



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

„Domänen in ferroelastischen Kristallen“

Verfasser

Markus Burock

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 190 412 350

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Lehramtsstudium UF Physik UF Italienisch

Betreuer:

ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Wilfried Schranz

Danksagung

Mein Dank gilt Professor W. Schranz für die ausgezeichnete individuelle Betreuung im Rahmen dieser Diplomarbeit, die mir einen interessanten und spannenden Einstieg in die wissenschaftliche Arbeit ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Terminologie.....	3
2.1.1 Ferromagnetisch – Paramagnetisch.....	3
2.1.2 Ferroelektrisch – Paraelektrisch.....	5
2.1.3 Ferroelastisch - Paraelastisch.....	5
2.2 Hysterese.....	8
2.2.1 Verlauf der Hysteresekurve in ferroelastischen Materialien.....	8
2.3 Phasenübergänge.....	12
2.3.1 Phasenübergänge erster Ordnung / zweiter Ordnung.....	14
2.3.2 Die Landautheorie.....	20
2.3.3 Proper/Improper ferroelastische Phasenübergänge.....	27
2.4 Domänen.....	30
2.4.1 Ursache der Domänenstruktur sowie Domänendichte.....	30
2.4.2 Methoden experimenteller Beobachtung von Domänen.....	35
2.5 Theoretische Grundlagen der Polarisationsmikroskopie.....	39
2.5.1 Das Polarisationsmikroskop.....	39
2.5.2 Doppelbrechung.....	40
2.5.3 Doppelbrechende Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren.....	41
3 Durchführung der Experimente.....	44
3.1 Probenpräparation.....	44
3.2 Versuchsaufbau schematisch.....	46
3.3 Temperaturregelung.....	47
3.4 Fotografie der Domänen.....	49
4 AHO.....	51
4.1 Materialeigenschaften und Kristallstruktur.....	51
4.2 Messergebnisse.....	53
4.3 Interpretation.....	57
5 TAHS.....	58
5.1 Materialeigenschaften und Kristallstruktur.....	58
5.2 Messergebnisse.....	60
5.3 Interpretation.....	63
6 Zusammenfassung.....	64
Abbildungsverzeichnis.....	65
Literaturverzeichnis.....	67
Lebenslauf.....	70

1 Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit Domänen in ferroelastischen Materialien.

Während ferromagnetische Materialien aufgrund ihrer Magnetisierbarkeit und ferroelektrische Materialien aufgrund des piezoelektrischen Effekts in jedem Schulbuch Erwähnung finden und daher meist allgemein bekannt sind, spielen ferroelastische Materialien im Vergleich dazu in der allgemeinen Wahrnehmung eine untergeordnete Rolle.

Die Wissenschaft hat jedoch ein reges Interesse an dieser Klasse von Materialien entwickelt. Viele Stoffe sind multiferroisch, also beispielsweise sowohl ferroelektrisch als auch ferroelastisch, das genauere Verständnis von Ferroelastizität hat daher auch positive Effekte auf die Forschung in den anderen Gebieten. Es gibt jedoch auch eine breite Anwendungspalette speziell für ferroelastische Materialien. Eine besondere Klasse der ferroelastischen Materialien sind Formgedächtnislegierungen (shape memory alloys). Diese haben die Fähigkeit, nach erfolgter Verformung durch Erwärmung wieder in ihre ursprüngliche Form zurückzukehren. Basierend auf diesen Effekt sind eine Vielzahl von technischen Anwendungen vorstellbar bzw. bereits realisiert worden, von einfachen Sensoren und Aktoren in Elektronikartikeln und im Automobilbau bis zu komplexen Anwendungen in Medizin und Raumfahrt.

Die von mir in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Untersuchung von Domänen in ferroelastischen Materialien ist deswegen von Bedeutung, da die Domänenstruktur eines Kristalls direkten Einfluß auf dessen makroskopische Eigenschaften, zum Beispiel auf dessen Elastizitätsmodul, hat. Genauere Untersuchungen der Domänenstruktur und deren Abhängigkeit von äußeren Parametern wie Druck und Temperatur sind daher unerlässlich um das elastische Verhalten des Kristalls zu verstehen. Dies ist besonders für die Geophysik von großer Wichtigkeit: Ferroelastische Perovskite bilden einen Hauptbestandteil des Erdmantels, eine domänenbedingte Veränderung des Elastizitätsmoduls hat hier direkte Auswirkung auf die Ausbreitung von niederfrequenten seismischen Wellen (Erdbebenwellen).

Die vorliegende Diplomarbeit “Domänen in ferroelastischen Kristallen” besteht aus einem theoretischen und einem experimentellen Teil. Im folgenden seien einige Leitfragen genannt, deren Beantwortung im theoretischen Teil detailliert erfolgen wird:

Was sind ferroelastische Kristalle und welche charakteristischen Eigenschaften haben sie? Welche Unterschiede und Gemeinsamkeiten bestehen zwischen Ferroelastika, Ferroelektrika und Ferromagnetika?

Was ist ein Phasenübergang bzw. welche Arten von Phasenübergängen gibt es? Wie können Phasenübergänge mithilfe der Landautheorie theoretisch beschrieben werden?

Was ist der Unterschied zwischen proper- und improper- ferroelastischen Phasenübergängen und welche Bedeutung hat diese Unterscheidung für die Temperaturabhängigkeit der Domänenendichte?

Was sind Domänen und wie kommt es zu deren Bildung?

Warum und wie können Domänen im Polarisationsmikroskop beobachtet werden?

Welche weiteren Methoden der Domänenbeobachtung sind bekannt?

Im experimentellen Teil der Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der Domänenendichte von zwei verschiedenen ferroelastischen Materialien untersucht:

Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat (AHO) und Triammoniumhydrogendisulfat (TAHS). Die Phasenübergänge beider Materialien sind sehr unterschiedlich, AHO durchläuft bei -127°C einen proper ferroelastischen Phasenübergang zweiter Ordnung, TAHS bei $+140^{\circ}\text{C}$ einen improper ferroelastischen Phasenübergang erster Ordnung.

Diese Verschiedenheit stellt, besonders da in zwei stark unterschiedlichen Temperaturbereichen gearbeitet werden muss, hohe Anforderungen an das Experiment, verspricht dafür aber interessante und neue Ergebnisse.

2 Grundlagen

2.1 Terminologie

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung ferroelastischer Materialien.

Ferroelastische Materialien (Wortherkunft aus dem lateinischen: *ferrum* = Eisen und dem griechischen: *ελαστός/elasticós* = biegsam, dehnbar) enthalten jedoch, anders als man aus dem Wort selbst schließen würde, üblicherweise kein Eisen.

Die Bezeichnungen *ferroelastisch* sowie *ferroelektrisch* sind vielmehr eingeführt worden, um eine Analogie zu den *ferromagnetischen* Materialien auszudrücken, denn wir finden bei diesen Materialien gewisse Eigenschaften und Phänomene, die uns an Ferromagnetika erinnern, aber doch grundlegend verschieden sind.

Um Verwechslungen vorzubeugen halte ich es für sinnvoll, die Begriffe ferromagnetisch, paramagnetisch, ferroelektrisch, paraelektrisch, ferroelastisch und paraelastisch kurz systematisch zu behandeln und zu kategorisieren:

Ferromagnetische, ferroelektrische und ferroelastische Stoffe werden übergeordnet *ferroische* Materialien genannt.

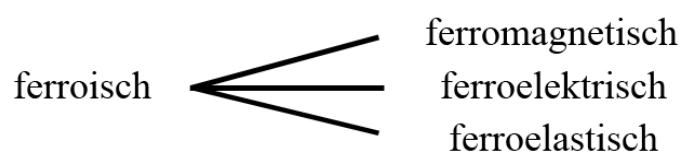


Abbildung 2.1: Einteilung ferroischer Materialien

Zu jeder dieser drei Stoffklassen existiert eine sogenannte *para-Phase* (paramagnetisch, paraelektrisch, paraelastisch), in der die ferroischen Eigenschaften verloren gehen.

2.1.1 Ferromagnetisch – Paramagnetisch

Ferromagneten bilden auch in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes eine spontane Magnetisierung aus. Das heißt, die Elementarmagnete (die Elektronenspins) sind parallel ausgerichtet, das Material ist daher grundsätzlich bis zur Sättigung magnetisiert.

Diese parallele Ausrichtung geschieht jedoch nicht uniform im gesamten Material, sondern nur in räumlich abgegrenzten Bereichen, den so genannten weisschen Bezirken.

In makroskopischen Proben liegen viele dieser weisschen Bezirke in verschiedener Ausrichtung nebeneinander. Dadurch können sich statistisch bedingt ihre magnetischen Momente gegenseitig aufheben, sodass die Gesamtmagnetisierung trotz vollständiger Magnetisierung der einzelnen Bezirke annähernd null beträgt. Legt man nun ein äußeres Magnetfeld an, so vergrößern sich diejenigen weisschen Bezirke, die parallel zum äußeren Feld liegen. Die antiparallelen Bezirke werden folglich kleiner oder invertieren sogar ihre Polung, bis die makroskopische Sättigungsmagnetisierung erreicht ist:

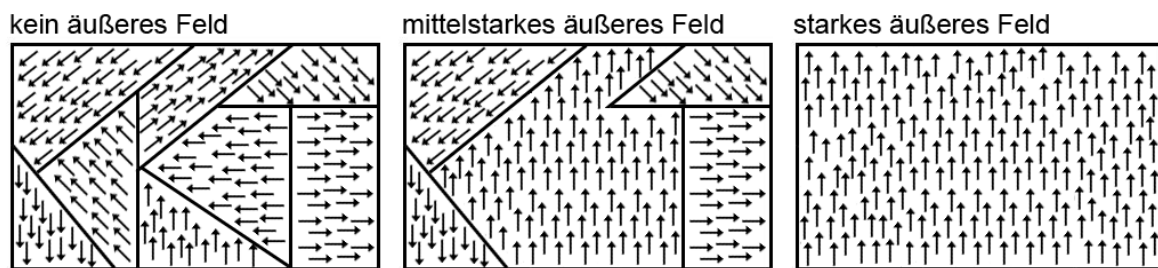


Abbildung 2.2: Erweiterung der weisschen Bezirke unter Einfluss eines äußeren magnetischen Feldes

Wird nun das äußere Magnetfeld abgeschaltet, so kehrt das Material nicht in seinen ursprünglichen Zustand zurück, sondern es bleibt ein gewisser Restmagnetismus (Remanenz) zurück. Legt man jedoch ein Magnetfeld umgekehrter Polarität an, so verschwindet zuerst dieser Restmagnetismus und bei noch größerer Feldstärke wird erneut die Sättigungsmagnetisierung (diesmal in neuer, umgekehrter Polung) erreicht. Dieses Verhalten nennt man Hysterese (siehe Kapitel 2.2).

Paramagneten sind im Gegensatz zu Ferromagneten nicht spontan magnetisiert.

Ihre Elementarmagnete sind spontan ungeordnet, richten sich jedoch in einem äußeren Magnetfeld parallel zu diesem aus, verstärken dieses somit bzw. werden vom Magnetfeld angezogen (allerdings nur schwach).

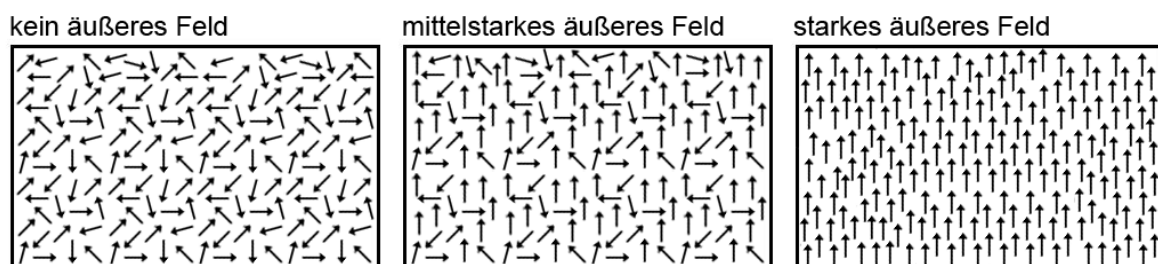


Abbildung 2.3: Paramagnet unter Einfluss eines äußeren Magnetfelds

Beim Abschalten des äußeren Feldes kehren die Elementarmagneten aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen aus denen das Material besteht wieder in die ungeordnete Phase zurück, es bleibt kein Restmagnetismus bestehen. Folglich tritt bei Paramagneten keine Hysterese auf.

2.1.2 Ferroelektrisch – Paraelektrisch

Während für die Definition des Ferromagnetismus das Verhalten des Materials im Magnetfeld entscheidend war, ist analog dazu zur Charakterisierung der Ferroelektrizität das Verhalten im elektrischen Feld maßgebend:

In **ferroelektrischen Materialien** fällt der Schwerpunkt positiver und negativer Ladungen nicht in einem Punkt zusammen, es tritt also eine spontane Polarisierung und damit ein eigenes elektrisches Feld auf, das auch ohne äußeres elektrisches Feld besteht.

Diese spontane Polarisierung ist jedoch nicht im gesamten Kristall gleichgerichtet, sondern es bilden sich auch hier abgegrenzte Bereiche gleicher Orientierung aus, welche Domänen genannt werden (siehe Kapitel 2.4). Die Gesamtpolarisation des Kristalls kann aufgrund verschiedener, sich gegenseitig aufhebender Ausrichtungen der Domänen wieder annähernd null betragen. Im Einflussbereich eines äußeren elektrischen Feldes richten sich diese Domänen durch Vergrößerung der parallelen Domänen oder Umklappen der antiparallelen Domänen, parallel zum externen Feld aus. Die Gesamtpolarisation des Kristalls steigt dadurch an. Beim Zurücknehmen des elektrischen Feldes bleibt eine Restpolarisation zurück. Polt man das elektrische Feld um, so wird, wieder analog zum Ferromagnetismus, ebenfalls eine Hysteresekurve beschrieben.

In der **paraelektrischen Phase** sind keine Dipole vorhanden, die Ladungsschwerpunkte positiver und negativer Ladungen fallen ineinander. Das Material kann zwar durch ein äußeres elektrisches Feld polarisiert werden, diese Polarisierung verschwindet jedoch wieder, sobald das äußere Feld abgeschaltet wird. Es tritt keine Remanenz und keine Hysterese auf.

2.1.3 Ferroelastisch - Paraelastisch

In **ferroelastischen Kristallen** tritt eine spontane makroskopische Verformung auf.

Mit Verformung ist hier die Änderung der Form der Elementarzelle, beispielsweise beim Phasenübergang von der kubischen Hochtemperaturphase zur tetragonalen Phase in der ferroelastischen Phase gemeint.

Relativ gesehen zur kubischen Struktur ist der Kristall in der tetragonalen Phase auch ohne äußere Krafteinwirkung, also „spontan“, verformt. Die Kristallzelle hat in diesem Fall die Länge einer ihrer Achsen zu Ungunsten der beiden anderen verlängert. [Wadhawan 2000: S.421]

Diese Verlängerung kann natürlich in Richtung jeder der drei Achsen (a_1 , a_2 , a_3) auftreten. Im Kristall bilden sich aneinandergrenzende Bereiche gleicher Orientierung aus, genannt Domänen.

So wie die Ferroelektrika die Orientierung ihrer spontanen dielektrischen Polarisierung in einem äußeren E-Feld ändern können, ändern ferroelastische Materialien die Orientierung ihrer Kristallstruktur unter Einfluss einer äußeren mechanischen Spannung.

Setzt man den ferroelastischen Kristall unter mechanische Spannung und misst die resultierende Verformung, so ergibt sich ein nichtlineares, pfadabhängiges Spannungs-Verformungsdiagramm, es tritt Hysterese auf. [Salje 1993: S.2ff]

Salje und Hoppmann haben diese Messung vorgenommen, indem sie den zu untersuchenden Kristall mit einer Seite an eine unbewegliche Platte geklebt haben und die andere Seite mit einem Gewicht belastet haben, also auf den Kristall eine Scherspannung ausgeübt haben (Abbildung 2.4a). Mittels eines Interferometers wurde die Verformung gemessen. Die Verformung gegen die Scherspannung aufgetragen, ergibt sich eine Hysteresekurve (Abbildung 2.4b). [Salje 1993: S.3]

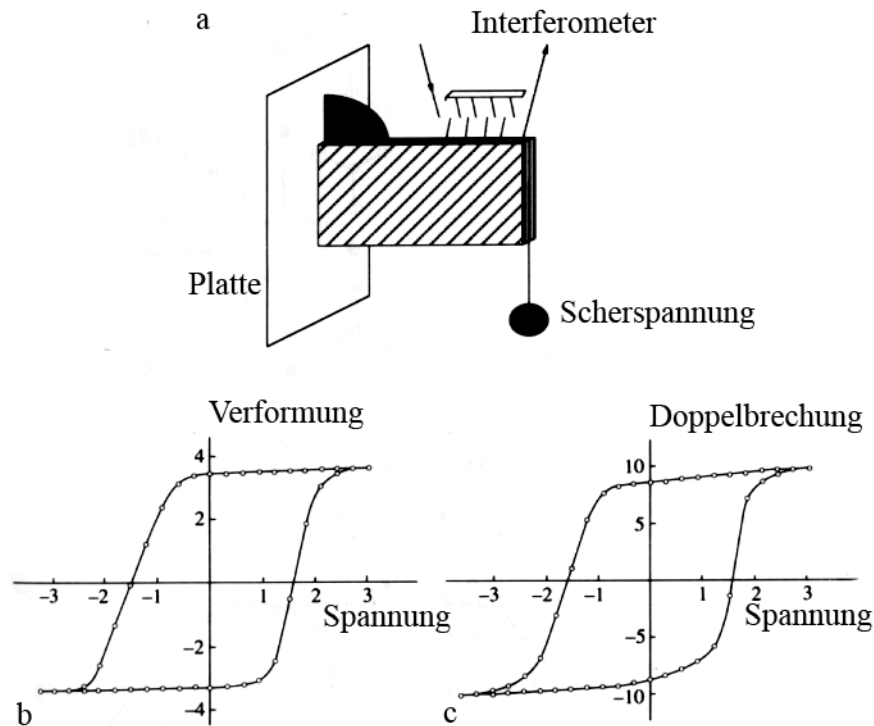


Abbildung 2.4: Experiment von Salje und Hoppmann

Die Änderung der Kristallstruktur hat auch eine Änderung der optischen Eigenschaften des Kristalls zur Folge: Misst man statt der mechanischen Verformung die Doppelbrechung und trägt diese wieder gegen die Scherspannung auf, so erhält man eine nahezu identische Hysteresekurve (Abbildung 2.4c)

In der **paraelastischen Phase** verliert der Kristall seine spontane Verformung, es tritt keine Hysterese mehr auf und der Kristall zeigt im Spannungs-Verformungsdiagramm normales elastisches Verhalten.

2.2 Hysterese

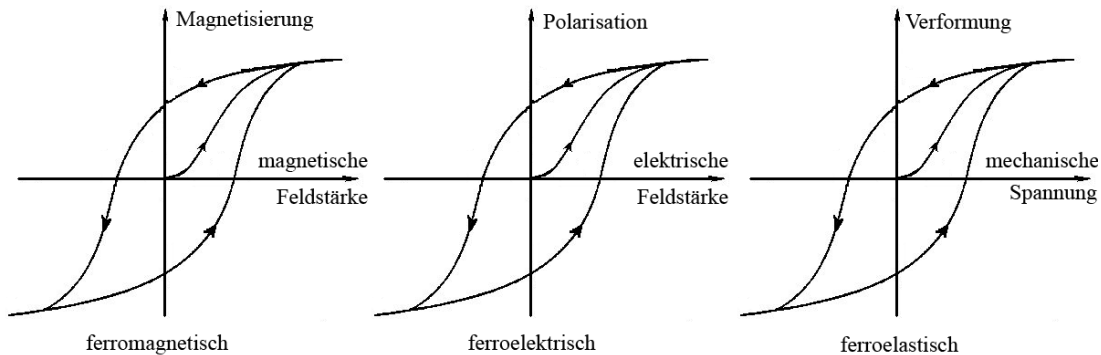


Abbildung 2.5: Hysteresekurven (schematisch) von ferromagnetischen, ferroelektrischen und ferroelastischen Materialien

Dieses Unterkapitel sei der Hysterese gewidmet, da das Vorhandensein einer Hysteresekurve (mit unterschiedlichen physikalischen Größen an den Achsen, siehe Abbildung 2.5) erstens ein Merkmal ist, das allen drei zuvor behandelten Stoffkategorien (ferromagnetisch, ferroelektrisch und ferroelastisch) gemeinsam ist und zweitens die Hysterese eine besondere Rolle bei der Definition von ferroelastischen Materialien, jenen Kristallen die ich für den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit untersucht habe, spielt.

Beispielsweise wird in der Literatur *ferroelastisch* folgendermaßen definiert:

„A crystal showing an elastic hysteresis is called ferroelastic“ [Salje 1993: S.5]

„If the macroscopic strain is the order parameter, a stress-strain relation in the ordered phase can arise which gives an elastic hysteresis. Such materials are called ferro-elastic.“ [Lüthi 2005: S.147]

„Ferroelasticity is defined by its hysteresis, as are its sister ferroic properties, ferroelectricity and ferromagnetism.“ [Salje 2012: S.266]

2.2.1 Verlauf der Hysteresekurve in ferroelastischen Materialien

Die meisten Kristalle zeigen im Spannungs-Verformungsdiagramm sprödes Verhalten. Grund dafür ist die Ionenstruktur der Kristalle: Verschieben sich die Ionen unter äußerer Spannung, so kommt es schnell zu abstoßenden Kräften und somit zum Bruch [Kurzweil und Scheiper 2012: S.70].

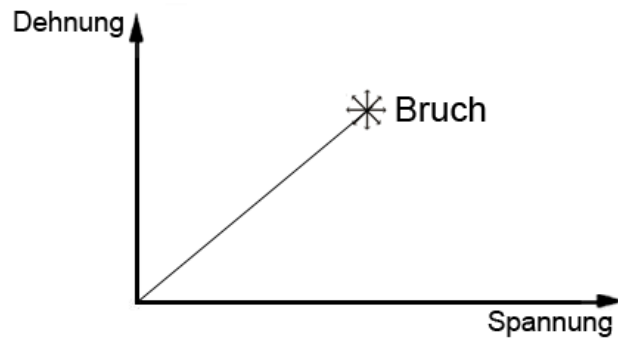


Abbildung 2.6: Dehnungs-Spannungsdiagramm für ideal spröde Materialien

Bevor dieser Bruch eintritt, also bei geringen Verformungen, verhalten sich spröde Materialien weitgehend linear (siehe Abbildung 2.6).

Weiters zeigen solche Materialien vor dem Bruch ein völlig elastisches Verhalten, d.h. nimmt man die Spannung wieder zurück, wird wieder die selbe Kurve beschrieben. Ist das Material schließlich erneut frei von äußerer Spannung, so kehrt es vollständig in seine ursprüngliche Form zurück.

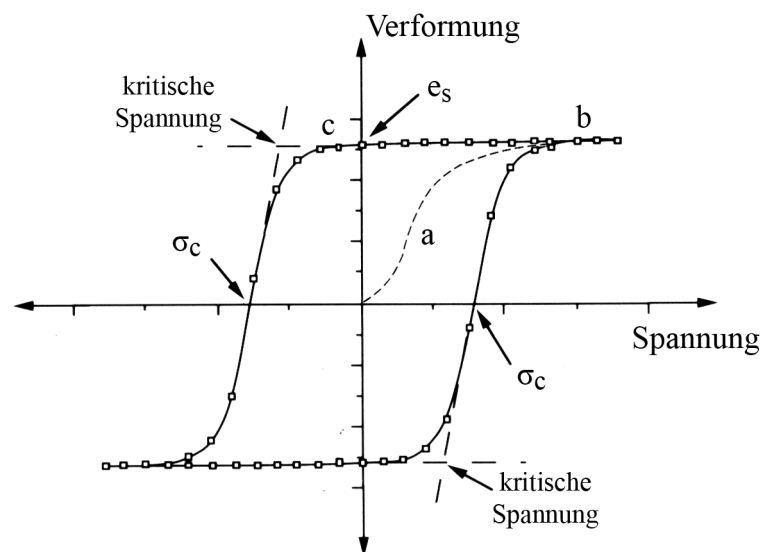


Abbildung 2.7: Hysteresekurve

Ferroelastische Materialien tun dies, aufgrund ihres inneren Aufbaus, der aus mindestens zwei verschiedene Orientierungen der Kristallstruktur besteht, nicht. Wir gehen von einem gerade erst durch Abkühlung aus der paraelastischen Hochtemperaturphase entstandenen ferroelastischen Kristall aus. Dieser besteht aus verschiedenen Domänen mit unterschiedlicher räumlicher Ausrichtung der Kristallstruktur. Da die einzelnen Orientierungszustände der Domänen energetisch äquivalent sind, sind die möglichen

Ausrichtungen statistisch verteilt, es werden also in einem makroskopischen Kristall alle möglichen Ausrichtungen im gleichen Verhältnis vorhanden sein. Die spontanen Verformungen in den Domänen heben sich also in einem solchen Kristall auf. In der Hysteresekurve (Abbildung 2.7) findet sich dieser Zustand im Ursprung - keine äußere Spannung und keine Verformung. Setzt man den Kristall nun unter Spannung, so ändert sich das Verhältnis der Domänen zueinander und die spontane Verformung des Kristalls steigt. Da dies durch Vergrößerung der nun günstiger orientierten Domänen und „Umschalten“ der jeweils Entgegengesetzten geschieht, verformt sich der Kristall schon bei geringer Spannung relativ stark, das Spannungs-Verformungsdiagramm ist dadurch viel steiler als im Falle normaler Kristalle. Die dabei durchlaufene Kurve ist in Abbildung 2.7 strichliert eingezeichnet und mit a bezeichnet. Sie wird auch *jungfräuliche Kurve* genannt, da sie nur einmal, eben zu Beginn des Hysterese Prozesses, wenn in Abwesenheit äußerer Spannung alle möglichen Orientierungen noch in gleichem Verhältnis auftreten, durchlaufen wird.

Ist die äußere Spannung groß genug (Abbildung 2.7: Punkt b), so haben sich alle Domänen parallel ausgerichtet, es liegt also nur noch ein Orientierungszustand vor, die Sättigung wurde erreicht. Würde man nun die Spannung noch weiter erhöhen, so würde die Verformung nur noch mit sehr geringer Steigung linear anwachsen, so wie es ein normaler, nicht ferroelastischer Kristall auch tun würde.

Vermindert man nun die äußere Spannung, so kehrt die Verformung nicht entlang der jungfräulichen Kurve auf Null zurück sondern bleibt auf hohem Niveau erhalten. Der Wert der Verformung der bei gänzlichem Entfernen der äußeren Spannung zurückbleibt, also der Schnittpunkt der Kurve mit der Verformungsachse (Punkt e_s in Abbildung 2.7) wird spontane makroskopische Verformung genannt.

Legt man nun Spannung negativen Vorzeichens (also z.B. Druckspannung statt Zugspannung) an die Probe an, so verhält sich die Probe bei sehr geringer Spannung elastisch (Abbildung 2.7: Punkt c). Erst bei Erreichen der kritischen Spannung, die als Schnittpunkt der beiden extrapolierten Kurvenäste definiert ist, beginnen die Domänen sich umzuorientieren.

Bei Erreichen der Koerzitivspannung (Punkt σ_c) liegen die möglichen Orientierungen wieder in gleichem Verhältnis vor. Erhöht man die negative Spannung weiter, so steigt der

Anteil der im Vergleich zu vorher andersorientierten Phase, bis schließlich wieder Sättigung eintritt. Dieses Umschalten der Orientierungsphase nennt man *domain switching*.

Bei Vorhandensein äußerer Spannung mit wechselndem Vorzeichen kann der Hysteresesyklus beliebig oft durchlaufen werden ohne wieder zum Ursprung bzw. zur jungfräulichen Kurve zurückzukehren. [Wadhawan 2000: S. 484f], [Salje 1993: S. 5f]

2.3 Phasenübergänge

„Unter einer Phase verstehen wir ein makroskopisch homogenes System, das von seiner Umgebung durch eine Grenz- bzw. Oberflächenschicht abgegrenzt ist.“ [Sonin und Strukow 1974: S.50].

Phasen sind in unserem Alltag allgegenwärtig. Schauen wir beispielsweise im Sommer auf einen See, so sehen wir zwei Phasen: Das Wasser und die vom Wasser durch eine „Grenz- bzw. Oberflächenschicht“, also die Wasseroberfläche, abgegrenzte Luft.

Zur Ausbildung von Phasen müssen jedoch nicht immer zwei oder mehrere verschiedene Stoffe vorliegen. Auch ein Stoff kann in mehreren Phasen vorliegen, zum Beispiel in Form der uns ebenfalls aus dem Alltag bestens bekannten Aggregatzustände fest-flüssig-gasförmig.

Betrachten wir zum Beispiel den oben erwähnten See im Winter, so können wir unter Umständen eine Eisschicht beobachten. Obwohl es sich bei Eis und flüssigem Wasser um den selben Stoff handelt, liegen zwei verschiedene Phasen vor.

Jedoch, und dies ist uns im Alltag weniger geläufig, können auch feste Stoffe, also ohne dass sich der Aggregatzustand ändert, verschiedene Phasen ausbilden.

Derzeit sind beispielsweise fünfzehn [Salzmann et al. 2009] verschiedene kristalline Phasen von Eis bekannt, wobei viele dieser Phasen erst kürzlich entdeckt wurden, es könnten also durchaus noch weitere existieren.

Bis auf das uns bekannte „normale“ hexagonale Eis sind all diese Phasen nur bei sehr hohen Drücken oder sehr tiefen Temperaturen stabil [Steudel 1998: S.206] und spielen somit im täglichen Leben kaum eine Rolle.

Ein weiteres bekanntes Beispiel für einen Festkörper, der in verschiedenen Phasen existiert ist Kohlenstoff: Dieser kann, je nach Kristallstruktur, sowohl in Form von Graphit als auch in Form von Diamant vorliegen.

Von *Phasenübergang* sprechen wir, wenn ein Stoff aufgrund veränderter äußerer Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, ...) von einer Phase in eine andere übergeht, also beispielsweise das Schmelzen von Wasser oder der Übergang einer Kristallstruktur in eine andere.

In den von mir im experimentellen Teil dieser Arbeit untersuchten ferroelastischen Kristallen tritt mit steigender Temperatur ein Phasenübergang auf, bei dem der Kristall seine ferroelastischen Eigenschaften verliert und in die ungeordnete paraelastische Phase übergeht.

Die Temperatur, bei der dieser Phasenübergang stattfindet wird mit T_C bezeichnet und heißt *Curie-Temperatur*.

Thermodynamische Bedingungen für den Phasenübergang:

In welcher von zwei möglichen Phasen liegt nun ein Stoff bei gegebener Temperatur T vor? Was sind die thermodynamischen Grundlagen für das Auftreten eines Phasenübergangs?

Um einen stabilen Gleichgewichtszustand zu finden, müssen gewisse Extremalprinzipien beachtet werden:

Ein System strebt einerseits bei gegebener konstanter *Entropie* immer zu einem Minimum der *inneren Energie*, andererseits bei gegebener *innerer Energie* zu einem Maximum an *Entropie*. [Stephan und Mayinger 1999: S.113]

Um beide Forderungen (maximale *Entropie* und minimale *Innere Energie*) zu vereinen, wurde die *Freie Energie* F definiert:

$$F \equiv U - TS$$

Diese Freie Energie F ist nun minimal sowohl bei kleiner Innerer Energie U als auch bei großer Entropie S . Zu beachten ist die Temperaturabhängigkeit, bei höheren Temperaturen überwiegt der Einfluss der Entropie auf die Freie Energie, bei tieferen Temperaturen der Einfluss der Inneren Energie.

Das System ist dann im Gleichgewichtszustand, wenn die Freie Energie minimal ist.

In der folgenden Abbildung (Abbildung 2.8) ist die Freie Energie gegen die Temperatur aufgetragen, jeweils als Gerade für zwei verschiedene Kristallstrukturen bzw. Phasen.

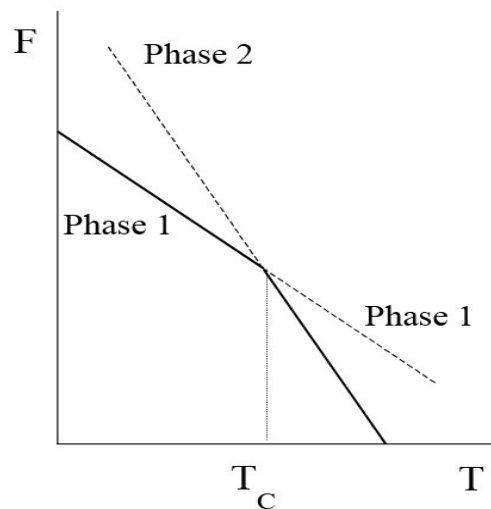


Abbildung 2.8: Phasenübergang erster Ordnung: Temperatur-Freie Energie (schematisch)

Für Temperaturen $T < T_C$ weist *Phase 1* die geringere Freie Energie auf, es liegt also diese Phase vor. Bei höheren Temperaturen $T > T_C$ besitzt *Phase 2* die geringere Freie Energie, der Stoff wandelt sich daher im Aufheizprozess bei T_C von *Phase 1* in *Phase 2* um.

Voraussetzung für den Phasenübergang ist also, dass es eine Temperatur gibt, bei der die Freie Energie beider möglichen Phasen gleich ist. Dies ist bei der Curie-Temperatur T_C der Fall.

2.3.1 Phasenübergänge erster Ordnung / zweiter Ordnung

Nach dem österreichischen Physiker Paul Ehrenfest (1880-1933) teilt man Phasenübergänge basierend darauf, wie sich die thermodynamischen Grundgrößen beim Phasenübergang verhalten, in Phasenübergänge erster Ordnung und Phasenübergänge zweiter Ordnung ein.

Phasenübergänge erster Ordnung

Das Temperatur-Freie Energie Diagramm in Abbildung 2.8 zeigt das Verhalten eines Phasenüberganges erster Ordnung. Der Verlauf der Freie Energie-Kurve weist bei T_C einen Knick auf.

Gemäß der Definition ist ein Phasenübergang dann erster Ordnung, wenn die erste Ableitung der Freien Energie an der Übergangstemperatur einen Sprung aufweist.

[Fließbach 2010: S.314]

Da die Steigungen der Kurve oberhalb und unterhalb von T_C verschieden sind, ist diese Bedingung für Abbildung 2.8 gegeben.

Erste partielle Ableitung:

Welcher physikalischen Größe entspricht die erste partielle Ableitung der Freien Energie nach T ?

Wir schreiben zuerst die Freie Energie $F = U - T \cdot S$ in Differentialschreibweise:

$$dF = dU - d(T \cdot S) = dU - dS \cdot T - dT \cdot S$$

Die Änderung der Inneren Energie ist gleich der Summe der dem System zugeführten Wärme und der am System verrichteten Arbeit, $dU = dQ + dW$.

Damit ergibt sich für die Freie Energie in Differentialschreibweise:

$$dF = dQ + dW - dS \cdot T - dT \cdot S$$

Durch Verwendung der allgemeinen thermodynamischen Beziehungen $dQ = dS \cdot T$ und $dW = dV \cdot p$ erhalten wir:

$$dF = dS \cdot T + dV \cdot p - dS \cdot T - dT \cdot S = dV \cdot p - dT \cdot S$$

Die Ableitung der Freien Energie nach der Temperatur bei temperaturunabhängigem

Volumen $\frac{dV}{dT} = 0$ ist schließlich: $\frac{dF}{dT} = \frac{dV}{dT} \cdot p - \frac{dT}{dT} \cdot S = -S$

Wir sehen also, dass die erste partielle Ableitung nach der Temperatur gleich der negativen Entropie ist. In Abbildung 2.9 ist diese Entropie gegen die Temperatur aufgetragen:

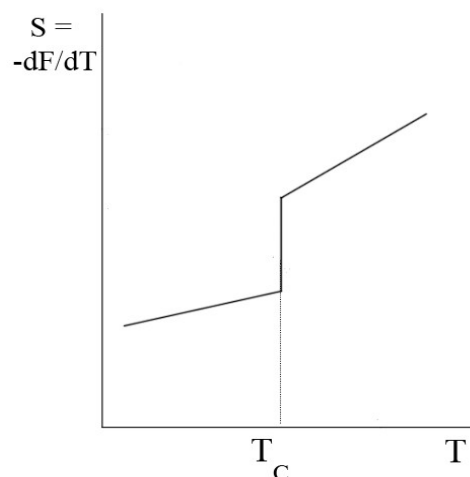


Abbildung 2.9: Phasenübergang erster Ordnung: Temperatur - Entropie (schematisch)

Zweite partielle Ableitung:

Mit $dS = \frac{dQ}{T}$ ergibt sich für die zweite partielle Ableitung der Freien Energie nach der Temperatur:

$$\frac{d^2F}{dT^2} = \frac{d}{dT} \cdot \left(\frac{dF}{dT} \right) = \frac{-dS}{dT} = - \left(\frac{d}{dT} \right) \cdot \left(\frac{dQ}{T} \right) = - \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

Die Änderung der Wärmeenergie dQ , die ein Körper bei einer Temperaturänderung dT aufnimmt wird durch die Wärmekapazität C angegeben: $C = \frac{dQ}{dT}$

Damit ergibt sich: $\frac{d^2F}{dT^2} = - \left(\frac{C}{T} \right)$

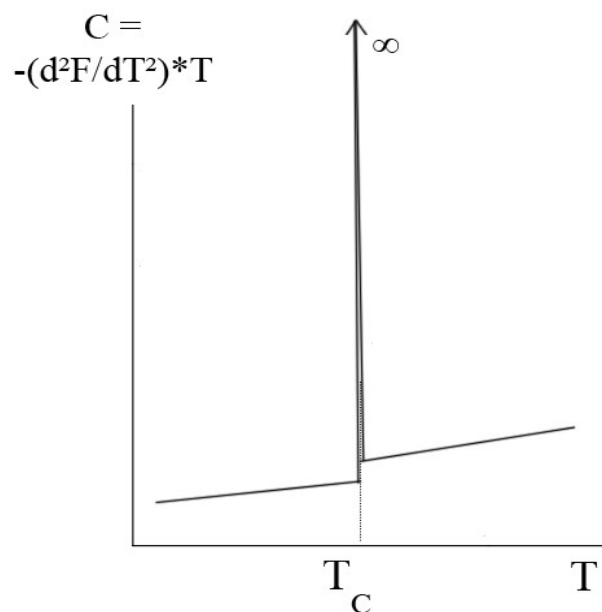


Abbildung 2.10: Phasenübergang erster Ordnung: Temperatur - Wärmekapazität (schematisch)

Physikalische Bedeutung und Beispiele:

Üblicherweise sind alle Phasenübergänge, die eine Änderung des Aggregatzustandes herbeiführen, Phasenübergänge erster Ordnung.

Ein konkretes Beispiel für einen Phasenübergang erster Ordnung ist das Schmelzen von Eis.

Der Sprung der Entropie im Temperatur-Entropie Diagramm (Abbildung 2.9) äußert sich darin, dass das Eis während des Erwärmens beim Phasenübergang eine gewisse Menge

Wärmeenergie aufnimmt, ohne dass die Temperatur dabei ansteigt. Es handelt sich dabei um die sogenannte *Schmelzwärme* bzw. allgemeiner um *latente Wärme*. Diese Wärme muss aufgebracht werden, um das Eis vom festen in den flüssigen Aggregatzustand zu überführen. Eine Temperaturerhöhung findet erst statt, wenn alles Eis geschmolzen ist und nur noch flüssiges Wasser vorliegt. Beim umgekehrten Durchlaufen der Kurve, also beim Abkühlen, wird diese Wärme als *Kristallisationswärme* wieder frei.

Selbiges tritt beim Phasenübergang flüssig-gasförmig auf: Wasser in einem Kochtopf siedet unter ständiger Wärmezufuhr so lange, bis alles Wasser verdampft ist. Die Temperatur bleibt dabei bei konstanten 100°C . Die zum Verdampfen notwendige Wärmemenge heißt *Verdampfungswärme* und wird beim Abkühlen wieder als *Kondensationswärme* frei.

Das Diagramm der zweiten Ableitung (Abbildung 2.10) weist bei der kritischen Temperatur eine Unendlichkeitsstelle auf, das heißt die Wärmekapazität ist bei T_C unendlich groß. Dies deckt sich mit obiger Aussage, dass Eis beim Phasenübergang Wärmeenergie aufnimmt, ohne dass die Temperatur steigt. Man müsste unendlich viel Energie aufwenden, um das Eis beim Phasenübergang um eine infinitesimale Temperatur dT zu erwärmen.

Phasenübergänge zweiter Ordnung

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung tritt im Temperatur - Freie Energie Diagramm kein Knick auf, der Übergang der Kurve unterhalb der kritischen Temperatur in jene oberhalb der kritischen Temperatur verläuft glatt, wie Abbildung 2.11 zeigt. Daher werden Phasenübergänge zweiter Ordnung auch *kontinuierliche Phasenübergänge* genannt.

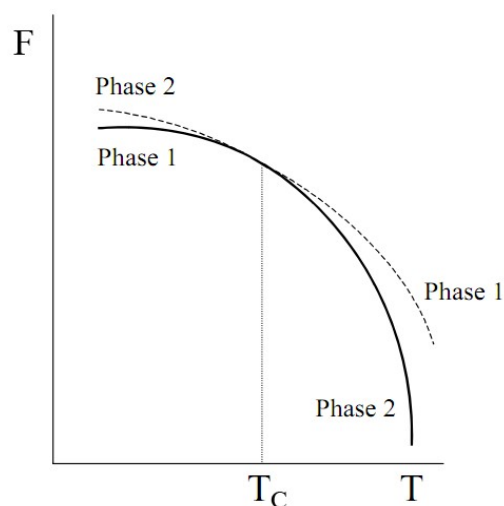


Abbildung 2.11: Phasenübergang zweiter Ordnung: Temperatur - Freie Energie (schematisch)

Die erste Ableitung, also die Entropie, ist daher stetig und weist keinen Sprung auf (Abbildung 2.12):

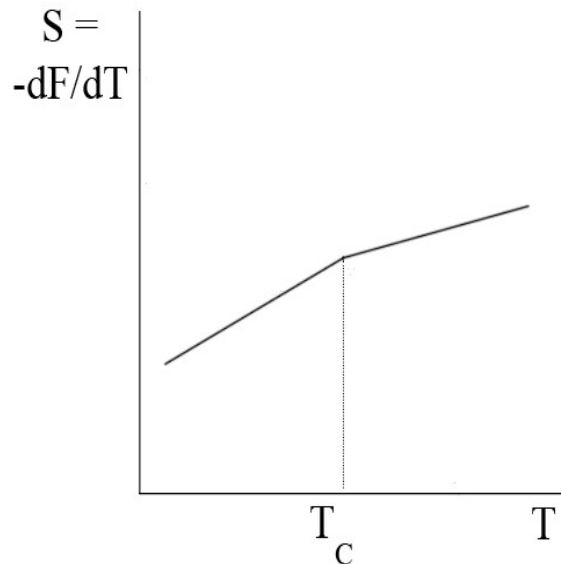


Abbildung 2.12: Phasenübergang zweiter Ordnung: Temperatur - Entropie (schematisch)

Durchaus ändert sich jedoch in Abbildung 2.12 an T_C die Krümmung der Kurve sprunghaft, die zweite partielle Ableitung nach T weist daher eine Unstetigkeitsstelle auf. Solche Phasenübergänge nennt man Phasenübergänge zweiter Ordnung.

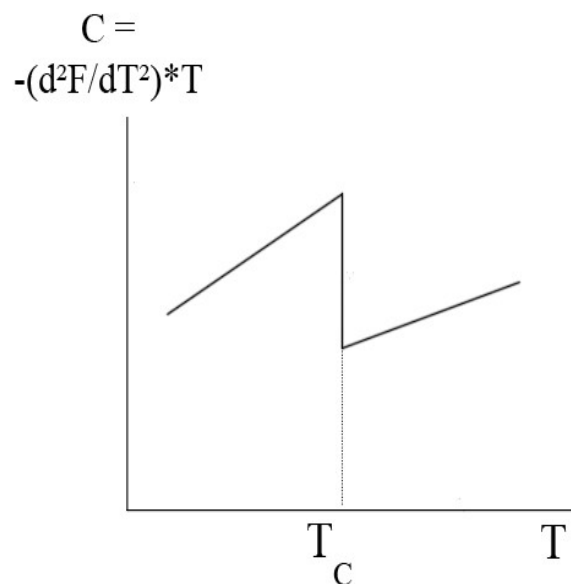


Abbildung 2.13: Phasenübergang zweiter Ordnung: Temperatur – Wärmekapazität (schematisch)

Physikalische Bedeutung und Beispiele:

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung tritt keine latente Wärme auf, jede Wärmezufuhr führt unmittelbar zu einer Temperaturänderung. Die Wärmekapazität ist am Phasenübergang zwar unstetig, weist aber keine Unendlichkeitsstelle auf.

2.3.2 Die Landautheorie

Ein möglicher Ansatz um Phasenübergänge theoretisch beschreiben zu können wäre es, sämtliche mikroskopische Zustände des Systems zu berücksichtigen und somit auf dessen makroskopisches Verhalten zu schließen.

Lars Onsager (1903-1976) gelang es 1944 einen Phasenübergang mit dem Ising Modell zu beschreiben - es handelt sich dabei um ein Modell für Ferromagnetismus bei dem davon ausgegangen wird, dass sich die magnetischen Elementarmomente entweder in eine oder in die dazu entgegengesetzte Richtung ausrichten können, d.h. nur binäre Zustände annehmen können.

Mit dieser Methode der statistischen Physik können Phasenübergänge jedoch nur bei so stark vereinfachenden Modellen wie dem Ising-Modell erfolgreich beschrieben werden.

Einen zielführenderen Ansatz um die komplexen Vorgänge während des Phasenüberganges zu beschreiben hat der sowjetische Physiker Lew Dawidowitsch Landau (1908-1968) entwickelt. Dessen Landautheorie beschreibt das Verhalten des Systems nahe der kritischen Temperatur, ohne die genauen mikroskopischen Wechselwirkungen zu kennen.

Die Landautheorie ist, wie auch die Van der Waals - Theorie der idealen Gase und die Weiss'sche Theorie des Ferromagnetismus eine sogenannte *Mean Field Theorie*. Das heißt, es werden nicht die wirklichen Interaktionen zwischen den Teilchen beachtet, sondern man geht davon aus, dass jedes Atom im Kristallgitter unter Einfluss des gleichen von seiner Umgebung erzeugten, gemittelten („mean“) Feldes steht. [Dove 1993: S.129]

Eventuelle Fluktuationen werden daher nicht berücksichtigt und es handelt sich somit nur um eine begrenzt gültige Näherung.

Der Ordnungsparameter

Bei Phasenübergängen tritt meistens auch eine Symmetrieänderung auf.

Symmetrien liegen dann vor, wenn wir an einem System verschiedene Operationen ausführen können ohne dass sich dessen Eigenschaften dabei ändern. Ein ideales Gas hätte beispielsweise die höchst mögliche Symmetrie: Egal ob wir es verschieben, drehen, spiegeln usw., seine Eigenschaften ändern sich dabei nicht.

Betrachten wir nun den Phasenübergang der durch Abkühlung von der paraelastischen Phase in die ferroelastische Phase stattfindet: In der paraelastischen Phase weist der Kristall, da keine spontane Verformung in eine bestimmte Richtung auftritt und der Kristall somit auch rotationssymmetrisch ist, eine höhere Symmetrie auf als in der ferroelastischen Phase. Beim Phasenübergang von der paraelastischen Phase in die ferroelastische Phase ändert sich daher die Symmetrie des Kristalls sprunghaft, man spricht von *Symmetriebrechung*.

Durch die geringere Symmetrie steigt jedoch die *Ordnung* des Systems, dies ist der Grund warum man die ferroelastische Phase auch *geordnete Phase* und die paraelastische Phase *ungeordnete Phase* nennt.

Um diese Veränderung zu beschreiben, führt man den sogenannten *Ordnungsparameter* Q ein.

Dieser Ordnungsparameter ist eine Funktion der Temperatur: $Q=Q(T)$ Er hat folgende Bedingungen zu erfüllen:

$Q = 0$ für die ungeordnete Phase hoher Symmetrie (paraelastische Phase) $T > T_c$

$Q \neq 0$ für die geordnete Phase niedrigerer Symmetrie (ferroelastische Phase) $T < T_c$

Um auszudrücken, dass beim absoluten Nullpunkt $T=0K$ die maximale Ordnung im Kristall erreicht wird ist es üblich den Ordnungsparameter so zu normieren, dass gilt:

$Q=1$ für $T=0K$

Der makroskopische Ordnungsparameter ist jene Größe, deren Vorhandensein die Tieftemperaturphase von der Hochtemperaturphase unterscheidet. Als Ordnungsparameter können verschiedenste physikalische Größen dienen, im Falle von Ferroelastika ist dies wie bereits erwähnt die spontane mechanische Verformung. Je größer diese ist, desto größer ist die Ordnung im Kristall. Analog zur spontanen mechanischen Verformung dient im Falle von Ferroelektrika die spontane Polarisierung und bei Ferromagnetika die spontane Magnetisierung als Ordnungsparameter.

Um die Landautheorie anwenden zu können ist es notwendig zwischen Phasenübergängen erster (diskontinuierliche Phasenübergänge) und zweiter Ordnung (kontinuierliche Phasenübergänge) zu unterscheiden. Diese Einteilung in kontinuierlich/diskontinuierlich erfolgt im Rahmen der Landautheorie zweckmäßigerweise nicht wie historisch üblich bezüglich des Verhaltens der ersten Ableitung der Freien Energie (siehe Kapitel 2.3.1),

sondern bezogen auf den Ordnungsparameter: Wenn dieser von 0 beim Phasenübergang bis 1 bei $T=0K$ kontinuierlich ansteigt, so handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Verhält sich der Ordnungsparameter am kritischen Punkt unstetig, springt also beim Phasenübergang in die geordnete Phase direkt auf einen Wert ungleich Null, liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor.

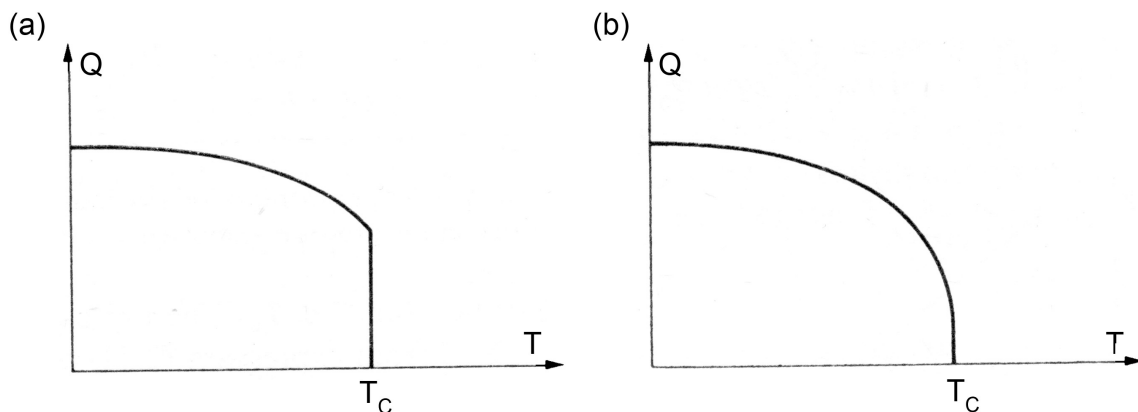


Abbildung 2.14: Verlauf des Ordnungsparameters Q bei Phasenübergängen erster Ordnung (a) und Phasenübergängen zweiter Ordnung (b)

Die Landautheorie wurde ursprünglich nur für Phasenübergänge zweiter Ordnung entwickelt, ist jedoch in modifizierter Form auch auf jene erster Ordnung anwendbar. [Sahm 1999: S.100] [Sonin und Strukow 1974: S.53]

Das Landaupotential

Die Freie Energie im Kristall ist grundsätzlich eine Funktion der Temperatur, des Drucks und der chemischen Zusammensetzung. Teil der Landautheorie ist nun, dass diese Freie Energie auch als parametrische Abhängigkeit vom Ordnungsparameter Q geschrieben werden kann. [Sahm 1999: S.100f]

Dazu, und dies ist der grundlegende Ansatz der Landautheorie, wird die Freie Energie als Taylorreihe des Ordnungsparameters entwickelt:

$$F = F_0 + A Q + \frac{a}{2} Q^2 + \frac{B}{3} Q^3 + \frac{b}{4} Q^4 + \dots$$

Diese Näherung gilt jedoch nur für kleine Q , also in der Nähe Curie-Temperatur T_C . Deshalb kann man die Reihe nach dem vierten Glied abbrechen.

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit steckt in den verschiedenen Koeffizienten. Diese können experimentell oder auch theoretisch bestimmt werden.

Nach dem Minimalprinzip sind jene Werte von Q stabil, für die die Potentialfunktion Minimalstellen aufweist. Eine Minimalstelle einer Funktion liegt dann vor, wenn deren erste Ableitung gleich Null und deren zweite Ableitung positiv ist. Es müssen also die folgenden beiden Stabilitätsbedingungen erfüllt sein:

$$\frac{\delta F}{\delta Q} = A + aQ + BQ^2 + bQ^3 = 0$$

und

$$\frac{\delta^2 F}{\delta Q^2} = a + 2BQ + 3bQ^2 > 0$$

In der paraelastischen Phase beträgt $Q=0$. Damit auch diese Phase stabil ist, was sie wie uns die Realität zeigt ja ist, müssen auch für $Q=0$ die obenstehenden Bedingungen erfüllt sein. Die erste Bedingung ist dies nur wenn $A=0$ ist. Der lineare Term tritt also in keinem Landaupotential auf.

Das Landaupotential für Phasenübergänge zweiter Ordnung

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung verschwindet, da die Freie Energie gegenüber einer Inversion von Q invariant sein muss [Landau und Lifschitz 1970, S.469], zusätzlich das Glied dritter Ordnung: $B=0$

Das Landaupotential für Phasenübergänge zweiter Ordnung lautet daher:

$$F = F_0 + \frac{a}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4$$

Dieses wird aufgrund der darin auftretenden Potenzen auch 2-4 Potential genannt.

Welche Vorzeichen haben nun die Koeffizienten a und b ?

Wären beide negativ, so würde kein Minimum existieren, diesen Fall lassen wir daher außen vor. Sind beide Koeffizienten positiv, so weist die Funktion ein Minimum für $Q=0$ auf, es handelt sich daher in diesem Fall um die Hochtemperaturphase. Wird bei weiterhin positivem b der Koeffizient a negativ, so verschwindet das Minimum bei $Q=0$ und es bilden sich zwei neue Minima bei $\pm Q$, dies ist in der Tieftemperaturphase der Fall. Wir müssen also die Funktion so anschreiben, dass a beim Abkühlen über die Curie-Temperatur T_C das Vorzeichen von positiv auf negativ ändert.

Dies ist mit $a = a_0(T - T_C)$ gegeben, wobei a_0 eine positive Konstante ist.

Wir erhalten somit für das Landaupotential von Phasenübergängen zweiter Ordnung:

$$F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_C)Q^2 + \frac{b}{4}Q^4, \text{ wobei } a_0 \text{ und } b \text{ positive Konstanten sind.}$$

In Abbildung 2.15 ist dieses Potential abgebildet, links dreidimensional als Funktion sowohl des Ordnungsparameters als auch der Temperatur und rechts nur als Funktion des Ordnungsparameters, es handelt sich dabei um zweidimensionale Schnittkurven aus Grafik 2.15a für bestimmte Temperaturen ($T < T_C$, $T = T_C$, $T > T_C$).

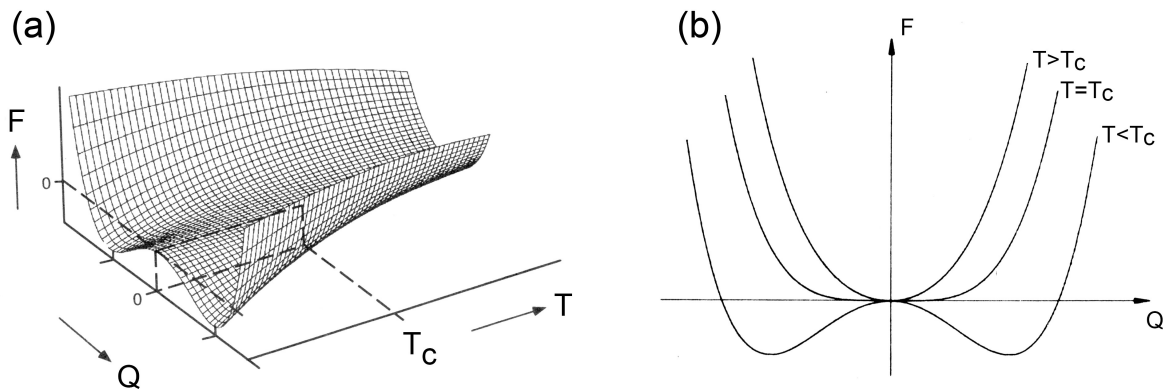


Abbildung 2.15: Landaupotential für Phasenübergänge zweiter Ordnung:
(2-4 Potential)

Rechnerisch können wir die Minima unter Verwendung der Minimalbedingung bestimmen:

$$\frac{\delta F}{\delta Q} = a_0(T - T_C)Q + bQ^3 = Q(a_0(T - T_C) + bQ^2) = 0$$

Eine Lösung dieser Gleichung lautet natürlich $Q = 0$, im Falle von $T < T_C$ handelt es sich dabei jedoch um ein Maximum, wie in Abbildung 2.15b ersichtlich oder durch Einsetzen in die zweite Ableitung der Potentialfunktion, welche dann negativ wird, gezeigt werden kann. Nur bei $T > T_C$ liegt für $Q = 0$ ein Minimum vor.

Die oben stehende Gleichung ist ebenfalls gleich Null, wenn $a_0(T - T_C) + bQ^2 = 0$ ist.

Durch Umformen erhalten wir die weiteren Lösungen der Gleichung:

$$Q = \pm \sqrt{\frac{a_0}{b}(T_C - T)}$$

Diese existieren nur für $T < T_C$, da ansonsten der Term unter der Wurzel negativ wäre.

Wir sehen also, dass in der geordneten Phase zwei Grundzustände existieren, bei Abwesenheit äußerer Felder ist es beim Phasenübergang jeweils gleich wahrscheinlich, dass der eine oder der andere Zustand eingenommen wird. Es sei angemerkt, dass in realen Kristallen unter Umständen auch mehr als zwei Zustände eingenommen werden können, der Ordnungsparameter wird dann mehrdimensional angeschrieben und die Berechnung verkompliziert sich dementsprechend. Als Beispiel sei Bariumtitanat (BaTiO_3), ein typisches ferroisches Material, genannt: Beim Phasenübergang von kubisch zu tetragonal besteht der Ordnungsparameter aus drei Komponenten, dies entspricht den drei möglichen Richtungen der kubischen Phase. [Dove 1993: S. 217f]

Das Landaupotential für Phasenübergänge erster Ordnung

Wie bereits erwähnt, würde die Funktion $F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_c)Q^2 + \frac{b}{4}Q^4$ mit negativem Koeffizienten b kein Minimum aufweisen. Um die Funktion in diesem Fall nach unten zu beschränken, müssen wir sie um ein Glied sechster Ordnung erweitern und erhalten folgendes Potential, genannt 2-4-6 Potential:

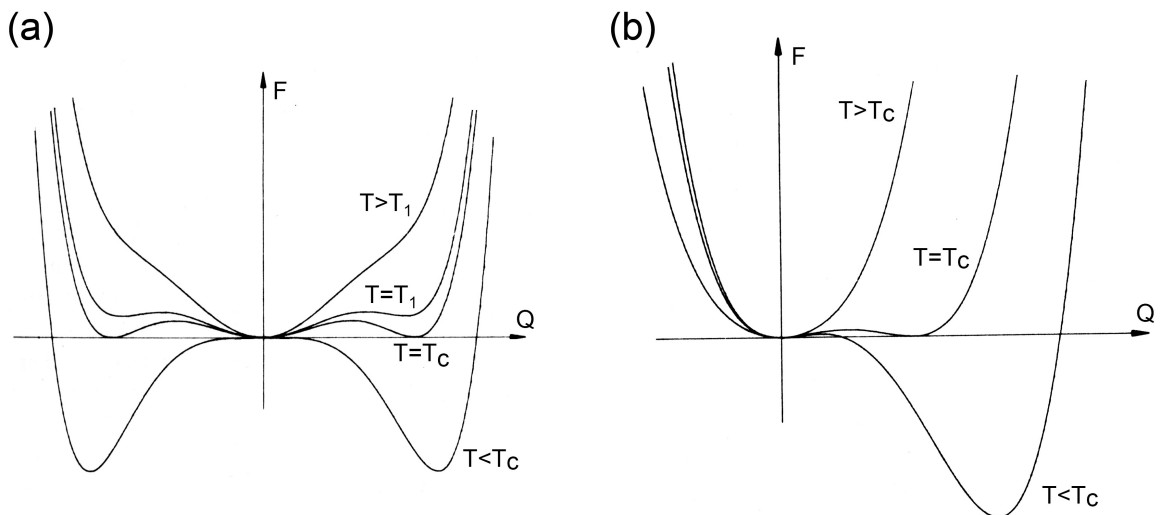


Abbildung 2.16: Landaupotential für Phasenübergänge erster Ordnung:
(a) 2-4-6 Potential; (b) 2-3-4 Potential

$$F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_c)Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 + \frac{c}{6}Q^6 \quad \text{wobei } a_0 > 0, c > 0, b < 0$$

Abbildung 2.16a zeigt das Verhalten dieser Funktion. Der Ordnungsparameter wandert nun beim Phasenübergang nicht kontinuierlich von $Q=0$ auf einen endlichen Wert, sondern es

tritt ein Sprung auf. Es handelt sich daher um einen diskontinuierlichen Phasenübergang erster Ordnung.

Um festzustellen, wie groß dieser Sprung ist, berechnen wir mithilfe der ersten Ableitung des Potentials die stabilen Werte für Q bei $T=T_C$:

$$\frac{\delta F}{\delta Q} = bQ^3 + cQ^5 = Q^3(b + cQ^2) = 0$$

und erhalten die Lösungen $Q=0$ und $Q = \mp \sqrt{\frac{-b}{c}}$. Dazwischenliegende Werte nimmt Q nicht an.

Zu beachten ist, dass dieser Sprung nicht genau bei T_C stattfindet, sondern sich die Minima bei $Q \neq 0$ schon ab einer etwas höheren Temperatur T_1 ausbilden. In einem gewissen Temperaturbereich existieren drei Minima, man spricht von einem metastabilen Bereich.

Bei Phasenübergängen erster Ordnung kann das Landaupotential noch eine weitere Form annehmen: In den bis jetzt erwähnten Fällen sind wir davon ausgegangen, dass $F(Q)=F(-Q)$ ist und haben aufgrund dieser Invarianz die Existenz eines kubischen Terms ausgeschlossen. Beim Phasenübergang von hexagonal zu monoklin beispielsweise kann der 120° -Achsenwinkel der hexagonalen Struktur beim Phasenübergang entweder in die eine oder in die andere Richtung verändert werden (Der Deformationswinkel $\pm\epsilon$ entspricht dem Ordnungsparameter). Diese beiden Möglichkeiten sind jedoch nicht energetisch gleichwertig, so dass $F(Q)=F(-Q)$ nicht gilt [Dove 1993: S.218]. In solchen Fällen schreiben wir das Landaupotential als 2-3-4 Potential, es kommt also die dritte Potenz des Ordnungsparameters vor.

Das 2-3-4 Potential lautet: $F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_C)Q^2 + \frac{B}{3}Q^3 + \frac{b}{4}Q^4$

die dazugehörigen Minimalbedingungen sind:

$$\frac{\delta F}{\delta Q} = a_0(T - T_C)Q + BQ^2 + bQ^3 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\delta^2 F}{\delta Q^2} = a_0(T - T_C) + 2BQ + 3bQ^2 > 0$$

Unter der Annahme $a_0 > 0$, $b > 0$, $B < 0$ ergibt sich die in Abbildung 2.16b dargestellte Potentialkurve. Wieder bildet sich ein metastabiler Bereich aus, in dem die Hoch- und die Tieftemperaturphase gleich stabil sind. Wenn die Energieschwelle zwischen diesen energetisch gleichwertigen Minima (siehe Kurve $T=T_C$ in Abbildung 2.16) sehr niedrig ist,

so kann, bedingt durch Fluktuationen, ein Phasenübergang erster Ordnung in einen zweiten Ordnung übergeführt werden [Gebhardt und Krey 1980: S.20].

Bedeutung

Da das System jeweils nur für minimale Energie stabil ist (Minimalbedingung), können wir mithilfe der Landau-Entwicklung die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters Q , der in unserem Falle der spontanen Verformung entspricht, theoretisch beschreiben. In der paraelastischen Phase beträgt die spontane Verformung Null, bildet jedoch in der ferroelastischen Phase keinen konstanten Wert sondern variiert von Null bei der Übergangstemperatur bis zu ihrem maximalen Wert (Sättigung) bei $T=0$. Diese Variation ist für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse, da unter anderem diese Temperaturabhängigkeit der spontanen Verformung zu einer Änderung des Domänenmusters führt, diese Änderung wird im experimentellen Teil der Arbeit genauer untersucht.

2.3.3 Proper/Improper ferroelastische Phasenübergänge

Beim Durchlaufen eines ferroelastischen Phasenübergang von der paraelastischen Phase zur ferroelastischen Phase treten zwei Größen in Erscheinung welche zuvor in der Hochtemperaturphase gleich Null waren: In der theoretischen Behandlung des Vorgangs ist dies der Ordnungsparameter des Landaupotentials und in der experimentellen Praxis die spontane Verformung des Kristallgitters. In den vorangehenden Kapiteln wurde letztere als makroskopischer Ordnungsparameter bezeichnet und dadurch bereits angedeutet, dass diese beiden Größen eng miteinander verbunden sind. Sie sind jedoch nicht zwangsläufig identisch. Auf welche Art sie miteinander gekoppelt sind bildet die Grundlage für folgende Klassifizierung:

Proper ferroelastische Phasenübergänge

Wenn eine lineare Kopplung zwischen dem Ordnungsparameter Q und der spontanen Verformung besteht, so handelt es sich um einen *proper* ferroelastischen Phasenübergang. Solche Phasenübergänge werden wieder in zwei Unterkategorien eingeteilt:

Wenn die Verformung oder genauer gesagt eine Komponente des Verformungstensors selbst direkt als Ordnungsparameter agiert, liegt ein *true-proper* ferroelastischer Phasenübergang

vor. Der Phasenübergang wird direkt durch das Auftreten der spontanen Verformung ausgelöst.

Wir können die freie Energie für den proper-Phasenübergang also dadurch anschreiben, dass wir im (2-4)-Landaupotential Q durch ϵ ersetzen und erhalten:

$$F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_c)\epsilon^2 + \frac{b}{4}\epsilon^4$$

Beim *pseudo-proper* Phasenübergang ist der Ordnungsparameter nicht wie im vorigen Fall die spontane Verformung selbst, sondern ein anderer Parameter, welcher jedoch die gleiche Symmetrie besitzt wie die spontane Verformung. Die Kopplung zwischen dem Ordnungsparameter und der spontanen Verformung ist bilinearer Natur. Dadurch wird die Phasenübergangstemperatur verändert. Ist diese Änderung gering, so sind *true-proper* und *pseudo-proper* im Experiment schwer voneinander zu unterscheiden. Die meisten *proper* ferroelastischen Phasenübergänge sind jedoch *true-proper*. [Wadhawan 2000: S.438f]

In der Potentialfunktion für die Freie Energie äußert sich diese Kopplung dadurch, dass das Landaupotential um einen Ausdruck $\frac{1}{2}C_0\epsilon^2$, wobei C_0 die temperaturunabhängige elastische Konstante ist, sowie um einen Ausdruck für die bilineare Kopplung selbst $kQ\epsilon$, wobei die Konstante k für die Stärke der Kopplung zwischen Q und ϵ steht, erweitert wird:

$$F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_c)Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 + \frac{1}{2}C_0\epsilon^2 + kQ\epsilon$$

Improper ferroelastische Phasenübergänge

Tritt nichtlineare Kopplung zwischen Ordnungsparameter und spontaner Verformung auf, so handelt es sich um einen *improper* Phasenübergang. Der Verzerrungstensor hat dabei nicht dieselbe Symmetrie wie der Ordnungsparameter. Die meisten ferroelastischen Phasenübergänge sind *improper*. [Wadhawan 2000: S.439f].

Die Potentialfunktion sieht in diesem Fall ähnlich aus wie jene der *pseudo-proper* ferroelastischen Phasenübergänge, der Term der die Stärke der Kopplung beschreibt ist jedoch nicht bilinear sondern allgemein der Form $kQ^n\epsilon$. Für den Fall der quadratischen Kopplung ($n=2$) ergibt sich folglich für die Freie Energie:

$$F = F_0 + \frac{a_0}{2}(T - T_c)Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 + \frac{1}{1}C_0\epsilon^2 + kQ^2\epsilon$$

Die Tatsache ob ein Kristall proper- oder improper-ferroeleastisch ist, nimmt wesentlichen Einfluss darauf, wie er sich in der Nähe des Phasenübergangs verhält. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird sich dieser Unterschied in Form von unterschiedlichem Verhalten der durchschnittlichen Domänenendicke bei Annäherung an T_c zeigen.

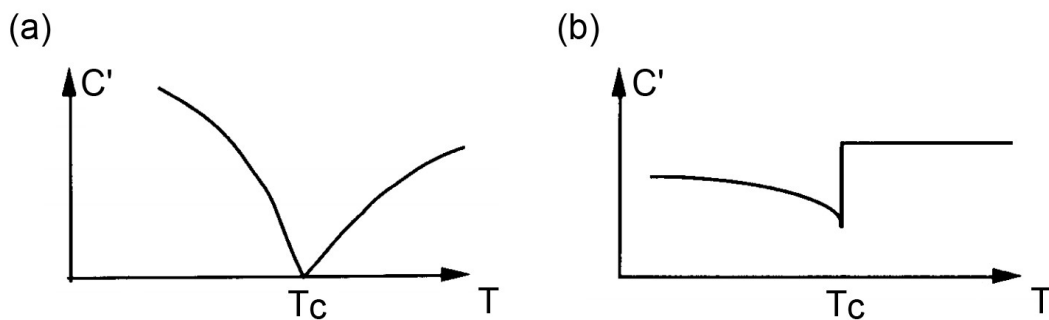


Abbildung 2.17: Elastische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur für (a) proper und (b) improper ferroelastische Kristalle

In Abbildung 2.17 ist die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstante C' dargestellt, jeweils für proper und improper ferroelastische Kristalle. Das Verhalten der elastischen Konstante ist insofern von besonderem Interesse, da diese leicht mittels DMA – Dynamisch Mechanischer Analyse - bestimmt werden kann. Als Beispiel sei auf die Messungen die Alexander Sarras im Rahmen seiner Dissertation an dem auch von mir in dieser Arbeit untersuchten Kristall AHO vorgenommen hat verwiesen: [Sarras 1999: Kapitel 5.3.1]

2.4 Domänen

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, zeichnen sich ferroelastische Kristalle durch das Auftreten einer spontanen mechanischen Verformung entlang bestimmter Kristallrichtungen aus.

Es bilden sich im Kristall Bereiche, in denen diese Verformung entlang der gleichen Richtung auftritt. Meist liegen nun mehrere dieser Bereiche mit verschiedener, aber in sich homogener Verformung nebeneinander. Diese Bereiche nennt man Domänen. Oft liegen Domänen genau entgegengesetzter Orientierungen nebeneinander.

Ist der Kristall sehr klein, so kann es vorkommen, dass er aus nur einer Domäne besteht, man spricht dann von *eindomänigen* Kristallen. Dieser Zustand kann auch bei größeren ferroelastischen Kristallen unter Umständen dadurch erreicht werden, dass man den Kristall unter ausreichend große mechanische Spannung setzt, so dass sich die Verformung der Kristallstruktur im gesamten Kristall parallel ausrichtet und somit nur eine Domäne besteht. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass die dazu notwendige Kraft nicht so groß ist, dass der Kristall zerstört werden würde.

Da die von mir für diese Arbeit untersuchten Kristalle in der Größenordnung von einigen Millimetern und somit ausreichend groß waren und weiters, von der vernachlässigbaren Spannung, die durch das Eigengewicht des Kristalls erzeugt wurde, abgesehen, keiner gerichteten mechanischen Spannung ausgesetzt waren, konnten in der ferroelastischen Phase stets ausreichend viele aneinandergrenzende Domänen beobachtet werden.

Die aneinandergrenzenden Domänen sind durch *Domänenwände* voneinander getrennt und bilden bedingt durch ihre unterschiedliche Größe und Ausrichtung zueinander im Kristall eine charakteristische Struktur, die *Domänenstruktur* genannt wird.

2.4.1 Ursache der Domänenstruktur sowie Domänenendichte

Die von mir untersuchten Kristalle weisen u.a. eine streifenförmige Domänenstruktur, das heißt nebeneinanderliegende Domänen entgegengesetzter Orientierung wechseln sich in parallelen Schichten periodisch ab, auf. Solche Domänen werden *180°-Domänen* genannt. Variiert man die Temperatur des Kristalls, so verändert sich diese Domänenstruktur, die

Breite der Domänen und somit auch ihre Anzahl pro Längeneinheit, genannt Domänenendichte, sind also temperaturabhängig.

Zur Beschreibung der Domänenendichte werden üblicherweise folgende Variablen verwendet:

$N \text{ (mm}^{-1}\text{)}$...Anzahl der Domänen pro Millimeter

$x_0 \text{ (mm)} = N^{-1}$ Breite einer Domäne in Millimeter

Der Zweck meiner experimentellen Arbeit liegt darin, diese Temperaturabhängigkeit genauer zu untersuchen. Dies wirft jedoch zuerst die Frage auf, wie sich die Domänenendichte theoretisch beschreiben lässt bzw. warum der Kristall überhaupt in verschiedene Domänen orientiert ist und nicht ausschließlich eindomänig auftritt. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Ausbildung von Domänen und der Beschreibung ihrer Dichte kurz dargelegt.

Ursache der Domänenstruktur in Ferroelektrika

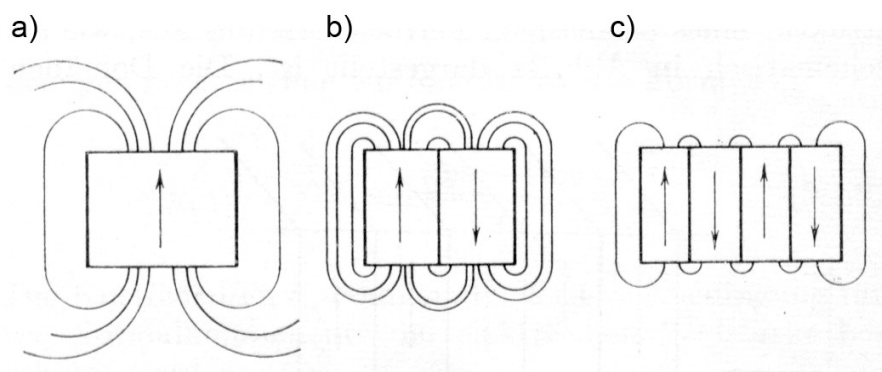


Abbildung 2.18: Einfluss der Domänenendichte auf das äußere elektrische Feld

Streifenförmige, planparallele Domänen in ferroelektrischen Materialien unterscheiden sich durch das Vorzeichen ihrer spontanen Polarisation. Diese spontane Polarisation, bedingt durch das Nichtzusammenfallen der Schwerpunkte der positiven und negativen elektrischen Ladungen im Kristall, führt zum Auftreten von Ladungen an der Kristalloberfläche.

Wir betrachten zunächst einen eindomänigen Kristall (Abbildung 2.18a). Die an dessen Oberfläche vorhandenen Ladungen erzeugen ein auch außerhalb des Kristalls vorhandenes elektrisches Feld. Dieses Feld wird depolarisierendes Feld genannt, da es in Gegenrichtung zur spontanen Polarisation verläuft.

In jedem elektrischen Feld ist Energie gespeichert. Diese zur Bildung des Feldes aufzuwendende Energie lässt sich durch folgendes Integral über das Volumen des Feldes berechnen, wobei D die dielektrische Verschiebung bezeichnet und E_{dep} das depolarisierende elektrische Feld. [Sonin und Strukow 1974: S.90]

$$F_{\text{dep}} = \frac{1}{2} \int D E_{\text{dep}} dV$$

Teilt sich der zuvor eindomänige Kristall nun in mehrere Domänen (Abbildung 2.18b), so verringert sich, da die Feldlinien nun auf kürzerem Wege zu den benachbarten Domänen laufen, die Energie des elektrischen Feldes. Je mehr Domänen im Kristall vorhanden sind, sprich je kleiner die Domänen werden (Abbildung 2.18c), desto geringer wird auch die zur Bildung des äußeren Feldes aufzuwendende Energie.

Man könnte nun annehmen, der energetisch günstigste Zustand wäre dann erreicht, wenn der Kristall aus unendlich vielen Domänen bestünde.

Jedoch muss auch zur Bildung der Domänenwände Energie aufgewendet werden. Die Gesamtenergie setzt sich also zusammen aus der elektrostatischen Energie F_{dep} des elektrischen Feldes und der Energie F_w die zur Erzeugung der Domänenwand notwendig ist: $F_{\text{ges}} = F_{\text{dep}} + F_w$

Steigt die Anzahl der Domänen im Kristall, so wird bei kleiner werdender Energie F_{dep} des Feldes die Energie F_w die in den Domänenwänden steckt größer. Damit der Zustand des Kristalls stabil wird muss die Gesamtenergie minimiert werden. Es wird sich also abhängig von Material, Druck und Temperatur bei einer bestimmten Domänenendichte ein Gleichgewichtszustand zwischen der Energie des elektrischen Feldes und der Wandenergie einstellen.

Ursache der Domänenstruktur in Ferroelastika

Bei Ferroelektrika sind, wie im vorigen Unterkapitel gezeigt, die Mechanismen die zur Entstehung von Domänen führen seit langem bekannt. Das Minimum des Gesamtenergiepotentials kann für verschiedene Temperaturen berechnet werden und somit kann die durchschnittliche Domänenbreite, jeweils für den Gleichgewichtszustand, theoretisch bestimmt werden. Diese Werte stimmen mit den experimentellen Ergebnissen gut überein. [Sonin und Strukow 1974: S.95]

Bei ferroelastischen Kristallen hingegen gibt es in Ermangelung von Oberflächenladungen naturgemäß kein äußeres elektrisches Feld. Folglich sind die weiter oben für Ferroelektrika angestellten Überlegungen nicht anwendbar, man kann keinen Gleichgewichtszustand im obigen Sinne finden. Experimente zeigen jedoch, dass sich unterhalb der Curietemperatur sehrwohl Domänen ausbilden.

Beim Abkühlen des ferroelastischen Kristalls beim Phasenübergang ändert sich in verschiedenen räumlichen Bereichen des Kristalls die Kristallstruktur jeweils zufällig in die eine oder in die andere Richtung. Somit existieren im Kristall Bereiche verschiedener spontaner Verformung, wir erhalten also bereits eine Domänenstruktur. Experimente zeigen, dass sich diese Struktur bei Veränderung äußerer Parameter (Druck, Temperatur) ändert, d.h. die Breite x_0 der Domänen verändert sich. Die theoretischen Grundlagen, warum diese Domänenstruktur überhaupt stabil ist, warum also scheinbar auch für Ferroelastika ein Gleichgewichtszustand existiert, waren lange Zeit unbekannt.

Im folgenden sei eine Theorie vorgestellt, die es ermöglicht einen Gleichgewichtszustand für Domänenstrukturen zu bestimmen und die eine Vorhersage des Verhaltens der Domänendichte bei Temperaturänderung erlaubt:

War bis jetzt immer von Domänenstrukturen in Form von perfekt parallelen Streifen die Rede, so müssen wir unsere Betrachtungen nun auf andere Formen ausweiten, denn für den Fall solcher perfekt paralleler Streifen können keine Felder existieren die eine Aufteilung des Kristalls in Domänen energetisch favorisieren würden.

Tatsächlich treten Domänen oft in Form von spitzen, nadelförmigen Domänen (*needle or dagger shaped domains*) auf, das heißt sie verjüngen sich zur Spitze hin. An den Spitzen dieser Nadeln treffen verschiedene Ausrichtungen des Kristallgitters aufeinander, die mechanisch inkompatibel sind. Deswegen erzeugen die Spitzen dieser Nadeln langreichweitige Spannungen im Kristall und beeinflussen dadurch ihre Nachbardomänen. [Torrès et al. 1982b: S.203]

Diese Spannung im Kristall kann als Feld betrachtet werden in dem ebenfalls Energie gespeichert wird, somit ist eine Äquivalenz zum elektrischen Feld bei Ferroelektrika gegeben.

In der Abbildung auf der nächsten Seite sind nadelförmige Domänen in Bleiphosphat abgebildet. Abbildung 2.19a und 2.19b zeigen jeweils den gleichen Ausschnitt des

Kristalls. Um die elastische Energie zu minimieren spalten sich die Domänen in Domänen geringerer Breite auf, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dieser liegt dann vor, wenn die Summe aus elastischer Energie und Energie die notwendig ist, um neue Domänen zu erzeugen, minimal ist. [Torrès et al. 1982a: S.662]

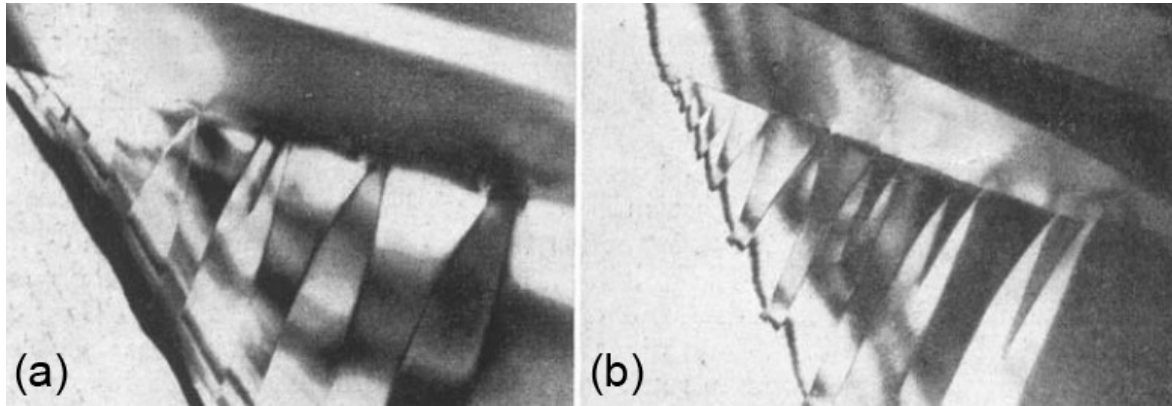


Abbildung 2.19: Aufspaltung nadelförmiger Domänen

Ausgehend von diesem Ansatz, also von der Minimierung des genannten Gesamtpotentials, erhält man (siehe [Torrès et al. 1982a]) schließlich für die Domänenanzahl N :

$$N \propto \frac{\epsilon_s}{(F_w)^{1/2}} \quad \text{wobei } \epsilon_s \dots \text{spontane Verformung, } F_w \dots \text{Wandenergie}$$

In [Schrantz 2011: S.4] wurde daraus die für den experimentellen Teil dieser Arbeit wichtige Temperaturabhängigkeit der Domänenanzahl abgeleitet:

Für proper ferroelastische Kristalle ergibt sich unter Verwendung von $\epsilon_s \propto (T_C - T)^{1/2}$ und $F_w \propto (T_C - T)^{3/2}$ für die Domänenanzahl N :

$$N_{proper} \propto \frac{\epsilon_s}{(F_w)^{1/2}} \propto \frac{(T_C - T)^{1/2}}{(T_C - T)^{3/4}} = (T_C - T)^{-1/4}$$

Für improper ferroelastische Kristalle verläuft die Berechnung analog, lediglich die spontane Verformung ändert sich aufgrund der andersartigen Kopplung mit dem Ordnungsparameter und wird zu $\epsilon_s \propto Q^2 \propto (T_C - T)$. Wir erhalten:

$$N_{improper} \propto \frac{\epsilon_s}{(F_w)^{1/2}} \propto \frac{(T_C - T)}{(T_C - T)^{3/4}} = (T_C - T)^{1/4}$$

In Abbildung 2.20 ist diese Abhängigkeit für proper und improper grafisch aufgetragen:

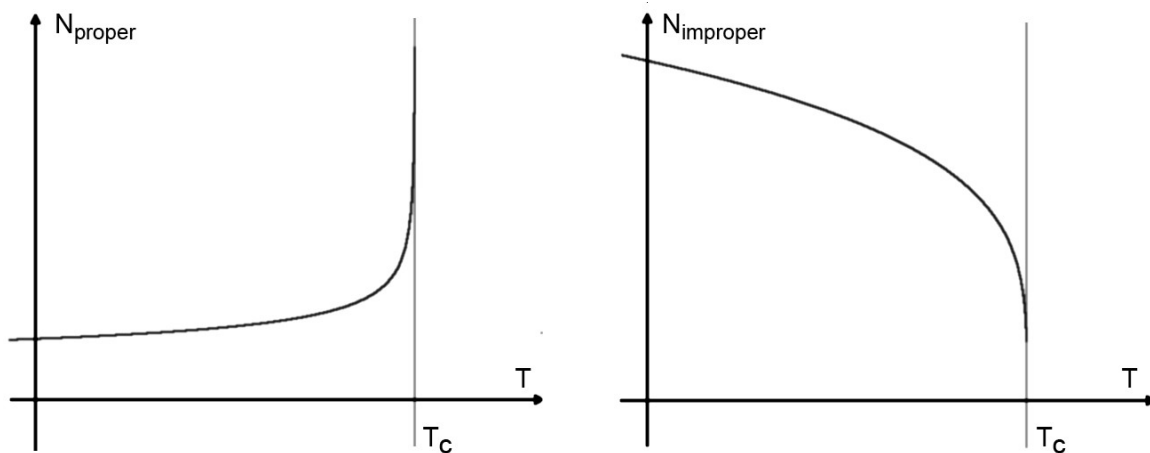


Abbildung 2.20: Temperaturabhängigkeit der Domänenanzahl

Bringt man experimentelle Ergebnisse (entweder mit DMA oder durch Abzählen der Domänen ermittelt) mit der theoretischen Vorhersage in Korrelation, so zeigt sich eine gewisse Diskrepanz.

Diese rührt daher, dass Domänenwände keine unendlich dünnen Objekte sind, sondern endliche Ausdehnung besitzen. Bei sehr dicht aneinanderliegenden Domänenwänden können sich diese aufgrund der endlichen Ausdehnung gegenseitig beeinflussen. Die oben angestellten Berechnungen eignen sich aber sehr gut, um grobe Voraussagen über das Verhalten der Domänen bei Annäherung an den Phasenübergang zu treffen.

2.4.2 Methoden experimenteller Beobachtung von Domänen

Die Domänenstruktur eines Kristalls hat großen Einfluss auf seine makroskopischen Eigenschaften. Dies kann man sich zu Nutze machen um die Domänenstruktur zu beobachten. Mit steigendem wissenschaftlichem Interesse an ferroischen Materialien wurde eine Vielzahl von Methoden zur Domänenbeobachtung angewandt und entwickelt. Im folgenden möchte ich einen kurzen Überblick über einige ausgewählte wichtige Methoden geben, ohne dabei in Details zu gehen, da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Der interessierte Leser sei hierzu auf Kapitel 4 von [Tagantsev et al. 2010] verwiesen.

Oberflächenbasierte Methoden

Die Domänen der ferroelastischen Phase unterscheiden sich durch die Richtung ihrer Verformung voneinander. Das heißt, die Elementarzellen sind entlang einer Richtung

betrachtet unterschiedlich lang, je nachdem welcher Domäne sie zugehörig sind. Diesen Effekt kann man sich zunütze machen, um die Domänen direkt an der Kristalloberfläche als Erhebungen bzw. Vertiefungen voneinander unterscheiden zu können. Dazu schleift man die Oberfläche des Kristalls in der paraelastischen Phase plan und kühlt diesen anschließend ab, so dass er in die ferroelastische Phase übergeht und sich Domänen bilden. Je nach Ausrichtung und Lage der Domänen bildet sich an der Kristalloberfläche ein Muster aus Vertiefungen und Erhebungen, welches mittels Auflicht- oder Elektronenmikroskopie beobachtet werden kann.

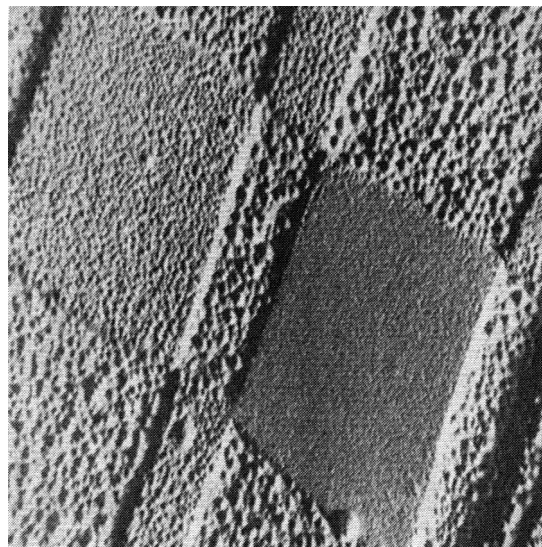


Abbildung 2.21: Oberfläche eines BaTiO₃ - Kristalls. Elektronenmikroskopische Aufnahme

Da viele Kristalle bei Zimmertemperatur bereits in der ferroelastischen Phase vorliegen und erst bei höheren Temperaturen in die paraelastische Phase übergehen, ist es in diesem Falle zweckmäßig, die Oberfläche bei Zimmertemperatur zu glätten und den Kristall anschließend durch Erhitzen in die paraelastische Phase überzuführen. Das dann auftretende Erhebungs-Vertiefungs Muster entspricht ebenso der Domänenstruktur des Kristalls ist jedoch zum Muster, welches beim Abkühlen auftritt, invertiert.

Wenn die Domänen des Kristalls, beispielsweise bei ferroelektrischen Kristallen, unterschiedliche elektrische Polarisierung aufweisen, so treten an der Kristalloberfläche Ladungen auf. Die einzelnen Domänen an der Oberfläche unterscheiden sich durch Betrag und Vorzeichen dieser Ladungen. Diese Unterscheidbarkeit macht man sich bei der Methode des Ätzens zu Nutze: Wird der Kristall mit einer Säure geätzt, so lösen sich die positiven Domänen schneller auf als die negativen [Sonin und Strukow 1974: S.117]

und es entsteht wieder ein Relief aus Erhebungen und Vertiefungen, welches mit oben genannten Methoden leicht beobachtbar ist.

Ähnlich dazu gibt es weitere oberflächenbasierte Methoden, bei denen die Oberfläche des Kristalls allerdings nicht geätzt, sondern mit speziellen Substanzen, die sich auf den unterschiedlichen Domänen unterschiedlich leicht festsetzen, beschichtet bzw. bedampft wird. [Tagantsev et al. 2010: S.129ff]

Diese Methoden der direkten Beobachtung bieten sich besonders für undurchsichtige Kristalle an, die im Polarisationsmikroskop nicht im Durchlichtverfahren untersucht werden können.

Beobachtung der Kristallstruktur

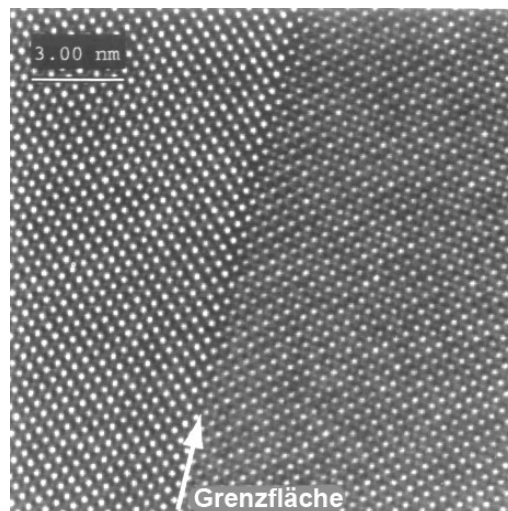


Abbildung 2.22: Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme zweier benachbarter Domänen

Die vorher genannten Methoden beruhen auf der Beobachtung von makroskopischen Eigenschaften des Kristalls, etwa auf Verformung, Polarisation oder Doppelbrechung. Es gibt jedoch auch Methoden, mit denen die Kristallstruktur selbst analysiert werden kann. Normale Lichtmikroskope besitzen dazu, bedingt durch die große Wellenlänge des sichtbaren Lichts, ein zu begrenztes Auflösungsvermögen. Die Elektronen eines Elektronenmikroskops, deren Wellenlänge (*Materiewelle*) sich nach Louis de Broglie

(1892-1987) zu $\lambda = \frac{h}{p}$ berechnet, wobei h das plancksche Wirkungsquantum und p der relativistische Impuls sind, sind bei genügend großer Geschwindigkeit hochauflösend genug um sogar einzelne Atome darzustellen. [Meschede 2004: S.510], [Tagantsev et al. 2010: S.191]

Allerdings befindet sich die Elektronenmikroskopie bei Aufnahmen wie Abbildung 2.22 an der Grenze der nach heutigem Stand der Technik maximal erreichbaren Auflösung.

Auch Röntgenstrahlung kann zur Untersuchung von Kristallstrukturen herangezogen werden. Da es für Röntgenstrahlung keine Linsen gibt, und somit kein „Röntgenmikroskop“ analog zum Licht- und zum Elektronenmikroskop existiert, wird die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristallgitter analysiert und somit Rückschlüsse auf seinen inneren Aufbau gezogen. Besonders Inhomogenitäten im Kristallgitter wie Defektstellen und Domänenwände lassen sich dadurch gut erkennen. Diese Methode wird Röntgenkristallstrukturanalyse genannt.

Domänenbeobachtung mit dem Polarisationsmikroskop

Die Unterschiede im Kristallgitter zwischen den Domänen äußern sich auch in verschiedenen optischen Eigenschaften. Diese können mit einem Polarisationsmikroskop untersucht werden. Voraussetzung für die (Durchlicht-)Polarisationsmikroskopie ist, dass der Kristall lichtdurchlässig ist. Ist dies der Fall, so ist die Polarisationsmikroskopie die einfachste und daher üblicherweise angewandte Methode der Domänenbeobachtung.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der Domänenbreite verschiedener Materialien untersucht. Da die von mir untersuchten Kristalle lichtdurchlässig sind und zudem eine Variation der Proben temperatur unter dem Polarisationsmikroskop mittels eines geeigneten Heiztisches relativ unkompliziert möglich ist, wurden alle Experimente der vorliegenden Arbeit mit dem Polarisationsmikroskop durchgeführt.

Deswegen werden die für die Domänenbeobachtung relevanten Funktionsweisen des Polarisationsmikroskops sowie die zugrundeliegende Theorie im folgenden Kapitel, Kapitel 2.5, ausführlicher behandelt.

2.5 Theoretische Grundlagen der Polarisationsmikroskopie

2.5.1 Das Polarisationsmikroskop

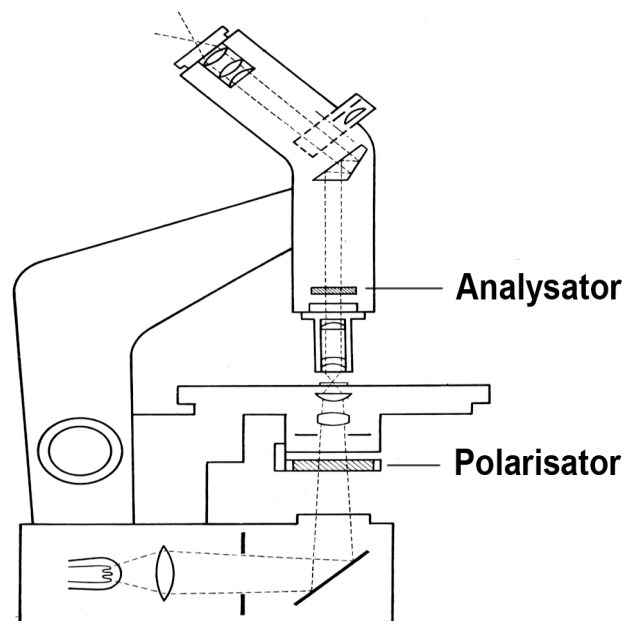


Abbildung 2.23: Schematischer Aufbau und Strahlengang im Polarisationsmikroskop

Ein Polarisationsmikroskop entspricht im Grunde einem gewöhnlichen Lichtmikroskop mit einigen wesentlichen Modifikationen: Die beiden wichtigsten optischen Bauteile, die das Polarisationsmikroskop zusätzlich zum normalen Lichtmikroskop besitzt sind Polarisator und Analysator. Der Polarisator befindet sich im Strahlengang vor dem Objekt und polarisiert das von der Lichtquelle kommende unpolarisierte Licht. Der Analysator analysiert das Licht auf seinen Schwingungszustand hin, nachdem dieses das Objekt durchlaufen hat. Beide sind drehbar gelagert und können daher in verschiedenen Stellungen zueinander eingestellt werden. Das Polarisationsmikroskop besitzt speziell hergestellte Objektivlinsen, da die eventuelle Spannungsdoppelbrechung normaler Objektive in der Polarisationsmikroskopie störend wäre.

Weiters verfügen handelsübliche Polarisationsmikroskope über verschiedene Einrichtungen und Zubehöre (Amici-Bertrand Linsensystem zur konoskopischen Beobachtung, λ/n -Plättchen zur Kompensation des Gangunterschieds, usw.) welche allerdings für die reine Domänenbeobachtung nicht zwingend erforderlich sind.

2.5.2 Doppelbrechung

In *optisch isotropen* Medien wie zum Beispiel Glas oder den Kristallen des kubischen Kristallsystems breitet sich Licht in alle Richtungen gleich schnell aus, der

Brechungsindex $n = \frac{c_0}{c_M}$, der das Verhältnis aus Vakuumlichtgeschwindigkeit und

Lichtgeschwindigkeit im Medium angibt, ist somit in alle Richtungen gemessen gleich.

Die meisten Kristalle sind jedoch *optisch anisotrop* und weisen daher Richtungen mit unterschiedlichen Brechungsindizes auf. Dies führt dazu, dass ein einfallender Lichtstrahl doppelt gebrochen wird, in einen *ordentlichen* und einen *außerordentlichen Strahl*.

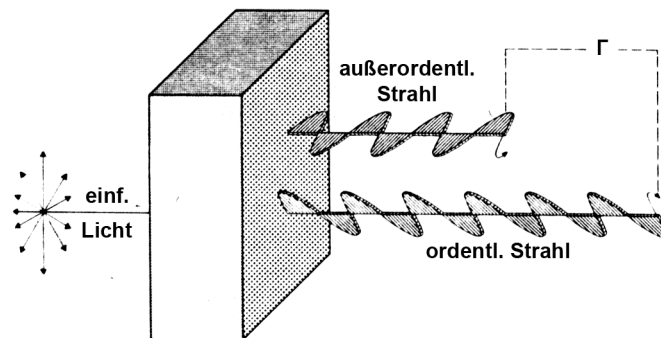


Abbildung 2.24: Ordentlicher und außerordentlicher Strahl in einem doppelbrechenden Kristall bei senkrechtem Lichteinfall.

Wie in Abbildung 2.24 ersichtlich, sind beide Strahlen normal zueinander linear polarisiert, die Polarisation ist dabei parallel zu den beiden Schwingungsrichtungen des Objekts, die durch die Kristallstruktur bestimmt werden. Der ordentliche Strahl läuft bei senkrechter Einfallrichtung gerade durch den Kristall während der außerordentliche Strahl versetzt austritt. Aufgrund der richtungsabhängigen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts verlassen die beiden Strahlen den Kristall mit einem Gangunterschied Γ .

Auch ferroelastische Kristalle sind doppelbrechend. Da, wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, die möglichen Orientierungen der Kristallstruktur unterschiedliche Doppelbrechung aufweisen, können die Domänen anhand ihrer Doppelbrechung unterschieden bzw. dargestellt werden.

2.5.3 Doppelbrechende Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren

Bei der Domänenbeobachtung arbeitet man üblicherweise mit gekreuzten Polarisatoren, das heißt Analysator und Polarisator sind in einem 90° Winkel zueinander ausgerichtet.

Würde man bei dieser Einstellung eine optisch isotrope Probe auf dem Objektisch drehen, so würde sich, unabhängig von deren Lage, immer das gleiche schwarze Bild zeigen, die beiden gekreuzten Polarisatoren lassen kein Licht durch.

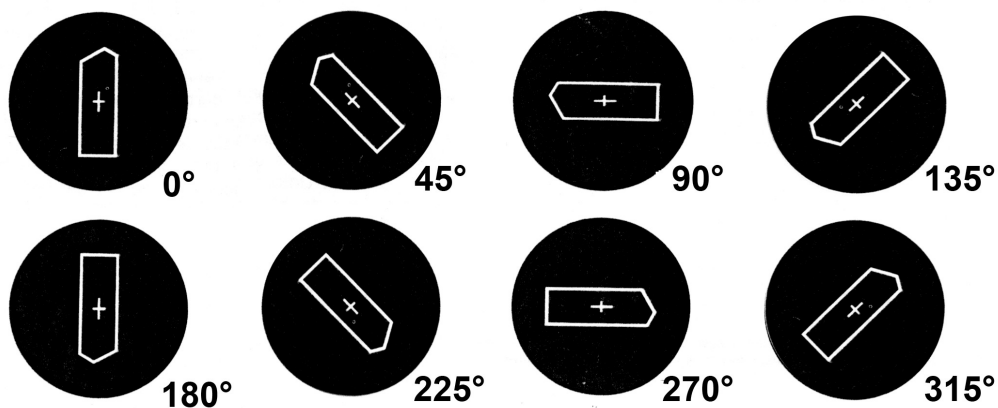


Abbildung 2.25: Drehung eines optisch isotropen Objekts zwischen gekreuzten Polarisatoren

Legt man jedoch eine doppelbrechende Probe auf den Mikroskoptisch und dreht diese einmal um 360° , so wird man feststellen, dass es jeweils im Abstand von 90° vier Positionen gibt, bei denen der Kristall dunkel scheint, das heißt Auslöschung auftritt. In allen dazwischenliegenden Positionen scheint der Kristall jedoch hell, wobei bei genau 45° Verdrehung zu den Dunkelstellen maximale Helligkeit zu beobachten ist. Wie kommt es zu diesem Verhalten?

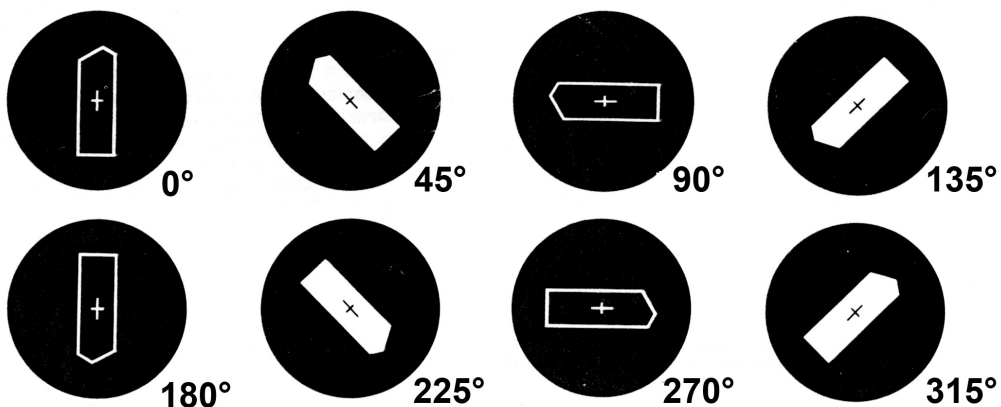


Abbildung 2.26: Drehung eines doppelbrechenden Objekts zwischen gekreuzten Polarisatoren

Während in Abbildung 2.24 das einfallende, unpolarisierte Licht in zwei linear polarisierte Strahlen zerlegt wurde (es handelt sich dabei um eine Zerlegung nach den beiden Schwingungsrichtungen des Kristalls, wie bei einem Kräfteparallelogramm), trifft nun in unserem Fall vom Polarisator kommend bereits linear polarisiertes Licht auf den Kristall.

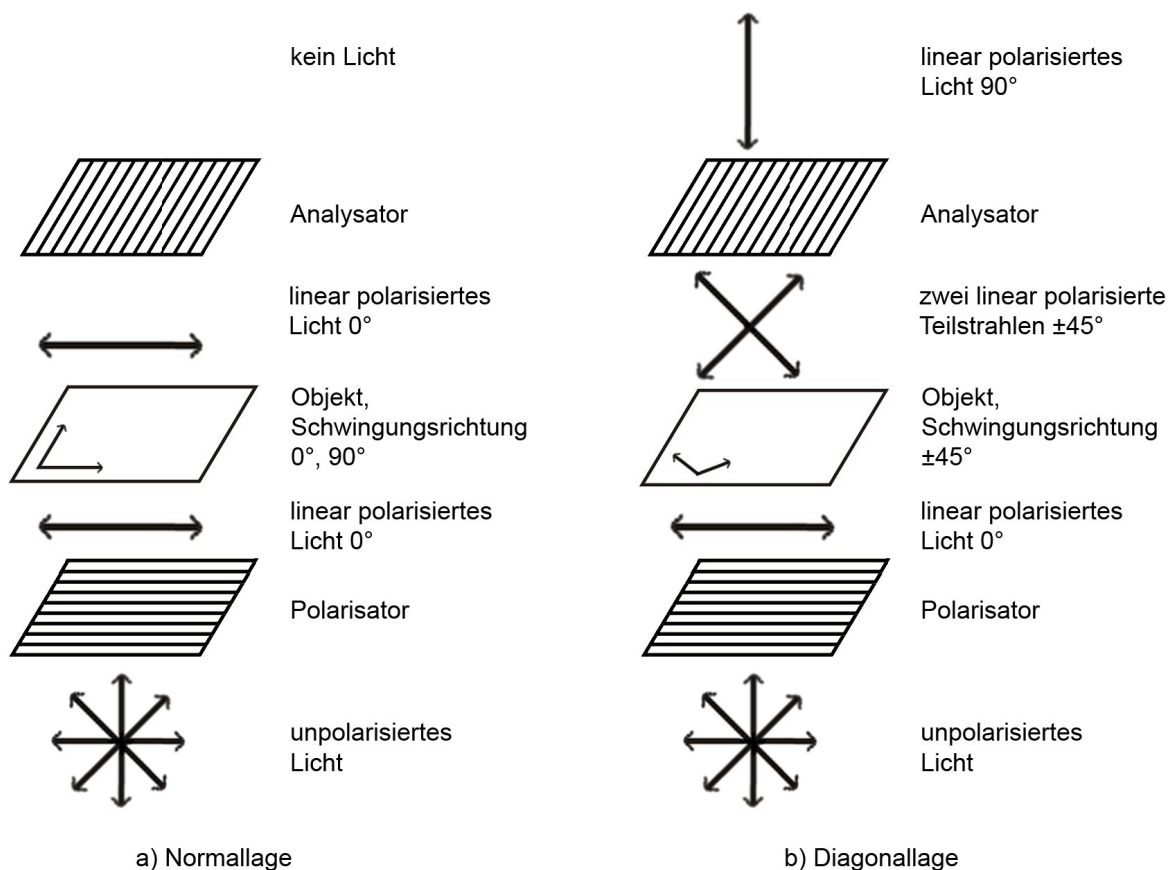


Abbildung 2.27: Doppelbrechende Probe im Polarisationsmikroskop. Normallage und Diagonallage

Liegt der Kristall, siehe Abbildung 2.27a, so, dass eine seiner beiden möglichen Schwingungsrichtungen genau parallel zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts, dh. zum Polarisator, liegt - man sagt der Kristall befindet sich in einer Normallage - so kann keine Zerlegung in zwei Teilstrahlen auftreten. Der Lichtstrahl passiert den Kristall ohne seine Polarisationsrichtung zu verändern und wird natürlich vom um 90° zur Schwingungsrichtung verdrehten Analysator nicht durchgelassen. Deswegen erscheint das Objekt dunkel. Dreht man den Kristall um 180°, so liegt wieder dieselbe Schwingungsrichtung des Kristalls parallel zum einfallenden Licht, es tritt die gleiche Situation auf. Dreht man den Kristall um 90° im oder gegen den Uhrzeigersinn, so liegt nun die andere Objekt-Schwingungsrichtung des Kristalls parallel zum einfallenden Licht,

es tritt daher wieder keine Zerlegung in Teilstrahlen auf. Insgesamt treten also im Zuge einer 360° Drehung vier Dunkelstellungen auf.

Liegt der Kristall um 45° zu einer Normallage verdreht, so erreicht die Helligkeit ein Maximum. Diese Lagen, derer es wieder vier gibt, nennt man Diagonallagen. Dabei wird der in den Kristall einfallende Lichtstrahl, der nun im 45° -Winkel zu den Schwingungsrichtungen des Kristalls liegt (siehe Abbildung 2.27b), im Kristall in zwei parallel zu diesen Richtungen schwingende Teilstrahlen zerlegt. Diese stehen nun auch im 45° Winkel zum Analysator. Treffen die beiden Teilstrahlen auf den Analysator, so werden sie vom diesem wieder in seine Schwingungsrichtung „umgelenkt“, das heißt die Vektorkomponenten der beiden Teilstrahlen, die parallel zum Analysator stehen, addieren sich jeweils, die beiden Teilstrahlen interferieren miteinander.

Gesetzt den unwahrscheinlichen Fall, der Gangunterschied Γ (der von der Stärke der Doppelbrechung und der Dicke der Probe abhängt) betrüge genau ein vielfaches der halben Wellenlänge $\lambda/2$, so würden, streng monochromatisches Licht vorausgesetzt, die beiden Teilstrahlen nach dem Analysator destruktiv interferieren und sich auslöschen. Der Kristall wäre dann auch in Diagonallage dunkel. Dieser theoretische Fall tritt jedoch beim Mikroskopieren üblicherweise nicht ein, man kann also davon ausgehen, dass die Interferenz immer zumindestens teilweise konstruktiv ist und der Kristall daher in Diagonallage im Mikroskop hell ist.

3 Durchführung der Experimente

3.1 Probenpräparation

Die von mir untersuchten Kristalle waren zwar prinzipiell transparent, jedoch sind in jedem Kristall gewisse Verunreinigungen vorhanden, sodass er mit zunehmender Dicke immer undurchsichtiger wird.

Weiters wird es, wenn der Kristall nicht genau im rechten Winkel zu den Domänenwänden präpariert ist, mit zunehmender Probendicke immer schwieriger die einzelnen Domänen voneinander unterscheiden zu können, da die Domänenwände u.U. so schief liegen, dass sie sich überlappen und im Polarisationsmikroskop schwer voneinander unterscheidbar sind (Abbildung 3.1). Bei einer angenommenen Domänenbreite von $1/100\text{mm}$ und einer Probendicke von 1mm ist dies bereits ab einer Neigung der Domänenwände von ca. $0,5^\circ$ der Fall. Beträgt die Probendicke hingegen nur $1/10\text{mm}$, so werden weniger hohe Anforderungen an die Sorgfalt der Präparation gestellt und der Winkel kann um ca. 5° vom Soll abweichen.

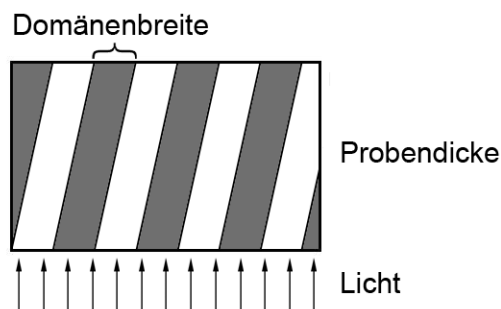


Abbildung 3.1: Auswirkung der Schräglage der Domänenwände bei großer Probendicke

Zur Durchführung meiner Untersuchungen war es daher notwendig, Proben zu verwenden, die so dünn wie möglich sind.

Während die TAHS – Kristalle die mir zur Verfügung standen bereits in einer Form vorlagen, die geeignet war um mit dem Polarisationsmikroskop untersucht zu werden, musste ich die AHO – Kristalle zuerst dementsprechend präparieren:

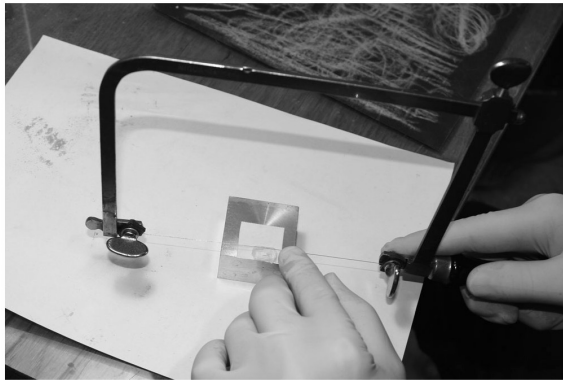
Nachdem ich die Kristallrichtungen des mir vorliegenden AHO-Kristalls festgestellt habe, habe ich versucht den Kristall mit der Handsäge in passende Stücke zu schneiden.

Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat stellte sich allerdings als extrem spröde heraus und „zerbröselte“ schon beim geringsten Druck mit der Säge unkontrolliert in sehr kleine Teile.

Nach mehreren Versuchen ist es mir gelungen zumindestens einige Bruchstücke herzustellen die groß genug waren um sie weiterbearbeiten zu können.

Diese nur wenige Millimeter großen Stücke mussten im Anschluss noch möglichst dünn geschliffen werden. Normales Schleifpapier ist dazu ungeeignet, da es auch bei Verwendung feiner Körnungen noch zu rauh ist, den Kristall daher zu schnell abträgt und weiters die Oberfläche stark verkratzt, was für die optische Untersuchung hinderlich ist.

(a)



(b)



Abbildung 3.2: Probenpräparation: Schneiden (a) und Polieren (b) des Kristalls

Stattdessen macht man sich die Tatsache zunütze, dass der Kristall wasserlöslich ist und poliert ihn vorsichtig auf mit destilliertem Wasser befeuchtetem Papier. Dies garantiert sowohl eine langsame Abtragung als auch eine glatte Oberfläche. Als Hilfsmittel zum Polieren verwendet man einen Polierstempel, dies ist ein Metallring in den ein Metallzylinder passgenau eingeschoben ist. In Abbildung 3.2b ist ein solcher Stempel inklusive der mit doppelseitigem Klebeband montierten Probe abgebildet. Zum Polieren wird der Stempel umgedreht und in kreisenden Bewegungen über das feuchte Papier geführt. Durch die Verwendung des Stempels wird die Probe immer im gleichen Winkel über das feuchte Papier geführt und die Probe erhält eine planparallele Ober- und Unterseite.

Wird die Probe zu dünn, so zerbricht sie leider unter dem Gewicht des Metallzylinders. Daher musste ich die Proben anschließend noch ohne Stempel, nur zwischen Fingerspitze und Papier polieren. Mit viel Gefühl und besonderer Sorgfalt gelang es schließlich Proben von ca. 0,2mm Dicke herzustellen.

3.2 Versuchsaufbau schematisch

In folgender Abbildung ist der Versuchsaufbau dargestellt:

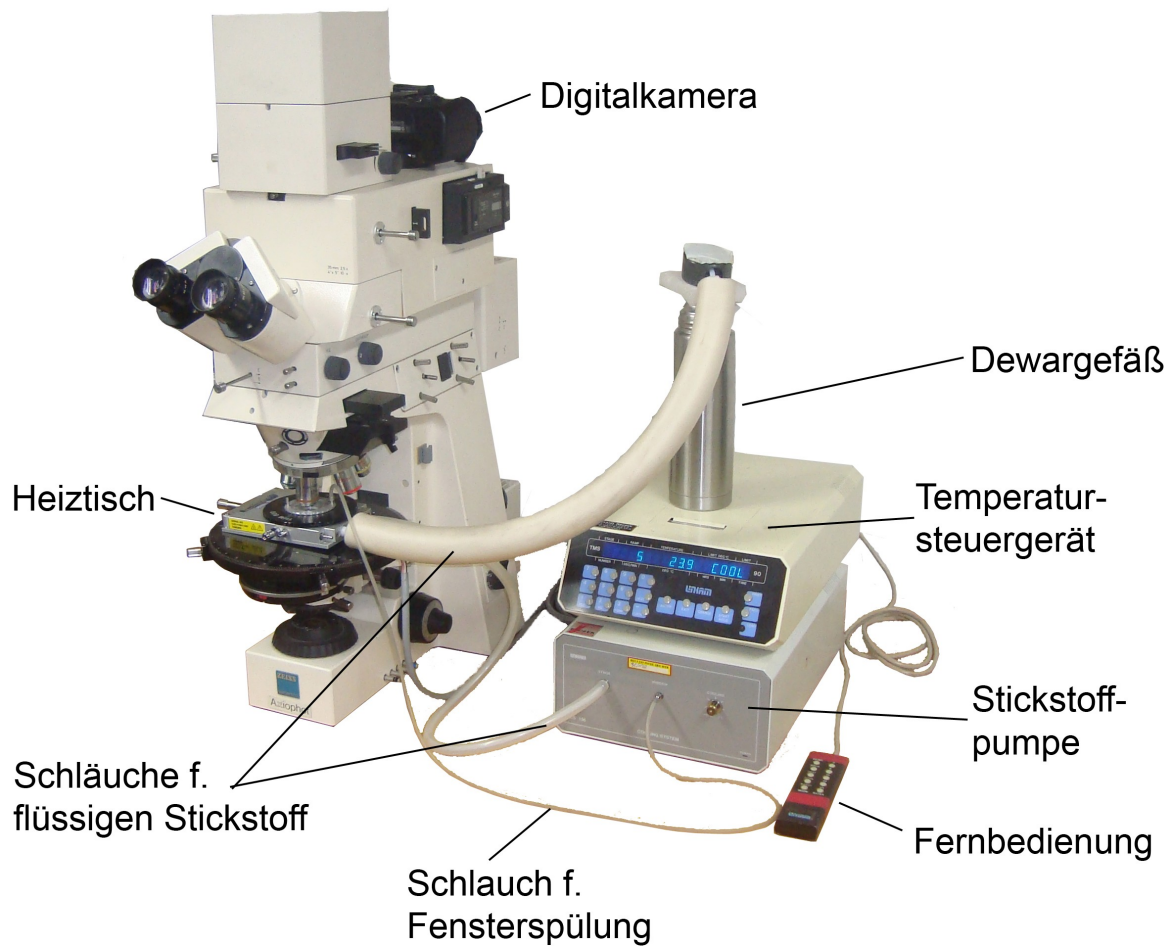


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau

Das Kernelement des Versuchsaufbaus bildet das Polarisationsmikroskop Axiophot der Firma Zeiss. Die im Schema dargestellten weiteren Geräte dienen der Temperaturregelung sowie der Mikroskopfotografie und werden in den folgenden beiden Unterkapiteln ausführlicher behandelt.

3.3 Temperaturregelung

Um die Temperatur der Probe bei gleichzeitiger Beobachtung durch das Polarisationsmikroskop variieren zu können kommt ein Heiztisch der Marke Linkam, Modell THM 600 zum Einsatz. Dieser wird auf dem Objektisch des Mikroskops platziert und ist an der Ober- und Unterseite mit einem Quarzglasfenster versehen.

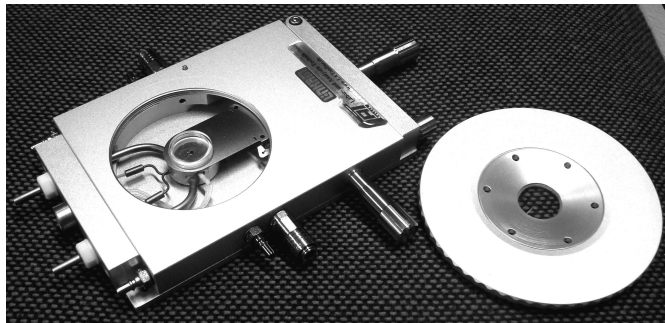


Abbildung 3.4: Linkam-Heiztisch mit Deckel

Die Probe selbst befindet sich im Inneren des Heiztisches auf einem Glasträger und kann auch bei geschlossenem Heiztisch von außen über Stellschrauben, ähnlich wie bei einem Kreutztisch, in x-y Richtung verschoben werden. Der Glasträger mit der Probe liegt auf einem Silberblock mit Mittelloch in der optischen Achse. Wird nun der Silberblock geheizt oder gekühlt, so nimmt aufgrund der guten Temperaturleitfähigkeit von Silber auch die Probe die Temperatur des Silberblocks an.

Verwendung des Heiztisches für Temperaturen über Zimmertemperatur

Der Silberblock kann elektrisch beheizt werden, dazu ist der Heiztisch mit einem Temperaturregergerät (Linkam TMS 90) verbunden. Als Temperaturfühler befindet sich am Silberblock ein Pt-100 Element. Mithilfe der *Ramp*-Funktion des Steuergeräts kann eine feste Aufheiz- bzw. Abkühlungsrate von 100, 30, 10, 5 oder 0,2 Kelvin pro Minute programmiert werden und die erreichte Temperatur anschließend mit der *Hold*-Funktion konstant gehalten werden. Das Temperaturregergerät kann auch über eine kabelgebundene Fernsteuerung bedient werden.

Das System ist in der Lage die Temperatur auf weniger als 0,1 Kelvin genau zu regeln. Es können Temperaturen bis 600°C erreicht werden, wobei für Temperaturen über 300°C eine Wasserkühlung installiert werden muss, da sich das Gehäuse des Heiztisches ansonsten zu stark erwärmen würde.

Verwendung des Heiztisches für Temperaturen unter Zimmertemperatur

Um auch im negativen Temperaturbereich arbeiten zu können ist der Silberblock mit dünnen Kanälen versehen, durch welche flüssiger Stickstoff gepumpt werden kann. Dazu erzeugt eine spezielle Pumpe einen leichten Unterdruck und saugt, durch den Silberblock hindurch, flüssigen Stickstoff aus einem Dewargefäß an. Dadurch können Temperaturen bis zu -193°C erreicht werden. Über die Durchflussrate des Stickstoffs kann die Temperatur nur sehr ungenau geregelt werden, daher wird bei ausreichender Stickstoffkühlung die Temperatur mit dem im vorigen Absatz beschriebenen Steuergerät über die elektrische Heizung geregelt.

Aufgrund des großen Temperaturunterschieds zur Raumtemperatur würde in diesem Temperaturbereich das obere Fenster des Heiztisches beschlagen. Um dies zu vermeiden ist es doppelt ausgeführt und der Zwischenraum wird mit gasförmigem, trockenem Stickstoff gespült.

Während das Betreiben des Heiztisches im positiven Temperaturbereich kaum Probleme mit sich bringt, stellen sich im Fall von Minusgraden einige experimentelle Herausforderungen:

Die Kunststoffschläuche über die der flüssige Stickstoff in den Heiztisch gesaugt wird werden aufgrund der tiefen Temperaturen sehr steif. Die Probe muss daher schon vor Beginn der Messung in Normallage in den Heiztisch gelegt werden, da ein Verdrehen des Heiztisches anschließend nur mehr sehr eingeschränkt möglich ist.

Als das größte Problem stellte sich jedoch die Luftfeuchtigkeit heraus: Aufgrund der tiefen Temperaturen der Probe schlägt sich eventuell im Heiztischgehäuse vorhandene Feuchtigkeit in Form von reifartigem weißem Belag (Eis) am Kristall nieder und der Versuch muss abgebrochen und wiederholt werden. Wider Erwarten konnten in den Heiztisch gelegte Silikagel-Päckchen die Luftfeuchtigkeit nicht genügend reduzieren. Etwas Abhilfe schaffte hingegen das Abdichten der Anschlüsse und Bohrungen des Heiztisches mit Teflonband. Weiters zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Wetterlage auf den Versuchserfolg: An Tagen mit geringer Luftfeuchtigkeit konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

3.4 Fotografie der Domänen

Als ich meine Versuchsreihe begann war das verwendete Polarisationsmikroskop bereits mit verschiedenen Möglichkeiten zur Mikroskopfotografie ausgestattet:

Serienmäßig ist das Mikroskop mit zwei analogen Kleinbildkameras versehen, welche aufgrund der zu erwartenden großen Menge an Photos - ich habe im Rahmen dieser Arbeit ca. 1000 Mikrofotografien angefertigt - und der damit verbundenen kostspieligen und umständlichen Entwicklung nicht verwendet wurden.

An der Oberseite des Mikroskoptubus war eine Videokamera von Sony (DXC-101P) angeflanscht, welche wahlweise mit einem Monitor oder mit dem Videoeingang eines PCs verbunden werden konnte. Die Auflösung dieser Kamera beträgt 500x582 Pixel, dies ist für die Beobachtung sehr feiner Domänenstrukturen zu wenig.

Ich habe daher die Videokamera entfernt und durch eine digitale Spiegelreflexkamera (Canon EOS 450D) mit 12 Megapixel Auflösung ersetzt. Die Kamera kann ohne Objektiv direkt am Tubus montiert werden. Um die Kamera beim Fotografieren nicht berühren zu müssen und somit erschütterungsbedingte Unschärfen zu vermeiden wurde eine Kabelfernbedienung zum Auslösen verwendet. Die dadurch erhaltenen Aufnahmen sind ausreichend scharf und hochauflösend um auch feinste Details wiederzugeben.

Auf der folgenden Seite sei exemplarisch je eine Aufnahme der Domänenstruktur von TAHS und von AHO abgebildet, wobei Abbildung 3.5 nahezu die gesamte AHO-Probe zeigt, Abbildung 3.6 hingegen nur einen kleinen Ausschnitt der TAHS-Probe.

Bestimmung der Domänenendichte

Um die Temperaturabhängigkeit der Domänenendichte zu untersuchen wurde während des Aufheiz- bzw. Abkühlprozesses alle 0,1 Kelvin ein Foto der Domänenstruktur gemacht.

Nachdem diese Bilderserie fertig aufgenommen wurde, wurde bei gleicher Einstellung des Mikroskops ein Objekt bekannter Größe fotografiert um den Maßstab der Aufnahme zu bestimmen. Anschließend wurde am PC für jede Aufnahme, d.h für jede Temperatur, die Anzahl der Domänen pro Längeneinheit durch Abzählen bestimmt und in eine Tabelle zur weiteren Auswertung eingetragen.

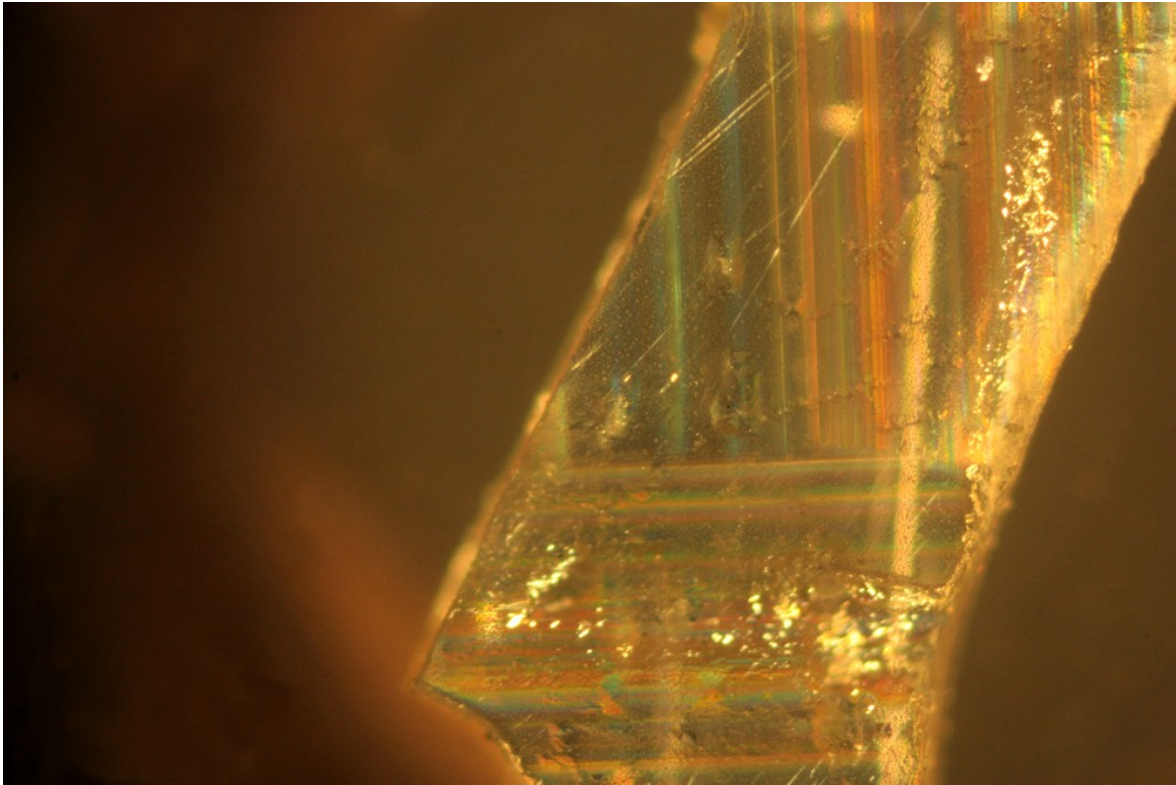


Abbildung 3.5: Domänenstruktur in AHO

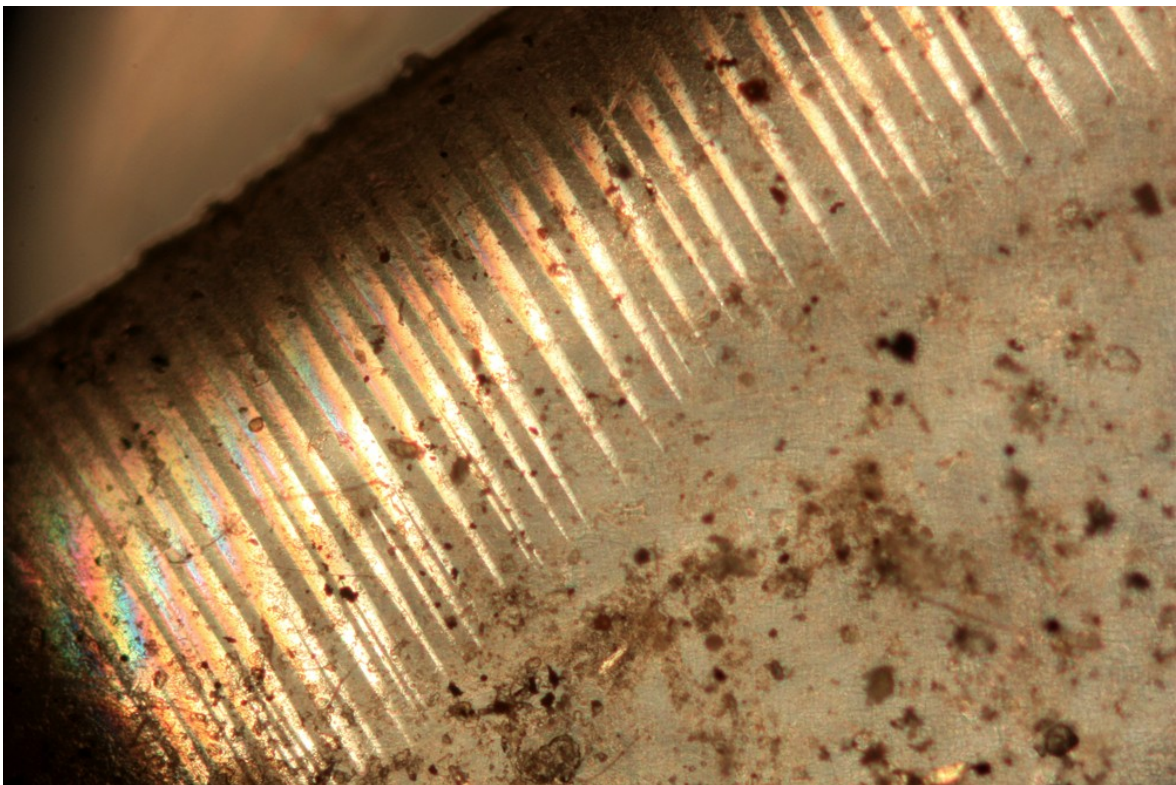


Abbildung 3.6: Nadelförmige Domänen in TAHS

4 AHO

4.1 Materialeigenschaften und Kristallstruktur

AHO ist die Kurzbezeichnung für Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat. Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat ist ein Ammoniumsalz der Oxalsäure mit eingelagertem Kristallwasser. Auf jede Ammoniumgruppe und Hydrogenoxalatgruppe kommt ein halbes H_2O (die griechische Vorsilbe “-hemi” steht für “halb-”).

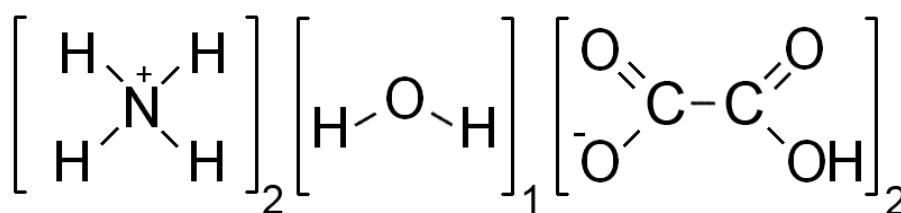


Abbildung 4.1: Chemischer Aufbau von Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat

AHO ist stark wasserlöslich, ein natürliches Vorkommen ist nicht bekannt.

Herstellung

Um AHO herzustellen werden 1,2 Mol Oxalsäure-dihydrat ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 1 Mol Ammoniumoxalat-1-hydrat ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bei 60°C in soviel Wasser aufgelöst, wie gerade notwendig. Nach Einbringen von durch Abkühlung erhaltenen Keimen wird das Lösungsmittel langsam verdunstet, es kommt zur Kristallisation von AHO. [Godet et al. 1987: S.810]

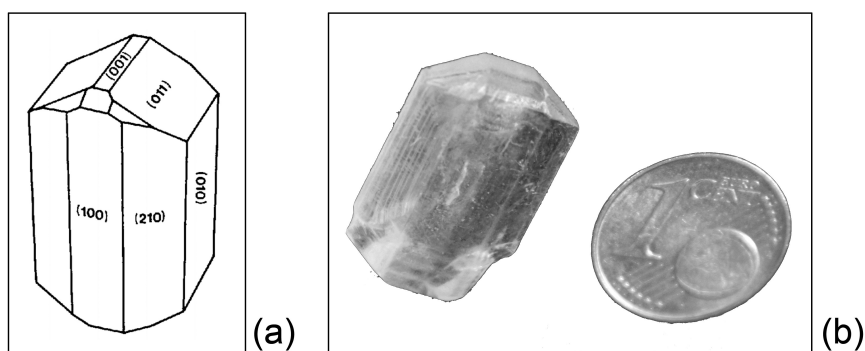


Illustrazione 4.2: (a) Kristallgestalt von AHO (b) Für die Präparation verwendeter Kristall mit Größenvergleich.

In Abbildung 4.2a ist die Kristallgestalt von AHO allgemein dargestellt, Abbildung 4.2b ist ein Foto des von mir für die experimentelle Untersuchung präparierten AHO-Kristalls.

Phasenübergang

In Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat ist ein Phasenübergang bekannt. Bei Raumtemperatur liegt AHO in der orthorhombischen Kristallstruktur vor. Die Elementarzelle der orthorhombischen Struktur ist ein Prisma, bei dem alle drei Achsen unterschiedlich lang sind, diese jedoch im rechten Winkel aufeinander stehen ("Schuhschachtel"). Es gilt daher: $a \neq b \neq c$ und $\alpha = \beta = \gamma$.

Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Phase lauten:

$$a=12,329\text{\AA}, b=11,228\text{\AA}, c=6,898\text{\AA} \text{ [Bosio et al. 1988]}$$

Bei $T=146\text{K}$ (-127°C) findet ein ferroelastischer Phasenübergang zur geordneten Tieftemperaturphase statt, es treten aufgrund der spontanen Verformung Domänen auf. In der Tieftemperaturphase liegt AHO in der monoklinen Kristallstruktur vor. Monoklin bedeutet "einfach geneigt", einer der Winkel ist ungleich neunzig Grad, die beiden anderen Winkel gleich neunzig Grad, die Seiten sind unterschiedlich lang ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq 90^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$).

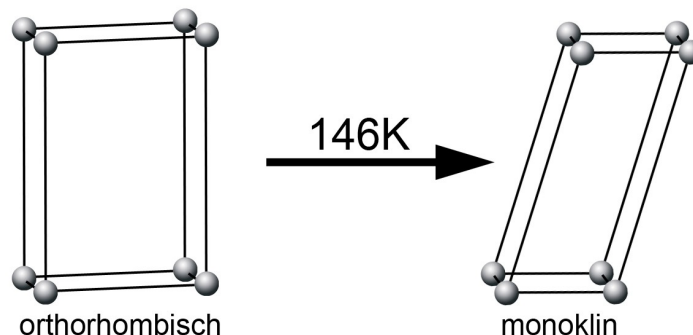


Abbildung 4.3: Phasenübergang von der ungeordneten Hochtemperaturphase (links) in die geordnete Tieftemperaturphase (rechts) in AHO

Die Gitterkonstanten der monoklinen Phase lauten:

$$a=12,331\text{\AA}, b=11,2241\text{\AA}, c=6,7608\text{\AA}, \beta=91,64^\circ \text{ [Bosio et al. 1988]}$$

Es treten keine unkontinuierlichen Veränderungen und keine thermische Hysterese auf, daher handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Weiters handelt es sich um einen pseudo-proper ferroelastischen Phasenübergang [Schrantz et al. 2012].

Weitere Phasenübergänge sind nicht bekannt, bei ca. $+120^\circ\text{C}$ beginnt sich der Kristall zu zersetzen.

4.2 Messergebnisse

Es wurden zwei verschiedene Proben präpariert (Probe 1 und Probe 2) und anschließend im Polarisationsmikroskop untersucht.

Da im Polarisationsmikroskop die Domänengrenzen in AHO als farbige Linien sichtbar waren wurde ein Grünfilter in den Strahlengang eingebracht. Somit konnten im monochromatischen Licht die einzelnen Domänen besser voneinander unterschieden werden.

Die Veränderung der Domänenstruktur mit steigender Temperatur konnte direkt während des Aufheizens im Polarisationsmikroskop beobachtet werden und qualitativ beschrieben werden.

Zur genauen quantitativen Beschreibung wurde während des Aufheizens in denjenigen Bereichen, in denen sich die Anzahl der Domänen nur sehr langsam ändert, also bei Temperaturen weit unter T_C , alle 5°C ein Foto der Domänenstruktur aufgenommen und anschließend ausgewertet. Bei Annäherung an den Phasenübergang wurden die Fotos in dichteren Abständen aufgenommen, zuerst alle 1°C , kurz vor dem Phasenübergang teilweise sogar alle $0,1^\circ\text{C}$.

Zur Beobachtung der Domänen stellten sich Vergrößerungen zwischen 50x und 160x als zweckmäßig heraus.

Qualitative Beschreibung der Veränderung der Domänenstruktur:

Der untersuchte Temperaturbereich umfasst von -160°C bis zum Auflösen der Domänenstruktur bei ca. -120°C .

Die untersuchten AHO-Proben zeigen eine streifenförmige Domänenstruktur. Die Domänenwände liegen in verschiedenen Bereichen des Kristalls in zwei verschiedenen Richtungen vor, diese schließen einen Winkel von ca. 90° ein (siehe Abbildung 3.5).

Die Entwicklung der Domänendichte mit steigender Temperatur ist in Abbildung 4.4 anhand von fünf charakteristischen Temperaturen nachzuvollziehen. Weit vom Phasenübergang entfernt ($-160,0^\circ\text{C}$) ändert sich die Anzahl der Domänen pro Längeneinheit mit steigender Temperatur nur wenig (-140°C) bzw. nimmt ab ($-120,0^\circ\text{C}$).

Nahe dem Phasenübergang steigt die Anzahl der Domänen pro Längeneinheit hingegen stark an. Es handelt sich dabei um einen “Peak” ($-119,4^{\circ}\text{C}$), denn bei weiterem Aufheizen sinkt die Anzahl der Domänen wieder leicht. Heizt man anschließend die Probe noch weiter auf, so löst sich die Domänenstruktur auf und die physikalische Größe N (Anzahl der Domänen pro Millimeter) verliert ihre Bedeutung ($-118,0^{\circ}\text{C}$).

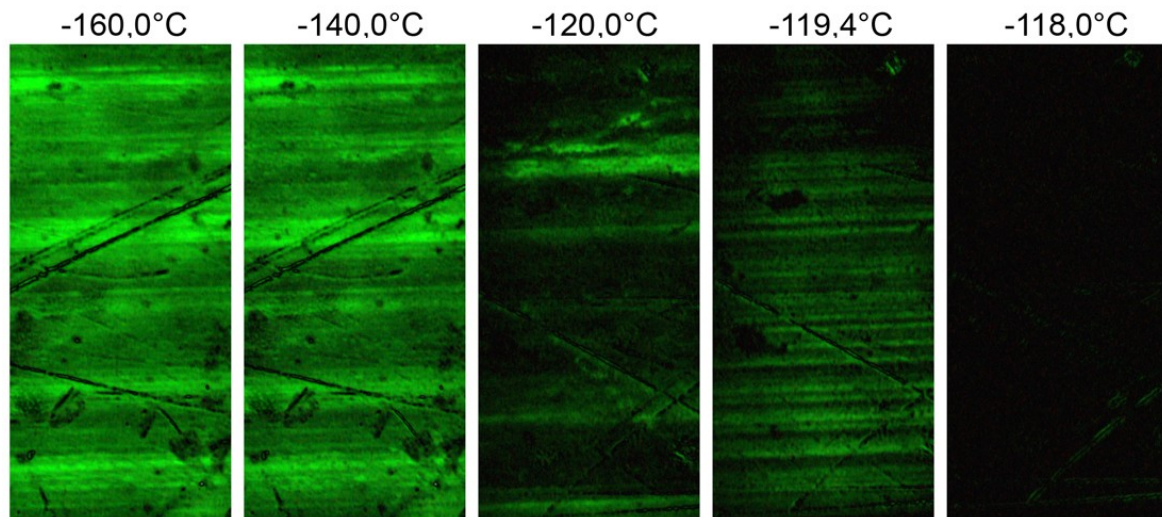


Abbildung 4.4: Ausschnitt der Domänenstruktur von AHO bei fünf verschiedenen Temperaturen

Quantitative Beschreibung der Veränderung der Domänenstruktur

Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden die Messungen mehrmals wiederholt und dabei die Domänendichte jeweils in verschiedenen Bereichen des Kristalls bestimmt. Somit konnten pro Probe 3 bzw. 4 verschiedene Kurven aufgenommen werden.

Die folgenden beiden Diagramme stellen die anhand von Probe 1 ermittelten Kurven der Temperaturabhängigkeit der Domänendichte dar. Das erste Diagramm (Abbildung 4.5) deckt den gesamten gemessenen Temperaturbereich ab, das zweite Diagramm (Abbildung 4.6) stellt die selben Daten dar, jedoch als Vergrößerung nur den Bereich des “Peaks” nahe T_C in dem die Messpunkte sehr nahe aneinanderliegen.

Das dritte Diagramm (Abbildung 4.7) stellt die an Probe 2 durchgeführten Messungen grafisch dar.

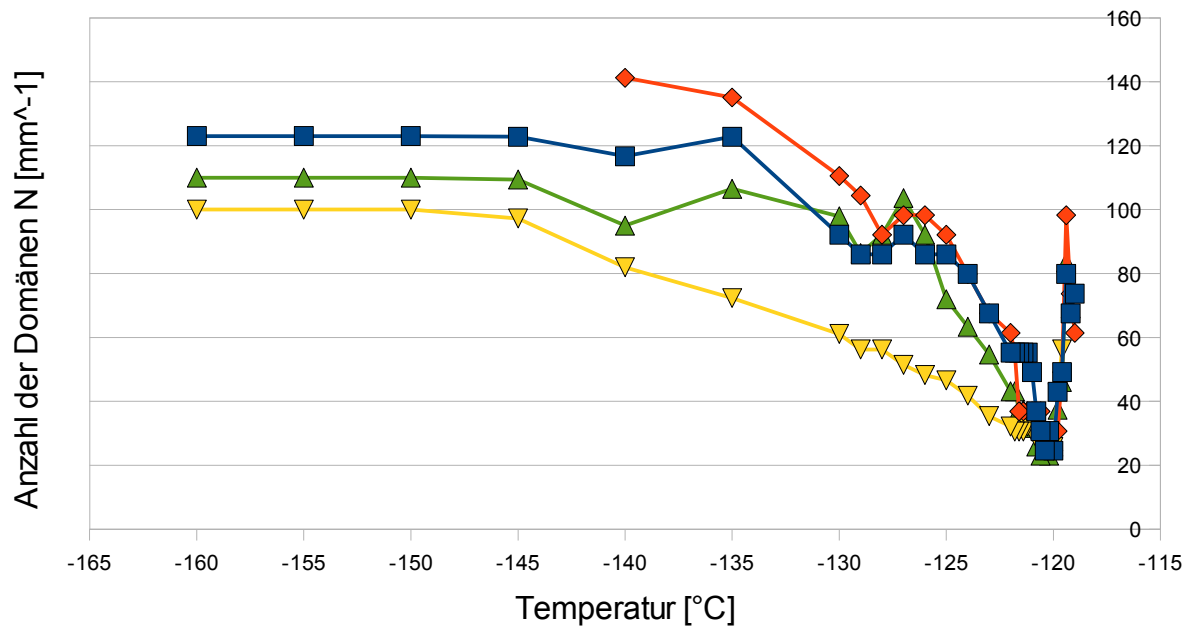


Abbildung 4.5: Probe 1: Gesamter Temperaturbereich

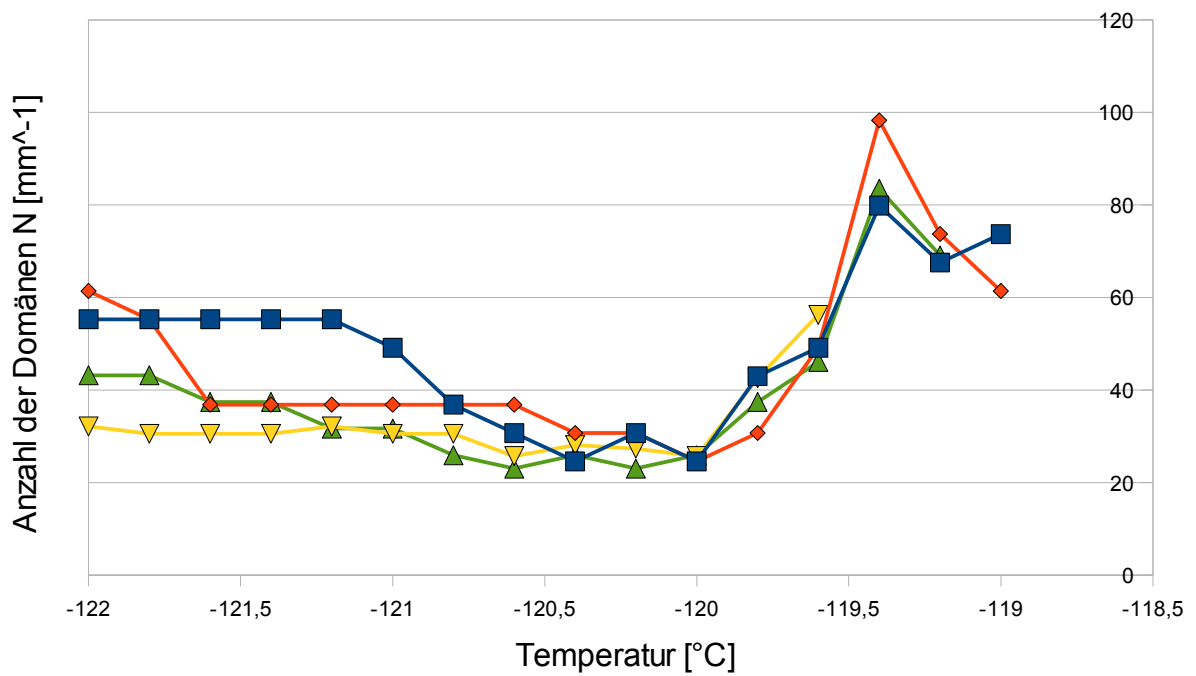


Abbildung 4.6: Probe 1: Temperaturbereich nahe des Phasenübergangs

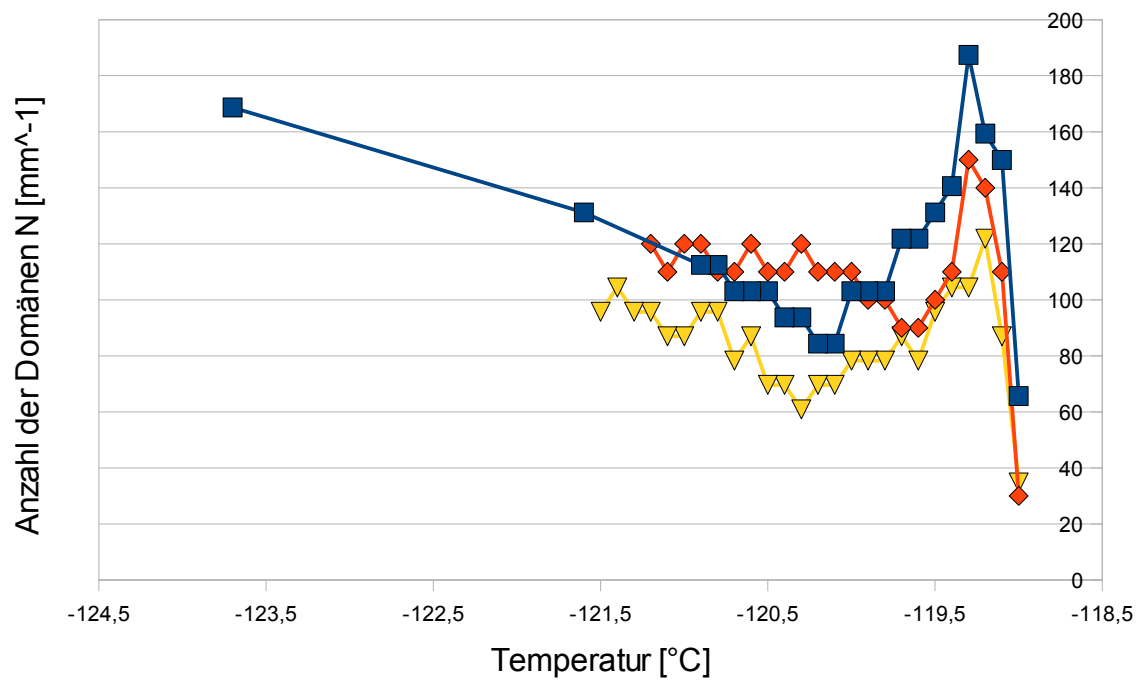


Abbildung 4.7: Probe 2

4.3 Interpretation

Fehlerbehaftung

Vor der Interpretation der Messergebnisse sei angemerkt, dass die einzelnen Messpunkte in den Diagrammen stark fehlerbehaftet sind.

Aufgrund verschiedenster Ursachen (Eisbildung auf der Probe, Beschlagen des Fensters des Heiztisches, Schiefelage der Domänenwände, usw.) war die Domänenstruktur in den untersuchten AHO-Proben oft nur sehr kontrastarm und unscharf zu erkennen. Dies hatte zur Folge, dass beim Abzählen der Domänen manchmal nicht genau festgestellt werden konnte, ob es sich beispielsweise um eine einzige Domänengrenze handelt, oder ob mehrere Domänengrenzen nahe beieinanderliegen und daher wie eine erscheinen.

Beschreibung und Interpretation der Messungen

Trotz dieser Unschärfen zeigen die gemessenen Kurven, welche anhand verschiedener Proben und in verschiedenen Bereichen der Probe gemessen wurden, ein einheitliches Verhalten der Domänenstruktur bei Veränderung der Temperatur.

Ein besonders interessantes Merkmal, das allen Kurven gemeinsam ist, ist der “peak”, also das steile Ansteigen und darauffolgende Abnehmen der Domänendichte unmittelbar vor dem Phasenübergang. Dieses Verhalten lässt sich folgendermaßen erklären:

AHO ist ein proper-ferroelastischer Kristall, das Ansteigen der Domänenanzahl vor dem Phasenübergang entspricht daher der in Kapitel 2.4.1 berechneten $(T_C - T)^{-1/4}$ - Abhängigkeit. Diese Proportionalität gilt jedoch nur für unendlich dünne Domänenwände.

Da jede Domänenwand, das ist der Bereich zwischen zwei Domänen in dem die spontane Verformung das Vorzeichen wechselt, eine gewisse Dicke aufweist, ist davon auszugehen, dass sich kurz vor dem Phasenübergang die dicht beieinanderliegenden Domänenwände aufgrund deren endlicher Ausdehnung gegenseitig stören. Die Domänenwände stoßen sich folglich ab (Repulsion), daher ist vermutlich eine erneute Abnahme der Domänendichte für den Kristall energetisch günstiger und es kommt zu dem im Experiment beobachteten Verhalten der Domänenstruktur.

5 TAHS

5.1 Materialeigenschaften und Kristallstruktur

TAHS ist die Kurzbezeichnung für Triammoniumhydrogendisulfat. Es handelt sich um eine Ionenbindung aus einer Ammoniumgruppe, einer Sulfatgruppe und Wasserstoff.

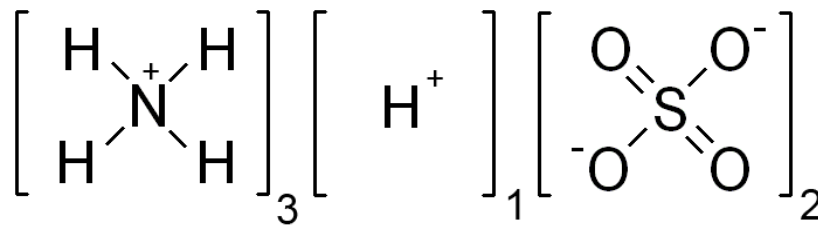


Abbildung 5.1: Chemischer Aufbau von Triammoniumhydrogendisulfat

TAHS kommt in der Natur sehr selten vor, die beiden bekanntesten Vorkommen sind zum einen bei einer Kohlenlagerstätte in der Nähe von Letovice in der Tschechischen Republik, zum anderen als auskristallisiertes Mineral unmittelbar an einem Geysir in Kalifornien. Nach dem ersten Fundort benannt, wird TAHS in der Mineralogie auch mit dem Namen Letovicit bezeichnet. [Anthony 2003: S.401]

Weiters spielt TAHS als ein durch den Menschen eingebrachtes Aerosol eine wichtige Rolle in der Atmosphäre und ist daher für die Aerosolphysik und die Klimaforschung von großem Interesse. [Colberg et al. 2003], [Wang et al. 2007]

Herstellung

Zur künstlichen Herstellung von TAHS erzeugt man eine wässrige Lösung mit Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Schwefelsäure H_2SO_4 im Verhältnis drei zu eins. Aufgrund von Übersättigung durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert TAHS aus. [Syamaprasad und Vallabhan 1981: S.L571]

Phasenübergang

TAHS durchläuft bei Atmosphärendruck fünf verschiedene Phasenübergänge, der für meine experimentellen Untersuchungen relevante ferroelastische Phasenübergang tritt bei 413K (140°C) auf. [Frieze et al. 2002]

Über 140°C weist der Kristall trigonale (rhomboedrische) Kristallstruktur auf, d.h. die Seiten der Elementarzelle sind entlang aller Richtungen gleich lang ($a=b=c$) und alle drei Winkel sind ebenfalls gleich, jedoch nicht gleich 90° ($\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$). Die Elementarzelle ist ein Parallelepiped mit gleich langen Kanten.

Bei Abkühlung unter 140°C wird der Kristall ferroelastisch, es tritt ein Phasenübergang in das monokline Kristallsystem auf, d.h. ($a\neq b\neq c$; $\alpha\neq 90^\circ$, $\beta=\gamma=90^\circ$).

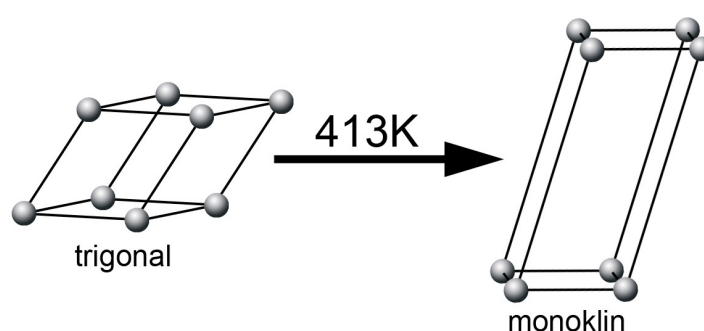


Abbildung 5.2: Phasenübergang von der ungeordneten Hochtemperaturphase (links) in die geordnete Tieftemperaturphase (rechts) in TAHS

Die Gitterkonstanten der spontan verformten monoklinen Raumtemperaturphase, in der die Domänen auftreten, lauten:

$$a=15,481\text{\AA}, b=5,905\text{\AA}, c=10,223\text{\AA}, \beta=102.806^\circ \text{ [Frieze et al. 2002]}$$

Doppelbrechungsmessungen von [Schranz et al. 1991] zeigen einen starken Sprung der Doppelbrechung beim Phasenübergang, es muss sich daher um einen Phasenübergang erster Ordnung handeln. Weiters handelt es sich um einen improper ferroelastischen Phasenübergang [Fechtelkord et al. 2000].

5.2 Messergebnisse

Bei den Messungen an TAHS wurde prinzipiell wie bei AHO vorgegangen. Die Verwendung eines Grünfilters war jedoch nicht notwendig, da keine störenden Farben an den Domänengrenzen vorhanden waren und die Domänen gut voneinander unterschieden werden konnten. Da die Domänenbreite in TAHS etwas größer als in AHO ist, erwies sich 50 und 60fache Vergrößerung als ausreichend.

Auch in TAHS traten Domänenwände in zwei Richtungen auf, diese schlossen einen Winkel von ca. 60° ein.

Qualitative Beschreibung der Veränderung der Domänenstruktur

Um eine erste qualitative Aussage über das Verhalten der Domänenstruktur zu treffen wurde die Probe ausgehend von Raumtemperatur auf 150°C erwärmt und währenddessen im Polarisationsmikroskop beobachtet.

Sofort fiel auf, dass - im Gegensatz zu AHO - die Domänenstruktur über einen sehr weiten Temperaturbereich nahezu konstant bleibt. Von 30°C bis 140°C ist bis auf eine ganz geringe Abnahme der Domänenzahl keine Veränderung erkennbar. Kurz vor dem Verschwinden der Domänen, bei Durchzug der Phasenfront, steigt jedoch die Anzahl der Domänen stark an:

Da die Probe nicht perfekt homogen temperiert werden kann, besteht im Kristall ein geringer Temperaturgradient. Nahe am Phasenübergang befindet sich folglich beim Aufheizen ein Teil des Kristalls noch in der geordneten Tieftemperaturphase und weist Domänen auf, während ein anderer Teil des Kristalls bereits in die Hochtemperaturphase übergegangen ist. Die Grenze zwischen diesen beiden Phasen nennt man Phasenfront. Abbildung 5.3 zeigt den TAHS-Kristall bei $146,6^\circ\text{C}$. Während links oben die ursprüngliche Domänenstruktur noch intakt ist, weist der Bereich rechts unten eine leicht höhere Temperatur auf, die Domänen lösen sich bereits auf. Entlang der Phasenfront, die von links unten nach rechts oben verläuft und auch anhand spannungsbedingter Farbschleier erkannt werden kann, bildet sich eine sehr feine Domänenstruktur, die Zahl der Domänen steigt daher unmittelbar vor dem Phasenübergang stark an. Abbildung 5.4 zeigt den Durchzug der Phasenfront bei vier verschiedenen Temperaturen.

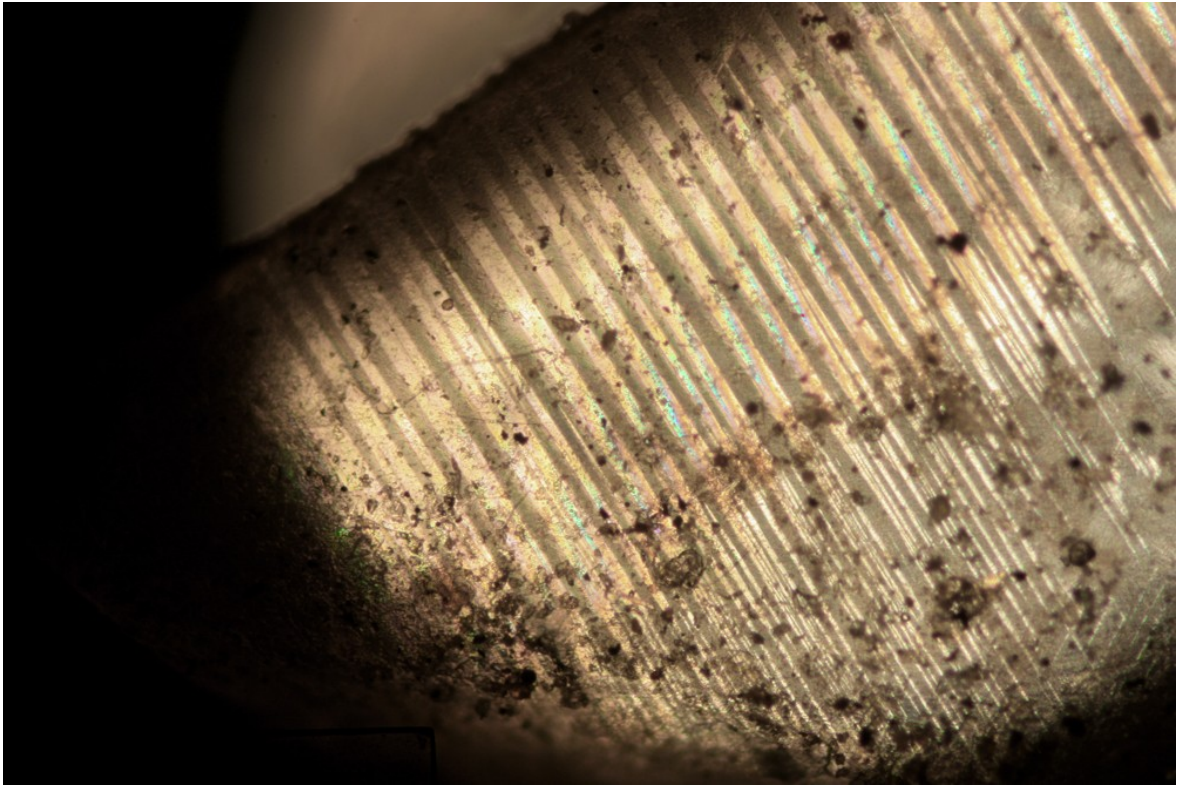


Abbildung 5.3: Phasenfront in TAHS bei 146,6°C

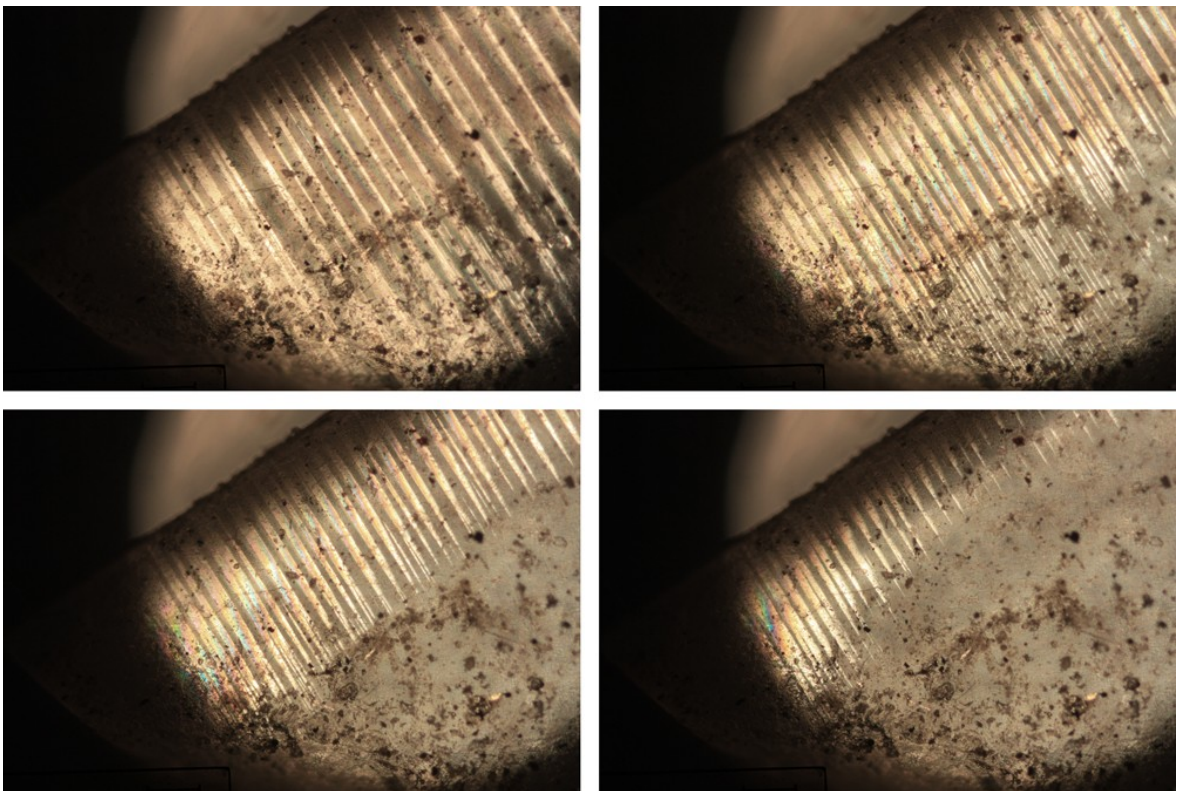


Abbildung 5.4: Durchzug der Phasenfront: oben links: 146,2°C; oben rechts: 146,6°C; unten links: 147,2°C; unten rechts: 147,7°C

Quantitative Beschreibung der Veränderung der Domänenstruktur:

Die folgenden beiden Diagramme geben die Temperaturabhängigkeit der Domänenendichte in drei verschiedenen Bereichen desselben Kristalls wieder:

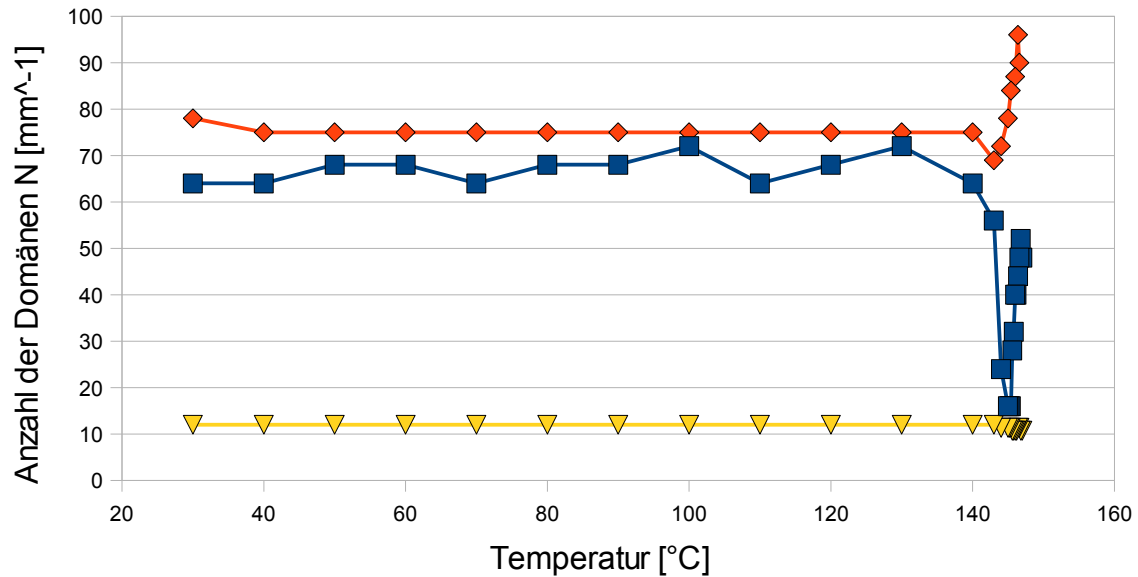


Abbildung 5.5: Gesamter Temperaturbereich

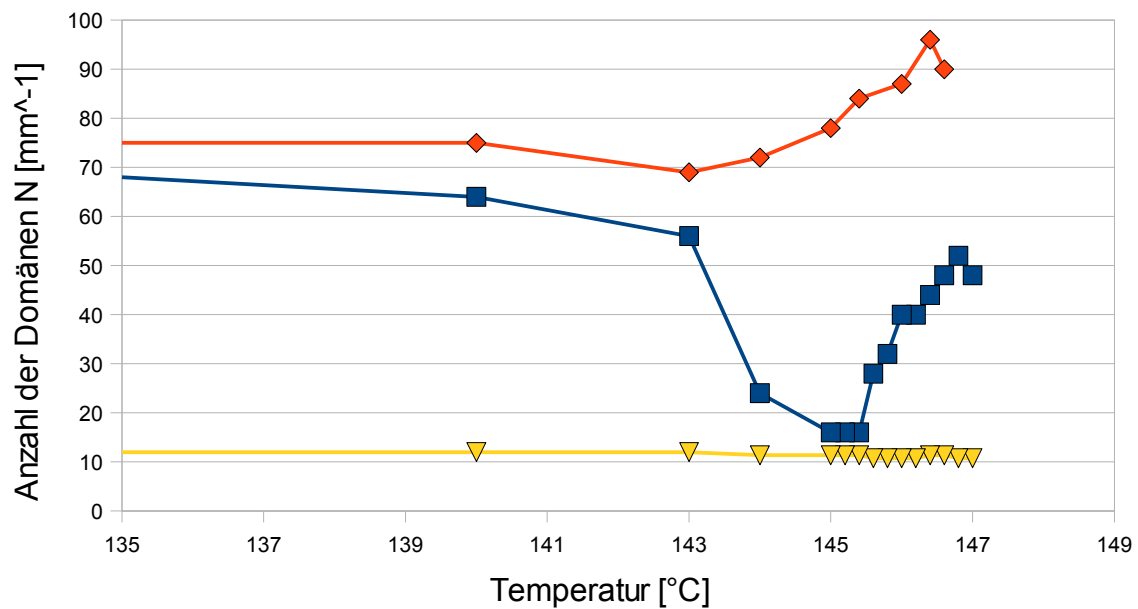


Abbildung 5.6: Temperaturbereich nahe des Phasenübergangs

5.3 Interpretation

Fehlerbehaftung

Die Experimente an den TAHS-Proben lieferten wesentlich schärfere und kontrastreichere Bilder der Domänenstruktur als im Falle von AHO. Die Probe zeigte jedoch in verschiedenen Bereichen teilweise unterschiedliches Verhalten und wies einen recht ausgeprägten Memory-Effekt auf, das heißt die Domänenstruktur ist nicht nur eine reine Funktion der aktuellen Temperatur sondern hängt auch von der “Vorgeschichte” des Kristalls ab, ob er z.B. schon mehrmals stark aufgeheizt und wieder abgekühlt wurde oder nicht. Dies führt dazu, dass die Messungen oft nicht genau reproduzierbar sind und eine Wiederholung der selben Messungen teilweise leicht verschiedene Ergebnisse liefert.

Beschreibung und Interpretation der Messungen

Betrachtet man das grundsätzliche Verhalten von TAHS bei Annäherung an den Phasenübergang, so liefern jedoch alle Messungen ein einheitliches Bild: Nachdem die Domänenendichte beim Aufheizen sehr lange konstant bleibt, kommt es kurz vor dem Phasenübergang zu einer Abnahme der Domänenendichte und unmittelbar vor dem Verschwinden der Domänen ist wieder eine Zunahme zu beobachten.

Gemäß den Annahmen aus Kapitel 2.4.1 sollte die Domänenendichte bei Annäherung an einen improper ferroelastischen Phasenübergang zweiter Ordnung langsam und über einen sehr großen Temperaturbereich proportional zu $(T_c - T)^{1/4}$ abnehmen. Wie die Messergebnisse zeigen, bleibt die Domänenendichte jedoch lange konstant, die Erklärung hierfür lautet, dass der Phasenübergang in TAHS nicht zweiter, sondern wie in Kapitel 5.1 festgestellt, erster Ordnung ist. Die spontane Verformung ϵ_s bleibt daher lange konstant um erst in unmittelbarer Nähe des Phasenüberganges gegen Null zu streben. So verhält sich, da N unter anderem proportional zu ϵ_s ist, auch die Domänenendichte.

Der letzte Anstieg kurz vor dem Verschwinden der Domänen ist bedingt durch den Durchzug der Phasenfront, während dessen sich die Domänen in viele kleinere Domänen aufspalten und die Domänenendichte folglich zunimmt. Nach dem Durchzug der Phasenfront ist die Kristallstruktur vollständig in die paraelastische Phase übergegangen und die Domänenstruktur nicht mehr existent.

6 Zusammenfassung

Im Zuge der vorliegenden Diplomarbeit wurden Experimente durchgeführt um die Temperaturabhängigkeit der Domänenstruktur von zwei verschiedenen ferroelastischen Kristallen zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit werden zunächst die für das Verständnis des experimentellen Teils notwendigen theoretischen Grundlagen erarbeitet:

Der Begriff ferroelastisch wird eingeführt und definiert, sowie der für ferroelastische Materialien charakteristische Hystereseverlauf diskutiert. Anschließend folgt eine theoretische Behandlung von Phasenübergängen im Allgemeinen und der Landautheorie im Speziellen. Weiters wird die Aufspaltung des Kristalls in Domänen beschrieben und die Mechanismen untersucht, aufgrund derer es zur Domänenbildung kommt. Ein Kapitel des Theorieteils beschäftigt sich mit den für die Experimente relevanten Grundlagen der Domänenbeobachtung im Polarisationsmikroskop.

Von besonderer Bedeutung für den experimentellen Teil ist jedoch die getroffene Unterscheidung zwischen proper- und improper- ferroelastischen Phasenübergängen und die daraus, soweit möglich, folgende theoretische Vorhersage der Temperaturabhängigkeit der Domänenendichte für beide Fälle.

Die im experimentellen Teil der Arbeit verwendeten Materialien sind Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat (AHO), welches einen proper ferroelastischen Phasenübergang aufweist und das improper ferroelastische Triammoniumhydrogendisulfat (TAHS). Der zur optischen Untersuchung der Kristalle verwendete Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus einem Polarisationsmikroskop der Marke Zeiss, einem Heiztisch der Marke Linkam welcher eine Variation der Proben temperatur bei gleichzeitiger Beobachtung im Polarisationsmikroskop ermöglicht, und einer Kamera zur Fotografie der Domänenstruktur.

Anhand der erhaltenen Fotografien wurde für verschiedene Temperaturen die Anzahl der Domänen pro Längenheit bestimmt, die gewonnenen Daten mittels Diagrammen ausgewertet und mit den theoretischen Vorhersagen verglichen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: *Einteilung ferroischer Materialien*. Selbst erstellt.

Abbildung 2.2: *Erweiterung der weisschen Bezirke unter Einfluss eines äußeren magnetischen Feldes*. Selbst erstellt.

Abbildung 2.3: *Paramagnet unter Einfluss eines äußeren Magnetfelds*. Selbst erstellt.

Abbildung 2.4: *Experiment von Salje und Hoppmann*. Nach [Salje 1993: S.3].

Abbildung 2.5: *Hysteresekurven (schematisch) von ferromagnetischen, ferroelektrischen und ferroelastischen Materialien*. Nach [Wadhawan 2000, S.15].

Abbildung 2.6: *Dehnungs-Spannungsdiagramm für ideal spröde Materialien*. Nach [Dieter 1988, S. 9].

Abbildung 2.7: *Hysteresekurve*. Nach [Salje 1993, S. 6].

Abbildung 2.8: *Phasenübergang erster Ordnung: Temperatur – Freie Energie (schematisch)*. Nach [Püschl 2010: S.7].

Abbildung 2.9: *Phasenübergang erster Ordnung: Temperatur – Entropie (schematisch)*. Nach [Atkins 1987: S.153].

Abbildung 2.10: *Phasenübergang erster Ordnung: Temperatur – Wärmekapazität (schematisch)*. Nach [Atkins 1987: S.153].

Abbildung 2.11: *Phasenübergang zweiter Ordnung: Temperatur – Freie Energie (schematisch)*. Nach [Püschl 2010].

Abbildung 2.12: *Phasenübergang zweiter Ordnung: Temperatur – Entropie (schematisch)*. Nach [Atkins 1987: S.153].

Abbildung 2.13: *Phasenübergang zweiter Ordnung: Temperatur – Wärmekapazität (schematisch)*. Nach [Atkins 1987: S.153].

Abbildung 2.14: *Verlauf des Ordnungsparameters Q bei Phasenübergängen erster Ordnung (a) und Phasenübergängen zweiter Ordnung (b)*. Nach [Blinč und Žekš 1974: S.27].

Abbildung 2.15: *Landaupotential für Phasenübergänge zweiter Ordnung (2-4 Potential)*. (a) aus [Sahm 1999: S.102], (b) nach [Gebhardt und Krey 1980: S.9].

Abbildung 2.16: *Landaupotential für Phasenübergänge erster Ordnung: (a) 2-4-6 Potential; (b) 2-3-4 Potential*. Nach [Gebhardt und Krey 1980: S.17, S.20].

Abbildung 2.17: *Elastische Konstante in Abhängigkeit der Temperatur für (a) proper und (b) improper ferroelastische Kristalle*. Nach [Bulou et al. 1992: S.158 u. 163].

Abbildung 2.18: *Einfluss der Domänenendichte auf das äußere elektrische Feld*. Aus [Sonin und Strukow 1974: S.91].

Abbildung 2.19: *Aufspaltung nadelförmiger Domänen*. Aus [Torrès et al. 1982a: S.660]

Abbildung 2.20: *Temperaturabhängigkeit der Domänenanzahl*. Selbst erstellt.

Abbildung 2.21: *Oberfläche eines BaTiO_3 - Kristalls. Elektronenmikroskopische Aufnahme*. Aus [Tagantsev et al. 2010: S.124]. Erstmals publiziert in [Cameron 1957: S.2].

Abbildung 2.22: *Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme zweier benachbarter Domänen.* Aus [Foeth et al. 1999: S.718].

Abbildung 2.23: *Schematischer Aufbau und Strahlengang im Polarisationsmikroskop.* Nach [Kleber 1998: S.284].

Abbildung 2.24: *Ordentlicher und außerordentlicher Strahl in einem doppelbrechenden Kristall bei senkrechtem Lichteinfall.* Nach [Patzelt 1974: S.12].

Abbildung 2.25: *Drehung eines optisch isotropen Objekts zwischen gekreuzten Polarisatoren.* Selbst erstellt unter Verwendung von [Patzelt 1974: S.55].

Abbildung 2.26: *Drehung eines doppelbrechenden Objekts zwischen gekreuzten Polarisatoren.* Nach [Patzelt 1974: S.55].

Abbildung 2.27: *Doppelbrechende Probe im Polarisationsmikroskop. Normallage und Diagonallage.* Selbst erstellt.

Abbildung 3.1: *Auswirkung der Schräglage der Domänenwände bei großer Probendicke.* Selbst erstellt.

Abbildung 3.2: *Probenpräparation: Schneiden (a) und Polieren (b) des Kristalls.* Selbst erstellt.

Abbildung 3.3: *Versuchsaufbau.* Selbst erstellt.

Abbildung 3.4: *Linkam-Heiztisch mit Deckel.* Selbst erstellt.

Abbildung 3.5: *Domänenstruktur in AHO.* Selbst erstellt.

Abbildung 3.6: *Nadelförmige Domänen in TAHS.* Selbst erstellt.

Abbildung 4.1: *Chemischer Aufbau von Ammoniumhydrogenoxalat-hemihydrat.* Selbst erstellt.

Abbildung 4.2: (a) *Kristallgestalt von AHO* (b) *Für die Präparation verwendeter Kristall mit Größenvergleich.* (a) aus [Klapper und Küppers 1973], (b) selbst erstellt.

Abbildung 4.3: *Phasenübergang von der ungeordneten Hochtemperaturphase (links) in die geordnete Tieftemperaturphase (rechts) in AHO.* Selbst erstellt.

Abbildung 4.4: *Ausschnitt der Domänenstruktur von AHO bei fünf verschiedenen Temperaturen.* Selbst erstellt.

Abbildung 4.5: *Probe 1: Gesamter Temperaturbereich.* Selbst erstellt.

Abbildung 4.6: *Probe 1: Temperaturbereich nahe des Phasenübergangs.* Selbst erstellt.

Abbildung 4.7: *Probe 2.* Selbst erstellt.

Abbildung 5.1: *Chemischer Aufbau von Triammoniumhydrogendisulfat.* Selbst erstellt.

Abbildung 5.2: *Phasenübergang von der ungeordneten Hochtemperaturphase (links) in die geordnete Tieftemperaturphase (rechts) in TAHS.* Selbst erstellt.

Abbildung 5.3: *Phasenfront in TAHS bei 146,6°C.* Selbst erstellt.

Abbildung 5.4: *Durchzug der Phasenfront: oben links: 146,2°C; oben rechts: 146,6°C; unten links: 147,2°C; unten rechts: 147,7°C.* Selbst erstellt.

Abbildung 5.5: *Gesamter Temperaturbereich.* Selbst erstellt.

Abbildung 5.6: *Temperaturbereich nahe des Phasenübergangs.* Selbst erstellt.

Literaturverzeichnis

- [Anthony 2003] Anthony, John Williams: *Handbook of Mineralogy. Volume 5: Borates, Carbonates, Sulfates*. Mineralogical Society of America, Chantilly (USA), 2003
- [Atkins 1987] Atkins, Peter W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
- [Blinic und Žekš 1974] Blinc, R.; Žekš, B.: *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974
- [Bosio et al. 1988] Bosio, L.; Oumezzine, M.; Pick, R.: *X-ray evidence for a new phase in ammonium hydrogen oxalate hemihydrate under pressure*. *Revue de Physique Appliquée*, 23, S.105-109, 1988
- [Bulou et al. 1992] Bulou, A.; Rousseau, M.; Nouet, J.: *Ferroelastic phase transitions and related phenomena*. *Key Engineering Materials*, 68, S.133-168, 1992
- [Cameron 1957] Cameron, D.P.: *Domain Orientation in Barium Titanate Single Crystals*. *IBM Journal of Research and Development*, 1, S.2-7, 1957
- [Colberg et al. 2003] Colberg, C.A.; Luo, B.P.; Wernli, H.; Koop, T.; Peter, Th.: *A novel model to predict the physical state of atmospheric $H_2SO_4/NH_3/H_2O$ aerosol particles*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, S.909-924, 2003
- [Dieter 1988] Dieter, George E.: *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company (UK), 1988
- [Dove 1993] Dove, Martin T.: *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [Fechtelkord et al. 2000] Fechtelkord, M.; Engelhardt, A.; Buhl, J.C.; Schwalowsky, L.; Bismayer, U.: *Proton Dynamics in Letovicite, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$: A 1H and ^{14}N NMR Spectroscopy Study*. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 17, S.76-88, 2000
- [Fließbach 2010] Fließbach, Torsten: *Statistische Physik. Lehrbuch zur theoretischen Physik IV*. Spektrum Verlag, Heidelberg, 2010
- [Foeth et al. 1999] Foeth, M.; Sfera, A.; Stadelmann, P.; Buffat, P.A.: *A comparison of HRAM and weak beam transmission electron microscopy for the quantitative measurement of the thickness of ferroelectric domain walls*. *Journal of Electron Microscopy*, 48(6), S.717-723, 1999
- [Friese et al. 2002] Friese, K.; Aroyo, M.I.; Schwalowsky, L.; Adiwidjaja, G.; Bismayer, U.: *The Disordered High-Temperature Structure of $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ and Its Relationship to the Room-Temperature Phase*. *Journal of Solid State Chemistry*, 165, S.136-147, 2002
- [Gebhardt und Krey 1980] Gebhardt, Wolfgang; Krey, Uwe: *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig, 1980
- [Godet et al. 1987] Godet, J.L.; Krauzman, L.; Mathieu, J.P.; Poulet, H.; Toupny, N.: *Phase transitions in $C_2O_4H_2NH_4$, $1/2H_2O$. A light scattering study at normal pressure*. *Journal de Physique*, 48, S.809-819, 1987

- [Klapper und Küppers 1973] Klapper, H.; Küppers, H.: *Direction of Dislocation Lines in Crystals of Ammonium Hydrogen Oxalate Hemihydrate Grown from Solution*. Acta Crystallographica, 29, S.495-503, 1973
- [Kleber 1998] Kleber, Will: *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, 1998.
- [Kurzweil und Scheiper 2012] Kurzweil, Peter; Scheiper, Paul: *Chemie. Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012
- [Landau und Lifschitz 1970] Landau, L. D.; Lifschitz, E. M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik Band V: Statistische Physik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1970
- [Lüthi 2005] Lüthi, Bruno: *Physical Acoustics in the solid state*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005
- [Meschede 2004] Meschede, Dieter: *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2004
- [Patzelt 1974] Patzelt, Walter J.: *Polarisationsmikroskopie. Grundlagen, Instrumente, Anwendungen*. Ernst Leitz GmbH, Wetzlar, 1974
- [Püschl 2010] Püschl, Wolfgang: *Phasenübergänge in Festkörpern. Phänomenologie und Thermodynamik*. Skriptum zu einer Vorlesung, Fakultät für Physik, Universität Wien, Wintersemester 2010
- [Sahm 1999] Sahm, Peter: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*. Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1999
- [Salje 1993] Salje, Ekhard K. H.: *Phase Transitions in ferroelastic and co-elastic crystals. Student Edition*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [Salje 2012] Salje, Ekhard K. H.: *Ferroelastic Materials*. Annual Review of Materials Science 42, S.265-83, 2012
- [Salzmann et al. 2009] Salzmann, C.; Radaelli, P.; Mayer, E.; Finney, J.: *Ice XV. A new thermodynamically stable phase of ice*. Physical Review Letters, 103, 105701, 2009
- [Sarras 1999] Sarras, Alexander: *Einige Beobachtungen zu den ferroischen Phasenübergängen von Ammoniumhydrogenoxalat - Hemihydrat und Kaliumdihydrogenarsenat*. Dissertation. Institut für Experimentalphysik der Universität Wien, 1999
- [Schrantz et al. 1991] Schrantz, W.; Dolinar, P.; Fuih, A.; Warhanek, H.: *Optical Studies of the ferroelastic phase transition in $Rb_3H(SeO_4)_2$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ and $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$* . Phase Transitions, 34, S.189-204, 1991
- [Schrantz 2011] Schrantz, W.: *Superelastic softening in perovskites*. Physical Review B, 83, 094120, 2011
- [Schrantz et al. 2012] Schrantz, W.; Kabelka, H.; Sarras, A.; Burock, M.: *Giant domain wall response of highly twinned ferroelastic materials*. Applied Physics Letters, 101, 141913, 2012
- [Sonin und Strukow 1974] Sonin, A. S.; Strukow, B. A.: *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie-Verlag, Berlin, 1974

- [Stephan und Mayinger 1999] Stephan, Karl; Mayinger, Franz: *Thermodynamik. Bd.2 Mehrstoffsysteme*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1999
- [Steudel 1998] Steudel, Ralf: *Chemie der Nichtmetalle. Mit Atombau, Molekülgeometrie und Bindungstheorie*. De Gruyter, Berlin, 1998
- [Syamaprasad und Vallabhan 1981] Syamaprasad, U.; Vallabhan, C.G.P.: *DC electrical Conductivity and phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$* . Journal of Physics C: Solid State Physics, 14, L571-L574, 1981
- [Tagantsev et al. 2010] Tagantsev, Alexander K.; Cross, Eric L.; Fousek, Jan: *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. Springer-Verlag, New York, 2010
- [Torrès et al. 1982a] Torrès, J.; Roucau, C.; Ayroles, R.: *Investigation of the Interactions between Ferroelastic Domain Walls and of the Structural Transition in Lead Phosphate Observed by Electron Microscopy. Experimental Results*. Physica Status Solidi (A), 70, S.659-669, 1982
- [Torrès et al. 1982b] Torrès, J.; Roucau, C.; Ayroles, R.: *Investigation of the Interactions between Ferroelastic Domain Walls and of the Structural Transition in Lead Phosphate Observed by Electron Microscopy. Interpretation of the Interaction between Ferroelastic Domain Walls*. Physica Status Solidi (A), 71, S.193-205, 1982
- [Wadhawan 2000] Wadhawan, Vinod K.: *Introduction to Ferroic Materials*. Overseas Publishers Association, Amsterdam, 2000
- [Wang et al. 2007] Wang, Jun; Hoffmann, Andrew A.; Park, Rokjin J.; Jacob, Daniel J.; Martin, Scot T.: *Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: Effect of the hysteresis of particle phase transitions*. Journal of Geophysical Research, 113, D11206, 2007

Lebenslauf

Allgemeines

Markus Burock

geboren am 02. April 1987 in Steyr (OÖ)

Schulische Ausbildung

Volksschule in Neuzeug (OÖ) von 1993 bis 1997

Bundesgymnasium Werndlpark in Steyr (OÖ) von 1997 bis 2005

Universitäre Ausbildung

Studium Lehramt Physik und Italienisch seit WS 2006

Sonstiges, Auslandsaufenthalte

Präsenzdienst abgeleistet in Kirchdorf (OÖ) von Sept. 2005 bis Mai 2006

„Erasmus“-Studienaufenthalt an der Università di Bologna (Italien) im WS 2010

Sprachassistent an einer Schule in Syrakus (Italien) von Okt. 2011 bis Juni 2012