



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Untersuchungen zur Dynamik der Tief-,
Hoch- und inkommensurablen Phasen
in Quarz und AlPO_4
mit inelastischer Neutronenstreuung**

von

Johannes Bethke

Jül-2185
Februar 1988
ISSN 0366-0885

1000

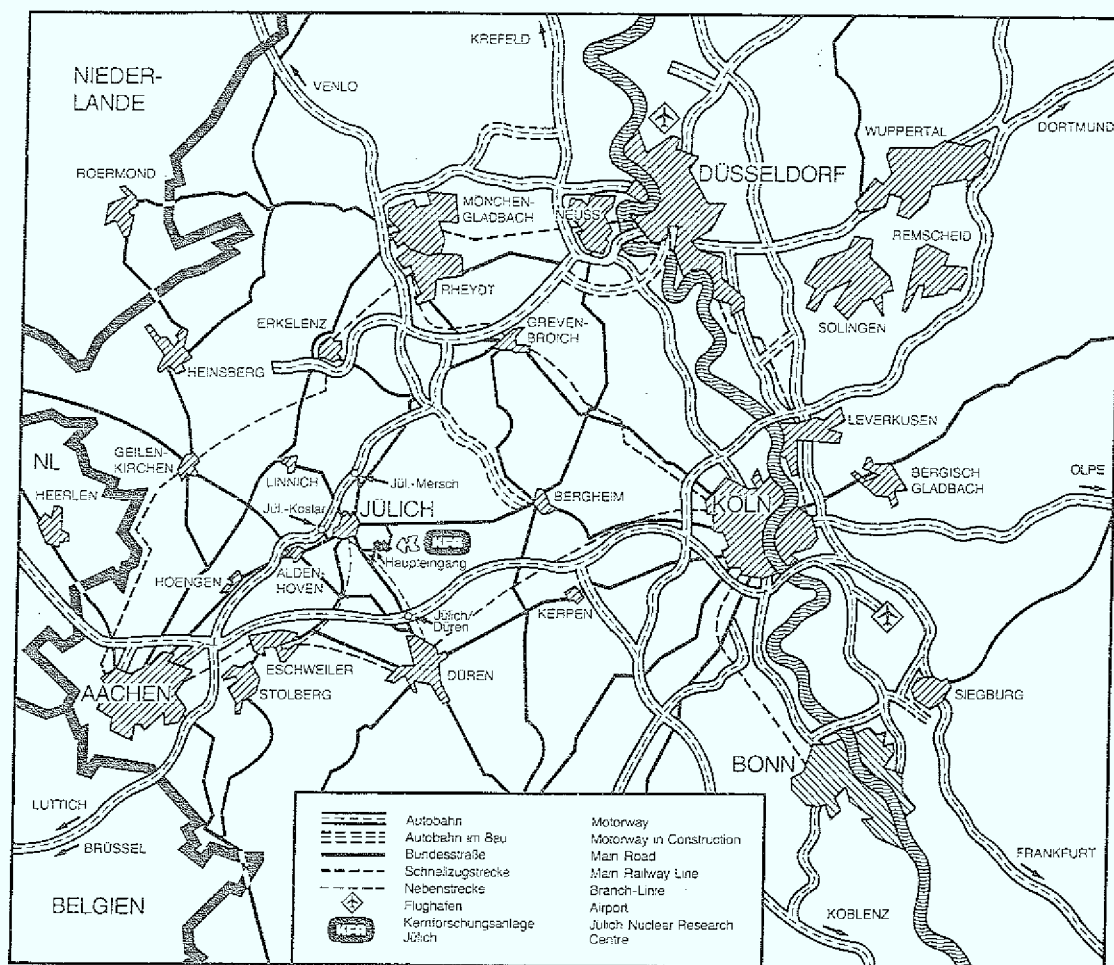
1000

1000

1000

1000

1000



Als Manuskript gedruckt

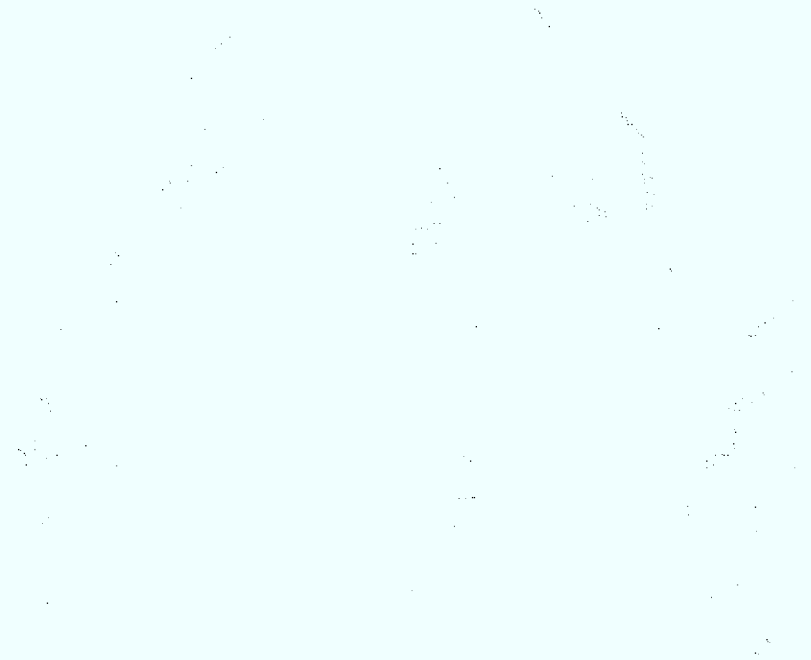
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2185

Institut für Festkörperforschung JÜL-2185

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833556-0 kf d



1870

1870

1870

1870

1870

1870

1870

**Untersuchungen zur Dynamik der Tief-,
Hoch- und inkommensurablen Phasen
in Quarz und AlPO_4
mit inelastischer Neutronenstreuung**

von

Johannes Bethke

ABSTRACT

The mechanism of phase-transitions of the low-quartz $\rightarrow$ incommensurate $\rightarrow$ high-quartz type is investigated in quartz and AlPO_4 by inelastic neutron scattering. The incommensurate phase in quartz and AlPO_4 exhibits an extremely long wave modulation and is in fact different from most of the known incommensurate phases investigated so far. It plays a key-role in the mechanism of the phase-transition. Its existence is already in contradiction to the mechanism of a displacive transition driven by a Γ -point softmode, since in the incommensurate phase the softmode condenses within the Brillouin zone. Special attention has been paid to two points: On the one hand the temperature dependence of phonon spectra and the mode coupling have been investigated. The results have been compared with the phenomenological Landau theory, thus providing a mechanism for the transition. On the other hand lattice dynamical models have been developed in order to reveal a microscopic picture of the phase-transitions.

In particular the following results have been obtained:

1. The phonon dispersion of AlPO_4 in the α -phase at room-temperature has been measured and reproduced by lattice dynamical models (Born-von Karman, 8 parameters; rigid ion, 11 parameters) in the low energy region (inelastic neutron scattering up to 8 THz). Furthermore, the model calculations are in good agreement with raman data. In spite of structural differences, like different tetrahedra occupation and formal charges, different bond angles and distances, the lattice dynamical parameters are quite similar to those of quartz. Considering the introduction of Coulomb forces and effective charges within the rigid ion model, the fit to the experimental data could not be improved. This indicates an effective screening of tetrahedra centres by its first neighbours. The effective charges of the Al and P ions (0.6e, 0.8e) exhibit only slight differences and have nothing in common with the formal charges. Thus, the lattice dynamical behaviour is mainly governed by the oxygen framework structure.

2. In the quartz isotype AlPO_4 , a long wave modulated incommensurate 3-q-phase has been detected in a small temperature interval of about 2 K. A continuous transition from the high temperature β -phase to the incommensurate phase is observed along with a first order lock-in transition from the incommensurate phase to the low temperature α -phase. The actual satellite pattern depends on the particular sample. This leads to the conclusion, that the influence of defects or local strains is of great importance for the structure of the incommensurate phase.
3. Precursor effects to the lock-in transition within the α -phase have been detected by diffuse elastic scattering in AlPO_4 . This scattering is due to the presence of statistical distributed α_2 -clusters in an α_1 -matrix. With increasing temperature, long range order is developed and a soliton lattice is formed. Thus, the transition from the α -phase to the incommensurate phase has an order - disorder character.
4. The low energy excitations in the incommensurate phase of quartz and AlPO_4 have been measured near the incommensurate wavevector q_0 . The elementary excitations (phasons, amplitudons) are overdamped in character near q_0 . Due to the large number of excitations contributing to the quasielastic intensity, fundamental excitation frequencies cannot be calculated from the quasielastic line. The width at half maximum of the quasielastic line within the incommensurate phase, however, is smaller than in the β -phase. Thus, the excitation energy of the phasons in the incommensurate phase can be expected to be smaller than the softmode frequencies near the transition.
5. The optical softmode, associated with the phase transitions, is observed to exhibit low frequencies ($< 1\text{THz}$) not only near the transitions, but also well above in the β -phase. Thus the high-quartz structure cannot be regarded as a microtwinning domain structure, as supposed. Rather, there exists a libration-like motion of tetrahedra with a large amplitude corresponding to the softmode eigenvectors. The

local oxygen potential turns out to be extremely anisotropic and gives rise to this type of motion. It could be shown by lattice dynamical model calculations for quartz, that the decrease of the curvature of the local oxygen potential by a factor of 2 is reproduced just by a slight variation of the transverse O-O (resp. Si-O) force constants of the β -phase. Thus the β -phase is a result of an extremely delicate equilibrium of interatomic forces.

6. In the (001)-plane the softmode- and the $TA(c_{66})$ -dispersion surfaces exhibit a pronounced anisotropy with an antiphase-shape in the incommensurate phase, as well as in the β -phase. The anisotropy well above the transition temperature can be reproduced by a simple lattice dynamical model and is of structural origin consequently. Additional coupling effects near T_c corresponding to the gradient terms in the Landau free energy expansion, are superimposed by the structural mode anisotropy and were reproduced by an anharmonic approximation. The microscopic mechanism of the phase transition to the incommensurate phase is based on this phonon coupling in the vicinity of the Γ -point.

4. The final part of the document discusses the implications of the findings and suggests areas for further research. It concludes by stating that the results of this study have important implications for the field of research.

INHALTSVERZEICHNIS

1.0	Einleitung	1
2.0	Quarz und AlPO_4	5
3.0	Dynamik von Kristallgittern	11
3.1	Phononentheorie	11
3.2	Gitterdynamische Modelle	14
3.3	Neutronenstreuung	18
3.3.1	Allgemeine Streutheorie	20
3.3.2	Streuung an Phononen	27
3.3.3	Streuung an gedämpften Phononen	30
4.0	Phasenübergänge und inkommensurable Phasen	33
4.1	Inkommensurable Phasen	33
4.2	Landau Theorie der inkommensurablen Phasenübergänge	45
5.0	Experimentelles	53
5.1	Messung der Streufunktion mit Neutronen	53
5.2	Probenumgebung	63
5.3	Proben	65
5.3.1	Quarz	65
5.3.2	AlPO_4	66
6.0	Ergebnisse	71
6.1	Gitterdynamik der Tiefphasen	71
6.1.1	Quarz	72
6.1.2	AlPO_4	75
6.1.3	Diskussion	83
6.2	Satellitenstruktur der inkommensurablen Phasen	89
6.2.1	Quarz	89

6.2.2	AlPO_4	91
6.2.2.1	Ergebnisse	91
6.2.2.2	Diskussion.	100
6.2.3	Fazit	107
6.3	Gitterdynamik der Hochphasen	109
6.3.1	Quarz	109
6.3.2	AlPO_4	123
6.3.3	Diskussion	125
6.4	Dynamik der inkommensurablen Phasen	132
6.4.1	Inelastische Neutronenstreuung in den inkommensurablen Phasen von Quarz und AlPO_4 .	134
6.4.2	Diskussion.	139
6.5	Dynamik und Mechanismus der Phasenübergänge	141
6.5.1	Ergebnisse.	142
6.5.2	Diskussion	157
6.5.3	Mechanismus der Phasenumwandlung	164
6.6	Zusammenfassung	169

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abbildung 1. Strukturen von Quarz	7
Abbildung 2. Struktur von Tief-AlPO ₄	8
Abbildung 3. Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenlänge für Neutronen und elektromagnetische Strahlung.	20
Abbildung 4. Schematische Darstellung der Streuung	21
Abbildung 5. Schematische Darstellung der Korrelationen	26
Abbildung 6. Schematische Darstellung der Softmode bei displaziven Phasenübergängen.	34
Abbildung 7. Schematische Darstellung der Softmode in einer inkommensurablen Phase.	35
Abbildung 8. Quasielastische Streuung an einer überdämpften Softmode mit Dip	36
Abbildung 9. Schematische Darstellung von Phason und Amplitudon in einer inkommensurablen Phase	37
Abbildung 10. Verhalten einer Softmode beim Übergang in eine inkommensurable Phase.	38
Abbildung 11. Schematische Darstellung eines Phasons mit Energie- lücke.	39
Abbildung 12. Inkommensurable 'floating phase'	40
Abbildung 13. Unvollständige 'devil's staircase'	41
Abbildung 14. Vollständige 'devil's staircase'	42
Abbildung 15. Ebene inkommensurable Modulation und Multisolitonen- Gebiet.	43
Abbildung 16. F(U) mit einer Invarianten a) dritter und b) vierter Ordnung.	48
Abbildung 17. Meßbereich im Q- ω -Raum für ein Dreiachsenspektrometer	54
Abbildung 18. Aufbau des Dreiachsenspektrometers UNIDAS (SV 26) am Forschungsreaktor 2 in Jülich	56
Abbildung 19. Das Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Forschungsreaktor FRJ-2 in der Kernforschungsanlage Jülich.	57

Abbildung 20. Schematische Darstellung der Freiheitsgrade eines Dreiachsenspektrometers	59
Abbildung 21. Messung eines akustischen Phonons in verschiedenen Spektrometeranordnungen.	63
Abbildung 22. Schematische Darstellung und Abbildung des Ofentyps 1.	64
Abbildung 23. Ofentyp 2 im Hoch-Quarz Experiment (UNIDAS)	66
Abbildung 24. Skizze des Autoklaven mit PTFE Einrichtung zur Einkristallzucht von AlPO_4	68
Abbildung 25. Hydrothermal gezüchtete AlPO_4 Einkristalle	69
Abbildung 26. Phononendispersion in Tief-Quarz nach Dorner et al. (1980)	74
Abbildung 27. Schema der Brillouinzone im hexagonalen System.	76
Abbildung 28. Phononendispersion im AlPO_4 : a) FC-Modell, b) MRI-Modell	77
Abbildung 29. Vergleich der Phonendispersion von Quarz und AlPO_4 in Γ -A Richtung	78
Abbildung 30. Modellaufstellung im AlPO_4 für das BvK-Modell	80
Abbildung 31. Satellitenlage in der (hk0)-Ebene des Kristalltyps 1.	92
Abbildung 32. Transversale Satelliten in der Brillouin-Zone ($\bar{1}20$) im Kristalltyp 1	93
Abbildung 33. Temperaturabhängigkeit der transversalen Satelliten in Kristalltyp 1.	94
Abbildung 34. Satellitenpositionen in der (hk0)-Ebene des Kristall- typs 2	96
Abbildung 35. Nicht-transversale Satelliten in der Brillouin-Zone ($\bar{1}20$) in Kristalltyp 2 bei verschiedenen Temperaturen.	98
Abbildung 36. Temperaturabhängigkeit der Satellitenpositionen im Kri- stalltyp 2.	99
Abbildung 37. Stabilitätsbereich von inkommensurablen 1-q und 3-q-Phasen in Quarz in Abhängigkeit von uniaxialem Druck.	102
Abbildung 38. Computersimulation einer 1-q inkommensurablen Phase nach Parlinski (1986)	105
Abbildung 39. Schematische Darstellung des 'cross over'	110

Abbildung 40. Phononendispersion in Hoch-Quarz bei $T = 950 \text{ K}$. . .	112
Abbildung 41. LA und $\text{TA}(c_{44})$ -Mode in longitudinaler Spektrometerkonfiguration	113
Abbildung 42. Schematische Darstellung des 'cross over'-Gebiets der transversal akustischen Phononen mit der Softmode .	114
Abbildung 43. Phononendispersion in Hoch-Quarz in der Nähe des Γ -Punkts in Richtung Γ -M bei $T = T_i + 100 \text{ K}$	115
Abbildung 44. 'cross over' zwischen SM und $\text{TA}(c_{44})$ auf dem Brillouin- Zonenrand (schematische Darstellung).	116
Abbildung 45. Kompatibilitätsrelationen für Hoch-Quarz mit den Be- zeichnungen der 4 niederenergetischen Phononen in der (001)-Ebene.	117
Abbildung 46. Schematische Darstellung des 'cross over' zwischen LA-Mode und SM in Richtung $[\xi\xi 0]$	118
Abbildung 47. Darstellung der Wege im k -Raum bei der Messung der Phononenanisotropie.	120
Abbildung 48. LA und SM in verschiedenen Brillouin-Zonen	121
Abbildung 49. Anisotropie der vier niedrigsten Phononen in der (001)-Ebene.	122
Abbildung 50. Phononendispersion in Hoch- AlPO_4 bei $T = T_i + 20 \text{ K}$. .	124
Abbildung 51. Lokales Sauerstoffpotential in Quarz.	129
Abbildung 52. Darstellung des lokalen Sauerstoffpotentials in Quarz längs der großen Halbachse des Paraboloids (Abb.51). .	130
Abbildung 53. Anregungen in einer inkommensurablen Phase nahe q_0 . .	133
Abbildung 54. Quasielastische Streuung in der inkommensurablen Phase in Quarz	136
Abbildung 55. Quasielastische Streuung in der inkommensurablen Phase in AlPO_4	137
Abbildung 56. Intensität und Halbwertsbreite als Funktion des Wellenvektors.	138
Abbildung 57. Unterdämpfte Anregung in der inkommensurablen Phase von Quarz	139
Abbildung 58. Aufspaltung der Softmode in der inkommensurablen Phase.	141

Abbildung 59. Softmodedispersion als Funktion der Temperatur in Richtung $[\xi 00]$ in Quarz.	143
Abbildung 60. SM als Funktion der Temperatur in β -Quarz bei konstantem Wellenvektor.	144
Abbildung 61. Quasielastische Streuung der SM in Richtung $[\xi 00]$ als Funktion von q und T	145
Abbildung 62. Linienbreite der quasielastischen Streuung als Funktion von q und T	146
Abbildung 63. T-Abhängigkeit der $TA(c_{44})$ und der SM am M-Punkt in der Brillouin-Zone (300).	147
Abbildung 64. Niederenergetische Phononen in Quarz als Funktion des Winkels θ bei $T = T_i - 15$ K und $T = T_i + 5$ K, $ q = 0.1 a^* $	149
Abbildung 65. Phononendispersion in $AlPO_4$ als Funktion der Temperatur	150
Abbildung 66. Softmode und quasielastische Streuung bei $q = 0.05 a^*$ als Funktion der Temperatur in $AlPO_4$, Zone (300).	152
Abbildung 67. Softmode als Funktion der Temperatur in $AlPO_4$ bei $q = 0.2 a^*$, Zone (300).	154
Abbildung 68. Streuung in Richtung $[\xi 00]$ als Funktion der Temperatur in $AlPO_4$	156
Abbildung 69. Inkommensurabler Wellenvektor in $AlPO_4$ als Funktion der Temperatur.	157
Abbildung 70. Kopplung zwischen $TA(c_{66})$ und Softmode aus Störungsrechnung in Richtung $[\xi 00]$	159
Abbildung 71. Kopplung zwischen LA und SM in Richtung $[\xi \xi 0]$ (berechnet).	160
Abbildung 72. Schematische Darstellung der Wechselwirkung niederenergetischer Phononen	161

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 1.	Streuquerschnitte	27
Tabelle 2.	Spezifikationen der Spektrometerelemente	60
Tabelle 3.	Kraftkonstanten aus dem BvK- und MRI-Modell im AlPO_4	82
Tabelle 4.	Γ -Punktsmoden aus dem BvK-Modell im Vergleich zu Raman Daten	84
Tabelle 5.	Satellitenintensitäten in der $hk0$ -Ebene	97
Tabelle 6.	Kraftkonstanten für Hochquarz aus den Modellrechnungen	126

Verzeichnis der Symbole

A, B, C, W	Funktionen von P, T
a_i	Basisvektoren der primitiven Elementarzelle
a_i^*	Reziproke Basisvektoren
a^+, a	Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren
b	Streulänge
C	Coulomb Matrix
c	Koeffizienten der Basisfunktionen
D	Dynamische Matrix
D	Darstellung
d	Netzebenenabstand
E	Energie
e	Eigenvektor der Phononen
e	Elementarladung
$F_{q\zeta}(Q)$	Strukturfaktor der Phononen
$F_{\alpha\beta\gamma}$	Kraft auf ein Teilchen (Rotationsinvarianz)
$f^{(2)}, f^{(3)}, \dots$	Invarianten zweiter, dritter, etc. Ordnung
G	Reziproker Gittervektor
G	Orts-Zeit-Paarkorrelationsfunktion
G_s	Autokorrelationsfunktion
G_0, G_1	Gruppen
H	Hamilton-Funktion
h	Planck'sche Konstante
I	Gemessene Intensität
i	Summationsindex für die Basisfunktionen einer irred. Darstellung
k	Wellenvektor der Neutronen
k_i	Wellenvektor der einfallenden Neutronen
k_f	Wellenvektor der gestreuten Neutronen
k	Summationsindex für die Wellenvektoren k
k	Boltzmann-Konstante
L	longitudinale Kraftkonstante
$1, 1'$	Index der Elementarzellen

l	Multiplizität der Darstellungen
m	Teilchenmasse
m_n	Neutronenmasse
N	Anzahl der Teilchen in einer Elementarzelle
$n_{q\zeta}$	Mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit eines Phononenzust
n	Neutron
P	Druck
p_γ	Besetzungswahrscheinlichkeit des Quantenzustands γ
Q	Streuvektor
Q_j	Normalkoordinaten
$Q(q_{123})$	Funktion des inkommensurablen Wellenvektors
q	Phononenwellenvektor
q_0	Inkommensurabler Wellenvektor
$R_{\kappa l}$	Momentane Teilchenposition
R	Matrix der kurzreichweitigen Kräfte
$\{R t\}$	Symmetrieoperationen
$R_k(\Delta Q, \Delta \omega)$	Auflösungsfunktion
r	Ortsvektor der Atome
S	Matrix
S	Streufunktion
S_{koh}	kohärente Streufunktion
S_{ink}	inkohärente Streufunktion
T	transversale Kraftkonstante
T_c	Umwandlungstemperatur der <i>lock in</i> Umwandlung ink.-Tiefphase
T_i	Umwandlungstemperatur ink.-Hochphase
U	Ordnungsparameter
u	Auslenkungsvektor
u_{ij}	Komponenten des Verzerrungstensors
V	Fermi-Potential
W_{jk}	Debye-Waller Faktor
$W(k_i \rightarrow k_f)$	Wahrscheinlichkeit der Streuung
x	Allg. Ortsvektor
Z	Matrix der Ladungen
z	Teilchenladung

α, β	Vektorkomponenten (x,y,z) und (x',y',z')
α, β, τ	Richtungen
α	Summationsindex für verschiedene irreduzible Darstellungen
β	kritischer Exponent
Γ	Dämpfungskonstante
Γ, M, K, A	Symmetrieausgezeichnete Punkte in der Brillouin-Zone
ξ, ξ'	Zustände der Probe
δ	Kronecker Symbol
$\delta\rho$	Änderung von ρ
ε_{ij}	Komponenten des Elastizitätstensors
ζ	Index der Phononen
θ_M	Streuwinkel der Monochromatorkristalle
θ_A	Streuwinkel der Analysatorkristalle
κ, κ'	Index der Atome
λ	Teilchen (κl)
λ'	Teilchen ($\kappa' l'$)
ν	$\omega/2\pi$
ξ	Variable für Richtungen in der Brillouin-Zone, in einigen Abbildungen wird auch ζ benutzt
Ω	Raumwinkelement
ω	Eigenfrequenz der Phononen
ω_{Phason}	Phasonenfrequenz
$\rho(E)$	Dichte der Streuzustände
$\rho_0(x)$	Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, daß sich ein Atom am Ort x aufhält
σ	Streuquerschnitt
Φ^C	Coulomb-Potential
Φ^R	Repulsives Potential
$\Phi(\rho)$	Potentialdichtefunktion
$\Phi_0, \Phi^{(1)}, \dots$	Elemente der Reihenentwicklung der Potentialdichte
ϕ	Potential
Ψ	Wellenfunktion
Ψ	Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen

* Konjugiert komplex

$\langle \dots \rangle_T$ Thermisches Mittel

1.0 EINLEITUNG

Strukturelle Phasenumwandlungen verursachen eine Änderung der physikalischen Eigenschaften einer Phase und sind deshalb sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der technologischen Anwendung von großer Bedeutung. Zu strukturellen Phasenübergängen gehören z.B. martensitische, displazive, koinkommensurabel-inkommensurable und Ordnungs- Unordnungsumwandlungen. Ziel der gegenwärtigen Forschung ist es, Ursachen und Prinzipien struktureller Phasenumwandlungen unter verschiedenen Gesichtspunkten zu erarbeiten. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum weiteren Verständnis des Mechanismus der Dynamik displaziver, inkommensurabler Phasenübergänge am Beispiel des Quarzes leisten.

In Kristallen mit displaziven Phasenübergängen verschiebt sich die Gleichgewichtslage der Atome, wenn man die Temperatur variiert. Der Kristall gehört solange zur gleichen Phase, bis sich bei der Umwandlungstemperatur seine Punktsymmetrie ändert. Dabei verändern sich die interatomaren Kräfte soweit, daß eine Umwandlung stattfinden kann. Jede Phase hat ihre eigene Dynamik. Die interatomaren Kräfte (chemische Bindungen) sind nicht nur für die räumliche Teilchenanordnung, sondern auch für die Eigenschwingungen (Phononen) des Gitters bestimmend. Sie lassen sich mit geeigneten gitterdynamischen Modellen berechnen. Beim Phasenübergang werden infolge der veränderten Kräfte eine oder mehrere Gitterschwingungen instabil, deren Polarisationsvektor dem atomaren Verschiebungsfeld entspricht; dieser Mechanismus ist bekannt als das sog. *Softmode* Konzept. Man kann sagen, die *Softmode* treibt den Phasenübergang. Sie erniedrigt ihre Frequenz, wenn man sich in der Temperatur von oben oder unten dem Übergangspunkt nähert und wird Null, wenn sie zu einer statischen Verschiebung der Atome führt.

Zur Charakterisierung des Phasenübergangs genügt es im Prinzip, diese temperaturabhängige Schwingung zu untersuchen. Möchte man jedoch ein quantitatives Bild von den interatomaren Kraftverhältnissen und insbesondere deren Veränderung mit der Phasenumwandlung bekommen, so muß man die

Phononendispersion in beiden Phasen kennen und sie an geeignete gitterdynamische Modelle anpassen. Damit erhält man Aussagen über die Stabilität beider Phasen und die Kräfte, die für den Phasenübergang maßgeblich sind.

Charakterisiert man Schwingungen durch ihre Frequenz ω und den Wellenvektor $\mathbf{q}$, so kann man die Dispersion der Schwingungen als die Funktion $\omega(\mathbf{q})$ angeben; der Wellenvektor, mit dem ein Phonon kondensiert, wird mit $\mathbf{q}_0$ bezeichnet. Prinzipiell kann eine Softmode an jedem Punkt innerhalb der Brillouin-Zone kondensieren, dies erlaubt eine Klassifizierung des Phasenübergangs. Eine Softmode, die eine displazive Phasenumwandlung ohne Überstrukturbildung verursacht, kondensiert am Γ -Punkt (Zentrum der Brillouin-Zone). Kondensiert eine Softmode am Zonenrand, so entspricht dies einer Umwandlung mit Verdoppelung der Elementarzelle in der entsprechenden Richtung, es entsteht ein neuer Γ -Punkt. Bei n -facher Überstrukturbildung (n =ganze Zahl) kondensiert die Softmode bei dem Wellenvektor $\mathbf{q}_0 = 1/n$.

Eine weitere Möglichkeit ist eine Phasenumwandlung, die einer nicht ganzzahligen Vervielfachung der Elementarzelle entspricht. Es bildet sich also eine strukturelle, stabile Überwelle aus, die nicht kommensurabel mit dem zugrundeliegenden Gitter ist, ihre Wellenlänge ist temperaturabhängig. Solche *inkommensurablen Phasen*, die strenggenommen die Gitterperiodizität zerstören, sind gegenwärtig Gegenstand intensiver Untersuchungen in der Festkörperforschung. In den letzten Jahren wurden an einer Reihe von Substanzen inkommensurable Phasen gefunden, z.B. Thioharnstoff, ThBr_4 , NaNO_2 etc.. Verschiedene theoretische Modelle sind in der Lage, inkommensurable Phasen zu beschreiben, so spielt z.B. die Relaxation des Ordnungsparameters bei Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen eine wichtige Rolle (z.B. NaNO_2 , Durand et al., 1983). Bei displaziven inkommensurablen Phasenübergängen ist die anharmonische Wechselwirkung niederenergetischer Phononen von entscheidender Bedeutung (dynamischer Ursprung, z.B. KH_2PO_4 , Luthi, Rehwald, 1981). Jedoch wurde nicht bei allen Substanzen, bei denen dies aus theoretischer Sicht möglich ist, eine inkommensurable Phase gefunden (z.B. SbSJ Ponyet et al., 1979, oder KTaO_3 , Axe et al., 1970). Eine allgemeine Erklärung der Mechanismen und Ursachen

displaziver inkommensurabler Phasenumwandlungen ist somit noch nicht abzusehen.

Experimentell kann man Phasenumwandlungen mit verschiedenen statischen und dynamischen Methoden untersuchen, so z.B. mit der DTA, Elektronenmikroskopie, Röntgen- und Neutronenstreuung, Infrarot- und Ramanspektroskopie. Die leistungsfähigste Methode, die eine genaue qualitative und quantitative Analyse der Dynamik von Phasenübergängen erlaubt, ist die inelastische Neutronenstreuung. Mit ihrer Hilfe kann man Phononen in der gesamten Brillouin-Zone messen, so daß die Phononendispersion weitestgehend zugänglich ist.

Ein bekannter Vertreter für eine displazive Phasenumwandlung ist die Hoch-Tief-Umwandlung im Quarz; sie wurde schon 1889 von Le Chatelier entdeckt. Quarz wurde bis 1982 als der Prototyp einer Γ -Punkt Softmode getriebenen Phasenumwandlung angesehen. Die wichtigsten grundlegenden Arbeiten zum Softmodeverhalten wurden von Axe und Shirane (1970) und von Boysen et al. (1980) durchgeführt. Erst in jüngster Zeit wurde von Bachheimer et al. (1983) entdeckt, daß mit der Phasenumwandlung eine inkommensurable Zwischenphase in Zusammenhang steht. Sie ist gekennzeichnet durch einen Wellenvektor von $q \approx 0.03 a^*$ und einer Phasenbreite von nur 1.5 K. Dies wurde auch von Gouhara et al. (1983, 1984) bestätigt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Mechanismus der inkommensurablen Phase im Quarz unter verschiedenen Aspekten zu untersuchen; dies sind die Gitterdynamik in den Hoch- und Tiefphasen, die Untersuchung der Phononenkopplung im unteren Frequenzbereich (<1.5 THz) sowie die Temperaturabhängigkeit der Kopplung. Dabei sollte insbesondere der Einfluß der Phononenwechselwirkung auf die Bildung der inkommensurablen Phase untersucht werden. Zum Vergleich der gitterdynamischen Parameter wurde das isotype AlPO_4 herangezogen. Dabei gelang im Rahmen dieser Arbeit auch im AlPO_4 der Nachweis einer inkommensurablen Zwischenphase.

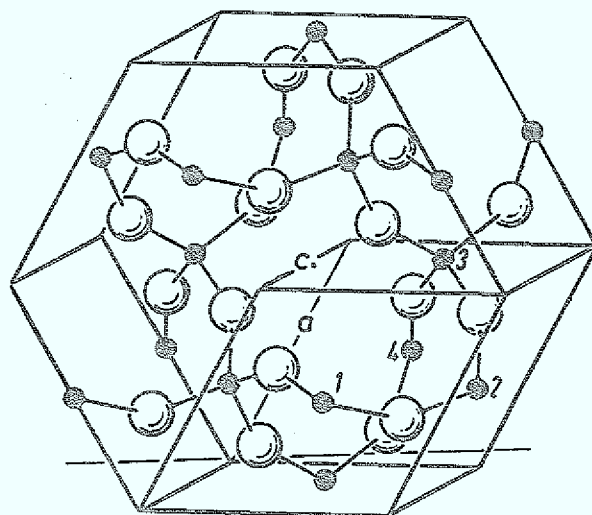
Grundlage für das Verständnis der experimentellen Ergebnisse und der Diskussionen ist die Theorie der Phasenübergänge und der inkommensurablen Phasen sowie die Neutronenstreuung und die Phononentheorie. Die vorliegende Arbeit ist dementsprechend aufgebaut: In den ersten fünf Kapiteln

werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen vorgestellt. In Kapitel 6 werden alle Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

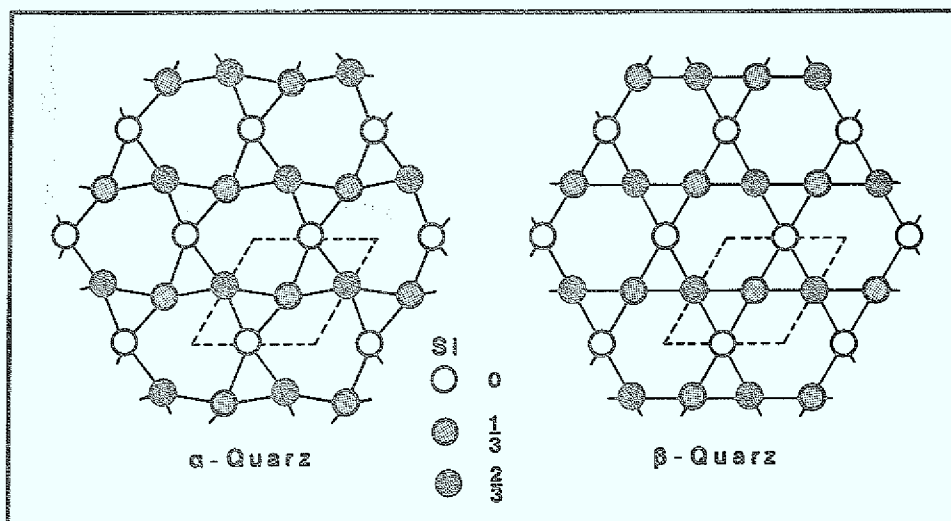
2.0 QUARZ UND AlPO_4

Die Polymorphie des Siliziumdioxids ist überaus vielfältig. Die bekanntesten Normaldruck-Modifikationen sind Quarz, Tridymit und Cristobalit. Jede dieser drei Modifikationen bildet eine Hoch- und Tiefform. Stets sind die Siliziumatome von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben, der Hauptunterschied in den Strukturen äußert sich erst in den höheren Koordinationssphären. Jedes Sauerstoffatom gehört zu zwei Tetraedern, so daß sich ein dreidimensionales unendliches Netzwerk (Tetraedergerüst) ausbildet. Die Tetraeder sind in sich sehr stark gebunden, so daß man sie als nahezu starre Körper ansehen kann. Intertetraederbindungen sind deutlich schwächer und sorgen somit für die große Beweglichkeit des gesamten Netzwerks. In den Gerüsten bilden sich je nach Modifikation unterschiedlich große Hohlräume, das dichteste Gerüst bildet Quarz. Die Strukturdaten für Quarz findet man in den Arbeiten von Young (1962), Smith, Alexander (1963), Le Page et al. (1980) und Wright, Lehmann (1981), für AlPO_4 in Schwarzenbach (1966) und Ng, Calvo (1976). Die Tetraeder sind verzerrt. Das Gerüst ist in der Lage, Fremdionen einzubauen, wodurch eine Reihe von physikalischen Eigenschaften, z.B. die Phasenumwandlungstemperatur, stark beeinflusst werden können. Eine besonders angenehme Eigenschaft macht Quarz zu einem häufig untersuchten Objekt: er läßt sich gut züchten und kommt außerdem schon in der Natur in Form großer Kristalle (mehrere 100 cm^3) vor. So wurden am Quarz eine Reihe physikalischer Eigenschaften, wie z.B. die optische Aktivität, der pyro- und piezoelektrische Effekt, elastische Eigenschaften und nichtlineare optische Effekte sehr detailliert untersucht. Auch in technologischer Hinsicht nimmt Quarz eine bedeutende Stellung ein, z.B. in der optischen Industrie und vor allem in der Elektronik als sehr frequenzstabiler Oszillator. Das besondere Temperaturverhalten der elastischen Konstanten erlaubt es Quarz als Resonator mit temperaturunabhängiger Frequenz einzusetzen.

Im folgenden wird neben Quarz aus der großen Zahl isostruktureller Substanzen das AlPO_4 betrachtet, in dem die Tetraeder alternierend und geordnet mit Al und P Atomen besetzt sind. Dies führt zu einer Verdoppelung der c-Achse und zu unterschiedlich großen Tetraedern.



a



b

Abbildung 1. Strukturen von Quarz: a) Tiefquarz (Klockmann, 1978), b) Tief- und Hochquarz (Evans, 1976), Projektion entlang c auf die x - y -Ebene.

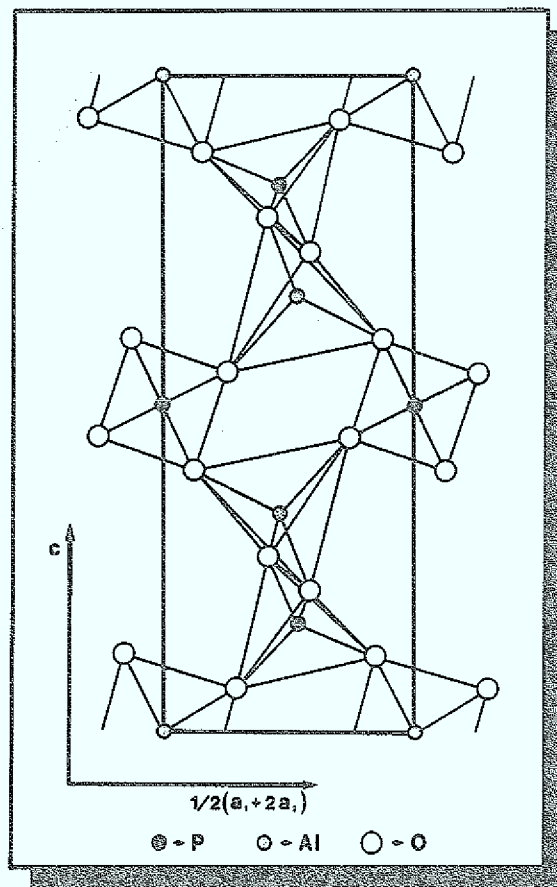


Abbildung 2. Struktur von Tief-AlPO₄: Projektion entlang a_1 auf die y-z-Ebene.

Unterhalb 847 K gehört Quarz zur Raumgruppe $P3_121$ bzw. $P3_221$ (α -Quarz, α -AlPO₄, siehe Abb.1 und 2). Die Struktur ist in c-Richtung durch die Bildung einer Helix ausgezeichnet. Man unterscheidet Rechts- und Linksquarz nach dem Drehsinn der Polarisationssebene des Lichts, verursacht durch die Links-bzw. Rechtsschrauben in der Struktur. In der Regel bilden sich im Quarz meroedrische Zwillinge durch eine 180° Rotation um die c-Achse (Dauphinéer Zwillinge, die mit α_1 und α_2 bezeichnet werden).

In der Hochphase (β -Quarz, β -AlPO₄) gehört Quarz zur Raumgruppe P6₄22 bzw. P6₂22. Die Tiefquarzstruktur ist in Abb.1a räumlich dargestellt. Abb.1b zeigt eine Projektion der Tief- und Hochquarzstruktur auf die x-y-Ebene. In der β -Quarzstruktur stellt sich genau eine mittlere Position zwischen den beiden Tieftemperaturpositionen α_1 und α_2 ein. Zwischen den Phasen α und β existiert eine langwellig modulierte inkommensurable Phase, die in den Kapiteln 6.2 und 6.4 ausführlich diskutiert wird.

Somit wird der α - β -Phasenübergang nicht durch eine einfache Γ -Punkt Softmode getrieben, die einer kollektiven Teilchenverschiebung von α nach β entspricht. Vielmehr kondensiert die Softmode innerhalb der Brillouin-Zone und gibt somit dem Phasenübergang einen anderen Charakter. Ein Aspekt dieser Arbeit ist es, den Umwandlungsmechanismus aus der Dynamik herzuleiten.

3.0 DYNAMIK VON KRISTALLGITTERN

3.1 PHONONENTHEORIE

Das folgende Kapitel liefert einen kurzen Abriß der Theorie der Gitterdynamik und Neutronenstreuung, die zum weiteren Verständnis der Arbeit notwendig ist.

Die Dynamik von Kristallgittern spielt in vielen Gebieten der Festkörperforschung eine bedeutende Rolle. Wichtige Eigenschaften, die man mit Hilfe der Gitterdynamik aus den interatomaren Kräften ableiten kann, sind z.B. Elastizität, Kompressibilität, spezifische Wärme, Zustandsdichte und die Ausbreitung von Schallwellen. Die Teilchen eines Kristalls schwingen infolge thermischer Anregung um ihre Gleichgewichtslage. Dabei sind die interatomaren Wechselwirkungen Ursache für die rücktreibenden Kräfte. Die Amplituden der Schwingungen sind gewöhnlich klein, verglichen mit den Teilchenabständen. Man kann deshalb die Gitterschwingungen wie harmonische Oszillatoren behandeln, deren Energie quantisiert ist (Phononen). Im folgenden wird gezeigt, wie man aus der Hamiltonfunktion für den 3-dimensionalen Fall die Energieeigenwerte und Eigenvektoren der Phononen berechnen kann. Dies ist mit verschiedenen Modellen für die interatomaren Kräfte möglich, von denen nur diejenigen beschrieben werden, die in dieser Arbeit zur Berechnung der Phononendispersion angewendet wurden. Da die Ableitung etwas aufwendig ist, können nur die wesentlichen Schritte skizziert werden. Eine ausführliche Ableitung findet man z.B. bei Leibfried (1955) und Cochran (1967).

In der harmonischen Näherung kann man die potentielle Energie in eine Taylor-Reihe nach den Auslenkungen entwickeln, in der die kubischen und höheren Terme vernachlässigt werden. Das lineare Glied verschwindet, weil um die Gleichgewichtslage entwickelt wird. Es ist vorteilhaft, die Teilchen doppelt zu indizieren, einmal nach der zugehörigen

Elementarzelle $r_l = \sum_i l_i a_i$ (l nummeriert die Elementarzellen, a_i sind die Basisvektoren der primitiven Elementarzelle) und zum andern nach dem Ortsvektor in der primitiven Zelle r_κ ($\kappa = 1, \dots, N$; N ist die Anzahl der Teilchen pro Elementarzelle). Also gilt: $r_{\kappa l} = r_l + r_\kappa$. Die momentane Position eines Teilchens während einer Schwingung ist: $R_{\kappa l} = r_{\kappa l} + u_{\kappa l}$, wobei $u_{\kappa l}$ der Auslenkungsvektor des Teilchens (κl) ist. Damit kann man die Hamiltonfunktion des Systems schreiben als:

$$H = 1/2 \sum_{\kappa l} m_\kappa \dot{u}_{\kappa l}^2 + 1/2 \sum_{\kappa l \kappa' l'} \phi(\kappa l, \kappa' l') u(\kappa l) u(\kappa' l') \quad (3.1)$$

Die Bewegungsgleichung ist:

$$m_\kappa \ddot{u}_{\kappa l} = - \sum_{\kappa' l'} \phi(\kappa l, \kappa' l') u(\kappa' l') \quad (3.2)$$

$\phi(\kappa l, \kappa' l')$ ist die Matrix der Kraftkonstanten. Sie sind definiert als die Ableitungen des Potentials ϕ nach den Auslenkungen in der Gleichgewichtslage für $(\kappa l) \neq (\kappa' l')$ (Index $_0$):

$$\phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') = -(\partial^2 \phi / \partial u_\alpha(\kappa l) \partial u_\beta(\kappa' l'))_0 \quad (3.3)$$

α und β sind Vektorkomponenten (x, y, z) und (x', y', z') . $\phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l')$ hat eine anschauliche Bedeutung: $-\phi_{\alpha\beta} x$ ist die Kraft auf das Atom (κl) in Richtung α , wenn das Atom ($\kappa' l'$) in Richtung β um x verschoben wird und alle übrigen Teilchen in der Gleichgewichtslage bleiben. Der Selbstterm $\phi(\kappa l, \kappa l)$ beschreibt die rücktreibende Kraft, wenn nur das Teilchen (κl) ausgelenkt wird und alle anderen in Ruhe bleiben. Das lokale Potential $\phi(\kappa l, \kappa l)$ ist die Summe der Paarpotentiale $\phi(\kappa l, \kappa l) = -\sum_{\kappa' l'} \phi(\kappa l, \kappa' l')$ mit $\kappa l \neq \kappa' l'$ und nicht die zweite Ableitung eines Selbstpotentials. Das lokale Potential wird in den Kapiteln 6.1 und 6.3 für die Sauerstoffatome in Quarz und $AlPO_4$ berechnet. Es wird angenommen, daß die adiabatische Näherung gilt, d.h. die Elektronen bleiben bei den Gitterschwingungen im Grundzustand, weil die Kerne sich im Vergleich zu den Elektronen langsam bewegen. Betrachtet man Zentralkräfte, $\phi(r) = \phi(|r|)$, so ergibt sich für die Kraftkonstanten:

$$\phi_{\alpha\beta}(\lambda\lambda') = -(L - T) r_{\alpha} r_{\beta} r^{-2} - T\delta_{\alpha\beta} \quad (3.4)$$

mit

$$L(r_{\lambda\lambda'}) = \phi''(r_{\lambda\lambda'})$$

$$T(r_{\lambda\lambda'}) = 1/r_{\lambda\lambda'} \quad \phi'(r_{\lambda\lambda'})$$

$r_{\lambda\lambda'} = r_{\lambda} - r_{\lambda'}$, wobei λ das Atom κl und λ' das Atom $\kappa' l'$ bezeichnet. ϕ' und ϕ'' sind die Ableitungen des Potentials. Mit dem Ausdruck (3.4) erhält man die Steigung und Krümmung der Potentiale. Man kann somit aus den prinzipiell meßbaren Kraftkonstanten die effektiven Potentiale bestimmen, die aus der Summe der Paarpotentiale gebildet sind.

Ziel der folgenden Ableitung ist die Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren des Systems aus der Bewegungsgleichung (3.2).

Die Bewegungsgleichung (3.2) ist ein System von $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen. Als Lösungsansatz nimmt man ebene Wellen an, die sich parallel q ausbreiten.

$$u_{\kappa l} = 1/2(Nm_{\kappa})^{-1/2} e(\kappa|q) \exp\{i(qr_{\kappa l} - \omega(q)t)\} \quad (3.5)$$

$e(\kappa|q)$ ist der normierte Eigenvektor. Setzt man (3.5) in die Bewegungsgleichung (3.2) ein, so erhält man

$$\omega^2(q)e(\kappa|q) = \sum_{\kappa\kappa'} D(\kappa\kappa'|q) e(\kappa'|q) \quad (3.6)$$

Dies ist die Eigenwertgleichung für die dynamische Matrix $D(q)$ mit den Komponenten

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|q) = (m_{\kappa}m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_l \phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') \exp\{iq(r_{\kappa' l'} - r_{\kappa l})\} \quad (3.7)$$

Die dynamische Matrix hat die Dimension $3N \times 3N$, wenn N die Zahl der Atome in der primitiven Zelle ist. Sie ist die fouriertransformierte Kraftkonstantenmatrix. Gleichung (3.6) kann man umschreiben zu

$$\sum_{\kappa'} [D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | q) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \omega^2(q)] e_{\beta}(\kappa' | q) = 0 \quad (3.8)$$

Wenn dieses homogene Gleichungssystem nichttriviale Lösungen haben soll, muß die Determinante der Koeffizienten verschwinden:

$$|D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' | q) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \omega^2(q)| = 0 \quad (3.9)$$

Man erhält für jeden Wert von q $3N$ Eigenwerte $\omega_j^2(q)$ mit $j=1, \dots, 3N$. Dies sind die Frequenzen der Eigenschwingungen des Gitters. Sie sind reell, da die Matrix hermitesch ist. In der quantenmechanischen Behandlung (z.B. Marshall und Lovesey, 1971, Messiah, 1970) ist der Eigenzustand des Kristalls durch die Zahl der Schwingungsquanten $\hbar\omega(q_j)$ (Phononen) in jeder der $3N$ Gitterschwingungen charakterisiert. Zu den Eigenwerten $\omega^2(q)$ kann man die Eigenvektoren $e_{\alpha}(\kappa | q)$ berechnen, dies sind die Polarisationsvektoren der Phononen (siehe Gleichung 3.5). Die Anwendung der Polarisationsvektoren wird in Kapitel 3.3.2 diskutiert. Durch die Diagonalisierung des Hamiltonoperators sind die $3N$ Bewegungsgleichungen entkoppelt. Nichtdiagonale Glieder koppeln die Bewegungsgleichungen und ermöglichen eine anharmonische Näherung der Gitterdynamik. Dies wird in Kapitel 6.5.2 angewendet.

3.2 GITTERDYNAMISCHE MODELLE

Im letzten Kapitel wurde die dynamische Matrix vorgestellt, aus der man die Phononendispersion (alle Phononen in q und ω) und die Eigenvektoren der Phononen bestimmen kann. Man löst die Bewegungsgleichung (3.2), in der $\phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l')$ der Kraftkonstantentensor ist. Der Zusammenhang zwischen

Kraftkonstanten und Potentialen ist in Gleichung (3.4) dargestellt. Nimmt man die Kraftkonstanten als Parameter an, so ist sofort klar, daß man keinen expliziten Potentialansatz braucht, um die dynamische Matrix aufzustellen (Born-von Karman Modell). Die Kraftkonstantenmatrix enthält drei Diagonalelemente, die anschaulich durch axialsymmetrische Federn repräsentiert werden. L (Gleichung 3.4) ist die longitudinale Komponente, T sind die orthogonalen transversalen Komponenten der Kraftkonstanten bezogen auf den Abstand. Man spricht auch von longitudinalen und transversalen Federn. Die Federn sind ein Maß für die interatomaren Kräfte im Kristall. In Kapitel 3.1 wurde gezeigt, daß man aus diesen Federn die Potentiale der Teilchen bestimmen kann (nur ϕ' und ϕ''). Gerade darin besteht das gitterdynamische Modell: man benötigt Kraftkonstanten zur Lösung des Eigenwertproblems (3.2). Dabei variiert man entweder die Potentiale oder die Kraftkonstanten so, daß die berechneten Eigenwerte und Eigenvektoren die experimentell ermittelten Phononen möglichst genau reproduzieren. Die Parameter und insbesondere deren Empfindlichkeit für die Phononendispersion sind besonders signifikant, wenn man einige strenge Randbedingungen erfüllt. Eine der Bedingungen ist, daß keine Kraft auf ein Atom wirken darf, wenn man den gesamten Kristall verschiebt (Translationsinvarianz). Daraus folgt die Bedingung

$$\sum \phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') = 0 \quad (3.10)$$

Rechnet man damit die Eigenwerte aus, so sieht man, daß drei Phononenfrequenzen im Zentrum der Brillouin Zone (Γ -Punkt) Null sind (das sind die akustischen Phononen, $\omega(\mathbf{q})$ geht mit $\mathbf{q}$ linear gegen 0).

Eine zweite Bedingung ist: es darf keine Kraft auf ein Teilchen wirken, wenn der ganze Kristall gedreht wird. Dies ist die Rotationsinvarianz. Später wird gezeigt, daß durch diese Bedingung erhebliche Restriktionen

bei der Wahl der Parameter entstehen. Die Randbedingungen sind allgemein als Born-Huang Bedingungen bekannt.¹

Die Lösung des Eigenwertproblems (Gleichung 3.9) läßt sich durch die Anwendung der Gruppentheorie erheblich vereinfachen. Dazu muß man die Wirkung der Symmetrioperationen auf die Gitterschwingungen untersuchen. Eine ausführliche gruppentheoretische Behandlung der Eigenschwingungen von Punktsystemen findet man z.B. in Maradudin, Vosko (1968) und Matossi (1961), eine detaillierte Beschreibung an dieser Stelle würde zu weit führen. Einige grundlegende Bemerkungen sind jedoch für das weitere vorteilhaft.

Das Wigner'sche Theorem sagt (Wigner, 1933): "Wenn der Hamiltonoperator H , der ein quantenmechanisches System beschreibt, eine Gruppe von Symmetrioperationen besitzt, und R eine davon ist, und wenn Ψ eine Eigenfunktion von H ist, dann ist $R\Psi$ ebenfalls eine Eigenfunktion von H , die denselben Eigenwert E besitzt wie Ψ ". Das heißt, die Symmetrieverhältnisse gelten auch für Phononen. Man kann also mit Hilfe der Gruppentheorie Gitterschwingungen charakterisieren. Dabei beschreibt man die Schwingungen in Normalkoordinaten (Normalschwingungen). Das sind die Koordinaten der Eigenvektoren. Sie sind lineare Funktionen der Atomlagekoordinaten. Die potentielle Energie des Systems läßt sich als Summe von Quadraten der Normalkoordinaten entwickeln. Es ist klar, daß die potentielle Energie nicht durch Symmetrioperationen verändert werden darf. Diese Invarianzbedingung bringt Restriktionen für die Normalkoordinaten. Die Eigenvektoren transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe der Symmetrioperationen. Eine Anzahl von Normalschwingungen können zu derselben irreduziblen Darstellung gehören. Welche Phononen welcher irreduziblen Darstellung zugeordnet werden müssen, kann man aus deren Charaktere ermitteln. Dazu gibt es ver-

¹ Eine mathematische Behandlung der Randbedingungen findet man z.B. bei Cochran und Cowley (1967).

schiedene Verfahren, die u.a. bei Ljubarski (1962) ausführlich dargestellt sind. In dieser Arbeit wird ein Programmsystem benutzt, das in Kapitel 6.1.2 beschrieben wird. Man beschafft sich sogenannte symmetrieangepaßte Koordinaten, mit denen man den 3N-dimensionalen Tensor D in irreduzible Bestandteile zerlegen kann. Die einzelnen Bestandteile werden nach irreduziblen Darstellungen geordnet, und damit wird die dynamische Matrix blockweise diagonalisiert. Damit hat man ein Instrument zur Klassifizierung der Schwingungstypen, d.h. man kann untersuchen, welche Schwingungen das gleiche Symmetrieverhalten zeigen. Dieses Verfahren vereinfacht die Lösung des Eigenwertproblems erheblich.

In Systemen mit ionarem Bindungsanteil sind langreichweitige Kräfte wichtig. Diese kann man im sogenannten *rigid ion* Modell mit einem Coulomb Potential behandeln. Das *rigid ion* Modell wird neben dem Born-von Karman Modell im $AlPO_4$ angewendet und in Kapitel 6.1 diskutiert. Neben dem Coulomb-Potential ist ein weiteres repulsives Potential zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig, z.B. das Born-Mayer Potential:

$$\phi^{(C)}(r_{\lambda\lambda'}) = z_{\kappa} z_{\kappa'} e^2 / r_{\lambda\lambda'} \quad (3.11)$$

$$\phi^{(R)}(r_{\lambda\lambda'}) = b_{\lambda\lambda'} \exp\{-r_{\lambda\lambda'} / \rho\} \quad (3.12)$$

$\phi^{(R)}$ ist das Abstoßungspotential, $\phi^{(C)}$ das Coulomb Potential, $r_{\lambda\lambda'}$ ist der Abstand zweier Teilchen $\lambda=(\kappa l)$ und $\lambda'=(\kappa' l')$, b, ρ sind Modellparameter. Aus den Potentialen ergibt sich die gesamte Kraftkonstante zu:

$$\phi_{\alpha\beta}(\lambda\lambda') = \phi_{\alpha\beta}^{(R)}(\lambda\lambda') + \phi_{\alpha\beta}^{(C)}(\lambda\lambda') \quad (3.13)$$

Die gesamte dynamische Matrix setzt sich aus der Matrix der kurzreichweitigen Kräfte und der Coulomb Matrix zusammen:

$$D = R + ZCZ \quad (3.14)$$

Dabei sind Z die Diagonalmatrizen der Ionenladungen z_{κ} , $z_{\kappa'}$, R die Matrix der kurzreichweitigen Kräfte und C die Coulomb Matrix. Damit erhält man die fouriertransformierte Kraftkonstantenmatrix:

$$R_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | q) = \sum_l \phi_{\alpha\beta}^{(R)}(\kappa, l, \kappa', l') \exp\{iq(r_{\kappa' l'} - r_{\kappa l})\} \quad (3.15)$$

und

$$z_{\kappa} z_{\kappa'} C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | q) = \sum_l \phi_{\alpha\beta}^{(C)}(\kappa, l, \kappa', l') \exp\{iq(r_{\kappa' l'} - r_{\kappa l})\} \quad (3.16)$$

Die Reihe in dem Ausdruck für die Coulomb Matrix wird nach Ewald (1921) oder Bertaut (1978) berechnet. Nun kann man die Bewegungsgleichungen umschreiben zu:

$$m\omega^2 u = Ru + ZCZu \quad (3.17)$$

Damit kann man analog Gleichung (3.6) das Eigenwertproblem lösen.

3.3 NEUTRONENSTREUUNG

Nachdem die für die vorliegende Arbeit wesentlichen Aspekte der Gitterdynamik kurz zusammengefaßt wurden, soll im folgenden gezeigt werden, wie man Phononen experimentell mit Neutronen bestimmen kann.

Das Neutron ist eine einzigartige Sonde zur Erforschung kondensierter Materie, wie z.B. Flüssigkeiten, amorphe und kristalline feste Stoffe; letztere interessieren hier. Eine Reihe von grundlegenden Eigenschaften macht dies deutlich:

- Die Wellenlänge thermischer Neutronen ist vergleichbar mit den Atomabständen fester Körper (Größenordnung 10^{-1} nm). Deshalb gibt es bei der Streuung an einem periodischen Gitter Interferenzeffekte,

ähnlich wie bei Röntgenstrahlen. Neutronen eignen sich somit zur Untersuchung der Struktur kondensierter Materie.

- Thermische Neutronen haben Energien im Bereich der Gitterschwingungen, damit sind inelastische Streuprozesse und Anregungen im meV-Bereich möglich.
- Das Neutron hat ein magnetisches Moment und kann mit den magnetischen Momenten im Festkörper wechselwirken.
- Da das Neutron ein neutrales Teilchen ist, kann es im Gegensatz zu Elektronen oder Ionen sehr tief in den Festkörper eindringen. Absorption geschieht durch Neutroneneinfang und ist im Vergleich zu Röntgenstrahlen auch für schwere Kerne oft gering.

Die für diese Arbeit wichtigste Eigenschaft der Neutronen ist die Möglichkeit, dynamische Vorgänge in Kristallen gleichzeitig räumlich und zeitlich aufzulösen. Abb.3 zeigt das Frequenz - Wellenlängendiagramm für Neutronen und elektromagnetische Strahlung. Man sieht, daß Neutronen im Gegensatz zu allen anderen Strahlungen gleichzeitig Wellenlängen atomarer Dimensionen und Frequenzen im THz-Bereich haben. Für die Wechselwirkung der Neutronen mit Atomen sind Kernkräfte verantwortlich und die Streuzentren können als punktförmig angesehen werden. Da der Kernradius klein ist im Vergleich zur Neutronenwellenlänge ($r_{\text{kern}} \approx 10^{-15} \text{ m}$, $\lambda_n \approx 10^{-10} \text{ m}$), ist die Streuung nahezu isotrop. Man kann also die Streuung im Prinzip mit einem Parameter, der Streulänge b , beschreiben. Die Streulänge b ist die Amplitude der vom Kern ausgehenden Kugelstreuwellen mit

$$\Psi(r) = e^{ikr} - b/|r| e^{i|k||r|}; \quad (3.17)$$

sie ist abhängig von Kerneigenschaften wie z.B. Isotop und Kernspin, wobei die Abhängigkeit nicht durch eine einfache Funktion beschrieben werden kann. Man kann mit Neutronen nicht nur leichte Teilchen, sondern auch

Kerne mit ähnlichen Massezahlen und Isotope deutlich unterscheiden, was mit Röntgenstrahlen nicht möglich ist.

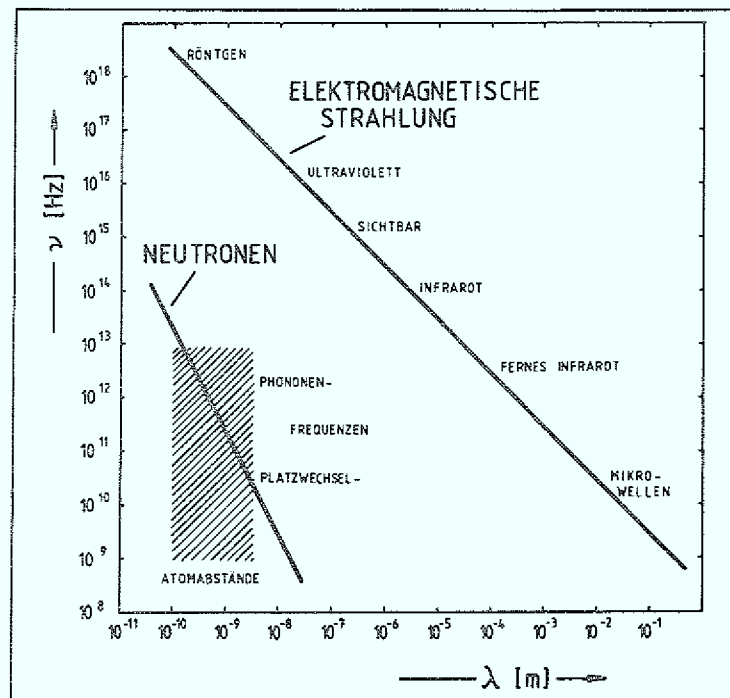


Abbildung 3. Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenlänge für Neutronen und elektromagnetische Strahlung.

3.3.1 Allgemeine Streutheorie

In diesem Kapitel wird gezeigt, was man aus einem Neutronenstreuexperiment lernen kann und wie sich die Ergebnisse inter-

pretieren lassen. Dazu wird zunächst die dem Experiment zugängliche Größe, die Streufunktion, hergeleitet. Eine Interpretation der Streufunktion ist mit den Korrelationsfunktionen möglich, die kurz vorgestellt werden.

Bei einem Neutronenstreuexperiment wird eine Welle mit dem Wellenvektor k_i durch ein System von Streuzentren (Probe) gestört, man betrachtet die gestreuten Neutronen in Richtung k_f (Abb.4).

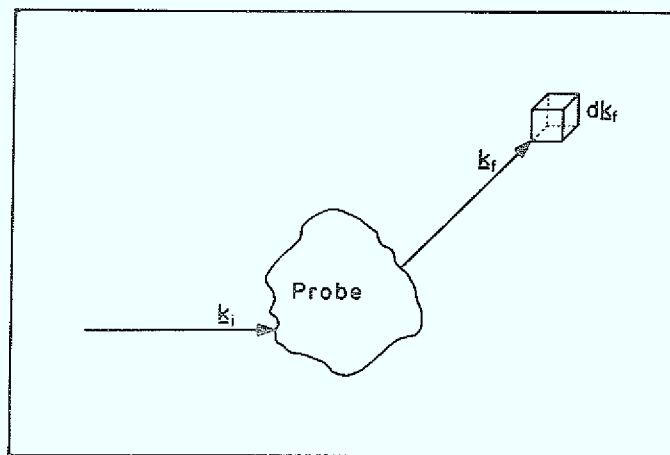


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Streuung

Die Wahrscheinlichkeit der Streuung $W(k_i \rightarrow k_f)$ geht aus einer störungstheoretischen Behandlung hervor (Fermi's goldene Regel):

$$W(k_i \rightarrow k_f) = (2\pi/\hbar) \left| \int d\mathbf{r} \Psi^*(k_f) V \Psi(k_i) \right|^2 \rho(k_f | E) \quad (3.18)$$

V ist das Wechselwirkungspotential zwischen den einfallenden Neutronen und der Probe, es ist ortsabhängig, $\Psi(k_i)$ und $\Psi(k_f)$ sind die Wellenfunktionen der einfallenden und gestreuten Welle, $\rho(E)$ ist die Dichte der Streuzustände in einem Energieintervall. Mit dieser Beziehung läßt sich der differentielle Streuquerschnitt ableiten, ohne daß man die Wechselwirkung zunächst näher betrachtet. Eine wichtige Größe dabei ist auch die Anzahl der Neutronen im Strahl. Somit ergibt sich der Streuquerschnitt aus der Streuwahrscheinlichkeit $W(k_i \rightarrow k_f)$ pro einfallendem Neutronenfluß:

$$d^2\sigma/d\Omega d\omega = W(k_i \rightarrow k_f) (L/2\pi)^3 dk_f \quad (3.19)$$

(L = normiertes Volumen, Ω = Raumwinkelement). Dabei ist $(L/2\pi)^3 dk_f$ die Anzahl der Zustände im Intervall $d\Omega d\omega$. Es ist vorteilhaft, das Integral in der Funktion $W(k_i \rightarrow k_f)$ in der Dirac'schen Notation zu schreiben:

$$\langle k_f | V | k_i \rangle,$$

Bisher ist noch nichts über die Probe bekannt. Um aus der Funktion $W(k_i \rightarrow k_f)$ Informationen über den Zustand der Probe zu erhalten, muß man das Wechselwirkungsintegral in der Gleichung (3.18) analysieren. Dabei reduziert man die 6-dimensionale Funktion auf die 4 Dimensionen Q und ω : Impuls und Energie können sich beim Streuprozess ändern:

$$\text{Impulsübertrag:} \quad \hbar Q = \hbar(k_i - k_f) \quad (3.20)$$

$$\text{Energieübertrag:} \quad \hbar \omega = \hbar^2/2m_n (k_i^2 - k_f^2) \quad (3.21)$$

Für die Streuung gilt der Impuls- und Energieerhaltungssatz. In der Probe können bei der Streuung diskrete Quantenzustände γ angeregt werden. Der Zustand des Neutrons ändert sich dann von $|k_i\rangle$ nach $|k_f\rangle$ und der Zustand der Probe von $|\gamma\rangle$ nach $|\gamma'\rangle$ (Dirac'sche Notation). Ob diese Übergänge stattfinden können hängt von der Wechselwirkung zwischen Neutronen und Probe ab. Die Anfangs und Endzustände müssen also in der Funktion $W(k_i \rightarrow k_f)$ (3.18) berücksichtigt werden. Mit dem Energieerhaltungssatz

$$\hbar^2 k_i^2 / 2m_n + E_\gamma = \hbar^2 k_f^2 / 2m_n + E_{\gamma'}, \quad (3.22)$$

erhält man für den inelastischen partiellen differentiellen Streuquerschnitt:

$$(d^2\sigma/d\Omega dE) = k_f/k_i (m_n/2\pi\hbar^2)^2 |\langle k_f \gamma' | V | k_i \gamma \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\gamma - E_{\gamma'}) \quad (3.23)$$

Den totalen differentiellen Streuquerschnitt erhält man, wenn man über alle Probenendzustände γ' summiert und über alle Anfangszustände (mit der Besetzungswahrscheinlichkeit p_γ) mittelt:

$$(d^2\sigma/d\Omega dE) = k_f/k_i (m_n/2\pi\hbar^2)^2 \sum_\gamma p_\gamma \sum_{\gamma'} |\langle k_f \gamma' | V | k_i \gamma \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\gamma - E_{\gamma'}) \quad (3.24)$$

Die einzige, bisher noch nicht behandelte Größe, die man benötigt, um den totalen differentiellen Streuquerschnitt zu berechnen, ist das Wechselwirkungspotential V . Ein Ansatz, der mit der Born'schen Näherung (3.24) eine isotrope Streuung liefert, ist folgende Delta Funktion (die Delta Funktion kann wegen der punktförmigen Kerne angesetzt werden):

$$V(r) = 2\pi\hbar^2/m_n \sum_{\kappa} b_{\kappa} \delta(r - r_{\kappa}) \quad (3.25)$$

(Fermi Pseudopotential)

(m_n ~ Neutronenmasse, b_{κ} ~ Streulänge des Kerns κ , r_{κ} ~ Ortsvektor des Kerns κ , N ~ Anzahl der Kerne). Rechnet man das Integral $\langle k_f | V | k_i \rangle$ aus, so ergibt sich für den Streuquerschnitt

$$(d^2\sigma/d\Omega dE) = N^{-1} k_f/k_i \sum_{\gamma} p_{\gamma} \sum_{\gamma'} |\langle \gamma' | \sum_{\kappa} b_{\kappa} e^{iQr_{\kappa}} | \gamma \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\gamma} - E_{\gamma'}) \quad (3.26)$$

Der Faktor $1/N$ resultiert aus der Normierung des doppelt differentiellen Streuquerschnitts auf ein Streuzentrum. Wenn man annimmt, daß keine Korrelation zwischen den Orten der Streuzentren und den Streulängen b_{κ} besteht, kann man folgende Mittelwerte bilden:

$$\bar{b} = 1/N \sum_{\kappa} b_{\kappa} \quad , \quad \overline{b^2} = 1/N \sum_{\kappa} b_{\kappa}^2$$

Damit kann man die Streulängen in zwei Terme aufspalten:

$$b_{\kappa}, b_{\kappa'} = \bar{b}^2 + \delta_{\kappa, \kappa'} (\overline{b^2} - \bar{b}^2) \quad (3.27)$$

Für den differentiellen Streuquerschnitt ergeben sich entsprechend zwei Terme:

$$(d^2\sigma/d\Omega dE) = (d^2\sigma/d\Omega dE)_{\text{koh}} + (d^2\sigma/d\Omega dE)_{\text{ink}} \quad (3.28)$$

mit

$$(d^2\sigma/d\Omega dE)_{\text{koh}} = N^{-1} k_f/k_i S_{\text{koh}}(Q, \omega) \quad (3.29)$$

$$(d^2\sigma/d\Omega dE)_{\text{ink}} = N^{-1} k_f/k_i S_{\text{ink}}(Q, \omega) \quad (3.30)$$

Dabei sind $S_{\text{koh}}(Q, \omega)$ und $S_{\text{ink}}(Q, \omega)$ die kohärenten und inkohärenten Streufunktionen:

$$S_{\text{koh}}(Q, \omega) = \bar{b}^2 \sum_{\gamma\gamma'} p_{\gamma} \sum_{\kappa} \langle \gamma | e^{-iQr_{\kappa'}} | \gamma' \rangle \langle \gamma' | e^{iQr_{\kappa}} | \gamma \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\gamma} - E_{\gamma'}) \quad (3.31)$$

$$S_{\text{ink}}(Q, \omega) = (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \sum_{\gamma\gamma'} p_{\gamma} \sum_{\kappa} |\langle \gamma' | e^{iQr_{\kappa}} | \gamma \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\gamma} - E_{\gamma'}) \quad (3.32)$$

Gleichung (3.29) nennt man den kohärenten- und (3.30) den inkohärenten differentiellen Streuquerschnitt. Im kohärenten Fall sind die Partialwellen aller Streuzentren phasenrichtig überlagert und enthalten somit alle Informationen über die Korrelation der Teilchen. Im inkohärenten Fall gibt es keine Korrelation zwischen den Teilchen, man kann also die Bewegung einzelner Teilchen beobachten. Aus (3.31) und (3.32) ergeben sich die Streuquerschnitte zu

$$\sigma_{\text{koh}} = 4\pi |\bar{b}|^2 \quad (3.33)$$

und

$$\sigma_{\text{ink}} = 4\pi (\bar{b}^2 - |\bar{b}|^2)$$

Aus Gleichung (3.31) und (3.32) sieht man, daß die Streufunktion nur von Probeneigenschaften abhängt. Mit Gleichung (3.28) hat man somit alle experimentellen Größen.

Eine anschauliche Bedeutung der Streufunktion (3.31 und 3.32) erhält man, wenn man die räumlich und zeitlich Fouriertransformierte bildet. Im wesentlichen sind drei Schritte wichtig (van Hove Formalismus):

1. Man benutzt die Fourierdarstellung der Deltafunktion:

$$\delta(\hbar\omega + E_{\gamma} - E_{\gamma'}) = 1/2\pi\hbar \int dt e^{-it(\hbar\omega + E_{\gamma} - E_{\gamma'})/\hbar} \quad (3.34)$$

2. Die Zeitabhängigkeit wird aus dem Energieterm in den Heisenbergoperator transformiert (Übergang vom Schrödinger Bild ins Heisenberg Bild):

$$e^{iQr_{\kappa}(t)} = e^{itH/\hbar} e^{iQr_{\kappa}} e^{-itH/\hbar} \quad (3.35)$$

3. Durch Bildung des thermischen Mittels über alle Anfangszustände ergibt sich eine weitere Vereinfachung:

$$\langle \dots \rangle_T = \sum P_{\gamma} \langle \gamma | \dots | \gamma \rangle \quad (3.36)$$

Mit diesen Schritten erhält man die Orts-Zeit-Korrelationsfunktion (auch van Hove Korrelationsfunktion):

1. Orts-Zeit-Selbstkorrelationsfunktion:

$$G_s(r,t) = (2\pi)^{-3} \iint e^{-i(Qr - \omega t)} S_{\text{ink}}(Q,\omega) dQ d\omega \quad (3.37)$$

$$= 1/N \langle \sum_{\kappa} \delta(r - (r_{\kappa}(0) - r_{\kappa}(t))) \rangle_T$$

Diese Funktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Teilchen κ zur Zeit t am Ort r befindet, wenn dasselbe Teilchen κ zur Zeit $t=0$ am Ort $r=0$ war. (T bezeichnet das thermische Mittel.)

2. Orts-Zeit-Paarkorrelationsfunktion

$$G(r,t) = (2\pi)^{-3} \iint e^{-i(Qr - \omega t)} S_{\text{koh}}(Q,\omega) dQ d\omega \quad (3.38)$$

$$= 1/N \langle \sum_{\kappa} \delta(r - (r_{\kappa}(0) - r_{\kappa'}(t))) \rangle_T$$

Diese Funktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen κ zur Zeit t am Ort r ist, wenn zur Zeit $t=0$ irgendein Teilchen κ' am Ort $r=0$ war (Abb.5).

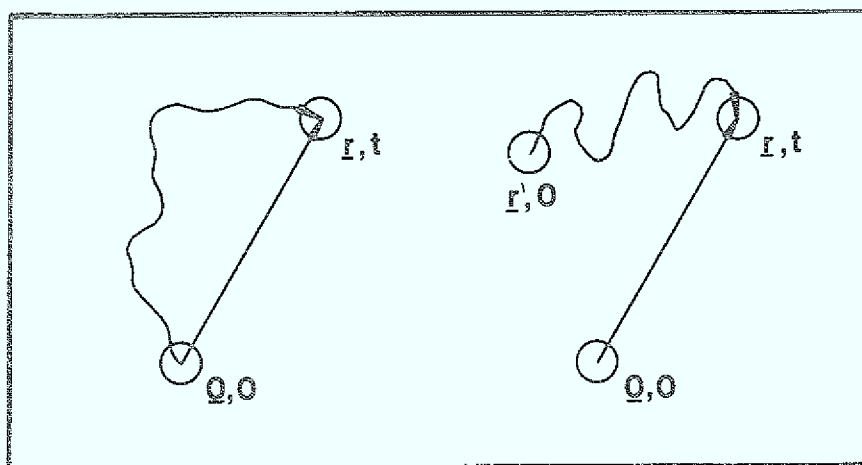


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Korrelationen: a) Selbstkorrelation (3.37), b) Paarkorrelation (3.38)

Somit kann man entsprechend der allgemeinen Funktion $G(r,t)$ zeitlich und räumlich korrelierte Bewegungen mit orts- und energieauflösenden Spektrometern untersuchen. Verschiedene Spezialfälle der Funktion $G(r,t)$ ermöglichen Experimente mit unterschiedlichen Zielsetzungen, z.B. Strukturbestimmung (elastische Streuung), Molekülrotationen, Dämpfungseffekte (quasielastische Streuung), Phononen (inelastische Streuung), Einteilchenbewegung (inkohärente Streuung), Fehlordnung (thermisch diffuse Streuung), etc..

3.3.2 Streuung an Phononen

Im folgenden soll untersucht werden, wie das System antwortet, wenn es durch eine Neutronenwelle gestört wird. Gesucht wird also der Übergang von den Korrelationsfunktionen $G(r,t)$ (3.37 und 3.38) und der Streufunktion $S(Q,\omega)$ (3.31) zur Gitterdynamik. Dabei soll nur die kohärente Streuung betrachtet werden, da alle Elemente im Quarz (Si,O) und Berlinit (Al,P,O) nur vernachlässigbar inkohärent streuen (Streuquerschnitte in Tabelle 1).

Tabelle 1: Streuquerschnitte σ_{koh} in 10^{-28} m^2

O	4.2
Si	2.16
Al	1.5
P	3.5

Außerdem wird angenommen, daß das Neutron nur mit einem Phonon wechselwirkt (Ein-Phononenstreuung, Multi-Phononenstreuung erzeugt häufig nur einen Beitrag zum Untergrund und wird hier vernachlässigt). Betrachtet man eine Schwingung um die Ruhelage $r_{\kappa l}$ mit $R_{\kappa l}(t) = r_{\kappa l} + u_{\kappa l}(t)$, so kann man die Korrelationsfunktion (3.38) und die kohärente Streufunktion (3.31) sofort berechnen:

$$G(r,t) = 1/N \langle \sum_{\kappa l \kappa' l'} \delta(r - [r_{\kappa' l'} - r_{\kappa l} + u_{\kappa' l'}(t) - u_{\kappa l}(0)]) \rangle_T \quad (3.39)$$

$$S(Q,\omega) = (2\pi\hbar N)^{-1} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{\kappa l \kappa' l'} e^{-iQ(r_{\kappa' l'} - r_{\kappa l})} \langle e^{-iQ(u_{\kappa' l'}(t) - u_{\kappa l}(0))} \rangle_T \quad (3.40)$$

Damit hat man den Zusammenhang zwischen der Meßgröße $S(Q, \omega)$ und der Gitterdynamik. Nach (3.5) kann man die Auslenkungen $u_{\kappa l}$ ausrechnen:

$$u_{\kappa l}(t) = \sum_{q\zeta} \sqrt{(\hbar/2m_{\kappa}\omega_{q\zeta})} e_{q,\zeta} e^{-iqr_l} [a(q\zeta) e^{-i\omega_{q\zeta}t} + a^{+}(-q,\zeta) e^{i\omega_{q\zeta}t}] \quad (3.41)$$

Dabei sind a^{+} und a die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Phononen. (Eine ausführliche quantenmechanische Behandlung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren findet man z.B. in Messiah, 1970). q ist der Phononenwellenvektor, ζ numeriert die Phononenzweige mit der Frequenz $\omega_{q\zeta}$ und m_{κ} ist die Masse des Atoms κ . Der Zusammenhang zu gitterdynamischen Modellen besteht in den Eigenvektoren $e_{q\zeta}$ und Frequenzen $\omega_{q\zeta}$ der Phononen (siehe Gleichung (3.8) in Kapitel 3.1). Letztlich ergibt sich die kohärente Streufunktion für die Ein-Phononenstreuung zu:

$$S(Q, \omega) = \sum_G \sum_{q\zeta} |F_{q\zeta}(Q)|^2 \frac{1}{\omega_{q\zeta}} [(n_{q\zeta}+1) \delta(\omega-\omega_{q\zeta}) \delta(Q - G + q) + n_{q\zeta} \delta(\omega+\omega_{q\zeta}) \delta(Q - G - q)] \quad (3.42)$$

G ist ein reziproker Gittervektor und $n_{q\zeta}$ die mittlere Besetzungszahl eines Phononenzustands q, ζ im thermischen Gleichgewicht (aus der Bose Statistik):

$$n_{q\zeta} = \langle q\zeta | a^{+} a | q\zeta \rangle = (\exp\{\hbar\omega/kT\} - 1)^{-1} \quad (3.43)$$

$F_{q\zeta}(Q)$ ist der Strukturfaktor der Phononen:

$$F_{q\zeta}(Q) = \sum_{\kappa} b_{\kappa} e^{-W_{j\kappa}(Q)} e^{iQR_{\kappa}} Q e_{\kappa}(\zeta|q) \sqrt{(\hbar/2M_{\kappa})} \quad (3.44)$$

$W_{j\kappa}$ ist der Debye-Waller Faktor:

$$W_{j\kappa}(Q) = 1/2 \langle (Q \cdot u_{j\kappa})^2 \rangle_T = \hbar/4Nm_{\kappa} \sum_{q\zeta} (\omega_{q\zeta})^{-1} |Q \cdot e_{\kappa}(\zeta|q)|^2 (2n_{q\zeta} + 1) \quad (3.45)$$

Die Streufunktion für die Ein-Phononenstreuung (3.42) besteht im wesentlichen aus zwei Summanden, der erste beschreibt die Erzeugung, der zweite die Vernichtung eines Phonons. Die δ -Funktion in ω zeigt, daß das gestreute Neutron bei der Anregung eines Phonons genau die Energie $\omega_{\mathbf{q}\zeta}$ abgeben muß (Energieerhaltung!). Bei Phononenvernichtung nimmt es die Energie auf. Ein Phonon kann außerdem nur angeregt (bzw. vernichtet) werden, wenn der Impulsübertrag eine Komponente in Richtung des Eigenvektors (Phononenpolarisationsvektor) hat, dies zeigt der Term $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\zeta}(\mathbf{q}))^2$ in (3.44). Die δ -Funktion in $\mathbf{Q}$ sorgt für die Erfüllung des Quasiimpulssatzes (*quasi*, weil ein reziproker Gittervektor übrig bleibt), d.h. jedes Phonon kann an einem Punkt der Brillouin Zone einzeln nachgewiesen werden. Durch die periodischen Randbedingungen ist $\mathbf{q}$ keine kontinuierliche Variable mehr, sondern sie ist quantisiert. Ein Phononenzweig besteht also strenggenommen aus vielen diskreten $\mathbf{q}$ -Zuständen, die jedoch so dicht zusammen liegen, daß man sie als quasikontinuierlich ansehen kann. (In der Literatur wird häufig auch ein Phononenzweig, der aus der Summe der Phononen besteht, als Phonon bezeichnet.) Offenbar kann man Phononen in verschiedenen Brillouin-Zonen nachweisen. Durch geschickte Wahl der Brillouin Zone kann man insbesondere die akustischen Phononen unterscheiden. Longitudinal akustische Phononen sind besonders gut in Brillouin Zonen sichtbar, in denen der Phononenwellenvektor $\mathbf{q}$ parallel zum reziproken Gittervektor $\mathbf{G}$ liegt. Transversal akustische Phononen kann man hingegen gut in Zonen senkrecht zum Phononenwellenvektor $\mathbf{q}$ nachweisen. Für ein Experiment ist eine Eigenschaft der Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ (3.42) besonders wichtig: Der Strukturfaktor (3.44) kann für das gleiche Phonon in verschiedenen Brillouin Zonen unterschiedliche Werte haben. Es kann also vorkommen, daß ein Phonon in einigen Brillouin Zonen nachgewiesen werden kann und in anderen völlig unsichtbar ist. Ferner findet man die Phononeneigenvektoren in Gleichung (3.44), die man mit gitterdynamischen Modellen berechnet. Das bedeutet, die Strukturfaktoren sind sensitiv in Bezug auf das Modell. Man kann also nicht einfach Phononen messen und anschließend auswerten. Vielmehr ist die Optimierung von Messung und Modellen ein iterativer Prozeß: Man mißt zunächst einige Phononenspektren, an die erste Modellrechnungen

angepaßt werden. Mit den Eigenvektoren kann man für beliebige Brillouinzonen inelastische Strukturfaktoren berechnen, mit denen man dann vorhersagen kann, in welcher Brillouin Zone ein Phonon besonders gut sichtbar ist. Der Erfolg dieser Vorhersagen hängt von der Güte des Modells ab. Daneben sind die inelastischen Strukturfaktoren ein sensitives Instrument zur Klassifizierung der Phononen nach ihren Symmetrien. In komplizierten Kristallen haben viele Phononen oft nahezu gleiche Energien, so daß eine Auflösung der Phononen meßtechnisch nicht möglich ist. Weiß man jedoch aus Modellrechnungen, daß zwei nahe zusammenliegende Phononen jeweils in verschiedenen Brillouin Zonen nur einzeln sichtbar sind, so kann man sie sehr wohl trennen und nach irreduziblen Darstellungen ordnen (Ljubarski, 1962, Maradudin, Vosko, 1968). Die Symmetrie der Phononen geht aus einer gruppentheoretischen Analyse hervor.

3.3.3 Streuung an gedämpften Phononen

Bei einem displaziven Phasenübergang wird mindestens ein Phonon instabil, d.h. es verschiebt seine Frequenz gegen Null (Softmode). Dieses Phonon kann man im Rahmen der harmonischen Näherung mit einem gedämpften harmonischen Oszillator charakterisieren. In Gleichung (3.42) sieht man, daß das ungedämpfte Phonon durch eine Delta Funktion beschrieben wird. Die Streufunktion für einen gedämpften harmonischen Oszillator läßt sich wie folgt ausdrücken:

$$S(Q, \omega) \propto \Gamma_{\zeta}(q, T) \{ [\omega^2 - \omega_{\zeta}^2(q, T)]^2 + \omega^2 \Gamma^2(q, T) \}^{-1} \quad (3.46)$$

Γ ist die Dämpfungskonstante (für die Umformung siehe z.B. Marshall, Lovesey (1971)). Die Funktion $S(Q, \omega)$ hat für kleine Dämpfungen zwei Maxima bei $\pm(\omega_0^2 - (\Gamma/2)^2)^{1/2}$ mit der Halbwertsbreite $\Gamma/2$ (Wurzel ist re-

ell). In Gleichung (3.46) ist die Dämpfung frequenzunabhängig). Für eine starke Dämpfung (Wurzel imaginär) erhält man Summen von Lorentz-Kurven bei $\omega=0$. Im ersten Fall spricht man von einem *gedämpften* Phonon, im zweiten Fall von einem *überdämpften* oder *kritisch gedämpften* Phonon.

4.0 PHASENÜBERGÄNGE UND INKOMMENSURABLE PHASEN

4.1 INKOMMENSURABLE PHASEN

Inkommensurable Phasen sind räumlich modulierte Strukturen, deren Modulationsvektor in einem nichtganzzahligen Verhältnis zur Elementarzelle des Kristalls stehen. Diese Modulationen können im einfachsten Fall sinusförmig sein, oder, bei höher harmonischen Anregungen mehr quadratisch. Es bildet sich also eine strukturelle Überwelle, die rein statischen Charakter hat und somit, verglichen mit einer unmodulierten Struktur zu einer zusätzlichen elastischen Streuung führt. Wenn die Überwelle aus einer statischen Verschiebung der Atome entsteht, kann man eine solche Phase als displaziv inkommensurabel bezeichnen. Daneben gibt es noch eine Reihe anderer inkommensurabler Phasen, z.B. magnetische inkommensurable Phasen mit Spinmodulation, oder Phasen mit Konzentrationsmodulation, etc.. Bislang gibt es noch keine allgemeinen Mechanismen, mit denen man Phasenübergänge erklären kann, die zu inkommensurablen Phasen führen. Man nimmt an, daß bei displaziven inkommensurablen Phasenübergängen konkurrierende kurzreichweitige Kräfte die Ursache für die Bildung einer inkommensurablen Phase sein können. Dies ist jedoch keineswegs so klar, wie es häufig in der Literatur dargestellt wird. Man weiß z.B. nicht sehr viel über die Rolle von langreichweitigen Kräften oder von Ordnungs-Unordnungsphänomenen bei Übergängen zu inkommensurablen Phasen. Einen Überblick über die Theorie der inkommensurablen Phasen geben die Artikel von Axe (1978), Bak (1980, 1982), Bruce (1980), Bruce et al. (1978), Pynn (1979), Coweley et al. (1978), Pokrovski (1983), Janner, Jansen (1983), Dvorak et al. (1983), Dvorak (1980), Blinc (1981) und Scott (1983). Im folgenden werden einige Prinzipien von inkommensurablen Phasen vorgestellt, die für die Diskussion der inkommensurablen Phasen im Quarz und AlPO_4 nützlich sind.

Eine Softmode kann grundsätzlich an allen Punkten innerhalb der Brillouin-Zone kondensieren. Geschieht dies an hochsymmetrischen Punkten (Abb.6), so findet man entweder eine kollektive Gitterverzerrung (Γ -Punkt), oder eine Überstrukturbildung (Zonenrand).

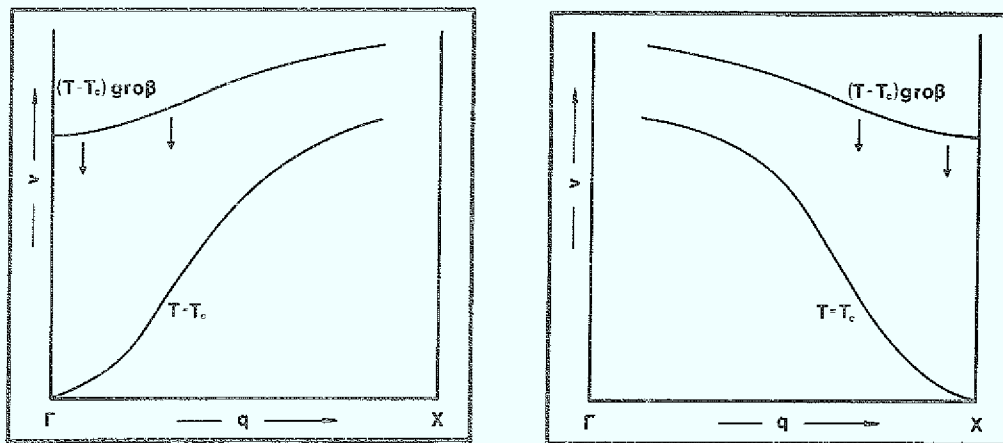


Abbildung 6. Schematische Darstellung der Softmode bei displaziven Phasenübergängen.

Kondensiert eine Softmode an einem Punkt innerhalb der Brillouin-Zone, der nicht durch eine hohe Symmetrie ausgezeichnet ist, so führt dies zu einer n -fachen Überstruktur mit dem Wellenvektor $q = 1/n$ (rationale Zahl), oder zu einer Überstruktur, die nicht kommensurabel mit dem zugrundeliegenden Gitter ist (Abb.7), in diesem Fall ist q nicht rational. Entsprechend den Eigenvektoren der Softmode bildet sich eine statische Überwelle mit dem Wellenvektor q_0 , der sich mit der Temperatur verändert, weil q_0 bezüglich seiner Umgebung kein Punkt höherer Symmetrie ist. Das eigentliche Entscheidungsmerkmal für die Inkommensurabilität ist die Temperaturabhängigkeit des Wellenvektors q_0 . Bei konstanter Temperatur kann man zwischen inkommensurablen Phasen und kommensurablen Phasen hoher Ordnung, d.h. n ist groß, nicht experimentell unterscheiden.

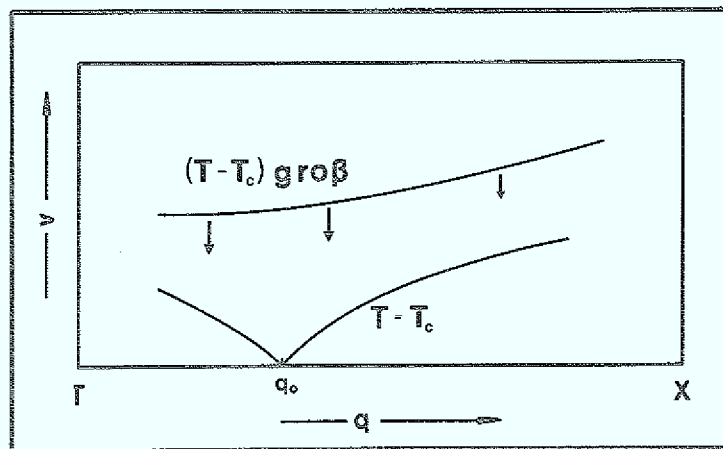


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Softmode in einer inkomensurablen Phase.

Betrachtet man die Softmode oberhalb der Umwandlungstemperatur T_i an der Stelle q_0 , so bildet sich zunächst an dieser Stelle ein Minimum in der Softmodedispersion, d.h. man hat eine horizontale Tangente an der Dispersionskurve. Ist das Phonon überdämpft, so bildet sich ein Maximum in der quasielastischen Streuung genau an der Stelle, an der die Softmodedispersion ein Minimum hat, da die Intensität proportional zu $1/\omega^2$ ist (Abb.8). Wenn das Phonon kondensiert ($\nabla_q \omega(q_c) = 0$), entsteht daraus ein elastischer Satellit.

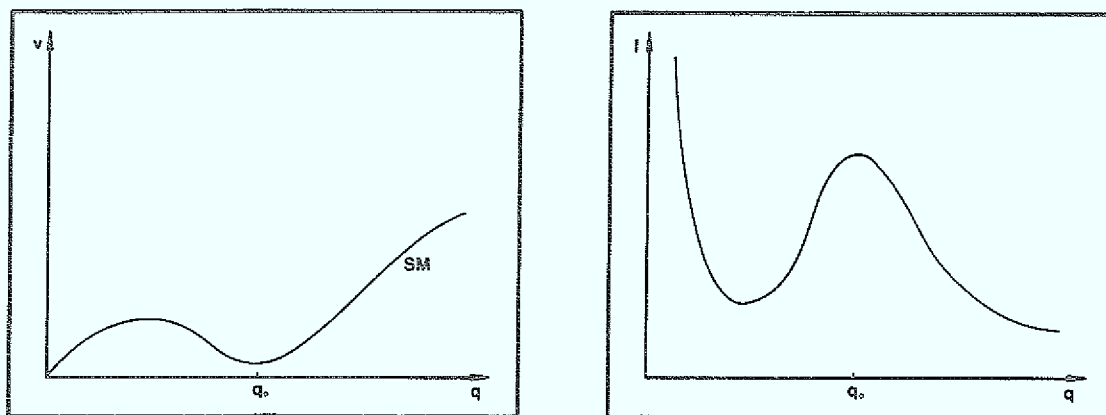


Abbildung 8. Quasielastische Streuung an einer überdämpften Softmode mit Dip: links die Softmode-Dispersion, rechts die Intensität der quasielastischen Streuung.

Innerhalb der inkommensurablen Phase gibt es zusätzliche Anregungen: Die Softmode spaltet unmittelbar unterhalb T_1 in einen longitudinalen und einen transversalen Anteil auf.

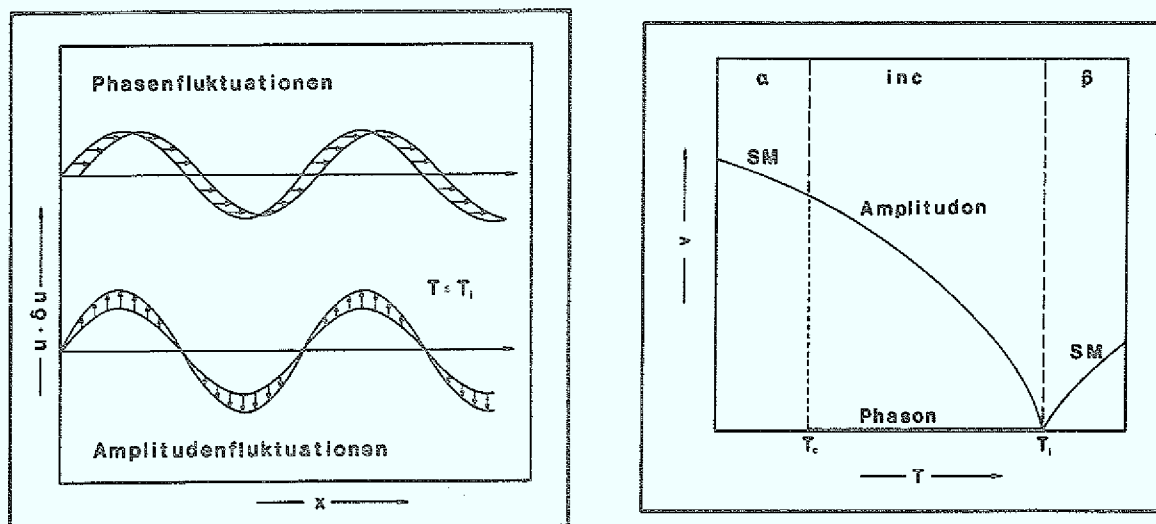


Abbildung 9. Schematische Darstellung von Phason und Amplitudon in einer inkommensurablen Phase: $q = q_0$

Der longitudinale Anteil entspricht einer Phasenmodulation der inkommensurablen Welle, dieser Anteil heißt Phason (nach Overhauser, 1968). Der transversale Anteil ist eine Amplitudenmodulation der inkommensurablen Welle und heißt Amplitudon (siehe Abb.9 und 10). Im Idealfall hat das Phason in der inkommensurablen Phase immer die Frequenz $\omega_{\text{Phason}}(q_0) = 0$, d.h. die Phase der inkommensurablen Welle fluktuiert.

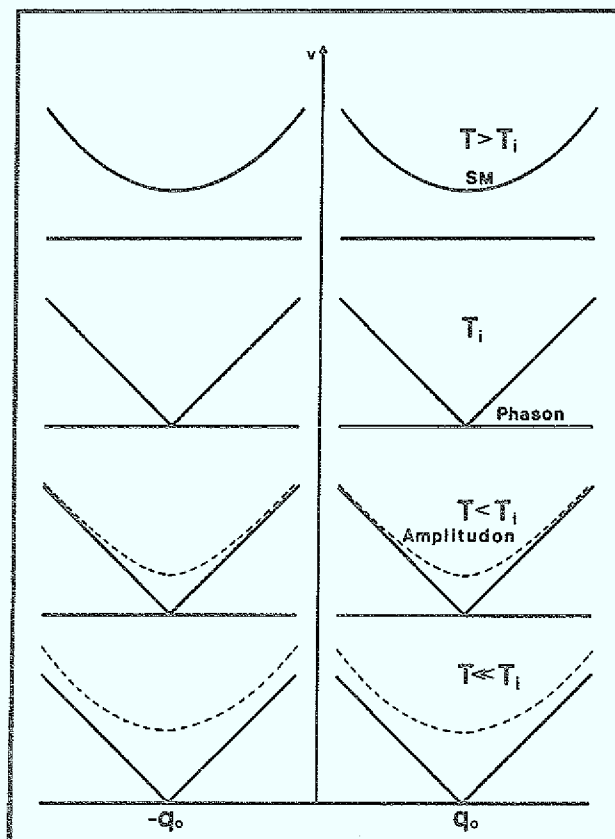


Abbildung 10. Verhalten einer Softmode beim Übergang in eine inkomensurable Phase.

In der Regel hat das Phason jedoch eine Energielücke, die z.B. durch Gitterdefekte verursacht werden kann (Abb.11). Genau diese Energiebarriere muß überwunden werden, damit die inkomensurable Welle durch das Gitter geschoben werden kann (*pinning energy*).

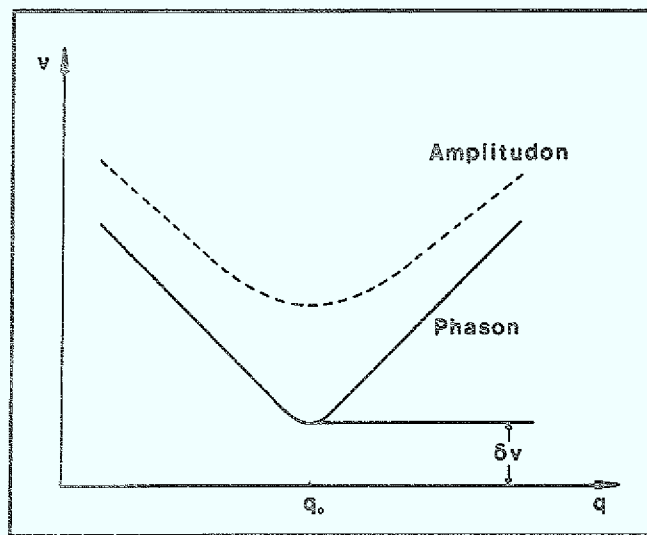


Abbildung 11. Schematische Darstellung eines Phasons mit Energie-
lücke.

Phason und Amplitudon kann man mit inelastischer Neutronenstreuung messen, das Amplitudon kann auch prinzipiell mit Ramanstreuung nachgewiesen werden und das Phason mit Brillouinstreuung. Der Nachweis ist jedoch bisher nur an wenigen Beispielen gelungen (z.B. ThBr_4 , Bernard et al., 1983). Besonders erschwerend wirken Dämpfungseffekte der Fluktuationen. Die Anregungen verhalten sich dann wie gedämpfte Phononen (z.B. K_2SeO_4 , Quilichini und Currat, 1983).

Legt man ein periodisches Potential zugrunde, so sitzen in der inkommensurablen Phase nicht alle Teilchen im Potentialminimum. Es gibt immer eine Modulation, wenn das Potential nicht stark genug ist, die Teilchen in kommensurable Lagen zu zwingen, oder wenn der Entropieterm in der freien Energie groß ist. Wie schon erwähnt, ist es experimentell nahezu unmöglich, inkommensurable Strukturen von kommensurablen Strukturen hoher Ordnung ($n = \text{viele Elementarzellen}$) zu unterscheiden. Für die unmittelbare Umgebung eines Teilchens spielt dies auch keine wesentliche Rolle. Man kann untersuchen, wie sich der inkommensurable Wellenvektor q_0 ändert, wenn man einen anderen Parameter t (kann z.B. die Temperatur sein)

verändert. Wenn t von t_1 nach t_2 geht, verschiebt sich q von q_1 nach q_2 . Je nach dem Verhalten von q ergeben sich Differenzierungen der inkommensurablen Phasen:

1. Die Periodizität ändert sich kontinuierlich, auch über kommensurable Werte, ohne einzurasten (*lock in*). Eine solche Phase heißt *floating phase* (Abb. 12).

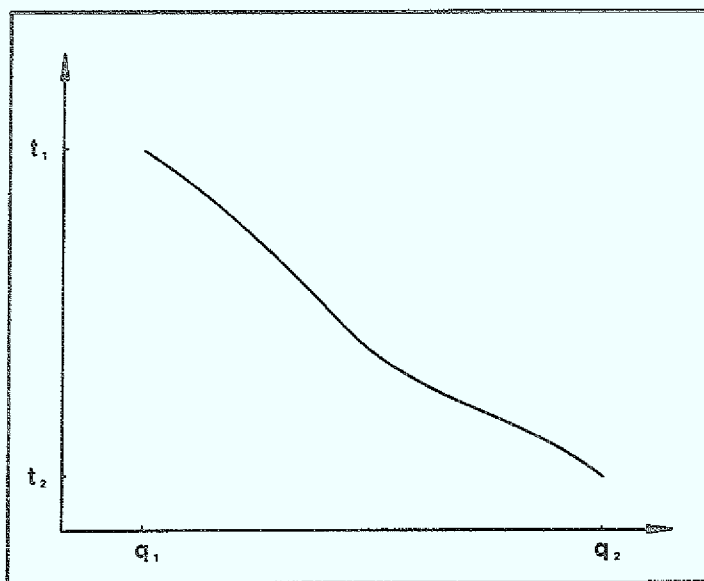


Abbildung 12. Inkommensurable 'floating phase'

2. Die Periodizität zeigt ein *lock in*-Verhalten bei vielen kommensurablen Werten, d.h. q bleibt konstant in endlich vielen Intervallen von t . Dabei nimmt die Stabilität der *lock in* Bereiche niedrigerer Ordnung der Kommensurabilität stark ab. Wenn zwischen den *lock in* Phasen inkommensurable Bereiche auftreten, heißt die Funktion *unvollständige devil's staircase* (Abb. 13) (Aubry, 1978).

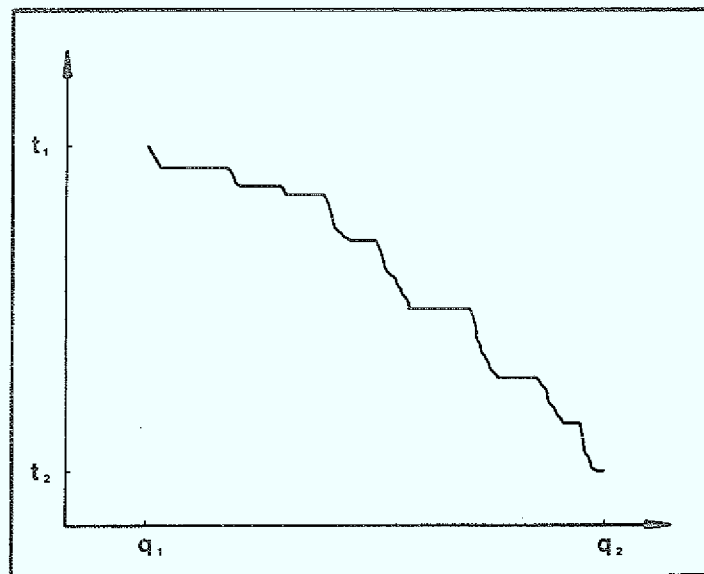


Abbildung 13. Unvollständige 'devil's staircase'

3. Das gesamte Intervall von t_1 bis t_2 ist vollständig ausgefüllt mit kommensurablen *lock in* Phasen: *vollständige devil's staircase* (Abb. 14).

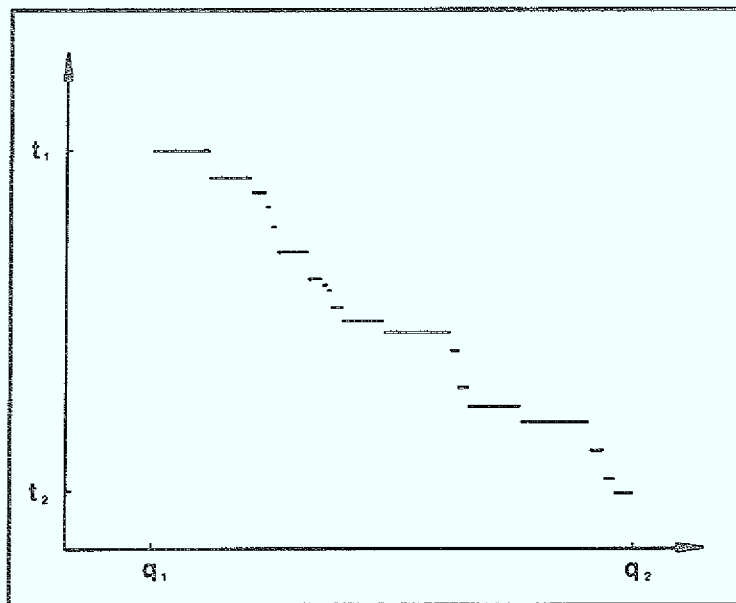


Abbildung 14. Vollständige 'devil's staircase'

Das Bild einer displaziven Phasenumwandlung mit inkommensurabler Zwischenphase kann man sich wie folgt vorstellen: Kühlt man den Kristall von der kommensurablen symmetrischen Hochtemperaturphase ab, so geht das System durch einen kontinuierlichen Phasenübergang in eine inkommensurable Phase über. Die inkommensurable Phase hat zunächst eine sinusförmige Modulation (Grenzfall der ebenen Welle, siehe Abb.15).

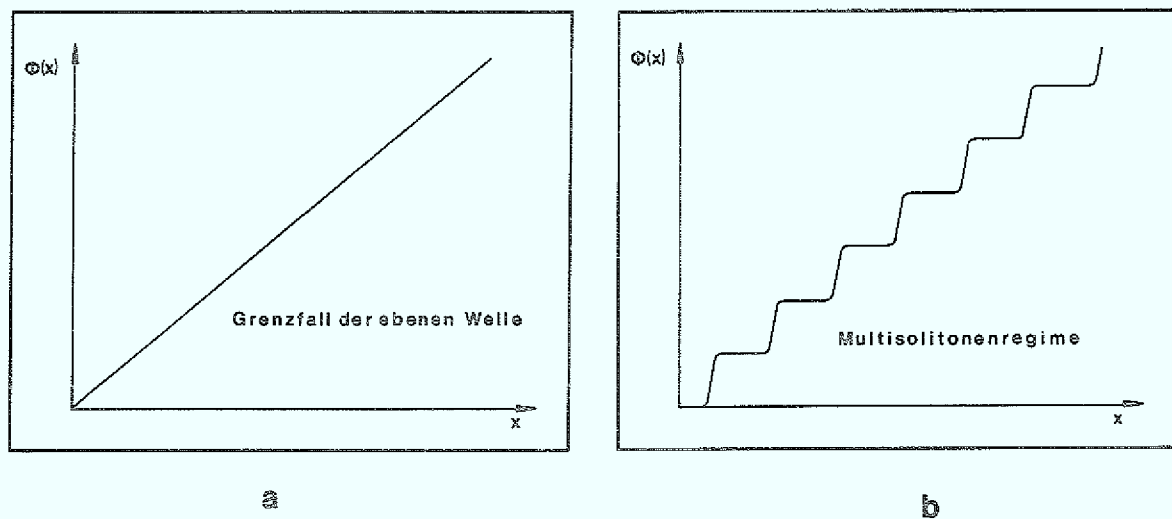
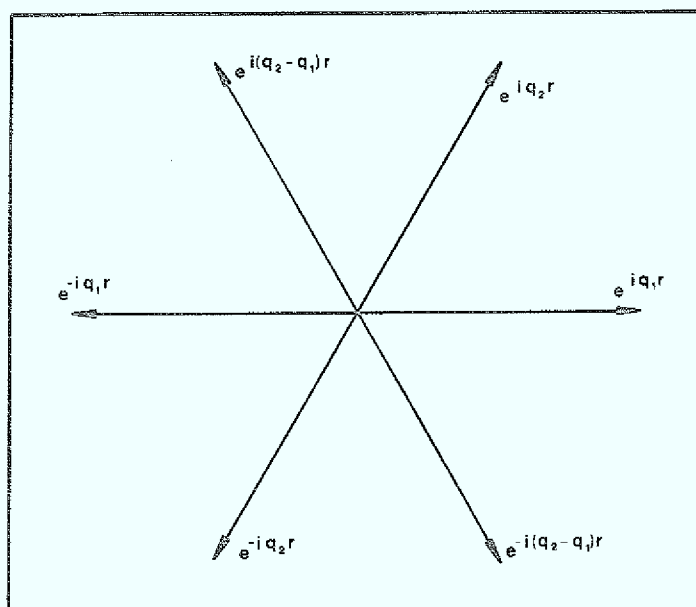


Abbildung 15. Ebene inkommensurable Modulation und Multisolitonen-Gebiet.: a) die Modulation ist sinusförmig in der Nähe von T_i , b) Modulation nahe T_c (x = Raumkoordinate, $\Phi(x)$ = Phase).

In der inkommensurablen Phase variieren die Amplitude und der Wellenvektor q_0 kontinuierlich mit der Temperatur. Bei tieferen Temperaturen treten höher harmonische Modulationen auf ($2q_0$, $3q_0$, etc.). Im Experiment macht sich dies durch das Auftreten höher harmonischer Satelliten bemerkbar. Dadurch verliert die Welle ihren sinusförmigen Charakter und wird mehr quadratisch (Solitonengitter). Wenn diese Bereiche größer werden, treten Störungen in der Welle auf, die nach Mc Millan (1976) *discommensurations* genannt werden. Dadurch wird die Phasenfluktuation gestört, das Phason bildet eine Energielücke. Die *discommensurations* wirken wie Wände, die einzelne Mikrodomänen trennen. Nach Bak (1982) und Brocksch et al. (1981) spielt die Wechselwirkung der *discommensurations* beim Übergang zur tief-symmetrischen Phase eine entscheidende Rolle. Je nachdem ob die Wechselwirkung der *discommensurations* attraktiv oder repulsiv ist, kann der Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung sein. Die Dichte der *discommensurations* ist Null in der kommensurablen Phase und kann somit als

Ordnungsparameter für den *lock in* Übergang angesehen werden, d.h. der *lock in*-Übergang ist ein Defektschmelzen einer endlichen Anzahl von Defekten (*discommensurations*) in der inkommensurablen Phase.

Hexagonales Gitter: Im Quarzstrukturtyp kann sich die inkommensurable Phase in der (001)-Ebene ausbilden. Entsprechend der hexagonalen Achse gibt es in $[\xi 00]$ -Richtung sechs symmetrisch äquivalente Wellenvektoren q_0 , die man in drei q -Paaren zusammenfassen kann (Stern von q):



Es gibt zwei Möglichkeiten zur Ausbildung der inkommensurablen Phase: 1. Nur ein Wellenvektorpaar bildet die inkommensurable Modulation, d.h. die Struktur der inkommensurablen Phase hat keine hexagonale Symmetrie, weil nur eine der symmetrieäquivalenten $[\xi 00]$ -Richtungen ausgezeichnet ist (q und $-q$ werden zusammengefaßt). Eine solche Phase wird 1- q -Phase genannt. 2. Alle drei Paare sind an der Modulation beteiligt. Die drei Modulationswellen sind phasenrichtig überlagert. Eine solche Phase heißt 3- q -Phase.

4.2 LANDAU THEORIE DER INKOMMENSURABLEN PHASENÜBERGÄNGE

Strukturelle Phasenübergänge werden nach Ehrenfest (1933) in Übergänge erster und zweiter Ordnung eingeteilt. Die Ordnung einer Umwandlung ist gegeben durch diejenige Ableitung der Gibbs'schen freien Energie, die bei der Umwandlung zuerst eine Unstetigkeitsstelle aufweist. In displaziven Phasenumwandlungen, in denen die Verschiebung der Teilchen aus der hochsymmetrischen Lage in der Nähe des kritischen Punkts T_c sehr klein ist, kann man die Landau Theorie anwenden, in der die freie Energie des Systems nach einem systemangepaßten Ordnungsparameter U in eine Potenzreihe entwickelt wird. Ein Phasenübergang erster Ordnung wird durch eine Diskontinuität des Ordnungsparameters charakterisiert. Ändert sich der Ordnungsparameter kontinuierlich in der Nähe von T_c , so liegt ein Phasenübergang zweiter Ordnung vor. Experimentell kann man häufig nicht zwischen erster und zweiter Ordnung unterscheiden, denn es läßt sich oft nicht definitiv bestimmen, ob in $U(T)$ eine Unstetigkeitsstelle existiert, oder ob die Funktion in der Nähe von T_c eine große Steigung hat. In der Landau Theorie (siehe Landau, Lifschitz, 1970) werden die möglichen Symmetrieänderungen beim kontinuierlichen Übergang von der hochsymmetrischen Phase mit der Symmetriegruppe G_0 zur niedersymmetrischen Phase mit der Gruppe G_1 untersucht. Einige Symmetrieelemente der hochsymmetrischen Phase sind nicht in der Gruppe G_1 enthalten, d.h. G_1 ist Untergruppe von G_0 . Die Symmetrie ändert sich im Phasenübergangspunkt diskontinuierlich, selbst wenn der Phasenübergang kontinuierlich im Ordnungsparameter ist. Man kann nun untersuchen, in welche Gruppen G_0 bei der Phasenumwandlung zerfallen kann. Diese Prozedur wird ausführlich z.B. bei Ljubarski (1962) beschrieben, hier werden nur einige wichtige Prinzipien vorgestellt.

Wenn $\rho_0(x)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür ist, daß sich ein Atom am Ort x aufhält, muß $\rho_0(x)$ unter den Symmetrioperationen der Gruppe G_0 ($\{R|t\} \in G_0$) invariant sein (ρ_0 transformiert sich wie die total symmetrische Darstellung von G_0). Betrachtet man displazive Phasenübergänge, bei denen die Atomverschiebung klein ist im Vergleich zum mittleren

Atomabstand, so kann man die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\rho_1(x)$ der niedersymmetrischen Phase schreiben als:

$$\rho_1(x) = \rho_0(x) + \delta\rho(x) \quad (4.1)$$

Nach dem Entwicklungstheorem der Gruppentheorie (Seitz, 1936, Wigner, 1933) kann man $\delta\rho(x)$ als Linearkombination von Basisfunktionen Ψ der irreduziblen Darstellungen der Gruppe G_0 ausdrücken:

$$\delta\rho(x) = \sum_k \sum_\alpha \sum_l \sum_i' c_i(k\alpha l|x) \Psi_i(k\alpha l|x) \quad (4.2)$$

mit i = Summationsindex für die Basisfunktion einer irreduziblen Darstellung D_α , l = Multiplizität der Darstellung, α = Summationsindex für verschiedene irreduzible Darstellungen, k = Summationsindex für die Wellenvektoren k . (Der Strich an der i -Summe bedeutet, daß die total symmetrische Darstellung ausgenommen ist). $c_i(k\alpha l)$ sind Funktionen von Druck und Temperatur. $\delta\rho(x)$ ist eine reelle Funktion, d.h. in Gleichung (4.2) können nur reelle Darstellungen vorkommen (komplexe Darstellungen müssen als direkte Summe $D + D^*$ mit den konjugierten Darstellungen D^* behandelt werden).

Wenn man annimmt, daß das thermodynamische Potential die Symmetrie G_0 hat, so hat es auch die Symmetrie G_1 , weil G_1 Untergruppe von G_0 ist. Man kann das Potential in folgende Reihe entwickeln:

$$\Phi(p) = \Phi_0 + \Phi^{(2)} + \Phi^{(3)} + \Phi^{(4)} + \dots \quad (4.3)$$

mit $\Phi_0 = \Phi_0(P, T, \rho_0)$. Φ_0 hängt also von der Dichte $\rho_0 = c_0 \Psi_0$ der hochsymmetrischen Phase ab (Ψ_0 ist die Basisfunktion der total symmetrischen Darstellung der Gruppe G_0). Die Terme $\Phi^{(n)}$ sind homogene Funktionen n -ter Ordnung, die man aus der Gleichung (4.2) erhält. Man sucht folglich nach Invarianten n -ter Ordnung um die Symmetrieeigenschaften beim Phasenübergang zu beschreiben. Der Term 1. Ordnung fällt weg, weil Φ_0 ein Minimum haben muß. Der Term zweiter Ordnung in Gleichung (4.3) hat die Form:

$$\Phi^{(2)} = A(P, T) f^{(2)}(c_i) \quad (4.4)$$

wenn die c_i sich nach einer irreduziblen Darstellung der Gruppe G_0 transformieren ($f^{(n)}(c_i)$ sind die Invarianten n -ter Ordnung, $A(P,T)$ und nachfolgend auch B, C und W sind Funktionen von Druck und Temperatur). Bei einem Übergang zweiter Ordnung muß die Funktion A am kritischen Punkt T_c verschwinden, wenn man sich von oben dem Übergang nähert. Das folgt aus der Tatsache, daß die Potentialdichte $\Phi = \Phi_0 + \Phi^2$ ein Minimum für alle c_i ($k \neq 1$) haben muß. Man kann schreiben:

$$A(P,T) = A_0(P)(T - T_c) \quad (4.5)$$

Der Term dritter Ordnung

$$\Phi^{(3)} = B(P,T) f^{(3)}(c_i) \quad (4.6)$$

führt, wenn $B(P,T) \neq 0$ für $T < T_c$, zu einem Nebenminimum, d.h. Φ hat im Nebenminimum die Symmetriegruppe G_1 , aber nicht G_0 . Dies führt zu einem Phasenübergang erster Ordnung. Am Umwandlungspunkt T_c existiert eine Diskontinuität im Ordnungsparameter (siehe Abb.16a). Eine Invariante dritter Ordnung darf also nicht existieren (Stabilitätsbedingung), wenn der Phasenübergang von zweiter Ordnung ist. Der Term vierter Ordnung

$$\Phi^{(4)} = C(P,T) f^{(4)}(c_i) \quad (4.7)$$

enthält die Invariante vierter Ordnung $f^{(4)}$. Der Term muß positiv sein, damit Φ bei U_0 ein Minimum hat. In Abb.16b ist das thermodynamische Potential als Funktion des Ordnungsparameters U für eine Invariante vierter Ordnung dargestellt.

Bei den von Landau beschriebenen Phasenübergängen ist der Ordnungsparameter reell. Die Softmode kondensiert entweder im Zentrum der Brillouinzone (gleiche Elementarzelle) oder am Zonenrand (Überstruktur-bildung). Räumlich inhomogene (modulierte) Strukturen können damit allein nicht beschrieben werden. Hierzu muß man die räumliche Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten in Gleichung (4.2) berücksichtigen (Lifschitz Bedingung) : $\partial c_i / \partial x_\kappa$, $c_i (\partial c_j / \partial x_\kappa)$, mit $i, j = 1, 2, \dots, \alpha$, $\kappa = 1, 2, 3$, und die Potentialdichte Φ über den Raum integrieren: $\int \Phi dV$. Bei der räumlichen In-

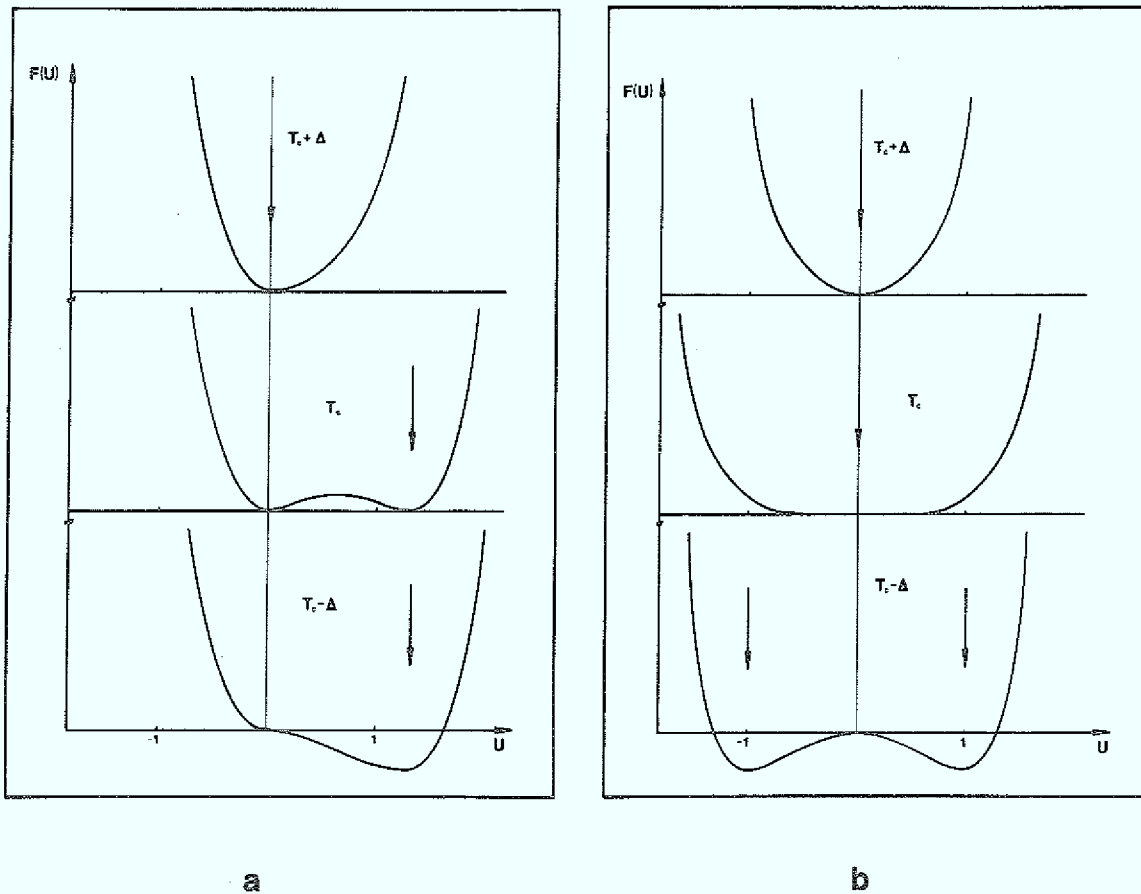


Abbildung 16. $F(U)$ mit einer Invarianten a) dritter und b) vierter Ordnung.

Integration der Potentialdichte fallen die symmetrischen Produkte der Gradienten weg, sodaß im Gradiententerm nur die antisymmetrisierten Produkte der Entwicklungskoeffizienten erhalten bleiben. Damit hat die Potentialdichte folgende Form:

$$\Phi(P, T, c_i, \partial c_i / \partial x_k) = \Phi(P, T, c_i) + \sum_{ijk} W_{ijk}(P, T) [c_i (\partial c_j / \partial x_k) - c_j (\partial c_i / \partial x_k)] \quad (4.8)$$

Aus dem Gradiententerm muß sich eine Invariante der Gruppe G_0 bilden lassen, man benötigt dazu zwei Koeffizienten c_i und c_j (4.8). Dieser Term

heißt *Lifschitz-Invariante* und ist eine notwendige Bedingung für die Ausbildung einer modulierten Struktur, wie z.B. magnetische Spiral-Spin-Strukturen oder inkommensurable Phasen.

Grundsätzlich kann jede physikalische Eigenschaft, die in der hochsymmetrischen Lage Null und sonst von Null verschieden ist, als Ordnungsparameter angesehen werden. In displaziven Phasenübergängen zweiter Ordnung kann man die Verschiebung der Atome aus der Gleichgewichtslage der hochsymmetrischen Phase als Ordnungsparameter definieren. Sie ist Null in der hochsymmetrischen Phase und geht beim Abkühlen proportional $(T - T_c)^\beta$ in die *unsymmetrische* Phase. β ist der *kritische Exponent*, der unganzzahlig ist (zum Konzept der kritischen Exponenten und Renormierungsgruppen siehe z.B. Kocinski, Wojtcak, 1978, und Domb, Green, 1976). Die Verschiebung der Teilchen kann ausgedrückt werden durch die Kombination der Eigenvektoren verschiedener Phononen, wenn es zur Kondensation dieser Bewegung kommt. Alle n Phononen, die am Phasenübergang beteiligt sind, müssen zur selben irreduziblen Darstellung gehören, nach der die Phasenumwandlung abläuft. Man hat also n Modenamplituden $U(\mathbf{q}_i)$ mit n Normalkoordinaten. Daraus folgt, daß der Ordnungsparameter allgemein n -komponentig ist. In der Sprache der Landau-Theorie ist der Ordnungsparameter U (Amplitude) proportional zu den Basisfunktionen $\Psi_i(\mathbf{k}|\mathbf{l})$ der Gleichung (4.2). Man kann also die freie Energie nach den Amplituden U entwickeln. Am Phasenübergang sind nur niederenergetische Phononen beteiligt. Wenn mehrere Phononen gleiche Symmetrien haben kommt es zu *cross over* Effekten, weil die Phononen ja zur selben irreduziblen Darstellung gehören und sich nicht kreuzen dürfen. Die Wechselwirkung ist besonders stark, wenn die Phononen niedrige Energien und große Amplituden haben. Im Wechselwirkungsbereich kommt es dabei zur Bildung von Hybridphononen mit gemischten Eigenzuständen.

Wenn z.B. eine Softmode ohne starke Dispersion eine sehr niedrige Energie hat, so haben die akustischen Phononen in der Nähe des Γ -Punkts ähnliche Energien. Man kann also eine Kopplung zwischen Moden gleicher Symmetrie bei kleinen Wellenvektoren erwarten. Im hydrodynamischen Grenzfall entsprechen die TA-Moden Komponenten des elastischen Verzerrungsfeldes,

das mit dem Verschiebungsfeld der optischen Softmoden wechselwirkt. Das elastische Verschiebungsfeld kann somit als eine höhere Komponente des Ordnungsparameters aufgefaßt werden. Man betrachtet nur niederenergetische Phononen, die wirklich am Phasenübergang beteiligt sind.

Betrachtet man inkommensurable Phasen ($q \neq 0$ und $\neq$ Zonenrand), so ist der Ordnungsparameter eine Funktion des Wellenvektors q und ist komplex. Als allgemeine Form kann man annehmen:

$$U_1 = 1/\sqrt{2} U_0 \exp(i\phi) \quad , \quad U_2 = 1/\sqrt{2} U_0 \exp(-i\phi) = U_1^* \quad (4.9)$$

U_0 ist die Amplitude, ϕ die Phase der inkommensurablen Welle, U_2 ist der konjugiert komplexe Ordnungsparameter. Die Softmode kondensiert an einem nicht ausgezeichneten Punkt in der Brillouin-Zone und es bildet sich eine statische Welle mit q_0 . Man betrachtet den komplexen und konjugiert komplexen Ordnungsparameter gemeinsam. Sie entsprechen den verschiedenen Armen des Sterns von q . In inkommensurablen Phasen ist der Ordnungsparameter also automatisch mehrkomponentig. Genau hierüber gibt es eine Kontroverse: Damit eine inkommensurable Phase entstehen kann, muß sich eine Lifschitz-Invariante (4.8) bilden lassen. Nun gibt es einerseits die Auffassung, daß der Ordnungsparameter aus der Summe aller Elemente des Sterns von q besteht, also $U(r) = \sum_q \exp(iqr)$. Der Ordnungsparameter wäre somit eindimensional und man benötigt zur Bildung der Lifschitz-Invarianten einen weiteren Freiheitsgrad, bei dieser Prozedur wird die Funktion ϕ um $q = 0$ entwickelt. Eine solche Lifschitz-Invariante wurde von Aslanyan und Levanyuk (1979) für die Quarzstruktur abgeleitet, die als zusätzlichen Freiheitsgrad Komponenten des Verzerrungstensors einführt:

$$u_{ij}(r) = \epsilon_{ij} + 1/2 \sum_{k \neq 0} (k_i u_{jk} + q_j u_{ik} e^{iqr}) \quad (4.10)$$

Die Lifschitz-Invariante hat dann folgende Form:

$$a/2 [(u_{11} - u_{22}) \partial U / \partial x_1 - 2u_{12} \partial U / \partial x_2] \quad (4.11)$$

Die Komponenten u_{ij} entsprechen dem Verschiebungsfeld der transversal akustischen Mode bei $q \rightarrow 0$ im hydrodynamischen Grenzfall, die zur elastischen Konstanten c_{66} gehört. Man kann also eine Kopplung der beiden Phononen bei kleinen Wellenvektoren erwarten, die entsprechend dem Lifschitz Term zur inkommensurablen Phase führen kann.

Betrachtet man jedoch andererseits alle Elemente des Sterns von q getrennt und entwickelt um q_0 (Mc Connel, 1986), so bildet der konjugiert komplexe Ordnungsparameter die zweite Komponente des Ordnungsparameters, woraus sich auch eine Lifschitz-Invariante bilden läßt (abgeleitet von Grimm, 1985). Die Lifschitz-Invariante hat die Form:

$$1.\text{Ordnung: } \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (U_i \partial U_j^* / \partial x - U_j^* \partial U_i / \partial x) \quad (4.12)$$

$$2.\text{Ordnung: } \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\partial U_i / \partial x \partial U_j^* / \partial x) \quad (4.13)$$

Die Konsequenz wäre, daß die Kopplung zwischen der transversal akustischen Mode (c_{66}) und der Softmode keine notwendige Bedingung für die Bildung der inkommensurablen Phase wäre, sondern daß durch die Wechselwirkung der Softmode mit sich selbst eine stehende Welle erzeugt werden könnte. Im Experiment bedeutet dies: Im 1.Fall erwartet man eine starke Kopplung der transversal akustischen Mode (c_{66}) mit der Softmode in der inkommensurablen Phase, d.h. beide Moden müßten ein anisotropes Verhalten in der hexagonalen Ebene zeigen und zudem deutlich temperaturabhängig sein. Im 2.Fall ist dies keine notwendige Bedingung für die Existenz der inkommensurablen Phase. Diese Problematik wird im Zusammenhang mit der Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6.5 diskutiert.

5.0 EXPERIMENTELLES

5.1 MESSUNG DER STREUFUNKTION MIT NEUTRONEN

In den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 wurde gezeigt, wie die Eigenschaften der Probe und der Neutronen in den differentiellen Streuquerschnitt eingehen. Aus der Diskussion in Kapitel 3.3.2 geht hervor, daß man jedes Phonon in jeder Brillouin Zone nachweisen kann, wenn der Strukturfaktor groß genug ist. Eine wesentliche Einschränkung bringt jedoch die Erfüllung des Impuls- und Energieerhaltungssatzes. Energie und Impuls sind über folgende Beziehungen miteinander verknüpft:

$$\hbar\omega = \hbar^2/2m_n (k_i^2 - k_f^2) \quad (5.1)$$

$$\hbar Q = \hbar(k_i - k_f) \quad (5.2)$$

Q ist der Streuvektor. Untersucht man, welcher Meßbereich sich z.B. für eine vorgegebene Welle mit k_i ergibt, so erhält man aus (5.1) und (5.2) durch Umformung

$$\omega 2m_n/\hbar - k_i^2 = -(Q - k_i)^2 \quad (5.3)$$

Diese Gleichung beschreibt für ein vorgegebenes k_i das in Abb.17 dargestellte Paraboloid im Q - ω -Raum. Man kann nur Streuvektoren Q und Frequenzen ω auf der Mantelfläche dieses Paraboloids erreichen.

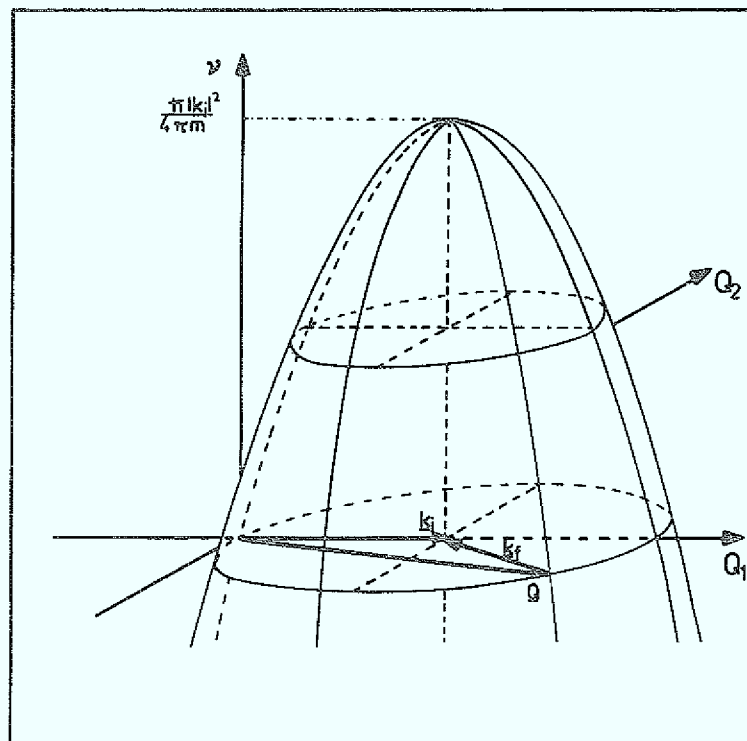


Abbildung 17. Meßbereich im $Q-\omega$ -Raum für ein Dreiachsenspektrometer

Die stark Q -richtungsabhängige Funktion $S(Q,\omega)$ kann man am besten mit einem Dreiachsenspektrometer analysieren. Die Elemente eines Dreiachsenspektrometers werden hier am Beispiel UNIDAS am Forschungsreaktor FRJ-2 in Jülich erläutert, an dem der größte Teil der Messungen durchgeführt wurde.² Abb. 18 zeigt schematisch den Aufbau des UNIDAS, Abb. 19 ein Bild des Spektrometers (aus Eckold, Mitlacher, 1982). Mit einem Strahlrohr wird aus dem Neutronenspektrum des Moderators ein *weißer* Neutronenstrahl (das sind alle im Reaktor produzierten Neutronenenergien)

² Ein Teil der Messungen wurde am Dreiachsenspektrometer TASKO am Orphee' Reaktor in Saclay durchgeführt.

zur Experimentierbühne des Spektrometers geführt. Kontamination des Strahls mit schnellen Neutronen machen entsprechende Abschirmungen nötig. Aus dem weißen Neutronenstrahl wird mit einem Doppelkristallmonochromator durch Bragg - Reflexion eine Energie E_i selektiert (1. Spektrometerachse).

$$E_i = \hbar^2 |k_i|^2 / 2m_n \quad \sin \theta_M = \hbar \pi / |k_i| d \quad \text{mit } n=1,2,\dots$$

θ_M ist der Streuwinkel der Monochromatorkristalle, m_n die Neutronenmasse und d der Netzebenenabstand der Monochromatorkristalle. Ein Doppelmonochromator verbessert gegenüber einem Einfachmonochromator das Signal-Untergrundverhältnis. Durch Drehung und Translation der Monochromatorkristalle läßt sich die Einfallenergie verändern. Mit Kollimatoren zwischen und hinter den Monochromatorkristallen kann man die Divergenz des einfallenden Strahls einstellen, dem Strahl wird sozusagen die exakte Richtung gegeben. Kollimatoren bestehen aus dünnen parallelen Folien, die mit neutronenabsorbierendem Material (z.B. Gd) beschichtet sind und vorwiegend Neutronen durchlassen, die sich parallel zu den Folien bewegen. Es ist klar, daß feinste Kollimation auf Kosten der Intensität geht und somit lange Meßzeiten erforderlich macht. Noch in der Abschirmung befindet sich ein Monitor, mit dem man einen Bruchteil der Neutronen (10^{-3} - 10^{-4}) registriert und somit ein Maß für den Fluß erhält.

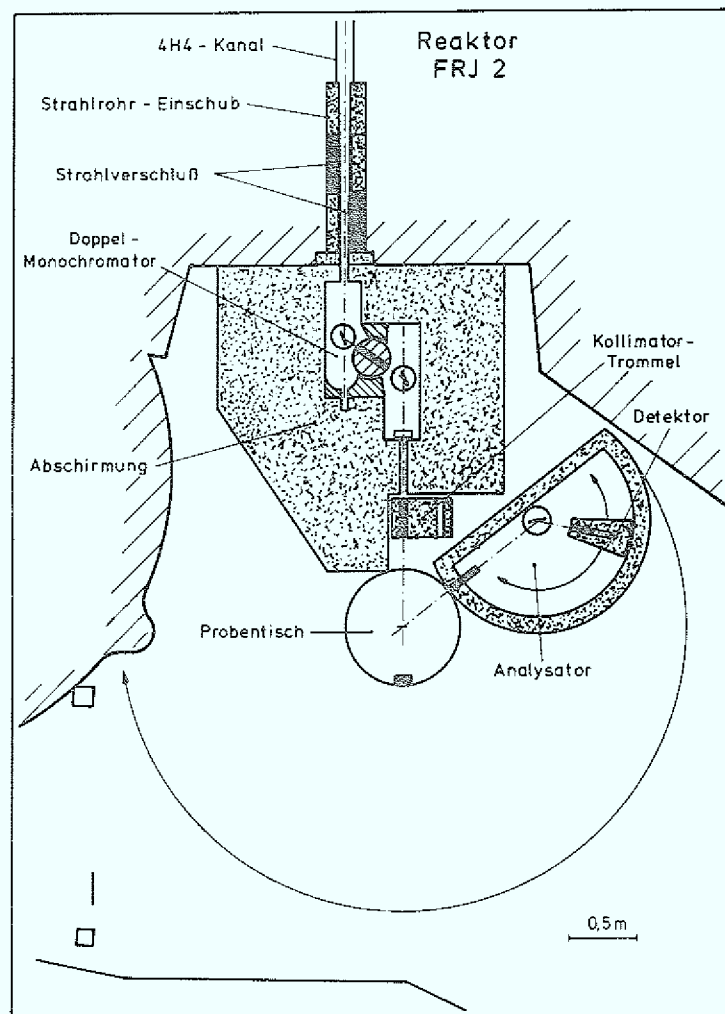


Abbildung 18. Aufbau des Dreiachsenspektrometers UNIDAS (SV 26) am Forschungsreaktor 2 in Jülich

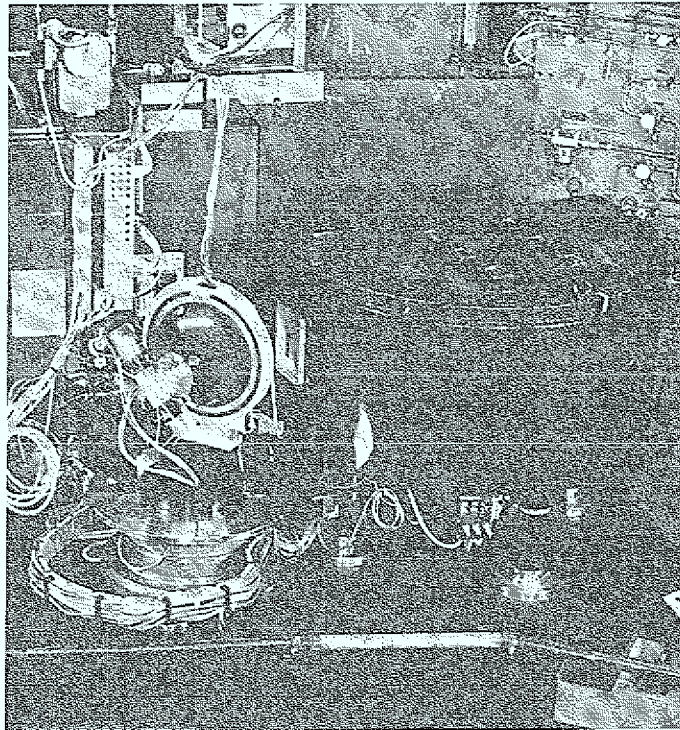
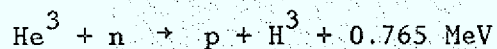


Abbildung 19. Das Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Forschungsreaktor FRJ-2 in der Kernforschungsanlage Jülich : Analysator und Detektor befinden sich in einem gemeinsamen Gehäuse.

Der Probenstisch (2. Spektrometerachse) kann wahlweise mit einem Goniometer oder einer dezentralen Eulerwiege ausgestattet werden (siehe Abb. 19). Die Eulerwiege ermöglicht (bis auf kleine Abschattungen) alle Probenorientierungen im Raum, auch mit verschiedenen Probenumgebungen. Auf dem Goniometer lassen sich schwere Instrumente für die Probenumgebung montieren (z.B. Öfen, Magnete etc.).

Die dritte Achse des Spektrometers ist das Analysatorsystem, in dem ein Analysatorkristall und ein Detektor untergebracht sind. Mit einem Kollimator am Eingang des Analysators wird die Richtung des Streuwinkels geschärft. Aus dem gestreuten Strahl werden mit dem Analysatorkristall Neutronen mit k_f durch Braggstreuung selektiert (Energieanalyse), die

nach Passieren eines weiteren Kollimators im Detektor nachgewiesen werden.³ In fünf hintereinander angeordneten Meßkammern können die Neutronen getrennt registriert werden und ermöglichen eine Manipulation des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Neutronen werden indirekt über folgende Kernreaktion nachgewiesen:



Die Freiheitsgrade des Dreiachsenspektrometers sind in Abb.20 zusammengefaßt. Monochromator - und Analysatorwinkel θ_M und θ_A bestimmen k_i und k_f , der Winkel zwischen den beiden Vektoren ist ϕ_P . Durch den Winkel Ψ wird die Probenorientierung relativ zu k_i festgelegt.

Mit all diesen Freiheitsgraden kann man einen beliebigen (erreichbaren) Punkt im Q- ω Raum einstellen und dessen Umgebung untersuchen. Dazu rastert man eine Bahn im Q- ω Raum ab (Scan), d.h. man mißt dicht nebeneinander liegende Punkte. Die Spezifikationen der Spektrometerelemente sind in Tabelle 2 angegeben.

³ Das Dreiachsenspektrometer TASKO hat einen einfachen Monochromator (Graphit). Analysator und Detektor sind getrennt.

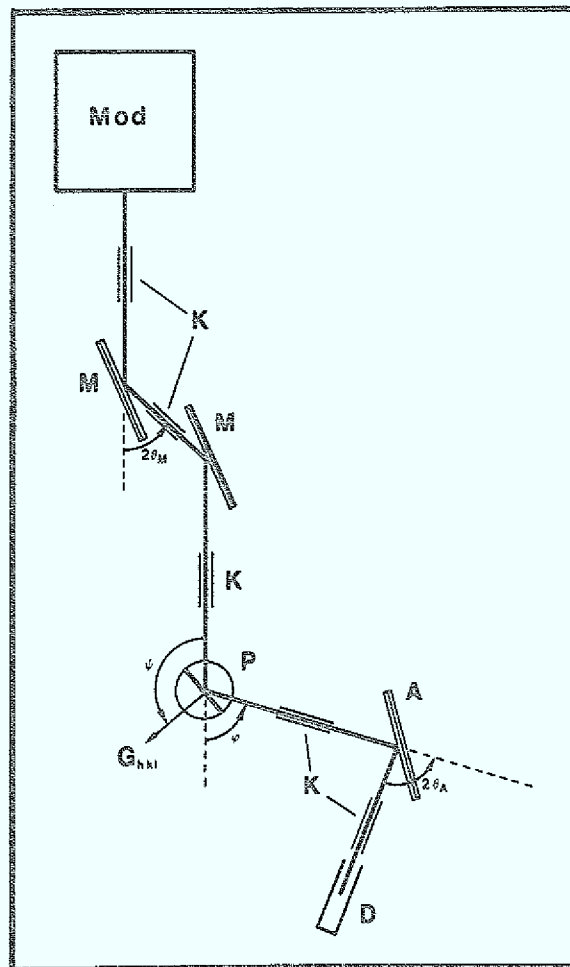


Abbildung 20. Schematische Darstellung der Freiheitsgrade eines Dreiachsenspektrometers: Mod=Moderator, P=Probe, M=Monochromator, K=Kollimator, G_{hkl} =reziproker Gittervektor, A=Analysator, D=Detektor.

Tabelle 2: Spezifikationen der Spektrometerelemente.

Monochromatorkristalle:	Graphit (pyrolytisch)(002)
Analysatorkristall :	Graphit (pyrolytisch)+Zink (002)
Filter :	Graphit
Strahlquerschnitt :	35 × 100 mm
Kollimatoren :	0.25° - 1°
Genauigkeit aller	
Winkelfreiheitsgrade :	< 0.01°
Rechnersteuerung :	DEC PDP 11/34

Durch die Parameter der Probenumgebung, wie z.B. Temperatur, Magnetfeld etc., lassen sich die Freiheitsgrade, die man in einem Scan anwenden kann, noch erhöhen (z.B. Q-w-T, Q-w-H - Raum etc.). Es leuchtet ein, daß es in den allermeisten Fällen wenig sinnvoll ist, alle Freiheitsgrade gleichzeitig zu variieren. Welche Scans am günstigsten sind, ergibt sich durch das jeweilige Meßproblem. Bei einer *normalen* inelastischen Messung sind konst.Q (parallel zur w-Achse) und konst.w-Scans (parallel zu Symmetrie-richtungen im reziproken Gitter) sehr häufig. In fast allen Experimenten dieser Arbeit wurde dabei k_i konstant gelassen.

Die Stärke des Meßsignals hängt von der Intensität des einfallenden Neutronenstrahls, der Spektrometerauflösung und der Probe (Größe, Streulängen etc.) ab. Da im allgemeinen die Neutronenflußdichten der verfügbaren Reaktoren nicht allzu groß sind, muß man eine Messung immer in Bezug auf Intensität und Auflösung optimieren. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Neutron registriert wird, hängt also nicht allein vom differentiellen Streuquerschnitt ab, sondern ist allgemein

$$W = \iint W_i(k_i) W(k_i \rightarrow k_f) W_f(k_f) d^3k_i d^3k_f ; \quad (5.4)$$

dabei ist $W(k_i \rightarrow k_f)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Neutron an der Probe von k_i nach k_f gestreut wird (siehe Kapitel 3.3.1), $W_i(k_i)d^3k_i$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Neutron im Element d^3k_i auf die Probe trifft und $W_f(k_f)d^3k_f$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein gestreutes Neutron in d^3k_f nachgewiesen wird.

$W(k_i \rightarrow k_f)$ wurde in Kapitel 3.3.1 diskutiert, $W_i(k_i)$ und $W_f(k_f)$ werden durch das Spektrometer bestimmt und gehen in die Auflösung ein, die für jeden Spektrometertyp berechnet werden muß. Beim Übergang vom k_f - k_i -Raum zum Q - ω -Raum reduziert sich die Dimension von sechs auf vier (Energie- und Impulssatz). Die gemessene Intensität ist:

$$I(Q, \omega) = \iint S(Q', \omega') R_k(\Delta Q, \Delta \omega) dQ' d\omega' \quad (5.5)$$

R ist die Auflösungsfunktion eines Dreiachsenspektrometers. Bestimmende Größen der Auflösungsfunktion sind die Mosaikbreiten und die Krümmungen der Monochromator- und Analysatorkristalle, die Kollimatordivergenz, der Wellenvektor des einfallenden Strahls k_i , Energiegewinn - und Energieverlustmessung und der Streusinn an Proben - und Analysatorachse. Die Auflösungsfunktion wird als gaußförmig angenommen, ihre Halbwertsbreite im 4-dimensionalen Q - ω -Raum wird durch das sogenannte Auflösungsellipsoid beschrieben. Der Einfluß der Spektrometerelemente auf das Auflösungsellipsoid wird detailliert in Grimm (1978) und Eckold (1986) berechnet. An dieser Stelle soll noch auf die fundamentale Bedeutung der Kenntnis der Auflösungsfunktion für jede einzelne Messung hingewiesen werden. Durch verschiedene Spektrometerkonfigurationen ist es möglich, die Form des Auflösungsellipsoids zu variieren. Man hat somit die Möglichkeit, Intensität zu gewinnen, ohne die Information des Meßsignals zu beeinflussen.

Als Beispiel wird in Abb.21 die Messung eines akustischen Phonons in Richtung Q in zwei unterschiedlichen Spektrometerkonfigurationen gezeigt (Eckold, Mitlacher, 1982). Man erhält ein gut aufgelöstes Spektrum, wenn die große Halbachse des Auflösungsellipsoids parallel zur Dispersionskurve liegt (Abb.21a). Liegt sie senkrecht dazu, so verschmiert das Spektrum (Abb.21b). Die Überlagerung des

Auflösungsellipsoide mit der Dispersionskurve ist im ersten Fall deutlich größer, das Phonon ist *fokussiert*. Man sollte also immer versuchen die Phononen möglichst gut zu fokussieren.

Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Eigenschaft, die sich aus der mittleren Besetzungszahl $n_{\mathbf{q}\zeta}$ eines Phononenzustands ergibt (Gleichung (3.43) in Kapitel 3.3.2), das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (detailed balance):

$$S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, -\omega) = \exp\{-\hbar\omega/kT\} S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (5.6)$$

Diese Beziehung beschreibt die Asymmetrie der Spektren bei Energiegewinn- und Energieverlust Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Energiegewinn geben die Phononen Energie an die Neutronen ab. In Gleichung (3.43) sieht man, daß die Besetzungszahl der Phononenzustände temperaturabhängig ist, d.h. nur bei hohen Temperaturen kann mehr Energie an das Neutron abgegeben werden. Bei tiefen Temperaturen kann wegen der geringen Besetzungszahl der Probenzustände (Boltzmann-Verteilung) nur wenig Energie an das Neutron abgegeben werden. Man erhält bei tiefen Temperaturen eine deutliche Asymmetrie der Streufunktion (5.6), die mit höheren Temperaturen abnimmt.

Am UNIDAS werden alle Daten mit einem speziell an das Spektrometer angepaßten Rechnersystem erfaßt, mit dem auch das Spektrometer gesteuert wird. Ein benutzerfreundliches Steuerprogramm ermöglicht eine optimale Vorbereitung der Messung. Details über die Rechanlage und die Spektrometersteuerung findet man im UNIDAS Handbuch (Eckold, Mitlacher, 1982). Die Daten liegen somit zur weiteren Auswertung vor (Plot, Datenfit, Berechnung der Auflösung etc.).

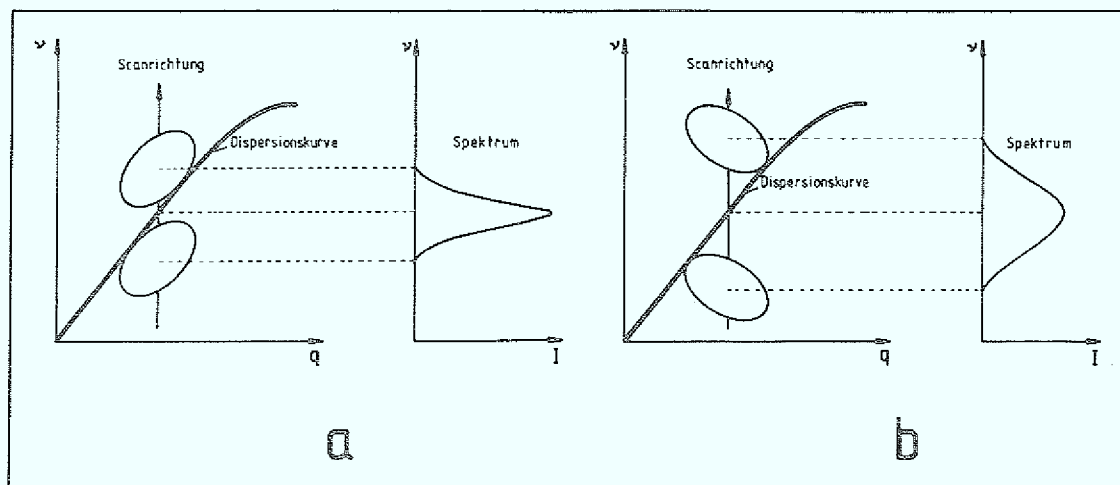


Abbildung 21. Messung eines akustischen Phonons in verschiedenen Spektrometeranordnungen.

5.2 PROBENUMGEBUNG

Die Messungen bei Raumtemperatur wurden mit einer voll Rechner gesteuerten Eulerwiege durchgeführt. Damit konnten viele Brillouin Zonen eingestellt werden, die durch Modellrechnungen als 'geeignet' vorhergesagt wurden. Für die Messungen bei hohen Temperaturen standen drei Öfen zur Verfügung. Die meisten Experimente wurden mit dem Ofentyp 1 (siehe Abb.22) durchgeführt.

In diesem Ofen wird die Probe von zwei mit Molybdän-Blöcken umgebenen Heizpatronen von oben und unten beheizt. Um ein Temperaturgefälle in der Mitte des Ofens zu verhindern, wurden spezielle Probenbehälter und Wärmereflektoren benutzt (siehe Abb.22). Damit war es möglich, den Gradienten der Probe möglichst klein zu halten (<0.3 K). Eine weitere Verbesserung der thermischen Stabilität brachte das Einwickeln der Proben mit dünnen Folien. Als Material diente Aluminium und Niob, beide sind besonders neutronentransparent.

Für einige inelastische Streuexperimente (die Proben sind mehrere cm^3 groß, $T > 600^\circ\text{C}$) wurde Ofentyp 2 und 3 benutzt (Ofen 2 wurde freundlicher-

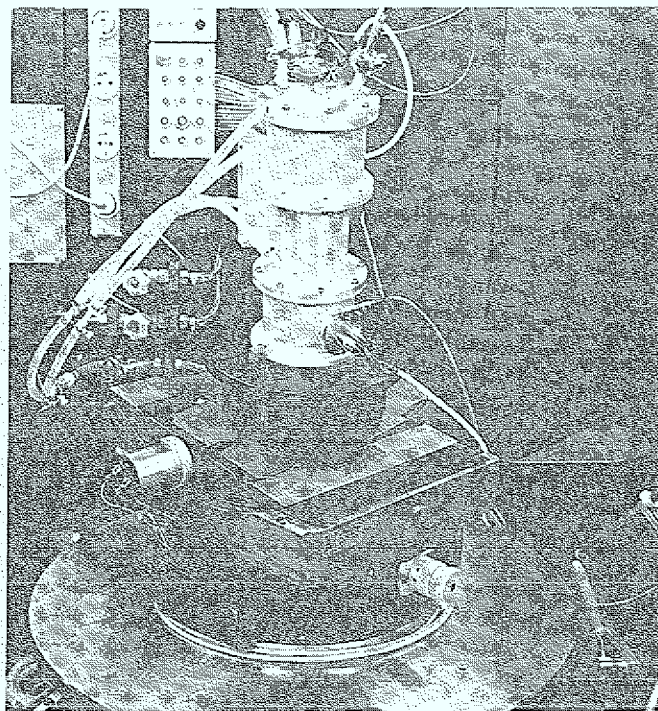
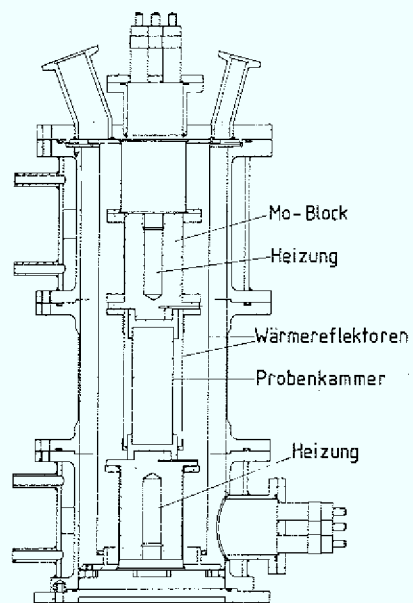


Abbildung 22. Schematische Darstellung und Abbildung des Ofentyps 1.

weise vom Institut für Kristallographie der TU München (H.Boysen und F.Frey) zur Verfügung gestellt, Ofen 3 vom ILL in Grenoble). Da Ofen 3 dem Aufbau von Ofen 2 sehr ähnlich ist, wird hier nur der Ofentyp 2 beschrieben (siehe Abb.23). Die großen Proben stellen hohe Anforderungen an die thermische Stabilität, die durch ein direkt beheiztes Fe-Netz erreicht wurde (Widerstandsheizung). Ein spezieller Molybdän- Probenbehälter, Niob-Folie und zusätzliche Wärmeschilde sorgten für eine hohe Temperaturhomogenität an den Proben. Die Langzeitstabilität an der Probe war besser als 0.2K. Die Temperaturregelung wurde mit einem gut abgestimmten Thor-Instrument über die Rechenanlage gesteuert, sodaß die Temperatur ein freier Scanparameter im Rahmen der Spektrometersteuerung war. Dies erwies sich als besonders nützlich bei T-abhängigen Messungen.

5.3 PROBEN

5.3.1 Quarz

Als Proben dienten natürliche und synthetische Quarzkristalle der Firma SICN, Annecy. Sie wurden in unterschiedlicher Orientierung aus großen Kristallblöcken geschnitten. Die Kristalle hatten eine zylindrische Form von 30 mm Durchmesser und 50 mm Höhe. Für Messungen in der a^*-b^* -Ebene bzw. a^*-c^* -Ebene standen Kristalle mit jeweils der c- und b-Achse als Zylinderachse zur Verfügung. Auffallend war die hohe Perfektion der Kristalle, sie konnten die α - β - Phasengrenze ohne Weiteres mehrmals passieren, ohne die optische Transparenz zu verlieren.

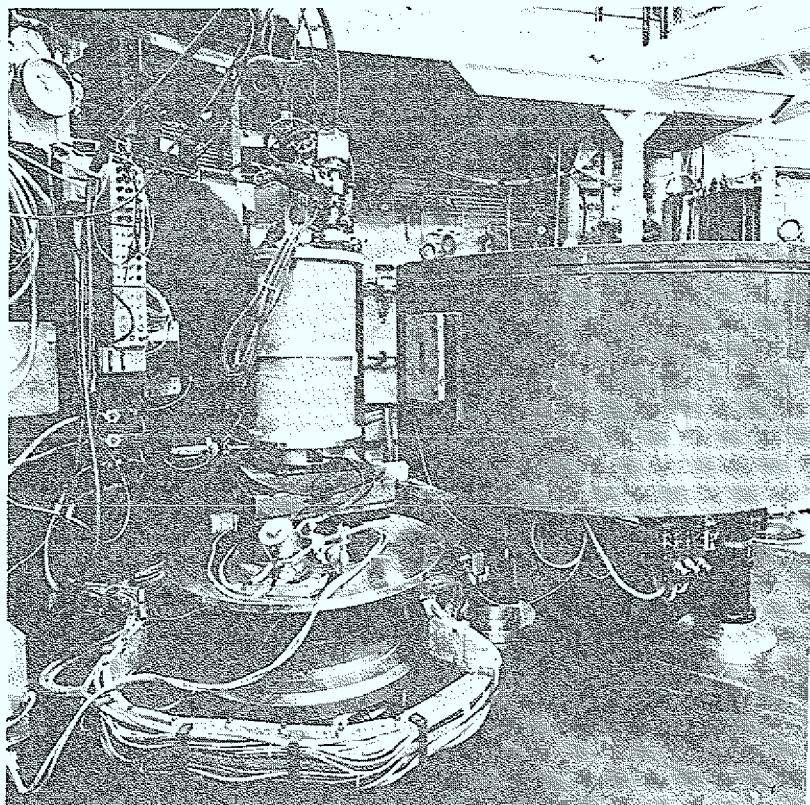


Abbildung 23. Ofentyp 2 im Hoch-Quarz Experiment (UNIDAS)

5.3.2 AlPO_4

Wegen der unterschiedlichen Experimente am AlPO_4 (elastische und inelastische Neutronenstreuung) wurden recht verschiedene Kristalle benutzt. Ein Kristall mit rhomboedrischem Habitus (Abmessungen $20 \times 25 \times 35 \text{ mm}^3$) hatte eine hohe Perfektion und war für inelastische Streuexperimente mit

Neutronen ausreichend groß.⁴ Der Kristall wurde hydrothermal gezüchtet, sehr ähnlich dem Quarz (Kolb et al., 1978, 1980, 1981, Chai et al., 1978).

Die Experimente in der inkommensurablen Phase wurden an optisch perfekten nadelförmigen AlPO_4 Kristallen durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit hydrothermal gezüchtet wurden. Da möglicherweise einige Effekte in der inkommensurablen Phase von der Geschichte der einzelnen Kristallindividuen abhängen, soll im Folgenden diese spezielle und selten angewandte Züchtungsmethode kurz beschrieben werden. Die Methode geht im wesentlichen auf die Idee von Jahn und Kordes (1953) zurück, wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit erheblich verbessert. Die Kristalle wurden aus einer hochviskosen Pyrophosphorsäure gezüchtet, die man durch Erhitzen von Orthophosphorsäure erhält. Die Pyrophosphorsäure wird mit reinstem Aluminium gesättigt. Es hat sich herausgestellt, daß das Kristallwachstum schon in diesem Stadium der Versuchsvorbereitung stark von der Siedepunktserhöhung abhängt (der Siedepunkt sollte zwischen 250 und 300°C liegen).

Hydrothermale Bedingungen werden in einem Stahlautoklaven, der in Abb.24 skizziert ist, erzeugt. Die Temperatur wird während der gesamten Experimentdauer konstant bei $T=240^\circ\text{C}$ gehalten, der Druck ist dabei 40 bar (abgesehen von der Ein- und Ausschaltpause). Um Verunreinigungen durch Silizium und andere Materialien zu verhindern, die bei Verwendung von Quarzglas immer auftreten, wurde die gesamte Inneneinrichtung des Autoklaven ausschließlich aus PTFE (Teflon) gefertigt.

Der offene Becher in der Abb.24 ist das eigentliche Zuchtgefäß, das mit der Al-gesättigten Pyrophosphorsäurelösung gefüllt wird. Der untere Teil des Autoklaven wird so mit H_2O gefüllt, daß das Wasser zu Versuchsbeginn keinen Kontakt mit der Lösung hat. Durch Einstellen der hydrothermalen Bedingungen entsteht durch das Wasser im unteren Teil des Autoklaven ein

⁴ Der Kristall wurde freundlicherweise von Dr.D.F.Croxall zur Verfügung gestellt.

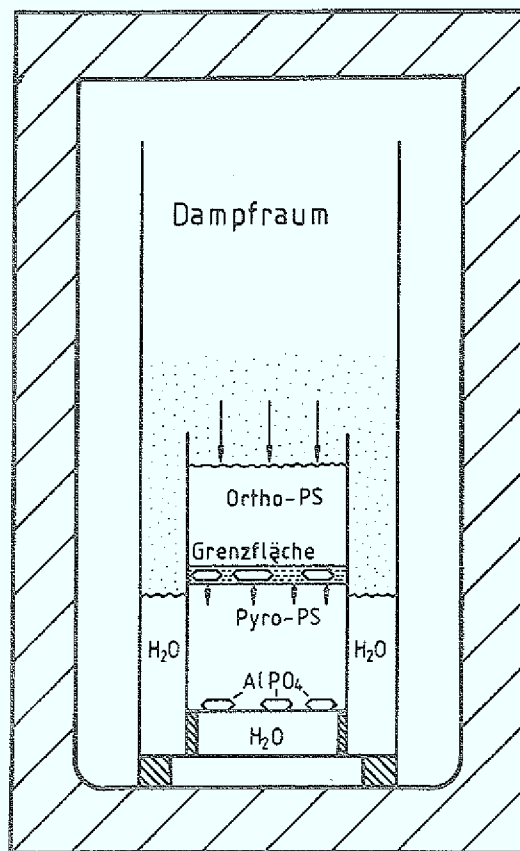
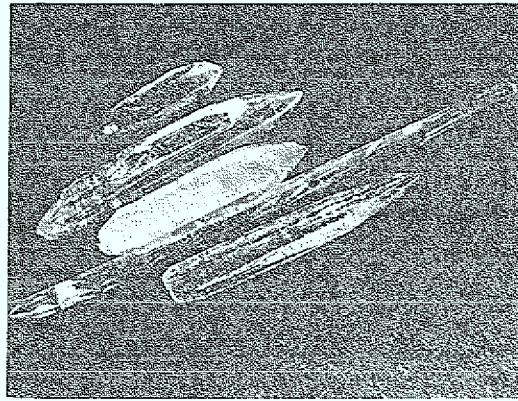


Abbildung 24. Skizze des Autoklaven mit PTFE Einrichtung zur Einkristallzucht von AlPO_4 : (PS = Phosphorsäure)

Dampfraum. Nun kann das H_2O in die hochviskose Pyrophosphorsäurelösung diffundieren. An der Diffusionsgrenzfläche fällt AlPO_4 kristallin aus. Die ersten Kristalle entstehen durch spontane Keimbildung. Da die Diffusionsgrenzfläche nur extrem langsam zum Boden des Zuchtgefäßes wandert (ca. eine Woche bei 100 ml Lösung) können einige Kristalle zu beachtlicher Größe wachsen (siehe Foto in Abb.25). Das Kristallwachstum hat jedoch Grenzen: wenn die Kristalle ein bestimmtes Gewicht erreicht haben, fallen sie auf den Boden des Gefäßes und sind somit außerhalb des Reaktionsbereichs.



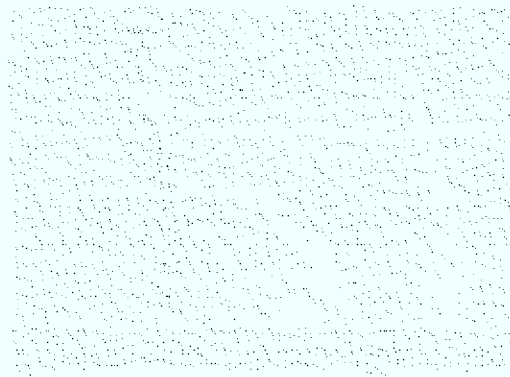
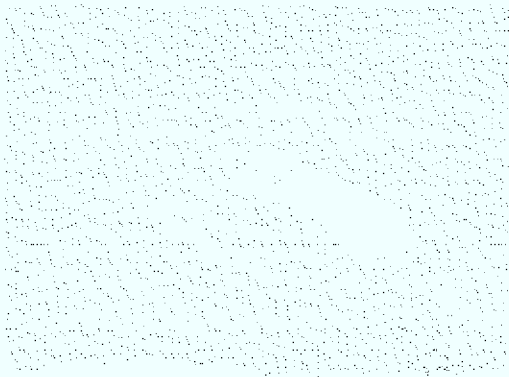
a



b

Abbildung 25. Hydrothermal gezüchtete AlPO_4 Einkristalle: a) unbehandelte Kristalle, b) bei 400°C getemperte Kristalle.

Auffallend ist das vorwiegend nadelige Wachstum, das gerade bei größeren Individuen zu beobachten ist. Am häufigsten treten Prismen- und Rhomboederflächen auf. Da das Öffnen des Autoklaven einige Zeit in Anspruch nimmt, sind die meisten Kristalle angeätzt, denn beim Wassereintritt hydratisiert die Phosphorsäure wieder und kann AlPO_4 lösen.



6.0 ERGEBNISSE

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse und Diskussionen nach folgenden Themen geordnet: Die *Gitterdynamik der Tiefphasen*, *Satellitenstruktur der inkommensurablen Phasen*, *Gitterdynamik der Hochphasen*, *Dynamik der inkommensurablen Phasen* und die *Temperaturabhängigkeit der Phononen* im Hinblick auf die Diskussion der Phasenübergänge. Zu jedem Thema werden Quarz und AlPO_4 nebeneinandergestellt und verglichen. Am Ende wird unter Berücksichtigung aller Daten eine Hypothese zum *Mechanismus der inkommensurablen Phase* erarbeitet.

Bis auf die beiden Themen *Gitterdynamik der Tiefphase im Quarz* und *Satellitenstruktur der inkommensurablen Phase im Quarz* liegen eigene Daten und Rechnungen vor.

6.1 GITTERDYNAMIK DER TIEFPHASEN

Die Quarzstruktur ist vom kristallographischen Standpunkt aus recht einfach, aus gitterdynamischer Sicht jedoch sehr kompliziert, nicht zuletzt wegen der Überlagerung von Kovalenz und Ionizität der Bindung, die auch heute noch stark diskutiert wird (z.B. Stewart et al., 1980; Pauling, 1980; Fowler, 1981; Ishi et al., 1983). Drei Formeleinheiten in der Elementarzelle ergeben 27 Phononenzweige, die nicht alle im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden können, weil die hochenergetischen Phononen mit thermischen Neutronen nicht erreichbar sind. Die beträchtliche Phonondichte im niederenergetischen Bereich kompliziert das Problem. Dies macht eine gitterdynamische Behandlung und damit das Verständnis der interatomaren Kräfte schwierig.

Um aus der Dynamik einer Struktur Aussagen über die Stabilität und die chemischen Bindungen zu erhalten, gibt es im wesentlichen zwei Wege.

1. Man erweitert die gitterdynamischen Modelle im Hinblick auf die zu erwartenden Verhältnisse im Kristall (z.B. langreichweitige Coulomb Kräfte, Polarisierbarkeit, Kompressibilität etc.). Dies erreicht man z.B. durch Verifizieren der dynamischen Matrix wie in Kapitel 3.2 beschrieben.
2. Man verändert die Chemie; d.h. man sucht isotype Substanzen und vergleicht die Parameter aus analogen gitterdynamischen Modellen.

In den letzten Jahren wurden im Quarz sehr viele ausgefeilte Modelle angewendet (z.B. Polarizable ion model von Ishi, 1983). Da eine weitere Verfeinerung der Modelle jedoch bei größerer Parameterzahl keine bessere Anpassung der berechneten Phononen an die experimentellen Ergebnisse brachte, sind auf diesem Weg keine wesentlich neuen Erkenntnisse zu erwarten. Aus diesem Grund wird im folgenden der Weg 2 verfolgt, der isotype Ersatz.

Für einen Analogievergleich kommt von den vielen Quarzanaloga zur Zeit nur ein Isotyp in Frage, das AlPO_4 , denn nur dies läßt sich in ausreichend großen Kristallen züchten. AlPO_4 bringt jedoch eine erhebliche Schwierigkeit mit sich: Durch Verdoppelung der c-Achse gibt es im AlPO_4 54 Phononenzweige. Dies bedeutet nicht nur mehr Aufwand bei der Messung der Phononendispersion, sondern auch diffizile Probleme bei der Klassifizierung der Phononen.

6.1.1 Quarz

Die Gitterdynamik des Quarzes bei Raumtemperatur ist Gegenstand einer Reihe von Arbeiten: Die ersten experimentellen Ergebnisse stammen von Elcombe (1967), vor allem für die $[00\bar{1}]$ -Richtung. Sie führte auch die ersten gitterdynamischen Rechnungen mit einem BvK-Modell und einem *rigid ion*-Modell durch. In die BvK-Rechnungen gingen axialsymmetrische Kraft-

konstanten zwischen den ersten Si-O und O-O Nachbarn ein. Im *rigid ion*-Modell wurden Ladungen zu den Parametern des BvK-Modells hinzugefügt. Das *rigid ion* Modell wurde in Kapitel 3.2 erläutert. Diese Modelle konnten die ersten experimentellen Daten qualitativ beschreiben, jedoch wurde die Rotationsinvarianzbedingung nicht erfüllt, auch die elastischen Konstanten konnten nicht gut reproduziert werden. Die weitaus meisten Daten aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten liegen von Dorner et al. (1980) für die (001)-Ebene vor (siehe Abb.26).

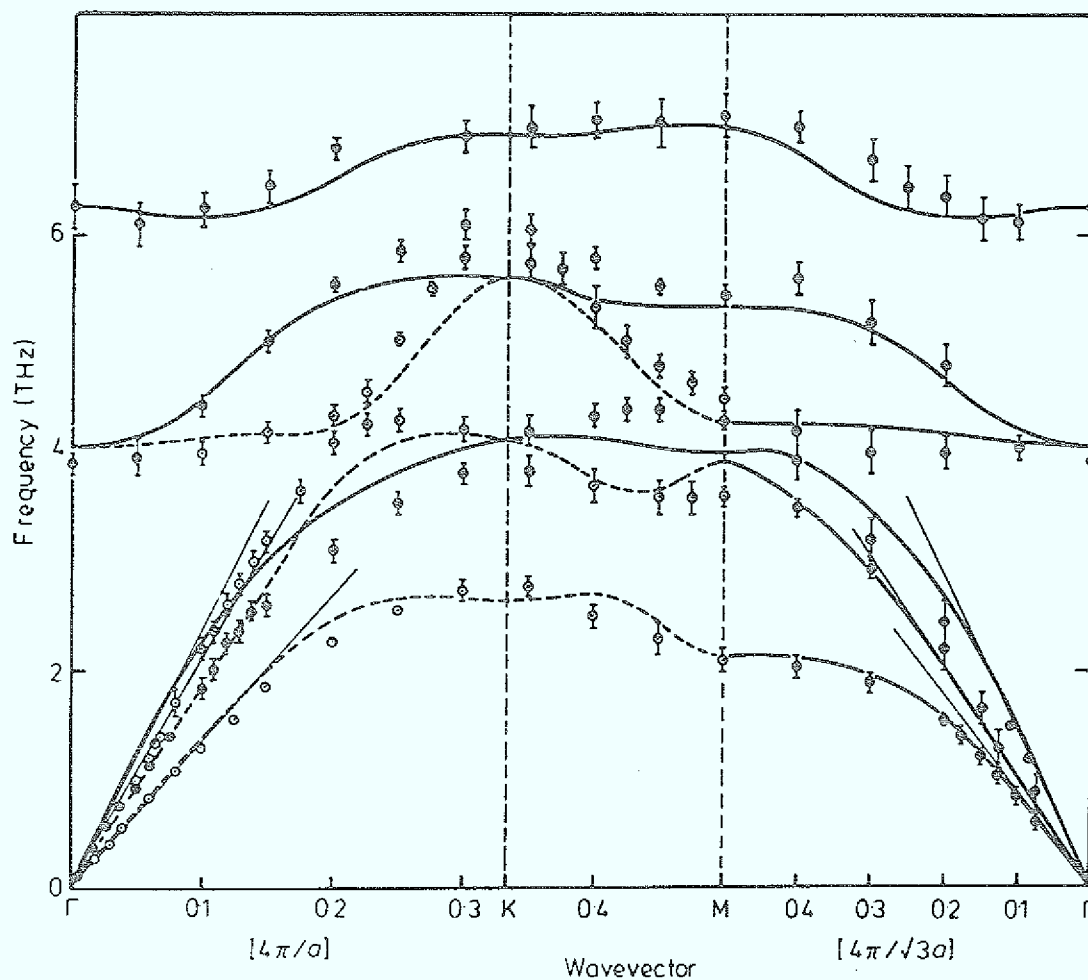


Abbildung 26. Phonondispersion in Tief-Quarz nach Dorner et al. (1980): Die Punkte sind experimentell bestimmt, die Linien stellen Ergebnisse der Modellrechnungen (BvK-Modell) von Barron (1976) dar.

Eine wesentliche Verbesserung der Modelle brachte eine Arbeit von Barron et al. (1976). Hier wurden zur Erhöhung der Stabilität Kraftkonstanten zwischen benachbarten Si-Atomen eingeführt und außerdem die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt. Damit konnte die in den Experimenten bestimmte Phonondispersion gut reproduziert werden (auch die Energielücke zwischen 24 und 33 THz). Weitere Kraftkonstanten bis zu den viertnächsten Sauerstoffnachbarn verbesserten die Anpassung noch ein wenig, jedoch auf

Kosten von mehr Parametern. Mit einem *rigid ion*-Modell wurde die effektive Sauerstoffladung zu $z_O = -0.35$ e bestimmt, die Anpassung veränderte sich nur minimal, sie wurde nicht besser.

Darüberhinaus gibt es noch eine Reihe von Arbeiten, in denen kompliziertere Modelle entwickelt wurden (z.B. Ishi, 1983, Striefler und Barsch, 1975) wie z.B. Dreikörperkräfte, um den O-Si-O-Bindungswinkel explizit zu berücksichtigen, oder die Polarisierbarkeit der Sauerstoffe. Die Modelle ergeben durchweg unterschiedliche Ionenladungen, z.B. $z_O = -0.98$ (Elcombe, 1967), -0.47 (Striefler und Barsch, 1975), -0.97 und -0.35 (Barron, 1976), -1.15 (Gervais, 1976), -0.9 bis -1.3 (Ishi, 1976) und -0.71 (Ishi, 1983). In all diesen Modellen wird die Anpassung an die experimentellen Daten nur in einigen Punkten verbessert, z.B. in der LO-TO-Aufspaltung oder einigen elastischen Konstanten. Die allgemeine Form der Phononendispersion wird nicht wesentlich beeinflusst, jedoch steigt die Anzahl der Parameter. Für gitterdynamische Probleme, die mit der Phasenumwandlung zusammenhängen, ist die allgemeine Form der Phononendispersion wichtig, auf Feinheiten wie z.B. LO-TO-Aufspaltung kommt es hier in erster Näherung nicht an. Deshalb wird im folgenden auf einfache Modelle zurückgegriffen, in denen man das Wesentliche mit wenigen Parametern beschreiben kann.

6.1.2 AlPO_4

Eine genaue Bestimmung der Kraftkonstanten erfordert eine möglichst weitgehende Messung der Phononendispersion ($S(Q, \omega)$) siehe Kapitel 3.3 und 5.1). Alle Experimente hierzu wurden am Dreiachsenspektrometer UNIDAS durchgeführt. Die Phononendispersion wurde in den Hauptsymmetrierichtungen Γ -M-K- Γ -A bis 8 THz gemessen (in Γ -A bis 2 THz). Die Hauptsymmetrierichtungen und Punkte hoher Symmetrie sind in Abb.27 dargestellt. Ein großer Teil der externen Schwingungen, die für die Dynamik der Tetraederbausteine wichtig sind, war zugänglich. Die internen

Tetraederschwingungen liegen im Bereich von etwa 30 THz und sind somit nur mit IR-, Ramanstreuung, Synchrotronstrahlung oder heißen Neutronen meßbar. Abb.28 zeigt die Phononendispersion. Dabei sind die Punkte Meßwerte und die Linien Ergebnisse aus Modellrechnungen, die später beschrieben werden. Die Dispersionskurven sind nach den irreduziblen Darstellungen der Raumgruppe in den betrachteten Symmetrierichtungen geordnet. In Richtung Γ -M gibt es nur eine Darstellung, in Γ -K-M zwei. IMR1 (irreducible multiplier representation) ist dabei die symmetrische Darstellung bezüglich der zweizähligen Achse, IMR2 die Antisymmetrische. In Γ -A gibt es drei irreduzible Darstellungen, die wegen der wenigen Meßergebnisse in einem Diagramm dargestellt sind.

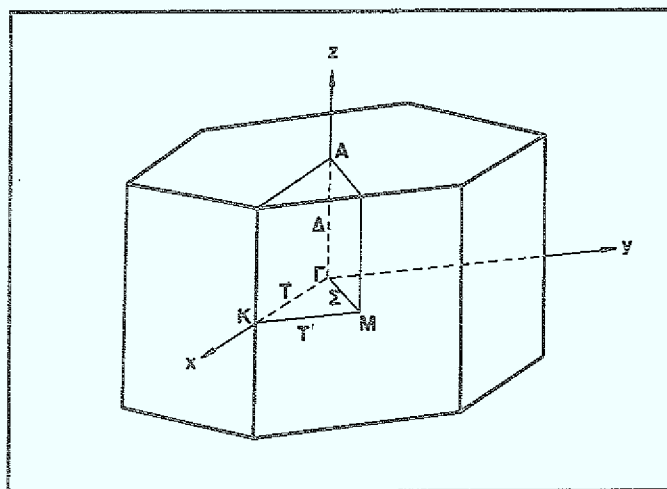


Abbildung 27. Schema der Brillouinzone im hexagonalen System.

Die Steigung der LA-Mode ist linear bis $q = 0.1 a^*$ in Richtung $[\xi\xi 0]$, die Steigung der TA-Moden bis ca. $q = 0.15 a^*$ (in Richtung $[00\xi]$ bis $q = 0.3 a^*$). Die Verdopplung der Gitterkonstanten in c-Richtung gegenüber Quarz entspricht einer Halbierung der Brillouin Zone, d.h. Phononen in $[00\xi]$ im Quarz kann man mit denen im $AlPO_4$ vergleichen, wenn man die

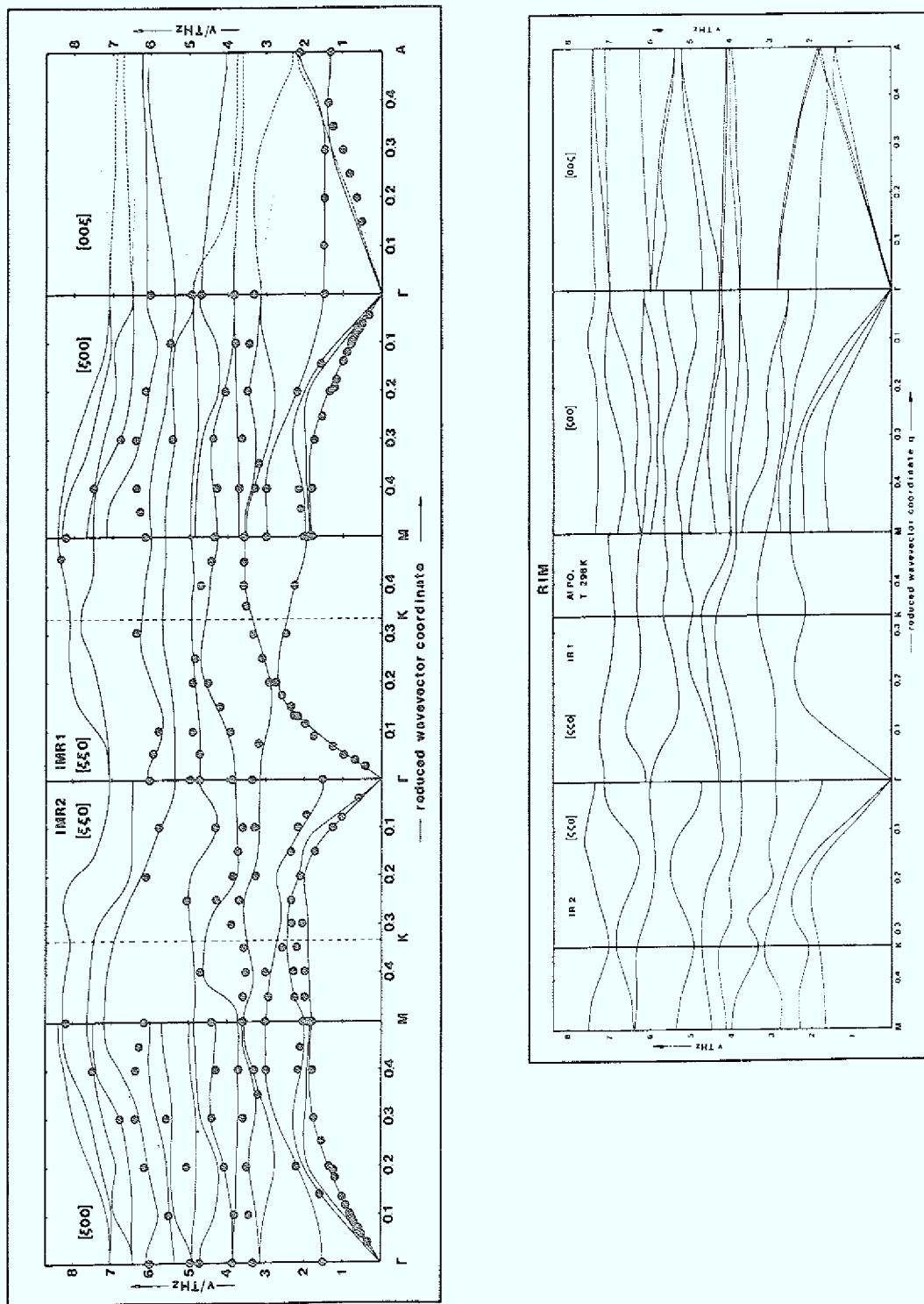


Abbildung 28. Phononendispersion im AlPO_4 : a) FC-Modell, b) MRI-Modell

Dispersionskurven in Richtung Γ -A an der Linie $q = 0.25 a^*$ spiegelt. Abb.29 zeigt einen Vergleich der Phonendispersion von Quarz und AlPO_4 in $[00\xi]$ -Richtung. Die erste optische Mode im AlPO_4 liegt bei ca. 1.5 THz, in Quarz bei ca. 3 THz, beide Moden stimmen recht gut überein.

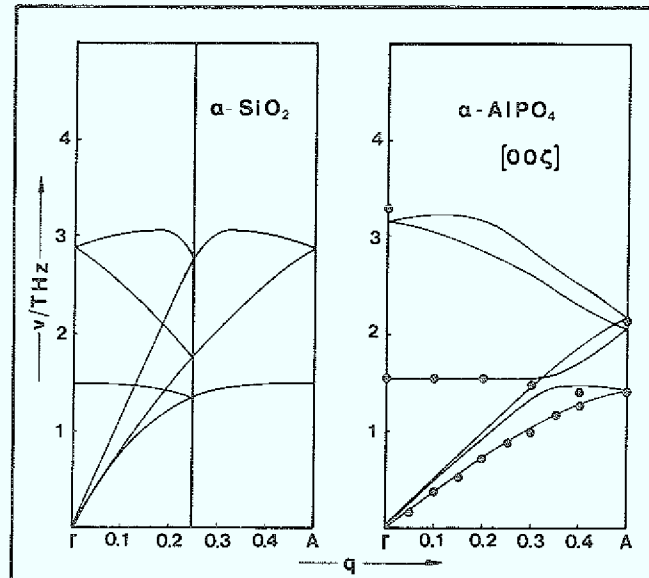


Abbildung 29. Vergleich der Phonendispersion von Quarz und AlPO_4 in Γ -A Richtung: In Quarz wurden die Zweige mit $q > 0.25 a^*$ gespiegelt.

Wie im Kapitel 3.3.2 angedeutet wurde, hängt der Erfolg einer Messung entscheidend von der Kenntnis der inelastischen Strukturfaktoren ab (Gleichung 3.44), sie sind sozusagen ein Wegweiser durch die Brillouin-Zonen. In dieser Hinsicht war das Programmsystem UNISOFT (Eckold et al., 1986) ein wesentlicher Bestandteil des Experiments. Es soll im Folgenden im Zusammenhang mit den AlPO_4 Modellen beschrieben werden.

Das Programmsystem besteht zur Zeit aus neun miteinander verknüpften Teilprogrammen. Mit dem ersten Programm (gruppentheoretische Analyse) kann man aus den Strukturdaten ohne Restriktionen die irreduziblen Darstellungen der Gruppe des Wellenvektors und die entsprechenden

Symmetriekoordinaten berechnen. Zur Aufstellung eines Modells ist es sehr hilfreich, die Abstandsvektoren der Teilchen zu kennen, insbesondere bei komplizierteren Strukturen. Damit kann man abschätzen, bis zu welcher Nachbarschale Kopplungen zu berücksichtigen sind. Der zweite Teil des Programms berechnet die Abstandsvektoren und bestimmt die Paarkorrelation für je zwei beliebige Atomsorten und für beliebige Nachbarschalen. In einem Modell benötigt man nur die symmetrisch unabhängigen Wechselwirkungen, diese erhält man mit dem dritten Teil. Das Programm ermöglicht eine Reihe von Potentialansätzen. Im AlPO_4 wurde das Born-von Karman Modell (BvK) und ein modifiziertes Rigid Ion Modell (MRI) angewendet, das weiter unten beschrieben wird. Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Tetraedern wurden einmal durch die Sauerstoff-Sauerstoff Kraftkonstanten einbezogen, zum andern durch die Einführung von Kraftkonstanten zwischen Al und P-Atomen. In dieser Modellaufstellung (Abb.30) waren im günstigsten Fall 8 Parameter notwendig: Parameter 1-2: longitudinale und transversale Kraftkonstanten zwischen Al - O und P - O, Parameter 3-6: longitudinale und transversale Kraftkonstanten zwischen den nächsten und zweitnächsten Sauerstoffen und Parameter 7-8: longitudinale und transversale Kraftkonstanten zwischen den benachbarten Al und P. Beim MRI-Modell wurden die kovalenten Bindungen innerhalb der Tetraeder ebenfalls durch BvK-Kraftkonstanten simuliert. Für die langreichweitigen Kräfte wurden jedoch Coulomb-Potentiale angesetzt. Dabei gehen als Parameter die Ladungen der Al, P und O Ionen ein, so daß man insgesamt mindestens sieben Parameter hat, Parameter 1-4: longitudinale und transversale Kraftkonstanten zwischen Al-O und P-O, Parameter 5-7: Ladungen z_{Al} , z_{P} und z_{O} für das Coulomb Potential (siehe Gleichung (3.16)).

Man kann nun für beliebige Wellenvektoren Eigenwerte und Eigenvektoren aller Dispersionszweige nach Symmetrien geordnet ausrechnen und mit Programm 5 plotten (siehe Gleichung 3.6).

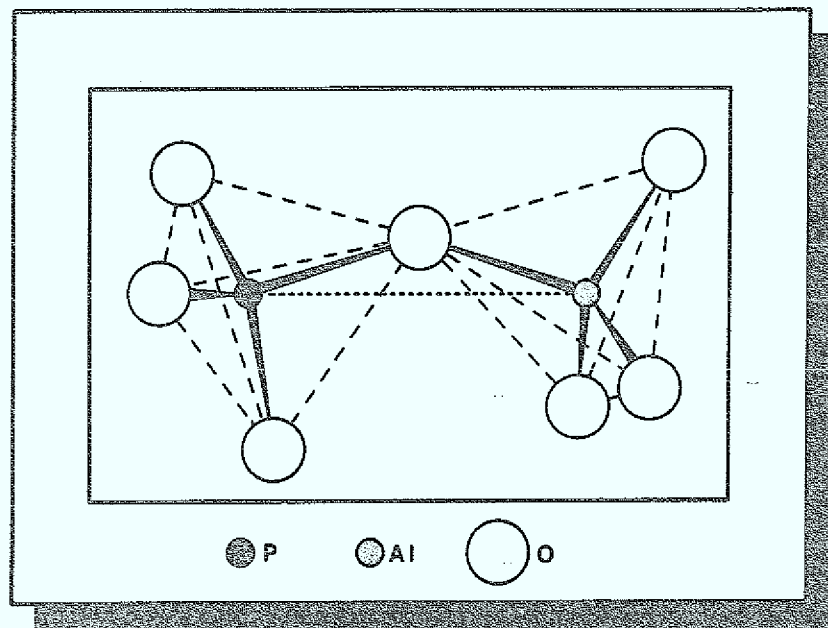


Abbildung 30. Modellaufstellung im AlPO_4 für das BvK-Modell: Die Verbindungslinien repräsentieren uniaxiale Kraftkonstanten.

In einem Experiment versucht man zunächst, ein Modell an die ersten, meist wenigen experimentellen Daten anzupassen. Dabei hilft der 6. Programmteil (PDRV) mit dem man die partiellen Ableitungen der Phononenfrequenzen nach den Modellparametern berechnen kann. Neben einer Optimierung des Modells erhält man die Korrelation verschiedener Parameter miteinander und ein Maß für die Genauigkeit, mit der man die Parameter bestimmen kann.

Trotz einer Optimierung der Frequenzen kann eine Messung noch zum Puzzle werden, wenn man nicht weiß, in welcher Brillouin Zone man welches Phonon bei beliebigem Wellenvektor messen kann. Bei der Lösung dieses Problems hilft der Programmteil 7, mit dem man für beliebige Brillouin Zonen die dynamischen Strukturfaktoren und damit die Phononenintensitäten für

alle Phononenzweige und für beliebige Wellenvektoren berechnen kann (siehe Gleichung 3.44 in Kapitel 3.3.2). Für eine genaue Berechnung der inelastischen Strukturfaktoren benötigt man Werte für die anisotropen Debye-Waller-Faktoren.

Man kann das Modell auf die Erfüllung der Rotationsinvarianzbedingung testen. Dabei wird die Kraft ausgerechnet, die auf ein Teilchen wirkt, wenn der gesamte Kristall um die x,y, und z-Achse gedreht wird. Die resultierende Kraft muß Null sein:

$$F_{\alpha\beta\tau} = \sum_{\kappa'l'} [\Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa'l') S_{\tau}(\kappa'l') - \Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa'l') S_{\beta}(\kappa'l')] \quad (6.1)$$

Φ sind die Kraftkonstanten. F ist die Kraft auf ein Teilchen κ in Richtung α , wenn man den Kristall um die Achse $\beta \times \tau$ dreht und S sind die Drehmatrizen. Im langwelligen Grenzfall kann man F aus der dynamischen Matrix berechnen (Eckold et al., 1986):

$$F_{\alpha\beta\tau}(\kappa) = 1/q \sqrt{(m_{\kappa})} \sum_{\kappa'} \sqrt{(m_{\kappa'})} [D_{\alpha\beta}(qe_{\tau}, \kappa\kappa') - D(qe_{\beta}, \kappa\kappa')] + \sqrt{(m_{\kappa})} \sum_{\kappa'} \sqrt{(m_{\kappa'})} [(S_{\tau}(\kappa') - S_{\tau}(\kappa)) D_{\alpha\beta}(qe_{\tau}, \kappa\kappa') - (S_{\beta}(\kappa') - S_{\beta}(\kappa)) D_{\alpha\tau}(qe_{\beta}, \kappa\kappa')] \quad (6.2)$$

Die Parameter für beide Modelle am Ende der Anpassung sind in Tabelle 3 gelistet.

Tabelle 3: Kraftkonstanten aus dem BvK- und MRI-Modell im AlPO_4 .

(Die Werte in Klammern sind die Kraftkonstanten für Quarz bei Raumtemperatur. I und II bezeichnet die ersten und zweiten Sauerstoff Nachbarn).

Born- von Karman - Modell		
Al,P - O	$L = 450 \text{ Nm}^{-1}$ (413)	$T = 56 \text{ Nm}^{-1}$ (51.5)
O - O _I	$L = 30 \text{ Nm}^{-1}$ (42.1)	$T = -14 \text{ Nm}^{-1}$ (-12.3)
O - O _{II}	$L = 1.3 \text{ Nm}^{-1}$	$T = 0$
Al - P	$L = 50 \text{ Nm}^{-1}$ (77.8)	$T = 0 \text{ Nm}^{-1}$ (2.2)
'rigid ion' - Modell		
Al - O	$L = 470 \text{ Nm}^{-1}$	$T = 9.2 \text{ Nm}^{-1}$
P - O	$L = 450 \text{ Nm}^{-1}$	$T = 18.3 \text{ Nm}^{-1}$
O - O	$L = 51 \text{ Nm}^{-1}$	$T = -1.8 \text{ Nm}^{-1}$
O - O'	$L = 39 \text{ Nm}^{-1}$	$T = -1.2 \text{ Nm}^{-1}$
z_{Al}	0.6 e	
z_{P}	0.8 e	
z_{O}	-0.35 e	

Die Phononendispersion wird mit diesen Modellen, soweit sie gemessen ist, gut reproduziert. Die Einführung weiterer Modellparameter im BvK-Modell (z.B. Wechselwirkung zu weiter entfernten Nachbarn) brachte keine wesentliche Verbesserung. Wegen der damit verbundenen großen Parameteranzahl (18 und mehr) wurde auf eine weitere Vergrößerung des Modells verzichtet. Mit Hilfe der berechneten dynamischen Strukturfaktoren konnte die Phononendispersion experimentell vervollständigt werden. Es war außerdem möglich, die gemessenen Phononen, die ja in der Frequenz oft sehr nahe zu-

sammenliegen, zu trennen und nach den irreduziblen Darstellungen zu ordnen.

6.1.3 Diskussion

Die vorliegenden Modelle beschreiben die Phononendispersion von Tief-AlPO₄ sehr gut. Die wenigen quantitativen Diskrepanzen z.B. die unterste akustische Mode in der Nähe des K- und M-Punkts (siehe Abb.28), können mit den Gleichgewichtsmodellen und den relativ wenigen Parametern nicht erklärt werden. Da gerade die unterste TA Mode sehr empfindlich auf die Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkung reagiert, ist anzunehmen, daß möglicherweise eine Erweiterung der Modelle, z.B. Einbeziehung der Sauerstoffpolarisation, Verbesserungen bringt. Auffällig ist, daß die TA-Moden durchweg härter sind, als aus den elastischen Konstanten erwartet wird. Im Unterschied zum Quarz (Dorner et al., 1980) liegt die LA-Mode deutlich höher in der Frequenz als die TA-Moden, dies wird auch durch die Rechnungen reproduziert. Modellrechnungen von Barron et.al.(1976) für Quarz ergeben eine steilere LA-Mode, jedoch zeigen die Messungen von Dorner et.al. (1980), daß die LA-Mode zwischen den beiden TA-Moden liegt.

Tabelle 4: Γ -Punktsmoden aus dem BvK-Modell und dem MRI-Modell im Vergleich zu Raman Daten (Frequenzen in THz).⁵

IR	$\nu_{\text{exp.}}$ (Raman)	ν_{calc} MRIM	ν_{calc} FCM
Γ_1	4.7	4.5	5.5
	6.5	6.0/6.4	6.1
	10.1	10.1	10.0
	13.7	13.5	12.8
	21.9	21.2	23.4
	33.2	33.1	31.2
	33.5	34.9	33.5
Γ_3	3.1	2.7/3.1	3.2
	3.5	4.0	3.9
	5.8	6.2/6.5	6.5
	8.9	8.4/8.9	9.8
	11.2	10.4	11.4
	12.4	10.4	13.2
	13.8	15.2	13.4
	17.0	19.3	16.1
	20.9	21.1	20.5
	21.5	21.5	23.2
	33.9	33.6	33.6
	37.0	35.0	33.9

Tabelle 4 zeigt die berechneten Frequenzen der Γ -Punktsmoden beider Modelle für AlPO_4 im Vergleich zu den Raman Daten von Scott (1971) in den Darstellungen Γ_1 und Γ_3 . Man sieht eine gute qualitative und quantitative

⁵ Die doppelten Werte beim MRI-Modell zeigen die LO-TO Aufspaltung.

Übereinstimmung in allen Frequenzbereichen in beiden Modellen. Auch die Energielücke zwischen den internen und externen Moden ist sehr gut reproduziert. Die Bandbreite der internen Tetraederschwingungen ist etwas kleiner als im Quarz, jedoch ist die Energielücke im AlPO_4 ca. 30 Prozent größer. Die internen Schwingungen der AlO_4 und PO_4 Tetraeder sind also direkt vergleichbar mit den internen SiO_4 Schwingungen. Der mittlere und untere Teil des Phononenspektrums liegt insgesamt, verglichen mit Quarz, bei niedrigeren Frequenzen, die Schwingungen sind insgesamt etwas weicher. Eine Interpretation der weicheren Phononendispersion ermöglichen die Modellrechnungen. Auffällig dabei ist die große Empfindlichkeit der Frequenzen auf die $T_{\text{O-O}}$ und $T_{\text{Al-O-T-P-O}}$ - Kraftkonstanten, die stark korreliert sind. Das lokale Potential der Sauerstoffe (Summe aller Paarpotentiale wie in Kapitel 3.1 dargestellt), das man aus diesen Parametern berechnen kann, ist in Richtung senkrecht zur Al-O-P Verbindung sehr flach. Das bedeutet, daß eine Librationsbewegung der Tetraeder in diesem dreidimensionalen Gerüst relativ leicht möglich ist. Die starke Empfindlichkeit der Phononendispersion auf die $T_{\text{O-O}}$ Kraftkonstanten bedeutet, daß gerade diese Kraftkonstanten sehr stark mit der Form des Potentials korreliert sind. Eine kleine Änderung der Parameter würde das Potential sehr stark deformieren und die Phononendispersion würde instabil werden. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Sauerstoffpotentiale eine außerordentlich wichtige Rolle für die Stabilität des Tetraedergerüsts spielen.

Es hat sich herausgestellt, daß die Wechselwirkung zwischen den Tetraedern (Al-P Kraftkonstanten) für die Stabilität zwar unerlässlich sind, jedoch reagieren die Phononenfrequenzen wesentlich unempfindlicher auf sie als auf die Kraftkonstanten des Sauerstoffgerüsts.

Auf den ersten Blick sind die Parameter (Tabelle 3) den Quarzparametern sehr ähnlich. Aufgrund von Korrelationen zwischen den Parametern sind diese Werte jedoch sicherlich nicht die einzigen, die die Phononendispersion reproduzieren können. So kann man z.B. die $T_{\text{Al-O-T-P-O}}$ -Kraftkonstanten ein wenig erhöhen und gleichzeitig die $T_{\text{O-O}}$ -Kraftkonstanten weicher ansetzen, ohne die Frequenzen der niederenergetischen Phononen zu ändern. Die longitudinalen Kraftkonstanten bestimmen vor allem die hochenergetischen Moden, die jedoch nur mit den we-

nigen Raman-Daten verglichen werden können, sodaß auch hier kleine Parameterverschiebungen möglich sind. Aus diesen Gründen wird auf die Angabe von Fehlern in Tabelle 3 verzichtet. Wesentlich wichtiger als die Werte selbst sind die partiellen Ableitungen der Phononenfrequenzen nach den Modellparametern. So liegt ein deutlicher Unterschied zu den Quarzparametern in den T_{O-O} Wechselwirkungen, wenn man die Empfindlichkeit der Parameter berücksichtigt. Sogar eine Änderung von 0.1 Nm^{-1} hat einen deutlichen Einfluß. Damit wird eine Bewegung der Tetraeder als relativ starre Körper stark eingeschränkt und führt zu einer großen Empfindlichkeit gegenüber der kleinsten Potentialverformung. Es zeigt sich, daß dieses Ergebnis im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit von großer Bedeutung ist. Die generell weichere Dispersion in AlPO_4 verglichen mit Quarz kann auf die verschieden großen Tetraeder, aus denen das Netzwerk gebildet wird, zurückgeführt werden. Könnte man den Unterschied in den Tetraedern beliebig vergrößern, so würde das Gitter instabil werden. Dem sind natürlich allein von der chemischen Seite her Grenzen gesetzt, jedoch scheint auch von der gitterdynamischen Seite her der Stabilitätsbereich begrenzt zu sein. Stellt man sich die Struktur als Sauerstoffgerüst vor, so kann man Quarz als eine ideale Packung ansehen. Verschieden große Tetraeder, wie in AlPO_4 , bewirken eine Abweichung von der idealen Sauerstoffpackung, d.h. an einigen Stellen kommt es zu Gitterverzerrungen, bzw. Gitteraufweitungen, die die Dynamik beeinflussen.

Die Simulation von kovalenten Bindungen ist extrem schwierig. Es gibt Versuche, Ladungen zwischen den Teilchen zu lokalisieren, z.B. mit dem *bond charge* Modell. Diese Modelle sind jedoch zu kompliziert für Quarz und besonders für AlPO_4 . Am besten ist das Born- von Karman-Modell geeignet. Nun ist aber im AlPO_4 und Quarz auch ein ionischer Anteil vorhanden. Der Einfluß der Ladungen von Al, P und O wurde durch Anpassung des in Kapitel 3.2 beschriebenen MRI-Modells analysiert. Die mit dem MRI-Modell berechnete Dispersion ist in Abb. 28 b dargestellt. Die effektiven Ladungen haben (siehe Tabelle 3) mit den Formalladungen nichts gemeinsam. Auf den ersten Blick erscheinen die effektiven Ladungen sehr klein. Berücksichtigt man jedoch, daß in Silikaten nach Pauling (1960) effektive Ladungen größer 1 nicht realisiert sind, so kann man zu der Interpretation gelangen, daß die

Ionenladungen und somit auch die langreichweitigen Kräfte nicht zu vernachlässigen sind. Ein Kriterium in der Diskussion über die Bedeutung der langreichweitigen Kräfte aus der Sicht der Gitterdynamik ist sicherlich die Modellanpassung an die Phononendispersion. Erst wenn die Einführung von Coulomb-Kräften eine deutlich bessere Anpassung als ein Modell mit nur kurzreichweitigen Kräften ergibt, kann man annehmen, daß die langreichweitigen Kräfte eine entscheidende Rolle spielen. In AlPO_4 läßt sich die Phononendispersion zwar gut mit einem *rigid ion* Modell anpassen, aber man kann, kritisch gesehen, keine deutliche Verbesserung der Übereinstimmung gegenüber dem BvK-Modell feststellen (Abb.28). Man findet einige Diskrepanzen in den oberen Frequenzbereichen. Aufgrund der wenigen experimentellen Daten in diesen Bereichen kann allerdings nicht gesagt werden, ob diese für das eine oder das andere Modell signifikant sind. Somit kann man schließen, daß das Coulomb-Feld (und damit die langreichweitigen Kräfte) im AlPO_4 nur von sekundärer Bedeutung ist, das sieht man auch an den unterschiedlichen Ladungen im Quarz, die stark modellabhängig sind (siehe Kapitel 6.1.1). Möglicherweise ist die Ladungsabschirmung innerhalb der Tetraeder durch die Polarisation der Sauerstoffe sehr gut. Dies müßte man gegebenenfalls mit einem Schalen-Modell analysieren. In der folgenden Diskussion der Dynamik bei hohen Temperaturen wird jedoch ausschließlich auf das BvK-Modell zurückgegriffen.

Abschließend läßt sich eine große Ähnlichkeit der Dynamik von AlPO_4 und Quarz bei Raumtemperatur feststellen. Dies ist durchaus verständlich, wenn man z.B. an die geringen Massenunterschiede denkt. Auch die effektiven Ladungen zeigen nur geringe Unterschiede, was ebenso auf eine gute Ladungsabschirmung durch die Sauerstoffe hindeutet. Erstaunlich ist jedoch die große Ähnlichkeit zum Quarz im Hinblick auf die Struktur; die Bindungslängen unterscheiden sich immerhin um ca. 10 Prozent, d.h. die Tetraeder sind unterschiedlich groß. Jedoch auch dies hat auf die Dynamik keinen deutlichen Einfluß. Man kann daraus schließen, daß die Dynamik in erster Linie durch das Sauerstoffnetzwerk als solches bestimmt wird, und daß es eine untergeordnete Rolle spielt, welche Teilchen im Inneren der Tetraeder sitzen. Um diese Problematik endgültig zu lösen, wäre es wünschenswert, weitere Daten isotyper Substanzen zu analysieren. Es wäre z.B.

interessant im Hinblick auf die vorliegenden Ergebnisse, nicht nur die Teilchen in den Tetraederzentren zu ersetzen (z.B. in GeO_2 , FePO_4), sondern auch das gesamte Sauerstoffgrüst auszutauschen (z.B. BeF_2). Leider lassen sich diese Substanzen bislang jedoch nicht in genügend großen Einkristallen züchten.

6.2 SATELLITENSTRUKTUR DER INKOMMENSURABLEN PHASEN

6.2.1 Quarz

Die inkommensurable Phase im Quarz ist seit ihrem Nachweis vor einigen Jahren (Bachheimer et al., 1980, Dolino et al., 1983) Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden. Einige Beispiele seien hier aufgeführt: elastische Neutronenstreuung: Dolino et al. (1982, 1984); Zeyen et al. (1983); Brillouin- und Ramanstreuung: Berge et al. (1984); Röntgenstreuung und Topographie: Gouhara et al. (1983); inelastische Neutronenstreuung: Bethke et al. (1987); kalte Neutronen: Berge et al., 1986; mechanische Eigenschaften: Dolino et al. (1982); spezifische Wärme: Matsuura et al. (1985); Dolino, Bachheimer (1984); Elektronenmikroskopie: van Tendeloo et al. (1976); van Landuyt et al. (1984); Dolino et al. (1984); uniaxialer Druck: Dolino et al. (1987); u.a.. In diesen Arbeiten wird die inkommensurable Phase unter vielen Gesichtspunkten diskutiert. Die wesentlichen Daten dieser Autoren werden nachfolgend kurz vorgestellt:

Im Streubild der inkommensurablen Phase von Quarz existieren sechs elastische Satelliten um jeden Bragg-Peak in allgemeiner Punktlage, entsprechend den sechs Armen des Sterns von α (siehe Kapitel 4.1). In der Brillouin-Zone (300) gibt es Auslöschungen in $(\xi \ 0 \ 0)$, in der Zone (220) sind vier Satelliten ausgelöscht, nur die beiden Satelliten $(-\xi \ \xi \ 0)$ sind vorhanden. Die inkommensurable Phase ist in einem Temperaturbereich von ca. 1.5 K zwischen $T_i = 848.5 \text{ K}$ ($\beta \rightarrow$ inkommensurabel) und $T_i = 847 \text{ K}$ (inkommensurabel $\rightarrow \alpha$) stabil. In diesem Intervall ändert sich die Satellitenposition linear mit fallender Temperatur von $q = 0.034 \text{ a}^*$ bei T_i bis $q = 0.022 \text{ a}^*$ bei T_c , dabei wird die Intensität von T_i nach T_c kontinuierlich stärker. Oberhalb T_i gehen die Satelliten in quasielastische Streuung mit einem Maximum bei $q = 0.03 \text{ a}^*$ über. Bisher liegt noch keine Strukturbestimmung der inkommensurablen Phase vor.

Ein direktes Bild der inkommensurablen Phase zeigen die elektronenmikroskopischen Arbeiten. Entsprechend der 3-q Struktur des Streubilds sieht man im Elektronenmikroskop eine Dreiecksstruktur der inkommensurablen Phase. Die Größe der Dreiecke variiert stark mit der Temperatur. In der Nähe des *lock in* - Übergangs zur α -Phase (T_c) existieren Gebiete (μm) unterschiedlicher Orientierung, die um ca. 12° aus der $\langle 100 \rangle$ Richtung in der x-y-Ebene gedreht sind. Im Streubild kann man mit hochauflösenden Methoden (Synchrotronstrahlung, kalte Neutronen) eine Aufspaltung der Satelliten messen. Die rotierten Gebiete sind durch Korngrenzen voneinander getrennt. Besonders interessant ist das Auftreten von Modulationsdefekten in der Dreiecksstruktur. Man muß jedoch bedenken, daß bei der Elektronenmikroskopie eine Reihe von Störeffekten auftreten: die Proben sind sehr dünn, der Temperaturgradient ist groß und die Proben sind starken mechanischen Spannungen und elektrischen Feldern ausgesetzt.

Sorgfältige Messungen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme zeigen eine deutliche Diskontinuität und Hysterese des α -ink-Übergangs, der ink- β -Übergang ist kontinuierlich.

Untersuchungen des *lock in* - Übergangs mit Synchrotron - Topographie und Lichtstreuung am bulk-Material zeigen in Übereinstimmung mit der Elektronenmikroskopie komplexe inhomogene Domänenstrukturen, die jedoch methodisch bedingt nicht gut aufgelöst werden können.

Dynamische Effekte wurden mit Ramanstreuung untersucht. Bei q_0 konnten Phononen gemessen werden, die jedoch keine Temperaturabhängigkeit zeigten. Es handelt sich somit nicht um das Amplitudon, sondern um Moden, die ramanaktiv werden, wenn die Softmode bei q_0 kondensiert.

6.2.2 AlPO_4

Im Quarz-Strukturtyp war SiO_2 die einzige Substanz, in der zwischen der Hoch- und Tiefphase eine inkommensurable Phase gefunden wurde. Es liegt deshalb nahe, auch in den Quarzisotypen nach inkommensurablen Phasen in der Nähe der α - β -Umwandlung zu suchen. Erste Hinweise auf eine Zwischenphase wurden von Durand et al. (1983) mit DSC - Experimenten gegeben. Hier wurde der α - β - Übergang im Hinblick auf eine inkommensurable Zwischenphase mit Neutronenstreuung untersucht.

6.2.2.1 Ergebnisse

Die α - β -Umwandlung im AlPO_4 liegt etwa 10 K höher als im Quarz. Zunächst wurde geprüft, ob sich überhaupt eine inkommensurable Phase ausbildet. Dazu wurde die q -Umgebung einer Reihe von Bragg-Peaks auf das Auftreten von Satelliten hin untersucht. Wenn eine Modulation existiert, die der inkommensurablen Phase im Quarz ähnlich ist, so sind die Satelliten bei kleinen q in Richtung Γ -M zu erwarten. Alle symmetrieäquivalenten Γ -M-Richtungen wurden in jeder Brillouin-Zone untersucht.

Die Experimente wurden an verschiedenen Kristallen durchgeführt. Grundsätzlich kann man zwei Kristalltypen unterscheiden: 1. nadelige Kristalle mit prismatischem Habitus (typische Größe $2.5 \times 2.5 \times 20$ mm) und 2. große Kristalle ($20 \times 25 \times 35$ mm) mit rhomboedrischem Habitus. Ein weiterer Unterschied liegt in den Züchtungsmethoden: Kristalltyp 1 wurde nach der in Kapitel 5.3 beschriebenen Methode gezüchtet, Kristalltyp 2 nach der Transport-Hydrothermalzüchtung, die von Kolb et al. (1978) und Chai et al. (1978) beschrieben wird.

Das Ergebnis der Untersuchungen war überraschend. Je nach Kristalltyp findet man eine verschiedene Anordnung von Satelliten: Im Kristalltyp 1 findet man nur transversale Satelliten (siehe Abb.31). Auch die symme-

trisch äquivalenten Bragg-Peaks haben transversale Satelliten. Insgesamt treten 6 verschiedene Wellenvektoren auf: $(\pm\xi 00)$ -, $(0\pm\xi 0)$ - und $(\pm\xi\pm\xi 0)$ -Satelliten, jedoch wurden in keiner Brillouin-Zone der $(hk0)$ -Ebene alle 6 Satelliten gleichzeitig gemessen. Abb.32 zeigt ein Beispiel für transversale Satelliten (Arnold et al., 1984).

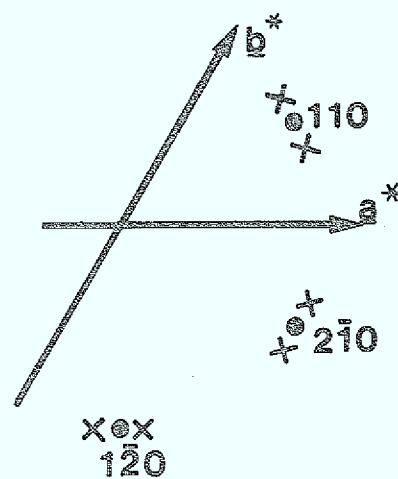


Abbildung 31. Satellitenlage in der $(hk0)$ -Ebene des Kristalltyps 1.

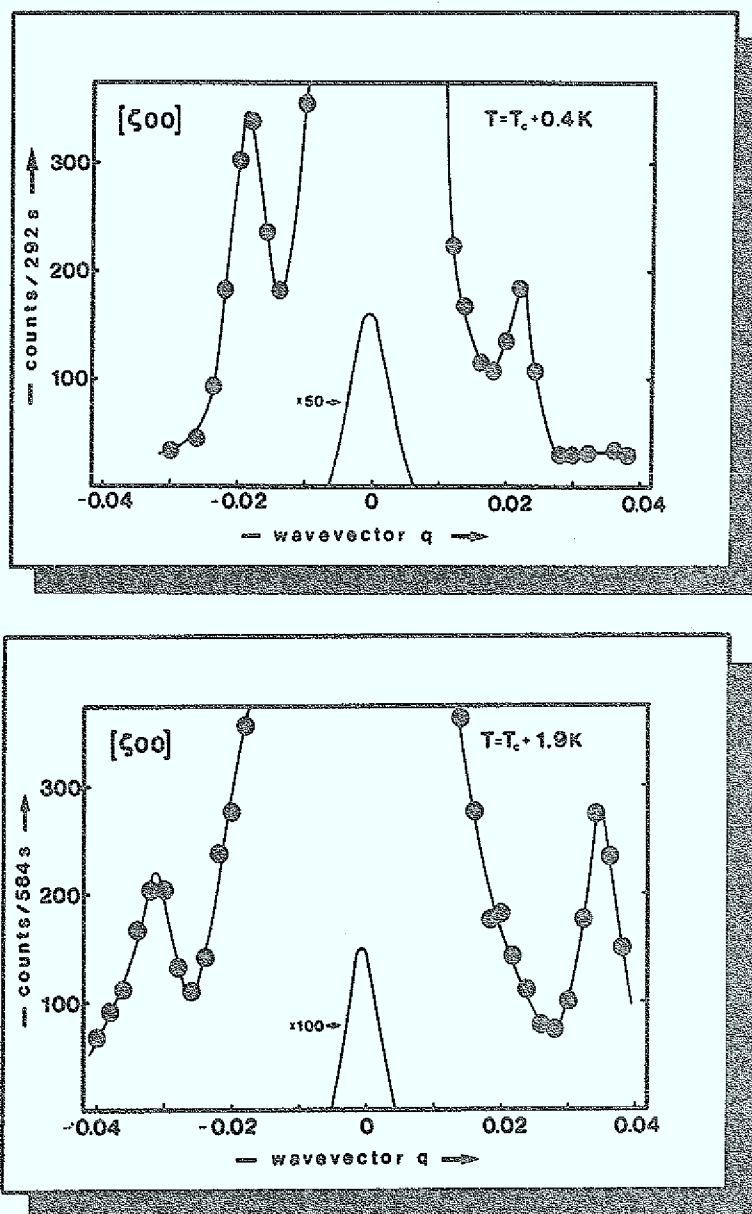


Abbildung 32. Transversale Satelliten in der Brillouin-Zone ($\bar{1}20$) im Kristalltyp 1: Der Bragg-Peak muß mit den angegebenen Faktoren multipliziert werden.

In den symmetrisch äquivalenten Richtungen $[0\xi 0]$ und $[-\xi-\xi 0]$ ist der Untergrund geringer als in Satellitenrichtung. Der Wellenvektor q_0 der

Satelliten zeigt eine deutliche lineare Temperaturabhängigkeit, unterhalb von $q = 0.02 \text{ a}^*$ verschwinden die Satelliten (*lock in*). Die Temperaturabhängigkeit ist in Abb.33 dargestellt.

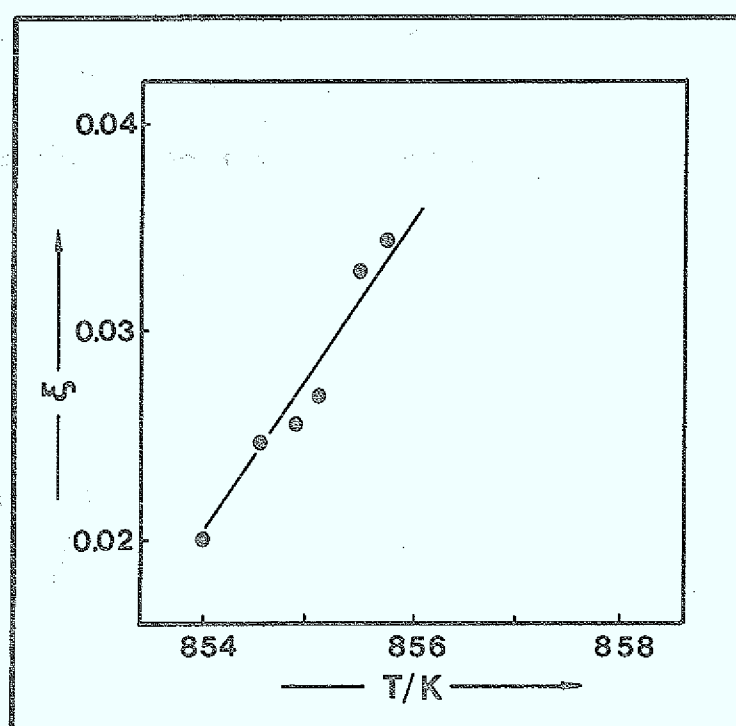


Abbildung 33. Temperaturabhängigkeit der transversalen Satelliten in Kristalltyp 1.

In Kristalltyp 2 findet man genau die komplementären Satelliten zu Kristalltyp 1. Zwei Satelliten sind systematisch ausgelöscht: In allen $[100]$ und den dazu symmetrisch äquivalenten Richtungen sind die longitudinalen Satelliten ausgelöscht, in allen Richtungen $[110]$ die transversalen Satelliten. Auch in Brillouin-Zonen, in denen es keine rein longitudinalen und transversalen Satelliten gibt, können nur vier Satelliten nachgewiesen werden. In Abb.34 sind die gemessenen Satelliten der $(hk0)$ -Ebene schematisch dargestellt. Tabelle 5 zeigt eine Liste der Satellitenintensitäten.

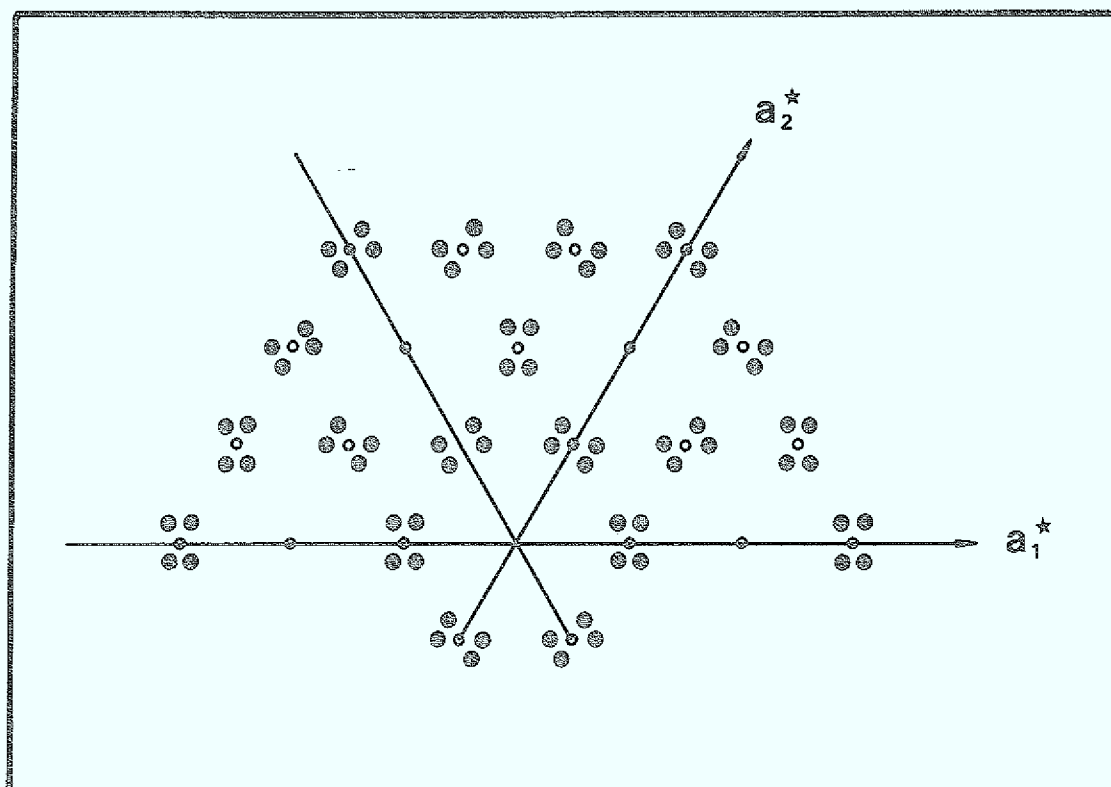


Abbildung 34. Satellitenpositionen in der $(hk0)$ -Ebene des Kristalltyps 2: Die Punkte sind Satellitenpositionen, die kleinen offenen Kreise sind Bragg Peaks.

Tabelle 5: Satellitenintensitäten in der $hk0$ -Ebene

(s=stark, m=mittel, w=schwach).

Zone	$[\xi 00]$	$[\bar{\xi} 00]$	$[0 \xi 0]$	$[0 \bar{\xi} 0]$	$[\bar{\xi} \xi 0]$	$[\xi \bar{\xi} 0]$
$\bar{1}20$	-	-	s	s	s	s
300	-	-	s	s	s	s
200	-	-	-	-	-	-
100	-	-	w	w	w	w
110	s	s	m	s	-	-
210	-	-	m	m	m	s
120	m	m	-	-	m	m
010	w	w	-	-	w	w
020	-	-	-	-	-	-
030	m	s	-	-	m	s
$\bar{1}10$	w	w	w	w	-	-
$\bar{1}30$	m	s	-	-	w	w
$\bar{2}20$	-	-	-	-	-	-
$\bar{2}30$	s	w	m	w	-	-
$\bar{3}30$	m	s	m	s	-	-
$\bar{2}10$	s	s	-	-	s	s
$\bar{3}20$	w	m	s	w	-	-
$\bar{3}10$	-	-	s	w	m	m
$\bar{1}00$	-	-	w	w	w	w
$\bar{2}00$	-	-	-	-	-	-
$\bar{3}00$	-	-	s	m	s	m
$\bar{2}\bar{1}0$	-	-	s	s	s	s
$0\bar{1}0$	w	w	-	-	w	w
$1\bar{3}0$	s	s	-	-	s	s
$1\bar{1}0$	w	w	w	w	-	-
$2\bar{3}0$	s	s	s	s	-	-

Abb.35 zeigt ein Beispiel für nicht-transversale Satelliten in der Brillouinzone ($\bar{1}20$) bei verschiedenen Temperaturen, die Spektren sind mit Gauß-Kurven angepaßt.

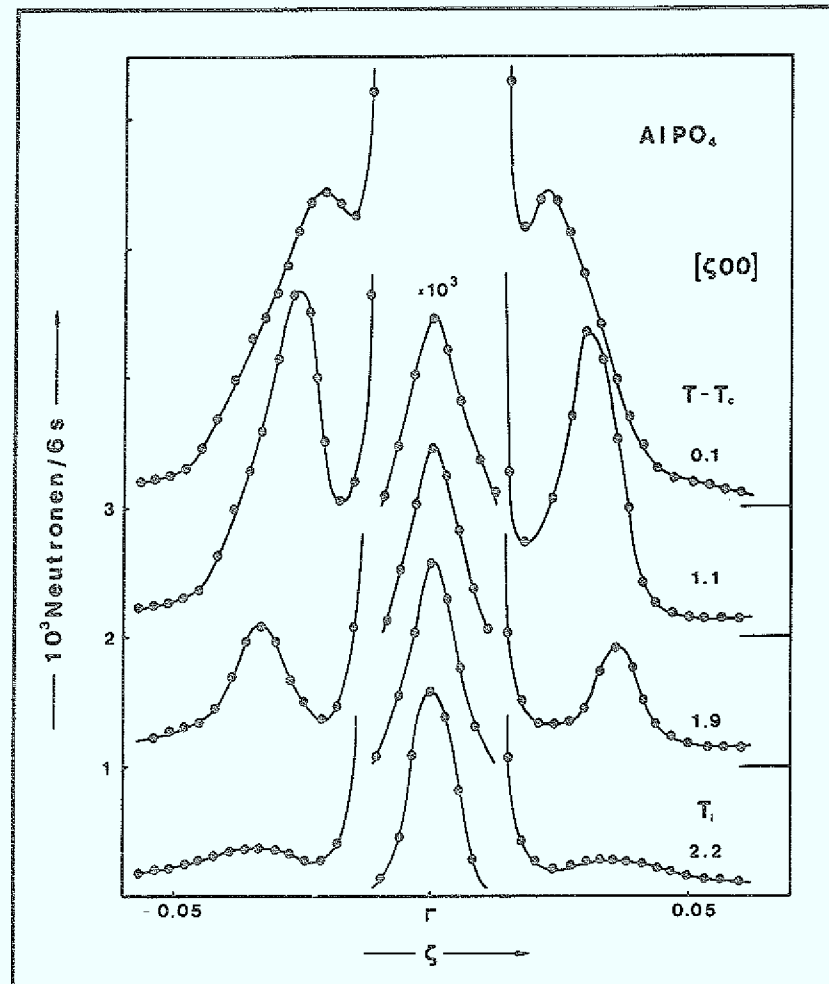


Abbildung 35. Nicht-transversale Satelliten in der Brillouin-Zone ($\bar{1}20$) in Kristalltyp 2 bei verschiedenen Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit der Satellitenpositionen ist in Abb.36 dargestellt.

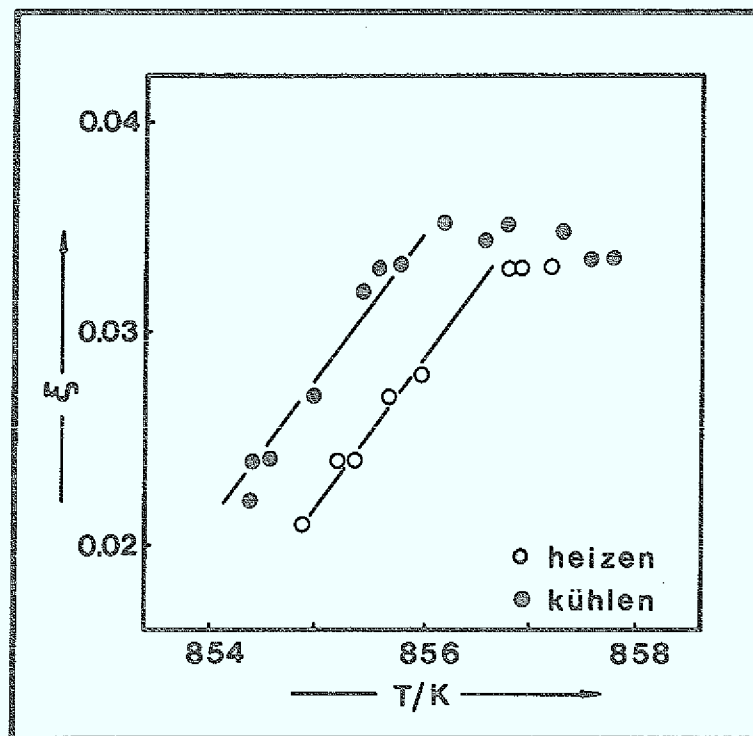


Abbildung 36. Temperaturabhängigkeit der Satellitenpositionen im Kristalltyp 2.

Die Halbwertsbreiten von Satelliten und Braggpeak sind gleich, dies ist ein Zeichen für die hohe Temperaturhomogenität über die gesamte Probe. Eine Inhomogenität würde sich in einer Verbreiterung der Satelliten zeigen, denn in diesem Fall würden sich die Satelliten, die zu Bereichen unterschiedlicher Temperatur gehören, und somit bei verschiedenen q -Werten erscheinen, überlagern. Dies vergrößert zwangsläufig die Halbwertsbreite der Satelliten.

Die inkommensurable Phase hat eine deutliche globale Hysterese (≈ 1 K). Unterhalb von $q = 0.02 \text{ a}^*$ verschwinden die Satelliten, dies entspricht dem *lock in*-Phasenübergang. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Satelliten bis T_i ($q \approx 0.035 \text{ a}^*$) kontinuierlich ab (siehe Abb.35). Darüber ist die Streuung quasielastisch und hat ein Intensitäts-

maximum bei $q \approx 0.03 a^*$, das mit weiter steigender Temperatur in der β -Phase verschwindet.

Kurz nach den ersten Arbeiten am Kristalltyp 1 wurde unabhängig die inkommensurable Phase im $AlPO_4$ von Bachheimer et al. (1984) gemessen. Sie fanden sechs Satelliten um jeden Bragg-Peak in allgemeiner Punktlage und vier in der Zone (300) in Richtung $[\xi 00]$. Die Autoren weisen darauf hin, daß die Satelliten stark unterschiedliche Intensitäten haben.

6.2.2.2 Diskussion.

In Kapitel 4.1 wurde erläutert, daß es theoretisch zwei Möglichkeiten zur Ausbildung der inkommensurablen Phase gibt (Aslanyan, 1983; Grimm, 1985). Wenn $Q(q_1)$, $Q(q_2)$ und $Q(q_3)$ Funktionen der Modulationswellenvektoren in den verschiedenen symmetrieäquivalenten $[\xi 00]$ -Richtungen sind, kann man dies wie folgt formulieren:

1. $Q(q_1) \neq 0$, $Q(q_2) = Q(q_3) = 0$
2. $Q(q_1) \neq 0$, $Q(q_2) \neq 0$, $Q(q_3) \neq 0$

Im ersten Fall liegt eine eindimensional modulierte Phase in der (001)-Ebene vor, es existiert also nur *eine* Ausbreitungsrichtung der inkommensurablen Welle. Eine solche Phase kann man als *gestreifte* Phase bezeichnen. Im zweiten Fall sind drei Wellen, deren Wellenvektoren 60° gegeneinander um die c-Achse gedreht sind, phasenrichtig überlagert. In einer inkommensurablen Phase dieses Typs kann man trigonale Muster erwarten. Elektronenmikroskopische Beobachtungen zeigen tatsächlich Dreiecke unterschiedlicher Größe im Gebiet der Phasenumwandlung (van Tendeloo, 1976; Dolino et al., 1984). Bei dieser Technik entstehen jedoch große Temperaturgradienten an der Probe, so daß immer α -, β - und inkommensurable Phase gemeinsam vorliegen. Von der inkommensurablen Phase sieht man nur den Teil nahe bei T_c (Multisolitonen-Gebiet), denn die Solitonen liefern

Kontrast, der sinusförmig modulierte Teil kann nicht aufgelöst werden. Man kann die Koexistenzbereiche gut sehen, große Bereiche der inkommensurablen Phase können jedoch nur in gut isolierten Öfen, die man z.B. in der Neutronenstreuung benutzen kann, stabilisiert werden. Viele Dreiecke sind stark verzerrt, dies deutet auf kompliziertere Strukturen hin, die möglicherweise durch starke lokale Spannungen beeinflusst werden. Bisher konnte keine gestreifte Domänenstruktur in der (001)-Ebene beobachtet werden.

Die vorliegenden Ergebnisse im AlPO_4 zeigen, daß alle Satelliten q_1 , q_2 und q_3 auftreten, jedoch teilweise in verschiedenen Brillouin-Zonen. Es liegt somit in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Amelinckx, 1976) eindeutig eine 3- q inkommensurable Phase vor.

Die Struktur der inkommensurablen Phase leitet sich aus den Struktur-faktoren der Satelliten ab (siehe Gleichung 3.44). In einigen Brillouin-Zonen haben die Satelliten immer paarweise gleiche, in anderen unterschiedliche Intensitäten. Dies deutet auf eine kompliziertere niedersymmetrische Struktur der inkommensurablen Phase hin. Aussagen über die Symmetrie der inkommensurablen Phase sind jedoch nicht ohne weiteres möglich, denn der Symmetriebegriff verliert in inkommensurablen Phasen seine übliche Bedeutung: Schon die Translationssymmetrie ist nicht mehr gegeben, weil die Modulation die Gitterperiodizität zerstört. Die Symmetrie modulierter Strukturen läßt sich mit den von Janner und Jansen (1977) eingeführten höher-dimensionalen *Super* - Raumgruppen beschreiben. Diese Prozedur ist jedoch vor allem für eine Strukturbestimmung der inkommensurablen Phase wichtig, hier wird darauf verzichtet. Leicht unterschiedliche Intensitäten können auch durch Auflösungs- und Renninger-Effekte verursacht werden, jedoch sind diese Effekte wahrscheinlich nicht so groß, daß die experimentell beobachteten Intensitätsunterschiede damit allein erklärt werden können. Vermutlich können auch Defekte die Satellitenintensitäten stark beeinflussen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Ausbildung von inkommensurablen 1- q -Domänen, die 60° -Orientierung zueinander haben. Im Streubild würde man dann eine Überlagerung der 1- q -Streubilder sehen, deren Satelliten unter-

schiedliche Intensitäten entsprechend der verschiedenen Volumenanteile haben. Jedoch gibt es dafür keinen experimentellen Beweis.

Grundsätzlich können jedoch 1-q-Phasen entstehen: In einem Experiment am Quarz im ILL in Grenoble (Bastie, Berge, Bethke, Dolino, Zeyen, 1986) wurde der Einfluß von uniaxialem Druck auf die inkommensurable Phase untersucht. Es zeigte sich, daß bei Anwendung von Druck $\parallel$ y eine zusätzliche inkommensurable 1-q-Phase stabilisiert werden kann. Der Druck zerstört die hexagonale Symmetrie. Das Phasendiagramm ist in Abb.37 dargestellt.

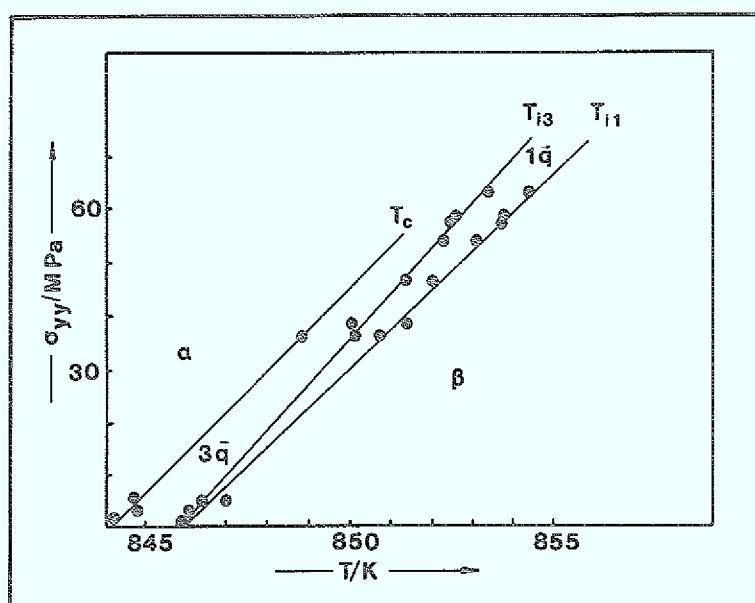


Abbildung 37. Stabilitätsbereich von inkommensurablen 1-q und 3-q-Phasen in Quarz in Abhängigkeit von uniaxialem Druck.

Schon sehr geringer Druck genügt, um die 1-q-Phase zu erzeugen. Außerdem beobachtet man ein Drehen der Satelliten aus der Hauptsymmetrierichtung.

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen an der inkommensurablen Phase des AlPO_4 ist die Abhängigkeit der Satellitenstrukturfaktoren von unterschiedlichen Kristallindividuen. Dies bedeutet, daß in beiden gemessenen Kristallen die inkommensurable Welle unterschiedlich polarisiert

ist, die ink. Phase tritt also in verschiedenen Strukturen auf. Die Phasenbreite ist in beiden Kristallen annähernd gleich. Es ist bisher nicht gelungen, die eine inkommensurable Phase in die andere zu überführen. Man muß in Zukunft untersuchen, welche Zustände stabil sind.

Der Unterschied in den beiden hier untersuchten Kristalltypen besteht im wesentlichen im Kristallwachstum, das stark von der Züchtungsmethode beeinflusst wird. Es ergeben sich Kristalle mit verschiedenen Oberflächen (Prismen, Rhomboeder). Außerdem kann man annehmen, daß beide Kristalltypen unterschiedliche Defekte haben, diese müßten allerdings systematisch untersucht werden.

Wenn die Struktur der inkommensurablen Phase ein sehr empfindliches Gleichgewicht der Polarisierung der inkommensurablen Welle darstellt, so ist es naheliegend, daß dieses Gleichgewicht durch Defekte gestört werden kann, besonders, weil die Modulation extrem langwellig ist. Bisher gibt es jedoch kein Experiment, in dem die Defekte quantitativ erfaßt werden können und somit ein direkter Zusammenhang zwischen Defekten und Struktur von inkommensurablen Phasen sichtbar ist. Thema zukünftiger Arbeiten wäre eine genaue Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Strukturdefekten bzw. Kristalloberflächen einerseits, und Struktur der inkommensurablen Phase und den Phasenübergängen andererseits, insbesondere im Hinblick auf extrem langwellige Modulationen.

Die vorliegenden Ergebnisse geben jedoch schon Hinweise auf den engen Zusammenhang zwischen der Kristalloberfläche bzw. Defekten und der Struktur der inkommensurablen Phase. Dieser Befund wird stark gestützt durch Computersimulationen und theoretische Überlegungen von Parlinski (1985, 1986), Janovec (1983, 1986), Kawasaki (1983) und Janner (1986). In der Arbeit von Parlinski (1986) wird u.A. in einer Computersimulation der Einfluß von Gitterdefekten auf ein zweidimensionales $1-q$ inkommensurables Gitter untersucht. Defekte, die die Periodizität der Modulationswelle stören, sog. *Deperiodisationslinien*, können ebenfalls einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der inkommensurablen Phase und die Variation des Wellenvektors haben. Die Deperiodisationslinien haben eine große Ähnlichkeit mit Versetzungen in einem Realkristall. Die Computersimulation zeigt, daß Nichtgleichgewichtszustände bei der Ein-

stellung des inkommensurablen Wellenvektors sehr leicht möglich sind. Die Änderung des inkommensurablen Wellenvektors als Funktion der Temperatur ist nicht mehr kontinuierlich im gesamten Gitter, sondern es bilden sich durch verschiedene Mechanismen laufend lokal Gebiete mit neuen Modulationen. Insgesamt kann man drei Mechanismen unterscheiden, die nachfolgend beschrieben und in Abb.38 skizziert werden: 1. Lokale Änderungen der Periode können bewirken, daß die *discommensurations* (siehe Kapitel 4.1) nicht mehr exakt senkrecht zum inkommensurablen Wellenvektor verlaufen, d.h. es wird eine zusätzliche Periode eingefügt. 2. Sog. *discommensuration* - Schleifen entstehen an der Oberfläche und wachsen in den Kristall hinein. 3. Keimbildung und Wachstum einer neuen Periode innerhalb des Kristalls als Folge der Wechselwirkung von *discommensurations* verändern den inkommensurablen Wellenvektor.

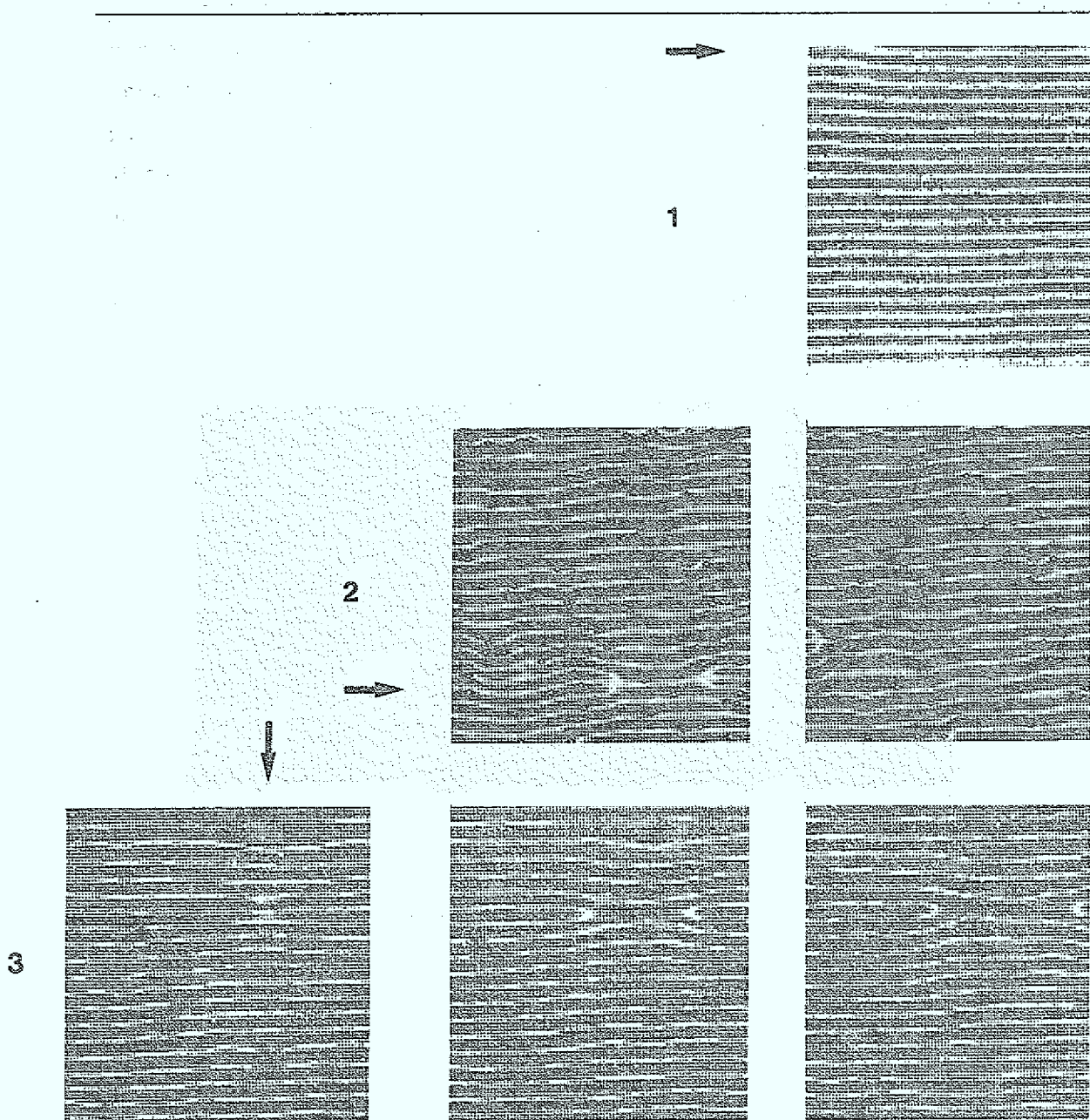
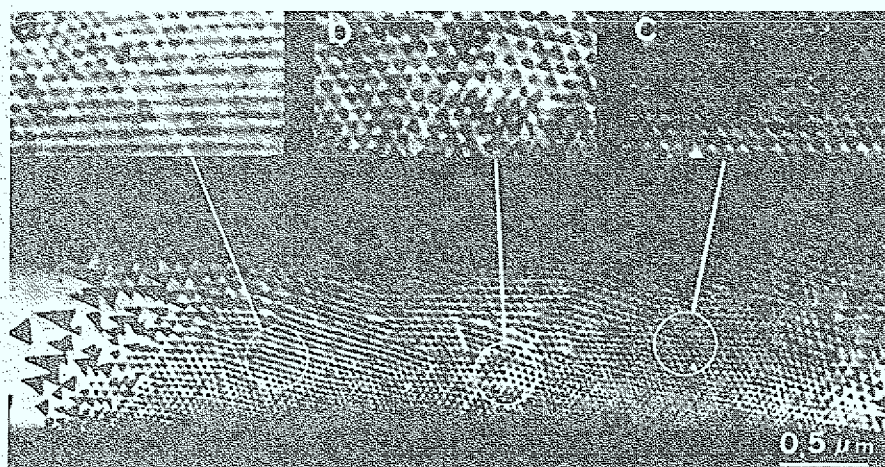


Abbildung 38. Computersimulation einer 1-q inkommensurablen Phase nach Parlinski (1986): Veränderung des inkommensurablen Wellenvektors nach drei verschiedenen Mechanismen, wie im Text beschrieben.

Besonders wichtig bei diesen Mechanismen ist die Oberflächen - bulk - Wechselwirkung, da sehr leicht die Bildung eines Keims mit einem anderen inkommensurablen Wellenvektor von der Kristalloberfläche ausgehen kann. Diese Effekte wurden in einem Experiment von Fung et. al. (1981) am *charge density wave* - Material 2H-TaSe_2 im Elektronenmikroskop beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die Verhältnisse in 3 - q Phasen wesentlich komplizierter sind als in 1 - q Phasen. Tatsächlich wurden im Elektronenmikroskop z.B. im Quarz sehr komplexe Störungen der Modulation beobachtet (Tendeloo et al., 1976; Dolino et al., 1984):



Die vorliegenden Ergebnisse im AlPO_4 zeigen auch hier die Wichtigkeit entweder der Oberfläche oder der Defekte, oder einer Kombination von beiden bei der Ausbildung der inkommensurablen Phase. Eine systematische Differenzierung ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. In der Arbeit von Parlinski (1986) wird darauf hingewiesen, daß schon Punktdefekte das Verhalten von inkommensurablen Phasen erheblich beeinflussen können, insbesondere die Satellitenintensitäten und die höher harmonischen Satelliten, die ganz verschwinden können. Dabei wird die Bildung von *discommensuration* - Schleifen durch Defekte behindert, d.h. es werden unüberwindliche Energiebarrieren aufgebaut, sodaß sich neue Keime an weniger gestörten Stellen bilden müssen. Man erhält dadurch starke lokale Variationen des inkommensurablen Wellenvektors und somit lange Relaxationszeiten. Das System wird daran gehindert, in einen Gleichge-

wichtszustand zu gelangen. Interessanterweise wurden Phasen- und Amplitudonmoden nicht beeinflusst. In der Simulation wurden kurzwellig modulierte Phasen angenommen, um so mehr ist zu erwarten, daß die beschriebenen Effekte bei langwellig modulierten Phasen wie AlPO_4 und Quarz noch stärkeren Einfluß haben.

Im Quarz wurde beobachtet, daß die Satelliten nicht exakt in der Hauptsymmetrierichtung $[\xi 0 0]$ liegen, sondern aufspalten und somit eine komplizierte Dreiecksstruktur mit gegeneinander rotierten Domänen ergeben (mit Röntgenstrahlen: Gouhara et al., 1983; mit kalten Neutronen: Bastie Berge, Bethke, Dolino, Eckold, Zeyen, 1986). Solche Aufspaltungen konnten hier am AlPO_4 nicht beobachtet werden, da die Auflösung mit thermischen Neutronen nicht ausreicht.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Temperaturvariation der Satellitenposition kontinuierlich und linear. Hysterese-Effekte innerhalb der inkommensurablen Phase, die auf ein *devil's staircase*-Verhalten hindeuten, konnten nicht nachgewiesen werden. Die zu erwartenden Effekte sind jedoch sehr klein und es ist fraglich, ob es eine Methode gibt, die genügend sensitiv ist, um solche Effekte nachzuweisen. Unterhalb $q = 0.02 \text{ a}^*$ verschwinden die Satelliten beim *lock in*-Übergang. Die Umwandlungshysterese bestätigt den Charakter erster Ordnung des *lock in*-Übergangs.

6.2.3 Fazit

Die inkommensurable Phase im AlPO_4 hat eine prinzipielle Ähnlichkeit mit der inkommensurablen Phase im Quarz: in beiden Substanzen liegt eine 3-q-Struktur vor. Es gibt jedoch einige Unterschiede: Neben der höheren Umwandlungstemperatur ist die inkommensurable Phase in einem etwas größeren Temperaturbereich stabil (1.5 K im Quarz, 2.1 K im AlPO_4). Auch in der Struktur der inkommensurablen Phase gibt es offensichtlich Unterschiede. Die größte Ähnlichkeit zum Quarz hat der Kristalltyp 2:

Die (ξ 0 0) Auslöschungen stimmen mit den Beobachtungen im Quarz überein, jedoch gibt es im Quarz in allgemeiner Punktlage immer sechs Satelliten, während im AlPO_4 systematisch zwei Satelliten ausgelöscht sind ((hk0)-Ebene). In den Brillouin-Zonen (hkl) mit $l \neq 0$ wurde nicht gemessen. Im Kristalltyp 1 sind jeweils vier Satelliten ausgelöscht. Zwar gibt es auch im Quarz eine Brillouin-Zone, in der vier Satelliten ausgelöscht sind (220), jedoch wurden in der Arbeit von Bachheimer et al. (1984) in allgemeiner Punktlage sechs Satelliten gefunden. Systematische Untersuchungen an prinzipiell verschiedenen Quarzproben liegen bis jetzt noch nicht vor, jedoch ist eine umfangreiche Untersuchung der Abhängigkeit der inkommensurablen Phase von Defekten geplant.

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht hervor, daß bisher in der Diskussion der inkommensurablen Phasen der mögliche Einfluß von Defekten und Oberflächen-bulk-Wechselwirkungen zu wenig berücksichtigt wurde, insbesondere im Hinblick auf Strukturanalysen von inkommensurablen Phasen. Wenn zu den ohnehin schon großen Problemen durch Vielfachstreuung und Auflösung weitere Intensitätsprobleme durch Gitterdefekte hinzukommen, so muß die Intensitätsanalyse von Satelliten langwellig inkommensurabler Phasen mit großer Vorsicht behandelt werden. Insbesondere sind die großen Relaxationszeiten bei der Einstellung des Gleichgewichts und die damit verbundenen räumlichen Variationen des inkommensurablen Wellenvektors zu beachten. Eine solche Defektabhängigkeit inkommensurabler Phasen ist deutlich verschieden von dem Verhalten kommensurabler Phasen.

6.3 GITTERDYNAMIK DER HOCHPHASEN

6.3.1 Quarz

Die konsequente Anwendung der Landau-Theorie ergab die Möglichkeit der Bildung einer Lifschitz-Invarianten aus dem Ordnungsparameter der α - β Umwandlung (Displazierung) und dem Spannungsfeld in der x-y-Ebene (siehe Gleichung 4.11). Diese von Aslanyan und Levanyuk (1979, 1983) entwickelte phänomenologische Theorie sagt eine starke Kopplung der Softmode mit der in der x-y-Ebene polarisierten transversal akustischen Mode in Richtung Γ -M voraus. Die Wechselwirkung mit der in c-Richtung polarisierten TA-Mode ist höherer Ordnung und kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Weiter wird durch die Theorie eine Kopplung zwischen SM und LA in Richtung Γ -K vorausgesagt. Da die Theorie alle bisherigen Ergebnisse aus anderen Experimenten reproduzieren konnte, sollte nun geprüft werden, ob sie durch die Dynamik bestätigt werden kann. Erste Ergebnisse aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten von Berge et al. (1984) deuten eine Phononenanisotropie in der (001)-Ebene an, die als anomal starke Phononenkopplung in Übereinstimmung mit der Landau Theorie interpretiert wurde.

Ein detailliertes Verständnis der Dynamik von β -Quarz und des Mechanismus der inkommensurablen Phase kann jedoch nur mit umfangreichen inelastischen Neutronenstreuexperimenten und mikroskopischen Dynamikmodellen erreicht werden. Alle bisherigen Arbeiten liefern nur wenige experimentelle Daten für die β -Phase und die Umgebung der inkommensurablen Phase, so daß ein umfassendes Bild auch in der Theorie bisher nicht erarbeitet werden konnte. Beides wurde in der vorliegenden Arbeit versucht. Dazu wurde die gesamte Phononendispersion bis ca. 7 THz in allen Hauptsymmetrierichtungen, die Phononenkopplung in der x-y-Ebene und das Temperaturverhalten der SM und der akustischen Phononen in β -Quarz bei hohen Temperaturen ($T_i + 100$ K) gemessen.

Nachfolgend werden zunächst die Experimente und Ergebnisse für Quarz und dann für AlPO_4 dargestellt (Kapitel 6.3.1 und 6.3.2). In Kapitel 6.3.3 werden die Ergebnisse für beide Substanzen gemeinsam diskutiert.

Zu Beginn seien einige Bemerkungen über die Bezeichnung der Phononen vorausgeschickt. Wie in Kapitel 3.1 bereits gesagt, sind in der harmonischen Näherung alle Bewegungsgleichungen im Hamiltonoperator entkoppelt, d.h. es gibt keine gemischten Terme. Jedoch können Phononen, die zur selben irreduziblen Darstellung gehören, nicht die gleiche Frequenz haben, es kommt zu einem Eigenvektoraustausch (*cross over*). Der Phononenzweig 1 nimmt dann den Eigenvektor von Phononenzweig 2 an und umgekehrt (siehe Abb.39).

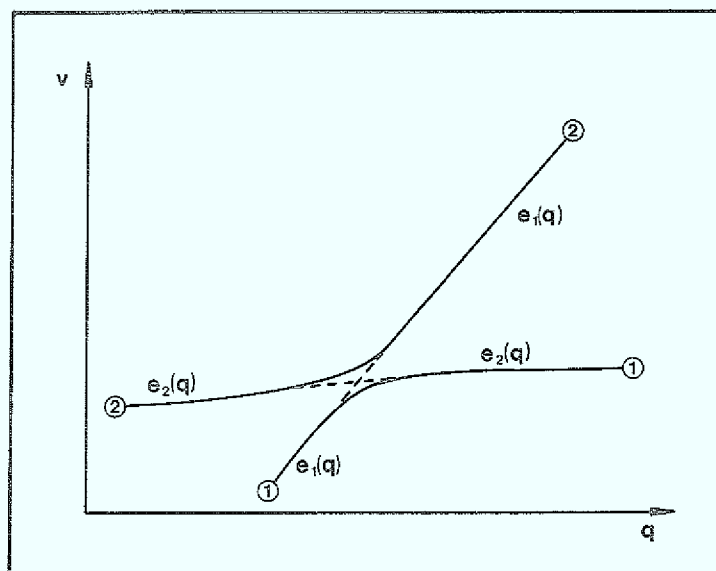


Abbildung 39. Schematische Darstellung des 'cross over': Definition der Phononenbezeichnungen.

Es kann allein schon wegen der Intensitäten vorteilhaft sein, die Phononen nach den Eigenvektoren zu bezeichnen (siehe Gleichung 3.44), so daß in Abb.39 der Zweig mit dem Eigenvektor e_1 (Zweig mit der Steigung) als

Phononenzweig 1 bezeichnet wird und der mit dem Eigenvektor e_2 als Phononenzweig 2. Dies wird auch im folgenden so praktiziert.

Die transversal akustischen Phononen werden mit Indices bezeichnet, die den Elastizitätsmoduln entsprechen, z.B. $TA(c_{44})$ entspricht der elastischen Konstante C_{yz} und $TA(c_{66})$ entspricht C_{xy} (Voigt'sche Notation). Die Phononendispersion in β -Quarz wurde als Grundlage für eine gitterdynamische Analyse weit entfernt vom Phasenumwandlungsgebiet bei $T_i + 100$ K gemessen. Untersucht wurden die Hauptsymmetrierichtungen Γ -K-M- Γ -A (siehe Abb.27 in Kapitel 6.1.2) bis ca. 7 THz und einige allgemeine Richtungen. In der Nähe des Γ -Punkts und bei starker Phononendispersion wurden Scans mit konstantem Energieübertrag bevorzugt, bei flacher Dispersion mit konstantem Wellenvektor und variabler Energie. Bei Frequenzen < 1 THz und Wellenvektoren $< 0.1 a^*$ wurde wegen der Form der Dispersionsfläche auch mit variablem Wellenvektor und Energie gemessen (die Phononenfokussierung wurde in Kapitel 5.1 behandelt.).

Die gemessene Dispersion in β -Quarz ist in Abb.40 dargestellt. Es gibt vier niederenergetische Phononen in allen Richtungen.

$\Gamma - M$: Die SM in $[\xi 00]$, die den Phasenübergang treibt und bei Raumtemperatur bei ca. 6.2 THz liegt, ist die unterste Mode. Sie liegt nahezu dispersionslos unter 1 THz in der gesamten Brillouin Zone (siehe Abb.40). Die zweite Mode (von unten) ist die $TA(c_{44})$ -Mode. Die $TA(c_{66})$ und die LA-Mode liegen in den Frequenzen sehr nahe zusammen. SM, $TA(c_{44})$ und $TA(c_{66})$ gehören zur gleichen irreduziblen Darstellung. In rein longitudinaler Spektrometerkonfiguration sieht man die LA-Mode und die $TA(c_{44})$ immer gemeinsam. Dies ist ungewöhnlich, da beide Moden normalerweise senkrecht zueinander polarisiert sind und somit nicht gemeinsam sichtbar sein sollten. Als Beispiel ist in Abb.41 ein Spektrum abgebildet, das im konst.Q-Modus in der Zone $(3\bar{3}0)$ bei $\xi = 0.1 a^*$ gemessen wurde.

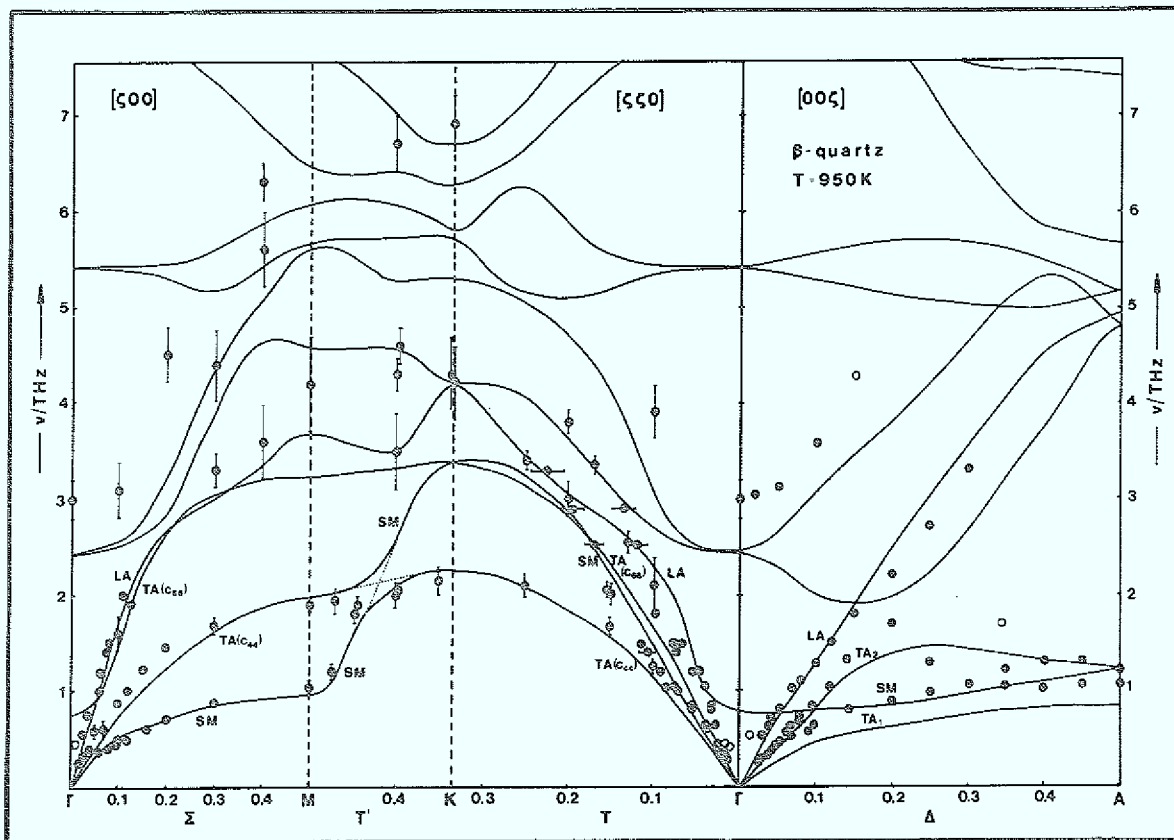


Abbildung 40. Phononendispersion in Hoch-Quarz bei $T = 950 \text{ K}$: Die Linien sind Ergebnisse aus Modellrechnungen (BvK-Modell mit 8 Parametern, Parameterwerte siehe Tabelle 6)

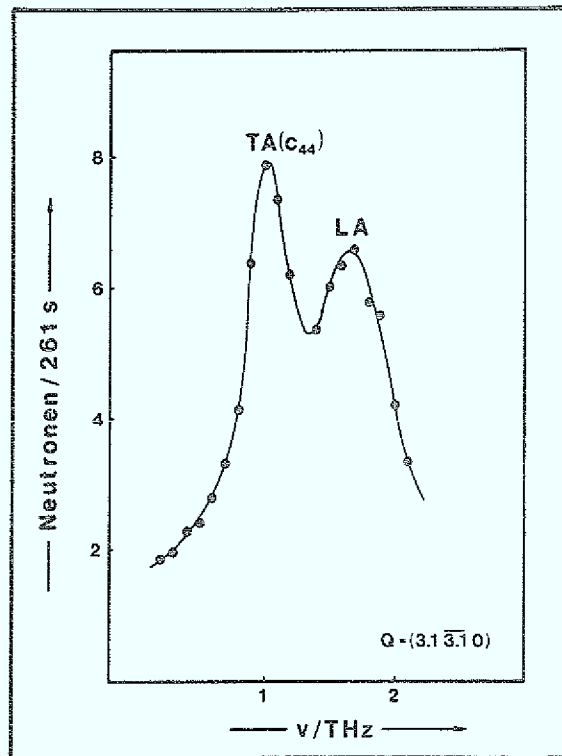


Abbildung 41. LA und $TA(c_{44})$ -Mode in longitudinaler Spektrometerkonfiguration: Zone $(3\bar{3}0)$ in Richtung $[\xi -\xi 0]$ mit 0.75° horizontaler Kollimation.

Man sieht die LA und die $TA(c_{44})$ -Mode nahezu gleich stark. Verringert man die vertikale Strahldivergenz, so bleibt der TA-Peak bei der gleichen Frequenz, seine Intensität wird im Verhältnis zum LA-Peak geringer. Dies sind entweder fundamentale Auflösungseffekte, die detailliert von Eckold et al. (1987) diskutiert wurden, oder die Eigenvektoren haben sich aus der Polarisationssebene herausgedreht (Wechselwirkungseffekte).

Da die SM als flacher Zweig nahezu dispersionslos unter 1 THz liegt, kann man bei kleinem Wellenvektor ($q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) zwei *cross over*-Gebiete erwarten, die sehr nahe zusammenliegen. Dies kann man schematisch wie in Abb.42 darstellen.

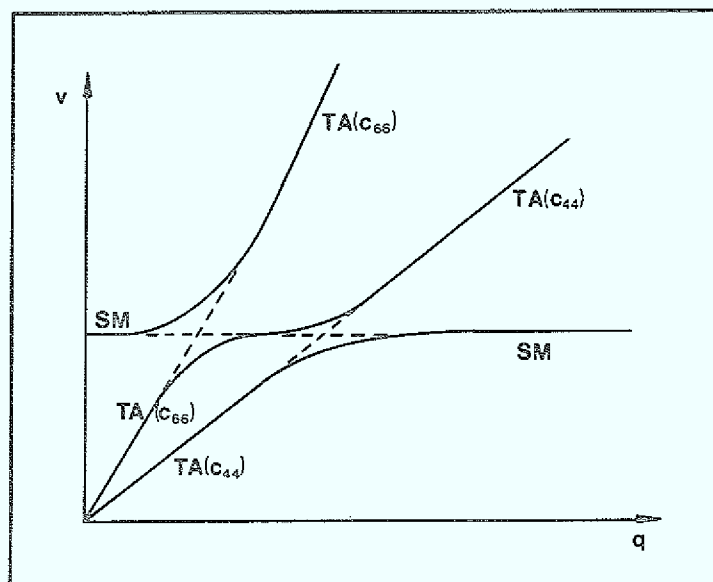


Abbildung 42. Schematische Darstellung des 'cross over'-Gebiets der transversal akustischen Phononen mit der Softmode: Richtung $[\xi 00]$ in Hoch-Quarz.

Das *cross over*-Gebiet kann im Experiment nicht gut aufgelöst werden, da es in einem sehr kleinen q - ω -Feld liegt (und somit nahe an der Auflösungsgrenze des Spektrometers). Außerdem verändern sich die Intensitäten bei Phononenwechselwirkungen infolge der Eigenvektordrehung, dies sieht man in Gleichung (3.44). Die Frequenzen der beteiligten Moden lassen sich zwar nicht exakt trennen, jedoch kann man aus den deutlichen Schultern in einer Vielzahl von Spektren die Frequenz bestimmen. Aus der Fülle der Daten in der Nähe des *cross over* Gebiets kann man die Softmode Frequenz am Γ -Punkt zu etwa 0.4 THz extrapolieren (Abb.43 zeigt eine Vergrößerung der Umgebung des Γ -Punkts).

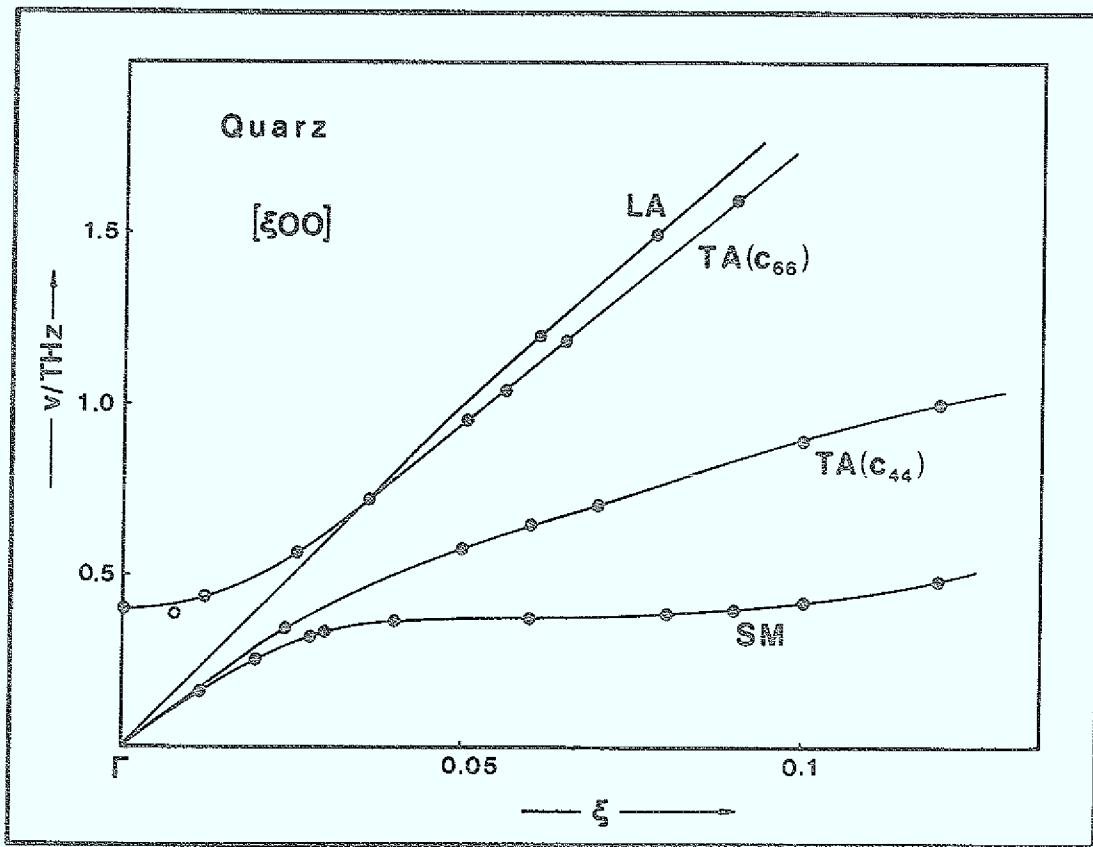


Abbildung 43. Phononendispersion in Hoch-Quarz in der Nähe des Γ -Punkts in Richtung Γ -M bei $T = T_i + 100$ K.

M-K: Auf dem Zonenrand (*M-K*) ändern SM und $TA(c_{44})$ ihren Charakter. Die Zugehörigkeit der Phononen zu den verschiedenen Darstellungen in den Hauptsymmetrierichtungen - und Punkten läßt sich am besten in Form der Kompatibilitätsrelationen darstellen. Abb.45 zeigt ein solches Diagramm mit den Bezeichnungen der vier niederenergetischen Phononen in der (001)-Ebene. Wie man sieht gehören SM und $TA(c_{44})$ zur selben Darstellung, es gibt also einen Eigenvektoraustausch zwischen beiden Moden, wie in Abb.44 skizziert.

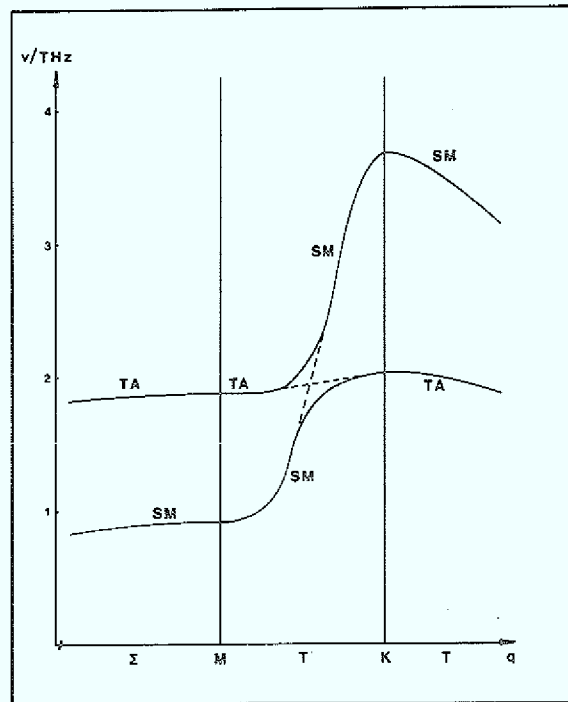


Abbildung 44. 'cross over' zwischen SM und $TA(c_{44})$ auf dem Brillouin-Zonenrand (schematische Darstellung).

Die SM steigt in einer steilen Flanke von 1 THz am M-Punkt bis nahezu 4 THz am K-Punkt. Die $TA(c_{44})$ bleibt isotrop. Die LA-Mode kann in dieser Richtung mit grober Kollimation nicht mehr von den höheren optischen Moden getrennt werden (mit feiner Kollimation erhält man zu wenig Intensität).

K-T: Am K-Punkt ist die SM mit der $TA(c_{66})$ -Mode entartet. Die $TA(c_{44})$ -Mode bleibt isotrop. Selbst bei kleinen Wellenvektoren können alle vier niederenergetischen Phononen klassifiziert werden. Durch Änderung der Symmetrie am K-Punkt (siehe Diagramm in Abb.45) gehören SM und LA-Mode in Richtung $[\xi\xi 0]$ zur gleichen irreduziblen Darstellung.

Bei $q < 0.1 a^*$ kommt es daher wie in Richtung $[\xi 0 0]$ zu einem *cross over* (aber hier zwische SM und LA), das allerdings, verglichen mit $[\xi 0 0]$, nicht

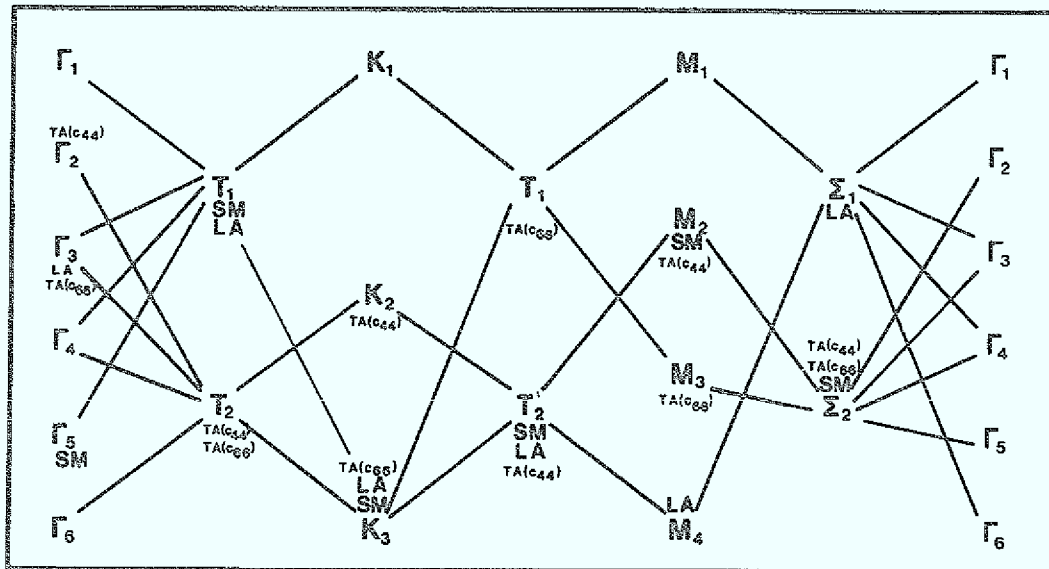


Abbildung 45. Kompatibilitätsrelationen für Hoch-Quarz mit den Bezeichnungen der 4 niederenergetischen Phononen in der (001)-Ebene.

so stark ausgeprägt ist, weil dw/dq für beide Zweige groß ist (siehe Abb.46).

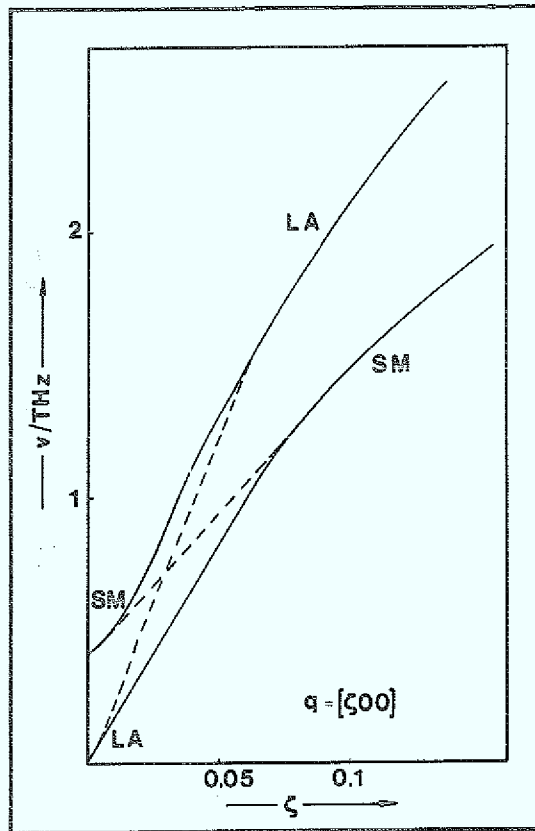


Abbildung 46. Schematische Darstellung des 'cross over' zwischen LA-Mode und SM in Richtung $[\xi\xi0]$.

Der extrapolierte Wert in Richtung $[\xi\xi0]$ für die SM am Γ -Punkt ist in Übereinstimmung mit den Daten in Richtung $[\xi00] \approx 0.4$ THz.

Γ -A: Senkrecht zur (001)-Ebene, in Richtung Γ -A, gehören die vier niederenergetischen Moden wie am Γ -Punkt zu verschiedenen Darstellungen. Die Darstellung auf der Δ -Linie (Abb.27) und am A-Punkt sind gleich denen am Γ -Punkt, d.h. alle vier niederenergetischen Phononen können sich ohne Wechselwirkung kreuzen, es gibt somit keine Kopplungen. Die SM bleibt wie in Richtung $[\xi00]$ in der gesamten Brillouin-Zone bei niedrigen Frequenzen. Nahe am Γ -Punkt ist die extrapolierte Frequenz für die SM ≈ 0.4 THz in

Übereinstimmung mit den Richtungen $[\xi 00]$ und $[\xi \xi 0]$. Die Bestimmung der SM in $[00\xi]$ ist nicht ganz einfach. Bei Wellenvektoren $q < 0.2$ findet man sehr deutlich drei Moden: die LA, TA_1 und TA_2 . In diesem Gebiet ist die SM mit der TA_1 überlagert. Die TA_1 -Mode bleibt in Richtung Zonenrand unter der SM. Auffällig ist auch hier, daß man in longitudinaler Spektrometerkonfiguration sowohl die LA, als auch die TA_2 -Mode nahe dem Γ -Punkt bis weit hinaus in die Brillouin Zone deutlich beobachten kann.

Verglichen mit der Tiefphase existiert eine weitere temperaturabhängige optische Mode, sie ist am Γ -Punkt zweifach entartet und hat bei Raumtemperatur eine Frequenz von 3.9 THz. Bei $T = T_i + 100$ K liegt sie bei ca. 3 THz. Die Frequenzverschiebung geht durch die gesamte Brillouin-Zone in allen Hauptsymmetrierichtungen. Dies ist Ausdruck eines allgemeinen Weichwerdens im Frequenzbereich um 3-5 THz verglichen mit der α -Phase.

Ein Teil einer weiteren optischen Mode konnte in der (001)-Ebene zwischen 6 und 7 THz beobachtet werden, bei Raumtemperatur liegt diese Mode zwischen 7 und 8 THz. Das allgemeine Weichwerden hat eine Breite von ca. 1 THz und kann mit einem gitterdynamischen Modell erklärt werden.

Das Auffälligste an der Phononendispersion in β -Quarz bei hohen Temperaturen ist die ausgeprägte Anisotropie der niederenergetischen Phononen. Dieser Effekt wurde eingehend als Funktion des Winkels θ zwischen den Hauptsymmetrierichtungen untersucht. In $0=10^\circ$ Schritten wurden konst. q und konst. E Scans bis ca. 1.5 THz und $q \approx 0.2 a^*$ in verschiedenen Brillouin-Zonen der (001) Ebene durchgeführt. Diese Anordnung ist in Abb.47 dargestellt (die möglichen Meßanordnungen sind in Kapitel 3.3.2 beschrieben, siehe Gleichung (3.44)).

Mit diesen Meßanordnungen war es möglich, die vier niedrigsten Phononen eindeutig zu charakterisieren. Die Brillouin-Zonen wurden nach den inelastischen Strukturfaktoren für verschiedene Phononen aus den Modellrechnungen ausgewählt. Somit hat man verschiedene Klassifizierungsmerkmale:

1. Es gibt Zonen, in denen man, bis auf die oben erwähnten Auflösungs-effekte, bei gleichen Wellenvektorrichtungen rein longitudinal und rein

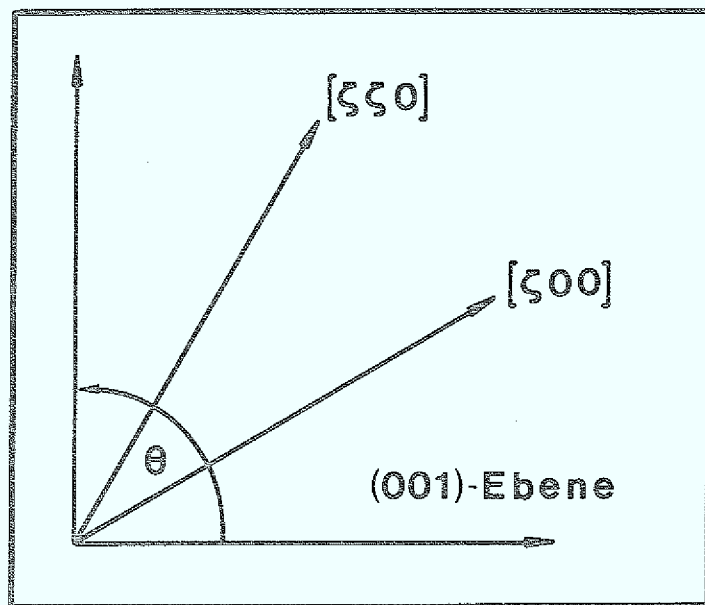


Abbildung 47. Darstellung der Wege im k-Raum bei der Messung der Phononenanisotropie.

transversal messen kann ($q_{\parallel}$ und $q^{\perp}$ strikt erfüllt). Auch in *nicht* Hauptsymmetrierichtungen sind die Bedingungen näherungsweise erfüllt.

2. Die inelastischen Strukturfaktoren erlauben eine Zuordnung der Phononen; dies sei an einem Beispiel demonstriert: für die Brillouin-Zone (210) ergibt sich ein starker inelastischer Strukturfaktor für die LA-Mode in Richtung $[\xi 00]$ und ein schwacher für die SM. In der Zone $(\bar{1}20)$ sollte nach den Modellrechnungen die SM stark sein, die LA jedoch nicht. Genau dies sieht man in den Spektren (siehe Abb.48).

Diese Messungen liefern die Dispersionsfläche der vier niederenergetischen Phononen im q - ω -Raum. Als Funktion des Winkels θ beobachtet man bei konstantem $|q|$ eine starke Frequenzverschiebung der $TA(c_{66})$ Mode und der SM. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Verhalten der akustischen Phononen und der SM im q - ω -Raum in der (001)-Ebene sind in Abb.49 dargestellt. Die Peakfrequenz ist gegen den Winkel θ bei $|q| = 0.1 |a^*|$ aufgetragen. Betrachtet man zu diesem Bild die gesamte Phononendispersion in den Hauptsymmetrierichtungen (Abb.40), so erhält man ein recht gutes Bild von der Dispersionsfläche.

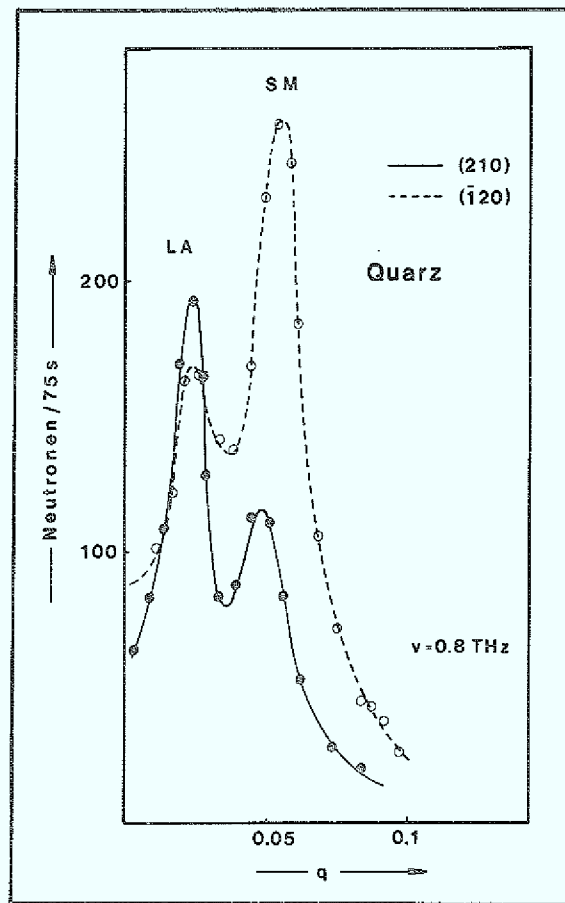


Abbildung 48. LA und SM in verschiedenen Brillouin-Zonen

Einige Meßpunkte der Softmode und der $TA(c_{66})$ in den allgemeinen Richtungen wurden auf $q = 0.1 \text{ \AA}^*$ interpoliert. Bei der Messung der LA-Mode am Dreiachsenspektrometer TASKO im LLB (Saclay) gab es ein Auflösungsproblem. In Richtung $[\xi\xi 0]$ (0°) erscheint in longitudinaler Richtung ein zusätzlicher Peak bei höheren Frequenzen. Weitere Experimente mit bester Auflösung und in verschiedenen Brillouin-Zonen zeigten diesen Effekt nicht (vor allem bei der Messung am UNIDAS Jülich).

Die Dispersionsfläche der SM bildet in Richtung $[\xi 00]$ ein steiles Tal aus (30° - und 90° -Richtung in Abb.49). Die $TA(c_{66})$ -Mode verhält sich genau entgegengesetzt, sie wird sehr steil in Richtung $[\xi 00]$, von etwa 1.2 THz

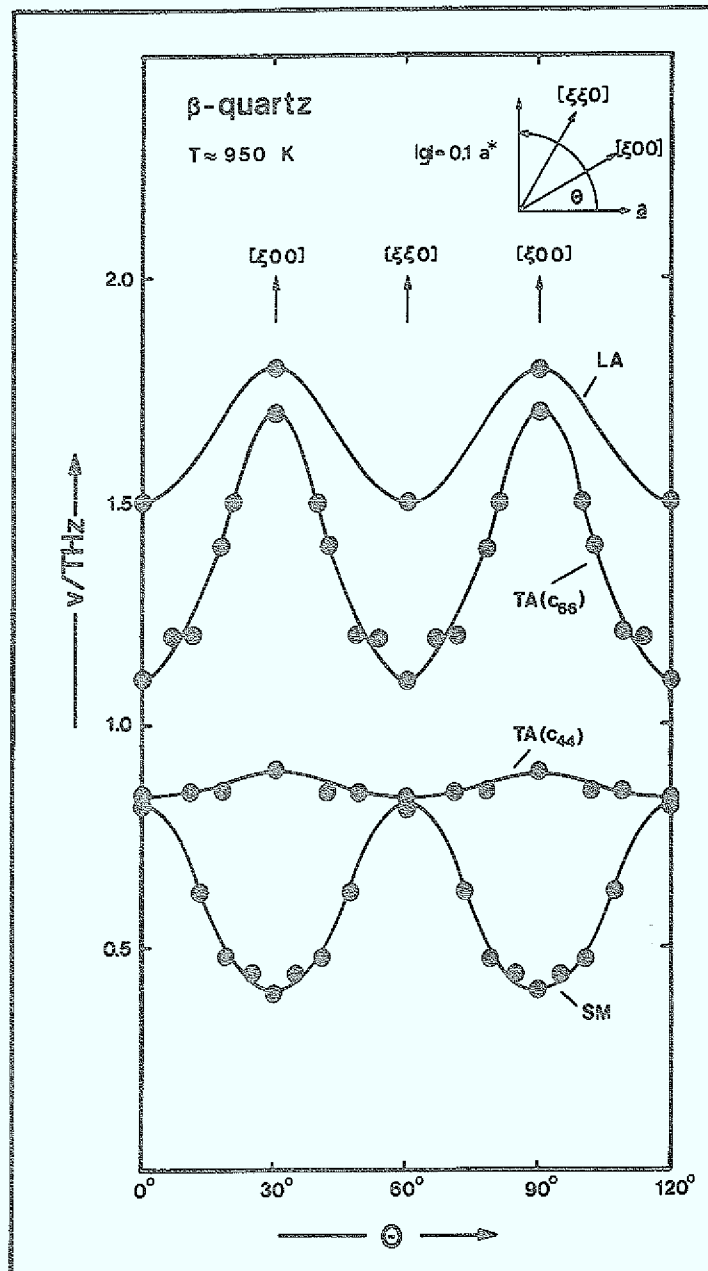


Abbildung 49. Anisotropie der vier niedrigsten Phononen in der (001)-Ebene.

in $[\xi\xi 0]$ bis 1.7 THz in $[\xi 0 0]$. Dies ist genau die Richtung des Wellenvektors der inkommensurablen Phase. Wie schon in den Messungen ent-

lang den Hauptsymmetrierichtungen zu sehen war, bleibt die $TA(c_{44})$ in der (001)-Ebene nahezu isotrop. Die LA-Mode verhält sich ähnlich wie die $TA(c_{66})$ -Mode, jedoch lange nicht so ausgeprägt. Die Frequenzänderung der LA beträgt etwa 17 Prozent, der $TA(c_{66})$ 30 und der SM 50 Prozent. Eine Interpretation der Phononenanisotropie ist im Rahmen der harmonischen Gitterdynamik möglich und wird in der Diskussion (Kapitel 6.3.3) vorgestellt.

6.3.2 $AlPO_4$

In Analogie zum Quarz wurde die Phononendispersion der niederenergetischen Phononen auch im $AlPO_4$ in der β -Phase untersucht. Die meisten Messungen der Phononendispersion wurden bei $T = T_i + 20$ K durchgeführt und können bis auf die Softmode bei kleinem $|q|$ mit den Quarzdaten bei $T = T_i + 100$ K verglichen werden. Daten bei $T > T_i + 20$ K liegen aus technischen Gründen (Ofen) nicht vor. Die $TA(c_{66})$ wurde bis $q = 0.2 a^*$ in Richtung $[\xi 00]$ gemessen, die $TA(c_{44})$ und die Softmode bis zum M-Punkt (Γ -M). In Richtung $[\xi \xi 0]$ wurde die Softmode in der Nähe des Γ -Punkts gemessen, um zu testen, ob auch hier ein ähnliches Anisotropieverhalten vorliegt wie im Quarz.

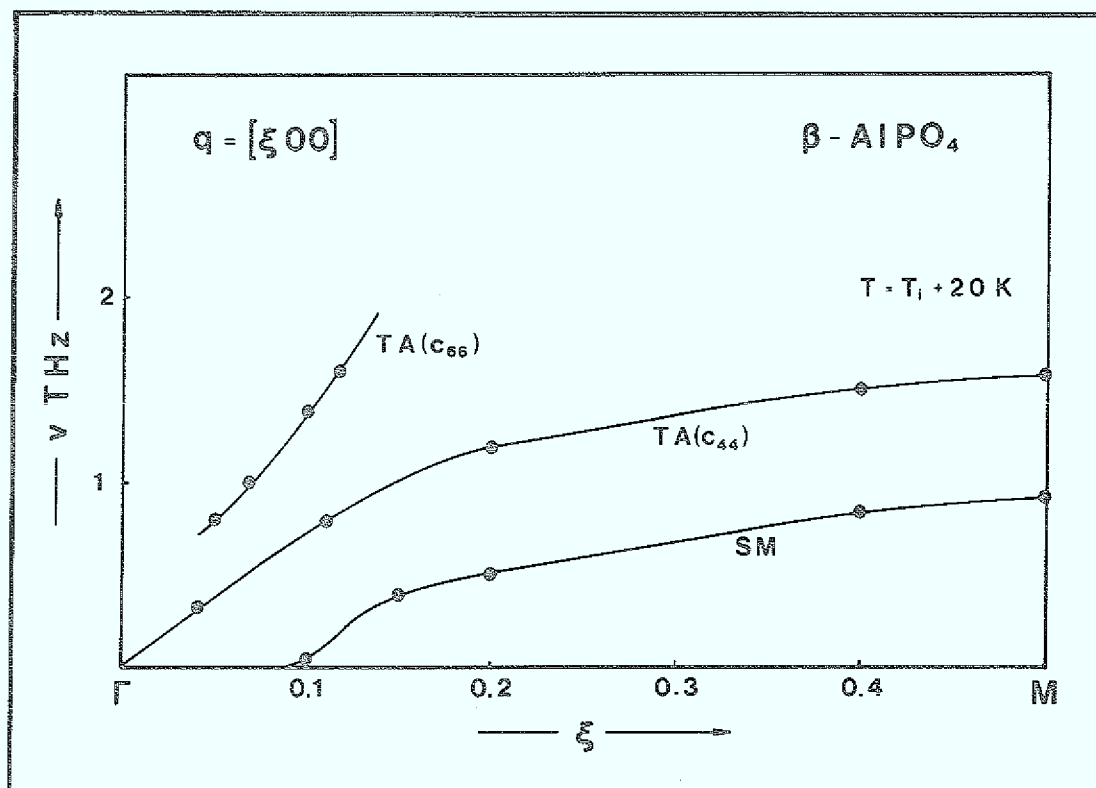


Abbildung 50. Phononendispersion in Hoch-AlPO₄ bei $T = T_i + 20$ K.

Abb.50 zeigt die Phononendispersion in β-AlPO₄ bei $T = T_i + 20$ K. Wie in β-Quarz (Abb.43 und 40) ist auch hier die tiefliegende Softmode in Richtung [ξ00] bei $q < 0.1$ a* überdämpft und steigt zum Zonenrand hin bis 0.9 THz an. In [ξξ0]-Richtung ist die Softmode mit einer relativ großen Steigung meßbar, d.h. sie verhält sich analog der Softmode im Quarz stark anisotrop in der (001)-Ebene. Die beiden transversal akustischen Moden sind auch im AlPO₄ in transversaler Spektrometerkonfiguration beide meßbar, sie sind durchaus mit denen im Quarz vergleichbar, die TA(c₄₄) liegt bei etwas niedrigeren Frequenzen, dies ist jedoch schon der Fall in α-AlPO₄. Insgesamt hat die Phononendispersion eine sehr große Ähnlichkeit mit der Dispersion in Quarz. Aus diesem Grunde wurden die Messungen bei

$T = T_1 + 20 \text{ K}$ nicht weiter fortgesetzt. Eine Modellrechnung wurde wegen der großen Analogie zum Quarz und der Komplexität der Gitterdynamik für $\beta\text{-AlPO}_4$ nicht durchgeführt. Nach den bisherigen Erfahrungen ist anzunehmen, daß Modellrechnungen im $\beta\text{-AlPO}_4$ im Vergleich zu $\beta\text{-Quarz}$ keine wesentlich neuen Informationen liefern.

6.3.3 Diskussion

Da die Phononendispersionen von $\beta\text{-Quarz}$ und $\beta\text{-AlPO}_4$ nahezu identisch sind, konzentriert sich die Diskussion der Modelle im wesentlichen auf Quarz.

Es wurde versucht, die Phononendispersion mit einem möglichst einfachen Modell zu reproduzieren. Ausgangspunkt für dieses erste Modell war das Born-von Karman Modell von Barron et al. (1976) für die α -Phase bei Raumtemperatur (siehe Kapitel 6.1.1). In diesem Modell (Zentralkräfte) wurden longitudinale und transversale Kraftkonstanten zwischen den nächsten Silizium-Sauerstoff und Sauerstoff-Sauerstoff Nachbarn angenommen, außerdem, zur Stabilisierung der Intertetraederschwingungen, die ersten Silizium-Silizium Nachbarn. Die Anpassung wurde in mehreren Schritten durchgeführt: Zunächst wurden die Parameter dieses Modells (siehe Tabelle 6, Werte in Klammern) auf die $\beta\text{-Quarz}$ Phase angewendet. Allein die Strukturänderung bewirkt eine deutliche Instabilität der optischen 6.2 THz-Mode, man kann jedoch nicht die gemessene SM reproduzieren. Auch die elastischen Konstanten, die man aus diesem Modell berechnen kann, stimmen nicht mit den gemessenen elastischen Konstanten überein. Die Modellparameter wurden unter Erfüllung der Rotationsinvarianzbedingung so angepaßt, daß die Differenz zwischen der berechneten und der experimentell bestimmten Phononendispersion minimal wurde. So wurde im folgenden Temperaturabhängigkeit der Parameter untersucht. Nach Barron (1976) konnte erwartet werden, daß die Wechselwirkung zwischen den Tetraedern (Si-Si Wechselwirkung) in erster Linie für die tiefliegende SM verantwortlich

ist. Die Softmode konnte jedoch auch auf diese Weise nicht reproduziert werden.

Den entscheidenden Fortschritt brachte eine kleine Veränderung der T_{O-O} Kraftkonstanten (die T_{Si-O} Kraftkonstanten sind damit stark korreliert). Alle anderen Kraftkonstanten dienen zur Einstellung von Feinheiten besonders im Mittleren Frequenzbereich um 3-4 THz. Die Parameter am Ende der Anpassung findet man in Tabelle 6.

Tabelle 6: Kraftkonstanten in Nm^{-1} für Hochquarz aus den Modellrechnungen.
(In Klammern die Werte für Tiefquarz. I und II bezeichnet Wechselwirkungen zwischen den ersten und zweiten O-Nachbarn).

Si - O	L = 409.7 (413.0)	T = 48.2 (51.5)
(O - O) _I	L = 17.8 (42.1)	T = -12.14 (-12.3)
(O - O) _{II}	L = 0.1 (0.0)	T = 0.1 (0.0)
Si - Si	L = 50.0 (77.8)	T = 2.5 (2.2)

Abb.40 zeigt das Ergebnis der Rechnungen: Die Linien sind Ergebnisse der Modellrechnungen. Man sieht, daß dieses einfache Modell die Phononendispersion sehr gut reproduziert, insbesondere die tiefliegende SM in $[\xi 00]$ und $[00\xi]$ und die zweifach entartete optische Mode. Es gibt kleine Diskrepanzen, die möglicherweise mit einem aufwendigeren Modell minimiert werden können, z.B. durch anharmonische Rechnungen oder Schalen-Modelle etc.. Die Einbeziehung von Wechselwirkungen mit weiter entfernten Nachbarn (bis zum 8. nächsten Nachbarn) brachte keine wesentliche Verbesserung. Zur Anschauung ist nicht nur der Absolutwert der Kraftkonstanten wichtig, sondern insbesondere deren Wirkung auf die Phononendispersion. So ist z.B. sehr interessant, daß die Softmode in $[\xi 00]$ nicht durch die Si-Si Wechselwirkung (wie von Barron vermutet) reproduziert werden kann, sondern durch die T_{Si-O} bzw. T_{O-O} Kraftkonstanten, die bei einer Verzerrung der Tetraeder beansprucht werden. Die Softmode reagiert sehr empfindlich auf die T_{O-O} und T_{Si-O} Kraftkonstanten, auch in Richtung $[00\xi]$. Man kann leicht eine Softmode am A-Punkt (siehe Abb.27)

simulieren, wenn diese Kraftkonstanten zu weich sind, dabei genügen einige zehntel N/m, d.h. die Bestimmung der Softmode in c-Richtung ist eine starke Randbedingung. Für den Phasenübergang ist somit die (001)-Ebene bevorzugt.

Auch das generelle Weichwerden der Phononendispersion kann mit Kraftkonstanten erklärt werden, die bei einer Verzerrungen der Tetraeder beansprucht werden, die L_{O-O} Kraftkonstanten. Sie wirken insbesondere auf die niedrigste zweifach entartete Mode am K-Punkt und beeinflussen somit die Phononenanisotropie in Richtung $[\xi\xi 0]$. Die L_{Si-Si} Kraftkonstante wirkt unabhängig auf die $TA(c_{44})$ -Mode am K-Punkt und bestimmt somit die Isotropie dieser Mode. Nur die T_{Si-Si} Kraftkonstante wirkt auch auf die Softmode, jedoch hauptsächlich am M-Punkt. Mit dieser Kraftkonstanten läßt sich leicht eine Kondensierung der Softmode am M-Punkt simulieren. Die wesentlichen Eigenschaften der Softmode werden jedoch eindeutig durch die Si-O und O-O Wechselwirkungen beschrieben. Die Intertetraederkräfte haben eine untergeordnete Bedeutung. Folglich ist die kleinste Tetraederverzerrung für die Physik des β -Quarzes und auch für die α - β -Umwandlung von entscheidender Wichtigkeit. Rechnungen von Vallade (1986) zeigen, daß in der Nähe des *cross over* der Softmode mit der $TA(c_{66})$ -Mode eine Hybridmode mit gemischten Eigenvektoren möglich ist, die das Tetraeder starr läßt. Diese Betrachtungen gelten jedoch nur für die unmittelbare Umgebung des *cross over*. In der weiteren Umgebung entsprechen die Eigenvektoren der Softmode einer Verzerrung der Tetraeder. Es sei am Rande erwähnt, daß es nicht nötig war, weiterreichende Sauerstoff-Wechselwirkungen zur Erhaltung der Stabilität einzubeziehen, wie in den Rechnungen von Barron et.al. (1976) in der α -Phase.

In der Phononendispersion von Hochquarz fällt am meisten die tiefliegende Softmode auf, von der man annimmt, daß sie beim Phasenübergang eine entscheidende Rolle spielt (Axe, Shirane, 1970; Raman, Nedungadi, 1940; Shapiro et al., 1967, 1968). Wie schon erwähnt, reicht eine sehr kleine Veränderung vor allem der T_{Si-O} und T_{O-O} Kraftkonstanten aus, um die SM zu reproduzieren. Diese kleine Parameteränderung hat eine anschauliche Bedeutung. Der Hauptunterschied in der Struktur der α - und β -Phasen liegt in einer Drehung der Tetraeder, von der die Sauerstoffe am

meisten merken. Diese Drehung entspricht dem Eigenvektor der Softmode (Grimm, Dorner, 1975; Boysen et al., 1980).

Deshalb ist es zur anschaulichen Darstellung interessant, sich das lokale Sauerstoffpotential (Summe der Paarpotentiale) in der Struktur zusammen mit dem Eigenvektor der Softmode anzusehen. So wurde aus den Kraftkonstanten das lokale Potential des Sauerstoffs für die α - und β -Phase berechnet (siehe Kapitel 3.1). Abb.51 zeigt die Lage des Potentials in der Struktur, oben für die β -Phase, unten für die α -Phase. Wegen der harmonischen Näherung ist das Potential parabelförmig. Wie man sieht, ist es in beiden Phasen extrem anisotrop. Die große Halbachse des Paraboloids liegt in der β -Phase parallel zur Winkelhalbierenden des Si-O-Si - Winkels, in der α -Phase ist sie, wie in der Abbildung eingezeichnet, um ca. 10° gedreht. Wie vermutet liegt der SM-Eigenvektor in der β -Phase längs der großen Halbachse des Paraboloids, die flache Seite des Potentials ist für die Drehung der Tetraeder bestimmend. Der Unterschied zwischen der α - und β -Phase wird deutlicher, wenn man sich außerdem in Abb.52 den Schnitt entlang der großen Halbachse des Paraboloids ansieht. Hier wurde das Potential in der α -Phase bei Raumtemperatur jeweils für die Positionen α_1 und α_2 (Dauphineér Zwillinge) skizziert. Das lokale Sauerstoffpotential in der Hochphase hat sein Minimum in der Hochquarzlage des Sauerstoffs, genau zwischen α_1 und α_2 . Die horizontalen Linien entsprechen den thermischen Anregungen bei Raumtemperatur und bei 900 K.

In der α -Phase ist innerhalb einer Domäne immer nur ein Minimum besetzt. Überlagert man die beiden Potentiale der α -Phase, so erhält man ein Doppelminimumpotential mit einer Energiebarriere in der Mitte, die deutlich höher ist, als die thermische Anregung. Ein Teilchen kann also nicht ohne beträchtlichen Energieaufwand von der α_1 - in die α_2 -Position wechseln, dies ist nur über kooperative Bewegungen (Domäneneffekte) möglich.

Beim Übergang in die β -Phase verschiebt sich das Minimum bis zur mittleren Position. Das Potential wird dabei längs der großen Halbachse um etwa einen Faktor 2 flacher. Wie bereits erwähnt genügt hierzu eine minimale (weniger als 5 Proz.) Veränderung der transversalen O-O bzw. Si-O - Kraftkonstanten. Vergleicht man die Potentiale der α - und β - Phasen, so fällt auf, daß die Form des Potentials der β -Phase längs der großen Halb-

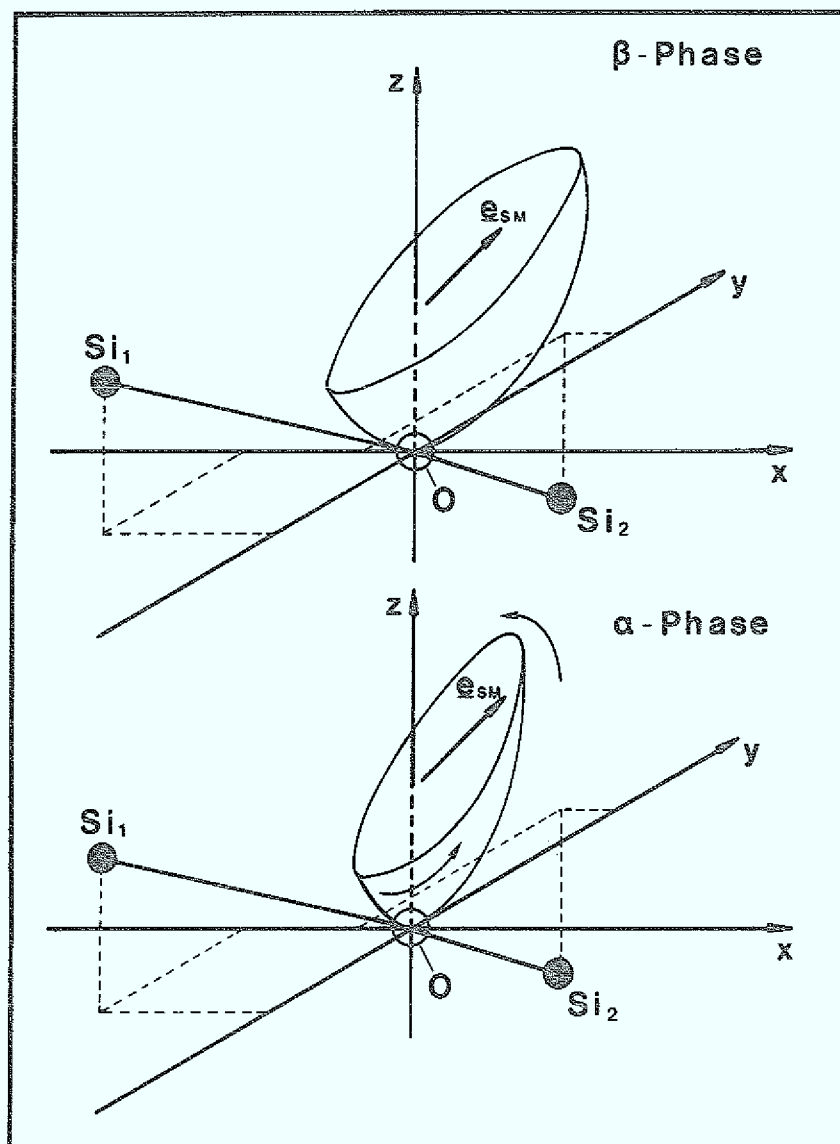


Abbildung 51. Lokales Sauerstoffpotential in Quarz.: a) in Hochquarz, b) in Tiefquarz.

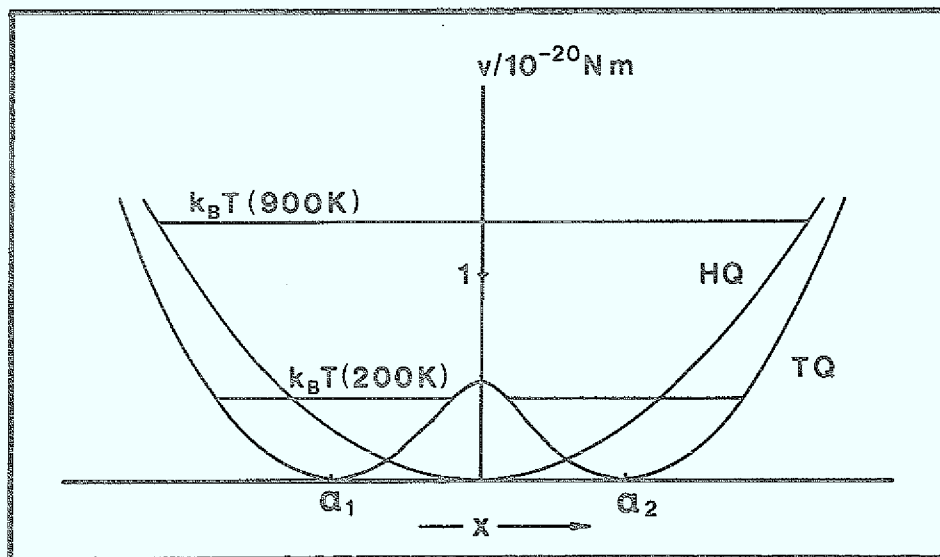


Abbildung 52. Darstellung des lokalen Sauerstoffpotentials in Quarz längs der großen Halbachse des Paraboloids (Abb.51).

achse des Paraboloids gut mit der Form der beiden überlagerten Potentiale in der α -Phase übereinstimmt. Aufgrund seiner hohen thermischen Anregung (Abb.52) kann ein Teilchen in der β -Phase die Form des Potentialbodens nicht registrieren, es schwingt mit großer Amplitude um die mittlere β -Position. Betrachtet man die α -Phase, so ist die starke Frequenzerhöhung der SM im Vergleich zur β -Phase nicht verständlich, wenn sich die Sauerstoffe parallel zur flachen Seite der Potentialmulde bewegen. Die Berechnung der Eigenwerte der SM aus den Raumtemperaturdaten zeigt jedoch, daß sich die Sauerstoffteilchen nicht genau parallel zur flachen Potentialmulde bewegen, sondern etwa 10° geneigt (Abb.51). Das bedeutet, daß die Sauerstoffe sich zu einem Teil in Richtung der steilen Potentialwand bewegen. Dies erklärt die hohe Frequenz der SM bei tiefen Temperaturen und hat allein strukturelle Ursachen.

Erhöht man die Temperatur deutlich über die Phasenumwandlung, so ändert sich die SM Frequenz nicht mehr wesentlich, sie bleibt unter 1 THz

(siehe Abb.40 in Kapitel 6.3.1). Die Diskusform des Sauerstoffpotentials bleibt also auch bei sehr hohen Temperaturen unverändert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die wesentliche Eigenschaft der Phononendispersion von β -Quarz und β -AlPO₄ die starke Anisotropie der niederenergetischen Phononen ist. Dieser Befund stellt einen wesentlichen Unterschied zur Dispersion der Raumtemperaturphasen dar. Die Phononendispersion läßt sich in allen Temperaturbereichen mit relativ einfachen gitterdynamischen Modellen reproduzieren, sodaß man die Möglichkeit hat, die Dynamik der Raumtemperatur- und Hochtemperaturphasen direkt miteinander zu vergleichen. Auffällig ist, daß die deutliche Veränderung der Phononendispersion der Hochtemperaturphase im Vergleich zur Raumtemperaturphase durch eine nur sehr geringe Parameteränderung in den Modellen simuliert werden kann. Diese geringe Veränderung macht sich vor allem in den lokalen Sauerstoff Potentialen bemerkbar. Aus der Analyse der Softmode und der Sauerstoffpotentiale geht eindeutig hervor, daß die Atome in der β -Phase mit großer Amplitude um die β -Quarz Position schwingen. In neueren Arbeiten über die Struktur der β -Quarz Phase (Wright, Lehmann, 1981) wurde aus sehr kleinen Unterschieden in den symmetrisch äquivalenten Strukturfaktoren interpretiert, daß die Hochquarzstruktur in Wahrheit nicht hochsymmetrisch hexagonal ist, sondern vielmehr eine Mikroverzwilligung der α_1 - und α_2 -Dauphineér Zwillinge aufbaut. Die vorliegenden Untersuchungen widersprechen diesem Bild. Die α_1 - α_2 -Lagen spielen bei der Bildung der inkommensurablen Phase eine große Rolle (dies wird in einem späteren Kapitel noch ausführlich diskutiert), jedoch zeigt die tiefliegende Softmode in $[\xi 00]$ -Richtung eindeutig, daß in der β -Phase keine der Lagen α_1 , α_2 bevorzugt wird. Dies ändert sich auch nicht mehr bei sehr hohen Temperaturen. Somit kann von Mikroverzwilligung in der β -Phase keine Rede sein.

Die Hochquarz-Struktur stellt ein sehr empfindliches dynamisches Gleichgewicht dar. Kraftkonstanten, die eine Verzerrung der Tetraeder bewirken, führen bei geringster Veränderung leicht zu Modeninstabilitäten. Dies zeigt die enorme Wichtigkeit kleinster Verzerrungen für die Stabilität der β -Phase und letztlich auch für den Phasenübergang selbst.

Das nahezu identische Verhalten in der Dynamik im niederenergetischen Bereich von AlPO_4 im Vergleich zu Quarz selbst bei hohen Temperaturen ist ein erstaunliches Ergebnis, insbesondere, wenn man folgendes bedenkt: Bei Raumtemperatur gibt es eine Reihe von Quarzanaloga, d.h. der chemische Stabilitätsbereich beim isotypen Ersatz scheint sehr groß zu sein. Die Analogie, besonders in AlPO_4 ist so groß, daß selbst die interatomaren Kräfte sehr ähnlich sind. Diese Analogie ändert sich sofort, wenn man die Temperatur erhöht. AlPO_4 , FePO_4 , BeF_2 und GeO_2 zeigen ebenso wie Quarz den α - β Phasenübergang. Andererseits gibt es eine Reihe von Isotypen, die den Phasenübergang nicht zeigen, z.B. AlAsO_4 , GaAsO_4 und GaPO_4 (Kosten, Arnold, 1980). Es gibt also Substanzen, bei denen der Übergang und damit auch die β -Phase gerade noch realisiert sind, bei anderen nicht. Da die Softmode für den Phasenübergang verantwortlich ist, kann man bei den verschiedenen Isotypen ein unterschiedliches Verhalten der Dynamik als Funktion der Temperatur erwarten. Auch bei Isotypen, bei denen sich die β -Phase bildet, kann man Hinweise auf den Stabilitätsbereich erwarten. Die Daten von AlPO_4 zeigen jedoch, daß die β -Phase und auch die inkommensurable Phase bei vollständiger Identität der Dynamik ausgebildet wird.

6.4 DYNAMIK DER INKOMMENSURABLEN PHASEN

In inkommensurablen Systemen gibt es zusätzliche niederenergetische Anregungen: das Phason und das Amplitudon (siehe Kapitel 4), die durch eine Aufspaltung der Softmode entstehen können. Bisher wurden Phason und Amplitudon nur in wenigen Festkörpern beobachtet, z.B. in Biphenyl, Phase 3 (Cailleau et al., 1980), ThBr_4 (Bernard et al., 1983) und kürzlich auch in K_2SeO_4 (Quilichini und Currat, 1983). Selbst in inkommensurablen Phasen mit großer Phasenbreite, wie z.B. im K_2SeO_4 (≈ 35 K), und großen Wellenvektoren gibt es eine Reihe grundsätzlicher Schwierigkeiten, ein Phason überhaupt nachzuweisen: Das Phason ist die niedrigere Anregung der

aufgespaltenen Softmode, es sollte in der Nähe des inkommensurablen Wellenvektors q_0 sichtbar sein. Genau bei q_0 ist das Zentrum einer neuen Brillouin-Zone, die der inkommensurablen Struktur entspricht. Das heißt, ausgehend vom ersten harmonischen Satelliten findet man auch in der Nähe von q_0 neue akustische Anregungen. Dies ist in Abb.53 schematisch dargestellt.

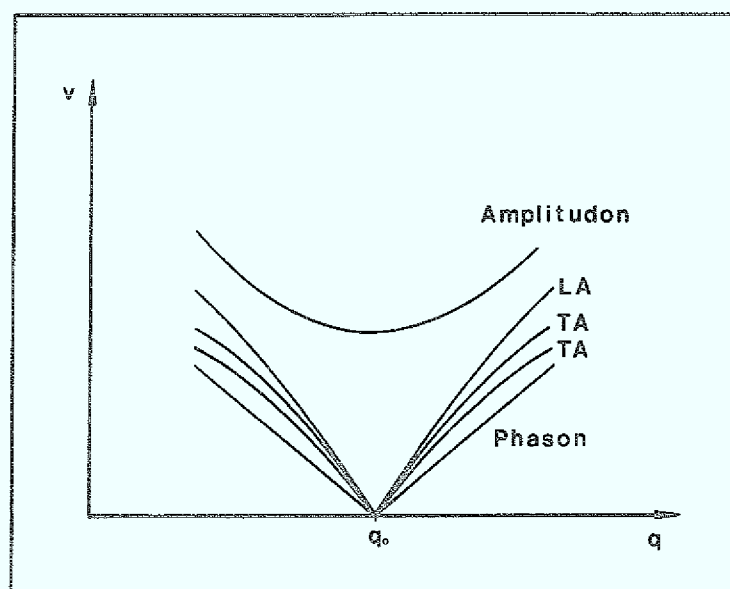


Abbildung 53. Anregungen in einer inkommensurablen Phase nahe q_0 .

Nur wenn sich die Phasengeschwindigkeit des Phasons deutlich von den Schallgeschwindigkeiten unterscheidet, oder wenn die Strukturfaktoren der akustischen Phononen und des Phasons sehr unterschiedlich sind, kann man das Phason separieren. Eine weitere Schwierigkeit stellen die Ausläufer des Bragg-Peaks und der Satelliten dar. Ist der Wellenvektor q_0 jedoch groß genug, so kann man auf der Bragg-ausläuferfreien Seite messen, andernfalls kann starke Bragg-Kontamination erwartet werden. Die hier beschriebenen Aspekte setzen voraus, daß sich das Phason wie ein unterdämpftes Phonon verhält, dies ist jedoch keineswegs immer der Fall: z.B.

ist das Phason im K_2SeO_4 nur als überdämpfte inelastische Anregung meßbar, d.h. man mißt eine quasielastische Linie, aus der die Frequenz des Phasons durch eine Linienformanalyse zu bestimmen ist. Die Streufunktion für eine solche Anregung wurde in Kapitel 3.3.3 (Gleichung 3.46) vorgestellt. All diese Aspekte machen den Nachweis eines Phasons zu einem sehr komplexen Problem. So ist bisher noch sehr wenig über das Verhalten von Phasonen in verschiedenen inkommensurablen Systemen bekannt.

Deshalb wäre es sehr interessant, zu untersuchen, wie ein Phason oder Amplitudon im Quarz und $AlPO_4$ aussieht und ob es auch hier überdämpft ist. Aus solchen Experimenten lernt man natürlich nichts über die Chemie des Quarzes, aber viel über die physikalischen Eigenschaften von Phason und Amplitudon und damit über den Mechanismus inkommensurabler Phasen. Es gibt im wesentlichen zwei Argumente, die ein solches Experiment mit inelastischer Neutronenstreuung als nahezu unmöglich erscheinen ließen: 1. Die inkommensurable Phase hat eine Phasenbreite von nur 1.5 K im Quarz (bzw. 2.1 K im $AlPO_4$) bei sehr hohen absoluten Temperaturen (≈ 850 K). 2. Der inkommensurable Wellenvektor liegt bei $q_0 \approx 0.03 a^*$, d.h. sehr nahe am Bragg-Peak. Trotzdem wurde dieses Experiment am Quarz und $AlPO_4$ durchgeführt.

6.4.1 Inelastische Neutronenstreuung in den inkommensurablen Phasen von Quarz und $AlPO_4$.

Die große erforderliche Temperaturhomogenität für inelastische Messungen in der inkommensurablen Phase konnte mit dem experimentellen Aufbau auch für große Proben gut erfüllt werden, die Satellitenhalbwertsbreite in q und ω entsprach durchweg der instrumentellen Auflösung. Ein weitaus größeres Problem stellte die große Modulationswellenlänge dar, durch die man bei $q < q_0$ sehr starke Einflüsse durch den Bragg-Peak hat und somit auf den $q > q_0$ - Bereich angewiesen ist. Trotzdem sieht man bei der Messung nahe bei q_0 immer noch Bragg- und Satellitenausläufer. Da beide ihre

Intensität innerhalb der inkommensurablen Phase als Funktion der Temperatur sehr stark variieren, verändert sich auch der Einflußbereich der Ausläufer mit der Temperatur. Die Ausläufer wurden deshalb genau ausgemessen und separiert. In diesen Experimenten wurde die (300)-Zone ausgewählt, weil hier die Softmode einen starken Strukturfaktor hat. Gleichzeitig ist in dieser Zone der Strukturfaktor der transversal akustischen Moden sehr schwach. Die $TA(c_{66})$ hat in Richtung a^* außerdem eine große Steigung, sie wurde in der Zone ($\bar{1}20$) ausgemessen. Damit konnte erwartet werden, daß die akustischen Phononen, die vom Satelliten ausgehen auch nicht zu beobachten sind.⁶ Im Experiment konnten die $TA(q_0)$ -Moden wie erwartet nicht beobachtet werden, somit liegt keine Störung durch akustische Phononen vor. Damit ist ein großes Problem bei der Messung von Phasonen ausgeschaltet. Theoretisch müßte man das Amplitudon in der Nähe von q_0 beobachten können (siehe Abb.53). Im Quarz und $AlPO_4$ hat das Amplitudon jedoch anscheinend einen so schwachen Strukturfaktor, daß es auch mit bester Auflösung und guter Statistik nicht zu sehen ist. Auch im K_2SeO_4 konnte das Amplitudon mit inelastischer Neutronenstreuung nicht beobachtet werden, sondern nur mit Ramanstreuung. In $ThBr_4$ (Bernard et al., 1983) gelang der Nachweis der Phason- und Amplitudonmoden auch mit inelastischer Neutronenstreuung, jedoch sind in der inkommensurablen Phase von $ThBr_4$ im Gegensatz zu Quarz die Temperaturen niedrig (95 K) und Dämpfungseffekte gering. Es wäre sicherlich wichtig, auch im Quarz und $AlPO_4$ entsprechende Experimente zum Nachweis des Amplitudons durchzuführen, jedoch dürfte dies allein wegen der kaum zu realisierenden thermischen Anforderungen nur sehr schwer durchführbar sein. Solange das Amplitudon nicht mit anderen Methoden gefunden ist, kann man auch vermuten, daß die Phason-Amplitudon-Aufspaltung nur sehr klein ist. Dies ist jedoch Spekulation und im folgenden konzentriert sich die Aufmerksamkeit auf das wichtigere Phason.

⁶ Ab jetzt werden die akustischen Phononen, die von den Satelliten ausgehen mit q_0 indiziert, z.B. $TA(q_0)$.

Dazu wurde systematisch die nähere q -Umgebung sehr sorgfältig in kleinen Schritten untersucht. Das Ergebnis für Quarz und AlPO_4 ist in Abb.54 und Abb.55 für verschiedene Wellenvektoren dargestellt. Man sieht eine starke quasielastische Streuung.

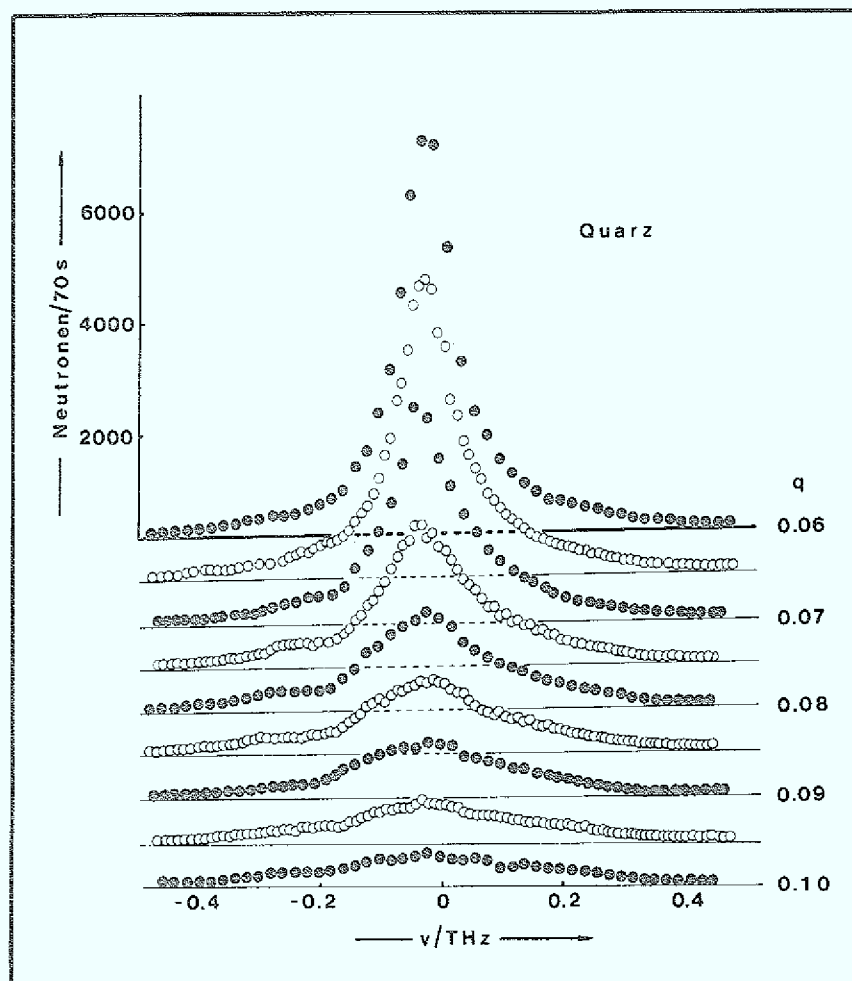


Abbildung 54. Quasielastische Streuung in der inkommensurablen Phase in Quarz: $q = \xi a^*$

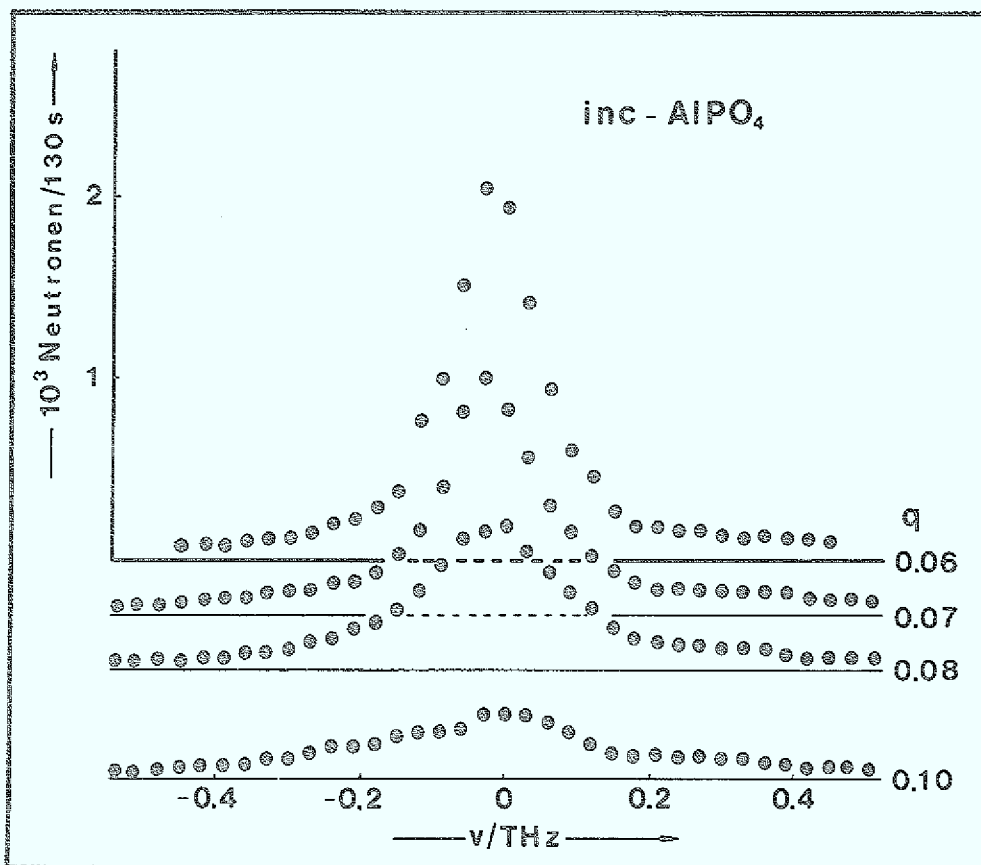


Abbildung 55. Quasielastische Streuung in der inkommensurablen Phase
in AlPO_4 : $q = \xi a^*$

Das Verhalten der Streuung in der Nähe von q_0 unterscheidet sich deutlich von dem, weit entfernt von q_0 ($q_0 \approx 0.1 a^*$). Bei kleinen q ($\approx 0.02-0.07 a^*$) ist deutlich nur ein breiter Peak zentriert um $\omega = 0$ zu sehen, es kann keine weitere unterdämpfte Anregung nachgewiesen werden. Die Intensität nimmt mit größerem ξ stark ab (siehe Abb.56), während die Halbwertsbreite deutlich zunimmt.

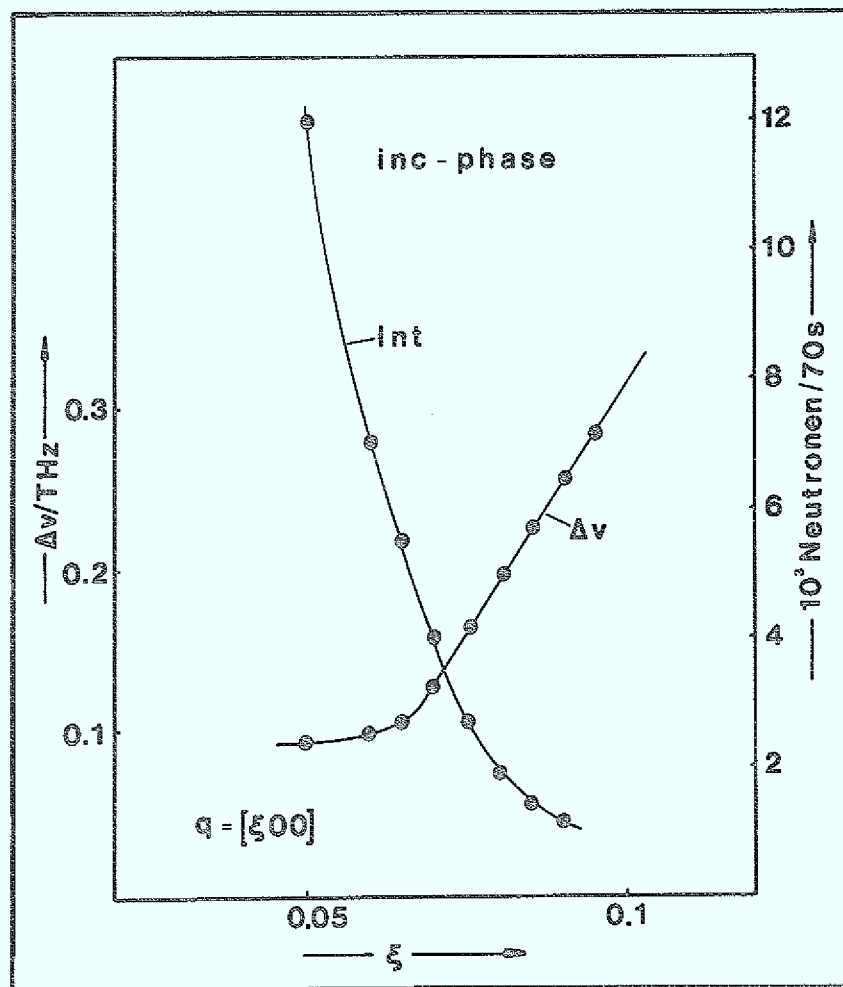


Abbildung 56. Intensität und Halbwertsbreite als Funktion des Wellenvektors.

Bei $q \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ separiert sich aus der quasielastischen Streuung ein unterdämpfter Peak (siehe Abb.57).

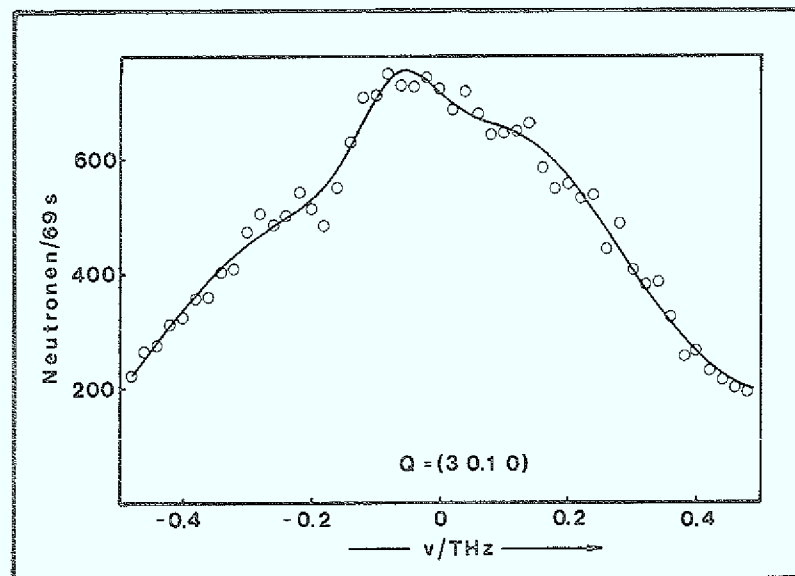


Abbildung 57. Unterdämpfte Anregung in der inkommensurablen Phase von Quarz: $q = 0.1 \text{ a}^*$.

6.4.2 Diskussion.

Nach theoretischen Überlegungen von Vallade (1986) und Dvorak, Vallade (1986) kann man im Quarz aufgrund der 3- q -Satellitenstruktur der inkommensurablen Phase nicht nur ein Phason und ein Amplitudon finden. Durch anharmonische Wechselwirkung der Arme des Sterns von q sind insgesamt drei Phasonen und drei Amplitudonen möglich, die nicht unbedingt energetisch gleichberechtigt sind (Fluktuationen mit drei verschiedenen Ausbreitungsrichtungen). Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die zu erwartenden Phason- und Amplitudonmoden in Quarz und AlPO_4 nicht wie in ThBr_4 als unterdämpfte Anregungen meßbar sind. Vielmehr besteht eine große Ähnlichkeit zu den Ergebnissen in K_2SeO_4 (Quilichini und Currat, 1983), in dem die quasielastische Linie nahe dem inkommensurablen Wellenvektor als

überdämpftes Phason interpretiert wurde. Würde man der Interpretation von Quilichini und Currat folgen, so müßte man aus der Linienform der gemessenen quasielastischen Linie die Frequenzen aller niederenergetischen Anregungen berechnen. Dazu müßten gedämpfte harmonische Oszillatoren für die drei Phasonen und die drei Amplitudonmoden angepaßt werden. Eine solche Prozedur wäre jedoch bei den bislang vorliegenden Daten angesichts der vielen Anregungen zweifelhaft.

Aus der Linienbreite der quasielastischen Streuung erhält man jedoch einige allgemeine Aussagen über das Verhalten der Phasonen in Quarz und AlPO_4 . Wenn die Phasonen keine Energielücke haben (siehe Abb.11), so müssen die Frequenzen in diesem Bereich Null bei q_0 und fast Null in der Nähe von q_0 sein. Genau dies sieht man in der Halbwertsbreite als Funktion von q (Abb.56). Im Bereich $q < 0.06 a^*$ ist die Halbwertsbreite vergleichbar mit der Energieauflösung. Dies deutet darauf hin, daß die Phasonen allenfalls eine sehr kleine Energielücke haben. Weiter entfernt von q_0 kann die Phasonfrequenz deutlich von Null verschieden erwartet werden. In diesem Bereich geht der elastische Anteil gegen Null, dies sieht man auch an der Intensität als Funktion von q (Abb.56). Man findet mit größerem Wellenvektor eine deutliche Verbreiterung der quasielastischen Linie. Geht man von einer frequenzunabhängigen Dämpfung aus, so bedeutet die Linienverbreiterung eine Erhöhung der Phasonfrequenzen mit größerem q .

Interessant ist auch der Bereich um $q = 0.1 a^*$. Hier separiert sich eine Anregung aus der quasielastischen Linie heraus. Nach der Theorie der inkommensurablen Phasen kann man erwarten, daß in diesem Bereich die Phasonen in die Softmode übergehen (siehe Abb.58).

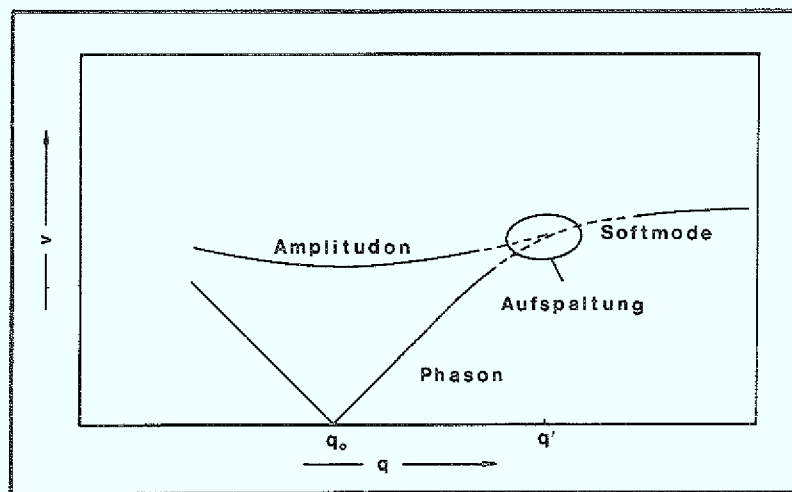


Abbildung 58. Aufspaltung der Softmode in der inkommensurablen Phase.

Die Spektren in der Nähe von $q = 0.1 a^*$ zeigen eine unterdämpfte Anregung, die wahrscheinlich dem Bereich $q > q'$ in Abb. 58 zugeordnet werden kann. Dies könnte man allerdings erst endgültig klären, wenn die Dispersion der Amplitudon-Moden bekannt wäre.

6.5 DYNAMIK UND MECHANISMUS DER PHASENÜBERGÄNGE

In den Kapiteln 6.1, 6.3 und 6.4 wurden die Phononen in Quarz und AlPO_4 in allen drei Phasen α , inkommensurabel und β diskutiert. Aussagen über die Dynamik der Phasenübergänge erhält man jedoch nur, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Phononen untersucht, insbesondere in der Nähe der Phasengrenzen. Im folgenden werden die Ergebnisse im Quarz und AlPO_4 zu diesem Thema vorgestellt. Dabei gibt es zwei Schwerpunkte:

1. Untersuchung des Übergangs β -inkommensurable Phase: Nachdem nunmehr geklärt ist, daß die Anisotropie der niederenergetischen Phononen, und damit auch die Phononenkopplung bei kleinen Wellenvektoren allein strukturellen Ursprungs ist, sollte untersucht werden, wie sich die Kopplung des elastischen Verzerrungsfeldes mit dem Verschiebungsfeld der Softmode (Lifschitz Invariante) in der Nähe des Phasenübergangs verhält. Die Lifschitz Invariante wurde in Kapitel 4.2 (Gleichung 4.11) vorgestellt. Wenn die Kopplung über das normale *cross over* hinaus ein Minimum in der Softmode erzeugen kann, das letztlich zur inkommensurablen Phase führt, so sollten hier deutlich temperaturabhängige Effekte erwartet werden.

2. Untersuchung des *lock-in* Übergangs: Dieser Phasenübergang ist bisher noch nicht sehr detailliert untersucht worden. Hier interessiert insbesondere das Verhalten der Softmode in der unmittelbaren Umgebung des Übergangs im Vergleich zum Softmode Verhalten beim β -ink-Übergang. Es kann erwartet werden, daß auch dieser Übergang für ein vollständiges Bild des Umwandlungsmechanismus sehr informativ ist.

Im folgenden werden Quarz und AlPO_4 gemeinsam behandelt. Die meisten Ergebnisse zur Untersuchung des β -ink-Übergangs liegen für Quarz vor, der *lock-in* Übergang wurde intensiv am AlPO_4 untersucht.

6.5.1 Ergebnisse.

1. Ink- β -Übergang: Ein großer Teil der Phononendispersion (auch die Anisotropie) wurde in allen Richtungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen ($T_1 + 1, 5, 15, 50, 100, 200, 300$ K) und in der α -Phase bei $T_1 - 15$ K.

1. SM: Die SM zeigt in Richtung $[\xi 00]$ eine deutliche Temperaturabhängigkeit in der β -Phase. Die Frequenzverschiebung kann man in der gesamten Brillouin-Zone sehen. In Abb.59 ist die gemessene Frequenz gegen q aufgetragen.

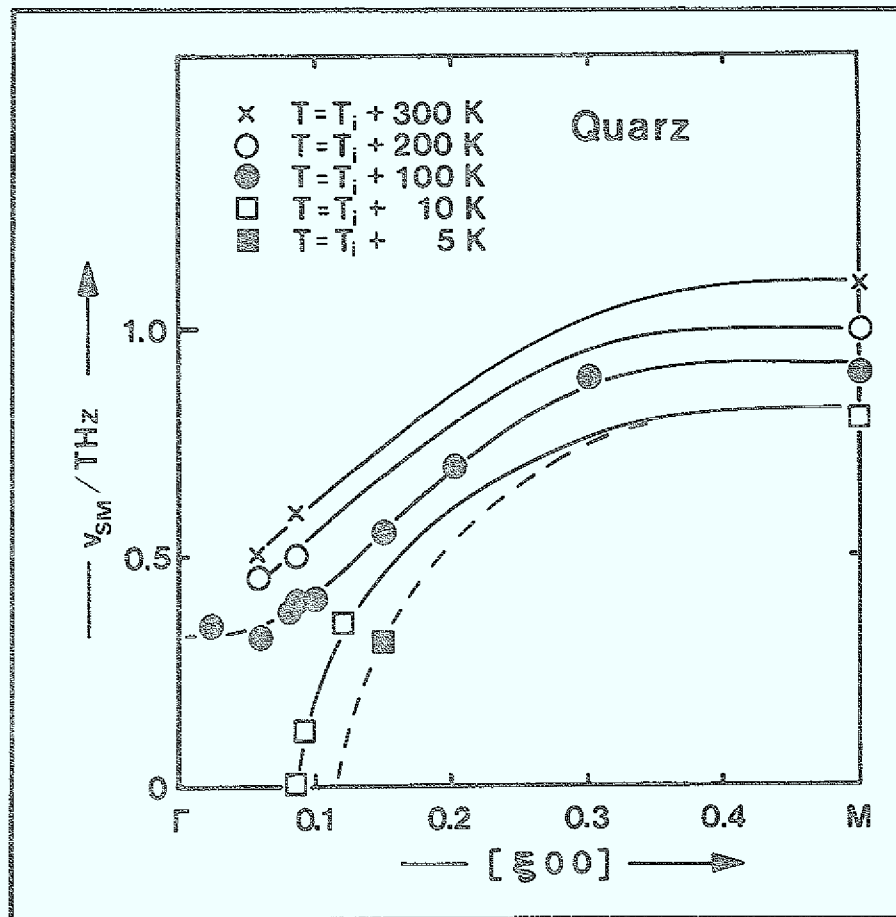


Abbildung 59. Softmodedispersion als Funktion der Temperatur in Richtung $[\xi 00]$ in Quarz.

Selbst bei sehr hohen Temperaturen ($T_i + 300 \text{ K}$) bleibt die SM in der β -Phase noch bei relativ niedrigen Frequenzen ($< 1 \text{ THz}$) als flacher Zweig in der gesamten Brillouin-Zone liegen. Mit fallender Temperatur sinkt die Softmodedefrequenz lediglich um etwa 0.2 THz bis T_i am Zonenrand. Kurz über der β -ink-Phasenumwandlung ist die SM bei $q < 0.1 a^*$ überdämpft (in Übereinstimmung mit früheren Experimenten: Axe und Shirane, 1970, Boysen et al., 1980, Berge et al., 1984). Bei ca. $T_i + 50 \text{ K}$ geht die SM vom überdämpften in den gedämpften Zustand, sie kann von der quasielastischen

Streuung deutlich getrennt werden. Dies ist in Abb.60 an einer Folge von Spektren bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die Spektren sind in konst. q -Scans bei $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen.

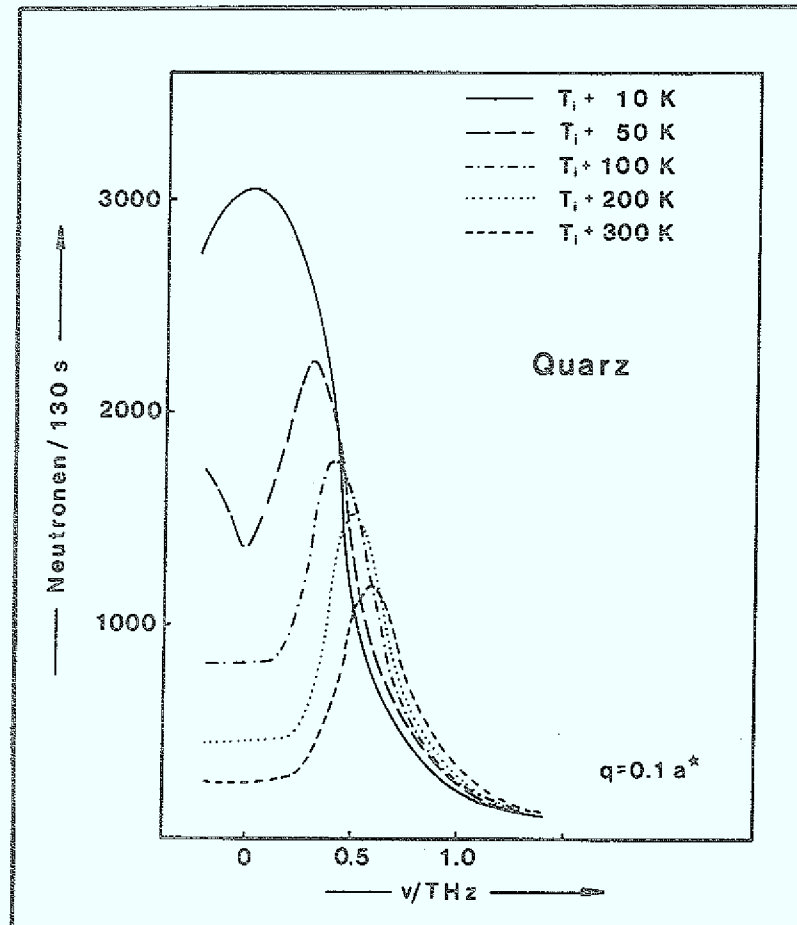


Abbildung 60. SM als Funktion der Temperatur in β -Quarz bei konstantem Wellenvektor.

Nahe T_i wurde die mit der SM korrelierte quasielastische Streuung als Funktion von q und T gemessen (Abb.61).

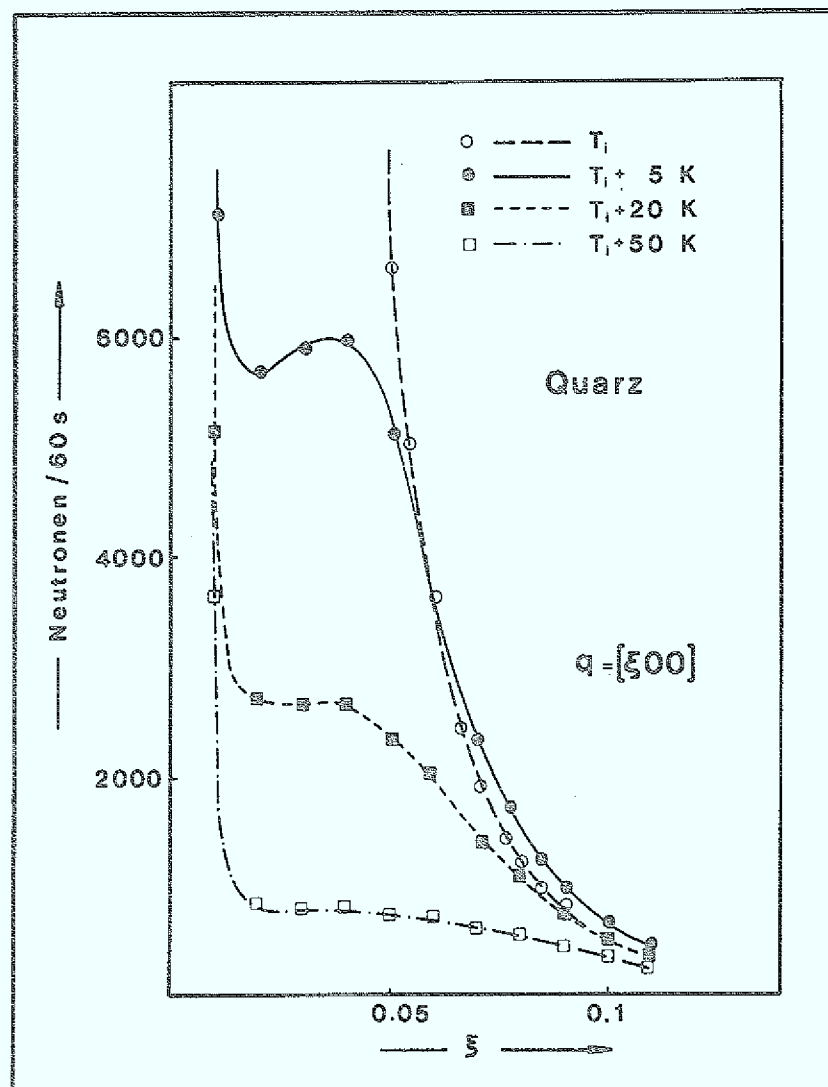


Abbildung 61. Quasielastische Streuung der SM in Richtung $[\xi 00]$ als Funktion von q und T .

Bei etwa $T_i + 50$ K bildet sich ein quasielastisches Nebenmaximum bei $q \approx 0.03 a^*$ das mit sinkender Temperatur deutlich bis T_i in der Intensität zunimmt. Bei T_i bildet sich ein elastischer Satellit aus. Die Linienbreite der quasielastischen Streuung ist in Abb.62 im Vergleich zur inkommensurablen Phase dargestellt. Schon in der Nähe von q_0 sieht man

eine deutliche Energieverbreiterung verglichen mit der inkommensurablen Phase. Mit größerem Wellenvektor nimmt die Linienbreite deutlich zu.

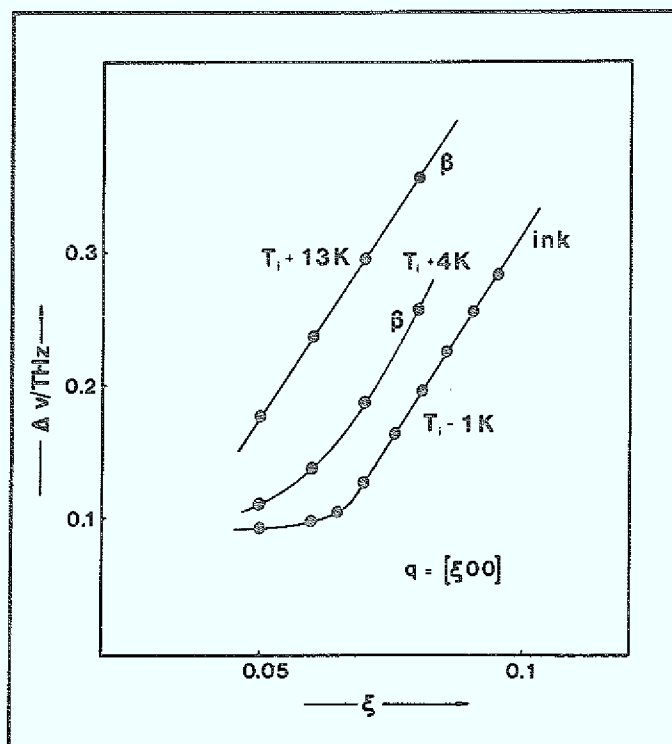


Abbildung 62. Linienbreite der quasielastischen Streuung als Funktion von q und T .

2. *Akustische Phononen:* In Richtung Γ -K-M und Γ -A konnte keine Temperaturabhängigkeit bei den akustischen Phononen festgestellt werden. In Γ -M gibt es kleine Frequenzverschiebungen bei der $\text{TA}(c_{44})$ am M-Punkt (0.2 THz), ähnlich der Softmode. In Abb.63 sind einige Spektren aus Energiescans unter äquivalenten Bedingungen von $T = T_i + 10\text{ K}$ bis $T = T_i + 300\text{ K}$ abgebildet.

Wie schon erwähnt, kann man bei den akustischen Phononen temperaturabhängige Effekte erwarten, wenn über die strukturelle Phononenkopplung hinaus Wechselwirkungen existieren. Aus diesem Grunde wurden die akustischen

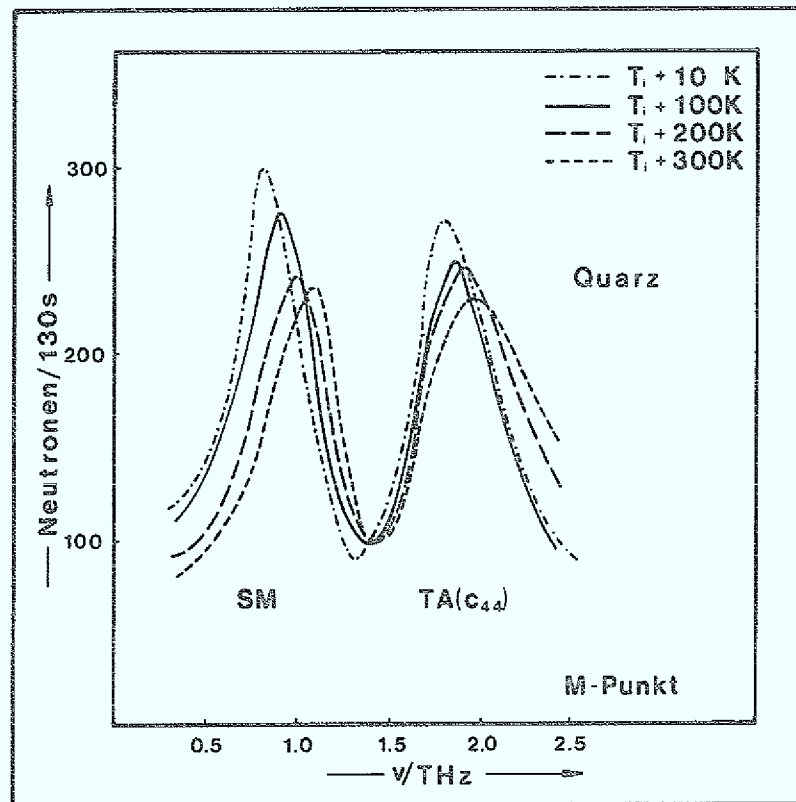


Abbildung 63. T-Abhängigkeit der $TA(c_{44})$ und der SM am M-Punkt in der Brillouin-Zone (300).

Phononen in der Nähe des Γ -Punkts und des inkommensurablen Wellenvektors sehr detailliert als Funktion der Temperatur untersucht.

Ein Teil der Messungen zur T-Abhängigkeit in der Nähe des Γ -Punkts wurde in der Zone (210) an der $TA(c_{44})$ - und der $TA(c_{66})$ -Mode in Saclay durchgeführt. Eine T-Abhängigkeit konnte hier nicht definitiv festgestellt werden. Dazu muß gesagt werden, daß die meisten Scans ähnlich den Messungen zur Anisotropie bei 1.5 THz mit konstanter Energie durchgeführt wurden. Um Intensität zu gewinnen, wurde eine mittlere Kollimation benutzt, so daß die Auflösung nicht optimal war. Mögliche Temperatureffekte können jedoch kleiner als die Spektrometerauflösung im Rahmen der Meßgenauigkeit (0.1 THz) sein.

Am UNIDAS in Jülich wurde die $TA(c_{66})$ -Mode mit bester Auflösung und langen Zählzeiten in rein transversaler Spektrometerkonfiguration bei $T = T_i + 100$ K, $T = T_i + 5$ K und in der inkommensurablen Phase bei verschiedenen Energien und Wellenvektoren gemessen. Auch hier konnte keine Frequenzverschiebung der $TA(c_{66})$ -Mode bis in die inkommensurable Phase hinein festgestellt werden.

ii. Messung der Anisotropie in der α -Phase: Zum Vergleich wurden einige Messungen der akustischen Phononen und der SM in der α -Phase bei etwa $T = T_i - 15$ K bei konstantem Wellenvektor $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ in der (001)-Ebene durchgeführt. Diese Messungen wurden unter gleichen Bedingungen bei $T = T_i + 5$ K wiederholt. Abb. 64 zeigt eine Reihe von Spektren bei verschiedenen Winkeln θ in der Brillouin-Zone (300) bei $T = T_i - 15$ K und bei $T = T_i + 5$ K. Die SM liegt auch unter der Phasenumwandlung schon bei relativ niedrigen Frequenzen. Dies sieht man besonders gut im 0° Spektrum (Richtung $[\xi\xi 0]$), das in rein longitudinaler Anordnung gemessen ist. Hier kann man hauptsächlich die SM und die LA erwarten. Die SM erscheint als isotroper Zweig in der (001)-Ebene. Auch die LA-Mode ist nicht deutlich winkelabhängig. Die Verbreiterung des LA Spektrums mit größeren Winkeln ist auf zunehmend transversale Anteile zurückzuführen. Im 60° Spektrum sind die transversalen Moden dominierend, man sieht die $TA(c_{44})$, die wahrscheinlich mit der SM überlagert ist, und die $TA(c_{66})$ -Mode. Der Strukturfaktor der $TA(c_{66})$ -Mode wird in rein transversaler Richtung schwach, so daß hier sie hier nur als breiter Intensitätsberg neben der $TA(c_{44})$ sichtbar ist. Die Spektren unmittelbar über und unter der inkommensurablen Phase zeigen das Entstehen der strukturellen Anisotropie bei der Phasenumwandlung sehr deutlich (Abb. 64). In 0° -Richtung, $[\xi\xi 0]$, sieht man eine Frequenzverschiebung der SM und eine Änderung des Strukturfaktors. Bei $\theta = 30^\circ$ wird die SM in der β -Phase überdämpft und die LA zeigt eine Verschiebung zu höheren Frequenzen, sie wird jedoch breit und flach in der Intensität. In den Spektren bei höheren Winkeln θ ist die Anisotropie der $TA(c_{66})$ sehr gut zu sehen.

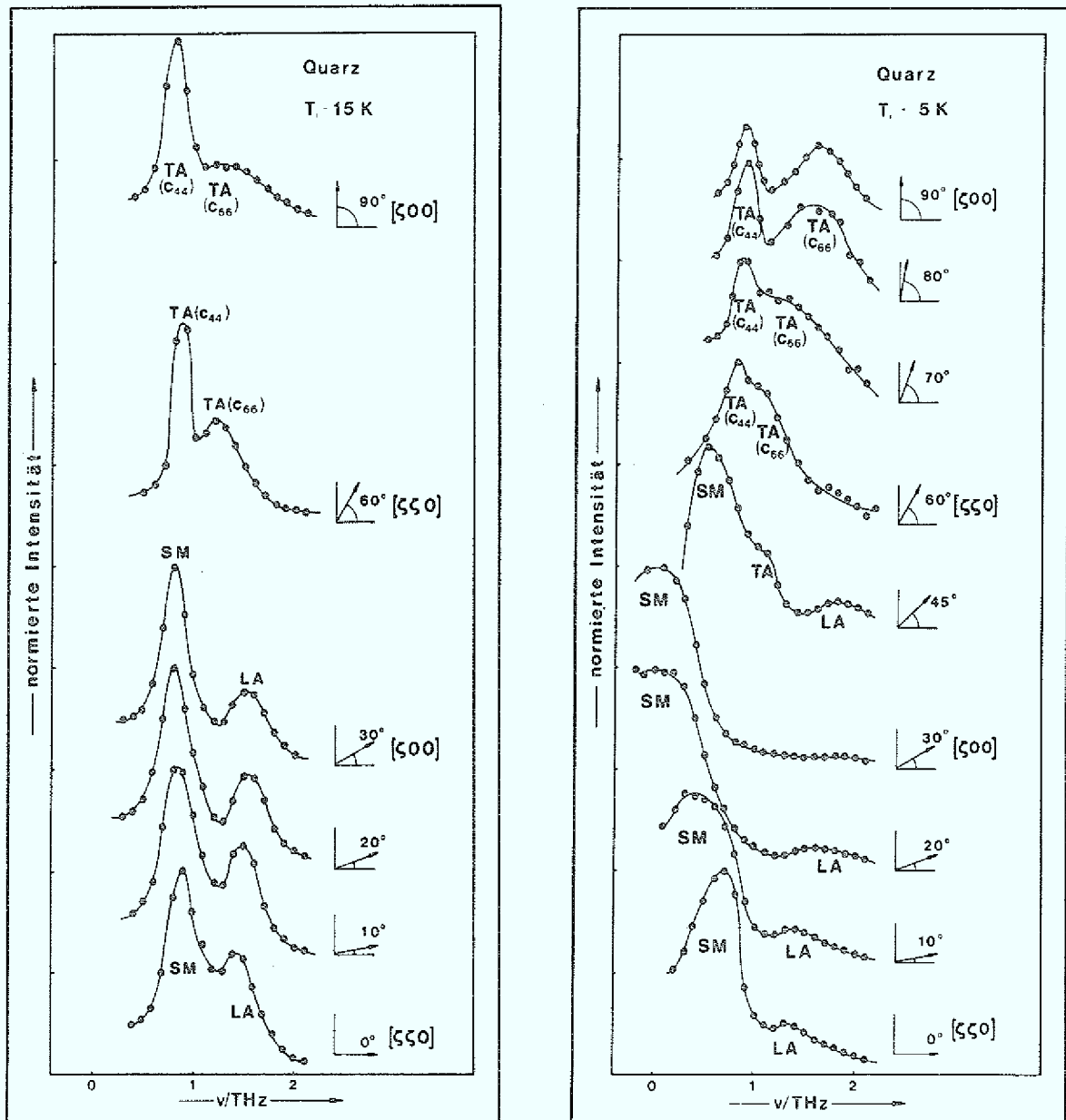


Abbildung 64. Niederenergetische Phononen in Quarz als Funktion des Winkels θ bei $T = T_1 - 15$ K und $T = T_1 + 5$ K, $|q| = 0.1|a^*|$

iii. *Ink- α -Übergang:* Die inkomensurable Phase im AlPO_4 ist in einem etwas größeren Temperaturbereich stabil als die inkomensurable Phase im Quarz. Aus diesem Grund wurde AlPO_4 als Kandidat für eine genaue Untersuchung der Phasengrenzen, insbesondere des *lock in*-Übergangs ausgewählt. Besonderer Wert wurde auf die Temperaturabhängigkeit der SM in der Nähe der Phasenumwandlung bei kleinen Wellenvektoren gelegt. Abb.65 zeigt die Dispersion bei verschiedenen Temperaturen.

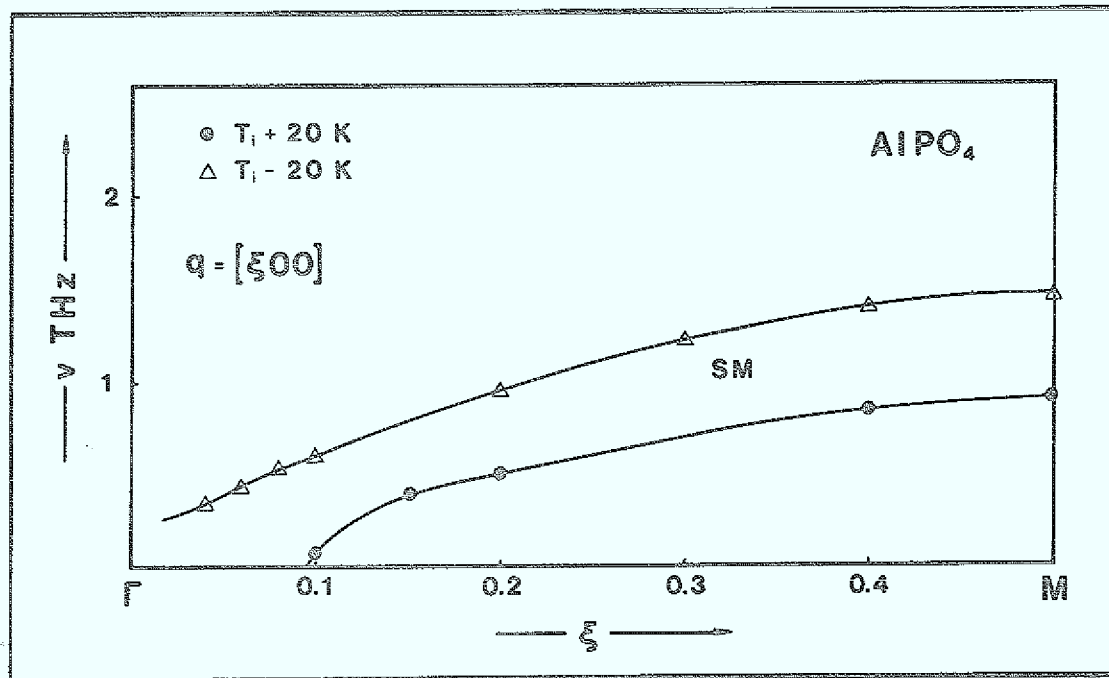


Abbildung 65. Phonondispersion in AlPO_4 als Funktion der Temperatur: Eingezeichnet sind nur Peakfrequenzen, keine Schwingungsfrequenzen.

Kühlt man den Kristall langsam von der inkomensurablen Phase bis in die α -Phase hinein ab, so ergibt sich folgendes Bild: Bei kleinen $|q|$ ($< 0.1 |a^*|$) nimmt die Intensität der quasilastischen Streuung beim Übergang

in die α -Phase deutlich ab, jedoch bleibt ein Rest erhalten. Betrachtet man z.B. das Spektrum bei $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ als Funktion der Temperatur (Abb.66), so sieht man, daß gleichzeitig beim Phasenübergang ein Phonon (Softmode) bei $\nu=0.37 \text{ THz}$ entsteht.

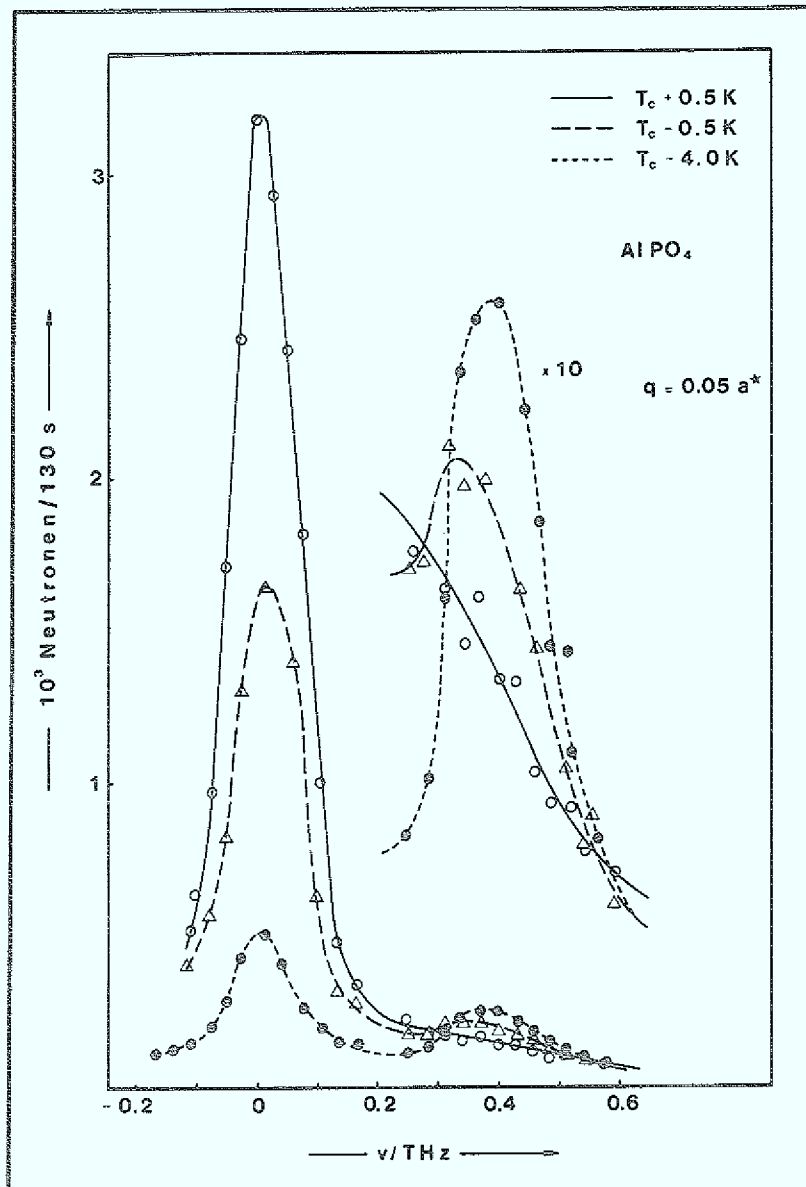


Abbildung 66. Softmode und quasielastische Streuung bei $q = 0.05 \text{ a}^*$ als Funktion der Temperatur in AlPO_4 , Zone (300).

Die Softmode verschiebt sich also nicht kontinuierlich vom überdämpften Zustand in der inkommensurablen Phase zu höheren Frequenzen, sondern die Abnahme der quasielastischen Streuung und die Intensitätszunahme bei $\nu =$

0.37 THz sind parallele Prozesse (die Frequenzen bei $T_c - 0.5$ K und $T_c - 4$ K in Abb.66 sind gleich, wenn man den abfallenden Untergrund bei $T_c - 0.5$ K korrigiert). Kühlt man weiter ab (etwa $T_i - 20$ K), so bleibt die Softmode nahezu temperaturunabhängig bei $\nu \approx 0.37$ THz liegen, die Intensität nimmt jedoch zu.

Bei $q = 0.2 a^*$ ist die Softmode in der inkommensurablen Phase bereits unterdämpft. Anhand von Abb.67 läßt sich die Temperaturabhängigkeit besonders gut studieren: In der inkommensurablen Phase liegt die Softmode bei $\nu \approx 0.3$ THz bis T_c . Bei der Phasenumwandlung besetzt die Softmode ein Energieniveau von ca. 0.9 THz, der Übergang ist sehr gut in Abb.67 zu sehen.

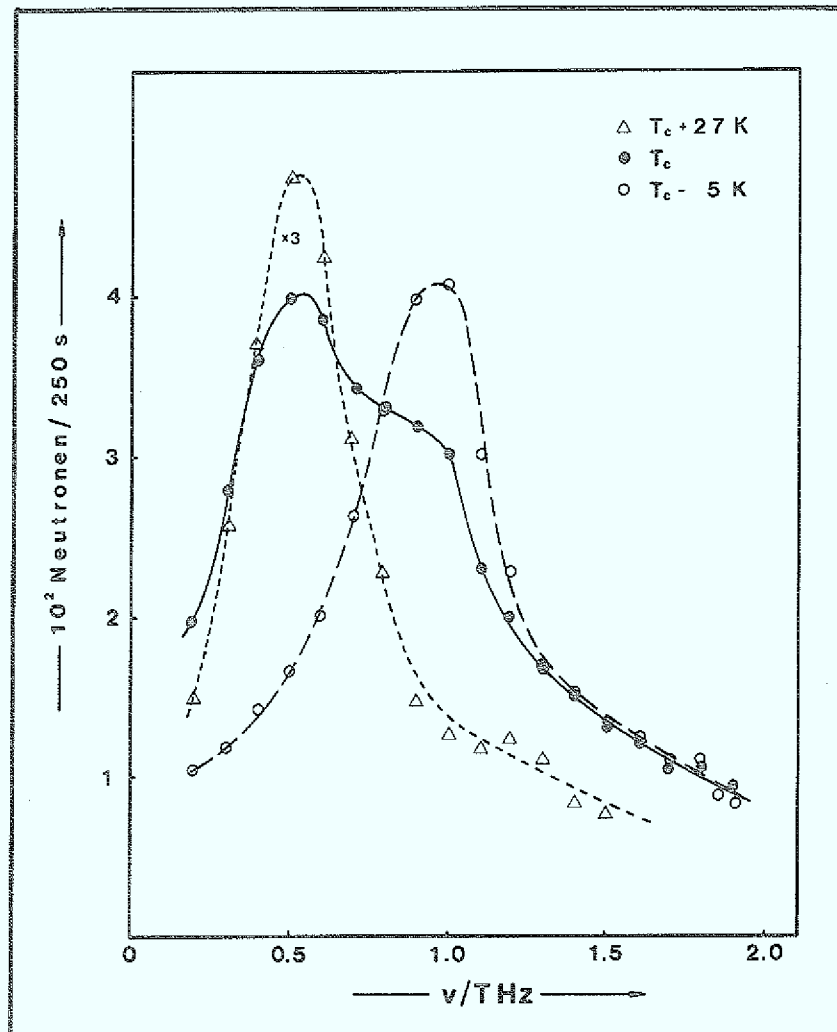


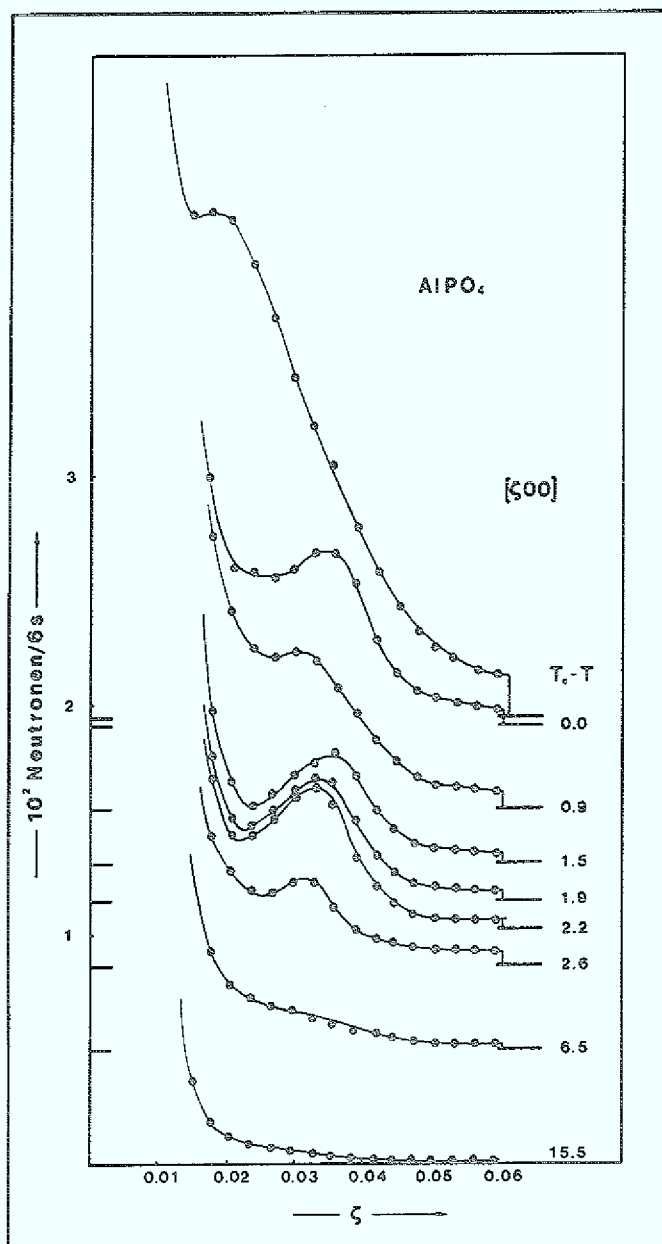
Abbildung 67. Softmode als Funktion der Temperatur in AlPO_4 bei $q = 0.2 a^*$, Zone (300).

Die $\text{TA}(c_{44})$ liegt dabei temperaturunabhängig bei ca. 1.3 THz ($q = 0.2 a^*$), sie wurde in der Zone ($\bar{1}20$) rein transversal gemessen (nicht in Abb. 67 eingezeichnet). Bei weiterer Abkühlung kommt es zum *cross over* der SM mit der $\text{TA}(c_{44})$ (Boysen et al., 1980).

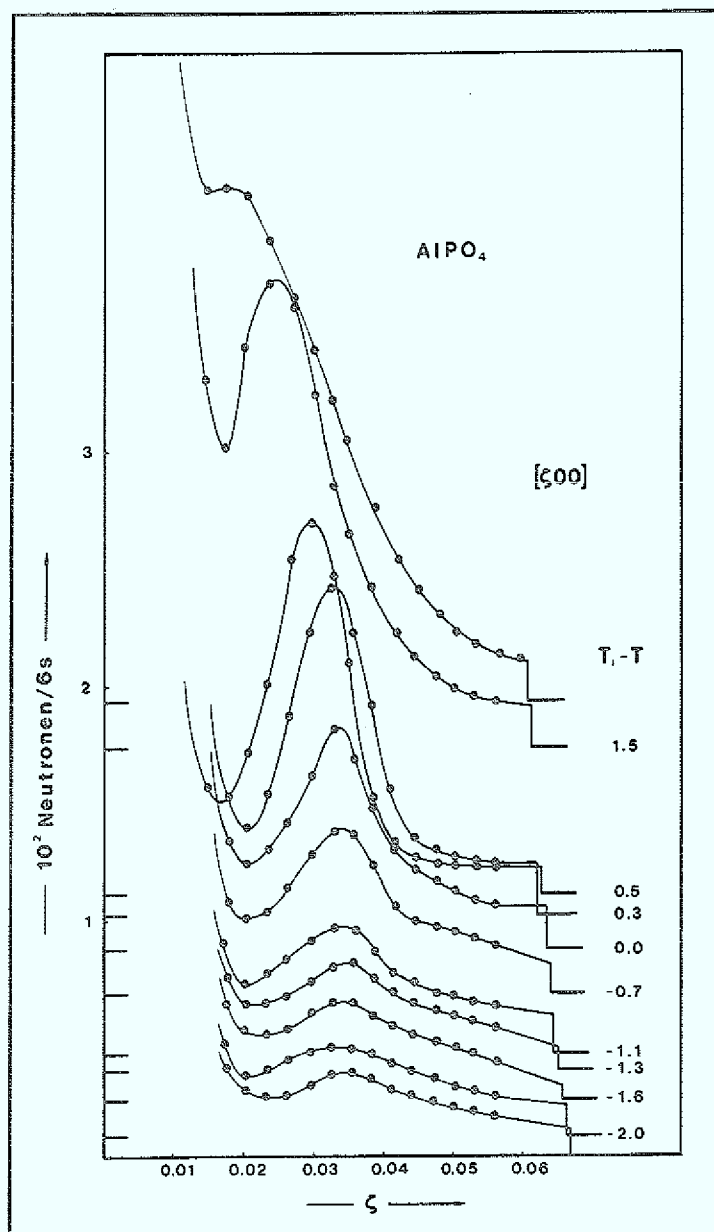
Der elastische Satellit verschwindet bei T_c mit $q \approx 0.02 a^*$ (siehe Kapitel 6.2). Direkt unterhalb des Phasenübergangs in der α -Phase bleibt

eine Restintensität mit einem Maximum, das um $q = 0.03 \text{ a}^*$ zentriert ist, erhalten. Das Nebenmaximum zeigt eine leichte q -Verbreiterung, jedoch keine Energieverbreiterung, es ist somit diffus elastisch. Man kann das Maximum bis ca. $T = T_i - 7 \text{ K}$ beobachten, dabei wird seine Intensität immer schwächer, bis es verschwindet. Die Position des Nebenmaximums ist nicht temperaturabhängig. Abbildung 68 zeigt eine Sequenz von Spektren, in denen man die diffuse elastische Streuung als Funktion der Temperatur sehen kann. Gemessen wurde in der Brillouin-Zone (300).

Trägt man die Position aller Nebenmaxima q_0 über der Temperatur auf, so ergibt sich das Diagramm in Abb.69. Dabei ist die Streuung unterhalb T_c diffus elastisch, zwischen T_c und T_i elastisch und über T_i quasielastisch. Es kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesem Effekt um ein Artefakt der inkommensurablen Phase handelt, da das Nebenmaximum nicht nur beim Abkühlen, sondern auch beim Aufheizen immer wieder beobachtet wurde. Der Effekt ist vollständig reversibel. Die Satellitenhalbwertsbreiten zeigen keine Temperaturinhomogenitäten an. Es kann natürlich nicht gesagt werden, inwiefern Defekte an der Bildung des diffus elastischen Maximums beteiligt sind. Dies wäre ein Thema zukünftiger Arbeiten.



a



b

Abbildung 68. Streuung in Richtung $[\xi 00]$ als Funktion der Temperatur in AlPO_4 : a) von der ink.-Phase in die α -Phase, b) von der ink.-Phase in die β -Phase hinein.

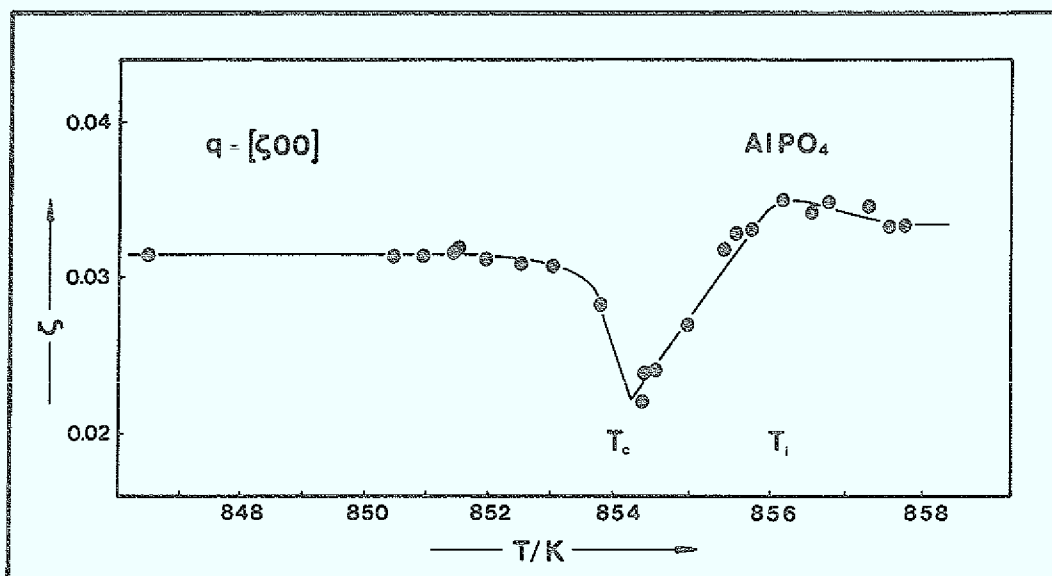


Abbildung 69. Inkommensurabler Wellenvektor in AlPO_4 als Funktion der Temperatur.

6.5.2 Diskussion

Wie bei der Darstellung der Ergebnisse wird auch hier zunächst der Übergang β -inkommensurabel (T_i) diskutiert, anschließend der *lock-in* Übergang (T_c). Der Diskussion des *lock in*-Übergangs liegen Ergebnisse der Untersuchungen am AlPO_4 zugrunde. Zuletzt wird unter Berücksichtigung aller Ergebnisse ein phänomenologisches Bild für den Mechanismus der inkommensurablen Phase und der Phasenübergänge erarbeitet.

Diskutiert man den Mechanismus der β -ink-Phasenumwandlung, so muß sich die Aufmerksamkeit auf die unmittelbare Umgebung des Γ -Punkts konzentrieren ($q < 0.1 a^*$). Hier kommt es in Richtung $[\xi 00]$ zu einer starken

Kopplung zwischen $TA(c_{66})$ und SM. Genau diese Kopplung findet man in dem Term für die Lifschitz-Invariante nach Aslanyan et.al (siehe Kapitel 4). In der folgenden Betrachtung wird die Kopplung zur $TA(c_{44})$ vernachlässigt, weil die $TA(c_{44})$ in c-Richtung polarisiert ist und bei der Kopplung mit der Softmode nur Beiträge höherer Ordnung liefert. Die inkommensurable Modulation wird in der (001)-Ebene beobachtet. Deshalb werden in der Wechselwirkung nur die Komponenten des Elastizitätstensors der x-y-Ebene (u_{xy} , entspricht der $TA(c_{66})$ im hydrodynamischen Grenzfall) berücksichtigt. Das normale *cross over* zwischen SM und $TA(c_{66})$ geht schon allein aus der Symmetrie hervor. Die inkommensurable Phase kann nur entstehen, wenn die Softmode an der Stelle q_0 ein Minimum hat und dann kondensiert. Man kann jedoch allein mit dem normalen *cross over* kein Minimum in der Softmode bei q_0 erklären, d.h. es muß eine zusätzliche Kopplung geben. Um den Kopplungskoeffizienten abzuschätzen, wurde eine einfache Störungsrechnung für die beiden Moden SM und $TA(c_{66})$ durchgeführt, die als erste Näherung für anharmonische Phononenwechselwirkung üblich ist (Dorner, 1981; Barker, Hopfield, 1964; Scott, 1970). Die dynamische Matrix mit den Eigenvektoren aus der harmonischen gitterdynamischen Rechnung wurde mit dem Kopplungskoeffizienten Δ rediagonalisiert, Δ kann in Potenzen von q entwickelt werden.

$$D = \begin{pmatrix} \omega_{TA}^2 & \Delta \\ \Delta & \omega_{SM}^2 \end{pmatrix}$$

Dabei fällt der lineare Term aus Symmetriegründen weg. Bei einem Kopplungskoeffizienten von $\Delta = 100 q^2$, ergibt sich für die Richtung $[\xi 00]$ Abb.70. Die durchgezogenen Linien stellen die ungestörten Moden aus der gitterdynamischen Rechnung dar. Nach Einführung der Kopplung wird die $TA(c_{66})$ etwas steiler, während man in der Softmode ein Minimum in der Nähe des inkommensurablen Wellenvektors erhält (unterbrochene Linie).

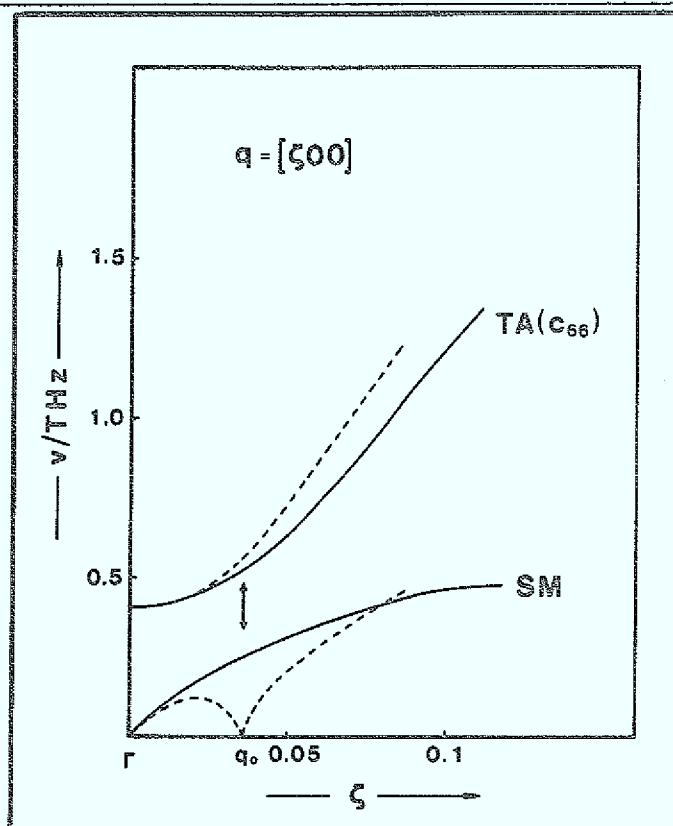


Abbildung 70. Kopplung zwischen TA(c_{66}) und Softmode aus Störungsrechnung in Richtung $[\xi 00]$.

Die Rechnung gilt nur für kleine q in der Nähe des Kopplungsgebiets. Dabei ist der Wert des Kopplungskoeffizienten sehr scharf bestimmt. Für die Richtung $[\xi\xi 0]$ ergibt sich die Dispersion wie in Abb.71 gezeigt, wenn derselbe Kopplungskoeffizient angenommen wird.

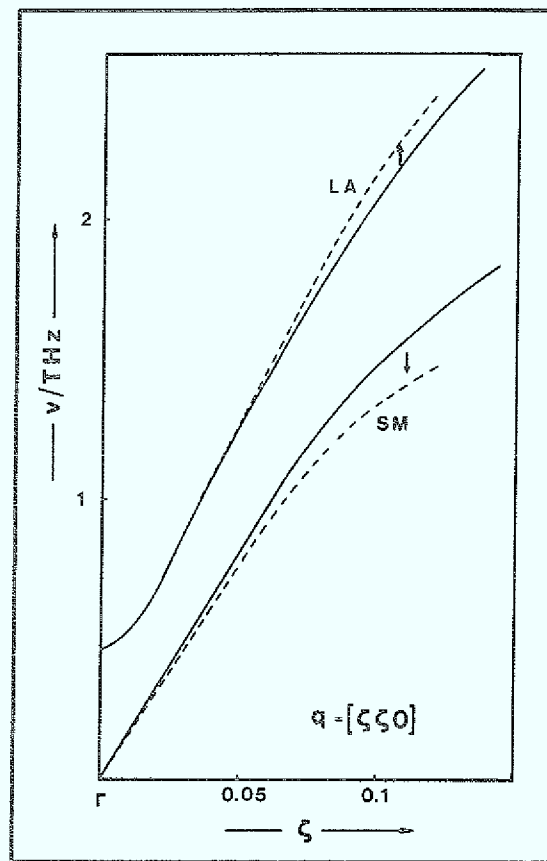


Abbildung 71. Kopplung zwischen LA und SM in Richtung $[\xi \xi 0]$ (berechnet).

In Richtung $[\xi \xi 0]$ reicht die Kopplung nicht aus, um ein Dip in der Softmode zu simulieren, man erhält vielmehr bei kleinen Wellenvektoren keine merkliche Änderung.

Man kann also auf sehr einfache Weise ein Minimum in der SM an der Stelle des inkommensurablen Wellenvektors erzeugen. Gleichzeitig wird die $TA(c_{66})$ -Mode in Richtung $[\xi 0 0]$ aufgrund der starken Kopplung steiler. In Richtung $[\xi \xi 0]$ ist es die LA, die durch die Kopplung steiler wird. Man kann also im Experiment eine $TA(c_{66})$ -SM-Abstoßung in $[\xi 0 0]$ erwarten, und eine LA-SM-Abstoßung in $[\xi \xi 0]$. Die zu erwartende Wechselwirkung ist in

Abb.72 schematisch dargestellt (v als Funktion des Winkels wie im Experiment definiert, siehe Abb.47).

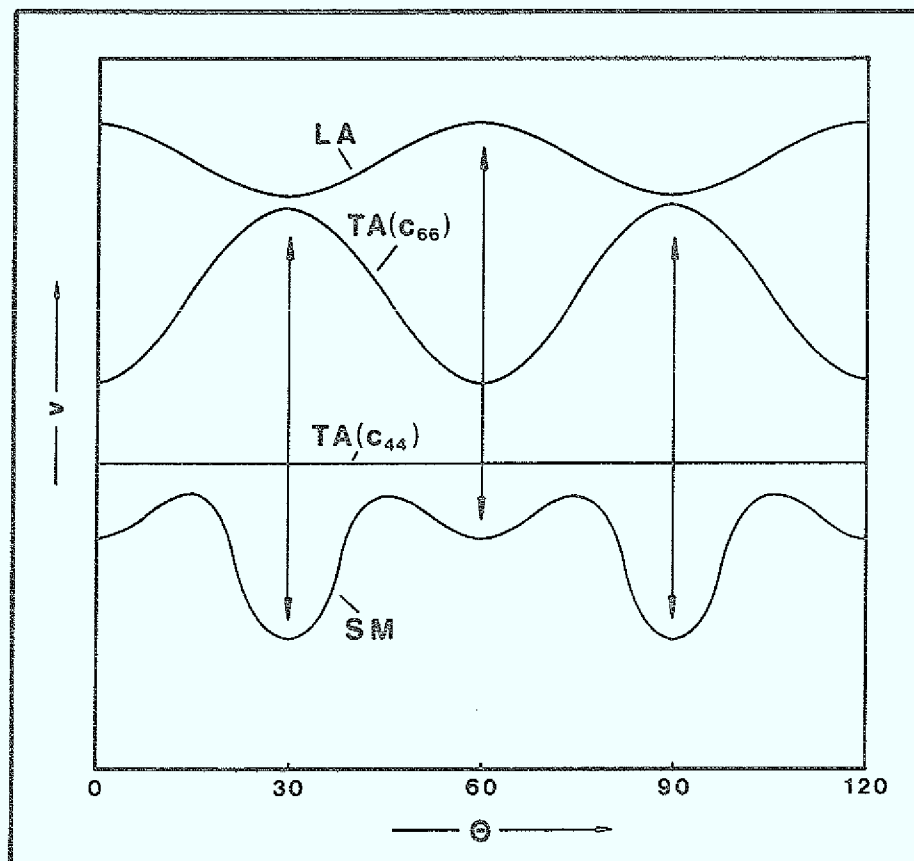


Abbildung 72. Schematische Darstellung der Wechselwirkung niederenergetischer Phononen: Kopplung zum Verzerrungsfeld bei kleinen Wellenvektoren $q < 0.1 a^*$ (aus der Lifschitz-Invarianten (Gleichung 4.11)).

Soll diese Kopplung zur inkommensurablen Phase führen, so kann eine deutliche Temperaturabhängigkeit erwartet werden. Vergleicht man dieses Bild (Abb.72) nun mit der experimentell bestimmten Anisotropie (Abb.49), so fällt sofort auf, daß sich die Anisotropie erstens von der in Abb.49 deutlich unterscheidet, besonders in der LA-SM-Wechselwirkung, und daß sie

zweitens auch sehr weit entfernt von der inkommensurablen Phase (bei hohen Temperaturen) vorhanden ist. Dies zeigt, daß die gemessene Anisotropie der niederenergetischen Phononen keine spezifische Eigenschaft der inkommensurablen Phase ist, sondern vielmehr eine besondere strukturelle Eigenschaft der β -Phase, wie bereits diskutiert.

Der Kopplungseffekt, nach dem man sucht, muß also zur strukturellen Anisotropie hinzukommen, d.h. man erwartet neben der Temperaturabhängigkeit der SM eine Verschiebung der $TA(c_{66})$ zu höheren Frequenzen mit Annäherung an die inkommensurable Phase. Jedoch konnte bisher mit thermischen Neutronen mit bester Auflösung und selbst mit kalten Neutronen keine T-Abhängigkeit der $TA(c_{66})$ in der β -Phase und in der inkommensurablen Phase nachgewiesen werden.

Als einziger temperaturabhängiger Effekt bleibt zur Zeit also das Maximum in der quasielastischen Streuung der Softmode oberhalb T_i . Man kann experimentell bislang keine zusätzliche Kopplung der $TA(c_{66})$ und der Softmode mit dem β -ink-Übergang nachweisen, d.h. die Kopplung des Verzerrungsfelds in xy mit der Softmode, die durch die Lifschitz-Invariante (Gleichung 4.11) vorhergesagt wird und die ein Aufsteilen der $TA(c_{66})$ -Mode verursacht, ist nur ein kleiner Effekt, dem die starke strukturelle Modenkopplung überlagert ist. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, auch die Lifschitz-Invariante aus dem komplexen und dem konjugiert komplexen Ordnungsparameter (siehe Kapitel 4.2) zu betrachten. In dieser Lifschitz-Invarianten ist eine Kopplung zwischen SM und $TA(c_{66})$ keine notwendige Bedingung für die Bildung der inkommensurablen Phase, sie ist ein weiterer Freiheitsgrad, wie in Kapitel 4 diskutiert wurde. Man muß sich also in Zukunft auf eine sehr detaillierte Untersuchung des Ordnungsparameters konzentrieren. Dies ist jedoch schwierig, da die Softmode in der Nähe von T_i überdämpft ist, ω_0 ist nur durch eine Linienformanalyse zu ermitteln (siehe Gleichung 3.46 in Kapitel 3.3.3). In jedem Fall entspricht das Maximum in der quasielastischen Streuung bei $q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ einem Minimum der Softmodedefrequenz (vgl. Abb.8). Es ist also die quasielastische Streuung der Softmode sehr sorgfältig als Funktion des Wellenvektors und der Temperatur zu untersuchen. Erste Experimente sind bereits mit thermischen Neutronen durchgeführt.

Interessant ist die q -Abhängigkeit der Halbwertsbreite der quasielastischen Intensität, sie wird deutlich größer mit wachsendem q . Dieses Verhalten ist dem der quasielastischen Linie in der inkommensurablen Phase sehr ähnlich, jedoch gibt es einige wesentliche Unterschiede: 1. In der β -Phase gibt es keine elastische Kontamination durch Satelliten, wie in der inkommensurablen Phase. 2. Die Halbwertsbreite ist wesentlich größer als in der inkommensurablen Phase, dies ist in Abb.62 dargestellt.

Geht man von einer frequenzunabhängigen Dämpfung aus, so kann man das Verhalten der Softmode beim β -ink-Übergang sehr schön an der quasielastischen Streuung sehen: Die Softmodedefrequenz liegt in der β -Phase deutlich höher als z.B. die Phasonfrequenz in der inkommensurablen Phase, auch in der Nähe von q_0 ist die Halbwertsbreite deutlich größer (etwa doppelt) als die instrumentelle Auflösung. Das heißt, unmittelbar über dem Phasenübergang gibt es bei q_0 eine Energielücke, die mit Annäherung an die inkommensurable Phase kleiner wird, und nach den bisherigen Daten verschwindet (siehe Abb.10, Kap.4.1). Der Phasenübergang geschieht kontinuierlich und ist eindeutig zweiter Ordnung.

Erstmals liegen eine Reihe von Daten aus inelastischer Neutronenstreuung in der Nähe des *lock in* Übergangs vor. Das Verhalten der Softmode unterscheidet sich grundsätzlich von dem beim Übergang von der inkommensurablen Phase zur β -Phase: dort kann man noch weit bis über die Phasenumwandlung ein quasielastisches Maximum beobachten, das auf ein Minimum in der Softmode hindeutet, wie bereits diskutiert. Beim *lock-in* Übergang kann keine kontinuierliche Verschiebung der Softmode festgestellt werden, vielmehr wird ein Zustand (Softmode in der α -Phase) auf Kosten eines anderen Zustands (Phason) besetzt (siehe Abb. 66 und 67). Damit ist klar gezeigt, daß der Übergang erster Ordnung ist.

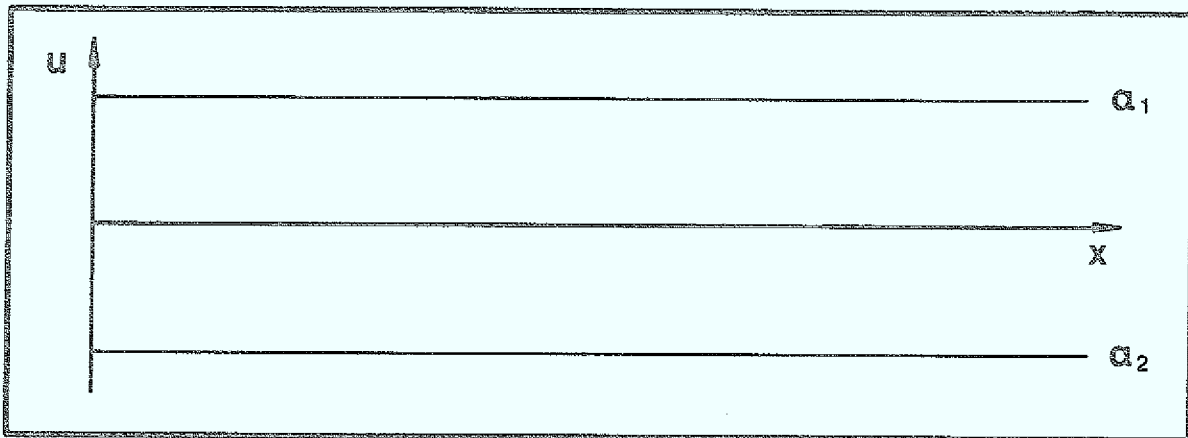
Besonders interessant ist das Auftreten von diffuser elastischer Streuung bei $T < T_c$ mit steigender Temperatur als Vorläufereffekt für die *lock in* Umwandlung in AlPO_4 . Man kann annehmen, daß es schon in der α -Phase statisch umgeklappte Bereiche gibt, ähnlich den Bereichen der inkommensurablen Welle im Multisolitonengebiet (Abb.15). Es gibt jedoch

wesentliche Unterschiede: 1. Die Bereiche können in der α -Phase nicht fluktuieren, weil es kein Phason gibt. 2. Die Bereiche bilden keine Fernordnung aus, die diffuse elastische Streuung ist in q leicht verbreitert und hat wenig Intensität. Man kann sich diese Bereiche als statische α_1 und α_2 *cluster* vorstellen, mit einem mittleren Abstand von $2\pi/q_0 \approx 20$ nm. Der *lock in*-Übergang besteht dann in einem raschen Wachstum der neu entstandenen *cluster*, wenn der kritische Keimradius erreicht ist. Wenn diese Bereiche wachsen, nimmt die Intensität stark zu. Somit wurde zum erstenmal ein Vorläufereffekt für den *lock-in* Übergang gefunden. Es muß in Zukunft untersucht werden, ob dieser Effekt auch für Quarz gilt und ob Defekte eine Rolle spielen. Aufgrund der großen Analogie zum AlPO_4 kann man jedoch vermuten, daß die Umwandlung im Quarz ähnlich abläuft.

6.5.3 Mechanismus der Phasenumwandlung

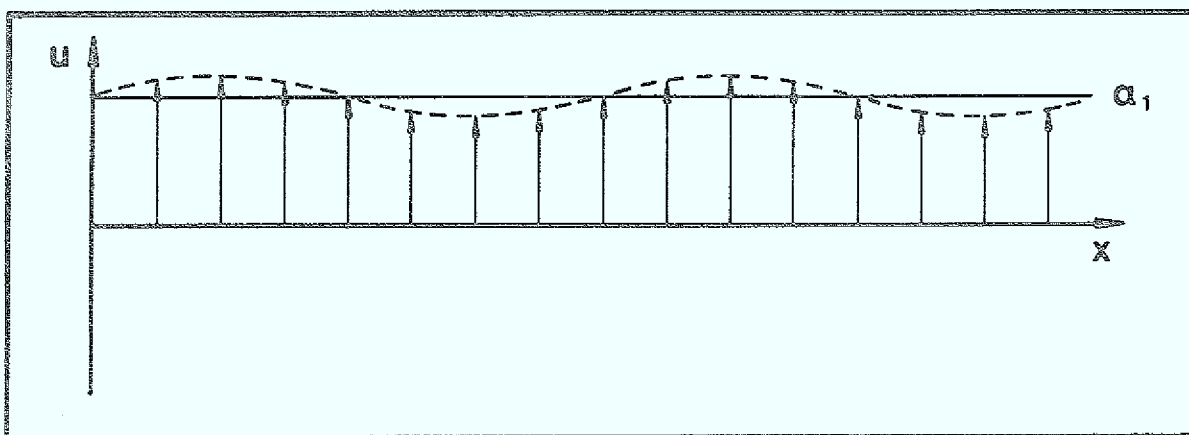
Mit den vorliegenden Ergebnissen kann man den Phasenübergang $\alpha \rightarrow$ inkomensurabel $\rightarrow \beta$ wie folgt phänomenologisch darstellen.

In der Regel liegen in der α -Phase Makrodomänen vom Typ α_1 und α_2 vor, dies sind die Extrempositionen der Struktur (Dauphineér Zwillinge). Für den Phasenübergang ist zunächst nur die Situation in einer Domäne wichtig. Haben die Teilchen in der β -Phase genau eine mittlere Position zwischen α_1 und α_2 , so kann man die beiden Extrempositionen α_1 und α_2 als maximale Auslenkungen u aus der mittleren Position darstellen:

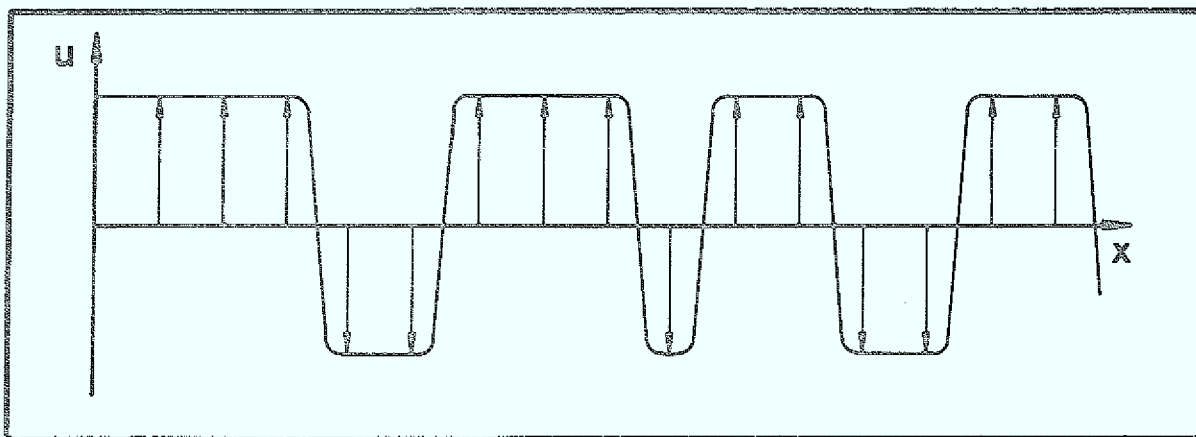


Die maximalen Auslenkungen werden mit $\uparrow$ und $\downarrow$ bezeichnet. Betrachtet man ganze Tetraeder, so ist klar, daß ein Tetraeder sich niemals in der Stellung $\downarrow$ befinden kann, wenn alle Nachbarn die Stellung $\uparrow$ einnehmen, denn alle Tetraeder sind über alle Ecken miteinander verknüpft. Wenn also ein Tetraeder in die $\downarrow$ Position kippt, so machen immer einige Nachbarn diese Bewegung mit, so daß es sinnvoll ist, immer Kristallbereiche aus mehreren Tetraedern zu betrachten. Das bedeutet, an den Rändern eines solchen Tetraeder-*clusters* sind alle Zwischenzustände zwischen $\uparrow$ und $\downarrow$ möglich.

Die α Phase läßt sich innerhalb einer Domäne wie folgt darstellen:

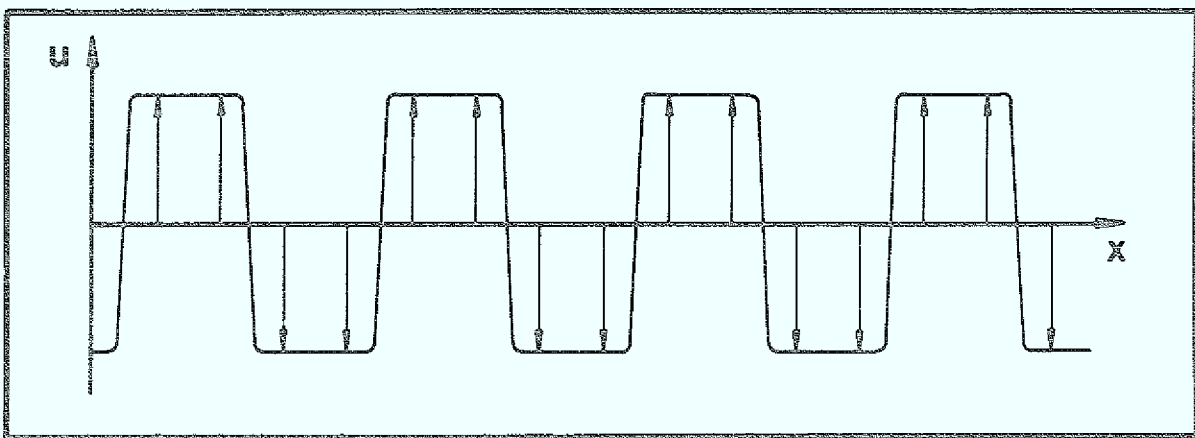


Aus der Gitterdynamik ergab sich z.B. eine Librationsbewegung für die Tetraeder, die der Softmode entspricht und die man durch die unterbrochene Linie darstellen kann. In der Nähe der *lock in*-Umwandlung ($T < T_c$) kommt es zum Überkippen einiger Tetraeder und somit zur ersten Ausbildung von statischen *clustern*:



Solche Vorgänge können möglicherweise durch Gitterdefekte begünstigt werden. Durch den Übergang von $\uparrow$ zu $\downarrow$ Bereichen entstehen lokale Spannungen an den Granzflächen. Eine Voraussetzung für das Überkippen in die jeweils andere Position ist, daß die Softmode sehr niedrige Frequenzen und große Amplituden hat. Dies ist im Experiment zu sehen. Begünstigt durch die starke Kopplung zwischen dem Spannungsfeld und der Softmode und möglicherweise durch Defekte kann es hier zur lokalen Softmode - Kondensation kommen. Damit sind die ersten Keime für die inkommensurable Phase entstanden. Im Experiment sieht man hier die erste diffuse elastische Streuung im AlPO_4 . Erhöht man die Temperatur, so wachsen die einzelnen Bereiche sehr schnell und verteilen sich regelmäßig über das gesamte Gitter. Dies ist der Übergang in die inkommensurable Phase. Dabei kann es an den Phasenfronten leicht zu sehr komplexen Domänenstrukturen kommen, die auch mit optischen Methoden beobachtet wurden (siehe Kapitel 6.2.1) Es liegt in

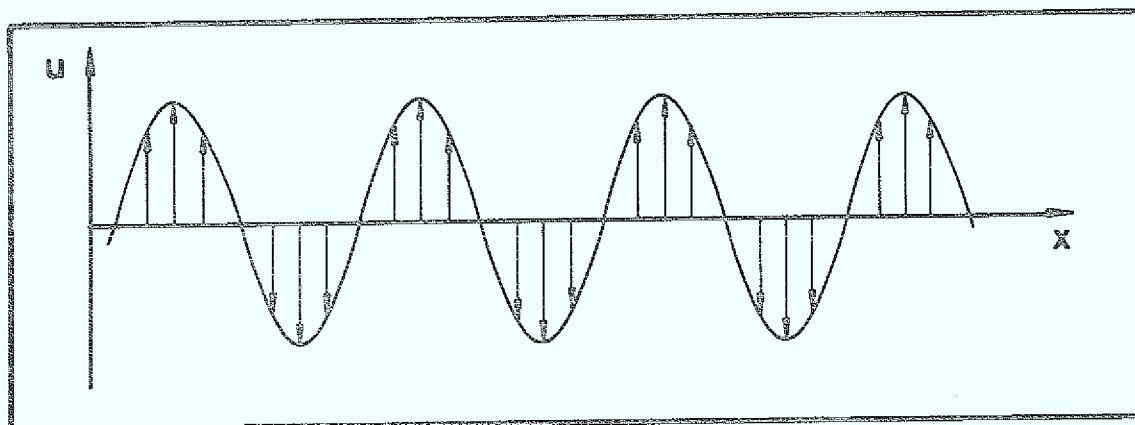
erster Linie an den Zwischenzuständen, daß die Struktur inkommensurabel ist, innerhalb der einzelnen *cluster* kann die Struktur durchaus kommensurabel sein. In einer inkommensurablen Phase entspricht diese Struktur dem Multisolitonengebiet (siehe Abb.15). Im Unterschied zum statischen Domänenbild existieren in der inkommensurablen Phase inelastische Anregungen, die Phasonen, die man sich hier als Solitonenoszillationen vorstellen kann:



Man muß berücksichtigen, daß es drei gleichberechtigte Wellenvektoren gibt, so sieht man im Elektronenmikroskop nahe T_c kleine Dreiecke, die sich in der inkommensurablen Phase mit steigender Temperatur von ca. 2nm bis in den μm -Bereich hinein vergrößern. Die Änderung des Wellenvektors geschieht im Mittel kontinuierlich, höchstwahrscheinlich spielen jedoch lokale Keimbildungen bei der Änderung des inkommensurablen Wellenvektors eine große Rolle.

Mit steigender Temperatur innerhalb der inkommensurablen Phase wird der Wellenvektor q_0 größer, d.h. die einzelnen kommensurablen Domänen werden kleiner während gleichzeitig die Solitonen breiter werden, sodaß die quadratische strukturelle Welle mehr und mehr einen sinusförmigen Charakter annimmt. Die β -Phase kann sich somit kontinuierlich bilden. Bei

T_i geht die inkommensurable Welle in die Softmode über (Energieverbreiterung), die jedoch bis weit oberhalb T_i (etwa 50 K) überdämpft bleibt.



Der Unterschied zur bisherigen Theorie der α - β -Umwandlung im Quarz (Axe, Shirane, 1970, etc.) ist der folgende: In einer displaziven Phasenumwandlung mit Γ -Punkt Softmode wirkt bei der Phasenumwandlung nur das atomare Verschiebungsfeld, d.h. die Atome bewegen sich von einer der beiden Positionen $\uparrow$ oder $\downarrow$ kontinuierlich zur mittleren Position. Ein solcher Phasenübergang ist zweiter Ordnung. Läßt man zu, daß Teile der Struktur von der $\uparrow$ in die $\downarrow$ Position überkippen können, so muß es zu einer inkommensurablen Zwischenphase kommen, wenn die Teilchen nicht weitgehend unabhängig voneinander von $\uparrow$ nach $\downarrow$ umklappen können, sondern wenn sie, wie hier im Quarz und AlPO_4 , relativ fest miteinander verbunden sind und die einzelnen Kristallbereiche eine Fernordnung bilden. Dadurch kommt es zu einer Reihe von Zwischenpositionen, die das Gitter inkommensurabel werden lassen (Solitonengitter). Der Mechanismus ist einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang ähnlich und ist eine spezielle Eigenschaft der Gerüststruktur.

6.6 ZUSAMMENFASSUNG

Der Mechanismus der Phasenübergänge des Typs Tiefquarz $\rightarrow$ inkommensurabel $\rightarrow$ Hochquarz wurde am Beispiel Quarz und AlPO_4 hauptsächlich mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Die inkommensurable Phase in Quarz und AlPO_4 ist extrem langwellig und unterscheidet sich somit von den meisten bisher bekannten inkommensurablen Phasen. Sie spielt eine Schlüsselrolle beim Mechanismus der Phasenumwandlungen, allein ihre Existenz widerspricht dem bisherigen Bild einer displaziven Γ -Punkt-Softmode getriebenen Phasenumwandlung zweiter Ordnung, weil in inkommensurablen Phasen die Softmode innerhalb der Brillouin-Zone kondensiert. Zwei methodische Schwerpunkte wurden gesetzt: Einerseits wurde die Temperaturabhängigkeit der Phononen und die Modenkopplungen im Hinblick auf den Mechanismus der Phasenumwandlung untersucht und mit der phänomenologischen Landau-Theorie verglichen. Andererseits wurden aus der Gitterdynamik der verschiedenen Phasen Kräfte Modelle entwickelt, mit denen man ein mikroskopisches Bild der Phasenübergänge erhält.

Im wesentlichen ergaben sich folgende Resultate:

1. Die Phononendispersion von AlPO_4 in der α -Phase bei Raumtemperatur wurde gemessen und mit gitterdynamischen Modellen (10 Parameter Born-von Karman und 11 Parameter *rigid ion*) sowohl im niederenergetischen (Neutronenstreuung, bis ca. 8 THz), als auch im hochenergetischen Bereich (Ramandaten) reproduziert. Trotz struktureller Unterschiede, wie unterschiedliche Tetraederbesetzung und damit auch unterschiedliche Formalladungen, verschiedene Bindungswinkel und Bindungsabstände, wurde eine große Ähnlichkeit zu den gitterdynamischen Parametern des Quarzes festgestellt. Insgesamt ist die Phononendispersion im AlPO_4 etwas weicher als im Quarz. Dies kann durch transversale Sauerstoff-Kraftkonstanten erklärt werden. Durch Einführung von Coulomb-Kräften und effektiven Ladungen konnte keine Verbesserung der Anpassung an die experimentellen Daten erreicht werden. Dies deutet auf eine gute Ladungsabschirmung in unmittelbarer Umgebung der

Tetraeder hin. Die effektiven Ladungen der Al bzw. P - Ionen zeigen mit 0.6e bzw. 0.8e geringe Unterschiede und haben mit den formalen Ladungen nichts gemeinsam. Somit zeigte sich, daß die Dynamik eine spezielle Eigenschaft dieser Raumgerüststruktur ist.

2. Es wurde gezeigt, daß im Quarz-isotypen AlPO_4 eine langwellig modulierte inkommensurable 3-q-Phase in einem kleinen Temperaturintervall (ca. 2 K) existiert, mit der ein *lock-in*-Übergang erster Ordnung von der Tiefphase zur inkommensurablen Phase verbunden ist, und ein kontinuierlicher Übergang zur β -Phase. Das Streubild ist von unterschiedlichen Kristallindividuen abhängig. Dies läßt auf den starken Einfluß von Defekten oder lokalen Spannungen auf die Ausbildung der inkommensurablen Phase schließen.
3. Vorläufereffekte des *lock in* Übergangs in der α -Phase wurden in AlPO_4 als diffuse elastische Streuung gemessen. Diese Streuung wird verursacht durch bereits umgeklappte, statistisch verteilte α_2 - cluster in der α_1 Matrix. Nehmen diese Bereiche gleiche Größe an und bilden eine Fernordnung, so entsteht ein Solitonengitter. Der Übergang von der α -Phase zur inkommensurablen Phase hat somit einen Ordnungs-Unordnungscharakter.
4. Erstmals konnten die niederenergetischen Anregungen in den inkommensurablen Phasen von Quarz und AlPO_4 in der Nähe von q_0 gemessen werden. Die Anregungen (Phason, Amplitudon) sind in der Nähe des inkommensurablen Wellenvektors überdämpft und können aufgrund der vielen Anteile nicht aus der quasielastischen Linie berechnet werden. Die Halbwertsbreite der quasielastischen Linie nimmt jedoch in der inkommensurablen Phase verglichen mit der β -Phase deutlich ab. Somit müssen die Anregungsenergien der Phasonen in der inkommensurablen Phase klein gegenüber den niederenergetischen Gittermoden (ca. 0.5 THz) sein.

5. Die für die Phasenübergänge vor allem verantwortliche optische Softmode in Richtung $[\xi 00]$ liegt in der gesamten Brillouin-Zone nicht nur in der Nähe der Phasenumwandlungen, sondern selbst weit in der β -Phase ($T_1 + 300$ K) bei sehr niedrigen Frequenzen (< 1 THz). Somit stellt die Hochquarzstruktur keine mikroverzwilligte $\alpha_1 - \alpha_2$ - Domänenstruktur dar, wie häufig vermutet, vielmehr existiert eine dem Softmode-Eigenvektor entsprechende Librationsbewegung der Tetraeder mit großer Amplitude. Das lokale Sauerstoffpotential ist extrem anisotrop und begünstigt diese Bewegung. Mit gitterdynamischen Modellrechnungen für Quarz konnte gezeigt werden, daß sich eine Abflachung des lokalen Sauerstoffpotentials um einen Faktor 2 bei einer geringen (einige Prozent) Veränderung der transversalen O-O bzw. Si-O Kraftkonstanten der α -Phase ergibt. Die β -Phase stellt somit ein sehr empfindliches Kräftegleichgewicht dar.
6. Die Softmode und auch die $TA(c_{66})$ -Mode zeigen in der inkommensurablen- und in der β -Phase eine ausgeprägte antiphasige Anisotropie in der (001)-Ebene. Diese Anisotropie läßt sich mit einem relativ einfachen gitterdynamischen Modell (Born-von Karman, 8 Parameter) reproduzieren und ist somit strukturellen Ursprungs. Zusätzliche Kopplungseffekte, entsprechend den Gradiententermen in der Landau-Theorie, werden von der starken strukturellen Modenanisotropie überlagert. Der mikroskopische Mechanismus der Phasenumwandlung beruht auf dieser Phononenkopplung nahe am Γ -Punkt.

Literaturverzeichnis

- Arnold, H.
(1962), Z.Krist. 117, 476
- Arnold, H.
(1965), Z.Krist. 121, 145
- Arnold, H., Bethke, J., Eckold, G., Hahn, Th., Min-Hua, J.
(1984), Acta Cryst. A 40 (suppl.) C-134
- Aslanyan, T.A., Levanyuk, A.P.
(1979), Solid State Commun. 31, 547
- Aslanyan, T.A., Levanyuk, A.P., Vallade, M., Lajzerowicz, J.
(1983), J.Phys.C: Solid State Phys. 16, 6705
- Aubry
(1978), in Solitons in Condensed Matter, herausgegeben von Bishop, A.R. und Schneider, T., Solid State Science 8
Springer, Berlin, S.264
- Axe, J.D., Shirane, G.
(1970), Phys.Rev.B. 1, 342
- Axe, J.D., Harada, J., Shirane, G.
(1970), Phys.Rev.B 1, 1227
- Axe, J.D.
(1978), in 'Neutron Inelastic Scattering', II, S.101, IAEA, Wien.
- Axe, J.D.
(1983), Physica 120B., 256
- Bachheimer, J.P.
(1980), J.Physique 41, 559
- Bachheimer, J.P., Berge, B., Dolino, G., Saint-Gregoire, P., Zeyen, C.M.E.
(1984), Solid State Communications, Preprint.
- Bak, P., Timonen, J.
(1978), J.Phys.C: Solid State Phys. 11, 4901
- Bak, P.
(1980), Phys.Rev.B 21, 8, 3287
- Bak, P.
(1980), Physica 99B, 325
- Bak, P.
(1980), Phys.Rev.B 21, 11, 5297
- Bak, P.
(1982), Rep.Prog.Phys. 45, 587
- Barker, A.S., Hopfield, J.J.
(1964), Phys.Rev. 135, 6A, 1732
- Barron, T.H.K., Huang, C.C., Pasternak, A.
(1976), J.Phys.C: Solid State Phys. 9, 3925
- Bastie, P., Berge, B., Bethke, J., Dolino, G., Eckold, G., Zeyen, C.M.E.
(1986), Europhysics Letters, wird veröffentlicht
- Bauer, K.H.V., Jagodzinski, H., Dorner, B., Grimm, H.
(1971), phys.stat.sol.(b) 48, 437
- Berge, B., Dolino, G., Vallade, M.
(1984), J.Physique 45, 715
- Berge, B., Vallade, M., Martinez, G.
(1984), Ferroelectrics Letters 1, 135
- Berge, B., Bethke, J., Dolino, G., Eckold, G., Vallade, M., Zeyen, C.M.E.
(1986), wird veröffentlicht

- Bernard, L., Currat, R., Delamoye, P., Zeyen, C.M.E., Hubert, S., Kouchovski, R.
(1983), J.Phys.C **16**, 433
- Bethke, J., Dolino, G., Eckold, G., Berge, B., Vallade, M.
Zeyen, C.M.E., Hahn, T., Arnold, H., Moussa, F.
(1987), Europhysics Letters, **3**, 2, 207
- Bertaut, E.F.
(1978), J.Physique, **39**, 1331
- Blin, R.
(1981), Physics Reports **79**, 331
- Böhm, H., Hoffmann, W.
(1978), Ferroelectrics **19**, 1
- Born, M., Huang, K.
(1954), Dynamical theory of crystal lattices,
Oxford University Press, London.
- Boysen, H., Dorner, B., Frey, F., Grimm, H.
(1980), J.Phys.C: Solid State Phys. **13**, 6127
- Brocksch, A.J., Everts, H.U., Müller-Krumbhaar, H.
(1981), J.Phys.C **14**, 603
- Bruce, A.D., Cowley, R.A.
(1978), J.Phys.C: Solid State Phys. **11**, 3609
- Bruce, A.D., Cowley, R.A., Murray, A.F.
(1978), J.Phys.C: Solid State Phys. **11**, 3591
- Bruce, A.D.
(1980), J.Phys.C: Solid State Phys. **13**, 4615
- Cailleau, H., Moussa, F., Zeyen, C.M.E., Bouilliot, J.
(1980), Solid State Commun. **33**, 407
- Chai, B.H., Buehler, E., Flynn, J.J.
(1978), European Patent Application 0057814A1 C30B7/00
- Chai, B.H., Buehler, E., Flynn, J.J.
(1978), European Patent Application 00577773 C30B7100
- Cochran, W.
(1960), Advan.Phys. **9**, 387
- Cochran, W., Cowley, R.A.
(1967), in Handbuch der Physik XXV/2a, S.59, Springer, Berlin.
- Cochran, W.
(1969), Advan.Phys. **18**, 157
- Cohan, N.V., Weissmann, M.
(1983), J.Phys.C: Solid State Phys. **16**, 5581
- Cowley, R.A., Bruce, A.D.
(1978), J.Phys.C: Solid State Phys. **11**, 3577
- Denoyer, F., Moudén, A.H., Currat, R., Vettier, C.,
Bellamy, A., Lambert, M.
(1982), Phys.Rev.B **25**, 1697
- Dolino, G., Bachheimer, J.P.
(1977), Phys.Status Solidi A **41**, 673
- Dolino, G., Bachheimer, J.P.
(1982), Ferroelectrics, **43**, 77
- Dolino, G., Bachheimer, J.P., Zeyen, C.M.E.
(1983), Solid State Commun. **45**, 3, 295
- Dolino, G., Bachheimer, J.P., Berge, B., Zeyen, C.M.E.,
Tendeloo, G.van, Landuyt, J.van, Amelinckx, S.
(1984), J.Physique **45**, 901

- Dolino, G., Bachheimer, J.P., Berge, B., Zeyen, C.M.E.
(1984), J.Physique 45, 361
- Dolino, G., Bachheimer, J.P.
(1984), in 'Phasetransformations in solids'
ed. Tsakalato, N., Mat.Res.Soc.Series, Elsevier, USA
- Dolino, G.
(1986), in Incommensurate Phases in Dielectrics ed.
Blinic, R. und Levanyuk, A.P., Modern Problems in
Condensed Matter Sciences, 14
- Dolino, G., Bastie, P., Berge, B., Vallade, M.,
Bethke, J., Regnault, L.P., Zeyen, C.M.E.
(1987), Europhysics Letters, 3, 5, 601
- Domb, C., Green, M.S.
(1976), 'Phasetransitions and critical phenomena',
Academic Press, London.
- Durand, D., Denoyer, F., Lefur, D., Currat, R., Bernard, L.
(1983), J.Physique Lett. 44, L-207.
- Dorner, B., Grimm, H., Rzany, H.
(1980), J.Phys.C: Solid State Phys. 13, 6607
- Dorner, B.
(1981), 'Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics'
in Springer Tracts in Modern Physics, Vol.93, Berlin.
- Dultz, W., Quilichini, M. Scott, J.F.
(1975), Phys.Rev.B 11, 4
- Durand, J., Lopez, M., Cot, L., Retout, O., Saint-Gregoire, P.
(1983), J.Phys.C: Solid State Phys. 16, L-313.
- Dvorak, V.
(1980), in 'Lecture Notes in Physics', 115
ed. Pekalski, A. und Przystwa, J., Springer, S.447
- Dvorak, V., Janovek, V., Ishibashi, Y.
(1983), J.Phys.Soc.Jpn. 52, 6, 2053
- Eckold, G., Mitlacher, H.
(1982), Jül-Spez-141, Kernforschungsanlage Jülich, BRD.
- Eckold, G., Stein-Arsic, M., Weber, H-J.
(1986), JÜl-Spez-366, Kernforschungsanlage Jülich. BRD.
- Eckold, G.
(1986), wird veröffentlicht
- Eckold, G., Krexner, G., Hahn, Th.
(1986), wird veröffentlicht
- Eckold, G., Hahn, Th.
(1987), JÜl-Spez-410, Kernforschungsanlage Jülich. BRD.
- Ecolivet, C., Poignant, H.
(1981), phys.stat.sol.(a) 63, K107.
- Ehrenfest, P.
(1933), Comm.Kammerlingh Omnes Lab. Univ. Leiden, 75
- Elcombe, M.M.
(1967), Proc.Phys.Soc. 91
- Etchepare, J., Merian, M., Smetankine, L.
(1974), J.Chem.Phys. 60, 5
- Etchepar, J., Merian, M.
(1978), J.Phys.Chem. 68, 12
- Evans, R.C.
(1976), Kristallchemie, de Gruyter, Berlin.

- Ewald, P.P.
(1921), Ann.Phys., **64**, 253
- Fowler, W.B.
(1981), J.Phys.Chem.Sol. **42**, 623
- Fung, K.K., McKernan, Steeds, J.W., Wilson, J.A.
(1981), J.Phys.C **14**, 5417
- Gervais, F.
(1976), Sol.State Commun. **18**, 191
- Gouhara, K., Li, Y.H., Kato, N.
(1983), J.phys.soc.Jpn. **52**, 11, 3821
- Gouhara, K., Li, Y.H., Kato, N.
(1983), J.Phys.soc.Jpn. **52**, 11, 3697
- Gouhara, K., Kato, N.
(1984), J.Phys.Soc.Jpn. **53**, 2177
- Grimm, H., Dorner, B.
(1975), J.Phys.Chem.Solids **36**, 407
- Grimm, H.
(1978), Ferienkurs, Kernforschungsanlage Jülich, BRD.
- Grimm, H.
(1980), Ferroelectrics **24**, 229
- Grimm, H.
(1985), private Mitteilung
- Hewat, A.W.
(1972), Phys.Lett. A **39**, 249
- Ishi, K., Yamagushi, H.
(1975), The Am.Mineral. **60**, 907
- Ishi, K.
(1976), Z.Krist. **144**, 5/6
- Ishi, K.
(1978), Am.Mineral. **63**, 1190
- Ishi, K., Miura, M., Shiro, Y., Murata, H.,
(1983), Phys.Chem.Min. **9**, 61
- Jahn, W., Kordes, E.
(1953), Chemie der Erde **16**, 75
- Janner, A., Janssen, T.
(1977), Phys.Rev.B **15**, 643
- Janner, A., Janssen, T.
(1983), Helvetica Physica Acta **56**, 665
- Janner, A.
(1986), private Mitteilung
- Janovec, V.
(1983), Phys. Lett. **99A**, 384
- Janovec, V.
(1986), private Mitteilung
- Kawasaki, K.
(1983), J.Phys.C **16**, 6911
- Kleinmann, D.A., Spitzer, W.G.
(1962), Phys.Rev. **125**, 16
- Klockmann, F.
(1978), Lehrbuch der Mineralogie,
16.Auflage, Enke, Stuttgart.

- Kocinski, J., Wojtczak, K.
(1978), 'Critical Scattering Theory'
Elsevier Sc. Publ., Amst.-Oxf.-NY.
- Kolb, E.D., Laudise, R.A.
(1978), J.Cryst.Growth 43, 313
- Kolb, E.D., Barns, R.L., Laudise, R.A.
(1980), J.Cryst.Growth 50, 404
- Kolb, E.D., Grenier, J.C., Laudise, R.A.
(1981), J.Cryst.Growth 51, 178
- Kosten, K., Arnold, H.
(1980), Z.Krist. 152, 119
- Landau, L.D., Lifschitz, E.M.
(1970), Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd.V,
Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin.
- Landyut, J. van, Tendeloo, G. van, Amelinckx, S., Walker, M.B.
(1984), Phys.Rev.B 31, 5, 2986
- Le Page, Y., Donnay, G.
(1976), Acta Cryst.B 32, 2456
- Le Page, Y., Calvert, L.D., Gabe, E.J.
(1980), J.Phys.Chem.Solids 41, 721
- Le Chatelier, H.
(1889), C.R.Acad.Sci. (Paris) 108, 1046
- Leibfried, G.
(1955), in Handbuch der Physik VII/1, Berlin, S.104
- Liebau, F., Böhm, H.
(1982), Acta Cryst.A 38, 252
- Ljubarski, G.J.
(1962), Anwendungen der Gruppentheorie in der Physik,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Luthi, B., Rehwald, W.
(1981), 'Structural Phase Transitions'
ed. Müller, K.A., Thomas, H., Springer, Berlin.
- Maradudin, A.A., Vosko, S.H.
(1968), Rev.Mod.Phys., 40, 1
- Marshall, W., Lovesey, S.W.
(1971), Theory of thermal neutron scattering,
Clarendon Press, Oxford.
- Matossi, F.
(1961), in 'Struktur und Eigenschaften der Materie XXIII:
Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen',
Springer, Berlin
- Matsuura, M., Yao, H., Gouhara, K., Hatta, I., Kato, N.
(1985), J.Phys.Soc.Jpn. 54, 625
- Mc Connel, D.
(1986), private Mitteilung
- Mc Millan, W.C.
(1976), Phys.Rev.B 14, 1496
- Messiah, A.
(1970), Quantum mechanics, North Holland Publ., Amsterdam.
- Ng, H.N., Calvo, C.
(1976), Can.J.Phys. 54, 638
- Novaco, A.D.
(1980), Phys.Rev.B. 22, 4, 22

- Overhauser, A.W.
(1968), Phys.Rev. **167**, 691
- Parlinski, K.
(1984), Z.Phys.B.Condensed Matter **56**, 51
- Parlinski, K.
(1984), Phys.Rev.B **29**, 1, 410
- Parlinski, K., Michel, K.H.
(1984), Phys.Rev.B **29**, 1, 396
- Parlinski, K.
(1985), private Mitteilung
- Parlinski, K.
(1986), Raport No1327/PS
Institut of Nuclear Physics, Krakow, Poland.
- Pauling, L.
(1929), in 'Probleme der modernen Physik'
Sommerfeld Festschrift, S11.
- Pauling, L.
(1960), The nature of the chemical bond and the
structure of molecules and crystals,
Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Pauling, L.
(1980), Am.Mineral. **65**, 321
- Petzelt, J.
(1981), Phase Trans. **2**, 155
- Pokrovsky, V.L., Talapov, A.L.
(1979), Phys.Rev.Lett. **42**, 1, 65
- Pokrovsky, V.L.
(1981), J.Physique **42**, 761
- Pokrovsky, V.L.
(1983), Helvetica Physica Acta **56**, 677
- Ponyet, J.P., Shapiro, S.M., Nassau, K.
(1979), J.Phys.Chem.Sol. **40**, 267
- Pynn, R.
(1979), Nature **281**, 433
- Quilichini, M., Currat, R.
(1983), Solid State Commun. **48**, 12, 1011
- Raman, C.W., Nedungadi, T.M.K.
(1940), Nature **145**, 147
- Schwarzenbach, D.
(1966), Z.Krist. **123**, 422
- Schwarzenbach, D.
(1966), Z.Krist. **123**, 161
- Scott, J.F.
(1970), Phys.Rev.Lett. **24**, 20
- Scott, J.F.
(1971), Phys.Rev.B. **4**, 4, 1360
- Scott, J.F.
(1974), Rev.Mod.Phys. **46**, 83
- Scott, J.F.
(1983), Ferroelectrics **47**, 33
- Seitz, F.
(1936), Ann.Math. **37**, 17

- Shapiro, S.M., Cumnis, H.Z.
(1968), Phys.Rev.Lett. **21**, 1578
- Shapiro, S.M., O'Shea, D.C., Cumnis, H.Z.
(1967), Phys.Rev.Lett. **19**, 7, 361
- Smith, G., Alexander, L.E.
(1963), Acta Cryst. **16**, 462
- Stewart, R.F., Whitehead, M.A., Donnay, G.
(1980), Am.Mineral. **65**, 324
- Striefler, M.E., Barsch, G.R.
(1975), Phys.Rev.B **12**, 10, 4553
- Tendeloo, G.van, Landyut, J.van, Amelinckx, S.
(1976), Phys.Status Solidi A **33**, 723
- Vallade, M.
(1986), private Mitteilung
- Vallade, M., Dvorak, V.
(1986), wird veröffentlicht
- Walker, M.B.
(1983), Phys.Rev.B. **28**, 11, 6407
- Wigner, E.
(1933), Gött.Nachr. S.133
- Wright, A.F., Lehmann, M.S.
(1981), J.Sol.State Chem. **36**, 371
- Young, R.A., Post, B.
(1962), Acta Cryst. **15**, 337
- Young, R.A.
(1962), Armed Services Technical Information Agency
Rep.No. AD 276235, Arlington, Va.
- Zachariasen, W.H., Plettinger, H.A.,
(1965), Acta Cryst. **18**, 710
- Zeyen, C.M.E., Dolino, G., Bachheimer, J.P.
(1983), Physica **120B**, 280
- Zeyen, C.M.E.
(1983), Physica **120B**, 283

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.G.Eckold, der durch sein Engagement und seine ständige Diskussionsbereitschaft wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Durch ihn lernte ich die experimentelle und theoretische Seite der Neutronenspektroskopie kennen. Er überließ mir auch das Gitterdynamikprogramm UNISOFT, mit dem ich die umfangreichen Rechnungen an Quarz und AlPO_4 durchführen konnte.

Dem Institutsdirektor Prof.Dr.Th.Hahn danke ich für die Förderung der Arbeit und für seine stets wohlwollende konstruktive Kritik.

Ebenso danke ich Herrn Prof.Dr.H.Arnold, der die Arbeit angeregt hat, für viele hilfreiche Diskussionen und Hinweise.

Für die technische Unterstützung bei den Experimenten in Jülich möchte ich mich bei Dipl.Ing.H.Mitlacher und Dipl.Ing.R.Baldauf bedanken.

Neue Impulse, besonders im Hinblick auf die Mechanismen der Phasenübergänge, bekam die Arbeit durch Dr.G.Dolino (Grenoble). Wir führten gemeinsam mit Dr.C.M.E.Zeyen und Dr.B.Berge Experimente zur Phononenkopplung und zur Druckabhängigkeit der inkomensurablen Phase im Laboratoire Leon Brillouin (Saclay), Institut Laue Langevin (Grenoble) und der KFA, Jülich durch. Ich bedanke mich bei ihnen für eine Vielzahl von Diskussionen und für die gute Zusammenarbeit.

Die Experimente im LLB (Saclay) wurden von Dr.F.Moussa betreut.

Dr.H.Boysen und Prof.Dr.F.Frey (München) stellten mir freundlicherweise einen Ofen für Hochtemperaturexperimente zur Verfügung.

Für fruchtbare Diskussionen, besonders über die Theorie der inkomensurablen Phasen bedanke ich mich bei Dr.K.Parlinski (Krakau), Dr.M.Vallade (Grenoble), Dr.H.Grimm (Jülich) und Dr.V.Janovec (Prag).

Große AlPO_4 Einkristalle wurden mir von Dr.D.F.Croxall (London) und Prof.Dr.J.Min-Hua (Jinan Shandong) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Ich bedanke mich beim Institut für Festkörperforschung der KFA-Jülich für die freundliche Aufnahme im Institut und für die Möglichkeit, die Großrechenanlage der KFA zu benutzen.

Herrn W.Fisseler bin ich für die fotografischen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03HA1AAC/6 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

