Der Einfluss von Defekten auf das Schaltverhalten ferroelektrisch modulierter Substanzen

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

Karsten Behrendt aus Oldenburg

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Götz Eckold, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Dietmar Stalke, Institut für Anorganische Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Götz Eckold, Institut für Physikalische Chemie

Korreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke, Institut für Anorganische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Jun.-Prof. Dr. Ricardo Mata, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Philipp Vana MBA, Institut für Physikalische Chemie

Dr. Thomas Zeuch, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Franc Meyer, Institut für Anorganische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2015

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung1
2 Grundlagen5
2.1 Modulierte Strukturen6
2.1.1 Phasenumwandlungen7
2.1.2 Beugung11
2.1.3 Dielektrische Eigenschaften15
2.2 Kinetik von Phasenumwandlungen17
2.3 Literaturstand21
3 Experimentelles
3.1 Messmethoden26
3.1.1 Diffraktion26
3.1.2 Impedanzspektroskopie32
3.2 Proben
3.2.1 Herstellung
3.2.2 Gehaltsbestimmung40
3.2.3 Aufbau und Durchführung43
4 Ergebnis45
4.1 Lock-In-Umwandlung48
4.1.1 Gleichgewichtsphasen50
4.1.2 Ablauf der Phasenumwandlung53
4.1.3 Temperaturabhängigkeit kinetischer Parameter66
4.1.4 Elektrisches Feld71
4.1.5 Probenhistorie und Alterung75
4.2 Metastabile Zustände80
4.2.1 Unterkühlte INC-Phase80
4.2.2 Nicht-relaxierte C-Phasen84
4.3 Diskussion
5 Ausblick
6 Zusammenfassung101
Literaturverzeichnis
Anhang 107

1 Einleitung

Die Charakteristika von Materialien werden ganz entscheidend von den darin enthaltenen Defekten beeinflusst. In nahezu sämtlichen technischen Werkstoffen sorgen Störungen wie Fremdstoffe oder strukturelle Fehlordnungen für erwünschte Eigenschaften, zum Beispiel in Bezug auf mechanisches und elektrisches Verhalten. Beginnend mit der Herstellung von kohlenstoffhaltigem Eisen über diverse Legierungen bis hin zu niedrigstdotiertem Silizium folgten technische Fortschritte oftmals solchen materialwissenschaftlichen Innovationen, welche auf der Ausnutzung spezifischer Defekte beruhen.

Die Entwicklung von Hochleistungsmaterialien und die Spezialisierung unzähliger Werkstoffe wurde dabei vielfach erst ermöglicht durch das zunehmende Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Prinzipien. Dieses erlaubt idealerweise eine präzise Vorhersage maßgeschneiderter Materialeigenschaften und dadurch die gezielte Modifikation von Werkstoffen für individuelle Anforderungen. Um Zusammenhänge zwischen vorwiegend mikroskopischen Veränderungen und den daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften zu verstehen, ist die physikalisch-chemische Grundlagenforschung unverzichtbar.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der Prozesse in ferroelektrisch modulierten Substanzen liefern. Der Fokus liegt hierbei auf den Mechanismen von Phasenumwandlungen und deren Beeinflussung durch Defekte.

Ferroelektrika, also Stoffe mit schaltbarer elektrischer Polarisation, haben weitreichende technische Bedeutung erlangt. Sie kommen vorrangig in mechanischen Aktoren und in nichtflüchtigen Datenspeichern zum Einsatz. Während bei ersteren die hervorragenden piezoelektrischen Eigenschaften ausgenutzt werden und eine Umpolung gerade nicht erwünscht ist, liegt der Vorteil von ferroelektrischen Speichern (FeRAM) in der nahezu beliebigen Reversibilität des intrinsischen Polungszustandes. Inzwischen werden FeRAMs nicht nur für mobile Anwendungen mit geringer Speicherkapazität eingesetzt, sondern bieten eine Alternative zu klassischen magnetischen Festplatten. Die notwendige Miniaturisierung stellt hohe Anforderungen an die Qualität der eingesetzten Substanzen. Es kommen vorrangig Stoffe mit Perovskit-Struktur zum Einsatz, da diese als Keramiken eingesetzt werden können und somit vergleichsweise leicht herstellbar sind. Darüber hinaus lassen sich ihre dielektrischen Eigenschaften durch geringfügige Änderun gen der chemischen Zusammensetzung und Herstellungsmethode über einen sehr weiten Bereich gezielt modifizieren. Neben Bariumtitanat wird für derartige Anwendungen hauptsächlich Bleititanat-Zirkonat (PZT) verwendet. Durch Variation des Titan-Zirkon-Verhältnisses und zusätzliche Dotierung mit weiteren Elementen kann eine große Varianz an Materialeigenschaften erreicht werden. Derzeit wird jedoch mit großem Aufwand nach Alternativen für PZT gesucht, da es aufgrund der Giftigkeit des enthaltenen Bleis zunehmenden Beschränkungen in Herstellung und Benutzung unterliegt [3]. Hierbei werden die besten Ergebnisse ebenfalls mit dotierten Mischkristallen erzielt.

Substanzen, die modulierte Strukturen aufweisen, sind zunächst für die Grundlagenforschung von großem Interesse. Dies gilt insbesondere, wenn wie in den hier zu untersuchenden Substanzen auch eine inkommensurable Modulation zu beobachten ist. Nicht zuletzt durch den Nobelpreis im Jahr 2011 für die Entdeckung der Quasikristalle [4] hat die Forschungsleistung in einem Teilbereich der aperiodischen Kristallstrukturen höchste Würdigung erfahren. Zu diesen nicht klassischen Formen von kristallographischer Ordnung zählen neben den inkommensurablen Kompositstrukturen die inkommensurabel modulierten Kristalle. Alle diese Strukturen haben gemeinsam, dass sie in einer oder mehrerer Richtungen keine Translationsperiodizität aufweisen und dennoch ein diskretes Beugungsmuster zeigen. Aus kristallographischer Sicht stellt Inkommensurabilität eine Herausforderung an die Strukturbestimmung dar, da eine exakte Beschreibung weitaus komplexer ist als für klassische Kristalle [5]. Auch hat sich in jüngster Zeit gezeigt, dass sogar Proteinkristalle dazu neigen, inkommensurable Strukturen auszubilden. Aufgrund der ohnehin aufwändigen Strukturbestimmung und mangelnden Informationsdichte der Messdaten wird dies jedoch leicht übersehen [6]. Warum derartige Strukturen überhaupt auftreten, ist wiederum eine Fragestellung der physikalisch-theoretischen Festkörperforschung. Für den Physikochemiker ist von besonderem Interesse, wie Phasenumwandlungen in solchen Substanzen ablaufen und inwiefern diese beeinflusst werden können, um dadurch Materialeigenschaften gezielt zu verändern.

Die Kombination von Ferroelektrizität und Inkommensurabilität führt zu einzigartigen Phänomenen, wie man sie zum Beispiel in Kristallen der A₂BX₄-Verbindungen findet. Hierbei handelt es sich um ionische Substanzen mit einem einwertigen Kation A, einem zweiwertigen B und einem anionischen X, wie zum Beispiel K₂SeO₄. Im Übergangsbereich zwischen inkommensurabler und ferroelektrisch modulierter Struktur finden sich spezielle Strukturen in der Größenordnung von wenigen Nanometern. Dort liegen entgegengesetzt polarisierte Bereiche vor, welche aber im Unterschied zu antiferroelektrischen Ordnungen nicht ohne weiteres schaltbar sind und sich über mehrere Elementarzellen ausdehnen. Dennoch sind sie grundsätzlich kohärent und stellen eine intrinsische Kristalleigenschaft dar. Durch Variation externer Parameter wie der Temperatur und dem elektrischem Feld lässt sich darüber hinaus die Größe dieser Nanodomänen verändern [7].

Die Strukturen der A₂BX₄-Verbindungen sowie deren dielektrische Eigenschaften wurden bereits vielfach untersucht und es existieren Modelle zur Erklärung der beobachteten Effekte [8]. Der starke Einfluss von Kristalldefekten, insbesondere auf das Verhalten der Nanodomänen, ist hierbei durchaus bekannt, so dass abweichende Ergebnisse verschiedener Messungen oftmals auf die unterschiedliche Qualität der jeweils untersuchten Kristalle zurückgeführt werden. Eine wirkliche Erklärung scheinbar widersprüchlicher Resultate ist hingegen oftmals nicht möglich, da eine systematische Untersuchung des Einflusses von Defekten sowohl auf die Mikrostruktur, als auch auf die makroskopischen Eigenschaften, noch aussteht.

Um diesen Zusammenhang unmittelbar zu untersuchen, bietet es sich an, Defekte durch eine gezielte Dotierung mit Fremdionen einzubringen. So wurden bereits einzelne Messungen, unter anderem am Mischkristallsystem K₂ZnCl₄-Rb₂ZnCl₄, durchgeführt [9]. Beide Reinsubstanzen weisen die gleiche Phasenfolge auf und der sukzessive Austausch der Alkalimetallionen ist möglich, so dass für beliebige Dotierungsgrade gute Einkristalle erhalten werden können. Es wird angenommen, dass insbesondere das im Vergleich zum Kalium-Ion größere Rubidium-Ion in K₂ZnCl₄ eine drastische Verschiebung von Umwandlungstemperaturen bis hin zur völligen Unterdrückung der ferroelektrischen Phase zur Folge hat. Die Wirkung solch einer Dotierung auf Kinetik und Mechanismus der Phasenumwandlungen ist jedoch bislang nicht untersucht worden. Es liegen lediglich einige Hinweise aus Messungen an den Reinsubstanzen vor, dass Defekte eine deutliche Verlangsamung der ferroelektrischen Phasenumwandlung bewirken können. Darüber hinaus wurden an Mischkristallen aus (K/Rb)₂ZnCl₄ aber noch keine weiteren Umwandlungen nachgewiesen, im Gegensatz zum Beispiel zu PZT, welches je nach Zusammensetzung in unterschiedlichen Strukturen vorliegen kann.

Eine grundsätzliches Problem beim Zusammenführen der diversen Ergebnisse in der Literatur ergibt sich daraus, dass zwar eine Vielzahl von spektroskopischen, diffraktometrischen und kalorimetrischen Methoden angewandt wurde, jedoch eine gleichzeitige Messung unterschiedlicher physikalischer Größen in den seltensten Fällen erfolgte. Erschwerend kommt hinzu, dass eine Abhängigkeit der Messergebnisse von der Vorbehandlung der Proben beschrieben wird. Somit ist sogar ein genauer Vergleich von Umwandlungstemperaturen äußerst problematisch, wenn die Resultate an Proben unterschiedlicher Qualität und mittels stark voneinander abweichender Messverfahren erhalten wurden. Deshalb wird in dieser Arbeit besonderer Wert darauf gelegt, Proben mit sehr gut bekannter Qualität und Zusammensetzung zu verwenden und die Historie der Messung genau zu dokumentieren, um zum Beispiel Veränderungen durch thermische Behandlung erfassen zu können. Außerdem werden grundsätzlich mehrere Messgrößen gleichzeitig aufgenommen, welche komplementäre Informationen über die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften der Kristalle liefern, so dass ein direkter Bezug zu möglichst vielen bisherigen Untersuchen erfolgen kann.

Ziel der vorliegen Arbeit war es, den Einfluss von Kationen-Defekten auf die Phasenumwandlungen in A₂BX₄-Verbindungen systematisch zu untersuchen. Als Modellsystem diente Rb-dotiertes K₂ZnCl₄, da es bei Raumtemperatur sowohl kommensurable als auch inkommensurable Phasen aufweisen kann. Hierzu wurden Einkristalle hoher Perfektion mit Dotierungsgraden von 0.4 % bis 7.5 % gezüchtet und mittels hochauflösender Gamma- und Neutronendiffraktion temperaturabhängig charakterisiert. Diese Beugungsmethoden wurden gewählt, um auch große Proben durchstrahlen zu können. Somit war es möglich, in-situ Impedanzspektroskopie durchzuführen und die beobachteten strukturellen Veränderungen direkt mit der elektrischen Leitfähigkeit und dielektrischen Eigenschaften zu verknüpfen. Auch konnten durch gleichzeitiges Anlegen eines externen elektrischen Feldes zusätzliche Rückschlüsse auf das Verhalten und insbesondere die Beweglichkeit von geladenen Defekten gezogen werden.

1 Einleitung

Aus den so gewonnenen Informationen galt es, ein präzises Phasendiagramm zu erstellen und darüber hinaus ein möglichst umfassendes Bild eventueller Nicht-Gleichgewichtszustände zu erhalten. Von besonderem Interesse war hierbei sowohl die makroskopische, als auch die mikroskopische Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der Phasenumwandlungen. Diese Erkenntnisse sollen schließlich dazu dienen, gezielt Kristalle herzustellen, welche Nanodomänen unterschiedlicher Form bei Raumtemperatur aufweisen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Beschreibungen vorgestellt, die zum Verständnis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen notwendig sind. Dabei stehen zunächst strukturelle Besonderheiten und die Phasenumwandlungen der Reinsubstanzen im Vordergrund, um abschließend auf Veränderungen dieser Eigenschaften in Mischsystemen eingehen zu können.

Zu Beginn wird dargelegt, inwiefern sich inkommensurabel modulierte Strukturen von klassischen Kristallen unterscheiden. Die Beschreibung von Phasenumwandlungen mithilfe der Landau-Theorie wird erläutert und der Mechanismus der Lock-In-Umwandlung veranschaulicht. Im Anschluss erfolgt die Behandlung der Beugung an diesen Strukturen, wobei erläutert wird, welche Rückschlüsse auf Veränderungen der Modulation aus dem Diffraktionsbild gezogen werden können. Die makroskopischen dielektrischen Eigenschaften modulierter Phasen werden aus den strukturellen Gegebenheiten abgeleitet.

Auf Grundzüge der kinetischen Beschreibung von Phasenumwandlungen wird, soweit für die Beschreibung und Analyse der Messdaten notwendig, eingegangen.

Schließlich wird die Struktur der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen gezeigt und deren physikalische Eigenschaften beschrieben. Der Literaturstand wird insbesondere in Bezug auf bereits durchgeführte Messungen an Mischkristallen vorgestellt.

2.1 Modulierte Strukturen

Kristalle zeichnen sich im Gegensatz zu amorphen Feststoffen wie Gläsern durch das Vorliegen eines Diffraktionsbildes mit scharfen Punkten aus. Im Allgemeinen ist dieses an das Vorhandensein von Translationsperiodizität geknüpft. Der gesamte Festkörper kann dann durch Aneinanderreihen von identischen Einheiten, den Elementarzellen, beschrieben werden. Diese Fernordnung hat zur Folge, dass auch die makroskopischen Eigenschaften der Substanz durch die Struktur dieser kleinsten Bausteine gegeben sind. Da eine vollständige Raumausfüllung durch die Elementarzellen erforderlich ist, können diese nur bestimmte Symmetrien aufweisen. So sind Rotationssymmetrien mit einer fünfzähligen Achse sowie größeren als sechszähligen Achsen nicht möglich. Die Symmetrie eines Kristalls kann durch eine von 230 Raumgruppen beschrieben werden.

Neben diesen klassischen Kristallen gibt es aber auch solche, bei denen zwar keine direkte Translationsperiodizität gefunden wird, die aber dennoch durch eine Wiederholungsvorschrift eines bestimmten Bauprinzips vollständig beschrieben werden können. In diesem Fall spricht man von aperiodischen Strukturen [5]. Wenn sie einem dreidimensionalen Penrose-Muster entsprechen, handelt es sich um Quasikristalle. Dann sind auch Rotationssymmetrien möglich, die in klassischen Kristallen nicht gefunden werden. So enthalten einige intermetallische Phasen von AlCuFe fünfzählige Drehachsen. Eine weitere Klasse stellen die modulierten Strukturen dar. Hierbei kann der Aufbau derart ausgedrückt werden, dass im Kristall eine periodische Verschiebung der Atompositionen entlang einer oder mehrerer Raumrichtungen vorliegt. Dies ist in Abb. 2.1 beispielhaft für eine sinusförmige, eindimensionale Modulation dargestellt. Oben ist eine klassische Kristallstruktur ("N-Phase") abgebildet. Eine Elementarzelle hat die Länge *d*. Darunter ist die inkommensurable Phase (INC) zu sehen. Die Auslenkung der Atome lässt sich dabei durch eine stehen de Welle beschreiben. Deren Wellenlänge kann aber nicht durch ein ganzzahliges Vielfaches des Gitterpa rameters *d* ausgedrückt werden. In der unteren Darstellung ist die kommensurable Überstruktur C illustriert, bei der die Elementarzelle genau dreimal so lang ist wie in der N-Phase. Die Symmetrie in den



Abbildung 2.1: eine unmodulierte Phase N, die kommensurabel modulierte dreifache Überstruktur C sowie ein inkommensurables Auslenkungsmuster mit verringerter Modulationswellenlänge (INC)

modulierten Phasen ist im Vergleich zur N-Phase erniedrigt. Diese Struktur lässt sich jedoch in einer (3+1)-dimensionalen Superraumgruppe beschreiben. Die Kombination aller 3-dimensionalen Raumgruppen mit verschiedenen möglichen Symmetrien der eindimensionalen Aperiodizität führt zu insgesamt 755 Superraumgruppen.

In einer inkommensurablen Phase finden sich über den gesamten Kristall keine zwei Einheiten, die exakt gleich aufgebaut sind; das heißt, es gibt auch bei unendlicher Verlängerung des Musters in Abb. 2.1 niemals ein weiteres Atom, dessen Auslenkung exakt Null beträgt. Sonst ließe sich eine neue Elementarzelle beschreiben, die aus einer Reihe der ursprünglichen aufgebaut wäre. Diese Überstruktur besäße dann einen Gitterparameter, der dem Abstand der beiden gleichen Einheiten entspricht. Dementsprechend hat die Modulationswellenlänge einer inkommensurablen Struktur einen irrationalen Wert. In der Praxis kann man die Modulationswellenlänge im Rahmen der experimentellen Genauigkeit immer durch eine rationale Zahl ausdrücken. Wenn sich allerdings die Modulationswellenlänge in Abhängigkeit der Temperatur kontinuierlich ändert, müssen notwendigerweise inkommensurable Zustände durchlaufen werden.

Dieses Verhalten wird an den Substanzen der A_2BX_4 -Gruppe beobachtet. Die INC-Phase ist nur in einem begrenzten Temperaturbereich stabil. Die Kristalle wandeln sich aus einer unmodulierten Hochtemperaturphase bei einer Temperatur T_1 in eine inkommensurable Phase um. Die Modulationswellenlänge verringert sich beim Abkühlen kontinuierlich, bis sie bei einer Temperatur T_c sprunghaft auf einen kommensurablen Wert einrastet. Dies stellt die Lock-In-Umwandlung dar. Die Tieftemperaturphase ist ferroelektrisch, hervorgerufen durch die entgegengesetzte Auslenkung unterschiedlich geladener Ionen. Alle im Folgenden untersuchten Substanzen weisen dabei eine dreifache Überstruktur auf.

2.1.1 Phasenumwandlungen

Die Umwandlung aus der unmodulierten in die INC-Phase verläuft kontinuierlich und ist demnach zweiter Ordnung gemäß der Klassifizierung nach Ehrenfest. Die Lock-In-Umwandlung hingegen stellt einen Phasenübergang erster Ordnung dar. Beide Prozesse lassen sich mit der Landau-Theorie der Phasenumwandlungen beschreiben. Es handelt sich um einen phänomenologischen Ansatz, bei dem die Stabilität verschiedener Strukturen in Abhängigkeit makroskopisch messbarer Größen ausgedrückt wird. Hierbei wird die Dichte der freien Energie betrachtet, welche neben der Temperatur von einem Ordnungsparameter abhängig ist. In der höhersymmetrischen Phase hat er den Wert Null, bei Verringerung der Symmetrie ist er von Null verschieden. Dieser Parameter kann durch eine geeignete Eigenschaft wie die Polarisation einer ferroelektrischen Phase definiert werden. In Abb. 2.2 ist die qualitative Abhängigkeit der freien Energiedichte A vom Wert des Ordnungsparameters η für verschiedene Temperaturen ober- und unterhalb einer Phasenumwandlung bei T_{κ} dargestellt. Der thermodynamisch stabilste Zustand im Kristall ist durch das Minimum von A gegeben, mit einem Gleichgewichtswert η_{min} des Ordnungsparameters. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung verschiebt sich das Minimum kontinuierlich zu größeren Werten von η , wenn unter T_{κ} abgekühlt wird (Abb. 2.2, links). Findet jedoch eine Umwandlung 1. Ordnung statt, so ist bei T_{κ}



Abbildung 2.2: Entwicklung der freien Energiedichte für eine Phasenumwandlung 2. Ordnung (links) und 1. Ordnung (rechts) gestrichelt ist jeweils der Wert des Ordnungsparameters mit minimaler Dichte der freien Energie dargestellt

eine Energiebarriere vorhanden, so dass der Ordnungsparameter diskontinuierlich auf einen Wert größer Null springt. Aufgrund dieser Energiebarriere kann bei solchen Phasenumwandlungen eine thermische Hysterese beobachtet werden, falls die Barriere größer ist als die thermische Energie.

Quantitativ lässt sich diese Abhängigkeit der Dichte der freien Energie vom Ordnungsparameter durch Potenzfunktionen beschreiben, wobei aus Symmetriegründen nur gerade Potenzen von η erlaubt sind:

$$A = A_0 + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6 + \dots$$
 (2.1)

Die Koeffizienten α,β und γ dieser Taylorentwicklung unterscheiden sich für Phasenübergänge 1. bzw. 2. Ordnung. Zur Erzeugung der Graphen links in Abb. 2.2 genügen die ersten drei Glieder von Gl. 2.1. Der Parameter β muss dann positiv sein und nur α ist temperaturabhängig, gemäß $\alpha = \alpha_0 (T-T_{\kappa})$. Oberhalb von T_{κ} gilt also $\alpha > 0$, unterhalb davon ist α kleiner als Null, so dass das Minimum bei $\eta \neq 0$ auftritt. Eine Umwandlung 1. Ordnung hingegen lässt sich nur unter Einbeziehung des vierten Terms beschreiben. Hierzu gibt es verschiedene mögliche Ansätze. Wenn α wie oben temperaturabhängig definiert wird, dann ist β negativ und γ positiv. Allgemein sind bei der Entwicklung von A alle mit der Symmetrie kompatiblen Terme zu berücksichtigen.

Inkommensurable Modulation

Bei der Betrachtung der hier untersuchten modulierten Substanzen muss die ursprüngliche Landau-Theorie erweitert werden. Es wird ein ortsabhängiger Ordnungsparameter eingeführt:

$$\eta(\mathbf{z}) = \rho(\mathbf{z}) e^{i \varphi(\mathbf{z})}. \tag{2.2}$$

Er entspricht einer Welle mit der Amplitude ρ und der Phase φ , besteht damit nunmehr aus zwei Komponenten. Aufgrund der räumlichen Änderung sind außerdem Gradiententerme in Gl. 2.1 einzufügen, unter anderem die Lifshitz-Invariante $\eta^* \nabla \eta - \eta \nabla \eta^*$. Je größer dieser Term ist, desto stabiler ist eine inkommensurable Modulation. Außerdem sind auch Kopplungen an ein externes elektrisches Feld und Scherspannungen bei der Entwicklung von *A* zu berücksichtigen. Für eine ausführlichere Darstellung der Landau-Theorie modulierter Systeme siehe zum Beispiel [8][10].

Während nahe von T_1 eine rein sinusförmige Modulation vorliegt, ergibt sich aus detaillierten Berechnungen der freien Energie, dass eine zusätzliche Stabilisierung der Struktur durch eine Verzerrung der Modulation nahe der Lock-In-Umwandlung möglich ist [11]. Es sind also zusätzliche Fourier-Komponenten zur Beschreibung des Ordnungsparameters notwendig. Dazu wird näherungsweise angenommen, dass die Amplitude konstant ist und sich nur der Phasenfaktor zusätzlich ändert. Dies wird als PMO-Ansatz ("Phase Modulation Only") bezeichnet. In Abb. 2.3 ist entsprechend der Phasenfaktor entlang der allgemeinen Modulationsrichtung x dargestellt. Bei T_1 ändert sich die Phase linear mit dem Ort. Während des Abkühlens verringert sich die Modulationswellenlänge, die Steigung der Geraden wird dementsprechend kleiner. Oberhalb von T_c erfolgt nun die zusätzliche Verzerrung, gekennzeichnet durch lokale Phasensprünge. Unterhalb von T_c erfolgt wieder eine kontinuierliche Phasenänderung, entsprechend der kommensurablen Modulation. In Abb. 2.4 ist außerdem die Phasendifferenz $\Delta \phi = \phi_c - \phi$, also die Abweichung von der kommensurablen Modulation, gezeigt. Hierbei ist erkennbar, dass kurz oberhalb von T_c Domänen auftreten, innerhalb derer bereits die kommensurable Modulation vorliegt, weshalb sie eine Polarisation aufweisen, die in benachbarten Domänen jeweils entgegengesetzt ist. Diese Domänen sind getrennt durch schmale Bereiche sprunghafter Phasenänderung, die sogenannten Diskommensurationen ("DC"), welche eine Höhe von jeweils π/N aufweisen. Die Höhe des Phasensprungs hängt dabei von dem Faktor N ab, um den die Elementarzelle der kommensurablen Überstruktur im Vergleich zur unmodulierten Phase vergrößert ist. Im Fall einer dreifachen Überstruktur existieren daher 6 verschiedene Domänen. Die Domänenstruktur lässt sich durch eine mittlere Modulationswellenlänge beschreiben (Abb. 2.4, gestrichelte Linie).



Abbildung 2.3: Änderung der Modulationsphase mit dem Ort *x*



2 Grundlagen

Das Anlegen eines elektrischen Feldes entlang der Polarisationsrichtung der Domänen hat zur Folge, dass die parallel zum Feld ausgerichteten Domänen stabilisiert werden und sich verbreitern. Gleichzeitig verringert sich die Breite der umgekehrt polarisierten Domänen entsprechend, so dass die mittlere Modulationswellenlänge unverändert bleibt [12]. Da sich die Diskommensurationen gegenseitig abstoßen, erhöht sich die Energie der INC-Phase im Vergleich zur kommensurablen Struktur, in der keine DC vorliegen. Dementsprechend verschiebt sich die Lock-In-Umwandlung unter dem Einfluss eines Feldes zu höheren Temperaturen [13]. Die polaren Domänen zeigen somit einige Analogien zu antiferroelektrischen Strukturen. Die variable Domänengröße je nach Feldstärke und Temperatur ist dabei aber untypisch.

Für eine Änderung der Modulationswellenlänge muss die mittlere Breite aller Domänen und damit die Anzahl der DC beeinflusst werden. Dabei ist aber zu beachten, dass nicht einfach eine Diskommensuration verschwinden kann. Zum einen muss die abwechselnde Polarisation beibehalten werden, außerdem ist nur jede sechste Domäne äquivalent, da die Phasendifferenz dann 2π entspricht. Es müssen also immer sechs DC gleichzeitig vernichtet oder erzeugt werden. Dafür wurde ein Keimbildungsprozess vorgeschlagen [14], der in molekulardynamischen Rechnungen [15] und durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden konnte [16]. Dieser Mechanismus ist in Abb. 2.5 gezeigt. Beim Abkühlen erfolgt ein Einschnüren von sechs DC. Die entstehenden sogenannten Antistripples können durch den Kristall wandern, so dass die zurückbleibenden Domänen nach der Relaxation der DC auf gleichen Abstand zueinander eine größere Breite aufweisen. Beim Heizen nimmt die Modulationswellenlänge bzw. die DC-Dichte entsprechend durch die Bildung von Stripples zu. Die DC sind Ursprung mechanischer Spannung [17]. Dort, wo die DC zusammentreffen, tritt die größte Spannung auf. Dieser Bereich wird als Deperiodisationslinie bezeichnet und verläuft senkrecht zur Modulationsrichtung. Entlang der Deperiodisationslinie kann eine besonders effektive Wechselwirkung mit Verzerrungsfeldern, welche zum Beispiel von strukturellen Defekten verursacht werden, erfolgen. Die Wanderung der Stripples und Antistripples, und somit eine Änderung der Modulationswellenlänge, kann durch ein solches Pinning stark behindert werden [18]. Infolgedessen ist es möglich, dass auch weit unterhalb von T_c noch DC vorliegen.





Abbildung 2.5: Änderung der Diskommensurationsdichte in einem Kristall mit dreifacher Überstruktur: Links Verringerung durch ein Antistripple, rechts Vergrößerung durch ein Stripple

Zu beachten ist, dass der Stripple-Mechanismus nur nahe der Lock-In-Temperatur als der energetisch günstigste angesehen werden kann. Oberhalb davon sind die DC nicht hinreichend stark ausgeprägt, um eine derartige Keimbildung zu erzwingen. Wenn wiederum infolge von starkem Pinning weit unterhalb der eigentlichen Umwandlungstemperatur noch Diskommensurationen vorhanden sind, können auch andere Mechanismen auftreten. Ein Grund hierfür ist die in diesem Fall viel größere thermodynamische Trieb-kraft zur Bildung der kommensurablen Phase. Insbesondere die paarweise Annihilation von DC ist eben-falls möglich [19]. Dies wird vor allem dann beobachtet, wenn nur noch Rest-Diskommensurationen innerhalb der kommensurablen Phase vorliegen, welche einen derart großen Abstand zueinander aufweisen, dass die Keimbildung über Antistripples sehr ungünstig ist.

2.1.2 Beugung

Um Informationen über die Struktur von Festkörpern zu erhalten, werden Diffraktionsexperimente durchgeführt. Damit Beugung erfolgen kann, darf die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung nicht wesentlich größer als die Teilchenabstände sein. Die einfallende Strahlung sei durch den Wellenvektor k_i beschrieben, die an der Probe gestreute Strahlung durch k_f . Deren Beträge sind mit der Wellenlänge λ verknüpft:

$$|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda \,. \tag{2.3}$$

Bei elastischer Streuung erfolgt kein Energieübertrag ($|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$), die Impulsänderung $\Delta \mathbf{p}$ beträgt

$$\Delta \boldsymbol{p} = \hbar(\boldsymbol{k}_{\rm f} - \boldsymbol{k}_{\rm f}) = \hbar \boldsymbol{Q}, \qquad (2.4)$$

mit Q als Streuvektor. Bei gegebener Wellenlänge nimmt also der Streuwinkel mit längerem Q zu. Weist die durchstrahlte Probe eine kristalline Struktur gemäß der Definition aus Kap 2.1 auf, so lassen sich nur unter diskreten Winkeln Beugungsmaxima beobachten. Dann entspricht der Streuvektor genau einem Gittervektor

$$G = ha^* + kb^* + lc^*$$
, (2.5)

mit den Basisvektoren a^* , b^* , c^* des reziproken Gitters und den Millerschen Indices h,k,l. Aufgrund der Symmetrie des Kristalls können Scharen von Gitterpunkten systematisch durch destruktive Interferenz ausgelöscht sein. Für die Raumgruppe *P*mcn gilt beispielsweise in der *h*0*l*-Ebene $l \neq 2n+1$ mit $n \in \mathbb{Z}$ (vgl. Abb. 3.1).

Aus dem dreidimensionalen Beugungsmuster lassen sich die Größe und Symmetrie der Elementarzelle ermitteln. Die Intensität der einzelnen Punkte wiederum ist vom kohärenten Streuvermögen b_k der Teilchen sowie deren Phasenlage abhängig. Die Amplitude der gestreuten Strahlung wird durch den Strukturfaktor bestimmt:

$$\boldsymbol{F}_{hkl} = \sum_{j \in EZ} \boldsymbol{b}_k \cdot \boldsymbol{e}^{2\pi i (h\boldsymbol{u}_j + k\boldsymbol{v}_j + l\boldsymbol{w}_j)}.$$
(2.6)

11

Summiert wird über sämtliche Teilchen j in der Elementarzelle. Das Skalarprodukt aus den Millerschen Indizes mit den Koordinaten (u,v,w) des Teilchen liefert den Phasenfaktor, welcher mit dem Streuvermögen multipliziert wird. In dieser Form gilt der Strukturfaktor nur für einen idealen Kristall. Zur vollständigen Beschreibung des Beugungsbildes sind zusätzlich die thermische Bewegung der Teilchen sowie eventuelle inkohärente Anteile zu berücksichtigen.

Das Streuvermögen hängt nicht nur von der Teilchensorte, sondern auch von der eingesetzten Strahlung ab. Dabei ist die unterschiedliche Wechselwirkung mit der durchstrahlten Materie zu berücksichtigen. Elektromagnetische Wellen wie Röntgen- und Gamma-Strahlung werden an der Elektronenhülle gestreut, die Intensität nimmt also mit höherer Ordnungszahl der Teilchen zu. Dabei ist für b_k der Atomformfaktor f_j einzusetzen, welcher das Integral über die Elektronendichte des Teilchens j darstellt. Er ist proportional zur Anzahl der Elektronen und nimmt mit längerem Q ab, so dass bei größeren Beugungswinkeln nur schwache Signale beobachtet werden. Es können aber auch Neutronen an Kristallen gebeugt werden, wenn sie eine geeignete Energie und somit passende de Broglie-Wellenlänge aufweisen. Sie wechselwirken aufgrund ihrer elektrischen Neutralität nicht mit Elektronen, werden jedoch an den Atomkernen gestreut. Hierbei hat jedes Isotop ein unterschiedliches Streuvermögen, so dass auch Elemente mit ähnlichen Ordnungszahlen besser unterscheidbar und leichte Kerne wie Wasserstoff nachweisbar sind. Die Streuwahrscheinlichkeit ist dabei nicht von Q abhängig, so dass auch unter großen Beugungswinkeln hohe Intensität beobachtet werden kann.

Da inkommensurabel modulierte Kristalle nicht translationsperiodisch sind, lassen sich auch Beugungsmaxima finden, die keine rationalen Millerschen Indices besitzen. Nimmt man jedoch die Modulation als zusätzliche Dimension an, so sind alle gefundenen Gitterpunkte einer eindimensionalen Modulation durch vier Parameter indizierbar [20]. Gemessen wird eine Projektion der vierdimensionalen Struktur entlang der Modulationsrichtung. Der Wellenvektor q_{INC} der Modulation wird mit dem zusätzlichen Index m multipliziert und zum Gittervektor der Hauptstrukturreflexe (mit ganzzahligen h,k,l) addiert, es ergibt sich der tatsächliche Streuvektor Q:

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{G} + \boldsymbol{m} \boldsymbol{q}_{\text{INC}}. \tag{2.7}$$

Diese zusätzlichen Signale modulierter Strukturen werden als Satelliten bezeichnet. Für eine sinusförmige Modulation nimmt deren Intensität mit größerem *m* rasch ab. Diejenigen mit *m* = 1 charakterisieren Amplitude und Wellenlänge der Modulation und werden als Satelliten 1. Ordnung bezeichnet. Der Modulationswellenvektor kann in einen kommensurablen Anteil q_c und einen irrationalen Beitrag zerlegt werden:

$$\boldsymbol{q}_{\rm INC} = \boldsymbol{q}_{\rm C} + \delta \boldsymbol{r} \,. \tag{2.8}$$

Der sogenannte Misfitparameter δ stellt eine dimensionslose Größe dar, welche ein Maß für die Abweichung vom rational indizierten Gitterpunkt q_c einer hypothetischen Überstruktur ist. Multipliziert wird er mit einem Basisvektor r der kommensurablen Grundstruktur.

12



Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit des Misfitparameters

Abbildung 2.7: Intensitätsverlauf des Satelliten 1. Ordnung

Der Modulationswellenvektor q_{INC} der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen beträgt jeweils

$$q_{\rm INC} = (1/3 - \delta) c^*,$$
 (2.9)

so dass sich in der kommensurablen Phase mit $\delta = 0$ die dreifache Überstruktur entlang *c* ergibt. Da die INC-Phase eine größere Modulationswellenlänge aufweist als die C-Phase, ist der Misfitparameter innerhalb der inkommensurablen Phase positiv. Er nimmt während des Abkühlens kontinuierlich und schließlich während der Lock-In-Umwandlung bei T_c sprunghaft ab (Abb. 2.6). Gleichzeitig nimmt die Intensität des Satelliten 1. Ordnung, also die Amplitude der Modulation, innerhalb der modulierten Phasen kontinuierlich zu, wie in Abb. 2.7 dargestellt ist. Dies entspricht dem Verhalten des Ordnungsparameters bei einer Phasenumwandlung 2. Ordnung (vgl. Abb. 2.2, links). Es wird außerdem der besondere Charakter der Lock-In-Umwandlung deutlich: Da die kommensurable Struktur innerhalb der polaren Domänen der INC-Phase bereits vorgebildet ist, bleibt die Struktur einzelner Elementarzellen erhalten. Lediglich die Fernordnung erfährt eine sprunghafte Veränderung. Dies hat eine Verschiebung des Satelliten, jedoch keine diskontinuierliche Zunahme der Intensität bei T_c zur Folge. Als Ordnungsparameter kann hierbei stattdessen die makroskopische Polarisation angesehen werden, welche den Verlauf einer Umwandlung 1. Ordnung zeigt (vgl Abb. 2.2, rechts).

In der kommensurablen Phase fallen sämtliche Satelliten mit m > 1 auf den benachbarten Überstrukturreflexen zusammen. Innerhalb der INC-Phase können die Satelliten höher Ordnung bei hinreichender experimenteller Auflösung jedoch separat beobachtet werden. Wenn sie eine signifikante Intensität aufweisen, können sie, anders als die stets vorhandenen schwachen Diffraktions-Harmonischen, Ausdruck einer nicht mehr sinusförmigen Modulation sein [21]. Sie werden dann als Verzerrungs-Harmonische bezeichnet. Diejenigen Fourierkomponenten mit ungeradem m verursachen eine zunehmend rechteckige Wellenform und können als zusätzliche, sekundäre Ordnungsparameter aufgefasst werden. Satelliten mit geradem m sind meist deutlich schwächer, sie werden durch eine uniaxiale Störung des Ordnungsparameters erklärt [22]. Für die Ausbildung der kommensurabel ferroelektrischen Phase sind diese höheren Harmonischen von besonderer Bedeutung. So kann eine dreifache Überstruktur, welche sich mit einer rein sinusförmigen Modulation beschreiben lässt, keine Polarisation aufweisen. Für jede Phasenverschiebung kompensieren sich die einzelnen Beträge. Ausschließlich die Verzerrung der Modulation durch eine Harmonische 3. Ordnung bewirkt für gewisse Phasenlagen eine von Null verschiedene mittlere Polarisation. Dieser Effekt tritt nicht nur innerhalb der kommensurablen Phase auf, sondern aufgrund der strukturellen Analogie auch lokal innerhalb der entgegengesetzt polarisierten Domänen der INC-Phase. Im Extremfall ist die Verzerrung der rein sinusförmigen Welle zu einer Rechteckfunktion denkbar. Eine derartige Verzerrung der Modulation erklärt anschaulich die Polarisation der Domänen oberhalb der Lock-In-Umwandlung. Innerhalb dieser einzelnen Domänen kann das Auslenkungsmuster näherungsweise durch eine Modulation mit kommensurabler Wellenlänge beschrieben werden. Sie ist dementsprechend kleiner als die mittlere Wellenlänge über den gesamten, inkommensurabel modulierten Kristall. Zwischen den Domänen finden sich dann notwendigerweise Phasensprünge, entsprechend der in Kap. 2.1.1 erwähnten Diskommensurationen. Beide Beschreibungen sind aber im Grenzfall eines vollständig rechteckförmigen Auslenkungsmusters äquivalent, siehe hierzu auch [23]. Nimmt man hingegen eine rein sinusförmige Modulation innerhalb der gesamten INC-Phase an, so werden ausschließlich die Satelliten 5. und 7. Ordnung von den Diskommensurationen beeinflusst, jedoch gerade nicht diejenigen 3. Ordnung [24][28]. Die Intensität der Satelliten 3. Ordnung ist somit direkt verknüpft mit dem Ausmaß der Polarisation mehrerer benachbarter Elementarzellen. Da die inkommensurable Struktur jedoch nicht makroskopisch polar sein kann, sind starke Satelliten 3. Ordnung ein Nachweis der polaren Domänen und somit indirekt auch der Diskommensurationen.

Die Domänengröße kann dann aus dem Misfitparameter berechnet werden. In Abb. 2.3 entspricht der Phasenanstieg dem Betrag des Modulationswellenvektors. Folglich beträgt gemäß Gl. 2.8 die Steigung der gemittelten Geraden in Abb. 2.4

$$\frac{\Delta \varphi}{\mathbf{x}} = \delta |\mathbf{r}|. \tag{2.10}$$

Division durch die Höhe der Phasensprünge ergibt die DC-Dichte entlang x:

$$\rho_{\rm DC} = \frac{2N}{2\pi} \delta |\boldsymbol{r}|. \tag{2.11}$$

Die Anzahl der Diskommensurationen in einem gegebenen Volumen ist also direkt proportional zum Misfitparameter. Für die A_2BX_4 -Verbindungen erhält man mit N = 3 und der Modulation entlang c dementsprechend die Breite einer Domäne nach:

$$d = \frac{c}{6\delta}.$$
 (2.12)

Der Misfitparameter nimmt dabei typischerweise Werte zwischen 0.005 und 0.03 an. Somit beträgt die Breite der polaren Domänen zwischen etwa 30 und 5 Gitterkonstanten und liegt in der Größenordnung von 10 Nanometern. Deshalb werden diese polaren Domänen der INC-Phase im folgenden als Nanodomänen bezeichnet, zur eindeutigen Unterscheidung von den deutlich größeren ferroelektrischen Domänen der C-Phase.

2.1.3 Dielektrische Eigenschaften

Die Permittivität ϵ einer Substanz wird folgendermaßen beschrieben:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (1 + \chi) = \varepsilon_0 + \frac{\partial P}{\partial E}, \qquad (2.13)$$

mit der Permittivität des Vakuums ε_0 und der jeweiligen relativen Permittivität ε_r . Die elektrische Suszeptibilität χ ist proportional zur Änderung der Polarisation *P* des Dielektrikums mit dem elektrischen Feld *E*. Die Suszeptibilität setzt sich dabei additiv aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$\chi = \chi_e + \chi_{lon} + \chi_{Dom} + \dots$$
 (2.14)

Hierbei können grundsätzlich zwei Mechanismen unterschieden werden: Die Polarisierbarkeit der Struktur als solcher und die Umorientierung bereits polarer Bereiche. Eine gewisse Polarisierbarkeit ist immer vorhanden, hervorgerufen durch die Verschiebung der Elektronen relativ zu den Atomkernen beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Bei ionischen Substanzen trägt auch die Auslenkung entgegengesetzt geladener Ionen zur Polarisierbarkeit bei. Diese Beiträge χ_e und χ_{lon} zur Suszeptibilität können für nicht zu große elektrische Felder und Frequenzen kleiner als die optischen Gitterschwingungen bei gegebener Temperatur als konstant angesehen werden. Der verbleibende Anteil χ_{Dom} wird von Bereichen mit unterschiedlich orientierter Polarisation bestimmt. Im einfachsten Fall kann die Polarisation nur in einer einzigen Richtung auftreten, dann hängt die resultierende Nettopolarisation P_N lediglich von den Volumenanteilen V₄ und V₁ der Bereiche mit entgegengesetzt orientierter lokaler Polarisation P_L ab:

$$P_{\rm N} = P_{\rm L} \frac{V_{\uparrow} - V_{\downarrow}}{V_{\uparrow} + V_{\downarrow}} \,. \tag{2.15}$$

Somit ergibt sich nach Gl. 2.13

$$\chi_{\rm Dom} = 2P_{\rm L}\varepsilon_0^{-1} \frac{\partial V}{\partial E} , \qquad (2.16)$$

wenn die Polarisation P_{L} unabhängig von der Feldstärke und Orientierung ist. In der ungepolt ferroelektrischen sowie der inkommensurablen Phase ist die Gesamtpolarisation jeweils Null, da entgegengesetzte Domänen gleich häufig auftreten. Wenn ein elektrisches Feld *E* angelegt wird, kann der Volumenanteil *V* der nun bevorzugten Domäne auf Kosten der entgegengesetzt polarisierten zunehmen. Somit ändert sich die Nettopolarisation, wodurch ein zusätzlicher Beitrag zur Permittivität entsteht. Der Term $\partial V/\partial E$ und damit auch χ_{DOM} ist jedoch, anders als der Gitteranteil $\chi_{e} + \chi_{lon}$, stark abhängig von der Größe des elektrischen Feldes. Spätestens, wenn der gesamte Kristall eine einheitlich orientierte Polarisation aufweist, also $P_N = P_L$ gilt, muss χ_{DOM} gleich Null sein.

In einer ferroelektrischen Phase hängt der Beitrag zur Suszeptibilität neben der Größe der spontanen Polarisation stark von dem Verhalten der Grenzflächen zwischen Bereichen unterschiedlich orientierter Polarisation ab. Je leichter sich diese Domänenwände verschieben lassen, desto größer wird die Suszeptibi-

2 Grundlagen

lität bei kleinen Feldern sein. Folglich wird dann aber die Sättigungspolarisation schneller erreicht werden und χ_{DOM} gegen Null gehen. Wenn die Wände jedoch stark in ihrer Beweglichkeit behindert sind, zum Beispiel durch Kristalldefekte, ist es ist ebenso möglich, dass die zusätzliche Suszeptibilität durch die Domänen bei kleinen Feldern vernachlässigbar gering ist. Erst oberhalb eines Koerzitivfeldes erfolgt überhaupt Umpolung und χ_{DOM} nimmt zunächst zu, bevor schließlich die Sättigung erreicht wird.

In der INC-Phase ist durch die Diskommensurationen immer eine sehr hohe Zahl an Domänenwänden vorhanden, so dass bereits die geringfügige Verschiebung sämtlicher DC eine große Veränderung der Volumenanteile beider Polarisationen bewirkt. Somit nimmt schon bei sehr kleinen äußeren Feldern die Nettopolarisation einen signifikant von Null verschiedenen Wert an, und eine gegenüber der kommensurablen Phase erhöhte Permittivität ist zu erwarten. Dieser Beitrag zur Suszeptibilität verhält sich nach Gl. 2.16 also proportional zur Polarisation der einzelnen Domänen sowie zum Ansprechverhalten der DC auf ein elektrisches Feld. Letzteres kann beschrieben werden durch das Produkt aus Anzahl der DC und deren Beweglichkeit. Hierbei ist zu beachten, dass die Beweglichkeit bei gegebener Temperatur aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Diskommensurationen wiederum mit größerer DC-Dichte und höherer Feldstärke abnimmt. Dies ist schematisch in Abb. 2.8 dargestellt. Die DC-Dichte kann ihrerseits mittels Beugung bestimmt werden (siehe Kap. 2.1.2). Somit lassen sich durch Messung der Permittivität der INC-Phase bei Kenntnis der Polarisierbarkeit des Kristalls Rückschlüsse auf die Polarisation der Domänen und die Beweglichkeit der Diskommensurationen ziehen.

Die Messung der Permittivität ist außerdem zur Untersuchung der Langzeitrelaxation notwendig. Darunter versteht man die langsame Abnahme der Permittivität infolge einer strukturellen Veränderung [25]. Eine solche Relaxation kann insbesondere beobachtet werden, wenn, wie in Kap. 2.1.1 beschrieben, durch Pinning der Antistripples noch DC in einer eigentlich kommensurablen Phase vorliegen [26][27]. Da es sich hierbei anders als in der INC-Phase nicht um kohärente Strukturen handelt, kann dieser Prozess mit Beugungsmethoden nicht verfolgt werden. Diese Rest-Diskommensurationen erleichtern aber die Umpolung der ferroelektrischen Domänen und sorgen damit für eine höhere Suszeptibilität. Die allmähliche Annihilation der verbliebenen DC lässt sich somit anhand der Abnahme der Permittivität gut verfolgen.







Abbildung 2.8: Verschiebung der Diskommensurationen bei Anlegen eines elektrischen Feldes positiver Polarität für verschiedene Ausgangszustände. Links: hohe DC-Dichte, rechts: unter elektrischem Feld

2.2 Kinetik von Phasenumwandlungen

Zur Beschreibung der Geschwindigkeit von Phasenumwandlungen können mehrere grundsätzlich verschiedene Mechanismen unterschieden werden. Oftmals ist zunächst eine Keimbildung notwendig, welche eine Erhöhung der Freien Energie erfordert. Erst danach kann die Energie durch Wachstum dieser Keime verringert werden. Solch eine Keimbildung erfolgt typischerweise beim Wechsel zwischen verschiedenen Aggregatzuständen. Sie wird aber ebenfalls bei Umwandlungsprozessen innerhalb fester Phasen oder Entmischungsvorgängen beobachtet. Die Bildung der neuen Phase ist mit einer Wanderung bzw. Platzwechsel von Teilchen verbunden, weshalb eine solche Umwandlung oft als diffusionskontrolliert bezeichnet wird. Es muss hierbei aber nicht notwendigerweise Materialtransport über einen weiteren Bereich erfolgen, sondern es genügen oftmals geringfügige Änderungen der Teilchenanordnung. Eigentliches Merkmal ist somit das grenzflächenkontrollierte Wachstum der Keime. Ein anderer Fall, diffusionskontrolliertes Wachstum ohne Keimbildung, tritt zum Beispiel bei spinodalen Entmischungprozessen oder manchen Ordnungs-Unordnungs-Übergängen auf. Beiden Mechanismen ist gemein, dass zum Erreichen der neuen Phase die Überwindung von Energiebarrieren erforderlich ist. Je nach Höhe der Aktivierungsenergien kann die Umwandlung unterschiedlich stark behindert sein und somit teilweise oder vollständig unterdrückt werden. Derartig ablaufende Umwandlungen zeigen deshalb eine starke Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit. Der Geschwindigkeitskoeffizient k bzw. die Zeitkonstante τ lassen sich im einfachsten Fall durch das Arrhenius-Gesetz mit der effektiven Aktivierungsenergie ΔE beschreiben:

$$k = \tau^{-1} = \mathbf{A} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$
(2.17)

Im Gegensatz dazu sind auch Mechanismen möglich, welche ohne die Überwindung einer relevanten Energiebarriere ablaufen. Hierbei kann dementsprechend keine räumliche Bewegung einzelner Teilchen erfolgen, sondern es tritt zum Beispiel lediglich eine Scherdeformation auf. Ein typisches Beispiel stellen martensitische Umwandlungen dar. Diese treten unter anderem beim Abschrecken von Ferrit und in Formgedächtnislegierungen auf [29]. Die maximal mögliche Umwandlungsrate wird hierbei durch die Schallgeschwindigkeit bestimmt.

Entscheidende Voraussetzung zur temperaturabhängigen Untersuchung von Umwandlungsgeschwindigkeiten nach Gl. 2.17 ist somit die Metastabilität der Ausgangsphase. Nur wenn sie ein lokales Minimum in der Freien Energie besitzt, kann solch eine Phase hinreichend lange eingefroren werden, um praktikabel untersucht zu werden.

Das in einer Zeit t umgewandelte Volumen V hängt bei einem Keimbildungsprozess von der Anzahl der Keime N(t), deren Oberfläche A(t) und der Ausbreitungsgeschwindigkeit v(t) dieser Grenzflächen ab:

$$\frac{dV}{dt} = N(t) \cdot A(t) \cdot v(t).$$
(2.18)

17

Zu beachten ist hierbei, dass nur diejenigen Keime berücksichtigt werden dürfen, welche überhaupt wachstumsfähig sind. Bei grenzflächenkontrolliertem Wachstum müssen die Keime dazu eine gewisse Größe aufweisen. Diese kritische Keimgröße wird von zwei konkurrierenden Beiträgen beeinflusst: Der Energiegewinn durch Bildung der stabileren Phase innerhalb des Keims und die aufzuwendende Grenzflächenenergie. Da das Volumen bei jedem mehrdimensionalen Keim schneller zunimmt als die Oberfläche, überwiegt ab einer gewissen Keimgröße der Energiebeitrag des Volumens. In Abb. 2.9 ist dies für einen sphärischen Keim dargestellt. Die Grenzflächenenergie nimmt dementsprechend mit der zweiten Potenz zu, die Volumenenergie mit der dritten Potenz ab. Beim kritischen Radius r_k weist die Gesamtenergie ein Maximum auf. Erst ab diesem Punkt wird durch das Keimwachstum die Freie Energie des Systems tatsächlich erniedrigt. Die Energiemenge, welche bis zu diesem Zustand aufgewandt werden muss, stellt die Energiebarriere ΔA_k der Keimbildung dar. Sofern diese höher als die thermische Energie ist, wird die Keimbildung ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Umwandlung sein.

Die Keimzahl ist bei zufälliger Keimbildung proportional zur Zeit und dem Volumen V der Ursprungsphase:

$$N(t) = J \cdot t \cdot V \,. \tag{2.19}$$

Hierbei stellt J die temperaturabhängige Keimbildungsrate dar. Für das anschließende Wachstum der Keime kann bei nicht zu hohen Umwandlungsgraden eine konstante Geschwindigkeit der Grenzflächenenverschiebung angenommen werden, also $v \neq f(t)$. Die Grenzfläche eines Keims wiederum nimmt bei sphärischem Wachstum quadratisch mit der Zeit zu. Somit ergibt sich für die Umwandlungsrate:

$$dV/dt = JV \cdot 4\pi v^3 \cdot t^3.$$
(2.20)

Dies gilt allerdings nur für kleine *t*, da das Volumen der Ursprungsphase mit der Zeit immer rascher abnimmt. Tatsächlich ist die Keimbildungsrate nicht konstant. Berücksichtigt man dies, ergibt sich schließlich die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung [31][32] für den Anteil der umgewandelten Phase

$$\mathbf{x} = 1 - e^{-\pi/3 J \mathbf{v}^3 t^4}.$$
 (2.21)

Dies lässt sich verallgemeinert schreiben als

$$\mathbf{x} = 1 - e^{-(t/\tau)^{b}},$$
 (2.22)

da der Exponent *b* auch Werte kleiner als 4 annehmen kann. Wenn die Keimbildung erheblich schneller verläuft als das Wachstum, ist sie nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend und die Keimzahl kann während der Wachstumsphase als konstant angesehen werden. Dann verringert sich *b* grundsätzlich um den Wert Eins. Wenn das Wachstum der Keime nicht dreidimensional erfolgt, nimmt *b* ebenfalls um Eins pro reduzierter Dimension ab [33]. Darüber hinaus kann der Exponent durch das Vorliegen diffusionskontrollierter Teilschritte erniedrigt sein. Die unterschiedlichen Verläufe der Umwandlung sind in Abb. 2.10 gezeigt. Diese Überlegungen lassen sich ebenso auf die Umschaltkinetik ferroelektrischer Domänen anwenden [34].







Abbildung 2.10: Verlauf einer Phasenumwandlung je nach Keimbildungsmechanismus

Ein Wert des Streckungsexponenten b kleiner als Eins ist für einen einfachen Prozess nicht möglich. Wenn aber mehrere Prozesse parallel ablaufen oder ein einzelner, der keine räumlich einheitliche Aktivierungsenergie aufweist, handelt es sich tatsächlich um die Summe vieler Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Bei kontinuierlicher Verteilung der Aktivierungsenergien lässt sich dies jedoch näherungsweise mit Gl. 2.22 beschreiben. Der scheinbare Streckungsexponent aller Prozesse zusammengenommen ist dann kleiner als derjenige der einzelnen Prozesse, weil die schnelleren Prozesse früher abgeschlossen sind. Oftmals ist die Geschwindigkeit bei hohen Umwandlungsgeraden niedriger, als durch Gl. 2.22 vorhergesagt, weil die effektive Grenzfläche der Keime geringer ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mehrdimensionale Keime sich infolge hoher Bildungsrate gegenseitig behindern. Ein weiterer Grund für eine nachlassende Geschwindigkeit kann die Abnahme der Triebkraft mit dem Umwandlungsgrad sein. Hierzu muss die Freie Energie mindestens einer der beteiligten Phasen während der fortschreitenden Umwandlung variieren, also zum Beispiel bei Entmischungsvorgängen. Der Exponent nimmt darüber hinaus im Zeitverlauf explizit ab, wenn ein Teilschritt des Prozesses an Bedeutung verliert bzw. gewinnt. So kann es geschehen, dass die Keimzahl nach anfänglicher Zunahme konstant ist oder sich sogar verringert; entweder, weil die Keimbildung zum Erliegen kommt, oder durch den Verbrauch von niedrig-dimensionalen Keimen. Umgekehrt kann bei sehr langsamer Keimbildung zu Beginn eine Inkubationszeit auftreten, während der noch gar keine wachstumsfähigen Keime vorliegen und somit keine signifikante Umwandlung erfolgt. Solch ein Prozess ließe sich mit einem größeren Exponenten annähern.

Aus dem Wert des Streckungsexponenten lassen sich folglich wertvolle Informationen über den mikroskopischen Ablauf der Phasenumwandlung erhalten. Eine eindeutige Zuordnung ist jedoch in der Praxis nicht möglich, solange keine weiteren Informationen über den Mechanismus der Umwandlung vorliegen. Die Auswertung wird zusätzlich erschwert, wenn aus einem oder mehreren der oben beschriebenen Gründe eine erhebliche Abweichung vom Verlauf der idealen Mechanismen auftritt.

Bei der kinetischen Beschreibung der Lock-In-Umwandlung ergeben sich einige Besonderheiten: Der eigentliche Keim wird repräsentiert durch den Raum zwischen Antistripples. Er ist zweidimensional und wird durch die Deperiodisationslinie vom übrigen Kristallvolumen abgegrenzt. Das Wachstum der Antistripples kann nur entlang zweier Raumrichtungen erfolgen, wie in Abb. 2.11 oben dargestellt. Da beide Richtungen aber nicht kristallographisch äquivalent sind, liegt der maximal mögliche Streckungsexponent der Avrami-Gleichung zwischen 2 und 3. Wenn nur wenig Pinning vorliegt, wird jedoch von schnellem Wachstum der Keime ausgegangen. Da sich neue Keime bevorzugt an der Grenzfläche zwischen INC- und C-Phase bilden, ist zumindest nahe von T_c eine einfache exponentielle Abnahme des inkommensurablen Anteils zu erwarten (vgl. Abb. 2.11, unten). Keimbildung und Wachstum sind allerdings nicht auf die Umwandlung selbst beschränkt, sondern erfolgen bereits oberhalb der Umwandlungstemperatur T_c , weil der gleiche Mechanismus zur Verringerung der DC-Dichte innerhalb der INC-Phase auftritt. Somit können bereits bei T_c kritische Keime vorliegen, während dies für klassische Umwandlungen 1. Ordnung nicht möglich ist. Andererseits muss Keimwachstum auch unterhalb von T_c nicht notwendigerweise zur Bildung der C-Phase führen, sondern es kann zunächst eine INC-Phase mit geringerer Modulationswellenlänge entstehen. Daraus ergibt sich, dass der eigentliche Parameter für den Fortschritt der Umwandlung nicht durch den Volumenanteil der gebildeten kommensurablen Phase, sondern durch die Anzahl der annihilierten DC pro Volumeneinheit wiedergegeben ist. Da der Misfitparameter proportional zur DC-Dichte ist (Gl. 2.11), lässt sich Gl. 2.22 also folgendermaßen formulieren:

$$\delta = \delta_0 \cdot e^{-(t/\tau)^b}.$$
 (2.23)

Wenn keine direkte Umwandlung in die C-Phase erfolgt, verringert sich die Freie Energie der INC-Phase auch bei konstanter Temperatur kontinuierlich. Dies hat, wie oben beschrieben, eine Abnahme der Triebkraft und somit auch der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.



Abbildung 2.11: Oben: 2d-Wachstum eines Stripples Unten: 1d-Wachstum durch Keimbildung



Abbildung 2.12: ZTU-Diagramm. Zeitliche Veränderung des Umwandlungsgrades nach Abschrecken aus der Hochtemperaturphase

Von zentraler Bedeutung bei der Betrachtung der Kinetik ist die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsraten, denn Keimbildung und Keimwachstum zeigen im allgemeinen einen entgegengesetzten Temperaturverlauf. Während die Keimbildung aufgrund der immer größeren Differenz der freien Energie beider Phasen bei stärkerer Unterkühlung zunächst schneller wird, nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit ab, weil sich die thermische Energie verringert. Dementsprechend existiert meist eine Temperatur, welche deutlich unterhalb der eigentlichen Umwandlungstemperatur liegt, bei der die maximale Umwandlungsgeschwindigkeit erreicht wird.

Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen bietet sich die Darstellung mittels Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagrammen an. Hierbei wird die zeitliche Veränderung des Volumenanteils oder eines anderen charakteristischen Parameters während der Umwandlung nach dem Abschrecken auf eine bestimmte Temperatur dargestellt (Abb. 2.12). Zu beachten ist, dass in solchen isothermen ZTU-Diagrammen Zeit und Temperatur nicht gleichwertig sind: Veränderungen können nur entlang der Zeitachse verfolgt werden. Die Auswirkungen weiterer Temperaturänderung sind nicht eindeutig anhand des Diagramms vorhersagbar, insbesondere beim Vorliegen komplexer Keimbildungsmechanismen.

2.3 Literaturstand

Nach der Entdeckung der Ferroelektrizität an Rb₂ZnCl₄ [35], Rb₂ZnBr₄ [36] und kurz darauf K₂ZnCl₄ [37] wurde eine Vielzahl von Untersuchungen an dieser Substanzklasse durchgeführt. Mittels Neutronenbeugung konnte die Inkommensurabilität der Strukturen der drei Substanzen nachgewiesen werden [38][39]. Sämtliche Verbindungen sind isostrukturell und liegen bei hohen Temperaturen in einer orthorhombischen Phase vor. Sie wird als β -K₂SO₄-Struktur bezeichnet und weicht nur geringfügig von hexagonaler Symmetrie ab. Ihre Raumgruppe wird im folgenden durch *P*mcn beschrieben. Diese von der kristallographischen Konvention abweichende Aufstellung ist deshalb so gewählt, weil dann die pseudohexagonale Achse entlang *c* liegt.

Beim Abkühlen tritt nun die inkommensurabel modulierte Phase auf. Die Modulation erfolgt dabei eindimensional entlang *c*, entsprechen der Superraumgruppe Pmcn(00y)ss. Unterhalb der Lock-In-Umwandlung liegt bei tiefen Temperaturen eine kommensurable Struktur der Raumgruppe $P2_1cn$ vor. Diese ist aufgrund der Symmetrieerniedrigung polar entlang der *a*-Richtung. Strukturanalysen sind an sämtlichen Phasen durchgeführt worden [40]-[42]. In Abb. 2.13 ist die Struktur der kommensurablen Tieftemperaturphase am Beispiel von Rb₂ZnCl₄ dargestellt. Es bildet sich eine dreifache Überstruktur gegenüber der unmodulierten Phase aus. Die derart vergrößerte Elementarzelle enthält 12 Formeleinheiten. Die Modulation in der inkommensurablen Phase wird hauptsächlich durch die Drehung der ZnCl₄-Tetraeder hervorgerufen. Zusätzlich verschieben sich die Kationen, wodurch die spontane Polarisation und die ferroelektrischen Eigenschaften in der C-Phase verursacht werden.



Abbildung 2.13: Dreifache Überstruktur entlang c von Rb₂ZnCl₄ in der kommensurablen Phase [40]

Bei noch tieferen Temperaturen treten unterhalb T_{M} monokline Phasen auf [43][44]. Die Existenz weiterer Phasen wird vermutet, konnte jedoch nicht in allen Fällen nachgewiesen werden. In Tab. 2.1 sind die Umwandlungstemperaturen der beiden verwendeten Chloride sowie der Bromide einander gegenübergestellt. Die modulierten Phasen liegen in den Substanzen mit Kalium als Kation bei deutlich höheren Temperaturen vor als in den Rb-haltigen. Der Austausch der Halogene hat einen geringeren Einfluss, der Übergang von der N-Phase in die INC-Phase verschiebt sich durch Einbau von Bromid zu höheren Temperaturen. An K₂ZnBr₄ wird zusätzlich die C-Phase destabilisiert. Die Phasenfolge von K₂ZnBr₄ stellt insofern einen Sonderfall dar, als es sich um metastabile Phasen zu handeln scheint [47]. Die Ferroelektrizität wurde für diese Substanzen deswegen erst deutlich später als an den übrigen nachgewiesen [48].

	T 1	Τ _c	T _M
K₂ZnCl₄	553	403	145
K_2ZnBr_4	561	292	190
Rb ₂ ZnCl ₄	302	192	72
Rb_2ZnBr_4	347	194	76

Tabelle 2.1: Phasenumwandlungen der Reinsubstanzen, Temperaturen in Kelvin [45][46][47]

Insbesondere die Lock-In-Umwandlung bei T_c war Gegenstand vieler Studien. Dabei zeigte sich eine große Varianz der thermischen Hysterese, je nach untersuchtem Kristallexemplar [1][49]. Es hat sich herausgestellt, dass Kristalldefekte großen Einfluss auf den Mechanismus der Phasenumwandlung haben, welcher in Kap. 2.1.1 beschrieben ist [50]. Durch sorgfältige Reinigung des Ausgangsmaterials konnte eine deutliche Verringerung der thermischen Hysterese der Lock-In-Umwandlung erreicht werden [51].

Die Geschwindigkeit der thermisch induzierten Umwandlung wurde mittels dielektrischer und struktureller Untersuchungen zunächst an K₂ZnCl₄ bestimmt [52]. Sowohl die Relaxation der DC innerhalb der INC-Phase als auch die die Lock-In-Umwandlung selbst laufen dabei auf einer Zeitskala von einigen Stunden ab. Durch Unterkühlung um einige Kelvin unter T_c beschleunigt sich dieser Prozess jedoch derart, dass bereits innerhalb weniger Minuten die kommensurable Phase vorliegt. Infolgedessen ist die beobachtete thermische Hysterese stark abhängig von der Abkühl- bzw. Aufheizrate und liegt zwischen etwa 5 K nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und 25 K beim Abschrecken des Kristalls. Diese Umwandlungsgeschwindigkeiten konnten in einer weiteren Studie an K₂ZnCl₄ reproduziert werden [53]. An einer Probe von Rb₂ZnCl₄, deren Lock-In-Umwandlung eine große thermische Hysterese von etwa 20 K aufwies, zeigte sich eine andere Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit ohne starke Beschleunigung. War die Bildung der kommensurablen Phase bei einer Unterkühlung von 20 K nach 12 h abgeschlossen, so erforderte dieser Prozess 40 K unterhalb von T_c mehr als eine Woche [54].

Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Lock-In-Umwandlung ist an Rb₂ZnCl₄ ausführlich untersucht worden [50][55], dabei wurde wie vorhergesagt eine Verschiebung von T_c zu höheren Temperaturen bestätigt. Nach längerem Einwirken eines Feldes bildet sich zusätzlich eine intermediäre Phase aus, deren Existenzbereich unter stärkerem elektrischen Feld breiter wird [1]. Des weiteren wurde die Umschaltgeschwindigkeit bestimmt. Dies erfolgte zunächst anhand der Permittivität [56], schließlich auch mittels stroboskopischer Diffraktionsexperimente [17], [57]. Die Zeitkonstante wurde hierbei übereinstimmend auf wenige Millisekunden bestimmt. Die feldinduzierte Lock-In-Umwandlung kann also um bis zu 6 Größenordnungen schneller ablaufen als die thermisch aktivierte Umwandlung nahe T_c .

Satelliten dritter Ordnung konnten oberhalb von T_c an Rb₂ZnCl₄ [17] und Rb₂ZnBr₄ [58][59] beobachtet werden. Das Vorhandensein der Diskommensurationen wurde schließlich durch elektronenmikroskopische Untersuchungen an Rb₂ZnCl₄ bestätigt [16]. Wird das Zink durch Kobalt ersetzt, sind die jeweiligen Substanzen ebenfalls ferroelektrisch [60] und weisen ganz ähnliche strukturelle Eigenschaften auf wie die Zn-basierten [61][62]. Für eine umfassende Darstellung der Eigenschaften von A₂BX₄-Verbindungen und einiger Mischungen sei darüber hinaus auf [63] verwiesen.

Mischungen

Das Einbringen von Verunreinigungen wurde durch die Herstellung von Mischkristallen aus den isostrukturellen Reinsubstanzen realisiert. Anhand des somit bekannten Gehalts an Fremdatomen konnten Rückschlüsse auf Zusammenhänge zwischen den modulierten Eigenschaften und Defekten im Kristall gezogen werden. Hierbei ist vor allem das Mischsystem K₂ZnCl₄/Rb₂ZnCl₄ untersucht worden. Es wurde eine lineare Abhängigkeit der oberen modulierten Phasenumwandlungstemperatur T_1 vom Mischungsverhältnis gefunden [9]. Die thermische Hysterese der Lock-In-Umwandlung vergrößert sich auf mehr als 30 K, bis eine Umwandlung in die ferroelektrische Phase bei mehr als 10 % Kaliumgehalt nicht mehr beobachtet wurde (Abb. 2.14). Diffraktometrische Untersuchungen [64] zeigten darüber hinaus einen Einfluss auf die Modulationswellenlänge durch Dotierung. Der Misfitparameter ist über einen weiten Bereich in der INC-Phase unverändert, der Verlauf nahe der Lock-In-Umwandlung wird allerdings bereits von geringen Verunreinigungen stark beeinflusst. Neben der Vergrößerung der thermischen Hysterese wird teilweise eine Koexistenz von zwei Phasen innerhalb eines Temperaturbereichs von mehreren Kelvin gefunden.



Abbildung 2.14: Phasendiagramm der Mischung Rb₂ZnCl₄ / K₂ZnCl₄ (aus [9])

Eine Erniedrigung sowohl von T_1 und T_c konnte bei Dotierung von reinem Rb₂ZnCl₄ mit geringen Mengen an Rb₂ZnBr₄ beobachtet werden [65]. Eine etwas höhere Dotierung, in diesem Fall mit 7 % Brom, resultiert bereits in einer Unterdrückung der Lock-In-Umwandlung [2]. Andererseits hat der vollständige Austausch des Halogenids kaum Einfluss auf die Phasenumwandlungstemperaturen (vgl. Tab. 2.1). Die gleichzeitige Dotierung von Rb₂ZnCl₄ mit K und Br wiederum offenbart einen additiven Effekt der jeweiligen Fremdionen auf die Lage der oberen Phasenumwandlungstemperatur T_1 . Demnach ist der gegensätzliche Einfluss des Kalium-Ions bzw. Bromids in Rb₂ZnCl₄ weitestgehend unabhängig voneinander. Eine wichtige Rolle dürfte hierbei die Größe der Kationen spielen [66]. So destabilisiert das im Vergleich zu Kalium deutlich größere Rb-Ion offenbar die modulierten Phasen allgemein. Ähnliches konnte auch durch Ni-dotierung von K_2 ZnCl₄ erreicht werden [67].

Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf Mischkristalle konnte in [2] nachgewiesen werden. Die Stabilisierung der C-Phase erfolgt dabei im gleichen Ausmaß wie in den Reinsubstanzen. Die Bestimmung der Umschaltkinetik ist aufgrund der vergrößerten thermischen Hysterese und verschmierten Umwandlung jedoch kaum möglich.

Die strukturellen Eigenschaften von Rb-dotiertem K₂ZnCl₄ wurden in [2] untersucht. Hierbei zeigte sich eine Koexistenz von INC- und C-Phase nach der Kristallzucht, welche nach einmaligem Aufheizen in die INC-Phase nicht wieder beobachtet werden konnte. Dieses Resultat lässt sich prinzipiell im Einklang bringen mit den Messergebnissen aus [9]. In [2] wird jedoch vermutet, dass die C-Phase bei Raumtemperatur thermodynamisch stabiler als die INC-Phase ist, die Umwandlung jedoch nicht erfolgen kann. Dies steht im Widerspruch mit dem in [9] aufgestellten Phasendiagramm (Abb. 2.14). Darüber hinaus wurden Satellitenreflexe bis zur 5. Ordnung nachgewiesen. Insbesondere bei tiefen Temperaturen weit unterhalb der Lock-In-Temperatur der Reinsubstanzen weist die INC-Phase eine starke Verzerrung der Modulationswelle und somit eine Vorwegnahme der kommensurablen Phase auf.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Apparaturen beschrieben. Die zugrundeliegenden Messprinzipien werden jeweils erklärt sowie die durchgeführten Arbeitsschritte und verwendeten Konfigurationen der Messgeräte erläutert. Darauf aufbauend finden die Verfahren Erwähnung, welche zur Umrechnung der erhaltenen Messwerte in die relevanten physikalischen Größen notwendig sind.

Zunächst erfolgt eine Darstellung der angewandten Beugungsmethoden. Neben dem allgemeinen Vorgehen zur Strukturuntersuchung werden die Merkmale des γ -Diffraktometers GARET im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen und des Neutronen-Spektrometers PUMA am Forschungsreaktor FRM II in Garching verdeutlicht. Nach der Beschreibung des jeweiligen Aufbaus wird dargelegt, welche spezifischen Messvorschriften sich an den beiden Geräten ergeben. Anhand der individuellen Vorzüge in Hinblick auf Auflösungsvermögen der Diffraktometer und Intensität der verwendeten Strahlung wird erläutert, welche Schwerpunkte bei den Messungen an beiden Geräten sinnvollerweise zu setzen sind. Darauf folgend wird auf die Impedanzspektroskopie eingegangen. Neben der Beschreibung des Messgerätes und des elektrischen Schaltbildes liegt ein Schwerpunkt auf der Herleitung der für die Auswertung der komplexen Messdaten nötigen Formeln. Es wird erklärt, auf welche Weise eine Absolutbestimmung der Permittivität auch bei stark zunehmender elektrischer Leitfähigkeit möglich ist, wie sie in Ionenkristallen bei hoher Temperatur auftritt.

Weiterhin wird die Herstellung und Präparation der Kristalle beschrieben. Die Verfahren zur Reinigung der Ausgangssubstanzen sowie der Kristallzucht werden kurz erläutert. Anschließend wird die Qualitätskontrolle der erhaltenen Kristalle in Hinblick auf die kristallographische Perfektion dargelegt. Die Analysemethode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Flüssigszintillation wird vorgestellt. Es wird aufgezeigt, weshalb diese besonders gut für die Gehaltsbestimmung der verwendeten Substanzen geeignet ist. Abschließend werden die verwendeten Probenumgebungen beschrieben und die speziellen Anforderungen an die Temperaturkontrolle behandelt.

3.1 Messmethoden

3.1.1 Diffraktion

Zur Messung von strukturellen Änderungen an den modulierten Phasen werden einzelne charakteristische Reflexe im Beugungsbild untersucht. Sämtliche Informationen können in der *h0l*-Ebene erhalten werden (siehe Abb. 3.1), da die Modulation in Richtung der *c*-Achse verläuft und die Polarisation entlang *a* auftritt. Der Satellitenreflex mit dem größten Strukturfaktor liegt in dieser Streuebene, und zwar an der Position ($2 \ 0 \ 4/3 \ -\delta$). Bei ($2 \ 0 \ 2/3 \ +\delta$) findet sich ein weiterer intensiver Satellit. Zur Bestimmung des Misfitparameters werden Scans entlang *c** durchgeführt. Die Amplitude und Wellenlänge der Modulation lassen sich aus jedem der beiden Signale ermitteln, weshalb bei zeitkritischen Messungen auf die zwecks Redundanz vorgenommene Messung des schwächeren ($2 \ 0 \ 2/3 \ +\delta$)-Reflexes verzichtet wird. Ergänzend werden jeweils die Hauptstrukturreflexe ($2 \ 0 \ 0$) und ($2 \ 0 \ 2$) entlang *c** bestimmt. Sie dienen als Referenzpunkte zur exakten Bestimmung der *l*-Koordinate der Satelliten. Zusätzlich erfolgt eine Messung des ($0 \ 0 \ 2$)-Reflexes entlang *a** zur allgemeinen Kontrolle der Kristallorientierung und -qualität. Der ($2 \ 0 \ 0$)- und ($0 \ 0 \ 2$)-Reflex werden bei konstantem Streuwinkel gemessen (sog. Rocking-Kurven), die übrigen Scans hingegen erfolgen linear im reziproken Raum. Dies ist durch die Pfeile in Abb. 3.1 angedeutet.

Im Diffraktionsbild der inkommensurablen Phase ist darüber hinaus eine Reihe von Satelliten höherer Ordnung zu beobachten. Für die Superraumgruppe gilt die Auslöschungsbedingung l+m=2n+1 mit $n\in\mathbb{Z}$. Es existieren also nur Reflexe wie zum Beispiel (0 0 1 1), (2 0 1 3) oder (2 0 2 -2); diese entsprechen gemäß Gl. 2.7 (0 0 4/3- δ), (2 0 2-3 δ) und (2 0 4/3+2 δ). In Abb. 3.1 sind dabei die Satelliten 2., 3., und 5. Ordnung mit der jeweils höchsten Streuintensität dargestellt. Da diese dennoch um ein bis zwei Größenordnungen schwächer als die Satelliten erster Ordnung sind, werden sie lediglich bei einigen ausgewählten Messungen zusätzlich zu den übrigen Reflexen entlang c^* untersucht.



Abbildung 3.1: h0l-Ebene. Offene Symbole stellen Satellitenreflexe dar, Pfeile verdeutlichen durchgeführte Messungen

Abbildung 3.2: Auflösungsvermögen der beiden Diffraktionsmethoden (nicht maßstabsgetreu)

Zur präzisen Bestimmung des Misfitparameters muss die ermittelte Position eines Satellitenreflexes mit denjenigen der Referenzpunkte verglichen werden. Für den Winkel φ zwischen einem beliebigen Gittervektor *h0l* und der *h*00-Position gilt

$$\tan \varphi_{\text{hol}} = \frac{l c^*}{h a^*} . \tag{3.1}$$

Die Auswirkung von anisotroper thermischer Ausdehnung lässt sich also korrigieren, indem aus dem Winkel des (2 0 2)-Reflexes das Verhältnis der Gitterkonstanten a zu c bestimmt wird. Dieses kann dann zur Ermittlung der *l*-Koordinate der Satellitenreflexe verwendet werden. Durch den experimentellen Aufbau ist eine geringfügige Verdrehung der Probe um den Winkel ω nicht auszuschließen. Dies wirkt sich an jeder Position im reziproken Raum unterschiedlich aus. Entlang c^* ergibt sich daraus der Einfluss einer kleinen Änderung d ω auf die unkorrigierte Koordinate *l*

$$\frac{\mathrm{d}l'}{\mathrm{d}\omega} = h \frac{a^*}{c^*} (1 + \tan^2 \varphi). \tag{3.2}$$

Sollte zusätzlich eine Verkippung des Kristalls auftreten, weicht der aus der Messung ermittelte Wert des Winkels φ für den (0 0 2)-Reflex vom korrekten Wert von 90° ab. Nur in diesem Fall ist eine Bestimmung der Satellitenkoordinate nicht eindeutig möglich. Es lässt sich aber unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe stets feststellen, ob eine Variation der gemessenen Satellitenposition durch eine Dejustie rung der Probe hervorgerufen wurde oder tatsächlich eine Änderung der Modulationswellenlänge vorliegt.

Die Göttinger y-Diffraktometer

Im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen stehen zwei dort gebaute Einkristall-Diffraktometer zur Verfügung. Ihre herausragende Eigenschaft ist ein exzellentes Auflösungsvermögen senkrecht zum Streuvektor (Abb. 3.2, hellgraue Ellipsoide). Ein Grund hierfür liegt in der geringen relativen Energieunschärfe (ca. 10⁻⁶) der verwendeten Gammastrahlung. Diese stammt aus Übergängen der Atomkerne in Folge von radioaktiven Zerfällen und weist deshalb wenige diskrete Linien auf, welche durch die lange Lebensdauer der Kernzustände nur minimal verbreitert sind. Somit ist die Streubedingung hinsichtlich der Wellenlänge eindeutig definiert. Die Winkelunschärfe der gemessenen Signale resultiert ausschließlich aus der Divergenz des Strahls. Deshalb ist eine gute Kollimation entscheidend für das erreichbare Auflösungsvermögen, was einen langgestreckten Aufbau der Diffraktometer bedingt. Zusammen mit der großen Eindringtiefe der hochenergetischen Photonen ist γ -Diffraktometrie hervorragend zur Kristallprüfung geeignet. Sie wurde ursprünglich zur Untersuchung der Perfektion von Einkristallen entwickelt, da sich die Einheitlichkeit großer Proben bestimmen lässt [68].

Eines der Göttinger y-Diffraktometer (*GAWAN*) kommt demgemäß vorrangig zur Charakterisierung von neuen Kristallen und in der Prozesskontrolle bei der Herstellung von Monochromatoren für die Neutronenstreuung zum Einsatz. Es ist mit einem Natriumiodid-Szintillationszähler ausgerüstet, der sich durch eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit auszeichnet, aber auch einen vergleichsweise hohen Untergrund auf-

3 Experimentelles

weist. Folglich ist es am besten geeignet für eine schnelle Messung mäßig bis stark streuender Proben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das GAWAN lediglich bei der ersten Auswahl neuer Kristalle und der Bestimmung ihrer kristallographischen Orientierung verwendet. Die übrigen Probencharakterisierungen und sämtliche temperatur- und feldabhängigen Messungen wurden an dem zweiten γ-Diffraktometer (*GARET*) durchgeführt. Dieses ist ähnlich wie das GAWAN aufgebaut, ermöglicht jedoch eine noch feinere Kollimation und eine vielseitigere Justierung der Probe. Der Hauptunterschied liegt aber in der Detektionsmethode: Durch Verwendung eines stickstoffgekühlten Germaniumdetektors ist das Untergrundsignal um mehr als eine Größenordnung schwächer als am GAWAN. Das GARET ist deshalb besonders gut zur Untersuchung der schwachen Satellitenreflexe geeignet. Die längere Messzeit für starke Reflexe aufgrund einer etwas geringeren Nachweiswahrscheinlichkeit fällt im Vergleich dazu nicht ins Gewicht.

Als Quelle dient in beiden Diffraktometern ein Zylinder mit ¹⁹²Ir. Dieses Isotop wandelt sich unter β -Zerfall in angeregtes ¹⁹²Pt um, welches schließlich die Gamma-Strahlung emittiert. Dabei treten mehrere Linien unterschiedlicher Energie auf, deren intensivste eine Wellenlänge von 0.0392 Å aufweist. Die Zählelektronik der Diffraktometer ist in der Lage, diese Linie von der nächstliegenden bei 0.0407 Å zu separieren. Somit wird nur eine einzige Zerfallsenergie nach der Beugung detektiert und die hohe Energieauflösung ist gewährleistet.

Der Aufbau des GARET ist in Abb. 3.3 dargestellt. Der gesamte Strahlengang bis zur Probe ist mit massiver Bleiabschirmung umgeben. Zwischen Probe und Detektor befindet sich ein Strahlkanal mit Blei-Ummantelung. Der Probentisch selbst weist keine Abschirmung auf, ist aber bei geöffnetem Strahl gegen Eingreifen gesichert. Zusätzlich können mobile Bleiabschirmungen zur Untergrundreduktion entlang des Strahls angebracht werden. Insbesondere kommt ein ausgehöhlter Bleiblock als Strahlfänger im Primärstrahl zum Einsatz. Der Probentisch ist für den Betrieb von Kryostaten oder Öfen vorbereitet, benötigte Zuleitungen werden über eine drehbare Halterung von oben herangeführt. Ein motorisiertes Goniometer ermöglicht die genaue Ausrichtung der Proben mittels zweier horizontaler Translationseinheiten sowie durch Kippungen um bis zu 20°. Die Drehung um die ω -Achse, deren Position von einem Absolutdrehgeber bestimmt wird, ist in einem Winkelbereich von 330° möglich. Durch einen zusätzlichen Feintrieb kann eine Positioniergenauigkeit von unter 10⁻⁴° erreicht werden.



Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des y-Diffraktometers GARET

Zur Variation der Kollimation kann die Strahlenquelle verfahren werden und in unterschiedlichen Abständen zur Probe an Anschlägen positioniert werden. Vor jeder Quellenposition befindet sich eine Trommelblende mit Schlitzen von 0.2 bis 5 mm Breite und einem weiten kreisförmigen Durchlass. Vor der Probe und dem Detektor befinden sich kontinuierlich horizontal und vertikal verstellbare Schlitzblenden. Der Detektor wird zusammen mit der Blende auf einem kombiniertem Translations-Drehtisch verfahren, sodass immer eine genaue Ausrichtung zum gestreuten Strahl gewährleistet ist.

Die horizontale Divergenz am Probenort hängt folglich vom Abstand *L* der Quelle zur Probe, der Breiten b_{Q} des Iridiumzylinders bzw. der Quellenblende sowie der Öffnungsweite b_{P} der Probenblende ab. Sie lässt sich mittels einfacher geometrischer Betrachtungen abschätzen:

$$\Delta \omega_{\rm res} = \arctan\left(\frac{b_{\rm Q} + b_{\rm p}}{2L}\right). \tag{3.3}$$

Das Auflösungsvermögen entlang des Streuvektors wird durch diese Divergenz bestimmt. Aus der Bragg-Gleichung ergibt sich für den Fehler des Netzebenenabstands d in Abhängigkeit des Beugungswinkels θ :

$$\frac{\Delta d}{d} = \cot\theta \cdot \Delta \omega_{\rm res}.$$
(3.4)

Wegen der sehr geringen Wellenlänge der Strahlung sind die Beugungswinkel klein (deutlich unter 1° an den untersuchten Substanzen), so dass dieser Fehler der relativen Winkelunschärfe $\Delta \omega_{res}/\theta$ entspricht. Bei üblichen Blendeneinstellungen liegt die longitudinale Unschärfe des Streuvektors an niedrig indizierten Reflexen über 10 %. Dementsprechend lassen sich Gitterkonstanten mithilfe der γ -Diffraktometer nur vergleichsweise ungenau bestimmen (vgl. Abb. 3.2, hellgraue Ellipsoide).

Für die Breite von Rocking-Kurven ist bei kleinen Streuwinkeln und nicht zu großen Proben die Divergenz am Detektor maßgeblich. Wenn die Probenblende nicht schmaler als die übrigen Blenden ist, kann in Gl. 3.3 die Breite der Probenblende durch die Breite der Detektorblende ersetzt werden und statt des Abstands der Quelle von der Probe ist die gesamte Länge des Strahlengangs zu berücksichtigen. Hieraus ergibt sich die transversale Geräteauflösung in der Größenordnung von 0.01°. Die gemessene Halbwertsbreite $\Delta \omega_{exp}$ ist dann eine Faltung dieser Divergenz mit der Mosaikbreite $\Delta \omega$ des Kristalls. Im einfachsten Fall zweier Gaußverteilungen gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta \omega_{\rm exp} = \sqrt{\Delta \omega^2 + \Delta \omega_{\rm res}^2}.$$
 (3.5)

Bei sämtlichen Messungen der modulierten Strukturen befand sich die Quelle in Position 3 (vgl. Abb. 3.3). Die Quellenblende war geöffnet und die Horizontalblenden wurden auf 2.5 mm eingestellt. Dies entspricht etwa der Breite der untersuchten Kristalle und bedeutet eine ausreichende Auflösung von $\Delta \omega_{res} = 0.036^{\circ}$ zur Unterscheidung auch sehr nahe zusammen liegender Satellitenreflexe ($\Delta l < 0.002$ rel. Gittereinh. gemäß Gl.3.2), ohne nennenswerte Einbußen bei der Streuintensität hinnehmen zu müssen. Die Öffnung der Vertikalblenden wurde an die jeweilige Probengröße angepasst, wobei die Detektorblende jeweils auf die 1.5-fache Weite der Probenblende eingestellt war. Zu beachten ist hierbei, dass der Abstand der h1l-Ebene zur untersuchten h0l-Ebene aufgrund des großen Gitterparameters in b-Richtung klein ist. Da die Auflösung senkrecht zur Streuebene ebenfalls gering ist, können je nach vertikaler Strahldivergenz auch Reflexe aus den benachbarten Streuebenen registriert werden. Insbesondere ist der (2 1 2)-Reflex deutlich stärker als der (2 0 2)-Reflex, so dass bei hinreichend weit geöffneten Blenden in der hol-Ebene zusätzliche parasitäre Signale erscheinen. Um eine möglichst hohe Streuintensität zu erreichen, wurde dieser Effekt in Kauf genommen, wenn die Linienformanalyse des (2 0 2)-Reflexes nicht beeinträchtigt wurde. Es war jedoch stets sichergestellt, dass an den Satellitenpositionen keine zusätzlichen Signale aus anderen Streuebenen auftreten konnten, da andernfalls die eindeutige Zuordnung von Satelliten verschiedener Modulationsbeiträge nicht möglich gewesen wäre. Die Genauigkeit des ermittelten Misfitparameters ist bei hinreichender Zählstatistik (üblicherweise erfüllt für einige Sekunden Integrationszeit pro Messpunkt) wie oben beschrieben ausschließlich durch den Probenwinkel limitiert und beträgt ungefähr 10⁻⁴ relative Gittereinheiten entlang c^* . Die gemessene Intensität wiederum ist aufgrund des geringen Auflösungsvermögens entlang des Streuvektors unempfindlich auf eine Variation des Detektorwinkels. Umgekehrt hat eine Veränderung der Gitterkonstanten um bis zu 3 % bei den gewählten Blendeneinstellungen nur eine Intensitätsabnahme um wenige Prozent zur Folge und liegt im Rahmen der allgemeinen Messungenauigkeit, so dass durch thermische Ausdehnung des Kristalls bei Temperaturänderungen von mehreren hundert Kelvin kein signifikanter Messfehler erfolgt, auch wenn der Detektorwinkel unverändert bleibt.

Da die Aktivität der Quelle um ca. 1 % pro Tag abnimmt, ist bei längeren Messungen eine Aussage über die Stärke von Reflexen nur in Bezug auf eine konstante Primärstrahlungsintensität möglich. Mittels der bekannten Halbwertszeit der Quelle wird eine entsprechende Normierung bei der Auswertung durchgeführt. Um eine vergleichbare Messstatistik zu erhalten, wird zwischen mehreren Messreihen die Zähldauer entsprechend angepasst.

Das Neutronenspektrometer PUMA

An der Forschungsneutronenquelle FRM II in Garching bei München betreibt die Abteilung Eckold das thermische Dreiachsenspektrometer PUMA. Die Verwendung von Neutronen ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung der Struktur und Dynamik von Materialien, da thermische Neutronen eine Wellenlänge vergleichbar zu Atomabständen aufweisen und gleichzeitig die Energie in der Größenordnung von Gitterschwingungen liegt. Somit können weite Bereiche der Phononendispersion untersucht werden. Mittels eines Multiplex-Systems ist darüber hinaus eine besonders effiziente Nutzung der Neutronen und folglich eine Verkürzung der Messzeit um ein Vielfaches möglich.

Das PUMA zeichnet sich durch einen außerordentlich hohen Neutronenfluss aus, welcher den Nachweis und die genaue Analyse vieler Phononen erst ermöglicht. Es ist aber auch sehr gut geeignet zur elastischen Messung schwacher Bragg-Reflexe. Während eine detaillierte Untersuchung der Satelliten höherer Ordnung am GARET einige Tage oder sogar Wochen in Anspruch nehmen würde, lässt sich die gleiche Information am PUMA innerhalb weniger Stunden erhalten. Dafür ist eine geringere transversale Auflösung im reziproken Raum in Kauf zu nehmen, während die longitudinale Auflösung andererseits deutlich besser ist (vgl. Abb. 3.2, dunkelgraue Ellipsoide). Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit vorrangig Messungen der Intensität von Satelliten höherer Ordnung in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt, während die zeit- und temperaturabhängige Variation der Satellitenpositionen eingehend am GARET verfolgt wurde.

Der Aufbau des PUMA ist in Abb. 3.4 dargestellt. Im Reaktor werden Neutronen durch Kernspaltung von Uran erzeugt und gelangen durch ein Strahlrohr zum Instrument. Die hochenergetischen Neutronen werden zunächst von D₂O moderiert, so dass sie eine thermische Energieverteilung aufweisen. Zur Auswahl einer möglichst diskreten Energie werden diese an speziellen Einkristallen im Monochromator gestreut. Nun treffen die monoenergetischen Neutronen auf die Probe und gelangen nach der Streuung zum Analysator. Hier findet analog zum Monochromator eine erneute Energieselektion statt, bevor in ³He-gefüllten Zählrohren die Detektion erfolgt. In den Neutronenstrahl kann zur Verringerung der Divergenz eine Reihe von Kollimatoren eingebracht werden. Außerdem befinden sich im Verlauf des Strahlenganges eine Reihe von Blenden zur zusätzlichen Begrenzung des Strahls. Jeder Aufbau wird individuell mit Borgummi abgeschirmt, welches eine besonders hohe Absorptionsfähigkeit für Neutronen aufweist. Durch diese Maßnahmen wird die Untergrundintensität aus Streuung an Bauteilen der Probenumgebung gering gehalten.



Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Neutronen-Dreiachsenspektrometers PUMA

3 Experimentelles

Sämtliche Konfigurationsänderungen innerhalb des Monochromatorgehäuses werden ferngesteuert vorgenommen. Probentisch und Analysator sind bei geschlossenem Strahl frei zugänglich, dort werden bespielsweise Kollimatorwechsel manuell durchgeführt. Der Probentisch besitzt, neben der Möglichkeit einer Kippung und horizontaler Translation, eine vertikale Translationseinheit zur genauen Ausrichtung der Probe im Strahl. Trotz der Größe des Analysatorgehäuses und seines hohen Gewichts ist eine gute Positioniergenauigkeit des Streuwinkels und der Probendrehung (unter 0.01°) gewährleistet. Da der Neutronenfluss zeitlich nicht völlig konstant ist und von der gewählten Energie abhängt, kann ein direkter Vergleich von absoluten Intensitäten verschiedener Messungen nur dann gezogen werden, wenn die Fluenz des Primärstrahls an der Probe bekannt ist. Deshalb befindet sich vor der Probe ein Monitor, der die Menge der einfallenden Neutronen registriert. Üblicherweise wird zur Intensitätsnormierung nun so lange gezählt, bis eine festgelegte Anzahl an Neutronen den Monitor passiert hat.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich elastische Messungen durchgeführt. Dabei kam für Monochromator und Analysator pyrolytisches Graphit zum Einsatz, mit der (0 0 2)-Ebene in Reflexionsstellung. Beide waren für Neutronen der Wellenlänge 2.36 Å eingestellt, weil dann ein Filter Monochromatorreflexe höherer Ordnung unterdrückt. Um eine hohe Auflösung zu erzielen, wurden die Kollimatoren $\alpha_1 = 20'$, $\alpha_2 = 24'$, sowie $\alpha_3 = 20$ und $\alpha_4 = 30'$ gewählt. Die Winkelunschärfe senkrecht zum Streuvektor ist dann mit 0.19° ungefähr um den Faktor 5 größer als bei den Messungen am GARET. Zur Separation der verschiedenen Satelliten höherer Ordnung ist dies noch ausreichend. Eine eindeutige Unterscheidung mehrerer koexistenter Modulationen mit unterschiedlichen Wellenvektoren an einem Satelliten reflex ist damit jedoch nicht möglich. Aufgrund der guten Auflösung parallel zum Streuvektor müssen die Gitterkonstanten des zu untersuchenden Kristalls genau bekannt sein. Deshalb werden nach jeder Temperaturänderung der (200)- und (002)-Reflex nicht nur transversal, sondern auch longitudinal gemessen und der Streuwinkel entsprechend angepasst.

3.1.2 Impedanzspektroskopie

Zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften werden die Proben in einen Plattenkondensator eingebracht, dessen Impedanz frequenzabhängig ermittelt wird. Dazu wird der Probenkondensator mit einem ohmschen Widerstand bekannter Größe in Reihe geschaltet. An dieses RC-Glied wird eine Wechselspannung U_1 angelegt und der Spannungsabfall U_2 am Widerstand gemessen (Abb. 3.5). Unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung lässt sich das Verhältnis dieser Spannungen als komplexe Zahl mit dem Realteil \Re und dem Imaginärteil \Im darstellen. Es entspricht dem Verhältnis der Gesamtimpedanz zur Impedanz Z_2 am Messwiderstand bei der Kreisfrequenz ω :

$$\frac{U_1}{U_2} = \Re + \Im = \frac{(Z_{Probe} + Z_2)}{Z_2} = 1 + \frac{Z_{Probe}}{Z_2} = 1 + \frac{(i \, \omega \, C)^{-1}}{R} = 1 - \frac{i}{R \, \omega \, C}.$$
(3.6)
Die Kapazität ergibt sich somit aus dem Imaginärteil \Im des Spannungsverhältnisses:

$$C = -\frac{1}{\omega R \Im}.$$
(3.7)

Wenn die Probe Kontakt zu den Kondensatorplatten hat, wird das Antwortsignal der Schaltung zusätzlich durch die elektrische Leitfähigkeit des Probenkörpers beeinflusst. Die Impedanz des Probenkondensators entspricht dann derjenigen einer Parallelschaltung aus einem Kondensator der Kapazität *C* und einem Widerstand der Größe R_P :

$$\frac{U_{1}}{U_{2}} = 1 + \frac{1}{R(i \, \omega \, C + R_{p}^{-1})}.$$
(3.8)

Dementsprechend ist zur Bestimmung der Kapazität auch der Realteil R zu berücksichtigen:

$$C = -\frac{1}{\omega R} \frac{\Im}{(\Re - 1)^2 + \Im^2}.$$
(3.9)

Ebenso lässt sich der Probenwiderstand aus Real- und Imaginärteil des Spannungsverhältnisses ermitteln:

$$R_{\rm P} = R \, \frac{(\Re - 1)^2 + \Im^2}{\Re - 1}. \tag{3.10}$$

Im Gegensatz zu anderen Verfahren lässt sich auf diese Weise die Permittivität der Probe auch bei erhöhter Eigenleitfähigkeit mit guter Genauigkeit untersuchen. Umgekehrt ist die direkte Messung der Leitfähigkeit möglich, selbst wenn diese, wie bei den hier untersuchten Isolatoren, über einen weiten Temperaturbereich sehr gering ist. Die Präzision der Messwerte hängt dabei stark von der Messfrequenz ab. Im allgemeinen lassen sich im Bereich zwischen 1 kHz und 1 MHz die besten Ergebnisse erzielen, je nach relativer Größe der im Netzwerk vorhandenen Kapazitäten und Widerstände.



Abbildung 3.5: RC-Glied zur Kapazitätsbestimmung

Abbildung 3.6: Schaltung für Impedanzspektroskopie unter elektrischem Feld mit Hochpassfiltern

Messung und Auswertung

Die verwendete Schaltung zur Impedanzmessung ist in Abb. 3.6 dargestellt. Um das Spannungsverhältnis jederzeit an die Probeneigenschaften anpassen zu können, enthält der verwendete Aufbau anstelle eines konstanten Messwiderstands im RC-Glied einen regelbaren Widerstand R_{var} . Die Antwortsignale dieses RC-Glieds werden von einem Solartron Impedance/Gain-phase Analyser (Model 1260A) verarbeitet und das komplexe Spannungsverhältnis digital ausgegeben. Die Anregungsspannung U_0 wird vom selben Gerät erzeugt. Weil die Impedanzspektroskopie durchgeführt werden soll, während gleichzeitig eine statische Hochspannung an der Probe anliegt, sind die Messpunkte für die Wechselspannung mit Hochpassfiltern versehen. Somit wird die Gleichspannung U abgeblockt, während das Messsignal bei Frequenzen größer $(R_n C_n)^{-1}$ den Filter ungedämpft passiert. Zusätzlich befinden sich parallel zu den Widerständen R_n schnell schaltende Zenerdioden, welche im Falle eines Kurzschlusses zusammen mit dem Vorwiderstand R_{vor} den Wechselspannungspenerator sowie die Analysatoren vor der Hochspannung schützen.

Bei der Auswertung eines solchen Messaufbaus ist zu beachten, dass stets zusätzliche, parasitäre Kapazität durch Koaxialleitungen, Steckverbindungen und eventuelle weitere elektronische Bauteile im Netzwerk vorhanden ist. Insbesondere die Kapazität C_{L} , welche parallel zum Widerstand R_{var} liegt und unter anderem aus der Zuleitung zum Probenkondensator resultiert, kann gravierende Auswirkungen auf das gemessene Antwortsignal haben. Abb. 3.7 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild mit typischen Werten. Nur bei Frequenzen deutlich kleiner als $(C_{L} R_{var})^{-1}$ ist die zusätzliche Leitungskapazität vernachlässigbar. Der variable Widerstand sollte jedoch ebenso wie die Frequenz nicht zu gering gewählt werden, da das Messsignal andernfalls stark verrauscht ist. Üblicherweise ist also ein Einfluss von C_{L} ab einer Frequenz von etwa 10 kHz zu beobachten. Für das Spannungsverhältnis dieser Schaltung gilt dann:

$$\frac{U_{1}}{U_{2}} = 1 + \frac{R_{\text{var}}^{-1} + i \,\omega \,C_{\text{L}}}{i \,\omega \,C + R_{\text{p}}^{-1}}.$$
(3.11)

Der Probenwiderstand und die Kapazität lassen sich also auch bei höheren Frequenzen entsprechend ermitteln, wenn die Leitungskapazität C_{L} bekannt ist:

$$C = \frac{1}{\omega R_{\text{var}}} \frac{(\Re - 1) \omega C_{L} R_{\text{var}} - \Im}{(\Re - 1)^{2} + \Im^{2}},$$
(3.12)

$$R_{\rm p} = R_{\rm var} \, \frac{(\Re - 1)^2 + \Im^2}{\Re - 1 + \Im \, \omega \, C_{\rm L} R_{\rm var}}.$$
(3.13)

Der Wert der effektiven Leitungskapazität C_{L} setzt sich wiederum aus der Zuleitungskapazität C_{L*} , der Kapazität des Hochpass-Kondensators C_2 und des zugehörigen Widerstandes R_2 , sowie der weiteren Kapazität C_{2*} zusammen (vgl. Abb. 3.8). Hierbei gilt folgender Zusammenhang zwischen den genannten Größen:

$$C_{L} = C_{L_{+}} + \left(\frac{1}{C_{2}} + \frac{1}{C_{2_{+}} - R_{\text{var}} / R_{2} C_{L}}\right)^{-1}.$$
(3.14)



Abbildung 3.7: Ersatzschaltbild Messaufbau Abbildung 3.8: Vollständiges Ersatzschaltbild bei verringertem Probenwiderstand

Die Kapazität C_{2*} wird vor allem durch die Zenerdiode verursacht. Die exakten Zuleitungskapazitäten sind allerdings schwierig zu ermitteln. Außerdem können sie während einer Messreihe variieren, zum Beispiel durch eine veränderte geometrische Anordnung von Leitungen im Messaufbau durch Temperaturänderung oder Rotation bei den Diffraktionsmessungen. Deshalb ist es für eine möglichst genaue Untersuchung der Probeneigenschaften notwendig, zunächst eine Auswertung nach Gl. 3.9 vorzunehmen. Wenn man dies für mehrere Frequenzen im Bereich von $\omega_r = (C_L R_{var})^{-1}$ durchführt, lassen sich die erhaltenen Werte der scheinbaren Kapazität *C* an die Funktion

$$C'(\omega) = \frac{C'(0)}{1 + (\omega/\omega_{r})^{2}}$$
(3.15)

anpassen. Als Parameter erhält man dann die Resonanzfrequenz ω_r , woraus sich die effektive Leitungskapazität mit einem Fehler von unter 1 % bestimmen lässt, so dass schließlich die frequenzabhängige Bestimmung der Werte von *C* und *R*_P nach Gl. 3.12 und 3.13 erfolgen kann.

Wenn die beiden Hochpässe vor U_1 und U_2 identisch sind und der Probenwiderstand nicht deutlich kleiner als 1 G Ω , dann liefert dieses Vorgehen hinreichend gute Ergebnisse. Andernfalls ist zumindest der Hochpass C_1R_1 zu berücksichtigen, idealerweise aber sämtliche in Abb. 3.8 dargestellten Elemente des Netzwerks. Die resultierenden Gleichungen sind weitaus umfangreicher als die bislang beschriebenen. Sie wurden jedoch bei der Auswertung der Messergebnisse stets angewandt und finden sich im Anhang dieser Arbeit.

Weiterhin wäre der Einfluss von parasitären Induktivitäten auf das Antwortsignal der Schaltung denkbar. Allerdings tritt ein solcher Effekt vorwiegend bei hohen Frequenzen auf, weshalb in guter Näherung auf die Betrachtung induktiver Elemente im Ersatzschaltbild verzichtet werden kann.

3 Experimentelles

Sämtliche Messungen wurden durchgeführt, indem für 20 Frequenzen von 0.1 kHz bis 1 MHz aufeinanderfolgend das Spannungsverhältnis bestimmt wurde. Aus diesen Spektren wurden dann wie oben beschrieben die Kapazität und der Widerstand des Probenkondensators ermittelt. Der Widerstand R_{var} wurde standardmäßig auf den maximalen Wert eingestellt, um ein möglichst rauscharmes Signal zu erhalten. Lediglich bei Probenwiderständen kleiner als etwa 10 M Ω musste der variable Messwiderstand reduziert werden, um trotz der hohen Probenleitfähigkeit die Zuleitungskapazität nach Gl. 3.15 berechnen zu können. Die Kapazität ließ sich am präzisesten aus Messungen bei Frequenzen zwischen 10 kHz und 100 kHz erhalten, während für den Widerstand ein Bereich um 3 kHz die verlässlichsten Resultate lieferte. Durch diese Auswertung eines weiten Frequenzbereichs konnten auch etwaige externe Störsignale bei diskreten Frequenzen identifiziert werden und somit systematische Messfehler minimiert werden. In dem untersuchten Frequenzbereich sind keine Resonanzeffekte durch intrinsische Relaxationsprozesse der Probensubstanz zu erwarten. Dies wurde durch die Messungen bestätigt, so dass die erhaltenen Werte für Permittivität und Leitfähigkeit denjenigen im statischen Fall entsprechen.

Die Messwerte des Impedanzanalysators weisen laut Hersteller eine relative Genauigkeit von unter 10^{-3} auf. Der limitierende Faktor ist somit die Bestimmung der effektiven Leitungskapazität (vgl. Gl. 3.15). Da diese erfahrungsgemäß aber im Laufe einer Messreihe nur auf langen Zeitskalen oder bei drastischen Temperaturänderungen variiert, kann die Unsicherheit durch gleitende Mittelung auf die Größenordnung von 10^{-3} reduziert werden. Somit können auch noch sehr geringfügige Änderungen der Permittivität nachgewiesen werden. Die Genauigkeit des Wertes für den Probenwiderstand nimmt rapide mit steigender Größe ab und erreicht bei 1 G Ω etwa 10 %, so dass höhere Widerstände kaum mehr messbar sind.

Um aus den derart ermittelten Kapazitäten die eigentliche Permittivität der untersuchten Substanz zu erhalten, ist zunächst die Kapazität C_0 des Aufbaus ohne Probe zu bestimmen. Diese Nullkapazität ist die Summe aus der Vakuumkapazität des Plattenkondensators und der Kapazität der direkten Anschlussleitungen. Erstere ist durch Randeffekte aufgrund der endlichen Größe der Elektroden rechnerisch nicht zugänglich und wird deshalb durch Vergleichsmessungen angenähert. Aufgrund der Abmessungen im Millimeterbereich weist sie einen Wert von unter 1 pF auf. Letztere liegt in der gleichen Größenordnung wie die eigentliche Kondensatorkapazität und lässt sich nach Ausbau der Probe unter Beibehaltung der jeweiligen Leitungsführung messen.

Wird C_0 von der gemessen Kapazität C_{mess} subtrahiert, so erhält man den Beitrag C_{Diel} des Dielektrikums zur gesamten Kapazität. Es wurden grundsätzlich plättchenförmige Proben verwendet (siehe Kap. 3.2.1). Ist der Probenkörper nicht größer als der Kondensator, so kann von einer nahezu homogenen Feldverteilung innerhalb der Probe ausgegangen werden, so dass sich der Beitrag eines solchen Dielektrikums zur Kapazität entsprechend einem idealen Plattenkondensator aus der Fläche *A* und der Dicke *d* über die elektrische Suszeptibilität χ ergibt:

$$C_{\text{Diel}} = \varepsilon_0 \chi A/d \,. \tag{3.16}$$

Unter Berücksichtigung von $\varepsilon_r = \chi + 1$ erhält man also die relative Permittivität der Probensubstanz:

$$\varepsilon_{\rm r} = \frac{(C_{\rm mess} - C_0) d}{\varepsilon_0 A} + 1.$$
(3.17)

Die Absolutwerte von ε_r sind lediglich mit mäßiger Genauigkeit zu erhalten. Zum einen ist die Messung bzw. Berechnung der Nullkapazität immer mit Fehlern behaftet, da die Abmessungen des Kondensators nicht exakt definiert sind. Auch die Probengeometrie ist meist mit einer Unsicherheit von einigen Prozent behaftet. Schließlich sind die Annahmen von idealer homogener Feldverteilung nur eingeschränkt richtig, da das Verhältnis von Probendurchmesser zu Dicke nur wenig größer Eins ist. Somit muss von einer systematischen Ungenauigkeit von etwa 10 % der erhaltenen Werte für die relative Permittivität ausgegangen werden. Auf die hohe Präzision innerhalb einer Messreihe hat dies aber keinen Einfluss; es lassen sich wie oben diskutiert bereits kleinste Änderungen der Permittivität nachweisen, da Nullkapazität und Probengeometrie während einer Messung konstant sind.

Der spezifische Widerstand ϱ der untersuchten Kristalle bzw. deren Leitfähigkeit σ ergibt sich unter Berücksichtigung der Probengeometrie direkt aus dem Absolutwert des gemessenen Widerstands R_P :

$$\sigma = \rho^{-1} = R_{\rho}^{-1} d/A.$$
 (3.18)

3.2 Proben

3.2.1 Herstellung

Um die Auswirkungen einer Dotierung eindeutig nachweisen zu können, sind Kristalle sehr hoher Qualität essentiell, sowohl in Bezug auf die chemische Reinheit als auch auf die kristallographische Perfektion. Die Bestimmung eines direkten Zusammenhangs zwischen Dotierungsgrad und Probeneigenschaften ist nur dann möglich, wenn die Ausgangssubstanzen frei von Verunreinigungen sind und die erhaltenen Kristalle keine strukturellen Fehlordnungen aufweisen. Zur präzisen Charakterisierung der Modulation werden ebenso Einkristalle von sehr geringer Mosaizität benötigt. Anhand solcher Proben können auch geringste Veränderungen der Kohärenz und eine eventuelle Koexistenz verschiedener Modulationen nachgewiesen werden. Deshalb wurde besonderer Wert auf die gründliche Reinigung der Ausgangssubstanzen, die langsame und kontrollierte Kristallzucht, sowie eine sorgfältige Auswahl der untersuchten Proben gelegt.

Reinigung und Kristallzucht

Als Standardchemikalien stehen KCl, RbCl und ZnCl₂ zur Verfügung, die mit einer Reinheit zwischen 96 % und 99.5 % erhältlich sind. Während ZnCl₂ hauptsächlich durch ZnO verunreinigt ist, enthalten die Alkalihalogenide immer einen gewissen Anteil anderer Alkalimetallionen (vorwiegend Na⁺). Aufgrund der abweichenden Löslichkeit der A₂BX₄-Salze durch Bildung des komplexen ZnCl₄²-Ions bietet sich zur Aufreinigung eine Umkristallisation an. Zunächst werden die Alkalihalogenide also jeweils im Verhältnis 2:1 mit ZnCl₂ in bidestilliertem Wasser gelöst. Nun wird die Lösung soweit eingeengt, dass ein Großteil der Substanz wieder ausfällt. Wird dieser Schritt mit dem Kristallisat mehrfach wiederholt, lassen sich besser lösliche Verunreinigungen durch Abtrennen der Lösung nahezu komplett entfernen. Wie in [2] gezeigt, gilt dies insbesondere für Kalium, welches mitunter reichlich in Rb₂ZnCl₄ enthalten sein kann. Umgekehrt findet sich eher wenig Rb in K₂ZnCl₄, da Rb₂ZnCl₄ schlechter löslich ist und Rubidium allgemein viel seltener vorkommt. Diese gegenseitigen Verunreinigungen sind allerdings für die Mischkristallzucht irrelevant, solange deren Gehalt hinreichend genau bekannt ist. Es ist hierbei aber umso wichtiger, schlechter lösliche Bestandteile, wie zum Beispiel höherwertige Schwermetallionen, gründlich zu entfernen. Wenn sich solche Fremdteilchen im Kristall anreichern, können die Auswirkungen der gezielten Dotierung verfälscht werden. Deshalb wird die im ersten Reinigungsprozess erhaltene Substanz wiederum gelöst und zum Teil ausgefällt. Verunreinigungen, welche sich stark anreichern, werden auf diese Weise effektiv mit dem Kristallisat extrahiert. Außerdem ist somit gewährleistet, dass stöchiometrisches A_2BX_4 kristallisiert, weil bei einem Überschuss eines der Ausgangssalze dieses bevorzugt ausfällt [69].

Um insgesamt die Ausbeute zu erhöhen, empfiehlt sich eine Weiterbehandlung des Ausschusses. Vereinigt man mehrere Fraktionen ähnlicher Zusammensetzung und behandelt sie wie die ursprüngliche Substanz, sind lediglich einige zusätzliche Stufen nötig, um schließlich eine weitere Charge der gewünschten Reinheit zu erhalten. Für eine eingehende Beschreibung der fraktionierten Kristallisation siehe [2]. Zur Herstellung der Kristalle kam die Zucht aus wässriger Lösung zum Einsatz. Hierbei lassen sich die Zuchtbedingungen und insbesondere die Wachstumsgeschwindigkeit sehr gut steuern, indem Temperatur und Abdampfrate der Lösung variiert werden. Im Vergleich zum oftmals auch angewandten Czochralski-Verfahren ([54][70]) können deshalb leichter Kristalle erhalten werden, die praktisch frei von höherdimensionalen Kristalldefekten sind. Das Wachstum der hier untersuchten Kalium-reichen Mischkristalle erfolgt dabei einige Kelvin oberhalb von Raumtemperatur in der kommensurabel ferroelektrischen Phase und nicht in der unmodulierten Hochtemperaturphase. Somit ist eine direkte Untersuchung der jungfräulichen Kristalle möglich, ohne dass diese bereits Phasenumwandlungen durchlaufen haben.

Die gereinigten A₂BX₄-Verbindungen wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen zusammen in Lösung gegeben. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass sich bei der Lösungszucht Rubidium in K₂ZnCl₄ ungefähr um den Faktor 4 anreichert, solange die Konzentration von Rb klein ist. Dies lässt sich anhand der im Vergleich geringeren Löslichkeit von Rb₂ZnCl₄ erklären. Solch eine Anreicherung ist beim Ansetzen der Lösungen entsprechend zu beachten, wenn ein bestimmter Dotierungsgrad gewünscht ist. Für diese Arbeit wurden vier verschiedene Zuchtlösungen mit 0.1 % bis 2 % Rb verwendet, ausgehend von ungefähr 300 g Substanz pro Ansatz. In die gesättigten Lösungen wurde jeweils ein Keim aus dem zuvor entnommenen Bodensatz mit einer Größe von etwa 1 mm³ eingehängt. Durch langsames Abdampfen wurde nach einigen Wochen bis Monaten eine Reihe von Kristallen mit einer Größe von ca. 8 g bis 15 g erhalten. Durch die Abreicherung des Rubidiums in der Lösung während des Kristallwachstums lässt sich ein gewisser Konzentrationsgradient nicht verhindern. Je nach Größe der Kristalle im Verhältnis zur Gesamtsubstanz beträgt dieser maximal etwa 10 % des Dotierungsgrads. Die erhaltenen Kristalle sind farblos, transparent und weisen kaum Lösungsmitteleinschlüsse auf. Lediglich in der Nähe des Wachstumskeims finden sich mitunter Störungen. Der Kristall wächst dabei vom Keim aus gleichmäßig in alle Richtungen. Die Morphologie ändert sich mit zunehmendem Anteil an Rubidium von kompakt (vgl. [71]) zu plättchenförmig, wobei die b-Flächen schließlich dominieren, während a-Flächen nie beobachtet werden. Infolge der Pseudohexagonalität kann Verzwillingung auftreten. So wachsen bisweilen senkrecht zur c-Achse um 60° zueinander verdrehte Kristallite vom Keim weg.

Selektion und Präparation

Von den erhaltenen Kristallen wurden diejenigen für weitere Untersuchungen ausgewählt, welche optisch die beste Qualität aufwiesen. Entscheidendes Kriterium hierbei war das Vorhandensein möglichst großer Bereiche, die keine erkennbaren Störungen wie Lösungsmitteleinschlüsse, Risse oder miteinander verwachsene Kristallite enthielten. Um kleine Störungen erkennen zu können, wurde ein Durchlichtmikroskop (Zeiss Axiolab) verwendet. Die anhand der Morphologie vorgenommene Orientierung wurde am γ -Diffraktometer überprüft. Anders als zum Beispiel bei K₂SeO₄ (vgl. [10]) bereitete die Identifizierung der *b*- und *c*-Achse keine Schwierigkeiten. Aus der Messung von Rocking-Kurven lässt sich außerdem auch auf die Mosaizität der Kristalle schließen, die durchweg kleiner als die Geräteauflösung bei Blendenweiten bis hinunter zu 1 mm war. Eine intrinsische Halbwertsbreite der Reflexe von unter 0.02° ist hinreichend klein, um geringfügige Veränderungen der Satellitenbreiten oder die Koexistenz mehrerer Modulationsbereiche nachweisen zu können.

Zum Teil zeigen sich Schlieren entlang der Grenzflächen zwischen Wachstumssektoren. Dann wurde zusätzlich darauf geachtet, dass Proben nur aus einem einzigen dieser Sektoren heraus präpariert wurden. Um eine hohe Streuintensität bei der Diffraktion zu erhalten, wurden hierbei möglichst große Bereiche bevorzugt. Mittels einer mit Wasser benetzten Fadensäge wurden die orientierten Kristalle entlang der Hauptachsen zerteilt. Die untersuchten Proben wiesen eine Dicke entlang der polaren Achse von 2.5 bis 2.8 mm auf, die Fläche senkrecht dazu betrug zwischen 40 mm² und 100 mm². Diese a-Flächen wurden mit sehr feinem Schleifpapier poliert und mit Silberleitpaste bestrichen. Derart aufgebrachte Elektroden zeichnen sich durch einen innigen Kontakt zum Probenmaterial und eine gute Haftung auf dem Kristall auch bei starken Temperaturänderungen aus. Alternativ können die Proben mit Chrom und Gold bedampft werden. Dieses Verfahren wurde in einigen vorherigen Studien angewandt. Hierbei neigen die Elektroden jedoch dazu, sich nach wiederholten Temperaturzyklen allmählich vom Kristall abzulösen. Dann ist aber die in Kap. 3.1.2 geforderte Invarianz der Kondensatorgeometrie nicht mehr gewährleistet. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit Silberleitpaste als ausschließliches Elektrodenmaterial eingesetzt. Die Messergebnisse der Permittivität sind dabei identisch zu denjenigen, welche mit bedampften Proben erhalten wurden, wie Vorversuche gezeigt haben. Zu beachten ist, dass K2ZnCl4 stark hygroskopisch ist. Ab einem Taupunkt von etwa 15°C werden frisch erzeugte Oberflächen angeätzt und feines Pulver löst sich auf. Übersteigt der Taupunkt 20°C, kann sich ausgehend von Störstellen eine durchgehende Feuchtigkeitsschicht auf dem Kristall bilden. Deshalb wurde bei sämtlichen Präparationsschritten sichergestellt, dass die Luftfeuchtigkeit hinreichend niedrig war.

3.2.2 Gehaltsbestimmung

Zur genauen Bestimmung des Rubidium-Gehalts wurde eigens für die untersuchten Mischkristalle ein Verfahren entwickelt, welches die natürliche Radioaktivität von Kalium und Rubidium ausnutzt. Mittels Flüssigszintillation können instabile Nuklide spezifisch analysiert werden. Hierfür steht ein "Quantulus 1220 LSA"-Szintillationszähler der Firma Perkin-Elmer im Isotopenlabor der Fakultät für Chemie zur Verfügung. Dieses Gerät zeichnet sich durch eine hervorragende Unterdrückung jeglicher Untergrundsignale und eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit aus, so dass auch geringste Mengen radioaktiver Strahlung detektiert werden. Kalium und Rubidium sind die einzigen häufig vorkommenden Elemente mit stabilen und instabilen Isotopen, welche β -Strahlung erheblicher Intensität emittieren. Die Zerfälle der beiden Alkalimetalle weisen dabei sehr unterschiedliche Energien auf (Tab. 3.1). Da der Quantulus eine gute Energieauflösung bietet, ist diese Methode hervorragend geeignet, um genau diese Elemente eindeutig nebeneinander nachzuweisen.

		K-40	Rb-87	C-14
Molare Aktivität	(Bq/mol)	1.1 · 10 ³	7.8 · 10 ⁴	max. 4
Zerfallsenergie	(MeV)	1.46	0.283	0.156

Tabelle 3.1: Molare Aktivität, bezogen auf das natürliche Isotopengemisch des Elements, und Zerfallsenergie häufiger β -Strahler [72]

Die Separation der Spektren von K-40 und Rb-87 zeigt sich deutlich in Abb. 3.9 auf einer logarithmischen Energieskala. Lediglich eine Unterscheidung von C-14 aus organischem Material und Rb-87 wäre nicht ohne weiteres möglich. Da der Szintillator aber aus fossilem Kohlenstoff besteht, kann eine Verfälschung der Ergebnisse ausgeschlossen werden, insbesondere aufgrund der viel geringeren Aktivität des C-14.

Die Methode der Flüssigszintillation und die Funktionsweise des Quantulus sind ausführlich in [73] beschrieben. Die radioaktive Strahlung tritt in Wechselwirkung mit dem Szintillationsmaterial, welches aus organischen Molekülen mit aromatischen Systemen besteht. Eingesetzt wird für diese Arbeit eine spezieller Szintillatorcocktail (ULTUMA Gold™ uLLT), der vollkommen frei von Rubidium und insbesondere Kalium ist, so dass die Nachweisgrenze dieser Elemente äußerst niedrig liegt. Die zu untersuchende Substanz muss für die Detektion von Beta-Strahlung gelöst vorliegen. Dies ist bei den ionischen Stoffen unproblematisch, hat aber natürlich zur Folge, dass der verwendete Kristall zerstört wird. Da beim Zerfall des K-40 auch γ -Strahlung emittiert wird, wäre prinzipiell eine zerstörungsfreie Gehaltsbestimmung über direkte γ -Spektroskopie möglich. Allerdings ist der Anteil dieser Strahlung gering und der Wirkungsgrad hängt immer von der Geometrie des Kristalls ab, so dass keine hinreichend genaue Messung möglich ist. Hingegen ist ein Vorteil der gleichzeitigen Bestimmung von Kalium- und Rubidiumgehalt mittels Flüssigszintillation, dass sich das Verhältnis beider Größen auch bei einer gewissen Unsicherheit des Wirkungsgrades sehr präzise bestimmen lässt. Wenn die zu untersuchende Substanz farbige oder trübe Lösungen bildet, wird das gemessene Spektrum verzerrt und der Wirkungsgrad verringert sich. Bei den hier untersuchten farblosen und sehr gut löslichen Substanzen tritt eine solche Selbstabschirmung aber kaum auf und der Wirkungsgrad ist über einen weiten Konzentrationsbereich konstant (siehe Abb. 3.10).



Abbildung 3.9: Szintillations-Spektren



Abbildung 3.10: Wirkungsgrad der Kaliumbestimmung in Abhängigkeit der Einwaagekonzentration

3 Experimentelles

Bei Konzentrationen von mehr als 1.5 mol K₂ZnCl₄ pro kg Wasser ist der organische Szintillatorcocktail nicht mehr vollständig mit der Salzlösung mischbar, so dass die Effizienz der Strahlungsumwandlung nachlässt. Derart große Substanzmengen sind aber für die Gehaltsbestimmung nicht relevant. Unter Berücksichtigung der Einwaage kann zusätzlich die Stöchiometrie überprüft und somit die allgemeine Reinheit der Substanz ermittelt werden. Für eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens sei auf [2] verwiesen. Die β -Strahlung von Kalium kann aufgrund der hohen Energie nicht nur durch Interaktion mit dem Szintillationsmaterial, sondern auch direkt als Cherenkov-Strahlung im Lösungsmittel nachgewiesen werden. Misst man die Substanz ohne Szintillator, erfolgt keine störende Überlagerung mit dem Spektrum von Rb-87. Jedoch ist der Wirkungsgrad dann so viel niedriger, dass trotzdem eine geringere Messgenauigkeit erreicht wird (siehe hierzu auch [74]).

Der Materialverbrauch für die Messungen hängt von der gewünschten Genauigkeit ab. Für einen präzisen Nachweis von Konzentrationen im Promille-Bereich sind etwa 100 mg nötig. Dies stellt keine Schwierigkeit dar, da stets genügend Verschnitt aus der Kristallpräparation für solch eine Analyse anfällt. Ein großer Vorteil ist die sofortige Verfügbarkeit des Verfahrens, da keine spezielle Ausrüstung wie zum Beispiel bei der AAS in Form geeigneter Lampen benötigt wird. Die Kalibration ist unproblematisch und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut. Die Nachweisgrenze für Kalium beträgt 10⁻⁶ Mol. Diejenige für Rubidium liegt mit $3 \cdot 10^{-8}$ Mol nochmals um mehr als eine Größenordnung niedriger, jedoch nur, wenn kein Kalium vorliegt. Aufgrund der Überlagerung der Spektren (Abb. 3.9) steigt sie andernfalls mit dem Kaliumgehalt an. Die hiermit erreichbare Präzision ist ähnlich hoch wie bei anderen Verfahren. Eine deutlich höhere Genauigkeit ist auch mit massenspektrometrischen Methoden nur mit sehr hohem Aufwand erreichbar und für Alkalimetalle allgemein problembehaftet.

Für diese Arbeit wurden Kristalle mit vier unterschiedlichen Dotierungsgraden hergestellt. Die untersuchten Proben wiesen laut Szintillationsanalyse folgende Rubidium-Gehalte auf:

(0.37±0.03) %, (1.10±0.04) %, (1.88±0.06) %, (7.5±0.1) %.
Die Fehlerbereiche resultieren hierbei aus der Zählstatistik für ein Konfidenzintervall von 95 % sowie der allgemeinen Unsicherheit der Methode. Nicht berücksichtigt ist ein eventueller Konzentrationsgradient.
Da das Material für die Gehaltsbestimmung direkter Verschnitt aus der Probenpräparation war, sollte der mittlere Dotierungsgrad aber nur geringfügig abweichen.

3.2.3 Aufbau und Durchführung

Sämtliche temperaturabhängigen Messungen finden an zweistufigen Closed-Cycle-Kryostaten mit Heliumkühlung statt. Hierbei kann für die verschiedenen Untersuchungsmethoden dieselbe Probenhalterung verwendet werden. Um einen Temperaturbereich von 20 K bis 600 K ohne Umbau abdecken zu können, wird zwischen den Kaltkopf der Kryostaten und die Probenheizung ein Zwischenstück zur thermischen Entkopplung eingesetzt. Beim Heizen über Raumtemperatur sorgt es dafür, dass der Kaltkopf nicht einem zu hohen Wärmeeintrag von der Probe ausgesetzt ist. Mit üblichen Kühlleistungen kann ein Temperaturgradient von mehreren hundert Kelvin aufrecht erhalten werden, so dass eine Überhitzung der Kühleinheit ausgeschlossen ist. Unter 200 K stellt dieses Bauteil selbsttätig den thermischen Kontakt her, so dass eine effektive Kühlung der Probe gewährleistet ist. In einem Kupfergehäuse befindet sich dazu ein Formgedächtnismaterial, welches sich unterhalb einer bestimmten Temperatur stark ausdehnt und einen mit Kupferfolie ummantelten Stempel gegen eine Kupferplatte drückt.

Die Probe wird von einem dünnen Aluminiumschild vollständig umschlossen (Abb. 3.11). Er ist auf der geheizten Bodenplatte befestigt und gewährleistet somit, dass das Innere dieser Probendose im Strahlungsgleichgewicht mit der Umgebung steht und Temperaturgradienten innerhalb der Probe und zu den Sensoren minimal sind. Wenn tiefe Temperaturen erreicht werden sollen, kann noch ein weiterer Aluminiumschild auf die erste Kühlstufe des Kryostaten gesetzt werden, um den Wärmeeintrag durch Strahlung vom Vakuumschild abzuschirmen. Die Temperatursteuerung erfolgt über ein Heizelement und einen Widerstandssensor (Platin, 100 Ω bei 0°C) direkt an der Bodenplatte der Probendose. Verwendet werden digitale PID-Regler (LakeShore Model 330 bzw. Model 336). Letzterer kann zusätzlich die Temperatur des Kaltkopfes mittels einer Silizium-Diode überwachen und auf eventuelle technische Störungen automatisch reagieren, um Beschädigungen des Aufbaus und der Probe zu vermeiden.



Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau der Probenumgebung



Abbildung 3.12: Probenhalterung

Zu beachten ist, dass alle verwendeten Materialien über den gesamten Temperaturbereich einsetzbar sind. Neben Teflon kommen deshalb vorwiegend Keramikteile zur elektrischen Isolierung der Zuleitungen zum Einsatz. Wichtig ist darüber hinaus die Verwendung einer hitzebeständigen Schraubensicherung, um eine Verdrehung des Aufbaus bei Temperaturänderung zu verhindern. Die Probe wird mittels Silberpaste an einen Halter aus ungesinterter Al₂O₃/SiO₂-Keramik (Stenan) geklebt, der die elektrische Isolation gegen Masse gewährleistet. Der Probenhalter ist auf einem Aluminiumstab befestigt, welcher in verschiedene Probendosen eingesetzt werden kann (Abb. 3.12). Da sich ausschließlich leichte Elemente im direkten Strahl befinden, tritt bei den Messungen am Gamma-Diffraktometer lediglich minimale Streustrahlung auf. Während der Neutronen-Diffraktion ist der Probenstab von einem zusätzlichen Zylinder aus absorbierendem Bornitrid umgeben, welcher das Untergrundsignal reduziert. Die Temperatur nahe an der Probe wird ständig über einen weiteren Widerstandssensor gemessen. Die Zuleitung der Hochspannung und das Kabel zur Gegenelektrode werden separat an die Probe herangeführt, um die Kapazität zu minimieren.

Der gesamte Kryostat wird zur thermischen und elektrischen Isolation während der Messung über eine Turbomolekularpumpe evakuiert. Aufgrund der guten thermischen Isolierung durch das Entkopplerbauteil und dessen hoher Wärmekapazität beträgt die maximale Abkühlrate zwischen 300 K und 450 K im Mittel nur etwa 1.7 K/min. Da diese Geschwindigkeit zum Abschrecken für einige Messungen der Kinetik zu gering ist, wird in solchen Fällen das Ventil zur Turbomolekularpumpe geschlossen und Helium bis zu einem Druck von maximal 100 mbar in den Rezipienten eingeleitet. Auf diese Weise kann eine Abkühlrate von bis zu 10 K/min erreicht werden. Zu beachten ist, dass aufgrund der geringen Durchschlagfestigkeit von Helium in diesem Druckbereich keine Hochspannung an den Kristall angelegt werden darf. Das Verfahren ist außerdem auf Endtemperaturen oberhalb von Raumtemperatur limitiert. Durch die verringerte Isolationswirkung steigt die Temperatur des Kaltkopfes stark an, so dass das weitere Abkühlen auch nach erneuter Evakuierung umso langsamer abläuft.

Bei isothermen Untersuchungen wurde so vorgegangen, dass abwechselnd die Impedanzspektroskopie und Diffraktion durchgeführt wurden. Eine parallele Messung ist nicht nötig, da die Aufnahme der in Kap. 3.1.2 beschriebenen Spektren mit ca. 30 Sekunden Messdauer deutlich schneller erfolgt als die Erfassung von Streusignalen. Während rascher Temperaturänderungen erfolgte ausschließlich Impedanzspektroskopie.

4 Ergebnis

In diesem Kapitel werden die Resultate der Messungen an den dotierten K₂ZnCl₄-Proben präsentiert. Hierbei werden die einzelnen Aspekte ausgehend vom bekannten Verhalten der Reinsubstanzen aufeinander aufbauend behandelt. Es werden jeweils Gemeinsamkeiten der Proben und systematische Unterschiede bei verschiedenen Dotierungsgraden herausgearbeitet, wobei stets sowohl die strukturellen und dielektrischen Eigenschaften Berücksichtigung finden.

Zunächst werden die allgemeinen Eigenschaften der untersuchten Mischkristalle vorgestellt. Ausgehend vom Zustand nach der Kristallzucht wird beschrieben, inwiefern durch thermische Behandlung und je nach Dotierungsgrad unterschiedliche Phasen vorliegen können. Es wird gezeigt, dass aufgrund von stark verlangsamter Umwandlungskinetik oftmals Zustände vorliegen, die weit vom thermodynamischen Gleich-gewicht entfernt sind. Als Grundlage für die weiteren Ergebnisse werden die Gleichgewichtsphasen betrachtet, insbesondere die tatsächliche Abhängigkeit der Lock-In-Phasenumwandlungstemperaturen vom Dotierungsgrad. Dann erfolgt eine ausführliche Beschreibung der Prozesse während der Phasenumwandlung. Die zugrunde liegenden Mechanismen werden aus der Veränderung der Modulationsstruktur abgeleitet. Darauf aufbauend wird der zeitliche Ablauf in Abhängigkeit von der Temperatur für die Dotierungs-grade gegenübergestellt. Hieraus lassen sich jeweils Aktivierungsenergien für einzelne Prozesse abschätzen. Anschließend werden die Messungen unter elektrischem Feld vorgestellt, welche weitere Informationen über die Beeinflussung der Phasenumwandlung liefern. Schließlich wird auf Langzeiteffekte wie Alterungsprozesse der Proben eingegangen.

Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Charakterisierung metastabiler Zustände. Die Eigenschaften der unterkühlten Phase werden untersucht, insbesondere in Hinblick auf die Nanostruktur der inkommensurablen Modulation. Es wird gezeigt, dass durch tiefes Abschrecken der Kristalle mit nicht zu hohem Dotierungsgrad weitere Phasen auftreten. Anhand der strukturellen Daten wird ein Umwandlungsmechanismus beschrieben, der grundsätzlich verschieden ist von den bisher bekannten Modellen. Die Messungen der Permittivität zeigen darüber hinaus weitere Anomalien der abgeschreckten Kristalle bei niedrigen Temperaturen.

Schließlich findet eine zusammenfassende Diskussion der verschiedenen Beobachtungen statt. Die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom Dotierungsgrad wird in zwei Phasendiagrammen veranschaulicht: Zum einen für Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht und zum anderen für abgeschreckte metastabile Zustände. Dabei wird versucht, anhand der etablierten Modelle und im Vergleich mit weiteren Ergebnissen von vorherigen Arbeiten ein detailliertes Energieschema auszuarbeiten. Dieses kann die vielfältigen und scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse durch den Einfluss von Defekten auf die Stabilität unterschiedlicher Modulationszustände zu großen Teilen erklären.

Allgemeine Probeneigenschaften

Die untersuchten K₂ZnCl₄-Kristalle bis zu einem Dotierungsgrad von 1.9 % Rb bestehen nach der Zucht aus einer rein kommensurablen Phase. Abb. 4.1 zeigt beispielhaft das Diffraktogramm eines unbehandelten Kristalls in der Umgebung vom (2 0 4/3)-Reflex. Das Signal des Satelliten 1. Ordnung liegt exakt an der kommensurablen Position ($\delta = 0$) und weist im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche, auflösungsbedingte Winkelunschärfe auf wie die Hauptstrukturreflexe.

In einem gänzlich anderen Ursprungszustand liegen die Kristalle jedoch bei 7.5 % Rb-Gehalt vor, wie in Abb. 4.2 dargestellt ist: Das Diffraktogramm zeigt zwei deutlich getrennte, stark verbreiterte Signale. Diese Kristalle bestehen demnach zunächst aus zwei unterschiedlich modulierten Phasen. Diejenige mit einem Misfitparameter von 0.0155 ist eindeutig inkommensurabel mit einer Modulationswellenlänge, welche an K₂ZnCl₄ erst einige 10 K oberhalb der Lock-In-Umwandlung vorliegt. Die Halbwertsbreite von 0.006 rel. Gittereinheiten beträgt ein Vielfaches des Auflösungsvermögens und entspricht nach Gl. 3.6 somit im Rahmen des Messfehlers der intrinsischen Halbwertsbreite. Eine derartige Aufweitung des inkommensurablen Streusignals kann entweder durch eine Normalverteilung verschiedener Modulationswellenlängen innerhalb des Kristalls verursacht werden, oder aber auf einheitlich modulierte Bereiche geringer Kohärenz zurückzuführen sein. Das zweite Streusignal wiederum weicht zwar signifikant von der kommensurablen Position ab, mit dem sehr kleinen Misfitparameter von 0.004 und einer ebenso großen Halbwertsbreite kann es aber nicht von einer wohldefinierten inkommensurablen Phase stammen. Vielmehr deutet dieses Signal auf eine nahezu kommensurable Phase mit einzelnen, nicht kohärenten Diskommensurationen, wie sie oftmals im Laufe der Lock-In-Umwandlung auftritt. Vermutlich wechseln sich also kleine Bereiche aus INC-Phase und gestörter C-Phase innerhalb des Kristalls ab. Im abgebildeten Fall weisen beide Signale die gleiche Intensität auf. Somit nehmen die koexistierenden Phasen jeweils einen ungefähr gleich großen Volumenanteil ein. Bei anderen Kristallen gleicher Zusammensetzung und einigen niedriger dotierten werden aber auch deutlich abweichende Verteilungen beider Phasen beobachtet. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten wird im weiteren Verlauf der Arbeit, insbesondere in Kap. 4.1.5 diskutiert.



Abbildung 4.1: Satellit 1.0rdnung entlang *c**, jungfräulicher Kristall mit 1,9 % Rb bei Raumtemperatur



Abbildung 4.2: Satellit 1.Ordnung entlang *c** jungfräulicher Kristall mit 7.5 % Rb bei Raumtemperatur



Abbildung 4.3: Profil des Satelliten 1. Ordnung entlang *c** bei erhöhter Temperatur, verschiedene Dotierungsgrade



Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (1.9 % Rb)

Werden die dotierten Proben hinreichend weit aufgeheizt, so ändert sich das Diffraktionsbild. Abb. 4.3 zeigt das resultierende Signal für verschiedene Kristalle. Streuintensität findet sich nur an einer einzigen Position mit einem Misfitparameter deutlich größer als Null. Es liegt also jeweils eine rein inkommensurable Phase vor. Die unterschiedliche Modulationswellenlänge beider Proben resultiert hierbei einerseits aus der Temperaturdifferenz der jeweiligen Messungen, vgl. hierzu auch Abb. 2.6 sowie Abb. 4.10. Darüber hinaus unterscheiden sich beide Kristalle in den Stabilitätsbereichen der inkommensurablen Phase, siehe Kap. 4.1.1. Die intrinsische Halbwertsbreite liegt jeweils unterhalb der auflösungsbedingten Nachweisgrenze von 0.0005 rel. Gittereinheiten, so dass von einer sehr großen räumlichen Kohärenz der INC-Phase ausgegangen werden kann. Sämtliche Kristalle einschließlich desjenigen mit 7.5 % Rb weisen also nicht nur eine äußerst geringe Mosaizität auf, sondern liegen bei geeigneter Temperatur auch in einer wohldefinierten modulierten Phase mit sehr einheitlicher Wellenlänge vor.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist in Abb. 4.4 beispielhaft für die Probe mit 1.9 % Rb dargestellt. Dieser Verlauf ist bei sämtlichen untersuchten Kristallen ähnlich. Je nach Größe der Probe ist der Leitwert ab etwa 400 K hinreichend groß, um mittels der Impedanzspektroskopie nachgewiesen werden zu können. Die Leitfähigkeit liegt dann in der Größenordnung von 10⁻⁷ S/m. Sie erweist sich dabei als unabhängig vom strukturellen Zustand des Kristalls und folgt unmittelbar den Temperaturänderungen. Die Messwerte liefern deshalb eine weitere Information: Während des Abkühlens und Aufheizens liegen sie nicht aufeinander, sondern zeigen eine gewisse Hysterese. Wird die Temperatur jedoch für einige Minuten konstant gehalten, stimmen die Messkurven überein. Ein solches Verhalten deutet auf einen Temperaturgradienten in der Probe, welcher durch kontinuierliche Temperaturänderung hervorgerufen wird. An der Probe mit 1.9 % Rb dürfte der Gradient demnach bei einer Rate von 2 K/min bis zu 4 K betragen (vgl. Abb. 4.4). Diese Annahme scheint realistisch, insbesondere, da er an der sehr großen Probe des Kristalls mit 0.4 % Rb entsprechend bis zu 8 K beträgt und an der kleinsten Probe wiederum kaum messbar ist. Unter Heliumatmosphäre fallen die Messwerte ebenfalls aufeinander.

4.1 Lock-In-Umwandlung

Bei den temperaturabhängigen Messungen an sämtlichen untersuchten Proben es ist von entscheidender Bedeutung, den zeitlichen Ablauf zu berücksichtigen. Im Gegensatz zu vielen in der Literatur vorgestellten Untersuchungen wird hier stets zwischen Resultaten unterschieden, welche unmittelbar nach einer Temperaturvariation erhalten wurden und solchen, die nach einer hinreichend langen Wartezeit bei konstanter Temperatur vorliegen. Diese Information ist von essentieller Bedeutung, sobald Prozesse auf einer Zeitskala ablaufen, welche in der Größenordnung der Messdauer oder darüber liegt. Während eine solche Unterscheidung in sehr reinen Substanzen nicht immer erforderlich ist, haben bereits geringe Mengen an Defekten einen erheblichen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Dieser Effekt wird in der Literatur allerdings vorrangig im Hinblick auf eine Langzeitrelaxation der dielektrischen Eigenschaften beschrieben, jedoch nicht die Auswirkung auf die eigentliche Phasenumwandlung berücksichtigt.

In Abb. 4.5 ist der zeitliche Verlauf einer temperaturabhängigen Messung der Permittivität der am niedrigsten dotierten Probe dargestellt. Eine solche Messung liefert Anhaltspunkte für Phasenumwandlungstemperaturen und einen ersten Eindruck der Umwandlungsgeschwindigkeit. Obwohl nach jeder Temperaturänderung mindestens 3 Stunden gewartet wurde, ist insbesondere im Bereich von 400 K bis 415 K zu keinem Zeitpunkt ein konstantes Messsignal zu beobachten. Die Verlangsamung der Umwandlungsprozesse ist demnach so stark ausgeprägt, dass teilweise erst nach etlichen Stunden ein nahezu stabiler Zustand erreicht werden kann. Es ist aber andererseits auch zu erkennen, dass die Permittivität stets eine direkte Variation mit der Temperatur aufweist. Demnach laufen Prozesse auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ab, die letztlich den Gleichgewichtswert beeinflussen. Diese können sogar einen gegenläufigen Effekt haben. So steigt die Permittivität unterhalb von 400 K beim Aufheizen zunächst an, um während des isothermen Auslagerns wieder leicht zu sinken. Zur detaillierten Beschreibung der Substanzeigenschaften ist es also notwendig, diese Einflüsse möglichst separat zu untersuchen.



Abbildung 4.5: Verlauf der relativen Permittivität von K₂ZnCl₄ mit 0.4 % Rb bei schrittweiser Temperaturänderung



Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der Permittivität aus Abb. 4.5 mit strukturellen Daten

Welche Veränderungen am Kristall den Verlauf der Permittivität verursachen, lässt sich wiederum nicht eindeutig ableiten. Wenn man berücksichtigt, dass eine strukturelle Phasenumwandlung insbesondere in Ferroelektrika mit einem Maximum der Permittivität einhergeht, würde man zwei Umwandlungen annehmen (412 K beim Heizen und 400 K beim Kühlen). Eine solche Interpretation, wie sie in vielen Studien erfolgt, wäre in diesem Fall jedoch unzutreffend. Die Notwendigkeit gleichzeitiger struktureller Untersuchungen wird ersichtlich, wenn man den Verlauf der Permittivität aus Abb. 4.5 mit der Position des Satelliten 1. Ordnung vergleicht (Abb. 4.6). Das erste Maximum der Permittivität tritt nämlich erst nach der Umwandlung von kommensurabel zu inkommensurabel auf. Die Umwandlung selbst erfolgt hingegen bereits dann, wenn die Permittivität erstmals signifikant ansteigt. Beim zweiten, ähnlich verlaufenden Anstieg findet wiederum überhaupt keine Phasenumwandlung statt, sondern es ist lediglich eine Verringerung der Modulationswellenlänge innerhalb der INC-Phase festzustellen. Es zeigt sich zwar eine deutliche Korrelation zwischen Satellitenposition und Permittivität, jedoch kein eindeutiger Zusammenhang. Unter Berücksichtigung der direkten Temperaturabhängigkeit können die Ergebnisse der dielektrischen Messungen aus der Strukturinformation zumindest ungefähr vorhergesagt werden. Umgekehrt lässt sich der strukturelle Mechanismus der Lock-In-Umwandlung jedoch nicht eindeutig aus der Permittivität ableiten. Andere Effekte, insbesondere die in Kap. 4.2.2 vorgestellten zusätzlichen Phasenumwandlungen bei tieferen Temperaturen, lassen sich wiederum nur mithilfe der Permittivität charakterisieren. Eine fundierte Interpretation ist also nur bei der gleichzeitigen Betrachtung von dielektrischen und strukturellen Eigenschaften möglich.

Aus diesen Gründen werden zunächst die temperaturabhängigen Eigenschaften der Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht präsentiert. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt anschließend auf der Beschreibung der verschiedenen Prozesse, welche zu diesen Gleichgewichtszuständen führen. Durch die unterschiedliche Variation externer Parameter können dabei Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse gezogen werden.

4.1.1 Gleichgewichtsphasen

An sämtlichen untersuchten Proben wurden Messungen wie in Abb. 4.5 dargestellt durchgeführt, wobei die Verweildauer bei jeder Temperatur an die jeweilige Relaxationszeit angepasst wurde. Zur Bestimmung der Umwandlungspunkte zwischen INC- und C-Phase wurde die Temperatur nahe der Phasengrenze in Schritten von minimal 0.5 K variiert und jeweils solange abgewartet, bis davon ausgegangen werden konnte, dass die Änderungen im Diffraktionsbild größtenteils erfolgt waren. Die erste Temperatur während des Aufheizens, bei der neben dem kommensurablen ein inkommensurabler Satellit erscheint, bzw. umgekehrt während des Abkühlens, wird als Umwandlungstemperatur angenommen. An der Probe mit 7.5 % Rubidium läuft die Lock-In-Umwandlung beim Abkühlen allerdings auf einer Zeitskala von mehreren Wochen ab, so dass ein Einstellen des Gleichgewichtszustandes in vertretbarer Messdauer nicht immer abgewartet werden konnte. In Tab. 4.1 sowie Abb. 4.7 sind diese Ergebnisse für alle untersuchten Proben gezeigt. Hierbei liegt die Unsicherheit der Werte entsprechend der Größe der Messintervalle bis 1.9 % Rb bei etwa 0.5 K. An der Probe mit 7.5 % Rb sind die Temperaturen nur auf einige Kelvin genau bestimmt, da aufgrund der langsamen Umwandlung nur wenige Messungen durchgeführt werden konnten und die Werte durch Extrapolation der gefundenen Umwandlungsgeschwindigkeiten und Vergleich mit den niedriger dotierten Proben abgeschätzt werden mussten (vgl. Kap 4.1.2).

Wie ersichtlich ist, weist die Lock-In-Umwandlung stets eine thermische Hysterese auf, welche mit dem Dotierungsgrad zunimmt. Im Vergleich zu Ergebnissen vorheriger Studien (50 K bei 0.3 % Rb [64]) ist diese aber viel geringer. Selbst an nominell reinem K₂ZnCl₄ werden Hysteresen von teilweise über 20 K berichtet. Mit Kenntnis der extrem langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit ist die Zuverlässigkeit solcher Werte allerdings zu hinterfragen. Auch für die in dieser Arbeit ermittelten Werte ist nicht auszuschließen, dass die Hysterese der thermodynamischen Umwandlungstemperatur zu groß ermittelt wurde. Aufgrund der sorgfältigen Auswertung der Diffraktogramme sowie der systematischen kleinschrittigen Temperaturänderung sind die Werte aber zumindest untereinander sehr gut vergleichbar und stellen den bestmöglich mit dieser Methode bestimmbaren Wert dar.

	Kühlen	Heizen	
K₂ZnCl₄	403		
0.4 % Rb	401	403,5	
1.1 % Rb	397	401	
1.9 % Rb	392	397	
7.5 % Rb	360	380	





Abbildung 4.7: Lock-In-Temperatur T_c von K₂ZnCl₄ in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

Die generelle Abnahme von T_c mit dem Dotierungsgrad andererseits ist eindeutig und stimmt grundsätzlich mit den Erwartungen überein. Wenn man berücksichtigt, dass die Lock-In-Temperatur in Rb₂ZnCl₄ um mehr als 200 K tiefer liegt (bei 195 K), wäre im Falle einer idealen Mischung eine Erniedrigung um etwa 2 K pro Prozentpunkt Dotierung zu erwarten. In der Tat scheint auch der wirkliche Verlauf nahezu linear zu sein, wobei die Abnahme der gemittelten Umwandlungstemperatur mit ca. 4 K pro Prozentpunkt deutlich stärker ausgeprägt ist. Somit kann diese Linearität nicht über den gesamten Mischbereich gelten. Das Einbringen von Fremdatomen bewirkt offenbar eine zusätzliche Destabilisierung der kommensurablen im Vergleich zur inkommensurablen Phase. Dieser Effekt steht wiederum im Einklang mit Beobachtungen an K-dotiertem Rb₂ZnCl₄, welches entgegen dem idealen Verhalten eine leichte Abnahme von T_c mit dem Kaliumgehalt zeigt, siehe Kap. 2.3. Die Destabilisierung der kommensurablen Phase durch Dotierung mit Rubidium ist allerdings um ein Vielfaches geringer als zuvor berichtet [9]. Dort wurde durch Extrapolation von Messergebnissen bei niedrigen Dotierungsgraden ohne Berücksichtigung kinetischer Effekte vermutet, dass die kommensurable Phase bereits ab einem Prozent Rubidiumgehalt nur unterhalb von Raumtemperatur stabil sein kann (vgl. Abb. 2.14). In der Tat zeigen jedoch die Ergebnisse dieser Arbeit, dass sogar noch jenseits von 10 % Rb prinzipiell eine kommensurable Struktur stabil ist. Allerdings ist davon auszuge hen, dass die C-Phase bei solch hohen Dotierungsgraden aufgrund starker kinetischer Hemmung innerhalb praktikabel messbarer Zeiten nicht erreicht wird, vgl. hierzu auch Kap. 4.1.3.

Betrachtet man die Gleichgewichtswerte der Permittivität in Abb. 4.8, so erweisen sie sich in der kommensurablen Phase als ungefähr gleich groß wie an reinem K₂ZnCl₄ und nehmen in ähnlichem Maße mit der Temperatur zu. Aufgrund des hohen Koerzitivfeldes von mehreren KV/cm [37] erfolgt bei der Impedanzspektroskopie keine Umpolung der ferroelektrischen Domänen, so dass lediglich der Gitteranteil die Suszeptibilität bestimmt (vgl. Kap. 2.1.3). Die größere Polarisierbarkeit des Rubidium-Ions gegenüber dem Kalium-Ion macht sich offenbar nicht signifikant bemerkbar und strukturelle Defekte sollten darüber hinaus ohnehin keinen Einfluss auf die Polarisierbarkeit des Kristalls haben.



Abbildung 4.8: Gleichgewichtswerte der relativen Permittivität (1.1 % Rb)



Abbildung 4.9: Maximale relative Permittivität der INC-Phase in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad



Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit des Misfitparameters (1.1 % Rb)



Bei der aus strukturellen Messungen ermittelten Umwandlungstemperatur weist der Verlauf der Permittivität einen steilen Anstieg auf, und kurz oberhalb von T_c wird ein Maximum erreicht, siehe Abb. 4.8. Dessen Höhe ist stark abhängig vom Dotierungsgrad. Während an reinem K₂ZnCl₄ Werte der relativen Permittivität von bis zu 150 gemessen werden [75], liegen diese für die dotierten Kristalle um etwa eine Grö-Benordnung niedriger und nehmen rapide mit dem Rb-Gehalt ab, siehe Abb. 4.9. Die Probe mit 7.5 % Rb weist überhaupt kein eindeutiges Maximum mehr oberhalb von T_c auf. Die zusätzliche Suszeptibilität, welche durch Verschiebung der Domänenwände entsteht (Gl. 2.16), ist also bereits durch geringfügige Dotierung größtenteils unterdrückt. Um die Ursache hierfür zu finden, müssen Informationen aus den strukturellen Messungen berücksichtigt werden. In Abb. 4.10 ist der Verlauf des Misfitparameters eines dotierten Kristalls oberhalb von T_c dargestellt. Die Werte entsprechen denjenigen der Reinsubstanz (vgl. [52]). Offenbar haben die Defekte keinen erheblichen Einfluss auf die Gleichgewichtslage des Misfitparameters. Somit ist die DC-Dichte näherungsweise unabhängig vom Dotierungsgrad und kann nicht der Grund für die Abnahme der Suszeptibilität sein. Die Polarisation der Nanodomänen wiederum ist hauptsächlich abhängig von der Amplitude der Modulationswelle. Aus Abb. 4.11 geht hervor, dass die Intensität des Satelliten 1. Ordnung in gewissem Maße tatsächlich mit dem Dotierungsgrad abnimmt. Allerdings ist dieser Effekt nicht hinreichend stark ausgeprägt, als dass er die starke Verringerung der Suszeptibilität erklären könnte. Auch zusätzliche strukturelle Informationen (Kap. 4.2.1) liefern keine Hinweise auf ein nahezu vollständiges Verschwinden der lokalen Polarisation durch Rb-Dotierung. Somit bleibt nur eine eingeschränkte laterale Beweglichkeit der Domänenwände (vgl. Abb. 2.8) als Hauptursache für die Unterdrückung der lokalen Umpolung. Es muss also eine starke Pinning-Wechselwirkung auch zwischen DC und strukturellen Defekten auftreten, welche die Verschiebung von DC sehr effektiv behindert.

Unter Berücksichtigung der geringen Erniedrigung der Lock-In-Temperatur durch Dotierung zeigt sich also, dass chemische Defekte die thermodynamischen Eigenschaften der modulierten Phasen kaum verändern, jedoch großen Einfluss auf die Beweglichkeit der DC haben.

4.1.2 Ablauf der Phasenumwandlung

Zur umfassenden Untersuchung der Umwandlung von der inkommensurablen in die kommensurable Phase sind die mäßig stark dotierten Proben ideal geeignet. Aufgrund der um Größenordnungen verringerten Umwandlungsgeschwindigkeit ist eine sequenzielle Messung der Satellitenreflexe erster Ordnung mit ausreichender Zählstatistik und hervorragender Auflösung am γ -Diffraktometer möglich. Daraus lässt sich die sukzessive Veränderung der Modulation detailliert bestimmen. Hierbei kann nicht nur die exakte Modulationswellenlänge, sondern auch deren Kohärenz sowie eine eventuelle Koexistenz von Bereichen unterschiedlicher Modulation nachgewiesen werden.

Das allgemeine Temperaturprofil der kinetischen Messungen ist in Abb. 4.12 dargestellt. Anhand der Permittivität ist erkennbar, dass der Gleichgewichtswert knapp oberhalb der Lock-In-Umwandlung verzögert erreicht wird. Wie in Kap. 4.1.1 gezeigt, verändert sich der Misfitparameter dort auch in den dotierten Substanzen nichtlinear mit der Temperatur. Deshalb wird zur besseren Vergleichbarkeit so verfahren, dass sämtliche Proben stets auf 430 K, also deutlich oberhalb von T_c erhitzt werden, um die Umwandlung zu beschleunigen. Ausgehend von der kommensurablen Phase erfolgt dann innerhalb weniger Minuten, zum Teil also bereits während des Heizens, die vollständige Umwandlung in eine inkommensurable Phase. Durch Auslagern bei 430 K verschiebt sich das Satellitensignal zu größeren Werten des Misfitparameters und wird schmaler. Nach etwa drei bis fünf Stunden (je nach Dotierungsgrad) kann keine Veränderung der Satellitenposition mehr beobachtet werden und die Breite des Satelliten entspricht dem Auflösungsvermögen des Diffraktometers (Abb. 4.13). Auch die Permittivität verändert sich bei längerer Auslagerung nicht weiter (Abb. 4.12). Deshalb wurde nach vier bis sechs Stunden bei 430 K zügig bis zur jeweiligen Zieltemperatur abgekühlt, wobei die Dauer der Auslagerung für alle Messungen an einem Kristall identisch gewählt wurde. Dieses Vorgehen gewährleistet, dass eine Probe zu Beginn jeder kinetischen Messung die gleiche Modulationswellenlänge und insbesondere eine sehr hohe Modulationskohärenz aufweist.



Abbildung 4.12: Beispielhafte Messsequenz (0.4 % Rb) Durchgezogene Linie: Temperatur Offene Kreise: relative Permittivität



Abbildung 4.13: Satellit erster Ordnung entlang c* (0.4 % Rb) nach der Lock-In-Umwandlung bei 375 K (schwarz) und während des Auslagerns bei 430 K (farbig)

Nahe der Umwandlungstemperatur

Werden die Kristalle auf eine Temperatur wenig unterhalb der Phasengrenze abgekühlt, kann davon ausgegangen werden, dass die ablaufende Umwandlung auch nach dem Temperatursprung vergleichbar mit derjenigen nach sukzessiver Abkühlung verläuft, weil die Differenz der Freien Energie beider Phasen in diesem Fall gering ist. Im Folgenden werden beispielhaft die Messergebnisse für die Probe mit 0.4 % vorgestellt, um im Anschluss Übereinstimmungen und Abweichungen zu den übrigen Dotierungsgraden zu beschreiben. In Abb. 4.14 ist der zeitliche Verlauf der Streuintensität des Satelliten erster Ordnung als Höhenliniendiagramm dargestellt, und 4.15 zeigt ausgewählte Diffraktogramme zu charakteristischen Zeitpunkten während der Umwandlung. Es zeigt sich, dass sich der inkommensurable Satellit zunächst unter Erniedrigung des Misfitparameters verschiebt. Die intrinsische Breite des Satelliten nimmt dabei rasch auf ca. 0.0025 rel. Gittereinheiten zu (Abb. 4.19) und bleibt im gesamten weiteren Verlauf nahezu unverändert. Dies deutet auf eine Abnahme der Modulationskohärenz gleich zu Beginn der Umwandlung hin.

Erst wenn der Misfitparameter unter einen Wert von ca. 0.006 gesunken ist, erscheint ein Signal nahe der kommensurablen Position. Der INC-Satellit verändert seine Lage nur noch geringfügig und verliert haupt sächlich an Intensität zugunsten des kommensurablen Satelliten. Die integrale Streuintensität ist dabei während der gesamten Umwandlung konstant. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Strukturfaktor unabhängig von der Modulationswellenlänge ist. Somit ist die Größe jedes Signals direkt proportional zum Volumenanteil des jeweiligen Modulationswellenvektors. In Abb. 4.17 ist dies für die integralen Intensitäten des INC- und C-Satelliten dargestellt, wobei im Überkreuzungsbereich aufgrund der Überlagerung beider Signale die Linienformanalyse erschwert ist und somit die jeweiligen Anteile eine größere Unsicherheit aufweisen. Im Koexistenzbereich nimmt die kommensurable Phase offenbar nahezu linear mit der Zeit zu. Ungefähr 16 h nach Einsetzen der Umwandlung ist ihr Anteil auf über 90 % angestiegen. Der verbleibende Anteil liegt mit einem Misfitparameter von etwa 0.005 vor und nimmt im weiteren Verlauf nur noch sehr geringfügig ab. Der kommensurable Satellit hingegen verschiebt sich allmählich von ca. 0.003 auf etwa 0.0015 nach weiteren zwei Tagen Auslagerungszeit, und seine intrinsische Halbwertsbreite nimmt währenddessen stark ab, bis sie einen Wert von etwa 0.0003 erreicht (Abb. 4.19). Die zunächst gebildete kommensurable Phase enthält also offenbar noch einen größere Menge an Rest-Diskom mensurationen und weist eine geringe Modulationskohärenz auf. Die Annihilation dieser DC entspricht der auch an den Reinsubstanzen beobachteten Langzeitrelaxation (vgl. Kap. 2.1.3).

Zur quantitativen Beschreibung des Reaktionsfortschritts ist in Abb. 4.16 der zeitliche Verlauf des nach Streuintensität gewichteten mittleren Misfitparameters gezeigt. Da die Diskommensurationsdichte direkt proportional zum Misfitparameter ist, stellt dessen Mittelwert ein Maß für die Gesamtzahl der Diskommensurationen dar (vgl. Kap. 2.2). Unabhängig vom genauen Mechanismus lässt sich somit der Fortschritt des Keimwachstums direkt verfolgen. Zur funktionalen Beschreibung kann bei dieser Temperatur eine gestreckte Exponentialfunktion (Gl. 2.23) verwendet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, also die Änderungsrate des Misfitparameters, verringert sich dabei kontinuierlich.



Abbildung 4.14: Isothermer Verlauf des Satelliten 1. Ordnung nach Abkühlen von 430 K (Intensität normiert)



Abbildung 4.16: Mittlerer Misfitparameter

im Verlauf der Umwandlung



Abbildung 4.18: Verlauf der relativen Permittivität bei isothermer Relaxation, 400 K



Abbildung 4.15: Einzelne Diffraktogramme während der Phasenumwandlung bei 400 K







Abbildung 4.19: Intrinsische Halbwertsbreiten während und nach der Umwandlung; Position des kommensurablen Satelliten

Dies lässt sich damit begründen, dass die thermodynamische Triebkraft der Keimbildung mit kleinerem Misfitparameter abnimmt. Der Streckungsexponent b kleiner Eins deutet außerdem auf eine breite Verteilung von Aktivierungsenergien. Knapp unterhalb von T_c ist davon auszugehen, dass die Keimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und das Keimwachstum schnell abläuft. Offenbar erfolgt die Keimbildung also an einigen Stellen im Kristall bevorzugt, möglicherweise aufgrund einer nicht gleichmäßigen Verteilung der Defekte. Es ist allerdings zu bedenken, dass dieser Parameter letztlich über verschiedene Prozesse mittelt, so dass eine Beschreibung mit einer einzigen Exponentialfunktion vermutlich physikalisch nicht hinreichend ist. Die gute Übereinstimmung deutet dennoch darauf hin, dass der Mechanismus der Keimbildung nicht wesentlich während der Umwandlung variiert. Er scheint also größtenteils unabhängig davon zu sein, ob das Keimwachstum zu einer INC-Phase mit verringertem Misfitparameter oder zu einer kommensurablen Phase führt.

Unabhängig von strukturellen Informationen lässt sich der Reaktionsfortschritt auch anhand der Permittivität verfolgen, siehe Abb. 4.18. Es zeigt sich sehr deutlich die Überlagerung verschiedener Einflüsse. So geht der anfängliche Anstieg einher mit der Verbreiterung der Domänen innerhalb der INC-Phase. Hierbei nimmt die Anzahl der Domänenwände ab, so dass sich deren Beweglichkeit gemäß Gl. 2.16 deutlich erhöhen muss (vgl. auch Abb. 2.8), weil die Polarisation allenfalls geringfügig zunimmt (siehe Kap. 4.2.1). Nach ca. 3 h fällt die Permittivität allerdings bereits wieder ab. Zu diesem Zeitpunkt verringert sich die Modulationskohärenz zum zweiten Male (Abb. 4.19). Dies deutet darauf hin, dass das regelmäßige Diskommensurationsgitter stark gestört ist, was möglicherweise wiederum die Beweglichkeit einschränkt. Im weiteren Verlauf lassen sich die Messwerte sehr gut mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben. Lediglich bei sehr langen Zeiten ist eine zusätzliche langsame Abnahme zu beobachten, welche wiederum auf die Langzeitrelaxation der Rest-DC zurückgeführt werden kann. Die erhaltene Zeitkonstante ist nicht direkt mit der aus der Diffraktion erhaltenen vergleichbar, da die Permittivität sehr unterschiedlich von den verschiedenen Prozessen beeinflusst wird. So bestimmt sich der Wert der Zeitkonstante hauptsächlich aus der Steigung direkt nach dem Maximum im Verhältnis zur gesamten Änderung nach langen Zeiten. Die steile Abnahme hängt aber stark von der Überlagerung aus Verringerung des Misfitparameters und Umwandlung von INC zu C ab, welche sich gegensätzlich auswirken. Die Amplitude wiederum ist nicht genau bekannt, da die Langzeitrelaxation kein asymptotisches Verhalten im Rahmen der Messdauer zeigt. Dennoch ist die Zeitkonstante der schnellen Permittivitätsrelaxation erster Ordnung ein sehr hilfreicher Parameter, da sie einen Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeit aller durchgeführten Messungen möglich macht (siehe Kap. 4.1.3).

Vergleicht man die hier dargestellte zeitliche Relaxation mit dem temperaturabhängigen Verlauf der Satelliten in den Reinsubstanzen, so lässt sich eine weitestgehende Übereinstimmung feststellen. Zustände, welche dort nur bei verschiedenen Temperaturen auftreten, können an den dotierten Proben also bei konstanter Temperatur im Laufe der Zeit erhalten werden. Die oben gemachte Annahme, dass trotz des Abschreckens der Probe ein Verhalten ähnlich desjenigen beim sukzessiven Abkühlen vorliegt, ist also of -



Abbildung 4.20: Verringerung der DC-Dichte durch Wanderung von Antistripples, Pinning an einer Störstelle

fenbar gerechtfertigt, insbesondere da in der inkommensurablen Phase hierbei stets ein Satellit 3. Ordnung mit signifikanter Intensität gefunden werden kann, siehe hierzu Kap. 4.2.1. Somit liegen Nanodomänen auch in den dotieren Kristallen vor. Dies hat zur Folge, dass eine Verringerung der Modulationswellenlänge nur durch Annihilation der Domänenwände stattfinden kann. Anhand der strukturellen Daten zeigt sich, dass die durch Wachstum von Antistripples entstehenden Bereiche, welche zunächst frei von Diskommensurationen vorliegen, instabil sind. Durch schnelle Relaxation der verbleibenden DC in diesen Bereich hinein bildet sich eine nahezu kohärente inkommensurable Phase mit geringfügig verringertem Wellenvektor, siehe Abb. 4.20. Das Pinning behindert somit vorrangig die Bildung und das Wachstum von Antistripples, jedoch nicht die laterale Verschiebung der DC. Dieser Prozess läuft solange ab, bis der Misfitparameter einen Wert von etwa 0.005 erreicht hat. Nun ist die C-Phase energetisch stabil gegenüber einer weiteren Relaxation der verbleibenden DC und es wird die Koexistenz beider Phasen beobachtet. Dieser Sachverhalt wird am Ende dieses Kapitels weitergehend diskutiert (vgl. Abb. 4.34).

Der Ablauf der Phasenumwandlung knapp unterhalb von T_c weist an allen untersuchten Proben eine große Übereinstimmung auf, wie Abb. 4.21 für verschiedene Dotierungsgrade zeigt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Messungen an den höher dotierten Proben bei einer stärkeren Unterkühlung durchgeführt wurden (Tab. 4.2, linke Spalte). Dies war nötig, um in praktikabler Messdauer die gesamte Umwandlung verfolgen zu können, da die Geschwindigkeit direkt unterhalb T_c sehr stark mit höherem Dotierungsgrad abnimmt (siehe Abb. 4.37). Die Temperaturen wurden dabei so gewählt, dass die aus dem Verlauf der Permittivität bestimmte Zeitkonstante jeweils einen ähnlich großen Wert aufweist. Die Abnahme des mittleren Misfitparameters (vgl. Abb. 4.16) variiert dabei jedoch erheblich, wie aus Tab. 4.2 ersichtlich ist.

	Unterkühlung	Zeitkonstante [h]	Streckungsparameter
0.4 % Rb:	1.0 K	$\textbf{5.6} \pm \textbf{0.3}$	$\textbf{0.64} \pm \textbf{0.05}$
1.1 % Rb:	2.5 K	6.5 ± 0.2	0.97 ± 0.04
1.9 % Rb:	6.5 K	11.6 ± 0.3	1.19 ± 0.05

Tabelle 4.2: Abnahme des mittleren Misfitparameters: Parameter der gestreckten Exponentialfunktion



Abbildung 4.21: Verlauf der Umwandlung bei mittleren Dotierungsgraden: relative Permittivität und Satellit erster Ordnung (für 0.4 % Rb: siehe Abb. 4.14/18)

Die Abnahme des mittleren Misfitparameters wird hierbei stärker durch Dotierung verlangsamt als diejenige der Permittivität, weil in letztere wie oben beschrieben auch noch andere Prozesse als das Wachstum von Antistripples einfließen. Diese Effekte werden offenbar in geringerem Ausmaß vom Dotierungsgrad beeinflusst. Bei der Beschreibung durch eine gestreckte Exponentialfunktion zeigt sich allerdings, dass der Verlauf an den höher dotierten Proben nicht wesentlich von demjenigen einer einfachen Exponentialfunktion (*b*=1) abweicht. Aufgrund der größeren Unterkühlung geht die Differenz der Freien Energien beider Phasen durch Verringerung des Misfitparameters nicht gegen Null, und die thermodynamische Triebkraft zur Bildung von Antistripples nimmt weniger stark ab als beim Kristall mit 0.4 % Rb. Wäre die Keimbildung weiterhin der einzig geschwindigkeitsbestimmende Schritt, müsste der Exponent somit zwar mit dem Dotierungsgrad zunehmen, aber dennoch deutlich kleiner als Eins sein.

Die darüber hinaus gehende Zunahme des Streckungsparameters lässt sich nur erklären, wenn auch das Keimwachstum einen limitierenden Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit hat. Dies ist auf erheblich stärkeres Pinning der Antistripples durch mehr Defekte zurückzuführen. Eine dadurch erhöhte Aktivierungsenergie zeigt sich insbesondere daran, dass die Umwandlung an den dotierten Proben trotz der stärkeren Unterkühlung und damit größeren Triebkraft verlangsamt ist. Folglich kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass das Wachstum der Keime schnell im Vergleich zu deren Bildung abläuft. Somit ist die Geschwindigkeit zu Beginn der Umwandlung anders als bei der niedrig dotierten Probe konstant bzw. nimmt umgekehrt sogar leicht zu. Dies lässt für Zeiten bis ca. 5 h gut an der linearen Abnahme des Misfitparameters an Abb. 4.21 erkennen, im Unterschied zum gekrümmten Verlauf in Abb. 4.14.

Starke Unterkühlung

Werden die dotierten Kristalle auf eine Temperatur weit unterhalb der thermodynamischen Phasengrenze abgeschreckt, so ist die Freie Energie beider Phasen sehr unterschiedlich. Eine daraus resultierende Verringerung von Reaktionsbarrieren und Erhöhung der Keimbildungsrate wird durch die geringere thermische Energie kompensiert, so dass die Geschwindigkeit vergleichbar ist zu derjenigen nahe der eigentlichen Umwandlungstemperatur. Die Veränderung der energetischen Verhältnisse kann jedoch vor allem in Bezug auf Übergangszustände einen deutlich abweichenden Reaktionsmechanismus zur Folge haben. Wie sich dies bei den untersuchten Substanzen auswirkt, ist in Abb. 4.22/23 beispielhaft für die Probe mit 0.4 % Rb zu erkennen. Der Satellit 1. Ordnung verbleibt während des raschen Abkühlens in Position und Breite vollkommen unverändert. Auch bei 340 K, also etwa 60 K unterhalb von T_c , liegt zunächst die kohärente, rein inkommensurable Phase vor, welche nach der Auslagerung bei 430 K erhalten wurde.

Die Lock-In-Umwandlung verläuft dann jedoch grundsätzlich anders als bei höheren Temperaturen. Der Misfitparameter des INC-Satelliten verringert sich nicht, und auch die Kohärenz bleibt weitestgehend erhalten. Allerdings nimmt die Intensität dieses Streusignals unmittelbar exponentiell ab, wie Abb. 4.25 verdeutlicht. Im gleichen Umfang erscheint zunächst im gesamten Bereich zwischen der kommensurablen Position und dem INC-Satelliten diffus verteilte Intensität. Im weiteren Verlauf bildet sich bald ein breites Signal nahe $\delta = 0$ heraus, das sich ab ca. 3 h nach Einsetzen der Umwandlung eindeutig aus dem diffusen Untergrund abhebt. Ähnlich dem Verhalten bei höheren Temperaturen wird dieser Reflex dann allmählich schmaler und nähert sich der kommensurablen Position an (Abb. 4.27). Der Verlauf des mittleren Misfitparameters lässt sich gemäß Abb. 4.24 durch eine einfache exponentielle Abnahme beschreiben. Die Zeitkonstante ist hierbei etwas größer als für die Abnahme des INC-Satelliten, da auch das langsamere Verschwinden der diffusen Intensität neben diesem scharfen Signal zur Verringerung von δ beiträgt. Die Langzeitrelaxation der kommensurablen Phase wiederum wirkt sich nicht signifikant auf den Misfitparameter aus.

Die Permittivität hingegen wird von der allmählichen Annihilation inkohärenter Diskommensurationen deutlich beeinflusst. Deshalb müssen bei der funktionalen Beschreibung mindestens zwei unabhängige Zerfälle erster Ordnung verwendet werden (Abb. 4.26). Eine einzelne gestreckte Exponentialfunktion liefert keine Übereinstimmung mit den Messdaten, da es sich um verschiedene Prozesse handelt, die auf deutlich unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Die erste Zeitkonstante stimmt im Rahmen der statistischen Unsicherheit mit derjenigen der Abnahme der INC-Intensität überein. Die rasche Verringerung der Permittivität resultiert offenbar direkt aus dem Verlust der kohärenten Domänenstruktur. Die zweite Zeitkonstante lässt sich nicht eindeutig einem einzelnen Prozess zuordnen. Neben dem Verschwinden der diffusen Phase ist vor allem die Langzeitrelaxation der Diskommensurationen in der kommensurablen Phase maßgeblich. Dieser Prozess wird üblicherweise durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben. Zur Bestimmung des Streckungsexponenten wäre allerdings eine weitaus längere Messdauer nötig. Im untersuchten Zeitbereich kann er gut mit Eins angenähert werden.



Abbildung 4.22: Isothermer Verlauf des Satelliten 1. Ordnung nach Abkühlen von 430 K (Intensität normiert)



Abbildung 4.24: Mittlerer Misfitparameter

im Verlauf der Umwandlung



Abbildung 4.26: Verlauf der relativen Permittivität bei isothermer Relaxation, 339 K



Abbildung 4.23: Einzelne Diffraktogramme während der Phasenumwandlung bei 339 K



Abbildung 4.25: Anteil der inkommensurablen und kommensurablen Phase während der Umwandlung



Abbildung 4.27: Intrinsische Halbwertsbreiten während und nach der Umwandlung; Position des kommensurablen Satelliten

Bei der detaillierten Betrachtung des Umwandlungsmechanismus ist zu beachten, dass das Abschrecken der Probe von 430 K knapp 15 Minuten in Anspruch nimmt, wobei etwa 10 min auf den Temperaturbereich unterhalb von T_c entfallen. Diese Zeit ist zwar klein im Vergleich zur Dauer der Umwandlung, aber nicht völlig vernachlässigbar. Dass die Intensitätsabnahme des INC-Satelliten bei Erreichen der Zieltemperatur augenblicklich mit voller Geschwindigkeit einsetzt, deutet auf eine weitestgehend abgeschlossene Keimbildung, die bereits während des Abkühlens erfolgt ist. Zwar sollte diese bei starker Unterkühlung ohnehin schnell sein, jedoch wäre bei beliebig raschem Abschrecken mit einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit direkt nach dem Erreichen der Endtemperatur zu rechnen. Eine gewisse Inkubationszeit erklärt auch, warum der INC-Satellit nicht verbreitert ist, obwohl kurz unterhalb T_c die Modulationskohärenz rasch abnimmt (vgl. Abb. 4.19).

Wenn man davon ausgeht, dass in diesem Fall ausschließlich das Keimwachstum die Geschwindigkeit der Umwandlung bestimmt, wird die Verringerung des Volumenanteils der INC-Phase maßgeblich durch das Pinning der Antistripples behindert. Im Unterschied zum mittleren Misfitparameter beschreibt die Intensitätsabnahme des Satelliten an der Position $\xi = 1.32$ (vgl. Abb. 4.25) ausschließlich den Verlust der kohärenten INC-Phase. Da die Position und Breite des Streusignals hierbei konstant bleiben, muss auch die verbleibende INC-Phase vollkommen unverändert sein. Lediglich ihr Volumenanteil nimmt kontinuierlich ab. Der Ursprungszustand ändert sich also, anders als knapp unterhalb von T_c , im Verlauf der Umwandlung nicht. Somit kann auch von einer konstanten thermodynamischen Triebkraft ausgegangen werden. Die Abnahme mit einem exponentiellen Abfall erster Ordnung zeigt dabei, dass die Antistripples nur entlang einer Raumrichtung wachsen. Offenbar ist das Wachstum entlang der zweiten Richtung, wie es laut Abb. 2.11 prinzipiell ebenfalls möglich wäre, durch das Pinning nahezu vollkommen unterdrückt. Es lässt sich somit eine Geschwindigkeitskonstante bestimmen, welche mit der Stärke der Pinning-Wechselwirkung korrelieren sollte. Die Beschreibung mit einem einfachen Zerfallsgesetz deutet darauf hin, dass diese Wechselwirkung eine schmale Verteilung aufweist.

Da keine Verschiebung des inkommensurablen Satelliten auftritt, können die Diskommensurationen nach dem Keimwachstum offenbar nicht wie Abb. 4.20 dargestellt auf einen größeren Abstand relaxieren. Dies lässt Rückschlüsse auf die Freie Energie in Abhängigkeit vom Misfitparameter zu. Zunächst einmal kann davon ausgegangen werden, dass die Verringerung der Modulationswellenlänge grundsätzlich zu einem Energiegewinn führt. Dies ist eindeutig kurz unterhalb T_c der Fall und sollte erst recht bei tieferen Temperaturen infolge der größeren Energiedifferenz zwischen INC- und C-Phase gelten. Da eine kontinuierliche Verringerung aber nicht beobachtet wird, muss die Abnahme der Freien Energie durch Bildung eines Volumenelements der C-Phase größer sein als ein Energiegewinn durch kohärente Verringerung des Misfitparameters über den ganzen Kristall ohne Bildung der C-Phase. Die Veranschaulichung dieses Sachverhalts erfolgt zusammenfassend am Ende dieses Kapitels.





Abbildung 4.28: Abnahme der INC-Phase bei 359 K (1.1 % Rb)

Abbildung 4.29: Abnahme der INC-Phase bei 349 K (1.9 % Rb)

An Kristallen mit 1.1 % Rb und 1.9 % Rb lässt sich bei hinreichend starker Unterkühlung von mindestens 40 K dieses Verhalten wiederfinden. Abb. 4.28 und 4.29 zeigen die Intensitätsabnahme des abgeschreckten inkommensurablen Satelliten bei konstantem Misfitparameter. Abweichend ist wiederum die funktionale Beschreibung des Reaktionsfortschritts, welche nicht mehr mit einer einfachen Exponentialfunktion möglich ist. Zu Beginn lässt sich jeweils eine deutlich geringere Umwandlungsgeschwindigkeit feststellen. Offenbar ist hier die Keimbildung noch nicht abgeschlossen, so dass die Exponentialfunktion mit einem Streckungsparameter deutlich größer als Eins eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten liefert.

Werden die Proben nach dem Auslagern bei 430 K auf Raumtemperatur unterkühlt, läuft die Umwandlung nochmals deutlich langsamer auf einer Zeitskala von Wochen bzw. Monaten ab und der Streckungsexponent geht wiederum gegen eins (Abb. 4.30). Aufgrund der nochmals erhöhten Triebkraft dürfte die Keimbildung bereits zu Beginn nahezu abgeschlossen sein. Bei sehr hohen Dotierungsgraden zeigt sich an einer Probe, die etwa zwei Jahre bei Raumtemperatur gelagert wurde, ein ähnliches Verhalten wie an den niedriger dotierten Proben bei starker Unterkühlung (Abb. 4.31). Der Wert der Zeitkonstante ist hierbei offenbar erheblich größer als ein Jahr.





Abbildung 4.30: Abnahme des INC-Satelliten bei 295 K (1.1 % Rb)

Abbildung 4.31: Umwandlung bei 295 K (7.5 % Rb)

Übergangsbereich

Liegt der Zielwert der Temperatursprung-Messungen im Bereich zwischen den bisher diskutierten Fällen (ca. 10 K-30 K unterhalb T_c), so ist keine eindeutige Zuordnung zu den beschriebenen Mechanismen möglich. Wie in Abb. 4.32 ersichtlich wird, erfolgt zwar zunächst eine gewisse Verschiebung des INC-Satelliten, allerdings wird bald darauf auch eine rasche Zunahme der Streuintensität im Bereich zwischen diesem Satelliten und der kommensurablen Position beobachtet. Entsprechend ändert sich die Permittivität zunächst nur geringfügig, um schließlich exponentiell abzunehmen, ohne zwischenzeitlich einen gleich hohen Wert wie nahe T_c zu erreichen. Im Gegensatz zur Umwandlung bei geringer oder starker Unterkühlung existiert offenbar kein einheitlicher Zustand geringster Energie, welcher nach der Annihilation von Diskommensurationen erreicht werden kann. Vielmehr dürfte zunächst der in Abb. 4.20 dargestellte Prozess ablaufen. Nach einer gewissen Zeit dominiert dann das Phänomen, welches bei starker Unterkühlung beobachtet wird: Die DC relaxieren nicht mehr und es bilden sich bereits während der Umwandlung kommensurable Volumenanteile aus. Durch die Überlagerung beider Prozesse ergibt sich insgesamt kein einheitliches Bild des Reaktionsablaufs.

An der Probe mit 7.5 % Rubidium war es aufgrund der extrem langsamen Kinetik nicht möglich, detaillierte Studien der Reaktionsmechanismen durchzuführen. Es wurden lediglich bei wenigen Temperaturen einzelne Messungen vorgenommen. Die dort vorliegenden Satellitensignale lassen sich mit den bisher beschriebenen Mechanismen in Einklang bringen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese auch an der hoch dotierten Probe auftreten. Nach mehrwöchiger Auslagerung bei 350 K ist keine Intensität mehr an der ursprünglichen Position zu beobachten, stattdessen findet sich eine breite Intensitätsverteilung zwischen der INC- und C-Position. Nach insgesamt drei Monaten Auslagerung ist der Kristall dann größtenteils kommensurabel (Abb. 4.33). Ein qualitativ vergleichbarer Verlauf wird an den niedriger dotierten Proben ca. 10 K bis 15 K unterhalb von T_c beobachtet. Unter Berücksichtigung weiterer solcher Diffraktogramme nach langem Auslagern bei verschiedenen Temperaturen lässt sich die Lock-In-Temperatur für den Kristall mit 7.5 % Rb auf etwa 360 K abschätzen, vgl. Tab. 4.1.





Abbildung 4.32: Lock-In-Umwandlung bei 370 K (1.9 % Rb)

Abbildung 4.33: Lock-In-Umwandlung bei 350 K (7.5 % Rb)

4 Ergebnis

Diskussion

Um den unterschiedlichen Ablauf der Lock-In-Umwandlung je nach Unterkühlung erklären zu können, muss neben dem Einfluss von Pinning auf die Kinetik auch die energetische Lage der modulierten Phasen selbst berücksichtigt werden. Oberhalb von T_c entspricht die Abhängigkeit der Freien Energie vom Misfitparameter den in Abb. 2.2 rechts dargestellten Verläufen. Durch Extrapolation zu tieferen Temperaturen ergibt sich ein Schema, wie es qualitativ in Abb. 4.34 skizziert ist.

Gemäß dem Stripple-Mechanismus existieren direkt nach der Annihilation von Diskommensurationen durch Wachstum der Antistripples im Kristall stets kleine Bereiche, die frei von DC sind. Der Kristall weist also einen geringen Volumenanteil der kommensurablen Phase mit δ = 0 auf. Oberhalb von T_c liegt diese höher in der Energie als der inkommensurable Gleichgewichtszustand. Die DC aus der Umgebung erfüllen im Anschluss an das Keimwachstum also den kommensurablen Bereich und relaxieren insgesamt auf einen etwas größeren Abstand. Wird hinreichend langsam abgekühlt, so befindet sich der Kristall auf diese Weise stets im globalen Minimum der Freien Energie bei $\delta > 0$ (vgl. Abb. 2.2). Durch Abschrecken der dotierten Kristalle kann dieses Minimum aufgrund des Pinning der Antistripples jedoch nicht erreicht werden. Dann ist der Kristall grundsätzlich instabil gegenüber einer Verringerung des Misfitparameters. Auch in diesem Fall wird nach der Annihilation von DC solange die Relaxation auf eine geringere DC-Dichte erfolgen, bis der in Abb. 4.34 durch die gestrichelten Linien markierte Misfitparameter erreicht ist. Die neu gebildeten INC-Phase liegt zwar energetisch höher als die kommensurable Phase. Dieser Betrag wird jedoch kompensiert von dem Energiegewinn durch Verringerung der DC-Dichte im übrigen Kristallvolumen. Unterhalb der markierten Punkte ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Wenn nun durch Keimwachstum ein neuer kommensurabler Bereich ohne DC entsteht, ist die Relaxation auf einen einheitliche, etwas geringere DC-Dichte energetisch ungünstig. Der Energiegewinn durch die Verringerung des Misfitparameters des übrigen Kristallvolumens wäre geringer als die zusätzliche Energie, welche durch den Verlust des kleinen kommensurablen Bereichs aufgewendet werden muss.



Abbildung 4.34: Freie Energie der modulierten Phasen unterhalb von T_c in Abhängigkeit vom Misfitparameter

Der Grenzwert des Misfitparameters ergibt sich je nach Temperatur aus der Lage der eingezeichneten Tangenten. Die mathematische Beschreibung entspricht dabei derjenigen, welche bei der Betrachtung von klassischen Entmischungen gilt. Während dort die Randbedingung durch die invariante Gesamtmenge der einzelnen Komponenten gegeben ist, stellt dies an den gepinnten modulierten Kristallen die temporär konstante DC-Dichte dar. Im Grunde genommen handelt es sich bei dem hier beschriebenen Prozess schließlich auch um eine Entmischung bzw. Vermischung der Diskommensurationen. Abb. 4.34 sollte also die energetisch günstigste Verteilung der DC über den Kristall zu jedem Zeitpunkt der Lock-In-Umwandlung vorhersagen können. In der Tat lässt sich in diesem Bild der Übergang von einer kontinuierlichen Abnahme des Misfitparameters nahe T_c zu einer Invarianz der inkommensurablen Modulation bei stärkerer Unterkühlung erklären.

Die hier beschrieben Zustände entsprechen aufgrund der kinetischen Hemmung des Wachstums von Antistripples dabei nicht dem globalen Minimum der Freien Energie, welches eine rein kommensurable Phase wäre. Zu beachten ist, dass diese Betrachtungsweise davon ausgeht, dass durch die Defekte eine laterale Verschiebung der DC weit weniger gehindert ist als die Annihilation von DC durch Wanderung der Stripples parallel zu den verbleibenden DC. Inwiefern diese Annahme überhaupt gerechtfertigt ist, wird in Kap. 4.3 diskutiert.

4.1.3 Temperaturabhängigkeit kinetischer Parameter

Als aussagekräftiger Parameter zur Charakterisierung der Lock-In-Umwandlung bietet sich die Permittivität an, da sie von allen ablaufenden Prozessen beeinflusst wird. Im Gegensatz zu den Volumenanteilen der unterschiedlichen Phasen lässt sich der Reaktionsfortschritt mit einem einzigen Parameter beschreiben. Somit ist es möglich, Grafiken ähnlich der ZTU-Diagramme (siehe Kap. 2.2) erstellen. Dies ist für zwei der untersuchten Kristalle nach dem Abschrecken von 430 K in Abb. 4.35 und 4.36 gezeigt. Die Permittivität beider Kristalle zeigt grundsätzlich den typischen Verlauf derartiger ZTU-Diagramme. Die Temperatur minimaler Umwandlungsgeschwindigkeit liegt jeweils etwa 15 K unterhalb von T_c , also im Bereich von 380 K. Der größte Unterschied zwischen beiden Substanzen ist die Zeitskala, auf welcher die Reaktion abläuft. Je nach Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Probe mit 1.9 % Rb um bis zu einer Größenordnung geringer als mit 0.4 %. Ein direkter Vergleich expliziter Geschwindigkeitskonstanten ist aus diesen Abbildungen nicht ohne weiteres möglich, da die Permittivität bei niedrigerer Dotierung eine deutlich größere Spreizung zwischen INC- und C-Phase aufweist (vgl. Kap.4.1.1). Außerdem vergrößert sich diese Spreizung mit abnehmender Temperatur deutlich, weil die Permittivität der abgeschreckten INC-Phase im Gegensatz zu derjenigen der C-Phase beim Abkühlen zunimmt (siehe Kap. 4.2.1).

Die Permittivität stellt dennoch einen geeigneter Parameter zur Beschreibung der eigentlichen Lock-In-Umwandlung über den gesamten Temperaturbereich dar, weil die sie in der INC-Phase stets erheblich größer ist als in der C-Phase. Deshalb ist die eine Abnahme der Permittivität eng korreliert mit der Umwandlung von INC zu C. Die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsprozesse kann anhand der Permittivität quantitativ verglichen werden, sofern die Erkenntnisse aus Kap. 4.1.2 berücksichtigt werden. So ist insbesondere bei der Probe mit 0.4 % Rb oberhalb von 380 K der anfängliche starke Anstieg der Permittivität zu beachten. Die eigentliche Umwandlung setzt hier erst mit einiger zeitlicher Verzögerung ein. Für diesen Prozess lässt sich eine Geschwindigkeitskonstante zuverlässig ermitteln, wenn die rasche Abnahme der Permittivität mit einem Zerfallsgesetz erster Ordnung beschrieben wird. Diese Werte sind in Abb. 4.37 dargestellt. Abb. 4.38 zeigt dagegen den Zeitpunkt nach dem Abschrecken, ab welchem der





Abbildung 4.35: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität, 0.4 % Rb

Abbildung 4.36: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität, 1.9 % Rb



Abbildung 4.37: Geschwindigkeit der Umwandlung INC zu C für verschiedene Proben, aus Permittivität (vgl. Abb. 4.18 und 4.26)



Abbildung 4.38: Inkubationszeit *t*_{in} vor Beginn des exponentiellen Abfalls für verschiedene Temperaturen

exponentielle Abfall den Verlauf der Permittivität dominiert. Bis dahin laufen also Prozesse ab, welche Voraussetzung für die Umwandlung in die kommensurable Phase sind. Eine solche Inkubationszeit deutet insbesondere auf eine Phase der Keimbildung hin. Allerdings sind die ablaufenden Mechanismen, wie in Kap. 4.1.2 beschrieben, vielfältiger und je nach Temperaturbereich unterschiedlich. Nahe T_c findet vor der eigentlichen Umwandlung noch die Verringerung des Misfitparameters statt. Bei diesem Prozess erfolgt zwar bereits Keimwachstum im gesamten Probenvolumen, die Permittivität steigt aber noch an. Erst nach Ablauf dieses Prozesses führen Keimbildung und -wachstum zur Phasenumwandlung und somit zu einer Verringerung der Permittivität. Auch dann stellt die Keimbildung in diesem Fall den limitierenden Faktor dar, da die gesamte Umwandlung sehr langsam abläuft. Die starke Beschleunigung zu tieferen Temperaturen kann dann auf eine deutlich schnellere Keimbildung zurückgeführt werden, so dass sowohl die Inkubationszeit als auch die Reaktionszeit $\tau = k^{-1}$ geringer werden. Unterhalb einer gewissen Temperatur wird der Gesamtprozess dann wiederum langsamer. Die minimalen Umwandlungszeiten der einzelnen Kristalle sind mit den zugehörigen Temperaturen in Abb. 4.39 dargestellt. Für die niedrigen Dotierungsgrade lassen sie sich aus Abb. 4.37 ablesen, der Wert der Probe mit 7.5 % Rb wurde aus strukturellen Messungen abgeschätzt und ist deshalb vergleichsweise ungenau. Anhand dieser Daten ist ein Vergleich der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit möglich, da die unterschiedliche Umwandlungstemperatur berücksichtigt wird und lediglich der Zeitbereich der eigentlichen Umwandlung von INC zu C zur Bestimmung der Zeitkonstante betrachtet wird. Es zeigt sich also ein nahezu exponentieller Zusammenhang zwischen Dotierungsgrad und Umwandlungszeit. Eine bemerkenswerte Konsequenz daraus ergibt sich für die Extrapolation gegen einen Dotierungsgrad von Null: Unter Annahme eines kontinuierlichen Verlaufes würde man für nahezu reine Kristalle eine Reaktionszeit von kaum weniger als einer Stunde erwarten. Dies stellt jedoch einen völligen Widerspruch zu bisherigen Studien und Annahmen zur Reaktionsgeschwindigkeit von K₂ZnCl₄ dar. Eine umfassende Diskussion dieser Diskrepanz erfolgt in Kap. 4.3 unter Berücksichtigung der weiteren Ergebnisse, welche insbesondere in Kap. 4.2.2 vorgestellt werden.



Abbildung 4.39: Minimale Umwandlungszeit τ_{min} je nach Dotierungsgrad (aus Abb. 4.37)

Abbildung 4.40: Streckungsexponent der Abnahme des mittleren Misfitparameters

Erfolgt das Abschrecken auf eine Temperatur unterhalb der Werte aus Abb. 4.39, so setzt die Phasenumwandlung augenblicklich ein. Hier nimmt auch während der Inkubationszeit die Permittivität bereits ab, allerdings mit noch zunehmender Geschwindigkeit. Dies ist typisch für einen Verlauf, bei dem zunächst die Keimbildung dominiert und danach erst das Keimwachstum geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der gering dotierten Probe geht die Inkubationszeit gegen Null. Es kann also von einer weit fortgeschrittenen Keimbildung bereits am Beginn der Umwandlung ausgegangen werden. Hierbei ist allerdings die Abschreckdauer zu beachten. Selbst bei der maximal möglichen Abkühlrate von 5 K/min vergingen somit bis zu 10 min, bevor nach Unterschreiten von T_c die Zieltemperatur erreicht wurde. Über diesen Zeitraum konnte bereits eine Keimbildung erfolgen. Da dieser Wert nicht deutlich unterhalb der Inkubationszeit liegt, ist eine eindeutige Aussage weit unterhalb T_c nicht möglich. Solch eine messtechnische Schwierigkeit liegt bei den höher dotierten Proben nicht vor, da sämtliche Prozesse deutlich langsamer als das Abschrecken ablaufen. Hier zeigt sich dann auch, dass nach Erreichen der Endtemperatur immer eine gewisse Zeit vergeht, bevor die Permittivität mit maximaler Geschwindigkeit abnimmt.

Dies korreliert mit dem Streckungsexponenten der Abnahme des mittleren Misfitparameters (Abb. 4.40), welcher an den höher dotierten Proben über einen weiten Temperaturbereich deutlich größer als Eins ist. Ob der Exponent an der Probe mit 0.4 % Rb wirklich nicht größer als Eins wird, lässt sich nicht zweifelsfrei feststellen. Schon eine geringfügige Inkubationszeit von einigen Minuten würde eine Zunahme des Wertes nach sich ziehen. Bei sehr starker Unterkühlung werden die Werte jedoch auch an den höher dotierten Proben wieder niedriger, wie Abb. 4.30 zeigt. Hierzu liegen aufgrund der extrem langsamen Kinetik allerdings keine weiteren Messwerte vor. Auch wenn bei niedrigen Temperaturen ausschließlich das Keimwachstum geschwindigkeitsbestimmend ist, muss der Streckungsexponent aber nicht notwendigerweise gegen Eins gehen, wenn das Wachstum der Antistripples in zwei Dimensionen erfolgen kann (vgl. Abb. 2.11). Zumindest an den höher dotierten Proben scheint dies gemäß Abb. 4.40 auch der Fall zu sein, möglicherweise, da die Hauptwachstumsrichtung stärker durch Pinning behindert wird.
Bei tieferen Temperaturen wird aber ein anderer Unterschied zwischen den Proben deutlich. Während die Umwandlungsgeschwindigkeit der niedrig dotierten Probe kaum weiter abnimmt, ist bei höherer Dotierung eine starke Verlangsamung bei weiterer Abkühlung zu beobachten. Dies lässt auf eine deutlich höhere Energiebarriere bei der Umwandlung von INC zu C schließen. Um diese Aktivierungsenergie zu bestimmen, kann eine Arrhenius-Auftragung herangezogen werden. Weil aber die Permittivität durch verschiedene Effekte beeinflusst wird, ist dies kein geeigneter Parameter für eine solche Untersuchung. Wie in Kap. 4.1.2 dargelegt, stellt jedoch die Intensitätsabnahme des INC-Satelliten bei hinreichend niedrigen Temperaturen eine direkte Messgröße für das Depinning von Antistripples dar. Eine Anpassung an eine gestreckte Exponentialfunktion liefert also die Geschwindigkeitskonstante k. Diese wird logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen (Abb. 4.41) und aus der Steigung kann eine nominelle Aktivierungsenergie bestimmt werden. Die Unsicherheit der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ist bei den sehr schnellen Umwandlungen größer, da nur wenige Intensitätswerte für die Anpassung zur Verfügung stehen. Für die Probe mit 1.9 % Rb konnten aufgrund des hohen Zeitbedarfs wiederum nur wenige Werte für k ermittelt werden, diese sind dafür sehr genau. In allen Fällen lässt sich die Temperaturabhängigkeit aber gut mit einem Arrhenius-Verlauf beschreiben, so dass die Werte für die Aktivierungsenergie jeweils einen statistischen Fehler von etwa 5 % aufweisen. Der Exponent b variiert dabei von etwa 2 für hohe Temperaturen bis 1 bei niedrigen Temperaturen und Dotierungsgraden (Abb. 4.42). Der auf diese Weise ermittelte Streckungsexponent entspricht ungefähr demjenigen der Misfitparameter-Abnahme, mit Ausnahme des Kristalls mit 1.1 % Rb bei hohen Temperaturen. In diesem Bereich erfolgt aber bereits der Übergang zum Mechanismus, welcher nahe $T_{\rm c}$ abläuft, so dass sich der INC-Satellit sehr schnell von der abgeschreckten Position verschiebt, ohne dass direkt die C-Phase entsteht. Da nur der erste Teilprozess der Umwandlung in diese Relaxation einfließt, wirkt sich eine gewisse Inkubationszeit stärker aus, so dass der Exponent größer bestimmt wird. Die Inkubationszeit ist hierbei eng mit der Zeitkonstante korreliert. Wenn nämlich analog zur Permittivität lediglich der exponentielle Abfall erster Ordnung an die Daten an-



2,4 1.1 % Rb 2,2 1.9 % Rb 2.0 1,8 م 1.6 1,4 1.2 340 350 370 380 360 T [K]

Abbildung 4.41: Geschwindigkeitskonstante der INC-Abnahme unterhalb τ_{min} (aus strukturellen Daten, vgl. Abb. 4.25/28/29)

Abbildung 4.42: Streckungsexponent der INC-Abnahme

gepasst wird, ergeben sich im Rahmen der Signifikanz die gleichen Aktivierungsenergien. Dieses Ergebnis stimmt auch insofern mit den Daten der Permittivität überein, als dass es die zunehmende Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an den höher dotierten Proben widerspiegelt. Die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts bei starker Unterkühlung nimmt also erheblich mit dem Dotierungsgrad zu. Weil die thermodynamische Triebkraft, wie in Kap. 4.1.1 dargelegt, nahezu unabhängig vom Gehalt an Defekten ist, kann die Zunahme der Umwandlungsdauer direkt auf eine stärkere Pinning-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Offenbar nimmt nicht nur die Anzahl der Pinning-Zentren, sondern insbesondere deren Stärke zu. Andernfalls würde sich die Umwandlung zwar mit steigendem Dotierungsgrad ebenfalls stark verlangsamen, aber die Aktivierungsenergie für den einzelnen Schritt wäre an sämtlichen Kristallen ähnlich groß. Somit kann auf eine inhomogene Verteilung von Defekten innerhalb des Kristalls geschlossen werden. Folglich lagern sich diese bevorzugt zu Clustern zusammen, welche dann eine effektivere Behinderung der Domänenverschiebung bewirken. Deren Größe scheint dabei eine schmale Verteilung aufzuweisen, da andernfalls eine Beschreibung mit einem Streckungsexponenten kleiner als Eins zu erwarten wäre. Die ermittelten Zahlenwerte für die Aktivierungsenergie müssen hierbei keineswegs direkt der Pinning-Wechselwirkung entsprechen, sollten aber zumindest ein gutes Maß dafür darstellen.

Stellt man die Ergebnisse denjenigen gegenüber, welche in der einzigen vergleichbaren Studie an Rb₂ZnCl₄ [54] gewonnen wurden, so zeigt sich eine Übereinstimmung des niedrig dotierten Kristalls mit dem dort erhaltenen Wert von 0.37 eV. Da es sich in dem Fall um einen nominell reinen Kristall handelt, legt dies die Vermutung nahe, dass jener Kristall von eher geringer Qualität ist und tatsächlich eine hohe Anzahl von Defekten aufweist. Der Vergleich ist allerdings nur bedingt aussagekräftig, da die Untersuchungen aufgrund der viel niedrigeren Lock-In-Temperatur von Rb₂ZnCl₄ in einem Bereich zwischen 150 K und 180 K durchgeführt wurden. Da die Umwandlung dennoch auf der gleichen Zeitskala abläuft, muss sie in Bezug auf den Übergangszustand entropisch begünstigt sein.

4.1.4 Elektrisches Feld

Ein elektrisches Feld stabilisiert die kommensurabel ferroelektrische Phase gegenüber der inkommensurablen (siehe Kap. 2.1.1). An Kalium-dotiertem Rb₂ZnCl₄ [2] konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt auch beim Vorliegen von Defekten auftritt. Der größte Einfluss eines Feldes auf den Ablauf der Umwandlung ist dabei nahe der Lock-In-Temperatur zu erwarten. Durch die Verschiebung der Phasengrenze sollte die Geschwindigkeit knapp unterhalb von T_c mit steigender Feldstärke deutlich zunehmen (vgl. Abb. 4.37). Das Anlegen eines starken elektrischen Feldes an die in dieser Arbeit untersuchten Mischkristalle ist allerdings insofern problematisch, als die zunehmende Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen zu beachten ist. In der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur (ca. 400 K) beträgt der Widerstand je nach Größe der Proben minimal 1 G Ω . Spannungen von maximal 2 kV (E \leq 8 kV/cm) bewirken also eine Stromstärke bis zu 2 μ A. Die resultierende elektrische Leistung ist mit weniger als 5 mW zwar gering im Vergleich zur gesamten Heizleistung von mehreren Watt, so dass keine störende Erwärmung der Probe zu erwarten ist. Allerdings ist zu beachten, dass Ionenleitung eine Veränderung der Defektstruktur nach sich ziehen kann. Würde der Ladungstransport ausschließlich über die Kationen erfolgen, hätte dies einen Austausch von ca. 0.1 % aller Alkalimetallionen pro Tag zur Folge.

Bei einer Probe mit 1.1 % Rb konnte nach längerem Anlegen der Hochspannung über einige Tage bereits mit bloßem Auge eine starker Effekt beobachtet werden: Ausgehend von den Elektroden wiesen dunkle Spuren in den Kristall hinein. Möglicherweise kann also ein Teil des Elektrodenmaterials mittels Elektrodiffusion in die Probe verbracht werden (vgl. Sweeping von Verunreinigungen in Quarz [76]). Dies korreliert mit den Messergebnissen: Nach dem Einschalten der Hochspannung nimmt die Leitfähigkeit allmählich zu. Nach ca. 40 h erfolgt dann ein rapider Anstieg um nochmals eine Größenordnung (Abb. 4.43). Sobald der Widerstand unter 100 M Ω sinkt, ist dabei am Probensensor eine Temperaturerhöhung erkennbar (max. 0.2 K). Unter dem Einfluss des Feldes weicht die Permittivität geringfügig vom Verlauf ohne Feld ab, die intrinsische Halbwertsbreite des Satelliten verändert sich jedoch nicht signifikant (Abb. 4.44).





Abbildung 4.43: relative Permittivität und Leitwert nach Lock-In-Umwandlung bei 395.5 K und unter elektrischem Feld

Abbildung 4.44: Halbwertsbreite des kommensurablen Satelliten nach Lock-In-Umwandlung und unter elektrischem Feld (1.1 % Rb)

4 Ergebnis

Eine beschleunigte Relaxation der beiden Messgrößen ist in diesem Fall nicht eindeutig nachweisbar, weil die gleichzeitige Temperaturerhöhung den gegenteiligen Effekt auf die Umwandlungsgeschwindigkeit hat. Nach Abschalten der Spannung fällt die Leitfähigkeit augenblicklich auf den ursprünglichen Wert zurück. Die Mosaizität des Kristalls bleibt aber etwas vergrößert (-0.025°). Die strukturellen und dielektrischen Messungen zeigen anschließend qualitativ identische und quantitativ ähnliche Ergebnisse wie vor dem erstmaligen Anlegen eines elektrischen Feldes. Offenbar wird der Kristall trotz der dauerhaft vergrößer-ten Mosaizität und der zwischenzeitlich erhöhten Leitfähigkeit nicht maßgeblich in seinen Volumeneigen-schaften beeinflusst.

Bei den weiteren Messungen wurde darauf geachtet, dass durch Anlegen elektrischer Felder keine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit oder der Mosaizität auftrat. An der Probe mit 0.4 % Rb ist diese Bedingung erfüllt, da die elektrische Leitfähigkeit beim Anlegen von 4 kV/cm bei 400 K auch nach zwei Tagen nicht signifikant zunimmt. Erst in einem Feld von 8 KV/cm verhält sich dieser Kristall ähnlich wie die höher dotierte Probe bei 4.3 kV/cm (vgl. Abb. 4.43). Jedoch wurde in diesem Fall die Hochspannung abgeschaltet, bevor ein starker Anstieg der Leitfähigkeit einsetzen konnte.

Beeinflussung der Lock-In-Umwandlung

Vergleicht man den Verlauf der Umwandlung mit und ohne elektrischem Feld (Abb. 4.45), so zeigt sich in beiden Fällen bis etwa zwei Stunden nach dem Abschrecken ein identisches Verhalten. Der Misfitparameter verringert sich kontinuierlich auf etwa 0.01 und die Modulationskohärenz nimmt ab. Während dieser Prozess am Kristall ohne Feld noch einige Zeit andauert, setzt bei 8 kV/cm nun bereits die Umwandlung in die kommensurable Phase ein. Der inkommensurable Satellit verliert an Intensität, welche sich im gesamten Bereich bis $\delta = 0$ als diffuse Verteilung wiederfindet. Allmählich bildet sich daraus ein einzelnes Signal nahe der kommensurablen Position. Ohne elektrisches Feld liegt jedoch auch während der Umwandlung von INC zu C kaum diffuse Intensität vor, stattdessen wird die Koexistenz zweier verbreiterter Beiträge beobachtet. Im weiteren Verlauf erfolgt schließlich jeweils eine langsame Zunahme der Modula-



Abbildung 4.45: Misfitparameter während der Lock-In-Umwandlung, 0.4 % Rb (Intensität normiert)

tionskohärenz, welche jedoch unter elektrischem Feld erheblich langsamer abläuft. In Abb. 4.46 sind zur Verdeutlichung die intrinsischen Halbwertsbreiten der kommensurablen Satelliten sowie deren mittlere Position dargestellt, beginnend mit dem Zeitpunkt, an dem sie 75 % der gesamten Intensität aufweisen. Es zeigt sich ebenfalls, dass unter Feld schneller eine nahezu kommensurable Phase erreicht wird, die dann jedoch deutlich langsamer relaxiert. Besonders deutlich ist der Einfluss des elektrischen Feldes an der Permittivität erkennbar (Abb. 4.47). Während die rasche Abnahme während der eigentlichen Umwandlung unter 8 kV/cm beinahe doppelt so schnell abläuft wie ohne Feld, ist die Langzeitrelaxation mit Feld so stark verlangsamt, dass sich die Verläufe nach etwa 24 h wieder kreuzen.

Zur Erklärung der beobachteten Unterschiede muss zunächst beachtet werden, dass die inkommensurable Phase durch ein elektrisches Feld destabilisiert wird und sich T_c zu höheren Temperaturen verschiebt. Dies hat zur Folge, dass die Umwandlung unter Feld de facto bei einer etwas größeren Unterkühlung stattfindet als ohne Feld. Nimmt man an, dass der stabilisierende Effekt ähnlich stark ausgeprägt ist wie in reinem $K_2 ZnCl_4$ (0.35 K-cm/kV, [1]), so sollte die Unterkühlung bei 8 kV/cm um etwa 2.5 K größer sein. Zum Vergleich ist in Abb. 4.47 zusätzlich der Verlauf der Permittivität bei 398 K ohne Feld, entsprechend einer um 1.5 K größeren Unterkühlung, dargestellt. Die beobachtete Beschleunigung unter Feld ist aber geringer. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zu Beginn der Umwandlung nur eine Veränderung des Misfitparameters innerhalb der INC-Phase erfolgt. Das elektrische Feld wirkt sich also auf Anfangsund Endzustand ähnlich aus, so dass in diesem Bereich ohnehin keine nennenswerte Beschleunigung zu erwarten ist. Dies zeigt sich wie oben beschrieben am Verlauf des inkommensurablen Satelliten, welcher in beiden Fällen identisch ist. Die Permittivität weist hierbei durchgehend etwas niedrigere Werte auf. Dies wiederum kann darauf zurückgeführt werden, dass die Diskommensurationen aufgrund der Stabilisierung übernächster Nanodomänen nicht mehr äquidistant und somit weniger beweglich sind (siehe. Abb. 2.8). Der wesentliche Unterschied zeigt sich im weiteren Verlauf der Umwandlung darin, dass erheblich früher die kommensurable Phase gebildet wird. Dies lässt sich nun mit deren relativer Stabilisierung erklären. Wie in Kap. 4.1.2 dargelegt, ist ab diesem Punkt die Bildung kleiner kommensurabler





Abbildung 4.46: Eigenschaften des kommensurablen Satelliten

Abbildung 4.47: Relaxation der relativen Permittivität

Bereiche energetisch günstiger als die kohärente Relaxation der verbleibenden Diskommensurationen. Dieser Effekt wird anhand der Permittivität sehr deutlich sichtbar, da diese sehr stark durch die Bildung der kommensurablen Phase abnimmt. Die Zeitkonstante der Abnahme des mittleren Misfitparameters verringert sich nur von 6.0 h auf 5.0 h, wobei der Streckungsparameter auf etwa 1.3 zunimmt. Dies korreliert wiederum mit der erst zu späteren Zeiten beschleunigten Umwandlung. Dass die Langzeitrelaxation unter dem elektrischen Feld wiederum viel langsamer abläuft, lässt sich verstehen, wenn die gleichzeitig auftretende diffuse Intensitätsverteilung als Ausdruck einer intermediären Phase aufgefasst wird, wie sie an den Reinsubstanzen unter Feld beobachtet wurde [1]. Das elektrische Feld übt hierbei eine Kraft auf geladene Defekte aus, welche sich entlang der Deperiodisationslinien ansammeln und somit die Bildung einer von Diskommensurationen nahezu freien kommensurablen Phase effektiv behindern. Für die Ablösung der verbleibenden DC ist die thermodynamische Triebkraft generell gering, so dass die Stabilisierung der ferroelektrischen Phase durch das Feld einen vernachlässigbaren Einfluss haben dürfte.

Vergleicht man den Verlauf der Permittivität unter verschieden starken elektrischen Feldern, so zeigt sich, dass die Beschleunigung der Umwandlung nicht linear mit dem Feld erfolgt: Während der Verlauf bei 4 kV/cm abgesehen von der generell niedrigeren Permittivität praktisch identisch ist zu demjenigen ohne Feld, läuft die eigentliche Lock-In-Umwandlung unter 8 kV/cm beinahe doppelt so schnell ab (Abb. 4.47). Darüber hinaus ist erkennbar, dass bei weiteren Messungen der Reaktionsablauf auch ohne Feld demjenigen mit Feld ähnlicher ist als demjenigen ohne Feld vor dem erstmaligen Anlegen eines elektrischen Feldes. Es handelt sich offenbar um einen additiven, irreversiblen Effekt. Auch dies deckt sich insofern mit den Beobachtungen an reinem K₂ZnCl₄, als dass dort nach einmaligem Anlegen eines elektrischen Feldes irreversible Änderungen bei anschließend ablaufenden Lock-In-Umwandlung ohne Feld auftreten, hervorgerufen durch Veränderung der Defektverteilung (s.o.).

Die Probe mit 0.4 % Rb wurde außerdem nach Abschrecken auf 350 K einem elektrisches Feld ausgesetzt. Hierbei konnte jedoch keine erhebliche Beschleunigung der Umwandlung beobachtet werden. Die Destabilisierung der inkommensurablen Phase durch das Feld wirkt sich in diesem Temperaturbereich nicht messbar aus, da die Differenz der Freien Energie aufgrund der starken Unterkühlung ohnehin sehr groß ist. Es zeichnet sich im Gegenteil eine geringfügig Verlangsamung ab. Auf die Aktivierungsenergie bzw. die Geschwindigkeit des Keimwachstums hat das elektrische Feld somit offenbar ebenfalls einen gewissen, behindernden Einfluss. Dieser wird jedoch erst nach mehrfachem Anlegen des Feldes deutlich. Auch bei deutlich tieferen Temperaturen erfolgt also durch das Anlegen des elektrischen Feldes eine irreversible Veränderung der Kristalleigenschaften, auf welche im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

4.1.5 Probenhistorie und Alterung

Wie in der Literatur vielfach berichtet, sind die erhaltenen Ergebnisse immer im Kontext der Probenhistorie zu bewerten. Abgesehen von metastabilen Zuständen infolge einer langsamen Kinetik lässt sich eine Reihe von irreversiblen Veränderungen diverser Probeneigenschaften beobachten.

Zunächst einmal ist grundsätzlich zwischen einer jungfräulichen, also thermisch unbehandelten Probe und solchen, die bereits einen oder mehrere Temperaturzyklen durchlaufen haben, zu unterscheiden. Nicht umsonst wird bei vielen Studien darauf Wert gelegt, dass Proben zunächst bei höheren Temperaturen ausgelagert werden, um Defekte relaxieren zu lassen. An den dotierten Proben dieser Arbeit lassen sich ebenfalls grundlegende Unterschiede nach dem ersten Durchlaufen der Lock-In-Umwandlung feststellen. Das Auslagern selbst hat aber auch bei darauffolgenden Untersuchungen wesentlichen Einfluss auf die Probeneigenschaften, insbesondere auf die Geschwindigkeit der Umwandlung. Darüber hinaus können in einigen Fällen weitere irreversible Veränderungen festgestellt werden, die erst nach vielen Temperaturzyklen oder besonderer Beanspruchung auftreten.

Der jungfräuliche Kristall

Wie zu Beginn von Kap. 4 dargestellt, liegen sämtliche Kristalle bis zu einem Dotierungsgrad von 1.9 % nach der Zucht in einer rein kommensurablen Phase vor, die vollkommen kohärent ist. Nachdem der Kristall einmal in die INC-Phase gebracht worden ist, wird dieser Zustand nicht wieder erreicht. Auch nach sehr langem Auslagern bei Temperaturen unterhalb von T_c verbleibt der Satellit leicht verbreitert. Dies lässt sich mit dem Vorhandensein von Rest-DC erklären, welche durch starkes Pinning und die gegenseitige Behinderung von entgegengesetzten Antistripples nicht aus dem Kristall heraus wandern können.

Für alle untersuchten Kristalle hat sich außerdem gezeigt, dass der Ablauf der ersten Umwandlungen erheblich von allen darauffolgenden abweicht. Werden die Kristalle zum ersten Mal über 400 K geheizt, so findet eine allmähliche Umwandlung statt. Abweichend von späteren Durchläufen wird die Koexistenz mehrerer Modulationszustände beobachtet. Es tritt eine Zwischenphase auf, welche erst bei deutlich höheren Temperaturen vollständig in die endgültige inkommensurable Phase übergeht. Beim umgekehrten Prozess, der Lock-In-Umwandlung in die kommensurable Phase, ergeben sich zu Anfang gleichermaßen starke Abweichungen. Insbesondere die Umwandlungsgeschwindigkeit ist beim ersten Durchlauf deutlich geringer als bei den darauffolgenden, wobei nach dem dritten Zyklus meist keine signifikante Beschleunigung mehr zu beobachten ist. Der Unterschied ist besonders eklatant bei 7.5 % Rb-Gehalt. Die erste Umwandlung erfolgt wie bei den übrigen Kristallen oberhalb von 400 K. Nachdem die Probe längere Zeit bei 350 K ausgelagert wurde, so dass sie wieder größtenteils kommensurabel ist, bildet sich aber bereits bei ca. 380 K die INC-Phase. Aufgrund der extrem langsamen Kinetik konnte hierbei nicht untersucht werden, ob die Bildung der kommensurablen Phase durch mehrere Temperaturzyklen ebenfalls beschleunigt wird. Wenn man also davon ausgeht, dass die Defekte maßgeblich verantwortlich sind für die Stabilität der modulierten Phasen sowie deren Umwandlungen ineinander, so muss der jungfräuliche Kristall eine wesent-

4 Ergebnis

lich andere Verteilung derselben aufweisen als mehrfach ausgelagerte Proben. Infolgedessen ist entweder die Stabilisierung der INC-Phase weniger ausgeprägt oder das Pinning lässt in seiner Stärke nach. Die Tatsache, dass die Beschleunigung bei verschiedenen Temperaturen in ähnlichem Ausmaß beobachtet wurde, spricht aber dafür, dass ein Nachlassen des Pinning die dominierende Ursache ist. Dies könnte auf eine erhöhte Beweglichkeit der Defekte zurückzuführen sein.

Die Beobachtung einer Koexistenz von INC- und C-Phase an der hoch dotierten Probe ließe sich möglicherweise erklären, wenn der Kristall beim Wachstum eine räumlich sehr unterschiedliche Verteilung der Defekte bzw. der Rubidium-Ionen aufweisen würde. Dann könnte lokal die inkommensurable Phase soweit begünstigt sein, dass sie bei der Zucht-Temperatur von 310 K stabil ist. Bei hohen Temperaturen würden sich die Defekte dann gleichmäßig über den Kristall verteilen. Auch die Tatsache, dass die erste Umwandlung des kommensurablen Anteils erst deutlich oberhalb von 400 K erfolgt, spricht für diese Erklärung. Allerdings könnte bei solch einer Entmischung der Anteil der Rb-reichen INC-Phase dann nicht wesentlich höher als der Dotierungsgrad sein. Da dieser Anteil aber sogar über 50 % liegt, muss von weiteren Gründen ausgegangen werden. Eventuell ist das Wachstum des Kristalls in der inkommensurablen Phase kinetisch begünstigt, so dass bereits nach der Zucht ein Nicht-Gleichgewichtszustand vorliegt.

Auslagerung

Für die Umwandlungsgeschwindigkeit ist von entscheidender Bedeutung, wie lange und bei welchen Temperaturen die Probe zuvor in der Ausgangsphase vorgelegen hat. Insbesondere die Lock-In-Umwandlung von INC zu C wird stark von der Dauer und der Temperatur der Auslagerung in der inkommensurablen Phase beeinflusst. Dieser Effekt ist reversibel, solange nicht zu hoch geheizt wird (s.u., Abb. 4.52). Abb. 4.48 zeigt die Relaxation der Permittivität bei 350 K für unterschiedliche vorhergehende Auslagerungszeiten. In allen Fällen wurde die Probe wie in Kap. 4.1.2 beschrieben aus der kommensurablen Phase auf 430 K aufgeheizt und anschließend jeweils auf 350 K abgeschreckt. Es zeigt sich eine starke Verlangsamung der Lock-In-Umwandlung mit zunehmender Auslagerungsdauer innerhalb der INC-Phase. Dies ist insofern bemerkenswert, als bereits nach etwa drei Stunden bei 430 K die Permittivität auf einen konstanten Wert gesunken ist. Auch der INC-Satellit hat dann seine endgültige Position erreicht und weist keine messbare Verbreiterung mehr auf (vgl. Abb. 4.13). Obwohl also alle Messgrößen keinerlei Variation bei längerer Auslagerung zeigen, verändert sich der Kristall offenbar maßgeblich, denn die Zeitkonstante der Lock-In-Umwandlung wird mehr als vervierfacht. Sogar der Ablauf der Umwandlung bei 350 K ändert sich dahingehend, dass bei sehr langer Auslagerung von einigen Tagen eine Beschreibung mit einem einfachen exponentiellen Abfall nicht mehr möglich ist. Stattdessen liefert eine gestreckte Exponentialfunktion mit einem Streckungsparameter von nahezu 1.5 eine gute Übereinstimmung mit den Daten. Unter Berücksichtigung der Überlegungen in Kap. 4.1.2 deutet dies darauf hin, dass insbesondere die Keimbildung deutlich verlangsamt wird. Somit ist davon auszugehen, dass die thermodynamische Triebkraft verringert und die inkommensurable Struktur durch längeres Auslagern bei 430 K zunehmend stabilisiert wird.



Abbildung 4.48: Einfluss der Auslagerungsdauer bei 430 K auf die Lock-In-Umwandlung bei 350 K (0.4 % Rb)



Abbildung 4.49: Einfluss der Auslagerungstemperatur auf die Lock-In-Umwandlung bei 380 K (1.9 % Rb)

Zur Erklärung dieses Effektes ist die Einbeziehung der Auslagerungstemperatur hilfreich. Dies ist in Abb. 4.49 für die Relaxation bei 380 K dargestellt. Zum einen ist die Inkubationszeit nach der Auslagerung bei 460 K deutlich größer als nach einer üblichen Auslagerungstemperatur von 430 K. Dies dürfte zum Teil auf den größeren Misfitparameter zu Beginn der Umwandlung zurückzuführen sein. Aufgrund der geringen Domänengröße ist die Permittivität zunächst niedriger als nach der Auslagerung bei 430 K und die Keimbildung führt während der ersten Stunden im Wesentlichen zu einer Vergrößerung der Domänen, so dass die Permittivität noch ansteigt. Erst dann setzt die INC-zu-C-Umwandlung ein, welche mit einer Zeitkonstante von 26 h im Vergleich zu 10 h ebenfalls erheblich langsamer ist. Es lassen sich abgesehen von dem größeren Misfitparameter nach der Auslagerung wiederum keine Unterschiede in den Eigenschaften der INC-Phase feststellen, insbesondere in Bezug auf die Modulationskohärenz.

Da die Lock-In-Umwandlung sowohl durch längere Zeit als auch durch höhere Temperaturen während der Auslagerung erheblich verlangsamt wird, liegt die Vermutung nahe, dass ein Diffusionsprozess hierfür verantwortlich ist. Dieser hat weder einen Einfluss auf die kohärenten strukturellen Eigenschaften noch auf die makroskopische Permittivität und kann folglich mit den hier angewandten Methoden nicht nachgewiesen werden. Insbesondere die durch Dotierung eingebrachten Kationendefekte können oberhalb von 400 K bereits eine nennenswerte Beweglichkeit aufweisen (vgl. Kap. 4.3), so dass auf der Zeitskala von Stunden bis Tagen eine Diffusion auch über mehrere Nanodomänen hinweg wahrscheinlich ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber insbesondere, dass die bei hohen Temperaturen erreichte Verteilung der Defekte durch die Lock-In-Umwandlung wieder vernichtet wird, da die beobachtete Verlangsamung stets reversibel ist. Offenbar werden Defekte beim Keimwachstum durch den Kristall hindurch bewegt. In diesem Fall würde die kommensurable Phase Bereiche mit verringerter Defektkonzentration enthalten. Dies ist in Abb. 4.50 schematisch dargestellt. Wenn diese Wachstumspfade durch kurzes Auslagern bei hohen Temperaturen nicht wieder mit Defekten aufgefüllt werden, kann sich hier also beim erneuten Abkühlen bevorzugt die kommensurable Phase bilden. Die fehlenden Defekte werden dabei in den seltensten Fällen



Abbildung 4.50: Veränderung der Defektverteilung durch Wachstum eines Antistripples

bis zur Kristalloberfläche wandern, sondern sich innerhalb des Kristalls lokal anreichern. Dies kann beispielsweise geschehen, wenn sie durch Agglomeration in ihrer Beweglichkeit zunehmend eingeschränkt sind. Außerdem ist zu bedenken, dass in den dotierten Kristallen niemals sämtliche Diskommensurationen vernichtet werden und auch stets Antistripples verbleiben. An solchen Stellen müssten sich entsprechend die mitgenommenen Defekte ansammeln.

Langzeiteffekte

Irreversible Veränderungen der Kristalleigenschaften, vor allem in Bezug auf die Umwandlungskinetik, werden im Verlauf der jeweils durchgeführten 20-30 typischen Temperaturzyklen nicht in signifikantem Ausmaß beobachtet, wenn man vom abweichenden Verhalten des jungfräulichen Kristalls absieht. Nachdem aber einmal ein elektrisches Feld angelegt worden ist, zeigen sich auch ohne Feld teils erhebliche Abweichungen bei darauffolgenden Messungen. Wie in Kap. 4.1.4 dargelegt, hat das elektrische Feld immer eine Beeinflussung der Mikrostruktur zur Folge. Diese ist offenbar nicht ohne weiteres durch Tempern oder Durchlaufen der Umwandlung ausheilbar. An der Probe mit 0.4 % Rb zeigen sich die Unterschiede besonders deutlich, da hier die meisten Temperaturzyklen durchlaufen wurden und mehrfach elektrische Felder angelegt werden konnten. Nach etwa 80 Messtagen mit mehr als 25 Temperaturzyklen und einer Messpause von drei Monaten (Abb. 4.51, die Unterbrechung ist nicht berücksichtigt) werden noch keine signifikanten Abweichungen der Reaktionsabläufe beobachtet. Sobald aber ein elektrisches Feld bei 350 K (für die Dauer von ca. 1 Tag) angelegt worden war, ist die Zeitkonstante auch bei der Lock-In-Umwandlung ohne Feld eindeutig erhöht.

Obwohl die Leitfähigkeit bei 350 K noch sehr gering ist (vgl. Kap 4.1.4), bewirkt das Feld offenbar eine irreversible Veränderung der Defektstruktur dahingehend, dass die Lock-In-Umwandlung dauerhaft erschwert wird. Dieser Effekt ist sogar additiv, wie sich nach erneutem Anlegen eines elektrischen Feldes und weiteren Temperaturzyklen an der weiteren Verlangsamung der Umwandlung zeigt. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Umwandlung bei 400 K, also nahe T_c , eine gegenteilige Beeinflussung erfährt. Nach dem Einwirken eines elektrischen Feldes bildet sich die kommensurable Phase in diesem Temperaturbereich deutlich schneller als zuvor. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die durch das elektrische Feld erzeugten Defekte das Keimwachstum behindern, wohingegen umgekehrt die Keimbildung begünstigt wird.



11,4 9 d: τ = 7.5 h 11.1 13 d: τ = 7.5 h 100 d: τ = 10.0 h 10,8 Heizen auf 480 K 122 d: τ = 17.5 h 10,5 ω 10,2 9,9 12 ò 24 36 t [h]

Abbildung 4.51: Veränderung der Zeitkonstanten im Verlauf einer Messreihe (0.4 % Rb). <u>Offene Symbole</u>: Abnahme INC-Satellit, 350 K <u>Geschlossene Symbole</u>: Relaxation der Permittivität, 400 K

Abbildung 4.52: Verlangsamte Relaxation der relativen Permittivität bei 380 K im Verlauf einer Messreihe (1.9 % Rb), jeweils nach Auslagern bei 430 K

Das Anlegen eines Feldes bei hohen Temperaturen verstärkt beide Effekte nochmals, so dass sich zum Abschluss der Messreihe die Umwandlungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen etwa halbiert hat, während sie knapp unterhalb T_c um die Hälfte erhöht ist. Die Hinderung des Keimwachstums lässt sich hierbei durch die Migration und Agglomeration von Defekten entlang der Deperiodisationslinien erklären. Dadurch werden Pinning-Zentren erzeugt, welche stärker mit den Antistripples wechselwirken (vgl. [1]). Die vereinfachte Keimbildung ergibt sich ebenfalls aus diesem Bild, da gleichzeitig größere Bereiche entstehen müssen, die frei von Defekten und somit weniger gestört sind als bei einer gleichmäßigen Verteilung.

An der Probe mit 1.9 % Rb zeigt sich darüber hinaus der Einfluss einer Auslagerung bei höheren Temperaturen (Abb. 4.52). Wird die Probe über 450 K erhitzt, so bleibt die Lock-In-Umwandlung auch nach erneutem Auslagern bei 430 K verlangsamt. Darüber zeigte sich, dass das Erhitzen weit in die inkommensurable Phase über 520 K und vor allem bis in die paraelektrische Phase so starke Veränderungen bewirkt, dass die Kinetik auch nach einigen weiteren Zyklen noch deutlich verlangsamt ist. Ob dieser Effekt nach vielen Durchläufen Bestand hat, also dauerhaft irreversibel ist, wurde nicht untersucht. Möglicherweise werden bei hohen Temperaturen die agglomerierten Defekte wieder vollständig getrennt, und der Zustand ähnelt demjenigen des jungfräulichen Kristalls mit vielen beweglichen Störstellen.

4.2 Metastabile Zustände

Wenn die Umwandlung der inkommensurablen Phase durch Dotieren so stark gehindert wird, dass sie deutlicher langsamer abläuft als die Diffraktionsmessungen, kann neben der Permittivität auch die Struktur dieses metastabilen Zustands genauer untersucht werden. Eine Information, die sich nur an den Mischkristallen erhalten lässt, ist die direkte Abhängigkeit der Permittivität von der Temperatur bei konstanter Modulationswellenlänge. Umgekehrt lässt sich durch isotherme Relaxation nach Abschrecken der Zusammenhang zwischen Permittivität und Modulationswellenlänge bei konstanter Temperatur ermitteln. Daraus lassen sich weitere Eigenschaften der polaren Nanodomänen und insbesondere deren Wänden ableiten. Neben der Permittivität ist auch das komplette Beugungsbild einschließlich der Satelliten höherer Ordnung am y-Diffraktometer zugänglich. Somit können sehr detaillierte Informationen über die Modulationsform und deren Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungsgrad gewonnen werden. Anhand dessen lassen sich insbesondere die verschiedenen Modelle zur Erklärung der Mikrostruktur inkommensurabel modulierter Phasen überprüfen. Da solche Daten an den Reinsubstanzen nur in einem kleinen Temperaturbereich kurz oberhalb der Lock-In-Temperatur erhalten werden können und dort messtechnisch schwer zugänglich sind, liegen hierzu erst wenige Studien vor [77][78]. Durch die Verknüpfung der gleichzeitig erhaltenen strukturellen und dielektrischen Informationen an verschiedenen Kristallzuständen sind sehr genaue Rückschlüsse auf mikroskopische Gegebenheiten im Kristall möglich.

Die bemerkenswerteste Entdeckung ist allerdings eine gänzlich neue Phasenumwandlung an den mäßig dotierten Kristallen, welche nur beobachtet wird, wenn die Proben tief abgeschreckt werden. Wie im Folgenden gezeigt wird, treten infolge dessen mehrere weitere metastabile Phasen auf. Diese weisen zwar eine höhere Freie Energie auf als die bisher beschriebene kommensurable Phase, sind aber kinetisch bevorzugt. Der Dotierungsgrad hat in diesem Fall einen sehr großen Einfluss auf die Lage der Umwandlungstemperatur.

4.2.1 Unterkühlte INC-Phase

Die inkommensurable Phase kann an den unterkühlten Kristallen über einen deutlich vergrößerten Temperaturbereich untersucht werden. Während an den niedriger dotierten Proben eine zusätzliche Phasenumwandlung (vgl. Kap. 4.2.2) diesen Bereich nach unten einschränkt, lässt sich bei höherem Dotierungsgrad die INC-Phase auch noch weit unterhalb von Raumtemperatur erhalten. Somit können die Eigenschaften dieser abgeschreckten Phase, welche weit vom eigentlichen Gleichgewichtszustand entfernt ist, detailliert beschrieben werden. Von besonderem Interesse ist hierbei der Zustand, welchen die unterschiedlich dotierten Kristalle bei Raumtemperatur einnehmen, denn für manche Analysemethoden und viele technische Anwendungen stellt dies die einzig erreichbare Temperatur dar.

Modulationsform

Durch Untersuchung der Satelliten verschiedener Ordnung lassen sich Rückschlüsse auf die Form der Modulation ziehen, siehe hierzu auch Kap. 2.1.2. In Abb. 4.53 und 4.54 sind die Intensitäten der Satelliten 2. und 3. Ordnung relativ zu derjenigen des Satelliten 1. Ordnung für alle untersuchten Dotierungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Hierbei wird ein grundlegender Unterschied der Verläufe offenbar. Während der Satellit 2. Ordnung nahezu unabhängig von Temperatur und Dotierungsgrad ist, nimmt die Intensität des Satelliten 3. Ordnung sowohl mit abnehmendem Dotierungsgrad als auch bei niedrigeren Temperaturen stark zu. Oberhalb von T_c weist an den dotierten Kristallen immer der Satellit 2. Ordnung einen höheren Strukturfaktor auf als derjenige 3. Ordnung, anders als beispielsweise an K_2 SeO₄ [79]. Durch Abschrecken der Kristalle kann aber an jeder Probe eine Temperatur gefunden werden, unterhalb derer sich das Intensitätsverhältnis umkehrt. Diese liegt je nach Dotierungsgrad zwischen ungefähr 200 K (7.5 % Rb) und im dem Bereich von 370 K-350 K (1.9 %-0.4 % Rb). Satelliten noch höherer Ordnung sind hierbei immer schwächer als diejenigen 1. bis 3. Ordnung. Der Satellit 5. Ordnung ist mittels γ -Diffraktion erst deutlich unterhalb T_c nachweisbar und wird bei Temperaturen kleiner als 200 K stärker als der Satellit 2. Ordnung.

Die Temperaturabhängigkeit des Satelliten 2. Ordnung folgt also ungefähr derjenigen des Satelliten 1. Ordnung, entsprechend dem Verhalten der Diffraktions-Harmonischen. Im Gegensatz zu den Reinsubstanzen ist jedoch an den dotierten Proben durch starke Unterkühlung der INC-Phase ein immer stärkerer Satellit 3. Ordnung zu beobachten. Eine solche Intensitätsverteilung deutet auf das Vorliegen von Verzerrungs-Harmonischen der Modulation. Wie in Kap. 2.1.2 dargelegt, bedeutet eine dominierende Anharmonizität 3. Ordnung, dass die Kristallstruktur lokal eine erhebliche Polarisation aufweist. In der inkommensurablen Phase lässt sich ein derartiges Strukturmotiv nur mit dem Vorhandensein von deutlich ausgeprägten polaren Nanodomänen beschreiben, die anders als in den Reinsubstanzen also nicht nur kurz oberhalb von T_c , sondern über einen weiten Temperaturbereich und insbesondere auch bei Raumtemperatur vorliegen.



Abbildung 4.53: Intensität des Satelliten 3. Ordnung für verschiedene Dotierungsgrade und Misfitparameter



Abbildung 4.54: Intensität des Satelliten 2. Ordnung für verschiedene Dotierungsgrade und Misfitparameter

Die relative Intensität des Satelliten 3. Ordnung nimmt je nach Dotierungsgrad und Temperaturbereich näherungsweise linear oder sogar exponentiell zu (7.5 % Rb). Aufgrund der langen Messzeit konnten nicht für sämtliche Kristalle und Temperaturen Messwerte erhalten werden, und bei der niedrig dotierten Probe ist die abgeschreckte INC-Phase nur bis 350 K stabil (siehe Kap. 4.2.2). Die vorliegenden Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass die Intensität des Satelliten 3. Ordnung nicht beliebig zunimmt, sondern asymptotisches Verhalten aufweist. Es wurden jedenfalls keine Satelliten mit einer relativen Intensität größer als 8 % gemessen. Dies ist insofern plausibel, als sich die Modulation bei einer derart starken Verzerrung bereits der rechteckigen Form annähert. Um ein ideales Rechteckmuster zu erhalten, sind dann die ungeraden Harmonischen noch höherer Ordnung entscheidend. Anhand von Abb. 4.53 zeigt sich neben den beschriebenen Effekten, dass die relative Intensität der Satelliten auch von der Größe des Misfitpara-meters abhängig ist. An den höher dotierten Proben kann durch unterschiedliche Auslagerungstemperaturen die Modulationswellenlänge der abgeschreckten INC-Phase variiert werden. Dabei wird ein stärkerer Satellit 3. Ordnung beobachtet, wenn ein kleinerer Misfitparameter vorliegt. Je größer also der Abstand zwischen den Diskommensurationen ist, desto höher ist der Anteil polarer Bereiche am Kristallvolumen. Dies lässt sich durch einen geringeren Einfluss der unpolaren Domänenwände erklären.

Zu beachten ist außerdem, dass die Messdaten größtenteils mittels γ-Diffraktion gewonnen wurden, zum Teil jedoch auch durch Neutronenstreuung. Obwohl die Strukturfaktoren der Hauptstrukturreflexe aufgrund des unterschiedlichen Beugungsmechanismus in keiner Weise vergleichbar sind, stimmen die relativen Intensitäten der Satelliten höherer Ordnung überein. Offenbar tragen zu den verschiednen Satelliten sämtliche Streuzentren in gleichem Maße bei. Dies entspricht dem Bild einer Verzerrung der gesamten Modulationswelle und nicht nur einzelner Teilchen bzw. deren Elektronenhülle. Für ein detaillierteres Bild der tatsächlichen Nanostruktur sollte eine vollständige Strukturanalyse unter Berücksichtigung des gesamten reziproken Raumes weitere Informationen liefern. Diese Fragestellung liegt aber außerhalb des Themengebietes der vorliegenden Arbeit und ist bei inkommensurablen Substanzen immer mit einiger Unsicherheit und gewissem Interpretationsspielraum behaftet. Dies wird insbesondere durch verschiedene Ansätze deutlich, welche sich in der Literatur finden [77][78] und nicht zu einheitlichen Ergebnissen führen.

Permittivität

Wie in Kap. 4.1.1 dargelegt, weist die kommensurable Phase an allen Proben identische Werte der Permittivität auf, die mit denjenigen von reinem K₂ZnCl₄ übereinstimmen, und es erfolgt bei der Impedanzspektroskopie keine Umpolung der ferroelektrischen Domänen. Die Permittivität der abgeschreckten INC-Phase hängt im gleichen Temperaturbereich hingegen stark vom Dotierungsgrad ab, wie in Abb. 4.55 dargestellt ist. Die zusätzliche Permittivität gegenüber der C-Phase muss dabei von der Suszeptibilität der Domänen stammen (Gl. 2.13). Dieser Beitrag, also die Differenz der Permittivität von abgeschreckter Phase und dem Gleichgewichtswert, ist in Abb. 4.56 aufgetragen. Es zeigt sich ein starker Anstieg der Do-



Abbildung 4.55: relative Permittivität der von 430 K abgeschreckten Phasen für verschiedene Dotierungsgrade



Abbildung 4.56: Exzess-Permittivität der inkommensurablen Phasen für verschiedene Dotierungsgrade (aus Abb. 4.55)

mänen-Suszeptibilität unterhalb von *T*_c, welcher im Bereich von etwa 350 K in ein Plateau mündet. Der Kristall mit 0.4 % stellt hierbei einen Sonderfall dar, weil die INC-Phase nur bis 330 K metastabil ist (siehe Kap. 4.2.2). Der Modulationswellenvektor und damit die Anzahl an Diskommensurationen ist an allen Kristallen nahezu gleich und über den gesamten Temperaturbereich unverändert. Die Abnahme der Suszeptibilität mit dem Dotierungsgrad lässt sich analog zu den Gleichgewichtsphasen (vgl. Kap. 4.1.1) durch die geringere laterale Beweglichkeit der Diskommensurationen begründen. Die starke Zunahme der Suszeptibilität beim Abkühlen erscheint zunächst überraschend, denn die Beweglichkeit der DC sollte sich bei tieferen Temperaturen weiter verringern. Da diese aber durch die Defekte bereits sehr stark eingeschränkt ist, wirkt sich dieser Effekt möglicherweise nicht so stark aus. Die erhöhte Suszeptibilität beim Abkühlen kann gemäß Gl. 2.13 also nur durch eine zunehmende Polarisation der einzelnen Nanodomänen hervorgerufen werden. Dies bestätigt die Schlussfolgerungen aus dem vorigen Abschnitt zur Form der Modulationswelle und ergibt sich aus ihrer stets größeren Amplitude bei tiefen Temperaturen. Allerdings gilt diese Aussage nur bis hinunter zu etwa 350 K. Beim weiteren Abkühlen bleibt die Exzess-Permittivität ungefähr konstant, so dass sich in diesem Temperaturbereich offenbar die Auswirkungen der zunehmenden Polarisation und der abnehmenden Beweglichkeit der DC ungefähr kompensieren.

Bei konstanter Temperatur wiederum nimmt die Permittivität innerhalb der INC-Phase stets mit sinkendem Misfitparameter zu (vgl. Kap. 4.1.2), obwohl sich dann die Anzahl der Diskommensurationen verringert. Gleichzeitig nimmt aber sowohl die Beweglichkeit der DC als auch die Polarisation der Domänen zu, wie ebenfalls im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte. Deshalb stellen die Messwerte aus Abb. 4.55 nicht die maximal mögliche Permittivität für die jeweiligen Temperaturen dar. Wenn die Proben vor dem Abschrecken bei niedrigeren Temperaturen als 430 K oberhalb von T_c ausgelagert wurden, liegen die Werte dementsprechend höher, zeigen aber einen ähnlichen Verlauf.

4.2.2 Nicht-relaxierte C-Phasen

Beim Abkühlen von abgeschreckten Proben mit 0.4 % Rb unterhalb von 330 K zeigt sich eine abrupte Veränderung der modulierten Phase. Auf einer nicht messbaren Zeitskala, also innerhalb von weniger als einer Minute erscheint bereits ein Streusignal an der kommensurablen Position. Dies ist in Abb. 4.57 für verschiedene Zieltemperaturen dargestellt. Beim weiteren Auslagern verhält sich der Kristall wie oberhalb von 330 K. Es findet also eine allmähliche Umwandlung des verbleibenden, in der Position unveränderlichen INC-Satelliten über einen diffusen Zustand in einen ausschließlich kommensurablen Anteil statt. Dieser Prozess läuft wiederum auf einer Zeitskala von Stunden ab. Wird der Kristall auf niedrigere Temperaturen abgeschreckt, nimmt der Anteil des unmittelbar vorhandenen kommensurablen Satelliten kontinuierlich zu, bis bei etwa 290 K auch direkt nach dem Abschrecken kein inkommensurables Signal mehr vorhanden ist. Die zwischen 290 K und 330 K zunächst verbleibende INC-Intensität wandelt sich entsprechend der in Kap. 4.1.3 dargestellten Zusammenhänge bei isothermer Auslagerung dabei umso langsamer in die kommensurable Phase um, je tiefer die Temperatur ist. Somit laufen in der Probe offenbar zwei verschiedene Prozesse ab, die sich um mindestens zwei Größenordnungen in ihrer Geschwindigkeit unterscheiden. Auch wenn der Endzustand beider Prozesse zu einem verbreiterten Satelliten an der kommensurablen Position führt und somit scheinbar die gleiche Struktur erreicht wird, muss der schnellen Umwandlung ein grundsätzlich anderer Mechanismus zugrunde liegen als der allmählichen Relaxation der INC-Phase. Insbesondere muss die Aktivierungsenergie um ein Vielfaches geringer sein. Somit ist davon auszugehen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der bislang beschriebenen Lock-In-Umwandlung für den schnellen Prozess irrelevant ist. Wie in Kap. 4.1 dargelegt, handelt es sich hierbei um die Wanderung der Antistripples, welche mit einer Ablösung von Defekten bzw. deren Verschiebung einher geht. Anhand von Abb. 4.58 zeigt sich, dass bei der schnellen Umwandlung auch die Permittivität stark abnimmt. Offenbar kollabiert unterhalb einer kritischen Temperatur das Diskommensurationsgitter, ohne



Abbildung 4.57: Diffraktogramme unmittelbar nach dem Abschrecken aus der INC-Phase (0.4 % Rb)



Abbildung 4.58: relative Permittivität beim Abschrecken und anschließendem Aufheizen; verschiedene Kühlraten (0.4 % Rb)

dass ein thermisch aktiviertes Wachstum von Keimen stattfindet. Deshalb wird diese Umwandlung im Folgenden als diffusionslose Lock-In-Umwandlung bezeichnet. Dies soll den maßgeblichen Unterschied zwischen den beiden Mechanismen verdeutlichen, auch wenn dieser im letzteren Falle nicht bekannt ist. In der weiteren Beschreibung wird sich zeigen, dass die Eigenschaften dieser Umwandlung jedenfalls denjenigen anderer diffusionsloser Umwandlungen, zum Beispiel martensitischer Prozesse, sehr ähnlich sind. Aus der Erkenntnis, dass diese diffusionslose Lock-In-Umwandlung eine sehr geringe Aktivierungsenergie aufweist, ergibt sich eine weitere grundlegende Konsequenz: Der mit diesem Mechanismus erreichte Zustand muss thermodynamisch verschieden von der relaxierten kommensurablen Phase sein, welche nach längerem Auslagern erreicht wird. Deshalb wird dieser neu entdeckte Zustand als C1-Phase bezeichnet, um ihn von der sonst erhaltenen kommensurablen Phase (C) abzugrenzen. Insbesondere muss die C_1 -Phase eine deutlich höhere Freie Energie als die C-Phase aufweisen, da sie trotz der geringen Aktivierungsenergie erst bei einer Temperatur T_x erreicht wird, welche deutlich niedriger als T_c ist. Dies ist schematisch in Abb. 4.59 links dargestellt. Oberhalb von T_x ist die C₁-Phase instabil gegenüber der INC-Phase, welche wiederum metastabil in Bezug auf die relaxierte C-Phase ist. Auch wenn beide C-Phasen ein sehr ähnliches Diffraktionsbild und nahezu identische Permittivität aufweisen, muss doch ein grundlegender struktureller Unterschied vorliegen, welcher die C_1 -Phase im Vergleich zur C-Phase destabilisiert. Unterhalb von T_x erfolgt dann die rasche Umwandlung aus der INC-Phase in die C₁-Phase aufgrund der nicht vorhandenen Aktivierungsenergie, siehe Abb. 4.59, Mitte. Ob anschließend in diesem Temperaturbereich eine isotherme Umwandlung von der C1- in die C-Phase erfolgt, kann hierbei aufgrund der ununterscheidbaren Messsignale beider Phasen nicht festgestellt werden. Der umgekehrte Prozess, wie in Abb. 4.59 rechts dargestellt, läuft an dieser Probe nicht ab. Dies ist entweder der Fall, weil zwischenzeitlich in der Tat die Umwandlung in die C-Phase erfolgt ist, oder weil die Rückumwandlung aus anderen Gründen gehindert ist. Darauf wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.



Abbildung 4.59: Energieniveaus der modulierten Phasen an den abgeschreckten Proben

4 Ergebnis

Wiedereintritt in metastabile INC-Phase

An abgeschreckten Proben mit 1.1 % Rb findet eine schnelle Umwandlung statt, die ähnliche Merkmale aufweist wie die diffusionslose Lock-In-Umwandlung bei 0.4 % Rb. Allerdings liegt die Temperatur der Umwandlung an diesem Kristall mit 130 K bis 150 K erheblich niedriger als bei 0.4 % Rb und geht deshalb direkt einher mit der Ausbildung der kommensurabel monoklinen Tieftemperaturphase. Offenbar ist die Temperatur der schnellen Phasenumwandlung sehr stark abhängig vom Dotierungsgrad. Dass die Umwandlung selbst bei einer solch niedrigen Temperatur auf nicht messbaren Zeitskalen abläuft, zeigt umso deutlicher den grundsätzlich abweichenden Mechanismus, welcher nur eine vernachlässigbar geringe Aktivierungsenergie aufweisen kann. Die Permittivität nimmt analog zum Kristall mit 0.4 % Rb im Laufe der Umwandlung drastisch ab, wie aus Abb. 4.60 hervorgeht.

Heizt man eine derartig abgeschreckte Probe wieder auf, so bildet sich zunächst aus der monoklinen Phase eine kommensurabel orthorhombische. Oberhalb von 200 K erfolgt dann, wiederum ohne messbare Verzögerung, die vollständige Umkehrung der diffusionlosen Lock-In-Umwandlung. Es bildet sich also die inkommensurable Phase zurück, und zwar mit exakt dem gleichen Wellenvektor, wie er zuvor durch das Auslagern oberhalb von T_c erhalten wurde, siehe Abb. 4.61. Auch die Permittivität steigt wieder auf etwa denselben Wert an wie vor dem Abkühlen. Offenbar ist die diffusionslose Lock-In-Umwandlung reversibel, wobei sie eine große thermische Hysterese von über 50 K aufweist. Die kommensurable Phase, welche beim Aufheizen zwischen 140 K und 200 K beobachtet wird, ist bei höheren Temperaturen somit instabil gegenüber der INC-Phase. Es kann sich also nicht um die relaxierte C-Phase handeln, die wiederum stets energetisch günstiger ist als die INC-Phase. Stattdessen entspricht diese kommensurable Zwischenphase vermutlich der an der Probe mit 0.4 % Rb bereits postulierten C₁-Phase, so dass oberhalb von 200 K der in Abb. 4.59 rechts skizzierte Verlauf gilt. Wenn nämlich durch anschließendes Auslagern oberhalb von 350 K einmal die relaxierte C-Phase erhalten wurde, ist diese über den gesamten Bereich bis hinunter zur monoklinen Phase unverändert. Somit ergibt sich ein Phasendiagramm wie in Abb. 4.62 dargestellt. Beim Abkühlen ähnelt es dem klassischen ZTU-Diagramm, wie es auch für die höher dotierten Kristalle gilt.



abgeschreckten Kristalls (1.1 % Rb)



Abbildung 4.61: Rückbildung der INC-Phase beim Aufheizen (1.1 % Rb)

Beim Aufheizen ist dementsprechend zu unterscheiden, ob die Probe abgeschreckt wurde oder aber allmählich herunter gekühlt wurde. Diese Beobachtung untermauert zusätzlich die Überlegung, dass die C₁-Phase grundsätzlich verschieden von der C-Phase und energetisch ungünstiger als diese sein muss. Im Bereich von etwa 250 K ist in Abb. 4.62 noch eine weitere langsame Umwandlung angedeutet. Hier wird im Laufe der Zeit eine Aufspaltung sämtlicher Diffraktionssignale, einschließlich der Hauptstrukturreflexe beobachtet. Offenbar existiert also noch mindestens eine weitere Phase geringerer Symmetrie, welche energetisch günstiger ist als die abgeschreckte INC-Phase. Auf diese mutmaßlich monokline Phase wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht weiter eingegangen.

Das Erinnerungsvermögen der C₁-Phase an die Struktur vor der diffusionslosen Umwandlung muss eine strukturelle Ursache haben. Die INC-Phase bildet sich schließlich innerhalb des thermodynamischen Stabilitätsbereichs der C-Phase zurück und weist einen Misfitparameter auf, welcher direkt vor dieser Umwandlung vorgelegen hat. Die einzig plausible Erklärung hierfür ist die Ausbildung einer Defektdichtewelle [80]. Dies bedeutet, dass bereits während der Auslagerung in der INC-Phase Defekte aus den einzelnen Domänen zu den Diskommensurationen wandern und dort verbleiben (Abb. 4.64). Durch eine solche Dekoration der Domänenwände mit Defekten wird die Modulationsstruktur energetisch begünstigt. Bei tiefen Temperaturen ist die Beweglichkeit der Defekte dann so stark verringert, dass die Defektdichtewelle auch in der C1-Phase erhalten bleibt. Beim Aufheizen bilden sich dann die Diskommensurationen genau dort zurück, wo sie sich vor der diffusionslosen Lock-In-Umwandlung befunden hatten. Dies wird insbesondere daran deutlich, dass sich nach weiterem Aufheizen und anschließendem Auslagern unterhalb von T_c wiederum über die in Kap. 4.1.2 beschriebenen Mechanismen die C-Phase bildet. Sie weist kein erkennbares Erinnerungsvermögen an die INC-Phase auf und bleibt bei Temperaturvariationen unterhalb von T_c vollkommen unverändert. Wie bereits in Kap. 4.1.5 vermutet (vgl. Abb. 4.50), erfolgt also durch die langsame, diffusionskontrollierte Lock-In-Umwandlung eine Umverteilung der Defekte und somit die Vernichtung der Defektdichtewelle.



Abbildung 4.62: Schematisches ZTU-Diagramm (1.1 % Rb) Links: Die Phasenfolge beim Heizen nach Abschrecken

Abbildung 4.63: relative Permittivität der abgeschreckten Phasen je nach Auslagerungstemperatur (1.1 % Rb)



Abbildung 4.64: Defektdichtewelle. Links: Dekoration der Diskommensurationen mit Defekten nach Auslagern oberhalb von T_c Mittig: C₁-Phase ohne Diskommensurationen; rechts: INC-Phase unterhalb von T_c mit gleicher DC-Dichte wie links.

In Abb. 4.63 ist der Permittivitätsverlauf nach dem Auslagern bei unterschiedlichen Temperaturen oberhalb von T_c dargestellt. Es wird dabei deutlich, dass die diffusionslose Lock-In-Umwandlung sich mit zunehmender Auslagerungstemperatur ebenfalls zu höheren Temperaturen verschiebt. Die INC-Phase wird dementsprechend gegenüber der C₁-Phase destabilisiert. Den wesentlichen Unterschied nach einer Auslagerung bei höherer Temperatur stellt die größere DC-Dichte dar. Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den DC ist es plausibel, dass in der stark unterkühlten INC-Phase die Struktur mit größerer DC-Dichte eine höhere Energie aufweist.

C₁-zu-C₂-Umwandlung

Die nicht-relaxierte C₁-Phase weist eine weitere Besonderheit auf, welche sich an der niedrig dotierten Probe zeigt. Beim Abkühlen deutlich unter die Umwandlungstemperatur T_x von 290 K durchläuft die Permittivität ein Maximum bei etwa 200 K, siehe Abb. 4.65. Dieses wird an der relaxierten C-Phase nicht beobachtet und ist sowohl beim Kühlen als auch beim darauffolgenden Aufheizen zu beobachten. Offenbar liegt die C₁-Phase energetisch derart hoch, dass bei tiefen Temperaturen eine weitere Phase bevorzugt ist, welche im Folgenden als C₂-Phase bezeichnet wird. Deren Freie Energie muss hierbei zwischen derjenigen von C₁- und C-Phase liegen und ist ohne nennenswerte kinetische Hemmung erreichbar. Ein struktureller Unterschied lässt sich jedoch nicht feststellen. Die Streusignale bleiben vollkommen unverändert, wobei der kommensurable Satellit weiterhin leicht verbreitert ist. Auch die untersuchten Hauptstrukturreflexe zeigen keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung, wie sie bei tieferen Temperaturen unter Ausbildung der monoklinen Phase beobachtet wird. Um eine strukturelle Phasenumwandlung gänzlich ausschließen zu können, wäre eine Strukturbestimmung unter Berücksichtigung des gesamten Diffraktionsbildes notwendig.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse von Ahn und Jeong [81], welche von einen ganz ähnlichen Verlauf der Permittivität an nominell reinem K₂ZnCl₄ berichten. Sie beobachten ebenfalls ein Maximum im Bereich von 200 K, welches nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen auftritt, nämlich bei Verwendung eines Flüssig-Stickstoff-Kühlers anstatt eines Closed-Cycle Helium-Kryostaten. Die Autoren führen dies auf das Ausbleiben mechanischer Erschütterungen zurück. Für diese Vermutung



Abbildung 4.65: Unterschiedlicher Verlauf der relativen Permittivität in der C-Phase und der C_1/C_2 -Phase (0.4 % Rb)



Abbildung 4.66: Schematisches ZTU-Diagramm (0.4 % Rb)

liegen aber keine weiteren Hinweise in der Literatur vor. Es ist jedoch sehr wohl denkbar, dass mit dem flüssigen Stickstoff erheblich schnellere Abkühlraten erreicht werden konnten, so dass in Wirklichkeit die C₁-Phase erhalten wurde, im Gegensatz zu den Messungen mit einem Kryostaten. Bei einem nur geringfügig verunreinigten Kristall könnte bereits eine übliche Kühlgeschwindigkeit genügend langsam sein, damit die diffusionskontrollierte Lock-In-Umwandlung auch ohne explizite isotherme Auslagerung abläuft.

Sämtliche an dem Kristall mit 0.4 % beobachteten Phasenumwandlungen lassen sich in einem einzigen ZTU-Diagramm darstellen, siehe Abb. 4.56. Dieses Verhalten ist gualitativ identisch zu demjenigen des Eisen-Kohlenstoff-Systems als Musterbeispiel für Phasensysteme mit martensitischer Umwandlung. Neben einer allmählichen, diffusionskontrollierten Umwandlung bei hohen Temperaturen erfolgt bei starkem Unterkühlen die diffusionslose Bildung einer metastabilen Struktur. Auch die Tatsache, dass die Umwandlung nicht bei einer definierten Temperatur erfolgt, sondern der Umwandlungsgrad über einen Temperaturbereich von ca. 40 K zunimmt, deckt sich mit einem typischen martensitischen Prozess. Die übliche Ursache dafür - Destabilisierung der Tieftemperaturphase durch bei der Umwandlung auftretende mechanische Spannungen - ist in diesem Fall weniger wahrscheinlich. Es ist aber durchaus denkbar, dass sich im Zuge der Umwandlung die lokalen Verzerrungsfelder der verbleibenden DC verändern. Inwiefern diese die relative Stabilität der beiden Phasen beeinflussen, lässt sich jedoch nicht ohne weiteres vorhersagen. Hingegen ist zu beachten, dass die Temperatur dieser pseudo-martensitischen Umwandlung offenbar extrem stark vom Dotierungsgrad abhängt. Legt man nun einen Konzentrationsgradienten innerhalb des Kristalls von 0.05 Prozentpunkten zu Grunde (vgl. Kap. 3.2.1), so ergibt sich eine Verschiebung der Umwandlungstemperatur um ca. 15 K. Dies kann die beobachtete Spreizung der C- zu C₁-Umwandlung nicht vollständig erklären, dürfte aber einen zusätzlichen Einfluss neben inhärenten Ursachen haben.

4.3 Diskussion

Um zu einem konsistenten Bild der mikroskopischen Prozesse innerhalb der modulierten Phasen zu gelangen und diese in einem umfassenden Schema der Freien Energie beschreiben zu können, sind sämtliche bisherigen Ergebnisse zu berücksichtigen. Neben theoretischen Beschreibungen und Messergebnissen der Reinsubstanzen aus der Literatur liefern dafür vor allem die vielseitigen Resultate, welche in Kap. 4.1 und 4.2 vorgestellt wurden, weitreichende Informationen.

Wie dort mehrfach hervorgehoben, ist insbesondere zwischen metastabilen Zuständen und dem thermodynamischen Gleichgewicht zu unterscheiden. Die jeweils auftretenden Phasen sind in Abb. 4.67 und 4.68 schematisch in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungsgrad dargestellt. Metastabile Zustände resultieren aus der abgeschreckten INC-Phase. Es zeigt sich insbesondere der enorm vergrößerte Existenzbereich der metastabilen INC-Phase in den dotierten Substanzen im Vergleich zur überwiegenden kommensurablen Phase von reinem K₂ZnCl₄. Weiterhin ist zu beachten, dass in den abgeschreckten Kristallen die INC-Phase bei niedrigen Dotierungsgraden zwar verschwindet, jedoch nicht die relaxierte C-Phase beobachtet wird. Stattdessen liegt die unrelaxierte C₂- oder C₁-Phase vor. Somit existiert keinerlei Übereinstimmung mit dem Gleichgewichtsphasendiagramm bei Temperaturen unterhalb von T_c und oberhalb der monoklinen Phase, also im eigentlichen Stabilitätsbereich der C-Phase.

Dieses grundsätzlich unterschiedliche Verhalten lässt sich nur damit erklären, dass der Kristall in einem fundamental abweichenden Zustand vorliegt, wenn er abgeschreckt wurde. Das bedeutet wiederum, dass mit der allmählichen Umwandlung von INC zu C eine wesentliche Veränderung der Kristalleigenschaften einhergehen muss, welche im Falle des Abschreckens nicht erfolgt. Offenbar findet dann ein thermisch aktivierter Prozess statt, der mit einer Aktivierungsenergie abläuft, welche deutlich größer ist als die thermischen Energie. Da im Diffraktionsbild keine signifikanten Unterschiede zwischen C- und C_1/C_2 -Phase auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass nicht-periodische Strukturen die Abweichung bedingen. Ursächlich hierfür müssen somit Defekte bzw. deren Verteilung im Kristall sein. Dies steht im Ein-



Abbildung 4.67: Gleichgewichtsphasendiagramm



Abbildung 4.68: Nicht-Gleichgewichts-Phasendiagramm

klang mit dem zunehmend stärker ausgeprägten Effekt bei höherem Dotierungsgrad, also größerer Defektkonzentration. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Permittivität in sämtlichen C-Phasen gering ist im Vergleich zur INC-Phase. Dies bedeutet, dass die Umpolung einzelner Elementarzellen durch Verschieben der DC nicht mehr erfolgen kann. Mögliche Ursache hierfür ist entweder ein effektives Pinning der lateralen Beweglichkeit von DC oder aber die tatsächliche Vernichtung der Domänenwände. Eine Unterscheidung zwischen einer vollständigen Annihilation der DC einerseits und lediglich dem Verlust der Kohärenz sowie lateralen Beweglichkeit andererseits ist mit den hier angewandten Methoden nicht möglich.

In jedem Fall ist aber das effektive Pinning der Antistripples entlang der Deperiodisationslinien ursächlich für die stark verringerte Reaktionsgeschwindigkeit. Im Zuge der langsamen Lock-In-Umwandlung erfolgt dann eine Wanderung der Defekte. Die Beweglichkeit derselben lässt sich grob abschätzen ausgehend von der Leitfähigkeit der untersuchten Kristalle. Geht man von reiner Ionenleitfähigkeit aus, so können lediglich die kleinen Alkalimetall-Kationen als Ladungsträger fungieren. Die ZnCl₄-Anionen sind durch ihre Größe viel stärker in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt sich eine Sprungenergie von etwa 1.0 eV (siehe Anhang). Dieser Wert ist für alle untersuchten Kristalle im Rahmen der Signifikanz identisch und somit ungefähr zwei- bis dreimal höher als die nominelle Aktivierungsenergie der INC-Relaxation (vgl. Kap 4.1.3). Möglicherweise ist die Verschiebung der Ionen, welche bereits an Deperiodisationslinien gepinnt sind, aufgrund der starken lokalen Verzerrungen des Gitters dort erleichtert. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit zeigen hierbei keine signifikante Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. Insbesondere ist keine eindeutige Korrelation zwischen den Langzeiteffekten der Umwandlungskinetik, vor allem nach Anlegen des elektrischen Feldes, und der Leitfähigkeit gegeben.

Somit gehen mit Dotierung der modulierten Kristalle zwei sehr unterschiedliche Effekte auf der Teilchenebene einher. Die kinetische Hemmung der Phasenumwandlung beruht auf der unspezifischen Wechselwirkung struktureller Defekte wie zum Beispiel Fremdionen mit den Verzerrungsfeldern von Antistripples, welche das Keimwachstum stark behindert. Die geringfügige thermodynamische Stabilisierung der INC-Phase wird andererseits vom spezifischen Einfluss der Rb-Ionen auf die modulierte Phase hervorgerufen, welcher vergleichsweise gering ist. Dieser Effekt macht sich jedoch umgekehrt viel stärker bemerkbar: Oberhalb von T_c lagern sich diese Ionen an den DC an und bilden die Defektdichtewelle (vgl. Abb. 4.64), welche nun ihrerseits die inkommensurable Phase mit genau diesem Wellenvektor relativ zu allen anderen möglichen Zuständen stabilisiert. Unter Berücksichtigung aller Resultate lassen sich also folgende zentrale Aussagen treffen:

- Punktdefekte stabilisieren die inkommensurable Phase nur geringfügig
- Punktdefekte behindern die Bildung und das Wachstum der Antistripples sehr effektiv
- Die Verteilung der Defekte bestimmt die Geschwindigkeit der Umwandlung INC zu C
- Der Abstand der Defekte bestimmt die Temperatur der Umwandlung INC zu C1
- Jede Umverteilung der Defekte ist eng gekoppelt an eine Veränderung der Diskommensurationen

Dies lässt sich zusammengefasst beschreiben, indem ausgehend von Abb. 4.59 die Temperaturabhängigkeit der Freien Energie aller beobachteten modulierten Phasen aufgetragen wird, wie in Abb. 4.69 gezeigt ist. Betrachtet wird die Freie Energie für einen dotierten Kristall mit und ohne Defektdichtewelle (DDW). In der inkommensurablen Phase sorgt die DDW für eine Erniedrigung der Freien Energie. Dies ist notwendige Voraussetzung für ihre Entstehung. Es muss auch deshalb eine erhebliche Verringerung der Inneren Energie erfolgen, weil die regelmäßige Anordnung der Defekte wie eine Entmischung mit einer Verringerung der Entropie einhergeht. Beim Abkühlen wird die kommensurable Phase relativ zur INC-Phase stabiler. Aufgrund ihrer inhärent geringeren Entropie geschieht dies unabhängig vom Vorliegen einer DDW. Die Umwandlung INC zu C bei $T_{C,K}$ findet jedoch nicht unmittelbar statt, da die C-Phase ohne DDW nur über eine hohe Energiebarriere erreicht wird, welche aus der Wechselwirkung der Antistripples mit den Defekten resultiert. Die C1-Phase mit DDW wiederum liegt weit höher in der Freien Energie, da ihr der stabilisierende Beitrag der DC-Wechselwirkung fehlt. Durch weiteres Abkühlen kann sie aber bei einer Temperatur T_x erreicht werden. Die C₁-Phase weist zwar auch hier eine deutlich höhere Freie Energie auf als die C-Phase, ist aber ohne Energiebarriere zugänglich und somit metastabil gegenüber der C-Phase. Aufgrund der geringen Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen findet keine relevante Diffusion der Defekte statt, so dass die DDW erhalten bleibt. Deshalb kann beim Aufheizen einer solchermaßen behandelten Probe die Rückumwandlung in die ebenfalls metastabile INC-Phase bereits weit unterhalb von T_c erfolgen. Es ist weiterhin eine langsame Umwandlung in die C-Phase möglich oder aber, durch weiteres Aufheizen, eine direkte Rückkehr in den Stabilitätsbereich der INC-Phase bei $T_{C,H}$. Diese Umwandlung erfolgt vergleichsweise schnell. Hierbei muss immer eine gewisse Hysterese auftreten, da sich zunächst die weniger stabile reine INC-Phase bildet, welche dann aber rasch eine DDW ausbildet.

Diese energetische Beschreibung der modulierten Phasen kann darüber hinaus sehr gut die Beeinflussung von T_x durch thermische Behandlung erklären. Wenn der Kristall bei höheren Temperaturen ausgelagert wird, verteilen sich die Defekte auf mehr DC und die Entropieabnahme fällt geringer aus. Somit ist die C-



Abbildung 4.69: Freie Energie der modulierten Phasen

Phase mit DDW im Vergleich zu den übrigen Phasen stabilisiert und tritt bereits bei höheren Temperaturen auf. Mit zunehmendem Rb-Anteil wiederum liegen mehr Defekte vor und sowohl der stabilisierende Effekt auf die INC-Phase als auch die Destabilisierung der C-Phase verstärken sich. Dies erklärt die extreme Erniedrigung von T_x durch Dotierung. Die einzige Beobachtung, welche nicht in diesem Bild erklärt werden kann, ist die große thermische Hysterese von T_x . Es muss eine zusätzliche Stabilisierung der C-Phase mit DDW auftreten, sobald sie sich gebildet hat. Naheliegend ist hierbei der Einfluss von lokalen Spannungen, welche durch das Verschwinden der kohärenten Domänenwände verursacht werden. Weiterhin ist zu beachten, dass sich T_x nicht durch die Auslagerungsdauer in der INC-Phase oberhalb von T_c beeinflussen lässt. Offenbar folgen die Defekte sehr schnell den DC unter Ausbildung der DDW. Im Anschluss daran erfolgt dann eine zusätzliche Homogenisierung der Defektverteilung, wie sie in Kap. 4.1.5 begründet wird. Dieser Prozess ist um Größenordnungen langsamer, da er zunächst unter Aufbringen einer Aktivierungsenergie eine Ablösung der Defekte von den DC erfordert. Darüber hinaus handelt es sich um einen rein statistischen Prozess ohne Änderung der Inneren Energie, wenn die Defekte von einer DC zur nächsten wandern. Die Freie Energie erniedrigt sich also nur geringfügig durch Entropiezunahme.

Das in Kap. 4.1.2 aufgestellte Energieschema für den Mechanismus der DC-Relaxation nach Keimwachstum berücksichtigt nicht den Einfluss einer DDW. Wie oben dargelegt, muss allerdings nach dem Auslagern oberhalb von T_c grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die abgeschreckte INC-Phase ein zusätzliches lokales Minimum der Freien Energie für den erhaltenen Misfitparameter aufweist. Abb. 4.34 ist also nur gültig, wenn die DDW durch Keimbildung und anschließende Wanderung der Defekte bereits größtenteils aufgelöst ist. Es wäre zwar ebenfalls denkbar, dass die Beweglichkeit der Defekte bei starker Unterkühlung bereits derart stark eingeschränkt ist, dass auch die laterale Verschiebung von DC nicht mehr möglich ist. Somit käme hierbei zum Pinning der Deperiodisationslinien noch das Pinning der DC selbst hinzu, welches zum völligen Einfrieren der Domänenstruktur führt und somit die Koexistenz der gebildeten C-Phase und der noch vorhandenen INC-Phase mit hoher DC-Dichte bewirkt. Diese Beschreibung widerspricht aber dem beobachteten kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Mechanismen.



Abbildung 4.70: Umverteilung der Defekte oberhalb von T_c ausgehend vom Zustand aus Abb. 4.50: Zunächst Bildung der Defektdichtewelle, dann Homogenisierung

Diese mikroskopische Beschreibung der modulierten Struktur lässt auch Schlüsse auf andere Phänomene an Kristallen der A₂BX₄-Klasse zu. So wurde an K₂ZnCl₄, anders als bei K₂SeO₄, bislang kein weich werdendes Phason der Modulation beobachtet. Dies könnte auf das starke Pinning an K₂ZnCl₄ zurückzuführen sein. Wenn für die DC eine durch die Defektdichtewelle begünstigte Lage existiert, so wird eine Verschie bung der Modulationswelle mit einer gewissen Energie verknüpft sein. Dies könnte selbst an nominell reinen Kristallen ausreichen, um ein vollständiges Weichwerden zu verhindern. Die optischen Gitterschwingungen von K₂ZnCl₄ mit geringem Rb-Gehalt zeigen zumindest keine signifikanten Abweichungen von reinem K₂ZnCl₄ [82].

Überträgt man die Erkenntnisse dieser Arbeit auf bisherige Studien an den Reinsubstanzen, so liegt folgende Vermutung nahe: Wann immer eine schnelle Umwandlung von der INC-Phase in die C-Phase berich tet wird, so erfolgt der diffusionslose, pseudo-martensitische Prozess. Lediglich in den Fällen, wo eine allmähliche Umwandlung beobachtet wird, findet Keimbildung und -wachstum nach dem Stripple-Mechanismus statt. Unter der Annahme, dass immer ein gewisser Gehalt an strukturellen Defekten enthalten ist, erscheint dies durchaus plausibel. Es bedeutet schließlich, dass durch Pinning die Lock-In-Umwandlung stets in gewissem Maße verlangsamt ist und gemäß Abb. 4.39 auf einer Zeitskala zwischen wenigen Minuten und einer Stunde abläuft. Somit kann bei hinreichend schneller Abkühlrate eine Unterkühlung erfolgen, die jedoch nicht derart stark ausgeprägt ist wie an den hier untersuchten Proben, weil die pseudo-martensitische Umwandlung dann bereits wenige Kelvin unter der Lock-In-Temperatur erfolgt. Somit stellt die meist beschriebene thermische Hysterese von bis zu 20 K nicht die Hysterese der Lock-In-Umwandlung dar, sondern tatsächlich den Abstand zwischen T_x und T_c . Da die feldinduzierte Umwandlung eine Zeitkonstante zwischen Millisekunden und Sekunden aufweist, liegt auch hierbei die Vermutung nahe, dass ein diffusionsloser Prozess abläuft. Allerdings ist zu beachten, dass unter dem Einfluss eine elektrischen Feldes sämtliche Energiezustände verändert sind. Somit könnten die Aktivierungsenergien erheblich verringert sein und die hier gefundenen Modelle sind nicht ohne weiteres übertragbar.

Insgesamt ergibt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit ein sehr schlüssiges Bild des Einflusses von Defekten auf die Stabilität verschiedener modulierter Phasen und deren Umwandlung ineinander. Es wäre prinzipiell zwar ebenfalls möglich, die mehrfache Bildung einer kommensurablen Phase als Wiedereintritts-Phasenumwandlung zu beschreiben. Solch ein Verhalten wurde für andere inkommensurable Systeme der A₂BX₄-Klasse vermutet [83] und an inkommensurablen Kalium-Phasen nachgewiesen [84]. Jedoch gibt es für die Notwendigkeit einer derart ungewöhnlichen thermodynamischen Beschreibung keine zwingenden Hinweise. Es lassen sich jedoch beinahe sämtliche Messergebnisse im Bild eines deutlich ausgeprägten Diskommensurationsgitters erklären, welches nur durch den Stripple-Mechanismus nachhaltig aufgelöst werden kann. Insbesondere der Gedächtnis-Effekt innerhalb der metastabilen Phasen wird erst durch die Annahme einer Defektdichtewelle schlüssig nachvollziehbar. Eine solche DDW kann aber überhaupt nur durch das Vorhandensein von Domänenwänden gebildet werden.

5 Ausblick

Um die neu entdeckte pseudo-martensitische Phasenumwandlung besser zu verstehen, ist es notwendig, einen K₂ZnCl₄-Kristall mit einem Dotierungsgrad zwischen 0.5 % und 1 % zu untersuchen. An solch einer Probe sollte sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion im Temperaturbereich zwischen monokliner und inkommensurabler Phase erfolgen. Eine eindeutige Beobachtung beider Prozesse würde zunächst einmal die in dieser Arbeit aufgestellten Modelle untermauern. Außerdem ist dann eine weitergehende Untersuchung der Umwandlungshysterese und einer eventuellen Abhängigkeit dieser Umwandlungstemperaturen von der Vorbehandlung des Kristalls möglich.

Weiterhin wäre es interessant zu untersuchen, ob die Kristallgröße Auswirkungen auf den Ablauf der Lock-In-Umwandlung hat. An sehr kleinen Proben, also insbesondere feinem Pulver, ist das Verhältnis von Oberfläche zum Kristallvolumen viel größer. Somit können die Stripples und Antistripples erheblich schneller aus dem Kristall heraus wandern. Eine Behinderung von Keimen untereinander wäre also vernachlässigbar gering; ebenso sollte die Akkumulation von Defekten weniger stark ausgeprägt sein.

Schließlich bietet sich eine kinetische Untersuchung der Satelliten höherer Ordnung an. Wenn sich Defekte entlang der Diskommensurationen ansammeln, ist zu erwarten, dass die Form der Modulation in gewissem Umfang verzerrt wird. Somit müssten sich die relativen Intensitäten der Satelliten höherer Ordnung zum Beispiel beim Auslagern innerhalb der inkommensurablen Phase ändern. Auch während der Lock-In-Umwandlung kann davon ausgegangen werden, dass die Modulationsform variiert. Für eine hinreichend kurze Messzeit der schwachen Satelliten müssten Neutronenquellen mit hohem Fluss oder Synchrotonstrahlung verwendet werden.

Um eine Veränderung der Defektstruktur während und nach den verschiedenen Umwandlungen nachzuweisen, wäre die Messung von diffuser Streuung nötig. Wenn sich tatsächlich eine scharfe Defektdichtewelle ausbildet, sollte diese einen Überstrukturreflex mit sehr kleinem Wellenvektor hervorrufen. Um solche geringfügigen Veränderungen des Diffraktionsbildes nachweisen zu können, könnte eine Messung mit einem hochauflösenden Flächendetektor hilfreich sein.

Sichtbarmachung der Nanodomänen

Zur genaueren Charakterisierung der postulierten Nanodomänen bietet sich die Methode der Atomkraftmikroskopie (AFM) an [86]. Damit lässt sich zwar nur die Oberfläche untersuchen, jedoch wäre ein direkter Nachweis nicht nur der Domänen, sondern auch ihrer Form und Temperaturabhängigkeit möglich. Die se Messaufgabe stellt allerdings eine große Herausforderung dar. Zunächst einmal ist der zu erwartende Kontrast zwischen benachbarten Domänen sehr gering. Die minimal abweichende Anordnung der Ionen dürfte auch bei einer perfekten Oberfläche nicht messbar sein, da selbst einfache Ionenkristalle wie NaCl nur unter idealen Bedingungen mit atomarer Auflösung abgebildet werden können. Eine noch feinere Rasterung der Oberflächenstruktur ist lediglich mittels Rastertunnelmikroskopie möglich, wozu aber nur elektrisch leitfähige Proben infrage kommen. Somit bleibt die entgegengesetzte Polarisation als Ursache für einen messbaren Kontrast. An klassischen Ferroelektrika wurden auf diese Weise bereits wenige Jahre nach Entwicklung der AFM-Technologie einzelne Domänen abgebildet [87][88]. Diese weisen jedoch eine um mindestens zwei Größenordnungen höhere Polarisation auf, so dass die Oberflächenladung entsprechend größer ist. Noch gravierender wirkt sich aber die geringe Größe der polaren Nanodomänen der hier untersuchten modulierten Ferroelektrika aus. Da das Messprinzip auf der Detektion der langreichweitigen Coulomb-Kräfte beruht, erfolgt grundsätzlich eine Mittelung über einen großen Bereich der Oberfläche. Somit ist nur dann überhaupt ein lateraler Kontrast messbar, wenn die Oberfläche sehr kohärent strukturiert ist. Darüber hinaus darf der Abstand der Sonde von der Oberfläche nicht wesentlich größer sein als die Dimension der aufzulösenden Struktur. Je besser beide Kriterien erfüllt sind, desto schärfer ist das erhaltene Signal. Da die Modulationsstruktur in den abgeschreckten INC-Phasen immer leicht gestört ist und die Nanodomänen eine Breite von etwa 10 nm aufweisen, muss davon ausgegangen werden, dass der Abstand zwischen Probe und Sonde wenige Nanometer nicht überschreiten darf. Messtechnisch ist dies nur dann erreichbar, wenn perfekt ebene Oberflächen zur Verfügung stehen, welche über mehrere hundert Nanometer Höhenunterschiede von maximal einigen wenigen Atomlagen aufweisen.

Zur eigentlichen Untersuchung stehen verschiedene etablierte Verfahren zur Verfügung, insbesondere die Piezoresponse (PFM) [89][90], die Kelvin Probe (KPFM) [91], sowie die Electrostatic Force Microscopy (EFM) [92]. Sie unterscheiden sich zunächst einmal darin, ob die unterschiedliche Polarisation einzelner Domänen direkt oder indirekt nachgewiesen wird. Die EFM weist die Polarisation direkt über das entstehende elektrische Feld nach, ist aber üblicherweise auf Domänen größer als 100 nm beschränkt, da ein gewisser Abstand der Sonde zur Probe notwendig ist, um zwischen der Topographie und Feldkräften zu unterscheiden. Mittels KPFM lassen sich auf ähnliche Weise Informationen über die Austrittsarbeit gewinnen, welche von der Oberflächenladung beeinflusst wird. Die vielseitigste Methode stellt die PFM dar, weil sie auch eine Beeinflussung der Probe ermöglicht. Es werden hierbei die piezoelektrischen Eigenschaften des Ferroelektrikums ausgenutzt, welche je nach Polarisation unterschiedlich auf ein äußeres elektrisches Feld reagieren. Da es sich bei den polaren Nanodomänen jedoch nicht um ferroelektrische Strukturen handelt, erscheint diese Methode weniger geeignet als die KPFM. Über diese speziellen Methoden hinaus ist es ebenfalls denkbar, dass eine simple AFM-Messung die Domänen sichtbar macht. Insbesondere, wenn sie an Luft oder unter einer spezifischen Gasatmosphäre erfolgt, ist eine Dekoration der verschiedenartig polarisierten Bereiche mit Fremdteilchen möglich. Sind diese selbst polar, so richten sie sich unterschiedlich aus und liefern einen direkten Kontrast der Oberflächenstruktur. Allerdings dürften diese Moleküle lediglich aus wenigen Atomen bestehen, damit sie sich eindeutig den einzelnen Domänen zuordnen können.

Abgesehen von den grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der direkten Abbildung der Nanodomänen zeigen die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse, dass es erheblich leichter möglich sein sollte, an Rb-dotiertem K₂ZnCl₄ Erfolge zu erzielen. Den größten Fortschritt stellt die Stabilisierung der inkommensurabel modulierten Phase bei Raumtemperatur dar. Im Gegensatz zu den Reinsubstanzen ist also weder ein aufwändiges Erhitzen noch ein Abkühlen der Probe um jeweils mehr als 100 K notwendig. Weiterhin deuten die Ergebnisse aus den strukturellen Untersuchungen auf deutlich schärfere Diskommensurationen in den unterkühlten Kristallen hin. Somit sollte der Kontrast zwischen einzelnen Nanodomänen gleichfalls verbessert sein. Schließlich können Nanodomänen unterschiedlicher Größe an einem einzigen Kristall untersucht werden, indem von verschiedenen Temperaturen abgeschreckt wird. Dies ist einerseits hilfreich, um erhaltene Ergebnisse zu verifizieren, und ermöglicht es andererseits, noch detailliertere Informationen über die Domänenstruktur zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um Oberflächen mit minimaler Rauheit zu erzeugen. Auf der *b*-Fläche ist dies ohne nennenswerten technischen Aufwand durch einfaches Spalten möglich. Es konnten AFM-Aufnahmen hervorragender Qualität gewonnen werden, welche zum Teil über mehrere Mikrometer nur eine Stufe in der Höhe einer halben Gitterkonstante, also einer Atomlage, aufweisen. Wünschenswert sind allerdings Oberflächen senkrecht zur polaren *a*-Richtung, damit die Polarisation aus der Probe heraus weist. Das gezielte Spalten entlang dieser Richtung erzeugt lediglich stark gekrümmte Flächen, welche unbrauchbar sind. Durch mehrschrittiges Polieren bis hinunter zu einer Körnung von 100 nm lassen sich zwar Oberflächen mit einer sehr geringen Rauheit erzeugen. Jedoch wird aufgrund der geringen Härte des Kristalls Poliermaterial in erheblichem Umfang eingearbeitet, so dass die eigentlichen Kristalleigenschaften davon nahezu vollständig überdeckt werden.

Schließlich wurde eine Methode entwickelt, mit der regelmäßig zumindest kleine Bereiche erhalten wurden, welche parallel zur *a*-Fläche keine sichtbaren Unebenheiten aufweisen. Hierzu wird ein zuvor orientierter Kristall auf eine durch Sägen oder Schleifen erzeugte *a*-Fläche geklebt, welche klein im Vergleich zu den übrigen Abmessungen des Kristalls ist. Nun wird der Kristall durch einen Schlag auf das äußere Ende abgebrochen. Der Bruch entsteht dabei immer nahe der Klebefläche. Eventuell herausragende Kanten lassen sich nachträglich entfernen. In Abb. 5.1 und 5.3 sind beispielhaft die AFM-Aufnahmen einer *a*-Fläche und einer *b*-Fläche bei Raumtemperatur dargestellt.



metastabile INC-Phase

Höhenlinien zu 5.1 (oben) und 5.2 (unten)

Abbildung 5.2: b-Fläche undotiert, C-Phase [85]

Es handelt sich hierbei um Abbildungen der Topographie an Proben des hochdotierten Kristalls, welche nach der Zucht in den Stabilitätsbereich der inkommensurablen Phase erhitzt und anschließend über mehrere Wochen bei 370 K ausgelagert wurden. Auf diese Weise liegen sie in der metastabilen INC-Phase mit einem vergleichsweise kleinen Misfitparameter von 0.01, also einer Domänenbreite von etwa 15 nm, vor. Interessant ist das Muster, welches auf der b-Fläche auftritt. Im Vergleich zu Messungen an reinem K₂ZnCl₄ (Abb. 5.2) sind die gefundenen Strukturen um etwa eine Größenordnung feiner. Obwohl keine kohärente Periodizität entlang der c-Richtung beobachtet wird, könnte dies ein Hinweis auf die Nanodomänen sein. Da die Messung bei Raumtemperatur und damit im Stabilitätsbereich der C-Phase erfolgt, müssten sich bereits Antistripples gebildet haben. Die mittlere Breite der Stufen ist mit ca. 40 nm ungefähr halb so groß wie diejenige eines Antistripples. Die Höhe wiederum entspricht exakt einer halben Gitterkonstante entlang der *b*-Achse und somit einer Atomlage. Nur durch Untersuchung weiterer Proben kann ermittelt werden, inwiefern diese mäandernden Strukturen von Domänengröße und -form beeinflusst



Abbildung 5.3: a-Fläche, 7.5 % Rb, in der INC-Phase



Abbildung 5.4: der selbe Ausschnitt wie Abb. 5.3, KPFM-Bild

werden und somit in der Tat ein charakteristisches Merkmal derselben sind. Insbesondere wäre dann zu klären, ob die einheitliche Stufenhöhe durch bevorzugtes Spalten entlang einer gleichartig ausgerichteten Atomlage hervorgerufen wird, welche sich an den Domänenwänden aus strukturellen Gründen stets um eine halbe Gitterkonstante verschiebt. In diesem Fall ließe sich das Muster der Probe aus reinem K₂ZnCl₄ durch die stets vorhandenen Rest-Diskommensurationen in der kommensurablen Phase erklären und nicht wie in [85] gemutmaßt, durch piezoelektrische Verformung ferroelektrischer Domänen. Eine in der Ebene liegende Polarisation kann zwar prinzipiell auch direkt als Kontrast im AFM-Bild sichtbar werden, jedoch ist dies in der Regel nur mit speziellen Cantilevern und Messverfahren möglich.

Die a-Fläche wiederum weist über einen enorm großen Bereich von 10 um äußerst geringe Unebenheiten von lediglich wenigen Atomlagen auf (Abb. 5.3), so dass hervorragende Messbedingungen gegeben sind. Das Abbild der Topographie ist dabei unspezifisch mit Vertiefungen von ca. 1 µm Ausdehnung, welche auf die Präparation bzw. großräumige Störungen im Kristall zurückzuführen sein können. Aussagekräftiger ist in diesem Fall das in Abb. 5.4 dargestellte Resultat der KPFM. Einerseits sind die Vertiefungen auch hier deutlich sichtbar, so dass eine Störung chemischer oder kristallographischer Natur an diesen Stellen plausibel ist. Darüber hinaus erscheinen aber in den vollkommen ebenen Bereichen des Kristalls weitere Strukturen. Diese teilweise kreisförmig ineinander laufenden Streifen haben eine Breite in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern, sind also gröber als komplette Stripples. Ein direkter Zusammenhang mit der Domänenstruktur lässt sich hieraus also nicht ableiten. Aufgrund der größeren Abmessungen dieser Strukturen wäre eine EFM-Untersuchung zur näheren Charakterisierung hilfreich. Insbeson dere kann damit festgestellt werden, ob es sich hierbei tatsächlich um Bereiche unterschiedlicher Oberflächenladung handelt. Es ist schließlich nicht notwendigerweise so, dass die polaren Domänen tatsächlich eine messbare Ladung an der Probenoberfläche erzeugen. Einerseits kann der Kontrast durch geringe Kohärenz innerhalb des Kristalls erheblich verschmiert sein. Außerdem existieren Überlegungen, dass die Domänenstruktur an der Oberfläche stark von derjenigen innerhalb des Kristallvolumens abweicht. Um diese und weitere AFM-Aufnahmen fundiert interpretieren zu können, wäre somit auch ein belastbares Modell der dreidimensionalen Domänenstruktur nahe der Kristalloberfläche von Nutzen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sind umfangreiche Diffraktionsmessungen sowie in-situ-Impedanzspektroskopie an K₂ZnCl₄-Kristallen mit insgesamt vier verschiedenen Rb-Dotierungsgraden durchgeführt worden. Daraus ließen sich vielfältige Informationen über die Eigenschaften von ferroelektrisch modulierten Substanzen im Allgemeinen und den Einfluss von Defekten im Speziellen gewinnen. Durch die Weiterentwicklung von Messmethoden und eine verbesserte Auswertung der Messdaten gegenüber vorherigen Untersuchungen wurde ein aussagekräftiger Vergleich von unterschiedlichen Proben ermöglicht.

Die in [2] aufgestellte Hypothese bezüglich der thermodynamischen Stabilität der kommensurablen Phase in dotiertem K_2ZnCl_4 bei Raumtemperatur konnte zweifelsfrei bestätigt werden. Darüber hinaus ist es gelungen, die unerwartet komplexen thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von K_2ZnCl_4 in Abhängigkeit des Rb-Gehaltes umfassend zu charakterisieren. Es hat sich herausgestellt, dass das hinlänglich bekannte und als allgemein gültig betrachtete Phasendiagramm des K_2ZnCl_4 -Rb₂ZnCl₄-Mischsystems nicht das thermodynamische Gleichgewicht beschreibt. Die dort beschriebenen Phasenumwandlungen lassen sich nur reproduzieren, wenn Proben abgeschreckt werden und somit metastabile Zustände vorliegen. Ausgehend von diesen metastabilen Phasen wurden gänzlich neue modulierte Phasen mit speziellen strukturellen Merkmalen entdeckt und eingehend untersucht.

Es war außerdem erstmals möglich, explizite quantitative Zusammenhänge zwischen dem Reinheitsgrad der Substanzen und verschiedenen Eigenschaften der Proben zu ermitteln. Anhand der reichhaltigen experimentellen Befunde ist es möglich, detaillierte und im Gegensatz zu vielen bisherigen Studien allgemein gültige Beschreibungen für die zugrundeliegenden energetischen Verhältnisse zu formulieren. Aus diesen Energieschemata lassen sich mit weiteren Messergebnissen dieser und vorheriger Arbeiten die bereits bestehenden Konzepte und Modelle für die auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse verifizieren und sinnvoll erweitern. Die Beobachtungen an den dotierten Kristallen liefern eine Reihe von Indizien, die auf das Vorliegen von Nanodomänen hindeuten. Insbesondere wurde ein schlüssiges Bild für die Beeinflussung der Phasenumwandlungen durch die mikroskopische Umverteilung von Defekten gefunden. Schließlich konnten wertvolle experimentelle Erfahrungen bei der Präparation geeigneter Probenoberflä-

chen für AFM-Untersuchungen gewonnen werden. Erste vielversprechende Messergebnisse von hochaufgelösten Oberflächenstrukturen eröffnen die prinzipielle Möglichkeit, Nanodomänen der abgeschreckten Kristalle direkt abbilden zu können.

Literaturverzeichnis

- K. Elisbihani, Hochauflösende γ-Diffraktometrie zur Untersuchung der ferroelektrischen Lock-in Phasenumwandlung in Rb₂ZnCl₄, Dissertation Universität Göttingen, 2002.
- [2] K. Behrendt, Ferroelektrisch modulierte Strukturen im Mischkristallsystem K₂ZnCl₄-Rb₂ZnCl₄,
 Diplomarbeit, Göttingen, 2009.
- [3] I. Coondoo, N. Panwar, A. Kholkin, J. Adv. Dielect. 3, 1330002 (2013).
- [4] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984).
- [5] S. van Smaalen, Cryst. Rev. 4, 628 (1995).
- [6] J. Porta, J. J. Lovelace, A. M. M. Schreurs, L. M. J. Kroon-Batenburg, G. E. O. Borgstahl, Acta Cryst. D 67, 79 (2011).
- [7] J. Leist, Echtzeit-Untersuchungen der ferroelektrischen Phasenumwandlungen in K_2 SeO₄ und Sr_2TiO_4 unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, Dissertation, Göttingen, 2009.
- [8] R. Blinc, A. P. Levanyuk (Hrsg.), Incommensurate phases in dielectrics, North-Holland, 1986.
- [9] K. Hamano, K. Ema, S. Hirotsu, Ferroelectrics 36, 343 (1981).
- [10] J. Leist, Die Lock-in Umwandlung von K₂SeO₄ unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes,
 Diplomarbeit, Göttingen, 2004.
- [11] W. L McMillan, Phys. Rev. B 14, 1496 (1976).
- [12] A. Levstik, P. Prelovšek, C. Filipič, B. Žekš, Phys. Rev. B 25, 3416 (1982).
- [13] O. Hudák, J. Phys. C 16, 2641 (1983).
- [14] V. Janovec, Phys. Lett. 99A, 384 (1983).
- [15] K. Parlinski, F. Dénoyer, G. Eckold, Phys. Rev. B 43, 8411 (1991).
- [16] K. Tsuda, N. Yamamoto, K. Yagi, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 2057 (1988).
- [17] G. Eckold, M. Hagen, U. Steigenberger, Phase Trans. 67, 219 (1998).
- [18] K. Parlinski, Phys. Rev. B 35, 8680 (1987).

- [19] J. M. Martin-Olalla, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, J. Phys. Soc. Jpn. 68, 662 (1998).
- [20] P. M. De Wolff, Acta Cryst. A30, 777 (1974).
- [21] K. Parlinski, Comp. Phys. Rep. 8, 153 (1988).
- [22] C. F. Majkrzac, J. D. Axe, A. D. Bruce, Phys Rev. B 22, 5278 (1980).
- [23] J. Leist, H. Gibhardt, K. Hradil, G. Eckold, J. Phys.: Condens. Matter 20, 415209 (2008).
- [24] I. Aramburu, G. Madariaga, J. M. Pérez-Mato, Acta Cryst. A53, 334 (1997).
- [25] A. Onodera, H. Yamashita, A. Molak, Ferroelectrics 172, 319 (1995).
- [26] S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov, Ferroelectrics 155, 233 (1994).
- [27] S. K. Gupta. V. V. Gladkii, K. Lal, J. Phys.: Condens. Matter 4, 855 (1992).
- [28] T. A. Aslanyan, Phys. Rev. B 70, 024102 (2004).
- [29] K. Otsuka, R. Ren, Mater. Sci. Eng. A 273-275, 89 (1999).
- [30] M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939).
- [31] M. Avrami, J. Chem. Phys. 8, 212 (1940).
- [32] R. F. Mehl, W. Johnson, Met. Technol. 9, 1089 (1939).
- [33] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9, 177 (1941).
- [34] Y. Ishibashi, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 506 (1971).
- [35] S. Sawada, Y. Shiroihsi, A. Yamamoto, M. Takashige, M. Matsuo, J. Phys. Soc. Jpn. 43, 2099 (1977).
- [36] S. Sawada, Y. Shiroihsi, A. Yamamoto, M. Takashige, M. Matsuo, J. Phys. Soc. Jpn. 43, 2101 (1977).
- [37] K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn. 45, 1431 (1978).
- [38] K. Gesi, M. lizumi, J. Phys. Soc. Jpn. 46, 697 (1979).
- [39] C. J. de Pater, J. D. Axe, R. Currat, Phys Rev. B 19, 4684 (1979).
- [40] K. Itoh, A. Hinasada, M. Daiki, E. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2070 (1989).
- [41] M. J. Gutman, V.Petříček, M. A. Daoud-Aladine, C.Y. Martin, Meas. Sci. Technol. 19, 034005 (2008).
- [42] B. S. Bagautdinov, V. S. Shekhtman, Phys. Solid State 41, 987 (1999).
- [43] H. Mashiyama, K. Sugimoto, Y. Oohara, H.Yoshizawa, J. Phys. Soc. Jpn. 61, 3042 (1992).
- [44] H. Kasano, H. Shigematsu, H. Mashiyama, Y. Iwata, H. Kasatani, H. Terauchi, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3042 (1994).
- [45] S. Sawada, M. Takashige, F. Shimizu, H. Suzuki, T. Yamaguchi, Ferroelectrics 169, 207 (1995).
- [46] K. Nomamoto, T. Atake, K. Chaudhuri, H. Chihara, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 3475 (1983).
- [47] H. Mashiyama, M. Takesada, M. Kojima, H. Kasano, Ferroelectrics 152, 313 (1994).
- [48] F. Shimizu, T. Yamaguchi, H. Suzuki, M. Takashige, S. Sawada, J. Phys. Soc. Jpn. 59, 1936 (1990).
- [49] K. Hamano, T. Hishinuma, K. Ema, J. Phys. Soc. Jpn. 50, 2666 (1981).
- [50] K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema, S. Hirotsu, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 2278 (1980).
- [51] K. Hamano, H. Sakata, K. Yoneda, K. Ema, S. Hirotsu, Phase Trans. 11, 279 (1988).
- [52] H. Mashiyama, H. Kasatani, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 3347 (1987).
- [53] G. Niquet, M. Maglione, A. Gueldry, V. Sigoillot, J. Phys. I France. 4, 1173 (1994).
- [54] A. Gibaud, S. M. Shapiro, J. Y. Gesland, J. Phys.: Condens. Matter 3, 4817 (1991).
- [55] J. Fousek, J. Kroupa, J. Phys. C: Sol. State Phys. 21, 5483 (1988).
- [56] H. Sakata, K. Hamano, K. Ema, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 4242 (1988).
- [57] K. Elisbihani, H. Gibhardt, G. Eckold: Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 3168 (2009).
- [58] M. lizumi, K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 2526 (1983).
- [59] T. Azetsu, H. Mashiyama, J. Kor. Phys. Soc. 29, 474 (1996).
- [60] S. Sawada, Y. Shiroihsi, A. Yamamoto, Ferroelectrics 21, 413 (1978).
- [61] H. Kasano, H. Mashiyama, K. Gesi, K. Hasebe, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 831 (1987).
- [62] H. Mashiyama, H. Kasano, T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 60, 45 (1991).
- [63] H. Z. Cummins, Physics Reports 185, 211 (1990).
- [64] H. Mashiyama, S. Tanisaki, K. Hamano, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 2538 (1982).
- [65] S. U. Maheswari, K. Venu, V. S. S. Sastry, J. Phys.: Condens. Matter 11, 5065 (1999).
- [66] J. Fabry, J. M. Pérez-Mato, Phase Trans. 49, 193 (1994).
- [67] M. A. Gaffar, A. M. Abousehly, A. Abu El-Fadl, M. M. Mostafa, Cryst. Res. Technol. 41, 1120 (2006).
- [68] J. R. Schneider, J. Cryst. Growth 65, 660 (1983).
- [69] J. D'Ans, E. Kaufmann, Z. Anorg. u. Allg. Chem. 290, 334 (1957).
- [70] G. Sorge, H. Maack, L. A. Shuvalov, Phys. Stat. Sol. 93, 315 (1986).
- [71] A. El Korashy, S. Gilmour, R. A. Pethrick, K. J. Roberts, J. Appl. Cryst. 29, 700 (1996).

- [72] G. Pfennig, H. Kleve-Nebenius, W. Seelmann Eggebert, *Karlsruher Nuklidkarte*, 6. Aufl. 1995 (Nachdruck 1998).
- [73] J. Benner, Analyse und Transferverhalten natürlicher Radionuklide im Bierbrauverfahren,Diplomarbeit, Göttingen, 2005.
- [74] A. Schober, Bestimmung von Konzentrationen in Mischkristallsystemen mit Hilfe von Radiosotopen Bachelorarbeit, Göttingen, 2010.
- [75] X. Pan, H.-G. Unruh, J. Phys.: Cond. Matter 4, 6899 (1992).
- [76] J. J. Martin, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 35, 288 (1988).
- [77] L. Li, A. Wölfel, A. Schönleber, S. Mondal, A. M. M. Schreurs, L. M. J. Kroon-Batenburg,
 S. van Smaalen, Acta Cryst. B 67, 205 (2011).
- [78] I. Aramburu, K. Friese, J. M. Perez-Mato, W. Morgenroth, M. Aroyo, T. Breczewski, G. Madariaga, Phys. Rev. B 73, 014112 (2006).
- [79] J. Leist, H. Gibhard, K. Hradil, G. Eckold, J. Phys.: Condens. Matter 23, 305901 (2011).
- [80] G. Errandonéa, J. Schneck, Jap. J. Appl. Phys. 24, Supp. 24-2, 847 (1995).
- [81] H. Y. Ahn, S. Y. Jeong, Europhys. Lett. 54, 361 (2001).
- [82] U. von Borries, Ramanspektroskopie an dotiertem K₂ZnCl₄, Bachelorarbeit, Göttingen, 2012.
- [83] J. Binns, persönliche Mitteilung.
- [84] L. F. Lundegaard, G. W. Stinton, M. Zelazny, G. L. Guillaume, J. E. Proctor, I. Loa, E. Gregoryanz,
 R. J. Nelmes, M. I. McMahon, Phys. Rev. B 88, 054106, (2013).
- [85] D.-Y. Kim, J. W. Hong, S.-I. Kwun, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2125 (1998).
- [86] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- [87] F. Saurenbach, B. D. Terris, Appl. Phys. Lett. 56, 1703 (1990).
- [88] O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, Phys. Rev. Lett. 74, 4309 (1995).
- [89] P. Güthner, K. Dransfeld, Appl. Phys. Lett. 61, 1137 (1992).
- [90] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse, A. Pignolet, Appl. Phys. Lett. 83, 338 (2003).
- [91] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991).
- [92] P. Girard, Nanotechnology 12, 485 (2001).

Anhang

Berechnung der tatsächlichen Probenkapazität C und des Widerstandes R_P :

Es gilt
$$C = \frac{x_2 y_1 - y_2 x_1}{x_2^2 + y_2^2}$$
 und $R_p = \frac{x_2^2 + y_2^2}{\omega(x_1 x_2 - y_1 y_2)}$, mit
 $x_1 = \frac{b_1 d_1}{c_1^2 + d_1^2} + e_1$, $x_2 = \frac{a_2 c_2 e_2 - b_2 d_2 e_2 + a_2 d_2 f_2 + b_2 c_2 f_2}{e_2^2 + f_2^2} - 1$,
 $y_1 = \frac{b_1 c_1}{c_1^2 + d_1^2} + f_1$, $y_2 = \frac{a_2 d_2 e_2 + b_2 c_2 e_2 - a_2 c_2 f_2 + b_2 d_2 f_2}{e_2^2 + f_2^2}$.

Hierbei gelten wiederum

$$b_{1} = C_{2} \left(\left(\frac{C_{2*}}{C_{2}} \right)^{2} + \frac{1}{(\omega C_{2} R_{2})^{2}} \right), \quad c_{1} = \left(\left(\frac{C_{2*}}{C_{2}} \right)^{2} + \frac{1}{(\omega C_{2} R_{2})^{2}} \right) + \frac{C_{2*}}{C_{2}}, \quad d_{1} = \frac{1}{\omega C_{2} R_{2}}, \quad e_{1} = \frac{1}{\omega R_{0}}, \quad f_{1} = C_{L*};$$

$$a_2 = \Re$$
, $b_2 = \Im$, $c_2 = 1 + \frac{C_{1+}}{C_1}$, $d_2 = -\frac{1}{\omega C_2 R_2}$, $e_2 = 1 + \frac{C_{2+}}{C_2}$, $f_2 = -\frac{1}{\omega C_1 R_1}$.

Abgesehen von der Zuleitungskapazität C_{L*} handelt es sich ausschließlich um Bauteile des äußeren Messaufbaus aus Abb. 3.8, welche separat ermittelt werden können. Die Leitungskapazität lässt sich wiederum nach Gl. 3.14 und 3.15 wie folgt aus den Messdaten ermitteln:

$$C_{L+} = \frac{1}{2 \pi v_r R_{var}} - \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{(C_{2+} - \frac{1}{2 \pi v_r R_2})}\right)^{-1}.$$

Bestimmung der Aktivierungsenergie für Ionendiffusion

Aus der Nernst-Einstein-Gleichung ergibt sich unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$\sigma T = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T}\right)$$

mit der Bildungsenergie ΔH_f von Punktdefekten und deren Sprungenergie ΔH_f . Da die Defekte in den dotierten Kristallen bereits vorhanden sind, ergibt sich aus der Steigung nebenstehender Auftragung direkt die Sprungenergie.



Danksagung

Allen voran danke ich Herrn Prof. Dr. Götz Eckold für die Begleitung der vorliegenden Arbeit. Er war stets fruchtbaren fachlichen Diskussionen aufgeschlossen und hat auch bei allen Verzögerungen immer die Geduld behalten. Nur durch seine großzügige Unterstützung war es möglich, sämtliche Messungen in dem außergewöhnlich großen Umfang durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Jeannis Leist. Er hat mir nicht nur viele praktische experimentelle Ratschläge gegeben, sondern als angenehmer Bürogenosse auch viele trübe Tage aufgehellt. Darüber hinaus war er ein hilfreicher Ansprechpartner bei sämtlichen Fragen zu modulierten Kristallen. Herrn Dr. Holger Gibhardt bin ich sehr dankbar für seine unermüdliche Unterstützung während der langwierigen Messungen am PUMA sowie für unzählige Diskussionsrunden, die viele neue Aspekte des bearbeiteten Themas aufgezeigt haben. Herr Dr. Friedrich Güthoff hat sämtliche AFM-Messungen durchgeführt und sich von Proben schlechter Qualität niemals abschrecken lassen, auch wenn dadurch das mühselig aufrecht erhaltene Ultrahochvakuum mehr als einmal ruiniert wurde. Dafür bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet.

Frau Dr. Klaudia Hradil danke ich für die Betreuung der Messungen am PUMA, wobei sie auch ungewöhnliche Ansprüche stets klaglos umgesetzt hat. Frau Ursula Wittig gebührt Dank für die Durchführung der Szintillationsmessungen. Sie hat nicht nur ihre ganze Erfahrung bei der Probenpräparation einfließen lassen, sondern auch wertvolle Vorschläge für sinnvolle Messprogramme gegeben und mögliche Fehlerquellen aufgezeigt.

Frau Rebecca Baker, Frau Anne Schober, sowie den Herren Uwe von Borries und Peter Nietmann danke ich für die mit großer Akribie im Rahmen von Studien- und Bachelorarbeiten durchgeführten Messungen, welche viele neue Erkenntnisse auch für diese Arbeit zutage gefördert haben.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe bin ich darüber hinaus für die angenehmen Atmosphäre in der Abteilung dankbar, insbesondere Olaf Wenzel und Fabian Ziegler, die meinen Horizont mit unzähligen unterhaltsamen Diskussionen über politische und andere teils abwegige Fragestellungen kontinuierlich erweitert haben.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung und die vielen Ermunterungen, ohne die die vorliegende Arbeit nicht zu einem erfolgreichen Abschluss gekommen wäre. Mein Vater war darüber hinaus eine große Hilfe beim sprachlichen Feinschliff des Manuskriptes.

In besonderem Maße danke ich Corinna für ihr Verständnis, ihre Rücksichtnahme und regelmäßige Aufmunterungen während der letzten Monate. Schließlich bin ich Paul Emil sehr dankbar dafür, dass er mir auch in den vergangenen Wochen ausreichend Schlaf gegönnt hat. Spike schließlich danke ich für flauschige Gesellschaft zu später Stunde.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Karsten Behrendt
Geburtsdatum:	11.07.1984
Geburtsort:	Oldenburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulausbildung

1991 - 1995: Grundschule Rostrup
1995 - 1997: Orientierungsstufe Bad Zwischenahn
1997 - 2003: Gymnasium Bad Zwischenahn-Edewecht,

Abschluss: Abitur, Note 1,2

Zivildienst

06/2003 - 04/2004: Pflegedienst im Reha-Zentrum am Meer, Bad Zwischenahn

Studium und wissenschaftliche Tätigkeit

04/2004 - 07/2009:	Chemiestudium, Georg-August-Universität Göttingen	
	Schwerpunkte: Physikalische Chemie, Festkörperchemie	
	Abschluss: Diplom, Note: "sehr gut"	
03/2007 - 07/2007:	Forschungspraktikum, Universidade da Coruña, Spanien	
10/2009 - 06/2015:	Promotionsstudium Chemie, Georg-August-Universität Göttingen	
08/2007 - 09/2009:	Wiss. Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie	
10/2009 - 04/2015:	Wiss. Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie	
	im Arbeitskreis "Physikalische Chemie fester Körper"	