

**Konkurrierende ferroische Ordnungsparameter
in SrTiO₃:
Domänenverhalten und Schaltverhalten**

**Dissertation
zur Erlangung des
mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
Doctor rerum naturalium
der
Georg-August-Universität Göttingen
im
Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)**

**vorgelegt von
Jakob Sidoruk
aus Landsberg (Polen)**

Göttingen 2014

Betreuungsausschluss

Prof. Dr. Götz Eckold, IPC
Prof. Dr. Dietmar Stalke, IAC

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:

Prof. Dr. Götz Eckold, IPC

Korreferent:

Prof. Dr. Dietmar Stalke, IAC

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Michael Buback, IPC

Prof. Dr. Philipp Vana, IPC

Jun.-Prof. Dr. Ricardo Mata, IPC

Dr. Heidrun Sowa, Abt. Kristallographie, GZG

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2014

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theorie	3
1.1 Neutronenstreuung	3
1.2 Beschreibung von Phasenübergängen	5
1.2.1 Landau-Theorie	5
1.2.2 Softmode-Theorie	7
2 Eigenschaften von Strontiumtitanat	9
2.1 Strontiumtitanat bei Raumtemperatur	9
2.2 Tieftemperaturverhalten	11
2.2.1 Die Quanten-paraelektrische Phase	14
2.2.2 Die ferroelektrische Phase	16
2.2.3 Domänenverteilung	18
2.2.4 Bestimmung der Domänenverteilung	19
2.2.5 Landau-Theorie von Strontiumtitanat	23
2.2.6 Die räumliche Anordnung von Domänen	26
2.2.7 Einfluss von Störungen auf die Domänenverteilung	28
2.3 Domänenwände	32
2.3.1 Antiphasendomänenwände	32
2.3.2 Zwillingsdomänenwände	34
3 Experimentelles	37
3.1 Messgeräte	37
3.1.1 Dreiachsenspektrometer PUMA	37
3.1.2 Einkristalldiffraktometer RESI	39
3.1.3 Einkristalldiffraktometer D10	40
3.1.4 γ -Diffraktometer	41

3.2	Steuerung externer Parameter	42
3.2.1	Druckapparatur	42
3.2.2	Temperatursteuerung	44
3.2.3	Elektrisches Feld	45
3.2.4	Zeitauflösung	46
3.3	Probenpräparation	50
4	Auswertung	53
4.1	Statische Untersuchung der Domänenverteilung	53
4.2	Datenreduktion	59
4.3	Ursprungsdomänenverteilung	60
4.3.1	Einfluss des Kristallzuchtverfahrens	61
4.3.2	Einfluss der Probenpräparation	63
4.3.3	Temperaturabhängigkeit der Ursprungsdomänenverteilung	67
4.4	Domänenverhalten unter dem Einfluss mechanischer Spannungen	69
4.4.1	Temperaturabhängigkeit des Einflusses mechanischer Spannung auf das Domänenverhalten	69
4.4.2	Domänenverhalten unter Einfluss mechanischer Spannungen in [110]-Richtung	70
4.4.3	Domänenverhalten unter Einfluss mechanischer Spannungen in [001]-Richtung	73
4.4.4	Diskussion des Einflusses mechanischer Spannungen auf das Domänenverhalten	73
4.5	Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder	75
4.5.1	Temperaturabhängigkeit des Feldeffektes	75
4.5.2	Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder in [001]-Richtung	76
4.5.3	Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder in [110]-Richtung	78
4.5.4	Diskussion des elektrischen Feldeffektes auf das Domänenverhalten .	78
4.6	Historienabhängigkeit externer Störungen auf das Domänenverhalten	82
4.7	Domänenverhalten unter der Konkurrenz elektrischer Felder und mechanischer Spannungen	89
4.8	Kinetische Untersuchung der feldinduzierten Domänenumverteilung	92
4.8.1	Zeitaufgelöste Neutronenstreuung	92
4.8.2	Einfluss mechanischer Spannungen auf die feldinduzierte Domänenumverteilung	95
4.8.3	Temperaturabhängigkeit der feldinduzierten Domänenumverteilung .	103

4.8.4	Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die feldinduzierte Domänen- numverteilung	104
4.8.5	Diskussion der feldinduzierten Domänennumverteilung	106
	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Anhang	111
A.1	Ergänzende Informationen zur Landau-Theorie von Strontiumtitanat	111
	Literaturverzeichnis	125

Einleitung

Perowskite, benannt nach dem russischen Mineralogen L. A. Perovski, sind seit ihrer Entdeckung durch Gustav Rose im Jahre 1839 ein fester Bestandteil der Festkörperforschung. Dabei wurde ursprünglich unter einem Perowskit lediglich das Mineral Calciumtitanat verstanden. Im Laufe der Zeit veränderte sich der Begriff dahingehend, dass unter einem Perowskit alle Verbindungen mit einer kubischen dem Calciumtitanat ähnlichen Struktur bezeichnet werden. Oxidische Perowskite sind dabei auf Grund ihrer ferroelektrischen Eigenschaften in den Fokus wissenschaftlicher Forschungstätigkeiten gerückt. Durch ihre hohe dielektrische Permittivität sind sie sowohl in flüchtigen dynamischen RAM-Bausteinen (DRAM) [1] [2] als auch seit 1999 kommerziell in nichtflüchtigen ferroelektrischen RAM-Bausteine (FRAM) im Einsatz [3] [4].

Eines der am meisten untersuchten oxidischen Perowskite ist Strontiumtitanat. Die Ursache ist in den vielfältigen technischen Anwendungsmöglichkeiten begründet. Neben dem potentiellen Einsatz in Speichermaterialien [5] kann Strontiumtitanat als Sauerstoffsensoren zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken eingesetzt werden [6]. Zudem wird es als Substrat für Hochtemperatursupraleiter verwendet [7]. Die letztgenannte Anwendung ist dafür verantwortlich, dass kurz nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung im Jahre 1986 durch Müller und Bednorz [8] die Forschungsaktivitäten in Bezug auf Strontiumtitanat nochmals deutlich intensiviert wurden.

Obwohl seit mehreren Jahrzehnten ausgiebig erforscht, werden beim Strontiumtitanat weiterhin überraschende Eigenschaften entdeckt [9]. Insbesondere das komplexe Tieftemperaturverhalten ist bisher nicht vollständig untersucht und verstanden. Prominentestes Beispiel ist die Quanten-paraelektrische Phase, deren Verhalten bis heute nicht komplett geklärt ist [10]. Zu tiefen Temperaturen hin wird auf Grund konkurrierender Wechselwirkungen die Frequenz zweier Gitterschwingungen, einer polaren Zonenzentrumsmode und einer Zonenrandmode, geringer. Bei 105 K kondensiert die Zonenrandmode - es findet ein antiferrodistortiver Phasenübergang von einer kubischen Hochtemperaturphase in eine paraelektrische tetragonale Tieftemperaturphase statt [11]. Bei der polaren Zonenzentrumsmode erfolgt selbst bis zu tiefsten Temperaturen keine Kondensation. Erst durch hohe elektrische Felder und Temperaturen unterhalb von 40K wird eine ferroelektrische Phase induziert [12].

Bei der Ausbildung der tetragonalen Phase kommt es zu einer Rotation der Sauerstoffoktaeder um eine der drei ehemals kubischen Hauptachsen. Benachbarte Oktaeder besitzen dabei einen entgegengesetzten Drehsinn, wodurch eine tetragonale Überstruktur entsteht. Entsprechend der drei möglichen Orientierungen der Drehachse der Sauerstoffoktaeder werden drei unterschiedliche Strukturdomänen ausgebildet. Die Anteile der drei unterschiedlichen Domänen, die Domänenverteilung, kann durch den Einfluss von extern angelegten mechanischen Spannungen verändert werden. Darüber hinaus ist aus jüngeren Arbeiten bekannt, dass elektrische Felder von mehreren kV/cm bei tiefen Temperaturen nicht nur eine ferroelektrische Phase induzieren, sondern überraschenderweise auch einen wesentlichen Einfluss auf das Domänenverhalten haben und mit dem Effekt der mechanischen Spannungen in Konkurrenz treten[13]. Auf Grund der gleichzeitigen Existenz zweier ferroischer Ordnungsparameter, der spontanen Verzerrung des Gitters und der Polarisation, kann Strontiumtitanat als multiferroisch bezeichnet werden, wenngleich in der Fachliteratur unter diesem Begriff in der Regel die Kopplung zwischen Magnetisierung und Polarisation verstanden wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von extern angelegten mechanischen Spannungen und elektrischen Feldern auf das Domänenverhalten von Strontiumtitanat bei tiefen Temperaturen untersucht. Dabei standen die Aufklärung des Einflusses der Richtungsabhängigkeit von Feld und mechanischer Spannung sowie der Einfluss der Probenhistorie auf die statische Domänenverteilung im Vordergrund.

Aus der Möglichkeit, Domänenvolumina durch elektrische Feldern umzuverteilen ergibt sich unmittelbar die Fragestellung, auf welcher Zeitskala Umverteilungsprozesse in Strontiumtitanat ablaufen und wie die Kinetik durch externe Störungen beeinflusst werden kann. An Hand stroboskopischer Experimente wurde daher erstmals die Kinetik der feldinduzierten Domänenverteilung unter Variation von Temperatur, mechanischer Spannung und elektrischer Feldstärke bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen näher erläutert. Im Anschluss werden die Eigenschaften von Strontiumtitanat vorgestellt. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf der Beschreibung der besonderen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. Das dritte Kapitel beschreibt die verwendeten Messapparaturen sowie das experimentelle Vorgehen. Im abschließenden Kapitel werden die verschiedenen Auswerteverfahren vorgestellt sowie ausführlich die quantitativen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Am Ende befindet sich eine Zusammenfassung, welche nochmals die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit wiedergibt.

1 Theorie

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der verwendeten Messmethoden erläutert. Danach erfolgt eine einführende Betrachtung der Beschreibung von Phasenübergängen. In diesem Rahmen wird die Landau-Theorie sowie das Softmode Konzept vorgestellt. Beide Modelle werden benötigt, um im anschließenden Kapitel das Tieftemperaturverhalten darzustellen.

1.1 Neutronenstreuung

Die Neutronenstreuung eignet sich zur Untersuchung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften in Festkörpern. Neutronen besitzen den Vorteil, dass deren Frequenzen bei Wellenlängen, die interatomaren Abständen von einigen Å entsprechen, im Bereich von Gitterschwingungen liegen. Wird elektromagnetische Strahlung bei den entsprechenden Frequenzen eingesetzt, um dynamische Vorgänge anzuregen, werden Wellenlängen im Bereich von sichtbarem Licht bis hin zur Mikrowellenstrahlung benötigt.

Röntgenstrahlung besitzt zwar Wellenlängen in der Größenordnung von interatomaren Abständen, jedoch ist die Auflösung dynamischer Prozesse nur bedingt möglich, da relativ kleine Frequenzänderungen mit hinreichender Genauigkeit erfasst werden müssen.

Ein für die vorliegende Arbeit wichtiger Vorteil ist, dass Neutronen eine hohe Eindringtiefe in Materie besitzen. Dadurch wird die Verwendung von anspruchsvollen Probenumgebungen wie beispielsweise Druckzellen ermöglicht.

Wird ein Kristall mit Neutronenstrahlung der Wellenlänge λ , welcher im Bereich der Netzebenenabstände d liegt, bestrahlt, wird durch konstruktive Interferenz unter bestimmten Winkeln Θ Streustrahlung beobachtet. Zwischen λ , d und Θ besteht die als Bragg-Beziehung bekannte Abhängigkeit:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (1.1)$$

Bei einem typischen Streuexperiment trifft dabei ein Neutron mit Wellenvektor \underline{k}_i auf eine Probe. Das gestreute Neutron wird durch den Wellenvektor \underline{k}_f beschrieben. Die Vektordifferenz beider Wellenvektoren wird als Streuvektor \underline{Q} bezeichnet.

$$\underline{Q} = \underline{k}_i - \underline{k}_f \quad (1.2)$$

Im Fall elastischer Streuung sind \underline{k}_i und \underline{k}_f vom Betrag her gleich, unterscheiden sich jedoch in ihrer Richtung.

Aus den Positionen der gestreuten Reflexe und der Intensität können Rückschlüsse auf die Struktur der Kristalle gezogen werden.

Die Streubedingung aus Gleichung 1.1 enthält zwar Informationen über die Position der Streustrahlung, jedoch nicht über ihre Intensität. Um Aussagen über die Intensität der Streustrahlung machen zu können, muss die Struktur der Kristalle näher betrachtet werden. Ausgehend von einer Zelle mit nur einer Atomsorte werden Streuzentren an den Orten r_j betrachtet. Die Intensität eines Reflexes hängt davon ab, auf welche Weise die von den Streuzentren gestreuten Strahlen interferieren. Dabei ergibt sich der Strukturfaktor F_{hkl} eines Reflexes mit den Millerschen Indizes hkl aus der Summe der Streuwellen einer Zelle mit n Atomen.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n \exp(i\underline{Q}r_j) \quad (1.3)$$

Das Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl} ist proportional zur Intensität I_{hkl} eines Reflexes.

$$|F_{hkl}|^2 \propto I_{hkl} \quad (1.4)$$

Der Strukturfaktor in Gleichung 1.3 berücksichtigt zunächst lediglich die Phasenverschiebung der Atome. Besteht eine Zelle aus Atomen mit unterschiedlichen Streuvermögen, ist eine Erweiterung des Strukturfaktors um die unterschiedlichen Amplituden der Streuwellen notwendig.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n b_j \cdot \exp(i\underline{Q}r_j) \quad (1.5)$$

Das unterschiedliche Streuvermögen wird dabei durch die Streulänge b_j berücksichtigt. Im Unterschied zur Röntgenstreuung steigt das Streuvermögen einer Atomsorte bei der Streuung mit Neutronen nicht mit der Ordnungszahl an. Zwischen der Wechselwirkung von Atomkern und Neutron besteht kein einfacher Zusammenhang - selbst bei Isotopen desselben Elements kann sich die Streulänge deutlich voneinander unterscheiden.

Dadurch sind beispielsweise Untersuchungen an Sauerstoffüberstrukturen mit kleinem Phasenfaktor mittels Neutronenstreuung zugänglich.

Wird zusätzlich berücksichtigt, dass Atome nicht starr an einer Position lokalisiert sind,

sondern Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen, ist der Strukturfaktor um einen temperaturabhängigen Term zu erweitern.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n b_j \cdot \exp(i\underline{Q}\underline{r}_j) \cdot \exp(-W_j) \quad (1.6)$$

Der Temperaturfaktor wird auch als Debye-Waller Faktor bezeichnet - in dem Exponenten W ist dabei das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ der Atome aus ihren Ruhelagen enthalten.

$$W = \frac{1}{6} Q^2 \langle u^2 \rangle \quad (1.7)$$

Das mittlere Auslenkungsquadrat steigt zu hohen Temperaturen hin. Dadurch wird der Temperaturfaktor kleiner und die Intensität geringer.

1.2 Beschreibung von Phasenübergängen

1.2.1 Landau-Theorie

Eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung von Phasenübergängen wurde von Lew Landau vorgestellt. Bei der Landau-Theorie wird der Ordnungszustand eines Systems durch einen Ordnungsparameter bestimmt. Dieser besitzt in der ungeordneten Phase den Wert 0. Die geordnete Phase besitzt einen von 0 verschiedenen Ordnungsparameter. Bei der Landau-Theorie wird die freie Energiedichte G des Systems als Funktion eines Ordnungsparameters Q in einer Potenzreihe entwickelt.

$$G = G_0 + \frac{\alpha}{2} Q^2 + \frac{\beta}{4} Q^4 + \dots \quad (1.8)$$

Minima der freien Energiedichte entsprechen dabei den thermodynamisch stabilsten Zuständen. Die Beschreibung erfolgt in der Nähe der Phasenumwandlung, weshalb die Potenzreihenentwicklung häufig nach dem biquadratischen oder sextischen Glied abgebrochen wird. Aus der Forderung, dass die freie Energiedichte invariant gegenüber einem Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters sein muss, ergibt sich, dass lediglich Glieder mit geraden Potenzen in der Entwicklung erlaubt sind. Zusätzliche Restriktionen bezüglich den Termen der Entwicklung ergeben sich, wenn die Symmetrie der an der Umwandlung beteiligten Phasen berücksichtigt wird.

Um einen geordneten Zustand mit einem von Null verschiedenen Ordnungsparameter zu

erhalten muss der Koeffizient α sein Vorzeichen bei einer von Null verschiedenen Temperatur T_C ändern.

$$\alpha = a \cdot (T - T_C) \tag{1.9}$$

Phasenumwandlungen können nach Ehrenfest in Klassen eingeordnet werden. Wird die erste Ableitung der freien Energiedichte unstetig, so wird von einem Phasenübergang 1. Ordnung gesprochen. Ein Phasenübergang 2. Ordnung ist durch eine unstetige zweite Ableitung des systembeschreibenden Potentials charakterisiert. Für die Betrachtung des letztgenannten Falls ist es häufig ausreichend, die Entwicklung nach dem Glied vierter Ordnung abzurechnen. Die Konstante a aus Gleichung 1.9 und Koeffizient β aus Gleichung 1.8 besitzen dann ein positives Vorzeichen.

In Abbildung 1.1 (links) ist der ordnungsparameterabhängige Anteil der freien Energiedichte bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Q_{min} entspricht dem Wert des Ordnungsparameters, bei dem die freie Energiedichte ein Minimum annimmt. Oberhalb von T_C wird lediglich ein Minimum bei $Q = 0$ beobachtet. Bei $T < T_C$ führen zwei Ordnungsparameterwerte zu einem Minimum der freien Energiedichte. Der Ordnungsparameter kann unterhalb von T_C sowohl ein positives als auch negatives Vorzeichen im thermodynamisch stabilsten Zustand annehmen. Ab der Phasenumwandlungstemperatur T_C hin zu tiefen Temperaturen, nimmt der Betrag des Ordnungsparameters zu (siehe Abb. 1.1 (rechts)).

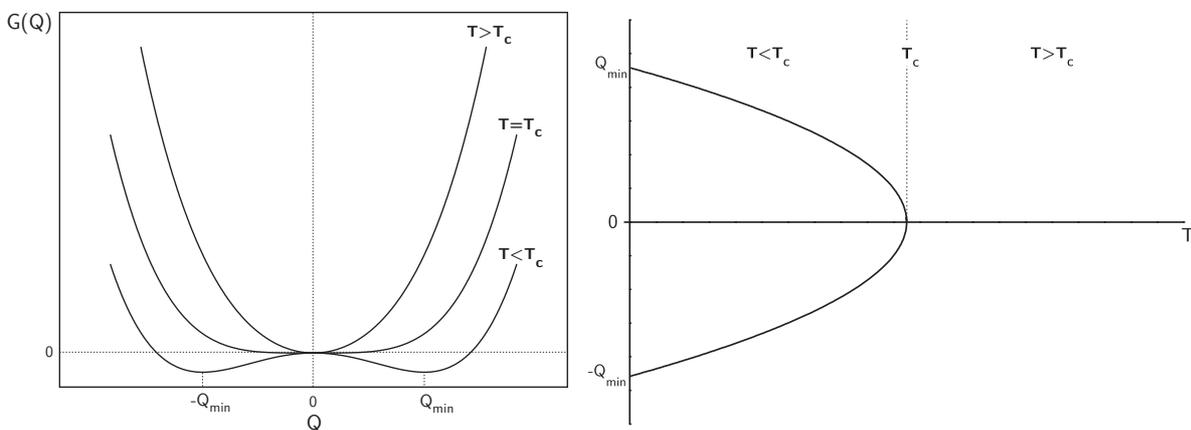


Abbildung 1.1: Ordnungsparameterabhängiger Anteil der freien Energiedichte als Funktion des Ordnungsparameters für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung (links). Minima des Ordnungsparameters als Funktion der Temperatur für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung (rechts).

Bei Phasenumwandlungen in Festkörpern ist häufig die Berücksichtigung von mehrkomponentigen Ordnungsparametern erforderlich, welche auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften zu

zusätzlichen Restriktionen bei der Entwicklung der freien Energiedichte führen können[14]. Eine weiterführende Darstellung der Landau-Theorie mit mehrkomponentigen Ordnungsparametern ist am Beispiel von Strontiumtitanat in Unterkapitel 2.2.5 gegeben.

1.2.2 Softmode-Theorie

Zur Beschreibung von displaziven Phasenübergängen hat sich die Softmode-Theorie bewährt. Erste theoretische Arbeiten hierzu wurden von Cochran an ferroelektrischen Phasenübergängen bei Bariumtitanat aus dem Jahre 1960 durchgeführt [15]. Die grundlegende Idee hinter diesem Modell ist, dass displazive Phasenübergänge das Ergebnis der Instabilität einer wohldefinierten Mode sind. Instabilität bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Frequenz ω einer Mode temperaturabhängig ist und letztlich bei der Phasenübergangstemperatur kondensiert ($\omega=0$). Abhängig davon, an welchem Punkt innerhalb der Brillouinzone die Softmode kondensiert, entstehen unterschiedliche, niedriger symmetrische Strukturen.

Bei displaziven Übergängen in eine ferroelektrische Phase erfolgt die Kondensation einer polaren, transversal optischen Mode am Zonenzentrum (Γ -Punkt), die zu einem von Null verschiedenen Dipolmoment führt [16]. Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz einer transversal optischen Softmode ω_t in einem Ferroelektrikum ist gegeben durch:

$$\omega_t^2 \propto (T - T_F) \quad (1.10)$$

T_F ist dabei die Phasenübergangstemperatur.

Ursprung dieser Beziehung ist die Verknüpfung der Lyddane-Sachs-Teller-Relation [17] mit dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Lyddane-Sachs-Teller-Relation stellt einen Zusammenhang zwischen den elastischen und dielektrischen Eigenschaften eines Ionenkristalls her.

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_\infty} \quad (1.11)$$

Die Frequenz der longitudinal optischen Mode ω_l und die Dielektrizitätszahl für hohe Frequenzen ϵ_∞ werden dabei als temperaturunabhängig angenommen. ϵ_{st} ist die statische Dielektrizitätszahl. Das Curie-Weiss-Gesetz beschreibt die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätszahl ϵ_{st} :

$$\epsilon_{st}^{-1} \propto (T - T_F) \quad (1.12)$$

Softmodes, die am Zonenrand kondensieren führen zu antiferrodistortiven Phasenübergängen[18]. Dabei kommt es zu einer Vervielfachung der Formeleinheiten pro Elementarzelle, sodass sich die Translationssymmetrieeigenschaften ändern und Überstrukturen entstehen[19].

Das Konzept der Softmode ist kein konkurrierendes Modell zu der im vorigen Abschnitt vorgestellten Landau-Theorie zur Beschreibung von Phasenübergängen. Vielmehr werden beide Theorien häufig miteinander verknüpft, indem Amplituden der weichen Moden als Ordnungsparameter in der Landau-Entwicklung verwendet werden.

2 Eigenschaften von Strontiumtitanat

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von Strontiumtitanat vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt insbesondere auf der Beschreibung des komplexen Tieftemperaturverhaltens. Im Rahmen der Betrachtung wird die Ausbildung von tetragonalen Domänen erläutert sowie die Möglichkeit ihrer quantitativen Bestimmung mit Streumethoden. Mit der Landau-Theorie von Strontiumtitanat wird eine wesentliche Theorie zur Beschreibung von Phasenübergängen vorgestellt, an Hand welcher wichtige Abhängigkeiten der tetragonalen Domänenverteilung von externen Störungen abgeleitet werden können. Ein Überblick über bisherige Ergebnisse im Zusammenhang mit dem Domänenverhalten in Strontiumtitanat sowie die Betrachtung von Grenzbereichen zwischen den verschiedenen Domänen, den Domänenwänden, wird zum Abschluss des Kapitels gegeben.

2.1 Strontiumtitanat bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur kristallisiert Strontiumtitanat in einer kubischen Perowskitstruktur. Die Gitterkonstante beträgt 3.905 \AA . In Abbildung 2.1 ist die Elementarzelle der Raumtemperaturphase dargestellt. In einer Elementarzelle ist ein zentrales Titanatom von acht Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert. Die Strontiumatome besetzen die Ecken der Elementarzelle und sind zwölfmal von den Sauerstoffatomen koordiniert. Daraus ergibt sich für einen Strontiumtitanatkristall die kristallographische Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221).

Allgemein können Perowskite der Summenformel ABO_3 nach dem Goldschmidt'schen Toleranzfaktor kategorisiert werden[20]. Mit diesem kann abgeschätzt werden, inwiefern ein Perowskit auf Grund seiner Ionenradien eine ideale kubische Geometrie besitzt. Ursprung des Toleranzfaktors ist das Modell der harten Kugeln. In Abbildung 2.2 ist das A-O-Untergitter (links) und das B-O-Untergitter (rechts) einer idealen Perowskitstruktur dargestellt.

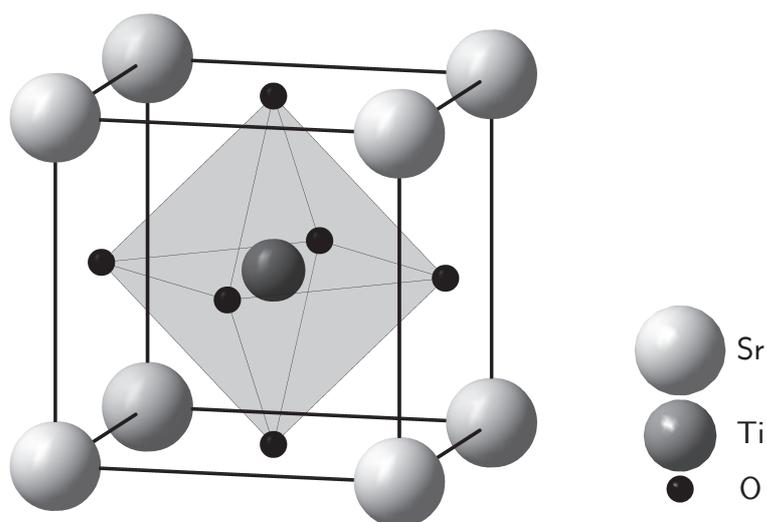


Abbildung 2.1: Kubische Elementarzelle der Raumtemperaturphase.

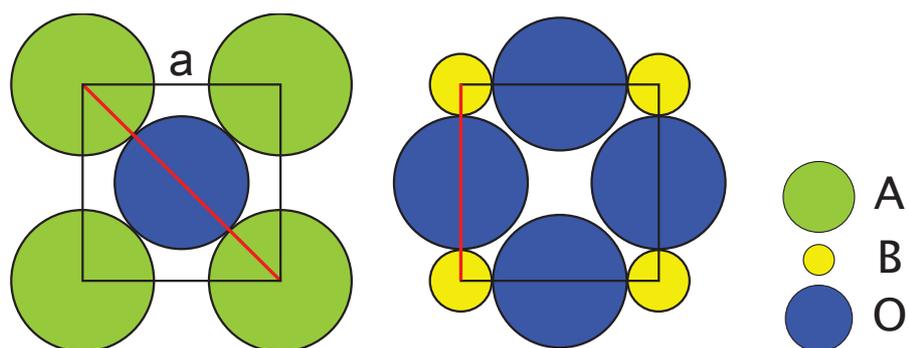


Abbildung 2.2: Darstellung des A-O-Untergitters (links) und des B-O-Untergitters (rechts) für eine ideale Perowskitstruktur.

Über die mit der roten Linie gekennzeichneten Abstände kann ein Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante a und den Abmessungen der Ionen hergestellt werden.

$$\sqrt{2}a = d_A + d_O \quad (2.1)$$

$$a = d_B + d_O \quad (2.2)$$

Dabei sind d_A , d_B und d_O die Durchmesser der A-Kationen, B-Kationen und Sauerstoffanionen.

Der Quotient der Ausdrücke für die Gitterkonstante a aus Gleichung 2.1 und 2.2 ist der Goldschmidt'schen Toleranzfaktor t_G :

$$t_G = \frac{d_A + d_O}{\sqrt{2} \cdot (d_B + d_O)} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.3)$$

Dabei sind r_A , r_B und r_O die Ionenradien der Ionen A, B und O. Für einen idealen kubischen Perowskit beträgt der Toleranzfaktor $t_G=1$.

Im Unterschied zu den meisten anderen Titanaten mit der Summenformel $ATiO_3$ besitzt Strontiumtitanat bei Raumtemperatur mit $t_G(\text{SrTiO}_3)=1.009$ eine nahezu ideale kubische Geometrie [21]. Bereits geringe Abweichungen von dem idealen Toleranzfaktor führen zu verzerrten Perowskitstrukturen. Bei Strontiumtitanat reicht eine Dotierung mit Lanthanoiden aus, um bei Raumtemperatur eine Verzerrung der kubischen Struktur zu erzeugen [22].

2.2 Tieftemperaturverhalten

Strontiumtitanat weist ein komplexes Tieftemperaturverhalten auf. Bei $T_c = 105 \text{ K}$ erfolgt ein displaziver Phasenübergang zweiter Ordnung von der kubischen Hochtemperaturphase in eine tetragonale Tieftemperaturphase. Die Tieftemperaturphase besitzt eine niedrigere Symmetrie. Ihre Raumgruppe ist $I4/mcm$ (Nr. 140) [23]. Dieser antiferrodistortive Phasenübergang geht einher mit einer Rotation des Sauerstoffoktaeders um eine der ehemals kubischen Hauptachsen (siehe Abbildung 2.3). Dabei kondensiert eine dreifach entartete Softmode am R-Punkt (0.50.50.5) der Brillouinzone [11] [24].

Bei der Beschreibung von Rotationen und Verkippungen in Perowskiten wird häufig die Notation von Glazer verwendet, die im Folgenden an Hand von Strontiumtitanat erläutert wird [25]. Dem idealen kubischen Zustand wird die Notation $a^0a^0a^0$ zugeordnet. Die drei Buchstaben beziehen sich der Reihenfolge nach auf Rotationen um die Achsen [100],[010] und [001]. Durch den hochgestellten Index wird angezeigt, ob zwei aufeinanderfolgende Oktaeder entlang einer Achse:

- Rotationsachsen mit gleichem Drehsinn besitzen (+)
- Rotationsachsen mit entgegengesetztem Drehsinn besitzen (–)
- keinen Drehsinn besitzen, da keine Drehachsen in dieser Richtung vorhanden sind (0)

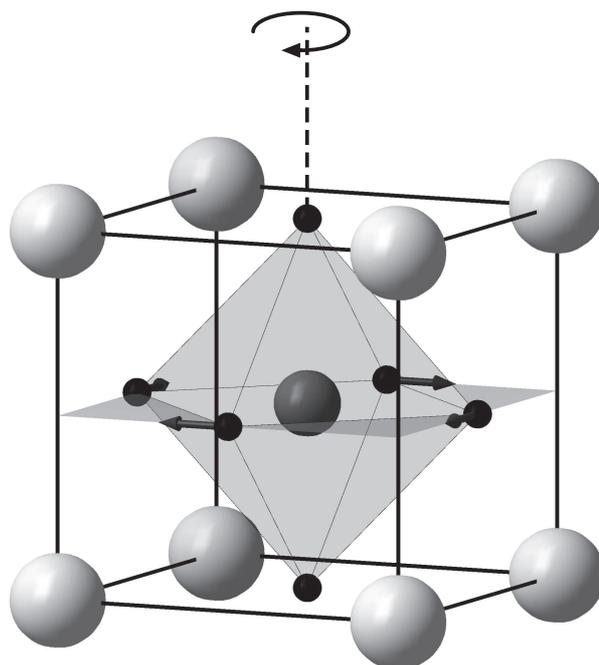


Abbildung 2.3: Rotation des Sauerstoffoktaeders um eine der kubischen Hauptachsen. Die Vektoren an den Sauerstoffatomen deuten die Auslenkungsrichtung an.

Nach dem antiferrodistortiven Phasenübergang in die tetragonale Phase besitzen in Strontiumtitanat zwei entlang der Drehachse benachbarte Sauerstoffoktaeder einen entgegengesetzten Drehsinn (siehe Abbildung 2.4). Die Drehung des Sauerstoffoktaeders ist der primäre Ordnungsparameter und verursacht zum einen eine Verkürzung beider senkrecht zur Drehachse liegender Gitterkonstanten zum anderen eine mechanische Spannungskomponenten in Richtung der Drehachse, die zur Verlängerung der selbigen Gitterkonstante führt [26]. In der Ebene senkrecht zur Rotationsachse sind benachbarte Sauerstoffoktaeder über ein gemeinsames Sauerstoffatom verknüpft und besitzen eine gegenseitige Auslenkung. Bei der Tieftemperaturphase handelt es sich nach der Notation von Glazer demnach um eine $a^0a^0c^-$ Verkippung. Auf Grund der spontan auftretenden tetragonalen Verzerrung beim Phasenübergang in die Tieftemperaturphase wird diese auch ferroelastisch genannt. Die tetragonale Verzerrung ist dabei der sekundäre Ordnungsparameter und wirkt der Volumenkontraktion entgegen, welche durch die Rotation der Sauerstoffoktaeder begünstigt wird. Dadurch bleibt das Volumen der Elementarzelle bei der Phasenumwandlung nahezu konstant [27].

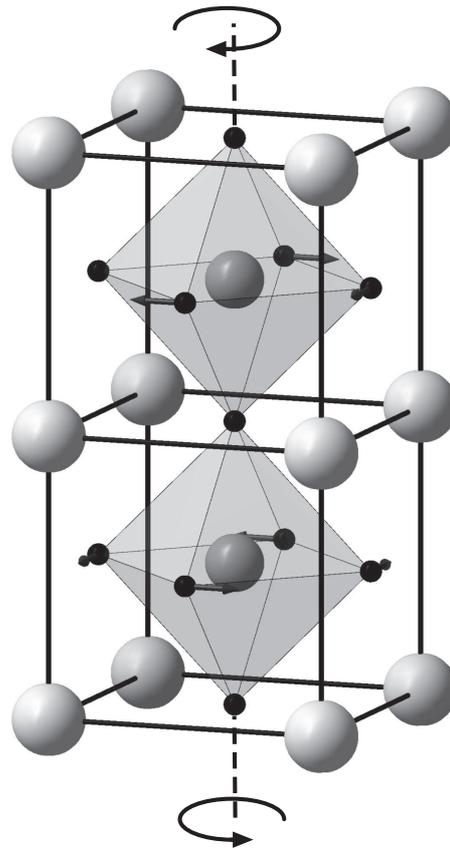


Abbildung 2.4: Entgegengesetzter Drehsinn benachbarter Sauerstoffoktaeder entlang einer Drehachse. Der Eigenvektor der Softmode am R-Punkt ist mit Pfeilen an den Sauerstoffatomen angedeutet.

Die Rotation der Sauerstoffoktaeder sowie die Verzerrung der Gitterkonstanten führt zu einer tetragonalen Überstruktur. In Abbildung 2.5 ist eine Ansicht in $[001]$ -Richtung dargestellt. Wird die tetragonale Verzerrung vernachlässigt betragen die Abmessungen der Überstrukturzelle:

$$a_t = \sqrt{2}a ; c_t = 2a \quad (2.4)$$

φ kennzeichnet den Drehwinkel des Sauerstoffoktaeders gegenüber der kubischen Hochtemperaturphase. Dieser ist temperaturabhängig. Er beträgt bei 77 K 1.4° , bei 50 K 2.0° und nimmt zu tiefen Temperaturen bis auf 2.1° bei 4 K zu [23] [28]. Das Verhältnis der Gitterkonstanten der ehemals kubischen Elementarzelle c/a beträgt bei 77 K 1.0004 [29].

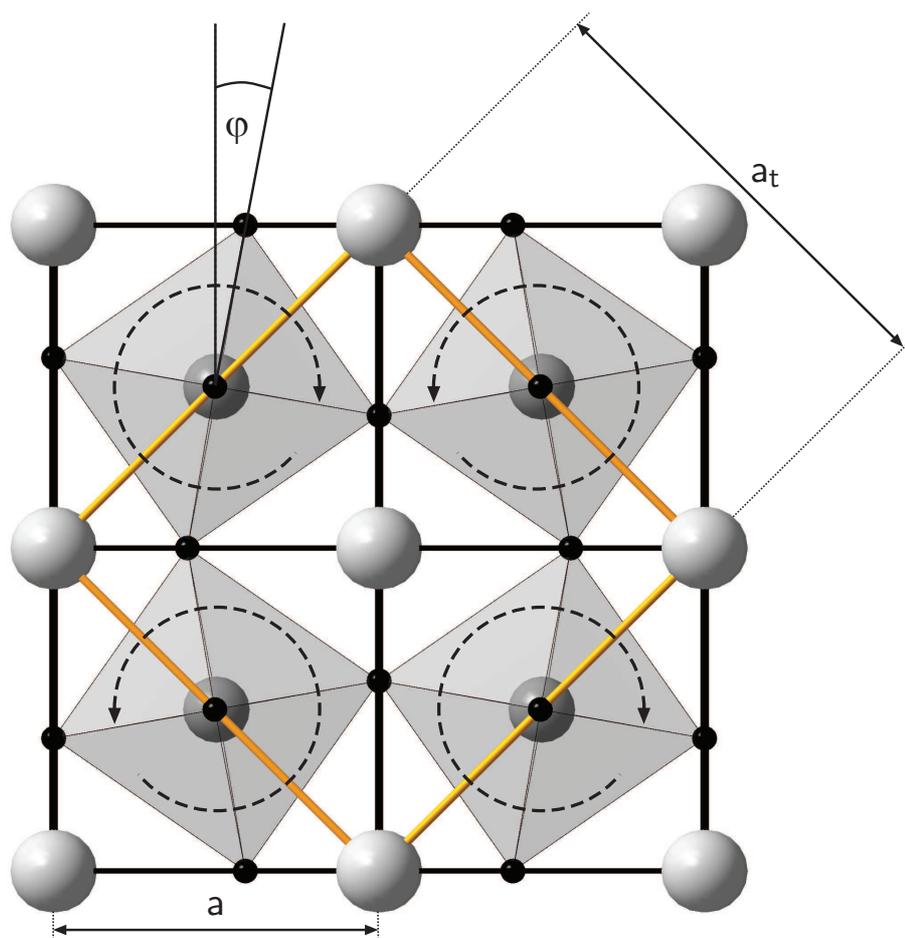


Abbildung 2.5: Tetragonale Überstruktur (gelbe Linie) mit tetragonaler Verzerrung in [001]-Richtung. φ kennzeichnet den Drehwinkel des Sauerstoffoktaeders gegenüber der kubischen Hochtemperaturphase. Gestrichelte Pfeile geben die gegensinnige Rotation benachbarter Sauerstoffoktaeder wieder.

Durch die tetragonale Überstruktur werden die Reflexionsbedingungen gegenüber der kubischen Phase erweitert. Neben Hauptstrukturreflexen der Hochtemperaturphase werden Überstrukturreflexe beobachtet, welche in den folgenden Kapiteln näher betrachtet werden.

2.2.1 Die Quanten-paraelektrische Phase

Im Gegensatz zu dem isostrukturellen Bariumtitanat bleibt Strontiumtitanat unterhalb von 105 K bis hin zu den tiefsten Temperaturen paraelektrisch. Fleury und Worlock sowie Shirane und Yamada konnten beide mit unterschiedlichen Streumethoden zeigen, dass die konkurrierende polare Γ -Punkt-Softmode nur eine unvollständige Kondensation zu tiefen Temperaturen

hin aufweist [30] [31].

Zurückgehend auf das Softmode-Konzept aus Abschnitt 1.2.2 sind hierzu in Abbildung 2.6 die linearen Abhängigkeiten der quadratischen Frequenz der Γ -Punkt-Softmode (Beziehung 1.10) und der reziproken statischen Dielektrizitätszahl (Beziehung 1.12) gegen die Temperatur sowie die tatsächlichen Messwerte gewonnen aus Raman- und Neutronenstreuung und dielektrischer Spektroskopie aufgetragen.

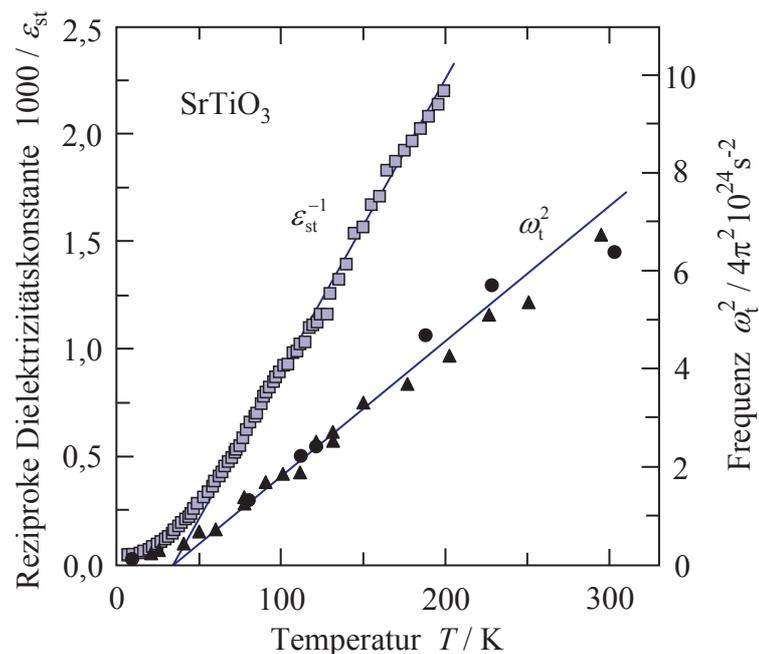


Abbildung 2.6: Temperaturverlauf der reziproken Dielektrizitätszahl (Quadrate) und der quadratischen Frequenz der Γ -Punkt-Softmode. Darstellung aus [32]. Daten aus [33] und [30].

Ab etwa 50 K wird dabei eine Abweichung vom klassischen Softmode-Kondensationsverhalten beobachtet. Im Einklang dazu weicht auch die inverse Dielektrizitätszahl unterhalb von etwa 50 K vom linearen Verlauf ab [34]. Wird der lineare Verlauf von quadratischer Softmodefrequenz und Dielektrizitätszahl extrapoliert, ergibt sich in beiden Fällen eine hypothetische Curie-Temperatur von 35 K. Eine ferroelektrische Phase wird unterhalb dieser Temperatur unterdrückt. Strontiumtitanat gehört dadurch zu einer Materialgruppe, die als „beginnend ferroelektrisch“ (incipient ferroelectric) bezeichnet wird. Dazu gehören u.a. auch das der Perowskitstruktur namensgebende Calciumtitanat und Kaliumtantalat [35] [36]. Die paraelektrische Phase unterhalb der Curie-Temperatur wird als Quanten-paraelektrische Phase bezeichnet. Seit ihrer Entdeckung werden ihre Eigenschaften und ihr Ursprung in einer Vielzahl

von Arbeiten diskutiert. Ursprünglich wurde angenommen, dass die Quanten-paraelektrische Phase das Ergebnis inkohärenter Überlagerungen von Phononenmoden sei. Als weitere Möglichkeit wurde diskutiert, dass eine Kopplung zwischen einer niedrigfrequenten transversal akustischen Mode und der Softmode zu einem kohärenten Quanten-paraelektrischen Zustand führt [10] [37].

Eine Stabilisierung einer ferroelektrischen Phase in Strontiumtitanat bei tiefen Temperaturen setzt voraus, dass die Verschiebung des Titanions gegen das Sauerstoffuntergitter größer ist als die quantenmechanische Nullpunktsschwingung. Jauch und Palmer konnten jedoch mittels γ -Diffraktion nachweisen, dass die Amplitude der quantenmechanischen Nullpunktsschwingung des Titanions mit 0.0535 \AA größer ist als eine mögliche Auslenkung des Titanions in einer ferroelektrischen Phase mit 0.043 \AA bei 36 K . Im Vergleich zu typischen Ferroelektrika ist es demnach die ungewöhnlich kleine hypothetische Auslenkung des Titanatoms, die eine statische Ausrichtung von Titan-Sauerstoff-Dipolen verhindert [28]. Diese Beobachtung wird durch Monte-Carlo Simulationen und ab initio Rechnungen gestützt [38] [39].

Dagegen vermutet Courtens, dass Quantenfluktuationen zwar polarisationsreduzierend wirken, es dennoch in der Quanten-paraelektrische Phase statistisch verteilte Polarisationscluster gibt [40]. Passend dazu gehen auch Laguta et al. davon aus, dass unterhalb von 70 K Polarisationscluster existieren, deren Anzahl jedoch nicht ausreicht um eine ferroelektrische Phase zu stabilisieren [41]. Im Unterschied dazu führen Yamanka et al. an Hand von Raman-Daten an, dass Quantenfluktuationen allein nicht in der Lage sind, eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung zu unterdrücken. Vielmehr sei es die Konkurrenz zwischen der ferroelektrischen Softmode und dem antiferrodistortiven Ordnungsparameter, welche letztlich zu einer paraelektrischen Phase bei tiefen Temperaturen führt [42].

2.2.2 Die ferroelektrische Phase

Wie in dem vorangegangenen Kapitel beschrieben, wird die ferroelektrische Softmode bei tiefen Temperaturen „weich“ - kondensiert jedoch nicht. Es bestehen dennoch mehrere Möglichkeiten dieses sensible Kräftegleichgewicht zu Gunsten einer ferroelektrischen Phase zu verschieben.

In $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ genügen bereits stöchiometrische Anteile von $x(\text{Ba})=0.035$ um eine ferroelektrische Phase zu induzieren [43]. Auch eine geringe Dotierung mit Ca^{2+} -Ionen $x(\text{Ca})=0.0018$ ist in der Lage die Quanten-paraelektrische Phase in Strontiumtitanat zu destabilisieren, obwohl reines CaTiO_3 bis zu tiefen Temperaturen hin paraelektrisch ist [44]. Sowohl Calcium als auch Barium substituieren im Perowskitgitter Strontiumionen. Die zur Ferroelektrizität führende Ursache ist jedoch unterschiedlich. Calciumionen sind mit einem

Radius von 0.99 Å deutlich kleiner als Strontiumionen (1.12 Å). Dadurch wird von diesen eine zur ursprünglichen Lage der Strontiumionen verschobene Position in einem Perowskitgitter eingenommen. Es werden im Kristall lokale elektrische Felder erzeugt, die zu polaren Nanodomänen und einer makroskopischen Polarisierung führen [45].

Bariumionen sind größer als Strontiumionen und besetzen bei einer Substitution bis $x(\text{Ba})=0.3$ die gleichen Lagen im Gitter [46]. Aus ab initio Rechnung wird deutlich, dass der größere Radius der Bariumionen dazu führt, dass die Auslenkung der Titanionen bei der transversal optischen Softmode steigt und dadurch eine Phasenumwandlung induziert wird [47].

Zudem besteht die Möglichkeit durch Isotopenaustausch der Sauerstoffionen eine ferroelektrische Phase unterhalb von 23K in Strontiumtitanat zu erzeugen. Dabei wird das mit etwa 99.8% natürlich auftretende ^{16}O Isotop durch das Sauerstoffisotop mit der Massenzahl 18 ersetzt [48]. Unklar ist bis jetzt, ob es sich bei dem Phasenübergang um einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang oder um einen displaziven Phasenübergang handelt [49].

Auch mechanische Spannungen und elektrische Felder können eine ferroelektrische Phase induzieren. Uwe und Sakudo konnten an Hand der Messung der Dielektrischen Eigenschaften die für den Übergang in die ferroelektrische Phase benötigten kritischen Spannungen bestimmen. Dabei werden bei uniaxialer Spannung in [100]-Richtung etwa 160 MPa benötigt, wohingegen das Anlegen einer Spannung in [110]-Richtung etwa 580 MPa zur Phasenumwandlung führt [50].

Bei Dünnschichtsystemen ist es sogar möglich, Ferroelektrizität bei Raumtemperatur zu erzeugen [51].

Die feldinduzierte ferroelektrische Phase in Strontiumtitanat wurde mittels dielektrischer Spektroskopie von Hemberger et al. untersucht [12]. Aus den Messungen der dielektrischen Permittivität wurde das in Abbildung 2.7 dargestellte Phasendiagramm gewonnen. Daraus wird ersichtlich, dass bei tieferen Temperaturen kleinere elektrische Felder benötigt werden, um eine ferroelektrische Phase zu induzieren. Beispielsweise werden bei 20K etwa 2 kV/cm benötigt, wohingegen bei 35 K bereits ein etwa doppelt so hohes elektrisches Feld angelegt werden muss, um eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung auszubilden.

Darüber hinaus sind in Abbildung 2.7 drei weitere Gebiete in der Tieftemperaturphase abgegrenzt. Die Bezeichnung coherent PE bezeichnet die bereits im vorherigen Abschnitt behandelte Quanten-paraelektrische Phase. Oberhalb von 35 K werden bei 47 K zwei weitere Phasen voneinander getrennt. Der Bereich zwischen 35 K und 47 K wird als nicht ergodisch bezeichnet. Hemberger et al. vermuten, dass es sich dabei um einen glasartigen Zustand handelt. Oberhalb von 47 K wird die Phase als ergodisch bezeichnet. Aus der ferroelektrischen Phase kommend wird ab 47 K keine thermoremanente Polarisierung mehr beobachtet.

Obwohl es verschiedene Möglichkeiten gibt, die ferroelektrische Phase zu induzieren, ist deren

Symmetrie bis heute nicht abschließend geklärt. Nachdem ab initio-Rechnungen beim Isotop $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ darauf hinweisen, dass dieses bei tiefen Temperaturen in der ferroelektrischen Phase die Raumgruppe $\text{Ima}2$ besitzt [52], wird diese häufig auch bei Rechnungen an $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ herangezogen [53].

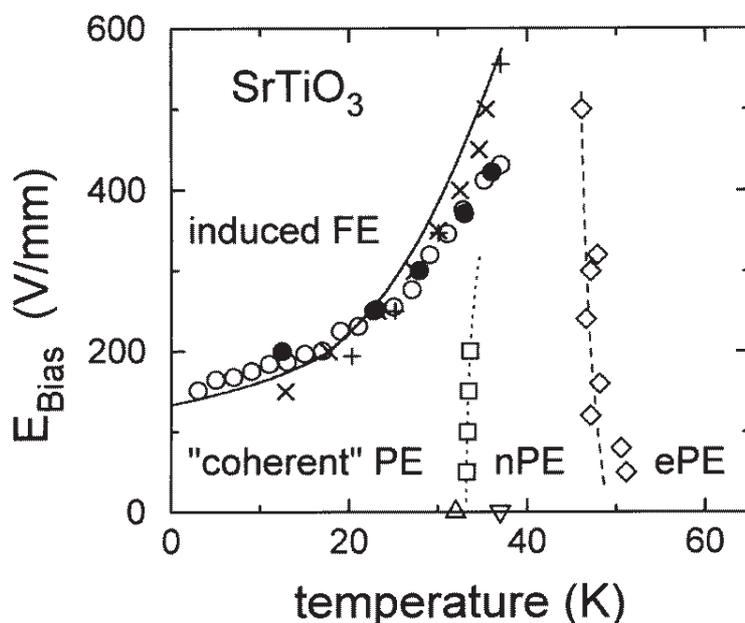


Abbildung 2.7: E/T-Phasendiagramm von Strontiumtitanat aus [12]. Kreuze kennzeichnen das Maximum in ϵ' (aus [54]). Offene und geschlossene Kreise symbolisieren die Maxima des Imaginäranteils der dielektrischen Funktion $\epsilon''(T)$ und $\epsilon''(E)$. Quadrate entsprechen den Minima der nichtlinearen Suszeptibilität. Raute zeigen die höchste Temperatur mit einer thermoremanenten Polarisation an.

2.2.3 Domänenverteilung

Bei dem Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase werden drei tetragonale Domänen ausgebildet. Die Rotation des Sauerstoffoktaeders erfolgt dabei um eine der drei ehemals kubischen Hauptachsen. In Abbildung 2.8 sind die drei unterschiedlichen Domänen dargestellt. Zur Unterscheidung der verschiedenen räumlichen Ausrichtung der Rotationsachse werden die Präfixe x,y- und z verwendet. Dabei ist die Kennzeichnung in der Literatur nicht eindeutig. Anstatt x,y- und z werden auch die Präfixe a,b,c verwendet. Die Richtung der Rotationsachse entspricht gleichzeitig der Richtung der tetragonalen Verzerrung. Auch der Begriff der tetragonalen Domäne ist unter anderen Bezeichnungen anzutreffen. Synonym hierzu werden die Begriffe Zwillingsdomäne oder ferroelastische Domäne verwendet.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Volumenanteil von x,y- und z-Domänen, die

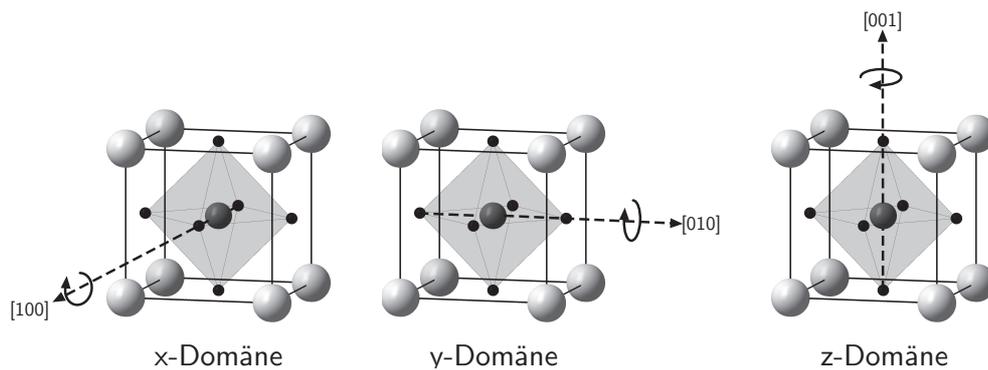


Abbildung 2.8: Ausbildung von Domänen. In Abhängigkeit von der Ausrichtung der Rotationsachse ($[100]$, $[010]$, $[001]$) wird eine Domäne mit dem Präfix x,y,- oder z gekennzeichnet.

Domänenverteilung, unter Einfluss mechanischer Spannungen und elektrischer Felder in Strontiumtitanateinkristallen zu bestimmen. Eine quantitative Bestimmung der Domänenverteilung erfolgt dabei über die verschiedenen Beiträge der Domänen zur Intensität der in der tetragonalen Phase auftretenden Überstrukturreflexe.

2.2.4 Bestimmung der Domänenverteilung

Die Intensität eines Überstrukturreflexes I_{hkl} ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturformfaktors F_{hkl} .

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.5)$$

In der kubischen Hochtemperaturphase sind alle Überstrukturreflexe ausgelöscht. Da der Übergang in die Tieftemperaturphase im Wesentlichen durch die Rotation der Sauerstoffoktaeder um eine der ehemals kubischen Hauptachsen charakterisiert ist, wird bei der Berechnung des Strukturformfaktors eines Überstrukturreflexes lediglich die Auslenkung der Sauerstoffatome betrachtet. Um die gegensinnige Rotation benachbarter Sauerstoffoktaeder zu berücksichtigen, erfolgt die Betrachtung in einer pseudokubischen Superzelle, bestehend aus $2 \times 2 \times 2$ ehemals kubischen Elementarzellen. Diese ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Superzelle besteht aus 8 Sauerstoffoktaedern mit insgesamt 24 Sauerstoffatomen. Die relative Lage der Strontium- und Titanionen zueinander bleibt bei dem Übergang in die Tieftemperaturphase nahezu unverändert. Sie liefern einen vernachlässigbaren Beitrag zum Strukturformfaktor und sind daher in der Darstellung nicht abgebildet. Gelb markierte Linien kennzeichnen die primitive Elementarzelle der tetragonalen Überstruktur. Die Superzelle ist im Vergleich zur primitiven Elementarzelle um 45° entlang der tetragonalen Achse gedreht und besitzt ein doppelt so großes Volumen.

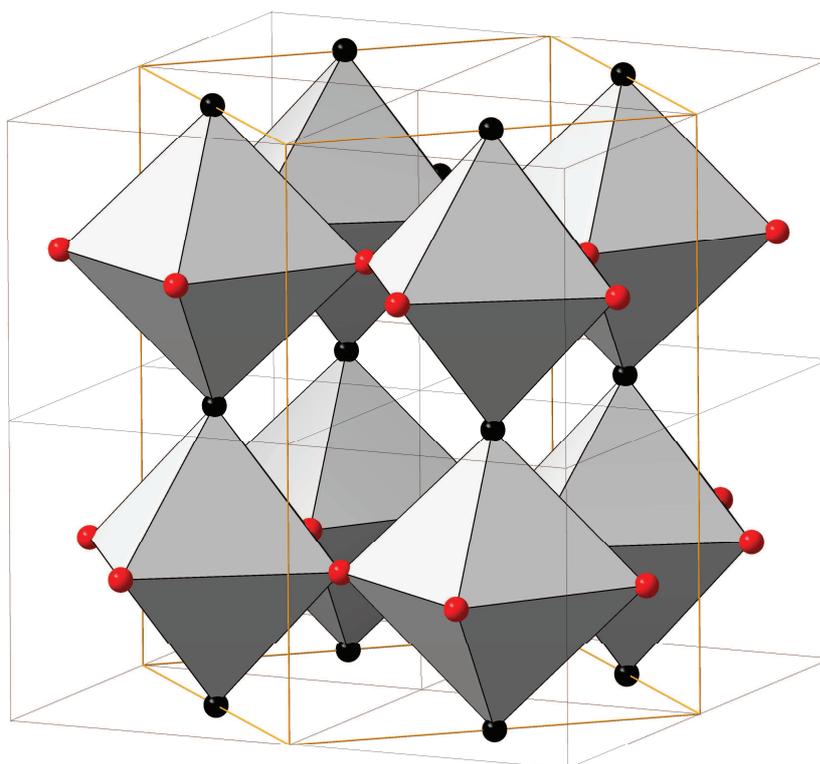


Abbildung 2.9: Superzelle bestehend aus $2 \times 2 \times 2$ ehemals kubischen Elementarzellen. Die gelbe Linie kennzeichnet die tetragonale Elementarzelle. Es sind lediglich die Sauerstoffatome (rote und schwarze Kugeln) dargestellt. Die rot markierten Sauerstoffatome kennzeichnen die gegenüber der Hochtemperaturphase ausgelenkten Positionen.

Die Indizierung der Überstrukturreflexe hkl erfolgt in der vorliegenden Arbeit durchgängig in der Superzelle. Eine Transformationsvorschrift der Millerschen Indizes von der pseudokubischen und tetragonalen Elementarzelle in die pseudokubische Superzelle ist in Tabelle 2.1 gegeben.

	Superzelle	Pseudokubisch	Tetragonal
Überstruktur- reflexe	h	$h_k = \frac{h}{2}$	$h_t = \frac{h}{2} + \frac{k}{2}$
	k	$k_k = \frac{h}{2}$	$k_t = \frac{h}{2} - \frac{k}{2}$
	l	$l_k = \frac{l}{2}$	$l_t = l$

Tabelle 2.1: Transformationsvorschrift der mit der pseudokubischen und tetragonalen Elementarzelle indizierten Überstrukturreflexe in die Notation der pseudokubischen Superzelle.

Die rot markierten Sauerstoffatome in Abbildung 2.9 sind gegenüber der Hochtemperaturphase ausgelenkt und liefern einen Beitrag zum Strukturfaktor von Überstrukturreflexen. Die Atompositionen und Auslenkungen der Sauerstoffatome für die Ausbildung einer z-Domäne sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Atom	$x/2a$	$y/2a$	$z/2a$	u_x	u_y	u_z
O ₁	0.25	0	0.25	-u	0	0
O ₂	0.75	0	0.25	u	0	0
O ₃	0	0.25	0.25	0	u	0
O ₄	0.5	0.25	0.25	0	-u	0
O ₅	0.25	0.5	0.25	u	0	0
O ₆	0.75	0.5	0.25	-u	0	0
O ₇	0	0.75	0.25	0	-u	0
O ₈	0.5	0.75	0.25	0	u	0
O ₉	0.25	0	0.75	u	0	0
O ₁₀	0.75	0	0.75	-u	0	0
O ₁₁	0	0.25	0.75	0	-u	0
O ₁₂	0.5	0.25	0.75	0	u	0
O ₁₃	0.25	0.5	0.75	-u	0	0
O ₁₄	0.75	0.5	0.75	u	0	0
O ₁₅	0	0.75	0.75	0	u	0
O ₁₆	0.5	0.75	0.75	0	-u	0

Tabelle 2.2: Atompositionen und Auslenkungen der Sauerstoffatome in der Superzelle für eine z-Domäne.

2 Eigenschaften von Strontiumtitanat

Der Strukturfaktor einer z-Domäne für einen Überstruktureflex berechnet sich nach:

$$F_{hkl,z} = \sum_{n=1}^{16} \exp(i \cdot 2\pi \cdot \underline{M} \cdot (\underline{r}_n + \underline{u}_n)) \quad (2.6)$$

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Hierbei entspricht r_n der Position und u_n der Auslenkung der Sauerstoffatome. \underline{M} entspricht den Millerschen Indizes eines Überstruktureflexes in Vektorschreibweise.

Die Atompositionen und Auslenkungen der z-Domäne können durch eine 90°-Rotation in eine x- und y-Domäne überführt werden. Eine Drehung um die x-Achse transformiert eine z-Domäne in eine y-Domäne. Die Rotationsoperationen werden in Form einer Drehmatrix \underline{R}_i dargestellt. Ein Überblick über die Drehmatrizen und die dazugehörigen Symmetrieeoperationen ist in Tabelle 2.3 gegeben.

i	\underline{R}_n	Symmetrieeoperation	Domäne
1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	Einheitsmatrix	z-Domäne
2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	90°-Drehung um x-Achse	y-Domäne
3	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	90°-Drehung um y-Achse	x-Domäne

Tabelle 2.3: Rotationsmatrizen zur Berechnung des Strukturfaktors der tetragonalen Domänen.

Der Ausdruck für den Beitrag einer Domäne $n=x,y,z$ zum Strukturfaktor eines Überstrukturreflexes wird zu:

$$F_{hkl,n} = \sum_{n=1}^{16} \exp(i \cdot 2\pi \cdot \underline{R}_n \cdot \underline{M} \cdot (\underline{r}_n + \underline{u}_n)) \quad (2.8)$$

Die gesamte Intensität eines Überstrukturreflexes ist proportional zu den drei Betragsquadraten der Strukturfaktoren von x,y- und z-Domäne multipliziert mit ihrem Volumen V_n im Einkristall:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl,x}|^2 \cdot V_x + |F_{hkl,y}|^2 \cdot V_y + |F_{hkl,z}|^2 \cdot V_z \quad (2.9)$$

bzw.

$$I_{hkl} \propto I_x \cdot V_x + I_y \cdot V_y + I_z \cdot V_z \quad (2.10)$$

Der Beitrag des Temperaturfaktors wird im Folgenden vernachlässigt. **Die Domänenverteilung** ϕ_n einer Domäne n ist definiert als Anteil des jeweiligen Domänenvolumens V_n an dem gesamten Domänenvolumen.

$$\phi_n = \frac{V_n}{V_x + V_y + V_z} \quad (2.11)$$

Durch eine geeignete Auswahl an Überstrukturreflexen I_{hkl} kann die Domänenverteilung über ein inhomogenes Gleichungssystem aus den Streuintensitäten bestimmt werden. Die vorliegende Methode zur Bestimmung der Domänenverteilung liefert quantitative Informationen über die prozentualen Anteile in einem Strontiumtitanatkristall. Darüber hinaus gibt es neben weiteren quantitativen Methoden auch optische Verfahren, die über die räumliche Verteilung und Größe der Domänen Aufschluss geben.

2.2.5 Landau-Theorie von Strontiumtitanat

Die Landau-Theorie von Strontiumtitanat wurde bereits von Slonczewski und Thomas [55] sowie von Cowley [56] als Funktion des Ordnungsparameters und elastischer Spannungen formuliert. Von Sakudo und Unoki wurde zusätzlich eine mögliche Kopplung mit einem elektrischen Feld berücksichtigt [33].

Bei der folgenden Betrachtung der Landau-Theorie, die in Anlehnung an [13] erfolgt, werden zwei unterschiedliche Ordnungsparameter berücksichtigt. Zum einen der Ordnungsparameter der tetragonalen Verzerrung φ , der durch die Rotationsbewegung der Sauerstoffoktaeder entsteht. Er entspricht der Amplitude der R-Punktsmode. Zum anderen die Verschiebung des Titanatoms gegen das Sauerstoffuntergitter, das der Amplitude der Γ -Punktsmode entspricht und zu einer elektrischen Polarisation P führt. Anders als beim Bariumtitanat kondensiert

die Γ -Punktmode selbst bei tiefen Temperaturen nicht.

In der Hochtemperaturphase ist:

$$\varphi = 0 ; P = 0 \quad (2.12)$$

Der Betrag der Ordnungsparameter kann durch Temperatur T , elektrisches Feld E und mechanische Spannungen σ beeinflusst werden. Dementsprechend ist auch die freie Energiedichte G von diesen Größen abhängig. Die freie Energiedichte darf von Symmetrioperationen nicht beeinflusst werden - sie muss bezüglich Symmetrioperationen invariant sein und enthält daher nur Terme die sich gemäß der totalsymmetrischen Darstellung transformieren.

Bei dem Übergang von der kubischen Hochtemperaturphase in die geordnete tetragonale Tieftemperaturphase kommt es zu einer Symmetriereduktion. Es besteht eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung. An Hand der Gruppentheorie können den Moden irreduzible Darstellungen zugeordnet werden, nach welchen sie transformieren. Die dreifache Entartung der Softmode wird beim Phasenübergang aufgehoben, da in der tetragonalen Phase eine Achse ausgezeichnet ist. Durch die Symmetriereduktion kommt es daher zur Aufspaltung der dreidimensionalen Darstellungen.

Unter Einfluss eines elektrischen Feldes kann eine ferroelektrische Phase erzeugt werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Unter der Annahme, dass die polare Achse senkrecht zur tetragonalen Achse liegt [13], spalten auch alle zweidimensionalen Darstellungen der tetragonalen Phase in eindimensionale Darstellungen auf.

In die Entwicklung der freien Energiedichte gehen alle möglichen Kombinationen der Ordnungsparameterkomponenten ein, die sich gemäß der totalsymmetrischen Darstellung transformieren. Die Polarisation als Vektor transformiert sich nicht nach der totalsymmetrischen Darstellung. Sie geht allenfalls als Quadrat oder als Produkt mit anderen Komponenten ein.

Auf Grund der unterschiedlichen Symmetrien des Ordnungsparameters der tetragonalen Verzerrung und des elektrischen Feldvektors ist eine lineare Kopplung zwischen beiden nicht möglich.

Aus gruppentheoretischen Überlegungen gibt es bereits bei einer Entwicklung bis zum biquadratischem Term eine hohe Anzahl an Invarianten, die in die freie Energiedichte eingehen [57]. Es ist deshalb sinnvoll, Randbedingungen zu formulieren, die zu einer Reduktion der Parameter führen. Im Folgenden wird gemäß den Untersuchungen in der Literatur die freie Energiedichte ausschließlich für mechanische Spannungen in $[110]$ -Richtung und elektrische Felder in $[001]$ -Richtung betrachtet. Es werden die wesentlichen Ergebnisse der Landau-Theorie für diesen speziellen Fall vorgestellt. Ergänzende Informationen zur Herleitung befinden sich im Anhang.

Unter Vernachlässigung von Scherspannungen kann für diesen Fall der Spannungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ und der elektrische Feldvektor \underline{E} beschrieben werden als:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ; \underline{E} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Unter Berücksichtigung einiger Randbedingungen wird die freie Energiedichte zu:

$$\begin{aligned} G = & A_1 (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (T - T_{c1}) + A_2 (\varphi_x^4 + \varphi_y^4 + \varphi_z^4) + A_3 P_z^2 (T - T_{c2}) + \\ & A_4 P_z^4 + A_5 (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + A_6 (\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + \epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + \epsilon_{yy}\epsilon_{zz}) + \\ & A_7 \varphi_z^2 P_z^2 + A_8 (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) P_z^2 + A_9 (\varphi_x^2 \epsilon_{xx} + \varphi_y^2 \epsilon_{yy} + \varphi_z^2 \epsilon_{zz}) + \\ & A_{10} (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + A_{11} P_z^2 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + A_{12} P_z^2 \epsilon_{zz} + \\ & [A_{13} + A_{14} (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + A_{15} (\varphi_z^2) + A_{16} P_z^2 + A_{17} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + A_{18} \epsilon_{zz}] P_z E_z + \\ & [A_{19} (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + A_{20} \varphi_z^2 + A_{21} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + A_{22} \epsilon_{zz} + A_{23} P_z^2] E_z^2 \\ & [A_{24} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + A_{25} \epsilon_{zz} + A_{26} (\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + A_{27} \varphi_z^2 + A_{28} P_z^2] \sigma_0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

φ_n , $n = x, y, z$ ist dabei eine Ordnungsparameterkomponente des dreidimensionalen Ordnungsparameters. $(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz})$ entsprechen den longitudinalen Komponenten des Dehnungstensors. T_{c1} entspricht der Phasenübergangstemperatur in die tetragonale Phase, T_{c2} der in die ferroelektrische Phase.

Bei der Entwicklung wurde berücksichtigt, dass es in der tetragonalen Phase lediglich eine feldinduzierte Polarisation P_z geben kann - d.h., dass keine spontane Polarisation auftritt. P_z geht daher nur in Kombination mit anderen Termen in die Entwicklung der freien Energiedichte ein. Zudem wurden Kombinationen des Ordnungsparameters der tetragonalen Verzerrung bis zum biquadratischen Glied berücksichtigt sowie bis zum quadratischen Term im elektrischen Feld. Weiterhin wurden bestimmte Produkte zwischen Spannungskomponenten und Ordnungsparameterkomponenten vernachlässigt, welche lediglich in der Nähe von Domänenwänden vermutet werden.

Im Anschluss werden partielle Ableitungen der freien Energiedichte nach den Ordnungsparameterkomponenten und Dehnungskomponenten gebildet, um das Minimum der freien Energiedichte zu bestimmen.

Die Polarisation wird als Produkt von temperaturabhängiger elektrischer Suszeptibilität χ_{el} und elektrischem Feld beschrieben.

$$P_z = \chi_{el} E_z \quad (2.15)$$

Aus einem Koeffizientenvergleich folgt für die Ordnungsparameterkomponenten:

$$\varphi_x = \varphi_y = \sqrt{C_0 + (C_1\chi_{el}^2 + C_2\chi_{el} + C_3)E_z^2 + C_4\sigma_0} \quad (2.16)$$

$$\varphi_z = \sqrt{C_0 + (C_5\chi_{el}^2 + C_6\chi_{el} + C_7)E_z^2 + C_8\sigma_0} \quad (2.17)$$

Daraus ergibt sich für die Abhängigkeit der Domänenverteilung von den externen Störungen:

$$\frac{V_z}{V_x} = \frac{\sqrt{C_0 + (C_5\chi_{el}^2 + C_6\chi_{el} + C_7)E_z^2 + C_8\sigma_0}}{\sqrt{C_0 + (C_1\chi_{el}^2 + C_2\chi_{el} + C_3)E_z^2 + C_4\sigma_0}} \quad (2.18)$$

Aus der Betrachtung der Landau-Theorie können Vorhersagen bezüglich des Domänenverhaltens getätigt werden. Der Feldeffekt ist auf Grund der Suszeptibilität temperaturabhängig. Der Effekt einer mechanischen Spannung auf die Domänenverteilung ist im Unterschied dazu temperaturunabhängig. Dies ist konsistent mit ersten Ergebnissen der durch elastische Neutronenstreuung quantitativ bestimmten Domänenverteilung [13].

Darüber hinaus können Aussagen über die Vorzeichen einiger Koeffizienten gemacht werden:

$$C_5\chi_{el}^2 + C_6\chi_{el} + C_7 < 0 ; C_1\chi_{el}^2 + C_2\chi_{el} + C_3 > 0 \quad (2.19)$$

$$C_4 < 0 ; C_8 > 0 \quad (2.20)$$

Die Landau-Theorie liefert damit auf Grundlage von Symmetriebetrachtungen wichtige Informationen über die Abhängigkeit der Domänenverteilung von externen Störungen. Aussagen über die historieabhängigen Eigenschaften einer Probe sind dagegen nicht möglich, da es sich hierbei vermutlich um kinetische Effekte handelt.

2.2.6 Die räumliche Anordnung von Domänen

Von Buckley et al. [58] ist bekannt, dass Domänen eine nadelförmige Topologie auf Millimeterskala ausbilden. In Abbildung 2.10 ist ein nadelförmiger Domänenbereich dargestellt. Eine optische Differenzierung wurde in der Aufnahme durch die unterschiedlichen doppelbrechenden Eigenschaften der tetragonalen Domänen ermöglicht.

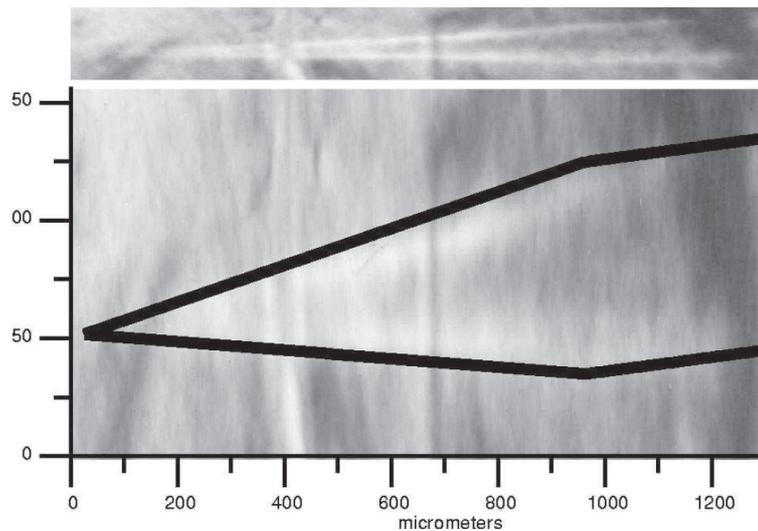


Abbildung 2.10: Nadelförmiger Domänenbereich in Strontiumtitanat. Das obere Bild gibt die tatsächlichen Proportionen der Nadelform wieder. Bild entnommen aus [58].

Buckley et al. vermuten, dass der Bulk von Strontiumtitanat hauptsächlich aus solchen nadelförmigen Domänen besteht, wohingegen in Oberflächennähe eine komplexere räumliche Verteilung vorherrscht.

Die räumliche Struktur in Oberflächennähe wurde von Loetzsch et al. mittels Röntgendiffraktion aufgelöst. Dabei wurde eine Eindringtiefe von bis zu $2 \mu\text{m}$ erreicht. Es wurde gezeigt, dass in Oberflächennähe die Änderung der Gitterkonstante Δc parallel zur tetragonalen Achse um etwa einen Faktor 5 größer ist, als die durchschnittliche Gitterkonstantenänderung im Bulk, gemessen von Heidemann und Wettengel mittels Neutronenstreuung [59] [60]. Als Ursache wurden innere Spannungen, verursacht durch die Kristallpräparation, vermutet.

In einem weiteren Experiment von Loetzsch et al. wurden die oberflächennahen Domänen an Hand der Verschiebung des Beugungswinkels von Hauptstrukturreflexen räumlich aufgelöst [61]. Es wurde eine inhomogene Domänenverteilung beobachtet. Sowohl größere monodomänige Bereiche als auch Gebiete in denen sich die tetragonalen Domänen vermehrt abwechseln wurden gefunden. Zudem wurden wie bei Buckley et al. [58] nadelförmige Domänenbereiche auf Millimeterskala beobachtet.

2.2.7 Einfluss von Störungen auf die Domänenverteilung

Eine genaue Kenntnis der Domänenverteilung ist für eine sorgfältige Interpretation von zahlreichen Messdaten unerlässlich. So liefert beispielsweise die Domänenverteilung einen Beitrag zur Wärmekapazität [62]. Bei supraleitenden Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid-Dünnschichtsystemen mit Strontiumtitanat als Substrat können die tetragonalen Domänen zu zusätzlichen Spannungen an den Schichtgrenzen führen [63]. Auch die Strukturaufklärung wird durch das Auftreten von Zwillingsdomänen erschwert [64]. Beispielsweise wird von Tagantsev et al. vermutet, dass die von Lytle et al. berichtete Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen [65] lediglich auf eine Domänenverteilung zurückzuführen ist [66].

Besonders bei der Bestimmung der elastischen Eigenschaften in der tetragonalen Phase von Strontiumtitanat ist eine genaue Kenntnis des Tieftemperaturverhaltens wichtig. Fossheim und Berre haben in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die Domänenverteilung einen bedeutenden Beitrag zu den elastischen Konstanten liefern kann [67] [68].

Ohne externe Störungen sind in einem idealen Strontiumtitanateinkristall in der Tieftemperaturphase die Domänenanteile gleichverteilt. Dieser besteht zu gleichen Volumina aus x,y- und z-Domänen. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieser Zustand durch den Einfluss von mechanischen Spannungen und elektrischen Feldern verändert werden kann.

Ursprünglich wurde angenommen, dass lediglich mechanische Spannungen die Domänenverteilung beeinflussen können. Erste Hinweise wurden an Hand von Fluoreszenzspektroskopie bei mit Cr^{3+} -Ionen dotierten Strontiumtitanatkristallen entdeckt [69]. Dabei wurden mechanische Spannungen in [001]- und [110]-Richtung angewendet. Unter Einfluss einer mechanischen Spannung in [001]-Richtung konnten vermehrt Domänen mit tetragonaler Achse senkrecht zur Spannungsrichtung beobachtet werden.

Hohe Resonanz erzielte im Anschluss die Arbeit Müller et al. aus dem Jahre 1970 [70]. Dabei wurde die Abhängigkeit der Domänenverteilung von Probengeometrie und mechanischer Spannung mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie untersucht. Der Einfluss der mechanischen Spannung wurde in [001]- und [110]-Richtung auf zylinderförmige Einkristallproben bei 4.2 K untersucht. Bei etwa 39 MPa in [001]-Richtung wird die z-Domäne nahezu komplett unterdrückt. Bei der anschließenden Erniedrigung der mechanischen Spannung werden z-Domänen zurückgebildet - die Benachteiligung der z-Domäne ist nahezu reversibel.

Beim Anlegen einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung werden etwa 54 MPa benötigt, um eine nahezu z-monodomänige Probe herzustellen. Die Autoren berichten, dass beim anschließenden Ablegen der Spannung die Reproduzierbarkeit bezüglich der Verteilung der z-Domäne schlechter war als unter Einfluss der mechanischen Spannung in [001]-Richtung.

In einem zweiten Experiment untersuchten Müller et al. die Domänenverteilung von rechteckigen Probenplättchen mit zwei unterschiedlich orientierten Kantenlängen:

- 2 mm || [001] und 7 mm || [1 $\bar{1}$ 0]
- 2 mm || [1 $\bar{1}$ 0] und 7 mm || [001]

Die Proben beider Orientierungen wurden durch Polieren der Oberflächen senkrecht zur [110]-Richtung auf Dicken in den Submillimeterbereich reduziert. Bei der erstgenannten Orientierung wurde bei einer Plättchendicke von 100 μm ein zu 90% monodomäniger Einkristall beobachtet. Bei der zweitgenannten Orientierung wurde die Probe bereits bei einer Dicke von 300 μm mit 98.5% nahezu komplett monodomänig. Da zudem an Hand von Polarisationsmikroskopie keine Domänengrenzen beobachtet wurden, wurde angenommen, dass Strontiumtitanatplättchen von einigen hundert Mikrometern Dicke aus nahezu einer einzelnen Domäne bestehen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse schlussfolgerten Müller et. al, dass neben der mechanischen Spannung auch die Probengeometrie Einfluss auf die Domänenverteilung hat.

In der Folge wurde von Chang et al. die Domänenverteilung in Strontiumtitanat ebenfalls unter Einfluss mechanischer Spannung in [001] und [110]-Richtung bei 2K ermittelt. Hierzu wurde wie bei Burke et al. mit Cr^{3+} dotiertes Strontiumtitanat mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht [71]. Auch hierbei wurde unter Einfluss einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung eine monodomänige Probe beobachtet. Die dafür benötigte mechanische Spannung betrug im Gegensatz zu den Ergebnissen von Müller et al. lediglich 12 MPa. Die Monodomänigkeit der Probe wurde dabei über das Verschwinden von Domänenwänden, der Grenzschicht zwischen unterschiedlichen Domänen, bestimmt. Von Chang et al. wird angeführt, dass die zum Verschwinden der Domänenwände benötigte mechanische Spannung abhängig von der Kristallqualität und dem Reinheitsgrad ist. Es wird weiterhin berichtet, dass der Einfluss einer mechanischen Spannung bis 90 MPa reversibel bezüglich der Domänenverteilung ist. Nach dem Ablegen der mechanischen Spannung wurde wieder ein multidomäniger Zustand beobachtet. Ein ähnliches anisotropes Verhalten der Domänenverteilung unter Einfluss von mechanischen Spannungen wurde auch in der tetragonalen Phase der strukturell verwandten Perowskite RbCaF_3 [72] und KMnF_3 [73] entdeckt. Demnach ist es eine Eigenschaft, die systematisch bei Perowskiten mit tetragonalen Tieftemperaturphasen auftritt. Ursache für dieses Verhalten ist die tetragonale Verzerrung, welche, sofern eine Spannungskomponente in deren Richtung anliegt, energetisch benachteiligt wird.

Von Chrosch und Salje wurde mittels Röntgendiffraktion die Domänenverteilung in der Nähe der Kristalloberfläche unter Einfluss von mechanischer Spannung in [001] und [110]-Richtung

bestimmt [74]. Dabei reichten bereits mechanische Spannungen von 10^{-4} MPa aus um oberflächennahe Domänen umzuverteilen. Der Umverteilungseffekt wurde mit sinkender Temperatur größer.

Cao et. al untersuchten den Einfluss von epitaktischen Spannungen auf die Domänenverteilung in Oberflächennähe von Strontiumtitanat [75]. Ohne Beschichtung war die Domänenverteilung unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 105 K monodomänig. Unterhalb von etwa 100 K bis hin zu etwa 89 K wurde eine zunehmende Ausbildung der beiden übrigen Domänen beobachtet. Unterhalb von 89 K war die Domänenverteilung temperaturunabhängig mit einer Bevorzugung der z-Domäne von 60%. Durch Aufbringen einer Schicht aus Yttrium-Barium-Kupferoxid werden epitaktische Spannungen in der Größenordnung von 13 MPa ausgeübt. Die Domänenverteilung der oberflächennahen Schicht betrug unter diesem Einfluss etwa 80% bei 50 K. Zusätzlich wird von Cao et al. eine Verringerung der Domänengrößen durch die Ausübung von epitaktischen Spannungen vorhergesagt.

Nach der Veröffentlichung von Müller et al. wurden zunehmend bei Untersuchungen von Strontiumtitanat mechanische Spannungen in [110]-Richtung angelegt, um einen wohldefinierten monodomänigen Ausgangszustand zu erzeugen [76]. Lange wurden weitere Einflüsse auf die Domänenverteilung nicht untersucht. Dabei sind auch elektrische Felder in der Lage die Domänenverteilung zu beeinflussen. Erste Hinweise auf eine feldabhängige Domänenverteilung wurden bereits 1972 von Pietrass geliefert [77]. Er interpretierte das von Saifi und Cross [78] beobachtete elektrische Hystereseverhalten der Dielektrizitätszahl bei 4.2 K als das feldinduzierte Schalten zwischen verschiedenen tetragonalen Domänen. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung gelangte etwa 40 Jahre später Lemanov, der in einem Übersichtsartikel über die Tieftemperaturphase von Strontiumtitanat schreibt, dass elektrische Felder prinzipiell in der Lage sein sollten die Domänenverteilung zu ändern [79]. Im Rahmen von inelastischen Streuexperimenten wurde erstmals an Hand von Überstrukturreflexen eine Feldabhängigkeit der Domänenverteilung beobachtet [80]. Erst in den letzten Jahren wurde die quantitative Domänenverteilung in Abhängigkeit von mechanischer Spannung und elektrischem Feld untersucht [81] [13]. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten zusammengefasst:

- Die nach der Kristallpräparation bestimmte Domänenverteilung ist nicht gleichverteilt. Es besteht eine Bevorzugung der z-Domäne mit einem Anteil von nahezu 50%.
- Mechanische Spannungen von 15MPa in [110]-Richtung erzeugen einen nahezu z-monodomänigen Kristall

- Der Einfluss einer mechanischen Spannung auf die Domänenverteilung ist temperaturunabhängig und irreversibel. Sogar nach dem Aufheizen auf 120K in die kubische Hochtemperaturphase und anschließendem Abkühlen bleibt die Präferenz bezüglich der z-Domäne bestehen.
- Der Einfluss eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung auf die Domänenverteilung ist temperaturabhängig. Eine zuvor unter Einfluss von mechanischer Spannung nahezu z-monodomänig vorgeprägte Probe wird durch das elektrische Feld bei 20K fast vollständig in x- und y-Domänen umverteilt - der relative z-Domänenvolumenanteil beträgt bei 4.6 kV/cm lediglich 6%. Die Umverteilung bedingt durch den Feldeffekt wird mit steigender Temperatur schwächer.
- Der Einfluss eines elektrischen Feldes ist reversibel. Nach dem Abschalten stellt sich der nahezu monodomänige Zustand wieder her.
- Mechanische Spannungen in [110]-Richtung und elektrische Felder in [001]-Richtung sind konkurrierende Effekte bezüglich der Domänenverteilung. Die angelegte mechanische Spannung verhindert, dass durch das elektrische Feld die z-Domäne komplett unterdrückt wird.

Eine ausführliche Diskussion ist in [82] gegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass elektrische Felder bei tiefen Temperaturen die Domänenverteilung beeinflussen und abhängig von den angelegten mechanischen Spannungen sogar dominieren können. Daraus folgen unmittelbar neue Fragestellungen, deren Beantwortung das Ziel der vorliegenden Arbeit ist. Aufbauend auf den Ergebnissen aus [13] ist die Richtungsabhängigkeit des Feldeffektes sowie die Konkurrenz zwischen mechanischer Spannung und elektrischem Feld von Interesse. Neuere Untersuchungen an dem strukturell eng verwandten Europiumtitanat zeigen einen ähnlichen feldinduzierten Umverteilungseffekt wie beim Strontiumtitanat [83]. Insofern besteht die Möglichkeit, dass das Studium der Domänenverteilung auch für andere Perovskite von Bedeutung ist.

Zudem ist bisher unbekannt, welchen Einfluss die Probenhistorie auf die Reversibilität der genannten Effekte hat. Neben statischen Untersuchungen zur Domänenverteilung von Strontiumtitanat soll die Kinetik der feldinduzierten Domänenumverteilung untersucht werden. Aus den statischen Experimenten ergibt sich, dass die Umverteilung unterhalb von etwa 20 Minuten abläuft. Zudem gibt es Hinweise aus den Arbeiten von Hemberger et al., dass eine Domänenumverteilung nach dem Feldkühlen und anschließendem Aufheizen bei 50 K im Bereich von 10 Sekunden ablaufen könnte [12]. Da jedoch weder die statische Domänenverteilung untersucht, noch eine Umverteilung festgestellt wurde, sondern lediglich das Verschwinden einer thermoremanenten Polarisation, sind Schlussfolgerungen hierzu schwierig.

Darüber hinaus können aus bisherigen Untersuchungen keine Aussagen über die Zeitskala dieses Prozesses gemacht werden. Fraglich ist auch, welchen Einfluss die konkurrierenden Effekte, induziert durch mechanische Spannung und elektrisches Feldes, auf die Umverteilungskinetik ausüben.

In der oben angeführten Arbeit von Chang et al. wird berichtet, dass im Rahmen der polarisationsoptischen Auflösung mit zunehmender mechanischer Spannung in $[001]$ -Richtung Domänenwände an denen die z -Domäne beteiligt ist, dünner werden und letztlich verschwinden [71]. Dagegen bleiben Domänenwände zwischen x - und y -Domäne bestehen. Im Fall von mechanischer Spannung in $[110]$ -Richtung, werden oberhalb von 12 MPa keine Domänenwände beobachtet. Daher kann vermutet werden, dass Domänenwände einen Einfluss auf die Umverteilungskinetik in Strontiumtitanat haben könnten. In dem folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Domänenwände in Strontiumtitanat vorgestellt.

2.3 Domänenwände

Die folgenden Unterkapitel skizzieren die verschiedenen Arten von Domänenwänden und deren möglichen Einfluss auf die Domänenverteilung. Zunächst werden Domänenwände innerhalb eines monodomänen Bereichs, Antiphasendomänenwände, vorgestellt. Danach erfolgt die Betrachtung von Domänenwänden zwischen unterschiedlichen Domänen, den sogenannten Zwillingsdomänenwänden.

2.3.1 Antiphasendomänenwände

Innerhalb eines monodomänen Bereichs mit Rotationsachse entlang einer der ehemals kubischen Hauptachsen haben idealerweise zwei aufeinanderfolgende Sauerstoffoktaeder entgegengesetzten Drehsinn. Wang et al. konnte mittels Elektronendiffraktion nachweisen, dass es innerhalb von monodomänen Bereichen zur Unterbrechung der alternierenden Rotation der Sauerstoffoktaeder kommt [84]. Dabei grenzen Antiphasendomänenwände (eng.: anti-phaseboundary, kurz: APB) die Unterbrechung der alternierenden Rotation ab. In Abbildung 2.11 ist ein Bereich gleicher Strukturdomänen mit mehreren Antiphasendomänenwänden dargestellt. Sie liegen in einer Ebene senkrecht zur Rotationsachse.

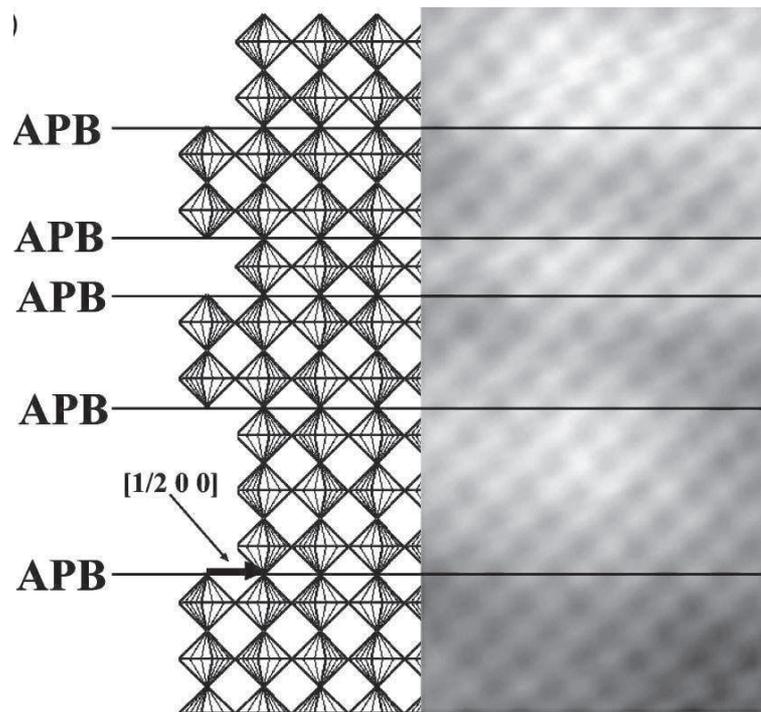


Abbildung 2.11: Antiphasendomänenwände grenzen zwei mit gleichem Drehsinn entlang der Drehachse aufeinanderfolgende Sauerstoffoktaeder voneinander ab. Abbildung entnommen aus [84].

Diese Antiphasendomänenwände werden als "leicht" bezeichnet, da Berechnungen zufolge wenig Energie benötigt wird um eine solche Imperfektion zu erzeugen [85]. Dies ist konsistent mit den Streudaten von Wang et al., die von einer hohen Dichte von Antiphasendomänenwänden in Strontiumtitanat ausgehen. Die mögliche Struktur einer Antiphasendomänenwand wurde von Cao und Barsch beschrieben. Ihren Berechnungen zufolge beträgt deren Dicke etwa zwei Gitterkonstanten bei 40K [86].

Darüber hinaus gibt es Antiphasendomänenwände, die in einer Ebene parallel zur tetragonalen Achse liegen. Diese werden als „hart“ bezeichnet. Im Vergleich zur leichten Domänenwand liegen diese energetisch höher. In Abbildung 2.12 ist die Begrenzung einer harten Antiphasendomänenwand dargestellt. Im Unterschied zur idealen alternierenden Struktur der rotierenden Sauerstoffoktaeder (oberes Teilbild) ist die harte Domänenwand durch zwei Oktaeder mit gleichsinnigen Rotationen begrenzt. Berechnungen zufolge beträgt die Dicke einer harten Antiphasendomänenwand etwa 20 pseudokubische Elementarzellen [66]. Die Struktur der Wand an sich ist nicht geklärt und wird in Abbildung 2.12 als grau schwarzes Muster dargestellt. Als gesichert gilt, dass innerhalb der Domänenwand der Betrag des Oktaederdrehwinkels variiert. Darüber hinaus wird von Tagantsev et al. vermutet, dass harte Domänenwände unterhalb von

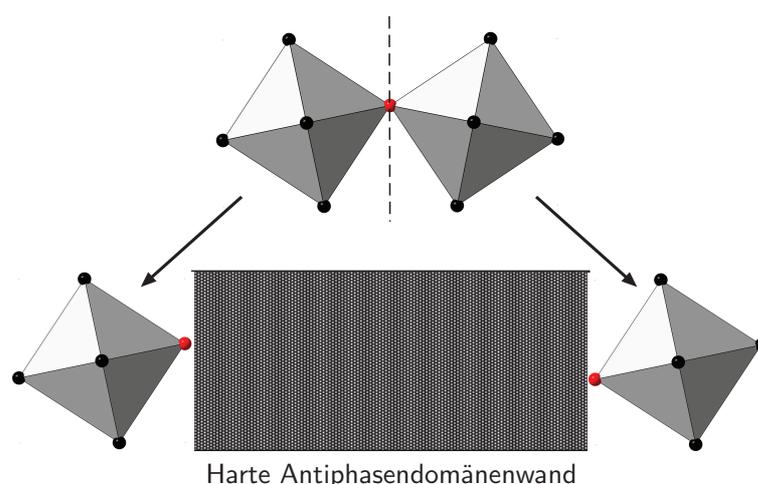


Abbildung 2.12: Zwei benachbarte Sauerstoffoktaeder (oben) und die Begrenzung einer harten Antiphasendomänenwand (unten). Die Struktur der harten Domänenwand ist bisher ungeklärt. Der Bereich ist in der Abbildung als grau schwarzes Muster gekennzeichnet.

40K ferroelektrisch werden und dadurch ein Teil des komplexen Tieftemperaturverhaltens von Strontiumtitanat aufgeklärt werden könnte. Als mögliche Konsequenz der ferroelektrischen, harten Antiphasendomänenwände wird eine veränderte Mobilität der tetragonalen Domänen bei tiefen Temperaturen diskutiert. Als Ursache wird eine Wechselwirkung zwischen harten Antiphasendomänenwänden und Zwillingsdomänenwänden, deren Eigenschaften im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, diskutiert. Neuere theoretische Untersuchungen von Morozovska et al. stützen die Vermutung der Existenz von harten und gleichzeitig ferroelektrischen Antiphasendomänenwänden bei tiefen Temperaturen [87].

2.3.2 Zwillingsdomänenwände

Der Übergangsbereich zwischen zwei unterschiedlichen Domänen wird Zwillingsdomänenwand genannt. Diese ist auf Grund von Ergebnissen jüngerer Arbeiten vermehrt in den Fokus der Forschung gelangt. Scott et al. berichten, dass es an Hand von resonanter Ultraschallspektroskopie Hinweise darauf gibt, dass die Zwillingsdomänenwände unterhalb von 50 K ferroelektrisch werden und dadurch eine erhöhte Mobilität aufweisen [88]. Dies sei insofern ungewöhnlich, als dass es bei den meisten ferroelastischen Materialien zu tieferen Temperaturen hin zu einer Erniedrigung der Mobilität kommt. Die Autoren nehmen an, dass die in der Tieftemperaturphase vermuteten Polarisationscluster (siehe Abschnitt 2.2.1) auf ferroelektrische Zwillingsdomänenwände zurückzuführen sind anstatt auf strukturelle Veränderungen innerhalb der Domänen.

Diese Vorstellung wird von theoretischen Untersuchungen von Morozovska et al. gestützt [87]. Zudem wird in der letztgenannten Arbeit, ähnlich wie bei Antiphasendomänenwänden, die Existenz von harten und leichten Domänenwänden auf Grundlage theoretischer Berechnungen vorhergesagt. In Abbildung 2.13 ist der grundlegende Unterschied zwischen harten und leichten Zwillingsdomänenwänden bei einem Übergang von einer z-Domäne zu einer y-Domäne vereinfacht dargestellt. Es wird ein linkshändiges Koordinatensystem verwendet. Die Domänenwand erstreckt sich über mehrere Elementarzellen. Sie wird an dieser Stelle lediglich durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. In der linken Bildhälfte ist die Umgebung einer harten Zwillingsdomänenwand abgebildet. Dabei zeigen nach Berechnungen von Morozovska et al. die Drehachsen zweier im gleichen Abstand von der Domänenwand getrennter Sauerstoffoktaeder entweder beide in Richtung der Domänenwand (rote Pfeile) oder beide entgegen der Domänenwand.

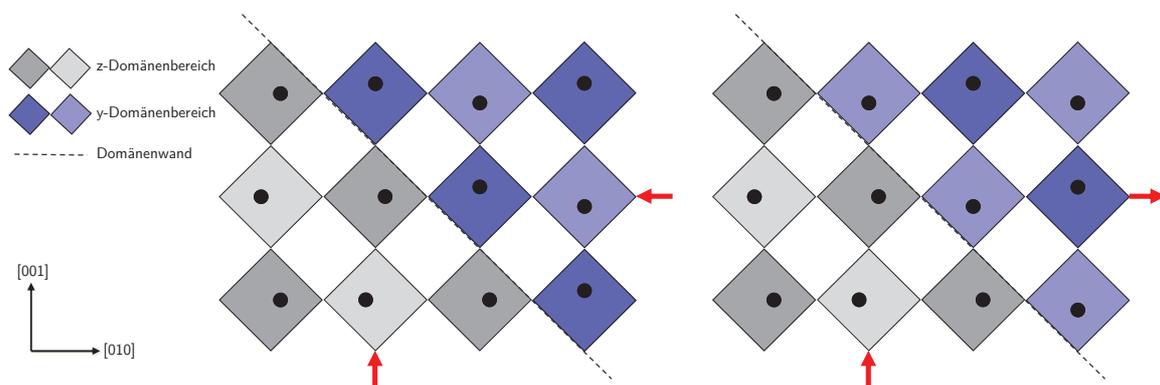


Abbildung 2.13: Umgebung einer harten (links) und leichten (rechts) Zwillingsdomänenwand. Abbildung nach [89].

In dem rechten Teilbild sind Sauerstoffoktaeder zweier unterschiedlicher Domänenbereiche dargestellt, welche von einer leichten Zwillingsdomänenwand getrennt werden. Im Unterschied zur harten Zwillingsdomänenwand ist hierbei der Bereich der y-Domäne (blauer Bereich) um eine Gitterkonstante in $[010]$ -Richtung phasenverschoben. Bei zwei in gleichem Abstand von der Domänenwand getrennten Sauerstoffoktaedern zeigt immer nur eine der Drehachsen in Richtung der Domänenwand. Wiederum wird vermutet, dass harte Domänenwände energetisch höher liegen als leichte.

Da bei Domänenumverteilungen durch mechanische Spannungen von einer Verschiebung der Domänenwände ausgegangen wird [90], kann das Vorhandensein von harten und leichten Domänenwänden die Umverteilungskinetik beeinflussen.

3 Experimentelles

Das Kapitel beschreibt zunächst die verwendeten Messgeräte. Es werden das Dreiachsenspektrometer PUMA und das Einkristalldiffraktometer RESI von der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching sowie das Einkristalldiffraktometer D10 vom Institut Laue-Langevin in Grenoble vorgestellt, an welchen statische und kinetische Untersuchungen zum Domänenverhalten von Strontiumtitanat durchgeführt wurden. Zudem wird das Göttinger γ -Diffraktometer präsentiert, welches zur Probencharakterisierung- und orientierung eingesetzt wurde.

Im Anschluss erfolgt eine Betrachtung der Steuerung externer Parameter. Es werden experimentspezifische Details zur Temperaturkontrolle, sowie zu den Störgrößen (elektrisches Feld und mechanische Spannung) vorgestellt. Dieses Unterkapitel konzentriert sich im Wesentlichen auf die technische Umsetzung der zeitaufgelösten Messmethodik.

Zum Schluss wird die Probenpräparation von Strontiumtitanat beginnend von einem kommerziell erhältlichen Rohkristall bis hin zur quaderförmigen Probe für Neutronenstreuuntersuchungen erklärt.

3.1 Messgeräte

3.1.1 Dreiachsenspektrometer PUMA

Mit dem thermischen Dreiachsenspektrometer PUMA (**P**olarisationsanalyse **u**nd **M**ulti-analysator-Detektor) [91] können wohldefinierte Punkte im vierdimensionalen (Q - ω)-Raum angefahren werden. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau eines Dreiachsenspektrometers dargestellt. Der aus dem Moderatorbecken des Reaktors über ein Strahlrohr eintreffende Primärstrahl wird zunächst durch verstellbare Eingangsblenden begrenzt. Die Verwendung eines dahinter befindlichen Monochromators erlaubt die Selektion von Neutronen mit einer bestimmten Wellenlänge. Dabei stehen verschiedene Monochromatoren zur Verfügung u.a. ein Monochromator aus pyrolytischem Graphit PG(002) und Kupfer Cu(220). Die in den runden Klammern angegebenen Millerschen Indizes beschreiben die jeweiligen Netzebenen der Monochromatorkristalle, an welchen die Streuung zur Energieselektion durchgeführt wird.

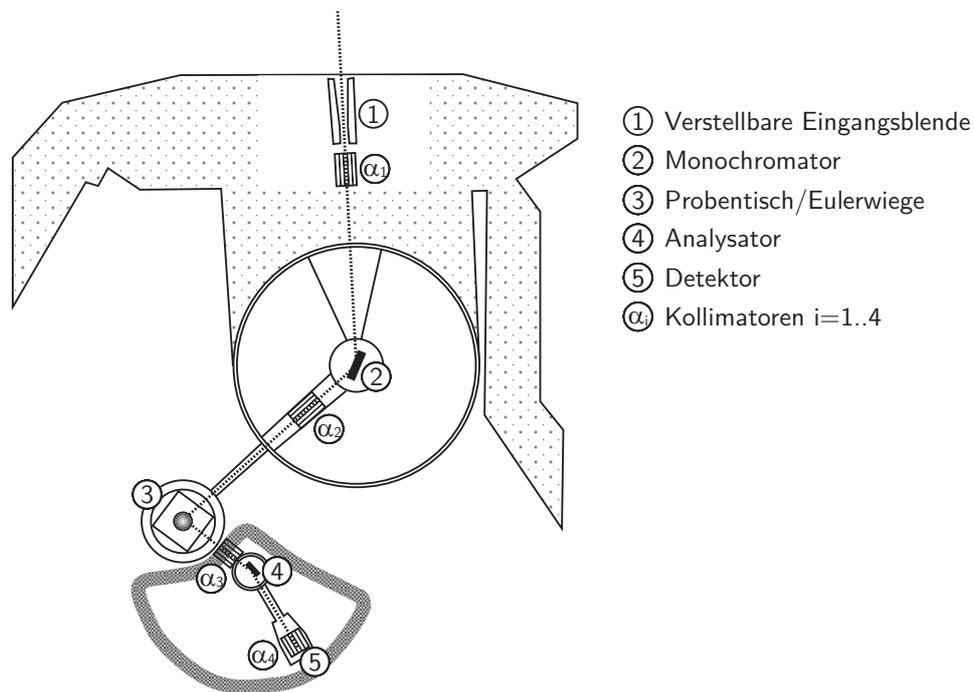


Abbildung 3.1: Skizze des thermischen Dreiachsenspektrometers PUMA

Die Messung der Überstrukturreflexintensität erfolgte unter Verwendung des PG(002)-Monochromators. Im Anschluss trifft der monochromatische Neutronenstrahl auf eine am Probentisch angebrachte Probe. Durch ein Goniometer auf dem Probentisch wird eine Kippung der Probe um $\pm 15^\circ$ ermöglicht. Auf Grund des eingeschränkten Winkelbereichs ist eine Vororientierung der Probe notwendig.

Um Reflexpositionen im Q-Raum, die eine stärkere Kippung erfordern, anfahren zu können, wird anstatt des Probentisches eine Eulerwiege (Huber 512) verwendet. Die Limitierung im Q-Raum ist dann lediglich durch Abschattungen bedingt durch die Spektrometerkonstruktion und den Messaufbau gegeben. Der von der Probe gestreute Neutronenstrahl trifft beim Eintritt in das Analysator-Detektor-Gehäuse auf einen Analysator. Die Funktionsweise des Analysators entspricht dem des Monochromators. Es werden lediglich Neutronen wohldefinierter Energie gestreut, welche im Anschluss von einem Detektor nachgewiesen werden.

Der Detektor besteht aus mit ^3He -Gas gefüllten Zählrohren. Monochromator, Probentisch und Analysator stellen insgesamt die drei drehbaren Achsen dar und dienen dadurch als Namensgeber des Gerätes. Mit den vier Kollimatoren an den Positionen α_i $i = 1 - 4$ kann die Strahldivergenz begrenzt werden. Es sind Kollimationswinkel von $10'$ bis $60'$ verfügbar. Eine Auswahl eines Kollimators mit verkleinertem Kollimationswinkel führt zu einer verbesserten Geräteauflösung, ist zugleich jedoch mit dem Verlust von Intensität verbunden.

3.1.2 Einkristalldiffraktometer RESI

Zur Bestimmung der statischen Domänenverteilung wurde das Einkristalldiffraktometer RESI (**R**eciprocal **S**pace **I**nvestigator) an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching [92][93] verwendet. Der Einsatz erfolgt bevorzugt zur Strukturbestimmung von Kristallstrukturen. In Abbildung 3.2 ist das thermische Einkristalldiffraktometer RESI dargestellt. Auf Grund des hochauflösenden Flächendetektors werden Analysen von Kristallstrukturen mit großen Elementarzellen (1000\AA^3 bis 20000\AA^3) ermöglicht. Des Weiteren ist das RESI für den Einsatz bei geringen Bragg-Intensitäten geeignet. Da in Strontiumtitanat Überstrukturreflexintensitäten um ein Vielfaches geringer sind als die der Hauptstrukturreflexe, ist eine Verwendung des RESI zur Bestimmung der statischen Domänenverteilung sinnvoll. Der Flächendetektor hat den Vorteil, dass mehrere Überstrukturreflexe gleichzeitig aufgenommen werden können.

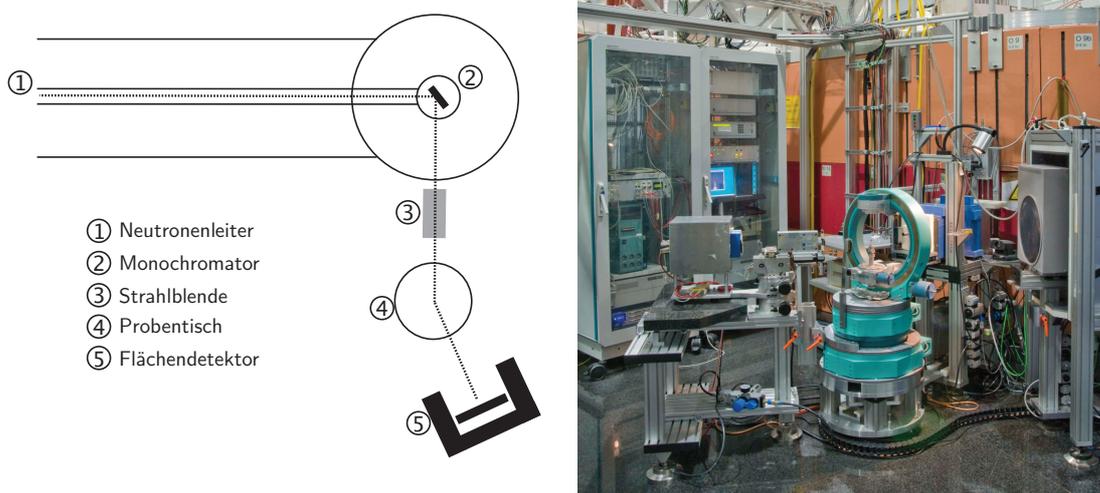


Abbildung 3.2: Skizze(links) und Abbildung(rechts) des Einkristalldiffraktometers RESI. (Linke Abbildung nach [94])

Auf Grund der Auslesezeit von mindestens 30 Sekunden ist dieser jedoch nicht für zeitaufgelöste Messungen im Subsekundenbereich geeignet. Zudem ist die Kippung des χ -Kreises auf Grund der Nähe zum Flächendetektor auf etwa 15° beschränkt. Das hat zur Folge, dass die Messung der Überstrukturreflexe des Typs (hkl) in Strontiumtitanat nur mit niedrigindiziertem k ermöglicht wurde. Optional steht am RESI auch ein Einzeldetektor zur Verfügung. Dieser besitzt den Vorteil, dass Reflexintensitäten ohne aufwendige Datenreduktion zeitnah nach der Messung verfügbar sind und die Messung von Überstrukturreflexen mit höher indiziertem k ermöglicht wird. Es wurden sowohl Messungen mit dem Flächendetektor als auch mit dem Einzeldetektor durchgeführt. Als Monochromator wurde ein Cu(422)-Monochromator

verwendet. Die Wellenlänge betrug 1.04 \AA . Die verwendete Eulerwiege war vom Typ 512 der Firma Huber.

3.1.3 Einkristalldiffraktometer D10

Zur Bestimmung der zeitaufgelösten Domänenumverteilung wurde das Einkristalldiffraktometer D10 am Institut Laue-Langevin in Grenoble verwendet. Vom Aufbau ist es dem Einkristalldiffraktometer RESI ähnlich. Zusätzlich zu dem grundlegenden Aufbau eines Vierkreisdiffraktometers besteht die Option einen Analysator, der eine Energieselektion der an der Probe gestreuten Neutronen ermöglicht, zu verwenden. Neben der Möglichkeit zur Messung von inelastischer Streuung kann durch den Analysator die $\lambda/2$ -Kontamination auf etwa 10^{-5} reduziert werden. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den Übrigen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Neutronenstreugeräten ist die Bauform der Eulerwiege. Sowohl die Fassung für den Closed-Cycle Kryostaten (siehe Abschnitt 3.2.2), als auch die Abmessung des χ -Kreises weichen von dem am RESI und am Dreiachsenspektrometer PUMA verwendeten Typ 512 der Firma Huber ab. Hierfür wurde eine spezielle Kryostathalterung konstruiert. Zusätzlich wurde der Kryostataufbau samt Druckzelle so verändert, dass der Primärstrahl auch bei dem kleineren χ -Kreis der Eulerwiege die Probe gleichmäßig ausleuchtet.

Das D10 enthält einen Flächen- und Einzeldetektor. Der Flächendetektor wurde zur Bestimmung der Orientierungsmatrix verwendet. Alle übrigen Messungen wurden mit dem Einzeldetektor durchgeführt. Es wurde ein Cu(200)-Monochromator mit Graphitfilter benutzt. Die Wellenlänge betrug 1.53 \AA . Auf Grund der guten Auflösung des Diffraktometers besitzen die Rockingkurven der Überstrukturreflexe eine geringe Halbwertsbreite von etwa 0.08° . Um eine sorgfältige Bestimmung der Überstrukturreflexintensitäten zu gewährleisten, ist daher eine auf Grund der beschränkten Genauigkeit der Orientierungsmatrix insbesondere am D10 eine separate Zentrierung der Reflexpositionen vor jeder Messung der Überstrukturreflexe notwendig.

In Abbildung 3.3 ist der Probenort des Einkristalldiffraktometers D10 dargestellt. Oberhalb der Eulerwiege befindet sich eine halbkreisförmige Metallhalterung, welche die Kippung des χ -Kreises einschränkt. In Richtung der Metallhalterung ist auf Grund des verwendeten Closed-Cycle Kryostaten lediglich eine χ -Kippung von bis zu 20° möglich. In Verbindung mit den Abschattungen bedingt durch die Konstruktion des Probenaufbaus, sowie der Eulerwiege verbleiben dadurch einige wenige hkl-Permutationen der Überstrukturreflexe, welche zur Bestimmung der Domänenverteilung herangezogen werden können.



Abbildung 3.3: Darstellung des Einkristalldiffraktometers D10. Oberhalb der Eulerwiege befindet sich eine halbkreisförmige Metallhalterung, welche die Kippung des χ -Kreises stark einschränkt.

3.1.4 γ -Diffraktometer

Eine ausführliche Erläuterung zur Funktionsweise eines γ -Diffraktometers befindet sich bei Elisbihani [95]. Ein wichtiges Einsatzgebiet der γ -Diffraktometrie sind Untersuchungen von Phasenübergängen in modulierten Ferroelektrika[96][97]. Gammastrahlung ist im Vergleich zu Röntgenstrahlung energiereicher. Mit einer Wellenlänge auf Picometerskala wird Streustrahlung unter kleinen Winkeln von einigen Grad detektiert. Die Wechselwirkung mit Materie ist im Vergleich zur Röntgenstrahlung schwach ausgeprägt, wodurch auch verhältnismäßig dicke Proben von mehreren Zentimetern durchdrungen werden. Neben der Untersuchung von strukturellen Phasenübergängen eignet sich die γ -Diffraktion zur Untersuchung der Perfektion von Einkristallen.

In Abbildung 3.4 ist eine Skizze des Göttinger γ -Diffraktometers Gareth dargestellt. γ -Strahlung wird bei Übergängen von angeregten in energetisch niedrigere Kernzustände

emittiert. Als γ -Quelle wird dabei ein Ir^{192} -Isotop verwendet. Zur Begrenzung der Divergenz des γ -Strahls steht u.a. vor der Probe eine Probenblende bestehend aus Bleiblocken zur Verfügung. Auf Grund der guten transversalen Auflösung des γ -Diffraktometers ist es gut geeignet um die Mosaizität eines Einkristalls zu bestimmen. Dabei wird bei konstantem Detektorwinkel der Proben-tisch gedreht (ω -Scan). Senkrecht zum Drehtisch sind zwei Translationsachsen verfügbar. Diese ermöglichen eine Rasterung eines Einkristalls und damit dessen komplette Charakterisierung bezüglich der Mosaizität entlang verschiedener Kristallrichtungen.

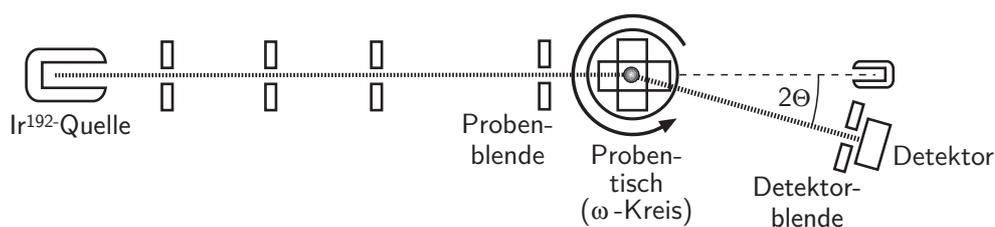


Abbildung 3.4: Skizze des Göttinger γ -Diffraktometers Gareth

3.2 Steuerung externer Parameter

3.2.1 Druckapparatur

Die Druckzelle ist für den Einsatz bei tiefen Temperaturen und unter Vakuum konstruiert worden. In Abbildung 3.5 ist eine Skizze des Druckzellenaufbaus dargestellt.

Um eine mechanische Spannung an eine Einkristallprobe anlegen zu können, wird Kraft auf den oberen beweglichen Keramikstempel ausgeübt. Dazu wird zunächst die an der Drehdurchführung angebrachte Schraube in die am Gehäuse der Druckzelle befindliche Inbusschraube eingerastet. Der bewegliche Balgen bietet einen Verstellweg von mehreren Zentimetern. Die Parallelführung sorgt dafür, dass der Inbuskopf bei dem Einführen nicht verkantet. Ist der Inbuskopf eingerastet, kann mittels Drehung die Inbusschraube der Druckzelle angezogen werden. Durch das Anziehen der Inbusschraube wird von der daran montierten Stahlkugel Kraft auf die im Führungsrohr befindlichen beweglichen Teile der Druckzelle ausgeübt, die diese letztlich auf den Einkristall übertragen. Dabei wird die Kraft zunächst von einer Stahlkugel über eine Druckaufnahme, eine etwa 2 mm dicke Stahlplatte, auf einen Kraftsensor übertragen. Über den Kraftsensor Typ 9162 der Firma Burster wird die Kraft gemessen und über einen Prozesswertanzeiger angezeigt.

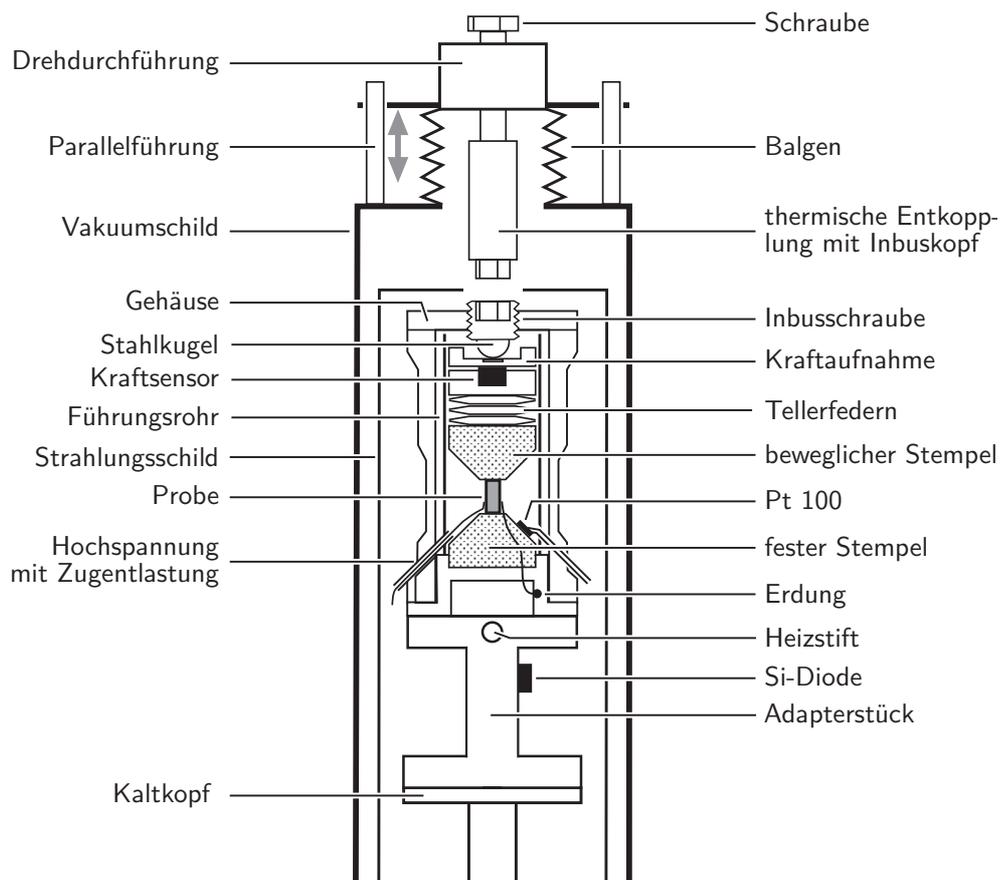


Abbildung 3.5: Skizze der Druckzelle für Tieftemperaturanwendungen und Vakuum

Die Kraft wird weiter von dem Kraftsensor über 12 elastisch verformbare Tellerfedern und den beweglichen Keramikstempel auf die Probe übertragen. Die beiden die Probe einschließenden Keramikstempel sind an den Seiten in einem 30° -Winkel abgeflacht, um Absorptionseffekte bei gekippter Kryostatstellung zu vermeiden. Zudem ist im Bereich der Probenhöhe das Material der Druckzelle verjüngt, um Absorptionseffekte durch die Probenumgebung zu minimieren. Die beweglichen Teile der Druckzelle befinden sich in einem Führungsrohr. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, dass diese beim Anlegen der mechanischen Spannung verkanten. Insbesondere der im Vergleich zu den übrigen beweglichen Teilen raue Druckstempel ist hierfür anfällig. Durch eine Aushärtung des Führungsrohrs nach dem Eloxyalverfahren wurde die Gefahr des Verkantens minimiert.

Die Druckzelle erlaubt das Anlegen einer mechanischen Spannung bei tiefen Temperaturen und geringem Wärmeeintrag. Ein thermischer Kontakt mit der Umgebung findet nur während des Anziehens der Inbussschraube statt. Nach dem Anlegen einer mechanischen Spannung wird der Inbuskopf durch Zurückziehen des Balgens in die Ursprungsstellung thermisch von der Druckzelle entkoppelt.

Die Druckzelle wird auf einem Adapterstück montiert, welches gleichzeitig mit dem Kaltkopf des Kryostaten verbunden ist. Über die Länge des Adapterstücks kann die Höhe der Probe auf den Primärstrahl angepasst werden. Das Strahlungsschild verhindert zusätzliche Wärmeeinträge von der Umgebung der Druckzelle. Die Druckzelle kann Kräfte von bis zu 2000 Newton übertragen. Bei einer Druckfläche von etwa 4 mm x 6 mm entspricht das mechanischen Spannungen von bis zu etwa 85 MPa.

Die Konstruktion der Druckzelle wurde hinsichtlich der Wärmekapazität optimiert. Die Verringerung des Druckzellengewichts ermöglicht schnellere Abkühlzeiten und kürzere Wartezeiten bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts bei tiefen Temperaturen.

3.2.2 Temperatursteuerung

Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde ein Closed-Cycle Kryostat SRDK-205D der Firma Sumitomo verwendet. Dabei wird in einer Kühlkammer Heliumgas an Hand eines Kompressors expandiert, wodurch dem Kaltkopf Wärme entzogen wird. Die Strontiumtitanatproben wurden auf eine Temperatur von bis zu 20 K gekühlt. Auf Grund der massiven Druckapparatur, befestigt über ein Adapterstück am Ende des Kaltkopfes (siehe Abschnitt 3.2.1) sind Kühlraten von bis zu 1 K/min und Aufheizraten von 3 K/min möglich. Der Kryostat wurde in einer Eulerwiege an der Fassung des ϕ -Kreises befestigt. Abbildung 3.6 zeigt den Messaufbau während eines Experiments am Dreiachsenspektrometer PUMA. Hierzu wurde bei den baugleichen Eulerwiegen (Huber 512) am Puma und RESI eine speziell für diesen Zweck konstruierte Durchführung verwendet. Der χ -Kreis der Eulerwiege am Einkristalldiffraktometer D10 besitzt einen kleineren Durchmesser. Zudem ist die Fassung am ϕ -Kreis anders konstruiert. Um dennoch den Closed-Cycle Kryostaten benutzen zu können, wurde für das D10 eine neue Durchführung entworfen. Auf Grund des geänderten Abstandes zwischen Probe und Eulerwiegenzentrum wurde das Adapterstück zwischen Kaltkopf und Probe angepasst sowie die Wärmeschilde gemäß den neuen Abmessungen verkürzt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platin 100 Widerstandsthermometer (Pt100) sowie mit einer Siliciumdiode. Die Kennziffer 100 bezeichnet dabei den Nennwiderstand bei 0 °C. Der Pt100-Sensor wurde in der Nähe der Einkristallprobe am fest eingebauten Druckstempel der Druckapparatur (siehe Abschnitt 3.2.1) montiert. Dieser diente als Referenz für die am oberen Ende des Adapterstücks durch eine Siliziumdiode aufgenommene Proben temperatur, auf welche die Regelung der Temperatur erfolgte. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass sich die Probe im Temperaturgleichgewicht mit der Regelungstemperatur befand. Die Temperaturregelung wurde durch einen Lakeshore 340-Temperaturregler durchgeführt.

Die Temperatureinstellung durch den Kryostaten wurde über eine am Adapterstück einge-

fürte mit Strom durchflossene Heizpatrone gesteuert. Bei konstanter Kühlleistung wurde durch Gegenheizen die Solltemperatur erreicht. Der Kryostat wurde über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschaltetem Pumpstand evakuiert. Das dadurch erzeugte Vakuum betrug etwa 10^{-6} mbar.

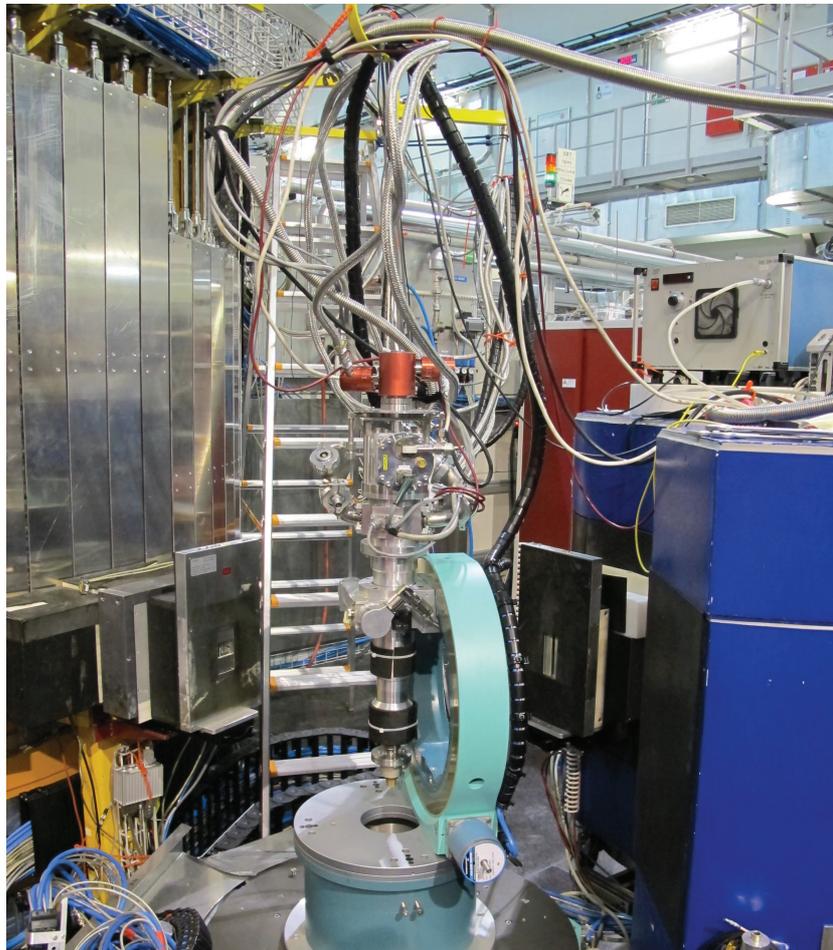


Abbildung 3.6: Closed-Cycle Kryostat eingebaut in eine Eulerwiege am Dreiachsenspektrometer PUMA.

3.2.3 Elektrisches Feld

Bei den Untersuchungen wurden elektrische Felder von bis zu 8 kV/cm an Strontiumtitanaateinkristallproben angelegt. Es wurden elektrische Felder sowohl in [001]-Richtung als auch in [110]-Richtung angelegt. Als Elektrodenmaterial wurde Leitsilber verwendet, das auf zwei gegenüberliegende, planparallele Flächen aufgetragen wurde. Bei Leitsilber handelt es sich um eine Suspension, welche neben elementaren Silberpartikeln im Wesentlichen aus 1-Ethoxypropan-2-ol, Ethanol und Aceton besteht. In geringeren Mengen werden zudem

Ethylacetat und Dibutylphtalat beigemischt.

Der Vorteil beim Einsatz von Leitsilber ist die hohe Verdampfungsrate des Lösungsmittels. Zudem besitzt getrocknetes Leitsilber eine ausreichend hohe Haftwirkung um eine elektrische Kontaktierung mit Kupferdrähten gewährleisten zu können.

Beides ermöglicht einen schnellen Probenwechsel im Fall eines Spannungsüberschlags. Spannungsüberschläge erfolgen bevorzugt an scharfen Kanten und Ecken der Elektrodenflächen. Diese werden vor dem Auftragen mit Leitsilber an Hand von Schleifpapier abgeflacht. Die übrigen Flächen werden nach der Probenkontaktierung mit Ethanol gesäubert. Im Anschluss erfolgt das Aufkleben der Probe mit einem 2-Komponenten-Epoxidharzkleber (UHU plus schnellfest) auf den festen Keramikstempel der Druckzelle. In Abbildung 3.7 ist eine auf den Druckstempel aufgeklebte und kontaktierte Probe dargestellt.

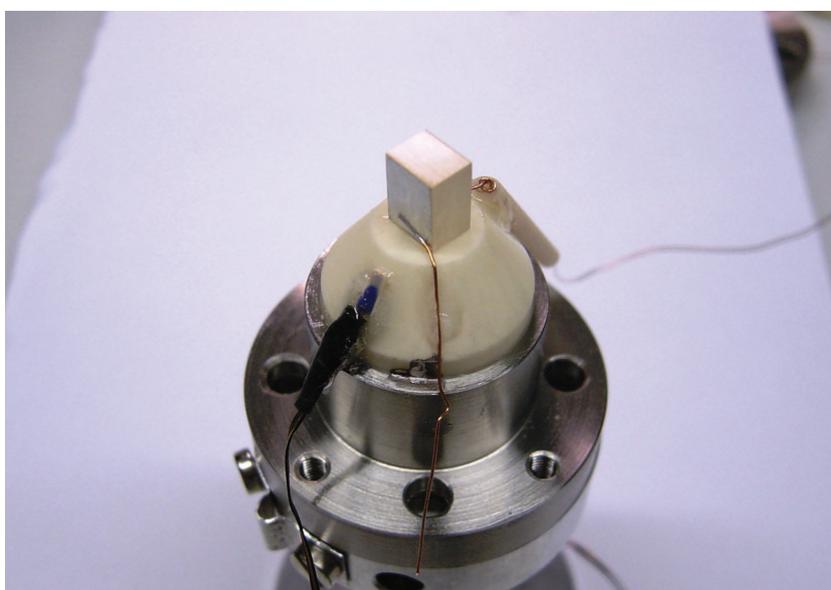


Abbildung 3.7: Kontaktierte Einkristallprobe

3.2.4 Zeitauflösung

Im Unterschied zu Synchrotronquellen sind die durch Neutronenquellen erzielten Intensitäten gering. Der limitierende Faktor ist hierbei der durch Neutronenreaktoren erzeugte Neutronenfluss. Entsprechend ist es nicht ohne weiteres möglich, kinetische Untersuchungen, an schwach streuenden Prozessen wie z.B. Phononen durchzuführen. Auch bei stärker streuenden Prozessen kann allenfalls eine Kinetik auf Sekundenskala analysiert werden. Um dennoch kinetische Experimente mit Neutronen in Echtzeit durchführen zu können, wurde von Eckold im Jahre 1990 die stroboskopische Messmethode vorgestellt[98]. Ursprünglich für

die 3-Achsen-Spektroskopie konzipiert, ist diese auch an andere Neutronenstreuinstrumente sowie generell an andere Streumethoden adaptierbar[99]. Als Anwendungsgebiete bieten sich kinetische Untersuchungen von Entmischungsprozessen [100], Festkörperreaktionen oder Phasenumwandlungen [101] an. Weitere Anwendungsgebiete von kinetischen Untersuchungen mit Neutronen sind in Eckold et al. [102] gegeben. Bei der stroboskopischen Messmethode wird eine externe Störung periodisch an eine Probe angelegt und die Zählrate der gestreuten Neutronen als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Voraussetzung zur Verwendung stroboskopischer Messmethoden ist, dass der betrachtete Prozess umkehrbar ist. Als externe Störung kann ein elektrisches/magnetisches Feld, eine mechanische Spannung oder eine Temperatur dienen.

In Abbildung 3.8 ist eine Skizze eines Messaufbaus für zeitaufgelöste Experimente dargestellt. Abbildung 3.9 zeigt das dazugehörige Zeitverhalten der Steuerparameter.

Als periodisch externe Störungen werden in der vorliegenden Arbeit elektrische Felder verwendet. Die elektrische Modulation wird in Form einer Rechteckfunktion von einem Funktionsgenerator (AFGU, Firma Rhode&Schwarz) mit einer Periodendauer ΔT erzeugt. Diese wird von einem Hochspannungs-Generator (fug Typ:2HCN 12M-6000, HCB 20M-10000) verstärkt und danach an die Probe angelegt.

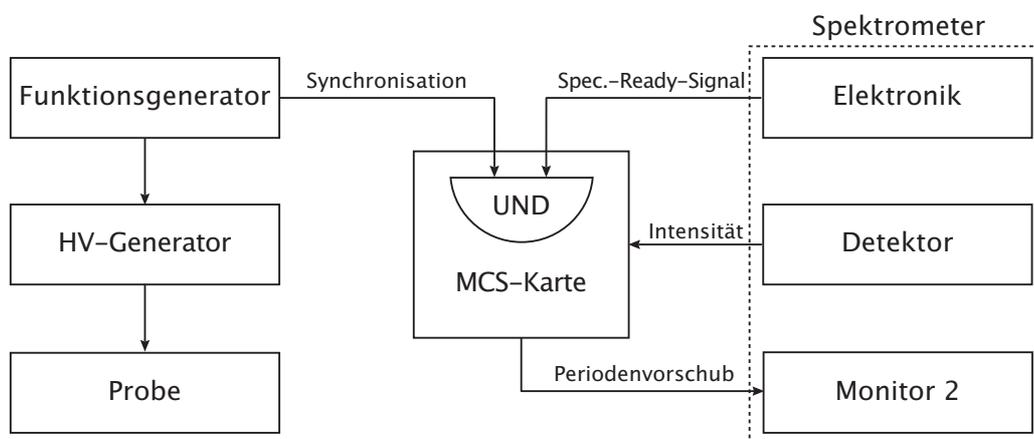


Abbildung 3.8: Skizze eines Messaufbaus für zeitaufgelöste Experimente

Gleichzeitig mit der Erzeugung der elektrischen Modulation, wird vom Funktionsgenerator ein TTL-Puls zur Synchronisation zu jedem Periodenanfang an eine MCS-Zählkarte (Easy-MCS, Firma Ortec) ausgesendet. Die MCS-Karte dient dazu, die detektierte Neutronenintensität in Zeitkanäle der Länge Δt einzuordnen. Die Synchronisation erlaubt eine Zuordnung der detektierten Intensität eines Zeitkanals zu der Phase der elektrischen Rechteckfunktion. Die Zählraten werden dadurch in den einzelnen Zeitkanälen akkumuliert. Die Periodenanzahl wird

so gewählt, dass die akkumulierten Zählraten pro Zeitkanal eine ausreichende Zählstatistik aufweisen. Um eine Datenerfassung während der Positionierung des Gerätes zwischen zwei Messpunkten zu verhindern, wird der Zählvorgang der MCS-Karte nur dann gestartet, wenn sowohl der TTL-Puls des Funktionsgenerators als auch das Bereit-Signal der Spektrometerelektronik (Spectrometer-Ready) empfangen wird. Nach dem Start des Zählvorgangs sendet die MCS-Karte pro Periode einen TTL-Puls, den Periodenvorschub, an den Monitoreingang der Spektrometerelektronik (Monitor 2). Dieser Monitor wird verwendet um über die Anzahl der Zyklen die Messzeit der Punkte zu steuern.

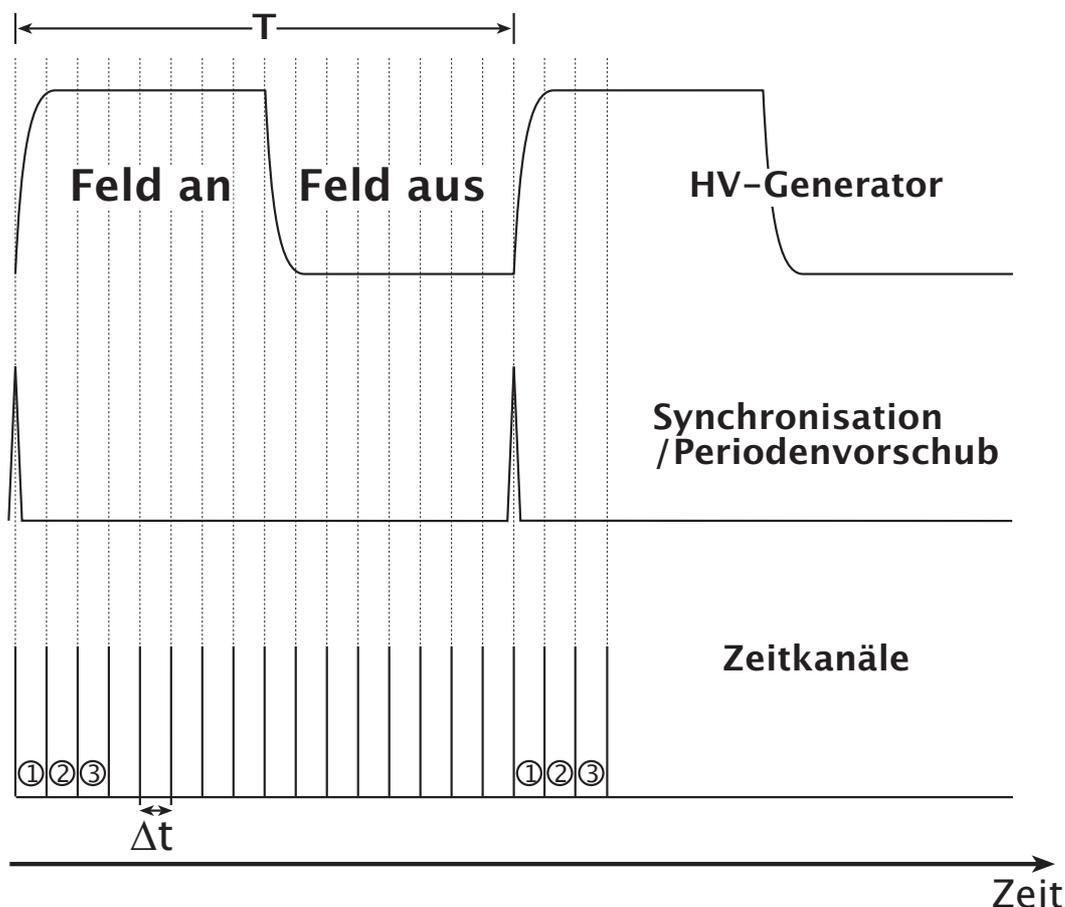


Abbildung 3.9: Darstellung einer zeitaufgelösten Messung. Der Synchronisationspuls(mitte) ermöglicht eine Zuordnung der detektierten Intensität eines Zeitkanals(unten) zu der Phase der elektrischen Rechteckfunktion(oben).

Während einer zeitaufgelösten Messung ist der Primärfluss Schwankungen unterworfen. Dieser wird zur späteren Normierung der in den Zeitkanälen akkumulierten Intensität über einen nachweisempfindlichen Detektor vor der Probe (Monitor 1) aufgezeichnet.

Nach Ablauf der durch den Monitor 2-Wert vorgegebenen Periodenanzahl, wird vom Spek-

trometer kein Bereit-Signal mehr gesendet. Der Zählvorgang der MCS-Karte ist dadurch abgeschlossen. Das Spektrometer kann in dieser Zeit einen anderen Punkt im $Q-\omega$ -Raum anfahren. Ist die Positionierung abgeschlossen wird durch das Senden des Bereit-Signals eine neue stroboskopische Messung begonnen.

Mit dem in der Abbildung 3.8 dargestellten Messaufbau können Prozesse im Bereich von einigen hundert Mikrosekunden zeitaufgelöst untersucht werden. Den limitierenden Faktor stellt das Schaltverhalten des Hochspannungsgenerators dar. Folgt die zeitliche Änderung der Intensität dem Schaltverhalten des Generators kann für den aufzulösenden Prozess lediglich eine Obergrenze für die Kinetik angegeben werden. Der Hochspannungsgenerator hat eine limitierte Feldanstiegszeitkonstante von etwa $100 \mu s$.

An Hand von schnellen Halbleiterschaltern wird das Schaltverhalten um etwa einen Faktor fünf beschleunigt. Damit lassen sich bei einer Schaltfrequenz von 500 Hz reversible Prozesse mit einer Zeitkonstante von bis zu etwa $20 \mu s$ auflösen. Das Feldschalten wird bei diesem Aufbau von einem Hochspannungsschalter HTS 81-03 GSM der Firma Behlke übernommen, der auf der MOSFET-Technologie (engl. **metal-oxide-semiconductor field-effect transistor**) basiert. Bei der Verwendung des Hochspannungsschalters dient der Hochspannungsgenerator als Spannungsquelle. Die Ansteuerung des Hochspannungsschalters erfolgt direkt über den Funktionsgenerator. In Abbildung 3.10 ist das Schaltverhalten unter Verwendung des HTS 81-03 GSM dargestellt.

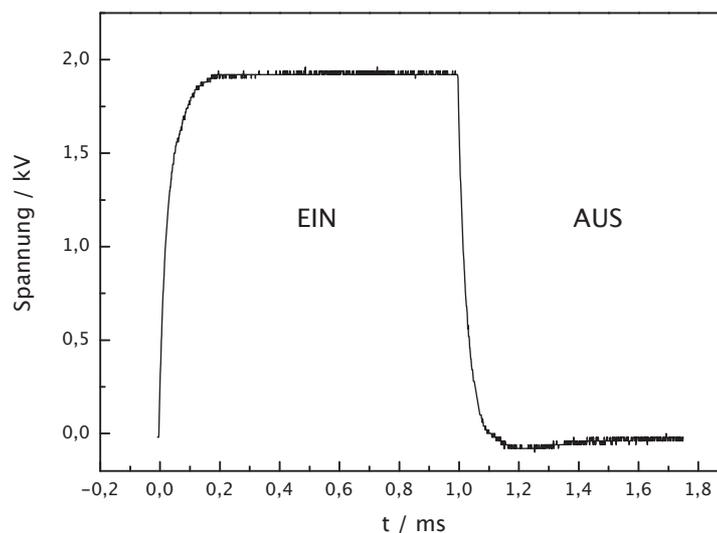


Abbildung 3.10: Schaltverhalten mit Hochspannungsschalter HTS 81-03 GSM (Behlke) bei 20K und 500Hz

Prinzipiell ermöglicht der Hochspannungsschalter Feldanstiegs- und abstiegszeiten von 150 ns. Die an dem Schalter nachgelagerten Schutzwiderstände sowie die Kabelführung mindern auf Grund der auftretenden Sekundärimpedanz die Schaltgeschwindigkeit auf etwa 0,2 ms pro Umschaltprozess (siehe Abbildung 3.10).

Mit einer weiteren Erhöhung der Feldschaltgeschwindigkeit können prinzipiell reversible Prozesse mit einer Zeitkonstante unterhalb von $20 \mu\text{s}$ aufgelöst werden. Bei der Verwendung von Neutronenspektrometern- und diffraktometern ist auf dieser Zeitskala die Zuordnung der gestreuten Neutronen zu den einzelnen Zeitkanälen problematisch. Bei einer Schaltfrequenz von 500 Hz und 100 Zeitkanälen beträgt die Breite eines Zeitkanals $20 \mu\text{s}$.

Bei einer Wellenlänge von 1.53 \AA entspricht die Geschwindigkeit eines Neutrons etwa 2600 m/s. Wird beispielsweise eine Energieauflösung von 0.5% (D10) berücksichtigt ergibt sich bereits eine Unschärfe von mehreren Mikrosekunden für die Detektion gestreuter Neutronen im Detektor. Des Weiteren sind die Abmessungen der Probe und damit die unterschiedlichen Orte an denen der Streuprozess stattfindet zu berücksichtigen. Bei einer Wegdifferenz von 0.5 cm, unterscheidet sich die Flugzeit von der Probe zum Detektor um etwa $2 \mu\text{s}$.

Somit stellt die Mikrosekundenzeitskala eine Untergrenze für zeitaufgelöste Experimente an den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Neutronenstreugeräten dar.

3.3 Probenpräparation

Die quaderförmigen Strontiumtitanatproben mit den Abmessungen von 5 mm x 6 mm x 8 mm wurden aus Strontiumtitanateinkristallbirnen der Firmen Mateck GmbH (Jülich) und Crystal GmbH (Berlin) präpariert. Diese wurden nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt.[103]

Bei diesem Prozess wird ein pulverförmiges Gemisch aus Strontiumoxid, Strontiumcarbonat und Titandioxid bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Strontiumtitanat (1920°C) bei etwa 2400°C unter Sauerstoff- und Wasserstoffzufuhr in einem Brennröhr geschmolzen.[104] An einem unter dem Brennröhr gelegenen Kristallkeim erstarrt die Schmelze zu einer Einkristallbirne. Trotz Sauerstoffzufuhr enthält eine nach dem Verneuil-Verfahren hergestellte Strontiumtitanateinkristallbirne eine beträchtliche Anzahl an Sauerstoffleerstellen. Es wird vermutet, dass diese zu der gelblichen Verfärbung der Rohkristalle beitragen.[105] Zudem wurden durch polarisationsoptische Untersuchungen innere Spannungen identifiziert.[106] Dadurch ist eine Charakterisierung des Rohkristalls bezüglich seiner Perfektion unerlässlich. Diese wurde an Hand des Göttinger γ -Diffraktometers (siehe Abschnitt 3.1.4) durchgeführt. In Abbildung 3.11 sind die verschiedenen Präparationsstufen ①-④ einer Probe mit den

Flächennormalen $[001]$, $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ dargestellt. Bei unterschiedlichen Einkristallbirnen ① werden an Hand des (200) - und (020) -Reflexes im Abstand von 2 mm entlang der $[001]$ -Achse Rockingkurven aufgenommen. Daraus ergibt sich für jeden Rohkristall ein charakteristisches Intensitätsprofil, welches den Perfektionsgrad wiedergibt. Zur Präparation wird der Rohkristall mit den größten Bereichen geringer und homogener Mosaizität ausgewählt. Aus diesen Bereichen wird eine Scheibe mit etwa 8 mm Dicke durch zwei Schnitte mit einer Diamantfadensäge senkrecht zur $[001]$ -Richtung geschnitten.

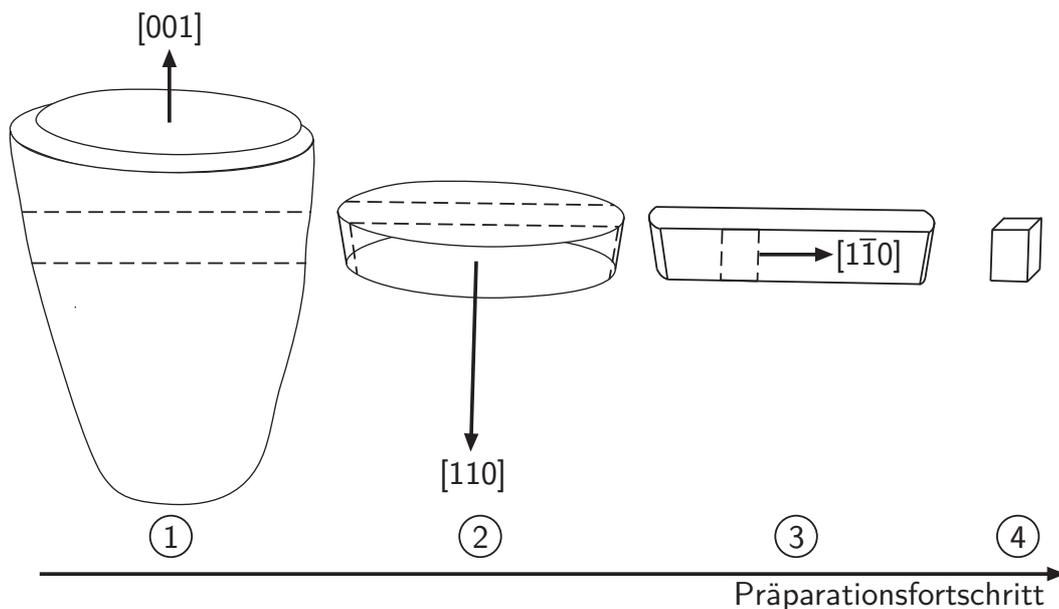


Abbildung 3.11: Verlauf einer Kristallpräparation: Von der Einkristallbirne zur quaderförmigen Probe. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Schnittflächen.

Die Schnittflächen werden in der Abbildung durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Vor jedem Schneidprozess wird der Kristall auf einem Goniometer mittels γ -Diffraktion orientiert, um zwei zu den beschriebenen Richtungen planparallele Schnittebenen erzeugen zu können. Die herauspräparierte Scheibe ② wird beidseitig mit Schleifpapier behandelt. Als Körnung wird zunächst auf Grund der groben Schnittspuren des Diamantfadens P140 verwendet. Im Anschluss werden sukzessiv feinkörnigere Schleifpapiere bis hin zu P1250 benutzt.

Die geschliffene Scheibe ② wird ihrerseits charakterisiert, orientiert und geschnitten. Im letzten Schritt erfolgt von ③ nach ④ das Zuschneiden auf Probengröße.

Durch das Schleifen der Kristalle ist eine Kalottenbildung unvermeidlich. Die Ausprägung der Kalotte ist bei geringeren Flächengrößen tendenziell stärker. Bei der Präparation werden die im Experiment mit mechanischer Spannung beanspruchten Flächen daher bei einer möglichst frühen Präparationsstufe erzeugt.

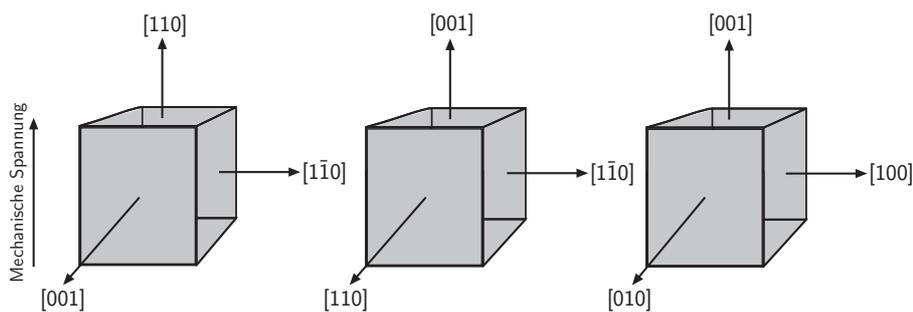


Abbildung 3.12: Skizze der drei verwendeten Probengeometrien.

Um die Richtungsabhängigkeit der durch mechanische Spannungen und elektrisches Feld beeinflussten Domänenverteilungen messen zu können, wurden drei unterschiedliche Probengeometrien aus den Rohkristallen herauspräpariert. Diese sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Mechanische Spannungen wurden sowohl auf Flächen mit Normale in $[110]$ -Richtung als auch in $[001]$ -Richtung angewendet. An die in der Papierebene liegenden planparallelen Flächen wurde ein elektrisches Feld angelegt. In Abbildung 3.13 ist exemplarisch eine mittels γ -Diffraktion gemessene Rockingkurve am (002) -Reflex für eine präparierte Einkristallprobe dargestellt. Ähnlich wie in der Abbildung betrug die Mosaizität aller zu Neutronenstreuversuchen verwendeten Proben etwa 0.03° .

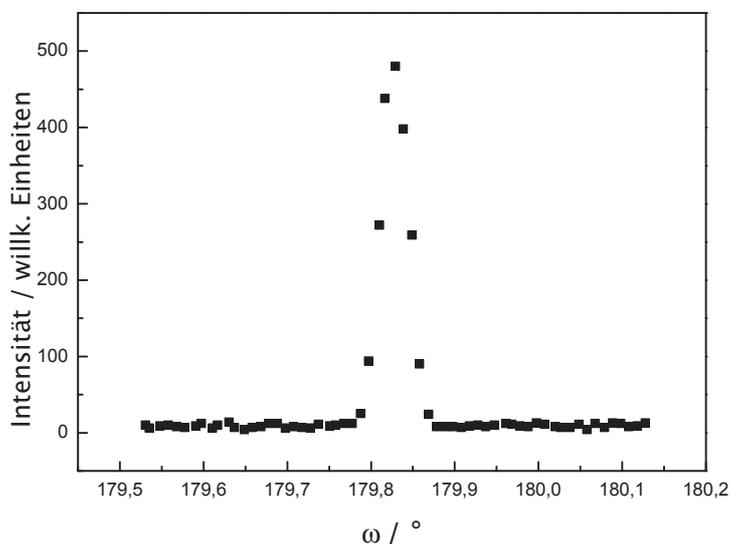


Abbildung 3.13: Rockingkurve (γ -Diffraktion) des (002) -Reflexes einer präparierten Einkristallprobe

4 Auswertung

4.1 Statische Untersuchung der Domänenverteilung

Die Untersuchung der statischen Domänenverteilung erfolgte am Dreiachsenspektrometer PUMA und Einkristalldiffraktometer Resi an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching sowie am Einkristalldiffraktometer D10 am Institut Laue-Langevin in Grenoble. Zur Bestimmung der Domänenverteilung wurden am PUMA, bei der Verwendung des Einzeldetektors am Resi sowie am D10 jeweils drei Überstrukturreflexe herangezogen. Bei der Verwendung des Flächendetektors am Resi wurden 24 Überstrukturreflexe detektiert.

Grundsätzlich werden zur Berechnung der Domänenverteilung mindestens drei Überstrukturreflexintensitäten I_1 , I_2 , I_3 benötigt. Über ein inhomogenes Gleichungssystem können die Volumina von x,y und z-Domäne bestimmt werden. Die Beiträge I_{1x} , I_{2x} ... (siehe Gleichung 2.10) einer Domäne zum jeweiligen Überstrukturreflex sind in einer 3x3-Matrix zusammengefasst. Der erste Index bezeichnet dabei die Zugehörigkeit zum Überstrukturreflex, der zweite definiert die beitragende Domäne.

$$\begin{pmatrix} I_{1x} & I_{1y} & I_{1z} \\ I_{2x} & I_{2y} & I_{2z} \\ I_{3x} & I_{3y} & I_{3z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt für die Domänenvolumina:

$$V_x = \frac{(I_{2z}I_3 - I_2I_{3z}) I_{1y} + (I_{3y}I_2 - I_{2y}I_3) I_{1z} + (I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_1}{(I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_{1x} + (-I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_{2x} + (-I_{2y}I_{1z} + I_{1y}I_{2z}) I_{3x}} \quad (4.2)$$

$$V_y = \frac{(-I_{2z}I_3 + I_2I_{3z}) I_{1x} + (I_{1z}I_3 - I_1I_{3z}) I_{2x} + (-I_{1z}I_2 + I_1I_{2z}) I_{3x}}{(I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_{1x} + (-I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_{2x} + (-I_{2y}I_{1z} + I_{1y}I_{2z}) I_{3x}} \quad (4.3)$$

$$V_z = \frac{(-I_{3y}I_2 + I_{2y}I_3) I_{1x} + (I_{3y}I_1 - I_{1y}I_3) I_{2x} + (-I_{2y}I_1 + I_{1y}I_2) I_{3x}}{(I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_{1x} + (-I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_{2x} + (-I_{2y}I_{1z} + I_{1y}I_{2z}) I_{3x}} \quad (4.4)$$

Aus der Normierung der Domänenvolumina resultiert die Domänenverteilung ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z zu:

$$\begin{aligned}
 \phi_x &= [(I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_1 + (-I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_2 + (I_{1y}I_{2z} - I_{2y}I_{1z}) I_3] \cdot \\
 & \quad [((-I_{3z} + I_{3y}) I_{2x} + (I_{2z} - I_{2y}) I_{3x} + I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_1 + \\
 & \quad ((I_{3z} - I_{3y}) I_{1x} + (-I_{1z} + I_{1y}) I_{3x} - I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_2 + \\
 & \quad ((-I_{2z} + I_{2y}) I_{1x} + (I_{1z} - I_{1y}) I_{2x} - I_{2y}I_{1z} + I_{1y}I_{2z}) I_3]^{-1} \\
 \phi_y &= [(I_{3x}I_{2z} - I_{2x}I_{3z}) I_1 + (I_{1x}I_{3z} - I_{3x}I_{1z}) I_2 + (I_{2x}I_{1z} - I_{1x}I_{2z}) I_3] \cdot \\
 & \quad [((-I_{3z} + I_{3y}) I_{2x} + (I_{2z} - I_{2y}) I_{3x} + I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_1 + \\
 & \quad ((I_{3z} - I_{3y}) I_{1x} + (-I_{1z} + I_{1y}) I_{3x} - I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_2 + \\
 & \quad ((-I_{2z} + I_{2y}) I_{1x} + (I_{1z} - I_{1y}) I_{2x} - I_{2y}I_{1z} + I_{1y}I_{2z}) I_3]^{-1} \\
 \phi_z &= [(I_{3y}I_{2x} - I_{2y}I_{3x}) I_1 + (-I_{1x}I_{3y} + I_{3x}I_{1y}) I_2 + (I_{1x}I_{2y} - I_{2x}I_{1y}) I_3] \cdot \\
 & \quad [((-I_{3z} + I_{3y}) I_{2x} + (I_{2z} - I_{2y}) I_{3x} + I_{2y}I_{3z} - I_{3y}I_{2z}) I_1 + \\
 & \quad ((I_{3z} - I_{3y}) I_{1x} + (-I_{1z} + I_{1y}) I_{3x} - I_{1y}I_{3z} + I_{3y}I_{1z}) I_2 + \\
 & \quad ((-I_{2z} + I_{2y}) I_{1x} + (I_{1z} - I_{1y}) I_{2x} - I_{2y}I_{1z} + I_{1y}I_{2z}) I_3]^{-1}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Durch eine geeignete Auswahl der Überstrukturreflexe kann die Berechnung der Domänenverteilung vereinfacht werden. Betrachtet werden im Folgenden zunächst drei Überstrukturreflexintensitäten mit permutierender Indizierung hkl .

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_{hkl} \\
 I_2 &= I_{lhk} \\
 I_3 &= I_{klh}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Auf Grund der quadratischen Abhängigkeit des Strukturfaktors von dem Beitrag einer Domäne zur Überstrukturreflexintensität hat die Betrachtung auch für Permutationen mit unterschiedlichen Vorzeichen ihre Gültigkeit.

Die Beiträge der Domänen zu den drei Überstrukturreflexintensitäten bestehen in diesem Fall nicht mehr aus neun unabhängigen Matrixelementen.

$$\begin{aligned}
 I_{hkl,x} &= I_{lhk,y} = I_{klh,z} = I_a \\
 I_{hkl,y} &= I_{lhk,z} = I_{klh,x} = I_b \\
 I_{hkl,z} &= I_{lhk,x} = I_{klh,y} = I_c
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Die 3x3-Koeffizientenmatrix aus Gleichung 4.14 enthält lediglich drei unabhängige Elemente. Das Gleichungssystem wird zu:

$$\begin{pmatrix} I_a & I_b & I_c \\ I_c & I_a & I_b \\ I_b & I_c & I_a \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{hkl} \\ I_{lhk} \\ I_{klh} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Die Lösung des Gleichungssystems und Normierung der Domänenvolumina führt zu:

$$\phi_x = \frac{(I_a^2 - I_b I_c) I_{hkl} + (-I_a I_b + I_c^2) I_{lhk} + (-I_a I_c + I_b^2) I_{klh}}{(I_a^2 + (-I_c - I_b) I_a - I_b I_c + I_b^2 + I_c^2) \cdot (I_{hkl} + I_{lhk} + I_{klh})} \quad (4.9)$$

$$\phi_y = \frac{(-I_a I_c + I_b^2) I_{hkl} + (I_a^2 - I_b I_c) I_{lhk} + (-I_a I_b + I_c^2) I_{klh}}{(I_a^2 + (-I_c - I_b) I_a - I_b I_c + I_b^2 + I_c^2) \cdot (I_{hkl} + I_{lhk} + I_{klh})} \quad (4.10)$$

$$\phi_z = \frac{(-I_a I_b + I_c^2) I_{hkl} + (-I_a I_c + I_b^2) I_{lhk} + (-I_b I_c + I_a^2) I_{klh}}{(I_a^2 + (-I_c - I_b) I_a - I_b I_c + I_b^2 + I_c^2) \cdot (I_{hkl} + I_{lhk} + I_{klh})} \quad (4.11)$$

Eine weitere Vereinfachung kann durch Permutation eines Überstrukturreflexes mit zwei gleichen Millerschen Indizes hll erzielt werden.

$$\begin{aligned} I_1 &= I_{hll} \\ I_2 &= I_{lhl} \\ I_3 &= I_{llh} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Dadurch wird die 3x3 Koeffizientenmatrix der Beiträge der Domänen zur Intensität nochmals vereinfacht.

$$\begin{aligned} I_{hll,x} &= I_{lhl,y} = I_{llh,z} = 0 \\ I_{hll,y} &= I_{hll,z} = I_{lhl,x} = I_{lhl,z} = I_{llh,x} = I_{llh,y} = I_d \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die Beiträge der Diagonalelemente sind gleich 0. Es gibt lediglich Beitrag I_d der zur Überstrukturreflexintensität beiträgt.

$$\begin{pmatrix} 0 & I_d & I_d \\ I_d & 0 & I_d \\ I_d & I_d & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{hll} \\ I_{lhl} \\ I_{llh} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

Für die Domänenverteilung folgt:

$$\begin{aligned}
 \phi_x &= \frac{I_{lhl} + I_{llh} - I_{hll}}{I_{hll} + I_{lhl} + I_{llh}} \\
 \phi_y &= \frac{I_{hll} + I_{llh} - I_{lhl}}{I_{hll} + I_{lhl} + I_{llh}} \\
 \phi_z &= \frac{I_{hll} + I_{lhl} - I_{llh}}{I_{hll} + I_{lhl} + I_{llh}}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Die Gleichungen bei 4.15 zur Berechnung der Domänenverteilung durch Permutationen eines Reflexes hll sind im Unterschied zu denen einer hkl Permutation (siehe Gleichung 4.5) vergleichsweise einfach. Die Gleichungen sind unabhängig von den Beiträgen der Domänen zum Überstrukturreflex I_d und lediglich von den Überstrukturreflexintensitäten I_{hll} , I_{lhl} und I_{llh} abhängig. Dies ist insofern vorteilhaft, als dass die Berechnung der Domänenverteilung dann unabhängig von der Sauerstoffauslenkung ist.

Bei der Verwendung des Einzeldetektors wurden Intensitäten der Permutationen des 711-Überstrukturreflexes gemessen. Gemäß Gleichung 4.15 berechnet sich die Domänenverteilung aus den Permutationen der 711-Überstrukturreflexe nach:

$$\begin{aligned}
 \phi_x &= \frac{I_{171} + I_{117} - I_{711}}{I_{711} + I_{171} + I_{117}} \\
 \phi_y &= \frac{I_{711} + I_{117} - I_{171}}{I_{711} + I_{171} + I_{117}} \\
 \phi_z &= \frac{I_{711} + I_{171} - I_{117}}{I_{711} + I_{171} + I_{117}}
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Unter Verwendung eines Flächendetektors am Einkristalldiffraktometer RESI besteht die Möglichkeit, gleichzeitig mehr als drei Überstrukturreflexintensitäten aufzunehmen. Ein entsprechendes Gleichungssystem ist überbestimmt. Die Bestimmung der Domänenverteilung

aus mehreren integralen Intensitäten entspricht in diesem Fall einem nichtlinearen Optimierungsproblem.

$$\begin{aligned}
 I_{hkl} &= I_{hkl,x} \cdot V_x + I_{hkl,y} \cdot V_y + I_{hkl,z} \cdot V_z \\
 I_{hkl,n} &= |F_{hkl,n}|^2 = \left| \sum_{n=1}^{16} \exp(i \cdot 2\pi \cdot \underline{R}_i \cdot \underline{M} \cdot (\underline{r}_n + \underline{u}_n)) \right|^2 \quad n = x, y, z
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Zur iterativen Lösung des Optimierungsproblems wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus des Programms Origin 7.5C verwendet. Als Parameter werden die drei Domänenvolumina V_x, V_y und V_z sowie die Sauerstoffauslenkung u verwendet. Dabei ist auf Grund der kleinen Auslenkungsbeträge beim Strontiumtitanat die Intensität eines Überstrukturreflexes näherungsweise linear abhängig von der Sauerstoffauslenkung u . Da bei der Berechnung der Domänenverteilung Intensitätsverhältnisse gebildet werden, ist das Fit-Modell relativ unempfindlich gegenüber einer Variation der Sauerstoffauslenkung. Die zu minimierende Zielfunktion ergibt sich aus der mittleren quadratischen Abweichung der Fit-Parameter.

Als Startlösung der Domänenvolumina wurde sowohl eine Gleichverteilung als auch eine monodomänige Verteilung getestet. Alle Ansätze führten zu der gleichen optimalen Domänenverteilung, sodass davon auszugehen ist, dass die Optimierung in einem globalen Extrempunkt konvergiert.

Abschließend ist in Tabelle 4.1 ein Überblick über alle Überstrukturreflexe gegeben, welche zur Berechnung der Domänenverteilung herangezogen wurden.

Instrument	Reflex Nr.	h	k	l
PUMA	1	$\bar{7}$	1	1
RESI (Einzeldetektor)	2	$\bar{1}$	7	1
D10	3	$\bar{1}$	1	7
RESI (Flächendetektor)	1	9	$\bar{1}$	1
	2	7	$\bar{1}$	$\bar{1}$
	3	7	$\bar{1}$	1
	4	$\bar{1}$	7	$\bar{1}$
	5	$\bar{1}$	7	1
	6	$\bar{1}$	5	$\bar{1}$
	7	$\bar{1}$	5	1
	8	$\bar{1}$	3	1
	9	$\bar{5}$	7	$\bar{1}$
	10	$\bar{5}$	$\bar{7}$	1
	11	7	$\bar{3}$	3
	12	$\bar{3}$	7	3
	13	$\bar{3}$	7	$\bar{1}$
	14	$\bar{3}$	$\bar{7}$	1
	15	7	$\bar{3}$	$\bar{1}$
	16	7	$\bar{3}$	$\bar{1}$
	17	7	$\bar{1}$	3
	18	$\bar{1}$	5	3
	19	$\bar{3}$	5	$\bar{1}$
	20	$\bar{3}$	5	1
	21	5	$\bar{3}$	1
	22	5	$\bar{3}$	1
	23	5	$\bar{1}$	3
	24	$\bar{3}$	5	3

Tabelle 4.1: Übersicht über die an den verschiedenen Instrumenten detektierten Überstrukturreflexintensitäten. Am PUMA, RESI (Einzeldetektor) sowie am D10 wurden jeweils drei Permutationen des (711)-Überstrukturreflexes aufgenommen, wohingegen am RESI unter Verwendung eines Flächendetektors 24 Überstrukturreflexintensitäten zur Bestimmung der Domänenverteilung gemessen wurden.

4.2 Datenreduktion

Zur Auswertung der Reflexintensitäten werden in Abhängigkeit von der Verwendung eines Einzel- oder Flächendetektors unterschiedliche Datenreduktionsvorgänge benötigt. Die Auswertung der mit dem Flächendetektor am Einkristalldiffraktometer RESI aufgenommenen Reflexintensitäten erfolgte mit dem von Duisenberg et al. entwickelten Programmpaket EVAL14[107]. Dabei werden die Grenzen der Reflexintensität auf Grundlage von Instrumentparametern wie Divergenz und Wellenlängenverteilung sowie Probenparametern wie Mosaizität und Kristallgröße/geometrie an den jeweiligen Orten des Flächendetektors berechnet. Innerhalb dieser Grenzen erfolgt eine Integration durch Summation der Pixel. Die Untergrundintensität wird in der Nähe des jeweiligen Reflexes durch das BPB(**B**ackground-**P**eak-**B**ackground)-Prinzip in Form einer Ebenengleichung bestimmt und von der Bruttoreflexintensität abgezogen. Tendenziell wird bei dieser Methode auf Grund einer ungenügenden Berücksichtigung der Detektorempfindlichkeit ein zu großer Untergrundwert abgezogen, wodurch die Nettointensitäten zu klein bestimmt werden[108].

Die Auswertung durch das am RESI verfügbare Programmpaket EVAL14 erfordert eine genaue Kenntnis der Orientierungsmatrix, um eine genaue räumliche Indizierung der Reflexe zu gewährleisten. Hierzu greift das Programmpaket auf die Routine DIRAX zurück[109].

Zusätzlich zu der Integrationsroutine werden die Daten auf Grund von Schwankungen des Neutronenflusses auf die Monitorzählrate normiert.

Als weitere Datenkorrektur wurde eine Berücksichtigung des Lorentzfaktors L durchgeführt.

$$L = \frac{1}{\sin(2\Theta)} \quad (4.18)$$

Dabei wird berücksichtigt, dass sich der Streuvektor abhängig von seinem Betrag unterschiedlich lang in Reflexionsstellung befindet.

Bei Verwendung von Einzeldetektoren wurde ebenfalls eine Normierung der Reflexintensitäten auf die Monitorzählrate durchgeführt. Die Untergrundintensität wird als konstanter Betrag durch Mittelwertbildung in der Nähe der Reflexpositionen bestimmt und von der Bruttointensität abgezogen.

Wird die Domänenverteilung aus drei Reflexintensitäten mit einer permutierenden Indizierung vom Typ hll bestimmt, ist der Lorentzfaktor für alle drei Reflexe gleich. Daher muss für diesen Fall keine Lorentzkorrektur durchgeführt werden.

4.3 Ursprungsdomänenverteilung

Bei der Untersuchung des Einflusses von mechanischer Spannung und elektrischem Feld auf das Domänenverhalten wurde bei jedem Versuch zunächst die Verteilung nach der Probenpräparation, die ursprüngliche Domänenverteilung der Probe, bestimmt. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Ursprungszustände der verwendeten Proben. Im Idealfall sind die Domänenanteile gleichverteilt.

Probe Nr.	ϕ_x	ϕ_y	ϕ_z	$\Delta\phi_x$	$\Delta\phi_y$	$\Delta\phi_z$	T [K]	Geometrie
1	30,5	27,1	42,4	1,9	2,0	2,1	50,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]
2	3,9	3,7	92,4	1,6	1,6	1,1	20,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]
3	27,3	28,7	44,0	6,4	6,1	5,8	20,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]
4	32,8	34,4	32,8	2,5	2,4	2,5	20,0	[100], [010], [001]
5	33,5	14,3	52,2	2,8	3,4	2,4	80,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]
6	32,8	22,8	44,3	2,7	3,0	2,5	20,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]
7	21,1	36,2	42,7	2,9	2,7	2,6	20,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]
8*	30,9	23,0	46,1	7,5	6,1	8,3	20,0	[110], [1 $\bar{1}$ 0], [001]

Tabelle 4.2: Domänenverteilung nach der Kristallpräparation. Daten zu Probe Nr. 8 aus [13].

Jeder Probe wird eine Nummer zugeordnet, welche diese im weiteren Verlauf der Arbeit eindeutig kennzeichnet. $\Delta\phi_x$, $\Delta\phi_y$ und $\Delta\phi_z$ entspricht den Fehlerintervallen der jeweiligen Domänenanteile. Bei den Untersuchungen von Probe 3 wurde ein Flächendetektor verwendet. Der Fehler dieser Messung berücksichtigt die Abweichungen aller 24 Überstrukturreflexe des Fit-Modells in Hinsicht auf das Ergebnis der Domänenverteilung. Bei den übrigen Messreihen wurde ein Einzeldetektor verwendet. Der Fehler der Domänenverteilung wird dann über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung an Hand der Fehler der drei integralen Überstrukturreflexintensitäten bestimmt.

Die letzte Spalte der Tabelle kennzeichnet die Probengeometrien - die in eckigen Klammern angegebenen Richtungen entsprechen den Richtungen der Flächennormalen der verschiedenen quaderförmigen Proben. Aus Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass mit Ausnahme von Probe 2 und Probe 4 nach der Probenpräparation eine Bevorzugung des relativen z-Domänenvolumens mit einem Anteil zwischen etwa 40% und 50% besteht. Auch bei einer früheren Untersuchung bestand eine Probe aus nahezu 50% z-Domänen (Probe 8) [13]. Alle Daten die im Folgenden Probe 8 zugeordnet werden, wurden im Rahmen früherer Arbeiten aufgenommen. Auf die benachteiligten x- und y-Domänenvolumina entfallen bei Probe 1, 3, 4, 8 im Rahmen des

Fehlers gleich große Anteile. Bei den Proben 5-7 besteht dagegen eine Differenz von etwa 10% - 15%. Probe 2 ist mit einem relativen z-Domänenvolumen von 92,4% nahezu monodomänig. Im Unterschied zu den übrigen Proben besitzt Probe 4 eine andere Probengeometrie. Bei dieser zeigen die Flächennormalen in Richtung der ehemals kubischen Hauptachsen [100], [010], [001]. Die Domänenverteilung dieser Probe ist gleichverteilt.

Mit Ausnahme von Probe 4 entspricht die Domänenverteilung nach der Probenpräparation nicht dem idealen Zustand. Aus der Literatur ist bekannt, dass mechanische Spannungen die Domänenverteilung beeinflussen können. Für die vorliegenden ungleichverteilten Ursprungsdomänenverteilungen mit der Probengeometrie [110], $[1\bar{1}0]$, [001] bestehen zwei mögliche Ursachen, die zu Spannungen in der Probe führen können:

- Das Kristallzuchtverfahren nach Verneuil
- Die Probenpräparation

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Tabelle 4.2 in Hinsicht auf die beiden möglichen Ursachen diskutiert.

4.3.1 Einfluss des Kristallzuchtverfahrens

Strontiumtitanat kann sowohl nach dem Verneuil-Verfahren, auch flame-fusion-Verfahren genannt, als auch durch Kristallzuchtmethoden aus der Lösung synthetisiert werden. Von Sato et al. ist bekannt, dass die räumliche Verteilung der Domänen vom jeweiligen Kristallzuchtverfahren abhängt. Es wird berichtet, dass nach dem Verneuil-Verfahren gezüchtete Einkristalle feine, räumlich verteilte polydomänige Strukturen besitzen, deren Ursprung auf eine hohe Versetzungsdichte zurückgeführt wird [110]. Im Vergleich zu Kristallzuchtmethoden aus der Lösung weisen die nach dem Verneuil-Verfahren hergestellten Proben bei Untersuchungen von Scheel et al. an Hand von γ -Diffraktometrie und polarisationsoptischen Messmethoden eine hohe Versetzungsdichte von 10^6 - 10^7 cm⁻² auf, die zu Eigenspannungen im Kristall führt [106]. Versetzungen bewirken Verzerrungen des Kristallgitters, die zu einer Verbreiterung der Rocking-Kurven führen können. Die Höhe der Versetzungsdichte ist dadurch mit der Breite der Mosaikverteilung korreliert. Die Verneuil-Kristalle wiesen bei Scheel et al. eine Mosaizität im Bereich von 0.08° - 0.13° auf.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an Hand von γ -Diffraktometrie Mosaikverteilungen von Kristallen, die nach verschiedenen Kristallzuchtmethoden hergestellt wurden, bestimmt. In Abbildung 4.1 sind aus diesen Streudaten gewonnene Konturdiagramme zweier Rohkristalle dargestellt. In dem linken Teilbild ist repräsentativ für die in dieser Arbeit verwendeten Proben das Konturdiagramm einer nach dem Verneuil-Verfahren hergestellten

Einkristallbirne dargestellt, aus welcher Probe 1 herauspräpariert wurde. Im rechten Teilbild ist ein Konturdiagramm eines Rohkristalls, der nach dem **Top Seeded Solution Growth** -Verfahren (TSSG) synthetisiert wurde, abgebildet. Bei diesem Verfahren wird der Einkristall aus einer titandioxidreichen Lösung bei 1600 °C hergestellt[111]. Zur Erzeugung der Konturdiagramme wurden Rockingkurven (ω -Scans) am (200)-Reflex im Abstand von 2 mm (Translationsachse) aufgenommen. Die äquidistanten Intensitätsscharen ergeben dabei ein Intensitätsprofil. Aus dem linken Teilbild ist ersichtlich, dass es innerhalb der verwendeten Verneuil-Rohkristalle eine inhomogene Mosaikverteilung gibt, die ähnlich wie bei Scheel et al. zwischen 0.06° und 0.17° variiert. Insofern ist es wahrscheinlich, dass ein willkürlich aus einem Verneuil-Rohkristall präparierte Probe hohe Eigenspannungen enthält. Im Vergleich dazu ist die Mosaizität des nach dem TSSG-Verfahren aus der Lösung hergestellten Rohkristalls (rechtes Teilbild) mit 0.03° geringer und homogener. Aus den etwa 100 g schweren Verneuil-Rohkristallen ist es jedoch durch eine entsprechende Präparation möglich quaderförmige Einkristallproben zu gewinnen, welche eine Mosaizität von etwa 0.03° aufweisen (siehe Unterkapitel 3.3). Dies entspricht einer Mosaikbreite, die mit den nach dem TSSG-Verfahren hergestellten Einkristallen vergleichbar ist.

Auch bei Scheel et al. weisen die nach dem TSSG-Verfahren hergestellten Kristalle eine Mosaikbreite von 0.03° auf. Es wird weiterhin berichtet, dass auch Kristalle, die nach dem TSSG-Verfahren Kristallzuchtverfahren synthetisiert wurden, Eigenspannungen enthalten. Auf Grund der vorliegenden Daten der γ -Diffraktion wird vermutet, dass die Präparation ausgewählter Bereiche der Verneuil-Rohkristalle zu Proben führt, deren Eigenspannungen im Bereich von Kristallen, die nach dem TSSG-Verfahren gezüchtet wurden, liegen. Zur Präferenz des z-Domänenvolumens gegenüber des x- und y-Domänenvolumens wird eine anisotrope Eigenspannungsverteilung benötigt, welche die pseudokubische [001]-Richtung gegenüber den beiden übrigen pseudokubischen Achsen auszeichnet. Es besteht die Möglichkeit, dass die Anisotropie auf Grund der [001]-Wachstumsrichtung zustande kommt[112]. In der Literatur wird berichtet, dass beim Verneuil-Verfahren hohe Wachstumsgeschwindigkeiten in [001]-Richtung verwendet werden, wodurch die [001]-Richtung gegenüber den beiden übrigen pseudokubischen Achsen in Bezug auf innere Spannungen ausgezeichnet ist [113].

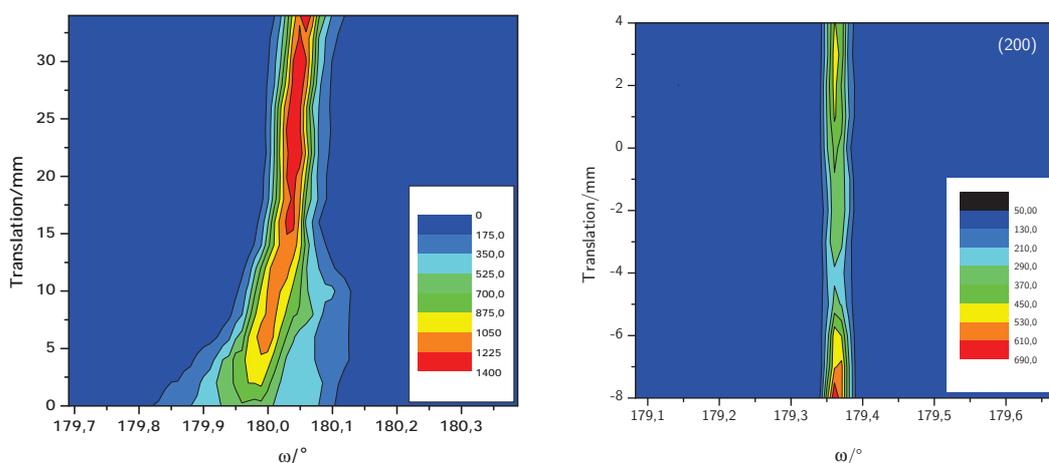


Abbildung 4.1: Mosaikverteilung eines Verneuil-Rohkristalls (links) und eines nach dem TSSG-Verfahren synthetisierten Einkristalls (rechts). Die Konturdiagramme wurden aus Rockingkurven des (200)-Reflexes im Abstand von 2 mm (Translationsachse) erstellt.

Von Yoshimura et al. wurde zudem an Hand von röntgentopographischen Untersuchungen [114] beobachtet, dass sich durch das Verneuil-Kristallzuchtverfahren erzeugte Versetzungen bevorzugt in Richtung der kubischen Achsen ausbilden.

Gegen den Erklärungsansatz, dass die Bevorzugung des z-Domänenvolumens durch die Erzeugung anisotroper Eigenspannungen beim Kristallzuchtverfahren verursacht wird, spricht die Gleichverteilung der Domänenanteile bei Probe 4 (siehe Tabelle 4.2). Auch bei dieser Probe würde man gemäß der obigen Argumentation eine anisotrope Domänenverteilung mit z-Präferenz erwarten. Da bei Probe 4 im Unterschied zu den übrigen Proben alle drei Flächennormalen in Richtung der pseudokubischen Achsen zeigen, besteht die Möglichkeit, dass die Probenpräparation einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die ursprüngliche Domänenverteilung ausübt.

4.3.2 Einfluss der Probenpräparation

Als Erklärungsalternative für die Präferenz des z-Domänenvolumens werden im Folgenden Teilschritte der Kristallpräparation betrachtet. Im Unterschied zu dem Einfluss des Kristallwachstums, ist ein möglicher Einfluss der Präparation auf den Spannungszustand der Probe vermehrt an der Oberfläche oder in Oberflächennähe lokalisiert. Die Kristallpräparation kann in zwei Schritte unterteilt werden:

- Zuschneiden an Hand einer Fadensäge
- Behandlung mit Schleifpapier

An Hand von Schleifversuchen auf einer Waage kann der Einfluss des Schleifens auf die Probe abgeschätzt werden. Durch die Behandlung mit Schleifpapier werden mechanische Spannung von bis zu 1 MPa auf die Einkristallproben ausgeübt. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Einfluss einer von außen angelegten mechanischen Spannung von 5 MPa in [110]-Richtung zu einem z-Domänenanteil von etwa 85% führt [82].

Bei den Proben mit Flächennormalen in [110], $[1\bar{1}0]$ und [001]-Richtung ist zu berücksichtigen, dass das Schleifen sowohl auf der Fläche mit Flächennormale parallel zur [110]- als auch zur $[1\bar{1}0]$ -Richtungen zu inneren Spannungen im Einkristall führen kann, die, unter Vernachlässigung von Scherkomponenten, in beiden Fällen zu einer Umverteilung zu Gunsten des z-Domänenvolumens führen. Dementgegen steht bei dieser Probengeometrie lediglich die Fläche mit Flächennormale in [001]-Richtung, deren Behandlung zu einer Verringerung des z-Domänenanteils führen kann. Im Fall der Gleichverteilung der Domänenverteilung von Probe 4 kann an Hand der Probengeometrie weiterhin argumentiert werden, dass durch Probenpräparation erzeugte mechanische Spannungen in [100], [010] und [001] sich in etwa gegenseitig kompensieren.

Als weitere Ursache für innere Verspannungen der Probe kann das Zuschneiden der Probe an Hand der Fadensäge dienen.

Aus polarisationsoptischen Untersuchungen von Aso ist bekannt, dass das Schneiden von Strontiumtitanatkristallen zu Eigenspannungen in der Größenordnung von 1 MPa bis 10 MPa führen kann. Dabei war die Höhe der Eigenspannungen richtungsabhängig. Durch das Zuschneiden der [110]-Fläche wurden dabei in Oberflächennähe ($100\ \mu\text{m}$) höhere Eigenspannungen verursacht als beim Zuschneiden der [100]-Fläche [115].

Von Wang et al. wurde die Defektstruktur von geschnittenen Strontiumtitanatkristallen ebenfalls in Oberflächennähe untersucht. Innerhalb der ersten $20\ \mu\text{m}$ wurde ein hoher Gradient der Versetzungsdichte beobachtet. An der Oberfläche beträgt die Versetzungsdichte $6 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$. Sie fällt nach etwa $10\ \mu\text{m}$ auf $1 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$ ab. Damit ist die Versetzungsdichte nach dem Zuschneiden der Kristalle in Oberflächennähe 2-3 Größenordnungen höher als die mittlere Versetzungsdichte der Rohkristalle bestimmt von Scheel et al..

Von Wang et al. wurde weiterhin abgeschätzt, dass Versetzungen zu lokalen inneren Spannung von bis zu 9 GPa führen können. Aus der Landau-Theorie für Strontiumtitanat folgt, dass keine bilineare Kopplung zwischen mechanischer Spannung σ und dem Ordnungsparameter der tetragonalen Verzerrung φ bestehen kann [116]. Der kleinste nichtverschwindende Term beschreibt eine quadratische Abhängigkeit von φ (siehe Abschnitt 2.2.5). Dabei ist die Phasenübergangstemperatur T_{c1} von der kubischen in die tetragonale Phase linear abhängig von der mechanischen Spannung. Der experimentelle Nachweis der linearen Abhängigkeit $T_{c1}(\sigma)$

wurde in [67] erbracht. Die Steigung der Phasenumwandlungstemperatur-Spannungsgeraden beträgt bei uniaxialer Belastung in [100]-Richtung:

$$\frac{dT_{c1}}{d\sigma_{100}} = (36 \pm 1) \text{ K/GPa} \quad (4.19)$$

und bei biaxialer Belastung in [110] und $[1\bar{1}0]$ -Richtung:

$$\frac{dT_{c1}}{d\sigma_{110,1\bar{1}0}} = (92 \pm 3) \text{ K/GPa} \quad (4.20)$$

Durch innere Spannungen können sich daher bereits bei geringen Spannungen Bereiche des Einkristalls in Oberflächennähe auch oberhalb von 105 K in der tetragonalen Phase befinden. In Abbildung 4.2 sind Reflexprofile von drei äquivalenten Überstrukturreflexen von Probe 8 bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

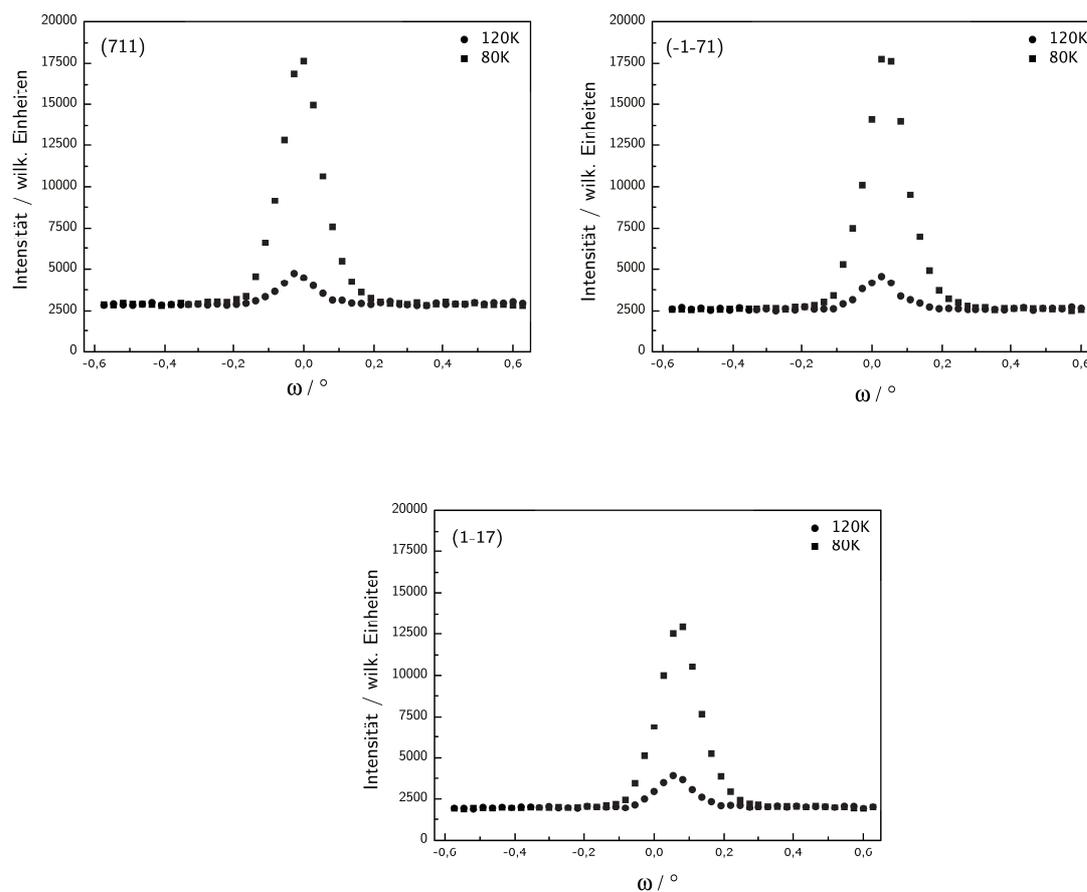


Abbildung 4.2: Reflexprofile, der (711), $(\bar{1}\bar{7}1)$, $(1\bar{1}7)$ -Überstrukturreflexe bei $T=120$ K und $T=80$ K.

In der kubischen Phase sind die Überstrukturreflexe systematisch ausgelöscht. Dennoch wird bei 120 K eine nicht zu vernachlässigende integrale Intensität beobachtet. Ursprünglich wurde vermutet, dass es sich dabei um inelastische Streubeiträge in Form von thermisch diffuser Streuung handelt [82]. Vor dem Hintergrund ungleichverteilter Domänenanteile nach der Probenpräparation sowie den Arbeiten von Aso et al. und Wang et al. besteht die Möglichkeit, dass die Intensität an den Überstrukturreflexpositionen zum Teil von Bereichen mit bereits ausgeprägter tetragonaler Verzerrung herrührt. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.2 die Intensitäten der drei Überstrukturreflexe auch bei 80 K gegeben. Bei dem (711)- und ($\bar{1}\bar{7}1$)-Überstrukturreflex beträgt die integrale Intensität bei 120 K 10% des Intensitätswertes bei 80 K - im Fall des ($1\bar{1}7$)-Reflexes sind es etwa 15%.

Aus der Literatur ist an Hand von Röntgendiffraktion und NMR-Spektroskopie bekannt, dass zwischen 105 K und 150 K in Oberflächennähe Bereiche mit tetragonaler Verzerrung existieren [117]. Selbst bei Proben, deren Oberflächen mit einer gepufferter Flusssäurelösung behandelt und im Anschluss 20 Stunden bei 950°C getempert wurden, werden mehrere Mikrometer unterhalb der Oberfläche tetragonale Bereiche detektiert [118]. Die Untersuchungen erfolgten an der (131)-Überstrukturreflexposition, wobei bei 120 K in Oberflächennähe der elastische Anteil gegenüber dem Beitrag der thermisch diffusen Streuung überwog.

An Hand der Literaturdaten lassen sich grobe Abschätzungen über den elastischen Anteil bei 120 K machen. Betrachtet wird Probe 8 mit den Abmessungen 4mm x 5mm x 8mm. Nach Untersuchungen von Aso et al. können durch das Zuschneiden von der Oberfläche ausgehend bis hin zu 100 Mikrometer Tiefe hohe Eigenspannungen auftreten. Unter der Vereinfachung, dass lediglich der Bereich von der Oberfläche bis hin zu etwa 100 Mikrometer Tiefe aus einer tetragonalen Phase besteht und die Amplitude des Ordnungsparameters der tetragonalen Verzerrung im Durchschnitt der Sauerstoffauslenkung bei 80 K entspricht, besteht die integrale Intensität bei 120 K an den Überstrukturreflexpositionen zu 60% aus einem elastischen Beitrag. Dies stellt lediglich eine grobe Abschätzung dar, da die elastische Intensität stark von dem Rotationswinkel der Sauerstoffoktaeder abhängt, welcher wiederum gemäß Landau-Theorie quadratisch mit der mechanischen Spannung koppelt. Aus der Abschätzung kann abgeleitet werden, dass die integrale Intensität an den Überstrukturreflexpositionen bei 120 K durchaus zu einem wesentlichen Anteil aus elastischen Beiträgen tetragonaler Bereiche bestehen kann. Insofern ist dies ein Hinweis darauf, dass mechanische Spannungen bedingt durch die Kristallpräparation die Ursache für die z-Domänenpräferenz zwischen 40% und 50% bei den Proben 1,3,5,6,7,8 darstellen. Die hohe Begünstigung der z-Domäne von Probe 2 mit einem Anteil von 90% kann mit den bisherigen Überlegungen nicht erklärt werden.

Auch bei Untersuchungen der Ultraschallgeschwindigkeiten in der tetragonalen Phase von Fossum und Fosheim wurden unterschiedliche Eigenspannungszustände in Strontiumtitana-

teinkristallproben vermutet, welche eine konsistente Interpretation der Messdaten verhindern [119]. Die Autoren empfehlen Untersuchungen unter Einfluss von mechanischen Spannungen, um einen wohldefinierten Anfangszustand herzustellen.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Ursprungsdomänenverteilung

Im vorangegangenen Unterkapitel wurden Domänenverteilungen nach der Probenpräparation in Tabelle 4.2 bei unterschiedlichen Temperaturen zusammengefasst und verglichen. Ein Vergleich von Domänenverteilungen bei unterschiedlichen Temperaturen ist nur dann sinnvoll, wenn die Domänenanteile im betrachteten Temperaturbereich zwischen 20 K und 80 K konstant bleiben. In den Abbildungen 4.3 sind daher Domänenanteile dreier Proben bei 20 K, 50 K und 80 K dargestellt. Auf Grund der geringen Reflexintensitäten bei 80 K sind die Domänenanteile bei dieser Temperatur mit einem höheren Fehler behaftet.

Sowohl bei Probe 2 mit starker Begünstigung des z-Domänenvolumens als auch bei Probe 8 mit leichter Begünstigung des z-Domänenvolumens, wird keine temperaturabhängige Umverteilung der Domänenanteile beobachtet. Bei Probe 4, deren Domänenvolumina bei 20 K etwa gleichverteilt sind, wird eine geringe Umverteilung der y-Domäne von etwa 44% bei 80 K auf 34% bei 20 K beobachtet.

Insgesamt ist die Ausbildung der Domänenanteile ähnlich wie bei [75] bereits bei 80 K abgeschlossen. Im Unterschied dazu wird bei dem verwandten System KMnF_3 bis etwa 90 K unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 186 K eine Temperaturabhängigkeit der Domänenverteilung beobachtet [120].

4 Auswertung

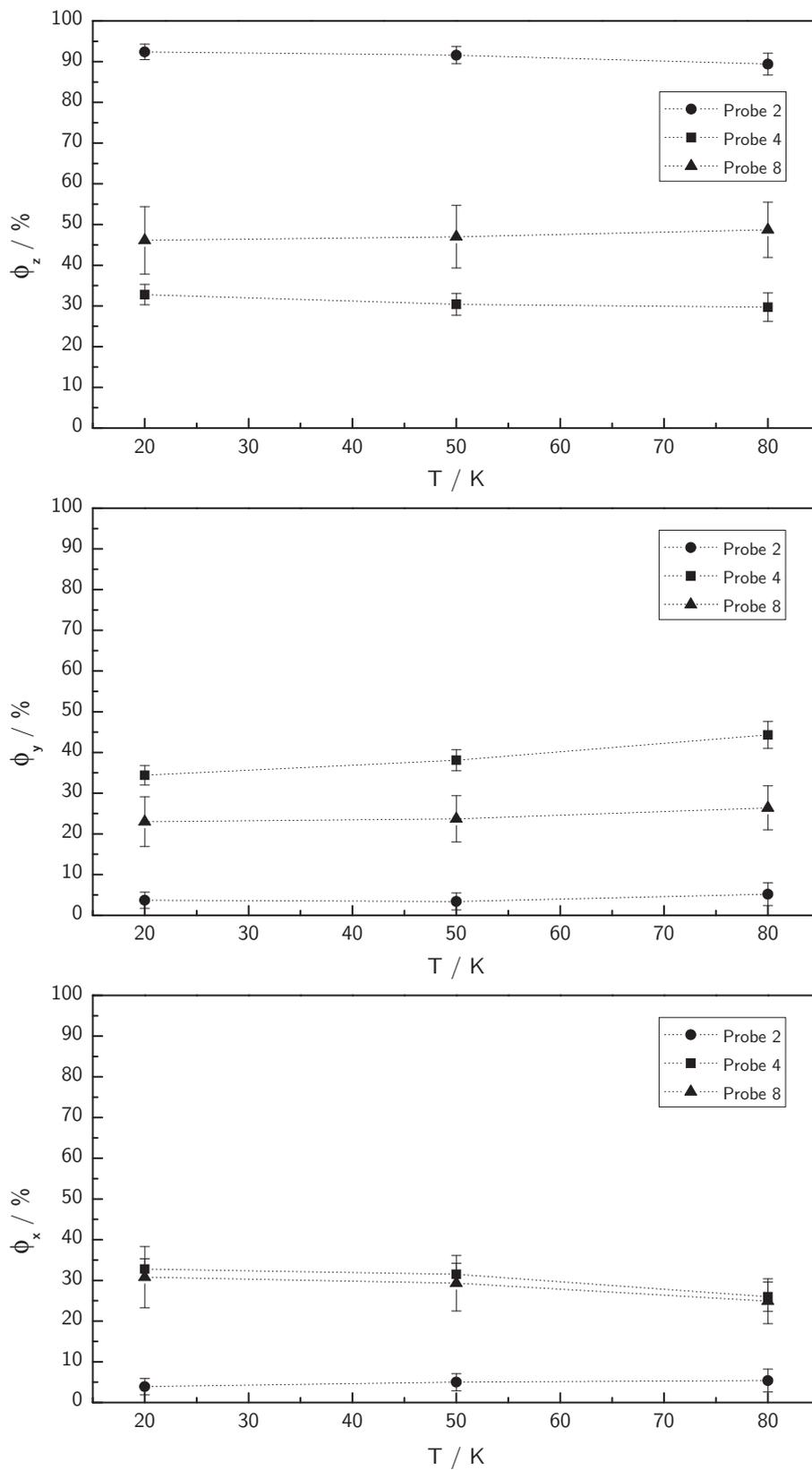


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit der Ursprungsdomänenverteilung

4.4 Domänenverhalten unter dem Einfluss mechanischer Spannungen

Im Anschluss an die Bestimmung der Domänenverteilung nach der Probenpräparation wird das Domänenverhalten unter Einfluss mechanischer Spannungen erörtert.

4.4.1 Temperaturabhängigkeit des Einflusses mechanischer Spannung auf das Domänenverhalten

Gemäß Landau-Theorie wird kein temperaturabhängiger Einfluss einer mechanischen Spannung auf die Domänenverteilung erwartet (siehe Abschnitt 2.2.5). In Abbildung 4.4 sind die Domänenanteile von Probe 5 unter Einfluss einer mechanischen Spannung von 15 MPa in [110]-Richtung abgebildet. Dabei wurde die mechanische Spannung oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur angelegt und die Intensität der Überstruktureflektre nach dem Abkühlen bei 80 K und 20 K aufgenommen. Es handelt sich hierbei nicht um zwei aufeinanderfolgende Messungen. Zwischendurch wurden elektrische Felder von bis zu 8 kV/cm in [001]-Richtung angelegt. Nichtsdestotrotz ist die Domänenverteilung zwischen 80 K und 20 K bei einer angelegten Spannung von 15 MPa unverändert und bestätigt damit die Vorhersage der Landau-Theorie. Dies ist zudem konsistent mit vorherigen Messergebnissen [82]. Eine Temperaturabhängigkeit wie bei Untersuchungen von Chrosch et al. konnte nicht beobachtet werden [74].

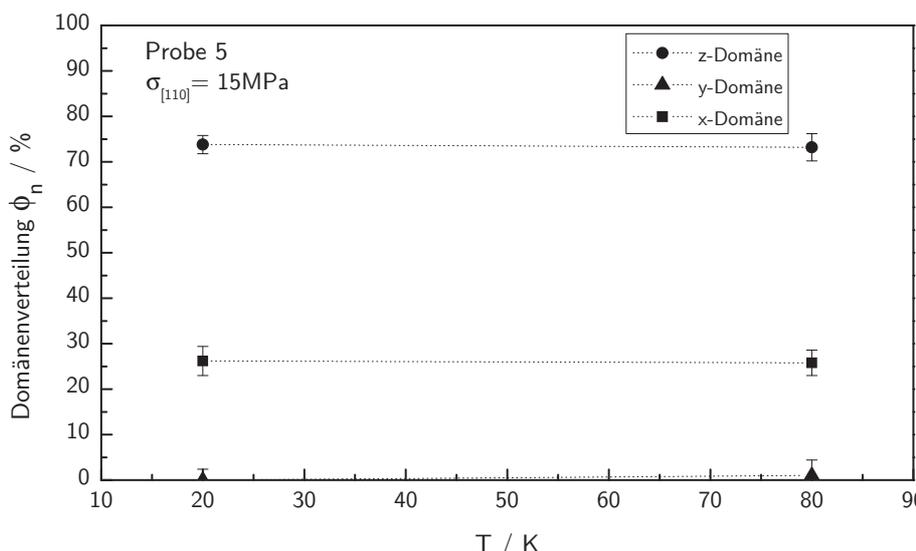


Abbildung 4.4: Temperaturverhalten der Domänenverteilung unter dem Einfluss einer mechanischen Spannung von $\sigma_{[110]} = 15$ MPa

4.4.2 Domänenverhalten unter Einfluss mechanischer Spannungen in [110]-Richtung

Die Anwendung von mechanischen Spannungen in [110]-Richtungen führt zu einer Umverteilung der Domänenvolumina. Werden die Effekte der mechanischen Spannung auf die Domänenverteilung an Hand unterschiedlicher Proben verglichen, müssen die unterschiedlichen Domänenverteilung nach der Probenpräparation berücksichtigt werden, die auf unterschiedliche Eigenspannungszustände in den Proben hindeuten (siehe Unterkapitel 4.3). In Abbildung 4.5 ist der Einfluss mechanischer Spannungen auf das Domänenverhalten verschiedener Proben dargestellt. Auf eine Darstellung der Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Diese befinden sich in der Größenordnung der Fehler der Ursprungsdomänenverteilungen (siehe Unterkapitel 4.3). Mit Ausnahme von Probe 1 wurde bei allen Proben die mechanische Spannung oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur angelegt. Bei Probe 1 wurde die mechanische Spannung bei 20 K angelegt. Zum Vergleich sind Messungen von Arzel et al. eingezeichnet, welche am thermischen Dreiachsenspektrometer IN3 am Institut Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt wurden[112]. Die Bestimmung der Domänenverteilung fand bei Arzel et al. im Unterschied zu den anderen Messungen bei 80K statt. Da der Einfluss einer mechanischen Spannung auf die Domänenverteilung temperaturunabhängig ist (siehe Unterkapitel 4.4.1), können die Daten von Arzel et al. zum Vergleich mit den Messungen bei 20 K herangezogen werden. Aus den Abbildungen wird ersichtlich, dass der Einfluss einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung x- und y-Domänen in z-Domänen umverteilt. Bei Probe 5 und Probe 8 stellt der Einfluss der mechanischen Spannung die erste extern angelegte Störung des Kristalls dar. Bei Probe 1 und Probe 7 wurden vorher elektrische Felder an den Kristall angelegt. Ausgehend vom Zustand nach der Probenpräparation hin zu 5 MPa in [110]-Richtung wird bei Probe 7 und Probe 8 etwa der gleiche z-Domänenanteil umverteilt. Die Domänenverteilung nach der Probenpräparation ist bei der Probe von Arzel et al. nicht bekannt. Ihre Domänenanteile sind unter Einwirkung von 5 MPa mit denen von Probe 8 vergleichbar. Bei Probe 5 ist die Erhöhung des z-Domänenvolumens trotz des Einflusses einer mechanischen Spannung von 15 MPa geringer als bei den übrigen Proben. Die Ursache könnte im anisotropen Eigenspannungszustand nach der Probenpräparation liegen - das y-Domänenvolumen beträgt im Ursprungszustand lediglich 15%. Bei Probe 1 ist die Erhöhung des z-Domänenanteils unter Einfluss von 15 MPa ebenfalls geringer als bei Probe 7 und Probe 8. Es besteht die Möglichkeit, dass das Anlegen einer mechanischen Spannung bei 20 K einen geringeren Einfluss auf das Domänenverhalten hat als das Anlegen oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur bei 120 K und anschließendes Abkühlen auf 20 K, zumal

4.4 Domänenverhalten unter dem Einfluss mechanischer Spannungen

die elastischen Eigenschaften von Strontiumtitanat in der tetragonalen Phase ein komplexes Verhalten zeigen [121].

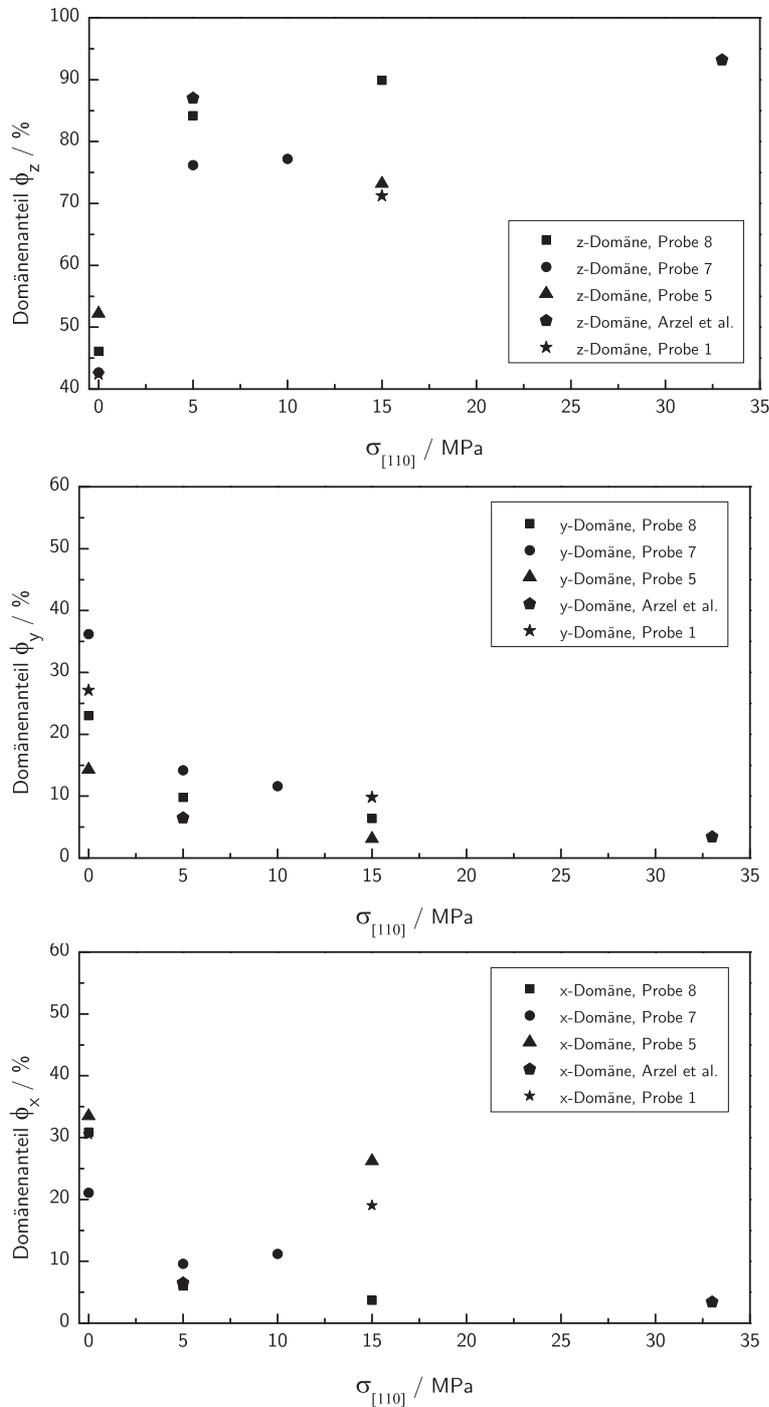


Abbildung 4.5: Domänenverhalten unter Einfluss mechanischer Spannungen in [110]-Richtung.

Basierend auf den Domänenumverteilungen von Probe 7, Probe 8 und den Untersuchungen von Arzel et al. wird vermutet, dass der größte Teil der Umverteilung innerhalb der ersten 5 MPa stattfindet. Aus den Domänenverteilungen der letztgenannten Proben kann eine Obergrenze des bisher beobachteten Umverteilungseffektes bestimmt werden. Im Durchschnitt wird ausgehend von der Ursprungsverteilung bis hin zu 5 MPa bei Probe 7 und Probe 8

$$\frac{\phi_z(\sigma_{[110]} = 5MPa) - \phi_z(\sigma_{[110]} = 0)}{5MPa} = (7,2 \pm 1.1)\%/MPa \quad (4.21)$$

umverteilt. Die Höhe der Umverteilung wird vermutlich durch Eigenspannungen der Ursprungszustände beeinflusst.

Oberhalb von 5 MPa führt eine Erhöhung der mechanischen Spannungen zu geringen Umverteilungen. Der z-Domänenanteil beträgt bei Arzel et al. unter Einfluss einer mechanischen Spannung von 33 MPa 93.2%. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass zunächst weitgehend spannungsfreie Domänenbereiche umverteilt werden, wohingegen bei einer z-Domänenverteilung oberhalb von etwa 90% oberflächennahe Domänenvolumina, verbleiben, welche hohen Eigenspannungen ausgesetzt sind. Es besteht die Möglichkeit, dass die angelegten mechanischen Spannungen von einigen MPa im Vergleich zu den Eigenspannungen in Oberflächennähe zu gering sind, um komplett monodomänige Proben zu erzeugen. Aus den obigen Abbildungen ist ersichtlich, dass der Einfluss einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung auf die Domänenverteilung selbst bei sorgfältiger Probenpräparation variieren kann. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Chang et al., wonach der Einfluss einer mechanischen Spannung auf das Domänenverhalten in Strontiumtitanat abhängig von der Kristallqualität deutlich variiert[71].

Bereits ohne eine detaillierte Betrachtung der Historieabhängigkeit der Domänenverteilung kann eine Empfehlung bezüglich eines wohldefinierten Ausgangszustandes für Strontiumtitanatexperimente gegeben werden. Bei Untersuchungen ohne elektrische Felder ist es empfehlenswert möglichst spannungsfreie Einkristalle an Hand mechanischer Spannungen in [110]-Richtung monodomänig zu prägen.

Aus den Experimenten unter Einfluss von extern angelegten mechanischen Spannungen in [110]-Richtung kann an Hand von Gleichung 4.21 für jeden Kristall auf Grund seines z-Domänenanteils im Ursprungszustand ein Eigenspannungszustand abgeschätzt werden. Bei den Proben 1,3,5,6,7,8 beträgt der z-Domänenanteil im Durchschnitt etwa 45%. Nach Gleichung 4.21 entspricht das dem Einfluss einer mechanischen Spannung von 1.5 MPa in [110]-Richtung. Probe 2 mit einem z-Domänenanteil von 92,4% liegt außerhalb des Bereichs, für welchen lineares Umverteilungsverhalten angenommen wurde. Ihr z-Domänenanteil entspricht in etwa einer mechanischen Spannung von 15 MPa in [110]-Richtung.

4.4.3 Domänenverhalten unter Einfluss mechanischer Spannungen in [001]-Richtung

Durch eine Spannung in [001]-Richtung wird eine Benachteiligung des z-Domänenvolumens erwartet. In Abbildung 4.6 ist der Einfluss einer mechanischen Spannung in [001]-Richtung auf das Domänenverhalten von Probe 3 dargestellt. Dabei ist bei $\sigma_{[001]} = 0$ die Domänenverteilung nach Probenpräparation aufgetragen. Es besteht eine Präferenz des z-Domänenvolumens von 44%. Die beiden übrigen Domänenvolumina sind etwa gleichverteilt. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 120 K wurde eine mechanische Spannung von 10.6 MPa in [001]-Richtung angelegt. Im Anschluss wurde die Domänenverteilung bei 20 K bestimmt. Durch das Anlegen der mechanischen Spannung wird das z-Domänenvolumen nahezu vollkommen unterdrückt (0.4%). Die Umverteilung zu Gunsten der x- und y-Domänenanteile erfolgt gleichmäßig. Beide Domänenvolumina betragen nach der Umverteilung etwa 50%.

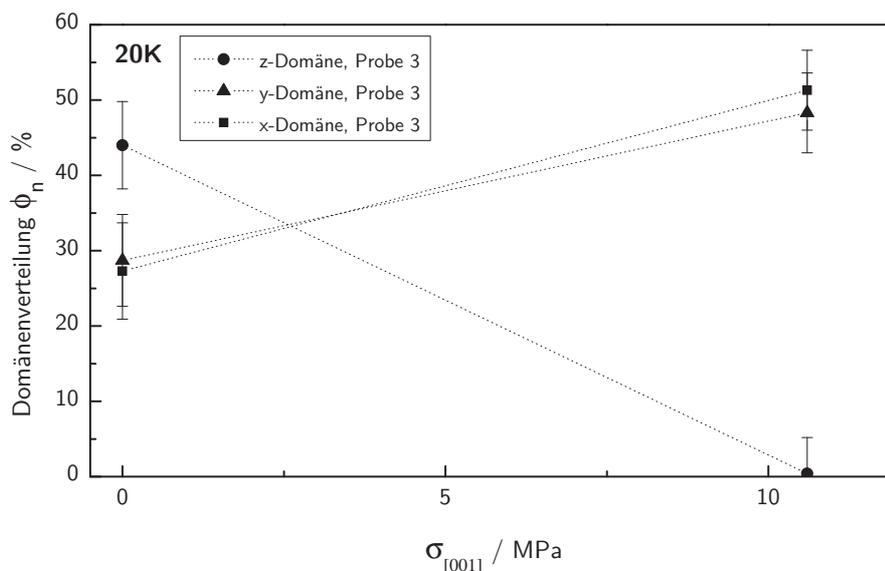


Abbildung 4.6: Domänenverhalten unter Einfluss einer mechanischen Spannung in [001]-Richtung

4.4.4 Diskussion des Einflusses mechanischer Spannungen auf das Domänenverhalten

Abbildung 4.7 zeigt qualitativ den Einfluss einer mechanischen Spannung auf die freie Energiedichte der unterschiedlichen Domänenarten. Eine mechanische Spannung in [110]-Richtung erniedrigt die freie Energiedichte von z-Domänen. Im Idealfall ist die Benachteiligung

von x- und y-Domäne gleich groß. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist ersichtlich, dass bereits der Ausgangszustand keiner Gleichverteilung entspricht.

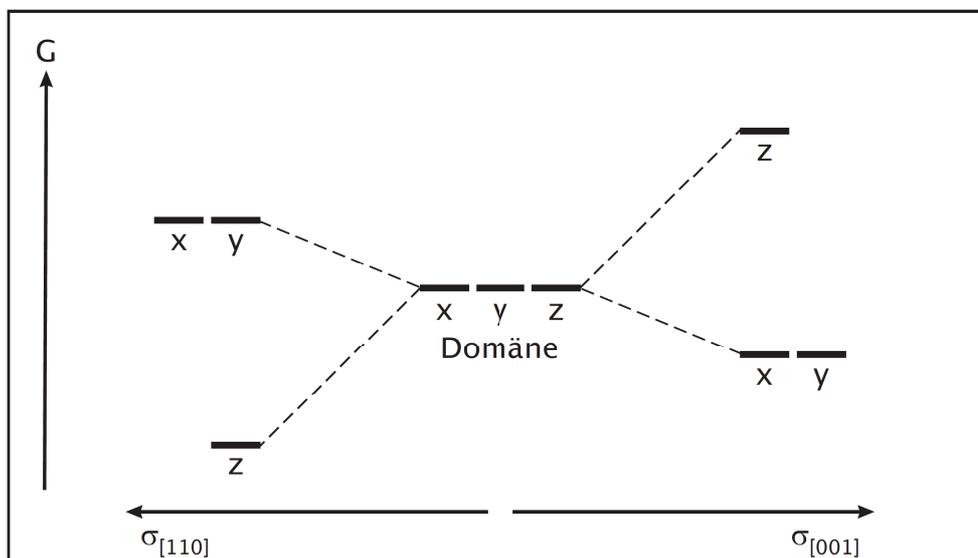


Abbildung 4.7: Einfluss mechanischer Spannungen auf die Domänenzustände

Entsprechend kann die unterschiedlich starke Benachteiligung von x- und y-Domäne in den verschiedenen Proben auf den komplexen Eigenspannungszustand zurückgeführt werden. Einen weiteren Beitrag zur Ungleichverteilung können Abweichungen von der [110]-Richtung bedingt durch die Druckzellenkonstruktion sowie durch die Probenpräparation verursachen. Die Abweichung von der Spannungsrichtung durch die beiden genannten Quellen liegt bei maximal 0.3° und kann damit die unterschiedlich starke Benachteiligung von x- und y-Domäne nicht erklären. Die Umverteilung von x- und y-Domänen in z-Domänen ist gemäß Landau-Theorie für kleine externe Störungen proportional zur mechanischen Spannung. In der vorliegenden Arbeit wurde eine lineare Abhängigkeit bis 5 MPa angenommen. Eine weitere Erhöhung von 10 MPa führt lediglich zu geringen Umverteilungen. Unter Einfluss einer mechanischen Spannung in [001]-Richtung werden x- und y-Domänenvolumina bevorzugt. Entsprechend erfolgt aus dem Ursprungszustand eine Umverteilung von z-Domänen zu den beiden letztgenannten Domänenvolumina. Die in dem Experiment an den Kristall angelegte mechanische Spannung betrug:

$$\frac{15 \text{ MPa}}{\sqrt{2}} = 10,6 \text{ MPa} \quad (4.22)$$

Insofern wirken bei 10.6 MPa in Richtung der kubischen [001]-Achse effektiv gleich große Spannungskomponenten wie im Fall einer mechanischen Spannung von 15 MPa in [110]-Richtung für die kubische [100] und [010]-Achse. 10.6 MPa reichen aus, um die z-Domäne

komplett zu unterdrücken. Im Unterschied zu dem Einfluss einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung werden durch die komplette Benachteiligung der z-Richtung lediglich Domänen unter Beteiligung der z-Domänenwände vernichtet. Zwillingsdomänenwände zwischen x- und y-Domänen werden dagegen begünstigt. Diese haben in Strontiumtitanat vermutlich die Eigenschaft, elastische Verspannungen abzubauen. Dies ist womöglich auch die Ursache, weshalb es nur bei höheren mechanischen Spannungen gelingt zwillingsdomänenwandfreie monodomänige Einkristalle zu erzeugen.

4.5 Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder

4.5.1 Temperaturabhängigkeit des Feldeffektes

Im Gegensatz zum Einfluss mechanischer Spannungen wurde bei vorangegangenen Arbeiten [13] überraschenderweise eine von der Temperatur abhängige Umverteilung unter Einfluss von elektrischen Feldern bei tiefen Temperaturen beobachtet. In Abbildung 4.8 ist der Feldeffekt auf das Domänenverhalten veranschaulicht. An Probe 4 wurde bei 120 K ein elektrisches Feld von 4,6kV/cm in [001]-Richtung angelegt und im Anschluss bei 80 K, 50 K und 20 K die Domänenverteilung bestimmt. Während in der oberen Darstellung die Domänenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet sind, ist in der unteren Darstellung das E/T-Phasendiagramm, bekannt von Untersuchungen von Hemberger et al., dargestellt. Bei der Bestimmung der Domänenverteilung bei 80 K und 50 K befindet sich Strontiumtitanat in der paraelektrischen Phase - bei der Messung bei 20 K in der ferroelektrischen Phase. Die Phasenumwandlungstemperatur in die ferroelektrische Phase beträgt bei einem elektrischen Feld von 4,6 kV/cm etwa 30 K.

Die drei Pfeile am rechten Rand der Darstellung kennzeichnen die Domänenanteile der Probe ohne elektrisches Feld bei 80 K. Im Rahmen der Fehler wirkt sich ein elektrisches Feld bei 80 K nicht auf die Domänenverteilung aus. Eine Temperaturerniedrigung auf 50 K führt zu einer geringen Umverteilung, wobei eine Zunahme des x-Domänenanteils bevorzugt wird. Bei 20 K, wenn sich der Kristall gemäß dem Phasendiagramm in der induziert ferroelektrischen Phase befindet, findet eine Umverteilung des kompletten z-Domänenvolumens in x- und y-Domänen statt. Der Effekt der Umverteilung nimmt zu niedrigen Temperaturen hin zu.

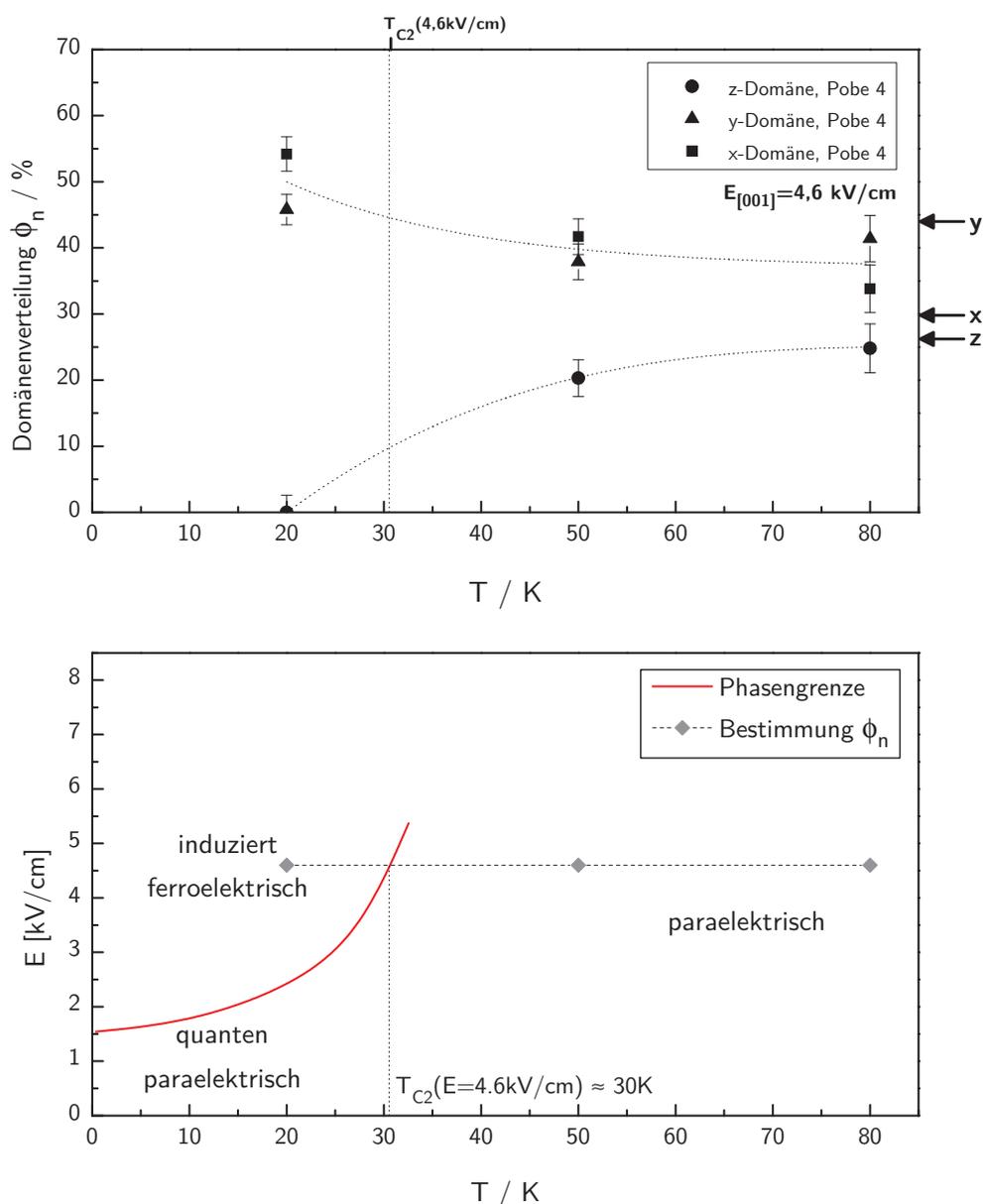


Abbildung 4.8: Temperaturabhängige, feldinduzierte Domänenverteilung (oberes Teilbild) und das dazugehörige E/T-Phasendiagramm (unteres Teilbild). Bei der Messung unter Einwirkung von $E=4,6 \text{ kV/cm}$ und $T=20 \text{ K}$ befindet sich die Probe in der ferroelektrischen Phase.

4.5.2 Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder in [001]-Richtung

Gemäß Landau-Theorie ist für kleine externe Störungen das Domänenvolumen allenfalls proportional zum Quadrat des angelegten elektrischen Feldes. In Abbildung 4.9 ist das feldab-

hängige Domänenverhalten von Probe 2 bei 30 K dargestellt. Nach der Probenpräparation war die Probe nahezu monodomänig. Durch Erhöhung eines elektrischen Feldes auf 2 kV/cm, werden zunächst y- in z-Domänenvolumina umverteilt. Das ist insofern ungewöhnlich, als dass der Einfluss eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung von der Symmetrie her den gleichen Effekt auf x- und y-Domäne ausüben sollte. Vermutlich ist die ungleiche Umverteilung von x- und y-Domäne ähnlich wie bei dem Einfluss mechanischer Spannungen auf die Realstruktur der Probe zurückzuführen (vgl. Abbildung 4.5). Demnach ist bei elektrischen Feldern bis etwa 2 kV/cm das x-Domänenvolumen stärker gepinnt als das y-Domänenvolumen. In der Literatur wird berichtet, dass Domänenbereiche in der tetragonalen Phase durch das Pinnen von Domänenwänden, beispielsweise durch Versetzungsdefekte, von der Umverteilung zurückgehalten werden können. Durch eine weitere Erhöhung des elektrischen Feldes erfolgt eine Angleichung des x-Domänenvolumens an das y-Domänenvolumen. Der Einfluss eines elektrischen Feldes von 6 kV/cm und 8 kV/cm führt zur kompletten Unterdrückung des z-Domänenanteils. Aus der Messreihe folgt, dass die Domänenumverteilung bereits bei elektrischen Feldern erfolgt, deren Höhe noch nicht zur Induktion der ferroelektrischen Phase ausreicht. Die komplette Umverteilung findet etwa bei einem elektrischen Feld statt, welches zur Erzeugung der induzierten ferroelektrischen Phase benötigt wird (E_{C2}). Die Vorhersage der Landau-Theorie der quadratischen Abhängigkeit von Domänenvolumen und elektrischem Feld ist im Rahmen der Näherungen (siehe Abschnitt 2.2.5) aus der vorliegenden Messreihe nicht ersichtlich. Vermutlich haben Defekte einen wesentlichen Einfluss auf das Umverteilungsverhalten.

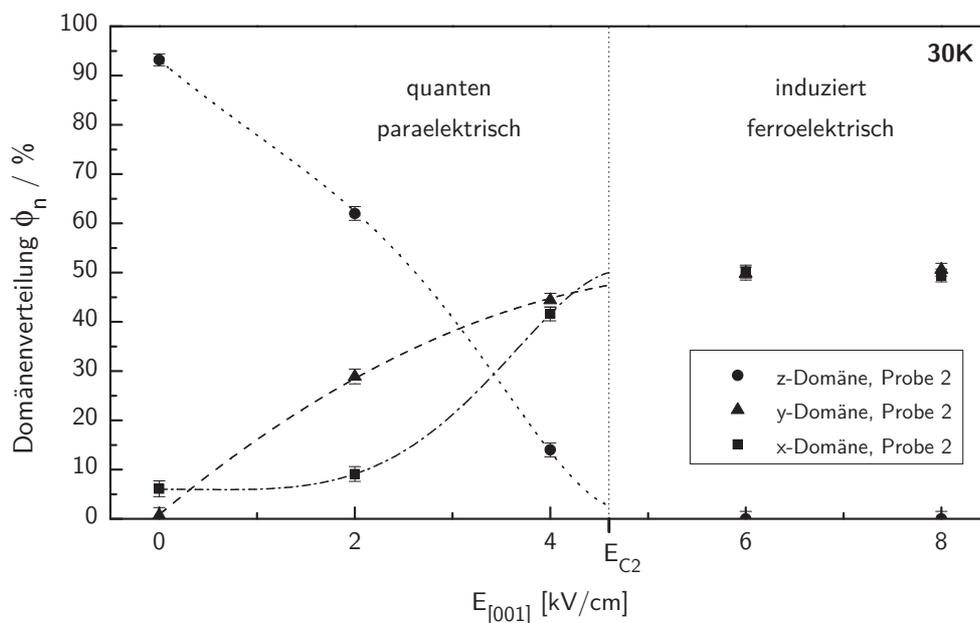


Abbildung 4.9: Feldabhängigkeit der Domänenverteilung bei $T=30\text{K}$.

4.5.3 Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder in [110]-Richtung

Der Einfluss eines elektrischen Feldes in [110]-Richtung ist in Abbildung 4.10 bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Pfeile am rechten Rand der Darstellung kennzeichnen die Domänenverteilung nach Probenpräparation bei 20K. Im Vergleich zu der Domänenverteilung nach Probenpräparation ist bei der Feldmessung bei 80 K das z-Domänenvolumen erhöht. Im Wesentlichen erfolgt die Umverteilung aus x-Domänen. Überraschenderweise ist der Anteil der y-Domäne bei 80 K im Unterschied zur Ursprungsverteilung verschwindend gering, wohingegen der x-Domänenanteil erhöht ist. Im Rahmen des Fehlers findet zwischen der 80 K und 50 K eine geringe Erhöhung des y-Domänenvolumens statt. Aus Symmetriegründen ist unter Einfluss eines elektrischen Feldes in [110]-Richtung, der gleiche Effekt auf x- und y-Domäne erwartet worden. Zu tiefen Temperaturen hin wird sowohl das x- als auch y-Domänenvolumen unterdrückt. Bei 20 K und einem elektrischen Feld von 6.5 kV/cm entspricht der z-Domänenanteil etwa 82%.

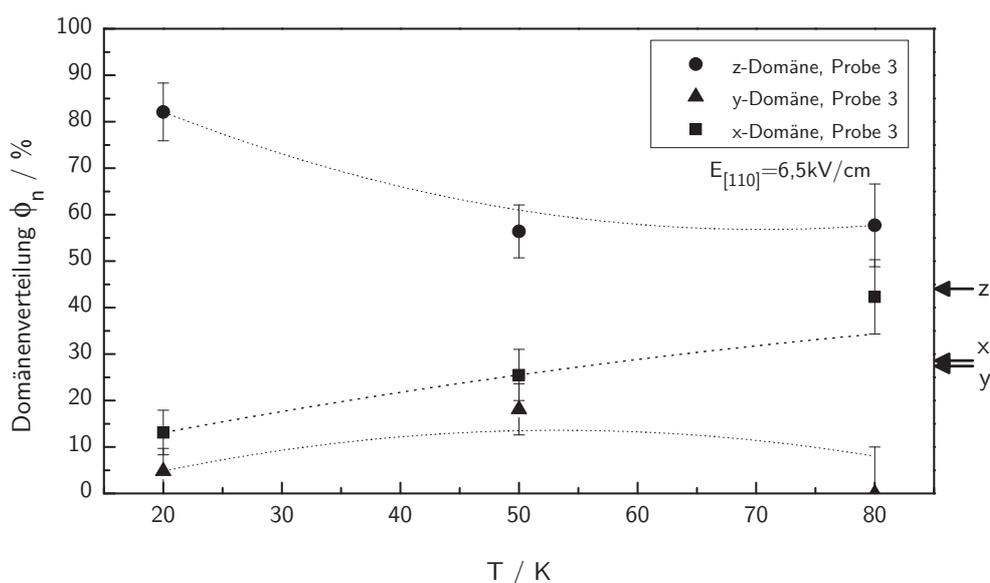


Abbildung 4.10: Domänenverhalten unter Einfluss eines elektrischen Feldes in [110]-Richtung

4.5.4 Diskussion des elektrischen Feldeffektes auf das Domänenverhalten

Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, dass der Einfluss elektrischer Felder in [001]-Richtung zur Bevorzugung von x- und y- Domänen führt, der Einfluss elektrischer Felder in [110]-

Richtung zur Präferenz des z-Domänenvolumens. Der wesentliche Unterschied zum Einfluss der mechanischen Spannung ist die Temperaturabhängigkeit des Feldeffektes.

Durch den Einsatz elektrischer Felder ist es erforderlich, zusätzlich zum Ordnungsparameter der tetragonalen Verzerrung die Polarisierung zu berücksichtigen. Da die Struktur der ferroelektrischen Phase noch nicht vollständig geklärt ist, müssen Annahmen bezüglich der vom elektrischen Feld erzeugten Polarisationsrichtung getätigt werden.

Aus Untersuchungen von Yao und Fu ist bekannt, dass die Rotation der Sauerstoffoktaeder die Polarisationsrichtung beeinflussen kann [122]. Aus Berechnungen und Untersuchungen an epitaktischen Strontiumtitanat-Dünnschichtsystemen können zudem Hinweise auf bevorzugte Polarisationsrichtungen in einem Strontiumtitanatkristall gezogen werden. Dabei werden hohe biaxiale Spannungen in [100] und [010]-Richtung auf eine [001]-Grenzschicht von Strontiumtitanat durch das Aufbringen von [110]-DySCO₃-Schichten erzeugt, welche in der Probe Ferroelektrizität erzeugen. In der ferroelektrischen Phase ist eine Domäne nicht mehr nur durch eine tetragonale Verzerrung charakterisiert, sondern auch gleichzeitig durch die Auslenkung des Titanatoms gegen das Sauerstoffuntergitter. In [123] werden mögliche Kombinationen im Hinblick auf den Ordnungsparameter der tetragonalen Verzerrung und die Polarisierung untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass eine Polarisierung bevorzugt entlang der kubischen Hauptachsen verläuft. Erst bei höheren Spannungen kommt es zu einer Rotation der Polarisationsachse [124]. Auf Grund der Ergebnisse der Dünnschichtsystemuntersuchungen wird im Folgenden angenommen, dass die Auslenkung der Titanatome in der feldinduzierten ferroelektrischen Phase ebenfalls entlang der pseudokubischen Hauptachsen erfolgt. Daraus folgt, dass jede Domänenart mit tetragonaler Verzerrung drei unterschiedliche Polarisationsrichtungen enthalten kann. In der Abbildung 4.11 sind die unterschiedlichen Domänen und deren mögliche Polarisationsrichtungen dargestellt. Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet neun unterschiedliche Domänen, welche durch das Erzeugen einer Polarisierung entlang der kubischen Hauptachsen hervorgerufen werden. Wird die Möglichkeit berücksichtigt, dass die Polarisierung auch in kubische Richtungen mit negativen Vorzeichen ausgerichtet sein kann, ergibt sich die doppelte Anzahl an möglichen Kombinationen. Innerhalb der ferroelektrischen Domänen können im Wesentlichen zwei Gruppen unterschieden werden. Domänen, deren Rotationsachse der tetragonalen Verzerrung φ in Richtung der Polarisierung p zeigt $[(\varphi, 0, 0), (p, 0, 0)]$, $[(0, \varphi, 0), (0, p, 0)]$, $[(0, 0, \varphi), (0, 0, p)]$, sind mit einer gestrichelten Umrandung gekennzeichnet und besitzen die Punktgruppe $4mm$. Bei den übrigen ferroelektrischen Domänen ist die Polarisationsrichtung senkrecht zur Rotationsachse der Oktaederrotation. Die Domänen gehören dann zur Punktgruppe $mm2$ und damit zum orthorhombischen Kristallsystem.

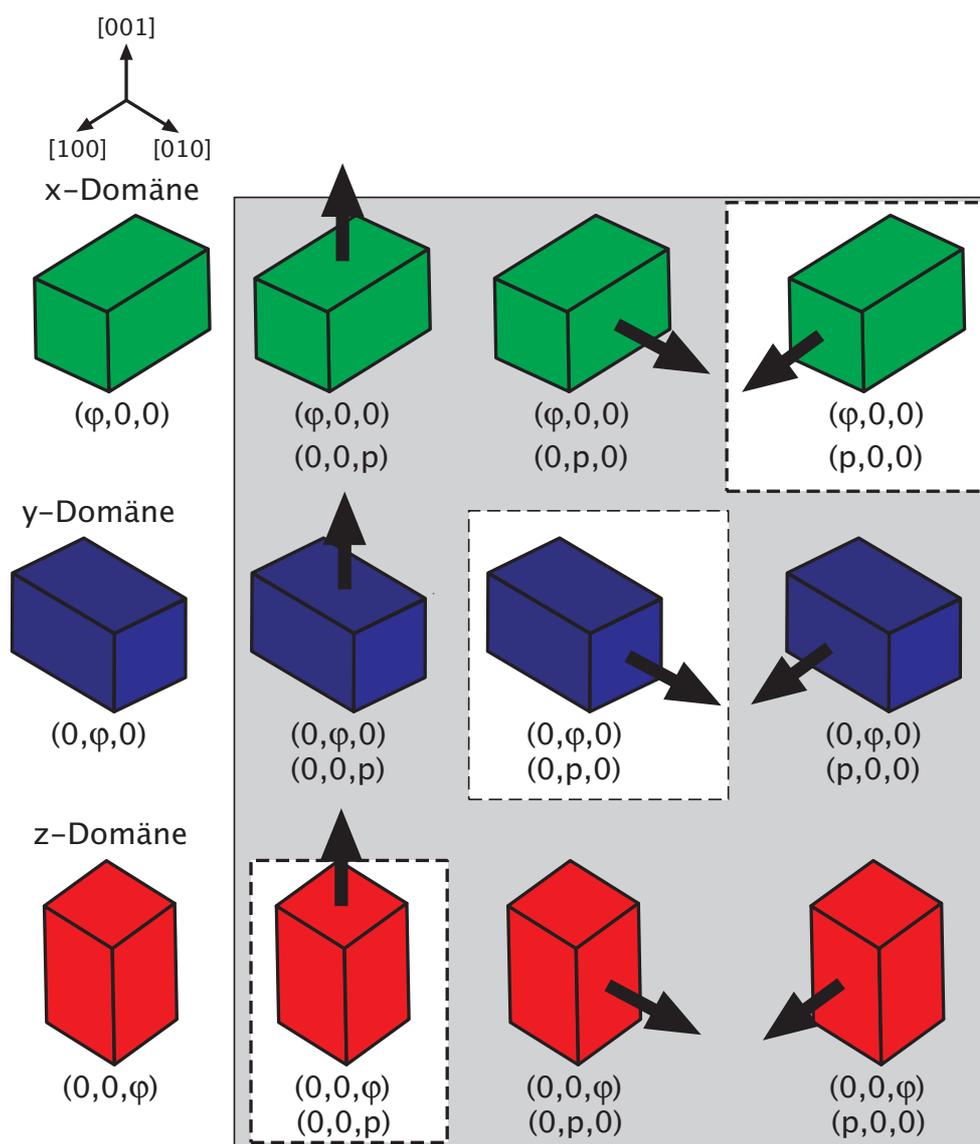


Abbildung 4.11: Feldinduzierte Polarisation in Strontiumtitanat. In der Darstellung sind mögliche Kombinationen zwischen dem Ordnungsparameter der tetragonalen Verzerrung φ und der Polarisation p dargestellt. Symmetrie der Domänen: weiß hinterlegt $4mm$, grau hinterlegt $mm2$

Aus den Untersuchungen zur feldinduzierten Domänenumverteilung ist ersichtlich, dass die Polarisationsachse senkrecht zur Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder bevorzugt wird. In Abbildung 4.12 sind die unterschiedlichen ferroelektrischen Zustände ausgehend von der energetisch entarteten Domänenverteilung dargestellt. Die Verschiebung der freien Energiedichte ist in der Darstellung mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die tatsächliche Abhängigkeit vom elektrischen Feld ist jedoch komplexer. Durch den Einfluss eines elektrischen Feldes in $[001]$ -Richtung werden die Kombinationen $[(\varphi, 0, 0), (0, 0, p)]$, $[(0, \varphi, 0), (0, 0, p)]$ bevorzugt.

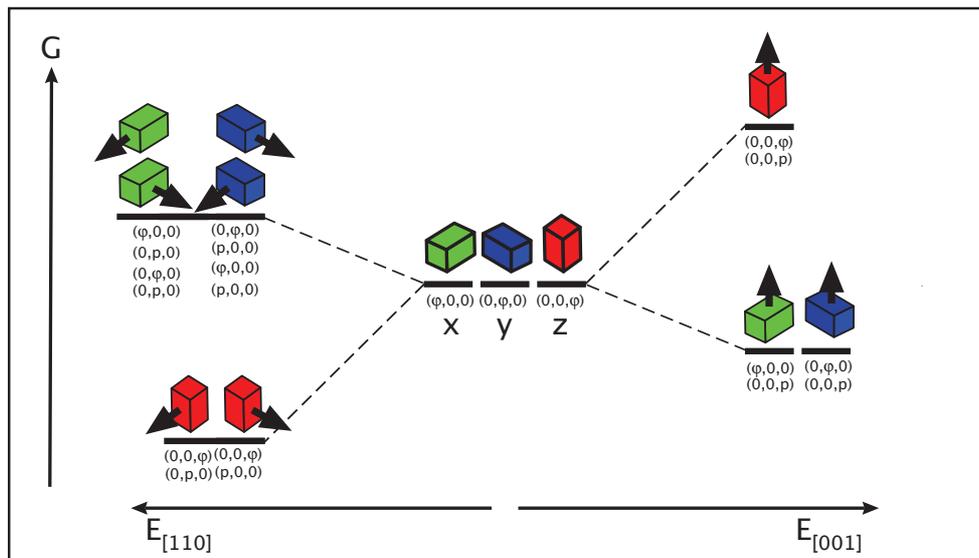


Abbildung 4.12: Freie Energiedichte der feldinduzierten Domänenzustände, ausgehend von der idealen energetisch entarteten Domänenverteilung ohne externe Störungen.

Bei elektrischen Feldern in $[110]$ -Richtung werden dagegen Domänen mit Rotationsachse in $[001]$ -Richtung und Polarisation in Richtung der beiden übrigen pseudokubischen Hauptachsen begünstigt $[(0,0,\varphi),(0,p,0)]$, $[(0,0,\varphi),(p,0,0)]$. Die vier erhöhten Zustände sind dabei nicht entartet - deren Aufspaltung ist im Diagramm nicht gekennzeichnet. In Anlehnung an die Landau-Theorie wird bei kleinen elektrischen Feldern eine quadratische Abhängigkeit erwartet. Die Bestimmung der Landau-Entwicklungskoeffizienten für die feldinduzierte Umverteilung wird auf Grund der unterschiedlichen Eigenspannungszustände erschwert.

Unter der Annahme, dass die feldinduzierte Titanauslenkung lediglich in Richtung der pseudokubischen Achsen erfolgt, ist es in Strontiumtitanat nicht möglich unter Einfluss eines elektrischen Feldes sowohl strukturell als auch ferroelektrisch monodomänige Proben zu erzeugen. Bei tiefen Temperaturen und elektrischen Feldern von mehreren kV/cm in $[110]$ -Richtung herrscht zwar Monodomänigkeit bezüglich des Ordnungsparameters der tetragonalen Verzerrung $(0,0,\varphi)$ vor, jedoch Multidomänigkeit bezüglich der Polarisation $(0,p,0)$, $(p,0,0)$. Unter Einfluss eines elektrischen Feldes in $[001]$ -Richtung liegt der umgekehrte Fall vor $[(0,0,\varphi),(0,p,0)]$, $[(0,0,\varphi),(p,0,0)]$. Damit ist in allen Fällen die Rotationsachse der Oktaederrotation senkrecht zur Polarisation. Kombinationen, bei welchen sich die Rotationsachse parallel zur Polarisation befindet, werden nicht beobachtet.

Die vorliegenden Ergebnisse der feldinduzierten Domänenumverteilung sind konsistent mit kürzlich veröffentlichten, an Hand von Rasterelektronenmikroskopie gewonnenen Bildern der feldinduzierten Umverteilung[125]. Zusätzlich legen die Ergebnisse der zuletzt genann-

ten Arbeit nahe, dass die feldinduzierte Umverteilung der Domänen wesentlich von den Eigenschaften der dazwischen gelegenen Zwillingsdomänenwände beeinflusst wird [126].

4.6 Historienabhängigkeit des Einflusses mechanischer Spannungen und elektrischer Felder auf das Domänenverhalten

Bei vorangegangenen Arbeiten wurde zunächst eine mechanische Spannung in $[110]$ -Richtung und danach elektrische Felder in $[001]$ -Richtung angelegt. Dabei war der erstgenannte Einfluss auf die Domänenverteilung irreversibel - selbst nach dem Ablegen der mechanischen Spannung und Aufheizen in die kubische Phase blieb die Domänenverteilung unverändert. Der nachfolgende Einfluss eines elektrischen Feldes war reversibel - nach dem Abschalten des elektrischen Feldes stellte sich die Domänenverteilung mit hoher z -Präferenz wieder her. In Abbildung 4.13 ist der Verlauf einer Messreihe dargestellt, bei welcher zunächst ein elektrisches Feld $E_{[001]} = 4.6 \text{ kV/cm}$ an eine Einkristallprobe angelegt wurde.

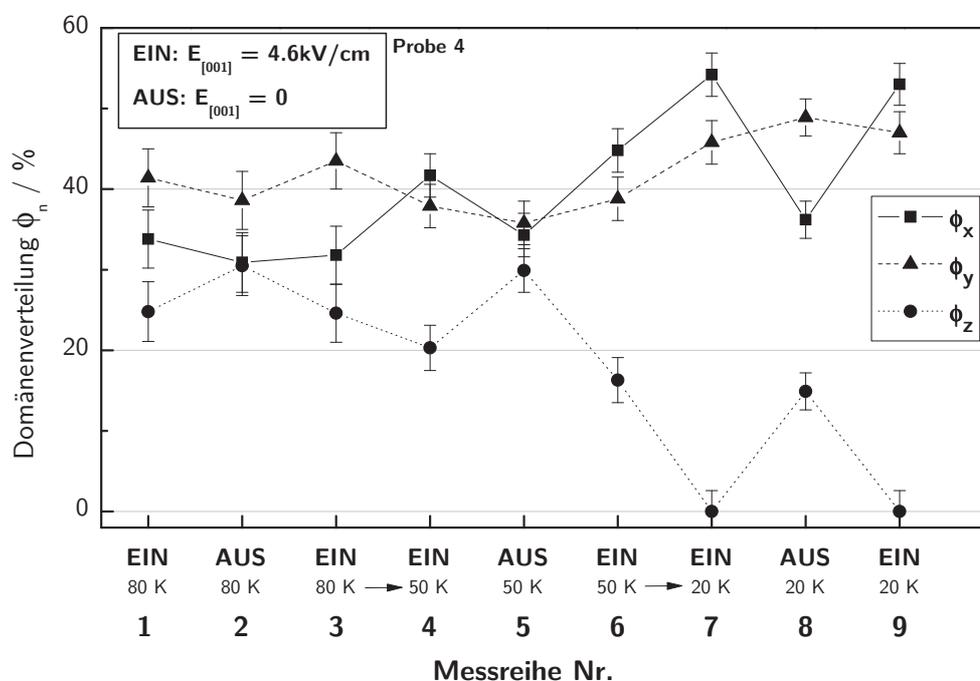


Abbildung 4.13: Historieabhängiges Domänenverhalten unter Einwirkung eines elektrischen Feldes

Aus den Messreihen 1-5 ist ersichtlich, dass der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Umverteilung der Domänen bei 80 K und 50 K reversibel ist - nach dem Abschalten erfolgt eine Relaxation der Domänenanteile auf den ursprünglichen Wert (Nr. 2 und Nr. 5). Dieses Verhalten ändert sich sobald das elektrische Feld erstmalig bei 20 K eingeschaltet wird. Nach dem Einschalten bei Messung Nr. 7 relaxiert das z-Domänenvolumen beim anschließenden Ausschalten (Messung Nr. 8) lediglich auf einen z-Domänenanteil von etwa 15%. Im Vergleich dazu beträgt der z-Domänenanteil in der vorherigen AUS-Phase etwa 30%.

Die feldinduzierte Umverteilung der z-Domäne erfolgt in der vorliegenden Messreihe bevorzugt in eine x-Domäne. Über die gesamte Messreihe hinweg ist das x-Domänenvolumen im Unterschied zum y-Domänenvolumen einer höheren Schwankung unterworfen. Entsprechend ist im Wesentlichen eine gehemmte Umverteilung von der z-Domäne in die x-Domäne für den Effekt der Irreversibilität bei tiefen Temperaturen verantwortlich. Die Ursache für die unterschiedliche Mobilität des x- und y-Domänenvolumens ist vermutlich auf die Realstruktur des Kristalls zurückzuführen.

Das irreversible Verhalten der Domänenverteilung bei tiefen Temperaturen fällt zusammen mit der Induktion der ferroelektrischen Phase. Eine Erklärungsmöglichkeit zu dem in Abbildung 4.13 beobachteten Verhalten ist, dass nach Abschalten des elektrischen Feldes bei Messung Nr. 8 eine remanente Polarisation verbleibt, welche zur Bevorzugung des z-Domänenvolumens führt. Bereits Schmidt und Hegenbarth berichten von feldinduzierten, temporär remanenten Polarisationen in Strontiumtitanat[127]. Zudem wird in mehreren Arbeiten die Existenz ferroelektrischer Nanodomänen in der Quanten-paraelektrischen Phase von Strontiumtitanat vorhergesagt [40][41]. Aus den vorliegenden Ergebnissen und den Literaturdaten ergibt sich ein konsistentes Bild: Im Unterschied zur langreichweitigen geordneten ferroelektrischen Phase, bestehen nach dem Abschalten des elektrischen Feldes Restfelder in Form von ferroelektrischen Nanodomänen mit Polarisation in [001]-Richtung, welche der Rückbildung der z-Domäne entgegenwirken.

Eine Erklärungsalternative hierzu bietet eine nähere Betrachtung des Domänenwandverhaltens dar. Auf Grund der Domänenumverteilung in x- und y-Domänen werden nahezu alle Zwillingsdomänenwände unter Beteiligung der z-Domäne vernichtet. Nach dem Abschalten des elektrischen Feldes müssen in einem ersten Schritt zunächst Zwillingsdomänenwände erzeugt werden. Erst danach kann eine Umverteilung von x- und y-Domänen zu z-Domänen stattfinden. Bei dieser Erklärungsalternative stellt die Erzeugung von Zwillingsdomänenwänden eine Aktivierungsbarriere dar, welche mangels fehlender Triebkraft eine komplette Rückbildung der z-Domäne verhindert.

In einem weiteren Experiment wurden elektrische Felder ebenfalls in [001]-Richtung bei

50 K und 20 K geschaltet (siehe Abbildung 4.14). Ausgehend von einem z-Domänenvolumen von etwa 42% wird ein ähnlicher Einfluss eines elektrischen Feldes bei 50 K wie bei der vorherigen Probe beobachtet (Messung Nr.2). Die beiden anschließenden Messungen wurden kurz hintereinander aufgenommen. Es deutet sich eine zeitlich abhängige Relaxation an. Der Einfluss elektrischer Felder von 4.6kV/cm (Messung Nr. 6) und 9.2kV/cm (Messung Nr. 7) unterdrückt nahezu komplett das z-Domänenvolumen. Bei dem anschließenden Ausschalten des elektrischen Feldes (Messung Nr. 8) bleibt die Domänenverteilung unverändert. Im vorliegenden Fall wurde mit 9.2 kV/cm ein doppelt so hohes elektrisches Feld angelegt, als bei der vorherigen Messreihe (vgl. Abbildung 4.13). Da bei dem höheren elektrischen Feld nahezu keine Umverteilung nach Abschalten des elektrischen Feldes erfolgt, kann vermutet werden, dass in diesem Fall eine höhere remanente Polarisation dazu führt, dass eine Relaxation komplett unterdrückt wird - mehr ferroelektrische Nanodomänen verbleiben. Damit weist die Domänenverteilung Analogien zu einem ferroelastischen Hystereseverhalten auf.

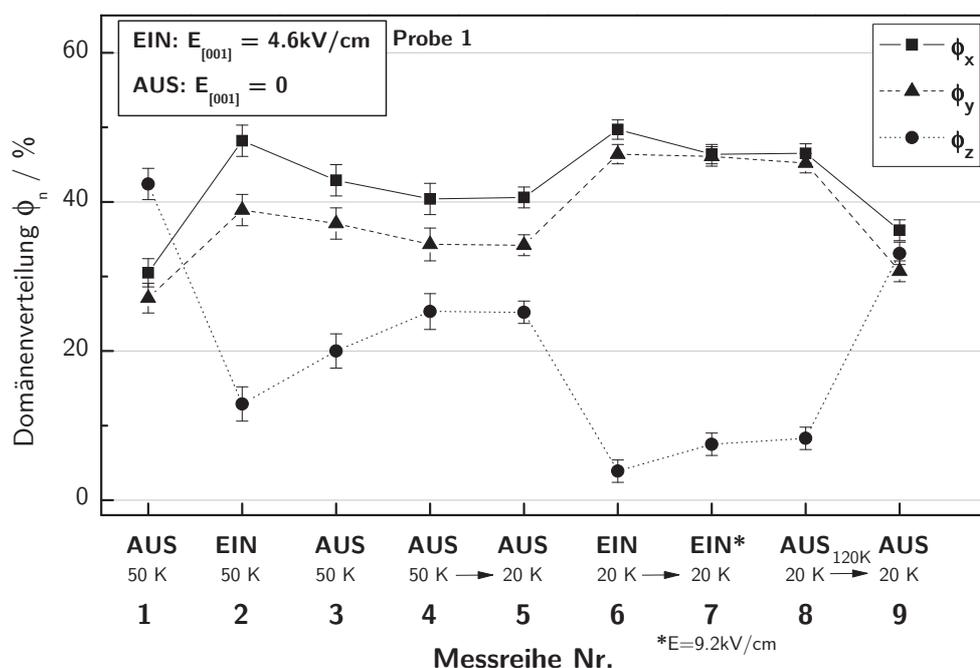


Abbildung 4.14: Historieabhängiges Domänenverhalten unter Einwirkung elektrischer Felder

Nach anschließendem Aufheizen auf 120K in die kubische Phase und Abkühlen auf 20 K wird eine ursprungsähnliche Domänenverteilung beobachtet (vgl. Messung Nr. 9 mit Messung Nr. 1). Messung Nr. 9 spiegelt dabei näherungsweise den Idealzustand der Gleichverteilung wieder. Es wird vermutet, dass die Gleichverteilung zufällig auf Grund der ursprünglich leichten Bevorzugung des z-Domänenvolumens auftritt. Das Verschwinden der Benachteiligung des

z-Domänenanteils von Messung Nr.8 auf Messung Nr.9 zeigt, dass der durch das elektrische Feld erzeugte Gedächtniseffekt durch das Aufheizen nicht mehr aufrechterhalten werden kann.

Bei einem weiteren Versuch wurden verschiedene elektrische Felder bei 30K an eine nahezu monodomänige Einkristallprobe angelegt. Aus Abbildung 4.15 sind dazu ausgewählte Domänenverteilungen dieser Messreihe dargestellt. Zur Induktion der ferroelektrischen Phase werden bei 30K etwa 4kV/cm benötigt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die feldinduzierte Domänenumverteilung von der Höhe des angelegten Feldes abhängt (Messung Nr. 2,4,6,8). Dagegen ist der Zustand nach dem Abschalten des elektrischen Feldes unabhängig von der Höhe vorher angelegter elektrischer Felder (Messung Nr. 3, 4, 7, 9). Das z-Domänenvolumen relaxiert in allen vier Fällen auf etwa 40% zurück.

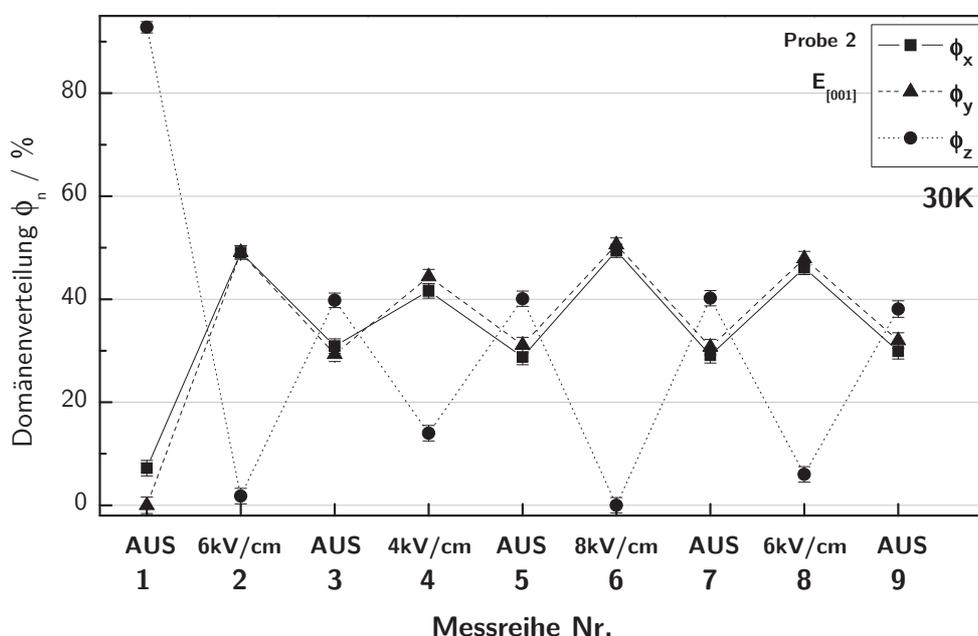


Abbildung 4.15: Domänenverhalten unter Einwirkung elektrischer Felder bei einem nahezu monodomänigem Einkristall

Im Rahmen von zeitaufgelösten Messungen wurden bei Probe 2 auch elektrische Felder mit 2kV/cm angelegt. Nach dem Abschalten der elektrischen Felder von 2kV/cm wurde eine Relaxation der Domänenverteilung zum Ursprungszustand (Messung Nr. 1) beobachtet. Demnach ist das Auftreten des Gedächtniseffekts bei 30 K an elektrische Feldstärken gebunden, bei welchen die ferroelektrische Phase induziert wird.

Nach Messung Nr. 3 wurde die Probe bis auf 120 K aufgeheizt. Ausgehend von der letztgenannten Messung wird in Abbildung 4.16 das temperaturabhängige Domänenverhalten

beim Aufheizen dargestellt. Durch das Aufheizen der Probe wird die bei 30 K unterbundene Relaxation auf den nahezu monodomänen Ursprungszustand beobachtet. Die Relaxation erfolgt im rot markierten Bereich bei $38,5\text{K} \pm 2,2\text{K}$. Die Beobachtungen aus Abbildung 4.15 stützen das Bild ferroelektrischer Nanodomänen in der Quanten-paraelektrischen Phase, welche die komplette Rückbildung der z-Domäne verhindern. Darüber hinaus liefert die Messreihe weitere ergänzende Informationen zur Messreihe von Probe 4 (siehe Abbildung 4.13). Demnach erfolgt eine Ausrichtung von polaren Nanodomänen nur dann, wenn vorher durch genügend hohe Felder ein Phasenübergang in die ferroelektrische Phase stattgefunden hat. Zudem ist die Existenz der polaren Nanodomänen nur bei tiefen Temperaturen möglich. Oberhalb von etwa 38,5 K ist der Feldeffekt reversibel. Das in Abbildung 4.16 beobachtete Domänenverhalten zeigt Analogien zu dem von Hemberger et al. beschriebenen Verschwinden der thermoremanenten Polarisation und Relaxation der tetragonalen Domänen [12]. Insofern kann der feldinduzierte irreversible Zustand bei 30 K dem vom Hemberger et al. als glasartigen beschriebenen Zustand entsprechen, bei dem vermutet wurde, dass Polarisationscluster eingefroren sind.

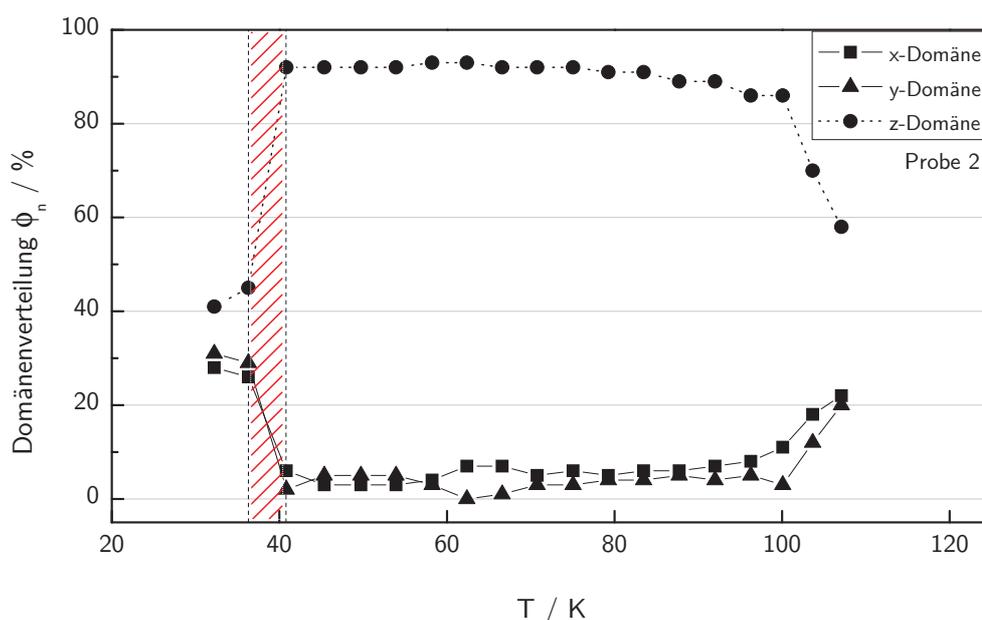


Abbildung 4.16: Domänenverhalten beim Aufheizen nach dem Schalten elektrischer Felder bei 30 K.

Insgesamt erinnert das feldinduzierte Verhalten von Probe 2 an verwandte Perowskitstrukturen, die als Relaxorferroelektrika bezeichnet werden. Im Strontiumtitanat werden deren Eigenschaften, wenn auch in abgeschwächter Form, durch Defekte hervorgerufen [45]. Das beobachtete Verhalten von Strontiumtitanat kann insbesondere mit dem Relaxorferroelektrikum

PLZTS (Blei-Lanthan-Zirkon-Titan-Perowskit) verglichen werden. Bei Park et al. ist hierzu ein Mechanismus für das Schaltverhalten feldinduzierter ferroelektrischer Domänen gegeben, der dem oben beschriebenen Domänenverhalten ähnelt, wenngleich es sich bei PLZTS um einen Übergang zwischen ferroelektrischen und antiferroelektrischen Zuständen handelt[128]. Auch in verspannten Strontiumtitanat-Dünnschichtsystemen ist relaxorferroelektrisches Verhalten bereits beobachtet worden [129].

Aus den Messungen unter Einfluss elektrischer Felder in [001]-Richtung ergibt sich ein komplexes Bild bezüglich des historieabhängigen Verhaltens der Domänenverteilung. Als Einflussgrößen konnten Eigenspannungen, Höhe der elektrischen Feldstärke sowie die Temperatur identifiziert werden. Dabei hat die Anwendung eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung an eine Probe mit leichter Begünstigung des z-Domänenvolumens (Probe Nr. 1) nach zwischenzeitlichem Aufheizen in die kubische Phase einen geringen irreversiblen Effekt auf die Domänenverteilung. Bei einem durch Eigenspannungen geprägten nahezu monodomänigen Einkristall wird nach dem Aufheizen in die kubische Phase keine feldinduzierte irreversible Veränderung der Domänenverteilung festgestellt, auch wenn das z-Domänenvolumen zwischenzeitlich durch elektrische Felder bei tiefen Temperaturen komplett unterdrückt wurde. Ohne die Probe aufzuheizen, können elektrische Felder in [001]-Richtung bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom Spannungszustand des Kristalls und Höhe des elektrischen Feldes zu Domänenzuständen führen, bei welchen die z-Domäne auch nach dem Abschalten des elektrischen Feldes weitgehend unterdrückt wird. Alle experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass für diesen Gedächtniseffekt ferroelektrische Nanodomänen in der Quanten-paraelektrischen Phase verantwortlich sind.

Alternativ hierzu gibt es in der Literatur Arbeiten, welche davon ausgehen, dass es sich anstelle von ferroelektrischen Nanodomänen um ferroelektrische Domänenwände handelt, deren Beweglichkeit unterhalb von 50 K ein komplexes Verhalten aufweist [130][88]. Im Unterschied zu den meisten anderen Perowskiten sei dabei zu tiefen Temperaturen hin die Beweglichkeit der Domänenwände erhöht und eine Domänenverteilung dadurch begünstigt.

Nach der Diskussion der historieabhängigen Einflüsse elektrischer Felder in [001]-Richtung wird in Abbildung 4.17 eine Messreihe vorgestellt, bei der ein elektrisches Feld in [110]-Richtung angewendet wurde.

An Probe 3 wurde zunächst ein elektrisches Feld von 6,5kV/cm in [110]-Richtung angelegt. Der Effekt des elektrischen Feldes bei 20 K entspricht mit einem z-Domänenvolumen von etwa 82% in etwa dem Effekt einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung von 5 MPa (siehe Abschnitt 4.4.2). Das anschließende Ausschalten des elektrischen Feldes bei 120K und

Abkühlen auf 20 K zeigt, dass der Einfluss eines elektrischen Feldes, anders als der Einfluss einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung, lediglich zu einer geringen irreversiblen Änderung (Messung Nr. 3) im Vergleich zum Ursprungszustand führt (Messung Nr. 1). Das z-Domänenvolumen beträgt dabei etwa 56%. Ob elektrische Felder generell zu geringeren irreversiblen Veränderungen führen als mechanische Spannungen lässt sich an Hand der vorliegenden Messreihe nicht abschließend klären. Es besteht die Möglichkeit, dass höhere elektrische Feldstärken bei 20 K notwendig sind, um ähnlich starke irreversible Veränderungen wie bei dem Einfluss mechanischer Spannungen ab 5 MPa, hervorzurufen. Die Vermutung wird durch den zweiten Teil der Messreihe gestützt.

Ähnlich wie bei den vorangegangenen Ergebnissen der Einfluss eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung hat eine mechanische Spannung von 10,6 MPa in [001]-Richtung eine komplette Unterdrückung des z-Domänenvolumens zur Folge (Messung Nr. 4), jedoch keinen nachhaltigen Einfluss auf die folgende Domänenverteilung ohne extern angelegte Störungen (Messung Nr. 5).

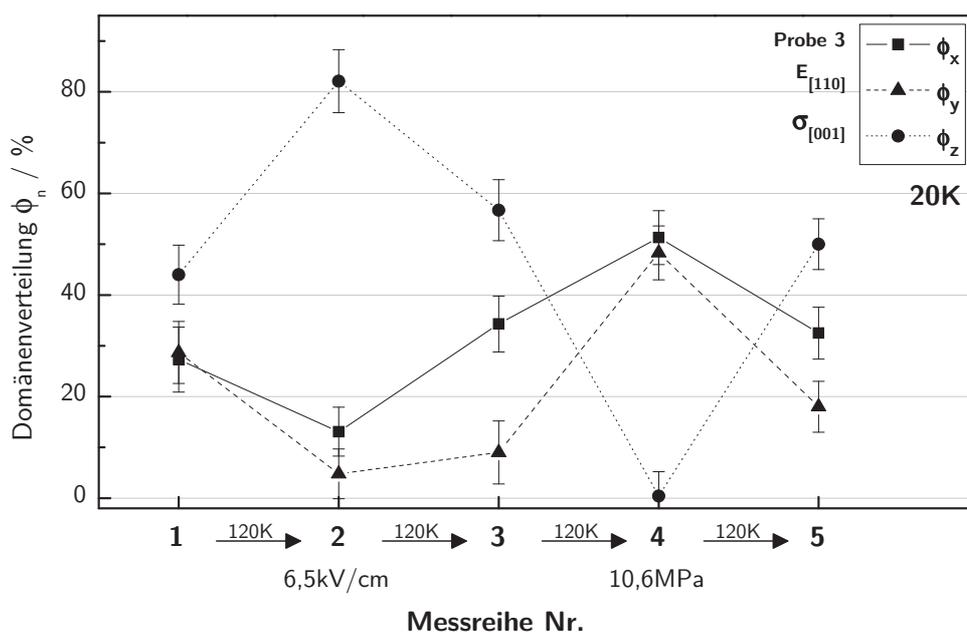


Abbildung 4.17: Historieabhängigkeit des Domänenverhaltens unter Einfluss eines elektrischen Feldes in [110]-Richtung und einer mechanischen Spannung in [001]-Richtung

4.7 Domänenverhalten unter der Konkurrenz elektrischer Felder und mechanischer Spannungen

Aus den vorherigen Unterkapiteln ist ersichtlich, dass externe Störungen in [110]-Richtung und [001]-Richtung einen entgegengesetzten Effekt auf die Domänenverteilung ausüben. Bei kleinen elektrischen Feldern und mechanischen Spannungen kann dabei das Domänenverhalten wesentlich durch den Eigenspannungszustand der Probe beeinflusst werden. Zur Untersuchung der Konkurrenz zwischen mechanischer Spannung und elektrischem Feld werden daher in Abbildung 4.18 lediglich Domänenverteilungen betrachtet, welche von dominanten externen Störungen beeinflusst wurden. Bei 20 K entspricht das in der vorliegenden Arbeit elektrischen Feldern ab 4 kV/cm und mechanischen Spannungen ab 5 MPa sowie gleichzeitigen Kombinationen beider Störungen. Diese Vorgehensweise erlaubt es die Konkurrenz zwischen dem Effekt der mechanischen Spannung und des elektrischen Feldes auf die Domänenvolumina zu analysieren. Der relative Beitrag der Eigenspannungen zum Domänenverhalten wird dadurch minimiert. Das Domänenverhalten unterschiedlicher Proben ist in der Abbildung durch schwarze Symbole dargestellt. Aufgetragen ist das z-Domänenvolumen gegen das elektrische Feld. Das rote Quadrat bei $E_{[001]} = 0$ kennzeichnet den idealen z-Domänenanteil ohne mechanische Spannung und elektrisches Feld. Das rote Quadrat bei $E_{[001]} = 4 \text{ kV/cm}$ berücksichtigt die Erkenntnis, dass eine komplette Unterdrückung des z-Domänenvolumens erst mit dem Eintritt in die ferroelektrische Phase auftritt (siehe Abschnitt 4.5.2). Die beiden grünen Symbole bei $E_{[001]} = 0$ stammen aus der Interpolation des z-Domänenvolumens ohne elektrisches Feld für $\sigma_{[110]} = 1 \text{ MPa}$ und $\sigma_{[110]} = 10 \text{ MPa}$. Im Bereich zwischen 0 und 5 MPa wurde ein lineares Wachstum des z-Domänenvolumens angenommen. Das grüne Symbol bei $E_{[001]} = 4 \text{ kV/cm}$ stellt eine lineare Interpolation des z-Domänenvolumens bei verschiedenen mechanischen Spannungen der 4 kV/cm Messreihe dar. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass der Effekt einer mechanischen Spannung von 7,6 MPa in [110]-Richtung durch ein elektrisches Feld von etwa 4 kV/cm kompensiert wird. Damit entspricht ein elektrisches Feld von 4 kV/cm in [001]-Richtung etwa dem Effekt einer mechanischen Spannung von:

$$\sigma_{[001]} = \frac{\sigma_{[110]}}{\sqrt{2}} = 5.4 \text{ MPa} \hat{=} E_{[001]} = 4 \text{ kV/cm} \quad (4.23)$$

In der ferroelektrischen Phase geht auf Grund der Verschiebung des Titanions das Inversionszentrum verloren. In diesem Zusammenhang gibt es Hinweise darauf, dass bei 20K oberhalb von etwa 2,2kV/cm piezoelektrisches Verhalten vorliegt [131]. Jüngere Untersuchungen stützen diese Vermutung [125]. Unter dieser Annahme kann ein linearer Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und der dadurch hervorgerufenen Verzerrung hergestellt werden. Über die

Feldabhängigkeit der Domänenverteilung unter gleichzeitigem Einfluss von mechanischen Spannungen in der Quanten-paraelektrischen Phase können keine Aussagen gemacht werden. Aus den verschiedenen Messungen unter dem gleichzeitigen Einfluss mechanischer Spannungen und elektrischer Felder ergibt sich ein konsistentes Bild für das Domänenverhalten, wenngleich die Ursprungszustände nach der Probenpräparation unterschiedlich sind. Im Unterschied zu dem Einfluss einer mechanischen Spannung von 5 MPa können unter Einfluss von 15 MPa deutlich weniger Domänenanteile durch ein elektrisches Feld umverteilt werden.

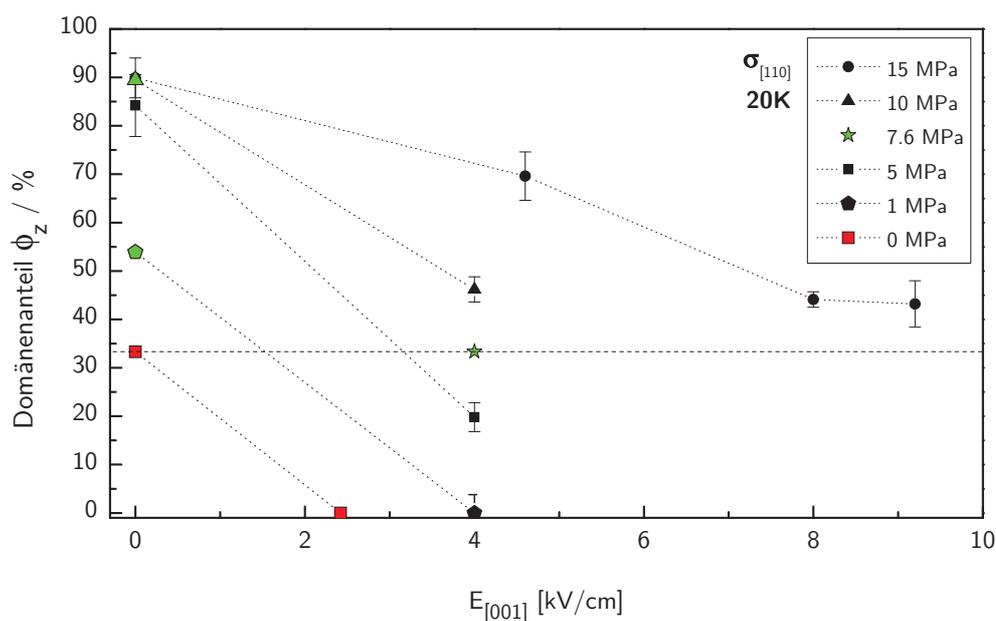


Abbildung 4.18: Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder in [001]-Richtung und mechanischer Spannungen in [110]-Richtung.

Des Weiteren wurde der gleichzeitige Einfluss mechanischer Spannungen in [001]-Richtung und elektrischer Felder in [110]-Richtung untersucht. In Abbildung 4.19 ist der gleichzeitige Einfluss beider Störungen auf das Domänenverhalten dargestellt. Ohne Störung wird der idealisierte Zustand einer Gleichverteilung angenommen. Aus der Beziehung 4.23 kann die zu einem elektrischen Feld von $E_{[110]}$ konkurrierende mechanische Spannung $\sigma_{[110]}$ abgeschätzt werden, die benötigt wird, damit sich der Einfluss beider externer Störungen auf die Domänenverteilung kompensiert. Dem Einfluss eines elektrischen Feldes von $E_{[110]} = 6.5 \text{ kV/cm}$ entspricht etwa eine mechanische Spannung von:

4.7 Domänenverhalten unter der Konkurrenz elektrischer Felder und mechanischer Spannungen

$$E_{[110]} = 6.5 \text{ kV/cm} \hat{=} \sigma_{[110]} = 8.7 \text{ MPa} \quad (4.24)$$

Im Folgenden ist ein Vergleich des zu beiden Störungen dazugehörigen z-Domänenanteils aufgelistet:

$$\begin{aligned} \phi_z(E_{[110]} = 6.5 \text{ kV/cm}) &= (82,1 \pm 6,1)\% \\ \phi_z(\sigma_{[110]} = 8.7 \text{ MPa}) &= 89\% \end{aligned} \quad (4.25)$$

Ohne mechanische Spannung führt der Einfluss eines elektrischen Feldes von $E_{[110]} = 6.5 \text{ kV/cm}$ zu $\phi_z = (82,1 \pm 6,1)\%$. Ohne elektrisches Feld führt der Einfluss einer mechanischen Spannung von $\sigma_{[110]} = 8.7 \text{ MPa}$, abgeschätzt durch Interpolation der Daten aus Abbildung 4.18, zu einem z-Domänenanteil von 89% und ist in Abbildung 4.19 als grüner Punkt gekennzeichnet. Das abgeschätzte z-Domänenvolumen (89%) stimmt gut mit dem vom elektrischen Feld beeinflussten ($E_{[110]} = 6.5 \text{ kV/cm} = 82,1 \pm 6,1$) überein. Beziehung 4.23 ist demnach dazu geeignet Abschätzungen der konkurrierenden Triebkräfte in Bezug auf die Domänenverteilung bei 20 K vorzunehmen.

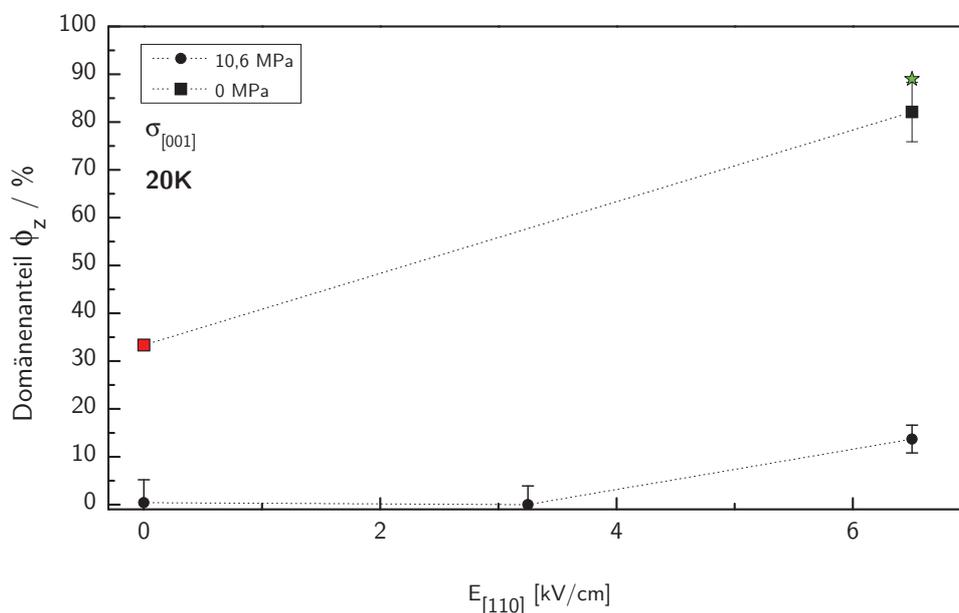


Abbildung 4.19: Domänenverhalten unter Einfluss elektrischer Felder in [110]-Richtung und mechanischer Spannungen in [001]-Richtung

Weitere Messungen insbesondere bei gleichzeitigem Einfluss elektrischer Felder in [110]-Richtung und mechanischer Spannungen in [001]-Richtung werden benötigt, um eine mögliche

lineare Kopplung zwischen beiden Störungen in der ferroelektrischen Phase zu untersuchen. Aus den bisherigen Messergebnissen resultiert, dass bis auf die Temperaturabhängigkeit mechanische Spannungen und elektrische Felder einen ähnlichen Effekt auf das Domänenverhalten von Strontiumtitanat ausüben. Innerhalb der ferroelektrischen Phase bei 20K kann der Effekt beider Störungen ungefähr mit

$$\frac{E_{[abc]}}{\sigma_{[abc]}} = 1,34 \text{ kV}/(\text{cm} \cdot \text{MPa}) \quad (4.26)$$

umgerechnet werden, wobei abc die Richtung der Störung angibt.

4.8 Kinetische Untersuchung der feldinduzierten Domänenumverteilung

4.8.1 Zeitaufgelöste Neutronenstreuung

Die kinetische Untersuchung der feldinduzierten Domänenumverteilung erfolgte am Dreiachsenspektrometer PUMA an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching sowie am Einkristalldiffraktometer D10 am Institut Laue-Langevin in Grenoble. Zur Untersuchung der Kinetik der Domänenumverteilung wurden gepulste elektrische Felder von bis zu 8 kV/cm an einen Strontiumtitanateinkristall angelegt. In Abhängigkeit von der Umverteilungsgeschwindigkeit wurden Schaltfrequenzen von 5 mHz bis 500 Hz eingesetzt, um den Umverteilungsprozess zeitlich aufzulösen. Es wurden in bis zu 98 Zeitkanälen pro Periode Intensitäten aufgezeichnet. Die Zeitkanalbreite betrug dabei bis zu 1/100 der Periodendauer. Bei einer Schaltfrequenz von 500 Hz ergibt sich eine Zeitkanalbreite von 20 μs .

Wird die Zeitkanalbreite mit der Anzahl der Perioden multipliziert, ergibt sich die Gesamtzählzeit der in dem Zeitkanal aufsummierten Intensität. Die Domänenverteilung wird wie in Abschnitt 4.1 beschrieben aus der Intensität der Überstruktureflexe bestimmt. Zur hinreichenden Bestimmung der integralen Intensität eines Bragg-Peaks müssen in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite mehrere Punkte über einen ω -Scan gemessen werden. Im Vergleich zu statischen Messungen wird bei einem stroboskopischen Experiment für die Bestimmung eines Punktes mehr Messzeit benötigt.

Bei 500Hz und einer Periodenanzahl von 10^6 entspricht die Gesamtzählzeit etwa 33 Minuten pro Messpunkt. Werden pro Reflex 15 Punkte zur Bestimmung des Bragg-Peaks benötigt und zudem insgesamt drei Reflexe zur Bestimmung der Kinetik der Domänenumverteilung, ergibt sich eine Messzeit von etwa 24 Stunden.

Häufig ist die auf einige Tage begrenzte Messzeit bei Neutronenstreuexperimenten ein limitierender Faktor. Um die Kinetik der Domänenumverteilung bei möglichst vielen unterschiedlichen Bedingungen bestimmen zu können, wurde anstatt eines vollständigen Diffraktogramms, lediglich am Maximum des Bragg-Peaks die Intensität zeitaufgelöst aufgenommen. Der Intensitätsverlauf eines Bragg-Peaks $I(\omega)$ in Abhängigkeit vom Drehwinkel des Probenstückes ω kann näherungsweise durch eine Gaußfunktion beschrieben werden.

$$I(\omega) = I_{max} \cdot \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{2c^2}\right) \quad (4.27)$$

I_{max} ist die Intensität am Maximum der Gauß-Funktion. Das Zentrum wird durch den Winkel ω_c beschrieben. Die Variable c kennzeichnet die Standardabweichung der Gauß-Funktion. In dieser ist die Halbwertsbreite FWHM (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) enthalten.

$$c = \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{\ln(4)}} \quad (4.28)$$

Die Intensität eines Bragg-Peaks am Maximum ist unter der Annahme einer Gaußverteilung proportional zu der integralen Intensität I_{int} .

$$I_{int} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega = \sqrt{2\pi} \cdot I_{max} c \propto I_{max} \cdot FWHM \quad (4.29)$$

Bleibt die Halbwertsbreite unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes nahezu konstant, ist die relative Änderung der Intensität am Peakmaximum proportional zu der Änderung der integralen Intensität.

$$\frac{\Delta I_{max}}{I_{max}} \propto \frac{\Delta I_{int}}{I_{int}} \quad (4.30)$$

Da bei der Berechnung der Domänenverteilung Intensitätsverhältnisse zwischen Überstrukturreflexen benötigt werden, ist eine Betrachtung der relativen Intensitätsänderung ausreichend. Eine weitere Voraussetzung für die Berechnung der Domänenverteilung aus den Intensitätsmaxima ist die genaue Positionierung der Streuwinkel auf das Maximum des Bragg-Peaks. Durch die Messungen von Intensitätsmaxima anstatt kompletter Reflexprofile wird ein zusätzlicher Fehler bei der Bestimmung der Domänenverteilungen erzeugt. Bei Untersuchungen, bei welchen beide Vorgehensweisen - Bestimmung der Domänenverteilung aus den Intensitätsmaxima und aus den integralen Intensitäten - angewendet wurden, wurde die mittlere Abweichung der Domänenanteile auf durchschnittlich 4% bestimmt. Zusätzlich zu der Aufnahme der Intensität wird während der zeitaufgelösten Messung zur Korrektur von Schwankungen des

Neutronenflusses die Monitorzählrate des Primärflusses gemessen. Bei der Normierung der Intensität auf die Monitorzählrate wird angenommen, dass sich die gesamte Monitorzählrate gleichmäßig auf die Zeitkanäle aufteilt. Zur Berücksichtigung der Untergrundintensität wird zudem eine zeitaufgelöste Messung abseits des Überstruktureflexes durchgeführt.

Zur Auswertung der Kinetik wird die folgende Gleichung an die aus der Stroboskopie gewonnenen Daten angepasst:

$$y(t) = 0.5 \cdot (1 - \tanh(10^3 \text{ms}^{-1}(t - t_0))) \cdot \left(A_2 + (A_1 - A_2) \cdot \exp\left(\frac{-t^{\beta_1}}{\tau_1^{\beta_1}}\right) \right) + \\ 0.5 \cdot (1 + \tanh(10^3 \text{ms}^{-1}(t - t_0))) \cdot \left(A_2 + (A_1 - A_2) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-(t - t_0)^{\beta_2}}{\tau_2^{\beta_2}}\right) \right) \right) \quad (4.31)$$

$y(t)$ ist dabei entweder die Überstruktureflexintensität $I(t)$ zum Zeitpunkt t oder das relative Domänenvolumen ϕ_i der Domäne i . β_1 und β_2 werden als Streckungsexponenten bezeichnet. Die beiden Terme der Fitfunktion $y(t)$ setzen sich jeweils aus einer Überlagerung einer Sprungfunktion und einer Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion, welche auch als gestreckte Exponentialfunktion bezeichnet wird, zusammen[132]. Der Tangens Hyperbolicus dient hierbei als Näherungsfunktion einer Sprungfunktion $H(t - t_0)$ [133]:

$$H(t - t_0) = \begin{cases} 0 & t < t_0 \\ 1 & t \geq t_0 \end{cases} \quad (4.32)$$

$$H(t - t_0) \approx 0.5 \cdot (1 + \tanh(b \cdot (t - t_0))) \quad (4.33)$$

Die Sprungfunktion wird umso besser angenähert, je größer der Wert b ist. In Abbildung 4.20 ist die Sprungfunktion (links) für einen Wert von $b = 10^3$ sowie die gestreckte Exponentialfunktion aus dem zweiten Term von Gleichung 4.31 für drei ausgewählte b_2 -Koeffizienten bei einer Zeitkonstanten von $\tau_2 = 0.1$ dargestellt.

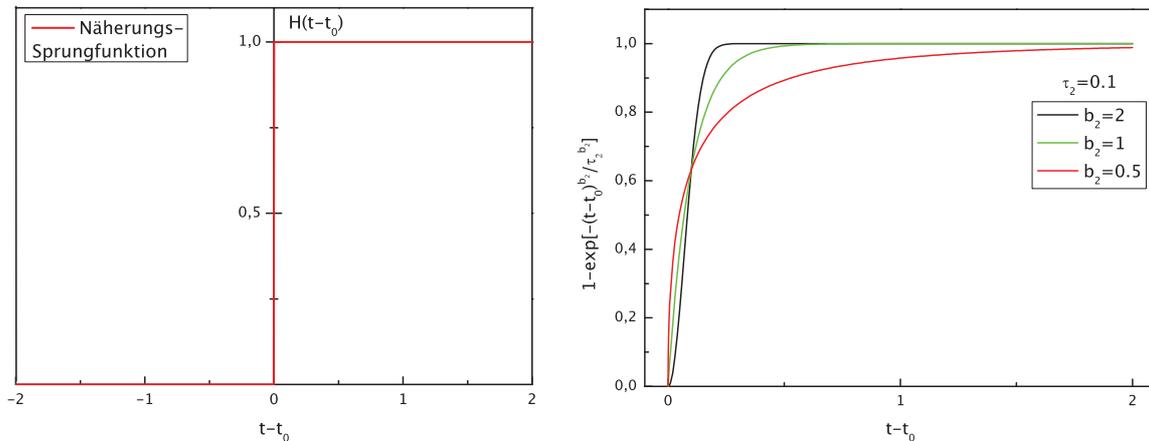


Abbildung 4.20: Sprungfunktion (links) und gestreckte Exponentialfunktion (rechts) für verschiedene Streckungsexponenten.

4.8.2 Einfluss mechanischer Spannungen auf die feldinduzierte Domänenenumverteilung

In dem vorliegenden Abschnitt wird der Einfluss mechanischer Spannungen in [110]-Richtung auf die Kinetik der feldinduzierten Domänenenumverteilung beschrieben. Dabei wurden gepulste elektrische Felder von bis zu 8kV/cm in [001]-Richtung angelegt.

In der ersten Messreihe wurden stroboskopische Experimente mit $E_{[001]}=4$ kV/cm bei 20K, und mechanischen Spannungen von $\sigma_{[110]}=1$ MPa, 5 MPa, 10 MPa durchgeführt. In Abbildung 4.21 ist die zeitliche Entwicklung der Überstrukturreflexintensität des (117) Reflexes bei den verschiedenen mechanischen Spannungen in Abhängigkeit eines gepulsten elektrischen Feldes von 4 kV/cm mit einer Frequenz von 500Hz dargestellt. Bei dem (117)-Überstrukturreflex leistet lediglich das x- und y-Domänenvolumen einen Beitrag zur Intensität. In der AUS-Periode ohne elektrisches Feld werden geringere Intensitäten an der (117)-Reflexposition detektiert. Die Messungen zeigen hier einen im Vergleich zu der EIN-Periode höheren z-Domänenanteil. Die Messungen zeigen hier einen im Vergleich zu der EIN-Periode höheren z-Domänenanteil. Die Messungen zeigen hier einen im Vergleich zu der EIN-Periode höheren z-Domänenanteil. Der Anstieg der Intensität in der EIN-Periode wird gut durch die gestreckten Exponentialfunktionen wiedergegeben. Ein Vergleich der zeitaufgelösten Intensitätsverläufe zeigt, dass die Intensitätsabnahme in der AUS-Periode bei der $\sigma_{[110]} = 1$ MPa Messung langsamer verläuft. Dies wird umso deutlicher, wenn zusätzlich der auf die Intensitätszustände normierte zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes (blauer Kurvenverlauf) betrachtet wird. Unter Einfluss von 5 MPa und 10 MPa folgt der Intensitätsabfall in der AUS-Periode dem Störungsverlauf. Bei der Messung mit $\sigma = 1$ MPa ist der Intensitätsabfall verzögert.

4 Auswertung

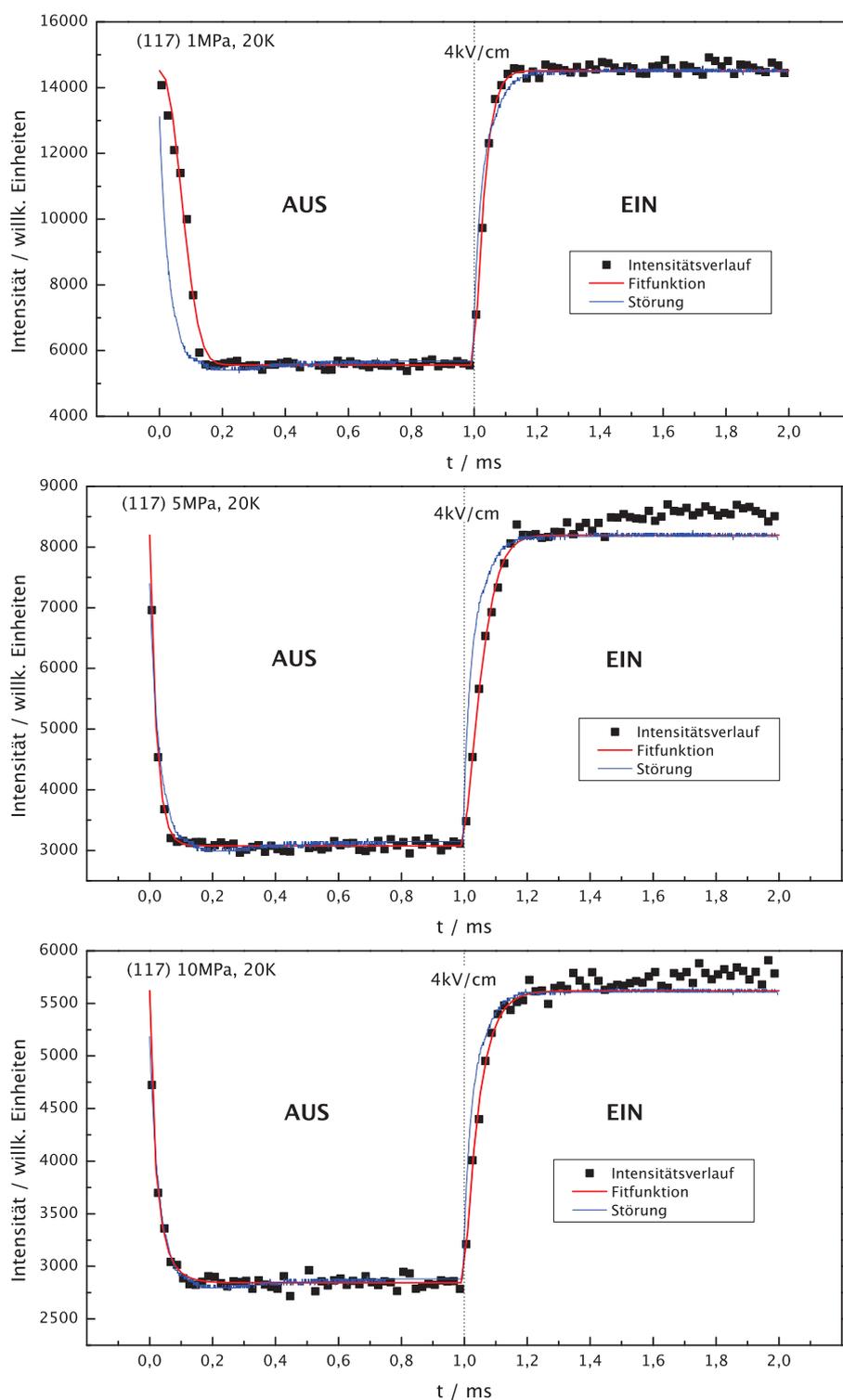


Abbildung 4.21: Zeitentwicklung der Überstruktureflexintensität des (117) Reflexes bei 1 MPa(oben), 5 MPa(mitte), 10 MPa(unten) und 20 K in Abhängigkeit eines gepulsten elektrischen Feldes von 4 kV/cm in [001]-Richtung mit einer Frequenz von 500Hz. Schwarze Quadrate kennzeichnen den zeitlichen Intensitätsverlauf. Die rote Linie entspricht der an die Messdaten angepassten Fitfunktion. Die blaue Linie markiert das normierte Verhalten des elektrischen Feldes.

In den EIN-Perioden folgt der Anstieg der Intensität etwa dem gepulsten elektrischen Feldverlauf. Der Unterschied zwischen den Messreihen ist gering. Im Gegensatz zu den AUS-Perioden wird unter Einwirkung einer mechanischen Spannung von 5 MPa und 10 MPa innerhalb der EIN-Perioden kein konstantes Intensitätsniveau erreicht. Ab etwa 1.3 ms wird ein zusätzlicher Anstieg der Intensitäten deutlich. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Domänenumverteilung auch 1ms nach dem Einschalten des elektrischen Feldes noch nicht abgeschlossen ist und sich an die initiale Reaktion auf das elektrische Feld eine Langzeitrelaxation anschließt.

Es ist daher sinnvoll, zusätzlich zu den zeitaufgelösten Messungen Daten aus den Messungen bei der statischen Bestimmung der Domänenverteilung heranzuziehen. Bei den statischen Experimenten zur Bestimmung der Domänenverteilung ist die Probe der externen Störung mehrere Minuten und damit deutlich länger ausgesetzt.

Aus den Zeitverläufen der Überstruktureflexintensitäten des (117)-Reflexes kann wie bei den statischen Experimenten nach Gleichung 4.16 die Domänenverteilung zu jedem Zeitkanal der Periode bestimmt werden. Der Einfluss eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung bewirkt eine Umverteilung des z-Domänenanteils in x- und y-Domänen. Beim Abschalten des elektrischen Feldes werden x- und y-Domänen in z-Domänen zurückverteilt. Um die Kinetik dieses Prozesses zu bestimmen, wird der zeitaufgelöste z-Domänenanteil betrachtet. In Abbildung 4.22 ist das zeitabhängige relative z-Domänenvolumen unter Einfluss von verschiedenen mechanischen Spannungen bei Probe 7 dargestellt.

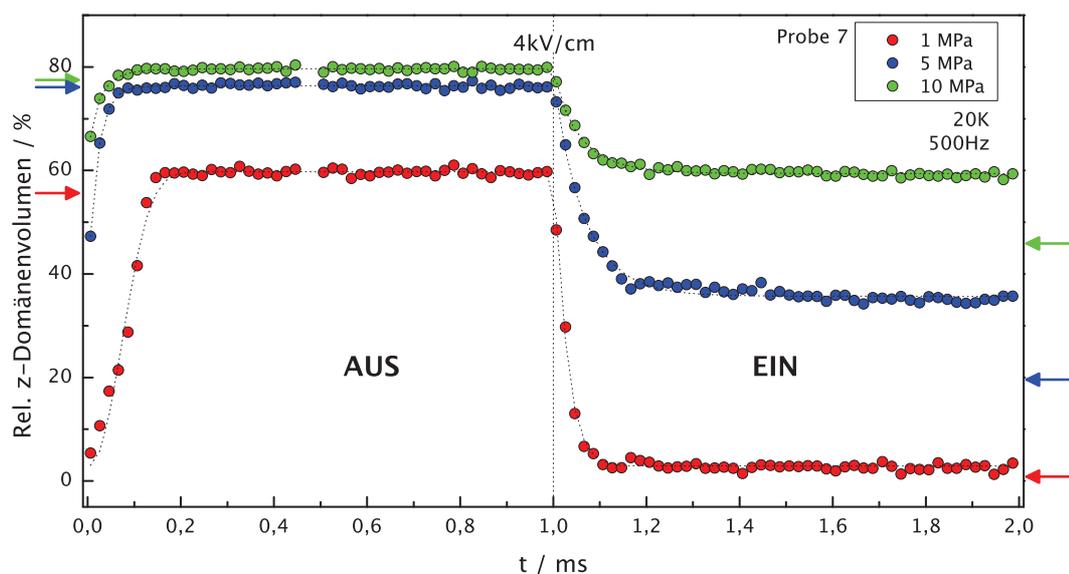


Abbildung 4.22: Einfluss mechanischer Spannungen auf die feldinduzierte Domänenumverteilung bei einem Feld von 4kV/cm in [001]-Richtung mit einer Frequenz von 500Hz.

Pfeile links und rechts der Abbildung kennzeichnen die aus den statischen Messungen bestimmten z-Domänenanteile ohne und mit elektrischem Feld. Die Niveaus der relativen Domänenvolumina der AUS-Periode stimmen gut mit den statisch bestimmten Werten überein. In der EIN-Periode werden unter Einfluss von 5 MPa und 10 MPa Abweichungen beobachtet. Bereits die zeitaufgelösten Intensitätsverläufe des (117)-Überstrukturreflexes zeigten Hinweise, dass die Umverteilung noch nicht abgeschlossen ist. Im Vergleich zu den statischen Werten liegen die Niveaus der z-Domänenanteile bei den stroboskopischen Messungen etwa 15% höher.

In Abbildung 4.23 sind ausgewählte Bereiche der zeitaufgelösten z-Domänenanteile dargestellt. Es erfolgt eine Skalierung auf die statischen z-Domänenanteile. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass 300 μs nach dem Einschalten des elektrischen Feldes von 4kV/cm unter Einfluss von 5 MPa im Vergleich zu den statischen Ergebnissen etwa 70% des z-Domänenvolumens umverteilt werden - unter Einfluss von 10 MPa beträgt der Anteil etwa 60%. Zudem wird aus der Abbildung deutlich, dass die Umverteilung nach dem Abschalten des elektrischen Feldes in der AUS-Phase unter Einfluss einer mechanischen Spannung von 1 MPa deutlich langsamer erfolgt als die Umverteilungen bei höheren mechanischen Spannungen.

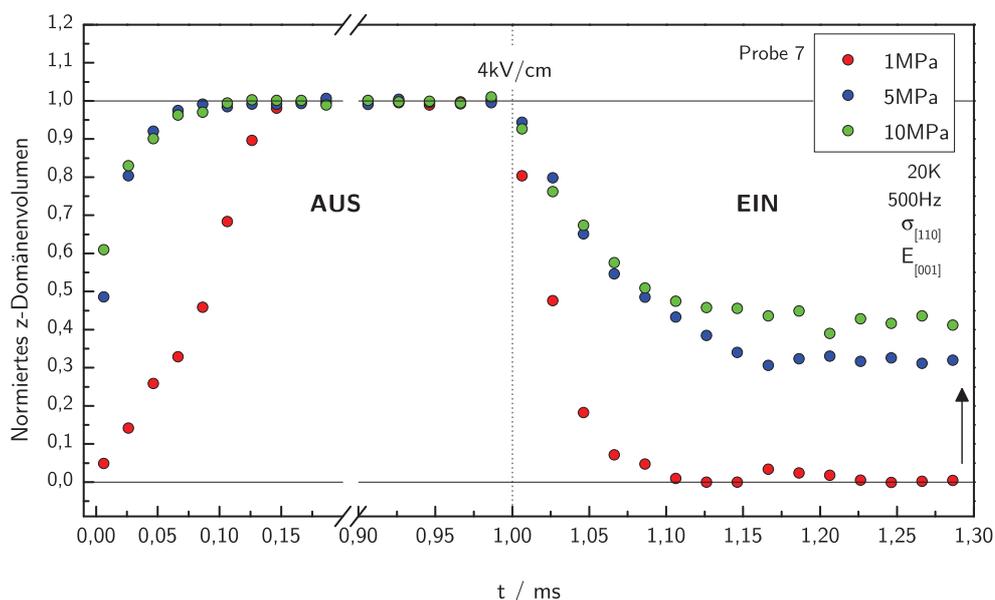


Abbildung 4.23: Ausgewählte Bereiche der skalierten feldinduzierten Domänenumverteilung bei einem Feld von 4kV/cm in [001]-Richtung mit einer Frequenz von 500Hz. Die Skalierung erfolgt auf die statischen Domänenzustände.

In Abbildung 4.24 sind die dazugehörigen Zeitkonstanten der EIN- und AUS-Periode dargestellt. In der AUS-Periode betragen die Zeitkonstanten unter Einfluss von 10 MPa und 5 MPa

etwa $20 \mu s$. Das entspricht etwa dem Schaltverhalten des elektrischen Feldes. Durch eine Absenkung der Spannung auf 1 MPa steigt die Zeitkonstante auf etwa $95 \mu s$. Eine Reduzierung der mechanischen Spannung verlangsamt also die Umverteilung der z-Domänen nach dem Abschalten des elektrischen Feldes.

Bei den Zeitkonstanten der EIN-Periode wird ein komplexeres Verhalten beobachtet. Unter Einfluss von 1 MPa beträgt die Zeitkonstante etwa $30 \mu s$. Eine Erhöhung der Belastung auf 5 MPa führt zu einer Erhöhung der Zeitkonstante auf etwa $65 \mu s$. Die anschließende Erhöhung auf 10 MPa führt zu einer Verlangsamung der Umverteilungskinetik auf etwa $45 \mu s$. Dabei muss berücksichtigt werden, dass im Fall der letztgenannten Umverteilung weniger Domänenanteile umverteilt wurden als unter dem Einfluss geringerer mechanischer Spannungen. Eine Kreuzung der Zeitkonstantenverläufe zwischen EIN- und AUS-Periode kann zwischen 1 MPa und 5 MPa erwartet werden. Aus dem Trend der Messungen ist zu erwarten, dass die Kinetik in der AUS-Phase ohne mechanische Spannung mit einer Zeitkonstante $> 96 \mu s$ verläuft. Im Gegenzug ist auf Grund der fehlenden konkurrierenden Triebkraft eine Beschleunigung der Umverteilungskinetik während der EIN-Phase zu erwarten. In Abbildung

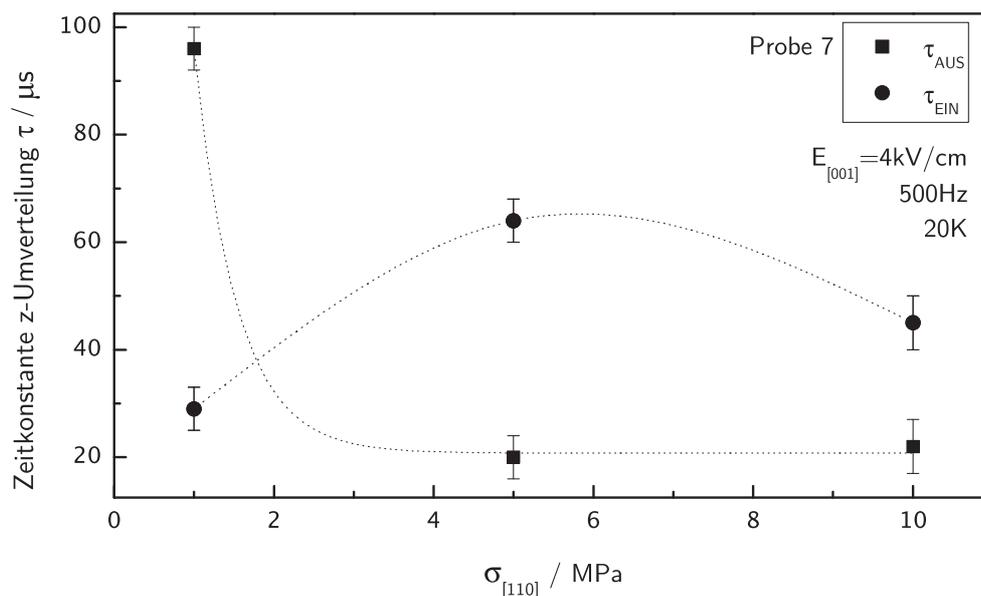


Abbildung 4.24: Zeitkonstanten der feldinduzierten Domänenenumverteilung in Abhängigkeit mechanischer Spannungen bei gepulsten elektrischen Feldern von 4 kV/cm in $[001]$ -Richtung mit einer Frequenz von 500 Hz .

4.25 sind alle Informationen der statischen und zeitaufgelösten Daten zusammengefasst. Die oberen z-Domänenniveaus entsprechen den statischen Zuständen ohne elektrisches Feld. Der graue Bereich kennzeichnet den Betrag der nahezu instantanen Umverteilung. Die weiß karierte Markierung hebt den Anteil der Umverteilung hervor, welcher einer langsamen

Umverteilungskinetik unterworfen ist. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Umverteilung unter Einfluss von 1 MPa und 5 MPa betragsmäßig etwa gleich groß ist. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Domänenanteile bei der höheren Belastung um etwa 16% zu Gunsten der z-Domäne verschoben sind. Zudem besitzt ein Teil der feldinduzierten Abnahme des z-Domänenvolumens eine deutlich langsamere Kinetik. Auch besitzt der innerhalb der EIN-Periode umverteilte Anteil unter Einfluss von 5 MPa eine höhere Zeitkonstante als bei der stroboskopischen Messung unter Einwirkung von 1 MPa, obwohl der umzuverteilende Anteil geringer ist.

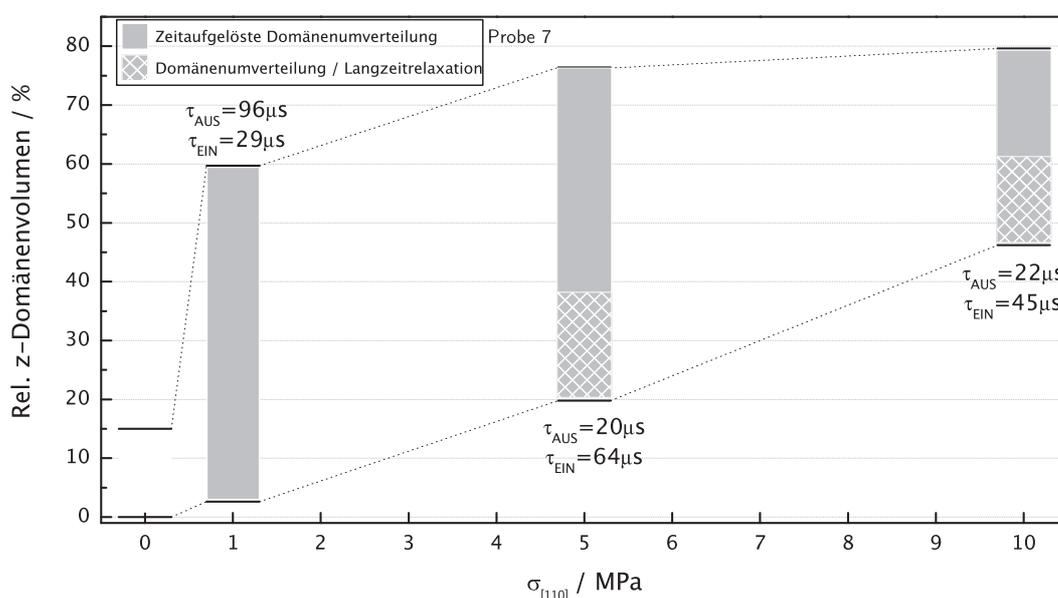


Abbildung 4.25: Domänenumverteilungen und die dazugehörigen Zeitkonstanten unter Einfluss eines elektrischen Feldes von 4kV/cm. Die oberen Begrenzungen entsprechen den Zuständen ohne elektrisches Feld. Weiß karierte Markierungen heben den Anteil der Umverteilung hervor, welcher einer langsamen Umverteilungskinetik unterworfen ist.

Eine Erhöhung der mechanischen Spannung auf 10 MPa verändert bei eingeschaltetem Feld im Wesentlichen das Niveau zu höheren z-Domänenvolumina hin. Dabei nimmt im Vergleich zu der Messung unter Einfluss von 5 MPa der Anteil der Umverteilung ab. Die Abnahme der Zeitkonstante in der EIN-Phase von $\sigma_{[110]} = 5 \text{ MPa}$ auf $\sigma_{[110]} = 10 \text{ MPa}$ kann demnach dadurch begründet werden, dass weniger Domänenanteile umverteilt werden.

Es ist daher wichtig, nicht nur die Zeitkonstante des Umverteilungsprozesses zu berücksichtigen, sondern zugleich den Betrag der Domänenanteile, die dabei umverteilt werden. Zur Vergleichbarkeit der Umverteilungskinetik der EIN-Phase ist es sinnvoll, die Anfangsgeschwindigkeit der Prozesse zu betrachten. Ausgehend von Gleichung 4.31 wird hierzu lediglich der

$\sigma_{[110]}$ [MPa]	1	5	10
$-\Delta\phi_z/\tau_{EIN}$ [%/ μs]	-1.97 ± 0.56	-0.60 ± 0.10	-0.41 ± 0.11

Tabelle 4.3: Anfangsgeschwindigkeiten der z-Domänenumverteilung der EIN-Periode bei verschiedenen mechanischen Spannungen.

exponentielle Abfall des z-Domänenanteils der EIN-Periode für einen Streckungsexponenten von $\beta_{EIN} = 1$ betrachtet.

$$\phi_z(t) = \phi_z(0) + \Delta\phi_z \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{EIN}}\right) \quad (4.34)$$

$\Delta\phi_z$ entspricht dabei dem Betrag der Umverteilung innerhalb der EIN-Periode. Die Ableitung von Gleichung 4.34 nach der Zeit t wird zu.

$$\phi'_z(t) = \frac{d\phi_z}{dt} = -\frac{1}{\tau_{EIN}} \cdot \Delta\phi_z \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{EIN}}\right) \quad (4.35)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der Umverteilung bei $t = 0$ entspricht dann:

$$\phi'_z(t = 0) = -\frac{\Delta\phi_z}{\tau_{EIN}} \quad (4.36)$$

Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht der Anfangsgeschwindigkeiten der z-Domänenumverteilung der EIN-Periode. Daraus ist ersichtlich, dass der Abfall der z-Domänenanteile umso langsamer verläuft, je größer die gegenwirkende mechanische Spannung ist. $\Delta\phi_z$ kann damit als Maß für die auf der Probe wirkenden konkurrierenden Triebkräfte gesehen werden.

In einem weiteren Experiment wurden neben der Abhängigkeit der feldinduzierten Umverteilungskinetik von einer mechanischen Spannung auch zeitaufgelöste Experimente ohne mechanische Spannungen durchgeführt. Dabei wurden gepulste elektrische Felder von $E_{[001]} = 8kV/cm$ an Probe 5 angelegt. In Abbildung 4.26 sind die damit erhaltenen zeitaufgelösten z-Domänenanteile dargestellt. Die obere Darstellung zeigt das Zeitverhalten unter Einwirkung einer Spannung von $\sigma_{[110]} = 15 MPa$. Die Umverteilung in der AUS- und EIN-Periode verläuft mit einer Zeitkonstante von $30\mu s$ ähnlich schnell wie das Schaltverhalten der elektrischen Störung. Nach der zeitaufgelösten Messung bei 20K wurde die Domänenverteilung statisch bestimmt. Die Ergebnisse sind mit Pfeilen links und rechts der Zeichnung markiert. Diese stimmen gut mit den z-Domänenanteilen der zeitaufgelösten Messung überein. Im Unterschied zu Probe 7 wird bei Probe 5 der Endzustand der EIN-Periode bereits innerhalb der μs -Zeitskala erreicht, obwohl bei beiden Proben ähnliche Gleichgewichtszustände des

4 Auswertung

relativen z-Domänenvolumens erreicht werden. Ein Prozess auf längeren Zeitskalen wird nicht beobachtet. Die Verdoppelung des elektrischen Feldes auf 8kV/cm reicht trotz der um 5 MPa höheren mechanischen Spannung in diesem Fall aus, um den kompletten Prozess der Umverteilung zu beschleunigen.

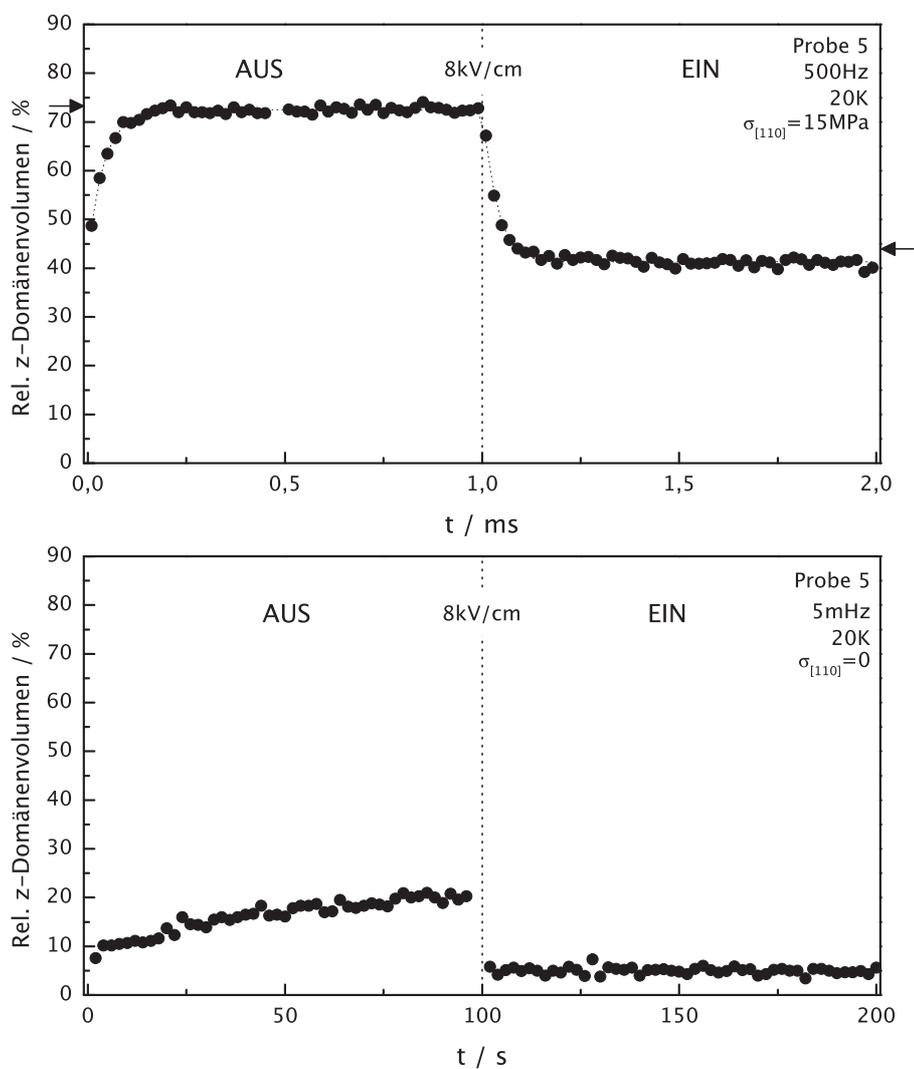


Abbildung 4.26: Zeitentwicklung des z-Domänenanteils unter Einfluss einer mechanischen Spannung von $\sigma_{[110]} = 15 \text{ MPa}$ (oben) und ohne mechanische Spannung (unten). Bei beiden Messungen wurde ein gepulstes elektrisches Feld von 8kV/cm in [001]-Richtung verwendet.

Ohne mechanische Spannung werden unter Einwirkung eines elektrischen Feldes von 8kV/cm nahezu alle z-Domänen umverteilt. Nach dem Abschalten des elektrischen Feldes erfolgt die Relaxation der Domänen in der AUS-Phase deutlicher langsamer als unter Einfluss von 15 MPa. Die Umverteilung in der EIN-Phase bleibt schnell. Ohne mechanische Spannung als Triebkraft verläuft die Relaxation mit einer Zeitkonstante $\tau_{AUS} > 25 \text{ s}$. Das ist ein

Unterschied um den Faktor 10^6 gegenüber der Relaxation unter Einfluss von 1 MPa aus dem vorangegangenen Experiment (vgl. Abbildung 4.24). Das Fehlen der externen Triebkraft verursacht demnach einen drastischen Anstieg der Zeitkonstante in der AUS-Periode. Im Rahmen der statischen Messungen wurden sogar Relaxationsprozesse nach dem Abschalten des elektrischen Feldes beobachtet, bei denen die zeitliche Entwicklung der Domänenanteile mehrere Minuten benötigt.

4.8.3 Temperaturabhängigkeit der feldinduzierten Domänenumverteilung

Aus den statischen Messungen ist bekannt, dass die Umverteilung der z-Domäne unter Einfluss eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung zu tieferen Temperaturen hin größer wird. An Hand von stroboskopischen Experimenten wurde bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 20 K und 65 K die Umverteilungskinetik bestimmt. Dabei wurde eine mechanische Spannung von $\sigma_{[110]} = 15 \text{ MPa}$ an die Probe angelegt und Felder von 8 kV/cm bei 500 Hz geschaltet. Das zeitaufgelöste z-Domänenverhalten dieser Experimente ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass in der AUS-Periode jeweils etwa das gleiche Niveau des z-Domänenvolumens erreicht wird, wohingegen in der EIN-Phase die z-Domänenanteile mit sinkender Temperatur abnehmen. Damit wird der Feldeffekt in Übereinstimmung mit den statischen Ergebnissen zu tiefen Temperaturen hin stärker.

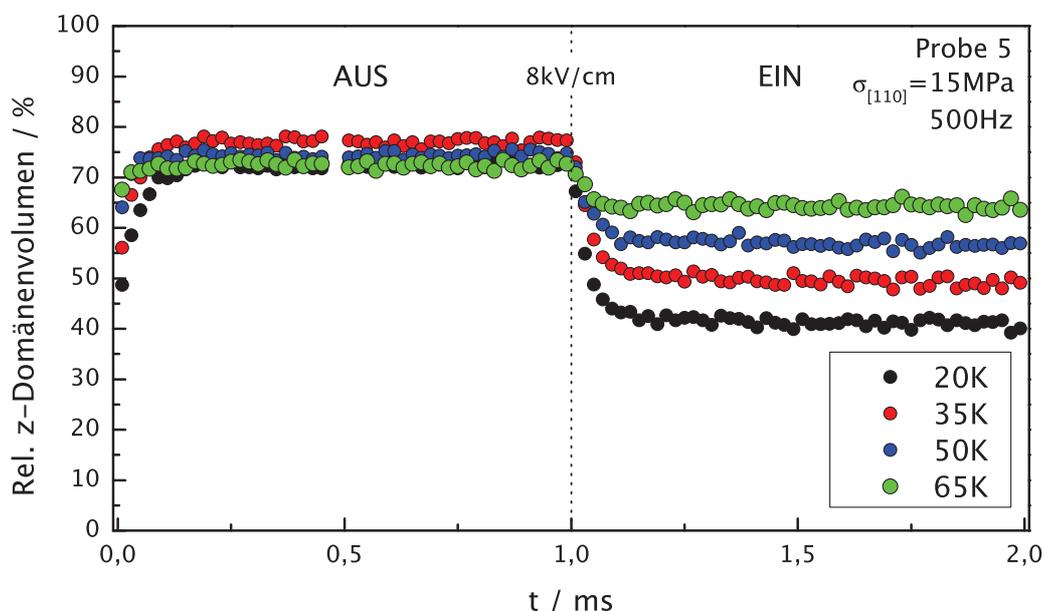


Abbildung 4.27: Zeitentwicklung der relativen z-Domänenanteile bei verschiedenen Temperaturen und gepulsten elektrischen Feldern von 8 kV/cm mit einer Frequenz von 500 Hz.

Bei 65K wird das relative z-Domänenvolumen durch das Einschalten des elektrischen Feldes um etwa 8% umverteilt - bei 20 K erfolgt eine Umverteilung um etwa 30%. In Abbildung 4.28 sind die Zeitkonstanten der Relaxation dargestellt. Die bei höheren Temperaturen geringere Umverteilung führt zu einem größeren Fehler der Zeitkonstante. Sowohl in der EIN-Periode als auch der AUS-Periode verläuft die Umverteilung bei allen Temperaturen schnell. Die Zeitkonstanten der AUS-Periode liegen dabei unterhalb denen der EIN-Periode. Der Anstieg der Zeitkonstanten in der AUS-Periode geht mit der Veränderungen des Schaltverhaltens der elektrischen Störung einher. Bei 65 K beträgt die Zeitkonstante des elektrischen Feldes etwa $20\mu s$ und steigt dabei bis 20 K auf etwa $30\mu s$ an. Dies ist auf die Zunahme der Dielektrizitätszahl zu tiefen Temperaturen hin zurückzuführen [34]. Insofern folgt die Umverteilungskinetik der AUS-Periode dem Schaltverhalten des elektrischen Feldes. Die Zeitkonstante der EIN-Periode bleibt von 65 K bis 20 K innerhalb der Fehlergrenzen unverändert. Bei 20 K ist die Umverteilungskinetik der EIN-Periode genauso schnell wie die der Aus-Periode.

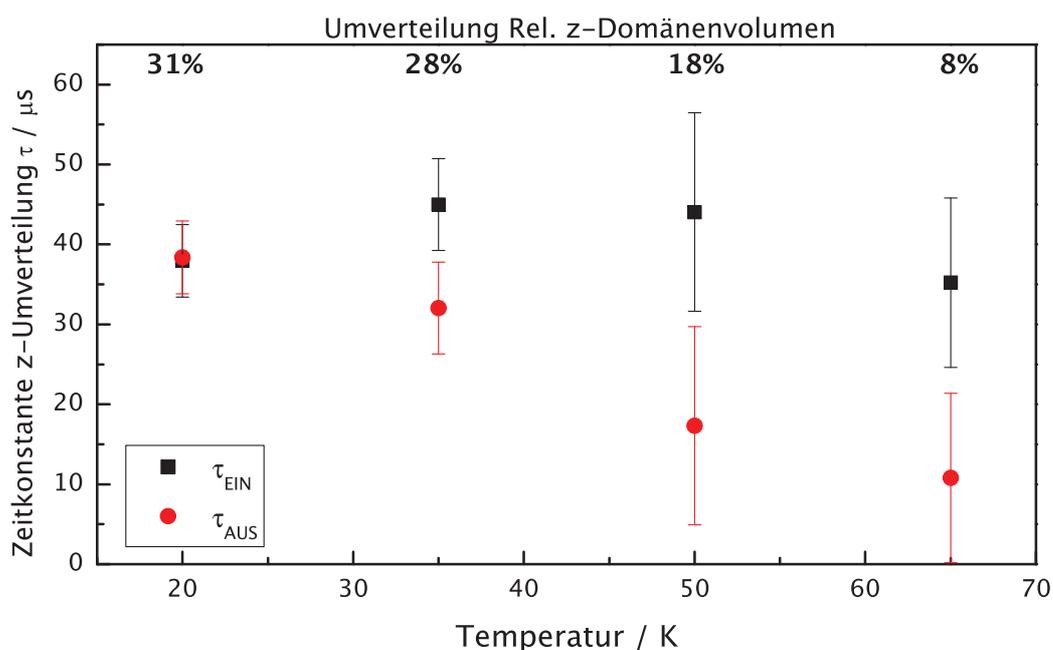


Abbildung 4.28: Zeitkonstanten der feldinduzierten z-Domänenumverteilung bei verschiedenen Temperaturen und gepulsten elektrischen Feldern von 8kV/cm und Frequenzen von 500Hz.

4.8.4 Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die feldinduzierte Domänenumverteilung

Die Untersuchung der feldabhängigen Umverteilungskinetik wurde bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken bei Probe 2 durchgeführt. In der verwendeten Probe betragen die

z-Domänenanteile im Ursprungszustand bereits 90%, was auf hohe in [110] gerichtete Eigenstressungen hindeutet (siehe Abschnitt 4.4.2). Die Feldanstiegszeitkonstante betrug bei diesem Experiment etwa $100\mu s$. Das stroboskopische Experiment wurde mit einer Schaltfrequenz von 400 Hz bei 30 K durchgeführt. In Abbildung 4.29 ist der zeitaufgelöste Verlauf des relativen z-Domänenvolumens bei zwei verschiedenen elektrischen Feldern dargestellt. Strontiumtitanat befindet sich bei 30 K unter Einfluss eines elektrischen Feldes von $E_{[001]} = 2kV/cm$ noch in der Quanten-paraelektrischen Phase. Die Zeitkonstante der Umverteilungskinetik der AUS-Periode beträgt $\tau_{AUS} = (126 \pm 35)\mu s$. Damit folgt die Domänenumverteilung dem Verlauf des elektrischen Feldes.

Die Zeitkonstante der Umverteilungskinetik in der EIN-Periode beträgt $\tau_{EIN} = (260 \pm 43)\mu s$. Damit verläuft die Umverteilung beim Einschalten eines elektrischen Feldes von 2kV/cm langsamer als beim Ausschalten des elektrischen Feldes.

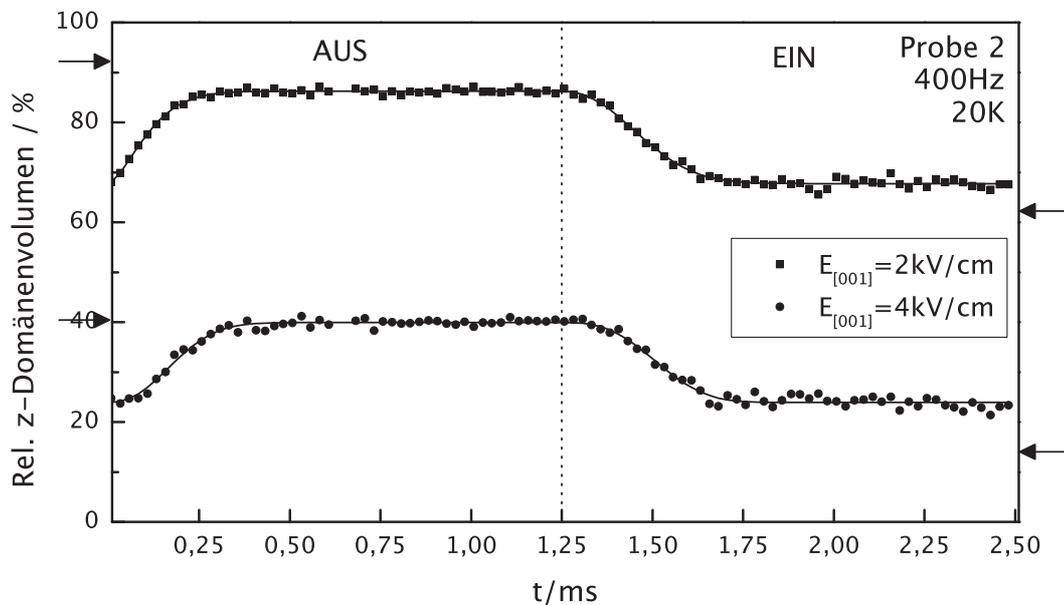


Abbildung 4.29: Zeitentwicklung der z-Domänenanteile unter Einfluss von unterschiedlichen elektrischen Feldern mit einer Frequenz von 400Hz bei 30K.

Die Pfeile am Rand der Abbildung kennzeichnen das Niveau des z-Domänenanteils, das aus statischen Messungen bestimmt wurde. Die Abweichung des z-Domänenanteils zwischen den zeitaufgelösten und statischen Messungen beträgt unter Einfluss von $E_{[001]} = 2kV/cm$ etwa 6% und liegt damit innerhalb des Fehlerintervalls der beiden Messungen. Unter Einfluss eines elektrischen Feldes von 4kV/cm befindet sich Strontiumtitanat bei 30 K in der Nähe der ferroelektrischen Phasenumwandlung. Ein wesentlicher Unterschied zu den Ergebnissen der stroboskopischen Messung bei 2kV/cm besteht darin, dass die Umverteilung der Domänen

zwischen zwei Probenzuständen erfolgt, die deutlich geringere z-Domänenanteile besitzen. Als Ursache werden remanente Polarisierungen vermutet (siehe Abschnitt 4.6). Die Zeitkonstante unter Einfluss von 4kV/cm beträgt in der AUS-Periode $\tau_{AUS} = (212 \pm 24)\mu s$ und in der EIN-Periode $\tau_{EIN} = (303 \pm 36)\mu s$. Im Vergleich zu der Messung unter Einfluss von 2kV/cm ist die Umverteilung der AUS-Phase verlangsamt.

Aus den statischen Messungen von Probe 2 ist bekannt, dass das z-Domänenvolumen nach dem Ausschalten von elektrischen Feldern von 6kV/cm und 8kV/cm auf den gleichen Wert zurückfällt ($\phi_z = 40\%$) wie nach dem Ausschalten eines elektrischen Feldes von 4kV/cm (siehe Abbildung 4.15). Es wird daher angenommen, dass ein elektrisches Feld von 4kV/cm ausreichend ist, um einen Phasenübergang in die induziert ferroelektrische Phase zu bewirken. Die Abnahme der Umverteilungsgeschwindigkeit der AUS-Periode korreliert mit dem Austritt aus der ferroelektrischen Phase. Vermutlich wirkt die ferroelektrische Ordnung einer eigenspannungskontrollierten Umverteilung in der AUS-Periode entgegen. Bei niedrigen Eigenspannungen kann das zu einer Umverteilungskinetik im Sekundenbereich (siehe Abbildung 4.26(unten)) führen. Die Abweichung des z-Domänenanteils in der EIN-Periode um 10% im Vergleich zu der statischen Messung liefert einen weiteren Hinweis auf einen zusätzlichen Umverteilungsprozess mit einer deutlich größeren Zeitskala als die vorliegende zeitaufgelöste Mikrosekundenkinetik.

4.8.5 Diskussion der feldinduzierten Domänenumverteilung

Aus den zeitaufgelösten Messungen der feldinduzierten Domänenumverteilung ist ersichtlich, dass die konkurrierenden Effekte einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung und eines elektrischen Feldes in [001]-Richtung nicht nur die Endzustände der Domänenvolumina beeinflussen, sondern auch maßgeblich die Umverteilungskinetik mitbestimmen.

Aus dem Vergleich der stroboskopischen Experimente mit den statischen Messungen folgt, dass unter Konkurrenz von mechanischer Spannung und elektrischem Feld die Umverteilung auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen kann. Neben Prozessen, die auf μs -Zeitskala ablaufen, werden deutlich längere Prozesse im Bereich von Sekunden oder Minuten beobachtet. Aus jüngeren Arbeiten ist bekannt, dass die feldinduzierte Umverteilung der tetragonalen Domänen mit einer Verschiebung der Zwillingsdomänenwände einhergeht[125]. Ist bei dem Umverteilungsmechanismus die Domänenwandmobilisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so deuten die unterschiedlichen Zeitskalen der Umverteilungskinetik auf verschiedene Aktivierungsenergien der Zwillingsdomänenwände hin. Eine Interpretation hierzu bietet Abbildung 4.30. Aufgetragen ist die freie Energiedichte der Domänenzustände in Abhängigkeit von den externen Störungen. Bereits aus den statischen Messungen ist bekannt, dass der Einfluss eines

elektrischen Feldes in $[001]$ -Richtung dazu führt, dass lediglich ferroelektrische Domänen erzeugt werden, deren Polarisation senkrecht zur Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder verläuft $[(\varphi, 0, 0)(0, 0, p)]$, $[(0, \varphi, 0)(0, 0, p)]$ (siehe Abschnitt 4.5.4). Beim Einschalten des elektrischen Feldes in $[001]$ -Richtung unter Anwesenheit einer mechanischen Spannung in $[110]$ -Richtung findet eine Umwandlung von z-Domänen $(0, 0, \varphi)$ in x- und y-Domänen mit Polarisation in $[001]$ -Richtung statt. Unterschiedliche Aktivierungsenergien dieser Umverteilung können mit den von Morozovska et al. prognostizierten „leichten“ und „harten“ Zwillingsdomänenwänden erklärt werden [87] (siehe Abschnitt 2.3). Leichte Domänenwände benötigen niedrige Aktivierungsenergien, um verschoben zu werden und die Domänenumverteilung herbeizuführen - daraus resultiert selbst bei geringeren elektrischen Feldern eine schnelle Domänenumverteilung im Mikrosekundenbereich in der EIN-Periode. Energetisch höher liegende harte Zwillingsdomänenwände besitzen eine höhere Aktivierungsenergie. Diese sind stärker gepinnt und können bei geringeren elektrischen Feldern zu einer deutlich langsameren Umverteilungskinetik führen (vgl. Abbildung 4.22).

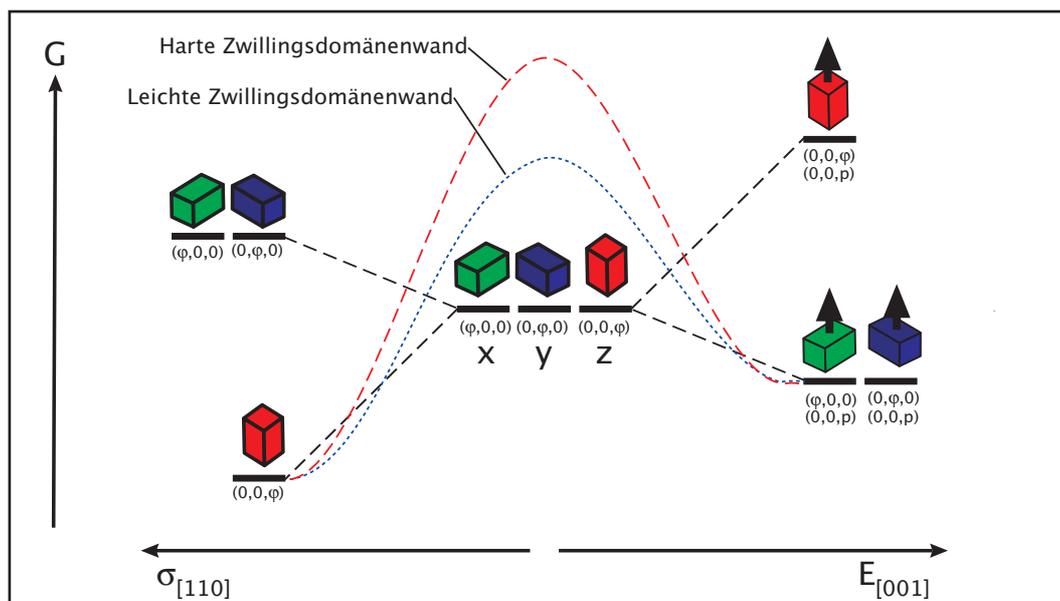


Abbildung 4.30: Freie Energiedichte der feldinduzierten Domänenzustände sowie der Domänenzustände unter Einfluss einer mechanischen Spannung. Die Umverteilung zwischen beiden Zuständen läuft auf zumindest zwei unterschiedlichen Zeitskalen ab. Als Erklärungsansatz können unterschiedliche Aktivierungsenergien auf Grund verschiedener Zwillingsdomänenwände in Strontiumtitanat nach Morozovska et al. dienen [87].

Eine Erhöhung des elektrischen Feldes bewirkt, dass der komplette Umverteilungsprozess auf einer μs -Zeitskala abläuft (vgl. Abbildung 4.26(oben)). Offensichtlich wird durch die

4 Auswertung

Erhöhung des elektrischen Feldes die Aktivierungsschwelle der harten Zwillingsdomänenwände herabgesetzt, sodass deren Verschiebung nicht mehr verzögert verläuft.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurde der Einfluss von elektrischen Feldern und mechanischen Spannungen auf das Domänenverhalten von Strontiumtitanat untersucht. An Hand von Überstruktureflexen wurden dabei quantitativ die relativen Domänenvolumina mittels elastischer Neutronenstreuung bestimmt. Bereits nach der Probenpräparation wurde zumeist eine Ungleichverteilung der Domänenanteile beobachtet. Als Ursache wurde sowohl das Kristallzuchtverfahren nach Verneuil als auch die Probenpräparation diskutiert, die jeweils zu Eigenspannungen in der Probe führen können.

Während der Einfluss einer mechanischen Spannung von mehreren MPa in [110]-Richtung zu Proben führt, welche nahezu komplett aus z-Domänen bestehen, konnte gezeigt werden, dass Spannungen in [001]-Richtung eine Bevorzugung von x- und y-Domänen hervorrufen. Im Bereich zwischen 80 K und 20 K ist der Effekt auf das Domänenverhalten temperaturunabhängig.

Im Rahmen der Messungen wurde deutlich, dass elektrische Felder in [001]- und [110]-Richtung von einigen kV/cm bei tiefen Temperaturen, quantitativ einen ähnlichen Einfluss auf die Domänenverteilung ausüben wie mechanische Spannungen. Dabei erfolgt eine komplette Umverteilung der Domänen bei 30K erst bei Feldstärken, bei welchen die ferroelektrische Phase induziert wird. Gleichzeitig angelegte mechanische Spannungen in [110] und elektrische Felder in [001] führen zur Konkurrenz beider Effekte bezüglich der Domänenanteile - gleiches gilt für Spannungen in [001] und Felder in [110]. Die Ausprägung des Feldeffektes wird dabei zu niedrigen Temperaturen hin stärker.

Aus den Ergebnissen unter Einfluss elektrischer Felder wird deutlich, dass es nicht möglich ist, sowohl strukturell als auch ferroelektrisch monodomänige Proben zu erzeugen. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Polarisation der Domänen stets senkrecht zur Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder verläuft.

Der Einfluss einer mechanischen Spannung in [110]-Richtung wirkt sich irreversibel auf die Domänenverteilung aus - sowohl Druckentlastung als auch ein zwischenzeitliches Aufheizen in die kubische Phase verändert die Domänenverteilung nicht. Die Einwirkung elektrischer Felder in [001] zeigt bei tiefen Temperaturen ebenfalls einen Gedächtniseffekt, sofern Felder angelegt werden, welche zur Induktion der ferroelektrischen Phase führen. Dieser kann jedoch

durch Aufheizen wieder rückgängig gemacht werden. Während mechanische Spannungen offensichtlich den Spannungszustand der Probe dauerhaft verändern, wird der feldinduzierte Gedächtniseffekt darauf zurückgeführt, dass nach dem Ausschalten der elektrischen Felder in der Quanten-paraelektrischen Phase gerichtete ferroelektrische Nanobereiche verbleiben, welche dafür sorgen, dass die Domänenverteilung nicht komplett in den Ursprungszustand relaxieren kann.

An Hand stroboskopischer Streumethoden mit gepulsten elektrischen Feldern wurde die Kinetik der feldinduzierten Domänenumverteilung untersucht. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass die Umverteilung nach dem Ausschalten elektrischer Felder von mehreren kV/cm bei tiefen Temperaturen, abhängig von der angelegten mechanischen Spannung um den Faktor 10^6 variieren kann. Ohne mechanische Spannung verläuft der Prozess auf Sekundenskala - bereits eine Störung von einigen MPa beschleunigt ihn derart, dass er innerhalb von $20\mu s$ abgeschlossen ist.

Beim Einschalten elektrischer Felder unter Anwesenheit mechanischer Spannungen wurde eine Umverteilung beobachtet, die auf zumindest zwei unterschiedlichen Zeitskalen abläuft. Neben einem Prozess, der innerhalb von mehreren μs erfolgt, gibt es eine Langzeitrelaxation. Als Ursache der Langzeitrelaxation werden „harte“ Domänenwände angenommen, welche im Gegensatz zu „leichten“ Domänenwände eine erhöhte Aktivierungsenergie besitzen, die dazu führt, dass deren Verschiebung verzögert wird. Eine Erhöhung des elektrischen Feldes senkt die Aktivierungsschwelle der harten Domänenwände ab, sodass die komplette Umverteilung auf μs -Zeitskala abläuft.

Um zukünftig die Zeitskala der Langzeitrelaxation zu bestimmen, sind weitere Untersuchungen bei geringeren Schaltfrequenzen notwendig. Die vorliegenden Ergebnisse erlauben eine Eingrenzung der Zeitkonstante auf einen Bereich von $10^{-3} - 10^2$ s.

Zudem sind Untersuchungen mit Messmethoden notwendig, die eine Detektion von Prozessen mit einer Zeitkonstante kleiner als $20\mu s$ zulassen. Untersuchungen an Bleititanat/Strontiumtitanat-Dünnschichtsystemen zeigen, dass ähnliche Umverteilungsprozesse auf einer Nanosekundenskala ablaufen können[134].

Anhang

A.1 Ergänzende Informationen zur Landau-Theorie von Strontiumtitanat

Im Folgenden sind die Invarianten der freien Energiedichte bis zur 4. Ordnung dargestellt:

$$\begin{aligned} G = & (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) A + (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) B + (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) C + (E_x P_x + E_y P_y + E_z P_z) D + \\ & (\varphi_x^4 + \varphi_y^4 + \varphi_z^4) F + (\varphi_x^2 \varphi_y^2 + \varphi_x^2 \varphi_z^2 + \varphi_y^2 \varphi_z^2) G + (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) H + \\ & (P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) J + (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) K + (\epsilon_{xx} \epsilon_{yy} + \epsilon_{xx} \epsilon_{zz} + \epsilon_{yy} \epsilon_{zz}) L + (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^2 M + \\ & (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) N + (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) O + \\ & (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) P + (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) P1 + \\ & (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) (E_x P_x + E_y P_y + E_z P_z) Q + \\ & (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)^2 R + (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) S + (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) T + \\ & (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) T1 + \\ & (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) (E_x P_x + E_y P_y + E_z P_z) U + (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})^2 V + (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) W + \\ & (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) (E_x P_x + E_y P_y + E_z P_z) X + (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) (E_x P_x + E_y P_y + E_z P_z) Y + \\ & (P_x^2 \varphi_x^2 + P_y^2 \varphi_y^2 + P_z^2 \varphi_z^2) \alpha + (E_x^2 \varphi_x^2 + E_y^2 \varphi_y^2 + E_z^2 \varphi_z^2) \beta + (E_x P_x \varphi_x^2 + E_y P_y \varphi_y^2 + E_z P_z \varphi_z^2) \gamma + \\ & (\varphi_x^2 \epsilon_{xx} + \varphi_y^2 \epsilon_{yy} + \varphi_z^2 \epsilon_{zz}) \delta + (\varphi_x^2 \sigma_{xx} + \varphi_y^2 \sigma_{yy} + \varphi_z^2 \sigma_{zz}) \eta + (E_x^2 P_x^2 + E_y^2 P_y^2 + E_z^2 P_z^2) \kappa + \\ & (E_x E_y P_x P_y + E_x E_z P_x P_z + E_y E_z P_y P_z) \lambda + (E_x P_x^3 + E_y P_y^3 + E_z P_z^3) \mu + (P_x^2 \epsilon_{xx} + P_y^2 \epsilon_{yy} + P_z^2 \epsilon_{zz}) \nu + \\ & (P_x^2 \sigma_{xx} + P_y^2 \sigma_{yy} + P_z^2 \sigma_{zz}) \upsilon + (E_x^2 \epsilon_{xx} + E_y^2 \epsilon_{yy} + E_z^2 \epsilon_{zz}) \rho + (E_x P_x \epsilon_{xx} + E_y P_y \epsilon_{yy} + E_z P_z \epsilon_{zz}) \xi + \\ & (E_x P_x \sigma_{xx} + E_y P_y \sigma_{yy} + E_z P_z \sigma_{zz}) \tau + \\ & (P_x P_y \varphi_x \varphi_y + P_x P_z \varphi_x \varphi_z + P_y P_z \varphi_y \varphi_z) \Delta + (E_x E_y \varphi_x \varphi_y + E_x E_z \varphi_x \varphi_z + E_y E_z \varphi_y \varphi_z) \Phi + \\ & ((E_x P_y + E_y P_x) \varphi_x \varphi_y + (E_x P_z + E_z P_x) \varphi_x \varphi_z + (E_y P_z + E_z P_y) \varphi_y \varphi_z) \Gamma + \\ & (\varphi_x \varphi_y \epsilon_{xy} + \varphi_x \varphi_z \epsilon_{xz} + \varphi_y \varphi_z \epsilon_{yz}) \Lambda + (\varphi_x \varphi_y \sigma_{xy} + \varphi_x \varphi_z \sigma_{xz} + \varphi_y \varphi_z \sigma_{yz}) \Pi + \\ & (E_x E_y P_x P_y + E_x E_z P_x P_z + E_y E_z P_y P_z) \Theta + (E_x^2 P_y^2 + E_x^2 P_z^2 + E_y^2 P_x^2 + E_y^2 P_z^2 + E_z^2 P_x^2 + E_z^2 P_y^2) \Sigma + \\ & ((E_x P_y + E_y P_x) P_x P_y + (E_x P_z + E_z P_x) P_x P_z + (E_y P_z + E_z P_y) P_y P_z) \Upsilon + (P_x P_y \epsilon_{xy} + P_x P_z \epsilon_{xz} + P_y P_z \epsilon_{yz}) \Omega + \\ & (P_x P_y \sigma_{xy} + P_x P_z \sigma_{xz} + P_y P_z \sigma_{yz}) \Xi + (E_x E_y \epsilon_{xy} + E_x E_z \epsilon_{xz} + E_y E_z \epsilon_{yz}) \Psi + \\ & (\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{yz}^2) A_2 + (\epsilon_{xy} \sigma_{xy} + \epsilon_{xz} \sigma_{xz} + \epsilon_{yz} \sigma_{yz}) B_2 + \\ & ((E_x P_y + E_y P_x) \epsilon_{xy} + (E_x P_z + E_z P_x) \epsilon_{xz} + (E_y P_z + E_z P_y) \epsilon_{yz}) C_2 + \\ & ((E_x P_y + E_y P_x) \sigma_{xy} + (E_x P_z + E_z P_x) \sigma_{xz} + (E_y P_z + E_z P_y) \sigma_{yz}) D_2 + \\ & ((-E_x P_y + E_y P_x)^2 + (-E_x P_z + E_z P_x)^2 + (-E_y P_z + E_z P_y)^2) F_2 + \\ & (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) G_2 + (\epsilon_{xx} \sigma_{xx} + \epsilon_{yy} \sigma_{yy} + \epsilon_{zz} \sigma_{zz}) H_2 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Die Betrachtung erfolgt ausschließlich für mechanische Spannungen in [110]-Richtung und elektrische Felder in [001]-Richtung. Scherspannungen werden vernachlässigt. Der Spannungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ und der elektrische Feldvektor \underline{E} wird zu:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ; \quad \underline{E} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Daraus ergeben sich folgende Substitutionen für Gleichung A.1

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0; E_x = E_y = 0 \quad (\text{A.3})$$

Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass in der tetragonalen Phase keine spontane Polarisation auftritt, sondern allenfalls eine feldinduzierte Polarisation P_z erzeugt werden kann, d.h. es gilt:

$$P_x = P_y = 0 \quad (\text{A.4})$$

P_z kann nur in Kombination mit weiteren Termen existieren. Als zusätzliche Randbedingung werden elektrische Feldterme 3. Ordnung (E_z^3) vernachlässigt.

Die Entwicklungskoeffizienten C,P können gleich 0 gesetzt werden, da die relative Volumenänderung bei der Phasenumwandlung vernachlässigbar ist. [27]

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \approx 0 \quad (\text{A.5})$$

Im letzten Schritt werden Oberflächenenergien vernachlässigt, was dazu führt, dass bestimmte Produkte aus Spannung mit verschiedenen Ordnungsparameterkomponenten vernachlässigt werden. Werden alle Randbedingungen berücksichtigt, wird Gleichung A.1 zu:

$$\begin{aligned}
G = & (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) A + (\varphi_x^4 + \varphi_y^4 + \varphi_z^4) F + BP_z^2 + HP_z^4 + \\
& (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) K + (\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + \epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + \epsilon_{yy}\epsilon_{zz}) L + \alpha P_z^2 \varphi_z^2 + \\
& (\varphi_x^2 \sigma_0 + \varphi_y^2 \sigma_0) \eta + (\varphi_x^2 \epsilon_{xx} + \varphi_y^2 \epsilon_{yy} + \varphi_z^2 \epsilon_{zz}) \delta + RP_z^4 + SE_z^2 P_z^2 + UE_z P_z^3 + \\
& \beta E_z^2 \varphi_z^2 + \kappa E_z^2 P_z^2 + \mu E_z P_z^3 + 2 T1 P_z^2 \sigma_0 + \nu P_z^2 \epsilon_{zz} + \rho E_z^2 \epsilon_{zz} + \xi E_z P_z \epsilon_{zz} + \\
& \gamma E_z P_z \varphi_z^2 + DE_z P_z + (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) NP_z^2 + (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) OE_z^2 + \\
& (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) QE_z P_z + (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) TP_z^2 + (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) WE_z^2 + \\
& (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) XE_z P_z + 2 (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) P1 \sigma_0 + 2 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) G_2 \sigma_0 + \\
& (\epsilon_{xx} \sigma_0 + \epsilon_{yy} \sigma_0) H_2
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Das entspricht den Invarianten der freien Energiedichte, welche in Gleichung 2.14 verwendet werden, wengleich in Gleichung 2.14 einige Entwicklungskoeffizienten zusammengefasst wurden.

Um das Minimum der freien Energiedichte zu bestimmen, werden partielle Ableitungen der freien Energiedichte nach den Ordnungsparameterkomponenten und Dehnungskomponenten gebildet.

$$\frac{\partial G}{\partial \epsilon_{xx}} = TP_z^2 + WE_z^2 + XE_z P_z + 2 G_2 \sigma_0 + 2 \epsilon_{xx} K + (\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) L + \varphi_x^2 \delta + \sigma_0 H_2 \tag{A.7}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \epsilon_{yy}} = TP_z^2 + WE_z^2 + XE_z P_z + 2 G_2 \sigma_0 + 2 \epsilon_{yy} K + (\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) L + \varphi_y^2 \delta + \sigma_0 H_2 \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \epsilon_{zz}} = & \nu P_z^2 + \rho E_z^2 + \xi E_z P_z + TP_z^2 + WE_z^2 + XE_z P_z + 2 G_2 \sigma_0 + 2 \epsilon_{zz} K + \\
& (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) L + \varphi_z^2 \delta
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \varphi_x} = & 2 \varphi_x NP_z^2 + 2 \varphi_x OE_z^2 + 2 \varphi_x QE_z P_z + 4 \varphi_x P1 \sigma_0 + 4 \varphi_x^3 F + 2 \varphi_x \epsilon_{xx} \delta + \\
& 2 \varphi_x \sigma_0 \eta + 2 \varphi_x A
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \varphi_y} = & 2 \varphi_y NP_z^2 + 2 \varphi_y OE_z^2 + 2 \varphi_y QE_z P_z + 4 \varphi_y P1 \sigma_0 + 4 \varphi_y^3 F + 2 \varphi_y \epsilon_{yy} \delta + \\
& 2 \varphi_y \sigma_0 \eta + 2 \varphi_y A
\end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \varphi_z} = 2\alpha P_z^2 \varphi_z + 2\beta E_z^2 \varphi_z + 2\gamma E_z P_z \varphi_z + 2\varphi_z N P_z^2 + 2\varphi_z O E_z^2 + 2\varphi_z Q E_z P_z + 4\varphi_z P_1 \sigma_0 + 2\varphi_z A + 4\varphi_z^3 F + 2\varphi_z \epsilon_{zz} \delta \quad (\text{A.12})$$

Die Ableitungen A.7-A.12 werden gleich 0 gesetzt und nach den Ordnungsparameterkomponenten und Dehnungskomponenten aufgelöst. Die Auflösung nach den Dehnungskomponenten ergibt:

$$\epsilon_{xx} = -\frac{1}{2} \frac{H_2 \sigma_0 + L \epsilon_{yy} + L \epsilon_{zz} + \delta \varphi_x^2 + X P_z E_z + 2 G_2 \sigma_0 + W E_z^2 + T P_z^2}{K} \quad (\text{A.13})$$

$$\epsilon_{yy} = -\frac{1}{2} \frac{H_2 \sigma_0 + L \epsilon_{xx} + L \epsilon_{zz} + \delta \varphi_y^2 + X P_z E_z + 2 G_2 \sigma_0 + W E_z^2 + T P_z^2}{K} \quad (\text{A.14})$$

$$\epsilon_{zz} = -\frac{1}{2} \frac{\nu P_z^2 + T P_z^2 + X P_z E_z + L \epsilon_{xx} + L \epsilon_{yy} + \delta \varphi_z^2 + \xi P_z E_z + 2 G_2 \sigma_0 + \rho E_z^2 + W E_z^2}{K} \quad (\text{A.15})$$

Werden die Gleichungen A.13-A.15 in die Gleichung der Ordnungsparameterkomponenten eingesetzt und das Quadrat der Ordnungsparameterkomponenten gebildet ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varphi_x^2 = \varphi_y^2 = & - (4 F K L Q E_z P_z - 4 F K X \delta E_z P_z + 2 F L X \delta E_z P_z + 2 F L \delta \xi E_z P_z + W \delta^3 E_z^2 + \\ & \delta^3 H_2 \sigma_0 - L \alpha \delta^2 P_z^2 - L \beta \delta^2 E_z^2 + X \delta^3 E_z P_z - L \delta^2 \eta \sigma_0 + 4 A F K L + \\ & 8 F K^2 \eta \sigma_0 - 4 F L^2 \eta \sigma_0 - 2 K \delta^2 \eta \sigma_0 + 8 F K^2 N P_z^2 + 8 F K^2 O E_z^2 - 4 F L^2 N P_z^2 - \\ & 4 F L^2 O E_z^2 - 2 K N \delta^2 P_z^2 - 2 K O \delta^2 E_z^2 - 2 L N \delta^2 P_z^2 - 2 L O \delta^2 E_z^2 + \\ & 16 F K^2 P_1 \sigma_0 - 8 F L^2 P_1 \sigma_0 - 4 K P_1 \delta^2 \sigma_0 - 4 L P_1 \delta^2 \sigma_0 - L \gamma \delta^2 E_z P_z + \\ & 8 F K^2 Q E_z P_z + 4 F K L N P_z^2 + 4 F K L O E_z^2 - 4 F K T \delta P_z^2 - 4 F K W \delta E_z^2 - \\ & 4 F L^2 Q E_z P_z + 2 F L T \delta P_z^2 + 2 F L W \delta E_z^2 + 2 F L \delta \nu P_z^2 + 2 F L \delta \rho E_z^2 - \\ & 2 K Q \delta^2 E_z P_z - 2 L Q \delta^2 E_z P_z + 8 F K L P_1 \sigma_0 - 8 F K \delta G_2 \sigma_0 + 4 F L \delta G_2 \sigma_0 + \\ & 4 F K L \eta \sigma_0 - 4 F K \delta H_2 \sigma_0 - 2 A L \delta^2 + 2 \delta^3 G_2 \sigma_0 - 2 A K \delta^2 - 4 A F L^2 + \\ & T \delta^3 P_z^2 + 8 A F K^2) \cdot (16 F^2 K^2 + 8 F^2 L K - 8 F^2 L^2 - 8 F K \delta^2 - 2 F L \delta^2 + \delta^4)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_z^2 = & - (4FKLQE_zP_z - 4FKX\delta E_zP_z - 4FK\delta\xi E_zP_z + 2FLX\delta E_zP_z - 2FL\delta\xi E_zP_z + \\
 & 4FKL\gamma E_zP_z + \delta^3\rho E_z^2 + W\delta^3E_z^2 + \delta^3\nu P_z^2 + X\delta^3E_zP_z + \delta^3\xi E_zP_z + 4AFKL + \\
 & 8FK^2NP_z^2 + 8FK^2OE_z^2 + 8FK^2\alpha P_z^2 + 8FK^2\beta E_z^2 - 4FL^2NP_z^2 - 4FL^2OE_z^2 - \\
 & 4FL^2\alpha P_z^2 - 4FL^2\beta E_z^2 - 2KN\delta^2P_z^2 - 2KO\delta^2E_z^2 - 2K\alpha\delta^2P_z^2 - 2K\beta\delta^2E_z^2 - \\
 & 2LN\delta^2P_z^2 - 2LO\delta^2E_z^2 + 16FK^2P_1\sigma_0 - 8FL^2P_1\sigma_0 - 4KP_1\delta^2\sigma_0 - 4LP_1\delta^2\sigma_0 - \\
 & 2L\delta^2\eta\sigma_0 + 8FK^2QE_zP_z + 4FKLNP_z^2 + 4FKLOE_z^2 + 4FKL\alpha P_z^2 + \\
 & 4FKL\beta E_z^2 - 4FKT\delta P_z^2 - 4FKW\delta E_z^2 - 4FK\delta\nu P_z^2 - 4FK\delta\rho E_z^2 - \\
 & 4FL^2QE_zP_z + 2FLT\delta P_z^2 + 2FLW\delta E_z^2 - 2FL\delta\nu P_z^2 - 2FL\delta\rho E_z^2 - \\
 & 2KQ\delta^2E_zP_z - 2LQ\delta^2E_zP_z + 8FKLP_1\sigma_0 - 8FK\delta G_2\sigma_0 + 4FL\delta G_2\sigma_0 + \\
 & 4FL\delta H_2\sigma_0 + 8FK^2\gamma E_zP_z - 4FL^2\gamma E_zP_z - 2K\gamma\delta^2E_zP_z + T\delta^3P_z^2 - 2AL\delta^2 + \\
 & 2\delta^3G_2\sigma_0 - 2AK\delta^2 - 4AFL^2 + 8AFK^2) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2LK - 8F^2L^2 - \\
 & 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

Durch Koeffizientenvergleich besteht die Möglichkeit mehrere Entwicklungskoeffizienten zusammenzufassen:

$$C_0 = -2((K + L)A) \cdot (4FK + 4FL - \delta^2)^{-1} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
 C_1 = & (-8FK^2N - 4FKNL + 4FNL^2 + L\delta^2\alpha + 2KN\delta^2 + 2NL\delta^2 - 2F\delta L\nu + 4FKT\delta - \\
 & 2F\delta TL - T\delta^3) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2KL - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.19}$$

$$\begin{aligned}
 C_2 = & -(-L\delta^2\gamma - 2\delta^2LQ - 2KQ\delta^2 - 4FKX\delta - 4FQL^2 + 8FK^2Q + 2F\delta XL + \\
 & X\delta^3 + 2F\delta L\xi + 4FKQL) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2KL - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.20}$$

$$\begin{aligned}
 C_3 = & (-2F\delta LW + 4FOL^2 + 4FKW\delta + L\delta^2\beta - 8FK^2O + 2KO\delta^2 - 4FKOL - \\
 & W\delta^3 - 2F\delta L\rho + 2L\delta^2O) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2KL - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}
 C_4 = & (8FL^2P_1 - 16FK^2P_1 - 4FL\delta G_2 - H_2\delta^3 + 4KP_1\delta^2 + 8FK\delta G_2 - 8FKLP_1 + \\
 & L\delta^2\eta + 4FKH_2\delta - 4FK\eta L + 2K\delta^2\eta - 8FK^2\eta + 4F\eta L^2 - 2\delta^3G_2 + \\
 & 4LP_1\delta^2) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2KL - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.22}$$

$$C_5 = - (4FK\alpha L - 2NL\delta^2 + 2F\delta TL + 8FK^2N + 4FKNL + T\delta^3 - 4FK\delta\nu - 4F\alpha L^2 + \nu\delta^3 - 4FKT\delta - 2F\delta L\nu - 2K\alpha\delta^2 - 2KN\delta^2 + 8FK^2\alpha - 4FNL^2) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2LK - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1} \quad (\text{A.23})$$

$$C_6 = - (-2\delta^2LQ - 4FQL^2 + X\delta^3 + 8FK^2\gamma + \xi\delta^3 + 4FK\gamma L + 2F\delta XL - 2KQ\delta^2 + 8FK^2Q + 4FKQL - 4FKX\delta - 4FK\delta\xi - 2F\delta L\xi - 2K\gamma\delta^2 - 4F\gamma L^2) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2LK - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1} \quad (\text{A.24})$$

$$C_7 = (4FK\delta\rho + 2F\delta L\rho + 4FKW\delta + 2K\beta\delta^2 - 8FK^2O + 2L\delta^2O - 2F\delta LW - W\delta^3 - 4FKOL - \rho\delta^3 + 2KO\delta^2 - 4FK\beta L + 4FOL^2 + 4F\beta L^2 - 8FK^2\beta) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2LK - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1} \quad (\text{A.25})$$

$$C_8 = (4KP1\delta^2 + 2\delta^2L\eta + 4\delta^2LP1 - 4F\delta LH_2 - 4F\delta LG_2 - 2G_2\delta^3 + 8FKG_2\delta - 16FK^2P1 + 8FP1L^2 - 8FKP1L) \cdot (16F^2K^2 + 8F^2LK - 8F^2L^2 - 8FK\delta^2 - 2FL\delta^2 + \delta^4)^{-1} \quad (\text{A.26})$$

Die Polarisation wird als Produkt von temperaturabhängiger elektrischer Suszeptibilität χ_{el} und elektrischem Feld beschrieben.

$$P_z = \chi_{el}E_z \quad (\text{A.27})$$

Daraus folgt für die quadratischen Ordnungsparameterkomponenten:

$$\varphi_x^2 = \varphi_y^2 = C_0 + (C_1\chi_{el}^2 + C_2\chi_{el} + C_3)E_z^2 + C_4\sigma_0 \quad (\text{A.28})$$

$$\varphi_z^2 = C_0 + (C_5\chi_{el}^2 + C_6\chi_{el} + C_7)E_z^2 + C_8\sigma_0 \quad (\text{A.29})$$

Eine Ordnungsparameterkomponente φ_n ist dabei definiert als:

$$\varphi_n = \sqrt{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \cdot \frac{V_n}{V} \quad (\text{A.30})$$

Der Quotient zweier Domänenvolumina V_z und V_x lässt sich nach A.30 beschreiben als:

$$\frac{V_z}{V_x} = \frac{\sqrt{C_0 + (C_5\chi_{el}^2 + C_6\chi_{el} + C_7)E_z^2 + C_8\sigma_0}}{\sqrt{C_0 + (C_1\chi_{el}^2 + C_2\chi_{el} + C_3)E_z^2 + C_4\sigma_0}} \quad (\text{A.31})$$

Gleichung A.31 entspricht der Gleichung 2.18 aus Abschnitt 2.2.5.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Nagaraj et al., Appl. Phys. Lett. **74**, 3194 (1999).
- [2] S. Ezhilvalavan and T.-Y. Tseng, Mater. Chem. Phys. **65**, 227 (2000).
- [3] K. Wüst, *Mikroprozessortechnik: Grundlagen, Architekturen und Programmierung von Mikroprozessoren, Mikrocontrollern und Signalprozessoren*, Vieweg+Teubner Verlag, 3. Auflage, 2008.
- [4] B. Park et al., Nature **401**, 682 (1999).
- [5] A. I. Kingon, J.-P. Maria, and S. K. Streiffer, Nature **406**, 1032 (2000).
- [6] C. Tragut and K. H. Härdtl, Sens. Actuators B **4**, 425 (1991).
- [7] J. M. Philips, J. Appl. Phys. **79**, 1829 (1996).
- [8] J. Bednorz and K. Müller, Z. Phys. B. **64**, 189 (1986).
- [9] D. Brunner, S. Taeri-Baghdadrani, W. Sigle, and M. Rühle, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 1161 (2001).
- [10] K. A. Müller, W. Berlinger, and E. Tosatti, Z. Phys. B **84**, 277 (1991).
- [11] G. Shirane and Y. Yamada, Phys. Rev. **177**, 858 (1969).
- [12] J. Hemberger et al., J. Phys. Condens. Matter **8**, 4673 (1996).
- [13] J. Sidoruk et al., J. Phys. Condens. Matter **22**, 235903 (2010).
- [14] R. Cowley, Adv. Phys. **29**, 1 (1980).
- [15] W. Cochran, Adv. Phys. **9**, 401 (1960).
- [16] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg, 9., verbesserte Auflage, 1991.

- [17] R. Lyddane, R. Sachs, and E. Teller, *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- [18] R. Blinc, *Ferroelectrics* **74**, 301 (1987).
- [19] J. Burfoot and G. Taylor, *Polar Dielectrics and Their Applications*, Palgrave Macmillan, 1979.
- [20] V. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **21**, 447 (1926).
- [21] A. Kumar, A. Verma, and S. Bhardwaj, *Open Appl. Phys. J.* **1**, 11 (2008).
- [22] A. Durán, E. Martínez, J. A. Díaz, and J. M. Siqueiros, *J. Appl. Phys.* **97**, 104109 (2005).
- [23] H. Unoki and T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 546 (1967).
- [24] P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 16 (1968).
- [25] A. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- [26] M. Geday and A. Glazer, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3303 (2004).
- [27] S. Hayward and E. Salje, *Phase Transitions* **68**, 501 (1999).
- [28] W. Jauch and A. Palmer, *Phys. Rev. B* **60**, 2961 (1999).
- [29] B. Alefeld, *Z. Phys.* **222**, 155 (1969).
- [30] Y. Yamada and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 396 (1969).
- [31] P. A. Fleury and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 665 (1967).
- [32] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag München, 2009.
- [33] T. Sakudo and H. Unoki, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 851 (1971).
- [34] K. A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [35] V. Lemanov, A. Sotnikov, E. Smirnova, M. Weihnacht, and R. Kunze, *Solid State Commun.* **110**, 611 (1999).
- [36] I.-S. Kim, M. Itoh, and T. Nakamura, *J. Solid State Chem.* **101**, 77 (1992).
- [37] M. I. Marques, C. Arago, and J. A. Gonzalo, *Phys. Rev. B* **72**, 092103 (2005).
- [38] W. Zhong and D. Vandderbilt, *Phys. Rev. B* **53**, 5047 (1996).

- [39] N. Sai and D. Vanderbilt, *Phys. Rev B* **62**, 13942 (2000).
- [40] E. Courtens, *Ferroelectrics* **183**, 25 (1996).
- [41] V. Laguta, R. Blinc, M. Itoh, J. Seliger, and B. Zalar, *Phys. Rev. B* **72**, 214117 (2005).
- [42] A. Yamanaka et al., *Europhys. Lett.* **50**, 688 (2000).
- [43] V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, P. P. Syrnikov, and E. A. Tarakanov, *Phys. Rev. B* **54**, 3151 (1996).
- [44] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [45] G. Samara, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R367 (2003).
- [46] V. Shuvaeva, Y. Azuma, K. Yagi, and H. Terauchi, *Phys. Rev B* **61**, 2969 (2000).
- [47] A. Lebedev, *Phys. Sol. Stat.* **51**, 362 (2009).
- [48] M. Itoh et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
- [49] M. Itoh, T. Yagi, Y. Uesu, W. Kleemann, and R. Blinc, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5**, 417 (2004).
- [50] H. Uwe and T. Sakudo, *Phys. Rev. B* **13**, 271 (1976).
- [51] J. Haeni et al., *Nature* **430**, 758 (2004).
- [52] M. Bartkowiak, G. Kearley, M. Yethiraj, and A. Mulders, *Phys. Rev B* **83**, 063102 (2011).
- [53] A. Erba, K. El-Kelany, M. Ferrero, I. Baraille, and M. Rerat, *Phys. Rev B* **88**, 035102 (2013).
- [54] E. Hegenbarth, *Phys. Stat. Sol.* **6**, 333 (1964).
- [55] J. C. Slonczewski and H. Thomas, *Phys. Rev. B* **1**, 3599 (1970).
- [56] R. A. Cowley, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **354**, 2799 (1996).
- [57] G. Eckold, private Mitteilung.
- [58] A. Buckley, J. Rivera, and E. Salje, *J. Appl. Phys.* **86**, 1653 (1999).
- [59] R. Loetzsch et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 071901 (2010).

- [60] A. Heidemann and H. Wettengel, Z. Phys. **258**, 429 (1973).
- [61] R. Loetzsch, I. Uschmann, and E. Förster, Appl. Phys. A **106**, 563 (2012).
- [62] E. Salje, M. Gallardo, J. Jimenez, F. Romero, and J. Cerro, J. Phys. Condens. Matter **10**, 5535 (1998).
- [63] V. Große, *Ladungsträgertransport in epitaktischen Strontiumtitanat-Schichten für den Einsatz in supraleitenden Bauelementen*, Doktorarbeit, Universität Jena, 2011.
- [64] H. Tietze, M. Müllner, and H. Jex, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 2209 (1983).
- [65] F. W. Lytle, J. Appl. Phys. **35**, 2212 (1964).
- [66] A. K. Tagantsev, E. Courtens, and L. Arzel, Phys. Rev. B **64**, 224107 (2001).
- [67] K. Fosshem and B. Berre, Phys. Rev B **5**, 3292 (1972).
- [68] E. Balashova, V. Lemanov, R. Kunze, G. Martin, and M. Weihnacht, Ferroelectrics **183**, 75 (1996).
- [69] W. Burke and R. Pressley, Solid State Commun. **7**, 1187 (1969).
- [70] K. A. Müller, W. Berlinger, M. Capizzi, and H. Gränicher, Solid State Commun. **8**, 549 (1970).
- [71] T. Chang, J. Appl. Phys. **43**, 3591 (1972).
- [72] J. Buzare, J. Fayet, W. Berlinger, and K. Müller, Phys. Rev. Lett. **42**, 465 (1979).
- [73] F. Romero, M. Gallardo, J. Jimenez, J. Cerro, and E. Salje, J. Phys. Condens. Matter **12**, 4567 (2000).
- [74] J. Chrosch and E. Salje, J.Phys.: Condens. Matter **10**, 2817 (1998).
- [75] L. Cao, E. Sozontov, and J. Zegenhagen, Phys. stat. sol. **181**, 387 (2000).
- [76] M. Watanabe, T. Yagi, and M. Yamaguchi, J. Korean Phys. Soc **32**, 556 (1998).
- [77] B. Pietrass, Phys. Stat. Sol. (a) **9**, K39 (1972).
- [78] M. A. Saifi and L. E. Cross, Phys. Rev. B **B2**, 677 (1970).
- [79] V. Lemanov, Ferroelectrics **265**, 1 (2002).

- [80] J. Leist, *Echtzeit-Untersuchungen der ferroelektrischen Phasenumwandlungen in $K_2\text{SeO}_4$ und SrTiO_3 unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes*, Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2008.
- [81] J. Leist et al., *diffusion-fundamentals* **12**, 60 (2010).
- [82] J. Sidoruk, *Einfluss von Druck und elektrischem Feld auf die Domänenverteilung von SrTiO_3* , Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2010.
- [83] A. Petrovic et al., *Phys. Rev B* **87**, 064103 (2013).
- [84] R. Wang, Y. Zhu, and S. Shapiro, *Phys. Rev B* **61**, 8814 (2000).
- [85] L. Arzel et al., *Ferroelectrics* **267**, 317 (2002).
- [86] W. Cao and G. Barsch, *Phys. Rev B* **41**, 4334 (1990).
- [87] A. Morozovska, E. Eliseev, M. Glinchuk, L. Chen, and V. Gopalan, *Phys. Rev B* **85**, 094107 (2012).
- [88] J. Scott, E. Salje, and M. Carpenter, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187601 (2012).
- [89] A. Morozovska et al., *Phys. Rev B* **87**, 134102 (2013).
- [90] W. Schranz, *Phys. Rev B* **83**, 094120 (2011).
- [91] P. Link, G. Eckold, and J. Neuhaus, *Physica B* **276-278**, 122 (2000).
- [92] B. Pedersen, F. Frey, W. Scherer, P. Gille, and G. Meisterernst, *Physica B* **385-286**, 1046 (2006).
- [93] G. Artus, R. Gilles, F. Frey, and W. Scherer, *Physica B* **276-278**, 77 (2000).
- [94] H. M.-L. Zentrum, <http://www.mlz-garching.de/resi>.
- [95] K. Elisbihani, *Hochauflösende γ -Diffraktometrie zur Untersuchung der Ferroelektrischen Lock-in Phasenumwandlung in Rb_2ZnCl_4* , Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2002.
- [96] K. Elisbihani, H. Gibhardt, and G. Eckold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3168 (2009).
- [97] J. Leist, H. Gibhardt, K. Hradil, and G. Eckold, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 415209 (2008).
- [98] G. Eckold, *Nucl. Instrum. Methods* **A289**, 221 (1990).

- [99] G. Eckold, H. Gibhardt, D. Caspary, P. Elter, and K. Elisbihani, *Z. Kristallogr.* **218**, 144 (2003).
- [100] J. Davaasambu et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 255401 (2012).
- [101] J. Leist, H. Gibhardt, K. Hradil, and G. Eckold, *J. Phys. Condens. Matter* **23** (2011).
- [102] G. Eckold, H. Schober, and S. Nagler, *Studying Kinetics with Neutrons*, Springer, 2010.
- [103] M. Ueltzen, *Journal of Crystal Growth* **132**, 315 (1993).
- [104] J. Bednorz and H. Scheel, *Journal of Crystal Growth* **41**, 5 (1977).
- [105] S. Brandt, private Mitteilung, Crystal GmbH, Berlin .
- [106] H. Scheel, J. Bednorz, and P. Dill, *Ferroelectrics* **13**, 507 (1976).
- [107] A. Duisenberg, L. Kroon-Batenburg, and A. Schreurs, *J. Appl. Cryst.* **36**, 220 (2003).
- [108] A. Schreurs, X. Xian, and L. Kroon-Batenburg, *J. Appl. Cryst.* **43**, 70 (2010).
- [109] A. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.* **25**, 92 (1992).
- [110] M. Sato, Y. Soejima, N. Ohama, and A. Okazaki, *Phase Transitions* **5**, 207 (1985).
- [111] D. Rytz, private Mitteilung.
- [112] L. Arzel et al., *Ferroelectrics* **236**, 81 (2000).
- [113] S. Taeri-Baghbadorani, *Untersuchungen zur Plastizität und Versetzungsanordnung von Strontiumtitanat*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2002.
- [114] J. Yoshimura, T. Sakamoto, S. Usui, and S. Kimura, *Journal of Crystal Growth* **191**, 483 (1998).
- [115] K. Aso, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 1243 (1975).
- [116] M. Carpenter, *Am. Mineral.* **92**, 309 (2007).
- [117] Z. Salman et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 147601 (2006).
- [118] Z. Salman et al., *Phy. Rev. B* **83**, 224112 (2011).
- [119] J. Fossum and K. Fosheim, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5549 (1985).

- [120] H. Tietze, M. Müllner, and H. Jex, Phys. Stat. sol. (a) **66**, 239 (1981).
- [121] J. F. Scott and H. Ledbetter, Z. Phys. B **104**, 635 (1997).
- [122] Y. Yao and H. Fu, Phy. Rev. B **82**, 174119 (2010).
- [123] Y. Li et al., Phys.Rev. B **73**, 184112 (2006).
- [124] G. Sheng et al., J. Appl. Phys. **108**, 084113 (2010).
- [125] M. Honig et al., Nat. Mater **12**, 1112 (2013).
- [126] B. Kalisky et al., Nat. Mater **12**, 1091 (2013).
- [127] C. Schhmidt and E. Hegenbarth, Phys. stat. sol. **3**, 329 (1963).
- [128] S. Park, M. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa, and L. Cross, J. Appl. Phys. **82**, 1798 (1997).
- [129] R. Wördenweber, J. Schubert, T. Ehlig, and E. Hollmann, J. Appl. Phys. **113**, 164103 (2013).
- [130] A. Kityk et al., Phys. Rev. B **61**, 946 (2000).
- [131] M. Maglione, Phys. Rev. Lett. **81**, 3299 (1998).
- [132] F. Alvare, A. Alegria, and J. Colmenero, Phys. Rev B **44**, 7306 (1991).
- [133] D. H. Stöcker, *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*, Verlag Harri Deutsch, 2007.
- [134] P. Chen et al., Phys. Rev. lett **110**, 047601 (2013).