Hochauflösende γ-Diffraktometrie zur Untersuchung der Ferroelektrischen Lock-in Phasenumwandlung in Rb_2ZnCl_4

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität
Göttingen

Vorgelegt von
Khalid Elisbihani
aus Marrakech / Marokko

Göttingen 2002

D7

Referent :	Prof. Dr. Götz Eckold
Korreferent :	Prof. Dr. Suhm
Mündliche Prüfung :	18. 06. 2002

INHALTVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 5

2 GRUNDLAGEN 10

2.1 Allgemeines 10

2.2 Rb_2ZnCl_4 (RZC) 17

2.2.1 Die Struktur 17

2.2.2 Die modulierten Phasen 18

2.3 Die Landau Theorie und modulierte Phasen 20

2.4 Mechanism der Lock-in Umwandlung 28

2.5 Diffraktometrie und inkommensurable Strukturen 31

3 EXPERIMENTELLES 36

3.1 Kristallzucht 36

3.2 Das γ–Diffraktometer 37

3.2.1 Die Quelle 41

3.2.2 Die Abschirmung 41

3.2.3 Die Kollimation 42

3.2.4 Der Probentisch 43

3.2.5 Der Detektor 44

3.2.6 Die Zählelektronik 45

3.2.7 Die Zeitauflösung 46

3.3 Temperaturkontrolle 48

3.4 Dielektrizitätsmessung 49

4 ERGEBNISSE UND INTERPRETATIONEN 52

4.1 Statische Messungen 52

4.1.1 Null Feld 53

4.1.2 Elektrisches Feld 69

4.2 Kinetik der Feldinduzierten Phasenumwandlung 89

4.2.1 Kristall mit intermediärem Zustand 90

4.2.2 Kristall ohne intermediären Zustand 112

5 ZUSAMMENFASSUNG 115

1 Einleitung

Bis zur Entdeckung des ersten Quasikristalls war es allgemein akzeptiert, dass die Translationssymmetrie im dreidimensionalen Raum die Haupteigenschaft ist, die den kristallinen Zustand ausmacht. Dementsprechend war der Begriff „Kristall“ Synonym für eine periodische Aneinanderreihung von identischen kleinen Einheiten, den Elementarzellen, die ein oder mehrere Atome beherbergen können. Die Kenntnis der Geometrie der Elementarzelle und der Atompositionen darin (Strukturanalyse) reichte aus, den gesamten Kristall zu rekonstruieren. Die Forderung der Translationsperiodizität führte dazu, dass die Elementarzellen nur eine relativ beschränkte Anzahl von Punktsymmetrieoperationen besitzen können. Beispielsweise ist die Rotationsachsen auf 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Achsen beschränkt. Andere sind verboten. Die traditionelle Theorie beschreibt dann die Kristallsymmetrie durch Angabe ihrer Raumgruppe, bestehend aus Symmetrieoperationen (Kombination aus Translationen, Rotationen und Spiegelungen). Es gibt insgesamt 230 solcher Gruppen.
Die Entdeckung der Quasikristalle, die u.a. 5-, 8-, 10-zählige Achsen besitzen, bedeutet, dass die alte Definition für Kristalle nicht mehr beibehalten werden kann, da diese neuen Kristalle keine Translationssymmetrie im alten Sinne besitzen, obwohl sie eine weitreichende Ordnung in ihrem Aufbau haben. Man ist dazu übergangen, den kristallinen Zustand anhand seines Diffraktionsbildes zu charakterisieren.

„… by Crystal we mean any solid having an essentially discret diffraction diagram, and by aperiodic Crystal we mean any crystal in which three dimensional lattice periodicity can be considered to be absent.”

The Commission on Aperiodic Crystals of the international Union of Crystallography (1991)

Somit wird der Begriff Kristall auf jeden Materiezustand, der ein diskretes Spektrum im Fourierraum besitzt, erweitert. Der einfachste Fall des quasiperiodischen Zustandes ist ein inkommensurabel modulierter periodischer Kristall. Das ist ein Kristall im Sinn der alten Definition, dessen Struktur aber durch eine periodische Störung verzerrt (moduliert) wird. Das Wort inkommensurabel bedeutet, dass die Modulationsperiode nicht als ein rationales Vielfaches der Basisgittervektoren ausgedrückt werden kann (aus dem englischen

incommensurate = nicht passend). Wenn die Modulation mit der zugrunde liegenden Basisstruktur kommensurabel ist, kann man zeigen, dass der entstehende Festkörper ein im alten Sinne periodischer Kristall ist. Wenn dagegen zwischen Modulation und Basis Struktur Inkommensurabilität besteht, geht die Translationssymmetrie in der Modulationsrichtung verloren.

Die modulierenden Verzerrungen, welche einen Kristall zur Inkommensurabilität führen, können durch statische Verschiebungen von Atomen oder auch durch statistische Besetzungswahrscheinlichkeiten von Gitterplätzen verursacht werden.

Das Diffraktionsbild, das eine inkommensurabel modulierte Struktur liefert, besteht aus den ursprünglichen für die periodische Struktur charakteristischen Braggreflexen und zusätzlichen Reflexionen, den sogenannten Satelliten, welche die periodische Modulation charakterisieren.

Viele der Systeme, die eine inkommensurabel modulierte Phase aufweisen, führen eine Sequenz von Phasenumwandlungen durch. Bei einer Temperatur T_I geht das System von der hochsymmetrischen, normalen Struktur zur inkommensurablen Phase (INC) über. Der Wellenvektor der Modulation nimmt dabei mit absinkender Temperatur ab. Bei einer niedrigeren Temperatur T_C geht diese Phase in eine kommensurable Struktur (C) über. Man sagt der Modulationswellenvektor rastet in einen rationalen oder kommensurablen Wert ein. Daher tragen solche Phasenumwandlungen den Namen Lock-in Phasenumwandlungen (vom englischen „to lock in“: einrasten).

Die Untersuchung von Lock-in Phasenumwandlungen auf mikroskopischer Ebene kann wertvolle Informationen geben, die zu einem besseren Verständnis des aperiodischen Zustandes von Kristallen beitragen können. Die bessere Kenntnis der Vorgänge bei derartigen Umwandlungen kann auch neue Anwendungsbereiche für solche Substanzen erschließen. Die Hauptfragen, die in der Hinsicht der Grundlagenforschung zu klären sind, sind einerseits welchem Mechanismus die Lock-in Umwandlung und die stetige Änderung der Modulationswellenlänge mit der Temperatur zugrunde liegen. Dies ist auch mit der Kinetik dieser Vorgänge, d.h. wie schnell das System auf die treibenden Kräfte reagiert, eng verknüpft. Andererseits stellt sich auch die Frage, welche äußeren Parameter, insbesondere elektrische Felder, Einfluss auf diese Vorgänge nehmen und auf welcher Art und Weise.

Beispiel für Festkörper, welche eine inkommensurable Struktur aufweisen, sind die zur A_2BX_4-Familie gehörenden Kristalle, welche in der kommensurablen Phase ferroelektrische oder ferroelastische Eigenschaften besitzen. In dieser Arbeit wurde, stellvertretend für solche Systeme, das Rubidiumtetrachlorozinkat Rb_2ZnCl_4 (kurz RZC) untersucht.

Literaturstand und Ziel

Die Eigenschaften von RZC Kristalle wurden in den letzten zwanzig Jahren von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass diese Substanz abhängig von der Temperatur und dem Druck vier unterschiedliche Phasen [5] aufweist. In der Hochtemperaturphase hat der Kristall eine orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe Pmcn. Diese paraelektrische Phase bleibt bis 303 K hinunter die stabilste Form. Unterhalb dieser Temperatur wird der Kristall inkommensurabel mit einem temperaturabhängigen Modulationswellenvektor $q_{Inc} = (1/3 - \delta)c^*$ [7]-[10]. Der Lock-in Übergang tritt bei etwa 195 K auf und der Modulationswellenvektor rastet in der kommensurablen Wert 1/3 c* ein. Die Struktur des Kristalls ist dann orthorhombisch mit der Raumgruppe $P2_1cn$. Die kommensurable Phase ist ferroelektrisch [15][16] mit der spontanen Polarisation parallel zur a Achse. Unterhalb von 60 K besteht eine weitere ferroelektrische Phase [35], welche allerdings hier nicht weiter berücksichtigt wird. Das Interesse wurde in den meisten Untersuchungen auf den Lock-in Übergang bei 195 K fokussiert. Die Charakterisierung dieser Umwandlung wurde anhand den unterschiedlichsten Methoden durchgeführt. Dabei wurden sowohl makroskopische Messmethoden, wie die Messung der dielektrischen Konstante (z. B. [21], [22], [24], [28] und [39]), der Wärmekapazität c_p ([112]), Wärmeleitfähigkeit [85] als auch optische [93] und mikroskopische Messmethoden, wie Röntgen-, Neutron- und Ramanstreuung ([4]-[11]), NMR [67], NQR [101]…verwendet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten waren unterschiedlich und teilweise widersprüchlich. Eine Gemeinsamkeit haben sie allerdings: die Lock-in Umwandlung hat einen Charakter 1-ter Ordnung. Dies spiegelt sich in der bei allen Messungen präsenten thermischen Hysterese wieder. Dazu wurde sowohl bei der Doppelbrechung als auch in der Röntgen- und Neutronstreuung beobachtet, dass sich der INC-C Übergang über einen Temperaturbereich von 0.2 K [4] bis 1.5 K [28] hinzieht. Mit anderen Worten, es gibt einen Temperaturbereich in welchem beide Phasen koexistieren. Diese Befunde sind in deutlichem Widerspruch mit den theoretischen Rechnungen, welche einen Charakter zweiter Ordnung [1],[52], [113]-[116] für diesen Übergang voraussagen. Die Größe der thermischen Hysterese (30 K [117] bis hinunter zu 0.2 K in hochgereinigten Proben [4],[22]) sowie des Koexistenzbereiches hängen dabei entscheidend von der Qualität des untersuchten Kristalls ab. Dementsprechend kann die Theorie des perfekten Kristalls den erster-Ordnung Charakter der Lock-in Umwandlung nicht erklären. Es wurde dann ein Modell, welcher ein Keimbildungsmechanismus der neu entstehenden Phase annimmt [118] [119], vorgeschlagen. MD Simulationen [120]-[130] in verschiedenen Systemen bestätigten die Richtigkeit dieses Modells. Experimentell wurde diese Keimbildung durch direkte TEM

Beobachtungen ([23], [35], [38]) auch bestätigt. Diese theoretischen Simulationen sagten auch voraus, dass Kristalldefekte eine große Rolle bei den Vorgängen während der Übergänge spielen. Darüber hinaus wird die Modulationswelle kurz vor der Lock-in Umwandlung auch ohne Kristalldefekte stark verzerrt [120]. Experimentell gaben Röntgenstreuexperimente Hinweise darauf dass dies zumindest für Kristalle mit hoher Defektkonzentration zutrifft [26]. Dabei fand man heraus, dass die Defekte den INC-C Übergang hemmen [22]. Im Grenzfall bei zu starker Defektkonzentration (im Bereich von 1% und höher) wird die inkommensurable Struktur über den ganzen Temperatur Bereich unterhalb 303 K stabilisiert [11]. Der Lock-in übergang findet nicht mehr statt. Für Kristalle mit hohem Perfektionsgrad müsste man um diese Verzerrung der Modulation beobachten zu können Messmethoden mit viel höherem Auflösungsvermögen, wie z. B. die γ-Diffraktometrie, anwenden.

Versuche, um die Einwirkung von elektrischen Feldern auf die betrachtete ferroelektrische Lock-in Umwandlung zu klären, wurden sowohl theoretisch [56][57] als auch experimentell (z. B. [21] und [28]) mit unterschiedlichen Ergebnissen durchgeführt. Basierend auf der Landau-Theorie wurde vorausgesagt, dass die Umwandlungstemperatur T_C eine nichtlineare Funktion des Feldes ist [56]. Experimentell wurden dagegen beide Fällen (Linearität [35] und Nichtlinearität [28]) beobachtet. Dabei wurden Hinweise gefunden, welche darauf hindeuten, dass die Kristalldefekte auch hier eine Rolle spielen [21]. Auch in der Hinsicht auf die Abhängigkeit des Modulationswellenvektors in der INC Phase vom Feld sind die Autoren geteilter Meinung. Während in Ref [21] und [28] darüber berichtet wurde, dass der inkommensurable Wellenvektor q_{Inc} vom Feld unabhängig ist (solange keine Umwandlung stattfindet), sind in [4] Hinweise darauf zu finden, dass sich q_{Inc} deutlich beim Anlegen eines elektrischen Feldes entlang der polaren Achse des Kristalls verschiebt.

Die Defekte scheinen auch eine nicht unwesentliche Rolle in der Kinetik der INC-C Umwandlung zu spielen. Solche kinetische Experimente wurden sowohl anhand der Änderungen der dielektrischen Konstante (z. B. [24]) als auch anhand von Streumethoden ([4] [26]) betrieben. Dabei ergaben sich sehr unterschiedliche Ergebnisse, welche auf Relaxationsprozessen hindeuten, die sich in einer Zeitskala von einigen Millisekunden ([4] und[24]) bis zu mehreren Stunden ([26] [29] [39] [44] [45]) abspielen. Insbesondere wurde in [4] beobachtet, dass die inkommensurable Phase unter einen zyklischen Feld mit der Frequenz 500 Hz bis zu 20 K unterhalb von $T_C(E=0)$ stabilisiert wird. Dies wurde auf dynamische Einführung von mechanischen Spannungen im Kristall zurückgeführt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Lock-in Umwandlung im RZC auf einer mikroskopischer Ebene sowohl unter statischen als auch dynamischen Bedingungen zu charakterisieren. Es scheint uns von großer Bedeutung, eindeutig zu klären, welchen strukturellen Änderungen elektrische Felder in der inkommensurablen Phase nahe diesem Übergang verursachen. Dabei ist es auch zu klären, inwieweit die Imperfektion des Kristalls die Modulation beeinflusst. Ein statisches Phasendiagramm in der (E,T) Ebene wird aufgestellt. Die Kinetik des E-Feld induzierten Lock-in Übergangs wird in eine Zeitauflösungsskala von 1 Millisekunde untersucht. Hier auch wird besondere Aufmerksamkeit den strukturellen Änderungen geschenkt.
Da unser Interesse auf die mikroskopische Vorgängen im Kristall zielt, bietet sich hierzu die γ–Diffraktometrie als wirkungsvolle Messmethode an. Sie bietet gegenüber den gängigen Streumethoden, wie Neutron- und Röntgenstreuung, die Vorteile einer sehr hohen Auflösung. Man kann somit auch sehr leichte Änderungen des Wellenvektors oder in der Kohärenz der Modulation registrieren. Zusätzlich bietet sie aufgrund der hohen Energie des verwendeten γ–Strahlung die Möglichkeit tief in den Kristall hineinzuschauen (Bulk Eigenschaften). Dazu befindet sich das benutzte Diffraktometer vor Ort, was den Zugang zu Messzeiten erheblich erleichtert. Um Vergleiche mit der Literatur aufstellen zu können, werden parallel zur γ–Diffraktometrie auch Messungen der dielektrischen Konstante ausgeführt. Somit kann man jede Änderung in der Struktur des Kristalls mit der dadurch verursachten Änderungen des dielektrischen Verhaltens direkt verknüpfen.

Im folgenden Abschnitt dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen von modulierten Strukturen vorgestellt. Anschließend wird auf die zu untersuchende Substanz, das RZC, seine Struktur und Eigenschaften in den unterschiedlichen Phasen eingegangen. Der zweite Abschnitt beinhaltet eine ausführliche Beschreibung der verwendeten experimentellen Apparaturen und Messmethoden. Anschließend werden die Messergebnisse und Interpretationen im vierten Abschnitt vorgestellt. Das letzte Kapitel enthält eine Zusammenfassung dieser Arbeit.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

Die charakteristische Eigenschaft des kristallinen Zustandes der Materie ist die weitreichende Ordnung ihres Atomaufbaus. Während amorphe feste Körper wie z.B. Gläser oder Keramiken eine, sich über die nächste Nachbarschaft eines Atoms beschränkte Ordnung, aufweisen, ist die Struktur eines periodischen Kristalls durch die Angabe einer Basis, der Elementarzelle, und die Verteilung der Atome in ihr, vollständig festgelegt. Der Kristall wird rekonstruiert, in dem man diese Zelle in alle Raumrichtungen wiederholt. Basierend auf der Punktsymmetrie der Elementarzelle und der vorliegenden Verteilung der Atome darin, lassen sich insgesamt 230 kristallographischen Raumgruppen ermitteln. Jeder Kristall wird einer dieser Gruppen zugewiesen. Diese beiden Konzepte, Translations- und Punktsymmetrie, sind die Grundpfeiler der Festkörperphysik.
Die Elementarzelle eines jeden Kristalls wird durch Angabe von drei Basisvektoren **a**, **b** und **c**, die diese aufspannen, festgelegt. Jede ortsabhängige Eigenschaft des Kristalls wie z.B. die Elektronendichte n(**r**) ist dann relativ zu dieser Basis periodisch

$$\mathrm{n}(\mathbf{r}) = \mathrm{n}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \tag{2.1}$$

wobei

$$\mathbf{T} = \mathrm{k}\mathbf{a} + \mathrm{l}\mathbf{b} + \mathrm{m}\mathbf{c}$$

Darin sind k, l und m ganze Zahlen. Im Fourierraum, dem reziproken Raum, übersetzt sich diese Translationssymmetrie dadurch, dass es nur diskrete Fourierkomponenten **G**, die reziproken Gittervektoren, gibt.

$$\mathbf{G} = \mathrm{h}\mathbf{a}^* + \mathrm{k}\mathbf{b}^* + \mathrm{l}\mathbf{c}^*$$
$$\mathbf{a}^* = 2\pi\frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{\mathbf{a}(\mathbf{b}\times\mathbf{c})},\ \mathbf{b}^* = 2\pi\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{\mathbf{a}(\mathbf{b}\times\mathbf{c})}\ \text{und}\ \mathbf{c}^* = 2\pi\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{\mathbf{a}(\mathbf{b}\times\mathbf{c})} \tag{2.2}$$

n(**r**), wie auch jede andere ortsabhängige Kristalleigenschaft, lässt sich dann als Überlagerung von ebenen Wellen mit den Wellenvektoren (oder Fourier Komponenten) **G**(h,k,l)

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} N_G \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \qquad (2.3)$$

beschreiben. Die Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die zu solcher weitreichender Ordnung führen, sind von äußeren Parametern, wie Druck oder Temperatur abhängig. Es kommt häufig vor, dass die Atome sich bei einer dem Kristall charakteristischen Temperatur T_0 neu ordnen. Das resultiert in einer neuen Kristallstruktur, mit einer neuen Elementarzelle und einer neuen Symmetrie. Man spricht von einer strukturellen Phasenumwandlung. Meistens bildet die Symmetrie der Tieftemperaturphase eine Untergruppe der ursprünglichen Symmetrie. Die neue Struktur ist bezüglich der Hochtemperaturphase niedersymmetrisch.
In Spezialfällen können die Atomverschiebungen, die zur neuen Struktur führen, periodische Funktionen des Ortes sein. Sie bilden dann eine Modulationswelle der Basisstruktur aus und man spricht dann von modulierten Strukturen.
Räumlich modulierte Gebilde oder Strukturen kommen in der Natur recht häufig vor. Bekannte Beispiele dafür sind magnetisch periodische Systeme mit Spinwellen (Spin density waves SDW), periodische Ladungsdichten (Charge density waves CDW) oder auch periodische Verteilungen von Fremdatomen oder Molekülen in einem Wirtskristall. Man unterscheidet dabei zwei Typen von modulierten Strukturen. Je nachdem wie sich das Verhältnis des Modulationswellenvektors zu einem der reziproken Gittervektoren der zugrunde liegenden Struktur ausdrückt, spricht man von ***kommensurabel*** oder ***inkommensurabel*** modulierten Phasen.

- Ist die Periode λ_m der Modulationswelle ein ganzzahliges Vielfaches p der Gitterkonstante z.B. c des Wirtskristalls, spricht man von einer kommensurabel (vom englischen commensurate: passend, entsprechend) modulierten Struktur oder einfach einer kommensurablen Phase. Die resultierende Struktur bildet dann eine einfache Überstruktur des ursprünglichen Kristallgitters mit einer p-fach größeren Elementarzelle. Der Modulationswellenvektor nimmt einen Wert $|\mathbf{q}_m| = \frac{1}{p}|\mathbf{c}^*|$ an. Allgemein kann der Wellenvektor einen streng rationalen Bruchteil des reziproken Gittervektors **c*** annehmen.

$$\mathbf{q}_m = \frac{m}{n}\mathbf{c}^* \ , \ \lambda_m = \frac{n}{m}c \qquad (2.4)$$

wobei m, n ganze Zahlen sind.

- Wenn dagegen $\mathbf{q}_m$ nicht durch ganzahlige Verhältnisse der reziproken Basisvektoren ausgedrückt werden kann, spricht man von einer nicht passenden inkommensurablen Struktur. Der Modulationswellenvektor $\mathbf{q}_{Inc}$ einer solchen Phase kann jedoch immer in zwei Anteile zerlegt werden, einen rationalen (kommensurablen) und einen irrationalen Anteil.

$$\mathbf{q}_{Inc} = (\frac{m}{n} + \delta)\mathbf{c}^* \qquad (2.5)$$

Mit der Notation $\mathbf{q}_C = \frac{m}{n}\mathbf{c}^*$ des kommensurablen Anteil

$$\mathbf{q}_{Inc} = \mathbf{q}_C + \delta\mathbf{c}^* \qquad (2.6)$$

Der irrationale Anteil δ stellt die Abweichung der Modulation zur Kommensurabilität dar.

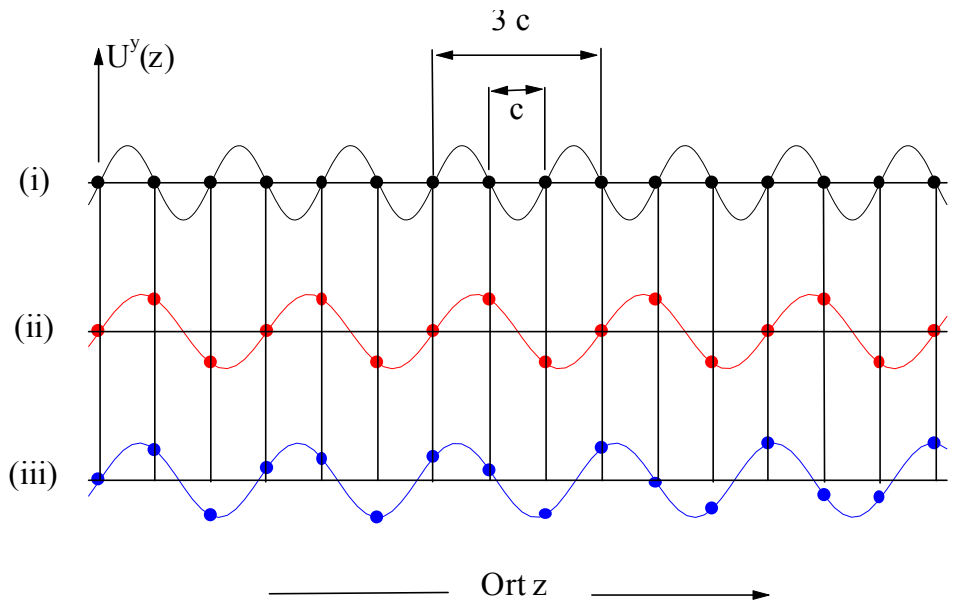


Abbildung 2.1 Veranschaulichung der kommensurabel und inkommensurabel modulierten Strukturen. (i) Atomkette in der hochsymmetrischen Phase mit der Gitterkonstante c. (ii) kommensurabel modulierte Kette mit dem Modulationswellenvektor q_C = 1/3 c*. Man beobachte die neue, dreifach größere Periode. (iii) Inkommensurable Phase mit q_{Inc} = q_C +0.018c*: Die Anordnung der Atomen ist nicht periodisch, trotz der durch die ebenen Welle hervorgerufenen weitreichenden Ordnung.

Daher wird er allgemein *Misfitparameter* genannt. Er ist außerdem temperaturabhängig. Je niedriger die Temperatur ist, desto kleiner wird δ. Der Zusammenhang zwischen Ursprungsstruktur, kommensurabler und inkommensurabler Phase ist in Abbildung 2.1 anhand einer linearen atomaren Kette veranschaulicht.

Die Anordnung der Atome in der normalen Phase (i) ist periodisch mit der Gitterkonstante c**.** Nehmen wir an, dass die strukturellen Umwandlungen durch Verschiebungen der Atomen in y Richtung charakterisiert sind. In der Hochphase kann die Verschiebung des n-ten Atoms, $U^y(z_n)$, durch eine transversale ebene Welle, deren Wellenvektor genau einen reziproken Gittervektor $\mathbf{q} = \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{c}\mathbf{e}_z$ der Kette entspricht, beschrieben werden, wobei $\mathbf{e_z}$ der Einheitsvektor in c*-Richtung ist.

$$U^y(z_n) = A\exp(iqz_n) \qquad (2.7)$$

Die Atomauslenkungen sind dann trivialerweise alle gleich null da $z_n = n\,c$. Ändert sich der Wellenvektor **q**, so dass er ein rationales Verhältnis zu **c*** annimmt, z.B.

$$\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^* = \frac{1}{3}\frac{2\pi}{c}\mathbf{e}_z \qquad (2.8)$$

so sind die Verschiebungen bei jedem drittem Atom gleich null, resultierend in eine dreifache Überstruktur (Abbildung 2.1(ii)). Die neue Struktur ist eine kommensurabel modulierte Phase der Kette.

Der Fall iii) in Abbildung 2.1 stellt dagegen eine Modulation der ursprünglichen Kette dar, deren (inkommensurablen) Wellenvektor durch :

$$\mathbf{q} = (\frac{1}{3} + \delta)\mathbf{c}^* = (\frac{1}{3} + 0.018)\frac{2\pi}{c}\mathbf{e}_z \qquad (2.9)$$

beschrieben wird (der Wert δ=0.018 ist hier nur als Beispiel für irrationale Werte gewählt). In diesem Fall ist die Atomkette nicht mehr periodisch. Es lässt sich keine Elementarzelle finden. Die ursprünglich strenge Translationssymmetrie ist durch die inkommensurable Modulation verloren gegangen.

Viele der Systeme, die eine inkommensurabel modulierte Phase aufweisen, führen eine Sequenz von Phasenumwandlungen durch. Mit sinkender Temperatur geht das System bei einer Temperatur T_I von der hochsymmetrischen, normalen Struktur zur inkommensurablen Phase über. Bei einer niedrigeren Temperatur T_C wandelt sich diese Phase in eine kommensurable Struktur um. Dabei verschwindet sprungartig der Misfitparameter und es bleibt eine Modulation mit kommensurablem Wellenvektor über. Dieses

diskontinuierlicheVerhalten der Modulation zeigt übereinstimmend mit Messungen der Wärmekapazität, dass diese sogenannte Lock-in Umwandlung erster Ordnung ist.

Die Landau-Ginzburg-Theorie beschreibt solche Phasenumwandlungen in einer phänomenologischen Weise. Dabei wird ein spezieller Parameter η, der Ordnungsparameter (OP), welcher in der hochsymmetrischen Phase null und unterhalb T_C einen von null verschiedenen Wert annimmt, eingeführt. Die freie Energie des Kristalls lässt sich so in einer Potenzreihe nach η unter Beachtung der Symmetrie Eigenschaften des Kristalls entwickeln.

$$F = F_0 + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + ... \qquad (2.10)$$

Die Minimierung der freien Energie liefert dann die möglichen Werte für den OP.

In der klassischen Landau-Theorie werden räumliche Variationen des Ordnungsparameters nicht zugelassen. Die Konsequenz davon ist, dass Modulationen des OPs nur im Zentrum oder am Rande der Brillouin Zone möglich sind.

Um Umwandlungen zwischen modulierten Phasen phänomenologisch beschreiben zu können musste die Potenzreihe der freien Energie durch die sogenannten Lifshitz Terme

$$\eta \vec{\nabla} \eta^* - \eta^* \vec{\nabla} \eta$$

erweitert werden. Dadurch ist es möglich, räumliche Modulationen mit Wellenvektoren an beliebigen Punkten der BZ zu erzeugen.

Bruce *et al.* [116] zeigten aber, dass diese erweiterte Theorie einen Charakter erster Ordnung für die Lock-in Phasenumwandlung nur dann vorhersagt, wenn die inkommensurable Modulation mit einer einzigen Fourier Komponente (mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}_{Inc}$) beschrieben wird. Moncton *et al* [134] wiesen schon 1975 darauf hin, dass anharmonische Wechselwirkungen in der inkommensurablen Phase **immer** zum Auftreten von sekundären Verzerrungen führen, die höhere Harmonische des Ordnungsparameters darstellen. McMillan [1], Bak & Emery [52] und Bruce & Cowley [114]-[115] verfeinerten die Theorie bei Berücksichtigung derartiger Wechselwirkungen. Dies führte zur Voraussage, dass der Lock-in Übergang zweiter Ordnung sein muss. Das steht mit den experimentellen Ergebnissen in Widerspruch. Besonders McMillan [1] zeigte, dass die inkommensurable Phase in der Nähe der N-INC Umwandlungstemperatur T_I eine einzige Fourierkomponente besitzt (plane wave approximation), während sie nahe T_C hauptsächlich aus einer periodischen Folge von kommensurablen Bereichen besteht. Dabei unterscheiden sich zwei benachbarte Domänen allein durch Phasensprünge festen Betrages in ihrer Modulation. Der schmale Bereich, wo solche Sprünge stattfinden, nennt man Diskommensurationen (oder DC's): dies ist das sogenannte Mulisolitonenregime. Die Höhe der Phasensprünge ist dabei durch die Zähligkeit

der kommensurablen Überstruktur festgelegt. Eine dreifache Überstruktur, wie die Kette in Abbildung 2.1, würde Phasensprünge der Modulation von $\frac{\pi}{3}$ aufweisen und es gibt somit 6 unterschiedliche Domänen, die sich periodisch aneinander reihen. Dementsprechend wird eine Änderung des Wellenvektors $\mathbf{q}_{Inc}$ wie z.B. durch Temperaturänderung, dadurch bewerkstelligt, dass die Anzahl und damit auch die Dichte der Diskommensurationen im Kristall erhöht bzw. erniedrigt wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Darin ist der räumliche Verlauf der Phase φ der Modulationswelle als Funktion des Ortes, nah T_I, oberhalb und unterhalb von T_C schematisch aufgestellt.

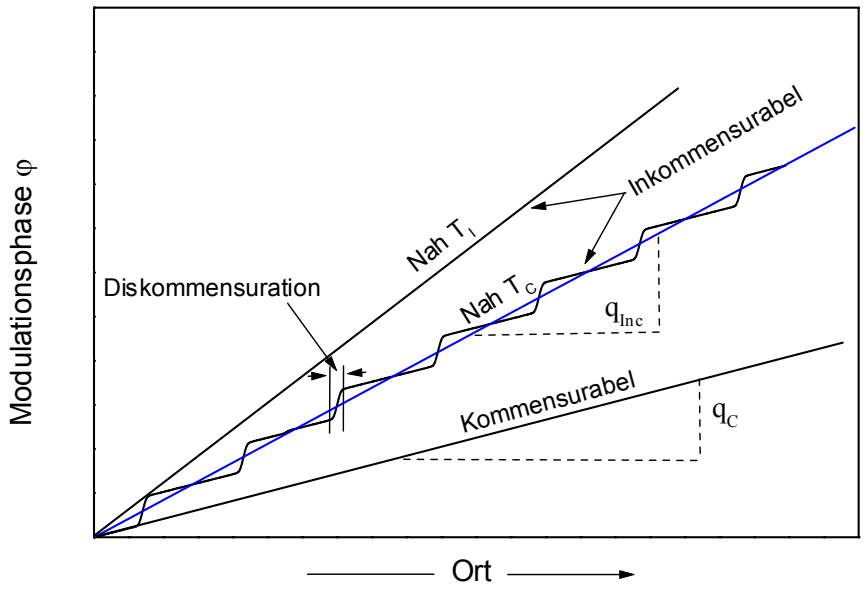


Abbildung 2.2 Phase φ der Modulationswelle unterhalb T_I , oberhalb T_C und in der kommensurablen Phase als Funktion des Ortes in der Ausbreitungsrichtung der Welle. Nahe T_C stellt die mittlere Steigung der Phase den inkommensurablen Wellenvektor $\mathbf{q}_{Inc}$ dar.

Mittlerweile wird diese Betrachtungsweise von den meisten Autoren allgemein akzeptiert. Danach ist die Modulationswelle direkt unterhalb von T_I durch eine einzige Fourierkomponente charakterisiert. Mit sinkender Temperatur treten immer mehr höhere Harmonische des Ordnungsparameters auf. Nahe T_C ist die Dicke der Diskommensurationen gegenüber der Breite der angegrenzten Domänen vernachlässigbar klein. In diesem Zustand ist jede Änderung des Wellenvektors mit der Änderung der Zahl der DC's im Kristall verbunden. Theoretische Modelle, die diesen Vorgang beschreiben, wurden erstmals von Janovec [118] und Kawasaki [119] vorgeschlagen. Danach spielen die Keimbildung und

Wachstum von topologischen Defekten, sogenannten Stripples und Antistripples (Abbildung 2.3), im Kristall entscheidende Rollen. Eine Vorstellung, die sowohl theoretisch durch molekulardynamische Rechnungen (Parlinski [120]-[130]) als auch experimentell durch TEM Aufnahmen (Unruh & Levstik [36]) weitgehend bestätigt wurden.

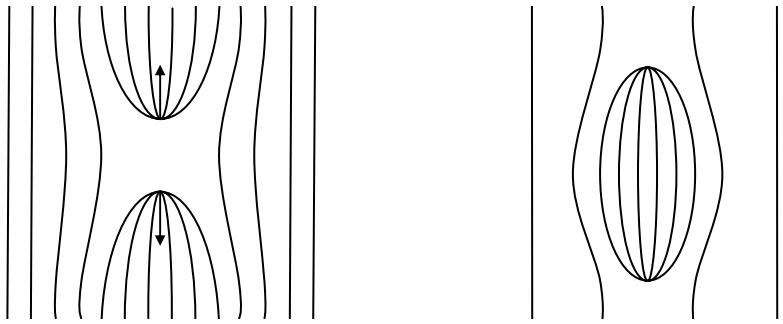


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der topologischen Defekten Stripples (Rechts) und Antistripples (links)

Beispiele für Kristalle, die strukturell modulierte Phasen (d.h. inkommensurable (INC) und kommensurable C) aufweisen sind z.B. Quarz, $NaNO_2$, $ThBr_4$, $RbLiSO_4$ usw. Dazu gehören auch Festkörper, die zur A_2BX_4 Gruppe gehören. Darin ist A ein Alkalimetallion wie K^+, Rb^+ oder ein äquivalentes Kation wie NH_4^+ oder $N(CH_3)_4^+$. BX_4^{2-} stellt ein tetraedrisches divalentes Anion wie SeO_4^{2-}, BeF_4^{2-}, $ZnCl_4^{2-}$ oder $CuCl_4^{2-}$ dar. Tabelle 1 stellt einige Kristalle dieser Gruppe sowie deren physikalischen Eigenschaften in der kommensurablen Phase auf.

Substanz	Wellenvektor	T_I /K	T_C /K	Ferro-Achse	
Rb_2ZnCl_4	$(1/3-\delta)\boldsymbol{c}^*$	303	195	***a***	Ferroelektrisch(<195K)
K_2ZnCl_4	$(1/3-\delta)\boldsymbol{c}^*$	553	403	***a***	Ferroelektrisch(<403K)
Rb_2ZnBr_4	$(1/3-\delta)\boldsymbol{c}^*$	345	198	***a***	Ferroelektrisch(<198K)
K_2SeO_4	$(1/3-\delta)\boldsymbol{c}^*$	130	97	***a***	Ferroelektrisch(<97K)
$[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$	$(1/3-\delta)\boldsymbol{a}^*$	296	293	***b***	Ferroelastisch(<293K)
$[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$	$(2/5-\delta)\boldsymbol{a}^*$	297	280	***b***	Ferroelektrisch(<280K)
$[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$	$(1/2-\delta)\boldsymbol{a}^*$	293	292	***b***	Ferroelastisch(<292K)
$(NH_4)_2ZnCl_4$	$(1/4+\delta)\boldsymbol{c}^*$	406	364	***a***	Ferroelektrisch(<364K)

Tabelle 1 Einige Kristalle der Gruppe A_2BX_4 . T_I und T_C sind die Normal-Inkommensurable bzw. Inkommensurable-Kommensurable Phasenumwandlungstemperatur. Ferro- Achse bedeutet die Richtung, entlang derer eine permanente Polarisation oder Verzerrung erzeugt wird. Die Achsen sind relativ zur Raumgruppennomenklatur Pmcn definiert. Die Daten wurden aus Ref [136] entnommen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Rb_2ZnCl_4 (oder kurz RZC) untersucht. Struktur und Eigenschaften der verschiedenen Phasen dieser Substanz werden im Folgenden vorgestellt.

2.2 Rb_2ZnCl_4 (RZC)

2.2.1 Die Struktur

In der Hochtemperaturphase oberhalb von 303 K ist der RZC in seiner normalen, paraelektrischen Phase. Es kristallisiert im orthorhombischen System mit der Raumgruppe **P**mcn ([7], [9]). Die Elementarzelle, deren Dimensionen

$$a = 727.8\text{pm} \quad , \; b = 1273.6\text{pm} \;\text{ und }\; c = 923.3\text{pm}$$

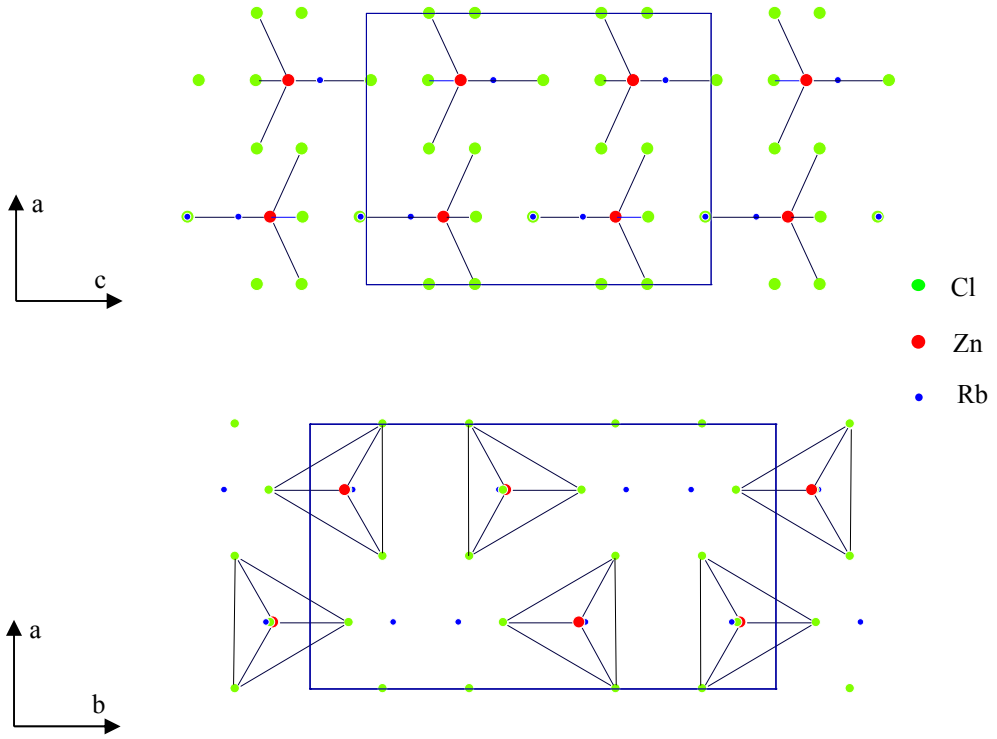


Abbildung 2.4 Projektion auf den Hauptebenen der Kristallstruktur von Rb_2ZnCl_4 in der hochsymmetrischen Phase. *Oben*: 010 Projektion. *Unten*: 001Projektion.

betragen, enthält vier Formeleinheiten (Z = 4). Es gibt für die Rubidiumkationen (Rb^+) zwei nicht äquivalente Lagen. Sie liegen auf speziellen Positionen auf den Spiegelebenen bei x= ¼ und ¾. Die Zinkionen liegen im Zentrum der tetraedrischen $ZnCl_4$ Gruppe. Sie besetzen auch spezielle Positionen auf den Spiegelebenen. Die Spiegelebenen der Tetraeder und der Elementarzelle fallen zusammen, und somit müssen zwei der Chlorionen in der $ZnCl_4$

Gruppe auch auf diese Ebene liegen. Abbildung 2.4 zeigt anhand zweier Projektionen (oben 010 , und unten 001) diesen Zusammenhang. Dabei stellt die **c**-Richtung eine pseudo-hexagonale Achse dar. Dies wird durch das Verhältnis b/a = 1.749 ~ $3^{1/2}$ nahegelegt. Die orthorhombische Struktur ist demnach eine leicht verzerrte hexagonale Struktur.

2.2.2 Die modulierten Phasen

Unterhalb von T_I = 303 K wird der Kristall durch eine inkommensurable Welle mit dem Wellenvektor $(\frac{1}{3}-\delta(T))\mathbf{c}^*$ [4] senkrecht zur polaren Achse moduliert. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit des Misfitparameters δ.

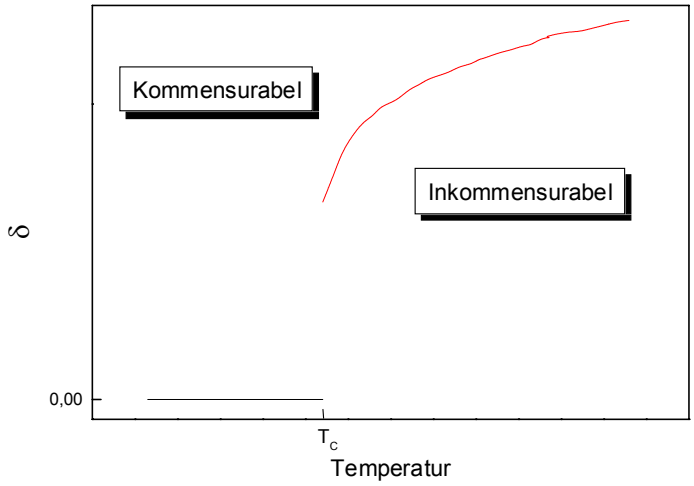


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung des Verlaufes des Misfitparameters δ mit der Temperatur.

Ein exaktes Modell zur Beschreibung der Struktur in der Temperaturbereich zwischen 303 K und T_C = 195 K gibt es bis jetzt nicht. Die von mehreren Autoren ([9],[103]-[107]) benutzten Näherungen und Modelle zur Beschreibung der inkommensurablen Struktur haben allerdings alle eine Gemeinsamkeit in ihren Ergebnissen. Die inkommensurable Modulation wird hauptsächlich von der Rotation der $ZnCl_4$-Tetraheder, die als starre Gebilde angenommen werden, getragen. Diese Rotation kann in zwei Komponenten zerlegt werden. Die erste (R_z) ist eine Rotation um die pseudo-hexagonale **c** Achse. Die zweite Komponente (R_y) ist weniger ausgeprägt und findet um die **b** Achse statt. Zusätzlich zu diesen beiden Rotationen gibt es eine leichte Verschiebung der $ZnCl_4$ -Tetraeder als Ganzes entlang der **a** Achse.

Unterhalb von T_C = 195 K ist der Kristall in der ferroelektrischen kommensurablen Phase. Die zugehörige Raumgruppe ist **P**2_1cn. Die permanente Polarisation ist parallel zur **a** Achse

gerichtet. Der kommensurable Modulationswellenvektor $\mathbf{q}_C$ liegt senkrecht zur polaren Achse und beträgt $\frac{1}{3}\mathbf{c}^*$. Er erzeugt damit eine Verdreifachung der Elementarzelle entlang der pseudo-hexagonalen **c**-Achse relativ zur Elementarzelle der paraelektrischen Phase oberhalb von T_I. Die neuen Gitterkonstanten betragen dann:

$$a = 724.2\text{pm} \quad , \; b = 1262.7\text{pm} \;\text{ und }\; c = 2750.5\text{pm}$$

Abbildung 2.6 zeigt die (010)–Projektion der kommensurablen Struktur. Jedes der $ZnCl_4$-Tetraeder hat dann drei unterschiedliche Ausrichtungen, welche sich aus der Rotation um die zur **c**-Richtung leicht geneigte Achse (R_z + R_y) ableiten lassen (Vgl. Abbildung 2.4). Die permanente Polarisation wird hauptsächlich durch die Verschiebung eines der beiden Rb-Kationen relativ zu den anderen Ionen in der Elementarzelle verursacht ([7], [9]).

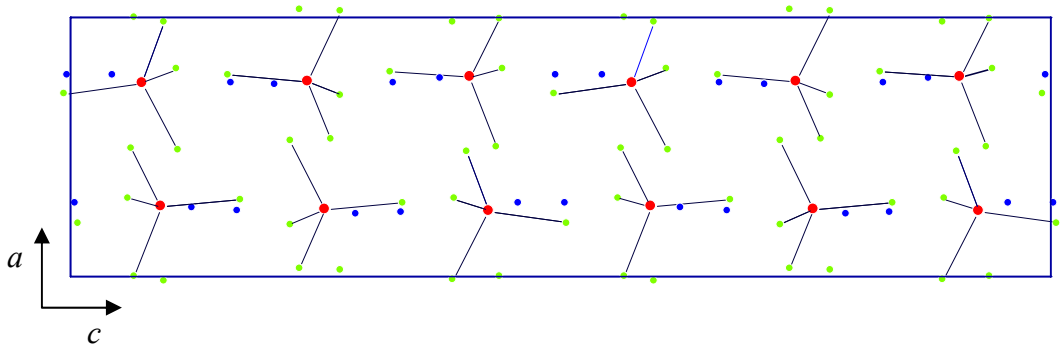


Abbildung 2.6 (010) Projektion der verdreifachten Elementarzelle der kommensurablen Struktur in RZC. Relativ zur Hochsymmetrischen Phase haben sich die $ZnCl_4$ Gruppen um eine Achse gedreht, die leicht von der c Achse gekippt ist.

2.3 Die Landau Theorie und modulierte Phasen

Um die Grundzüge der auf das RZC anwendbaren Landau Theorie zu diskutieren, verwendet man als Ordnungsparameter die komplexe Amplitude Q einer Modulationswelle mit dem kommensurablen Wellenvektor $\frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ [136]. Im Rahmen der Kontinuumnäherung schreibt sich die Modulationswelle dann als

$$U(z) = Q(z)e^{i\frac{1}{3}c^* z}$$

Die kommensurable Struktur ist dann durch eine räumlich konstante Amplitude Q charakterisiert. Die inkommensurable Phase dagegen wird durch eine räumlich modulierte Amplitude Q, d.h. $\frac{dQ}{dz} \neq 0$, beschrieben. Dabei ist z die Ortskoordinate in der Modulationsrichtung. Dementsprechend müssen wir in der Entwicklung der Dichte der freien Energie diese räumliche Variation berücksichtigen. Diese Entwicklung wird dann eine Funktion von Amplitude Q, ihrem komplex konjugierten Q^*, ihre Ableitungen nach z und einigen makroskopischen Quantitäten wie die permanente Polarisation P_x entlang der polaren Achse (die **a** Achse) sein (Eckold [4], Levstik [34], Ishibashi in [136]).
Nach Levstik und Ishibashi lautet die Dichte der freien Energie:

$$\begin{aligned} f(z) = {} & \frac{\alpha}{2}QQ^* + \frac{\beta}{4}(QQ^*)^2 + \frac{\gamma_1}{6}(QQ^*)^3 - \frac{\gamma_2}{12}(Q^6 + Q^{*6}) + \\ & - \frac{i\sigma}{2}\left(Q^*\frac{dQ}{dz} - Q\frac{dQ^*}{dz}\right) + \frac{\kappa}{2}\frac{dQ^*}{dz}\frac{dQ}{dz} + \\ & - \xi_1 P_x(Q^3 + Q^{*3}) + \eta_1 P_x^2 QQ^* + \left(\frac{1}{2\chi_0}P_x^2 - P_x E_x\right) \\ & + i\xi_2\varepsilon_{xz}(Q^3 - Q^{*3}) + \eta_2\varepsilon_{xz}^2 QQ^* + \left(\frac{1}{2c_{55}}\varepsilon_{xz}^2 - \sigma_{xz}\varepsilon_{xz}\right) \end{aligned} \qquad (2.11)$$

Dabei sind α, β, ... die Entwicklungskoeffizienten. Davon wird nur α als temperaturabhängig angenommen und kann in der Form

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \qquad (2.12)$$

geschrieben werden. Der σ-Term ist die sogenannte Lifshitz-Invariante. Er begünstigt die inkommensurable Modulation, während der κ-Term sie unterdrückt wenn $\kappa > 0$ ist [136]. Die

Terme an dritter Stelle in den dritten und vierten Zeilen stellen die elektrische sowie die elastische Energie dar. Dabei sind χ_0 und c_{55} die dielektrische Suszeptibilität und die elastische Konstante. E_x und σ_{xz} sind extern angelegte elektrisches Feld und mechanische Spannung. Die permanente Polarisation P_x und die Verzerrung ε_{xz} sind durch die Terme mit den Entwicklungskoeffizienten ξ und η an den OP gekoppelt.

Das Hauptproblem in der Landau Theorie ist die Minimierung der freien Energie

$$F = \frac{1}{A}\int_{-A/2}^{A/2} f(z)dz \qquad (2.13)$$

relativ zum Ordnungsparameter. Darin ist A die gesamte Länge des Kristalls in Modulationsrichtung. Das heißt man muss die Lagrange-Euler Gleichung

$$\delta F = 0$$

lösen. Setzt man Q in der Form:

$$Q = \rho(z)e^{i\varphi(z)} \qquad (2.14)$$

so erhält man nach Eliminierung von P und ε_{xz} entsprechend der Bedingung $\frac{\partial F}{\partial P} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{xz}} = 0$

f(z) als Funktion von ρ und φ und ihren Ableitungen:

$$\begin{aligned} f(z) = {} & \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 + \frac{1}{6}(\gamma_1 - \gamma_2\cos(6\varphi))\rho^6 - \sigma\rho^2\frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{\kappa}{2}(\rho^2[\frac{\partial\varphi}{\partial z}]^2 + [\frac{\partial\rho}{\partial z}]^2) \\ & -\frac{1}{2}\hat{\chi}_0[E + 2\xi_1\rho^3\cos(3\varphi)]^2 - \frac{1}{2}\hat{c}[\sigma_{xz} + 2\xi_2\rho^3\sin(3\varphi)]^2 \end{aligned} \qquad (2.15)$$

Darin sind $\hat{\chi}_0 = \frac{1}{2\eta_1\rho^2 + 1/\chi_0}$, $\hat{c} = \frac{1}{2\eta_2\rho^2 + 1/c_{55}}$

Die Lösung der Lagrange-Euler Gleichung, die zur normalen hochsymmetrischen Phase führt, lautet

$$\rho(z) \equiv 0 \quad , \varphi(z) \equiv 0$$

d.h. oberhalb von T_I, ist keine räumliche Modulation vorhanden. Die kommensurable Phase ist dagegen durch einen räumlich konstanten, von Null verschiedenen, Ordnungsparameter charakterisiert, d.h.

$$\rho = \rho_C \neq 0 \quad \text{und} \quad \varphi = \varphi_C$$

wobei φ_C die Beziehung

$$\sin(3\varphi_C) = 0 \qquad \text{oder} \qquad \varphi_C = n\frac{\pi}{3} \text{ mit } n = 0,1,2,3,4,5$$

erfüllen muss. Die Modulationswelle schreibt sich dann als

$$U(z) = \rho_C e^{i(\frac{1}{3}c^* z + \varphi_C)}$$

was eine ebene Welle mit dem Wellenvektor $\frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ darstellt.

Eine exakte Lösung für die inkommensurable Phase gibt es dagegen nicht. Es müssen Näherungen und/oder numerische Rechnungen zur Lösung des Problems herangezogen werden. Eine dieser Näherungen, die viel Akzeptanz in der Literatur gefunden hat, ist die sogenannte *Phase Modulation Only Approximation* (PMOA) auch Constant Amplitude Approximation genannt. Wie der Name es andeutet, wird dabei die Amplitude ρ als ortsunabhängig angenommen, während die Phase φ eine Funktion des Ortes bleibt.

$$\rho = \rho_0 \neq 0, \quad \varphi = \varphi(z)$$

ρ_0 hängt dabei von der Temperatur ab. Einsetzen dieser Näherung in f(z) führt die Lagrange-Euler Gleichung relativ zu φ in die Sine-Gordon-Gleichung über:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \lambda \sin 3\varphi - \mu \cos 3\varphi + \upsilon \sin 6\varphi \qquad (2.16)$$

Dabei sind λ und μ Konstanten, die von E bzw. σ_{xz} abhängen. υ hängt dagegen nur von den Entwicklungskoeffizienten und ρ_0 ab.

$$\upsilon = \frac{\rho_0^4}{2\kappa}(\gamma' + \gamma''), \quad \mu = \frac{6\hat{c}}{\kappa}\xi_2\sigma_{xz}\rho_0 \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{6\hat{\chi}_0}{\kappa}\xi_1 E\rho_0$$

mit $\gamma' = \gamma_2 + 12\xi_1^2\hat{\chi}_0$ und $\gamma'' = \gamma_2 - 12\hat{c}\xi_2^2$

Wir betrachten im Folgenden den Fall, dass keine äußeren mechanischen Spannungen angelegt sind ($\mu = 0$).

Wenn kein äußeres Feld angelegt ist (E=0, $\lambda = 0$), stellt die Soliton Gleichung:

$$\varphi(z) = \frac{2}{3}\arctan(e^{\sqrt{6\upsilon}(z-z_0)}) \qquad (2.17)$$

eine Lösung von Gleichung 2.16 dar ([52]-[57]). Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf der Phase φ als Funktion des Ortes. In dem Bereich $z < z_0$ bleibt φ zunächst konstant mit dem Wert Null. Dementsprechend ist dieser Bereich kommensurabel. Bei $z = z_0$ steigt die Phase stufenartig

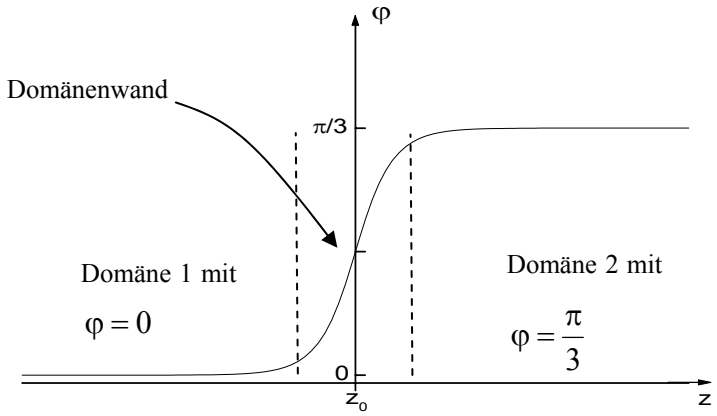


Abbildung 2.7 Phase der Modulation als Funktion des Ortes in Modulationsrichtung.

und nimmt den Wert $\frac{\pi}{3}$ an und bleibt dann bei diesem Wert konstant. Der Bereich $z > z_0$ ist auch kommensurabel. Diese beiden kommensurablen Domänen sind durch eine Domänenwand (auch Soliton genannt) am Ort z_0 getrennt.

Die inkommensurable Phase besteht dann aus einer periodischen Aneinanderreihung solcher Solitonen (im Abstand L), wobei φ nach jeder Wand um $\frac{\pi}{3}$ inkrementiert wird. Mathematisch gesehen heißt dies, dass φ die Beziehung:

$$\varphi(z + nL) = \varphi(z) + n\frac{\pi}{3}$$

erfüllt. Es entsteht so eine Folge von sechs unterschiedlichen kommensurablen Domänen mit $\varphi_C = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \pi, \frac{4\pi}{3}$, und $\frac{5\pi}{3}$. Dies ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Der inkommensurable Modulationswellenvektor kann dann in der Form geschrieben werden

$$q_{Inc} = q_C + \delta \qquad \text{wobei} \qquad \delta = \frac{2\pi}{6L} \text{ ist}$$

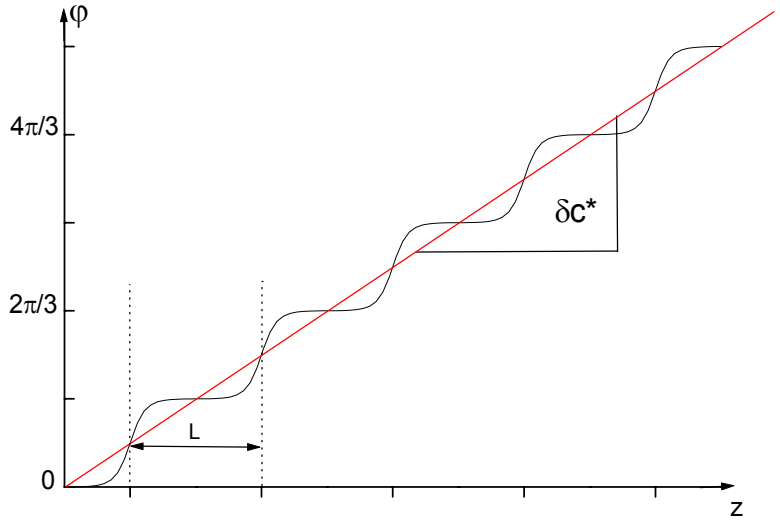


Abbildung 2.8 Inkommensurable Phase als periodische Folge von Solitonen zwischen kommensurablen Bereichen mit sechs unterschiedlichen Phasen der Modulationsamplitude

Die temperaturabhängige Größe L ist gegeben durch ([41], [56]) :

$$L = kK(k)\sqrt{\frac{2}{3\upsilon}} \qquad (2.18)$$

Dabei ist K(k) das vollständige elliptische Integral erster Ordnung.

Der Parameter k hängt unter anderen von υ und ρ_0 ab und ist daher temperaturabhängig. Bei $T \leq T_C$ nimmt k den Wert 1 an $(K(1) \to \infty)$ und L wird damit unendlich groß. In anderen Worten φ wird ortsunabhängig. Der Kristall ist kommensurabel. In der Inkommensurablen Phase nahe T_C nimmt L einen endlichen Wert an. Dabei bleibt die Dicke der Domänenwände vernachlässigbar klein verglichen mit L. Nahe an T_I andererseits wird k (und somit auch L) dagegen verschwindend klein ($K(0) = \frac{\pi}{2}$, $L \to 0$). Die inkommensurable Phase kann nicht mehr als Folge von kommensurablen Bereichen angesehen werden. Die PMAO- Näherung ist in diesem Grenzfall nicht mehr gültig. Nahe T_I verwendet man eine andere Näherung um die Inkommensurable Struktur zu beschreiben nämlich die sogenannte *plane wave approximation*. Darin wird der Ordnungsparameter mit einer ebenen Welle angenähert.

$$Q(z) = \rho e^{i\delta z}$$

wobei der Misfitparameter δ eine Funktion der Temperatur, allerdings ortsunabhängig ist. Die Behandlung des Problems unter dieser Näherung führt zu:

$$\delta = \frac{\sigma}{\kappa}$$

wobei σ und κ die Entwicklungskoeffizienten in Gleichung 2.11 sind.

Im Multisolitonregime nahe T_C ist die Polarisation zweier benachbarter Domänen antiparallel. Dabei treten im Bereich der Solitonen starke Verzerrungen auf (Abbildung 2.9).

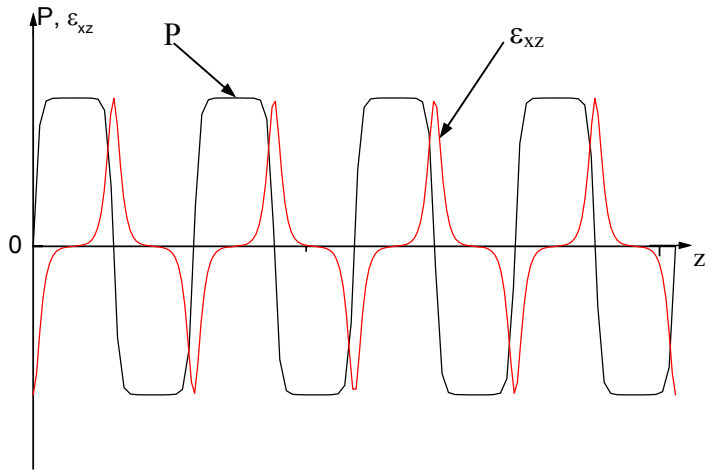


Abbildung 2.9 Polarisation und Verzerrungsfeld in der inkommensurablen Phase. Die Polarisation zwei benachbarte kommensurable Bereiche sind antiparallel. Die

Wird der Kristall einem elektrischen Feld ausgesetzt ($\lambda \neq 0$), so werden die Domänen, deren Polarisation vom Feld benachteiligt ist, zugunsten der anderen Domänen schrumpfen. Eine Lösung Gleichung 2.16 in diesem Fall kann in der Form:

$$\varphi(z) = \frac{2}{3}\arctan(e^{((6\upsilon+3\lambda)^{1/2}(z-z_0)+\Delta)}) + \frac{2}{3}\arctan(e^{((6\upsilon+3\lambda)^{1/2}(z-z_0)-\Delta)}) \qquad (2.19)$$

geschrieben werden ([56]).

Die Breite der verkleinerten Domänen wird hauptsächlich von der Konstante Δ bestimmt. Diese hängt allerdings explizit vom Verhältnis $\frac{\lambda}{\upsilon}$ durch die Beziehung:

$$\Delta = \sinh^{-1}(\sqrt{\frac{2\upsilon}{\lambda}})$$

ab. Ist dieses Verhältnis groß (starkes E-Feld) schrumpft diese Breite auf fast Null. Effektiv haben wir in diesem Fall einen direkten φ-Sprung von $2\pi/3$. Damit besteht die inkommensurable Phase aus die periodische Folge von drei kommensurablen Domänen

($\varphi = \frac{2n}{3}\pi$), deren permanente Polarisation parallel zum Feld ist. Abbildung 2.10 und Abbildung 2.11 zeigen den Verlauf der Phase des OP's für beide Fälle.

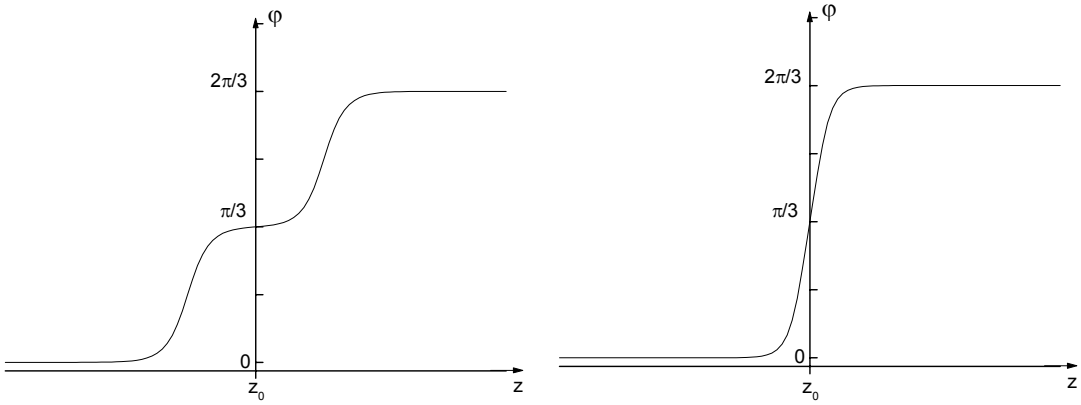


Abbildung 2.10 Unter die Wirkung eines elektrischen Feldes entlang der polaren Achse werden die Domäne mit zum Feld antiparalleler Polarisation verkleinert (links). Bei starken elektrischen Felder schrumpfen diese auf Null (rechts). Es entsteht ein Phasensprung von 2π/3.

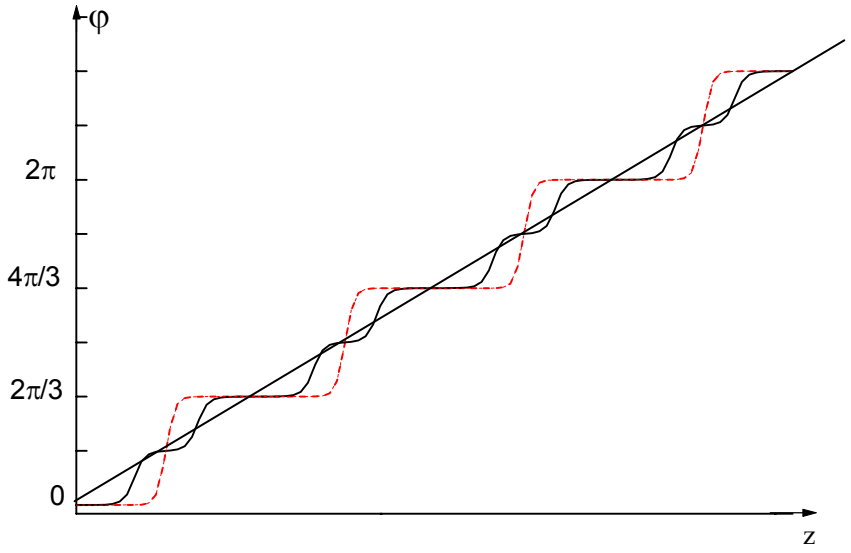


Abbildung 2.11 Phasenverlauf des Ordnungsparameter in der inkommensurable Phase unter Einfluss eines moderaten (durchgezogene kurve) und starken (gestrichelte Kurve)elektrischen Feldes.

Man kann diesen verdoppelten Phasensprung sehr vereinfachend erklären. Bei starken Feldern ist $\lambda >> \upsilon$ und der sin(6φ)-Term in Gleichung 2.16 kann gegenüber dem sin(3φ) Term vernachlässigt werden. Gleichung 2.16 kann so als eine einfache Sine-Gordon Gleichung (wie im Fall E=0) angesehen werden, deren Lösungen Solitonen mit 2π/3 Phasensprünge sind.

In dieser Behandlung des Problems haben wir der Einfachheitshalber die abstoßende Wechselwirkung zwischen benachbarten Solitonen (Bruce , Bak, Ishibashi, Gupta) außer Acht gelassen. Es ist diese langreichweitige Wechselwirkung, welche dafür sorgt, dass im feldfreien Fall die freie Energie ein Minimum für die äquidistante Anordnung der Solitonen besitzt. Nimmt man die Multisoliton Lösung und ersetzt sie in der Dichte der freien Energie *f*(z), so kann man ausrechnen, dass sich der Beitrag von M Solitonen zur freien Energie eines Kristalls der Länge A in Modulationsrichtung schreiben lässt als [17] [114]:

$$G(L) = \frac{4}{3L}\sqrt{\frac{\upsilon}{6}}\left[1 + 4\exp(-\sqrt{6\upsilon}\,L)\right]$$

Dabei ist $L = \frac{A}{M}$ der konstante Abstand zwischen benachbarten Diskommensurationen. Der erste Term in dieser Gleichung stellt die Energie eines einzelnen Solitons dar, während der exponentielle Term die vom Diskommensurationenabstand abhängige Wechselwirkung zwischen den Solitonen darstellt. Wegen dieses exponentiellen Terms gewinnt die inkommensurable Struktur Energie, wenn unterm elektrischen Feld die Hälfte der kommensurablen Bereiche verkleinert wird. Zusätzlich wird die Gesamtpolarisation der durch das induzierte Einschnüren der Domänen stark angehoben. Der Kristall gewinnt dadurch Energie. Diese E-Feld induzierten Energiegewinne sind dagegen in der kommensurablen Phase nicht vorhanden. Dies hat zur Folge, dass die freie Energie der kommensurablen Struktur bei einer Temperatur $T_C(E) > T_C$ kleiner als die der inkommensurablen Struktur wird. Die kommensurable Phase wird also thermodynamisch favorisiert und die Lock-in Umwandlungstemperatur steigt an.

2.4 Mechanismus der Lock-in Umwandlung

Der Misfitparameter δ, und damit der Wellenvektor der inkommensurablen Modulation ist temperaturabhängig. Im Multisolitonregime wird die Solitonendichte (auch Diskommensurationendichte genannt) bei jeder Temperaturvariation verändert. Bei einer Temperaturerhöhung werden neue Diskommensurationen erzeugt, während eine Erniedrigung der Temperatur Diskommensurationen vernichtet. Die ersten Ideen, wie dies stattfindet, gehen auf Janovec [118] und Kawasaki [119] zurück. Die Landautheorie sagt voraus, dass die Phase der Modulation, beim Passieren einer Diskommensuration, einen Sprung von $\frac{\pi}{p}$ macht. Hier ist p die Ordnung der kommensurablen Struktur (p = 3 für das RZC). Damit dies bei jeder Temperaturänderung sichergestellt wird, muss die Vernichtung bzw. die Erzeugung der Diskommensurationen immer in 2p (6 im Falle des RZC) Packungen geschehen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass das Herausnehmen von Solitonen aus dem Kristall keine Unterbrechung der Periodizität der Reihenfolge der 2p unterschiedlichen kommensurablen Domänen verursacht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.12 veranschaulicht. Im RZC werden je 6 benachbarte Diskommensurationen irgendwo im Kristall eingeschnürt, was zur Entstehung von 2 topologischen Defekten führt. Die beiden Defekte bilden ein sogenanntes Antistripple (Abbildung 2.12 Mitte), in dem die beiden Defekte auseinander laufen

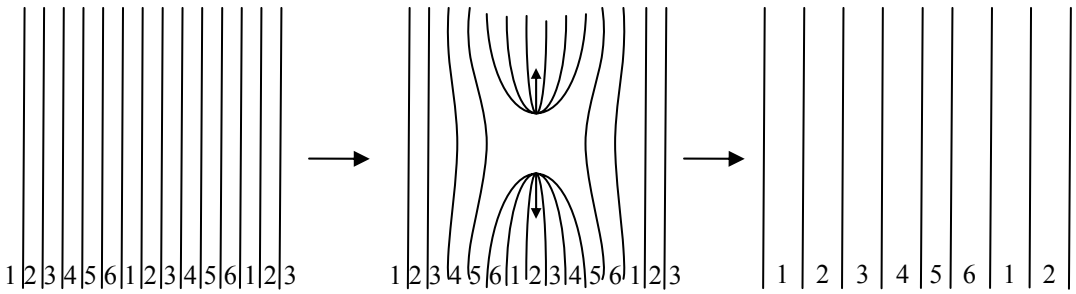


Abbildung 2.12 Erhöhung der Modulationswellenlänge. Links: die inkommensurable Struktur als periodische Anordnung von 6 unterschiedlichen kommensurablen Domänen. Mitte: Bei einer Temperaturerniedrigung entstehen topologische Defekte, die Antistripples, welche dann im Kristall anwachsen. So werden die Diskommensurationen immer zu sechst vernichtet. Die restlichen Diskommensurationen relaxieren dann und erzeugen eine neue Modulation mit größerer Wellenlänge (rechts).

und anstelle der 6 nur noch eine kommensurable Domäne hinterlassen. Die übrig gebliebenen Diskommensurationen relaxieren und passen ihre Abstände der neuen Situation an. Eine neue Modulation mit größerer Wellenlänge ist entstanden.

Der umgekehrte Prozess, die Erniedrigung der Modulationsperiode, die bei Temperaturerhöhung stattfindet, folgt einem ähnlichen Mechanismus der Bildung und Wachstum von strukturellen Defekten, den Stripples Abbildung 2.13, und anschließend Relaxation des neu entstandenen Diskommensurationsgitters. Ähnlich wie bei den Antistripples, bestehen die Stripples immer aus 2p Solitonen (2p-1 kommensurale Bereiche).

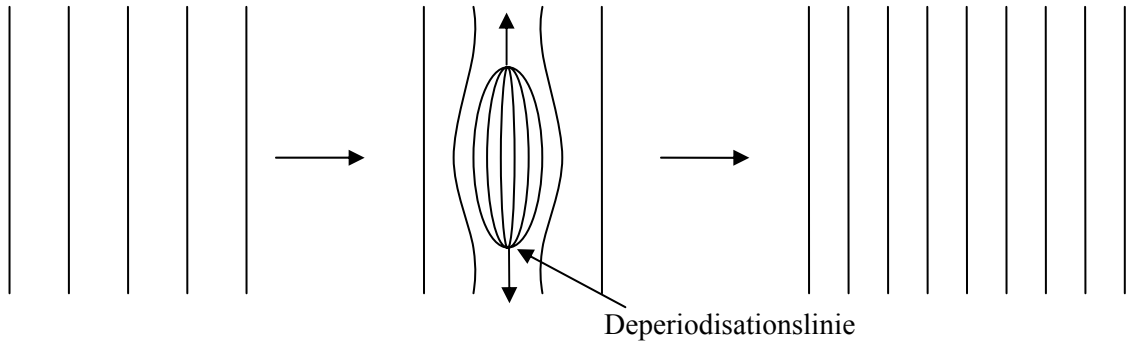


Abbildung 2.13 Verkleinerung der Modulationswellenlänge durch Nukleation und Wachstum von topologischen Defekten, den Stripples (Bild Mitte) .

Die Übergänge in die kommensurable Phase und umgekehrt folgen demselben Schema, wie der Änderung der Modulation. Die Erzeugung der inkommensurablen Phase ist mit der Bildung und Wachstum von Stripples in einem diskommensurationsfreien Kristall geknüpft.

Die Erzeugung von Stripples bzw. Antistripples führt unweigerlich zur Einführung im Kristall von mechanischen Spannungen und Verzerrungen, welche um die Linie, an der sich die 2p Diskommensurationen treffen (die sogenannte Deperiodisationslinie), besonders stark sind. Diese Spannungen relaxieren allerdings durch das Wachstum der topologischen Defekte schnell aus dem Kristall.

Da die Beweglichkeit der Deperiodisationslinie und der Diskommensurationen für die Relaxation der Modulationswellenlänge eine wesentliche Rolle spielt, ist es leicht zu ersehen, dass jeder Faktor, der die Mobilität dieser Domänenwände hemmt, wie z.B. Fremdatome oder strukturelle Defekte, auch einen starken Einfluss auf den Lock-in Übergang hat. Der Effekt der Hemmung der Beweglichkeit der Diskommensurationen durch Kristalldefekte kommt daher zustande, dass Diskommensurationen (bzw. Deperiodisationslinien) und Kristalldefekte Zentren für starke Verzerrungsfelder sind. Trifft eine Diskommensuration auf einen Kristalldefekt, so wird sie dadurch gehalten (gepinnt) und man braucht eine größere treibende Kraft, um sie von diesem Pinnzentrum zu lösen. Dies führt zu unterschiedlichen Temperaturen T_C für die Übergänge INC-C (Abkühlen) und C-INC (Aufheizen). Es kommt

zu einer thermischen Hysterese bei der Lock-in Phasenumwandlung. Darüber hinaus fphrt die statistische Verteilung der Pinnzentren zu Verzerrungen der strengen Periodizität der Modulation. Diese Verzerrung der Modulation ist umso stärker, je größer der Solitonenabstand ist. D.h., Je näher die Temperatur an T_C ist, desto gestörter ist die Kristallmodulation. Dieser Effekt ist von der Defektkonzentration im Kristall stark abhängig. Hamano [24] zeigte, dass die thermische Hysterese abhängig von der Konzentration der Fremdionen in RZC Kristallen stark variiert. Durch mehrmaligen Umkristallisieren der Ausgangssubstanzen vor der Kristallzucht kann man diese Konzentration bis auf einige 100 ppm reduzieren. Der Unterschied zwischen den Umwandlungstemperaturen beim Aufheizen und Abkühlen nimmt dabei bis auf 0.2 K ab. Dieser Wert von 0.2 K ist allerdings der kleinste, das jemals gemessen wurde. Bei Kristallen, die mit Czochralski Verfahren (aus der Schmelze) gezüchtet wurden, ist die thermische Hysterese am größten [26]. Dies deutet darauf hin, dass die Pinneffekte nicht nur von Verunreinigungen sondern von Kristalldefekten allgemein verursacht werden.

2.5 Diffraktometrie und inkommensurable Strukturen

Die Beugung von elektromagnetischen Wellen oder auch Teilchenstrahlen am Kristallgitter ist das leistungsfähigste Werkzeug für die Untersuchung der Struktur der Materie. Befindet sich die Quelle der einfallenden Strahlung in einem genügend großen Abstand von der zu untersuchenden Probe, kann man die Welle, die auf dem Kristall eintrifft als eine ebene Welle

$$\mathbf{E}_i \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$$

mit dem Wellenvektor $\mathbf{k_i} = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{e_i}$ betrachten. λ ist dabei die Wellenlänge und $\mathbf{e_i}$ ist der Einheitsvektor der Fortpflanzungsrichtung. Das oszillierende elektrische Feld der Welle versetzt beim Eintreffen auf das Kristall die Elektronen in den Atomhüllen in Schwingung und jedes Atom sendet dann eine elektromagnetische Kugelwelle aus. Diese Kugelwellen interferieren miteinander und bilden dann in hinreichender Entfernung vom Kristall eine ebene Welle aus, die sich in Richtung $\mathbf{e_f}$ ausbreitet. Dementsprechend ist die Amplitude dieser gebeugten Welle als die phasengerechte Überlagerung aller Strahlen, die von den verschiedenen Volumenelementen dV der Probe in dieser Richtung gestreut werden, anzusehen. Da die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Materie an den Elektronenhüllen der Atome stattfindet ist die Amplitude der vom Volumenelement dV um den Ort **r** gestreuten Welle der Elektronenanzahl $n(r)dV$ proportional. Zusätzlich ist zwischen Wellen, die von zwei unterschiedlichen Volumenelementen gebeugt wurden, eine Differenz der Phasenfaktor von

$$\exp(i(\mathbf{k_i} - \mathbf{k_f}) \cdot \mathbf{r})$$

Die Gesamtamplitude der in Richtung $\mathbf{k_f}$ gestreuten Welle ist dann der als Streuamplitude definierten Größe F proportional.

$$F = \int n(r) \exp(i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dV \qquad (2.20)$$

dabei ist $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k_i} - \mathbf{k_f}$.

In einem periodischen unendlich ausgedehnten Kristall lautet die Fourier Entwicklung der Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_G n_G \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

wobei **G** das diskrete Spektrum der reziproken Gittervektoren durchläuft.

$$F = \sum_G \int n_G \exp(i(G - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}) dV$$

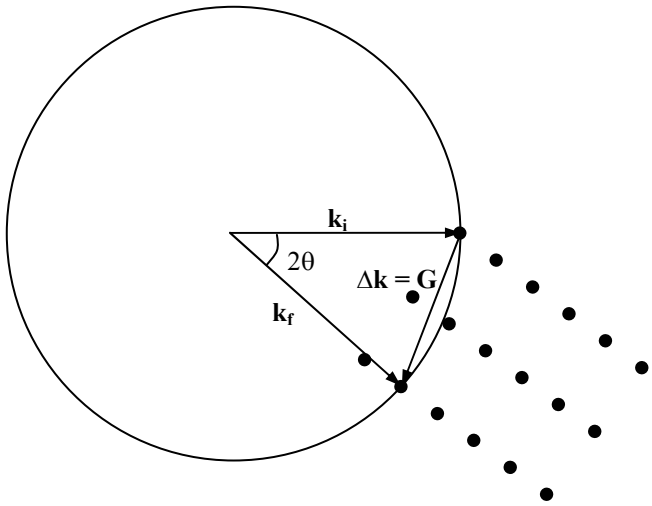


Abbildung 2.14 Ewaldkugel Konstruktion zur Veranschaulichung der Streubedingung. $\mathbf{K_i}$ und $\mathbf{k_f}$ sind die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Strahlen. **G** ist ein reziproker Gittervektor des untersuchten Kristalls.

Dieser Ausdruck ist dann und nur dann von Null verschieden, wenn

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$$

ist. Dies ist die vektorielle Form der bekannten Bragg-Bedingung

$$2d\sin(\theta) = \lambda$$

wobei der Netzebenenabstand d und der Betrag des reziproken Gittervektor |**G**| durch die Beziehung

$$d(h,k,l) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}(h,k,l)|}$$

verknüpft sind. λ ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und θ ist der Streuwinkel. Geometrisch wird die Bragg-Bedingung durch die Ewald-Konstruktion veranschaulicht. Dabei wird im reziproken Raum eine Kugel der Radius $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ gezeichnet. Da es sich um elastische Streuung handelt (kein Energieübertrag auf den Kristall), unterscheiden sich die Wellenvektoren $\mathbf{k_i}$ und $\mathbf{k_f}$ nur in ihrer Richtung ($|\mathbf{k_i}| = |\mathbf{k_f}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) und können daher als zwei Radien der Ewaldkugel dargestellt werden. Im reziproken Raum wird der Kristall durch seine diskreten Fourierkomponenten, die reziproken Gittervektoren **G**(h,k,l) dargestellt. Die Bragg-Bedingung wird dann und nur dann erfüllt, wenn zwei Punkte des reziproken Gitters auf der Ewaldkugel liegen, wie es in Abbildung 2.14 dargestellt ist.

Die Streuamplitude schreibt sich für einen Kristall mit N Elementarzellen:

$$F(\mathbf{G}) = N\int_{Zelle} n(\mathbf{r})\exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})dV \qquad (2.210)$$

Ein Streuexperiment liefert Intensität nur an den Positionen (im reziproken Raum) der Fourierkomponenten der Streuzentrenverteilung. Bei Kenntnis der genauen Lagen der verschiedenen Atome in der Elementarzelle und deren Elektronendichteverteilung können somit konkrete Aussagen über die im Streubild auftretenden Intensitäten gemacht werden. Umgekehrt kann die Verteilung der Streuzentren in der EZ aus den Intensitäten und Lagen der Reflexe im reziproken Raum gewonnen werden. Da die Elektronendichte nur in kleinen Bereichen der EZ um die Atome konzentriert ist, kann man dabei die Integrale durch eine diskrete Summation über alle Atome in der EZ ersetzen

$$F(G) = N\sum_{\alpha} f^{\alpha} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}^{\alpha})$$

Dabei wurde die Elektronendichte um den Atom α durch den sogenannten Atomformfaktor f^{α} ersetzt. f^{α} ist ähnlich zu n(r) ein Maß für die Streukraft des betrachteten Atoms α.

In einem inkommensurabel modulierten Kristall ist die Translationsymmetrie des Systems mindestens in einer Richtung des dreidimensionalen direkten Raums nicht mehr vorhanden. Daß die Diffraktion trotzdem ein diskretes Spektrum auch für inkommensurable Strukturen liefert, ist der Tatsache zurückzuführen, dass der Verlust der Translationssymmetrie nicht auf willkürliche Weise, sondern durch Überlagerung zur Basis Struktur einer periodischen Atomverschiebung stattfindet. Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen betrachten wir der Einfachheit halber den eindimensionalen Fall einer inkommensurabel modulierten linearen Kette.

Die hochsymmetrische Elementarzelle soll s Atome beinhalten. Jede Elementarzelle (EZ) ist durch einen eindimensionalen Vektor **T** beschrieben. Die Position eines jeden Atoms α in der inkommensurablen Struktur wird gegeben durch

$$x^{\alpha} = x_0^{\alpha} + T + u^{\alpha}(T)$$

Dabei ist x_0^{α} die Position des Atoms α (in der hochsymmetrischen Phase) relativ zur Elementarzelle T. $u^{\alpha}(T)$ ist die inkommensurable Modulationswelle. Im Allgemeinen kann die periodische Atomverschiebungen $u^{\alpha}(T)$ in einer Fourierreihe entwickelt werden

$$u^{\alpha}(T) = \sum_{p} u_p^{\alpha} e^{ipq_I T}$$

u_p^{α} sind dabei die komplexen Fourierkoeffizienten und q_I der inkommensurable Modulationswellenvektor. Die Streuamplitude F in einen beliebigen Punkt h des reziproken Raumes schreibt sich dann als

$$F(\mathrm{h}) = \sum_{\alpha} f^{\alpha} \exp(ih(x_0^{\alpha} + T + u^{\alpha}(T))$$

Die Summation geht hier über alle Atome der Kette. Um sich trotzdem auf die EZ der hochsymmetrischen Phase beziehen zu können wird diese Summation umgeschrieben in:

$$F(\mathrm{h}) = N\left[\sum_{\alpha}^{s} f^{\alpha} g^{\alpha}(h) \exp(ihx_0^{\alpha})\right]$$

Die Summe geht über alle s Atome der eindimensionalen EZ. Der Term $\mathrm{g}^{\alpha}(\mathrm{h})$, welcher den Beitrag der Modulation beinhaltet, ist definiert als

$$\mathrm{g}^{\alpha}(\mathrm{h}) = \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{\mathrm{T}} \exp\left\langle -\mathrm{ih}(\mathrm{T} + \mathrm{u}^{\alpha}(\mathrm{T}))\right\rangle$$

Die Summe läuft hier über alle N ursprüngliche Elementarzellen der eindimensionalen Kette. Setzt man in dieser Gleichung die Fourier Entwicklung von $\mathrm{u}^{\alpha}(\mathrm{T})$, so kann man $\mathrm{g}^{\alpha}(\mathrm{h})$ unter Benutzung der Jacobi-Auger Beziehung

$$\exp(-\mathrm{ix}\sin(\theta)) = \sum_{\mathrm{m}=-\infty}^{\mathrm{m}=\infty} \exp(-\mathrm{im}\theta) \mathrm{J}_{\mathrm{m}}(\mathrm{x})$$

wobei x eine reelle Zahl und $\mathrm{J}_{\mathrm{m}}(\mathrm{x})$ die Bessel-Funktionen sind, in der Form schreiben

$$\mathrm{g}^{\alpha}(\mathrm{h}) = \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{\mathrm{T}} \exp(-\mathrm{ihT})\left\{ \prod_{\mathrm{p}} \sum_{\mathrm{m_p}=-\infty}^{+\infty} \mathrm{J}_{\mathrm{m_p}}(\mathrm{h}\left|\mathrm{u}_{\mathrm{p}}^{\alpha}\right|) \exp(-\mathrm{im_p}(\varphi_{\mathrm{p}}^{\alpha} + \mathrm{pq_I T} + \frac{\pi}{2})) \right\}$$

Dabei wurden die komplexen Fourier Koeffizienten $\mathrm{u}_{\mathrm{p}}^{\alpha}$ in $\left|\mathrm{u}_{\mathrm{p}}^{\alpha}\right| \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi_{\mathrm{p}}^{\alpha}}$ umgeschrieben. Diese Formel kann dann nach weiterem Umformen zerlegt werden in

$$\mathrm{g}^{\alpha}(\mathrm{h}) = \sum_{\mathrm{m_p}} \left(\prod_{\mathrm{p}} \mathrm{J}_{\mathrm{m_p}}(\mathrm{h}\left|\mathrm{u}_{\mathrm{p}}^{\alpha}\right|) \right) \exp(-\mathrm{i}\sum_{\mathrm{p}} \mathrm{m_p}(\varphi_{\mathrm{p}}^{\alpha} + \frac{\pi}{2}))$$
$$\times \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{\mathrm{T}} \exp\left(-\mathrm{i}(\mathrm{h} + \sum_{\mathrm{p}} \mathrm{m_p pq_I})\mathrm{T} \right)$$

Die letzte Summe in dieser Gleichung läuft über die EZ der translationsymmetrischen Basis Struktur. Für eine unendliche atomaren Kette ist diese Summation dann und nur dann von Null verschieden, wenn

$$\left(\mathrm{h} + \sum_{\mathrm{p}} \mathrm{pm_p q_I} \right) = \mathrm{h} + \mathrm{lq_I} = \mathrm{G}$$

ist. Dabei ist G ein der Basis Struktur gehörender reziproker Gittervektor. Man sieht, dass die Streuamplitude F(h) dann von Null verschieden nur für die Orte H im reziproken Raum ist, welche die Beziehung

$$H = G - lq_I$$

erfüllen. Mit anderen Worten, es entsteht auch für eine inkommensurabel modulierte Struktur ein diskretes Diffraktionsspektrum.

Dieses Ergebnis kann man in ähnlicher Weise für den dreidimensionalen Fall herleiten. Die Positionen **H** der Reflexe werden in diesem Fall durch 4 Ganzzahlen h, k, l und m bestimmt.

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_I$$

wobei **a***, **b*** und **c*** die reziproken Basisgittervektoren der hochsymmetrischen Struktur und $\mathbf{q}_I$ der Modulationswellenvektor sind.

Neben den in der hochsymmetrischen Phase schon vorhandenen Hauptreflexen bei (h, k, l) tauchen in der modulierten Struktur neue Reflexe, die sogenannten Satelliten, auf. Die Zahl m wird Ordnung des Satelliten genannt. Für das RZC liegen diese auf der c* Achse

$(h,k,l,0)$	$\rightarrow$	(h,k,l)	Hauptreflexe
$(h,k,l,\pm 1)$	$\rightarrow$	$(h,k,l \pm (\frac{1}{3} - \delta))$	erster Ordnung Satelliten
$(h,k,l,\pm 3)$	$\rightarrow$	$(h,k,(l \pm 1) \mp 3\delta)$	dritter Ordnung Satelliten

In der vorliegenden Arbeit werden wir die diffraktometrischen Untersuchungen auf die Satelliten erster Ordnung in der Brillouin Zone (2,0,1) fokussieren. Das Ziel dabei ist es, die Änderungen in der Modulation in Abhängigkeit von der Temperatur, Qualität des Kristalls, und E-Felder im statischen und dynamischen Regime zu charakterisieren. Dazu ist es von großem Vorteil, Kristalle mit unterschiedlich guten Qualitäten selbst herstellen zu können. Die Streumethode muss eine hohe Empfindlichkeit gegenüber kleinen Strukturverzerrungen aufweisen. Dazu bietet sich geradezu die γ–Streuung an. Die experimentellen Methoden und die dazu verwendeten Apparaturen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt und ausführlich beschrieben.

3 Experimentelles

3.1 Kristallzucht

RZC ist in Wasser löslich. Daher ist die Züchtung aus wässrigen Lösungen die Methode, um Einkristalle guter Qualität herzustellen. Dafür werden Einwaagen von Zinkchlorid ($ZnCl_2$) und Rubidiumchlorid (RbCl) im Verhältnis 1:2 in destilliertem Wasser eingegeben. Die entstandene wässrige Lösung wird dann mehrmals gereinigt durch Rekristallisation (6 bis 10 mal), um Verunreinigungen, die in den Ausgangsubstanzen vorhanden waren, zu reduzieren.

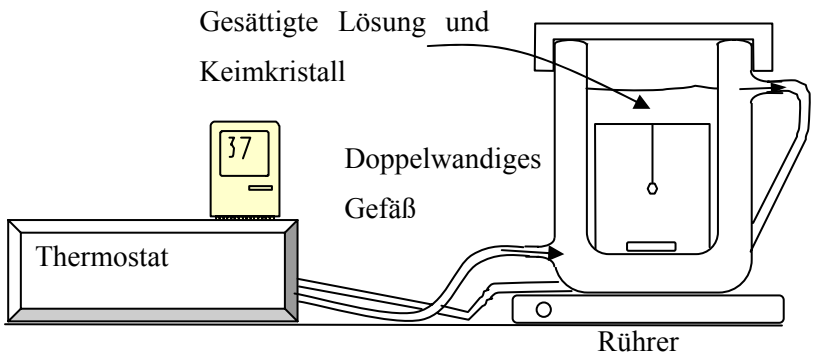


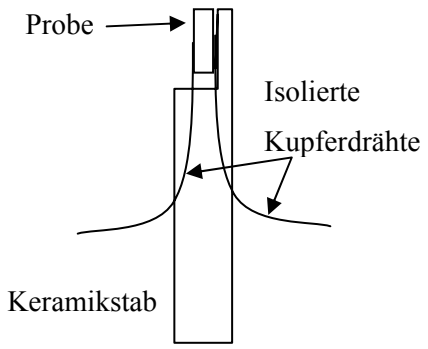
Abbildung 3.1 Schematisches Aufbau der Kristallzucht

Die Reinheit der verwendeten Ausgangssubstanzen beträgt 99% für RbCl und 99.5% für $ZnCl_2$. Die Lösung wird dann in ein thermostatisiertes Gefäß übertragen. Durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels wird sie dann an den Sättigungspunkt gebracht. Dabei wird ständig gerührt um eine homogene Ionenkonzentration sicherzustellen. Ein an einem Gold oder Platindraht befestigter kleiner RZC-Keimkristall wird dann in die Lösung eingetaucht. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels beginnt der Kristall langsam zu wachsen. Man erhält so Kristalle mit 1 bis 3 cm Kantenlänge. Die Qualität der so gezüchteten Kristalle hängt einerseits von der Verdampfungsrate des Lösungsmittels andererseits von der Züchtungstemperatur ab. Bei hohen Verdampfungsraten wächst der Kristall schnell. Dies führt dazu, dass der Kristall Lösungsmitteleinschlüsse enthält oder dass er im Grenzfall polykristallin aufwächst. Es hat sich auch gezeigt, dass bei Temperaturen unterhalb von T_I (in der inkommensurablen Phase) die Neigung des Kristalls, solche Einschlüsse einzubauen, besonders groß ist.

Die Kristalle, die bei Temperaturen oberhalb von T_I (33°C bis 38°C) hergestellt wurden, sind von sehr guter optischer Qualität. Sie sind kristallographisch ausgerichtet mit der größten Fläche senkrecht zur b-Achse und zwei Kanten parallel zur a und c Achsen.

Für die Messungen werden die Proben mit einer Fadensäge in quadratische Platten geschnitten. In der Hinsicht auf den Messungen unter elektrischen Feldern werden die zur ferroelektrischen a-Achse senkrechten Flächen durch Ätzen auf einer feuchten, glatten Oberfläche poliert und mit Silber bedampft. Kupfer Elektroden werden an den bedampften Flächen mit Leitsilber angebracht. Typische Abmessungen der Messproben sind $2 \times 8 \times 5\ \text{mm}^3$.

Die Probe wird dann auf einen Keramikstab befestigt. Zur Vermeidung von mechanischen Spannungen, welche durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen im System Kristalls/Kleber/Stab auftreten können, wird die Probe mit einer der bedampften Flächen mittels Leitsilber an den Stab geklebt. Auf dieser Weise werden nur die ohnehin nicht zu vermeidenden Spannungen zwischen Leitsilber und Kristall (Leitsilber ist zur Elektrodenbefestigung unvermeidbar) zugelassen. Die folgende Skizze zeigt schematisch diese Anordnung.



3.2 Das γ–Diffraktometer

Ähnlich wie Röntgenstrahlung, welche bei den Übergängen zwischen zwei elektronischen Zuständen entsteht, wird γ-Strahlung als Folge eines Übergangs von einem angeregten Kernzustand in einem tieferen angeregten Zustand (oder auch in den Kerngrundzustand) ausgestrahlt. Da sich die Bindungsenergien der Nukleonen im Kern bis hin in den MeV-

Energiebereich erstrecken, ist auch die hohe Energie (10 keV bis zum MeV-Bereich) der emittierten Strahlung zu verstehen.

$$A^* \rightarrow A + \gamma$$

Anders als bei den elektronischen Zuständen sind die Lebensdauern angeregter Kernzuständen vergleichsweise sehr groß (einige Stunden bis hin zu Jahren). Da die spektrale Verteilungsbreite der bei einem Übergangs austretenden Strahlung umgekehrt proportional zur Lebensdauer des aktivierten Zustandes A^* ist, folgt dass die γ-Emissionslinien sehr scharf sind (typisch ist $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-6}$). Diese Charakteristik der γ-Strahlung wird in der Diffraktometrie, wo man möglichst monochromatische Strahlung benötigt, ausgenutzt. Dementsprechend hat die γ-Diffraktometrie in dieser Hinsicht einen großen Vorteil gegenüber Röntgen- und Neutronenstreumethoden, welche zusätzlich noch Monochromatoren erfordern.

Die Tatsache, dass die hochenergetische γ–Strahlung relativ schwach mit der Materie wechselwirkt, stellt für deren Verwendung in der Diffraktometrie sowohl ein Vorteil als auch einen Nachteil dar. Vorteilhaft ist es, dass relativ große Materialdicken durchstrahlt werden können, ohne nennenswerte Abschwächung der Strahlintensität zu verursachen. Dies ermöglicht die Durchführung von Experimenten in kontrollierten Umgebungen, wie bei tiefen Temperaturen (Kryostaten), Hochvakuum, elektrische Felder… (die Halbwertsdicke bei einer Energie von 400 keV in Aluminium beträgt etwa 4 cm). Andererseits ist die Untersuchung von relativ großen Proben möglich. Die Informationen, die man dabei erhält, kommen vom Inneren der Probe und spiegeln daher die Bulk-Eigenschaften des Kristalls wieder. Der Nachteil dieser schwachen Wechselwirkung liegt darin, dass die Quantenausbeute in den gestreuten Strahl relativ niedrig ist. Dies führt zu längeren Messzeiten. Auf der anderen Seite sind die Streuwinkel (Braggwinkel) aufgrund der kleinen Wellenlänge der Strahlung sehr klein. Das macht die γ–Diffraktometrie für longitudinale Scans (Bestimmung der Gitterkonstanten) ungeeignet. Die Methode ist aber umso mehr empfindlich (bei guten Kollimation) für tangentielle Scans (senkrecht zu G).

Abbildung 3.2 zeigt anhand der Ewaldkonstruktion schematisch diesen Zusammenhang.

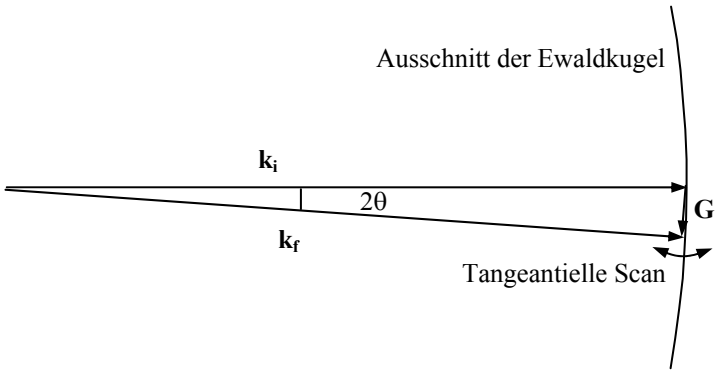


Abbildung 3.2 Der Radius der Ewaldkugel für die γ–Diffraktometrie ist aufgrund der kleinen Wellenlänge sehr viel größer als die reziproken Gittervektoren. Das führt dazu, dass die longitudinalen Scans mit großen relativen Fehlern behaftet sind.

In Abbildung 3.3ist ein Ausschnitt des Reziproken Raums des RZC zur Verdeutlichung der durchgeführten diffraktometrischen Scans dargestellt.

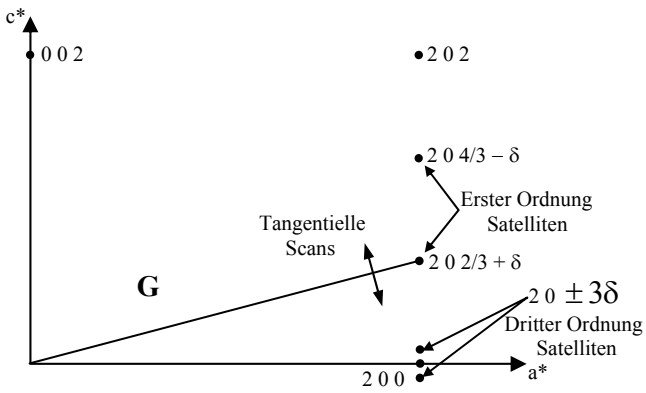


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der geführten tangeantiellen Scans im reziproken Raum

Dazu kommt, dass der Diffraktometer unter Verwendung einer kommerziell erhältlichen γ–Quelle vor Ort gebaut werden kann, was den Zugang zu Messzeiten erheblich erleichtert. Dies stellt ein nicht zu vernachlässigenden Vorteil gegenüber der Verwendung von Neutronen oder auch Synchrotronstrahlen dar, zu deren Messzeiten man nur begrenzt Zugang hat. Dieses Fakt ist von großer Bedeutung, besonders wenn die Experimente lange Messzeiten erfordern, wie die stroboskopische Messungen zur Ermittlung der Phasenumwandlungskinetik es tun.

Allgemein hängt die Breite der gemessenen Reflexe eines Kristalls im wesentlichem von der spektralen Breite der verwendeten Strahlung, der Divergenz des einfallenden Strahls und der Perfektion der Kristallstruktur ab. Die Divergenz des Primärstrahls kann man durch eine gute Kollimation erheblich verkleinern. Damit kann man mit der γ-Diffraktometrie eine sehr hohe Geräteauflösung erreichen. Die Breite der Braggreflexe hängen dann hauptsächlich nur noch von der Kristallperfektion (auch Mosaizität genannt) ab. Dies ist der Grund, weshalb die

γ–Diffraktometrie zuerst zwecks Untersuchung der Perfektion von großen Einkristallen, welche als Monochromatoren für Neutronen verwendet werden, entwickelt wurde [111]. Ihre Anwendung wurde dann auf der Untersuchung von strukturellen Phasenumwandlungen erweitert [108]-[110].

Im Folgenden wird das im hiesigen Institut (Institut für physikalsche Chemie der Georg-August-Universität Göttingen) gebaute γ–Diffraktometer beschrieben. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

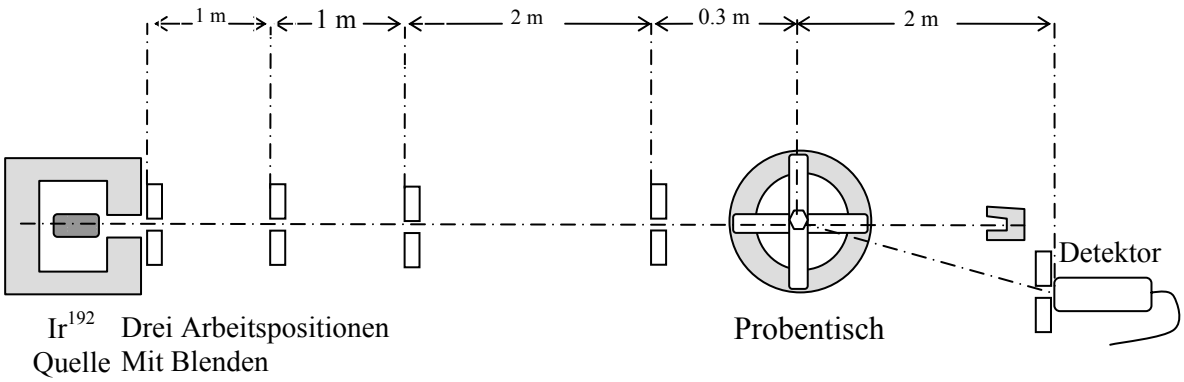


Abbildung 3.4 Schematisches Aufbau des γ–Diffraktometers (siehe Text)

3.2.1 Die Quelle

Die verwendete γ–Quelle ist eine kommerziell erhältliche ^{192}Ir mit einer Anfangsaktivität von 100 Curie (370 GBq). Die gekapselte zylindrische Quelle hat einen Durchmesser von 3 mm und eine Dicke von 1.8 mm. ^{192}Ir emittiert eine Reihe von Linien, die stärksten davon sind:

Energie (keV)	Wellenlänge (pm)	I/I(316keV)
296	4.19	0.35
304	4.07	0.36
316	3.92	1
468	2.65	0.5

Tabelle 2 Energien und Wellenlängen sowie relative Intensität (bezoge auf die Intensität der 316 keV Linie) der vier stärksten Emissionslinien des 192 Iridium Isotopes.

Der Diffraktometer wird auf die starke 316 keV Linie eingestellt. Der Strahler hat eine Halbwertszeit von 74 Tagen und wird je nach Bedarf jährlich oder halbjährlich gewechselt. Er wird in einem abgereicherten Urangefäß, der auch im Diffraktometer eingesetzt wird, geliefert. Eine mechanische Vorrichtung ermöglicht es, die Quelle entlang eines zylindrischen Rohres zu verschieben. Somit kann die Quelle in drei verschiedenen, um jeweils 1 m voneinander entfernten Arbeitslagen positioniert werden. Das Führungsrohr hat einen Durchmesser von 2 cm. Wenn keine weitere Kollimation verwendet wird, entsprechen die drei Arbeitspositionen der Quelle Strahldivergenzen von 0.13°, 0.17° und 0.25°.

3.2.2 Die Abschirmung

Die Möglichkeit, die Quelle in drei Arbeitslagen zu positionieren (Quelle aus dem abschirmenden Uran Gefäß), macht es erforderlich, das Führungsrohr über seine gesamte Länge gut abzuschirmen. Die diesem Zweck dienende Abschirmung wird aus verschiedenen Bauteilen zusammengesetzt. Die Bauteile sind aus in Stahlmantel gegossenem Blei hergestellt. Die erforderliche effektive Abschirmungsdicke wird durch den mittleren Absorptionskoeffizienten des Bleis für die vier starken Emissionslinien des Iridiums bestimmt. Sie beträgt an der dünnsten Stelle des Diffraktometers 13 cm. Der Weg vom Probenort zum Detektor (2 m lang) wird mit einem Bleirohr abgeschirmt, so dass der einzige

nicht abgeschirmte Bereich der gesamten Anlage der Probenort selber ist. Dieser Bereich wird bei offenem Strahl durch eine Gittertür abgesperrt.

3.2.3 Die Kollimation

Zum Erreichen einer hohen Auflösung ist es notwendig, den γ–Strahl fein zu kollimieren. Die Beschränkung der Strahldivergenz wird hier durch Schlitzblenden aus Blei bewerkstelligt. Das Blendensystem besteht aus einem Teil außerhalb und einem Teil innerhalb der Abschirmung.
Innerhalb der Abschirmung, gehört zu jeder der drei Arbeitspositionen der Quelle eine Blendenvorrichtung, bestehend aus 5 unterschiedlichen Blenden und einem Durchgang. Diese

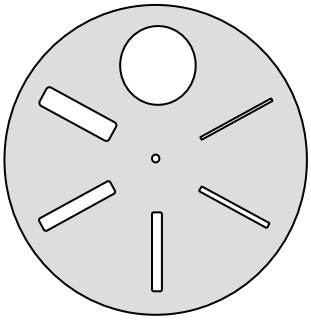


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der Quellenblendenzylinder. Die im Bleizylinder eingearbeiteten Schlitzblenden sind jeweils 0.2, 0.5, 1, 2 und 5 mm.

6 Blendenpositionen sind in einem 5 cm dicken zylindrischen Bleizylinder eingearbeitet. Man kann dann mittels eines Schrittmotors zwischen den Optionen Durchgang (offene Blende) oder Schlitze mit der Breiten 0.2, 0.5, 1, 2, und 5 mm wählen. Unmittelbar vor jeder dieser Blenden befindet sich eine in Form eines Konus Zentriervorrichtung, welche die Quelle im Zentrum des Führungsrohres und genau vor dem Blendenschlitz positioniert. Hinter jeder Blende ist ein Shutter zur Unterbrechung des Strahles vorhanden.
Außerhalb der Abschirmung, 30 cm vor dem Probenort, sind zwei weitere, kontinuierlich verstellbare, Blei Schlitzblenden, eine vertikale und eine horizontale, angebracht. Somit besteht auch die Möglichkeit die vertikale Strahldivergenz einzuschränken. Die effektive Divergenz α des Strahles berechnet sich dann aus der Öffnungsbreiten der Quellenblende Δx_1 und der Blende vor der Probe Δx_2 und der gewählten Position der Quelle (Abstand L zwischen Probenblende und Quelle).

$$\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{2L}$$

Beispielsweise beträgt die Divergenz des Strahls für:

Abstand Quelle-Probenblende	4 m (Arbeitsposition 1)	
Öffnung der Quellenblende	0.5 mm	Strahldivergenz $\alpha = 0.014°$
Öffnung der Probenblende	0.5 mm	

3.2.4 Der Probentisch

Der Probentisch ist im Wesentlichen ein Standard-Goniometer mit xy-Verschiebungstisch.

Translationen:

Zwei zueinander senkrechte horizontale Verschiebungen ermöglichen es, die Probe horizontal in der Mitte des Strahles zu zentrieren. Mit diesen beiden Translationsfreiheitsgraden ist es auch möglich, eine große Probe über ihre gesamte Länge zu rastern und dadurch bestimmte Streuvolumina zu wählen. Die größtmögliche Verschiebung beträgt für beide Translationen 9 cm. Sie werden durch elektronisch gesteuerten Schrittmotore angetrieben. Die Positioniergenauigkeit beträgt 0.01 mm.

Kippungen:

Um die gewünschte reziproke Gitterebene des Kristalls auf die horizontale Streuebene des Gerätes zu bringen, sind parallel zu jeder der beiden Translationsschienen zwei Kippungen angebracht. Damit kann man den Kristall um zwei in der Streuebene liegende Achsen kippen. Die beiden Kippachsen stehen senkrecht aufeinander. Der Kippwinkel kann bei beiden Kippungen von -20° bis 20° betragen. Auch diese Drehungen werden elektronisch gesteuert. Die Genauigkeit beträgt für eine Achse 0.008° und für die andere 0.004°.

Der ω-Kreis

Für das eigentliche Aufnehmen der Rocking Kurven (auch ω–Scans genannt), ist die Drehung um die zur Streuebene senkrechten Achse, der ω–Kreis, zuständig. Der Probentisch bietet hierfür zwei Möglichkeiten. Ein erster Schrittmotor greift direkt auf die Goniometer Platte und kann diese bis auf 360° um die vertikale z-Achse drehen. Die Drehung wird durch einen 17 Bit Drehgeber (Absolut-Messeinheit) geprüft. Man kann somit jeden sich auf der

horizontalen Streuebene befindlichen Reflex anfahren. Die absolute Positioniergenauigkeit mit dieser Vorrichtung beträgt 0.003° (entspricht etwa 10 Winkelsekunden).
Die Drehung des Goniometers um die z-Achse (senkrecht zur Streuebene) kann auch durch einen zweiten Schrittmotor angetrieben werden. Dieser überträgt die Rotation seiner Achse mit Untersetzung auf eine Gewindestange. Die gegen den Druck eines Bleigewichtes dadurch erzeugte Translationsbewegung der Mutter wird dann auf das Ende eines 40 cm langen Hebelarms übertragen. Der Hebelarm ist am anderen Ende mit dem Probentisch verbunden,

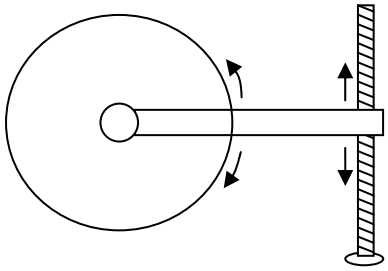


Abbildung 3.6 Drehung der Probentisch um die z-Achse. Die Translationsbewegung der Mutter entlang der Gewindestange transformiert sich in eine stark untersetzte Drehung des Tisches.

so dass die Translation in einer stark untersetzten Rotation des Goniometers transformiert wird. Dies ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Die Rotation der Gewindestange wird hier auch durch einen 24 Bit Drehgeber geprüft. Mit dieser Vorrichtung erreicht man dann eine absolute Positioniergenauigkeit von $9 \cdot 10^{-5\circ}$ (entspricht etwa 0.3 Winkelsekunden). Der Winkelbereich, welcher durch diese Vorrichtung überstrichen werden kann, beträgt 12°.
Diese beiden ω–Drehungen sind so miteinander gekoppelt, dass die grobe Rotation die feine nicht mitantreibt, wogegen die Drehung des Goniometers mittels des Hebelarmes die gröbere Achse mit sich führt. Damit ist es möglich, jeden Reflex in der Streuebene mit der groben ω–Achse anzufahren, und dann einen feineren ω–Scan um diese Position mit der feiner verstellbaren Rotation durchzuführen.

3.2.5 Der Detektor

Zum Nachweis des gestreuten γ–Strahls wird ein koaxialer Germaniumdetektor mit eingebautem Vorverstärker verwendet. Die Abmessungen des Ge-Kristalls sind laut Hersteller (CANBERRA) 4.4 cm in der Dicke und 5.7 cm im Durchmesser. Es kann zum Nachweis von Strahlung mit Energien zwischen 40 keV und 10 MeV benutzt werden. Die Energieauflösung beträgt im Bereich von 300 keV etwa 1.5 keV. Somit ist er gut geeignet, die drei Iridiumlinien bei 300 keV von einander zu trennen (siehe Tabelle 2). Der Detektor wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Detektor und Vorverstärker sind zusammen in einem zylindrischen

Aluminiumrohr eingebracht. Dieses ist von einer 1.5 cm dicken zylindrischen Bleiabschirmung, welche in einem 3 mm Messingmantel gegossen ist, umgeben. Das Bleirohr hat auf der Höhe des Ge-Kristalls einen 5 mm breiten und 4 cm langen Spalt, wodurch die nachzuweisende Strahlung zum Detektorelement gelangen kann. Vor diesem Spalt befinden sich noch je eine horizontale und eine vertikale Schlitzblende. Die beiden Blenden dienen dazu, einmal den Untergrund zu reduzieren und zum anderen die möglicherweise an anderen als den gewünschten Netzebenen gestreuten Quanten abzublocken. Beide Blendenöffnungen sind kontinuierlich verstellbar. Detektorvorrichtung samt Blenden ist auf einer Verschiebeeinheit montiert. Sie ermöglicht eine horizontale Translation senkrecht zum Primärstrahl. Die maximale Verschiebelänge beträgt 25 cm. Das entspricht einem maximalen Streuwinkel (2θ) von 7°. Die Verschiebeeinheit wird durch einen elektronisch gesteuerten Schrittmotor angetrieben und ist mit einem Längenmesssystem gekoppelt, das die tatsächlich durchgeführte Translation des Detektors prüft und zur elektronischen Steuerung übermittelt. Die absolute Positioniergenauigkeit dieses 2θ-Kreises beträgt 0.002°.

3.2.6 Die Zählelektronik

Die vom Detektorvorverstärker ausgehenden Pulse werden über einen Signalverstärker in eine Multi-Channel-Analyzer Karte (ORTEC MCS-plus Einbaukarte) eingespeist. Diese kann die detektierten Pulse sowohl nach ihrer Spannungshöhe, welche proportional zur Energie des registrierten γ-Quanten ist, diskriminieren als auch nach ihrer Eintreffzeit (Zeitabhängige Detektion) in gleich große Zeitkanäle sortieren. Die Zeitkanäle der MCS-plus Karte sind durch eine eigene Uhr gesteuert. Die Kanalbreite kann von 1 µs aufwärts eingestellt werden. Die Karte bietet den Vorteil, dass zwischen zwei Kanälen keine Totzeit besteht. Die maximale einstellbare Anzahl der Kanäle beträgt 8192 (minimal 4 Kanäle). Die Pulse die dann während der Dauer eines jeden Kanals auftreten, werden analysiert und separat auf der Karte gespeichert; anschließend werden sie vom Rechner ausgelesen. Die gesamte Anzahl der eingestellten Kanäle kann auch mehrmals, zyklisch, durchgefahren werden. Die dabei während der Dauer jeden Zeitkanals detektierten γ–Quanten werden kumuliert. Die Anzahl der möglichen Zyklen ist nach oben nicht eingeschränkt. Zusätzlich bietet die MCS-plus Karte die Möglichkeit, den Zählvorgang durch externe Pulse zu triggern. In diesem extern getriggerten Modus wird der Beginn jedes Zyklus erst ausgelöst, wenn das externe Triggerereignis aufgetreten ist. Dieses kann beispielsweise ein Temperatur- oder Druckanstieg oder auch ein zyklisches elektrisches Feld, das auf der Probe wirkt, sein.

Der Aufbau der zum Diffraktometer gehörenden Elektronik ist in Abbildung 3.7 in einem Blockschaltbild schematisch dargestellt.

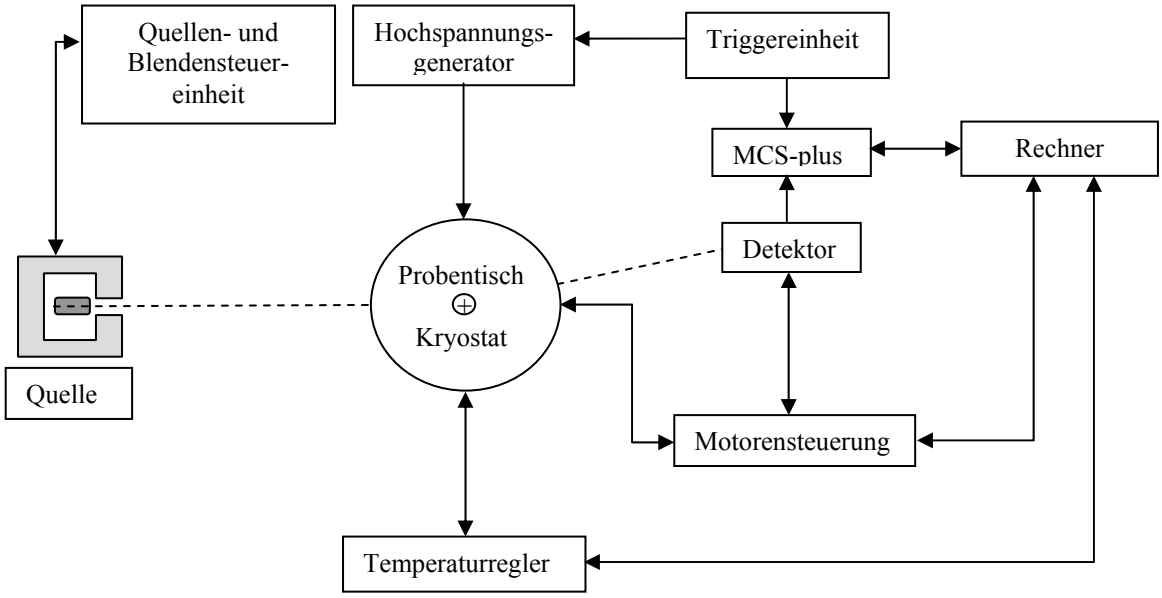


Abbildung 3.7 Blockschaltbild der Steuerelektronik des Diffraktometers.

3.2.7 Die Zeitauflösung

Die zeitabhängige Detektion (Teilung der Messdauer pro Punkt in gleich große Kanäle) und die Option, den Messvorgang mit einem äußeren Ereignis zu synchronisieren, ermöglichen die Entwicklung des Probenzustandes als Reaktion auf eine äußere Störung zeitaufgelöst zu verfolgen. Das triggernde Signal muss dabei synchron mit einer Störung, welche den zu untersuchenden Prozess in der Probe initiiert, erfolgen. Diese Störungen können dabei plötzliche Temperatursprünge, Druckänderungen oder auch elektrische Felder sein. Die Schwierigkeit bei solchen kinetischen Messungen ist es, wenn die Kinetik des untersuchten Systems sich in kleine Zeitskalen abspielt. In dem Falle ist es erforderlich, die Breite der Kanäle auch sehr klein zu halten. Dies führt dazu, dass die pro Zeitkanal registrierten Streuintensitäten sehr niedrig werden, bis sie keine Aussagekraft mehr besitzen. Man kann diese Schwierigkeit auf geschickte Art und Weise umgehen, vorausgesetzt, dass die dynamischen Prozesse, die in der Probe stattfinden, reversibel sind. In anderen Worten, bei Aufhebung der Störung kehrt das System in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Ein Beispiel für solche Systeme sind Phasenumwandlungen in ferroelektrischen Systemen, welche durch Anlegen eines elektrischen Feldes (wie in der vorliegenden Arbeit) induziert

werden können. Die Messtechnik besteht in einem stroboskopisch kumulativen Messverfahren, wo die Probe unter den Einfluß eines Zuges des Störungsfeldes steht. In der ersten hälfte der Feldperiode ist die Störung eingeschaltet und in der zweiten Hälfte ausgeschaltet. Das System vollführt dann zwei Reaktionen während einer Periode, einmal als Reaktion auf das Einschalten und dann auf das Ausschalten des Feldes. Die Zyklenperiode der MCS Karte wird auf die des Störungsfeldes abgestimmt. Ein Zählzyklus besteht dann aus eine gewissen Anzahl K von Kanälen. Jeden Kanal hat eine Breite Δt. Ist T die volle Periode des Störungsfeldes, dann muss die Beziehung

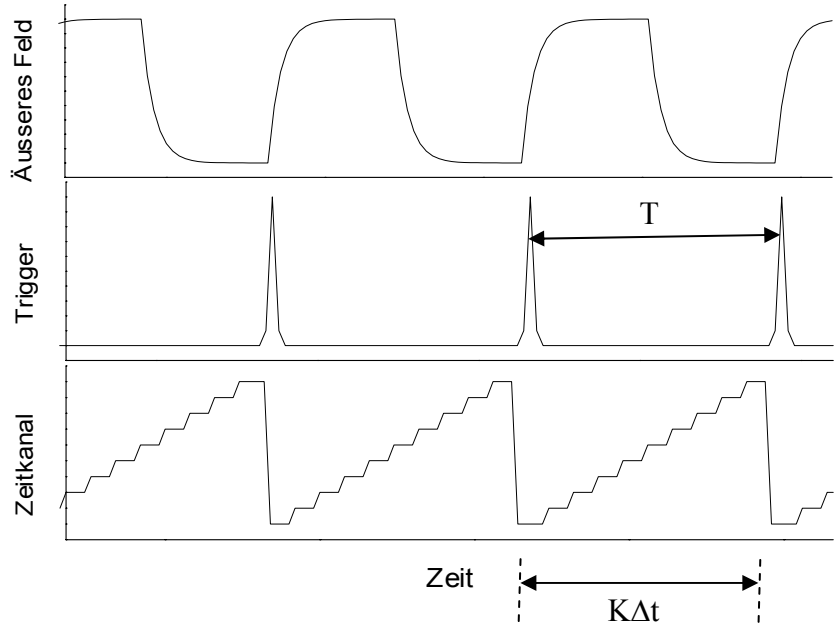


Abbildung 3.8 Schematische Darstellung des stroboskopischen Messvorganges.

$$K\Delta t \leq T$$

erfüllt werden. Der Zählvorgang und die periodische Störung werden dabei so miteinander synchronisiert, dass ein Zyklus der Zählkarte genau beim Anfang einer Feldperiode beginnt. Jeder Zeitkanal entspricht dann einer wohl definierten verstrichenen Zeit relativ zum Anfang der Störung. Die durch den Detektor nachgewiesenen γ–Quanten werden den einzelnen Zeitkanälen zugewiesen und ihre Anzahl kumulativ gespeichert. Es werden so viele Zählzyklen durchfahren bis in jedem Kanal die gewünschte Zählstatistik erreicht wird (Eckold [4]). Dann wird der nächste Messpunkt der Scanfolge angefahren, und dasselbe wiederholt sich. So erhält man komplette Spektren, die eindeutig den einzelnen Zeitkanälen zugeordnet werden. Abbildung 3.8 zeigt schematisch den zeitlichen Verlauf des Störungsfeldes (oben),

des dazu gekoppelten Triggersignals (Mitte) und der Kanalnummer in welche die eintreffenden Quanten gespeichert werden.

3.3 Temperaturkontrolle

Die Lock-in Phasenumwandlungstemperatur des RZC liegt bei etwa 195 K. Zum Kühlen der Kristallprobe wird ein Closed Cycle Kryostat verwendet. Die Anlage besteht aus einem evakuierbaren Kryostat und einem Kompressor. Das Helium Gas wird komprimiert und dann in der Kühlkammer des Kryostaten expandiert. Dabei wird dem Kaltkopf des Kryostaten Wärme entzogen. Man kann mit diesem Kühlsystem Temperaturen bis zu 10 K erreichen. An dem Kupfer Kaltkopf ist eine Drahtheizung angebracht, welche für die Temperaturregelung verwendet wird. Zur Temperaturkontrolle und Regelung wird ein Regler (Lake Shore Type LS330), welcher sehr schnell auf kleine Temperatur Änderungen reagiert, verwendet. Die Kontrolltemperatur wird dabei direkt am Kaltkopf mittels einer Si-Diode gemessen.
Die Proben werden auf einen 27 mm langen Keramik Stab befestigt, der dann in eine Aluminium Kapsel, die Probenkapsel, angebracht wird. Die Probenkapsel selber wird auf dem Kühlkopf des Kryostaten befestigt und ist daher auf der Temperatur des Kühlkopfes. Sie dient als einen Wärmeschild für die Probe. Ein zweites Wärmeschild, mit einer Temperatur von 77 K, umgibt sowohl Probenkapsel als auch Kühlkopf. Er schützt das Kryostatsinnere vor der Wärmestrahlung, welche von der sich bei Raumtemperatur befindenden äußeren Kyostatwand kommt. Die Temperatur der Probe selbst wird mittels eines Platinmesswiderstandes (Pt100) gemessen. Dieser ist in der Regel so dicht wie möglich an der Probe, entlang des Keramik

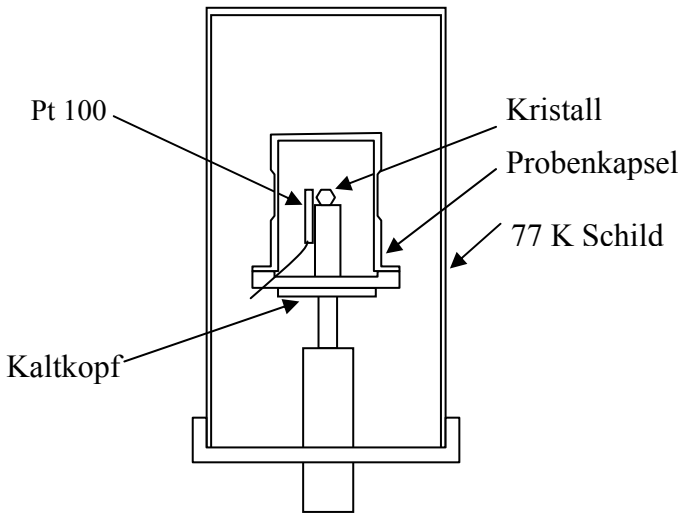


Abbildung 3.9 Schematisches Aufbau der Probe im Kryostat.

Stabes befestigt.

Vor dem Kühlen wird der Kryostat mittels einer zweistufigen Drehschieber Pumpe und einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Das dadurch erreichbare Vakuum beträgt etwa 10^{-6} mbar. Die Temperaturstabilität der Probe über ein Zeitintervall von 2 Stunden beträgt maximal 0.05 K.

3.4 Dielektrizitätsmessung

Es werden parallel zur Diffraktometrie auch dielektrische Messungen durchgeführt. Da die Lock-in Phasenumwandlung in RZC den Kristall von einem paraektrischen in einem ferroelektrischen Zustand führt, ist es zu erwarten, dass die dielektrische Konstante bei T_C divergiert. Zusätzlich können wir so konkrete Vergleiche mit der Literatur führen (die meisten Arbeiten zur Charakterisierung der Lock-in Umwandlung in RZC wurden anhand Messungen der dielektrischen Konstante durchgeführt).

Die Schaltung zur Messung von ε ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt.

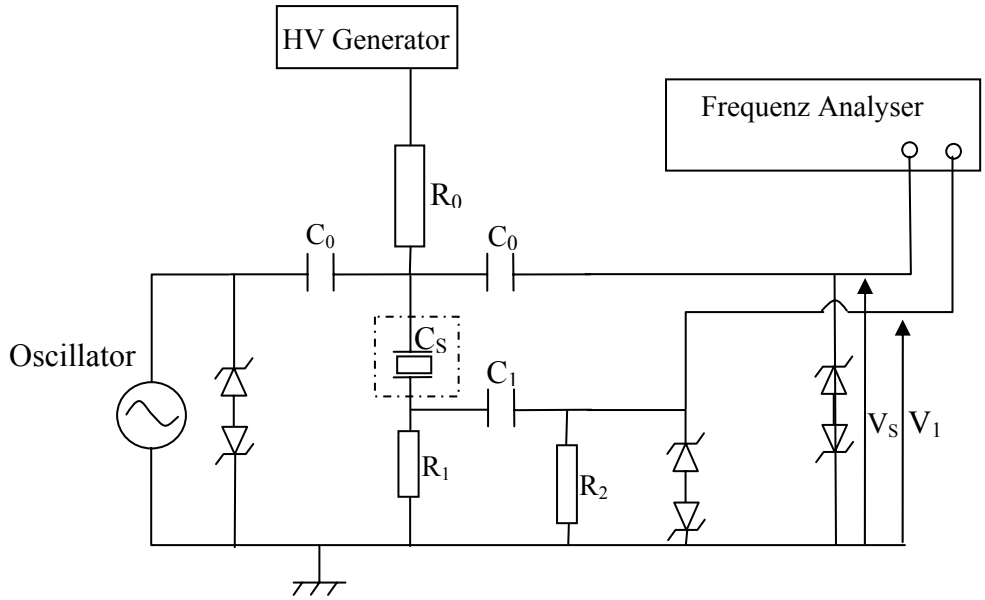


Abbildung 3.10 Schaltbild zur Messung der dielektrischen Konstante

Der Oszillator ist ein Hochfrequenzgenerator, der das Anregungssignal liefert. Seine Ausgangspannung wird den in Serie geschalteten Probenkapazität C_S und Ohmschen Widerstand R_1 zugeführt. Die Kapazitäten C_0 und (C_1,R_2) spielen dabei die Rolle von Hochpassfiltern, die den Gleichstromanteil aus dem Hochspannungsgenerator abblocken. Im Frequenzanalysator werden die Wechselspannungen am Probenkondensator V_S und am

Widerstand R_1, V_1, gemessen und das Verhältnis der beiden gebildet. Zum Schutz vor Spannungsspitzen, die entstehen könnten, wenn die Probe durchschlägt, dienen Zenerdioden. Wenn ein Wechselstrom i(t) durch die Probe fließt, dann gilt

$$V_1 = R_1 i(t)$$
$$V_S = Z(R_1, C_S).i(t)$$

Dabei ist $Z(R_1,C_S)$ die Impedanz der Serienschaltung R_1 und C_S. Da der Widerstand linear ist, gilt

$$Z(R_1, C_S) = R_1 + Z_S$$

Z_S ist die Impedanz der Probe. Es gilt dann für die gemessene Größe, nämlich das Verhältnis von V_S zu V_1

$$\frac{V_S}{V_1} = \frac{R_1 + Z_S}{R_1} = 1 + \frac{Z_S}{R_1}$$

Mit der Konvention für die komplexe Dielektrizitätskonstante ε

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

gilt für die Probenimpedanz Z_S

$$(Z_S)^{-1} = \omega C_{Vak}(\varepsilon'' + i\varepsilon')$$

Dabei sind ε´ und ε´´ der real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante. C_{Vak} ist die Kapazität eines Vakuum Plattenkondensator mit denselben Abmessungen wie die der Probe.

$$C_{Vak} = \varepsilon_0 \frac{\text{Fläche}}{\text{Dicke}}$$

ω ist die radiale Frequenz des Oszillators. Der Hochfrequenzanalysator liefert die Messergebnisse in ihrer komplexen Form

$$\frac{V_S}{V_1} = a + ib$$

Damit sind Real und Imaginärteil von Z_S bekannt.

$$Z_S = z_1 + iz_2 = R_1(a-1) + iR_1 b$$

Daraus kann man dann beide Komponenten der Dielektrizitätskonstante ermitteln.

$$\varepsilon' = -\frac{1}{\omega C_{Vak}} \frac{z_2}{z_1^2 + z_2^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_{Vak}} \frac{z_1}{z_1^2 + z_2^2}$$

Die Impedanzmessung erfolgt parallel zur Diffraktometrie. Genauer gesagt, für jede Temperatur wird zuerst eine Rocking Kurve über den Bereich der Satelliten erster Ordnung und anschließend wird die dielektrische Messung durchgeführt. Dann wird der nächste Temperaturwert eingestellt usw.

4 Ergebnisse und Interpretationen

4.1 Statische Messungen

Vor der Untersuchung des kinetischen Verhaltens einer Probe unter zyklischem E-Feld in der Nähe der Lock-in Phasenumwandlung, muss zunächst ihr Verhalten unter statischen Bedingungen geklärt werden. Das heißt, die Probe muss zuerst anhand ihres Verhaltens beim Durchgang der Phasenumwandlung charakterisiert werden. Aus der Sicht der Diffraktometrie wird dies durch die Untersuchung der Entwicklung der inkommensurablen bzw. kommensurablen Satelliten mit der Temperatur beim Aufheizen und Abkühlen erreicht. Neben der Ermittlung der Umwandlungstemperatur T_C, sind hier auch andere Faktoren wichtig, wie z.B. die thermische Hysterese und die Größe des Koexistenzbereiches. Zusätzlich ist die Entwicklung der Halbwertsbreite der Satelliten in der Nähe von T_C von großer Bedeutung, da sie Hinweise auf mögliche Veränderungen in der Kohärenz der Modulationswelle gibt. Die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften, die mit solchen strukturellen Änderungen verbunden sind, werden durch die in situ Messung der Dielektrizitätskonstante ermittelt. Da das Anlegen eines elektrischen Feldes auf die Probe die Phasenumwandlung stark beeinflusst, ist es notwendig, vor den kinetischen Messungen, das Verhalten der Probe auch unter statischen Feldern zu untersuchen. Ein E-Feld / Temperatur Phasendiagramm ist hier notwendig, will man die Antwort des Kristalls auf ein zyklisches elektrisches Feld interpretieren können.

Alle Scans wurden an den Satelliten erster Ordnung in der (2 0 1) Brillouin Zone (BZ) durchgeführt. In dieser BZ liegen die Satelliten bei $(2\ 0\ 2/3 + \delta)$, wobei die Differenz zur Kommensurabilität, der Misfitparameter δ, bei der Lock-in Phasenumwandlung verschwindet.

4.1.1 Null Feld

Diffraktometrie

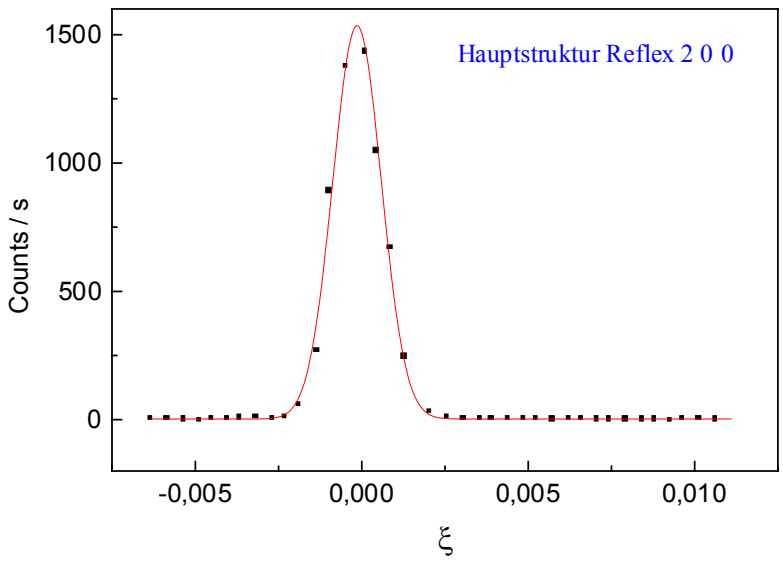


Abbildung 4.1 Beispiel Scans des Hauptstrukturreflexes (2 0 0) Die Zählzeit beträgt 1s pro Punkt. Die Halbwertsbreite beträgt 0.04° (oder 0.0016 in Einheiten von c*). Dies entspricht in etwa die Hälfte der Strahldivergenz unter der verwendeten Kollimation (Quelle 2.3 m vor der Probe, Quellenblende offen, Probenblende 1mm).

Zur Auswertung der gemessenen Reflexe wurde eine Gauss Kurve angenommen:

$$I(Q) = I_0 \exp\left(-4\mathrm{Ln}(2)\left(\frac{\xi - \xi_0}{\omega}\right)^2\right)$$

Dabei sind ξ die **c***-Komponente des Streuvektors, I_0 die maximale Intensität des Reflexes, ξ_0 das Peakzentrum und ω die Halbwertsbreite des Peaks (FWHM). Damit ist der Modulationswellenvektor

$$\mathbf{Q} = \xi_0 \mathbf{c}^* \text{ und } \xi_0 = \frac{2}{3} + \delta$$

Dabei ist die Fläche $A \propto I_0 \omega$ unter dem Gauss Peak, die sogenannte integrale Intensität, proportional zum streuenden Kristallvolumen. Somit stellt das Verhältnis

$$\alpha = \frac{A_C}{A_C + A_{Inc}}$$

den Volumenanteil der Probe, welcher sich im kommensurablen Zustand befindet dar, wenn A_C und A_{Inc} die integralen Intensitäten der kommensurablen bzw. inkommensurablen Reflexe sind. .

Abbildung 4.1 zeigt den Braggreflex (2 0 0), welcher zur Festlegung des Nullpunktes von ξ benutzt wird. Die Satelliten erster Ordnung in der kommensurablen bzw. inkommensurablen Phase sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Für die relativ schwachen

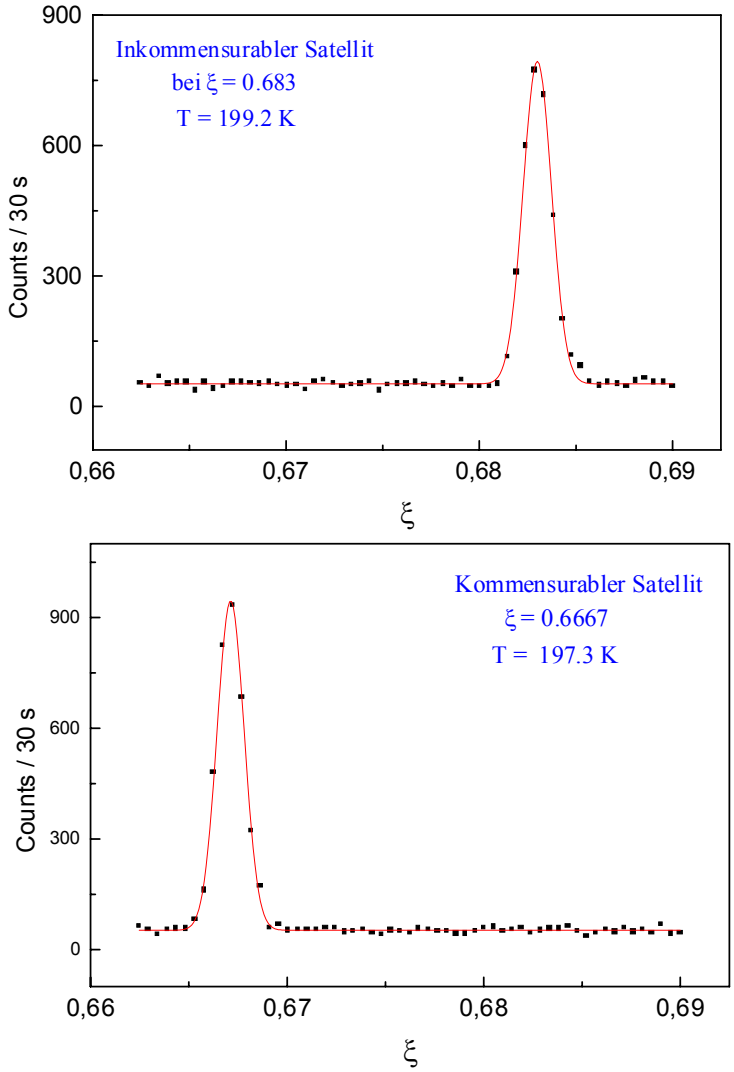


Abbildung 4.2 Beispielscans der Satelliten erster Ordnung in der kommensurablen (unten) und in der inkommensurablen Phase (oben).

Satellitenreflexe wurde, um eine gute Zählstatistik zu erreichen, eine Zählzeit von 30s pro Punkt benutzt, während für den (2 0 0) Hauptstrukturreflex eine Zählzeit von 1s ausreichend war. Die Intensität der Satelliten betrug somit weniger als 2% der Intensität des Braggreflxes. Die Halbwertsbreiten des (2 0 0) Reflexes und des kommensurablen Satellits sind mit etwa $1.6 \cdot 10^{-3}$ in Einheiten von **c*** gleichgroß. Dies entspricht in etwa der Auflösung des Gerätes

unter den verwendeten Kollimationseinstellungen. Dagegen ist der Satellit in der inkommensurablen Phase geringfügig breiter.

Zur Charakterisierung der Lock-in Umwandlung werden Scans im ξ-Bereich zwischen 0.66 und 0.69 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Es wird bei diesen Scansquenzen je nach Richtung der Temperaturänderung zwischen Abkühlen und Aufheizen unterschieden.

- **Abkühlen**

Die Änderung der Satelliten mit der Temperatur während einer Abkühlsequenz ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Beim Betrachten der Entwicklung der Satelliten mit der Temperatur wird auffällig, dass die Linienbreite des inkommensurablen Satelliten mit

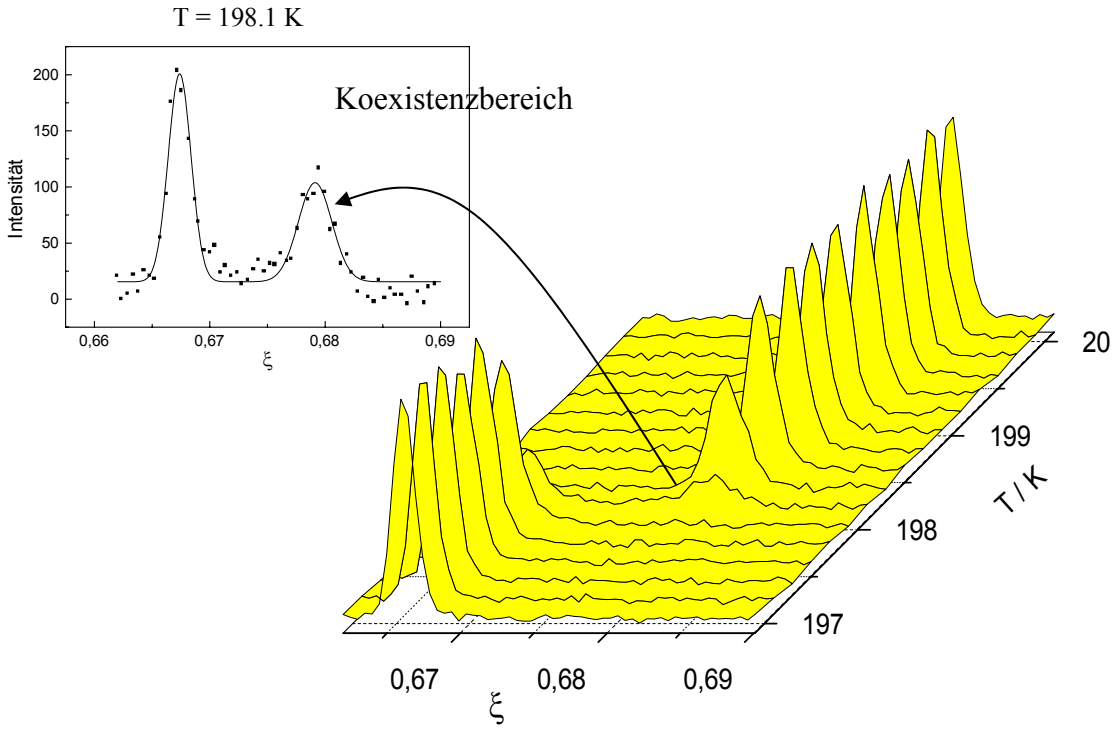


Abbildung 4.3 Satelliten erster Ordnung bei (2 0 2/3+δ) während einer Abkühlsequenz. Mit 0.2 K Temperaturschritt. Der Inset zeigt das Koexistenzbereich bei 198.1 K.

abnehmender Temperatur steigt. Zusätzlich zeigt diese Scanfolge die Existenz eines 0.3 K schmalen Temperaturbereiches bei 198.1 K, wo INC und C Phasen koexistieren. Die Intensität des inkommensurablen Satellits bleibt zunächst nahezu konstant. Bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur $T_C^{\downarrow} = 198.1\,\mathrm{K}$ beginnt die Intensität zu sinken. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite langsam zu, so dass die integrale Intensität (d.h. die Fläche unterhalb des Peaks) nahezu konstant bleibt. Die Halbwertsbreite (FWHM) erreicht ihr

Maximum im Koexistenzbereich der beiden Phasen. Dabei entsteht der kommensurable Satellit zuerst mit einer FWHM größer als jene des Haupstrukturreflexes (2 0 0). Diese nimmt mit sinkender Temperatur ab und erreicht ihren Endwert erst 2 K unterhalb von $T_C^{\downarrow}$. Im Koexistenzbereich bemerken wir zusätzlich eine leichte Erhöhung der Untergrundintensität im Bereich zwischen den beiden Satelliten.

- **Aufheizen**

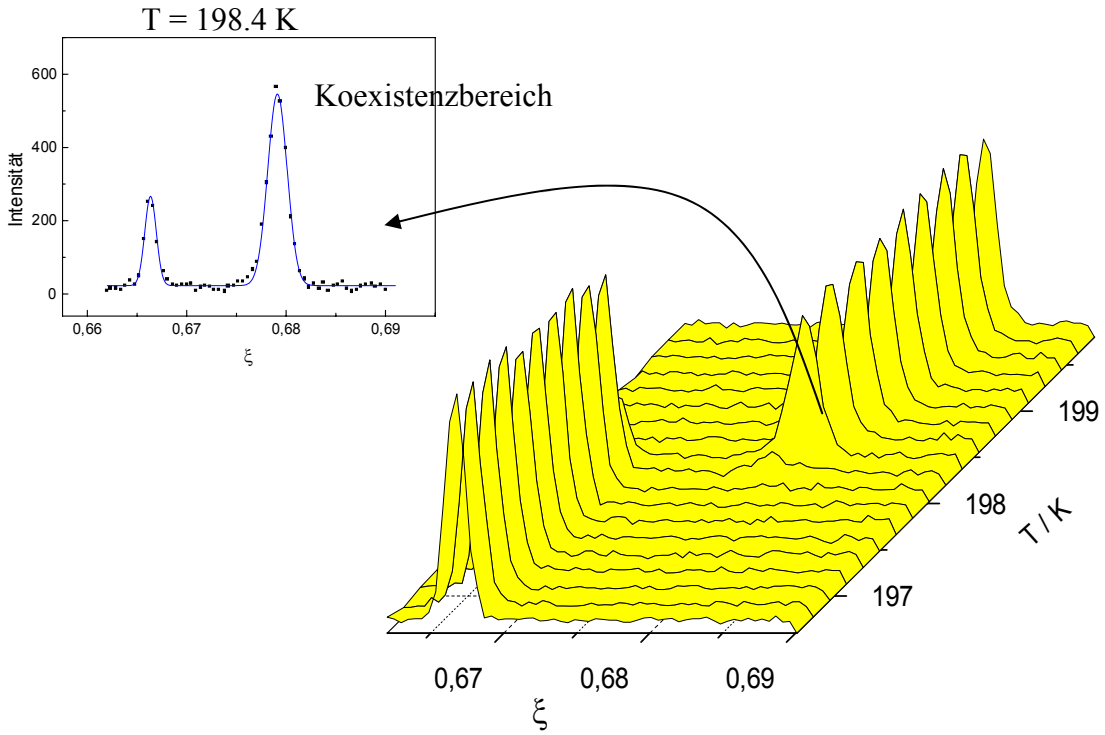


Abbildung 4.4 Satelliten erster Ordnung bei (2 0 2/3+δ) während einer Aufheizsequenz. Mit 0.2 K Temperaturschritt. Der Inset zeigt das Koexistenzbereich bei 198.4 K.

Beim Aufheizvorgang (Abbildung 4.4) sind dagegen weder Verbreiterung des kommensurablen Satellits noch die Zunahme der Untergrundintensität vorhanden. Die Halbwertsbreite und die Intensität des kommensurablen Satellits bleiben beim Aufheizen bis zur Umwandlungstemperatur $T_C^{\uparrow} = 198.4\,\mathrm{K}$ konstant. Bei dieser Temperatur beginnt der Kristall sich umzuwandeln. Die kommensurable Intensität sinkt, während der inkommensurable Satellit ansteigt. Wie beim Abkühlen ist dieser nahe $T_C^{\uparrow}$ breiter als der Hauptstrukturreflex. Bei weiter zunehmender Temperatur wird er schärfer und höher an Intensität.

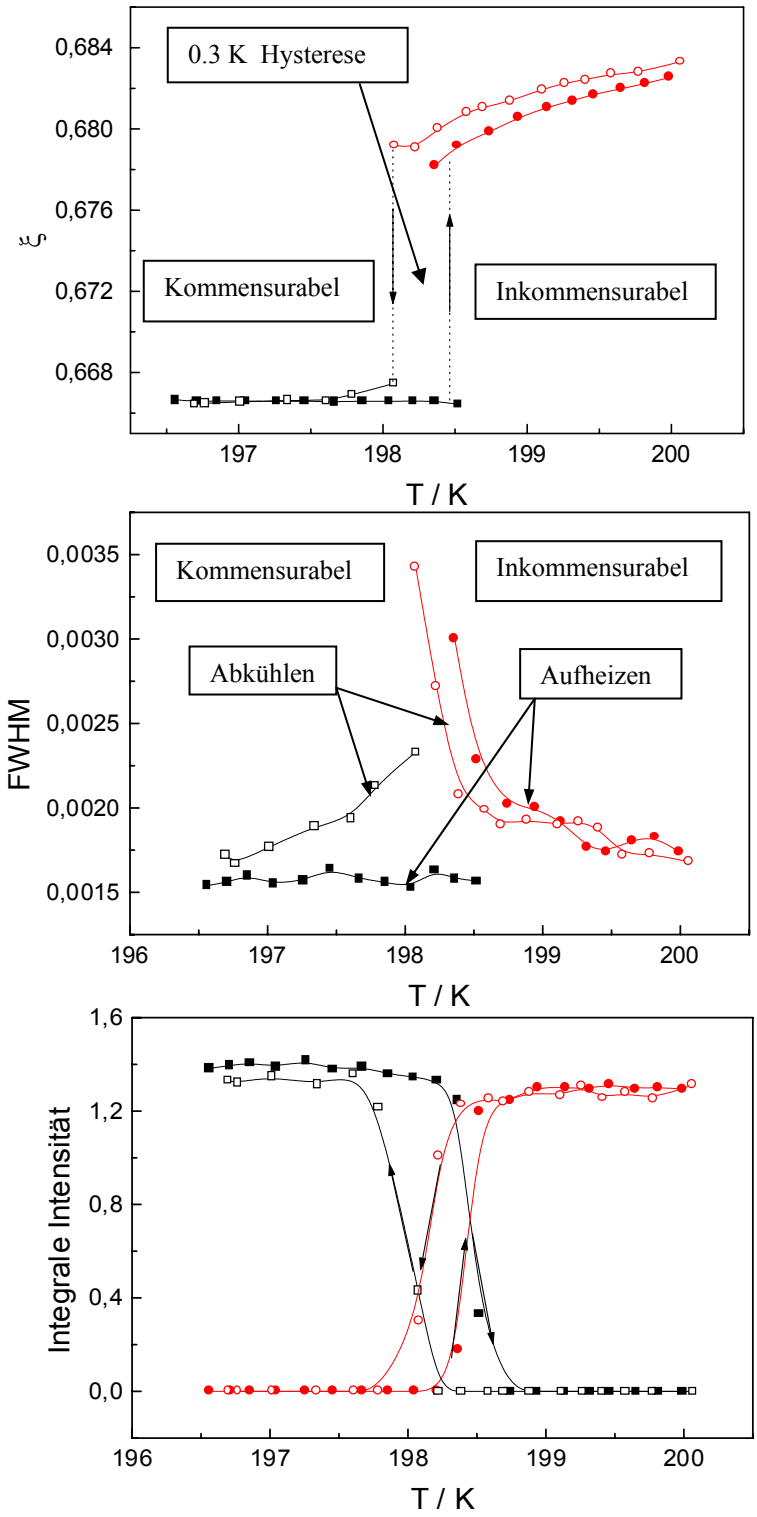


Abbildung 4.5 Zur Auswertung wurde eine gaussische Kurvenform angenommen. Oben: Satellitenposition. Mitte: Halbwertsbreite. Unten: Integrale Intensität. Als Funktion der Temperatur. Offene Symbole: Abkühlen. Volle Symbole: Aufheizen.

Abbildung 4.5 zeigt die numerischen Auswertungsergebnisse der beiden Scanfolgen. Dabei sind die Position $\xi(T)$, die Halbwertsbreite $\omega(T)$ und die integrale Intensität $I(T)$ der

Satelliten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Es fällt auf (Abbildung 4.5 oben), dass der kommensurable Peak während des Abkühlens zuerst nicht bei der Sollposition von $\xi = 2/3$ sondern bei einem leicht erhöhten Wert von ξ erscheint. Diese Verschiebung der Position des kommensurablen Satellits tritt nur beim Abkühlvorgang ein, nicht aber beim Aufheizen. Dies ist ein sicherer Hinweis darauf, dass die ferroelektrische kommensurable Phase unmittelbar nach der Lock-in Umwandlung nicht monodomänig sein kann. In anderen Worten, es bleiben Diskommensurationen (DC) in der kommensurablen Phase übrig, welche dann nach und nach mit weiterem Vordringen in den Stabilitätsbereich der ferroelektrischen Phase verschwinden. Dass dieser Effekt nur beim Abkühlen stattfindet, deutet auf die Existenz von Prozessen (Pinneffekte) hin, welche die freie Bewegung der DC´s hemmen. Man kann die Anzahl dieser überzähligen Diskommensurationen bzw. ihre Dichte abschätzen. Da nach dem Stripple / Antistripple Mechanismus die Diskommensurationen im RZC immer zu sechst erzeugt bzw. vernichtet werden, schreibt sich allgemein die Dichte ρ_D der Diskommensurationen als

$$\rho_D = 6\frac{q - q_C}{2\pi} = 6\frac{\xi - 2/3}{c} \quad \text{mit} \quad q = \xi c^* \text{ und } q_C = \frac{2}{3}c^*$$

Damit wird die Dichte der in der kommensurablen Phase überzähligen Diskommensurationen auf etwa 6.10^{-3} nm^{-1} abgeschätzt. Dies entspricht in etwa einer Diskommensuration in 167 Gitterkonstanten in **c**-Richtung. Die Dichte der Diskommensurationen in der inkommensurablen Phase nahe $T_C^{\downarrow}$ liegt dagegen bei etwa 0.1 nm^{-1} oder ca. eine DC je 10 Gitterkonstanten.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Bewegung der Diskommensurationen (und damit auch die Änderung der Modulationswelle) durch die Pinneffekte gehemmt wird, zeigt die höhere Position des inkommensurablen Wellenvektors während des Abkühlens. Der Unterschied in der Position des Modulationswellenvektors zwischen Abkühlen und Aufheizen ist am größten in der Nähe der Phasenumwandlung. Kurz oberhalb von T_C beträgt er etwa 0.002 in c* Einheiten. Das entspräche etwa 0.3% mehr Diskommensurationen während des Abkühlens. Unter der Annahme, dass diese Pinneffekte durch Kristalldefekte verursacht werden und, dass jede der überzähligen Diskommensurationen durch einen dieser Defekte festgehalten (gepinnt) wird, lässt sich die Konzentration der Kristalldefekte abschätzen auf einige 100 ppm. Die chemische Analyse der Probe zeigte, dass die Konzentrationen an Fremdionen im Kristall auch in dieser Größenordnung liegen. Der Hauptanteil der Verunreinigungen wird dabei von Kalium Kationen getragen.

Die Pinneffekte verursachen just oberhalb von T_C zwangsläufig eine Verbreiterung des inkommensurablen Satellits (Abbildung 4.5 Mitte), da die Hemmung der Bewegung der

gepinnten DC´s eine Verschlechterung der Kohärenz der Modulationswelle über den Kristall bedeutet. Dieser Verbreiterung kann aber auch ein Temperaturgradient ΔT zugrunde liegen. Der Grund dafür wäre die Temperaturabhängigkeit der Modulationswellenvektors in der inkommensurablen Phase. Liegt ein Temperaturgradient in der Probe vor, so führt dies dazu, dass im Kristall unterschiedliche Modulationen herrschen. Das resultiert zwangsläufig in einer Verbreiterung des inkommensurablen Satellits. Dieser Temperatureffekt wird umso stärker, je größer ΔT ist und je steiler die Steigung $a = \frac{d\xi_{Inc}}{dT}$ ist. Unter der Annahme, dass die Verbreiterung des inkommensurablen Satellits allein durch einen Temperaturgradienten verursacht wird, lässt er sich aus der Abweichung $\Delta\omega$ zwischen der FWHM des inkommensurablen (nahe T_C) und kommensurablen Reflexe und der Steigung α abschätzen.
a beträgt nahe T_C 0.0046 K^{-1}, die Halbwertsbreiten 0.003 für den inkommensurablen und 0.0016 für den kommensurablen Reflex. Daraus lässt sich die maximale Temperaturdifferenz über die Probe ΔT berechnen:

$$\Delta T = \frac{\Delta\omega}{a} \approx \frac{0.0014}{0.0046} K \approx 0.3K$$

Allgemein ist die Vergrößerung der FWHM ein Zusammenspiel zwischen den Pinneffekten und einem hypothetischen Temperaturgradienten. ΔT ist daher wahrscheinlich deutlich kleiner als der oben berechnete maximale Wert von 0.3 K.
Die Umwandlungstemperaturen beim Abkühlen und beim Aufheizen unterscheiden sich um 0.3 K. Sie beträgt $T_C^{\downarrow} = 198.1\,K$ beim Abkühlen bzw. $T_C^{\uparrow} = 198.4\,K$ beim Aufheizen. Allgemein wird eine derartige thermische Hysterese in allen Materialien, die eine Lock-in Phasenumwandlung aufweisen, ungeachtet der Messmethode beobachtet. Speziell für die verwandten Substanzen Rb_2ZnCl_4 und K_2ZnCl_4 hat sich gezeigt, dass ihre Größe stark von der Konzentration der Verunreinigungen (Fremdionen) im Kristall abhängt. Hamano *et al.*[24] konnte durch mehrmalige Rekristallisation der Ausgangslösung vor der Kristallzüchtung die thermische Hysterese von etwa 3 K auf 0.2 K reduzieren. Die chemischen Analysen der Proben stellten dabei eine Reduzierung der Fremdionenkonzentration von etwa 2000 ppm (für eine Probe mit 2.8 K Hysterese) auf ca. 100 ppm (für die Probe mit 0.2 K Hysterese) fest. Die gezielte Dotierung von RZC Kristalle mit Kalium zeigte dabei den umgekehrten Effekt, nämlich eine Erhöhung der thermischen Hysterese bis zu 30 K. Im Extremfall, wo die Verunreinigungskonzentration sehr groß wird (Prozentbereich) verschwindet sogar die Lock-in Umwandlung und der Kristall bleibt inkommensurabel. Dies ist ein sicherer Hinweis darauf, dass die thermische Hysterese ein von Kristalldefekten verursachter Effekt ist. Dass

dabei nicht nur Verunreinigungen sondern Kristalldefekte (wie Versetzungen, Leerstellen usw.) allgemein eine Rolle spielen, zeigen die sehr großen Hysteresen, welche mit der Czochralski Methode (aus der Schmelze) gezüchteten Kristalle auftreten. Ein RZC Kristall, welcher aus der Schmelze gezogen wurde, zeigte eine Hysterese von 20 K (Gibaud *et al.* [26]).

Die Wirkungsweise der Defekte im Kristall auf die Modulation kann wie folgt erklärt werden. Die Kristalldefekte, die sich nur durch die relativ langsame Diffusion im Kristall fortbewegen können, spielen in der inkommensurablen Phase die Rolle von Pinnzentren, welche die freie Bewegung von den Diskommensurationen hindern. Dies kommt daher zustande, dass sowohl Kristalldefekte als auch die DC´s Zentren für starke Verzerrungsfelder sind, und sich daher anziehen. Trifft eine Diskommensuration auf einen Kristalldefekt, so wird sie dadurch festgehalten (gepinnt) und man braucht eine größere treibende Kraft, um sie von diesen Pinnzentrum zu lösen. Einige Kelvin tief in der inkommensurablen Phase ist die DC-Dichte viel größer als die der Kristalldefekte. Mit anderen Worten, die Anzahl der nicht-gepinnten Diskommensurationen ist sehr viel größer als die der gepinnten DC´s. Bei einer Temperaturerniedrigung werden zuerst die freien Diskommensurationen aus dem Kristall entfernt. Die restlichen DC´s relaxieren in dem von Diskommensurationen frei gewordenen Raum und passen so ihre jeweiligen Abstände an die neue Temperatur an. Eine neue Modulationswelle mit kleinerem Wellenvektor (bzw. größerer Wellenlänge) wird erzeugt. Da sich aber die gepinnten Diskommensurationen nicht bewegen können, nehmen sie nicht an dieser kollektiven Anpassung teil. Dies verursacht zwar eine Störung in der Kohärenz der Modulationswelle (der inkommensurable Satellit ist etwas breiter als der Braggreflex (200)), dennoch bleibt die Wirkung dieser Störung klein, solange die Anzahl der freien Diskommensurationen stark überwiegt. Das ist nicht der Fall, wenn sich die Probe der Umwandlungstemperatur von oben nähert. Die FWHM des inkommensurablen Satelliten, welche ein Maß für die Modulationskohärenz ist, steigt an. Sinkt die Temperatur weiter ab, so beginnen auch die gepinnten DC´s sich von den Pinnzentren zu lösen, da die thermodynamische treibende Kraft immer größer wird und somit die Pinnenergie aufbringen kann. Dies bedeutet, dass beim Abkühlen die Umwandlungstemperatur niedriger und die Diskommensurationendichte höher liegen als die eines hypothetischen perfekten Kristalls (keine Pinnzentren). Geht man davon aus, dass die Stärke des Pinneffektes stark von der Art des Kristalldefektes abhängt (Maheswari 1999), so werden die Diskommensurationen nach und nach von ihrem Anker gelöst. Die am stärksten gepinnten Diskommensurationen bleiben

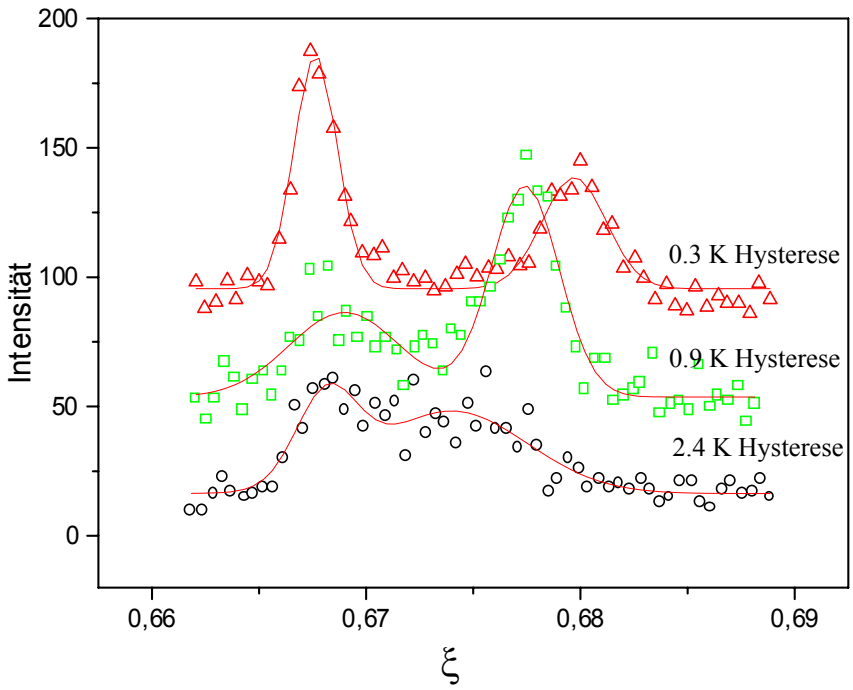


Abbildung 4.6 Satelliten erster Ordnung im Koexistenzbereich beim Abkühlen in drei Proben mit unterschiedlich großen thermischen Hysteresen. Die Verbreiterung der Satelliten steigt mit der Hysterese an.

dagegen bis innerhalb der kommensurablen Phase (unterhalb $T_C^{\downarrow}$) und verursachen damit sowohl die leichte Verschiebung des kommensurablen Wellenvektors als auch dessen Verbreiterung gegenüber dem Braggreflex. Diese überzähligen DC´s verschwinden erst bei weiterem Absinken der Temperatur.

Diesem Bild nach würde das Ausmaß der Verbreiterung der Satelliten im Allgemeinen und besonders im Koexistenzbereich stark von der Defektkonzentration im Kristall abhängen. Im Extremfall, wo diese Konzentration einen kritischen Wert erreicht, würden die beiden Satelliten so breit sein, dass sie ineinander fließen. Man erhält dann eine Art diffuse Streuung, deren Intensität auf dem Bereich zwischen den theoretischen Werten der kommensurablen und inkommensurablen Wellenvektoren erstreckt. Abbildung 4.6 zeigt Scans aus den Koexistenzbereichen dreier Proben, deren thermischen Hysteresen 0.3, 0.9 und 2.4 K betragen. Wie erwartet steigt die Linienbreite der Satelliten im Koexistenzbereich mit zunehmender Hysterese (bzw. Defektkonzentration) an. Die Probe mit 2.4 K Hysterese weist im Koexistenzbereich der C und INC Phasen nur noch eine diffuse Intensitätsverteilung. Dies stellt ein sicheres Beweis dafür dar, dass das Pinning der DC´s (bzw. der Stripples und Antistripples) eine wesentliche Rolle im Übergangsprozess zwischen der C und INC Phasen spielt.

Beim Aufheizen startet man dagegen von einem monodomänigen Zustand (d.h. es gibt keine Diskommensurationen). Der Einfluss der Kristalldefekte auf die Modulation ist verschwindend gering, da es keine (bzw. sehr wenige) DC's gibt, welche es zu pinnen gilt. Der kommensurable Wellenvektor bleibt bei einer konstanten Position und ist mit dem Hauptstrukturreflex gleichbreit. Beim Erreichen der Umwandlungstemperatur $T_C^{\uparrow}$ werden überall in der Probe Stripples erzeugt, welche im Kristall wachsen und eine periodische Anordnung von DC´s kreieren. Sie treffen dadurch zwangsläufig auf Kristalldefekte und werden damit festgehalten. Die so erzeugte inkommensurable Struktur weist eine niedrige Kohärenzlänge ihrer Modulation auf und der zugehörige Satellit wird somit breit. Mit weiterem Erhöhen der Temperatur, werden immer mehr Diskommensurationen im Kristall eingebaut und der Satellit wird schmaler bis seine FWHM die des Braggpeak gleicht.

Das Auftreten während des Umwandlungsvorganges eines Koexistenzbereiches, dessen Größe und Aussehen in direktem Zusammenhang mit der thermischen Hysterese (und damit mit der Kristalldefektkonzentration) stehen, macht es erforderlich, eine genaue Vorschrift festzulegen, um die Phasenumwandlungstemperatur zu bestimmen. Um dies auf eine physikalisch sinnvolle und mit anderen Messmethoden konsistente Weise zu tun werden die Messungen der dielektrischen Konstante herangezogen.

Dielektrische Messungen

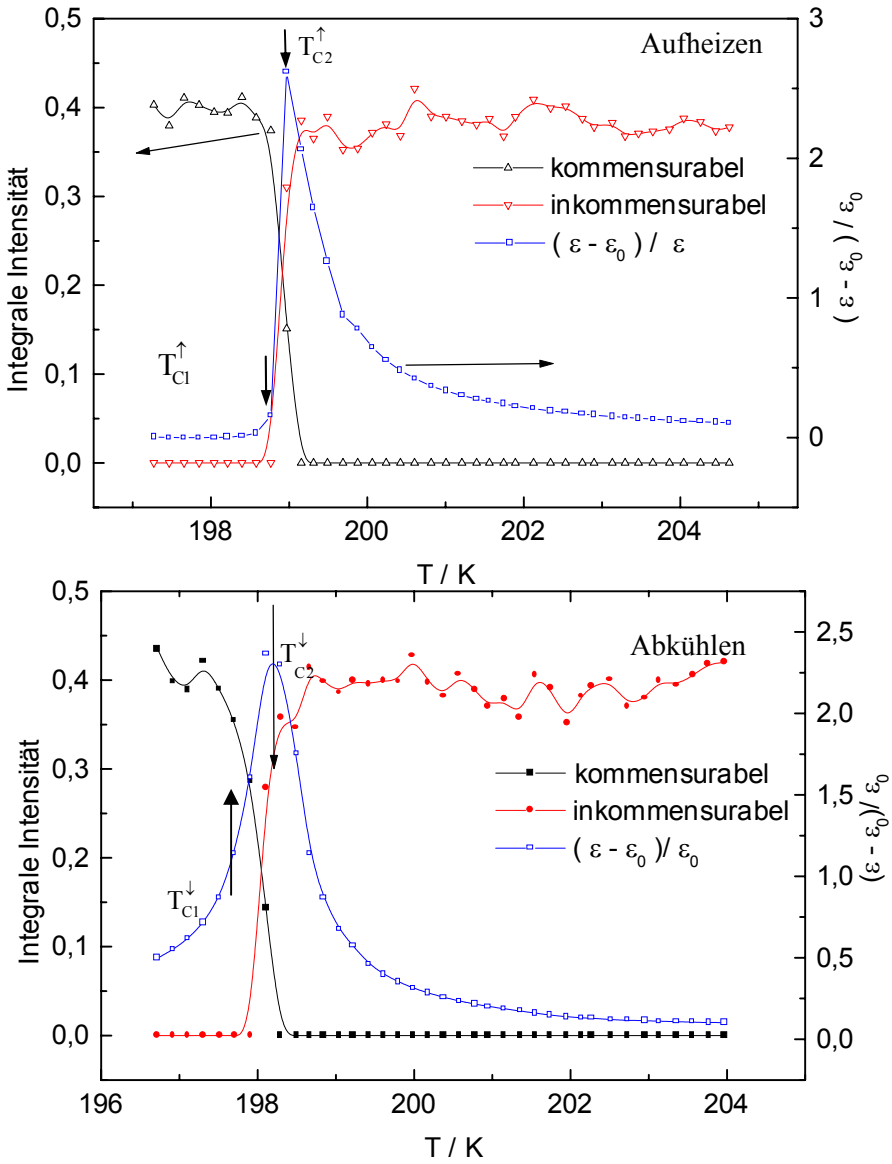


Abbildung 4.7 Integrale Intensität der Satelliten erster Ordnung und die relative Änderung der dielektrischen Konstante als Funktion der Temperatur. Oben: Aufheizen. Unten: Abkühlen. Die thermische Hysterese beträgt 0.6 K.

Abbildung 4.7 zeigt die integralen Intensitäten der kommensurablen bzw. inkommensurablen Satelliten und die relative Änderung $(\varepsilon - \varepsilon_0)/\varepsilon_0$ in der dielektrischen Konstante ε als Funktion der Temperatur beim Aufheizen und Abkühlen. Die thermische Hysterese der hier verwendeten Probe liegt bei etwa 0.6 K. Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante tief in der kommensurablen Phase. Der Beitrag zu ε, welcher für die Lock-in Umwandlung von Interesse ist, ist derjenige der aus der Bewegung der DC´s unter dem Messfeld entsteht. Da die Polarisationen der von den Diskommensurationen getrennten Domänen antiparallel sind,

verursacht ein Wechselfeld entlang der polaren Achse eine Schwingung der DC´s gegeneinander und führt so zu einer Schwingung der Gesamtpolarisation des Kristalls (Abbildung 4.8). Die kommensurable Struktur ist dagegen monodomänig und der DC´s

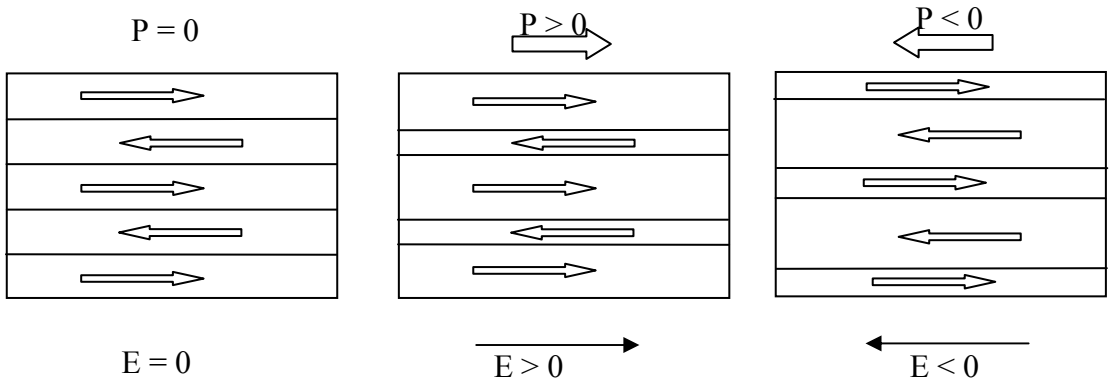


Abbildung 4.8 Beitrag der Diskommensurationen zur dielektrischen Konstante. Die Gesamtpolarisation des Kristalls in der inkommensurablen Phase oszilliert mit dem Messfeld

Beitrag zu ε ist dementsprechend gleich Null (Abbildung 4.7 oben). Mit dem Erscheinen der ersten Diskommensurationen im Kristall bei $T_{C1}^{\uparrow}$ (inkommensurable Intensität beginnt anzusteigen) nimmt dieser Beitrag plötzlich einen endlichen Wert an. Aus der Aufheizkurve (Abbildung 4.7 oben) entnimmt man, dass die Dielektrizitätskonstante ein Maximum genau bei der Temperatur $T_{C2}^{\uparrow}$ erreicht, in welcher der Kristall vollständig inkommensurabel wird. Mit weiter zunehmender Temperatur sinkt ε wieder und nähert sich tief in der inkommensurablen Phase dem Wert ε_0. Dieses Absinken der Beiträge der DC´s wird dadurch erklärt, dass bei höheren Temperaturen die Dichte der Diskommensurationen stark ansteigt bzw. der Abstand zwischen benachbarten DC´s absinkt. Damit steigt auch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den DC´s. Die Oszillationsamplitude der DC wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Die Änderung der Polarisation als Antwort auf das oszillierende Feld nimmt also ab.

Beim Abkühlen (Abbildung 4.7unten) verhält es sich umgekehrt. Die Abstände zwischen den Diskommensurationen vergrößern sich mit abnehmender Temperatur und ε wird dementsprechend größer. Beim Erreichen der Temperatur $T_{C2}^{\downarrow}$, bei welcher der Kristall sich umzuwandeln beginnt (inkommensurable Intensität sinkt), erreicht sie ein Maximum ε_{max}. Unterhalb von $T_{C2}^{\downarrow}$ fällt ε langsam ab und nimmt erst nach einigen Grad Kelvin ihren kommensurablen Endwert ε_0 an. Dieses langsame Absinken der DC-Beitrag zu ε bis hinein in

der kommensurablen Phase bedeutet, dass Restdiskommensurationen einige Grad tief in der C Phase noch vorhanden sind. Dies ist in voller Übereinstimmung mit der Interpretation der verbreiterten kommensurablen Satelliten beim Abkühlen (siehe Seite 58).

In der Literatur wird in Analogie zur normalen ferroelektrischen Phasenumwandlung $T(\varepsilon_{max})$ (hier mit $T_{C2}^{\downarrow\uparrow}$ bezeichnet) üblicherweise als die Lock-in Phasenumwandlungstemperatur bezeichnet. Unter der Berücksichtigung der diffraktometrischen Daten entspricht diese Temperatur (unabhängig von der Richtung der Temperaturänderung (Aufheizen o. Abkühlen)) einem nahezu vollständigen inkommensurablen Zustand des Kristalls. In anderen Worten entspricht $T_{C2}^{\downarrow}$ beim Abkühlen dem Beginn der Umwandlung während $T_{C2}^{\uparrow}$ beim Aufheizen dem Ende der Phasenumwandlung entspricht. Das sind zwei unterschiedliche Stadien der Umwandlung. Es erscheint wegen des von Probe zu Probe variierenden Koexistenzbereiches sinnvoller, die Umwandlung durch die diesen Bereich begrenzenden Temperaturen und die Größe der thermischen Hysterese zu charakterisieren. In dieser Vorgehensweise erscheint dann der Bereich zwischen der reinen C und INC Phasen wie eine zusätzliche intermediäre Phase. Diese Betrachtungsweise ist auch physikalisch sinnvoll, da bei Proben mit thermischen Hysteresen größer als 1 K dieser intermediäre Zustand aus einer diffusen Verteilung von inkommensurablen Modulationswellenvektoren besteht (siehe Abbildung 4.6), welcher weder als rein inkommensurabel bzw. rein kommensurabel noch als eine Koexistenz dieser beiden bezeichnet werden kann. Der Übergang von der wohl definierten inkommensurablen Struktur zu diesem intermediären Zustand und umgekehrt wird durch $T_{C2}^{\downarrow}$ bzw. $T_{C2}^{\uparrow}$ wiedergegeben. Die Temperaturen $T_{C1}^{\downarrow}$ und $T_{C1}^{\uparrow}$, bei denen der Kristall zwischen der kommensurablen Phase und dem intermediären Zustand umschaltet, entsprechen dem Erreichen bzw. dem Abweichen der kommensurablen Satellitenintensität vom konstanten Maximalwert (Abbildung 4.7). Beim Aufheizen kann man $T_{C1}^{\uparrow}$ auch aus der Änderung der Kurvensteigung der Dielektrizitätskonstante ablesen.

Diese Ergebnisse der dielektrischen Permittivität stimmen weitgehend mit jenen in der Literatur überein. Insbesondere hatte Fousek *et al.* [28] durch Kombinierte Doppelbrechung und ε-Messungen Hinweise darauf gefunden, dass die Temperatur, bei der die dielektrische Konstante ihr Maximum erreicht (d.h. T_{C2}), die obere Temperaturgrenze des „Koexistenzbereiches“ darstellt. Es ist allerdings das erste Mal, dass die Untere Temperaturgrenze der Umwandlung (besonders beim Abkühlen) akkurat bestimmt wurde. Dazu wurde es durch den Einsatz der hochauflösenden γ–Diffraktometrie möglich, die volle Einwirkung der Defektkonzentration im Kristall auf die inkommensurable Modulation zu

charakterisieren. Trotz diese Übereinstimmung sollte ein Vergleich der hier dargestellten Ergebnisse und denen der Literatur mit Vorsicht vorzunehmen. Der Grund dafür ist der Unterschied im Messablauf. Die Messungen der dielektrischen Konstante in Abbildung 4.7wurden in Korrelation mit der γ-Diffraktometrie gewonnen. Das heißt, dass für jeden Messpunkt zuerst die Temperatur stabilisiert, was für ein Temperatursprung von 0.2 K etwa 3 bis 5 min in Anspruch nimmt, dann ein Satellitenscan durchgeführt wird. In der Regel dauert jeder Scan abhängig von der momentane Aktivität der Iridiumquelle zwischen 45 Minuten und 2 Stunden. Anschließend wird die dielektrische Konstante gemessen und die Temperatur wird dann für den nächsten Messpunkt eingestellt usw. In anderen Worten, verstreicht zwischen zwei Messungen der dielektrischen Konstante etwa 1 bis 2 Stunden. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zwischen den in dieser Arbeit ausgeführten ε–Messungen und jenen in der Literatur ([17],[22],[28],...), welche immer mit einer kontinuierlichen Temperaturänderung (mit Raten von 0.2 bis 1 K/min) durchgeführt wurden. Es ist von besonderer Bedeutung diese Tatsache immer im Auge zu behalten, besonders da die dielektrische Konstante sowohl in der kommensurablen als auch in der inkommensurablen Phase eine Langzeit Relaxation aufweist, welche sich in Zeitskala von 1 Stunde und mehr abspielt([45]-[47], [39]-[43]). Abbildung 4.9 zeigt als Beispiel dafür die zeitliche Änderung der dielektrischen Konstante bei drei unterschiedlichen Temperaturen $T_1 = T_{C2}^{\downarrow} - 0.1\text{K}$, $T_2 = T_{C2}^{\downarrow} - 0.5\text{K}$ und $T_3 = T_{C2}^{\downarrow} - 1.5\text{K}$. Dabei wurde die Probe mit einer Rate von 0.5 K/min bis zu T_1 abgekühlt und sofort nach der Temperaturstabilisierung den zeitlichen Ablauf der Änderung in ε aufgenommen. Die Temperatur der Probe während der Messzeit war bis auf eine Schwankung von 0.01 K konstant.

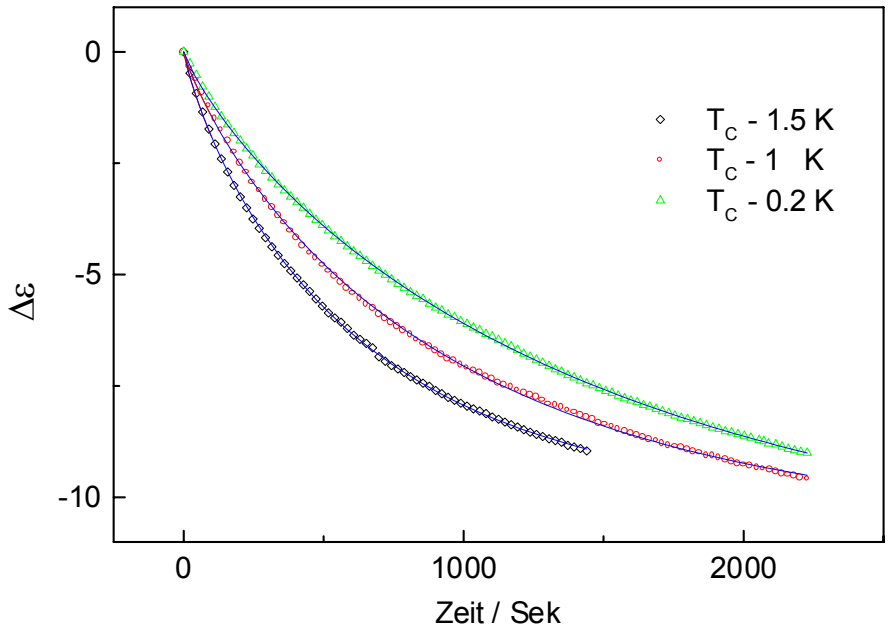


Abbildung 4.9 Langzeit Relaxation der dielektrischen Konstante nahe der Lock-in Phasenumwandlung

Es war nicht möglich, diesen zeitlichen ε–Abfall durch einen einfachen Exponentialabfall anzupassen. Dies bedeutet, dass mindestens zwei Mechanismen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten für den ε–Abfall verantwortlich sind. Einer davon ist das Depinning der Diskommensurationen von den Defekten im Kristall. Da diese Pinnzentren unterschiedliche Pinnenergien besitzen [60], ist dieser Prozess mit unterschiedlichen Relaxationszeiten verknüpft. Da Depinning die Mobilität der DC´s erhöht, würde dies allerdings eine Erhöhung von ε verursachen. Die DC´s können leichter auf das Messfeld reagieren. Man beobachtet dagegen für alle Temperaturen unterhalb T_C einen Abfall der dielektrischen Konstante. Das bedeutet, dass die freigewordenen Diskommensurationen durch Nukleation und Wachstum von Antistripples sofort vernichtet werden. Dieser Prozess, welcher sofort am Depinning anschließt, findet mit einer anderen Relaxationszeit statt. Oft werden komplexe Relaxationseffekte mit unterschiedlichen Zeitkonstanten durch die „gestreckte“ Exponentialfunktion

$$\Delta\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon_0 \exp(-(t/\tau)^\alpha) \qquad 4.1$$

beschrieben. Darin sind $\Delta\varepsilon_\infty$ der Wert im Gleichgewicht ($t \to \infty$), $\Delta\varepsilon_0$ der Präexponentialfaktor, τ die Zeitkonstante und α eine Zahl zwischen 0 und 1 ($0 < \alpha \leq 1$). Diese Beziehung bedeutet, dass der beobachtete ε–Abfall als die Summe über mehrere Prozesse, welche jeder für sich einen Exponentialgesetz folgt, verstanden werden soll. Die Anpassung

der Funktion 4.1 an den Kurven in Abbildung 4.9 lieferte sehr gute Ergebnisse. Die effektive Zeitkonstante τ nimmt dabei mit abnehmender Temperatur stark ab ($\tau(T_1)$ = 1500 sek, $\tau(T_2)$ = 960 sek und $\tau(T_3)$ = 644 sek). Der Potenzfaktor α hängt dagegen kaum von der Temperatur ab ($\alpha(T_1)$ = 0.833, $\alpha(T_2)$ = 0.826, $\alpha(T_3)$ = 0.836). Bedeutend hier ist die Tatsache, dass die dielektrische Konstante auch nach einer Stunde bei konstanter Temperatur weiter (leicht) abnimmt. Dies stellt ein Hinweis darauf, dass die ε- Messungen in Abbildung 4.7 im Gegensatz zur Literatur viel näher an die Gleichgewichtswerten von ε sind. Dieser Sachverhalt wird von großer Bedeutung für die Interpretation und das Verständnis der Messergebnisse sein, wenn die Probe unter dem Einfluss eines statischen elektrischen Feldes steht.

Im Folgenden Kapitel werden die Einwirkungen eines entlang der polaren Achse angelegten elektrischen Feldes auf die Struktur der Kristallmodulation untersucht. Dabei werden genau wie unter Nullfeld die kombinierte Messung der dielektrischen Konstante und die γ–Diffraktometrie an den Satelliten erster Ordnung herangezogen. Anschließend wird ein E-T-Phasendiagramm durch Eintrag der dem Lock-in Übergang charakteristischen Temperaturen erstellt.

4.1.2 Elektrisches Feld

Ähnlich wie unter Nullfeld werden zuerst die diffraktometrischen dann die kombinierten Diffraktometrie/Dielektrizität Messergebnisse vorgestellt. Dabei wird die Probe zuerst etwa 20 K oberhalb des Lock-in Phasenüberganges gebracht, dann wird das elektrische Feld angelegt bzw. geändert. Für jede eingestellte Feldstärke wird dann ein Temperaturzyklus Abkühlen/Aufheizen durchgeführt.

Abbildung 4.10 zeigt eine beim Abkühlen aufgenommene Scansequenz. Das angelegte elektrische Feld beträgt 3 kV/cm. Die Probe zeigte in Abwesenheit des Feldes eine thermische Hysterese von 0.3 K und ein Koexistenzbereich der gleichen Größe (vgl. Abbildung 4.3).

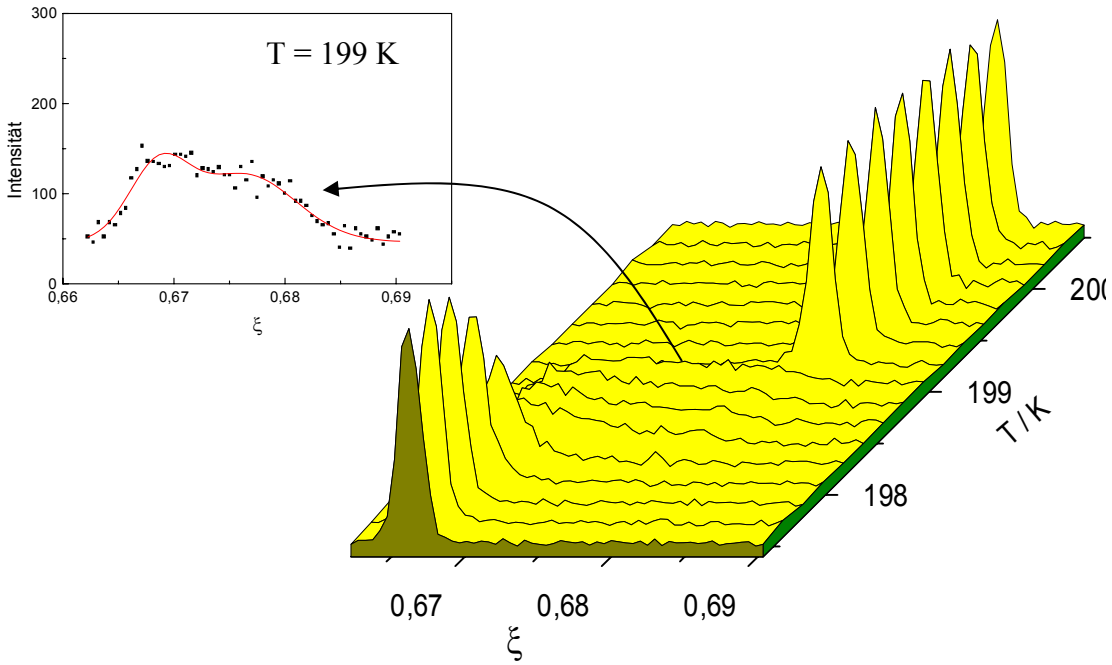


Abbildung 4.10 Satelliten erster Ordnung einer Probe unter einem elektrischen Feld (E = 3 kV/cm) beim Abkühlen. Die Probe wies bei E = 0 eine thermische Hysterese und einen Koexistenzbereich von 0.3 K auf.

Bei der Betrachtung dieser Scansequenz fällt sofort auf, dass einerseits der Bereich des intermediären Zustandes von 0.3 K auf etwa 1.1 K gestiegen ist; andererseits sind die Satelliten in diesem Bereich viel breiter geworden als in Abwesenheit des Feldes (Vgl. Abbildung 4.3). Der intermediäre Zustand zwischen der reinen kommensurablen und der reinen inkommensurablen Phasen ähnelt in seiner Intensitätsverteilung dem eines Kristalls mit einer 2.5 K thermischer Hysterese unter Nullfeld (Vgl. Abbildung 4.6). Es besteht nur noch aus einer diffusen Intensitätsverteilung zwischen den Positionen des kommensurablen und des inkommensurablen Modulationswellenvektors (Abbildung 4.10 Inset). Zusätzlich verschiebt

sich die die obere Temperaturgrenze $T_{C2}^{\downarrow}$ des Überganges zwischen der wohl definierten inkommensurablen Phase und dem intermediären Zustand unter der Einwirkung des E-Feldes zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung beträgt etwa 1 K für E = 3 kV/cm. Die Übergangstemperatur $T_{C1}^{\downarrow}$, welche den Übergang zur wohl definierten kommensurablen Phase blieb dagegen nahezu unverändert.

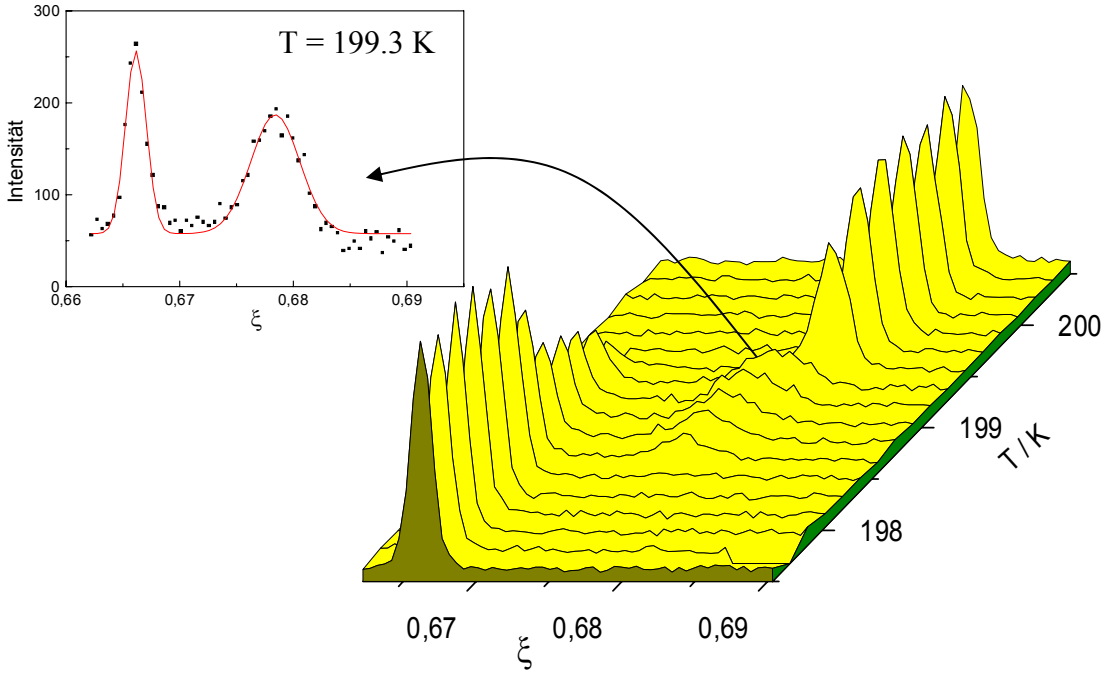


Abbildung 4.11 Satelliten erster Ordnung beim Aufheizen und einem entlang der polaren Achse angelegten E-Feld (E = 3 kV/cm). Probe mit einer thermischen Hysterese von 0.3 K

Beim Aufheizen ist die Entwicklung der Satelliten erster Ordnung in Abbildung 4.11dargestellt. Ähnlich wie unter Nullfeld ist die Verbreiterung der Satellitenreflexe beim Aufheizen weniger ausgeprägt als beim Abkühlen. Die Reflexe im intermediären Zustand sind zwar viel breiter als in Abwesenheit des Feldes (Vgl. Abbildung 4.4), man kann dennoch zwei gaußsche Maxima der Intensität lokalisieren. Dieser Unterschied zwischen Abkühlen und Aufheizen lässt hier auch vermuten, dass dieser Effekt in enger Beziehung zu den Pinneffekten steht. Analog zum Abkühlen, wird die charakteristische Temperatur $T_{C2}^{\uparrow}$ unter der Aktion des E-Feldes um etwa 1 K verschoben während $T_{C1}^{\uparrow}$ nahezu konstant bleibt. Die thermische Hysterese bleibt dagegen vom Feld unbeeinflusst.

Das Ausmaß dieses Verhaltens ist von der Stärke des elektrischen Feldes abhängig. Abbildung 4.12zeigt in Höhenliniendiagramme das Verhalten der Satelliten erster Ordnung der Probe unter unterschiedlichen Feldstärken als Funktion der Temperatur. Links sind die Aufheiz- und rechts die Abkühlkurven dargestellt. Das elektrische Feld beträgt 0, 3,

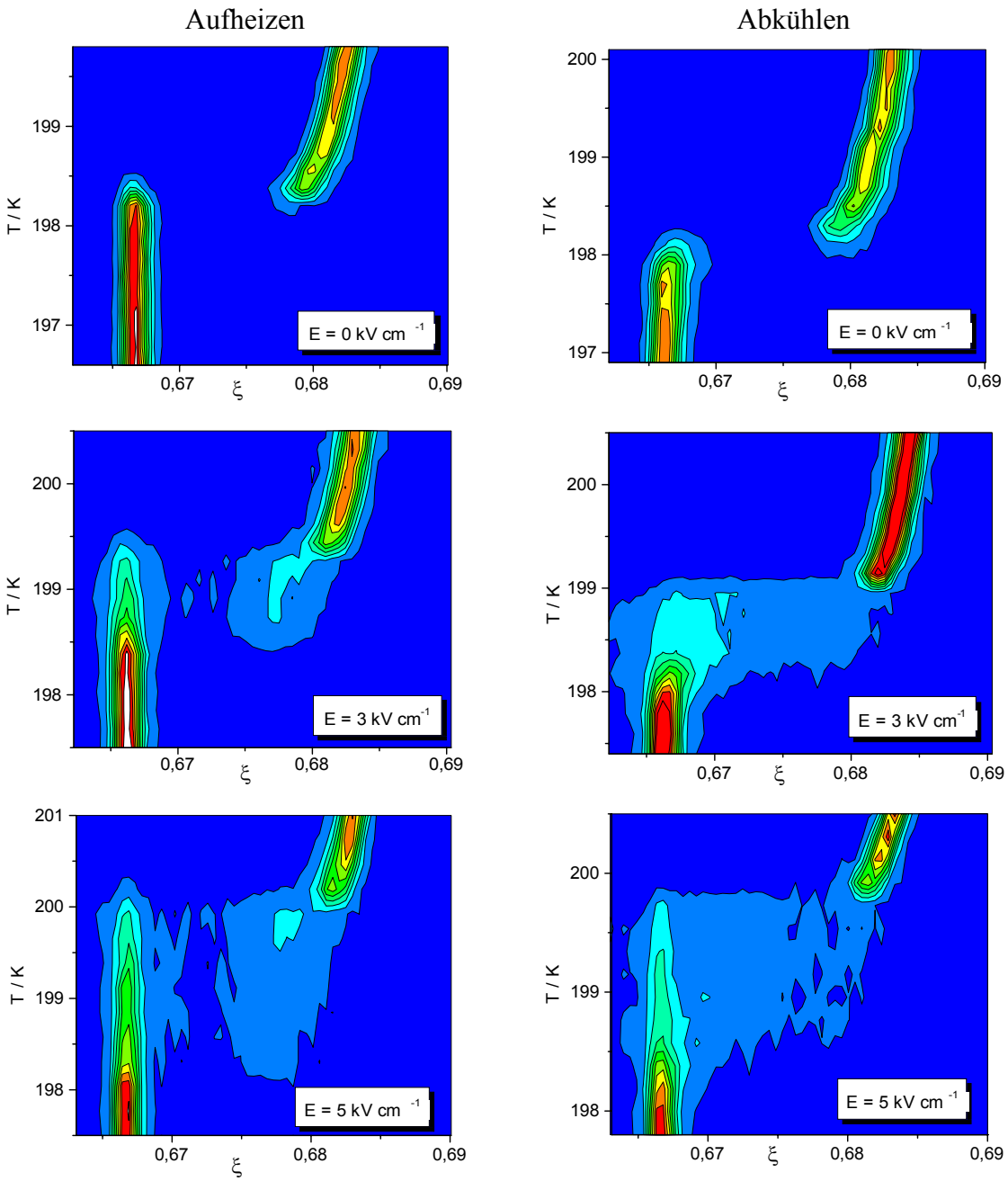
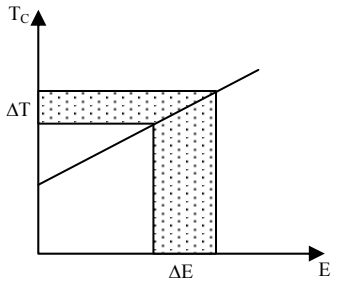


Abbildung 4.12 Entwicklung der Satellitenposition und Intensität als Funktion der Temperatur unter unterschiedlichen Feldstärken. Zum Vergleich sind auch die Nullfeld Daten dargestellt (oben). Links ist das Aufheiz- und rechts das Abkühlverhalten dargestellt. Die Intensitätsverteilung ist im intermediären Zustand (INT) beim Abkühlen erheblich diffuser als beim Aufheizen.

und 5 kV/cm. Je höher ist das E-Feld desto größer ist der Stabilitätsbereich des intermediären Zustandes (0.3 K unter Nullfeld bis etwa 1.7 K unter 5 kV/cm). Dabei wird die Intensitätsverteilung in diesem Temperaturbereich mit ansteigender Feldstärke immer diffuser. Die Temperaturen $T_{C1}^{\downarrow\uparrow}$ bleiben dabei ungeachtet der Feldstärke nahezu konstant,

während $T_{C2}^{\uparrow\downarrow}$ mit dem elektrischen Feld ansteigen. Die Steigung $\frac{dT_{C2}^{\downarrow\uparrow}}{dE}$ beträgt etwa $0.35\ \mathrm{Kcm/kV}$.

Dieses Verhalten und insbesondere die Vergrößerung des Stabilitätsbereiches und die Verstärkung des diffusen Charakters des intermediären Zustandes ist an sich erstaunlich. Man erwartete a priori, dass sich der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Lock-in Phasenumwandlung auf die Erhöhung der Übergangstemperatur reduziert. In der Vergangenheit wurde der Einfluss von elektrischen Felder auf dem ferroelektrischen Übergang in RZC durch Messung der Doppelbrechung [28], der dielektrischen Konstante ([22], [28]) sowie durch Röntgen- [21] Neutronstreuung [4] untersucht. Die Ergebnisse davon deuteten darauf hin, dass sich die Umwandlungstemperatur mit dem Feld zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Steigung $\frac{dT_C}{dE}$ variierte dabei von Autor zu Autor zwischen 0.3 bis etwa 0.5 Kcm/kV. Eine Vergrößerung des Koexistenzbereich (hier mit Intermediären Zustand bezeichnet) wurde dagegen bei keiner dieser Arbeiten beobachtet. Diese Diskrepanz zwischen den hier vorgestellten Ergebnisse und der Literatur könnte auf das Auftreten eines Feldgradienten in unseren Proben beruhen. Eine ortsabhängige Änderung der Feldstärke in der Probe würde zwangsläufig einen Gradienten in der Verschiebung der Umwandlungstemperatur verursachen. Analog zum im vorigen Kapitel diskutierten Effekt eines Temperaturgradienten würde dies eine Vergrößerung des intermediären Bereiches verursachen. Wenn Andererseits der Modulationswellenvektor vom elektrischen Feld abhängt, bedeutet dies, dass nahe dem Phasenübergang verschiedene Modulationen nebeneinander im Kristall existieren würden. Das würde auch eine Verbreiterung der Satelliten verursachen. Es gibt allerdings mehrere Gründe, welche gegen einen derartigen hypothetischen Feldgradienten sprechen. Geht man nämlich von einer linearen Verschiebung von T_C mit dem Feld mit einer Steigung α_E = 0.35 Kcm/kV aus, so kann man zunächst abschätzen, dass um eine Vergrößerung des intermediären Bereiches von 0.3 K ohne Feld auf 1.1 K unter E = 3 kV/cm zu realisieren, eine örtliche Änderung des E-Feldes in der Probe von mehr als 60 % notwendig sei.



$$\alpha_E = \frac{dT_C}{dE} = 0.35 \mathrm{Kcm/kV}$$

Für eine Feldstärke von 3 kV/cm beträgt ΔT etwa 0.8K. Daraus lässt sich ΔE über die Probe abschätzen

$$\Delta E = \frac{\Delta T}{\alpha_E} \approx \frac{0.8}{0.35} \approx 2.2 \mathrm{kV/cm}$$

Eine ortsabhängige Änderung der Feldstärke über die Probe könnte in unseren Fall durch Unterschiede der Kristalldicke verursacht werden. Das ist der Fall bei schlechter Planparallelität der Elektroden oder zu grobe Rauhigkeit der Kristalloberflächen. Allerdings bedeutet eine so große Änderung der Feldstärke über die Probe, welche eine nominale Dicke von 2 mm besitzt, dass die mit den Silberelektroden überzogenen Flächen eine Rauhigkeit von mindestens 0.6 mm aufweisen müssten. Dies können wir absolut ausschließen, da die Probe vor dem Anbringen der Elektroden poliert wurde und optische Qualität sowie eine gute Planparallelität aufwies.

Auf der anderen Seite müsste ein Feldgradient auf dieselbe Art und Weise auf die Phasenumwandlung ungeachtet der Richtung der Temperaturänderung wirken. Dementsprechend ist der Unterschied in der Intensitätsverteilung zwischen dem Aufheizen und dem Abkühlen dadurch nicht zu erklären. Weiter ist die Tatsache, dass die untere Temperaturgrenze $T_{C1}^{\uparrow\downarrow}$ zum kommensurablen Zustand nahezu feldunabhängig ist, im Kontext von Gradienten des Feldes allein dadurch zu erklären, dass ein nicht zu vernachlässigender Bereich des Kristalls feldfrei bleiben muss. Aus den Intensitätsverhältnissen der Satelliten (siehe Abbildung 4.13 weiter unten) beim Aufheizen kann man abschätzen, dass dieser feldfreie Bereich etwa ein Drittel des durchstrahlten Kristallvolumens ausmachen müsste. Dies hieße, dass die Elektrode nur 66% der Kristalloberfläche bedeckt, was allerdings sofort auffallen müsste und unvereinbar mit der Sorgfalt in der Probenpräparation ist.

Ein weiterer, nicht unwesentlicher Grund, welcher sowohl ein E-Feld Gradient als auch eine fehlerhafte Probenpräparation als Ursache der Vergrößerung des intermediären Bereiches und der Verbreiterung der Satelliten ausschließt, ist die Tatsache, dass alle untersuchten Proben (mehr als zehn) einen ähnliches Verhalten zeigen. Tatsächlich kann man davon ausgehen, dass die in den Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12 dargestellten Eigenschaften des Lock-in Überganges dem Kristall intrinsisch sind. Auf den Unterschied zu den Literaturdaten wird weiter unten eingegangen.

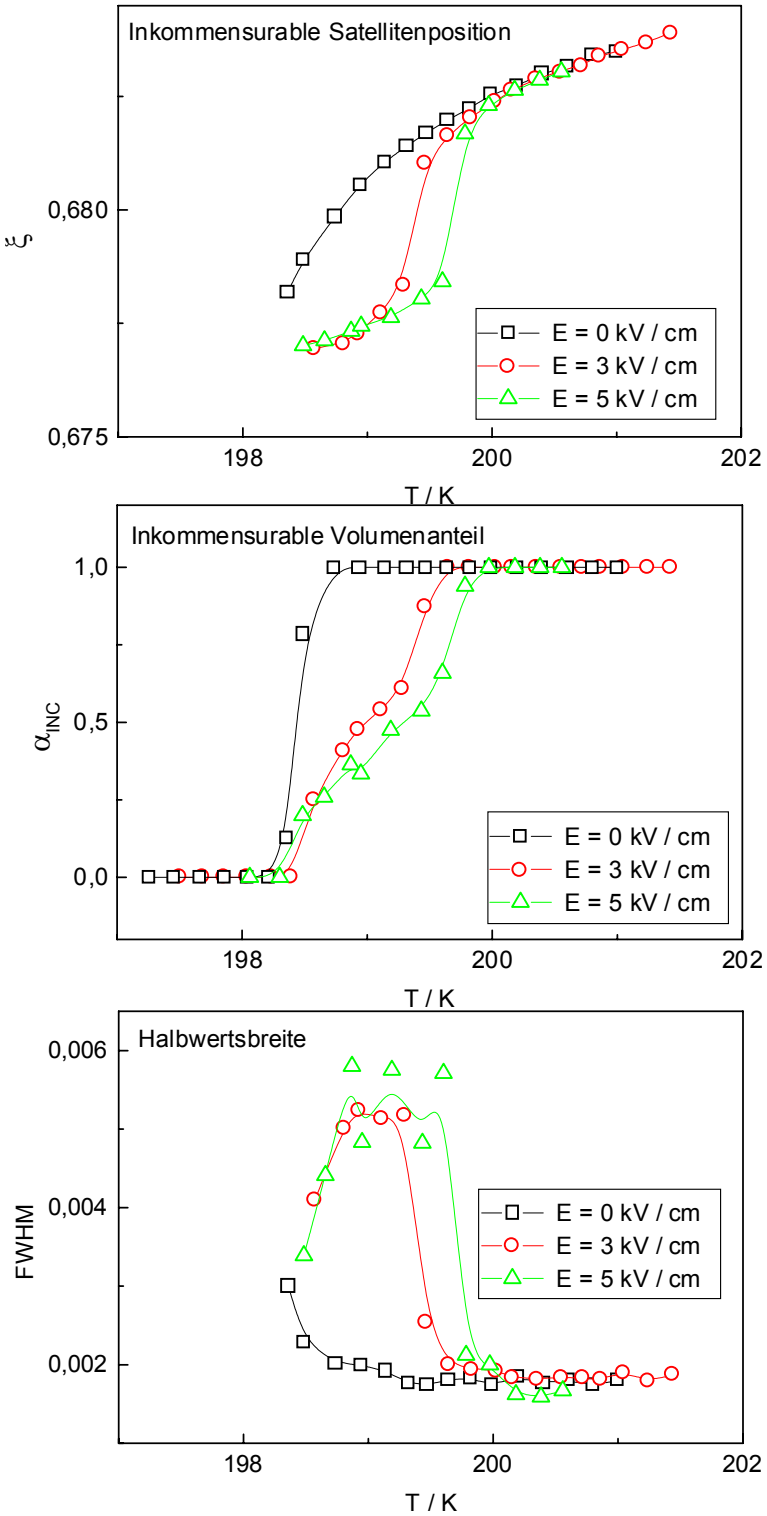


Abbildung 4.13 Auswertung der Satellitenposition, Intensität und Halbwertsbreiten unter 0, 3 und 5 kV/cm. Die dargestellten Ergebnisse wurden beim Aufheizen aufgenommen.

Die Auswertung der Satellitenposition, Halbwertsbreite und Intensität (bzw. inkommensurable Volumenanteil $\alpha_{Inc} = \frac{A_{Inc}}{A_{Gesamt}}$ im Kristall, wobei A die Integrale Intensität

der Satelliten darstellt) beim Aufheizen ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Zum Vergleich sind dort die Ergebnisse für E = 3 und 5 kV/cm und unter Nullfeld als Funktion der Temperatur zu entnehmen. Im intermediären Temperaturbereich wurde zur Auswertung eine Überlagerung zweier Gaußkurven angenommen. Wegen des diffusen Charakters der Intensitätsverteilung in diesem Bereich sind die erhaltenen Werte allerdings mit einem relativ größeren Fehler als in den reinen INC und C Phasen behaftet.

Während der intermediäre Bereich sowohl in Größe als auch in der Verteilung der Satellitenintensität von der Feldstärke abhängt, bleiben dagegen die Satelliten in den reinen inkommensurablen bzw. kommensurablen Phasen vom Feld unbeeinflusst. Man sieht, dass sich in der reinen inkommensurablen Phase alle Charakteristiken der Satelliten bei angelegtem E-Feld denen des feldfreien Falles angleichen. Insbesondere bleibt die Satellitenposition (das heißt der Modulationswellenvektor) und die Halbwertsbreite vom Feld unbeeinflusst. Die Umwandlung vom kommensurablen zum intermediären Zustand setzt, unabhängig von der Feldstärke, bei nahezu der gleichen Temperatur $T_{C1}^{\uparrow}$ ein. Die inkommensurablen Satelliten im intermediären Bereich erscheinen zunächst mit einer ca. 3 Mal größeren Halbwertsbreite und bei einer niedrigeren Position des Wellenvektors als unter Nullfeld. Es ist hier auch anzumerken, dass die Intensität des inkommensurablen Satellits im intermediären Bereich sich um einen niedrigeren Wert des Modulationswellenvektors als $q_{Inc}(T_{C2}(E=0))$ verteilt (Abbildung 4.13 oben). Mit anderen Worten, es entstehen im Kristall inkommensurable Regionen mit Modulationswellenlängen in den (unter Nullfeld) verbotenen Bereich. Mit zunehmender Temperatur nimmt die inkommensurable integrale Intensität schnell zu, wobei der Modulationswellenvektor und die Halbwertsbreite der Satelliten sich nur leicht ändern. Beim Übergang zur reinen inkommensurablen Phase bei $T_{C2}^{\uparrow}$ ändern sich schlagartig die Lage und die Halbwertsbreite der Satelliten, um die Werte des feldfreien Kristalls zu übernehmen.

Die frappierende Ähnlichkeit der Satellitenintensitätsverteilung im unter statischen Feld erzeugten intermediären Bereich mit derjenigen einer feldfreien Probe, welche eine große Verunreinigungskonzentration aufweist (i.e.große thermische Hysterese), lässt vermuten, dass die Pinnzentren im oben beschriebenen Verhalten eine wesentliche Rolle spielen. Dementsprechend ist es anzunehmen, dass diese aus den γ–diffraktometrischen Daten gewonnene Befunde über das Verhalten von RZC Kristalle unter statischem Feld große Beiträge aus den dem Pinneffekt zugrunde liegenden Langzeit Relaxationsprozesse beinhaltet. Diese Vermutung ist insofern berechtigt, da die Aufnahme der Satellitenreflexe für jede Temperatur relativ lange Zeiten in Anspruch nimmt (in der Regel 2 Tage pro

Temperaturzyklus). Das bedeutet, dass ein direkter Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit den Literaturdaten, welche in den meisten Fällen bei einer stetigen Erniedrigung bzw. Erhöhung der Probentemperatur aufgenommen wurden, irreführend sein kann. Mit anderen Worten, es muss geklärt werden, inwieweit die lange Zeit, in welcher der Kristall unter der Einwirkung des Feldes steht, Einfluss auf seinem Verhalten bei der Lock-in Umwandlung nimmt. Zu diesem Zweck wurde eine neue Probe herangezogen, welche in dem Sinn, dass sie noch unter dem Einfluss keines E-Feldes stand, jungfräulich war. An dieser Probe wurde zunächst nur die dielektrische Konstante gemessen. Dies wurde bei Nullfeld und bei einer Feldstärke von 10 kV/cm durchgeführt und zwar, ähnlich wie in der Literatur, unter Verwendung einer stetigen Änderung der Probentemperatur mit der Rate 0.5 K/min. Unter diesen Bedingungen dauerte ein Temperaturzyklus etwa 20 Minuten. Abbildung 4.14 zeigt die erhaltene Temperaturabhängigkeit der relativen Änderung der dielektrischen Konstante.

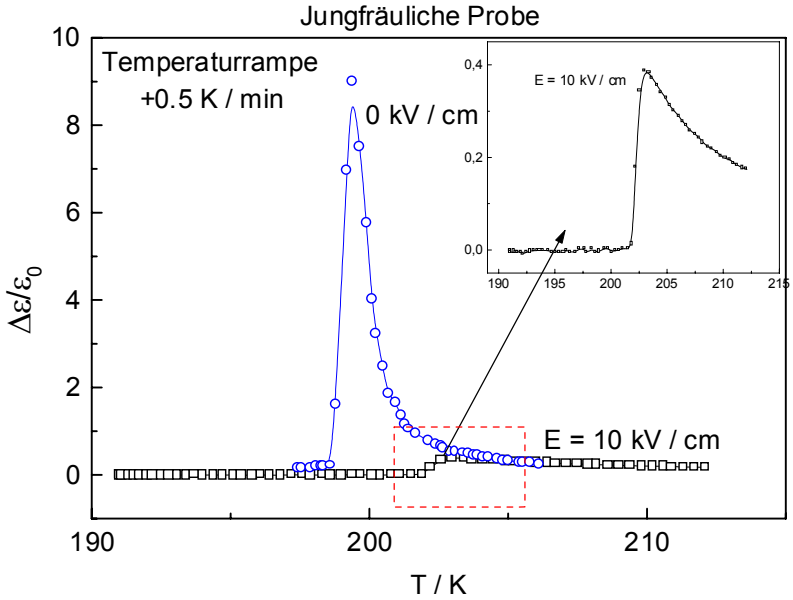


Abbildung 4.14 Relative Änderung der dielektrischen Konstante einer jungfräulichen Probe beim Aufheizen unter 0 und 10 kV/cm.

Man sieht, dass sich der Einfluss des elektrischen Feldes auf der ε–Temperaturabhängigkeit in zwei Punkten zusammenfasst:

- Das ε–Maximum wurde um etwa 3.8 K zu höheren Temperaturen unter dem 10 kV/cm Feld verschoben.
- Das E-Feld bewirkt eine drastische Erniedrigung des Maximums der dielektrischen Konstante. Dabei stellt man fest, dass für alle Temperaturen oberhalb von $T(\varepsilon_{max}(E))$ die Beziehung $\varepsilon(T, E = 0) = \varepsilon(T, E = 10\,kV/cm)$ gilt. Mit anderen Worten die ε–Kurven kreuzen sich nicht.

Dies steht in völliger Übereinstimmung mit den Literaturdaten der dielektrischen Konstante. Abbildung 4.15 gibt zwecks Vergleich die aus Ref[28] entnommenen Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante bei unterschiedlichen Feldstärken wieder. Rechts in der Abbildung ist die Abnahme des ε–Maximums als Funktion des angelegten Feldes dargestellt. Die ε–Kurven wurden sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen bei stetiger Temperaturvariation aufgenommen. Die Variationsrate der Temperatur betrug ähnlich zur vorliegenden Messungen $\pm 0.5\mathrm{K}/\mathrm{min}$.

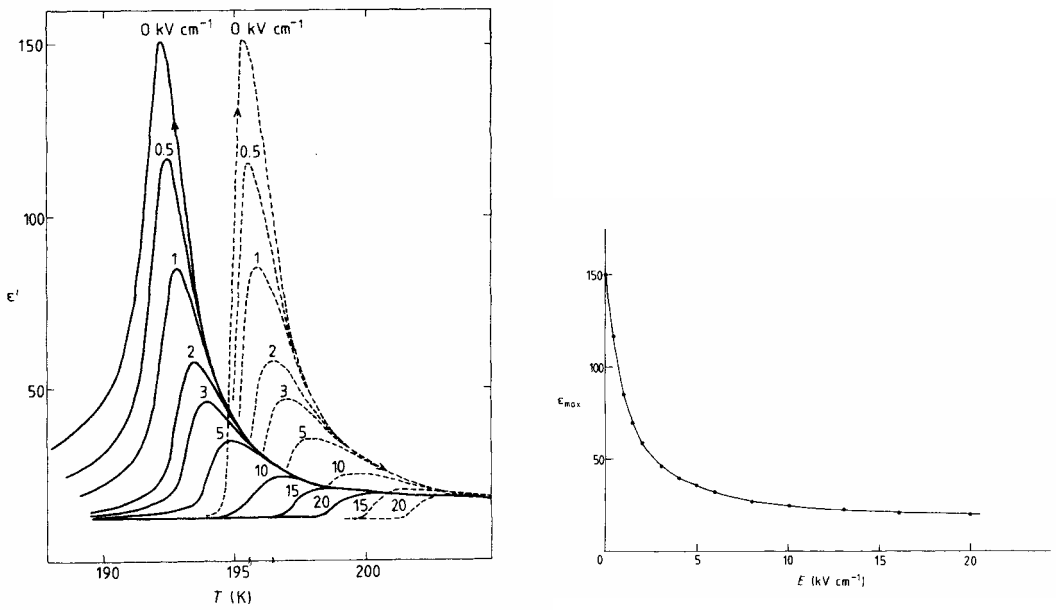


Abbildung 4.15 *Links*: Temperaturabhängigkeit ε bei verschiedenen Feldstärken beim Abkühlen und Aufheizen. *Rechts*: Abnahme von ε_{max} mit steigender Feldstärke. (Fousek&Kroupa [28])

Es ist anzumerken, dass es weder in den Literaturdaten (Abbildung 4.15) noch in unseren Messungen an der Jungfräulichen Probe (Abbildung 4.14) Hinweise auf die Existenz eines intermediären Zustandes gibt. Das ändert sich, wenn man anschließend die im letzten Abschnitt beschriebenen kombinierten γ–Diffraktometrie/ Dielektrizitätskonstante Messungen durchführt. Dies wurde für die Feldstärken 0, 3, 6, 8 und 10 kV/cm getan. Stellvertretend zeigt Abbildung 4.16 die temperaturbedingten Änderungen der kommensurablen und inkommensurablen Volumenanteile im Kristall sowie die gleichzeitig auftretenden relativen Änderungen der dielektrischen Konstante beim Abkühlen (oben) und Aufheizen (unten) der Probe unter der Feldstärke 8 kV/cm. Es ist hier darauf hinzuweisen, dass die in der Abbildung dargestellten diffraktometrischen Daten im Bereich zwischen der reinen C und INC Phasen mit kritischem Auge betrachtet werden müssen, da deren Gewinnung aus einer Anpassung der

stark diffusen Intensitätsverteilung (Vgl. Abbildung 4.10 Inset) an einer Überlagerung zweier Gausskurven erfolgte. Dies ist besonders bei den Abkühlkurven zu beachten.

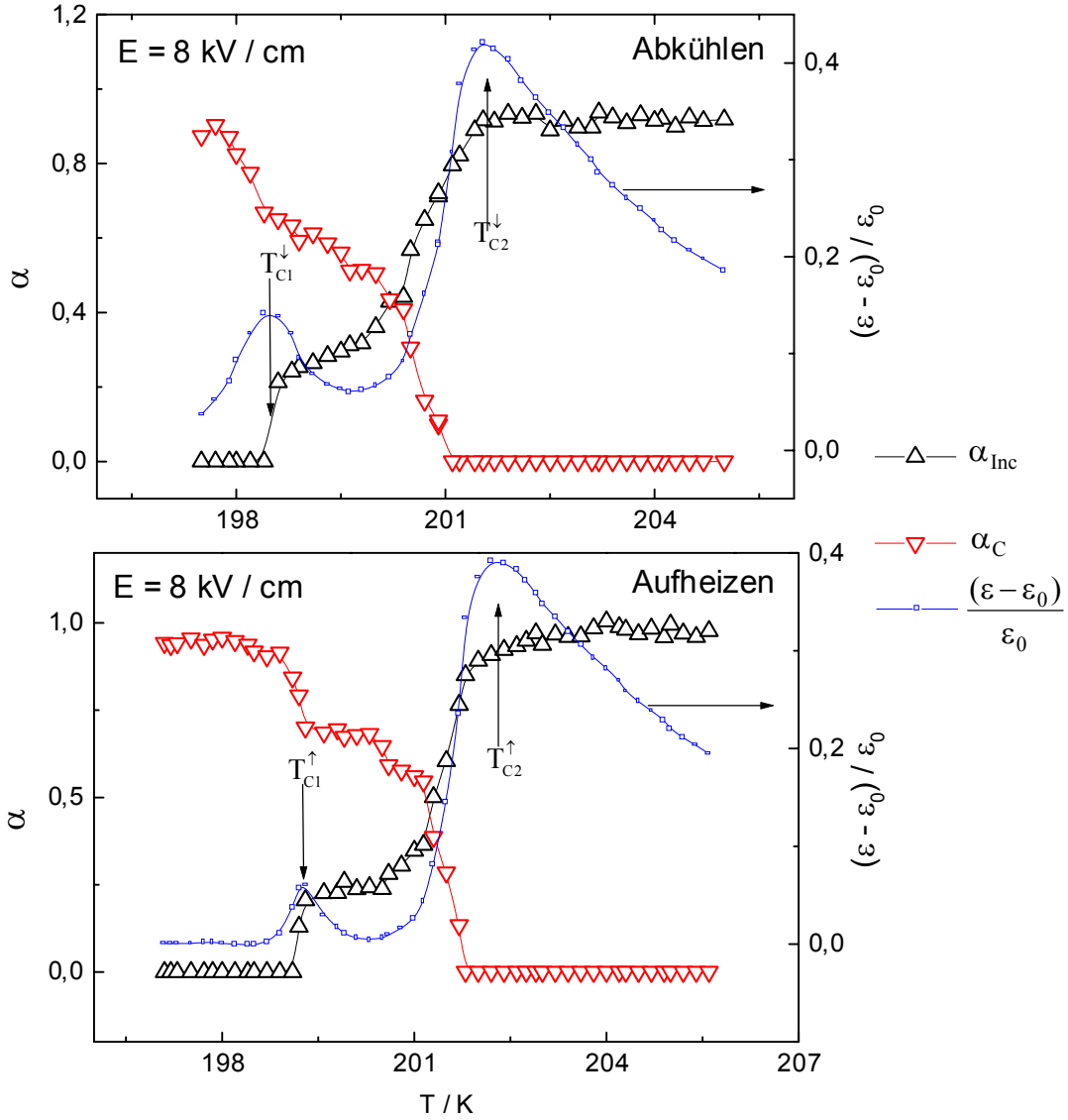


Abbildung 4.16 Gegenüberstellung der relativen Änderung der dielektrischen Konstante und der inkommensurablen bzw. kommensurablen Volumenanteile beim Abkühlen (oben) und Aufheizen (unten). Die beiden Maxima in ε erscheinen jeweils beim Übergang INC<–>INT und C<–>INT.

Bei der Betrachtung diesen Daten fällt sofort auf, dass unterm Feld sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen zwei Maxima in ε auftreten, was nicht der Fall im jungfräulichen Zustand der Probe war. Das erste und größere Maximum wird bei $T_{C2}^{\uparrow\downarrow}$ erreicht. Das heißt, genau bei der Temperatur, bei welcher der inkommensurable Volumenanteil im Kristall den Wert 1 erreicht (Aufheizen) bzw. davon abweicht (Abkühlen). Dieses Maximum charakterisiert somit den Übergang von der reinen inkommensurablen Phase zum intermediären Bereich (und vice versa). Der zweite Peak ist weniger ausgeprägt und erscheint

genau bei der Temperatur $T_{C1}^{\uparrow\downarrow}$, bei welcher α_{Inc} auf Null absinkt (bzw. von Null abweicht). Es charakterisiert so den Übergang zwischen dem intermediären Zustand und der reinen kommensurablen Phase. Das Verhalten der beiden ε–Maxima mit der Feldstärke ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Dort ist der Verlauf der relativen Änderung in der dielektrischen Konstante unter den verwendeten Feldstärken beim Abkühlen als Funktion der Temperatur aufgetragen.

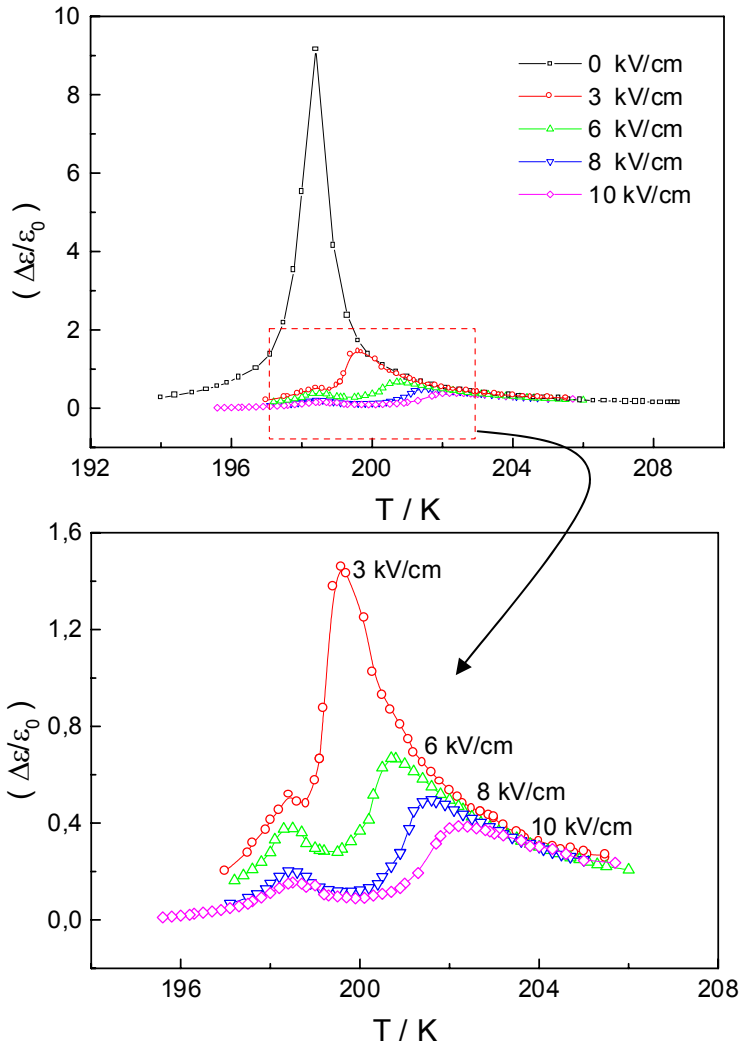


Abbildung 4.17 Relative Änderung der dielektrischen Konstante beim Abkühlen unter unterschiedlichen Feldstärken. In der Vergrößerung (unten) ist es gut zu erkennen, dass das zweite ε–Maximum (siehe Text) nahezu bei der selben Temperatur erscheint, während sich das Maximum bei $T_{C2}^{\downarrow}$ mit steigender Feldstärke zu höheren Temperaturen verschiebt..

Außer der Verschiebung des ersten Maximum (bei $T_{C2}^{\downarrow\uparrow}$) zu höheren Temperaturen, nimmt dessen Höhe mit zunehmender Feldstärke stark ab. Diese Abnahme ist in Abbildung 4.18 als Funktion der angelegten Feldstärke dargestellt. Diese beiden Effekte

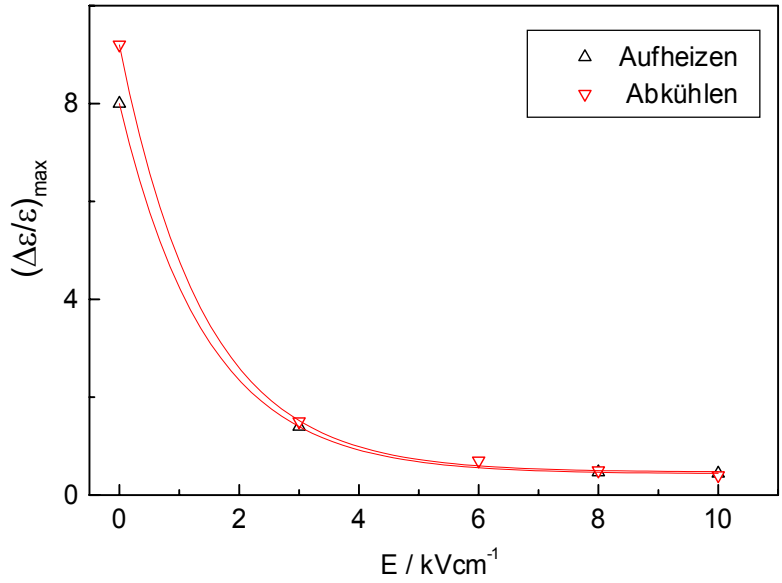


Abbildung 4.18 Abhängigkeit der Höhe des erstem ε–Maximums (bei T_{C2}) von der Feldstärke. Das Maximum strebt einen Sättigungswert bei hohen Feldern an.

(Verschiebung und Abnahme von ε_{max}) sind so miteinander verknüpft, dass die bei verschiedenen Felderstärken aufgenommenen ε(E,T) Kurven sich nie schneiden. Dies gilt separat für beide Richtungen der Temperaturänderung. Der eigentliche Unterschied des dielektrischen Verhaltens in diesem Fall zur Literatur (und zur Jungfräulichen Probe) ist das Auftauchen des zweiten ε–Maximum bei den nahezu konstanten Temperaturen $T_{C1}^{\downarrow\uparrow}$, dessen Höhe auch mit zunehmender Feldstärke abnimmt. Allerdings ist dies weniger aussagekräftig, da diese Maxima bei niedrigen Feldern in der abfallende Flanke der ersten Maximums erscheinen, und bei höheren Feldstärken sind sie sehr schwach, was die Bestimmung der absoluten Höhen mit großen Fehlern behaftet.

Wir können so mit großer Sicherheit sagen, dass dieser gravierende Unterschied zu den Literaturdaten auf die sehr langen Messzeiten, in denen die Probe der Einwirkung des Feldes ausgesetzt ist, zurückzuführen ist. Da das anomale ε–Maximum bei $T_{C1}^{\downarrow\uparrow}$ genau bei dem Übergang INT<–>C erscheint, ist es auch anzunehmen, dass der diffuse intermediäre Zustand in Erscheinung tritt erst, wenn die Probe relativ lannge dem Feld ausgesetzt ist. Folglich ist es erforderlich, bei der Aufstellung eines E-T Phasediagramms die Vorgeschichte der Probe anzugeben, insbesondere wie lange der Kristall dem Feld ausgesetzt wurde. Daraus entscheidet sich, ob die Probe eine intermediäre Phase aufweist oder nicht. Ein derartiges Diagramm für die untersuchte Probe kann ausgehend von den diffraktometrischen und den dielektrischen Daten erstellt werden. Dieses ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Darin

bezeichnen die vollen Kreise die Grenztemperaturen beim Abkühlen ($T_{C1}^{\downarrow}$ und $T_{C2}^{\downarrow}$) während

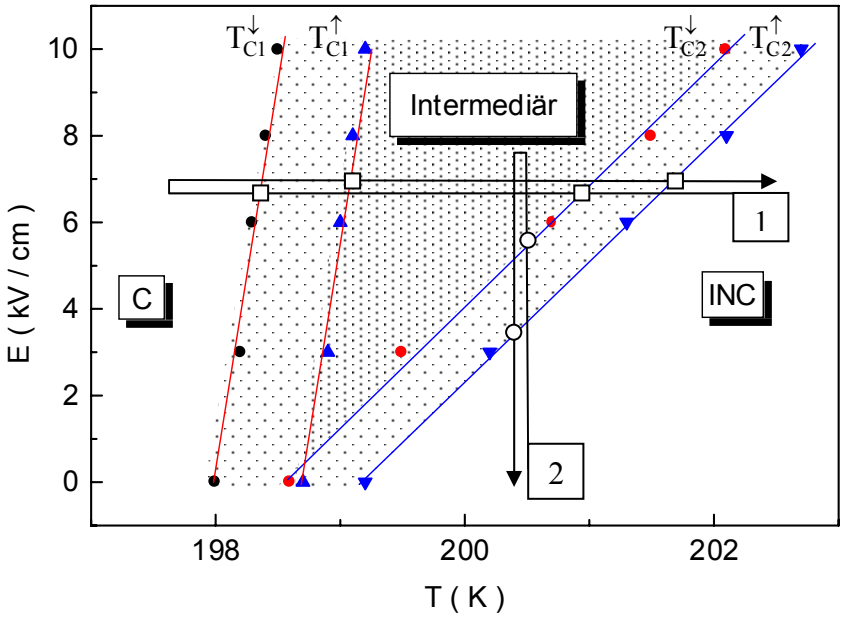


Abbildung 4.19 E-T Phasendiagramm in der Nähe der Lock-in Umwandlung. Die Rechtecke und Kreise auf die horizontalen bzw. vertikalen Trajektorien geben die Übergangspunkten zwischen den unterschiedlichen Phasen wieder.

die Dreiecke die Übergangstemperaturen ($T_{C1}^{\uparrow}$ und $T_{C2}^{\uparrow}$) beim Aufheizen darstellen. Bei einer „jungfräulichen" Probe ist der INT Zustand nicht vorhanden und somit entfallen die Grenzlinien $T_{C1}^{\uparrow\downarrow}$. War dagegen der Kristall lange Zeit unter dem Einfluss des E-Feldes, so kennzeichnen die punktierten Bereiche in Abbildung 4.19 den Stabilitätsbereich des intermediären Zustandes.

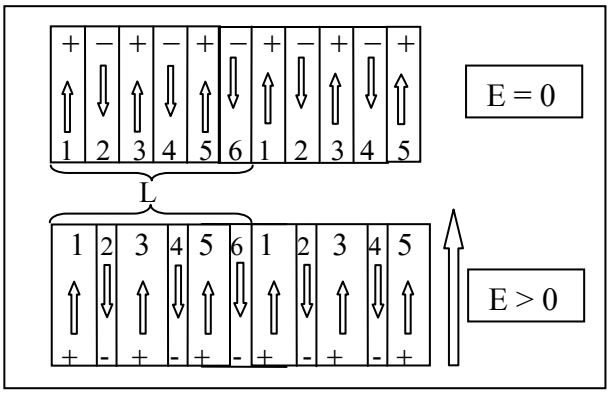
Man sieht, dass die Phasengrenzen zwischen den verschiedenen Kristallzuständen annähernd linear verlaufen. Die Grenze zur reinen inkommensurablen Phase hat eine Steigung von 0.35 Kcm/kV, während der Übergang zur kommensurablen Phase viel steiler verläuft ($\frac{dT_{C1}}{dE} \approx 0.03\ \text{Kcm/kV}$). Mit Hilfe diesem Phasendiagramm kann man für jede Trajektorie in der E-T-Ebene ermitteln, welche Phase bei welcher Temperatur sich bildet. Dabei spielen der Ausgangszustand des Kristalls und die Richtung der Trajektorie eine wesentliche Rolle. So gibt beispielsweise die horizontale Bahn 1 (siehe Abbildung 4.19) ein bei konstantem E-Feld durchlaufenen Temperaturzyklus Abkühlen/Aufheizen wieder. Die Trajektorie schneidet zuerst die Grenzlinie $T_{C2}^{\uparrow}$. Da aber der Kristall aus der reinen inkommensurablen Phase startet, ist an diesem Punkt keine Umwandlung zu erwarten. Erst wenn die

Grenzlinie $T_{C2}^{\downarrow}$ unterschritten wird, geht die Probe zum diffusen intermediären Zustand, bzw. zur reinen kommensurablen Phase bei jungfräulichen Kristallen, über. Kühlt man die Probe weiter, so wird der Übergang INT–>C erst beim Unterschreiten der Grenze $T_{C1}^{\downarrow}$ vollzogen. Beim Aufheizen sind allerdings diese beiden Grenzlinien ($T_{C1}^{\downarrow}$ und $T_{C2}^{\downarrow}$) für die Übergänge nicht mehr gültig sondern $T_{C1}^{\uparrow}$ und $T_{C2}^{\uparrow}$. In der Abbildung kennzeichnen die Rechtecke auf der Trajektorie die Übergangspunkten. Dieselben Überlegungen gelten für eine vertikale Bahn (konstanter Temperatur). Eine solche Trajektorie ist in Abbildung 4.19 dargestellt (Bahn 2). Wenn man dabei aus der inkommensurablen Phase startet und das E-Feld erhöht wird, so tritt der INC–>INT Übergang analog zum Abkühlen erst dann auf, wenn die Phasengrenze $T_{C2}^{\downarrow}$ überschritten wird. Für eine jungfräuliche Probe führt die Umwandlung direkt zur reinen C Phase. Ist der Kristall dagegen aus der intermediären Struktur gestartet, dann tritt die Umwandlung zum INC Zustand erst beim Durchbrechen der Grenzlinie $T_{C2}^{\uparrow}$ auf. Diese beiden Fälle sind auf der Trajektorie durch die offenen Kreise gekennzeichnet.
Interessanterweise ist die Angabe allein der Kristalltemperatur und des E-Feldes, welches auf die Probe wirkt, nicht ausreichend um dessen strukturellen Zustand eindeutig zu ermitteln. Beispielsweise sagt ein (T,E)-Punkt, welcher zwischen den Grenzlinien $T_{C2}^{\downarrow}$ und $T_{C2}^{\uparrow}$ liegt, nicht eindeutig aus, ob sich der Kristall in der reinen INC Phase oder im diffusen INT Zustand befindet. Für eine eindeutige Ermittlung des Kristallzustandes muss zusätzlich dazu angegeben werden, auf welchem Weg diesen Punkt in der E-T Ebene erreicht wurde. Andererseits stellt man durch die Betrachtung der vertikalen Trajektorien fest, dass beim Vorhandensein des intermediären Zustandes das Anlegen eines elektrischen Feldes bei konstanter Temperatur nur den Übergang INC<–>INT induzieren kann. Um in diesem Fall die vollständige Lock-in Umwandlung INC<–>C zu erreichen, ist dem Phasendiagramm nach ein sehr hohes Feld notwendig. Dies kommt aus der steilen Steigung der Grenzlinie $T_{C1}^{\downarrow}$ und der Größe des intermediären Bereichs unter Nullfeld. Für die hier untersuchte Probe können wir abschätzen, dass ein Feld von mindestens 22 kV/cm notwendig sei, um den vollen INC<–>C Übergang induzieren zu können. Unter solchen Feldern treten allerdings elektrische Überschläge ein, welche den Kristall zerstören.

Insgesamt kann man den Einfluss eines entlang der polaren Achse des Kristalls angelegten Feldes in zwei wichtigen Punkten zusammenfassen:

- Die Bildung der diffusen intermediären Phase setzt die Bedingung voraus, dass die Probe relativ lange Zeit unter der Einwirkung eines statischen Feldes stand. Dieser INT zustand wird durch das Auftauchen eines anomalen Maximums der dielektrischen Konstante bei der nahezu konstanten Temperatur $T_{C1}^{\uparrow\downarrow}$ charakterisiert.
- Das Feld begünstigt im Allgemeinen die Bildung der ferroelektrischen C Phase. Der inkommensurable Modulationswellenvektor bleibt dabei, solange kein Übergang induziert wird, vom Feld unabhängig.

Die Tatsache, dass sich der inkommensurable Modulationswellenvektor mit dem Feld nicht ändert (siehe Abbildung 4.13oben), kann man dadurch erklären, dass die Wirkung des Feldes auf die Diskommensurationen (DC´s) sich lediglich auf eine Vergrößerung der kommensurablen Domänen mit paralleler Polarisation (+ Domäne) auf Kosten der anderen (–)Domänen beschränkt. Die Gesamtperiode L der Folge der 6 phasenunterschiedlichen kommensurablen Domänen (siehe dazu Abschnitt 2.3) bleibt dabei vom Feld unbeeinflusst. Eine Änderung des Abstandes L (und damit des Modulationswellenvektors) kann allein durch eine Temperaturänderung erzielt werden.



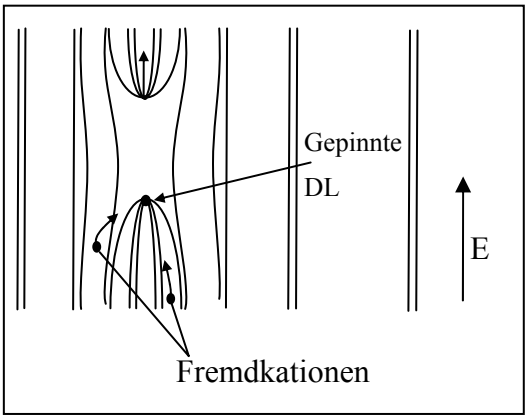
Die, im Abschnitt 2.3 dargestellte Landau Theorie, sagte voraus, dass die DC´s unter dem Feld so nah aneinander kommen können, dass sie ineinander verschmelzen. Das Ergebnis wäre eine inkommensurable Phase, in der nur noch die (+) Domänen vorhanden sind. Das heißt, es entstehen an den Diskommensurationen Phasensprünge des Ordnungsparameters von $2\pi/3$ (anstatt $\pi/3$). Hier stellt sich die Frage, ob die DC-DC Wechselwirkung die Bildung eines solchen inkommensurablen Zustandes zulässt. In diesem wäre allerdings die Gesamtpolarisation der Probe derjenigen eines monodomänigen kommensurablen Kristalls gleich. Der DC-Beitrag zur dielektrischen Konstante müsste dann verschwinden. Dies ist nicht der Fall, da dieser Beitrag zu ε in der inkommensurablen Phase genau den Verlauf des Feldfreien Falles folgt und in der INT Phase deutlich von Null verschieden ist(siehe Abbildung 4.16und Abbildung 4.17). Das bedeutet, dass die (–) Domäne auch unter starken elektrischen Feldern vorhanden sind. Diese Aussage wird durch mehrere frühere Arbeiten unterstützt. Hamano ([22], [24]) fand nämlich heraus, dass die Sättigungspolarisation von RZC unter einem 18 kV/cm starken Feld in der inkommensurablen Phase einen Faktor 3 unter

ihrem Wert in der C Phase liegt. Man kann sich ausrechnen, dass dies nur zustande kommen kann, wenn das Gesamtvolumen der (–) Bereiche in der INC Phase immer noch ein Drittel des Kristallvolumens einnimmt.

Ähnlich wie in normalen ferroelektrischen Umwandlungen wird auch hier die polare Phase durch das E-Feld bevorzugt. Das führt dazu, dass sich die Übergangstemperatur $T_{C2}(E)$ zu höheren Werten verschiebt. Bei dieser Temperatur geht ein jungfräulicher Kristall in die polare kommensurable Phase über. Dagegen stellt man in einer Probe, welche relativ lange dem statischen Feld ausgesetzt ist, die Bildung eines diffusen intermediären Zustandes fest. Dies ist durch das Erscheinen des zweiten ε–Maximums bei T_{C1} charakterisiert. Dementsprechend ist das Erscheinen des intermediären Zustandes mit einer weiteren thermodynamischen Größe, die entgegen dem elektrischen Feld arbeitet und somit die inkommensurable Struktur begünstigt, verknüpft. Diese Größe finden wir in den internen Verzerrungen: Da an den Diskommensurationen (auch unter Nullfeld) starke Verzerrungsfelder ε_{xz} herrschen (siehe dazu Abschnitt 2.3 Die Landau Theorie und modulierte Phasen), ist es zu erwarten, dass die Einführung im Kristall von zusätzlichen Verzerrungen dieser Art die inkommensurable Phase stabilisiert. Mit anderen Worten, die Erzeugung von mechanischen Spannungen im Kristall wirkt dem Feld entgegen und führt somit zu einer Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur. Dies wurde auch experimentell durch Kityk [92] bestätigt. Es wurde dabei gefunden, dass das Anlegen eines hydrostatischen Druckes auf die Probe zu einer Absenkung von T_C mit $\frac{dT_C}{dp} = -0.027$ K/MPa führt.

Der Mechanismus der Lock-in Umwandlung und allgemein der Erniedrigung bzw. Erhöhung der inkommensurablen Modulationswellenlänge beruht auf der Erzeugung von topologischen Defekte, den sogenannten Stripples und Antistripples (Siehe Abschnitt 2.4 Mechanismus der Lock-in Umwandlung). Diese Defekte sind mit der Einführung im Kristall von mechanischen Spannungen, welche entlang der Deperiodisationslinien dieser Defekte besonders stark sein sollten, eng verknüpft. In einem perfekten Kristall werden allerdings diese Spannungen durch das Wachstum der Stripples und Antistripples schnell zur Kristalloberfläche geführt und somit aus der Probe entfernt. In einem realen Kristall sind dagegen Fremdionen vorhanden, die als Pinnzentren sowohl für die DC´s (bei ihrer der Modulationsrichtung parallelen Relaxationsbewegung) als auch für die Deperiodisationslinien (deren Bewegung senkrecht zur Modulationsrichtung, d.h. parallel zum Feld, ist) agieren können. Unter Nullfeld führt eine Temperaturänderung einerseits zur Befreiung der vorhandenen gepinnten Defekte, andererseits zur Erzeugung neuer Stripples/Antistripples. Einige dieser neu entstandenen

topologischen Defekte können ihrerseits blockiert werden, wenn sie auf ein oder mehrere Pinnzentren treffen. Der Einfluss dieser Pinningeffekte unter Nullfeld auf die Lock-in Umwandlung wurde ausführlich im vorhergehenden Abschnitt dieser Arbeit diskutiert. Dieser Mechanismus behält seine Gültigkeit auch unter einem elektrischen Feld. Allerdings tritt in diesem Fall ein neuer Effekt auf, welcher in Abwesenheit des Feldes nicht vorhanden war.



Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes erhalten die geladenen Fremdionen eine im Mittel gerichtete Diffusionsbewegung parallel zur Feldrichtung und zu den Domänenwänden, d.h. senkrecht zur Modulationsrichtung. Da die Kristalldefekte bevorzugt in Bereichen, welche schon Verzerrungen aufweisen, aufhalten, erhalten diese Diffusionsbewegungen im Mittel gekrümmte Bahnen, wenn der Fremdion im starken Verzerrungsfeld einer gepinnten Deperiodisationslinie (DL) eintritt. Dies führt zwangsläufig zu einer Ansammlung der Punktdefekte des Kristalls entlang der DL´s. Topologische und Kristalldefekte hemmen dabei gegenseitig ihre Bewegungen. Derartige Wechselwirkungen zwischen der Stripples bzw. Antistripples im Bereich ihrer Deperiodisationslinien und den Kristalldefekten wurden anhand von Molekulardynamischen Simulationen (Parlinski [120]) an einem einfachen zweidimensionalen System mit rechteckiger Elementarzelle und 2% Defektkonzentration theoretisch vorausgesagt. Es stellte sich heraus, dass der Modulationswellenvektor im Bereich der eingefangenen Stripples (o. Antistripples) für ein gewisses Temperaturbereich eingefroren wird. Mit anderen Worten, man braucht eine größere treibende Kraft (Temperaturänderung) um diese Blockierung aufzuheben. Das kann man auch in Termen der lokal (um den DL´s) erzeugten inneren Spannungen, welche die inkommensurable Modulation in diesen Regionen begünstigen, interpretieren. Die durch das Feld erzeugte stark inhomogene Defektkonzentration führt, ähnlich wie in einen Kristall mit großer thermischer Hysterese, zu einer starken Deformation der inkommensurablen Modulationswelle. Mit anderen Worten, die E-Feld induzierte Diffusion der Pinnzentren resultiert in einem Zustand, in dem alle Modulationswellenvektoren q zwischen $q_{INC}(T_{C2}(E=0))$ und dem kommensurablen Wellenvektor q_C vertreten sind. Dies ist der intermediäre Zustand. Diesem Bild nach, wird beim Abkühlen zuerst eine schnelle Zunahme des C-Volumenanteiles unmittelbar nach $T_{C2}(E)$ stattfinden. Ist dies geschehen, nimmt das konstante E-Feld keinen Einfluss mehr auf das weitere Geschehen in der Probe. Die Nukleation von neuen Antistripples und das

Depinningsprozess werden allein von den Temperaturänderungen übernommen. Das vollständige Entfernen der Diskommensurationen aus dem Kristall wird dann bei $T_{C1}(E) \approx T_{C1}(0)$ zustande kommen. Der Kristall geht in die reine kommensurable Phase über. Ähnlich wie im Feldfreien Fall erzeugt dieses graduelle Depinning ein Maximum im Beitrag der DC´s zu ε.

Wegen der typischerweise kleinen Diffusionsgeschwindigkeiten in Festkörpern, ist es auch leicht zu ersehen, dass die Einstellung des INT Zustandes in einer Jungfräulichen Probe unterm E-Feld relativ lange Zeit in Anspruch nimmt.

Die so erzeugte kommensurable Phase unterscheidet sich in der Fremdionenverteilung von einer Probe, die noch keinem E-Feld ausgesetzt wurde. Nachdem die letzten DC´s aus der Probe entfernt wurden (Übergang INT–>C bei T_{C1}), bleiben die Pinnzentren hier und da in kleinen Bereichen des Kristalls angesammelt. Mit anderen Worten, bleiben auch in der kommensurablen Phase, über den Kristall statistisch verteilt, räumliche Bereiche in denen große Spannungsfelder herrschen. Diese Spannungen werden durch die Verzerrungen, die ein jedes Kristalldefekt mit sich führt, verursacht. Das führt dazu, dass die Umwandlungstemperatur in diesen Bereichen lokal absinkt. Wenn man nun den Kristall aufheizt, so wird der Übergang zur inkommensurablen Struktur um die Pinnzentren bei tieferen Temperaturen als im übrigen Kristallvolumen stattfinden. Die ersten Stripples erscheinen dann bei T_{C1} bevorzugt mit der Deperiodisationslinie an den Stellen größter Verzerrungen (d.h. an den Pinnzentren). Das bedeutet, dass die so entstandenen inkommensurablen Bereiche direkt im gepinnten Zustand auftauchen. Sie können nur bedingt relaxieren. Das Ergebnis ist, dass im Kristall kleine inkommensurable Bereiche getrennt durch große kommensurable Domänen entstehen. Dies ist schematisch in Abbildung 4.20-B dargestellt. Experimentell resultiert dies einerseits in einen ε–Maximum bei T_{C1}, andererseits in verbreiterten inkommensurablen Satelliten. Bei weiterem Aufheizen (noch unterhalb T_{C2}) werden neue Diskommensurationen erzeugt. Diese werden auch bevorzugt in der Nähe von Verzerrungsfeldern, d.h. in diesem Fall in der Nähe der schon vorhandenen DC´s, erzeugt. Experimentell wurde dies auch durch direkte Beobachtung der Diskommensurationen mit Transmissionselektronenmikroskopie im dem RZC verwandten Substanz K_2ZnCl_4 [23] allerdings in Abwesenheit von E-Feldern bestätigt. Diese Situation ist in Abbildung 4.20-C

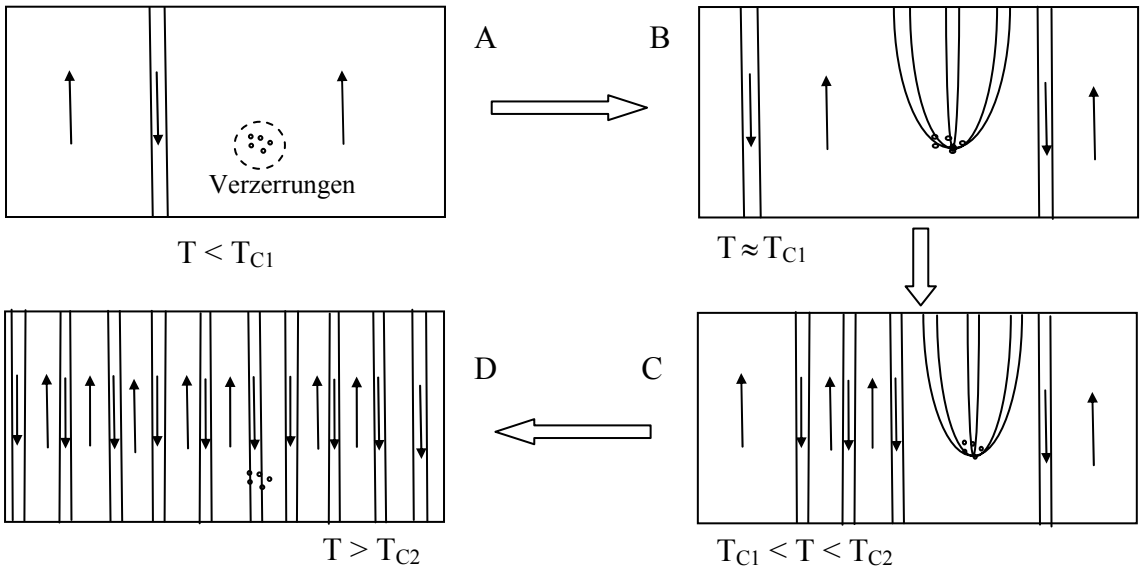


Abbildung 4.20 Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien der Umwandlung C–>INT–>INC während des Aufheizens. (Zur Erläuterung dieser Modellvorstellung siehe Text)

dargestellt.

Bei T_{C2} gehen auch die mechanisch spannungsfreien Bereiche des Kristalls in die inkommensurable Struktur über. Das führt dann dazu dass die kommensurable Satellitenintensität auf Null zurückgeht. Gleichzeitig erscheint das Maximum in ε bei T_{C2}.

Insgesamt können wir sagen, dass die Entstehung des intermediären Zustandes einem dynamischen Prozess zugrunde liegt, welcher erst durch zwei Fakten initiiert wird:

- Die Existenz von elektrisch geladenen Pinnzentren im Kristall
- Schrittweises langsames Abkühlen aus der inkommensurablen Phase unter einem starken E-Feld.

Wurden diese Bedingungen einmal erfüllt, so lässt sich die intermediäre diffuse Phase beim Lock-in Übergang nicht mehr umgehen. Das wird dadurch bestätigt, dass die Wiederholung der ε–Messungen mit einer Temperaturrampe bis zu 1 K/min immer noch das Maximum bei T_{C1} aufweisen, was nicht der Fall in der jungfräulichen Probe (noch kein Feld gespürt) war.

Es ist offensichtlich, dass die Wiederherstellung des jungfräulichen Zustandes die Sprengung der gebildeten Pinnzentrenclustern erfordert. Mit anderen Worten, die Kristalldefekte müssen wieder statistisch über den Kristall verteilt werden. Die besten Ergebnisse in dieser Hinsicht erzielt man, wenn man die Probe unter dem umgepolten E-Feld bei hohen Temperaturen, d.h. in der diskommensurationsfreien paraelektrische Phase oberhalb 303 K, etwa ein bis zwei Tagen tempert.

Anhand dieser Befunde lässt sich voraussagen, dass das kinetische Verhalten unter einem zyklischen E-Feld einer Probe mit intermediärer Phase sich von demjenigen eines jungfräulichen Kristalls unterscheiden wird. Im ersten Fall kann das Feld keine vollständige INC-C Phasenumwandlung induzieren, während dies im zweiten Fall wohl möglich ist. Allerdings liefert die Umwandlungsgeschwindigkeit in beiden Fällen (INC – INT im ersten und INC – C im zweiten), da beide auf Nukleation und Wachstum von Stripples und Antistripples beruhen, wichtige Informationen über die Dynamik diesen Prozessen.

Im folgenden Abschnitt werden die im stroboskopischen Verfahren (siehe 3.2.7 Die Zeitauflösung) gewonnen kinetischen Daten der Feldinduzierten Übergänge INC – INT (Kristall mit INT Zustand) und INC – C (jungfräulicher Kristall) dargestellt und diskutiert.

4.2 Kinetik der Feldinduzierten Phasenumwandlung

Die kinetischen Messungen wurden anhand der Satelliten erster Ordnung aufgenommen. Dabei wurde das im Abschnitt 3.2.7 erläuterte stroboskopische Verfahren angewandt. Es wurden zwei Proben untersucht. Die erste Probe wurde zuerst diffraktometrisch und dielektrisch unter Null- und statischem Feld untersucht. Sie wies somit beim Beginn der kinetischen Messungen einen intermediären Zustand auf. Die Lock-in Umwandlung in der zweiten Probe wurde dagegen nur unter Nullfeld charakterisiert. Sie ist damit, was das Anlegen eines E-Feldes angeht, jungfräulich. Zur Durchführung der stroboskopischen Messungen wurde ein zeitlich nahezu rechteckiger Verlauf des Feld mit der Frequenz f = 50, 100, 150 und 200 Hz verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass das Feld in beiden Proben etwa 800 µs braucht, um 90% des Endwertes zu erreichen.

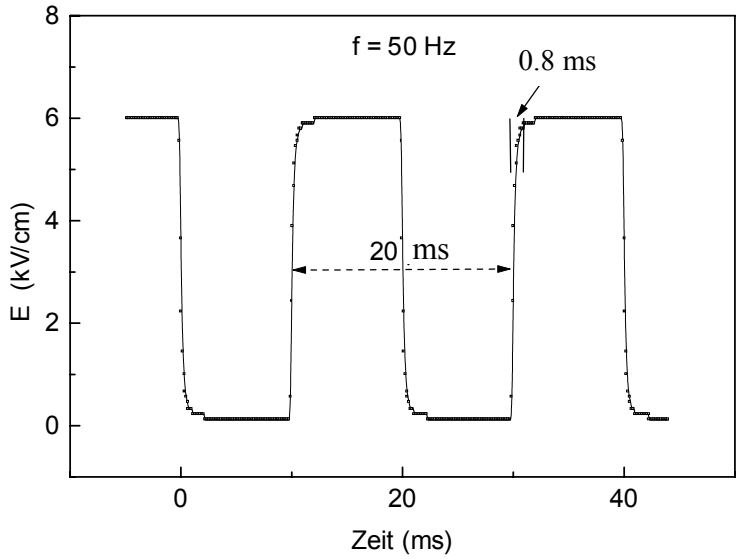


Abbildung 4.21 Beispiel des zeitlichen Verlaufs des auf der Probe einwirkenden zyklischen E-Feldes.

Abbildung 4.21zeigt ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf des angelegten E-Feldes. Die Probe wird zunächst ohne Feld in die inkommensurable Phase gebracht, bevor das zyklische Feld angelegt wird. Die Messungen wurden anschließend in Temperaturschritten von 0.2 oder 0.3 K erst abkühlend dann aufheizend durchgeführt. Um die erhaltenen Messergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde grundsätzlich jede Änderung der Feldcharakteristiken (Amplitude oder Frequenz) während sich die Probe in der reinen INC Phase befindet.

4.2.1 Kristall mit intermediärem Zustand

Die Charakterisierung der Umwandlung unter statischen Bedingungen für die untersuchte Probe ergaben folgende Daten:

Tabelle 3

E-Feld (kV/cm)	$T_{C1}^{\downarrow}$ / K	$T_{C1}^{\uparrow}$ / K	$T_{C2}^{\downarrow}$ / K	$T_{C2}^{\uparrow}$ / K
0	198.0	198.4	198.3	198.6
5	198.3	198.6	199.9	200.1

Die thermische Hysterese beträgt etwa 0.3 K. Der INC <–> INT Übergang beim Abkühlen beginnt unter einen 5 kV/cm Feld bei etwa 200 K. Das Einsetzen der reinen kommensurablen Phase findet unterhalb von 198.0 K statt. Beim Aufheizen setzt die Umwandlung von der kommensurablen Phase zum intermediären Zustand laut der Tabelle 3 oberhalb 198.4 K ein. Geht man von einem ähnlichen Phasendiagramm wie in Abbildung 4.19 aus, so kann man das dynamische Verhalten des Kristalls insgesamt in 4 Temperaturbereiche unterteilen, je nach dem ob das Feld die Übergänge INC<–>INT und INT<–>C induzieren kann oder nicht.

Im Folgenden werden wir diese Temperaturbereiche für E = 5 kV/cm und f = 50 Hz charakterisieren und die Ergebnisse mit den Aussagen des statischen Phasendiagramms vergleichen. Der Einfluss der Feldfrequenz auf die Kinetik der stattfindenden Übergänge wird dann untersucht.

Abkühlen unter E = 5 kV/cm und 50 Hz

Zur Verdeutlichung der vier unterschiedlichen Temperaturbereiche und der darin erwarteten Reaktionen der Probe auf das gepulste E-Feld betrachten wir den schematischen Phasendiagramm in Abbildung 4.22. Die Blockpfeile dort kennzeichnen das zeitlich

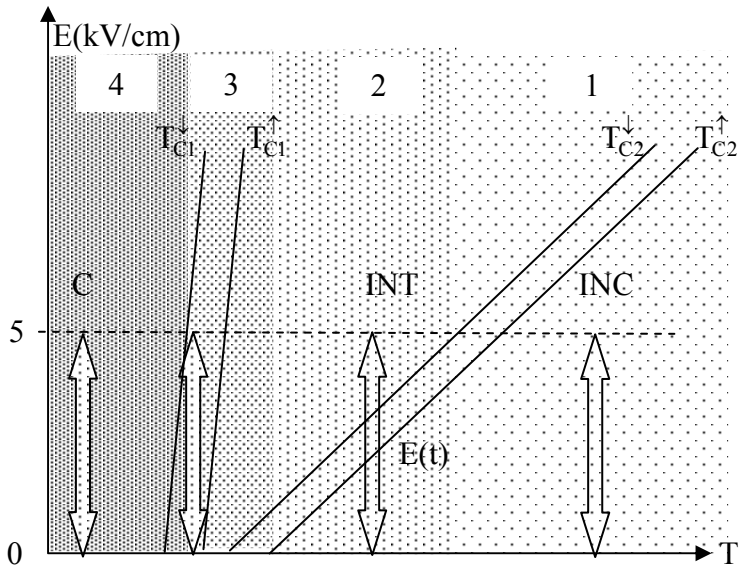


Abbildung 4.22 Schematische Darstellung des Phasendiagramms mit den vier Temperaturbereichen (1 bis 4). Die Blockpfeilen stellen den zwischen 0 und 5 kV/cm oszillierenden F-Feld dar.

variierende E-Feld mit der Amplitude 5 kV/cm. Die vier Temperaturbereiche sind durch unterschiedliche Punktierung von einander getrennt.

Bereich 1. $T \geq T_{C2}^{\downarrow}(E)$: Der Kristall bleibt über die gesamte Feldperiode inkommensurabel. Kurz vor $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ kann zwar die vertikale Feldtrajektorie die statische Phasengrenze $T_{C2}^{\uparrow}(E)$ schneiden, dies verursacht aber keine Umwandlung im Kristall, da dieser aus der inkommensurablen Phase kommt und dementsprechend in die INT Phase erst dann übergeht, wenn die Abkühlgrenzlinie $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ unterschritten wird. Da der Modulationswellenvektor nicht vom Feld abhängt (siehe Seite 83), bleibt auch der inkommensurable Satellit vom Zustand des Feldes (An / Aus) unbeeinflusst. Die Lage der Satelliten entspricht in diesem Fall der Position des Modulationswellenvektors unter statischem Nullfeld.

Bereich 2. $T_{C2}^{\uparrow}(0) \leq T \leq T_{C2}^{\downarrow}(E)$: Die Feldstärke reicht aus, um während der ersten Periodenhälfte den Übergang INC–>INT zu induzieren (die Phasengrenzlinie

$T_{C2}^{\downarrow}(E)$ wird durchbrochen). Unter der Voraussetzung, dass der Übergang schnell genug ist, soll in dieser Zeit (10 ms) nur noch eine diffuse Intensitätsverteilung Bestand haben. Beim Ausschalten des Feldes wird die für die Rückumwandlung in der INC Struktur gültige Grenzlinie $T_{C2}^{\uparrow}(E)$ unterschritten. Die Probe kehrt somit in ihrem inkommensurablen Ursprungszustand zurück. Die Satellitenposition bei Feld aus soll ähnlich wie im Bereich 1 dem feldfreien statischen Fall entsprechen.

Bereich 3. $T_{C1}^{\downarrow}(E) \leq T \leq T_{C2}^{\uparrow}(0)$: In diesem Temperaturbereich kann das Feld beim Absinken auf Null die Aufheizgrenzlinie $T_{C2}^{\uparrow}(E)$ nicht mehr schneiden. Dementsprechend ist die Rückumwandlung INT–>INC nicht mehr möglich. Die Probe befindet sich über die gesamte Feldperiode, d.h. unabhängig vom Feldstatus (An oder Aus), im intermediären Zustand. Da aber der diffuse Charakter des intermediären Zustandes stark von der Stärke des angelegten Feldes abhängt (siehe Abbildung 4.12), ist eine zeitliche Änderung der Intensitätsverteilung in dem Sinn zu erwarten, dass sie weniger diffus in der letzten Periodenhälfte (Feld aus) wird.

Bereich 4. $T \leq T_{C1}^{\downarrow}(E)$: Der Kristall wandelt sich in die reine C–Phase erst dann um, wenn das ansteigende Feld die Grenzlinie $T_{C1}^{\downarrow}(E)$ durchbricht. Die Rückumwandlung zur INT Struktur kann dagegen nur dann stattfinden, wenn das Feld beim Absinken die Grenzlinie $T_{C1}^{\uparrow}(E)$ schneidet. Da aber diese Linien steil verlaufen, treten diese beiden Ereignisse nie bei derselben Temperatur auf (siehe Abbildung 4.22). Das bedeutet, dass der INT Zustand, wenn die Probe einmal in die C–Phase übergegangen ist, nur durch Wiederaufheizen des Kristalls wiederhergestellt werden kann. Dementsprechend ist der Kristall in diesem Temperaturbereich vollständig kommensurabel. Es wird keine zeitliche Änderung der Satellitenintensität zu beobachten sein.

Wie sich die Probe tatsächlich unterm zyklischen Feld (E = 5 kV / cm, f = 50 Hz) verhält, ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Dort ist die zeitliche Entwicklung der Satellitenintensität und Position als Grauabstufung bei verschiedenen Temperaturen (abkühlend) zu entnehmen. Die vertikalen weißen Linien markieren dabei den Moment, an dem das Feld ausgeschaltet wird.

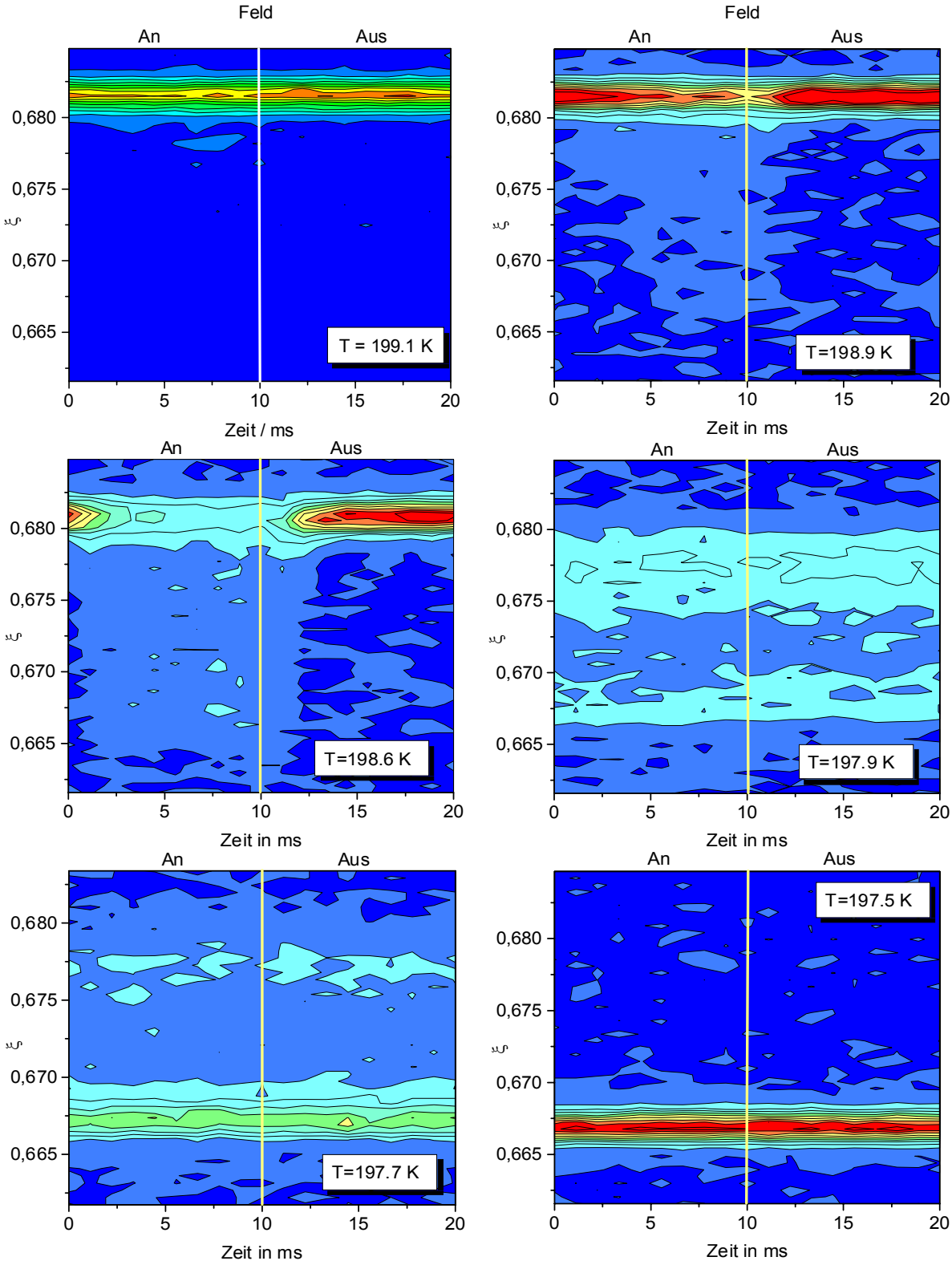


Abbildung 4.23 Zeitabhängigkeit der Satellitenposition und Intensität bei verschiedenen Temperaturen unter einem gepulsten E-Feld mit 50 Hz und 5 kV/cm. Die vertikalen Linien bei 10 ms markieren den Moment, an dem das Feld ausgeschaltet wird.

Bei erster Betrachtung der Graphen in dieser Abbildung bemerkt man, dass die Einwirkung des gepulsten E-Feldes auf die Probe qualitativ entsprechend der Unterteilung auf Seite 91 verläuft. Insbesondere ist ein direkter INC<–>C Übergang für die benutzte Feldstärke unmöglich. Es sind hier auch vier Temperaturbereiche, in denen die Probe sich anders verhält, zu unterscheiden. Im ersten ist der Kristall vollständig inkommensurabel unabhängig vom Feldstatus. Im zweiten schaltet die Probe unterm Einfluss des Feldes zwischen einen diffusen Zustand und dem reinen inkommensurablen Struktur um. Danach tritt ein schmaler Bereich in dem sich der Kristall über die ganze Feldperiode im INT Zustand befindet. Anschließend wandelt sich die Probe bei niedrigeren Temperaturen in die C-Phase um, welche dann unabhängig davon ob, das Feld ein- oder ausgeschaltet ist, stabil bleibt.

Bei eingehender Analyse der Abbildung 4.23 stellen wir allerdings wesentliche Unterschiede zu den anhand des statischen Phasendiagramms aufgestellten Erwartungen fest. Der wohl auffälligste davon ist in den Grenztemperaturen, bei denen die unterschiedlichen Bereiche beginnen bzw. enden. Tabelle 4 listet die erwarteten Werte diesen Grenztemperaturen sowie derjenigen, bei denen der erwartete Effekt tatsächlich auftritt.

Tabelle 4

Grenze	Bereich 1/ Bereich 2	Bereich 2/ Bereich 3	Bereich 3/ Bereich 4
Erwartet	$T_{C2}^{\downarrow}(E) = 199.9K$	$T_{C2}^{\uparrow}(0) = 198.6K$	$T_{C1}^{\downarrow}(E) = 198.3K$
Gemessen	199.0 K	198 K	197.6 K

Man sieht, dass sich alle Grenztemperaturen zu tieferen Werten unter der Aktion des zyklischen Feldes verschoben haben, wenn auch nicht um denselben Betrag.

Die zweite Abweichung von den Erwartungen findet im Bereich 2 statt. Trotz der Tatsache, dass die Feldstärke ausreicht, um den Übergang INC–>INT zu induzieren, bleibt ein kleiner Teil des Kristalls in der INC Phase bestehen. Der Modulationswellenvektor hat dabei denselben Wert, wie bei ausgeschaltetem Feld.

Im Bereich 3 stellen wir eine weitere Abweichung fest. Die erwartete zeitliche Entwicklung der Intensitätsverteilung von einem stark diffusen (bei eingeschaltetem Feld) in einem stärker strukturierten Zustand (wenn das Feld ausgeschaltet wird) tritt nicht auf.

Auf die Ursachen, welche zu den hier genannten Diskrepanzen führen, werden wir weiter unten eingehen.

Von den vier Temperaturbereichen bietet einzig und allein der Bereich 2 zwischen 199 K und 198 K einen kinetischen Effekt. Darin schaltet der Kristall je nach Status des Feldes von der

reinen INC zur INT Phase um. Diese Umwandlung beruht auf der Nukleation und Wachstum der topologischen Defekte, die Stripples und ihr konjugiertes Analogon den Antistripples (siehe Seite 85). Das bedeutet, dass die Untersuchung der Geschwindigkeit, mit der die Intensität des inkommensurablen Satellits abfällt (als Antwort auf das Einschalten des Feldes) bzw. ansteigt, wenn das Feld ausgeschaltet wird, direkte Aussagen über die Nukleationskinetik der Antistripples bzw. Stripples liefert.

Zur Auswertung wurden die in jeden Zeitkanal kumulierten Intensitäten an eine einzige Gausskurve angepasst.

$$I(\xi) = I_{Untergrund} + I_0 \exp\left(-4Ln(2)\left(\frac{\xi - \xi_0}{\omega}\right)^2\right)$$

$I_{Untergrund}$ ist die dabei die Untergrund Intensität. Sie wurde bei der Anpassung für jede Temperatur als konstant angenommen. Die inkommensurable Integrale Intensität A_{Inc} ist dann die Fläche unterhalb des Gausspeak $A_{Inc} \propto I_0 \cdot \omega$. Die gesamte Integrale Intensität A_{Gesamt} wurde durch numerische Integration über den gescannten Q-Bereich gewonnen abzüglich des Untergrundanteiles $I_{Untergrund} \cdot (\xi_{End} - \xi_{Anfang})$. α_{Inc} ist dann durch das Verhältnis

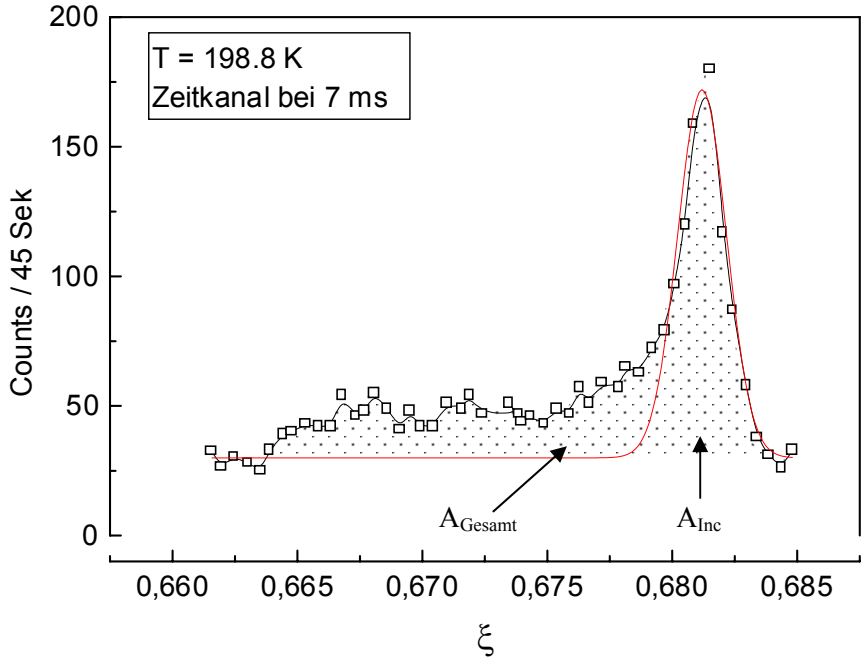


Abbildung 4.24 Kumulierte Intensität bei t = 7 ms nach dem Einschalten des Feldes. Die Temperatur betrug 198.8 K (Bereich 2). Die Punktierte Fläche wird durch numerische Integration ermittelt. Sie stellt die gesamte Integrale Intensität A_{Gesamt} dar. Die Fläche unter dem Gausspeak ist durch $I_0\omega$ zu berechnen. (siehe Text). Der inkommensurable Volumenanteil α_{Inc} ist dann gleich dem Verhältnis A_{Inc} / A_{Gesamt}.

$\frac{A_{Inc}}{A_{Gesamt}}$ dargestellt. Diese Vorgehensweise ist an einem Beispiel in Abbildung 4.24 dargestellt. Abbildung 4.25 zeigt den auf diese Weise erhaltenen zeitlichen Verlauf von α_{Inc} bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 2. Die Messdaten wurden in den zwei

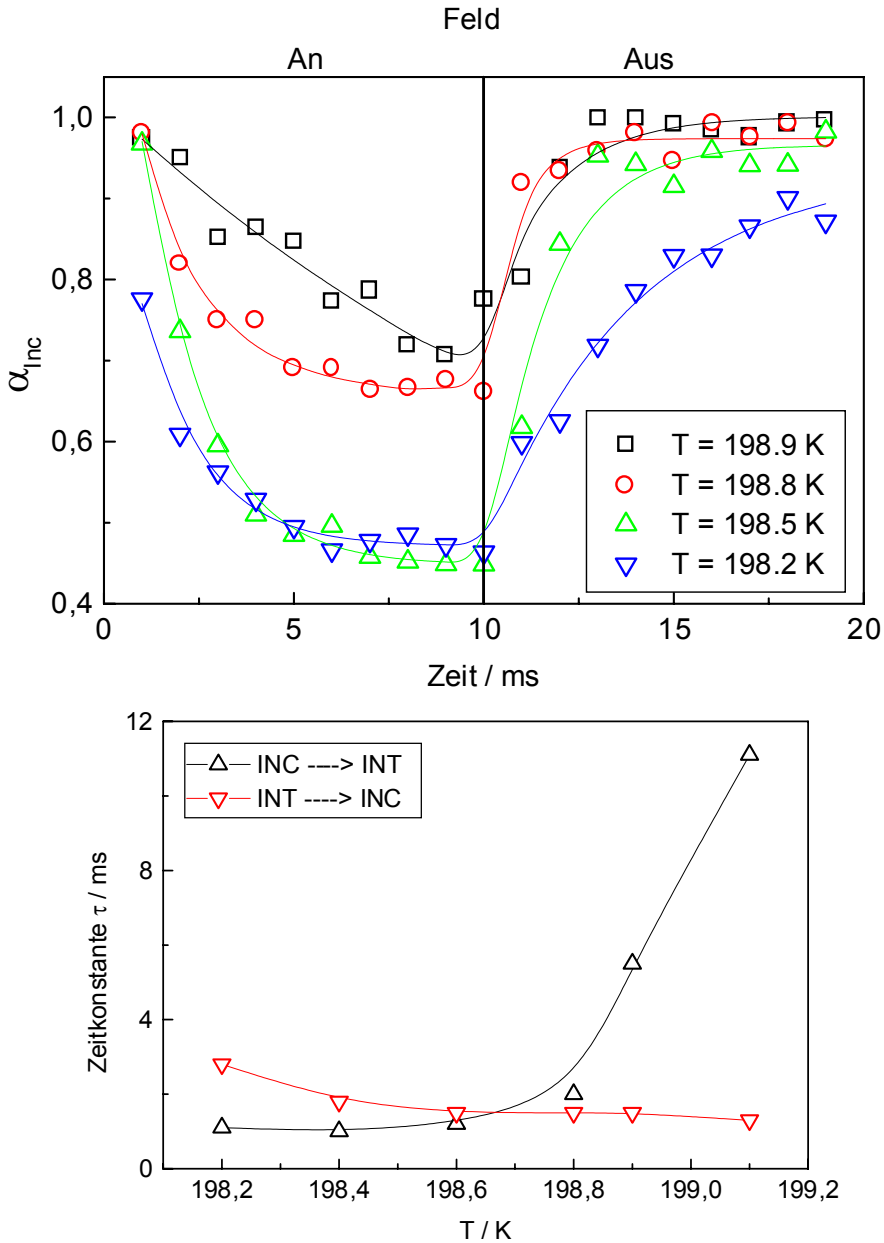


Abbildung 4.25 *Oben*: Zeitlicher Verlauf des inkommensurablen Volumenanteiles bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 2. *Unten*: Temperaturabhängigkeit der der Zeitkonstanten τ(INC–>INT) und τ(INT–>INC).

Feldperiodenhälften separat durch eine exponentielle Abfalls- bzw. Anstiegsfunktion der Form

$$\alpha_{Inc} = \alpha_{Inc}(t_0) \pm A\exp(-\frac{t-t_0}{\tau})$$

angenähert. Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von der Temperatur ist auch in der Abbildung (unten) dargestellt.

Die Abbildung zeigt eindeutig, dass die Nukleation der topologischen Defekte mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten vor sich geht, je nachdem, ob man die Stripples oder die Antistripples, betrachtet. Just unterhalb der oberen Grenze des Bereiches 2 (199 K) ist die Erzeugung der INT Phase durch Antistripple Nukleation mit einer Zeitkonstante von etwa 11 ms viel langsamer als die Rückumwandlung zur INC Struktur ($\tau \approx 1.5\text{ms}$). Der INC–>INT Übergang wird mit weiterer Temperaturerniedrigung schneller, während der umgekehrte Prozess mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit läuft. Etwa in der Mitte des Bereiches laufen beide Prozesse nahezu gleichschnell. Nähert man sich der unteren Bereichsgrenze (197.9 K), so beobachtet man, dass die Nukleation der Stripples langsamer wird, während die Antistripples eine Sättigung der Nukleationsgeschwindigkeit erreicht haben. Diese Art Entwicklung der Zeitkonstanten mit sinkender Temperatur führt unweigerlich dazu, dass die Entstehung der INC Struktur bei der unteren Bereichsgrenze so langsam wird, dass sie in den 10 ms der Feld-aus Periode nicht mehr stattfinden kann. Die Folge davon ist die beobachtete Tatsache, dass der Kristall die INT Struktur über die gesamte Feldperiode beibehält.

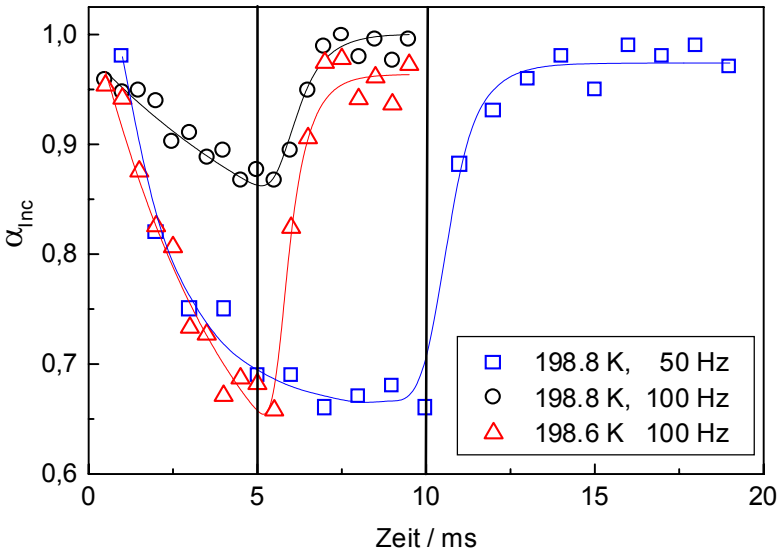
Der Unterschied in der Nukleationszeiten der zwei topologischen Defekte kann man verstehen in Termen der treibenden Kräfte, welche diese Prozessen initiieren. Diese Kräfte sind umso größer je weiter entfernt von der zuständige Grenztemperatur die Probe ist. Mit anderen Worten, sie sind der Differenz ($T - T_C$) proportional. Das erklärt die Tatsache, dass die Antistripples z.B. nahe $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ viel langsamer erzeugt werden als die die Stripples ($(T - T_{C2}^{\downarrow}(E)) \leq (T - T_{C2}^{\uparrow}(0))$). In der Mitte des Bereiches 2 sind diese Temperaturdifferenzen etwa gleich groß. Dies führt dazu, dass die beiden Prozesse mit vergleichbarer Geschwindigkeit laufen.

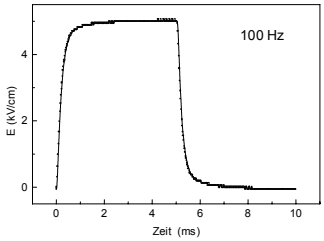
Die statischen Messungen im letzten Abschnitt, sagen voraus, dass der Kristall unterm Feld vollständig in die INT Phase übergeht, wenn ihm genug Zeit zur Verfügung steht. Die Tatsache, dass auch bei den Temperaturen, bei denen die Nukleationsgeschwindigkeiten hoch sind, immer ein kleiner Anteil des Kristalls inkommensurabel bleibt (Vgl. Abbildung 4.12 und Abbildung 4.23) kann man folgenderweise erklären. Der Stripple / Antistripple Mechanismus beinhaltet nicht nur die Nukleation und Wachstum der topologischen Defekte, sondern auch die Relaxation der restlichen Diskommensurationen im Kristall zu einer neuen Konfiguration. Erst nachdem diese Relaxation stattgefunden hat, erhalten wir einen Gleichgewichtszustand in der Probe. Diese Relaxation erfordert allerdings das Depinning derjenigen Diskommensurationen, welche durch Kristalldefekte festgehalten werden. Dieser

Prozess ist aber mit größeren Relaxationszeiten verknüpft als die hier zur Verfügung stehenden 10 ms. Das bedeutet, dass im Kristall kleine Bereiche mit eingefrorener Modulation übrig bleiben. Diese Tatsache erklärt auch den Befund, dass die Intensitätsverteilung im Bereich 3 zeitlich konstant ist. In diesem Fall erfordert der erwartete Übergang vom intermediären zum relativ wohldefinierten INC Zustand (bei Feld Aus) eine Umverteilung der DC's, welche dann eine kohärentere Modulation erzeugen. Im diffusen Ausgang Zustand sind die DC's ohnehin stark gepinnt. Das bedeutet, dass die Umverteilung relativ lange Zeit braucht, die dem Kristall aufgrund des zyklischen Feldes nicht zur Verfügung steht.

Der relativ große Unterschied der beiden Prozessgeschwindigkeiten nahe den Bereichsgrenzen lässt vermuten, dass eine Änderung der Feldfrequenz die Lage dieser Grenzen stark beeinflussen würde. Mit anderen Worten ausgedrückt, die beobachtete Verschiebung der Übergänge zu tieferen Temperaturen könnte ihren Ursprung in diesen Geschwindigkeitsunterschied besitzen. Zur Überprüfung dieser Vermutung wird das dynamische Verhalten des Kristalls für höhere Frequenzen untersucht und miteinander verglichen.

Frequenzabhängigkeit





Feldverlauf bei 100 Hz

Abbildung 4.26 Zeitliche Verlauf des inkommensurablen Volumenanteiles bei zwei Temperaturen im Bereich 2. Rechtecke: f = 50 Hz, T = 198.8 K. Kreise: f = 100 Hz, T = 198.8 K. Dreiecke: f = 100 Hz, T = 198.6 K. Rechts ist der Verlauf des Feldes unter 100 Hz dargestellt

In Abbildung 4.26 sind die zeitlichen Verläufe des inkommensurablen Volumenanteil α_{Inc} für die Temperatur 198.8 K bei 50 und 100 Hz sowie für 198.6 K und 100 Hz eingezeichnet. Auf der rechten Seite ist der zeitliche Verlauf des Feldes bei 100 Hz wiedergegeben. Bei 198.8 K

findet die Nukleation der Stripples und Antistripples etwa mit der gleichen Geschwindigkeit statt ($\tau \approx 1.7\text{ms}$). Das bedeutet, dass der Kristall beim Zeitpunkt des Einschaltens des Feldes sowohl für die Frequenz 50 als auch 100 Hz vollständig inkommensurabel ist (also den gleichen Anfangszustand hat). Dies sollte dazu führen, dass die Abnahme der inkommensurablen Intensität beim Einschalten des Feldes für beide Frequenzen denselben Verlauf folgt. Abbildung 4.26 zeigt, dass dies offensichtlich erst bei einer tieferen Temperatur (198.6K) geschieht. Mit anderen Worten, die Erhöhung der Frequenz auf 100 Hz verursacht eine weitere Grenzverschiebung zu tieferen Temperaturen. Diese Tatsache kann man eindeutiger in Abbildung 4.27 sehen. Dort ist α_{Inc} jeweils unmittelbar vor dem Einschalten (unterer Graph) bzw. Ausschalten des Feldes (oben) für die Frequenzen 50, 100, 150 und 200 Hz als Funktion der Temperatur eingetragen. Das entspricht den kumulierten Intensitäten für die Zeiten 9 ms (50 Hz), 4.5 ms (100 Hz), 3 ms (150 Hz) und 2 ms (200 Hz) nach dem Abschalten bzw. Einschalten des Feldes.

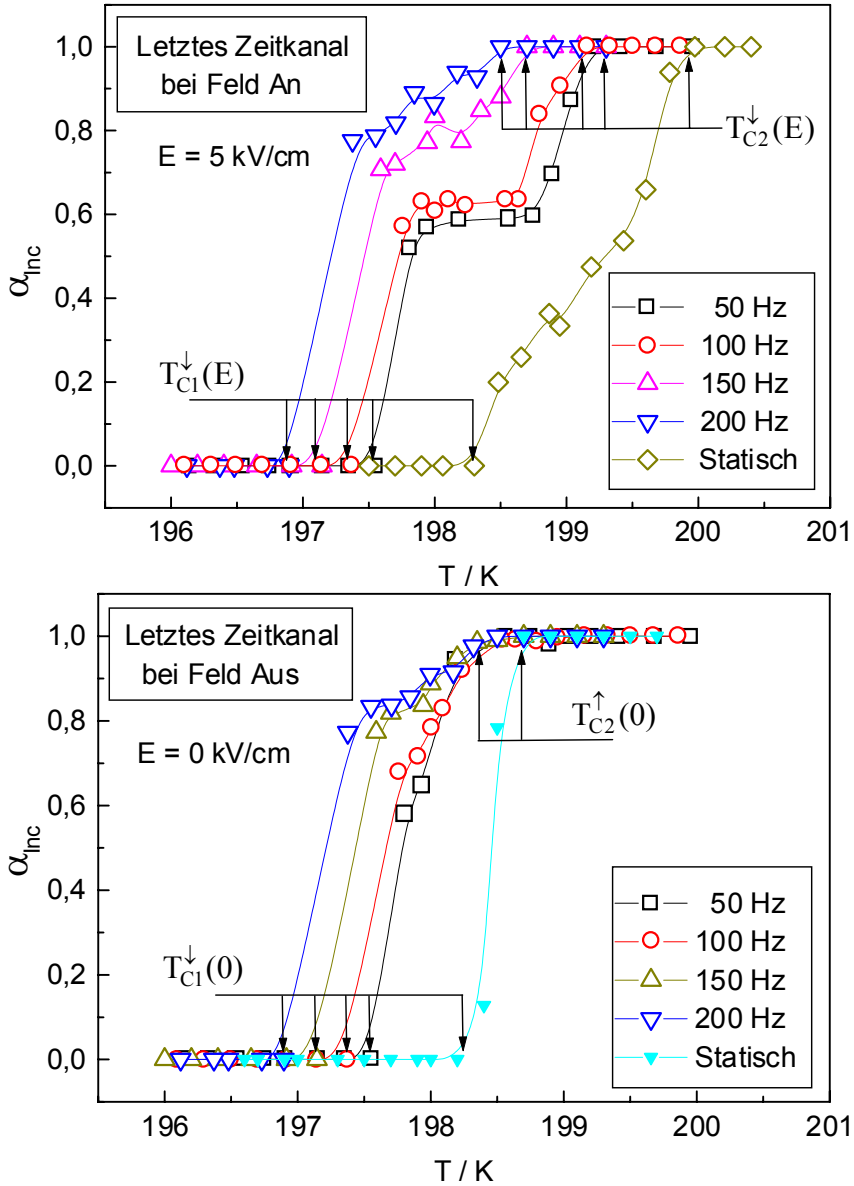


Abbildung 4.27 Temperaturabhängigkeit des inkommensurablen Volumenanteiles am Ende der Feld-Ein (oben) und der Feld-Aus (unten) Perioden bei verschiedenen Frequenzen. Zum Vergleich sind auch die statischen Daten (f = 0 Hz; oben E = 5 kV/cm, unten E = 0) eingezeichnet.

Zum Vergleich sind dort auch die entsprechenden Daten unter statischen Bedingungen eingetragen. Die Abbildung zeigt, dass die Temperatur $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ (oben), bei welcher der aus der INC Phase kommende Kristall zur INT Struktur (bei Feld Ein) zu übergehen beginnt, sich mit steigender Frequenz zu tieferen Temperatur bewegt. Dasselbe wird für die Grenze $T_{C1}^{\downarrow}(E)$ zur reinen kommensurablen Phase beobachtet. Dagegen ist die Temperatur $T_{C2}^{\uparrow}(0)$, bei welcher der Kristall unabhängig vom Feldstatus in der INT Phase bleibt (Grenze zwischen Bereich 2

und 3) zwar relativ zu ihrem Wert im statischen Fall auch verschoben, sie hängt aber nicht von der Frequenz ab. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.28 zusammengefasst.

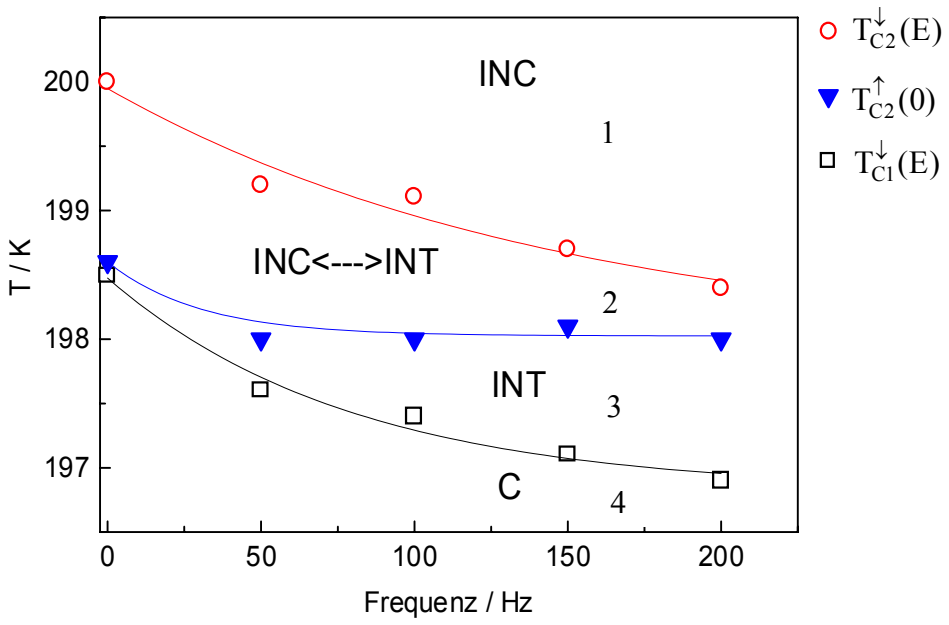


Abbildung 4.28 Frequenzabhängigkeit der Phasengrenzlinien $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ (Kreise), $T_{C1}^{\downarrow}(E)$ (Rechtecke) und $T_{C2}^{\uparrow}(0)$ (Dreiecke).

Die Abbildung ist in Form eines Frequenz/Temperatur Phasendiagramms, welcher für die Feldstärke 5 kV/cm gilt, zusammengefasst. Oberhalb der offenen Kreissymbole befindet sich die Probe ungeachtet dem Status des Feldes (Ein oder Aus) in der reinen inkommensurablen Phase. In dem Bereich darunter macht sich das zeitlich variierende Feld bemerkbar in dem Sinn, dass der Kristall je nach Feldstatus zwischen der INT und INC Phasen wechselt. Diese Zeitabhängigkeit des Kristallzustandes verschwindet, wenn die Probe sich im Bereich unterhalb der vollen Dreiecke befindet. Dabei befindet sich die Probe oberhalb der offenen Rechtecke im INT Zustand, und darunter wechselt sie in die reine kommensurable Phase über. Es ist bemerkenswert, dass die beiden Temperaturgrenzen, welche von der Feldfrequenz abhängen, Abkühlgrenzen sind (tragen das Suffix $\downarrow$). Das legt die Vermutung nah, dass die Frequenzabhängige Verschiebung der Phasengrenzlinien, nicht auf die Aufheiztemperaturgrenzen agiert. Um dies zu überprüfen, ist es erforderlich, das Verhalten der verbliebenen Grenze $T_{C1}^{\uparrow}$ als Funktion der Feldfrequenz zu untersuchen. Diese Temperatur stellt allerdings keine Bereichgrenze beim Abkühlen unter dynamischen Bedingungen dar. Sie lässt sich beim Abkühlen unter zyklischem Feld nicht ermitteln. Dies ist anders, wenn man den Kristall aus der kommensurablen Phase startend aufheizt. In diesem Fall folgt nämlich,

dass der Übergang C–>INT bei $T_{C1}^{\uparrow}$ stattfinden soll. Im Folgenden wird das dynamische Aufheizverhalten des Kristalls unter denselben Bedingungen wie beim Abkühlen untersucht.

Aufheizen unter zyklischen Feld

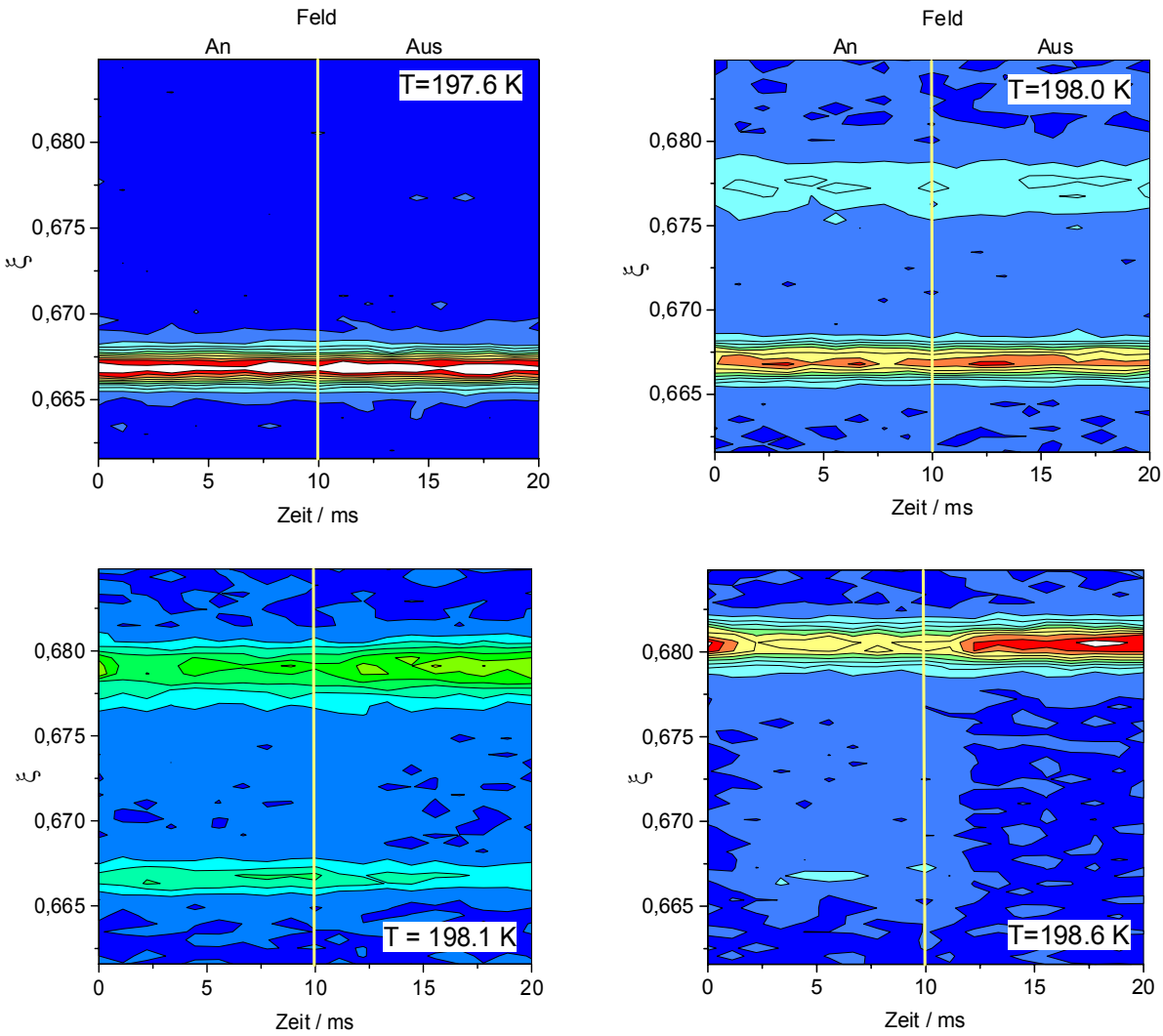
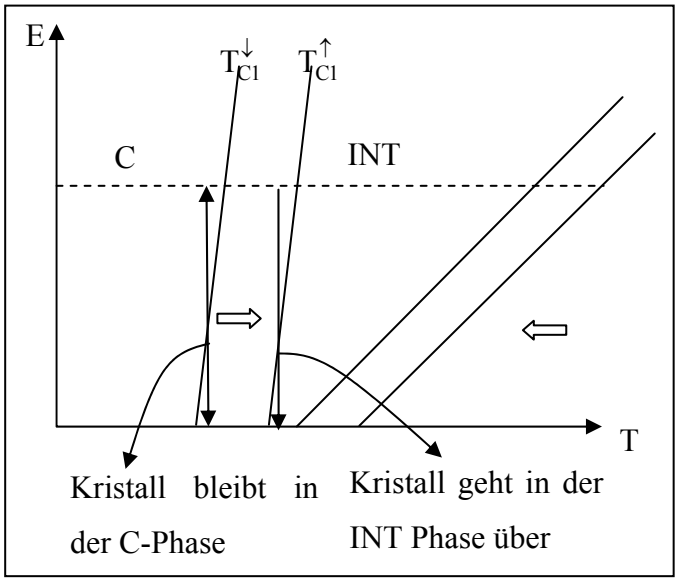


Abbildung 4.29 Zeitabhängigkeit der Satellitenposition und Intensität bei verschiedenen Temperaturen aufheizend aufgenommen unter einem 50 Hz und 5 kV/cm E-Feld.

Abbildung 4.29 zeigt die diffraktometrischen Daten bei vier ausgewählten Temperaturen aufheizend unter der Einwirkung eines 50 Hz zyklischen Feldes. Die Feldstärke beträgt wie vorher 5 kV/cm. Qualitativ ist das Verhalten der Probe dem beim Abkühlen ähnlich. Solange sich der Kristall in der C Phase befindet, beobachtet man keine zeitlichen Änderungen in der Satellitenintensität. Der Übergang von diesem Zustand in die INT Phase sollte den statischen Daten nach bei $T_{C1}^{\uparrow}(0) = 198.4\text{K}$ stattfinden Ab dieser Temperatur kann nämlich die vertikale Feldtrajektorie die für den C–>INT Übergang gültige Phasengrenzlinie $T_{C1}^{\uparrow}(E)$ durchbrechen.

Tatsächlich sieht man, dass dies schon bei etwa 197.8 K stattfindet. Ähnlich wie beim Abkühlen (Vgl. Abbildung 4.22) tritt hier auch eine dynamische Grenzverschiebung auf. Wenn die Probentemperatur diesen Wert überschreitet, so wandelt sich der Kristall zur INT Phase um. Im Gegensatz zur INT Struktur, welche beim Abkühlen gebildet wird (Vgl. Abbildung 4.23), entspricht die Satellitenintensitätsverteilung der hier gebildeten intermediären Phase dem INT Zustand des Kristalls unter Nullfeld, weil sie beim abfallenden Feld (E = 0) entsteht (siehe Skizze gegenüber). Das merkt man an der Tatsache, dass die Satellitenintensität in diesem Bereich einen weniger diffusen Charakter aufweist als dies der Fall beim Abkühlen war.



Die Frage, welche es nun zu klären gilt, ist, wie sich die unterschiedlichen Temperaturgrenzen beim Aufheizen mit einer Änderung der Feldfrequenz verhalten. Ähnlich wie beim Abkühlen wird hier auch das dynamische Verhalten für die Frequenzen 50, 100, 150 und 200 Hz untersucht.

Abbildung 4.30 zeigt die Temperaturabhängigkeit des inkommensurablen Volumenanteiles α_{Inc} jeweils am Ende der Feld-Ein und Feld-Aus Periodenhälften für die verschiedenen Feldfrequenzen.

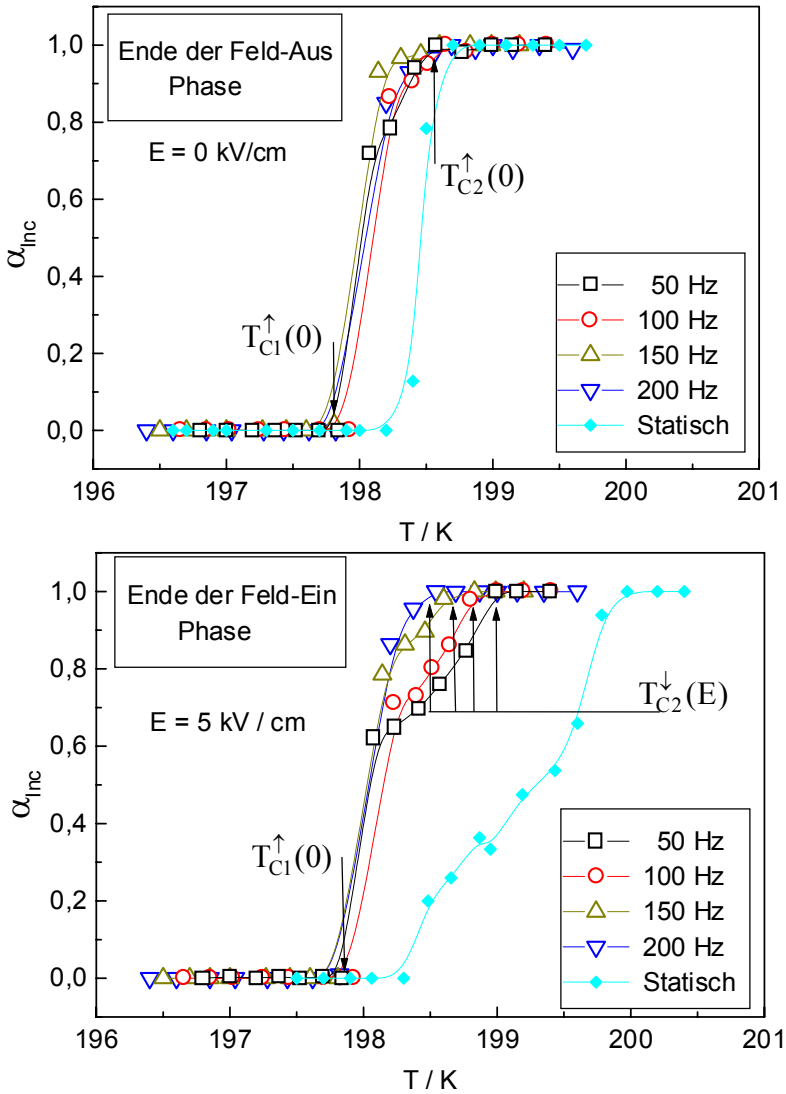


Abbildung 4.30 Aufheiz-Temperaturabhängigkeit des inkommensurablen Volumenanteiles α_{Inc} bei verschiedenen Feldfrequenzen. *Oben*: Ende der Feld-Aus Periodenhälfte. *Unten*: Ende der Feld-Ein Periodenhälfte.

Die Temperaturen, welche beim Aufheizen als Bereichsgrenzen auftreten, sind dieselben wie beim Abkühlen mit Ausnahme der Übergangsgrenze C–>INT, welche hier bei $T_{C1}^{\uparrow}(0)$ (statt $T_{C1}^{\downarrow}(E)$) stattfindet. Bei dieser Temperatur sollte das gesamte Kristallvolumen von der kommensurablen in die INT Phase übergehen. Sie ist durch die Abweichung des inkommensurablen Volumenanteil α_{Inc} vom Wert Null charakterisiert. Die beiden anderen Bereichgrenzen werden dadurch charakterisiert, dass α_{Inc} am Ende der Feld-Aus Periodenhälfte ($T_{C2}^{\uparrow}(0)$) und am Ende der Feld-Ein Periodenhälfte ($T_{C2}^{\downarrow}(E)$) den maximalen Wert 1 annimmt.

Aus der Abbildung 4.30 entnimmt man, dass zwar alle drei Grenztemperaturen bezüglich ihres Wertes im statischen Fall verschoben sind, allerdings hängt nur $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ von der Feldfrequenz ab. Die Aufheiztemperaturen $T_{C1}^{\uparrow}$ und $T_{C2}^{\uparrow}$ sind mit etwa 197.9 und 198.4 K um etwa −0.3 K verschoben, bleiben aber bei diesen Werten für alle benutzten Frequenzen konstant. $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ dagegen folgt nahezu demselben Verlauf wie beim Abkühlen (Vgl. Abbildung 4.28).

Man kann die Daten aus Abbildung 4.28 (Abkühlen) und die aus Abbildung 4.30 (Aufheizen) gewonnene Befunde sind zu einer Gesamtheit in einem „dynamischen“ Frequenz/Temperatur Phasendiagramm zusammenfassen. Dabei müssen wir nach dem Zustand des Feldes (Ein

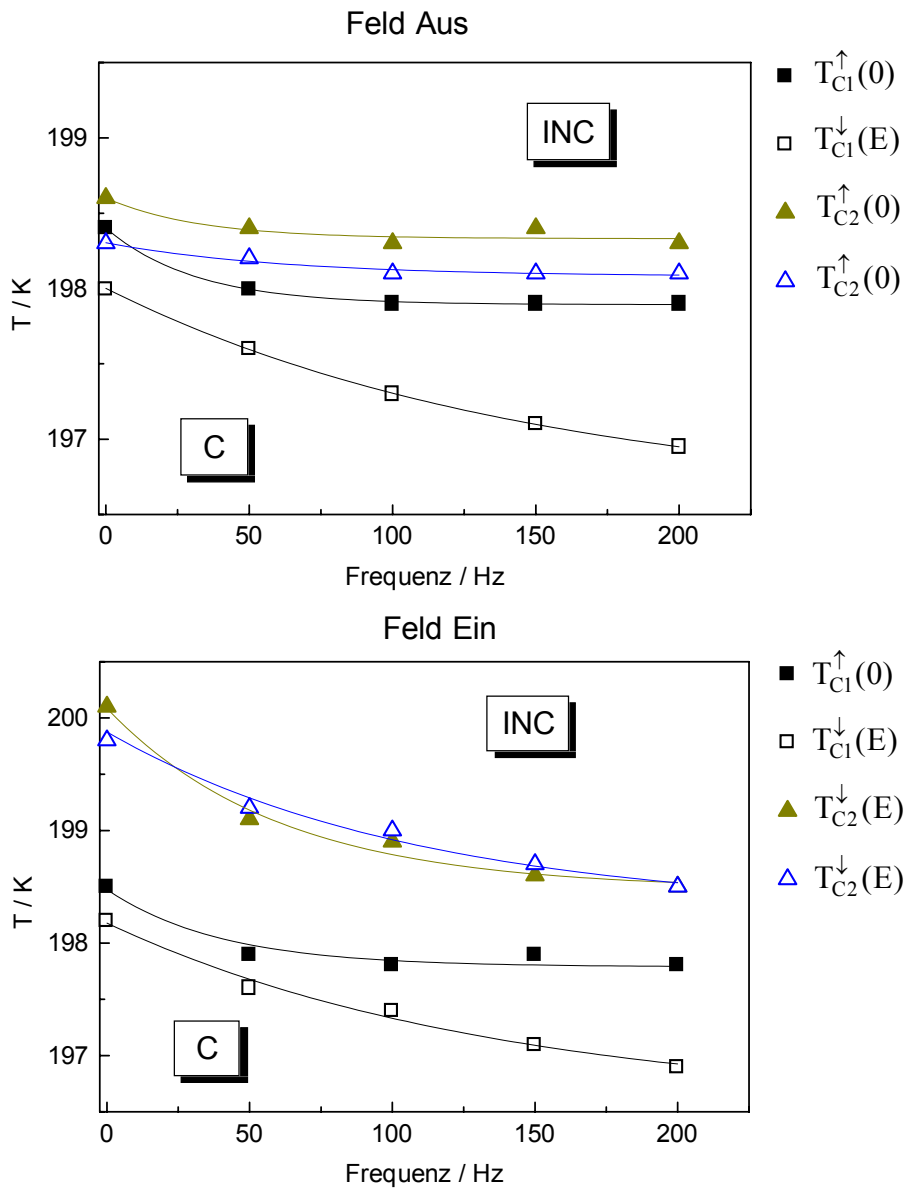


Abbildung 4.31 Frequenzabhängigkeit der Grenztemperaturen beim Abkühlen (offene Symbole) und Aufheizen (volle Symbole) jeweils bei Feld-Aus (oben) und Feld Ein (unten).

/Aus) differenzieren. D.h., es müssen der Vollständigkeit halber, zwei Diagramme jeweils für den Fall, wo das Feld eingeschaltet bzw. ausgeschaltet ist, aufgestellt werden.
Die beiden Diagramme sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Dabei stellen die vollen Symbole die Grenzen zwischen den drei Phasen C, INT und INC beim Aufheizen unter zyklischem Feld dar. Die offenen Symbole gelten dagegen fürs Abkühlen. Das obere Diagramm gibt den Zustand des Kristalls in der zweiten Periodenhälfte, d.h. bei ausgeschaltetem Feld, wieder. Das untere Diagramm ist für die erste Periodenhälfte (Feld Ein) zuständig.
Man sieht, dass alle Grenztemperaturen ungeachtet der Richtung der Temperaturänderung und des Feldzustandes bezüglich den Werten im statischen Fall (f = 0 Hz) zu tieferen Temperaturen verschoben sind. Der Ausmaß dieser Verschiebung hängt allerdings nur bei den Abkühlgrenztemperaturen $T_{C1}^{\downarrow}(E)$ und $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ von der Frequenz des Feldes ab. Damit bestätigt sich die im Vorfeld aufgestellte Vermutung, dass die Aufheizgrenztemperaturen von der Frequenz unbeeinflusst bleiben.

Bevor wir diese anomalen Verschiebungen auf irgendeine Weise zu interpretieren versuchen, müssen wir uns die Frage stellen, ob die vom Pt100 Sensor registrierten Temperaturen tatsächlich der Probentemperatur entsprechen. Diese Frage ist insofern berechtigt, da die zeitliche Feldvariation einen elektrischen Strom durch den Kristall induzieren kann. Dieser verursacht seinerseits eine zusätzliche Heizleistung, deren Ursprung sich innerhalb der Probe befindet. Das bedeutet auf der einen Seite, dass diese Heizung höchst effektiv auf die Kristalltemperatur wirkt. Andererseits wird die dadurch erzeugte Erhöhung der Probentemperatur nur mit einer gewissen Verzögerung vom Temperaturfühler registriert, da dieser nicht in direktem Kontakt mit der Probe ist. Diese ständige Injizierung von Wärme in der Probe führt dann zu einem stationären Zustand, welcher durch einen Offset zwischen Probentemperatur und Sensor charakterisiert ist. Zusätzlich haben wir es hier mit einer ferroelektrischen Phasenumwandlung zu tun. D.h. es tritt eine P-E Hysterese auf. Dies ist wiederum mit einem zusätzlichen elektrokalorischen Effekt verknüpft, welcher genau die Fläche der durchlaufenen Hysterese entspricht. Vereinfacht kann man die Probe durch das in Abbildung 4.32 elektrische Schaltbild ersetzen. Dabei ist R der lineare Ohm´sche Eigenwiderstand der Probe. C ist ein äquivalentes dielektrikum

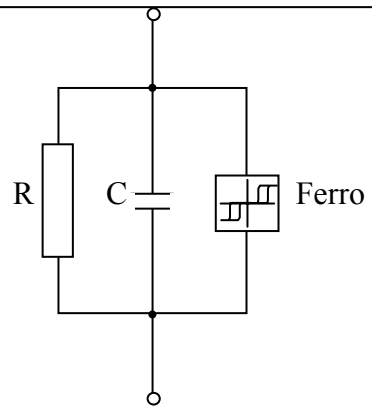
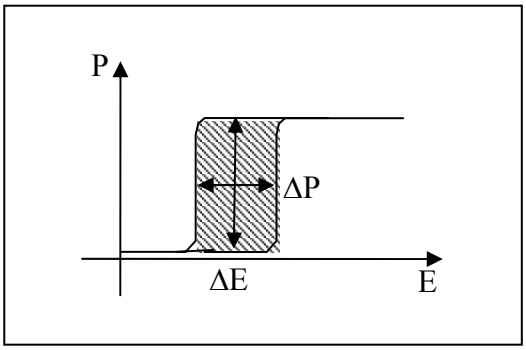


Abbildung 4.32 Ersatzschaltbild des Proben-kondensator

Plattenkondensator. Der „Ferro“ Teil ist eine Komponente, welche weder leitend noch kapazitiv ist. Sie stellt den Übergang von der unpolaren inkommensurablen Phase zur ferroelektrischen Struktur dar. Die Werte von R und C kann man aus der komplexen dielektrischen Konstante abschätzen. Es gilt nämlich

$$\frac{1}{R} = 2\pi\varepsilon''C_0 f \quad \text{und} \quad C = \varepsilon' C_0$$

wobei ε´ und ε´´ der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante sind. f ist die Messfrequenz. C_0 stellt einen Vakuum Kondensator mit den Abmessungen der Probe dar. ε´ beträgt sowohl in der kommensurablen als auch in der inkommensurablen Phase für Messfrequenzen kleiner als 1 kHz etwa 30. Das führt dazu, dass der rein kapazitive Teil C etwa 4 pF beträgt. Der Imaginärteil ε´´ der komplexen dielektrischen Konstante beträgt für Frequenzen kleiner als 1kHz etwa 1.5 (Hamano). Damit wird der Ohm´sche Widerstand der 8×5×2 mm^3 Probe auf 35 GΩ abgeschätzt. Das Anlegen einer 2 kV hohen Spannung auf den Kristall erzeugt dann eine Joule´sche Wärme, deren Leistung etwa 0.1 mW beträgt. Das entspräche, wenn diese Wärme nicht abgeführt wird, eine Änderung der Probentemperatur von 1.4 mK/s (c_p = 166 $JK^{-1}mol^{-1}$). Bei den Temperaturen, in denen die Probe eine E-Feld-induzierte Phasenumwandlung durchfährt, wird eine zusätzliche Wärme erzeugt, welche der dann durchlaufenen P-E Hysterese Fläche entspricht. Für eine vollständige INC-C Umwandlung ein Paar Zentel Kelvin oberhalb $T_{C2}^{\uparrow}(E=0)$ und eine Messfrequenz von 0.1 Hz betragen ΔP und ΔE etwa 0.12μC/cm^2 bzw. 1 kV/cm (Deguchi&Okada). Damit wird abgeschätzt, dass jedem Umlauf des Feldes eine Energiedichte von etwa 3 mJ/cm^3 entspricht. Die durch diesen elektrokalorischen Effekt erzeugte Wärme sollte in unseren Fall allerdings niedriger sein, da sowohl ΔP als auch ΔE mit steigender Messfrequenz abnehmen (Deguchi) (hier beträgt die Frequenz 25Hz). Mit 25 Umläufe pro Sekunde beträgt dann diese zusätzliche Heizleistung für eine 8*5*2 mm^3 Probe etwa 0.15 mW.



Besteht zwischen dem Kristall und dem Temperatursensor eine schlechte Wärmekopplung, so entsteht ein stationärer Zustand, welcher einen Temperaturunterschied zwischen dem Proben- und Sensorort aufweist. Dieser Unterschied sollte sowohl temperatur- als auch frequenzabhängig sein. Dies folgt aus den folgenden Tatsachen.

- Die P-E Hysterese tritt nur dann auf, wenn das Feld eine Umwandlung induziert, was nicht für alle Temperaturen gilt. Dabei hängen die Größe der durchlaufenen Hysterese und die dadurch hervorgerufene Heizleistung von der Temperatur ab.
- Die Größe der Hysterese wird kleiner, wenn man die Feldfrequenz erhöht (Deguchi).
- ε´´ weist einen Maximum bei der Lock-in Phasenumwandlungstemperatur auf. D.h., der Widerstand R wird kleiner.

Insgesamt kann man sagen, dass der Temperaturunterschied umso größer wird, je niedriger die Temperatur ist. Ist der Kristall einmal kommensurabel, so sinkt er wieder ab und bleibt dann konstant. Bei einer Frequenzänderung wird die Heizleistung größer, da man die P-E Hystrese öfter durchläuft.

Man muss allerdings an dieser Stelle erinnern, dass nicht das Auftreten dieses elektrokalorischen Effekt zur Debatte steht, sondern ob die Wärmekopplung Fühler/Probe so schlecht ist, dass die dadurch verursachte Erhöhung der Probentemperatur vom Sensor nicht registriert wird. Wenn dies der Fall ist, so müsste man beim Abkühlen eine frequenzabhängige Verschiebung **aller** Phasengrenzlinien beobachten können. Dies wird aber nur für die Abkühlgrenzen $T_{C1}^{\downarrow}$ und $T_{C2}^{\downarrow}$ beobachtet. Beim Aufheizen sollte der Temperaturunterschied zwischen der Probe und dem Pt100 beim Verlassen der kommensurablen Phase einen Sprung erfahren, da ε´´ bei dieser Temperatur plötzlich maximal wird und die P-E Hysterese einsetzt. Der Kristall heizt sich plötzlich auf. Dementsprechend müsste der Kristall (wenn diese Aufheizung groß genug ist) direkt in die reine inkommensurable Phase übergehen. Zumindest müsste der schmale Bereich, in dem der Kristall in einen stationären INT Zustand ist, erheblich verkleinert oder gar übersprungen werden. Dies wird allerdings nicht beobachtet. Diese Beobachtungen sprechen gegen eine zu große Abweichung der vom Pt100 Sensor angezeigten und der tatsächlichen Probentemperatur. Man kann diese Schlussfolgerung teilweise nachvollziehen, wenn man die Temperaturabhängigkeit des inkommensurablen Modulationswellenvektors unter zyklischem Feld betrachtet. Da die Lage der Satelliten nicht vom Feld, sondern allein von der Temperatur abhängt, kann man sie als Fingerabdruck der tatsächlich in der Probe herrschenden Temperatur ansehen. Abbildung 4.33 zeigt den Vergleich der Position der INC Satelliten unter 50, 100 und 200 Hz zyklischem Feld und derer unter Nullfeld abkühlend.

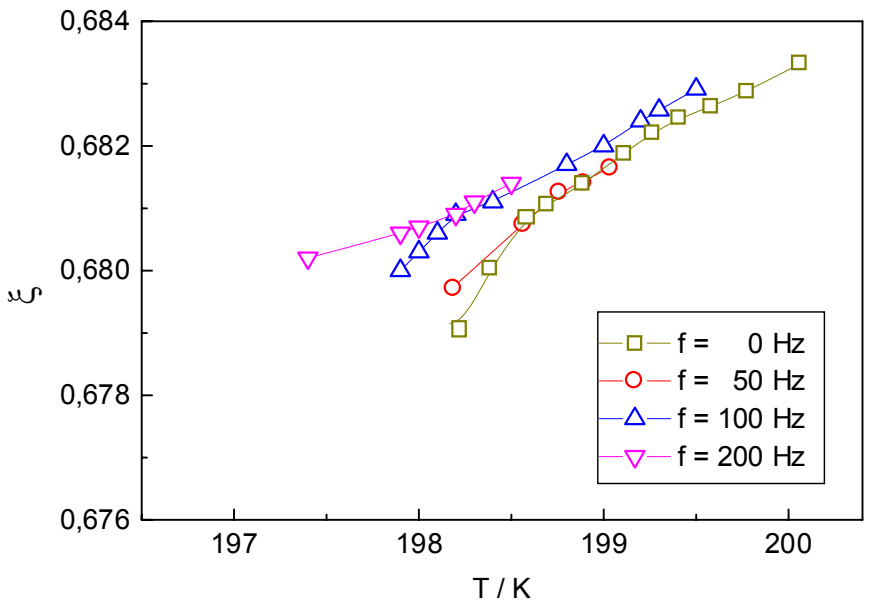


Abbildung 4.33 Temperaturabhängigkeit der inkommensurablen Satellitenlage bei verschiedenen Feldfrequenzen.

Wenn man nur die 0 und 50 Hz Daten miteinander vergleicht, so kommt man zu dem Schluss, dass der oben beschriebene elektrokalorische Effekt nur sehr leicht Einfluss auf den Offset zwischen Sensor und Probentemperatur nimmt. Die Satellitenlagen der 100 und 200 Hz deuten allerdings daraufhin, dass dieser Offset in der reinen inkommensurablen Phase um etwa 0.2 K und vergrößert hat. Nahe dem Übergang zur reinen kommensurablen Phase ist er auf ein Maximum von 0.4 K für 100 Hz und 0.7 K für das 200 Hz zyklische Feld angestiegen. Aufgrund dieser Befunde kann man insgesamt sagen, dass die elektrokalorische Selbstaufheizung des Kristalls tatsächlich auftritt, Ihre Einwirkung erklärt allerdings allein nicht die volle beobachtete Verschiebung der Phasengrenzlinien, welche etwa 1.5 K für $T_{C2}^{\downarrow}$ (bei 200 Hz) beträgt. Mit anderen Worten diese Verschiebung ist das Resultat einer Kombination der Selbstaufheizung und anderen dynamischen Effekten, welche wir im Folgenden diskutieren wollen.

In Abbildung 4.33 war es offenbar, dass die Einwirkung der Selbstaufheizung unter 50 Hz minimal ist. Trotzdem wurde bei dieser Frequenz eine –0.8 K große Verschiebung der Phasen Grenzlinien beobachtet. D.h., man kann davon ausgehen, dass das volle Ausmaß dieser Verschiebung nur einen kleinen Beitrag vom elektrokalorischen Effekt beinhaltet. Wir haben auch gesehen, dass die Nukleation der Stripples und Antistripples als Antwort auf das Ausschalten bzw. Einschalten des Feldes mit stark temperaturabhängigen, unterschiedlichen

Geschwindigkeiten laufen. Die Erzeugung der INT Phase findet nahe $T_{C2}^{\downarrow}$ viel langsamer als die der reinen inkommensurablen Struktur statt. In diesem Bereich kann die Zeitkonstante der Antistripplesnukleation sogar größer als die Feldperiode sein (siehe dazu Abbildung 4.25). Dies kann zu einer Unterdrückung der Phasengrenzlinie $T_{C2}^{\downarrow}$ und damit zur dynamischen Stabilisierung der inkommensurablen Phase (bzw. zum 2- Phasengemisch INT/INC) führen. Auf der anderen Seite findet bei tieferen Temperaturen der umgekehrte Prozess statt. D.h., die Nukleation der Antistripples wird schneller, während die der Stripples langsamer wird. Dies führt wiederum zu einer dynamischen Stabilisierung der INT Phase, was die Verschiebung der $T_{C1}^{\downarrow}$ Grenze erklärt. Diese dynamische Stabilisierung der beiden Zustände ist umso größer, je höher die Feldfrequenz ist. Nahe $T_{C2}^{\downarrow}(0)$ liegen dagegen die Geschwindigkeiten der beiden Prozesse in der gleichen Größenordnung. Das führt dazu, dass diese Grenze nahezu keine Frequenzabhängigkeit zeigt.

Solche eine Verschiebung der Grenztemperaturen unter der Einwirkung eines zyklischen E-Feldes wurde schon 1998 von Eckold [4] beobachtet. Allerdings bestehen erhebliche quantitative Unterschiede zwischen der Arbeit dieses Autors und der vorliegenden Arbeit. Er beobachtete nämlich eine frequenzabhängige Stabilisierung der INC Phase bis zu −10 K (E = 8 kV/cm, f = 500 Hz) unterhalb $T_{C2}^{\downarrow}(0)$ hinunter. Dies liegt in einer völlig anderen Größenordnung als die −1.5 K Verschiebung, welche hier beobachtet wurde. Diese erheblich größere Verschiebung, welche nach dem Verfasser einen Wert von −20 K erreicht, wenn man eine Feldstärke von 10 kV/cm und eine Frequenz von 500 Hz benutzt, wurde dem dynamischen Einbau im Kristall von inneren mechanischen Spannungen zurückgeführt. Diese Spannungen können entstehen, wenn zwei Antistripples unabhängig voneinander in benachbarten Kristallvolumina erzeugt werden. **Abbildung 4.34** zeigt schematisch diese Situation.

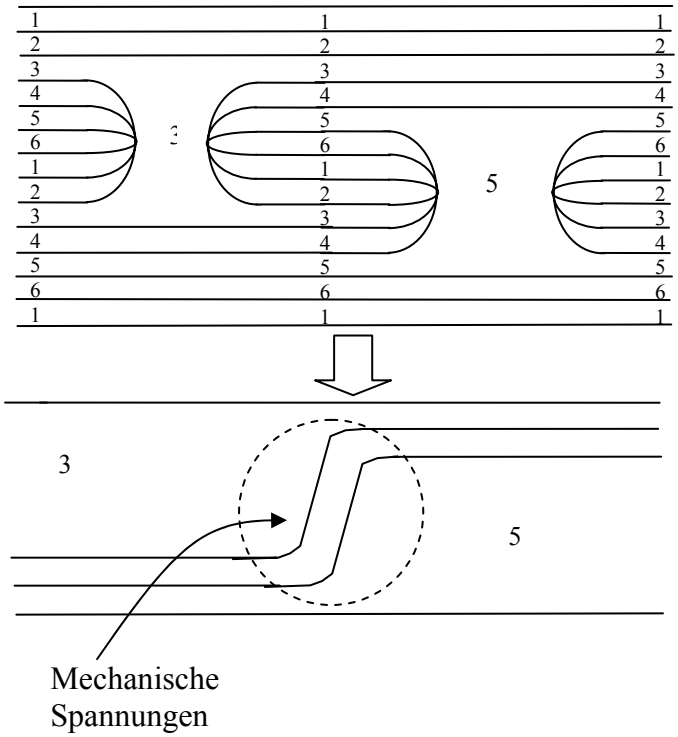


Abbildung 4.34 Entstehung von mechanischen Spannungen im Kristall als Folge von Nukleation und Wachstum zweier Antistripples in benachbarten Volumina.

Die Abbildung zeigt, dass die in diesem Fall erzeugten kommensurablen Teilbereiche einen Misfit in ihrer Modulationsphase haben. Dies erzeugt lokale mechanische Spannungen, welche, wenn sie nicht relaxieren (d.h bei hohen Frequenzen), den Übergang INC-C verzögern.

Da solche mechanische Spannungen auch erst auftreten, wenn eine E-Feld induzierte Strukturänderung stattfindet, würden sie in ähnlicher Weise, wie der Nukleationsgeschwindigkeit bedingte dynamische Effekt, die beobachtete Verschiebung der Phasengrenzlinien erklären. Der quantitative Unterschied zwischen der in dieser Arbeit beobachteten T_C -Verschiebung und der in der Arbeit von Eckold könnte auf der Tatsache zurückgeführt werden, dass die Probe im letzten Fall eine thermische Hysterese von 0.2 K aufweist (hier etwa 0.35 K) und, was uns etwas wichtiger erscheint, sie wies keinen intermediären Zustand auf. D.h. es war während der kinetischen Messungen möglich, den Kristall durch Ein- bzw. Ausschalten des Feldes zwischen der reinen C und INC Phase umzuschalten. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, dann sollte eine Jungfräuliche Probe, welche noch keinen INT Phase gebildet hat, auch eine Phasengrenzverschiebung in der Größenordnung von -10 K aufweisen.

4.2.2 Kristall ohne intermediären Zustand

Da das Anlegen eines statischen Feldes für längere Zeiten auf die Probe die Bildung des intermediären Zustandes induziert, wurde hier auf die Charakterisierung des Lock-in Überganges unter statischem Feld verzichtet. Stattdessen wurde die Probe vor Beginn der dynamischen Messungen nur unter Nullfeld untersucht. Zur Ermittlung der Phasenumwandlungstemperatur unter statischem Feld wurde die Steigung $\frac{dT_C}{dE} = 0.35 \mathrm{Kcm/kV}$ angenommen. Die hier untersuchte Probe wies eine thermische Hysterese von 0.9 K auf. Hier wurde ein zyklisches E-Feld mit der Amplitude 10 kV/cm angewandt. Dies entspricht eine Erhöhung der Übergangstemperatur unter statischen Bedingungen um etwa 3.5 K. Da die intermediäre Phase in dieser Probe zunächst nicht gebildet werden kann, sind im statischen Phasendiagramm nur die Phasengrenzlinien $T_{C2}^{\uparrow}$ und $T_{C2}^{\downarrow}$ von Bedeutung. Abbildung 4.35 zeigt dies schematisch.

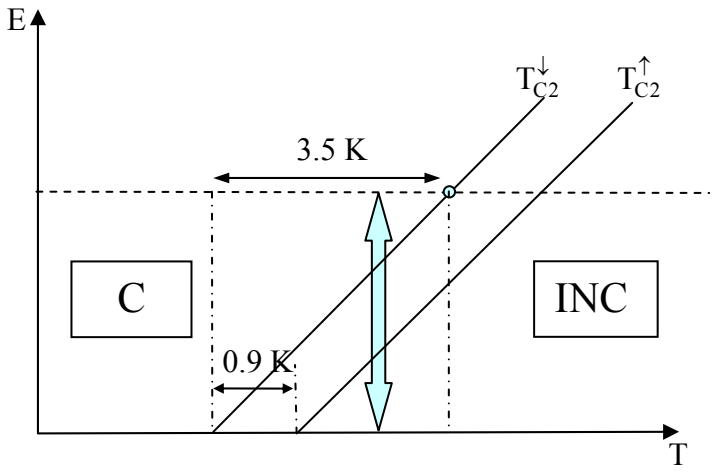


Abbildung 4.35 Schematisches Phasendiagramm der Jungfräulichen Probe. Die für den 10 kV/cm zyklischen Feld relevanten Grenztemperaturen sind angedeutet.

Dementsprechend wird beim Abkühlen der Probe, wenn keine Grenzverschiebungen stattfinden, der Beginn des Umschaltens zwischen der reinen INC und C Phasen bei etwa $T_{C2}^{\downarrow}(0) + 3.5$ K und der vollständige Übergang zur C Phase bei $T_{C2}^{\downarrow}(0) + 0.9$ K erwartet. Abbildung 4.36 zeigt den zeitlichen Verlauf der Satellitenintensität und Lage in Graustufendiagramm bei zwei unterschiedlichen Temperaturen abkühlend und 50 Hz Feldfrequenz.

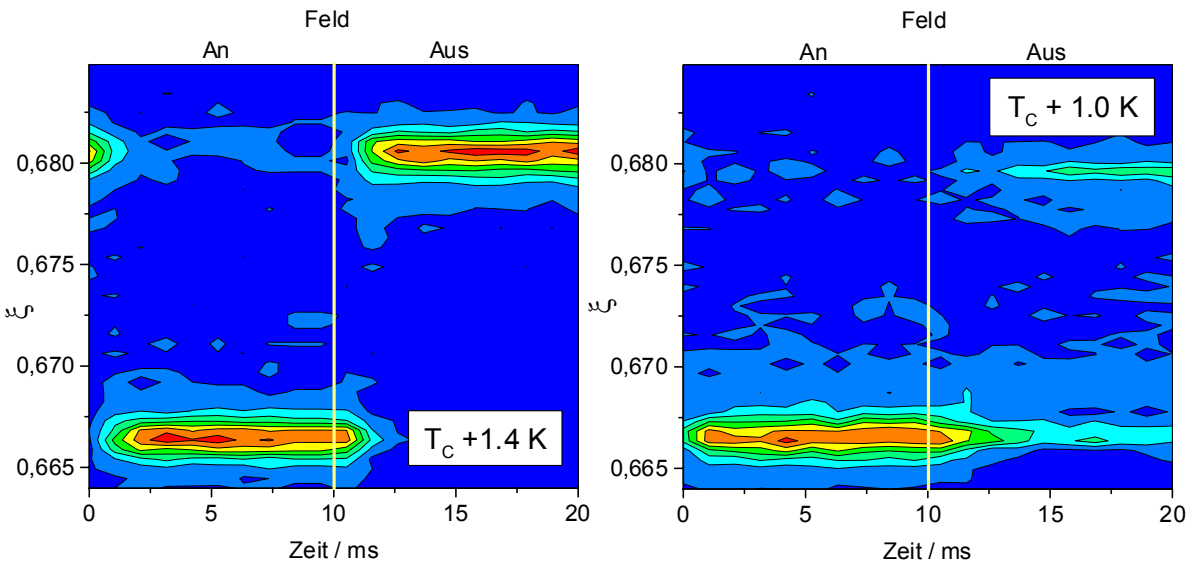


Abbildung 4.36 Zeitabhängigkeit der Satellitenlage und Intensität in der jungfräulichen Probe unter dem 50 Hz und 10 kV/cm zyklischen Feld.

Man sieht an der Abbildung (links), dass die Probe je nach Status des Feldes zwischen der reinen INC und C Phase umschaltet, was für den Kristall mit intermediärem Zustand unmöglich war. Dieses Umschalten zwischen den beiden Phasen beginnt bei etwa $T_{C2}^{\downarrow}$ + 1.9 K und wird terminiert bei $T_{C2}^{\downarrow}$ + 0.9 K. Das bedeutet, dass auch bei Abwesenheit des INT Zustandes eine Verschiebung der Grenze $T_{C2}^{\downarrow}(E)$ zu tieferen Temperaturen stattfindet, während hier die Grenze $T_{C2}^{\uparrow}(0)$ nahezu konstant bleibt. Dieses Verhalten ist hier von der Richtung der Temperaturänderung unabhängig. Mit anderen Worten, beim Aufheizen unter denselben Bedingungen, beginnt die Probe zwischen den reinen Phasen hin- und herzuschalten bei $T_{C2}^{\downarrow}$ + 0.9 K und geht vollständig in die INC Phase über bei $T_{C2}^{\downarrow}$ + 1.9 K. Die Verschiebung beträgt in diesem Fall etwa –1.5 K.

Die Nukleationsgeschwindigkeiten der Stripples (Aufbau der inkommensurablen Struktur) und der Antistripples (Aufbau der kommensurablen Phase) liegen in derselben Größenordnung wie bei der Probe mit INT Phase.

Die Frequenzabhängigkeit der Grenzverschiebung konnte hier nicht untersucht werden, da die intermediäre Phase sich auch unter dem oszillierenden Feld langsam bildet. Schon beim Aufheizen unter 50 Hz konnte man merken, dass das wohl definierte Umschalten zwischen den reinen INC und C Phasen langsam schwindet. Die Anschließende Messung unter 100 Hz zeigte, dass die intermediäre Phase sich voll gebildet hat und das kinetische Verhalten der

Probe dem im letzten Abschnitt ausführlich diskutierten Verlauf folgt. Um zu sichern, dass dies nicht etwa eine frequenzabhängige Eigenschaft der Jungfräulichen Probe ist, wurde hier die 50 Hz Messung abkühlend wiederholt. Abbildung 4.37 zeigt die Ergebnisse bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (Vgl. Abbildung 4.36)

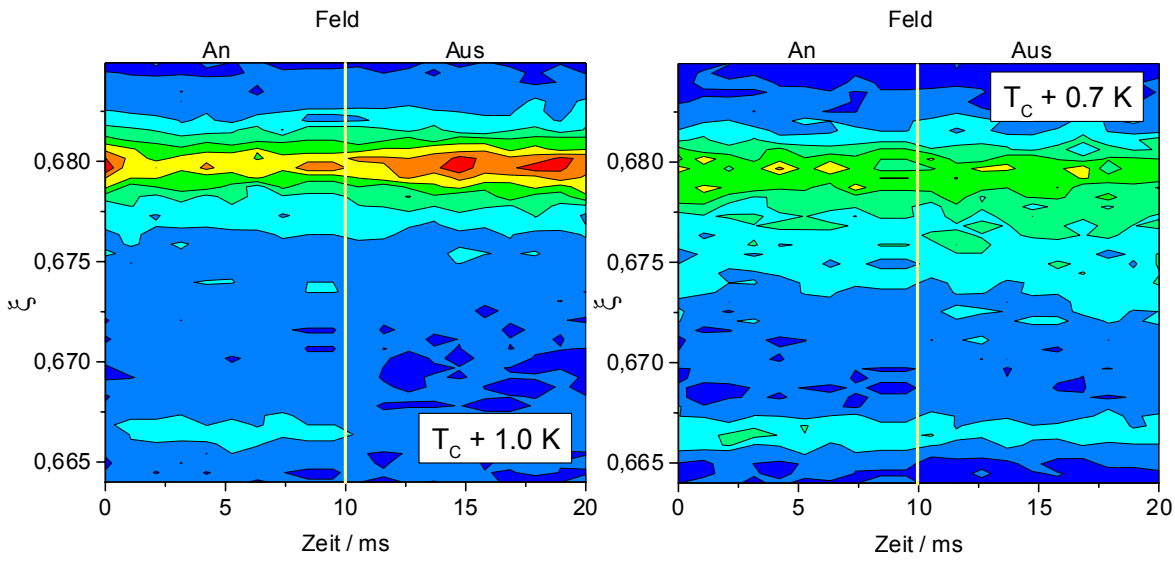


Abbildung 4.37 Zeitabhängigkeit der Satellitenlage und Intensität in der nicht mehr jungfräulichen Probe unter dem 50 Hz und 10 kV/cm zyklischen Feld. Die Probe stand 6 Tagen unterm zyklischen Feld.

Anhand dieser Daten kann man sagen, dass das dynamische Verhalten der Proben ungeachtet, ob diese einen intermediären Zustand aufweisen oder nicht, qualitativ den jeweiligen statischen Phasendiagramm folgt. Die Verschiebungen der Phasengrenzlinien im dynamischen Regime treten auf als Folge von:

- elektrokalorischen Selbstaufheizung des Kristalls
- Unterschied der Nukleationsgeschwindigkeiten der Stripples bzw. Antistripples
- Dynamischen Aufbau von mechanischen Spannungen im Kristall.

Die Kinetik der E-Feld induzierten Umwandlung unabhängig davon, ob diese zur reinen C Phase oder zum diffusen INT Zustand führt, läuft in einer Millisekunden Zeitskala ab. Eine Stabilisierung der INC Phase in den Größenordnungen, wie es von Eckold (1998)[4] berichtet wurde, wurde hier nicht beobachtet.

5 Zusammenfassung

Durch Einsatz der hochauflösenden γ-Diffraktometrie war es zum ersten Mal möglich gewesen, Verzerrungen der inkommensurablen Modulationswelle von gereinigten RZC Kristallen nahe der Lock-in Umwandlung zu beobachten. Das Ausmaß dieser Verzerrungen ist wegen des Pinnings der Diskommensurationen stark von der im Kristall enthaltenen Defektkonzentration abhängig. Durch die zusätzlichen in situ Messung der dielektrischen Konstante wurde gezeigt, dass sich der Einfluss eines entlang der polaren Achse des Kristalls angelegten E-Feldes in zwei Kategorien unterteilen lässt.

Auf der einen Seite favorisiert das Feld die Bildung der ferroelektrischen kommensurablen Phase. Dies spiegelt sich in einer Erhöhung der Lock-in Übergangstemperatur wider. In der inkommensurablen Phase bleibt der Modulationswellenvektor vom Feld unbeeinflusst. Die Wirkung des Feldes auf diese Struktur beschränkt sich auf die Verkleinerung der (–) Domänen (Polarisation antiparallel zum Feld) zugunsten der (+) Domänen.

Auf der anderen Seite wurde gezeigt, dass die Wechselwirkung der Kristalldefekte mit dem Feld einerseits und mit den Stripples und Antistripples andererseits, zur Bildung eines intermediären Zustandes INT führt. Dieser diffuse INT Zustand kann weder als eine reine kommensurable bzw. inkommensurable Struktur noch als eine Koexistenz von den beiden angesehen werden. Er bildet auf eine Zeitskala von einigen Tagen. Dabei verschiebt sich die Phasengrenze zwischen diesem INT Zustand und der reinen INC Phase mit steigender Feldstärke zu höheren Temperaturen. Die Phasengrenztemperatur C–INT ist dagegen von der Feldstärke nahezu unabhängig.

Durch den Einsatz der stroboskopischen γ–Diffraktometrie ist es gelungen, die durch ein zyklisches E-Feld induzierten strukturellen Änderungen im RZC mit einer Auflösung von 0.5 ms zeitaufgelöst zu verfolgen. Es stellte sich heraus, dass die Keimbildung der neu entstehenden Phase (C, INT oder INC) durch Nukleation von Stripples und Antistripples in eine Zeitskala von einigen Millisekunden abläuft. Die Nukleationsgeschwindigkeit dieser topologischen Defekte ist unterschiedlich je nachdem, ob man die Stripples oder Antistripples betrachtet. Sie ist außerdem temperaturabhängig. Die Grenztemperaturen zwischen den unterschiedlichen Kristallzuständen verschieben sich dabei durch die Einwirkung des dynamischen Feldes zu tieferen Temperaturen. Diese dynamische Stabilisierung der INC Struktur ist abhängig von der Feldfrequenz. Sie ist auf drei Effekte zurückzuführen:

- elektrokalorische Selbstaufheizung des Kristalls
- Unterschied der Nukleationsgeschwindigkeiten der Stripples bzw. Antistripples
- dynamischer Aufbau von mechanischen Spannungen im Kristall durch gleichzeitige Nukleation von Antistripples in benachbarten Kristallbereichen.

Insgesamt kann man sagen, dass die Verzerrungen und die damit verknüpften mechanischen Spannungen im Kristall eine wesentliche Rolle in strukturell inkommensurablen Systemen spielen. Dies wurde in dieser Arbeit durch eine indirekte Methode in Rubidiumzinkchlorid bewiesen. Da die Diskommensurationen mit einem Transmissionselektronenmikroskop visualisiert werden können, wird in Zukunft das Ziel verfolgt, die hier erhaltene Ergebnisse durch direkte Beobachtung der DC-Bewegungen, zu bestätigen.

Literatur

[1] W. L. MacMillan, (1976) Phys. Rev. B Vol. 14, No 4, pp 1496

[2] G. Eckold, (1989) Nucl. Instr. & Meth. A289, pp 221

[3] G. Eckold, K. Parlinski, (1992) PHYSICA B Vol. 180/181, pp 318

[4] G. Eckold, M. Hagen, U. Steigenberger, (1998) Phase Transitions Vol. 67, pp 219

[5] H.Z. Cummins, (1990) Phys. Rep. vol. 185, pp 211

[6] A. S. Secco, J. Trotter, (1983) Acta Cryst. C39, pp 317

[7] M. Quilichini, J. Pannetier, (1983) Acta Cryst. B vol. 39, pp 657

[8] M. Quilichini, V. Dvorák, P. Boutrouille, (1991) Journal de Physique I Vol. 1, pp 1321

[9] A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud, G. Godefroy, (1989) Acta Cryst. B vol. 45, pp 370

[10] A. Hedoux, Y. Guinet, J. Lefebvre, M. More, (1991) J. Chem. Phys. Vol. 94, No 12, pp 7775

[11] A. Hedoux, Y. Guinet, J. Lefebvre, D. Grebille, (1992) Ferroelectrics Vol. 125, pp 99

[12] A. Hedoux, I. Noiret, Y. Guinet, M. Foulon, (1993) Europhys. Lett. Vol. 22, No 4, pp 265

[13] A. Hedoux, I. Noiret, Y. Guinet, (1995) Phys. Rev. B Vol. 52, No 18, pp 13206

[14] M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane, K. Shimaoka, (1977) Phys. Rev. B Vol. 15, No 9, pp 4392

[15] K. Gesi, M. Iizumi, (1978) J. Phys. Soc. Jpn. vol. 45, pp 1777

[16] K. Gesi, M. Iizumi, (1979) J. Phys. Soc. Jpn. vol. 46, pp 697

[17] Y. Ishibashi, (1980) Ferroelectrics vol. 24, pp 119

[18] Y. Ishibashi, V. Dvorák, V. Janovec, (1983) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 52 No 6, pp 2053

[19] Y. Ishibashi, (1998) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 67 No 4, pp 1306

[20] Y. Ishibashi, J. Hlinka, (1998) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 67 No 7, pp 2327

[21] K. Deguchi, Y. Okada, H. Fukunaga, E. Nakamura, (1987) J. Phys. Soc. Jpn. vol. 56, No 1, pp 208

[22] K. Hamano, H. Sakata, K. Yoneda, K. Ema, S. Hirotsu, (1988) Phase Transitions vol. 11, pp 279

[23] H. Sakata, K. Hamano, X. Pan, H. G. Unruh, (1990) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 59, No 3 pp 1079

[24] K. Hamano, H. Sakata, K. Ema, (1985) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 54, No. 5, pp 2021

[25] H. Haga, A. Onodera, Y. Shiozaki, K. Ema, H. Sakata, (1995) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 64 No 3, pp 822

[26] A. Gibaud, S. M. Shapiro, J. Y. Gesland, (1991) J. Phys: Condes. Matter vol. 3, pp 4817

[27] A. Gibaud, M. P. Zinkin, D. F. McMorrow, J. P. Hill, R. A. Cowley, J. G. Lussier, G. Grübel, C. Sutter, (1996) Phys. Rev. B Vol. 54 No 5, pp 3115

[28] J. Fousek, J. Kroupa, (1988) J.Phys. C: Solid State Phys. Vol. 21, pp 5483

[29] J. Fousek, V. Novotna, J. Kroupa, K. Hamano, (1991), Solid State Communications, Vol. 77, No 11, pp 821

[30] V. Novotná, H. Kabelka, J. Fousek, M. Havránková, H. Warhanek, (1993) Phys. Rev. B Vol. 47 No 17, pp 11019

[31] J. Fousek, V. Müller, M. Havránková, U. Straube, (1994) Ferroelectrics Vol. 157, pp 33

[32] T. Hauke, V. Müller, H. Beige, (1995) Ferroelectrics Vol. 172 pp 425

[33] T. Hauke, V. Müller, H. Beige, J. Fousek, (1996) J. Appl. Phys. Vol. 79 No 10, pp 7958

[34] A. Levstik, P. Prelovsek, C. Filipic, B. Zeks, (1982) Phys. Rev. B Vol. 25, No 5, pp 3416

[35] H. G. Unruh, J. Strömisch, (1981) Sol. Stat. Comm. Vol. 39, pp 737

[36] H. G. Unruh, A. Levstik, (1987) NATO AS Series B, pp 163

[37] H. G. Unruh, H. Mashiyama, (1983) J.Phys. C: Solid State Phys. Vol. 16 pp 5009

[38] X. Pan, H. G. Unruh, (1990) J. Phys.: Condens. Matter Vol. 2, pp 323

[39] S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov, (1990) Ferroelectrics, Vol. 155, pp 233

[40] L. A. Shuvalov, S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov, (1990) Ferroelectrics, Vol. 111, pp 243

[41] V. G. Sannikov, B. N. Prasolov, (1992) Ferroelectrics Vol. 125, pp 111

[42] S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov, (1994) Ferroelectrics, Vol. 111, pp 213

[43] S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov, (1995) Ferroelectrics, Vol. 164, pp 349

[44] V.V. Gladkii, V. A. Kirikov, I. S. Ivanova, (1995) Phys. Solid State Bd. 37, H 6 pp 969

[45] S. K. Gupta, V. V. Gladkii, K. Lal, (1990) Phys. Solid State (a) 121, K 47

[46] S. N. Kallaev, A. A. Abdullaev, V. V. Gladkii, (1991) JETP Lett. Vol. 54 No 11, pp 632

[47] S. K. Gupta, V. V. Gladkii, K. Lal, (1992) J. Phys.: Condens. Matter Vol. 4, pp 855

[48] B. Sh. Bagautdinov, V. V. Gladkii, V. A. Kirikov, I. M. Shmyt'ko, (1996) Phys. Solid State Vol. 38, No 5, pp 757

[49] V. V. Gladkii, V. K. Magataev, V. F. Glushkov, (1996) Phys. Sol. Stat. Vol. 38, No 4, pp 671

[50] P. Saint Gregoire, (1990) Ferroelectrics Vol. 111, pp 97

[51] P. Saint Gregoire, (1991) Phase Transitions Vol. 30, pp 255

[52] P. Bak, V. J. Emery, (1976) Phys. Rev. Lett. Vol. 36, pp 978

[53] P. Bak, J. Timonen, (1978) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 11, pp 4901

[54] P. Bak, (1980) Physica Vol. 99B, pp 325

[55] P. Bak, J. von Boehm, (1980) Phys. Rev. B Vol. 21 No 11, pp 5297

[56] O. Húdak, (1983) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 16, pp 2641

[57] O. Húdak, (1983) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 16, pp 2659

[58] I. Kirschner, C. Mészáros, R. Laiho, (1998) Eur. Phys. J. B 2, pp 191

[59] J. Hatano, H. Takeuchi, M. Harazaki, T. Watanabe, (1992) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, pp 3235

[60] S. U. Maheswari, K. Venu, V. S. S. Sastry, (1999) J. Phys. : Condens. Matter Vol. 11, pp 5065

[61] A. Ballato, (1996) Ferroelectrics Vol. 182, pp 29

[62] S. R. Andrews, H. Mashiyama, (1983) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 16, pp 4985

[63] S. A. Sveleba, V. B. Kapustianik, I. I. Polovinko, A. S. Krochuk, M. Bublyk, V. S. Zhmurko, Z. Trybula, (1995) Phys. Stat. Sol. (a) Vol. 147, pp 625

[64] A. Onodera, H. Yamashita, A. Molak, (1995) Ferroelectrics Vol. 172, pp 319

[65] D. Y. Kim, S. Kwun, J. G. Yoon, (1998) Phys. Rev. B Vol. 57, No 18, pp 111173

[66] P. Mischo, F. Decker, U. Häcker, K. P. Holzer, J. Petersson, D. Michel, (1997) Phys. Rev. Lett. Vol. 78, No 11, pp 2152

[67] K. P. Holzer, J. Petersson, D. Schüssler, R. Walisch, U. Häcker, D. Michel, (1995) Europhys. Lett. Vol. 31 No 4 pp 213

[68] J. Petersson, D. Schüssler, R. Walisch, U. Häcker, D. Michel, J. M. Perez-Mato (1994) Phys. Rev. B Vol. 50 No 22 pp 16192

[69] K. P. Holzer, J. Petersson, D. Schüssler, R. Walisch, S. Kluther, A. Trampert, (1991) Ferroelectrics Vol. 124 pp 151

[70] W. Lang, H. A. Farach, R. J. Creswick, C. P. Poole, (1998) Phys. Rev. B Vol. 57, No 14, pp 8155

[71] A. Janner, T. Janssen, (1983) Helvetica Physica Acta, Vol. 56, pp 665

[72] T. Janssen, (1991) Ferroelectrics Vol. 124, pp 41

[73] O. Radulescu, T. Janssen, (1997) J. Phys. A : Math. Gen. Vol. 30 pp 4199

[74] G. Papavassilov, R. Blinc, S. Zumer, (1991) Sol. Stat. Comm. Vol. 77 No 11, pp 891

[75] G. Papavassilov, M. Fardis, A. Leventis, F. Milia, J. Dolinsek, T. Apih, M. U. Mikac, (1997) Phys. Rev. B Vol. 55 No 18, pp 12161

[76] M. Horioka, A. Sawada, R. Abe, (1980) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 19 No 2, pp L145

[77] T. A. Aslanyan, T. Shigenari, K. Abe, (1998) J. Phys.: Condes. Matter Vol. 10 No 21, pp 4565

[78] T. A. Aslanyan, T. Shigenari, K. Abe, (1998) J. Phys.: Condes. Matter Vol. 10 No 21, pp 4577

[79] S. V. Dmitriev, T. Shigenari, K. Abe, (1997) Phys. Rev. B Vol. 55 No 13, pp 8155

[80] V. Dananic, A. Bjelis, (1998) Phys. Rev. lett. Vol. 80 No 1, pp 10

[81] M. B. Walker, Z. Y. Chen, (1991) Ferroelectrics, Vol. 124, pp 35

[82] D. C. Ailion, S. Chen, (1994) Sol. Stat. Comm. Vol. 92 No 10, pp 835

[83] D. Bonhomme, A. Kassiba, J. C. Fayet, (1992) Ferroelectrics, Vol. 125, pp 105

[84] D. Bonhomme, A. Kassiba, J. C. Fayet, (1992) Ferroelectrics, Vol. 125, pp 367

[85] Da-Ming Zhu, A. C. Anderson, (1994) J. Low Temp. Phys. Vol. 94 No ½, pp 117

[86] A. Yu Babkevich, R. A. Cowley, (1999) J. Phys.: Condens. Matter, Vol 11 pp 1639

[87] A. Fajdiga, T. Apih, J. Dolinsek, R. Blinc, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, D. C. Ailion, (1992) Phys. Rev. Lett. Vol. 69, No 18, pp 2721

[88] N. M. Grecu, D. P. Lazar, S. V. Nistor, M. Stefan, (1994) Sol. Stat. Comm. Vol. 89 No. 7, pp 657

[89] S. V. Nistor, A. Bouwen, D. Schoemaker, (1995) Phys. Stat. Sol. (b) Vol. 189, pp 345

[90] L. Hefeng, L. Kunquan, W. Zhonghua, D. Jun, (1994) J. Phys.: Condens. Matter Vol. 6, pp 3629

[91] Z. Hu, C. W. Garland, S. Hirotsu, (1990) Phys. Rev. B Vol. 42 No 13, pp 8305

[92] A. V. Kityk, V. P. Soprunyuk, O. G. Vlokh, (1993) Phys. Stat. Sol. (a) Vol. 138, pp 119

[93] J. Kobayashi, K. Saito, N. Takahashi, I. Kamiya, H. Utsumi, (1994) Phys. Rev. B Vol. 50 No 5, pp 2766

[94] Y. Koyama, T. Nagata, K. Koike, (1995) Phys. Rev. B Vol. 51 No 18, pp 12157

[95] J. Ortega, J. Etxebarria, J. Zubillaga, T. Breczewski, M-.J. Telleo, (1992) Phys. Rev. B Vol. 45 No 10, pp 5155

[96] J. Ortega, J. Etxebarria, C. L. Folcia, T. Breczewski, (1995) J. Phys.: Condens. matter Vol. 7, pp 421

[97] J. F. Scott, (1983) Ferroelectrics Vol. 47 pp 33

[98] A. U. Sheleg, I. A. Afonskaya, K. V. Iodkovskaya, N. F. Kurilovich, L.E. Soshnikov, (1995) Phys. Sol. Stat. Vol. 37 No 5, pp 807

[99] V. I. Stadnik, N. A. Romanyuk, (1992) Opt. Spectrosc. Vol 72, No 5, pp 644

[100] B. A. Strukov, E. P. Ragula, S. N. Gorshkov, (1992) Sov. Phys. Sol. Stat. Vol 34 No 8, pp 1429

[101] R. K. Subramanian, K. Venu, V. S. S. Sastry, (1994) J. Phys. : Condens. Matter Vol. 6 pp 137

[102] J. M. Perez-Mato, G. Madariaga, M. J. Tello, (1986) J. Phys. C: Solid Stae Phys. Vol. 19, pp 2613

[103] J. M. Perez-Mato, I. Aramburu, M. Quilichini, S. Ivantchev, O. Hernandez, (2000) Phys. Rev. B Vol. 62 No 10, pp 1

[104] J. M. Perez-Mato, I. Aramburu, G. Madariaga, (1994) Phys. Rev. B Vol. 49 No 2, pp 802

[105] J. M. Perez-Mato, I. Aramburu, G. Madariaga, D. Grebille, T. Breczewski, (1996) europhys. Lett. Vol. 36 No 7 pp 515

[106] J. M. Perez-Mato, I. Aramburu, G. Madariaga, (1997) Acta Cryst. A Vol 53 pp 329

[107] J. M. Perez-Mato, I. Aramburu, G. Madariaga, (1995) J. Phys.: Condens. Matter Vol. 7 pp 6187

[108] P. Bastie, J. Bornarel, J. Lajzerowicz, J. R. Schneider, (1976) Ferroelectrics Vol. 14 pp 587

[109] P. Bastie, G. Dolino, (1985) Phys. Rev. B Vol. 31 No 5, pp 2857

[110] P. Bastie, P. Becker, (1984) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 17 pp 193

[111] J. R. Schneider, (1983) J. Cryst. Growth Vol. 65, pp 660

[112] K. Nomoto, T. Atake, B.K. Chaudhuri, H. Chihara, (1983) J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 52 pp 3475

[113] D. A. Bruce, (1980) J. Phys. C : Solid State Phys. Vol. 13, pp 4615

[114] D. A. Bruce, R. A. Cowley, (1978) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 11, pp 3577

[115] D. A. Bruce, R. A. Cowley, (1978) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 11, pp 3609

[116] D. A. Bruce, R. A. Cowley, A. F. Murray, (1978) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 11, pp 3591

[117] B. Jannot, M. Benhmida, M. Fahli, C. Dumas, M. Jannin, S. Gits, M. Ribet, G. Godefroy, (1985) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 24, Suppl. 24-2, pp 753

[118] V. Janovec, (1983) Phys. Lett. Vol. 99A No 8, pp 384

[119] K. Kawasaki, (1983) J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 16, pp 6911

[120] K. Parlinski, (1988) Computer Physics Reports, Vol. 8 No 4, pp 153

[121] K. Parlinski, F. Dénoyer, (1985) J.Phys. C : Solid State Phys. Vol. 18 pp 293

[122] K. Parlinski, S. Kwiecinski, A. Urbanski, (1992) Phys. Rev. B Vol. 46 No 9, pp 5110

[123] K. Parlinski, (1987) Phys. Rev. B Vol. 35 No 16, pp 8680

[124] K. Parlinski, W. Schranz, H. Kabelka, (1989) Phys. Rev. B Vol. 39 No 1

[125] K. Parlinski, (1989) Phys. Rev. B Vol. 39 No 16, pp 12154

[126] K. Parlinski, F. Dénoyer, G. Eckold, (1991) Phys. Rev. B Vol. 43 No 10, pp 8411

[127] K. Parlinski, G. Chapuis, (1993) Phys. Rev. B Vol. 47 No 21 pp 13983

[128] K. Parlinski, (1988) Ferroelectrics Vol. 88, pp 111

[129] K. Parlinski, (1990) Ferroelectrics Vol. 104, pp 73

[130] K. Parlinski, K. H. Michel, (1984) Phys. Rev. B Vol. 29 No 1 pp 396

[131] V. L Pokrovsky, (1981) Le journal de Physique, Vol. 42, pp 761

[132] V. L. Pokrovsky, (1983) Helvetica Physica Acta, Vol. 56, pp 677

[133] V. L. Pokrovsky, A. L. Talapov, (1979) Phys. Rev. Lett. Vol. 42, No 1, pp 65

[134] D.E Moncton, J. D. Axe, F. J. Di Salvo, (1975) Phys. Rev. Lett. Vol. 34, pp 734

[135] R. Blinc, A. P. Levanyuk, (1986) Incommeunsurate phases in dielectrics – fundamentals, North Hollenad Physics Publishing, Elsevier science Publishers, Amsterdam

[136] R. Blinc, A. P. Levanyuk, (1986) Incommeunsurate phases in dielectrics – Materials, North Hollenad Physics Publishing, Elsevier science Publishers, Amsterdam

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt allen Menschen, ohne die die Ausführung dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Speziell möchte ich mich bei den folgenden Personen herzlich bedanken:
Herrn Prof. Dr. G. Eckold, dass er mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat. Danke für die fachlichen Hilfestellungen. Danke für die immerwährende Unterstützung und Aufgeschlossenheit zu immer neuen Diskussionen.

Herrn Dr. H. Gibhardt für die vielen Diskussionen über das Thema inkommensurable Phasen und seine Hilfestellung in Fragen der deutschen Sprache.

Herrn Dr. F. Güthoff für seine Tips bei der Redaktion dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich danken für die gute Zusammenarbeit
Allen Mitglieder der Feinmechanik Werkstatt, speziell Herrn Dipl. Ing. Meyer, und Mitgliedern der Elektronik Werkstatt, speziell die Herrn Baumbach und Knorr, ohne die der Aufbau des γ-Diffraktometers nicht möglich gewesen wäre. Danke für die Hilfestellungen in allen technichen Fragen.

Lebenslauf

Name :	Khalid Elisbihani
Geb. :	12.11.1966 in Marrakech / Marokko
1972 – 1977	Grundschule Kaat Bennahid Marrakech
1977 – 1981	College Abdel Moumen / Marrakech / Marokko
1981 – 1984	Lycee Abdel Abbess Essabti / Marrakech / Marokko
1984	Abitur
1984 – 1988	Universite Kadi Ayyad , Faculte des Sciences / Marrakech / Marokko
1988	Licence es sciences
1988 – 1990	Antiquitätsverkäufer Marrakech / Marokko
!990	Einreise in der Budesrepublik
1991 - 1992	Deutsche Sprache an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf
!992 – 1995	Physik Hauptstudium an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf
1995 – 1996	Diplom Arbeit am Institut für Experimentalphysik Heinrich Heine Universität Düsseldorf.
Ende 1996	Diplom Physiker
Seit März 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie der Georg August Universität Göttingen.