrecht zur  $[5\ 2\ \bar{1}]$ -Richtung gebracht (siehe Abbildungen 2.16 und 2.17). Mit dieser Orientierung der Probe können zwei Überstruktur-Reflexe gemessen werden, deren Intensitäten von Domänen mit unterschiedlichen tetragonalen Achsen abhängen.

$$\text{Reflex 1} = \left( \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{3}{2} \right) \quad \text{Domänen x und y}$$

$$\text{Reflex 2} = \left( \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right) \quad \text{Domänen x und z}$$

Um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde dieselbe Probe verwendet, die bereits für die bisher vorgestellten Messungen benutzt wurde. Die geometrischen Anforderungen der Druckzelle erforderten jedoch eine Verkleinerung der Abmessungen auf eine Höhe von 8 mm und auf eine  $[1\ 1\ 0]$ -Fläche von  $25\text{ mm}^2$ .

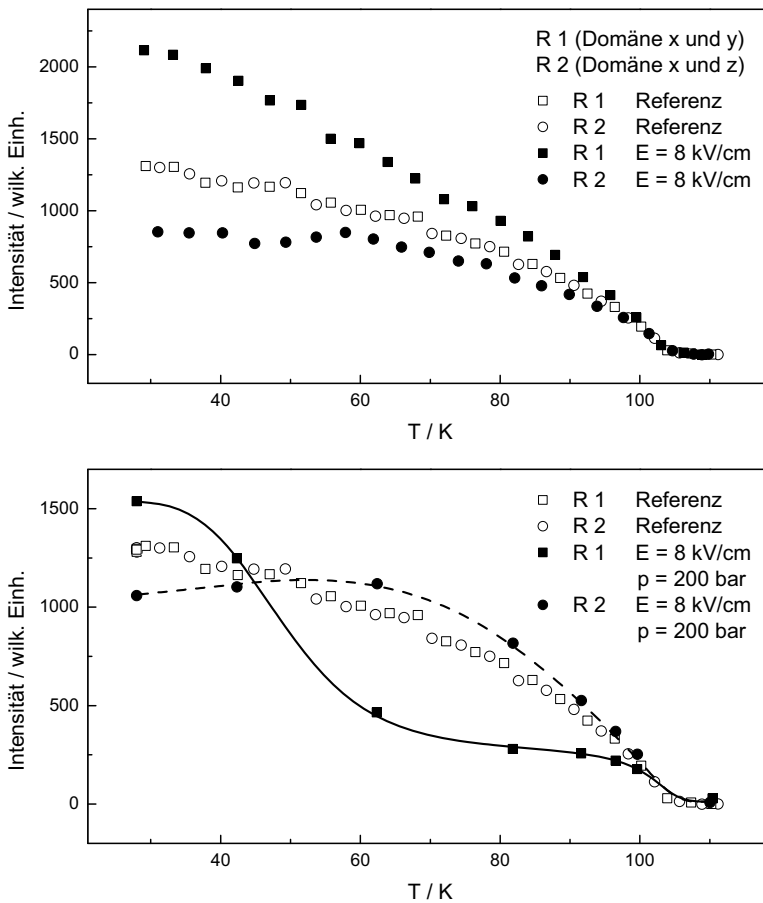
Abbildung 4.8 zeigt den Einfluss eines biaxialen Drucks in  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung von 100 bar auf die Intensität der Überstruktur-Reflexe. Die Messwerte von Reflex 1 wurden mit einem konstanten Faktor skaliert, da in dieser Streugeometrie eine Abschwächung durch die Druckstempel vorhanden war. Dieser Faktor wurde so gewählt, dass die Intensitäten ohne externe Störung übereinstimmen. Mit sinkender Temperatur kann



**Abbildung 4.8:** Einfluss eines biaxialen Drucks in  $[110]$ -Richtung auf die Intensitäten der Überstruktur-Reflexe.

eine druckinduzierte Zunahme von Reflex 2 beobachtet werden, die etwa halb so groß ist, wie die Abnahme der Intensität von Reflex 1. Das bedeutet, dass eine Bevorzugung der Domäne mit tetragonaler Achse in  $z$ -Richtung vorliegt. Die Ergebnisse entsprechen den im Abschnitt 2.2.3 formulierten Erwartungen. Mit Gleichung 2.17 lässt sich ein Volumenanteil von  $\alpha_x \approx 0.1$  berechnen. Dies ist in derselben Größenordnung, wie der von Müller und Berlinger bei diesem Druck bestimmte Wert [191].

Der Einfluss eines elektrischen Feldes in  $c$ -Richtung auf die Domänenverteilung ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Im Gegensatz zum Druckexperiment nimmt hier die Intensität von Reflex 1 zu, während Reflex 2 schwächer wird. Das elektrische Feld wirkt demnach



**Abbildung 4.9:** Einfluss eines elektrischen Feldes: (oben)  $8 \text{ kV/cm}$  in  $c$ -Richtung ohne Druck, (unten) mit einem zusätzlichen Druck von  $200 \text{ bar}$ .

vergleichbar mit einem negativen Druck in  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. Aus Gleichung 2.17 folgt, dass eine nahezu vollständige Umverteilung der Domänen stattgefunden hat und praktisch keine Domänen mit tetragonaler Achse in  $c$ -Richtung mehr vorliegen.

Obwohl es sich um dieselbe Probe handelt, zeigt das Verhalten unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes deutliche Abweichungen von den im Abschnitt 4.1 vorgestellten Messungen. Die zuvor beobachtete starke Zunahme der Intensität kann nicht reproduziert werden. Einen Hinweis auf die Ursache des unterschiedlichen Temperaturverlaufs lässt sich aus dem unteren Teil von Abbildung 4.9 ableiten. Bei der Kombination von Druck und elektrischem Feld geht die Intensität von Reflex 1 beim Abkühlen zunächst in eine Sättigung über und nimmt dann unterhalb von 60 K stark zu. Bei diesem Reflex handelt es sich um denselben Überstruktur-Reflex, dessen Intensitätsänderung in Abbildung 4.2 aufgetragen ist. Die qualitative Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit mit den Messungen aus Abschnitt 4.1 lässt den Schluss zu, dass die Probe ursprünglich erhebliche Eigenspannungen aufgewiesen hat. Die Abweichung von dem erwarteten kritischen Verhalten bei der ersten Messung unterstützt diese Vermutung. Eine Sättigung der Intensität von Reflex 1 ist in Abbildung 4.8 unter Druckeinfluss bereits kurz unterhalb der Phasenumwandlung zu beobachten.

Die Spannungen könnten aus der Kristallzucht bei hoher Temperatur oder der Probenpräparation herrühren. Während die Probe bei der ersten Messung von allen Seiten poliert wurde, erfolgte die Präparation für das Druckexperiment nur durch Schneiden mit einer Diamantfadensäge. Danach wurde keine weitere Bearbeitung ausgeführt. In zukünftigen Experimenten muss der Einfluss der Probenpräparation auf das Tieftemperaturverhalten von Strontium-Titanat weiter untersucht werden.

Inwiefern die inelastischen Messungen von den Eigenspannungen der Probe beeinflusst wurden, lässt sich nur grob abschätzen. Wird angenommen, dass die Spannungsfelder in der Größenordnung des Drucks liegen, der bei den Experimenten von Abbildung 4.9 angelegt wurde, sollte noch keine Veränderung der Softmode zu beobachten sein. Ein Wert von 500 bar entspricht bei einer Temperatur von 30 K etwa 5% des notwendigen Drucks um eine druckinduzierte ferroelektrische Phasenumwandlung auszulösen [170]. Zur Verifizierung der bisherigen Ergebnisse empfiehlt sich eine Wiederholung der inelastischen Messungen mit einer Probe ohne zusätzliche Eigenspannungen.

Aus dem unteren Teil von Abbildung 4.9 ist außerdem ersichtlich, dass es durch moderaten Druck in  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung nicht möglich ist, eine monodomänige Probe zu erzeugen, wenn gleichzeitig ein elektrisches Feld entlang der  $c$ -Richtung angelegt wird. Eine Vereinfachung der Linienformanalyse inelastischer Messungen durch die Unterdrückung des zweiten Phonons kann daher nicht erreicht werden.

## 4.5 Diskussion und Ausblick

Die Beeinflussung der Reflexintensitäten kann nicht direkt durch ein elektrisches Feld hervorgerufen werden, da der antiferrodistortive Ordnungsparameter eine andere Symmetrie als das Feld aufweist. In der Potenzreihenentwicklung der freien Energie kann es daher keine bilinearen Kopplungen zwischen ihnen geben. Die Experimente mit Druck und einem elektrischen Feld zeigen, dass wahrscheinlich ein indirekter Mechanismus besteht, bei dem durch das elektrische Feld zunächst mechanische Spannungen erzeugt werden, welche dann die Domänenverteilung und den antiferrodistortiven Ordnungsparameter beeinflussen.

Neben dem inversen piezoelektrischen Effekt, bei dem die erzeugten Spannungen linear von dem elektrischen Feld abhängen, spielt die Elektrostriktion in Kristallen mit hoher dielektrischer Suszeptibilität eine wichtige Rolle. Die Spannungen sind dabei proportional zum Quadrat der von dem elektrischen Feld induzierten Polarisation. Da in Strontium-Titanat die dielektrische Suszeptibilität  $\chi$  in der quanten-paraelektrischen Phase drastisch ansteigt (siehe Abbildung 1.23), kann eine entsprechend große Polarisation  $P = \chi E$  hervorgerufen werden. Daher ist auch eine Zunahme der Elektrostriktion in diesem Temperaturbereich zu erwarten. Relaxor-Ferroelektrika, mit denen die Eigenschaften von Strontium-Titanat in Verbindung gebracht werden, weisen ebenfalls eine große Elektrostriktion auf. [225].

Die unerwarteten Effekte, die in der Probe mit Eigenspannungen aufgetreten sind, machen deutlich, dass die Kenntnis der Domänenverteilung zur Interpretation von Messungen in Strontium-Titanat von entscheidender Bedeutung ist. Es ist prinzipiell wünschenswert, Messungen mit monodomänenigen Proben durchzuführen. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, bei dem diese Bedingung nicht zu realisieren ist, müssen daher zwingend die Volumenanteile der Domänen bestimmt werden, um den Zustand der Probe eindeutig zu charakterisieren.

Bei zukünftigen Messungen sollten weitere Überstruktur-Reflexe mit Hilfe einer Euler-Wiege gemessen werden, die auch einen direkten Wechsel der Streuebene zur Untersuchung der Phononendispersion ermöglicht. Eine *in-situ*-Bestimmung der dielektrischen Permittivität, die bereits erfolgreich zur Untersuchung der Lock-in Umwandlung in Kalium-Selenat angewendet wurde [4, 5], könnte zusätzliche Informationen bei den Experimenten mit Druck und elektrischem Feld erbringen.





# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die ferroelektrischen Modellsysteme Kalium-Selenat und Strontium-Titanat untersucht. Die Kinetik der feldinduzierten Phasenumwandlungen wurde mit stroboskopischen Streumethoden auf einer Millisekunden-Zeitskala beobachtet.

In Kalium-Selenat konnte dabei mit elastischer Neutronenstreuung nachgewiesen werden, dass ein intensiver Satellit dritter Ordnung nur bis 10 K oberhalb der Lock-in Umwandlung zu beobachten ist. In diesem Temperaturintervall besteht die inkommensurable Phase aus einer Domänenstruktur mit wohldefinierten Diskommensurationen.

Beim langsamen Abkühlen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes bildet sich eine feldinduzierte intermediäre Phase aus. Es wird angenommen, dass sich geladene Defekte sammeln und den Mechanismus der Phasenumwandlung behindern. Es lässt sich sowohl mit inelastischer Neutronenstreuung als auch mit Raman-Spektroskopie keine Abhängigkeit der Gitterdynamik von einem elektrischen Feld feststellen.

Die Kinetik der Lock-in Umwandlung in  $K_2SeO_4$  ist um eine Größenordnung schneller als im isostrukturellen  $Rb_2ZnCl_4$ . Die Zeitkonstanten variieren temperaturabhängig zwischen 0.2 und 1.2 Millisekunden. Die schnellere Umwandlung folgt möglicherweise aus einer kleineren Diskommensurationsdichte und einer geringeren Wechselwirkung mit Defekten. Mit hochauflösender  $\gamma$ -Diffraktometrie konnte zudem gezeigt werden, dass sich neben den Volumenanteilen der modulierten Phasen auch die Modulationskohärenz zeitlich ändert. Es wird in den stroboskopischen Experimenten zudem eine dynamische Stabilisierung der intermediären Phase beobachtet, die auf die Erzeugung mechanischer Spannungen durch das schnelle Wechselfeld zurückgeführt wird.

Die Untersuchungen an Strontium-Titanat ergaben eine deutliche Abhängigkeit der Gitterdynamik von der Probenhistorie. Echtzeitmessungen mit inelastischer Neutronenstreuung zeigen, dass die feldinduzierte ferroelektrische Phasenumwandlung sehr schnell abläuft. Die Frequenz der Softmode folgt direkt der Änderung des elektrischen Feldes. Aus Experimenten mit einer Druckzelle folgt, dass es nicht möglich ist, unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes monodomänige Proben durch Druck zu stabilisieren, da die beiden Größen einen entgegengesetzten Einfluss auf die Domänenverteilung ausüben.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Valasek, Phys. Rev. **19**, 478 (1922).
- [2] G. R. Fox *et al.*, Topics Appl. Phys. **93**, 139 (2004).
- [3] M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane und K. Shimaoka, Phys. Rev. B **15**, 4392 (1977).
- [4] K. Elisbihani und G. Eckold, Ferroelectrics **302**, 115 (2004).
- [5] J. Leist, H. Gibhardt, K. Hradil und G. Eckold, J. Phys. Condens. Matter **20**, 415209 (2008).
- [6] G. Eckold, Nucl. Instr. and Methods **A289**, 221 (1990).
- [7] R. A. Cowley, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **354**, 2799 (1996).
- [8] K. A. Müller und H. Burkard, Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [9] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer und A. Loidl, Phys. Rev. B **52**, 13159 (1995).
- [10] J. Hemberger *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **8**, 4673 (1996).
- [11] G. Eckold, M. Stein-Arsic und H. J. Weber, Appl. Cryst. **20**, 134 (1987).
- [12] P. Elter und G. Eckold, Physica B **276-278**, 268 (2000).
- [13] M. T. Dove, *Introduction to lattice dynamics*, Cambridge University Press, 1993.
- [14] J. A. Reissland, *The physics of phonons*, John Wiley and Sons, 1973.
- [15] G. Eckold, Phonons, in *International tables for crystallography vol. D*, Seite 266, Springer, 2003.
- [16] W. Cochran, Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
- [17] R. A. Cowley, Adv. Phys. **29**, 1 (1980).

- [18] A. D. Bruce, *Adv. Phys.* **29**, 111 (1980).
- [19] A. D. Bruce und R. A. Cowley, *Adv. Phys.* **29**, 219 (1980).
- [20] B. A. Strukov und A. P. Levanyuk, *Ferroelectric phenomena in crystals*, Springer, 1998.
- [21] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, 1978.
- [22] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press, 1984.
- [23] R. Scherm, *Ann. Phys.* **7**, 349 (1972).
- [24] L. van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
- [25] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 432 (1964).
- [26] H. Z. Cummins, *Physics Reports* **185**, 211 (1990).
- [27] R. Blinc und A. P. Levanyuk (Herausgeber), *Incommensurate phases in dielectrics: 1. Fundamentals*, North-Holland, 1986.
- [28] R. Blinc und A. P. Levanyuk (Herausgeber), *Incommensurate phases in dielectrics: 2. Materials*, North-Holland, 1986.
- [29] M. S. Haque und J. R. Hardy, *Phys. Rev. B* **21**, 245 (1980).
- [30] J. M. Pérez-Mato, I. Etxebarria und G. Madariaga, *Physica Scripta* **T39**, 81 (1990).
- [31] I. Etxebarria, J. M. Pérez-Mato und G. Madariaga, *Phys. Rev. B* **46**, 2764 (1992).
- [32] D. G. Sannikov und A. P. Levanyuk, *Sov. Phys. Solid State* **20**, 580 (1978).
- [33] D. G. Sannikov und V. A. Golovko, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 678 (1984).
- [34] Y. Ishibashi, *Ferroelectrics* **20**, 103 (1978).
- [35] Y. Ishibashi, *Ferroelectrics* **24**, 119 (1980).
- [36] K. Parlinski, *Z. Phys. B* **58**, 245 (1985).
- [37] K. Parlinski und F. Dénoyer, *J. Phys. C* **18**, 293 (1985).

- 
- [38] W. L. McMillan, Phys. Rev. B **14**, 1496 (1976).
- [39] P. Bak und V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **36**, 978 (1976).
- [40] P. Prelovšek und R. Blinc, J. Phys. C **17**, 577 (1984).
- [41] J. Fousek und V. Novotná, Ferroelectrics **140**, 107 (1993).
- [42] V. Novotná, H. Kabelka, J. Fousek, M. Havránková und H. Warhanek, Phys. Rev. B **47**, 11019 (1993).
- [43] A. D. Bruce, R. A. Cowley und A. F. Murray, J. Phys. C **11**, 3591 (1978).
- [44] A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov und A. Cano, Phys. Rev. B **66**, 014111 (2002).
- [45] R. Blinc, V. Rutar, B. Topič, F. Milia und T. Rasing, Phys. Rev. B **33**, 1721 (1986).
- [46] V. Janovec und V. Dvořák, Ferroelectrics **66**, 169 (1986).
- [47] W. Press *et al.*, Phys. Rev. B **22**, 332 (1980).
- [48] S. Kudo und T. Ikeda, J. Phys. Soc. Japan **50**, 733 (1981).
- [49] O. Hudák, J. Phys. C **16**, 2641 (1983).
- [50] J. Holakovský und V. Dvořák, J. Phys. C **21**, 5449 (1988).
- [51] A. Levstik, P. Prelovšek, C. Filipič und B. Žekš, Phys. Rev. B **25**, 3416 (1982).
- [52] A. Levstik, C. Filipič, P. Prelovšek, R. Blinc und L. A. Shuvalov, Phys. Rev. Lett. **54**, 1567 (1985).
- [53] V. Janovec, Phys. Lett. **99A**, 384 (1983).
- [54] K. Kawasaki, J. Phys. C **16**, 6911 (1983).
- [55] H.-G. Unruh, J. Phys. C **16**, 3245 (1983).
- [56] H.-G. Unruh, Ferroelectrics **53**, 319 (1984).
- [57] K. Parlinski, Phys. Rev. B **35**, 8680 (1987).
- [58] K. Parlinski, Comp. Phys. Rep. **8**, 153 (1988).
- [59] K. Parlinski und F. Dénoyer, Phys. Rev. B **41**, 11428 (1990).

- [60] K. Parlinski, *Ferroelectrics* **104**, 73 (1990).
- [61] K. Parlinski, F. Dénoyer und G. Eckold, *Phys. Rev. B* **43**, 8411 (1991).
- [62] K. Parlinski, K. Ohno und Y. Kawazoe, *Comp. Mat. Sci.* **3**, 439 (1995).
- [63] X. Pan und H.-G. Unruh, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 323 (1990).
- [64] H. Sakata, K. Hamano, X. Pan und H.-G. Unruh, *J. Phys. Soc. Japan* **59**, 1079 (1990).
- [65] P. Saint-Grégore, *Ferroelectrics* **111**, 97 (1990).
- [66] J. M. Pérez-Mato, F. Gaztelua, G. Madariaga und M. J. Tello, *J. Phys. C* **19**, 1923 (1986).
- [67] P. Bak und J. von Boehm, *Phys. Rev. B* **21**, 5297 (1980).
- [68] T. Janssen, *Z. Phys. B* **86**, 277 (1992).
- [69] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.* **A30**, 777 (1974).
- [70] A. Janner und T. Janssen, *Acta Cryst.* **A36**, 399 (1980).
- [71] A. Yamamoto, *Acta Cryst.* **A38**, 87 (1982).
- [72] N. Yamada und T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan* **53**, 2555 (1984).
- [73] N. Yamada, Y. Ono und T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan* **53**, 2565 (1984).
- [74] N. Yamada und T. Ikeda, *Ferroelectrics* **53**, 323 (1984).
- [75] A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **3**, 3173 (1971).
- [76] I. Aramburu, G. Madariaga, D. Grebille, J. M. Pérez-Mato und T. Brezewski, *Europhys. Lett.* **36**, 515 (1996).
- [77] I. Aramburu, G. Madariaga, D. Grebille, J. M. Pérez-Mato und T. Brezewski, *J. Phys. I France* **7**, 371 (1997).
- [78] I. Aramburu, G. Madariaga und J. M. Pérez-Mato, *Acta Cryst.* **A53**, 334 (1997).
- [79] T. A. Aslanyan, *Phys. Rev. B* **70**, 024102 (2004).
- [80] S. R. Andrews und H. Mashiyama, *J. Phys. C* **16**, 4985 (1983).

- 
- [81] T. Azetsu und H. Mashiyama, *J. Korean Phys. Soc.* **29**, 474 (1996).
- [82] A. D. Bruce und R. A. Cowley, *J. Phys. C* **11**, 3609 (1978).
- [83] R. Currat und T. Janssen, Excitations in incommensurate crystal phases, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications Vol. 41*, Seite 201, 1988.
- [84] P. Prelovšek, *Phase Transitions* **11**, 203 (1988).
- [85] B. Sutherland, *Phys. Rev. A* **8**, 2514 (1973).
- [86] V. Dvořák und J. Petzelt, *J. Phys. C* **11**, 4827 (1978).
- [87] M. Horioka und A. Sawada, *Ferroelectrics* **66**, 303 (1986).
- [88] G. Gattow, *Acta Cryst.* **15**, 419 (1962).
- [89] T. M. Chen und R. H. Chen, *J. Solid State Chem.* **111**, 338 (1994).
- [90] K. Aiki und K. Hukuda, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 1066 (1969).
- [91] K. Aiki, K. Hukuda und O. Matumura, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 1064 (1969).
- [92] N. Ohama, *Mat. Res. Bull.* **9**, 283 (1974).
- [93] H. Terauchi, H. Takenaka und K. Shimaoka, *J. Phys. Soc. Japan* **39**, 435 (1975).
- [94] A. Kálmán, J. S. Stephens und D. W. Cruickshank, *Acta Cryst.* **B26**, 1451 (1970).
- [95] V. F. Sears, *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [96] M. Suhara *et al.*, *Ferroelectrics* **66**, 295 (1986).
- [97] C. Gonzalez-Silgo, X. Solans, C. Ruiz-Pérez, M. L. Martínez-Sarrión und L. Mestres, *Ferroelectrics* **177**, 191 (1996).
- [98] K. Aiki, K. Hukuda, H. Koga und T. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 389 (1970).
- [99] M. Quilichini, V. Dvořák und P. Boutrouille, *J. Phys. I France* **1**, 1321 (1991).
- [100] M. Horioka, A. Sawada und R. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L145 (1980).
- [101] M. Horioka, A. Sawada und R. Abe, *Ferroelectrics* **36**, 347 (1981).
- [102] S. Sawada, T. Yamaguchi und N. Shibayama, *J. Phys. Soc. Japan* **48**, 1395 (1980).

- [103] V. V. Gladkiĭ, A. M. Dzhabrailov, V. A. Kirikov, B. Březina und I. S. Zheludev, *Sov. Phys. Solid State* **28**, 1340 (1986).
- [104] H. Mashiyama und H.-G. Unruh, *J. Phys. C* **16**, 5009 (1983).
- [105] L. N. Pelikh, A. P. Shamshin und E. V. Matyushkin, *Sov. Phys. Solid State* **32**, 1985 (1990).
- [106] A. H. Moudden, E. C. Svensson und G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 557 (1982).
- [107] A. H. Moudden, D. E. Moncton und J. D. Axe, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2390 (1983).
- [108] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi und S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 1959 (1979).
- [109] H. Mashiyama und H.-G. Unruh, *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 822 (1985).
- [110] M. R. Chaves *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 3098 (1992).
- [111] M. R. Chaves *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 13318 (1993).
- [112] D. Durand, F. Dénoyer und M. More, *Solid State Commun.* **66**, 1195 (1988).
- [113] J. Kobayashi *et al.*, *Ferroelectrics Lett.* **8**, 41 (1988).
- [114] J. Fousek, J. Kroupa und J. Chapelle, *Ferroelectrics* **79**, 291 (1988).
- [115] J. Fousek und J. Kroupa, *J. Phys. C* **21**, 5483 (1988).
- [116] A. Gand, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [117] J. Kroupa, N. R. Ivanov, J. Fousek und J. Chapelle, *Ferroelectrics* **79**, 287 (1988).
- [118] B. A. Strukov, J. Kobayashi und Y. Uesu, *Ferroelectrics* **64**, 57 (1985).
- [119] J. D. Axe, M. Iizumi und G. Shirane, *Phys. Rev. B* **22**, 3408 (1980).
- [120] M. Quilichini und R. Currat, *Solid State Commun.* **48**, 1011 (1983).
- [121] B. Topič, U. Haerberlen und R. Blinc, *Phys. Rev. B* **40**, 799 (1989).
- [122] M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi und Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **42**, 1229 (1977).
- [123] M. Wada *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan* **43**, 544 (1977).



- [124] H.-G. Unruh, W. Eller und G. Kirf, Phys. Stat. Sol. (a) **55**, 173 (1979).
- [125] H.-G. Unruh, Ferroelectrics **25**, 507 (1980).
- [126] K. Inoue, S. Koiwai und Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan **48**, 1785 (1980).
- [127] K. Inoue und Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan **52**, 556 (1983).
- [128] J. Petzelt, G. V. Kozlov, A. A. Volkov und Y. Ishibashi, Z. Phys. B **33**, 369 (1979).
- [129] A. A. Volkov, G. V. Kozlov, J. Petzelt und O. Hudák, Ferroelectrics **66**, 313 (1986).
- [130] O. Hudák, J. Phys. C **16**, 2659 (1983).
- [131] S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko und B. N. Prasolov, Ferroelectrics **155**, 233 (1994).
- [132] S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko und B. N. Prasolov, Ferroelectrics **164**, 349 (1995).
- [133] A. Onodera, O. Watanabe, H. Yamashita, H. Haga und Y. Shiozaki, Ferroelectrics **155**, 299 (1994).
- [134] A. Onodera, H. Yamashita und A. Molak, Ferroelectrics **172**, 319 (1995).
- [135] K. Hamano, H. Sakata und K. Ema, J. Phys. Soc. Japan **54**, 2021 (1985).
- [136] H. Sakata, K. Hamano und K. Ema, J. Phys. Soc. Japan **57**, 4242 (1988).
- [137] K. Hamano, H. Sakata, H. Izumi, K. Yoneda und K. Ema, Jpn. J. Appl. Phys. **24 Suppl. 2**, 796 (1985).
- [138] K. Hamano, H. Sakata, K. Yoneda, K. Ema und S. Hirotsu, Phase Transitions **11**, 279 (1988).
- [139] A. Gibaud, S. M. Shapiro und J. Y. Gesland, J. Phys. Condens. Matter **3**, 4817 (1991).
- [140] G. Eckold, M. Hagen und U. Steigenberger, Physica B **234-236**, 151 (1997).
- [141] G. Eckold, M. Hagen und U. Steigenberger, Phase Transitions **67**, 219 (1998).
- [142] K. Elisbihani, *Hochauflösende  $\gamma$ -Diffraktometrie zur Untersuchung der ferroelektrischen Lock-in Phasenumwandlung in  $Rb_2ZnCl_4$* , Dissertation, Universität Göttingen, 2002.

- [143] H. Sakata, K. Hamano und K. Ema, *Ferroelectrics* **96**, 51 (1989).
- [144] H. Unoki und T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 546 (1967).
- [145] H. Fujishita, Y. Shiozaki und E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 581 (1979).
- [146] B. Alefeld, *Z. Phys.* **222**, 155 (1969).
- [147] G. Shirane und Y. Yamada, *Phys. Rev.* **177**, 858 (1969).
- [148] R. A. Cowley, W. J. L. Buyers und G. Dolling, *Solid State Commun.* **7**, 181 (1969).
- [149] P. A. Fleury, J. F. Scott und J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 16 (1968).
- [150] M. DiDomenico Jr., S. P. S. Porto und S. H. Wempe, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 855 (1967).
- [151] J. Harada, J. D. Axe und G. Shirane, *Phys. Rev. B* **4**, 155 (1971).
- [152] J. Harada, J. D. Axe und G. Shirane, *Acta Cryst.* **A26**, 608 (1970).
- [153] F. W. Lytle, *J. Appl. Phys.* **35**, 2212 (1964).
- [154] R. A. Cowley, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 159 (1962).
- [155] Y. Yamada und G. Shirane, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 396 (1969).
- [156] E. Courtens, *Ferroelectrics* **183**, 25 (1996).
- [157] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz und P. B. Jamieson, *Phys. Rev.* **172**, 551 (1968).
- [158] W. Jauch und A. Palmer, *Phys. Rev. B* **60**, 2961 (1999).
- [159] W. Zhong und D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
- [160] K. A. Müller, W. Berlinger und E. Tosatti, *Z. Phys. B* **84**, 277 (1991).
- [161] M. Fischer *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 12451 (1994).
- [162] C. Ang, J. F. Scott, Z. Yu, H. Ledbetter und J. L. Baptista, *Phys. Rev. B* **59**, 6661 (1999).
- [163] J. M. Kiat und T. Roisnel, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 3471 (1996).
- [164] A. Yamanaka *et al.*, *Europhys. Lett.* **50**, 688 (2000).

- [165] J. F. Scott und H. Ledbetter, Z. Phys. B **104**, 635 (1997).
- [166] E. Courtens, B. Hehlen, E. Farhi und A. K. Tagantsev, Z. Phys. B **104**, 641 (1997).
- [167] T. Mitsui und W. B. Westphal, Phys. Rev. **124**, 1354 (1961).
- [168] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [169] H. Uwe und T. Sakudo, Phys. Rev. B **13**, 271 (1976).
- [170] Y. Fujii, H. Uwe und T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan **56**, 1940 (1987).
- [171] M. A. Saifi und L. E. Cross, Phys. Rev. B **2**, 677 (1970).
- [172] C. Ang, A. S. Bhalla, R. Guo und L. E. Cross, Appl. Phys. Lett. **76**, 1929 (2000).
- [173] E. V. Colla, E. Y. Koroleva, N. M. Okuneva und S. B. Vakhrushev, Phys. Rev. Lett. **74**, 1681 (1995).
- [174] V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, P. P. Syrnikov und E. A. Tarakanov, Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).
- [175] C. Ang, Z. Yu, P. Lunkenheimer, J. Hemberger und A. Loidl, Phys. Rev. B **59**, 6670 (1999).
- [176] J. M. Worlock und P. A. Fleury, Phys. Rev. Lett. **19**, 1176 (1967).
- [177] P. A. Fleury und J. M. Worlock, Phys. Rev. **174**, 613 (1968).
- [178] B. Dorner und A. Kollmar, J. Appl. Cryst. **7**, 38 (1974).
- [179] M. J. Cooper und R. Nathans, Acta Cryst. **23**, 357 (1967).
- [180] N. J. Chesser und J. D. Axe, Acta Cryst. **A29**, 160 (1973).
- [181] B. Dorner, *Coherent inelastic scattering in lattice dynamics*, Springer, 1982.
- [182] G. Shirane, S. M. Shapiro und J. M. Tranquada, *Neutron scattering with a tripple-axis spectrometer*, Cambridge University Press, 2002.
- [183] R. H. Scherm und E. Krüger, Nucl. Instr. and Methods A **338**, 1 (1994).
- [184] P. Link, G. Eckold und J. Neuhaus, Physica B **276-278**, 122 (2000).
- [185] G. Eckold, persönliche mitteilung, persönliche Mitteilung.

- [186] J. R. Schneider, *J. Cryst. Growth* **65**, 660 (1983).
- [187] C. M. Baglin, *Nuclear Data Sheets* **84**, 717 (1998).
- [188] I. N. Flerov, L. A. Kot und A. I. Kriger, *Sov. Phys. Solid State* **24**, 954 (1982).
- [189] J. Leist, *Die Lock-in Umwandlung von  $K_2SeO_4$  unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2004.
- [190] G. Eckold, H. Gibhardt, D. Caspary, P. Elter und K. Elisbihani, *Z. Kristallogr.* **218**, 144 (2003).
- [191] K. A. Müller, W. Berlinger, M. Capizzi und H. Gränicher, *Solid State Commun.* **8**, 549 (1970).
- [192] C. F. Majkrzak, J. D. Axe und A. D. Bruce, *Phys. Rev. B* **22**, 5278 (1980).
- [193] S. Kudo und T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan* **50**, 3681 (1981).
- [194] S. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 255 (1982).
- [195] R. A. Cowley und A. D. Bruce, *J. Phys. C* **11**, 3577 (1978).
- [196] J. C. Le Guillou und J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
- [197] R. Walisch, J. M. Pérez-Mato und J. Petersson, *Phys. Rev. B* **40**, 10747 (1989).
- [198] F. Decker *et al.*, *Adv. in Solid State Phys.* **41**, 565 (2001).
- [199] W. K. Lee, H. Z. Cummins, R. M. Pick und C. Dreyfus, *Phys. Rev. B* **37**, 6442 (1988).
- [200] J. D. Axe, *Phys. Rev. B* **21**, 4181 (1980).
- [201] N. Yamada, A. Nonaka und S. Kawano, *J. Phys. Soc. Japan* **56**, 2765 (1987).
- [202] C.-E. Chen, Y. Schlesinger und A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **24**, 5139 (1981).
- [203] K. Hamano, K. Ema und S. Hirotsu, *Ferroelectrics* **36**, 343 (1981).
- [204] K. Hamano, H. Sakata und K. Ema, *J. Phys. Soc. Japan* **56**, 3789 (1987).
- [205] V. Janovec, G. Godefroy und L. R. Godefroy, *Ferroelectrics* **53**, 333 (1984).

- [206] S. U. Maheswari, K. Venu und V. S. S. Sastry, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 5065 (1999).
- [207] B. Topič, U. Haeberlen und R. Blinc, *Phys. Rev. B* **42**, 7790 (1990).
- [208] M. Fukui und R. Abe, *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 3942 (1982).
- [209] J. Lajzerowicz und A. P. Levanyuk, *Ferroelectrics* **157**, 63 (1994).
- [210] H.-G. Unruh und A. Levstik, Thermal hysteresis, solitons and domain walls, in *NATO ASI Series B 166*, Seite 163, 1987.
- [211] R. Almairac, H. Aarab und P. Saint-Grégoire, *Phase Transitions* **37**, 165 (1992).
- [212] G. Errandonéa und J. Schneck, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24 Suppl. 2**, 847 (1985).
- [213] G. Errandonéa, *Phys. Rev. B* **33**, 6261 (1986).
- [214] V. V. Gladkiĭ, F. Smutný, J. Kroupa und B. Březina, *Ferroelectrics Lett.* **5**, 9 (1985).
- [215] M. Sylvia, S. Dantas, A. S. Chaves, R. Gazzinelli und M. A. Pimenta, *Ferroelectrics* **105**, 165 (1990).
- [216] B. Fak und B. Dorner, *Physica B* **234-236**, 1107 (1997).
- [217] F. Habbal, J. A. Zvirgzds und J. F. Scott, *J. Chem. Phys.* **69**, 4984 (1978).
- [218] R. Walisch *et al.*, *Phys. Rev. B* **50**, 16192 (1994).
- [219] U. Häcker, J. Petersson, R. Walisch und D. Michel, *Z. Phys. B* **100**, 441 (1996).
- [220] P. Mischo *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S873 (1998).
- [221] Y. Ishibashi und Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 506 (1971).
- [222] D. P. Billesbach, F. G. Ullman und J. R. Hardy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24 Suppl. 2**, 775 (1985).
- [223] T. Riste, E. J. Samuelsen, K. Otnes und J. Feder, *Solid State Commun.* **9**, 1455 (1971).
- [224] E. Courtens *et al.*, *Physica Scripta* **T49**, 430 (1993).
- [225] V. V. Lemanov, N. K. Yushin, E. P. Smirnova und A. V. Sotnikov, *Ferroelectrics* **134**, 139 (1992).



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Götz Eckold für die Anregung des Themas der vorliegenden Arbeit und besonders für die rege Diskussionsbereitschaft und die vielen Hilfestellungen bei den Messungen am Dreiachsen-Spektrometer PUMA danken. Ohne seine langjährige Erfahrung mit zeitaufgelösten Streumethoden wären die komplexen Experimente nicht so erfolgreich durchzuführen gewesen.

Für den störungsfreien Betrieb des Spektrometers und die Unterstützung am FRM II danke ich der Geräteverantwortlichen Frau Dr. Klaudia Hradil. Beim Aufbau und der Konfiguration der Probenumgebung waren die Herren Harald Schneider und Norbert Jünke eine große Hilfe.

In der Arbeitsgruppe herrschte ein außergewöhnlich gutes Arbeitsklima, für das ich mit bei meinen Kolleginnen und Kollegen bedanke. Herr Dr. Holger Gibhardt legte etliche Nachtschichten bei Messreisen nach München ein und behielt auch in schwierigen Situationen seinen Humor. Beim Singen standen ihm die Sechs von der Müllabfuhr und Shaun das Schaf zur Seite, um mich aufzuheitern.

Die Werkstätten des Instituts für Physikalische Chemie waren stets eine große Hilfe. Oft mussten in letzter Minute vor der Abfahrt nach München noch wichtige Bauteile hergestellt oder umgebaut werden. Ein besonderer Dank gilt Herrn Volker Meyer, der die Druckzelle konstruiert und die schnelle Fertigung der Bauteile ermöglicht hat.

Herr Ortwin Reich las das Manuskript zur Korrektur und zeigte semantische Untiefen und Rechtschreibfehler auf. Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während meines Studiums und ihre Bestärkung zur Durchführung dieser Arbeit.

Danke Barbara, mein Sonnenschein ☼





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Jeannis-Nicos Leist
Geburtsdatum	27. 04. 1978
Geburtsort	Hannover

## Schulbildung

1984 - 1988	Grundschule Suthwiesenstraße in Hannover
1988 - 1990	Orientierungsstufe Döhren in Hannover
1990 - 1997	Gymnasium Tellkampfschule in Hannover
11. 06. 1997	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife

## Zivildienst

09/1997 - 10/1998	Ersatzdienst beim mobilen sozialen Hilfsdienst des Arbeiter-Samariter-Bundes in Hannover
-------------------	---

## Studium und Berufstätigkeit

1998 - 1999	Studium der Physik an der Universität Göttingen
1999 - 2005	Studium der Chemie an der Universität Göttingen
25. 10. 2001	Vordiplom Chemie
21. 01. 2005	Diplom Chemie Titel der Diplomarbeit: „Die Lock-in-Umwandlung in $K_2SeO_4$ unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes“
10/2003 - 05/2005	Wiss. Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie
seit 05/2005	Wiss. Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie

In ferroelektrischen Funktionsmaterialien spielt das Schaltverhalten unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine entscheidende Rolle für die Verwendung als Speichermedien und bildet daher ein aktuelles Thema der Grundlagenforschung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kalium-Selenat und Strontium-Titanat als Modellsysteme ferroelektrischer Kristalle untersucht. Die Kinetik der feldinduzierten Phasenumwandlungen konnte mit stroboskopischen Streumethoden auf einer Millisekunden-Zeitskala beobachtet werden.