Einfluss von Defekten auf den strukturellen Phasenübergang in Strontiumtitanat

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Heiko Hünnefeld
aus Georgsmarienhütte

Hamburg, 2000

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. J.R. Schneider Prof. Dr. Dr. h.c. mult. K.A. Müller
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. J.R. Schneider Prof. Dr. U. Bismayer
Datum der Disputation:	9. Juni 2000
Dekan des Fachbereiches Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Defekten auf das kritische Verhalten von $SrTiO_3$ in der Nähe der strukturellen Phasenumwandlung bei 105 K untersucht. Die Beugung mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung ermöglicht aufgrund der großen Eindringtiefe die Untersuchung der Volumeneigenschaften der Kristalle. Zusätzlich zur guten Impulsraumauflösung lässt sich wegen des hohen Flusses am PETRA Undulator-Messplatz durch Einschränkung des Strahlquerschnitts auch eine hohe Ortsauflösung erreichen.

Zur theoretischen Beschreibung von Phasenübergängen ist die Universalitätshypothese von grundlegender Bedeutung. Danach wird das kritische Verhalten eines Systems in der Nähe der Phasenübergangstemperatur nicht mehr von den lokalen Wechselwirkungen der Atome bestimmt, sondern von globalen Parametern wie z.B. der Dimension des Sytems. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Theorien ist aber stets die Translationsinvarianz im Kristall, die durch die Existenz von Defekten gebrochen werden kann.

Die untersuchten Proben unterscheiden sich in ihrem Herstellungsverfahren und damit in ihrer kristallographischen Perfektion. Außerdem wurden die Proben unterschiedlichen Temperaturbehandlungen ausgesetzt, so dass die Zahl der Sauerstofffehlstellen variiert werden konnte. Es zeigt sich, dass die kritische Streuung genau dann durch die Existenz von Punktdefekten beeinflusst wird, wenn die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen größer ist als der mittlere Abstand der Defekte. Im ungestörten System gilt z.B. für den kritischen Exponenten der Korrelationslänge $\nu \sim 0.7$. In zwei Proben großer Sauerstofffehlstellendichte ($n > 6 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$) konnte für ν in Abhängigkeit von der Temperatur ein Übergang zu einem größeren Wert ($\nu \sim 1.2$) beobachtet werden. Die Ergebnisse für die kritischen Exponenten aller Proben können mit Hilfe der Renormierungsgruppentheorie verstanden werden, wenn man die Existenz von Ordnungsparameterclustern im Ansatz berücksichtigt, die sich in der Umgebung der Punktdefekte bilden können.

Im Gegensatz zu den Punktdefekten, die lediglich die Werte der kritischen Exponenten verändern, führt die Existenz von langreichweitigen Verzerrungsfeldern in einem Bereich von bis zu $100\,\mu$m unterhalb der Oberfläche hochperfekter Kristalle zur Ausbildung einer zweiten Längenskala in der kritischen Streuung. Diese sogenannte scharfe Komponente der kritischen Streuung hat keinen Einfluss auf die gewöhnliche kritische Streuung, ihr Anteil an der gesamten kritischen Streuung nimmt exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab. Parallel zum Auftauchen der scharfen Komponente werden im oberflächennahen Bereich ein Anstieg der Mosaizität um bis zu einer Größenordnung und eine Zunahme der Gitterparametervariationen um bis zu einem Faktor 3 beobachtet. Die Ortsabhängigkeit dieser beiden Größen kann ebenfalls durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, es ergeben sich an zwei verschiedenen Oberflächen die gleichen $1/e$-Längen von $25(1)\,\mu$m. Kristalle mit stark erhöhten Mosaikverteilungen (50–100") im Vergleich zu den fast perfekten Proben zeigen den Effekt der scharfen Komponente nicht bzw. nur sehr schwach, da aufgrund der vielen vorhandenen Versetzungen in diesen Proben keine langreichweitigen Verzerrungsfelder aufgebaut werden können. An der Oberfläche einer hochperfekten Probe, an der sich die Verspannungen durch eine Krümmung des Kristalls abbauen konnten, ist ebenfalls keine scharfe Komponente zu beobachten. Dieses weist darauf hin, dass die langreichweitigen Verzerrungsfelder in der Nähe der Oberfläche zur Ausbildung der scharfen Komponente in der kritischen Streuung führen.

Influence of defects on the structural phase transition of $SrTiO_3$

Abstract

In this work the influence of defects on the critical behaviour of $SrTiO_3$ close to its structural phase transition around 105 K is investigated. Due to the long mean-free path of high energetic photons the bulk properties of solid matter can be examined. Additional to the high **q**-space resolution high real-space resolution is gained by defining a narrow cross-section of the beam taking advantage of the high incident photon flux at the PETRA undulator beamline.

The theoretical description of critical phenomena is based on the principle of universality, i.e. the critical behaviour is not determined by local interactions of specific atoms but by global parameters like the dimensionality of the system. However, as a prerequisite for the validity of this theory always the translational invariance of the crystal is needed, which can be broken due to the existence of defects.

The probed samples differ by the respective growth method and thus the crystallographic perfection. Furthermore the samples have been subject to different heat treatments, which changed the amount of oxygen vacancies in the crystals. As a result it is shown that the critical scattering is changed only if the correlation length of the critical fluctuations is longer than the mean distance of the point-like defects. In the pure system e.g. the value of the critical exponent ν for the correlation length results to $\nu \sim 0.7$. In two samples of large oxygen vacancy concentrations ($n > 6 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$) a crossover to larger values ($\nu \sim 1.2$) was observed. However, the values of the critical exponents of all different samples can be understood using renormalization group methods and taking into account the existence of order parameter clusters induced in the local environment of point-like defects.

In contrast to the point-like defects, which do only change the values of the critical exponents, the existence of long range strain fields in the surface-near region ($\sim 100\,\mu$m) leads to the occurence of a second length scale in the critical fluctuations. This so called sharp component of the critical scattering does not affect the usual critical scattering (broad component), its contribution to the critical scattering decays exponentially with the distance to the surface. The occurence of the sharp component is coupled to an increase of mosaicity by one order of magnitude and an increase of the lattice parameter variations by a factor of 3 close to the surface. Both quantities do also vary exponentially with the distance to the surface, the $1/e$-length results to $25(1)\,\mu$m for two different samples. In samples with a very large mosaic spread compared to the almost perfect $SrTiO_3$-crystals the second length scale is either absent or very weak, because no long range strain fields can spread out inside these samples due to the high amount of dislocations. The sharp component does not occur at the surface of an almost perfect thin crystal platelet, where the strain fields relaxed by bending of the lattice planes. This observation leads to the conclusion that long range strain fields in the vicinity of the surface could be the origin of the second length scale in the critical scattering.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation **1**

2. Einführung in die Theorie der Phasenübergänge **3**
2.1. Die kritischen Exponenten α, β, γ, δ, ν und η 4
2.2. Klassische Beschreibungen 8
2.2.1. Die van-der-Waals Näherung 8
2.2.2. Weiss'sche Näherung 10
2.2.3. Landau-Näherung 11
2.2.4. Probleme der klassischen Theorien 14
2.2.5. Quantenmechanische Erweiterung der Landau-Näherung 14
2.3. Moderne Theorien 19
2.3.1. Skalenhypothese 19
2.3.2. Block-Spin-Transformation 21
2.3.3. Wilson-Renormierung 24
2.4. Grundzüge der Soft-mode Theorie 25

3. Der antiferrodistortive Übergang bei 105 K **27**
3.1. Grundlagen 27
3.2. Experimente zum Mechanismus der Phasenumwandlung 29
3.3. Das kritische Verhalten in der Nähe der Übergangstemperatur 32
3.3.1. Die tetragonale Phase, $T < T_c$ 32
3.3.2. Die kubische Phase, $T > T_c$ 33
3.3.3. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse zum kritischen Verhalten 34
3.4. Der Central peak 35
3.5. Die scharfe Komponente 36

4. Störung des idealen Systems durch Defekte **39**
4.1. Erklärungsmodelle für die Existenz der scharfen Komponente 40
4.1.1. Einfluss langreichweitiger Defekte auf das kritische Verhalten 40
4.1.2. Einfluss von Ordnungsparameterclustern 42
4.1.3. Einfluss der Existenz von Verspannungen an der Oberfläche 44
4.1.4. Diskussion der verschiedenen Modelle 45
4.2. Änderung des kritischen Verhaltens aufgrund der Existenz lokaler Defekte . . 46
4.2.1. Lösungen für den Fall struktureller Phasenübergänge 46
4.2.2. Mögliche Crossover-Szenarien 48

5. Charakterisierung der Proben **51**
5.1. Herstellung und Präparation 51
5.2. Analyse der Sauerstofffehlstellendichte 52

5.2.1. Defektchemie in $SrTiO_3$ . . . 52
5.2.2. Impedanzspektroskopie . . . 54
5.2.3. Oberflächensensitive Impedanzspektroskopie . . . 57
5.2.4. Ladungsträgerkonzentration der reduzierten Proben . . . 62
5.3. Ergebnis der Charakterisierungen . . . 67
5.4. Präparation des Float-zone-Kristalls . . . 68

6. Experimentelle Methoden und Instrumente 71
6.1. Drei-Kristall-Diffraktometer . . . 71
6.1.1. Spezifikationen der einzelnen Messplätze . . . 73
6.1.2. Die Wahl der Photonenenergie . . . 75
6.1.3. Instrumentelle Auflösung . . . 75
6.2. Messmethoden . . . 78
6.2.1. Bestimmung der Phasenübergangstemperatur . . . 78
6.2.2. Messung der kritischen Streuung . . . 80
6.2.3. Messung von Mosaizität und Gitterparametervariationen . . . 83
6.2.4. Ortsaufgelöste Untersuchungen mit hochenergetischen Photonen . . . 84

7. Messergebnisse zum kritischen Verhalten von $SrTiO_3$ 87
7.1. Temperaturverhalten des Ordnungsparameters . . . 87
7.1.1. Tiefenabhängigkeit im Float-zone-Kristall . . . 88
7.1.2. Die Ausläufer oberhalb von T_c . . . 90
7.2. Die breite Komponente . . . 91
7.2.1. Kritische Exponenten für die breite Komponente . . . 92
7.2.2. Diskussion der Ergebnisse für die breite Komponente . . . 95
7.3. Das Auftreten der scharfen Komponente . . . 98
7.3.1. Tiefenabhängige Charakterisierung des Flux-grown-Kristalls . . . 98
7.3.2. Tiefenabhängige Charakterisierung der Float-zone-Kristalle . . . 100
7.3.3. Diskussion der Ergebnisse für die scharfe Komponente . . . 107
7.4. Zusammenfassung aller Messergebnisse zum kritischen Verhalten von $SrTiO_3$ 110

8. Zusammenfassung und Ausblick 113

A. Tieftemperaturverhalten des Ordnungsparameters 115
A.1. Die quantenparaelektrische Phase . . . 115
A.2. $SrTiO_3$ unter uniaxialem Druck . . . 118
A.3. Die Druckapparaturen . . . 120
A.3.1. Uniaxiale Druckvorrichtung für den Orange-Kryostaten . . . 121
A.3.2. Uniaxiale Druckvorrichtung für den Closed-Cycle Kryostaten . . . 122
A.4. Druck- und Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters . . . 124
A.5. Spontane Verzerrung . . . 128
A.6. Diskussion zur Existenz der Müller-Phase . . . 130

1 Einleitung und Motivation

Die Erforschung von Phasenübergängen ist seit vielen Jahren ein hochaktuelles Thema in der Physik. Viele praktische Anwendungen funktionieren aufgrund der Existenz von Phasenübergängen, z.B. bei Supraleitern oder in der Sensorik. Spätestens seitdem K. WILSON Anfang der siebziger Jahre [WK74] die Anwendung der Renormierungsgruppentheorie zur Beschreibung von Phasenübergängen möglich machte, wofür ihm 1982 der Nobelpreis verliehen wurde, ist die Physik der Phasenübergänge wieder ein sehr aktives Forschungsgebiet.

Die Bedeutung in der Erforschung von Phasenübergängen liegt in dem universellen Verhalten für die sogenannten kritischen Exponenten, die die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Messgrößen beschreiben, das in den unterschiedlichsten Systemen beobachtet wird. Entscheidend für das Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs sind nur wenige allgemeine Größen, nämlich die Dimension des Sytems und die Anzahl der Freiheitsgrade des Ordnungsparameters, sowie die Symmetrieeigenschaften und die Reichweite der Wechselwirkungen. Keinen Einfluss haben dagegen die speziellen Eigenschaften des jeweiligen Systems, z.B. die Stärke der Atombindungen in der Einheitszelle oder die Art des Übergangs. So können magnetische Phasenübergänge ggfs. durch dieselben kritischen Exponenten beschrieben werden wie strukturelle Übergänge oder ein Wechsel des Aggregatzustandes. In diesem Zusammenhang ist der Einfluss von Defekten auf die Universalität von Interesse. Zwar existieren einige theoretische Ansätze, die generell das kritische Verhalten von Defektsystemen modellieren, siehe zum Beispiel [Har74, HV76, Bru80], jedoch fehlen in vielen Fällen systematische experimentelle Untersuchungen. In der Regel ist das Problem auf der theoretischen Seite, dass die Defekte die Translationsinvarianz im System brechen und so fundamentale mathematische Probleme bei der Berechnung der Gleichgewichtszustände verursachen. Experimentell ist die Untersuchung idealer Systeme äußerst schwierig, nahezu jede reale Probe wird durch irgendeine Art von Defekten beeinflusst. Der Erfolg der Anwendug der Renormierungsgruppentheorie auf die Festkörperphysik wird nicht zuletzt auch daran gemessen, wie gut die absoluten Werte der kritischen Exponenten für ein reales System vorhergesagt werden können. Als Modellsubstanz zur Untersuchung des Einflusses von Defekten auf das kritische Verhalten bietet sich Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) an.

Der Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale Struktur in $SrTiO_3$ ist historisch von herausragender Bedeutung, da so gut wie jede Neuentwicklung in der Theorie der strukturellen Phasenübergänge an der Fähigkeit gemessen wurde, die an $SrTiO_3$ gewonnenen experimentellen Daten korrekt zu beschreiben. So wurde zum Beispiel das Weichwerden bestimmter Schwingungsmoden (*soft-modes*) zum ersten Mal in diesem Material beobachtet [US67, CBD69, SY69], und die vorgeschlagene theoretische Beschreibung [Coc60, And60] konnte mit Erfolg angewendet werden. $SrTiO_3$ war auch die erste Substanz, in der ein zentraler Peak (*Central Peak*) in inelastischen Neutronenbeugungsspektren gefunden wurde [RSOF71, SASR72], dessen Ursache bis heute nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Favorisiert wird zur Zeit die Idee, dass lokale symmetriebrechende Defekte den Effekt verursachen [HV76, HSF78, BC80, ST91, WZS98]. Ebenso wurden in diesem Material erstmals kritische

Fluktuationen gleichzeitig auf zwei unterschiedlichen Längenskalen beobachtet [And86]. Diese Beobachtung verstößt gegen das Grundprinzip der theoretischen Beschreibungen kritischer Phänomene. Heute ist klar, dass die zweite Längenskala nur bis zu einer Entfernung von maximal 100 μm von der Oberfläche zu beobachten ist [SCMS93, HHS$^+$94, NRSS95]. Auch hier wird als Ursache ein vermehrtes Auftreten von Defekten an der Oberfläche vermutet [WZS98], jedoch fehlen sowohl experimentelle Nachweise als auch konsistente theoretische Modelle für ein exaktes Verständnis des Auftretens der zweiten Längenskala.

Die hochauflösende Röntgenbeugung ermöglicht experimentell die Trennung der beiden Anteile der von den kritischen Fluktuationen verursachten Streuung. Die Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Volumeneffekten wird durch die Nutzung hochenergetischer Photonen ermöglicht, die auch dicke Proben von einigen Millimetern durchdringen. Die kritischen Exponenten können so mit hoher Ortsauflösung ermittelt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Gültigkeit der Renormierungsgruppentheorie an $SrTiO_3$-Proben unterschiedlicher Defektdichte zu überprüfen. Auf der einen Seite müssen dazu die Absolutwerte der kritischen Exponenten in den jeweiligen Proben bestimmt und durch die theoretischen Berechnungen modelliert werden können. Auf der anderen Seite muss geklärt werden, ob die zweite Längenskala selbst universellen Charakter besitzt und welche Art von Defekten für das Phänomen verantwortlich ist. Für eine systematische Untersuchung ist zusätzlich eine genaue Charakterisierung der verschiedenen Proben nötig, insbesondere im Hinblick auf die Defektdichten, die Art der Defekte und die räumliche Verteilung der Defekte in der jeweiligen Probe. Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst erfolgt eine theoretische Einführung zum kritischen Verhalten bei Phasenübergängen zweiter Ordnung. Die zentralen Größen dabei sind die kritischen Exponenten, deren Definition, Bedeutung und theoretische Herleitung in diesem Kapitel ausführlich erklärt werden. In Kapitel 3 wird ein Überblick über das bisherige Wissen zum Phasenübergang im Modellsystem $SrTiO_3$ gegeben. Das Kapitel 4 stellt verschiedene theoretische Ansätze zur Berücksichtigung des Einflusses von Defekten auf kritische Phänomene vor. Insbesondere werden Modelle zur Erklärung des Zwei-Längenskalen-Problems erläutert. Die Charakterisierung der Proben [Kapitel 5] wurde mit diversen Methoden vorgenommen, der Schwerpunkt war dabei die Bestimung der Defektkonzentrationen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie. Die Grundlagen und Vorteile der Beugung mit hochenergetischen Photonen sind das Thema in Kapitel 6. Ausführlich werden dort die Feinheiten der angewandten Messmethoden und apparative Details dargelegt. Alle Ergebnisse der Beugungsexperimente werden im Kapitel 7 vorgestellt und im Zusammenhang mit den in Kapitel 4 beschriebenen Theorien diskutiert. Das Kapitel 8 fasst schließlich alle gewonnenen Ergebnisse zum kritischen Verhalten in $SrTiO_3$-Proben unterschiedlicher Defektsorten, -konzentrationen, und -verteilungen zusammen.

Das Tieftemperaturverhalten von $SrTiO_3$ hat in der letzten Zeit wieder große Aufmerksamkeit erlangt. Insbesondere das Verhalten unter Einfluss von uniaxialem Druck ist dabei von Interesse. Dabei spielt auch dort möglicherweise die Existenz von Defekten eine Rolle. Im Anhang sollen die in $SrTiO_3$ beobachteten Tieftemperaturphänomene beschrieben und die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

Einführung in die Theorie der Phasenübergänge 2

Phasenübergänge sind eine weitverbreitete Erscheinung in der Natur. So stellen z.B. verschiedene Aggregatzustände einer Substanz unterschiedliche *Phasen* dar, die durch Phasenübergänge ineinander überführt werden können. Außer den Übergängen fest-flüssig-gasförmig gibt es noch eine Vielzahl weiterer Phasenübergänge. Beispiele sind die Entmischung von Flüssigkeiten und magnetische, elektrische oder strukturelle Umwandlungen in Festkörpern. Einen Phasenübergang erreicht man durch Veränderung einer thermodynamischen Zustandsgröße wie der Temperatur oder dem Druck oder durch Anlegen äußerer Felder, z.B. eines magnetischen oder elektrischen Feldes.

Allen Phasenübergängen ist gemeinsam, dass sich der Ordnungsgrad der betreffenden Substanz ändert. Entscheidend ist das Wechselspiel entropischer (S) und energetischer (U) Beiträge zu der Freien Energie $F = U - TS$. Bei hohen Temperaturen dominiert der Entropie-Term, also bevorzugt das System die Ausbildung von Unordnung, dagegen ist bei tiefen Temperaturen die innere Energie ausschlaggebend, und das System strebt einem geordneten Zustand zu. Irgendwo dazwischen findet ein Phasenübergang statt. Zur Beschreibung von Phänomenen in der Nähe des Überganges ist es sinnvoll, einen *Ordungsparameter* einzuführen, der den Unterschied des Ordnungsgrades der beiden Phasen angibt. Man spricht in der weniger geordneten Phase vom „ungeordneten“ Zustand, dort ist der Ordnungsparameter per Definition Null. In der höher geordneten oder einfach nur „geordneten“ Phase nimmt der Ordnungsparameter dann einen endlichen Wert an. Beim Übergang flüssig-gasförmig ist z.B. die Differenz zwischen der Dichte der Flüssigkeit und der Dichte des Gases eine sinnvolle Wahl für den Ordnungsparameter. In einem Festkörper, in dem sich mit Erniedrigung der Temperatur die magnetischen Momente parallel ausrichten (Ferromagnet) ist die spontane Magnetisierung ein geeigneter Ordnungsparameter.
Ist der Verlauf des Ordnungsparameters beim Wechsel zwischen den beiden Phasen sprunghaft, so spricht man von einem diskontinuierlichem Phasenübergang oder einem Phasenübergang 1. Ordnung, ein stetiger Verlauf entspricht einem Übergang höherer Ordnung, bzw. einem kontinuierlichen Übergang.

Mit Annäherung an einen Phasenübergang zweiter oder höherer Ordnung existieren sogenannte *kritische* Größen, die am Übergang divergieren, man spricht deshalb am Phasenübergang auch vom *kritischen Punkt*. Einige physikalische Eigenschaften des Systems werden mit Hilfe einer Korrelationsfunktion beschrieben, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass zwei Teilchen in einem bestimmten Abstand miteinander korreliert sind. Ein Maß für die Distanz, in der eine Korrelation zu beobachten ist, ist die Korrelationslänge ξ. Die Korrelationslänge divergiert am Phasenübergang, das heißt dass sehr große Bereiche im System miteinander korreliert sind. Dieses thermodynamische Phänomen wird im folgenden Abschnitt diskutiert, wobei verschiedene Ansätze zur Erklärung von kritischen Phänomenen beschrieben werden. Die wichtigsten klassischen[1] Ansätze dazu werden in Abschnitt 2.2 für einen spezi-

[1] Mit „klassisch“ ist hier der Gegensatz zu den neueren („modernen“) Theorien gemeint, nicht der Gegensatz zur Quantenmechanik

ellen Fall beschrieben. Danach sollen die grundlegenden Ideen der modernen Beschreibung von Phasenübergängen dargelegt werden, die zuerst von KADANOFF eingeführte Skalenhypothese und die im Wesentlichen von WILSON entwickelte Renormierungsgruppentheorie. In Abschnitt 2.4 wird dann kurz die 1960 unabhängig von COCHRAN und ANDERSON entwickelte *soft-mode*-Theorie beschrieben, die das Auftreten des Phasenübergangs durch die Kondensation einer Schwingungsmode erklärt.

Die theoretische Beschreibung von Phasenübergängen ist in vielen Lehrbüchern zu finden, hervorzuheben sind daraus die Bücher von STANLEY, BRUCE und COWLEY [Sta71, Bru80, Cow80]. Einen guten Überblick verschafft das Lehrbuch von GEBHARDT&KREY [GK80], außerdem wurden die sehr ausführlichen Werke von DOMB, UZUNOV und BINNEY *et al.* [Dom96, Uzu93, BDFN92] verwendet.

2.1. Die kritischen Exponenten α, β, γ, δ, ν und η

Die Beschreibung kritischer Phänomene erfolgt im Wesentlichen durch einen Satz von skalaren Werten, den sogenannten kritischen Exponenten. Ein kritischer Exponent beschreibt das quantitative Verhalten $f(\tau)$ von bestimmten thermodynamischen Größen (wie der spezifischen Wärme, der Magnetisierung, etc.) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{2.1}$$

in der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_c. Dort nimmt die reduzierte Temperatur gerade den Wert Null an. Nimmt man an, dass die Funktion $f(\tau)$ positiv und stetig ist, so lautet die Definition für den kritischen Exponenten

$$\lambda = \lim_{\tau \to 0} \frac{\ln f(\tau)}{\ln \tau} \quad , \tag{2.2}$$

sofern der Grenzwert exisitiert. Im Allgemeinen kann man dann für die Funktion f ein Reihenentwicklung angeben:

$$f(\tau) = A\tau^{\lambda} \cdot (1 + B\tau^{y} + \ldots) \qquad (y > 0) \tag{2.3}$$

In den meisten experimentellen Untersuchungen hat man gefunden, dass nahe T_c der erste Term dieser Reihenentwicklung das physikalische Verhalten dominiert, man erhält also ein einfaches Potenzgesetz mit dem entsprechenden kritischen Exponenten. In doppelt logarithmischer Auftragung ergibt sich somit eine Gerade, deren Steigung durch den kritischen Exponenten gegeben ist. Dieses ermöglicht die einfache experimentelle Bestimmung der kritischen Exponenten. Ein wichtiger Grund für die Beudeutung dieser Exponenten ist die Tatsache, dass auf der Basis von fundamentalen thermodynamischen Gesetzen und somit unabhängig von der Wahl des speziellen Systems, zwischen den verschiedenen kritischen Exponenten eine Reihe von sehr einfachen Relationen hergeleitet werden können. Letztendlich reduziert sich dadurch die Anzahl der unabhängigen Exponenten auf zwei, und die Kenntnis von nur zwei kritschen Exponenten reicht aus, um das Verhalten am Phasenübergang zu beschreiben. Doch nicht nur ein spezielles System wird dann durch diese beiden Exponenten beschrieben, sondern eine

ganze Klasse von Systemen. Diese Tatsache beruht darauf, dass das Verhalten des Sytems am kritischen Punkt fast ausschließlich von den langreichweitigen Fluktuationen bestimmt wird und deshalb unabhängig von den speziellen kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen ist. So können Phasenübergänge in völlig unterschiedlichen Materialien durch den gleichen Satz von kritischen Exponenten beschrieben werden. Dazu müssen die räumliche Dimension d des Systems und die Dimension n des Ordnungsparameters übereinstimmen. Alle Systeme mit gleichem d und n, und zusätzlich den gleichen Symmetrieeigenschaften und der gleichen Reichweite der Wechselwirkungen, bilden eine sogenannte Universalitätsklasse, der ein Satz von kritischen Exponenten zuzuordnen ist.

Die Definition der kritischen Exponenten bezieht sich auf physikalisch messbare Größen. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels die Nomenklatur für magnetische Phasenübergänge verwendet, z.B. entspricht der Ordnungsparameter dann der Magnetisierung M, und H ist das äußere magnetische Feld. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters ohne äußeres Feld definiert den kritischen Exponenten β:

$$M(T) \propto (-\tau)^{\beta} \quad , \quad (H = 0) \tag{2.4}$$

Die isotherme Suszeptibilität $\chi(T)$ beschreibt die Antwort des Systems auf ein äußeres Feld:

$$\chi(T) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \tag{2.5}$$

Über sie ist der kritische Exponent γ definiert:

$$\chi(T) \propto |\tau|^{-\gamma} \quad , \quad (H = 0) \tag{2.6}$$

Prinzipiell könnten die Exponenten oberhalb und unterhalb von T_c verschieden sein, gewöhnlich unterscheidet man $\gamma\,(T > T_c)$ und $\gamma'\,(T < T_c)$. Meist findet man jedoch sowohl theoretisch als auch experimentell, dass die Exponenten identisch sind. Das Gleiche gilt auch für alle anderen kritischen Exponenten. Das Vorzeichen in der Definition von γ sorgt dafür, dass der Exponent selbst einen positiven Wert annimmt, für $T \to T_c$ divergiert dann die Suszeptibilität. Ebenso divergiert bei T_c die Korrelationslänge ξ, über die der kritische Exponent ν definiert wird:

$$\xi(T) \propto |\tau|^{-\nu} \tag{2.7}$$

Schließlich verbleiben noch die Definitionen für α über die spezifische Wärmekapazität bei konstantem äußeren Feld H

$$c_H \propto |\tau|^{-\alpha} \tag{2.8}$$

und für δ über die Abhängigkeit des äußeren Feldes vom Ordnungsparameter entlang der kritischen Isothermen $T = T_c$

$$H(T = T_c) \propto |M|^{\delta} \quad . \tag{2.9}$$

Um die Bedeutung des von FISHER [Fis64] eingeführten kritischen Exponenten η zu verstehen, wird nun genauer auf die Korrelationsfunktion eingegangen. Ist $n(\mathbf{r})$ die Teilchendichte

am Ort $\mathbf{r}$, so erhält man die (ortsunabhängige) Teilchendichte n des Systems durch Mittelung von $n(\mathbf{r})$ über den gesamten Phasenraum.

$$n = \langle n(\mathbf{r}) \rangle \tag{2.10}$$

Dieses erfolgt mit den statistischen Methoden der Thermodynamik z.B. in der großkanonischen Gesamtheit, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Korrelationsfunktion, oder genauer die Dichte–Dichte Korrelationsfunktion ist definiert durch

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \left\langle \{n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle\} \cdot \{n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle\} \right\rangle \quad . \tag{2.11}$$

Sie ist ein Maß für die Korrelation der Dichtefluktuationen um ihren Mittelwert n. Nimmt man ein räumlich uniformes System, sowie Translationsinvarianz an, so gilt $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \langle n(\mathbf{r}') \rangle$, dann lässt sich Gleichung 2.11 schreiben als

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle - n^2 \quad . \tag{2.12}$$

Für große Abstände $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \to \infty$ sind die Dichten unkorreliert, d.h. $G \to 0$. Die Korrelationsfunktion kann nun über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit der isothermen Suszeptibilität in Zusammenhang gebracht werden:

$$\chi(T) \propto n^{-1} \int d\mathbf{r}\, G(\mathbf{r}) \tag{2.13}$$

Am kritischen Punkt werden die Fluktuationen sehr groß, so dass auch die Antwortfunktion des Sytems, die Suszeptibilität, divergiert.

Man kann zeigen, dass auch die gestreute Intensität bei einem Streuexperiment mit elektromagnetischer Strahlung oder Neutronen mit der Korrelationsfunktion zusammenhängt. Zunächst ergibt sich die Intensität durch Summation über die Streuamplituden a_j aller N Teilchen:

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N} a_j(\mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle \tag{2.14}$$

Die einzelnen Streuamplituden unterscheiden sich nur durch einen Phasenfaktor, somit vereifacht sich Gleichung 2.14 zu

$$I(\mathbf{q}) = |a_1(\mathbf{q})|^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \tag{2.15}$$

$$= I_0(\mathbf{q}) \cdot N^{-1} \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad , \tag{2.16}$$

wobei $I_0(\mathbf{q}) = N|a_1(\mathbf{q})|^2$ der Streuintensität ohne Korrelationen entspricht. Durch eine kurze Rechnung, siehe z.B. [Sta71], lässt sich dieses mit Einführung der Dichte $n(\mathbf{r})$ und Benutzung von Gleichung 2.12 umschreiben zu:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'\, e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle \tag{2.17}$$

$$= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \cdot (G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + n^2) \tag{2.18}$$

Der letzte Summand in Gleichung 2.18 trägt nur für $\mathbf{q} = 0$ bei, also für Vorwärtsstreuung. Für $\mathbf{q} \neq 0$ erhält man dann

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} = \frac{1}{n} \int d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, G(\mathbf{r}) \quad . \tag{2.19}$$

Der durch die Fluktuationen im System verursachte relative Intensitätsunterschied ist also proportional zur räumlichen Fouriertransformation der Dichte–Dichte Korrelationsfunktion. Damit wird die Korrelationsfunktion über ein Streuexperiment zugänglich.

Die erste qualitative Beschreibung dieser Korrelationsfunktion beruht auf der Näherung von ORNSTEIN und ZERNICKE (1914). Diese führt dazu, dass man die Intensitätsverteilung im reziproken Raum durch eine Lorentzfunktion beschreiben kann:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0(\mathbf{q})} \propto \frac{1}{\kappa^2 + q^2} \tag{2.20}$$

Die Halbwertsbreite κ entspricht hier der inversen Korrelationslänge $1/\xi$. Der Vergleich mit Gleichung 2.19 zeigt, dass die Korrelationsfunktion der inversen Fouriertransformation der Lorentzfunktion entspricht. Es ergibt sich [siehe z.B. [Sta71]]

$$G(r) \propto \frac{e^{-\kappa r}}{r^{d-2}} \quad . \tag{2.21}$$

Später hat sich dann gezeigt, dass die Kurvenform in der Nähe von T_c nicht genau Lorentzförmig ist, sondern leicht davon abweicht. Deshalb wurde 1964 von FISHER der kritische Exponent η eingeführt, der diese Abweichung berücksichtigt. Gleichung 2.21 wird damit zu

$$G(r) \propto \frac{e^{-\kappa r}}{r^{d-2+\eta}} \quad . \tag{2.22}$$

Hier bezeichnet d wieder die Dimension des Systems. In den meisten Fällen ist η allerdings sehr klein, z.B. $\eta = 0.03$ in $SrTiO_3$, so dass man in erster Näherung oft mit den Gleichungen 2.20 und 2.21 das System recht gut beschreiben kann.

Exponent	Definition			Erläuterung
α	c_H	$\propto$	$\lvert\tau\rvert^{-\alpha}$	Spezifische Wärme
β	M	$\propto$	$\lvert\tau\rvert^{\beta}$	Null-Feld-Magnetisierung
γ	χ_T	$\propto$	$\lvert\tau\rvert^{-\gamma}$	Isotherme Suszeptibilität
δ	H	$\propto$	$\lvert M\rvert^{\delta}$	Kritische Isotherme
ν	ξ	$\propto$	$\lvert\tau\rvert^{-\nu}$	Korrelationslänge
η	$G(r)$	$\propto$	$\lvert r\rvert^{-(d-2+\eta)}$	Korrelationsfunktion

Tabelle 2.1.: *Die wichtigsten kritischen Exponenten und ihre Definitionen für magnetische Phasenübergänge.*

In Tabelle 2.1 sind nochmal die eben eingeführten kritischen Exponenten samt Definitionen zusammengefasst. Man kann zeigen, dass die verschiedenen Exponenten nicht alle unabhängig voneinander sind. Vielmehr existieren eine Reihe von Relationen, sogenannte Skalengesetze, zwischen den kritischen Exponenten, die die Zahl der unabhängigen Exponenten

reduzieren. Die wichtigsten Skalengesetze sind:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \tag{2.23}$$
$$\alpha + \beta \cdot (1 + \delta) \geq 2 \tag{2.24}$$
$$d \cdot \nu \geq 2 - \alpha \tag{2.25}$$
$$(2 - \eta) \cdot \nu \geq \gamma \tag{2.26}$$
$$\gamma \geq \beta \cdot (\delta - 1) \tag{2.27}$$

Eine Herleitung der Skalengesetze findet man in vielen Lehrbüchern, darauf soll an dieser Stelle verzichtet werden. Experimentell hat sich gezeigt, dass die tatsächlichen Exponenten diese Relationen sogar als Gleichungen erfüllen, bis heute fehlt jedoch ein exakter mathematischer Beweis für die Gültigkeit dieser Beobachtung. Unter bestimmten Voraussetzungen jedoch lässt sich diese Gültigkeit trotzdem zeigen, nämlich mit Hilfe der Skalenhypothese und der Renormierungsgruppentheorie, was in Abschnitt 2.3 noch genauer erläutert werden wird.

2.2. Klassische Beschreibungen

Bevor man erkannte, dass bei Phasenübergängen universelle Eigenschaften, wie z.B. Skalenrelationen, gelten, gab es bereits einige Ansätze, aus denen in speziellen Systemen die am Phasenübergang gültigen physikalischen Gesetze hergeleitet wurden konnten. VAN DER WAALS präsentierte bereits 1873 eine Zustandsgleichung für Flüssigkeiten, zu Beginn dieses Jahrhunderts gelang PIERRE WEISS die theoretische Beschreibung des Ferromagnetismus, indem er annahm, dass jeder Spin durch ein „Molekularfeld“, das von allen Spins aufgebaut wird, beeinflusst wird. Eine phänomenologische Beschreibung von Phasenübergängen führte 1937 LANDAU durch die Entwicklung eines der thermodynamischen Potenziale nach dem Ordnungsparameter ein. Auf diesem Ansatz bauen alle modernen Theorien auf.

Aus diesen Modellen lassen sich Zustandsgleichungen berechnen, woraus man die im letzten Abschnitt eingeführten kritischen Exponenten berechnen kann. In den folgenden Abschnitten werden die unterschiedlichen theoretischen Ansätze beschrieben. Dabei wird sich herausstellen, dass alle Modelle, obwohl ursprünglich für sehr unterschiedliche Systeme konzipiert, dieselben Vorhersagen für die kritischen Exponenten liefern. Präzise Experimente zeigten jedoch oft andere Werte als die theoretisch erwarteten, dieses Problem wird zum Schluss dieses Abschnitts erläutert.

2.2.1. Die van-der-Waals Näherung

Die einfachste Beschreibung einer Flüssigkeit erhält man mit der Annahme, dass sie sich verhält wie ein ideales Gas. Ein ideales Gas besteht aus Molekülen, deren Durchmesser klein gegen die mittlere freie Weglänge ist. Weiterhin gibt es zwischen verschiedenen Molekülen keine Wechselwirkungen außer elastischen Stößen.
VAN DER WAALS erkannte, dass diese Voraussetzungen für Flüssigkeiten sicher nicht erfüllt sind. Tatsächlich haben die Moleküle ein nicht zu vernachlässigendes Eigenvolumen, außerdem gibt es anziehende Kräfte zwischen den Molekülen, heute als *van der Waals-Kräfte* be-

kannt, die die Zustandsgleichung für das ideale Gas modifizieren. Dieses führte auf die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$(P + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT \quad , \tag{2.28}$$

mit den thermodynamischen Zustandsgrößen Druck P, Volumen V, Temperatur T und Teilchenzahl N pro Mol. R ist die Gaskonstante. a und b sind nun charakteristische Materialkonstanten für die Wechselwirkung der Teilchen bzw. das Eigenvolumen der Moleküle. Im Grenzfall kleiner Teilchendichten N/V reduziert sich 2.28 gerade auf die ideale Gasgleichung.

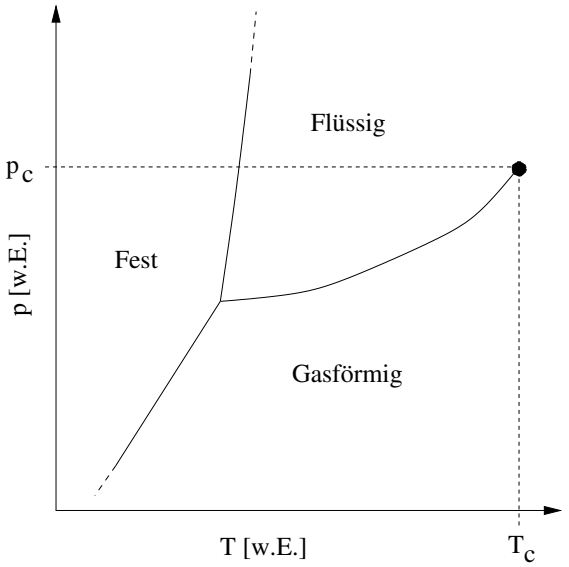


Abbildung 2.1.: *Typisches Temperatur-Druck-Phasendiagramm. Der kritische Punkt ist der Endpunkt der Phasengrenze flüssig-gasförmig. Oberhalb dieses Punktes lassen sich die beiden Aggregatszustände nicht mehr unterscheiden.*

Für den kritischen Punkt (V_c, P_c, T_c) [Abbildung 2.1] des Systems, also den Endpunkt der Phasengrenze flüssig-gasförmig, an dem sich die beiden Aggregatzustände nicht mehr unterscheiden lassen, erhält man aus 2.28 folgende Bedingungen:

$$V_c = 3b \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{2.29}$$

Mit der Einführung reduzierter Zustandsgrößen $v = V/V_c - 1$, $p = P/P_c - 1$ und $\tau = T/T_c - 1$ kann man die Materialkonstanten aus der van der Waals-Gleichung eliminieren:

$$\{(1+p) + 3 + (1+v)^{-2}\}\{3(1+v) - 1\} = 8(1+\tau) \tag{2.30}$$

Durch algebraische Umformungen erhält man

$$2p(1 + 7v/2 + 4v^2 + 3v^3/2) = -3v^3 + 8\tau(1 + 2v + v^2) \quad . \tag{2.31}$$

Aus dieser Zustandsgleichung kann man nun einige kritische Exponenten ableiten.
Den Exponenten δ der kritischen Isothermen bei T_c erhält man aus der Abhängigkeit des äußeren Feldes vom Ordnungsparameter gemäß Gleichung 2.9. Auf Flüssigkeiten übertragen entspricht das äußere Feld nun dem reduzierten Druck p, der Ordnungsparameter ist der Dichteunterschied bzw. der Volumenunterschied v. Für $\tau = 0$ folgt aus 2.31

$$p = -\frac{3}{2}v^3 \cdot \frac{1}{1 + 7v/2 + \ldots} \approx -\frac{3}{2}v^3(1 - 7v/2 + \ldots) \tag{2.32}$$

also $\delta = 3$.
Der isothermen Suszeptibilität im magnetischen Fall entspricht bei den Flüssigkeiten die isotherme Kompressibilität K_T:

$$K_T^{-1} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -V\frac{P_c}{V_c}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 6\tau P_c(v+1) \tag{2.33}$$

Das letzte Gleichheitszeichen ergibt sich aus Gleichung 2.31. Es folgt

$$K_T \propto \tau^{-1} \quad , \tag{2.34}$$

also $\gamma = 1$. Auf ähnliche Weise lassen sich aus der Zustandsgleichung auch die Exponenten α und β berechnen, es ergibt sich insgesamt:

$$\alpha = 0 \quad , \quad \beta = \frac{1}{2} \quad , \quad \gamma = 1 \quad , \quad \delta = 3 \tag{2.35}$$

2.2.2. Weiss'sche Näherung

Die Molekularfeldtheorie wurde ursprünglich am Beispiel des Ferromagnetismus von PIERRE WEISS entwickelt. In einem Ferromagneten existiert eine Temperatur unterhalb der die spontane Magnetisierung M ohne externes Feld von Null verschieden ist. Nun nimmt man an, dass die verschiedenen magnetischen Momente ein internes magnetisches Feld proportional zur Magnetisierung M erzeugen. Dann bewegt sich jedes Atom mit dem Spin $\mathbf{S}_i$ in einem effektiven Feld der Stärke

$$H_{eff} = H + \lambda M(T,H) \quad . \tag{2.36}$$

Der Parameter λ wird Molekularfeld-Parameter genannt. Damit ergibt sich für den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_{i=0}^{N} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_{eff} \tag{2.37}$$

mit dem Landé-Faktor g, und dem Bohr'schen Magneton μ_B. Mit den Methoden der statistischen Thermodynamik kann man für diesen Hamilton-Operator die Zustandssumme Z und damit die Gibbs'sche Freie Energie $\mathcal{F}(T,H)$ berechnen:

$$\mathcal{F}(T,H) = -Nk_BT \ln Z \tag{2.38}$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante. Die Magnetisierung erhält man durch Differentiation nach dem äußeren Feld

$$M(T,H) = -\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H}\right)_T = Nk_BT\frac{\partial}{\partial H}\ln Z \quad , \tag{2.39}$$

es ergibt sich die implizite Gleichung

$$M = M_0 B_S\{\frac{g\mu_B}{k_B T} S(H+\lambda M)\} \quad . \tag{2.40}$$

$M_0 \equiv M(T=0,H=0)$ ist die maximale Magnetisierung, S ist der Gesamtspin jedes Atoms und $B_S\{x\}$ symbolisiert die Brillouin-Funktion

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S}\coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S}\coth\left(\frac{1}{2S}x\right) \quad . \tag{2.41}$$

Im Fall $H=0$ vereinfacht sich Gleichung 2.40, und man kann zeigen, dass es außer der trivialen Lösung $M=0$ noch eine zweite Lösung mit $M \neq 0$ gibt, wenn die Steigung der Funktion auf der rechten Seite der Gleichung größer als 1 ist. Diese Steigung erhält man, indem die Brillouin-Funktion durch ihren ersten Taylor-Entwicklungsterm $B_S(x) = \frac{S+1}{3S}x$ ersetzt wird, es folgt

$$1 < M_0\left(\frac{S+1}{3S}\right)\frac{g\mu_B S\lambda}{k_B T} \equiv C\frac{\lambda}{T} \tag{2.42}$$

C wird die Curie-Konstante genannt. Es existiert also eine spontane Magnetisierung für $T < \lambda C$, das bedeutet, die kritische Temperatur ergibt sich in der Molekularfeldtheorie zu $T_c = \lambda C$.

Aus Gleichung 2.40 kann man nun auch direkt die kritischen Exponenten herleiten. Dazu entwickelt man den Kotangens-Hyperbolicus in eine Taylor-Reihe und betrachtet nur die ersten Terme – auf eine ausführliche Rechnung soll hier jedoch verzichtet werden. Es ergeben sich die identischen Werte für die Exponenten wie auch schon in der Herleitung von VAN DER WAALS [Gleichung 2.35]. Tatsächlich ergibt sich die van der Waals'sche Zustandsgleichung sogar aus dem Molekularfeldansatz, was z.B. in [Sta71] vorgerechnet wird.

2.2.3. Landau-Näherung

Ein allgemeiner Ansatz zur Beschreibung von Phasenübergängen beruht auf einer Idee von LANDAU 1937 [Lan37]. Er beschrieb ein thermodynamisches Potenzial, die Freie Energie, als Reihenentwicklung nach dem Ordnungsparameter des Phasenüberganges am kritischen Punkt. Im Prinzip reicht die Kenntnis dieses Potenzials und dessen Symmetrieeigenschaften zusammen mit den Gesetzen der Thermodynamik aus, das kritische Verhalten des Systems vollständig zu beschreiben.

Per Definition ist der Ordnungsparameter Q eine thermodynamische Variable, die in der Tieftemperaturphase von Null verschieden ist, oberhalb von T_c jedoch verschwindet. Die Dimension n des Ordnungsparameters gibt die Anzahl seiner Freiheitsgrade an. Genauer ist es, nicht nach dem Ordnungsparameter, sondern nach dessen Dichte $\varphi(\mathbf{r})$ zu entwickeln. Damit ergibt sich für den Hamilton-Operator der allgemeine Landau-Ansatz

$$\mathcal{H}(\varphi) = \int d^d\mathbf{r}\left\{\sum_{i=1}^{n}(a\varphi_i(\mathbf{r})^2 + b\varphi_i(\mathbf{r})^4 + c(\nabla\varphi_i(\mathbf{r}))^2 - h\varphi_i)\right\} \tag{2.43}$$

mit den temperaturabhängigen Entwicklungskoeffizienten a, $b > 0$ und $c > 0$. Die Dimension des Ortsraumes ist wieder d, h ist das äußere Feld. In diesem Ansatz sind bereits einige Randbedingungen berücksichtigt. Die ungeraden Terme in $\varphi(\mathbf{r})$ fallen weg, da die freie Energie des Systems vom Vorzeichen des Ordnungsparameters unabhängig sein muss, außerdem wurden die Terme höherer Ordnung vernachlässigt. Der Gradiententerm $\nabla\varphi(\mathbf{r})$ berücksichtigt die räumlichen Fluktuationen des Ordnungsparameters. In der Näherung von LANDAU wird zunächst eine räumlich homogene Verteilung des Ordnungsparameters angenommen, dann fällt der Gradiententerm heraus und man kann den Ordnungsparameter durch seinen Mittelwert ersetzen.

$$\varphi(x) = \bar{\varphi} \quad \Rightarrow \quad \nabla\varphi = 0 \tag{2.44}$$

Zusätzlich wird das die Zustandssumme Z beschreibende Integral durch seinen Integranden genähert, d.h. jeder Zustand besitzt die gleiche Energie:

$$Z = \int d\varphi e^{-\mathcal{H}(\varphi)/k_B T} \approx e^{-\mathcal{H}(\bar{\varphi})/k_B T} \tag{2.45}$$

Damit ist die Freie Energie pro Teilchen $\mathcal{F} = -k_B T \ln Z$ [Gl. 2.38] identisch mit dem Hamilton-Operator 2.43. Aus dieser Approximation lassen sich interessante Ergebnisse ableiten. Die aus den einfließenden Annahmen resultierenden Probleme werden später diskutiert [Abschnitt 2.2.4].

Der Einfachheit halber wird hier der Fall eines einkomponentigen Ordnungsparameters ($n = 1$) und eines dreidimensionalen Systems ($d = 3$) betrachtet. Die Gleichgewichtsbedingung ohne äußeres Feld erhält man durch Minimierung der freien Energie mit $h = 0$:

$$\left(\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi}\right)_T = 0 \tag{2.46}$$

$$\left(\frac{\delta^2\mathcal{F}}{\delta\varphi^2}\right)_T > 0 \tag{2.47}$$

Mit dem Ansatz $a = a'(T - T_c)$ ergeben sich daraus die Lösungen

$$\varphi_0^2 = \begin{cases} 0 & , \quad T \geq T_\mathrm{c} \\ a'/2b \cdot (T_\mathrm{c} - T) & , \quad T < T_\mathrm{c} \end{cases} \quad . \tag{2.48}$$

Für eine gegebene Temperatur unterhalb von T_c ergeben sich also jeweils zwei von Null verschiedene Gleichgewichtslagen $\pm\varphi_0$ für den Ordnungsparameter. Aus der Temperaturabhängigkeit von φ_0 kann man den kritischen Exponenten β ablesen, es ergibt sich $\beta = 0.5$.

Den kritischen Exponenten für die Suszeptibilität erhält man, indem man die Stabilitätsbedingungen 2.46, 2.47 mit $h \neq 0$ auswertet und den Ordnungsparameter um seine Gleichgewichtslage entwickelt:

$$\varphi = \varphi_0 + \delta\varphi \tag{2.49}$$

Damit ergibt sich aus 2.43 und 2.46

$$2a(\varphi_0 + \delta\varphi) + 4b(\varphi_0 + \delta\varphi)^3 - h = 0 \quad . \tag{2.50}$$

Umordnung nach Potenzen von $\delta\varphi$ liefert

$$h = \delta\varphi(2a + 12b\varphi_0^2) + \mathcal{O}(\delta\varphi^2) \quad , \tag{2.51}$$

hier kann man direkt die inverse statische Suszeptibilität $\chi^{-1} = \left(\frac{\partial h}{\partial \varphi}\right)_{h=0}$ ablesen. Setzt man nun den Gleichgewichtswert φ_0 ein, so folgt

$$\chi^{-1}(\mathbf{q}=0,T) = \begin{cases} \chi_+^{-1}(T) &= 2a'|T-T_c| \quad , \quad T \geq T_c \\ \chi_-^{-1}(T) &= 4a'|T-T_c| \quad , \quad T < T_c \end{cases} \quad , \tag{2.52}$$

also $\gamma = 1$. Die statische Suszeptibilität ist bei gleichem Abstand vom Phasenübergang oberhalb von T_c um einen Faktor zwei größer als unterhalb.
Bei $T = T_c$ ist $a = 0$, damit ergibt sich aus der Stabilitätsbedingung 2.46

$$h = 4b\varphi^3 \quad , \tag{2.53}$$

also $\delta = 3$. Außerdem kann man zeigen, dass der kritische Exponent für die spezifische Wärmekapazität gleich Null ist ($\alpha = 0$).

Für eine Aussage über die Korrelationen des Ordnungsparameters muss nun die Ortsabhängigkeit mitberücksichtigt werden: $\nabla\varphi \neq 0$. Damit modifizieren sich die obigen Gleichungen leicht, aus der Stabilitätsbedingung 2.46 wird

$$2a\varphi + 4b\varphi^3 - 2c\nabla^2\varphi - h(\mathbf{r}) = 0 \quad . \tag{2.54}$$

Für räumlich periodische Felder $h(\mathbf{r}) = \delta h_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ ergibt sich dann für die $\mathbf{q}$-abhängige Suszeptibilität

$$\chi(\mathbf{q},T) = \frac{\chi(0,T)}{1+\xi^2\mathbf{q}^2} \tag{2.55}$$

mit der statischen Suszeptibilität $\chi(0,T)$ aus Gleichung 2.52. Dabei ist die Korrelationslänge ξ definiert durch

$$\xi(T) = \begin{cases} \xi_+(T) &= \left(\frac{c}{a'|T-T_c|}\right)^{0.5} \quad , \quad T \geq T_c \\ \xi_-(T) &= \left(\frac{c}{2a'|T-T_c|}\right)^{0.5} \quad , \quad T < T_c \end{cases} \quad , \tag{2.56}$$

Das entspricht einem kritischen Exponenten $\nu = 0.5$.

Insgesamt ergeben sich also auch aus der Landau-Näherung dieselben Exponenten wie aus dem Molekularfeldansatz oder der van-der-Waals-Theorie.

2.2.4. Probleme der klassischen Theorien

Wie eben beschrieben, liefern die klassischen Ansätze, den Phasenübergang zu modellieren, identische Voraussagen für die kritischen Exponenten, also die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Größen in der Nähe des Phasenüberganges. Trotzdem wurden experimentell viele Abweichungen von den theoretischen Voraussagen beobachtet. Die Weiterentwicklung der experimentellen Messmethoden ermöglichte präzise Messungen in der Umgebung des Phasenüberganges und insbesondere in der Nähe von T_c versagt die klassische Theorie oft vollkommen.

Die klassischen Theorien sind einfache Modelle, die den Ordnungsparameter als zentrale Größe benutzen. Dadurch werden diese Theorien unabhängig vom speziellen System und besitzen universelle Gültigkeit für viele Klassen von Systemen. Jedoch werden in diesen Ansätzen die Fluktuationen des Ordnungsparameters außer Acht gelassen. In der Molekularfeldtheorie trägt jeder Spin, bzw. jede Bindung oder jedes Atom, in gleicher Weise zur Bildung des mittleren Feldes bei, daher resultiert auch der englische Name *mean-field* Theorie. Tatsächlich aber müssen gerade in der Nähe des Übergangs Fluktuationen, die über große Entfernungen korreliert sind, in Betracht gezogen werden. Die Korrelationsfunktionen und damit auch die kritischen Exponenten können also insbesondere in der Nähe von T_c mit der Molekularfeldtheorie nicht korrekt beschrieben werden.
Auch in der Landau-Näherung werden die Ordnungsparameter-Fluktuationen nicht berücksichtigt. Eigentlich muß die exakte Zustandssumme berechnet werden, die Näherung durch den Integranden in Gleichung 2.45 ist in der Nähe von T_c nicht zulässig; die Fluktuationen sind dort sogar entscheidend, da die Korrelationslänge divergiert! In der freien Energie treten nur Erwartungswerte $\langle\varphi\rangle^2$ auf, nicht jedoch Terme der Form $\langle\varphi^2\rangle$, die die Fluktuationen berücksichtigen. Die Landau-Näherung ist nur gültig, wenn die Fluktuationen des Ordnungsparameters klein gegen den thermischen Mittelwert sind:

$$\langle(\varphi - \langle\varphi\rangle)^2\rangle \ll \langle\varphi\rangle^2 \tag{2.57}$$

Über das Fluktuations-Dissipations-Gesetz [Gleichung 2.13] sind die Fluktuationen mit der Suszeptibilität verknüpft, es ergibt sich das sog. GINZBURG-LEVANJUK-Kriterium:

$$\frac{k_B T \chi_T}{V} \ll \langle\varphi\rangle^2 \quad , \tag{2.58}$$

welches im dreidimensionalen Fall gerade bei T_c verletzt wird, weil dort die Suszeptibilität divergiert. Man kann theoretisch zeigen, dass diese Ungleichung für $d > 4$ stets erfüllt ist, sofern die Suszeptibilität räumlich isotrop ist. Mit d_c bezeichnet man die *obere kritische Dimension*, hier ist $d_c = 4$. Es gibt aber auch Systeme mit starken räumlichen Anisotropien, in denen d_c kleiner als 4 ist. In reellen Systemen gilt $d \leq 3$, dort ist also die Landau-Näherung in der Nähe von T_c nicht gültig, da dort das GINZBURG-LEVANJUK-Kriterium verletzt wird.

2.2.5. Quantenmechanische Erweiterung der Landau-Näherung

Im letzten Abschnitt wurde erläutert, warum die Landau-Näherung direkt am kritischen Punkt das System ungenügend beschreibt. Allerdings existiert noch ein weiteres Problem, was bisher

nicht in Betracht gezogen wurde. Die Entropie des Systems muss nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik am absoluten Nullpunkt unabhängig von der Temperatur sein:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T=0} = 0 \tag{2.59}$$

Nach theoretischen Ansätzen zur Beschreibung struktureller Phasenübergänge ist jedoch die Entropie proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters Q [Sal90], der wiederum nach Gleichung 2.48 proportional zu T ist. Damit kann also die Landau-Näherung das System für $T \to 0$ nicht korrekt beschreiben.

Die Temperaturunabhängigkeit des Ordnungsparameters am absoluten Nullpunkt wird in der Literatur häufig als Quanten-Sättigung (*quantum saturation*) bezeichnet, weil die Ursache der Sättigung letztlich auf quantenmechanische Effekte zurückzuführen ist. Die Berücksichtigung der quantenmechanischen Effekte in Form eines mittleren Feldes, also im Molekularfeldansatz, führt zu einer Modifikation des Landau-Potenzials, das erstmals von Salje *et al.* vorgeschlagen wurde [SWT91]. Der Hamiltonoperator besteht in diesem *mean-field*-Ansatz aus der kinetischen Energie, der potenziellen Energie und einem Wechselwirkungsterm, der die bilinearen Kopplungen zwischen den Ordnungsparameter-Komponenten berücksichtigt. Mit einem anharmonischen Potenzial vierter Ordnung ergibt sich also:

$$\mathcal{H}^{eff} = \sum_l \left(\frac{\dot{Q}_l^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega_0^2 Q_l^2 + \frac{1}{4} u Q_l^4 - \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} v_{ll'} Q_l Q_{l'} \right) \quad . \tag{2.60}$$

Mit Q_l sind die Komponenten des Ordnungsparameters gemeint, M ist die effektive Masse und Ω_0 ist die lokale Frequenz für den harmonischen Schwingungsanteil. $u > 0$ gibt die Anharmonizität an, und die $v_{ll'}$ sind die Kopplungskonstanten.
Mit Hilfe der Thermodynamik kann man nun aus diesem Hamiltonoperator die freie Energie berechnen. Minimierung der freien Energie führt dann auf die sog. Selbstkonsistenzgleichungen:

$$\frac{Q^2}{Q_0^2} = 1 - \eta \frac{\Omega_0}{\Omega} \coth\left(\frac{\Theta_s}{T}\frac{\Omega_0}{\Omega}\right) \tag{2.61}$$

$$\frac{\Omega^2}{\Omega_0^2} = 1 + \Delta\left(1 + 2\frac{Q^2}{Q_0^2}\right) \tag{2.62}$$

Hier ist $\Omega(T)$ die aufgrund der Anharmonizität veränderte Schwingungsfrequenz und Q_0 entspricht dem Ordnungsparameter bei $T = 0$ im klassischen Grenzfall. Θ_s ist eine charakteristische Temperatur, die das Einsetzen der Sättigung des Ordnungsparameters beschreibt — unterhalb von $\Theta_s/2$ ist der Ordnungsparameter temperaturunabhängig. Sie ergibt sich aus der harmonischen Schwingungsfrequenz

$$k_B \Theta_s = \frac{1}{2} \hbar \Omega_0 \quad . \tag{2.63}$$

Der quantenmechanische Einfluss wird durch den Parameter $0 \leq \eta \leq 1$, der nichts mit dem oben genannten kritischen Exponenten zu tun hat, angegeben, der klassische Grenzfall entspricht $\eta = 0$:

$$\eta = \frac{3\hbar}{2M\Omega_0 Q_0^2} \tag{2.64}$$

Schließlich ist der Parameter Δ ein Maß für den displaziven Charakter[2] des strukturellen Phasenüberganges und hängt direkt von der Wechselwirkungsstärke zwischen den Ordnungsparameterkomponenten ab:

$$\Delta = \frac{v}{M\Omega_0^2} - 1 \tag{2.65}$$

v ist die maximale Fourierkomponente der Kopplungskonstanten $v_{ll'}$. Für einen idealen displaziven Phasenübergang, bei dem alle Atome gleichmäßig ausgelenkt sind, gilt $v = M\Omega_0^2$, also $\Delta = 0$, bei einem Übergang mit Ordnungs-Unordnungsphänomenen [SBWH91] ist jedoch $v > M\Omega_0^2$ ($\Delta > 0$).

Eliminierung von Ω/Ω_0 aus den Selbstkonsistenzgleichungen führt auf eine implizite Bestimmungsgleichung für den Ordnungsparameter, die nur numerisch gelöst werden kann. Es verbleiben die vier unabhängigen Parameter Θ_s, η, Q_0 und Δ. Abbildung 2.2 stellt den Temperaturverlauf des Ordnungsparameters schematisch dar. Im klassischen Grenzfall erreicht der

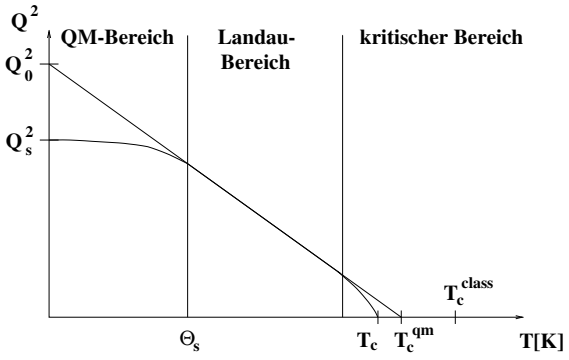


Abbildung 2.2.: *Schematische Darstellung des Ordnungsparameterverhaltens $Q^2(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Ordnungsparameter zeigt für $T < \Theta_s$* (QM-Bereich) *ein Sättigungsverhalten, für $T > \Theta_s$* (Landau-Bereich) *ist die klassische Landau-Näherung gültig, und in der Nähe der Phasenübergangstemperatur* (kritischer Bereich) *dominieren die kritischen Fluktuationen.*

Ordnungsparameter bei $T = 0$ den Wert Q_0, jedoch dominiert bei tiefen Temperaturen die Quantenmechanik, für den tatsächlich erreichten Sättigungswert ergibt sich $Q_s^2 = Q_0^2 \cdot (1 - \eta)$. Der Bereich unterhalb von Θ_s wird daher als *QM-Bereich* bezeichnet. Für $T > \Theta_s$ erhält man das klassische Ergebnis mit einem kritischen Exponenten $\beta = 0.5$, also einem linearen Temperaturverlauf von Q^2. Dieser *Landau-Bereich* endet jedoch knapp unterhalb von T_c, da dort die kritischen Fluktuationen das Systemverhalten dominieren, was, wie im letzten Abschnitt beschrieben, zum Versagen der klassischen Theorie führt. Durch die Extrapolation des Landau-Bereichs bis zur Temperaturachse erhält man T_c^{qm}. Dagegen stellt T_c die echte Phasenübergangstemperatur des Systems dar, die in die Gleichungen nicht eingeht, da die kritischen Fluktuationen nicht berücksichtigt wurden. Der quantenmechanische Einfluss bewirkt aber zusätzlich noch eine Erniedrigung der klassisch erwarteten kritischen Temperatur T_c^{class}:

$$T_c^{class} = T_c^{qm} \cdot \frac{\operatorname{atanh}(\eta/\sqrt{1+\Delta})}{\eta/\sqrt{1+\Delta}} \tag{2.66}$$

$$= (1+\Delta) \cdot \Theta_s/\eta \tag{2.67}$$

Es konnte gezeigt werden, dass diese Erweiterung die Sättigung im Tieftemperaturbereich im Wesentlichen gut beschreibt [SWM91], allerdings gibt es auch systematische Abweichungen, von denen im Anhang A.1 noch die Rede sein wird.

[2] Bei displaziven Phasneübergängen werden im Gegensatz zu Ordnungs-Unordnungs-Übergängen die Atome aus ihrer Ruhelage ausgelenkt.

Beschränkt man sich auf displazive Phasenübergänge ($\Delta \to 0$), so vereinfachen sich die obigen Gleichungen stark, und die Selbstkonsistenzgleichungen werden analytisch lösbar. In dem Fall lässt sich das Landau-Potenzial folgendermaßen schreiben:

$$\mathcal{F}(T,Q) = \frac{A\theta_s}{2}\left(\coth\frac{\theta_s}{T} - \coth\frac{\theta_s}{T_c^{qm}}\right)Q^2 + \frac{B}{4}Q^4 \tag{2.68}$$

Das Verhältnis der Entwicklungskoeffizienten A und B beträgt

$$\frac{B}{A} = \frac{\Theta_s \cdot (1-\eta)}{Q_s^2 \cdot \eta} \tag{2.69}$$

und auch für η lässt sich eine einfache Beziehung herleiten:

$$\eta = \tanh\left(\frac{\Theta_s}{T_c^{qm}}\right) \tag{2.70}$$

Minimierung der Freien Energie ergibt die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters unterhalb von T_c:

$$Q^2 = Q_0^2 \cdot \left(1 - \eta\coth\left(\frac{\Theta_s}{T}\right)\right) \tag{2.71}$$

Dieser einfache funktionale Zusammenhang mit drei freien Parametern beschreibt also im displaziven Limit das Temperaturverhalten von Q, was allgemein nur durch die numerische Lösung der Selbstkonsistenzgleichungen 2.61, 2.62 ermittelt werden konnte. Die prozentuale Abweichung des Ordnungsparameterverlaufs mit einem endlichen Wert Δ gegenüber der Näherung $\Delta = 0$ beträgt maximal 100Δ, also mit $\Delta = 0.01$, was ein realistischer Wert für $SrTiO_3$ ist [SWT91], erhält man maximal 1% Abweichung. Gleichung 2.71 beinhaltet auch das klassische Ergebnis [siehe Abb. 2.2 auf Seite 16] im Grenzfall $\Theta_s \to 0$: für $T/\Theta_s > 1$ kann man den Kotangenshyperbolicus durch das erste Glied seiner Reihenentwicklung ersetzen: $\coth(x) \approx 1/x$, damit folgt unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.67 und Berücksichtigung von $\Delta = 0$:

$$Q^2 = Q_0^2 \cdot (1 - T/T_c^{class}) \tag{2.72}$$

Alle Herleitungen in diesem Abschnitt basieren auf der Annahme des 2-4-Potenzials[3] für die freie Energie, dieses ist auch unter dem Namen φ^4-Näherung bekannt. Kürzlich schlugen HAYWARD *et al.* [HS98] vor, auch den Term sechster Ordnung $C \cdot Q^6/6$ (φ^6-Näherung) in der Entwicklung zu berücksichtigen. Mit diesem zusätzlichen freien Entwicklungsparameter soll das Verhalten im gesamten Temperaturbereich, also auch in der Nähe von T_c sehr gut beschrieben werden. Berücksichtigt man nur die Entwicklungsterme zweiter und sechster Ordnung (2-6-Potenzial, $B = 0$, $C > 0$), so ergibt sich aus den Stabilitätsbedingungen 2.46, 2.47 ein kritischer Exponent von $\beta = 0.25$. Dieser Fall wird im Allgemeinen als *trikritischer Übergang*[4] bezeichnet. Wie oben gesehen, ergibt sich mit $B > 0$ und $C = 0$ ein Exponent von

[3] In der freien Energie kommen nur Q^2 und Q^4-Terme vor

[4] Für $B < 0$ macht das System einen Phasenübergang 1. Ordnung

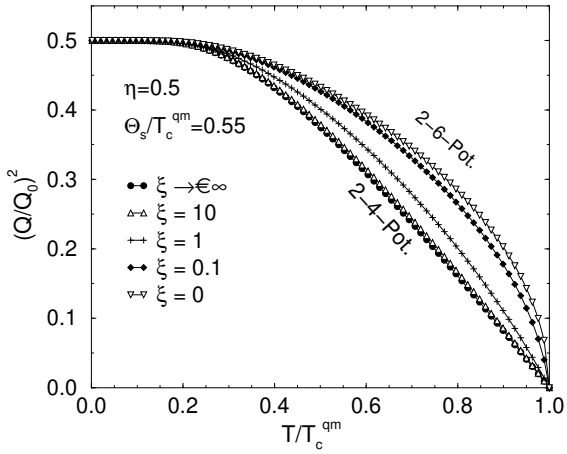
$\beta = 0.5$. Experimentell ermittelt man jedoch Werte im Bereich von 0.3–0.4. Daher bietet sich die Idee an, mit $B > 0$ und $C > 0$ die experimentellen Werten besser beschreiben zu können. Mit der φ^6-Näherung ergibt sich für die Gleichgewichtslösung des Ordnungsparameters:

$$(Q/Q_0)^2 = -\xi/2 + \sqrt{(\xi/2)^2 + (\xi + 1 - \eta) \cdot (1 - \eta \coth(\Theta_s/T))} \tag{2.73}$$

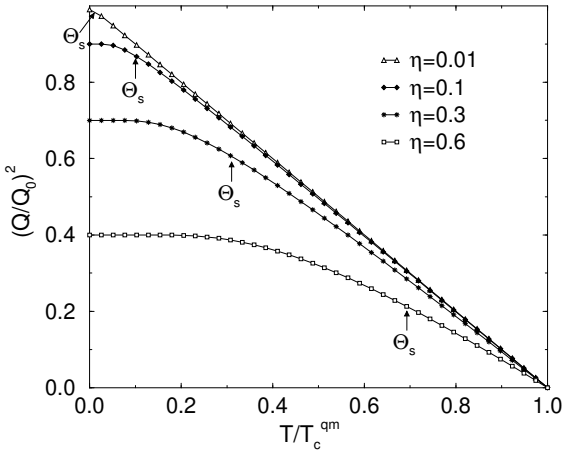
Verglichen zur φ^4-Näherung [Gl. 2.71] taucht nun ein weiterer freier Parameter ξ in der Gleichung auf, der im Wesentlichen durch das Verhältnis der Entwicklungskoeffizienten B und C gegeben ist:

$$\xi = B/(C \cdot Q_0^2) \tag{2.74}$$

Für $\xi \to \infty$, d.h. ($B > 0$, $C \to 0$) sind die beiden Lösungen Gl. 2.71 und Gl. 2.73 identisch. Der Kurvenverlauf des Ordnungsparameters in der φ^6-Näherung unterscheidet sich nur für Temperaturen oberhalb von $\approx \Theta_s/2$ von dem der φ^4-Näherung. Insbesondere bei T_c erkennt



(a) ξ-Abhängigkeit



(b) η-Abhängigkeit

Abbildung 2.3.: *(a) Vergleich des Ordnungsparameterverlaufes für verschiedene Werte von* ξ *mit willkürlich festgelegten Parametern* $\eta = 0.5$ *und* $\Theta_s/T_c^{qm} = 0.55$. *Deutlich erkennt man bei* T_c *den Übergang vom linearen Verlauf (*$\beta = 0.5$*) für die* φ^4*-Näherung (*$B \gg C$*) zum steileren Verlauf mit* $\beta = 0.25$ *im trikritischen Fall (*$B \ll C$*). (b) Veränderung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters in der* φ^4*-Näherung für verschiedene Werte von* η. *Das Sättigungsniveau* Q_s^2 *sinkt mit steigendem quantenmechanischen Einfluss während gleichzeitig* Θ_s, *markiert durch die Pfeile, ansteigt.*

man in Abb. 2.3(a) die Änderung des kritischen Exponenten β von 0.5 nach 0.25. Am empfindlichsten reagiert das System, wenn $\xi \approx 1$ ist, dort ändert sich der Kurvenverlauf drastisch. Eine Zunahme von η [Abbildung 2.3(b)] bedeutet im Wesentlichen eine Erhöhung der Sättigungstemperatur $\Theta_s/2$ gemäß Gleichung 2.70 sowie eine Reduktion des Sättigungsniveaus Q_s^2 um den Faktor $(1 - \eta)$.

2.3. Moderne Theorien

Nachdem im vorangegangen Abschnitt die wichtigsten klassischen Theorien zur Beschreibung von Kritikalitäten erläutert worden sind, soll in diesem Teil nun eine Einführung in die Idee der Skalentransformationen und Renormierungsgruppen gegeben werden. Diese sogenannten modernen Theorien versuchen, die stark korrelierten Freiheitsgrade in der Zustandssumme zu berücksichtigen. Die Divergenz der Korrelationslänge bewirkt bei T_c eine Translationsinvarianz. Aufgrund dieser Beobachtung entwickelte Ende der 60er Jahre KADANOFF [Kad66] die *Skalenhypothese*, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Die mathematische Implementierung der Skalenhypothese geschieht auf der Basis der *Renormierungsgruppentheorie*. Die Block-Spin-Transformation [Abschnitt 2.3.2] ermöglicht für einfache Modelle die Berechnung kritischer Exponenten in der Nähe des kritischen Punktes. WILSON [WK74] hat Anfang der siebziger Jahre durch die Einführung der *Impulsraum-Renormierung* und der ε-*Entwicklung* basierend auf der gleichen physikalischen Idee einen praktischeren Weg zur Berechnung von kritischen Exponenten entwickelt. Das Kapitel 2.3.3 soll das Prinzip dieser Technik verdeutlichen, ohne tief in die mathematischen Grundlagen einzudringen. Dabei orientiert sich die Darstellung hauptsächlich an den Arbeiten von WILSON, dem Buch von BINNEY *et al.* und dem Buch von LE BELLAC [Wil75, Wil85, BDFN92, LB91], die die Renormierungsgruppentheorie veranschaulichen.

2.3.1. Skalenhypothese

Motiviert durch die Beobachtung der Translationsinvarianz stellte KADANOFF 1966 die sogenannte *Skalenhypothese* auf, das ist die Annahme, dass das Gibbs-Potenzial[5] $\mathcal{F}(\tau, H)$ eine *generalisierte homogene Funktion* ist. Mathematisch formuliert bedeutet das, es existieren zwei Parameter a_τ, a_H, so dass die Bedingung

$$\mathcal{F}(\lambda^{a_\tau}\tau, \lambda^{a_H}H) = \lambda\mathcal{F}(\tau, H) \tag{2.75}$$

für alle reellen Werte λ erfüllt ist.

Unter dieser Voraussetzung kann man nun alle kritischen Exponenten durch die beiden freien Parameter a_τ und a_H ausdrücken. Dazu bildet man lediglich verschiedene partielle Ableitungen des Gibbs-Potenzials und nutzt die bekannten thermodynamischen Identitäten, worauf an dieser Stelle jedoch verzichtet werden soll. Man erhält also durch die Reduktion auf zwei freie Parameter Beziehungen zwischen den unterschiedlichen kritischen Exponenten. Diese Gleichungen entsprechen nun genau den aus der Thermodynamik hergeleiteten Relationen, die am Ende von Abschnitt 2.1 bereits erwähnt wurden, jedoch gilt hier das Gleichheitszeichen exakt! Dieses bemerkenswerte Ergebnis deutet bereits an, welche Möglichkeiten die Skalenhypothese zur Beschreibung kritischer Phänomene eröffnete.

Die Skalenhypothese von KADANOFF ist selbstverständlich nicht ohne physikalischen Hintergrund, sondern lässt sich durch heuristische Überlegungen herleiten. Zur Vereinfachung betrachtet KADANOFF [KGH$^+$67] in seiner ursprünglichen Überlegung ein d-dimensionales Gitter mit N Ising-Spins[6] s_i in einem magnetischen Feld h. Der Hamilton-Operator dieses

[5] Man könnte die Betrachtungen auch mit jedem anderen thermodynamischen Potenzial durchführen

[6] Die Spins können nur zwei Werte annehmen, Spin-up oder Spin-down

System lässt sich schreiben als

$$\mathcal{H} = -J\sum_{i,j} s_i s_j - h\sum_{i=1}^{N} s_i \tag{2.76}$$

mit der Kopplungskonstanten J.

Der Trick besteht in der Einteilung des Gitters in Blöcke der Kantenlänge La, wobei a die Gitterkonstante ist und L eine beliebige Zahl deutlich größer als Eins. Man erhält also $n \equiv N/L^d$ Blöcke mit jeweils L^d Spins. Abbildung 2.4 zeigt diese Einteilung im Falle $d = 2$ und $L = 5$. Der wesentliche Punkt ist hierbei die Voraussetzung, dass die Korrelationslänge ξ

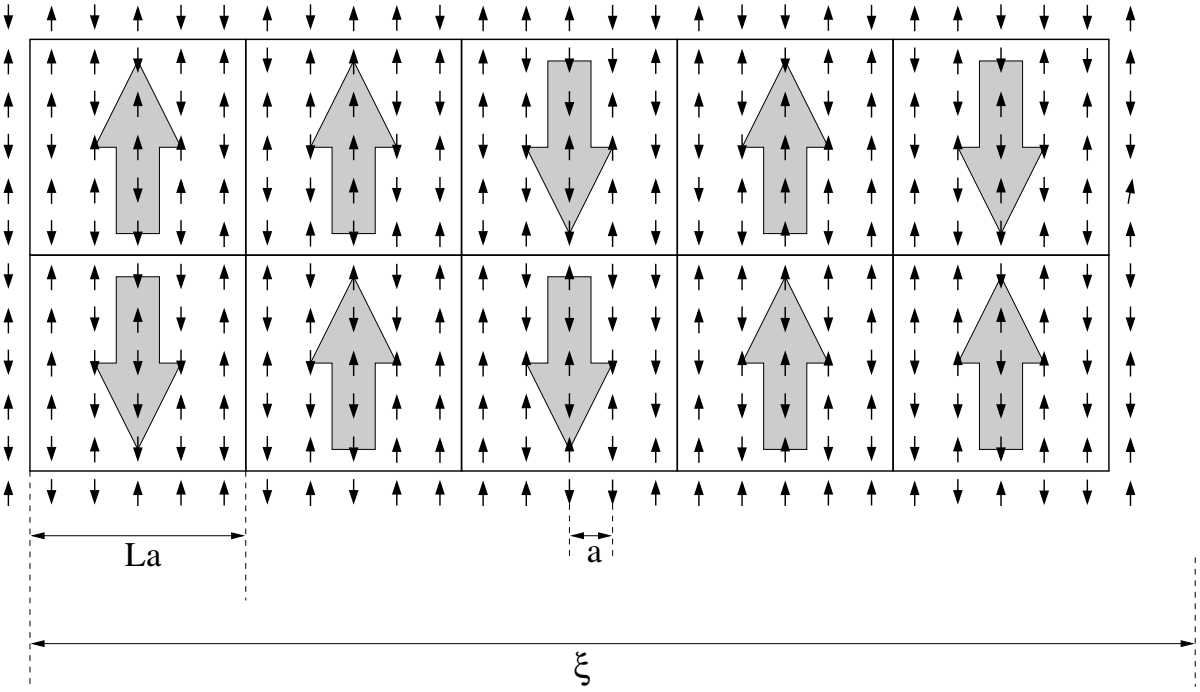


Abbildung 2.4.: *Kadanoff-Konstruktion. Das Spingitter wird in Blöcke der Kantenlänge La eingeteilt, wobei die Korrelationslänge* ξ *deutlich größer als La ist, aber* $L \gg 1$. *Die Majoritäts-Spinrichtung entscheidet über die Richtung des Block-Spins (schraffiert).*

deutlich größer als die Kantenlänge der Blöcke ist, dass sich das System also nah genug an seiner kritischen Temperatur befindet. Daraus ergibt sich der Temperaturbereich, in dem die folgenden Überlegungen Gültigkeit haben. Innerhalb eines Blockes sind demnach alle Spins miteinander korreliert, man kann so jedem Block einen *Block-Spin* zuschreiben; entweder die Spins zeigen mehrheitlich nach oben oder nach unten. Ersetzt man jetzt die ursprünglichen Spins im Hamilton-Operator [Gl. 2.76] durch diese Block-Spins, so kann man annehmen, dass die funktionale Form von $\mathcal{H}$ identisch bleibt, lediglich die Kopplung J sowie das magnetische Feld h müssen angepasst werden. Anstatt die Kopplungskonstante J zu betrachten, ist es auch möglich, die Veränderung der reduzierten Temperatur τ zu beschreiben, da diese direkt durch die Größe von J bestimmt wird. KADANOFF nahm an, dass die neuen Parameter $\tilde{h}$ und $\tilde{\tau}$ proportional zu den ursprünglichen Parametern sind, die Proportionalitätskonstanten nannte er L^x bzw. L^y mit beliebigen Werten x und y.

Da der Hamilton-Operator für das neue System dem alten Operator ähnlich ist, kann man erwarten, dass auch die thermodynamischen Potenziale in ihrer funktionalen Form identisch bleiben. Für das Gibbs-Potenzial heißt das zum Beispiel:

$$\mathcal{F}(\tilde{\tau},\tilde{h}) = L^d \mathcal{F}(\tau,h) \tag{2.77}$$

Dabei ist $\mathcal{F}(\tilde{\tau},\tilde{h})$ das Gibbs-Potenzial pro Block, und $\mathcal{F}(\tau,h)$ das Gibbs-Potenzial pro Teilchen. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(L^y\tau, L^x h) &= L^d \mathcal{F}(\tau,h) && (2.78)\\ \Leftrightarrow \mathcal{F}(L^{y/d}\tau, L^{x/d} h) &= L\mathcal{F}(\tau,h) \quad , && (2.79) \end{aligned}$$

was mit $a_\tau = y/d$, $a_H = x/d$ und $L = \lambda$ mathematisch equivalent zur Skalenhypothese [Gl. 2.75] ist. Der einzige Unterschied besteht darin, dass L im Gegensatz zu λ nicht beliebig ist, sondern die Randbedingung $1 \ll L \ll \xi/a$ erfüllen muss. Die Skalenhypothese gilt demnach nur für Temperaturen ausreichend nahe an T_c.

2.3.2. Block-Spin-Transformation

Die am Ende des vorherigen Abschnittes beschriebene KADANOFF-Konstruktion, bzw. Block-Spin-Technik stellt die Implementierung der physikalischen Idee der Skalenhypothese dar. Diese Transformation lässt sich auch mehrfach durchführen; jede einzelne Transformation besteht aus drei Schritten:

1. Einteilung des Gitters in geeignete Blöcke
2. Ermittlung des Blockspins für jede Zelle
3. Skalierung (Renormierung) des Maßstabes, so dass exakt das Urspungsgitter erhalten wird

Die Blöcke müssen so gewählt werden, dass man im dritten Schritt durch eine einfache Skalierung das ursprüngliche Gitter zurück erhält. Dadurch kann man sicherstellen, dass man dieselbe Blocktransformation beliebig oft auf das Gitter anwenden kann. Physikalisch bedeutet jede einzelne Transformation, dass die Fluktuationen des Ordnungsparameters innerhalb eines Blocks verschwinden, es bleiben nur noch Korrelationen übrig, die deutlich größer als die Blockmaße sind. Nach jeder Transformation muss man die Kopplungskonstanten[7] neu bestimmen. Aus den Kopplungen zwischen den einzelnen Spins werden Kopplungen zwischen den Blockspins, die sich sowohl in der Stärke als auch in der Reichweite unterscheiden können. Dazu renormiert man den Hamiltonoperator und nimmt an, dass der neue Operator die gleiche funktionale Form besitzt wie der alte. Man erhält mit dieser Annahme keine exakte Lösung, sondern eine Näherung des Hamiltonoperators. Die neuen Kopplungskonstanten liefern gerade die beste Anpassung des neuen $\tilde{\mathcal{H}}$ an den alten $\mathcal{H}$. Durch wiederholte Anwendung der Blocktransformation ändern sich die Kopplungsparameter also; dieses kann man z.B. in sogenannten Flusslinien-Diagrammen darstellen [Abb. 2.5]. Der dargestellte Raum ist der Kopplungsparameterraum, die Achsen werden durch die verschiedenen Kopplungsparameter

[7] Im obigen Beispiel $\tilde{J}$ und $\tilde{h}$, bzw. $\tilde{\tau}$

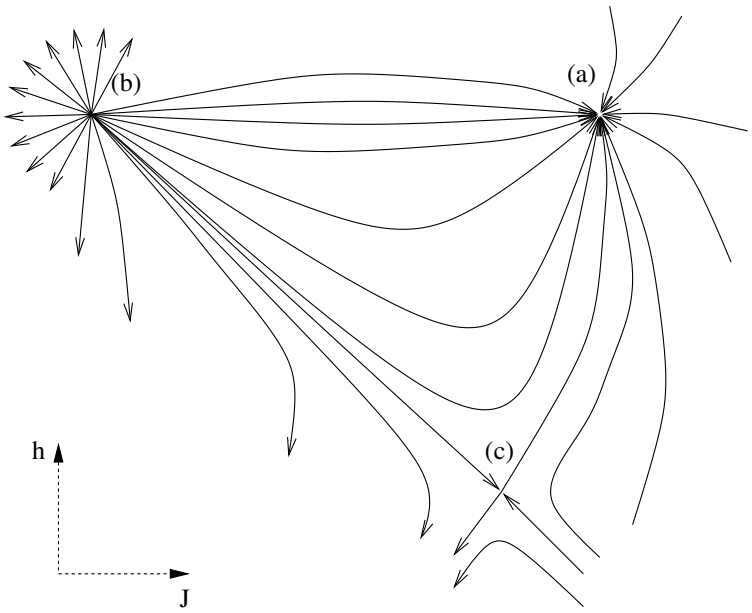


Abbildung 2.5.: *Flusslinienendiagramm mit drei verschiedenen Arten von Fixpunkten: (a) attraktiver Fixpunkt, (b) repulsiver Fixpunkt, (c) gemischter Fixpunkt oder Sattelpunkt (aus [BDFN92]).*

aufgespannt. Im Beispiel des letzten Abschnitts sind das z.B. J und h. Jeder Parametersatz entspricht demnach einem Punkt in der dargestellten Ebene. Eine Blocktransformation liefert einen neuen Punkt in der gleichen Ebene, der mit dem vorherigen durch eine Linie verbunden wird. Abhängig vom Startpunkt erhält man unterschiedliche Trajektorien im Parameterraum. Dabei können einige Sonderfälle auftreten, die in der Abbildung 2.5 dargestellt sind. Es existieren sogenannte Fixpunkte, das sind Parametersätze, die unabhängig von der Blocktransformation sind, oder anders gesagt, an diesen Punkten wird der Hamiltonoperator durch die Transformation sich selbst überführt. Man unterscheidet verschiedene Arten von Fixpunkten. Das entscheidende Kriterium ist das Verhalten der Parameterscharen in der direkten Umgebung des Fixpunktes. Ein *attraktiver Fixpunkt* (a) zeichnet sich dadurch aus, dass unendlich viele Trajektorien in diesem Punkt enden — die Parameter werden unabhängig von der Blocktransformation. Das genaue Gegenteil dazu ist der *repulsive Fixpunkt* (b), der Ausgangspunkt von unendlich vielen Flusslinien ist, jedoch niemals von einer Flusslinie geschnitten wird — dieser Parametersatz wird außer im trivialen Fall[8] niemals durch eine Blocktransformation erreicht. Schließlich gibt es sogenannte *gemischte Fixpunkte* (c), die ein Sattelpunktsverhalten zeigen. Von einer Richtung aus sind sie attraktiv, von der anderen Richtung her sind sie repulsiv. Wie sich im Weiteren zeigen wird, sind die Sattelpunkte gerade die interessanteste Art von Fixpunkten.

Für ein System, das einen Phasenübergang durchläuft, lassen sich leicht zwei attraktive Fixpunkte finden:

1. Bei beliebig großen Temperaturen werden irgendwann alle Variablen nur noch Zufallswerte annehmen, da die statistischen Schwankungen so groß sind. In dem Fall wird sich das renormierte System nach einer Blocktransformation nicht mehr vom ursprünglichen System unterscheiden, man ist also an einem Fixpunkt.
   Wählt man irgendeinen Startpunkt oberhalb der kritischen Temperatur, so wird die (endliche) Korrelationslänge ξ mit jeder Transformation um den Faktor L sinken. Die Blöcke sind also irgendwann nicht mehr miteinander korreliert ($\xi \to 0$), was genau dem Hochtemperatur-Fixpunkt entspricht. Dieser Fixpunkt ist also attraktiv.

[8] Nämlich, wenn man in diesem Fixpunkt startet

2. Für $T = 0$ befindet sich das System im Grundzustand, z.B. im Ferromagneten sind alle Spins parallel ausgerichtet. Dieser Zustand wird auch im renormierten System identisch erhalten bleiben, auch dieser Punkt stellt also einen Fixpunkt dar.
   An einem beliebigen Punkt unterhalb von T_c ist das System schon leicht geordnet, die spontane Magnetisierung im Ferromagneten hat einen endlichen Wert. Durch die Blocktransformation mittelt man über definierte Bereiche, und nach einer bestimmten Anzahl von Transformationen haben sich alle Schwankungen herausgemittelt und man erhält perfekte Ordnung in dem renormierten System. Das entspricht dem Tieftemperatur-Fixpunkt, und damit ist auch dieser Fixpunkt attraktiv.

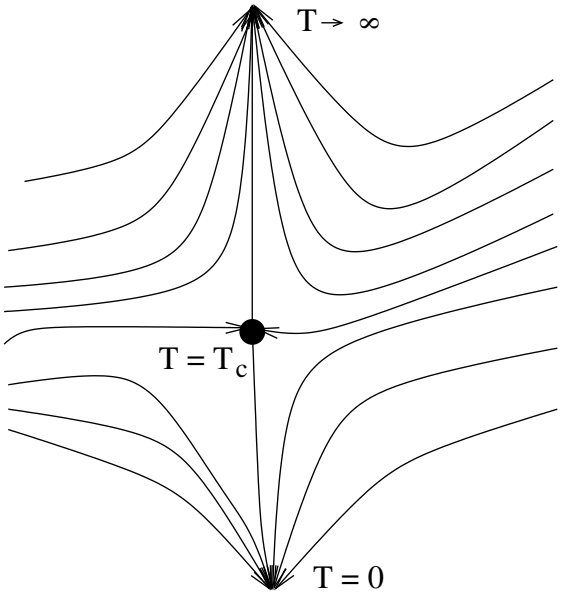


Abbildung 2.6.: *Typisches Flussliniendiagramm in einem System mit einem Phasenübergang. Man erkennt zwei attraktive Fixpunkte bei $T = 0$ und $T \to \infty$, die durch einen Sattelpunkt bei T_c voneinander getrennt sind (aus [BDFN92]).*

Dieser Zustand ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Zwischen diesen beiden attraktiven Fixpunkten, oder anders ausgedrückt, den beiden Potenzialmulden, liegt nun ein gemischter Fixpunkt, ein Sattelpunkt, der gerade den kritischen Punkt repräsentiert. Die Linie (oder i.A. Fläche), auf der $T = T_c$ gilt, nennt man *kritische Oberfläche*. Diese Fläche trennt den Bereich im Parameterraum, in dem das System zum Hochtemperatur-Fixpunkt strebt, von dem Bereich, in dem das System zum Tieftemperatur-Fixpunkt strebt. Der Verlauf der kritischen Oberfläche muss nicht, wie in diesem Beispiel, trivial sein, sondern kann in bestimmten Fällen sehr komplex werden. Wird als Startpunkt ein Parametersatz auf der kritischen Oberfläche gewählt, so strebt das System auf den gemischten (kritischen) Fixpunkt zu. Die Eigenschaften dieses Fixpunktes geben nun direkt Aufschluss über das kritische Verhalten des zu untersuchenden Systems.

Insbesondere können absolute Werte für die verschiedenen kritischen Exponenten berechnet werden. Man braucht dazu zunächst den Hamiltonoperator des Ursprungssystems, sowie die mathematische Form der Blocktransformation, die genau auf das System abgestimmt sein muss (s.o.). Damit können dann die Fixpunkte ermittelt werden. Kennt man die Lage des kritschen Fixpunktes, so kann man beobachten, was in der Nähe dieses Fixpunktes mit dem System passiert. Liegen die Startwerte sehr nah an der kritschen Temperatur, so wird die Trajektorie zunächst auf den kritschen Fixpunkt zustreben, dann aber zum Hoch- oder Tieftemperatur-Fixpunkt abbiegen. In dem Punkt, in dem die Trajektorie dem kritischen Punkt am nächsten ist, ändert sich der Hamiltonoperator nur sehr schwach mit jeder Blocktransformation. Diese Beobachtung kann man ausnutzen, um die absoluten Werte für die kritschen

Exponenten zu bekommen. Ein Problem liegt jedoch in der schlechten Konvergenz bei den, oft nur mit numerischen Methoden durchführbaren, Block-Spin-Transformationen im Ortsraum. Eine deutlich mächtigere Methode wurde von WILSON eingeführt.

2.3.3. Wilson-Renormierung

Die Idee von WILSON war, die Renormierung nicht im Ortsraum, sondern im Impulsraum durchzuführen. Dazu betrachtet man das Gitter im reziproken (Fourier-) Raum und führt die Integrationen nicht über Fluktuationen, sondern über die Wellenzahlen der Fluktuationen durch. Die Impulsraumrenormierung ist mathematisch nicht identisch zur Ortsraumrenormierung, sollte jedoch auf die gleichen Ergebnisse führen. Es lassen sich auf dieser Grundlage auch alle Skalengesetze herleiten, sowie die Gleichheit der kritischen Exponenten oberhalb und unterhalb von T_c [siehe Seite 5]. Eine ausführliche und verständliche Beschreibung der mathematischen Rechnungen findet man z.B. in [BDFN92] oder [LB91].

Als Startpunkt braucht man weiterhin das Funktional des Hamilton-Operators in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter, z.B. den Landau-Ansatz aus Gleichung 2.43. Diese Form des Hamilton-Operators nennt man in der Renormierungsgruppentheorie oft auch das Gauß'sche Modell. Anstatt nun die Block-Spin-Transformation im Ortsraum durchzuführen, betrachtet man alle Vorgänge im Fourier-Raum. Die Mittelung über Bereiche $a \leq x \leq s \cdot a$ im Ortsraum wird nun ersetzt durch Integration der Zustandssumme über Wellenzahlen $\Lambda/s \leq k \leq \Lambda$ mit $\Lambda = 1/a$ und der sogenannten Dilatationszahl $s > 1$. Der zweite Schritt besteht in der Renormierung der Längen-, bzw. Impulseinheiten und der Renormierung der relevanten Felder, in diesem Fall des Ordnungsparameters.

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &\rightarrow \mathbf{k}' = s\mathbf{k} \\ \varphi(\mathbf{k}) &\rightarrow \varphi'(\mathbf{k}') = s^y \varphi(\mathbf{k}) \end{aligned} \tag{2.80}$$

Hier findet man auch die Skalenhypothese wieder, in diesem Fall für den Ordnungsparameter. Der Exponent y ist im Gauß'schen Modell direkt mit dem krtischen Exponenten η verknüpft: $y = \eta/2 - 1$. Formal lässt sich der renormierte Hamilton-Operator $\mathcal{H}'$ sofort hinschreiben:

$$e^{-\mathcal{H}'(\varphi')/k_B T} = \left[\int \prod_{\Lambda/s \leq k \leq \Lambda} d\varphi(\mathbf{k}) e^{-\mathcal{H}(\varphi)/k_B T} \right]_{\varphi(\mathbf{k}) \rightarrow s^{-y}\varphi'(s\mathbf{k})} \tag{2.81}$$

Diese Integration kann, je nach der funktionalen Form des Hamilton-Operators, beliebig kompliziert werden. Im Allgemeinen sucht man zunächst die Fixpunkte des Systems und untersucht dann mit Hilfe von Störungstheorie das kritische Verhalten in der Nähe der Fixpunkte. Dieses Verfahren wird in der Literatur unter dem Namen ε-Entwicklung diskutiert. Die Lösung des Gauß'schen Modells liefert nur für den unphysikalischen Fall $d \geq 4$ exakt die gleichen kritischen Exponenten wie die Landau-Näherung. Für $d < 4$ ergeben sich Abweichungen vom klassischen Verhalten. Die ε-Entwicklung erster Ordnung liefert z.B. für den kritischen Exponenten der Korrelationslänge

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{12} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad , \tag{2.82}$$

wobei $\varepsilon = 4 - d$ die Abweichung vom 4-dimensionalen Fall angibt.

Die von WILSON eingeführten Methoden liefern Ergebnisse, die viele experimentellen Befunde reproduzieren konnten. In den letzten Jahren wurden die mathematischen Methoden der Renormierungsgruppentheorie, insbesondere aufgrund deren Bedeutung in der Quantenelektrodynamik der Elementarteilchenphysik, stark weiterentwickelt. Zum Einstieg in die komplexen Formalismen der sogenannten Eichfeldtheorien sei das Buch von LE BELLAC [LB91] empfohlen. Dort wird auch ausführlich auf den Zusammenhang mit kritischen Phänomenen bei strukturellen Phasenumwandlungen eingegangen.

2.4. Grundzüge der Soft-mode Theorie

In den bisherigen Abschnitten wurde ausschließlich statisches Verhalten untersucht, die Dynamik, d.h. die Zeitabhängigkeit der kritischen Fluktuationen wurde nicht in Betracht gezogen. Aussagen über die Dynamik von Phasenübergängen können z.B. mit Hilfe der von COCHRAN und ANDERSON [Coc60, And60] entwickelten *soft-mode*-Theorie gemacht werden, die einen Formalismus zur Beschreibung von strukturellen Phasenübergängen gibt. Die Idee bestand darin, den Phasenübergang als Instabilität des Kristalls gegenüber einer besonderen Eigenschwingungsmode zu betrachten. Die Frequenz dieser Schwingungsmode verschwindet gerade bei der Phasenübergangstemperatur, das zugehörige Phonon wird soft-mode-Phonon genannt. In der Tieftemperaturphase verzerrt sich das Kristallgitter, um die soft-mode zu stabilisieren, die Verzerrung entspricht gerade der eingefrorenen Amplitude der Normalschwingung. Die dynamische Suszeptibilität wird dabei durch einen gedämpften harmonischen Oszillator mit der soft-mode-Frequenz $\omega(\mathbf{q},T)$ und der Dämpfungskonstanten γ_0 beschrieben:

$$\chi^{-1}(\mathbf{q},\omega) = \omega^2(\mathbf{q},T) - \omega^2 - 2i\omega\gamma_0 \tag{2.83}$$

Mit inelastischen Streumethoden, z.B. Neutronenstreuung, hat man Zugang zur Fouriertransformation der dynamischen Suszeptibilität. Die Transformation von Gleichung 2.83 führt zu einem Peak bei einem Energieübertrag von $\hbar\omega(\mathbf{q},T)$ mit einer Breite, die durch die Dämpfungskonstante γ_0 gegeben ist. Man spricht von einem überdämpften Oszillator, wenn $\gamma_0 > \omega(\mathbf{q},T)$ gilt. In dem Fall divergiert die dynamische Suszeptibilität für Frequenzen, deren Realteil Null ist, d.h. die ausgelenkten Atome relaxieren exponentiell[9] zurück in ihre Ruhelage, es existiert keine echte Schwingung mehr. Mit Annäherung an die kritische Temperatur wird diese Bedingung immer erfüllt, da die Dämpfungskonstante im Wesentlichen temperaturunabhängig ist und die soft-mode-Frequenz gerade bei T_c verschwindet.

Die in dieser Arbeit verwendete elastische Röntgenbeugung ermöglicht die Messung der statischen Suszeptibilität. Deren Realteil ist mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität über die Kramers-Kronig-Relation verknüpft:

$$\mathcal{R}e\{\chi(\mathbf{q})\} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{I}m\{\chi(\mathbf{q},\omega)\}\omega^{-1}d\omega \tag{2.84}$$

Hier erhält man für die statische Suzeptibilität die Näherung

$$\chi(\mathbf{q},T) \approx \omega^{-2}(\mathbf{q},T) \quad , \tag{2.85}$$

[9] $e^{i\omega} = e^{-|\omega|}$

und aus dem Vergleich mit dem Ergebnis der Landau-Näherung [Gln. 2.52 und 2.55] ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der soft-mode-Frequenz:

$$\omega^2(\mathbf{q}, T) = a^{\pm} |T - T_c| \cdot (1 + \xi^2 \mathbf{q}^2) \tag{2.86}$$

Dabei ist $a^{\pm}$ in der Notation von Kapitel 2.2.3 gleich $2a'$ für $T \geq T_c$ bzw. $4a'$ für $T < T_c$. Somit kann man über die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der soft-mode-Frequenz, z.B. mit inelastischer Neutronenstreuung, den kritischen Exponenten γ bestimmen.

Der antiferrodistortive Übergang bei 105 K

3

Strukturelle Phasenumwandlungen treten in vielen Festkörpern auf. Ein großer Teil des heutigen Wissens über die Physik der strukturellen Phasenübergänge wurde durch Experimente an Strontiumtitanat erlangt, das aufgrund seiner einfachen Kristallstruktur eine Art Drosophila-Charakter für die Festkörperphysik erlangt hat. Nicht zuletzt ist die Züchtung von Strontiumtitanatkristallen hervorragender Qualität schon seit längerem möglich. Mit der Weiterentwicklung der experimentellen Methoden wurden immer genauere Untersuchungen der kritischen Phänomene möglich — kristallographische Parameter können z.B. immer exakter bestimmt werden. Dadurch wurden auch immer wieder neue Phänomene entdeckt, die man zunächst an einfachen Substanzen zu verstehen versucht, bevor man sich an komplexere Strukturen wagt. So ist auch nach fast 30 Jahren die Untersuchung von Strontiumtitanat ein hochaktuelles Thema, da immer noch nicht alle entdeckten Phänomene verstanden sind.

In diesem Kapitel soll die Modellsubstanz Strontiumtitanat vorgestellt werden, insbesondere der Mechanismus des strukturellen Phasenüberganges bei 105 K. Nach einer kurzen Beschreibung der für das Verständnis wichtigen Grundlagen zum antiferrodistortiven Phasenübergang von $SrTiO_3$ folgt zunächst eine Übersicht über die bisherigen experimentellen Ergebnisse zum Mechanismus des Phasenüberganges. Anschließend [Abschnitt 3.3] werden die bisherigen Ergebnisse zum kritischen Verhalten in der Nähe der Übergangstemperatur diskutiert. Im kritischen Verhalten wurde experimentell sowohl die Existenz zweier Zeit- als auch zweier Längenskalen festgestellt. Diese von den theoretischen Voraussagen abweichenden Beobachtungen werden zum Abschluß dieses Kapitels beschrieben.

3.1. Grundlagen

Strontiumtitanat kristallisiert in der Perowskitstruktur — bei Raumtemperatur ist das System kubisch mit einer Gitterkonstanten von ca. 3.905 Å. Eine Einheitszelle besteht aus drei O^{2-}-Ionen, einem Ti^{4+}-Ion und einem Sr^{2+}-Ion, die Strukturformel lautet $SrTiO_3$. Die Strontiumionen bilden ein kubisches Grundgitter [Abb. 3.1], das Titanion im Zentrum des Kubus ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. Die kristallographische Raumgruppe von $SrTiO_3$ ist in der Hochtemperaturphase *Pm3m*.

Unterhalb einer Temperatur von etwa 105 K ändert sich die Symmetrie des Gitters. Ursache ist die Rotation des Sauerstoffoktaeders um eine der drei kubischen Hauptachsen, z.B. die *c*-Achse. Die Auslenkung der Atome ist sehr klein, maximal etwa 0.07 Å. Durch diese kleine Auslenkung jedoch verändert sich die Periodizität des Gitters, wie man in Abb. 3.2 sehen kann. Da sich benachbarte kubische Elementarzellen jeweils ein Sauerstoffatom teilen, ergibt sich zwangsläufig, dass in der Rotationsebene (*ab*-Ebene) jeweils benachbarte Oktaeder gegensinnig ausgelenkt werden[1]. Somit wird die Symmetrie erst nach zwei kubischen

[1] Deshalb der Name „antiferrodistortiv“.

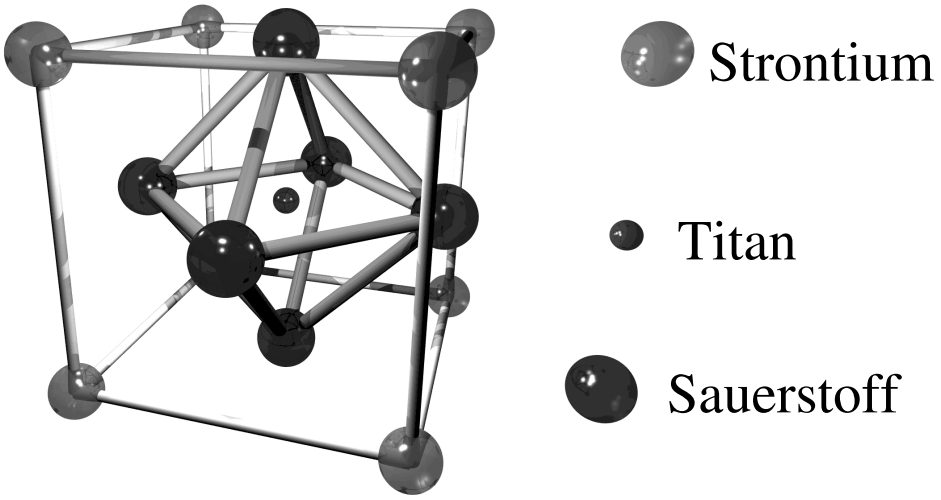


Abbildung 3.1.: *Einheitszelle von $SrTiO_3$. Das kubische Grundgitter wird von den Strontiumionen aufgebaut, die Sauerstoffionen sind oktaedrisch um das zentrale Titanion angeordnet.*

Elementarzellen wieder erhalten, was durch die dunkel schraffierte Fläche in der Abbildung angedeutet wird. Es existiert aber auch eine primitive Elementarzelle (hell schraffiert) in der Tieftemperaturphase, nämlich eine um 45° gegenüber der alten Zelle gedrehte Fläche mit der Kantenlänge $a_t = \sqrt{2}a$.
Bei $SrTiO_3$ beobachtet man auch in c-Richtung eine alternierende Rotationsrichtung der Sauerstoffoktaeder. Die Symmetrie wird also in dieser Richtung auch erst nach $2a$ wieder erhalten. Die primitive Einheitszelle der Tieftemperaturphase ist demnach tetragonal und enthält vier Strukturformeleinheiten, die entsprechende Raumgruppe heißt *I4/mcm*. Die Verdopplung der Gitterkonstante (in der pseudokubischen Einheitszelle) in der Tieftemperaturphase führt zu einer Halbierung der Gitterkonstanten im reziproken Raum, d.h. auch an Positionen mit halbzahligen Miller-Indizes kann man Röntgenreflexe beobachten. Diese *Überstrukturreflexe* sind ein wichtiges Indiz für den Phasenübergang.

Oft behält man aus anschaulichen Gründen auch in der Tieftemperaturphase die kubische Indizierung der kristallographischen Reflexe bei, die Umrechnung von den kubischen zu den tetragonalen Indizes kann durch eine Transformationsmatrix angegeben werden:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_t = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_c \tag{3.1}$$

Da jedoch die c-Richtung, also die Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder in jede der drei kubischen Hauptachsen zeigen kann, transformiert jeder kubischer Reflex $(h,k,l)_c$ in drei tetragonale Reflexe, die sich mit Gleichung 3.1 durch Permutation[2] der kubischen Indizes errechnen lassen. Der kubische (220) transformiert so also zu den tetragonalen (040), ($\bar{2}$24) und (224)-Reflexen. Diese drei tetragonalen Reflexe stammen dann aus unterschiedlichen Bereichen im Kristall, sogenannten *Domänen*, in denen jeweils die c-Achse in eine der drei verschiedenen kubischen Hauptrichtungen zeigt.

[2]Einsetzen von $(l,h,k)_c$ und $(k,l,h)_c$ auf der rechten Seite der Gleichung 3.1

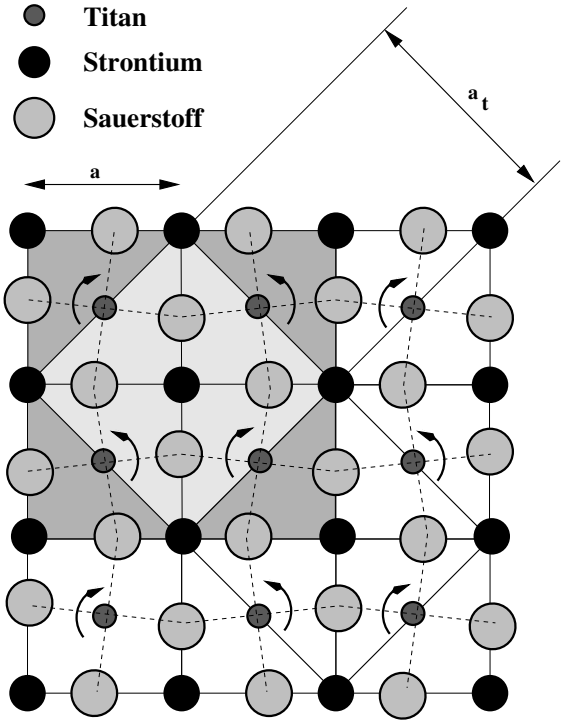


Abbildung 3.2.: *Elementarzelle von $SrTiO_3$ unterhalb der kritischen Temperatur. Benachbarte Sauerstoffoktaeder rotieren in entgegengesetzte Richtungen, deshalb wird die Symmetrie in der gezeichneten ab-Ebene erst nach zwei Gitterkonstanten a wieder erhalten. Die neue (pseudo-)kubische Einheitszelle ist dunkel unterlegt. Die tetragonale Einheitszelle ist um 45° gedreht (hell unterlegt). Für die tetragonale Gitterkonstante in der ab-Ebene gilt $a_t = \sqrt{2}a$.*

Bei der Nutzung der pseudokubischen Indizes in der Tieftemperaturphase muss aber trotzdem die tetragonale Symmetrie beachtet werden. Man muss mit der tetragonalen Indizierung die Auswahlregeln der Tieftemperaturphase überprüfen. Da die primitive Elementarzelle eben nicht mehr kubisch ist, sind nicht, wie man aufgrund der Verdopplung der Gitterkonstante annehmen könnte, alle halbzahligen Reflexe erlaubt. Die Auswahlregeln für die Raumgruppe *I4/mcm* lauten (a): $h+k+l$ gerade, falls alle Miller-Indizes von Null verschieden sind, und (b): k und l gerade, falls $h = 0$. Damit ergibt sich z.B. für den kubischen (2.5 0.5 0.5), dass nur zwei der drei möglichen Domänen zur Streuung an diesem reziproken Gitterpunkt beitragen[3]. Man kann zeigen, dass für den kubischen $(h/2, k/2, l/2)$ mit ungeraden Werten h,k,l nur dann alle Domänen erlaubt sind, wenn alle drei Millerindizes verschieden sind.

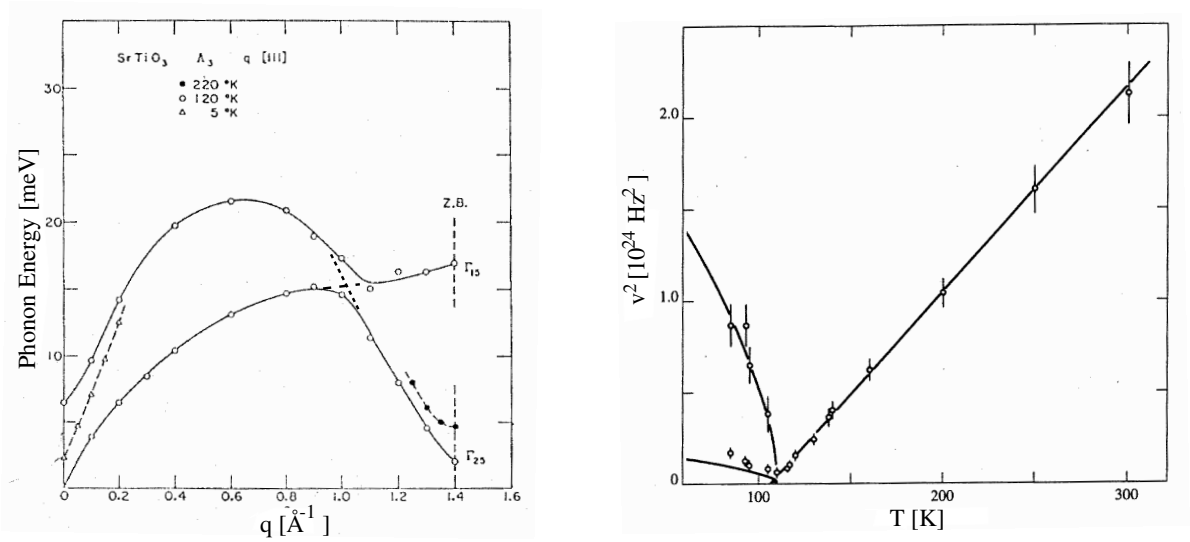
3.2. Experimente zum Mechanismus der Phasenumwandlung

Zu Beginn der sechziger Jahre wurden in $SrTiO_3$ bei verschiedenen Experimenten Anomalien im Temperaturbereich um 110 K festgestellt. Die Absorption von Ultraschall stieg bei dieser Temperatur dramatisch an [BR63], außerdem zeigten die elastischen Konstanten anomales Verhalten [KM62]. COWLEY untersuchte 1964 mit inelastischer Neutronenbeugung die Phononendispersionskurven in der Nähe des Γ-Punktes (Ursprung des reziproken Raums) [Cow64]. Er stellte zusätzlich ein Modell für die Gitterdynamik in $SrTiO_3$ auf, und sagte damit auf der Basis seiner Daten voraus, dass der Kristall gegenüber einer seiner Eigenmoden am *M*-Punkt ([110]-Richtung) oder am *R*-Punkt ([111]-Richtung) instabil sein würde. Dabei benutzte er die grundlegenden Ideen zur Beschreibung von Gitterschwingungsinstabilitäten,

[3] Der $(015)_t$ ist wegen Bedingung (b) verboten.

die 1960 im Rahmen der soft-mode-Theorie entwickelt wurden [siehe dazu Kaitpel 2.4 auf Seite 25].

Das mikroskopische Bild der strukturellen Umwandlung wurde dann 1967 von UNOKI und SAKUDO [US67] und von MÜLLER *et al.* [MBW68] mit Hilfe von Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen (ESR) entwickelt. Sie konnten zeigen, dass die Sauerstoffoktaeder um die *c*-Achse rotieren; die Auslenkung der Oktaeder nimmt mit Erniedrigung der Temperatur unterhalb von T_c kontinuierlich zu, was bedeutet, dass es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Der maximale Rotationswinkel bei 4 K wurde von ihnen zu 1.4° bestimmt. Der Rotationswinkel φ wurde als Ordnungsparameter [vergleiche Kapitel 2 ab Seite 3] des Phasenüberganges identifiziert. Die Periodizität in *c*-Richtung konnte auf der Basis ihrer Daten nicht gezeigt werden, jedoch favorisierten UNOKI und SAKUDO die (korrekte) Lösung, dass übereinanderliegende Oktaeder ebenfalls gegensinnige Rotationen durchführen. Die entsprechende Phononenmode breitet sich also gerade in [111]-Richtung aus, im soft-mode-Bild sollte also eine Schwingungsmode am *R*-Punkt kondensieren.



(a) *q*-Abhängigkeit in [111]-Richtung.

(b) *T*-Abhängigkeit.

Abbildung 3.3.: *(a) Phononendispersionsrelation für* $\mathbf{q}\|[111]$. *Die* Γ_{25}*-Mode wird instabil am Rand der Brillouinzone (aus [SY69]). Die gestrichelten Linen bei* $q \sim 1\,\text{Å}^{-1}$ *und* $E \sim 15\,meV$ *wurden nachträglich eingefügt, um den tatsächlichen Verlauf der Phononenäste darzulegen. (b) Temperaturabhängigkeit der soft-mode-Frequenz (aus [CBD69]). Unterhalb von* T_c *spaltet die Mode in zwei optische Moden auf.*

Den experimentellen Nachweis dazu lieferten SHIRANE und YAMADA [SY69], sowie COWLEY *et al.* [CBD69] durch inelastische Neutronenstreuung. Sie bestimmten die Phononendispersionsrelation oberhalb und unterhalb von T_c in [111]-Richtung [Abbildung 3.3(a)]. Der energetisch niedrigste Phonon-Ast, die Γ_{25}-Mode, kondensiert am Rand der Brillouinzone mit Annäherung an T_c. In der Abbildung ist zum Vergleich auch die Γ_{15}-Mode mit eingezeichnet, deren Energie nicht am Zonenrand verschwindet. Die Abbildung erweckt den Eindruck, dass die Γ_{25}-Mode akustischen Charakter hat, da die Energie der Mode bei $q = 0$ verschwindet. Tatsächlich sind nur die Trendlinien in der Abbildung 3.3(a) falsch gezeichnet. Der akustische

Ast der Γ_{15}-Mode schneidet bei $q \sim 1\text{Å}^{-1}$ die optische Γ_{25}-Mode, was durch die nachträglich eingefügten gestrichelten Linien verdeutlicht werden soll.

Die Temperaturabhängigkeit der soft-mode-Frequenz am *R*-Punkt ist in Abbildung 3.3(b) dargestellt. Oberhalb von T_c erkennt man den linearen Verlauf in der Auftragung ω^2 als Funktion von T, der der Vorhersage der soft-mode-Theorie entspricht (Gl. 2.86 auf Seite 26). Unterhalb der Übergangstemperatur ist die Phononenmode in zwei Äste aufgespalten, abhängig davon, ob die Rotationsachse der Oktaeder parallel (Singlett) oder senkrecht (Dublett) zum Polarisationsvektor des einfallenden Neutronenstrahls liegt. Diese beiden Äste konnten auch mit Raman-Spektroskopie beobachtet werden [FW68, FSW68], die energetisch niedrigere Mode ist die zweifach entartete E_g-Mode, die andere Linie entspricht der A_{1g}-Mode.

Die Raman-Spektroskopie ist nur auf optische Äste in der Nähe des Zentrums der Brillouinzone sensitiv. Der *R*-Punkt der kubischen Brillouinzone entspricht dem Γ-Punkt der tetragonalen Brillouinzone, und am Zonenrand (der kubischen Phase) wird in der Tieftemperaturphase die Γ_{25}-Mode Raman-aktiv. Deswegen kann mit der Raman-Spektroskopie nur unterhalb von T_c die soft-mode beobachtet werden, oberhalb von T_c muss man andere Methoden wählen, wie z.B. die inelastische Neutronenbeugung.

Durch diese Experimente wurde klar, dass die soft-mode-Theorie den strukturellen Phasenübergang bei 105 K beschreiben kann. Am Rand der Brillouinzone (*R*-Punkt) friert die Schwingungsmode Γ_{25} bei dieser Temperatur ein — die Frequenz der Mode geht gegen Null. Aufgrund dieser Instabilität ändert sich die Struktur des Gitters. Ein umfassendes Modell zur Gitterdynamik in $SrTiO_3$ stellte STIRLING vor [Sti72], der ebenfalls mit inelastischer Neutronenbeugung das Verhalten der akustischen und optischen Moden über die gesamte Brillouinzone verfolgte. Er konnte so alle elastischen Konstanten des Systems berechnen mit dem Ergebnis, dass das zentrale Titanion und die Sauerstoffionen sehr stark aneinander gebunden sind. Die Wechselwirkung Ti-O ist um einen Faktor 10 größer als die zwischen Strontium und Sauerstoff. Dieses legt nahe, dass der Sauerstoffoktaeder als Einheit betrachtet werden kann, die sich im Gitter bewegt.

Nimmt man an, dass der Sauerstoffoktaeder bei der Rotation starr bleibt [Ale69, SSO+85], so sieht man, dass in der Rotationsebene die (pseudo-kubische) Gitterkonstante a in der Tieftemperaturphase kleiner sein muss als die entsprechende Größe a_0 in der Hochtemperaturphase. Es ergibt sich:

$$a(T) = a_0(T) \cdot \cos\varphi \tag{3.2}$$

Dabei ist $a_0(T)$ die extrapolierte Gitterkonstante der Hochtemperaturphase unter Berücksichtigung der thermischen Expansion. Wenn man nun annimmt, dass sich das Volumen der Einheitszelle durch den Phasenübergang nicht ändert ($a_0(T)^3 = a(T)^2 \cdot c(T)$), so muss der Oktaeder sich in *c*-Richtung ausdehnen. Für die tetragonalen Gitterkonstanten $a(T)$ und $c(T)$ kann man dann durch Taylorentwicklung dieser Beziehung eine Näherung angeben:

$$\begin{aligned}
\frac{a_0(T)}{c(T)} &= \left(\frac{a(T)}{c(T)}\right)^{\frac{2}{3}} \\
&= 1 + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{a(T)}{c(T)} - 1\right) + \mathcal{O}\left(\left(\frac{a(T)}{c(T)} - 1\right)^2\right) \\
&\approx \frac{2}{3}\frac{a(T)}{c(T)} + \frac{1}{3}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow a_0(T) \quad = \quad \frac{2}{3}a(T) + \frac{1}{3}c(T) \tag{3.3}$$

Aus den Gleichungen 3.2 und 3.3 ergibt sich dann mit ($\cos\varphi \approx 1 - \varphi^2/2$)

$$\frac{c(T)}{a_0(T)} - 1 = \varphi^2 \quad . \tag{3.4}$$

Die Größe $(c/a_0 - 1)$ wird als *spontane Verzerrung* bezeichnet und ist ein sekundärer[4] Ordnungsparameter des strukturellen Phasenübergangs in $SrTiO_3$. Über den einfachen Zusammenhang aus Gleichung 3.4 sind also der primäre und der sekundäre Ordnungsparameter direkt miteinander verknüpft.

3.3. Das kritische Verhalten in der Nähe der Übergangstemperatur

Im Kapitel 2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass das Temperaturverhalten des Systems besonders in der Nähe der kritschen Temperatur nicht allein mit den klassischen Methoden beschrieben werden kann. Von Interesse ist auch die Untersuchung der renormierungsgruppentheoretischen Forderung nach der Gleichheit der kritischen Exponenten oberhalb und unterhalb von T_c.

In den meisten Experimenten zum kritischen Verhalten können die kritischen Exponenten nicht in beiden Phasen gemessen werden, jedoch gibt es einige sehr sorgfältige Messungen, die die Universalität der kritischen Exponenten bestätigen können. HATTA *et al.* [HSMB77] präparierten die $SrTiO_3$-Proben als flache Parallelepipede, deren größte Fläche in [110]-Richtung zeigte, so dass die Kristalle in der tetragonalen Phase nahezu monodomän waren. Bei der Messung der spezifischen Wärme zeigte sich dann für zwei verschiedene Proben jeweils ein symmetrisches kritisches Verhalten bezüglich der jeweiligen kritischen Temperatur in einem Bereich von $|\tau| < 0.1$ mit einem kritischen Exponenten von $\alpha = \alpha' \approx 0.14$. Dieser Wert liegt nahe an dem theoretischen Wert $\alpha = 0.125$ für den dreidimensionalen Ising-Fall ($n = 1, d = 3$), bestätigt also sehr schön die Existenz kritischen Verhaltens ober- und unterhalb von T_c. Außerdem zeigen diese Experimente die Gleichheit der kritischen Exponenten in den beiden verschiedenen Phasen, obwohl die Amplituden nicht symmetrisch bezüglich T_c sind.

3.3.1. Die tetragonale Phase, $T < T_c$

MÜLLER und BERLINGER fanden durch Messungen des Ordnungsparameters φ mit ESR [MB71] in einem Temperaturbereich von $\tau = -0.06$ bis $\tau = 0$ einen kritischen Exponenten $\beta = 0.33(2)$. Der absolute Wert für β weicht deutlich von den klassischen Vorhersagen ($\beta = 0.5$) ab. Außerdem fanden sie eine exzellente Übereinstimmung ihrer $SrTiO_3$-Daten mit den an $LaAlO_3$ gewonnenen Ergebnissen. $LaAlO_3$ besitzt genau wie $SrTiO_3$ die Perowskitstruktur. Bei etwa 797 K durchläuft das System ebenfalls einen strukturellen Phasenübergang

[4] Weil die Symmetrieänderung durch die Verzerrung bereits in der Symmetrieänderung durch den primären Ordnungsparameter enthalten ist.

zweiter Ordnung, jedoch rotieren hier die AlO_6-Oktaeder nicht um eine der kubischen Hauptachsen, sondern um die [111]-Richtung. Der bei $SrTiO_3$ und $LaAlO_3$ identische Verlauf des Ordnungsparameters in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur verdeutlicht experimentell die Universalität der kritischen Phänomene. Da die Symmetrie des Phasenübergangs für beide Systeme dieselbe ist (d und n sind identisch), erhält man, unabhängig von der Beschaffenheit der einzelnen Atomsorten, die gleichen kritischen Exponenten.

RISTE *et al.* untersuchten mit Neutronenbeugung die integrale Intensität des $1/2(113)$-Überstrukturreflexes von $SrTiO_3$ im Bereich zwischen 79 und 115 K [RSOF71]. Die integrale Intensität I_{hkl} des Überstrukturreflexes ist proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters, dessen Temperaturabhängigkeit nach Gl. 2.4 [Seite 5] den Exponenten β definiert:

$$I_{hkl} \propto \varphi^2 \propto \tau^{2\beta} \tag{3.5}$$

Den kritischen Exponenten konnten sie zwischen $\tau = -0.26$ und $\tau = 0$ mit großer Genauigkeit anpassen, also in einem wesentlich größeren Bereich als zuvor MÜLLER und BERLINGER. Der dabei gewonnene absolute Wert von $\beta = 0.343(1)$ stimmte sehr gut mit dem aus den ESR-Daten bestimmten Wert überein.

Messungen der spezifischen Wärme ($\beta = 0.35(2)$) [SGJ+98] und des Domänen-Zwillingswinkels ($\beta \sim 0.4$) [CS98] bestätigten diese Ergebnisse. β weicht also deutlich von den klassischen Vorhersagen ab. Dagegen wurde unterhalb von T_c für den kritischen Exponenten der Suszeptibilität, der sich ebenfalls aus den Daten für die spezifische Wärme berechnen lässt, der klassische Wert von $\gamma = 1.004(6)$ gefunden [SGJ+98].

HAYWARD *et al.* [HS98, HS99] konnten mit Hilfe der Landau-Theorie in φ^6-Näherung [siehe Kap. 2.2.5] das Temperaturverhalten des Ordnungsparameters von 0 K bis $\approx 0.99 T_c$ anpassen und schlossen daraus, dass die kritischen Fluktuationen, wenn überhaupt, nur extrem dicht (maximal $0.01 \cdot T_c$) am Übergang in Betracht gezogen werden müssen. Für $T < 0.99 \cdot T_c$ jedoch reichte die quantenmechanische Erweiterung des Landau 2-4-6-Potenzials aus, um die Daten vollständig zu beschreiben. Damit wird auch der beobachtete klassische Wert für γ unterhalb von T_c bestätigt. Der niedrige Wert für den kritischen Exponenten β wird durch die Nähe des Systems zu einem trikritischen Übergang erklärt, obwohl durch verschiedene experimentelle und theoretische Arbeiten klar ist, dass der kritische Punkt in $SrTiO_3$ bikritischer Natur ist, siehe z.B. [MB75, Mül84].

In dem Ansatz für die Freie Energie in [HS98] wird ein einkomponentiger Ordnungsparameter Q benutzt, das entspricht der Annahme $n = 1$. Unterhalb von T_c hat der Ordnungsparameter in einer Domäne nur noch einen Freiheitsgrad, der durch die Orientierung der c-Achse vorgegeben ist. Nach dem Modell aus [HS99] sind die Wechselwirkungen zwischen den Domänen gegenüber denen innerhalb der Domänen zu vernachlässigen. Diese Voraussetzungen können sich sehr nah bei T_c ändern, dort erwartet man einen Übergang zu nicht-klassischen Exponenten. Experimentell konnte dieser Übergang jedoch bisher nicht gezeigt werden.

3.3.2. Die kubische Phase, $T > T_c$

Die Situation in der kubischen Phase ist eine vollkommen andere: Die Dimensionalität des Ordnungsparameters ist $n = 3$, da keine Hauptachse ausgezeichnet ist. Die kritischen Fluktuationen dominieren das System.

Die Beobachtung der Fluktuationen oberhalb von T_c ermöglicht die Messung der kritischen Exponenten γ und ν. Laut Gl. 2.20 [Seite 7] ist der an den Korrelationen gebeugte Anteil der Intensität lorentzförmig. Dieses lässt sich nur oberhalb von T_c am Ort des Überstrukturreflexes beobachten, da dort kein Bragg-Reflex das schwache diffuse Signal der Korrelationen überlagert. Die Halbwertsbreite κ der lorentzförmigen Streuverteilung entspricht dann der reziproken Korrelationslänge, und die maximale Intensität I_{Max} ist proportional zur Suszeptibilität χ.

$$HWHM \propto \kappa \propto \tau^{\nu} \tag{3.6}$$

$$I_{Max} \propto \chi \propto \tau^{-\gamma} \tag{3.7}$$

Die Bestimmung der kritischen Exponenten γ und ν zeigte ebenfalls Abweichungen von den klassisch erwarteten Exponenten. SHAPIRO *et al.* [SASR72] konnten mit Neutronenbeugung wegen der vergleichsweise schlechten experimentellen Auflösung nur sehr grobe Ergebnisse erzielen, für γ ermittelten sie im Temperaturbereich $0.013 \leq \tau \leq 0.100$ einen Wert von $\gamma = 2.0(5)$, der auf jeden Fall größer ist als der klassische Wert $\gamma = 1$. TÖPLER *et al.* [TAH77] ermittelten mit Neutronenstreuexperimenten für zwei verschiedene Proben Werte zwischen $\gamma = 1.21$ und $\gamma = 1.53$, für β erhielten sie unterhalb von T_c wieder den obigen Wert: $\beta = 0.34$. Die Verbesserung der instrumentellen Auflösung durch die Nutzung von Röntgenstrahlung anstatt von Neutronen ermöglichte auch eine Bestimmung des Exponenten der Korrelationslänge. ANDREWS [And86] bestimmte die Werte $\nu = 0.83(5)$ für $0.02 < \tau < 0.5$ und $\gamma = 1.4(1)$ für $0.04 < \tau < 0.5$. Alle experimentellen Werte für die kritischen Exponenten lagen also mehr oder weniger deutlich über den klassischen Exponenten.

LEGUILLOU und ZINN-JUSTIN [LZJ80] konnten mit den modernen Methoden der Renormierungsgruppentheorie einen Satz von Exponenten berechnen, der deutlich besser zu den experimentellen Ergebnissen passt, als die Vorhersagen der klassischen Theorien [siehe Tab. 3.1]. Für $SrTiO_3$ gilt $n = 3$ und $d = 3$ (Heisenberg-System), jedoch muss die kubische Anisotropie für den Ordnungsparameter berücksichtigt werden. Für diesen Fall konnten bisher noch keine exakten Vorhersagen gemacht werden. NATTERMANN [Nat76] zeigte, dass die Werte der kritischen Exponenten nur sehr nahe bei T_c nicht von der Anisotropie beeinflusst werden, sonst jedoch größer als im isotropen Fall sein sollten.

3.3.3. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse zum kritischen Verhalten

In Tabelle 3.1 sind die experimentellen und theoretischen Exponenten gegenübergestellt. Die experimentellen Werte streuen relativ stark, jedoch kann man ablesen, dass oberhalb von T_c die klassische Theorie sicherlich keine korrekten Ergbnisse für das kritische Verhalten von $SrTiO_3$ am strukturellen Phasenübergang voraussagt. Die experimentellen Werte für γ und ν liegen aber auch eher leicht über den theoretischen Vorhersagen von LEGUILLOU *et al.* [LZJ80], was darauf hindeutet, dass die kubische Anisotropie in den Renormierungsgruppen-Rechnungen mitberücksichtigt werden müsste. Klammert man die Messung von [SGJ+98] aus, so liegen auch unterhalb von T_c die experimentellen Werte nahe an den Vorhersagen für das dreidimensionale Heisenberg-System, bzw. im Fall von [HSMB77] nahe an den Vorhersagen des Ising-Modells. Wie oben beschrieben, ist zwar möglich, die Daten mit Hilfe der Landau-Theorie vollständig zu beschreiben, jedoch steht die Schulssfolgerung von HAYWARD

et al. [HS99], dass keine kritischen Fluktuationen unterhalb von T_c existieren, in krassem Widerspruch zur Renormierungsgruppentheorie und zusätzlich zu den anderen hier präsentierten experimentellen Befunden.

Quelle	Technik	α	β	γ	ν
$T < T_c$					
[MB71]	ESR		0.33(2)		
[RSOF71]	Neutronen		0.343(1)		
[SGJ$^+$98]	spez. Wärme		0.35(2)	1.004(6)	
[HSMB77] ($n = 1$)	spez. Wärme	0.14(5)			
$T > T_c$					
[SASR72]	Neutronen			2.0(5)	
[TAH77]	”			1.21	
[TAH77]	”			1.53	
[And86]	Röntgen			1.4(1)	0.83(5)
[HSMB77]	spez. Wärme	0.14(5)			
[Sta71]	3d-Ising-Modell	0.125	0.325	1.24	0.63
[LZJ80]	Moderne Theorien	-0.115	0.3645	1.386(4)	0.705(3)
s. Kap. 2	Klassische Theorien	0	0.5	1.0	0.5

Tabelle 3.1.: *Vergleich der experimentellen und theoretischen kritischen Exponenten. Die auf der Basis der Renormierungsgruppentheorie gewonnenen Werte von* LEGUILLOU *et al. [LZJ80], bzw. für* $n = 1$ *die theoretischen Werte des Ising-Modells, geben die experimentellen Werte deutlich besser wieder als die klassischen Exponenten.*

Die Hauptprobleme bei der Messung kritischer Exponenten sind die instrumentelle Auflösung und die Bestimmung der kritischen Temperatur. Auch die Wahl des Anpassungsbereichs für die reduzierte Temperatur ist schwierig, da die theoretischen Exponenten prinzipiell nur im Grenzfall $\tau \to 0$ gelten. Oft stellt man z.B. die Suszeptibilität oder Korrelationslänge in doppelt logarithmischer Auftragung gegen die reduzierte Temperatur dar und sucht nach dem Bereich, in dem sich eine lineare Beziehung finden lässt. Ein weiteres großes Problem ist das Auftauchen von Streubeiträgen, die nicht durch gewöhnliche kritischen Fluktuationen erklärt werden können. Eine grundsätzliche Voraussetzung aller Theorien zur Beschreibung kritischer Fluktuationen ist die Annahme, dass die Fluktuationen nur auf einer Längen- und einer Energieskala stattfinden. Tatsächlich jedoch hat man experimentell sowohl zwei unterschiedliche Energie-, bzw. Zeitskalen als auch zwei unterschiedliche Längenskalen für die Fluktuationen gefunden. Im Folgenden wird zunächst die Erscheinung zweier Zeitskalen beschrieben, die in der Literatur unter dem Namen *Central peak* diskutiert wird. Danach wird das Phänomenen der zwei Längenskalen, oder der *scharfen Komponente* der kritischen Streuung, ausführlich erklärt.

3.4. Der Central peak

Bei den Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung beobachtete man außer dem Signal von der soft-mode zusätzlich ein sehr intensives, quasi-elastisches Streumaximum bei der Frequenz $\omega = 0$ [RSOF71, SASR72]. Dieses zentrale Signal (Central peak) konnte bis sehr weit

oberhalb von T_c verfolgt werden ($\tau < 1$). Die Energie-Breite des Signals war auflösungsbegrenzt. TÖPLER *et al.* [TAH77] bestimmten eine maximale Energiebreite von 1 μeV, der Central peak muß also von Prozessen mit sehr großen Relaxationszeiten stammen, also eindeutig einer anderen Zeitskala als die der soft-mode. Die Existenz des Central peaks stellt deshalb einen Widerspruch zur Skalenhypothese dar, die darauf basiert, dass das System durch nur eine Zeitskala repräsentiert wird.

Es gibt unterschiedliche Erklärungsansätze dafür, die in dem Übersichtsartikel von COWLEY [Cow96b] beschrieben werden. Die zur Zeit favorisierte Idee ist, dass lokale symmetriebrechende Defekte den Effekt verursachen [HV76, HSF78, BC80, ST91]. Die äußerst langsame Dynamik dieser Defekte bedingt die kleine Energie-Breite in den inelastischen Streuspektren. Kürzlich beobachteten WANG *et al.* [WZS98] mit Hilfe von Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) die Existenz von blasenförmigen strukturellen Gitterdefekten, die im gesamten Kristallvolumen verteilt sind und schlugen vor, dass diese Defekte für das Auftreten des Central peaks verantwortlich sind.

Auch zur Röntgenbeugung trägt der Central peak bei. Die Energie der soft-mode liegt etwa im meV-Bereich, die Energieauflösung von Röntgenbeugungsexperimenten ist jedoch in der Regel deutlich geringer, so dass die gebeugte Intensität jeweils der Summe des soft-mode-Beitrags und des Central peak-Beitrags entspricht. SHIRANE *et al.* [SCMS93] zeigten, dass die mit der Röntgenbeugung gemessene Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen den gleichen Temperaturverlauf hat wie der Mittelwert der mit Neutronenbeugung bestimmten Korrelationslängen von soft-mode und Central peak.

Die Vermutung, dass die scharfe Komponente den gleichen Ursprung hat wie der Central Peak, wird dadurch widerlegt, dass der Temperaturverlauf der Korrelationslänge des Central Peak-Beitrages sich deutlich von dem der Korrelationslänge der scharfen Komponente unterscheidet. Demnach erzeugt der Central peak keine zusätzliche Längenskala in den kritischen Fluktuationen, das Auftreten der scharfen Komponente hat eine andere Ursache.

3.5. Die scharfe Komponente

Bei den ersten systematischen Untersuchungen der *R*-Punkt-Instabilität von $SrTiO_3$ mit Röntgenbeugungsmethoden entdeckte ANDREWS [And86], dass das Profil eines Überstrukturreflexes knapp oberhalb von T_c nicht durch eine einfache Lorentzverteilung beschrieben werden konnte. Er beobachtete zusätzlich ein sehr scharfes Signal, das am Besten durch eine Lorentzquadrat-Funktion approximiert werden konnte. Es zeigte sich, dass diese Komponente der kritischen Streuung im **q**-Raum isotrop ist.

$$I_{krit} = I_{Lor} + I_{Lq} \tag{3.8}$$

$$I_{Lor} = \frac{\chi_{Lor}}{1 + \sum_i \left(\frac{q_i}{\kappa_{Lor,i}}\right)^2} \tag{3.9}$$

$$I_{Lq} = \frac{\chi_{Lq}}{\left(1 + \left(\frac{\mathbf{q}}{\sigma_{Lq}}\right)^2\right)^2} \tag{3.10}$$

Die lorentzförmige (breite) Komponente ist im Gegensatz zur scharfen Komponente anisotrop [SCMS93], dieses drückt sich in Gl. 3.9 durch die unterschiedlichen Halbwertsbreiten $\kappa_{Lor,i}$ in

verschiedene Richtungen im **q**-Raum aus. In Abschnitt 6.2.2 wird ausführlich auf die funktionale Form des Streuprofils eingegangen. Abbildung 3.4 zeigt einen typischen Scan 1 K oberhalb von T_c an der Position eines Überstrukturreflexes. Man erkennt die beiden verschiedenen Komponenten, die Maxima[5] entsprechen den jeweiligen Suszeptibilitäten χ_{Lor} der breiten und χ_{Lq} der scharfen Komponente. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der einzelnen Streubeiträge sind:

$$\mathrm{FWHM}_{Lor} = 2\kappa_{Lor} \tag{3.11}$$

$$\mathrm{FWHM}_{Lq} = 2\sqrt{\sqrt{2}-1}\cdot\sigma_{Lq} \tag{3.12}$$

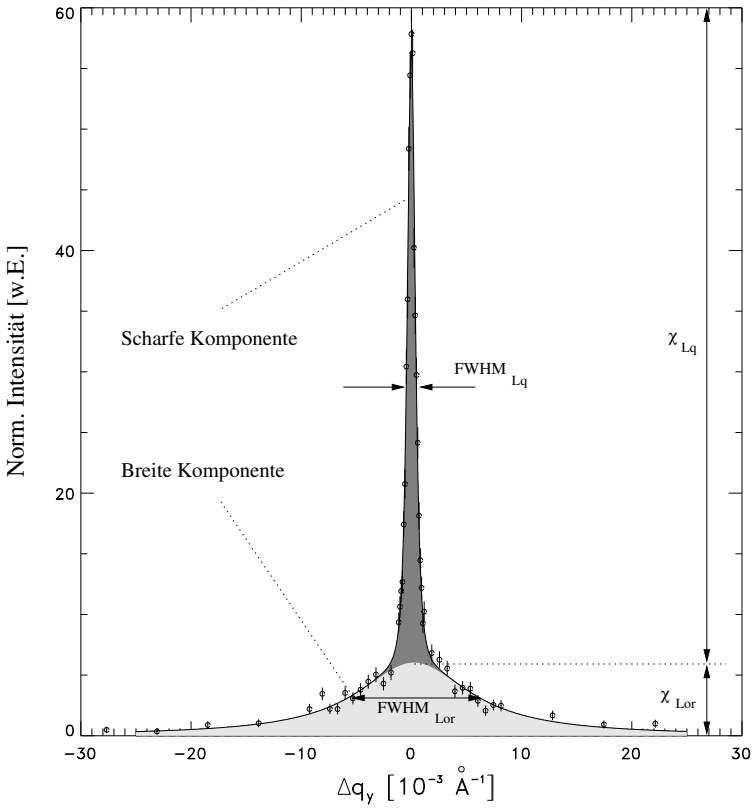


Abbildung 3.4.: *Profil der kritischen Streuung im* **q***-Raum etwa* 1 *K oberhalb von* T_c*. Die lorentzförmige, breite Komponente wird von der lorentzquadratförmigen, scharfen Komponente überlagert. Die jeweiligen Suszeptibilitäten ergeben sich nach Entfaltung der Daten aus den Maxima.*

Die scharfe Komponente, aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Braggpeak oft auch Quasi-Braggpeak genannt, wurde seitdem in sehr vielen Systemen mit Phasenübergängen beobachtet, und zwar nicht nur an den strukturellen Übergängen in $SrTiO_3$, $RbCaF_3$, $KMnF_3$, $CuGeO_3$ und Rb_2ZnCl_4 [RNCG86, GCM87, GRN87, NC87, NHV88, MHS$^+$90, HFB$^+$95, HSH$^+$95, ZMH$^+$96], sondern auch in Systemen mit magnetischen Phasenübergängen: Ho, NpAs, Tb, UO_2, USb, $Fe_{75}Ni_{25}$ [THG$^+$93, THH$^+$94, LSLR94, GHMS95, WGG$^+$96, PNS$^+$98, GMOR98]. Es hat sich gezeigt, dass der Quasi-Braggpeak nur in einer oberflächennahen Schicht von maximal 100 μm auftaucht [GHMS93, HHS$^+$94, GHMS95, HHS$^+$95, NRSS95, RDS$^+$97]. Dieses ist ein Grund dafür, dass der Effekt nicht mit Neutronenbeugungsexperimenten entdeckt worden ist, sondern mit der Röntgenstrahlung, deren Eindringtiefe in den Kristall in der Regel nur einige μm beträgt. Neutronen haben eine große Eindringtiefe, sie

[5] Zur Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung siehe Kapitel 6.1.3.

durchdringen sehr dicke Proben und messen so die Volumeneigenschaften von Kristallen. Ein weiterer methodischer Vorteil der Röntgenbeugungsexperimente liegt in der besseren **q**-Raum-Auflösung im Vergleich zu den klassischen Neutronenstreumethoden, die erst die Trennung der beiden Streuanteile ermöglicht.

Außerdem wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der Qualität der Oberfläche, verändert durch Politur, Ätzen oder Verkratzen, und dem Auftauchen der scharfen Komponente beobachtet. Das Verhältnis der scharfen zur breiten Komponente steigt mit zunehmender Rauhigkeit der Oberfläche an [And86, GCM87, NC87, MHS$^+$90, THH$^+$94, WGG$^+$96], jedoch fehlt bisher der Nachweis eines exakten quantitativen Zusammenhanges. Bei allen bisherigen Experimenten zur zweiten Längenskala konnte gezeigt werden, dass der Temperaturverlauf sowohl der Suszeptibilität (χ_{Lq}) als auch der Halbwertsbreite ($\propto \sigma_{Lq}$) der scharfen Komponente einem Potenzgesetz folgt. Dieses entspricht der Existenz von zwei zusätzlichen kritischen Exponenten γ_s und ν_s, die analog zu den entsprechenden Exponenten für die breite Komponente durch die Gleichungen 2.6 bzw. 2.7 [Seite 5] definiert sind. Die Werte für γ_s und ν_s sind meistens größer als die kritischen Exponenten der breiten Komponente, jedoch ist kein einheitlicher Trend zu erkennen [Cow96a, ZMH$^+$96]. Bei einigen Experimenten konnte sogar eine Veränderung der Werte für die breite Komponente mit Auftauchen des Quasi-Braggpeaks beobachtet werden [And86, THH$^+$94].

Die Existenz der zweiten Längenskala stellt zunächst einmal die Skalenhypothese in Frage, jedoch sucht man wegen des großen Erfolges der Renormierungsgruppentheorie, und damit der Skalenhypothese, auf dem Gebiet der Phasenübergänge nach anderen Lösungen für dieses Problem. Man geht davon aus, dass Defekte und Verzerrungen in der Nähe der Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Die unterschiedlichen theoretischen Konzepte werden in Kapitel 4.1 eingehend beschrieben.

Störung des idealen Systems durch Defekte

4

Der Einfluss von Defekten auf das kritische Verhalten in der Nähe des strukturellen Phasenüberganges ist sowohl theoretisch als auch experimentell intensiv erforscht worden. Ein theoretisches Verständnis der physikalischen Prozesse im gestörten System ist deshalb wichtig, weil man experimentell praktisch nie wirklich ideale Proben untersuchen kann, sondern stets Defekte in Kauf nehmen muss. Dabei gibt es unterschiedlichste Arten von Defekten, eindimensionale Punktdefekte kommen ebenso vor wie Linien- oder Flächendefekte. Eine Klassifizierung der unterschiedlichen Defektarten findet man z.B. in [HV76] oder in [Bru80]. In diesem Kapitel sollen zunächst die theoretischen Modelle zitiert und die relevanten Ergebnisse diskutiert werden.

Die grundlegende Annahme der meisten theoretischen Arbeiten ist, dass die kritsche Temperatur eines Systems von der Defektkonzentration abhängt. Entscheidend ist dann neben der Art der Defekte (Punkt-, Linien-, Flächendefekte) vor allem deren räumliche und zeitliche Verteilung im Kristall. Im Allgemeinen sind die Defekte statistisch verteilt, man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Defekten, außerdem zwischen relaxierter (*annealed*) und eingefrorener (*quenched*) Unordnung. Relaxierte Unordnung liegt vor, wenn das System bei der Bildung der Defekte stets die Zeit hatte, das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Für den physikalisch am meisten interessierenden Fall der eingefrorenen Unordnung, in der die Defekte thermisch nicht relaxiert sind, konnte HARRIS [Har74] eine Bedingung herleiten, die angibt, wann das kritische Verhalten eines Systems durch die Existenz von kurzreichweitigen Defekten beeinflusst wird:

$$\alpha > 0 \tag{4.1}$$

Dabei ist α der krititsche Exponent der spezifischen Wärme. Bei Erfüllung dieses sogenannten Harris-Kriteriums können die sich die Werte der kritischen Exponenten im Defektsystem im Vergleich zum idealen System verändern [Khm75, GL76].

Dieses Kritierium bietet die Grundlage für verschiedene theoretische Arbeiten. IMRY und WORTIS [IW79] wendeten das Harris-Kriterium zur Beschreibung des Einflusses von Defekten auf Phasenübrgänge erster Ordnung an. Von WEINRIB und HALPERIN [WH83] wurde der theoretische Ansatz von HARRIS für Defekte mit langreichweitigen Korrelationen weiterentwickelt. Auf der Basis dieser Arbeiten gibt es verschiedene Modelle, mit denen das Auftreten der zweiten Längenskala in der kritischen Streuung erklärt werden soll. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die theoretischen Ansätze, eine ausführliche Zusammenfassung findet sich z.B. in [Cow96a].

Anschließend soll der Einfluss von Punktdefekten auf das kritische Verhalten durch einen renormierungsgruppentheoretischen Ansatz untersucht werden. Die Existenz neuer, defektinduzierter Fixpunkte wird erläutert, und mögliche Szenarien für Systeme mit Punktdefekten werden beschrieben. Die Darstellung orientiert sich an den Ergebnissen von KAUFMANN [Kau00], von dem auch die theoretischen Modellrechnungen durchgeführt worden sind.

4.1. Erklärungsmodelle für die Existenz der scharfen Komponente

Die Existenz von zwei verschiedenen Längenskalen in den kritischen Fluktuationen oberhalb eines strukturellen Phasenübergangs stellt das Grundprinzip der Beschreibung kritischer Phänomene in Frage. Die experimentellen Arbeiten haben gezeigt, dass die scharfe Komponente nur in einem oberflächennahen Bereich von bis zu $100\,\mu$m zu beobachten ist. Eine Möglichkeit, diese experimentellen Beobachtungen mit den gültigen Theorien in Einklang zu bringen, bietet die Annahme, dass das gemessene Streusignal aus einer Überlagerung von zwei Beiträgen aus unterschiedlichen Volumenanteilen der jeweiligen Probe besteht. Die Volumenanteile können entweder räumlich in der Probe getrennt sein, also z.B. der oberflächennahe Bereich und das Kristallinnere, oder sie können im oberflächennahen Bereich statistisch vermischt sein. Der erste Fall wird in der Arbeit von ALTARELLI *et al.* [ANnP95] favorisiert, was im folgenden Teil beschrieben wird. Der zweite Fall entspricht dem Ansatz von IMRY und WORTIS [IW79], der in Abschnitt 4.1.2 erläutert werden soll.

COWLEY schlug vor, dass die Existenz der Oberfläche und die Anwesenheit von Verspannungen die kritische Streuung beeinflussen könnte. Die wesentlichen Ideen zu diesem Weg, das Problem zu beschreiben, werden in Abschnitt 4.1.3 vorgestellt.

4.1.1. Einfluss langreichweitiger Defekte auf das kritische Verhalten

Bei der Anwesenheit von Defekten fluktuiert die lokale Phasenübergangstemperatur $T_c(\mathbf{r}) = T_c + \delta T_c(\mathbf{r})$ nach dem Ansatz von WEINRIB und HALPERIN [WH83] in Abhängigkeit vom Ort $\mathbf{r}$ in der Probe. Die räumlichen Korrelationen der T_c-Fluktuationen können durch ein Potenzgesetz beschrieben werden:

$$\langle \delta T_c(\mathbf{r}) \delta T_c(\mathbf{r}') \rangle = g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \propto |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-a} \tag{4.2}$$

Dabei ist a ein Maß für die Reichweite der Korrelationen der T_c-Fluktuationen. $g(\mathbf{r})$ symbolisiert die Korrelationsfunktion. WEINRIB und HALPERIN [WH83] zeigten, dass im Fall von langreichweitigen Korrelationen ($a < d$) das kritische Verhalten durch einen neuen *Unordnungs*-Fixpunkt beschrieben wird, sofern das „modifizierte“ Harris-Kriterium erfüllt ist:

$$a\nu - 2 < 0 \tag{4.3}$$

Dieses ergibt sich aus dem Harris-Kriterium unter Anwendung des Skalengesetzes $\alpha = 2 - d\nu$ und der Berücksichtigung von $a < d$. Dieser neue *Unordnungs*-Fixpunkt wird durch einen neuen Satz von kritischen Exponenten beschrieben, insbesondere wird der Exponent der Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen zu $\nu_s = 2/a$. Mit Gleichung 4.3 ergibt sich $\nu < \nu_s$, d.h. der kritische Exponent des Defektsystems ist größer als der des idealen Systems.

Um diesen Ansatz auf reale Proben zu übertragen, haben ALTARELLI *et al.* [ANnP95] einen Zugang zur Berechnung des Parameters a vorgeschlagen. Das Verzerrungsfeld ε, das durch die homogene Verteilung einer bestimmten Defektsorte erzeugt wird, soll durch

$$\varepsilon \propto \mathbf{r}^{-b} \tag{4.4}$$

beschrieben werden. Dieselbe Ortsabhängigkeit ergibt sich auch für die Änderung der Phasenübergangstemperatur, da diese proportional zum Verzerrungsfeld ε ist:

$$\delta T_c(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{-b} \tag{4.5}$$

Um eine Beziehung zwischen den Paramtern a und b herzuleiten, entwickelt man die Fouriertransformationen von Gleichung 4.5 und Gleichung 4.2 für kleine $\mathbf{q}$, das entspricht einer Berücksichtigung der langreichweitigen Korrelationen im Ortsraum. Es ergibt sich:

$$\delta T_c(\mathbf{q}) \propto \mathbf{q}^{b-(d-d_{def})} \tag{4.6}$$

$$\tilde{g}(\mathbf{q}) \propto \mathbf{q}^{a-(d-d_{def})} \tag{4.7}$$

Hier ist d_{def} die Dimension der Defekte, also $d_{def} = 0$ für Punktdefekte, $d_{def} = 1$ für Liniendefekte usw., $\tilde{g}(\mathbf{q})$ ist die Fouriertransformierte von $g(\mathbf{r})$. Aus Gleichung 4.2 kann man ablesen, dass die Korrelationsfunktion in erster Näherung zum Quadrat der T_c-Verschiebungen proportional ist, damit ergibt sich durch Dimensionsanalyse:

$$a = 2b - (d - d_{def}) \tag{4.8}$$

Mit Hilfe von Gleichung 4.8 kann man demnach entscheiden, ob das Verzerrungsfeld, das von einer bestimmten Art von Defekten erzeugt wird, ein relevantes Feld für die Renormierungsgruppentheorie darstellt und damit die kritischen Exponenten beeinflusst, oder nicht. Ein Beispiel ist der magnetische Phasenübergang in Holmium oder Terbium. Dort wurde die scharfe Komponente mit einem kritischen Exponenten $\nu_s \sim 1$ [THH$^+$94] für Ho, bzw. $\nu_s \sim 1.3$ [GHMS93] für Tb, beobachtet. Der kritische Exponent ν_b der breiten Komponente ist in diesen Fällen kleiner als 0.6. Aus dem modifizierten Harris-Kriterium folgt sofort, dass alle Defektsorten mit $a \leq 3$ relevante Verzerrungsfelder im Sinne der Renormierungsgruppentheorie erzeugen. In den hexagonalen Systemen Holmium und Terbium kann man davon ausgehen, dass sehr viele Stufenversetzungen in den Basalebenen existieren. Die Ortsabhängigkeit der Verzerrungsfelder dieser Liniendefekte ist aus der Theorie der Versetzungen, z.B. [Fri64], bekannt. Es gilt $b = 2$, also mit Gl. 4.8 auch $a = 2$. Für den kritischen Exponenten der Korrelationslänge des Defektsystems ergibt sich daraus $\nu_s = 1$, was sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen für die scharfe Komponente übereinstimmt. Für den kritischen Exponenten der Suszeptibilität ergibt sich in dem defektdominierten System ein Wert von $\gamma_s = 4/a = 2\nu_s$, in diesem Beispiel also $\gamma_s = 2$, was jedoch überhaupt nicht zu den experimentellen Ergebnissen passt (Ho: $\gamma_s \sim 4$ [THH$^+$94], Tb: $\gamma_s = 1.6$ [GHMS93]).

Dieses Erklärungsmodell geht also davon aus, dass die scharfe Komponente ihren Ursprung in der Streuung in von Defekten dominierten Bereichen hat, wohingegen die breite Komponente in einem anderen Teil des Kristalls entsteht, nämlich dort, wo das kritische Verhalten nicht durch die Existenz von Verzerrungsfeldern beeinflusst wird. Zum Beispiel könnte man annehmen, dass im Inneren einer Probe keine relevanten Verzerrungsfelder existieren, jedoch in der Nähe der Oberfläche durch die Existenz von langreichweitigen Defekten das kritische Verhalten geändert wird. Untersucht man die Probe z.B. mit Röntgenstrahlung, deren Eindringtiefe so groß ist, dass beide Volumenanteile zur Streuung beitragen, so sieht man eine Überlagerung beider Streubeiträge. In diesem Fall sollte es dann jedoch auch möglich sein, durch die Einschränkung des Streuvolumens im Ortsraum die scharfe Komponente isoliert zu beobachten. Dieses ist experimentell bisher noch nicht gelungen. Möglicherweise liegt

aber auch im oberflächennahen Bereich in der Oberflächenebene eine Verteilung der defektarmen und defektreichen Bereiche vor. Damit könnte die experimentell beobachtete Koexistenz der beiden Streuanteile in der kritischen Streuung erklärt werden.

Zur Erklärung des Linienprofils der defektdominierten Streuung argumentierten PAPOULAR *et al.* [PNnP97], dass aufgrund der statistischen Verteilung der Defekte die Korrelationsfunktion mit der Verteilungsfunktion der Defekte, also z.B. einer Gaußfunktion, überfaltet werden muss. Die resultierende Funktion entspricht einer Lorentzfunktion, wenn die Varianz Δ des Verzerrungsfeldes sehr klein gegen die Korrelationslänge κ ist, allerdings entspricht die Faltung in etwa einem lorentzquadratförmigen Streuprofil, wenn $\Delta \approx \sqrt{2\ln 2}\kappa$ gilt. Demnach verändert sich die Form des Streuprofils mit der Temperatur, da die Korrelationslänge temperaturabhängig ist.

4.1.2. Einfluss von Ordnungsparameterclustern

In der Arbeit von IMRY und MA [IM75] wurde das Harris-Kriterium [Gl. 4.1] benutzt, um das kritische Verhalten von Defektsystemen bei Phasenübergängen erster Ordnung zu beschreiben. In dem Fall geht man davon aus, dass in der Umgebung eines Defektes ein geordneter Bereich entsteht, der sich bereits oberhalb von T_c in der Tieftemperaturphase befindet. In diesem Bereich existiert also ein lokaler Ordnungsparameter, im Folgenden werden diese Bereiche Ordnungsparametercluster genannt. Mit Annäherung an die Phasenübergangstemperatur wachsen diese Bereiche, und das Streusignal eines solchen Systems wird gut durch die Überlagerung einer Lorentz- und einer Lorentzquadrat-Funktion beschrieben. Allerdings haben dann beide Terme die gleiche Korrelationslänge κ und damit auch den gleichen kritischen Exponenten ν. Das Auftauchen der zwei verschiedenen Längenskalen lässt sich mit diesen Annahmen nicht beschreiben.

IMRY und WORTIS [IW79] konnten durch heuristische Überlegungen Kriterien aufstellen, wann sich durch die Bildung der Ordnungsparametercluster das kritische Verhalten des Systems ändern sollte. Zu dem Zeitpunkt dieser Veröffentlichung war das Phänomen der zweiten Längenskala der kritischen Streuung noch nicht bekannt. Deshalb werden im Folgenden die wichtigsten Ideen von IMRY und WORTIS leicht modifiziert erläutert, dabei wird auf die Arbeit von THURSTON *et al.* [THH$^+$94] zurückgegriffen, die die Ideen für kontinuierliche Phasenübergänge weiterentwickelten.

Die grundlegende Annahme ist wieder, dass die lokale Phasenübergangstemperatur von der Defektkonzentration c_D abhängt.

$$\Delta T_c \propto \Delta c_D \tag{4.9}$$

Das bedeutet, dass Bereiche höherer Defektdichten schon oberhalb der Phasenübergangstemperatur des reinen Systems dazu streben, in die Tieftemperaturphase überzugehen. Bei der Bildung eines Ordnungsparameterclusters muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Grenzfläche zwischen dem Cluster und der Matrix Energie kostet. Nur wenn der Gewinn an freier Energie durch den Übergang in die Tieftemperaturphase den Energieverlust durch die Bildung der Grenzfläche übersteigt, ist ein solcher Ordnungsparametercluster stabil. Damit wird also die lokale Erhöhung ΔT_c der kritischen Temperatur abgeschwächt. Der Betrag der Temperaturerniedrigung ΔT_{Gr}, die nötig ist, um den Verlust an freier Energie durch die Bildung der

Grnzfläche auszugleichen, wurde in [IW79] für Phasenübergänge erster Ordnung folgendermaßen abgeschätzt:

$$\Delta T_{Gr} \propto \frac{\sigma T_c(c_D)}{L(c_D)\zeta^{d-\lambda}} \tag{4.10}$$

Dabei bezeichnen σ die Grenzflächenspannung und ζ den Druchmesser des (sphärischen) Clusters. λ ist die Dimension der Grenzfläche, in der Regel gilt $\lambda = d-1$. In dieser Gleichung taucht die latente Wärme $L(c_D)$ auf, die durch den Phasenübergang freigesetzt wird. Für kontinuierliche Phasenübergänge, bei denen keine latente Wärme auftritt, ist dieser Ansatz also problematisch. Mit Hilfe der Landau-Theorie [vgl. Kap. 2.2.3] lässt sich die freie Energie des Defektsystems nähern, indem man annimmt, dass das Verzerrungsfeld der Defekte an das Quadrat des Ordnungsparameters koppelt [Cow80, THH$^+$94] (C =const.):

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(c_D) &= \mathcal{F}(0) + C\varepsilon Q^2 \qquad (4.11)\\
&= A/2 \cdot Q^2 + \frac{B}{4}Q^4 + C\varepsilon Q^2\\
&= (A/2 + C\varepsilon)\cdot Q^2 + \frac{B}{4}Q^4\\
&= A'/2(T - T_c + 2C\varepsilon/A')\cdot Q^2 + \frac{B}{4}Q^4\\
&= A'/2(T - T_c(c_D))\cdot Q^2 + \frac{B}{4}Q^4 \qquad (4.12)
\end{aligned}$$

Die Defekte bewirken in der Tieftemperaturphase also eine Renormierung der Phasenübergangstemperatur $T_c(c_D) = T_c - 2C\varepsilon/A'$. In der Hochtemperaturphase jedoch gilt $Q = 0$, und die freie Energie des Defektsystems entspricht der des idealen Systems. So kann die Situation eintreten, dass in einem Bereich erhöhter Defektkonzentration die Phasenübergangstemperatur $T_c(c_D)$ unterschritten wird, jedoch keine Umwandlung stattfindet, weil die notwendige Energie zur Bildung der Grenzfläche nicht aufgebacht werden kann. Damit besitzt dieser Bereich eine latente Wärme, die der Differenz zwischen der tatsächlichen freien Energie (in der Hochtemperaturphase) und der möglichen freien Energie (der Tieftemperaturphase) entspricht. Ist die Temperatur kleiner als $T_c + \Delta T_c(c_D) - \Delta T_{Gr}$, so findet in diesem Bereich ein Phasenübergang erster Ordnung statt – ein Ordnungsparametercluster wird gebildet.

Mit wachsender Clustergröße nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Clusters ab, d.h. die für die Phasenumwandlung notwendige Temperaturerniedrigung ΔT_{Gr} nimmt nach Gleichung 4.10 ab. Werden die Cluster größer als die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen, so entspricht das einer langreichweitigen Ordnung, deren Streusignal im reziproken Raum stärker konzentriert ist als das der gewöhnlichen kritischen Fluktuationen. Damit könnte die Existenz einer zweiten Längenskala in der kritischen Streuung erklärt werden.

Der Temperaturverlauf der mittleren Clustergröße ζ lässt sich abschätzen, indem man den Grenzfall untersucht, bei dem der Energiegewinn durch die Clusterbildung gerade dem Energieverlust durch die Bildung der Oberfläche entspricht [THH$^+$94]:

$$\zeta^d(\mathcal{F}(c_D) - \mathcal{F}(0)) \propto \sigma\zeta^\lambda \tag{4.13}$$

Für die Grenzflächenspannung σ gilt nach [IW79] $\sigma \propto \Delta T^{2-\alpha-\nu}$. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4.11 kann man damit eine Näherung für den kritischen Exponenten ν_s ($\zeta \propto \Delta T^{-\nu_s}$)

des Temperaturverlaufs der inversen Clustergröße herleiten, in die wieder die Ortsabhängigkeit des Verzerrungsfeldes $\varepsilon \propto \mathbf{r}^{-b}$ eingeht:

$$\begin{aligned} \zeta^{d-b}\Delta T^{2\beta} &\propto \Delta T^{2-\alpha-\nu}\zeta^{\lambda} \\ \Rightarrow \nu_s &= \frac{-2+\alpha+\nu+2\beta}{d-b-\lambda} \\ \Rightarrow \nu_s &\sim \frac{\nu}{b-d+\lambda} \end{aligned} \tag{4.14}$$

Dabei ist ν der kritische Exponent des ungestörten Systems. Im letzten Schritt wurden die Skalengesetze 2.25 und 2.26 mit der Näherung $\eta \sim 0$ benutzt. Mit $\lambda = d-1$ ergibt sich $\nu_s = \nu/(b-1)$. Für das Beispiel aus dem letzen Abschnitt, also Liniendefekte in Holmium oder Terbium, folgt $\nu_s = \nu$.

Mit diesem Ansatz kann die Koexistenz der beiden Streuanteile der kritischen Streuung erklärt werden. Man kann davon ausgehen, dass die Streubeiträge der einzelnen Ordnungsparametercluster analog zur gewöhnlichen kritischen Streuung lorentzförmig sind. Durch die Mittelung über alle Cluster, die statistisch verteilt sind, ergibt sich für das Streuprofil insgesamt dann eine Faltung des Lorentzprofils mit einer Gaußverteilung temperaturunabhängiger Halbwertsbreite. Damit sollte die Linienform analog zu den Rechnungen aus [PNnP97] [siehe Abschnitt 4.1.1] temperaturabhängig sein. Der integrale Streuanteil der scharfen Komponente müsste auf Kosten des Anteils der breiten Komponente gehen, also sollte der Beitrag der breiten Komponente in der kritischen Streuung mit Annäherung an die Oberfläche parallel zum Auftauchen der scharfen Komponente abnehmen.

4.1.3. Einfluss der Existenz von Verspannungen an der Oberfläche

Die Tatsache, dass die scharfe Komponente bisher nur in oberflächennahen Bereichen beobachtet werden konnte, legt die Vermutung nahe, dass die Existenz der Oberfläche als veränderte Randbedingung des physikalischen Systems das kritische Verhalten beeinflussen könnte. Jedoch reicht eine ideale Oberfläche allein nicht aus, die isotrope Streuverteilung der scharfen Komponente zu erklären. Berücksichtigt man z.B. Oberflächenrekonstruktionen, so ist eine wesentlich höhere Korrelation in der Oberflächenebene als senkrecht dazu zu erwarten.

BERGMANN und HALPERIN [BH76] konnten zeigen, dass unter dem Einfluss von Verzerrungen die kritischen Fluktuationen in der Nähe der Oberfläche an freie, elastische Oberflächenwellen koppeln. Im Gegensatz zur Annahme von [BH76], die die Eindringtiefe dieser Oberflächenwellen durch die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen im Kristallinneren begrenzten, schlug COWLEY vor, dass die Eindringtiefe der elastischen Oberflächenwellen durch ihre Wellenlänge gegeben ist, die mit Abnahme der Temperatur ansteigt.

Nimmt man an, dass die Verspannungen ε quadratisch an den Ordnungsparameter Q koppeln, so gilt ähnlich wie in 4.11 für die freie Energie in der Landau-Näherung:

$$\mathcal{F}(T,Q) = A/2 \cdot Q^2 + \frac{B}{4}Q^4 + CQ^2\varepsilon + D\varepsilon^2 \tag{4.15}$$

In Kapitel 4.1.2 wurde gezeigt, dass sich ohne die Berücksichtigung von Randbedingungen, wie z.B. der Existenz der Oberfläche, durch die Vespannungen die Phasenübergangstemperatur renormiert. Aufgrund der elastischen Oberflächenwellen lautet die Stabilitätsbedingung im oberflächennahen Bereich jedoch $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} = 0$, und es folgt:

$$\varepsilon = -\frac{CQ^2}{2D} \tag{4.16}$$

Damit ergibt sich für die Freie Energie an einer freien Oberfläche:

$$\mathcal{F}(T,Q)^{Frei} = A/2 \cdot Q^2 + \frac{B - C^2/D}{4} Q^4 \tag{4.17}$$

Für eine eingespannte Probe, also z.B. das Kristallinnere, gilt $\varepsilon = 0$ und damit

$$\mathcal{F}(T,Q)^{Innen} = A/2 \cdot Q^2 + \frac{B}{4} Q^4 \quad . \tag{4.18}$$

Die Freie Energie unterscheidet sich also in dem Koeffizienten vierter Ordnung. Berücksichtigt man nun die Wechselwirkungen zwischen den Fluktuationen des Ordnungsparameters, so renormiert dieser Koeffizient die Phasenübergangstemperatur T_c für Fluktuationen im oberflächennahen Bereich. Es ergibt sich so eine höhere Phasenübergangstemperatur an der freien Oberfläche als im eingespannten Kristallinneren.

An der Oberfläche sollten dann langreichweitige Oberflächenwellen existieren, die für das scharfe Signal in der kritischen Streuung verantwortlich sein könnten. Die Eindringtiefe solcher Oberflächenwellen ist im Wesentlichen vergleichbar mit ihrer Korrelationslänge in der Oberflächenebene, was die isotrope Streuverteilung der scharfen Komponente erklären könnte. Die breite Komponente resultiert dann aus den kritischen Fluktuationen im eingespannten Kristallinneren. Allerdings fehlen bisher weiterführende Rechnungen, die aus dem obigen Ansatz neue kritische Exponenten ermitteln oder die Form des Streuprofils erklären könnten.

4.1.4. Diskussion der verschiedenen Modelle

Die hier vorgestellten Erklärungsmodelle für die Existenz der zwei Längenskalen in der kritischen Streuung basieren alle auf der Annahme, dass Defekte oder Verspannungen in der Nähe der Oberfläche vermehrt auftreten. In den beiden ersten Modellen verändern die Defekte das kritische Verhalten entweder global [Abschnitt 4.1.1] oder lokal [Abschnitt 4.1.2]. In beiden Fällen können die experimentell ermittelten Werte für die kritischen Exponenten nur teilweise befriedigend von den theoretischen Rechnungen wiedergegeben werden. Qualitativ ist der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Defektkonzentration und Stärke der scharfen Komponente mit allen Modellen konsistent, jedoch fehlt bisher eine quantitative Erklärung dieses Zusammenhanges. Unklar ist auch, warum trotz stark unterschiedlicher Defektsorten und -konzentrationen die Variationen in den experimentell ermittelten kritischen Exponenten relativ gering sind. Die Experimente zeigten, dass das Streuprofil der scharfen Komponente am Besten durch eine isotrope Lorentzquadrat-Funktion angepasst werden konnte, und zwar für alle Temperaturen. Dieses kann keines der Modelle zufriedenstellend erklären.

Der Ansatz von COWLEY aus dem letzten Abschnitt macht leider überhaupt keine quantitativen Vorhersagen für das kritische Verhalten der scharfen Komponente, jedoch sind hier nicht die Defekte der Ursprung, sondern die langreichweitigen Verzerrungsfelder in der Nähe der Oberfläche. Diese mehr generelle Eigenschaft ist nicht mehr von der Art oder der Konzentration irgendwelcher Defekte abhängig. Im Gegenteil, die Vermutung liegt nahe, dass eine zu große Zahl von Defekten die langreichweitigen Korelationen unterdrücken könnte, so dass nur verhältnismäßig reine Proben den Effekt der scharfen Komponente zeigen.

Bisher kann also keine der vorgestellten Theorien die Existenz der zweiten Längenskala qualitativ und quantitativ beschreiben. Für eine Diskussion der Modelle im Zusammenhang mit den experimentellen Daten dieser Arbeit sei auf das Kapitel 7.3.3 ab Seite 107 verwiesen.

4.2. Änderung des kritischen Verhaltens aufgrund der Existenz lokaler Defekte

Wie schon in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, führen Defekte, die lokal die Phasenübergangstemperatur erhöhen, zu Ordnungsparameterclustern; das sind Bereiche, in denen der Ordnungsparameter der Tieftemperaturphase bereits oberhalb von T_c einen endlichen Wert besitzt. Dabei ist die Orientierung des Ordnungsparameters der jeweiligen Cluster rein statistisch verteilt, so dass im Mittel über die ganze Probe der Ordnungsparameter Null ist. Diese Ordnungsparametercluster tragen aber trotzdem zum Strukturfaktor der Überstrukturreflexe bei Streuexperimenten bei, da dieser nur vom Betrag des Ordnungsparameters abhängt [HV76, ST91]. Der Effekt sorgt dafür, dass auch oberhalb von T_c zusätzlich zur kritischen Streuung noch die Streubeiträge dieser statischen Ordnungsparametercluster berücksichtigt werden müssen.

Mathematisch liegt das Problem in der Berechnung kritischer Exponenten für das Defektsystem hauptsächlich in der durch die Defekte gebrochenen Translationsinvarianz des Hamilton-Operators. Umgangen wird dieses Problem durch den sogenannten „Replika"-Trick [EA75, MPV87], bei dem eine mathematische Identität genutzt wird, mit der die Translationsinvarianz wiederhergestellt werden kann, so dass die Fixpunkte des Defektsystems mit Hilfe der Renormierungsgruppentheorie zugänglich werden. In letzter Zeit werden aber die Ergebnisse der üblicherweise verwendeten Replika-Methode in Frage gestellt, da die Fluktuationen um die Gleichgewichtslage bei diesem Verfahren vernachlässigt werden [MPV87, DHSS95, DF95, NVBK99]. Die aus der Theorie der Spin-Gläser stammenden Ideen dieser „Replika-Symmetrie-Brechung" (RSB) wurden in der Dissertation von KAUFMANN [Kau00] auf strukturelle Phasenübergänge übertragen. In diesem Kapitel sollen nur die für das Verständnis des kritischen Verhaltens in $SrTiO_3$ wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst werden.

4.2.1. Lösungen für den Fall struktureller Phasenübergänge

Grundlage für die renormierungsgruppentheoretischen Berechnungen ist die Kenntnis des Funktionals der Freien Energie, bzw. des Hamilton-Operators, für das Defektsystem. Dazu muss zunächst die Form der Defektpotenziale modelliert werden. Für Punktdefekte kann man

ansetzen:

$$U = U_0 \sum_{j=1}^{N_D} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \tag{4.19}$$

Es handelt sich also um N_D identische Defekte, die räumlich an den Positionen $\mathbf{r}_j$ lokalisiert sind. $\delta(\mathbf{r})$ steht hier für die Kronecker-Funktion. U_0 ist ein Maß für die Stärke der Defektpotenziale. Für die Freie Energie folgt dann

$$\mathcal{F}[\varphi(\mathbf{r})] = \int d^d x \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \left((a+U)(\varphi^i(\mathbf{r}))^2 + (\nabla \varphi^i(\mathbf{r}))^2 \right) + \frac{b}{4} [\sum_{i=1}^{n} (\varphi^i(\mathbf{r}))^2]^2 \right] \quad , \tag{4.20}$$

wobei φ^i die einzelnen Ordnungsparameterkomponenten sind. n ist die Dimension des Ordnungsparameters. Die Defekte koppeln an den quadratischen Term φ^2, bewirken also eine lokale Erhöhung der Phasenübergangstemperatur, die in dem Parameter $a = a'(T - T_c)$ enthalten ist. Aus den Stabilitätsbedingungen für die Freie Energie (Gln. 2.46, 2.47) folgt die Sattelpunktslösung:

$$-\Delta\varphi(\mathbf{r}) + \left(a + \sum_{j=1}^{N_D} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right) \varphi(\mathbf{r}) + b\varphi(\mathbf{r})^3 = 0 \tag{4.21}$$

Die Lösungen dieser Gleichung sind die Zustände minimaler Freier Energie. Eine mögliche Lösung für die Verteilung des Ordnungsparameters ist eine Überlagerung von Ordnungsparameterclustern $\varphi_{j,lok}(\mathbf{r})$, deren funktionale Form durch eine Exponentialfunktion

$$\varphi_{j,lok}(\mathbf{r}) \sim \pm A \frac{e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|/l}}{\mathbf{r}} \tag{4.22}$$

mit der Amplitude A und der $1/e$-Länge l gegeben ist.

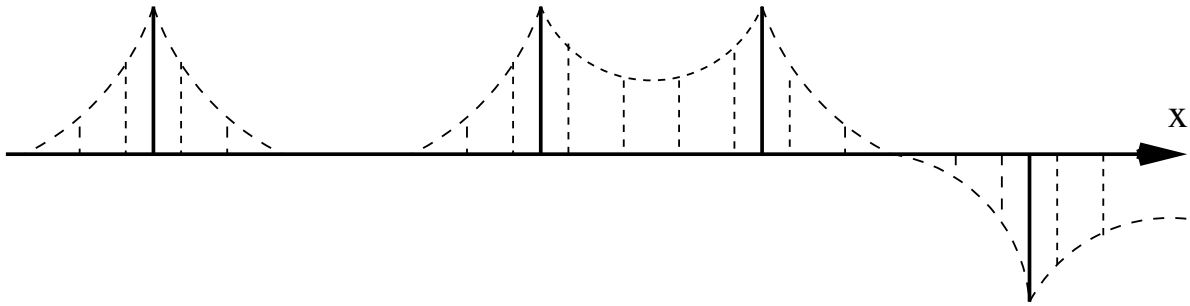


Abbildung 4.1.: *Möglicher Verlauf des (einkomponentigen) Ordnungsparameters in einer Raumdimension. Jeder Punktdefekt erzeugt einen lokalen Ordnungsparametercluster der Form* $\varphi_{j,lok}(\mathbf{r})$. *Die einzelnen Cluster können überlappen, im Mittel über den gesamten Kristall verschwindet jedoch der Ordnungsparameter.*

Eine mögliche Anordnung des Ordnungsparameters im Ortsraum ist in Abbildung 4.1 dargestellt. In der Berechnung der Zustandssumme muss jetzt über alle möglichen Anordnungen

dieser Zustände minimaler Energie integriert werden, außerdem müssen auch die Fluktuationen um diese Zustände mitberücksichtigt werden.

Durch die Nutzung der Replika-Methode erhält man schließlich für die Zustandssumme eine analytische Form, in der man die Brechung der Replika-Symmetrie ablesen kann. Damit können in dem Defektsystem neue Fixpunkte in der Renormierungsgruppentheorie auftreten, die von den Replika-symmetrischen Fixpunkten abweichen können. Dieses Phänomen wird in der Literatur als Replika-Symmetrie-Brechung (RSB) bezeichnet. Es lassen sich nun für das RSB-System kritische Exponenten aus der Zustandssumme ableiten. Für den Exponenten der Korrelationslänge erhält man [Kau00]:

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{3n(1-x_0)}{16(n-1) - nx_0(n+8)} \tag{4.23}$$

Für einen dreikomponentigen Ordnungsparameter, z.B. im Falle von $SrTiO_3$, ergibt sich also

$$\nu = \frac{41 - 42 \cdot x_0}{64 - 66 \cdot x_0} \quad . \tag{4.24}$$

Der einzige verbleibende freie Parameter ist x_0. Damit dieser Fixpunkt stabil ist, muss x_0 die Bedingung

$$0 < x_0 < x_c(n) \equiv \frac{16(n-1)}{n(n+8)} \tag{4.25}$$

erfüllen, was ausführliche Rechnungen in [Kau00] zeigen. Für $n = 3$ gilt $x_c = 32/33$. Für $x_0 > x_c$ existiert dagegen kein stabiler Fixpunkt.

Ein definierter Wert kann aus dieser ε-Entwicklung [siehe Kapitel 2.3] für den Parameter x_0 nicht bestimmt werden, jedoch kann man annehmen, dass x_0 universell ist, d.h. nicht von den speziellen Gegebenheiten des Systems, wie der Defektkonzentration oder der Art der Defekte, abhängt. Daraus ergibt sich, dass auch der zugehörige Satz von kritischen Exponenten universell ist. Die Defektkonzentration bestimmt dann lediglich die Temperaturskala, bei der der defektinduzierte Fixpunkt stabil wird. Dieser Punkt soll im folgenden Teil erläutert werden.

4.2.2. Mögliche Crossover-Szenarien

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Existenz von lokalen Defekten in der Kristallmatrix unter Umständen zu einer Veränderung des kritischen Verhaltens führen kann. Die Bildung von Ordnungsparameterkondensaten um die Punktdefekte herum und die Fluktuationen des Ordnungsparameters um die Gleichgewichtszustände wurden in dem renormierungsgruppentheoretischen Ansatz berücksichtigt. Es zeigt sich, dass unter Beachtung des Harris-Kriteriums andere Fixpunkte als im ungestörten System stabil werden, was zu einer Veränderung der kritischen Exponenten führen kann.

Entscheidend für die Frage, welcher Fixpunkt bei einer gegebenen Temperatur stabil ist, ist die Defektkonzentration. Ist die Korrelationslänge κ der kritschen Fluktuationen größer als der mittlere Defektabstand, so ist der Fixpunkt des Defektsystems stabil. Mit einem beliebigen

universellen $x_0 < x_c$, z.B. $x_0 = 0.962$, ergeben sich universelle kritische Exponenten. Für ν lässt sich aus Gl. 4.24 für diesen Fall ein Wert von $\nu = 1.19$ errechnen. Dieses Beispiel ist in Abbildung 4.2 gewählt, um mögliche Szenarien für den Verlauf des kritischen Exponenten ν darzustellen. Gezeigt ist der effektive kritische Exponent

$$\nu_{eff} = \frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln \tau} \tag{4.26}$$

in Anhängigkeit von der reduzierten Temperatur für verschiedene Defektkonzentrationen, deren Betrag von Kurve 1 zu Kurve 6 kontinuierlich ansteigt. Der Bereich, in dem der RSB-Fixpunkt stabil ist, wird im folgenden als *Bereich A* bezeichnet.

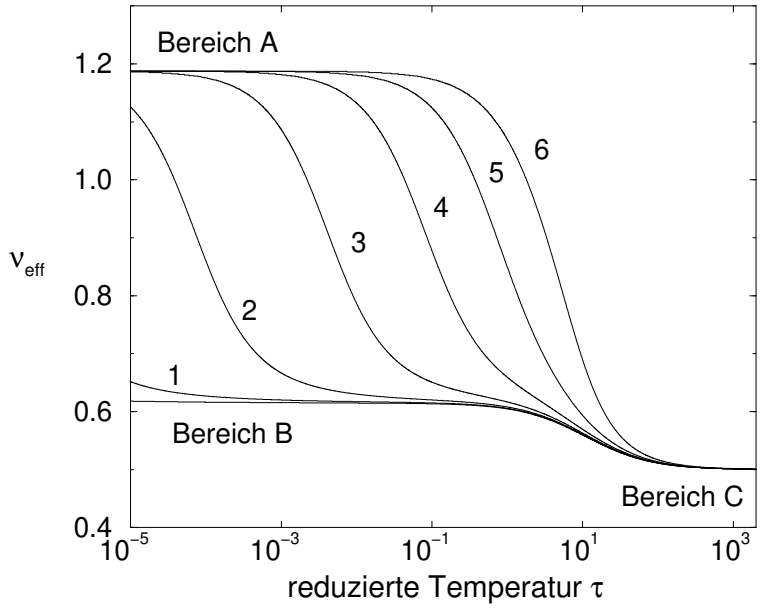


Abbildung 4.2.: *Effektiver Exponent ν_{eff} in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur τ. In Abhängigkeit von der Defektkonzentration ergeben sich die verschiedenen Kurvenformen. Die Defektkonzentration nimmt von Kurve 1 bis zu Kurve 6 kontinuierlich zu. Im Bereich A ist der RSB-Fixpunkt stabil, im Bereich B haben die Defekte keinen Einfluss und im Bereich C reichen die klassischen Theorien aus, das System zu beschreiben.*

Mit steigender Temperatur sinkt die Korrelationslänge. Wenn die Korrelationslänge deutlich kleiner als ist der mittlere Abstand der Defekte, so hat die Existenz der Defekte keinen Einfluss mehr auf das System, und die kritischen Exponenten sind die des ungestörten Kristalls (*Bereich B*). Für ein Heisenberg-System ($n = 3$, $d = 3$) ergibt sich aus der hier durchgeführten ε-Entwicklung in sogenannter *Ein-Loop-Ordnung*, also in der ersten Näherung der Wert $\nu = 0.615$. Unter Berücksichtigung höherer Ordnungen erhält man den im letzten Kapitel bereits zitierten theoretischen Wert $\nu = 0.705$ [LZJ80].

Für $T \gg T_c$ wird der sogenannte Gauß'sche Fixpunkt stabil, die entsprechenden kritischen Exponenten sind die der klassischen Näherungen, da dort die Fluktuationen so gering sind, dass die Landau-Näherung bzw. die Molekularfeld-Näherung gültig werden. Dieser Temperaturbereich ist als *Bereich C* gekennzeichnet. In der Abbildung sind verschiedene Verläufe des effektiven kritischen Exponenten ν_{eff} gezeigt, die jeweils unterschiedlichen Defektkonzentrationen entsprechen. Die Skala der reduzierten Temperatur ist willkürlich, d.h. die Übergänge zwischen den verschiedenen Bereichen können in unterschiedlichen Systemen bei verschiedenen reduzierten Temperaturen stattfinden.

Man erkennt an der Grafik, dass bei genügend großer Defektdichte das System direkt vom Bereich A in den Bereich C übergehen könnte. Ist die Defektdichte sehr gering, so wird möglicherweise der RSB-Fixpunkt theoretisch erst extrem nah an der kritschen Temperatur stabil,

was experimentell nicht messbar wäre. Eine Messung mitten im Crossover-Bereich würde eine stetige Veränderung des kritischen Exponenten feststellen, so dass eine Evaluation der Daten in dem Fall äußerst schwierig sein könnte. Es ist also wünschenswert, über einen möglichst großen Messbereich die kritischen Exponenten zu bestimmen, um auch eventuelle Übergänge zu anderen Fixpunkten identifizieren zu können.

Im Kapitel 7.2 werden solche Messungen am Beispiel von $SrTiO_3$ vorgestellt und die Ergebnisse werden auf der Basis des hier vorgestellten theoretischen Modells erklärt.

Charakterisierung der Proben 5

Die am Phasenübergang auftretenden physikalischen Effekte sollten nach Kapitel 2 universell gelten, also insbesondere auch für mehrere Proben der gleichen Substanz. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere $SrTiO_3$-Proben untersucht. Das Hauptgewicht wurde auf den Einfluss von Defekten auf das Verhalten am Phasenübergang gelegt. Proben mit unterschiedlicher kristallographischer und stöchiometrischer Defektdichte wurden systematisch charakterisiert und deren Eigenschaften am strukturellen Übergang untersucht. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden ausführlich bereits in [Hün97] vorgestellt, deshalb soll in diesem Kapitel nach einer kurzen Wiederholung der unterschiedlichen Probenpräparationen hauptsächlich auf die Analyse der Defektkonzentration eingegangen werden. Die quantitative Bestimmung der Fehlstellenkonzentration basiert auf frequenzabhängigen Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessungen (Impedanzspektroskopie), die am Max-Planck-Institut für Festkörperphysik in Stuttgart durchgeführt worden sind. Die Methode wurde auch in Stuttgart entwickelt, sie ermöglicht die quantitative Bestimmung der Defektdichten aus den Messdaten der Impedanzspektroskopie.

5.1. Herstellung und Präparation

Die studierten Strontiumtitanat-Kristalle unterscheiden sich durch ihre Herstellung sowie durch die anschließenden Temperaturbehandlungen. Die Nomenklatur der verschiedenen Kristalle soll im folgenden durch die Bezeichnungen aus Tabelle 5.1 definiert sein. Die ver-

Zuchtmethode		Temperaturbehandlung	Farbe
Flux-grown		geätzt (89% H_3PO_4, 1h, 160°C)	bräunlich, transp.
Verneuil			
	Oxidiert	48h, O_2-Atm., 1bar, 1000°C	leicht rosa, transp.
	Unbehandelt	-	transparent
	leicht reduziert	5h, H_2-Atm., 1bar, 1050°C	schwarz
	stark reduziert	5h, H_2-Atm., 1bar, 1250°C	schwarz
Float-zone		-	bräunlich, transp.

Tabelle 5.1.: *Präparation und Nomenklatur der untersuchten Proben.*

schiedenen Verneuil-Kristalle wurden industriell hergestellt und kommerziell erworben, die Temperaturbehandlungen sind allesamt an der Universität Osnabrück vorgenommen worden. Durch die Temperaturbehandlung konnte der Reduktions-, bzw. Oxidationsgrad der Proben eingestellt werden, die Ofentemperatur betrug zwischen 1000°C und 1250°C. Nach der Temperung wurden die Proben sehr schnell auf Raumtemperatur gebracht (abgeschreckt), um den Gleichgewichtszustand bei hohen Temperaturen einzufrieren. Die beiden anderen Kristalle

wurden im Hochtemperatur-Lösungs-Verfahren (Flux-grown) [SBD76] bzw. im Fließzonen-Verfahren [SY69] gezogen, eine genaue Beschreibung dieser Verfahren findet sich z.B. in [Wil73].

Ein augenscheinlicher Unterschied zwischen den Proben ist die jeweilige Farbe. Farblos ist nur der unbehandelte Verneuil-Kristall, durch die Reduktion in H_2-Atmosphäre werden die Proben vollkommen schwarz und undurchsichtig. Die Ursache hierfür sind die freien Elektronen, die durch den Entzug der Sauerstoffatome im Gitter zurückbleiben und das Leitungsband bevölkern [siehe Abschnitt 5.2.1]. Dadurch erfolgt eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich und die Kristalle erscheinen schwarz. In der Vergangenheit war das Verneuil-Verfahren dafür bekannt, $SrTiO_3$-Kristalle zu produzieren, die bereits leicht reduziert waren, oft sogar schwarz aus dem Ofen kamen. Mit der industriellen Entwicklung dieser Methode jedoch stieg die Qualität und die Reinheit der Kristalle. Die Oxidation verursachte eine blassrosa Färbung in der Probe, deren Ursprung bisher nicht geklärt ist. Die bräunliche Färbung der Flux-grown und Float-zone Kristalle hingegen wird in [DO76] einer Eisen-Verunreinigung zugeschrieben.

Eine für Röntgenbeugungsexperimente wichtige Eigenschaft ist die kristallographische Perfektion, die Mosaizität der Proben. Hier sind die industriell gefertigten Kristalle den anderen weit unterlegen: Die Verneuil-gezogenen Proben erreichen bestenfalls Mosaizitäten von etwa 30”, typisch sind aber eher 80–100” (FWHM) am (200)-Reflex. Der Flux-grown-Kristall hingegen liegt mit ≈ 15” deutlich darunter. Die Float-zone Probe ist sogar nahezu perfekt, da die Rockingkurve am (200)-Reflex eine volle Halbwertsbreite von weniger als 1” aufweist. Die Perfektion dieser Probe wird später [Kap. 7.3.2] noch ausführlich diskutiert, hier soll zunächst nur der direkte Vergleich mit den anderen Proben hervorgehoben werden.

5.2. Analyse der Sauerstofffehlstellendichte

Eine Möglichkeit, Zugang zu den absoluten Konzentrationen der Fehlstellen zu bekommen, ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, da diese stark von der Defektdichte abhängig ist. In Kap. 5.2.1 wird auf den Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die elektronischen Eigenschaften der Kristalle eingegangen. Im Anschluss daran wird die Methode der Impedanzspektroskopie beschrieben, die es ermöglicht, die Leitfähigkeit sehr hochohmiger Isolatoren zu bestimmen. Mit der in Stuttgart entwickelten Methode der Impedanzspektroskopie mit Mikrokontakten ist es sogar möglich, die räumliche Homogenität der Defektdichte zu überprüfen, was in Abschnitt 5.2.3 erläutert wird. Schließlich werden in Abschnitt 5.2.4 Methoden vorgestellt, mit denen die Ladungsträgerkonzentration in reduzierten Proben bestimmt werden kann.

5.2.1. Defektchemie in $SrTiO_3$

Die elektronischen Eigenschaften von $SrTiO_3$ spielen eine wichtige Rolle in der technischen Industrie. So ist z.B. die Mischung aus elektronischem und ionischem Beitrag zur Volumenleitfähigkeit für die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck verantwortlich, und $SrTiO_3$ kann als O_2-Sensor benutzt werden. Die theoretische Beschreibung der Leitfähigkeit erfordert eine komplexe Behandlung der Defektchemie in $SrTiO_3$, in die die thermodynamischen Größen Temperatur und Druck eingehen, aber auch

die unterschiedlichen Defektarten im System berücksichtigt werden müssen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur die wesentlichen Ergebnisse vereinfacht dargestellt werden, ausführliche Analysen der Defektchemie in $SrTiO_3$ findet man z.B. in den Arbeiten von Bieger *et al.* oder Maier [Bie93, BMW93, BYN+94, Mai93]. Bei Raumtemperatur ist undotiertes $SrTiO_3$ ein Isolator mit einer Bandlücke von etwa 3.2 eV [Bie93], wobei das voll besetzte Valenzband, wie auch in vielen anderen Oxiden, von den Sauerstoff $2p$-Orbitalen gebildet wird. Die $3d$-Orbitale der Titanatome bilden das Leitungsband [Mat72]. Von großer Bedeutung für die Leitfähigkeit sind die Sauerstoffleerstellen $V_O^{\cdot\cdot}$[1], also doppelt positiv geladene Fehlstellen, die bei der Kristallzucht unweigerlich in die $SrTiO_3$-Matrix eingebaut werden und deren Konzentration sich durch thermische Behandlungen in sauerstoffreicher bzw. -armer Atmosphäre verändern lässt. Bei kleinen Sauerstofffehlstellen-Konzentrationen lautet die zugrunde liegende chemische Reaktion

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{\cdot\cdot} \quad \leftrightharpoons \quad O_O + 2h^{\cdot} \quad . \tag{5.1}$$

Eine wesentliche Quelle bzw. Senke für die positiven Ladungsträger (Löcher) $h^{\cdot}$ stellt die Ionisierungsreaktion von Akzeptoratomen, wie z.B. Eisen, dar.

$$Fe_{Ti}^{x} \quad \leftrightharpoons \quad Fe_{Ti}' + h^{\cdot} \tag{5.2}$$

Selbst in nominell reinem $SrTiO_3$ findet man häufig eine erhebliche Konzentration von Eisen, das in der Regel auf einem Ti^{4+}-Platz eingebaut wird.
Die Leitungselektronen e^- sind in diesem System erst bei großen Temperaturen ($T \gtrsim 750\,K$) und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken oder bei größeren $V_O^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen von Bedeutung [BR78]. In diesen Fällen dienen die Sauerstoff-Defekte als Donatoren:

$$O_O \quad \leftrightharpoons \quad \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2e^- \quad . \tag{5.3}$$

Ein Austausch von Sauerstoff durch die Oberfläche der Probe findet bei Atmosphärendruck nur oberhalb von $\approx 750\,K$ statt, im folgenden kann dieser Vorgang also vernachlässigt werden, da alle Experimente bei Atmosphärendruck und bis maximal T=700 K durchgeführt worden sind. In diesem Fall kann die Konzentration der Sauerstofffehlstellen im jeweiligen Kristall als konstant angenommen werden.
Ist die $V_O^{\cdot\cdot}$-Konzentration bei stark reduzierten Proben sehr groß, so befinden sich viele Elektronen im Leitungsband, das Material ist n-leitend. Im entgegengesetzten Fall oxidierter Proben sind die Ladungsträger Löcher. Diese werden aber bei niedrigen Temperaturen (unterhalb von $\approx 550\,K$) an den Eisen-Fehlstellen eingefangen und sind unbeweglich. Den einzigen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert in diesem Fall die Diffusion der $V_O^{\cdot\cdot}$-Zentren. Bei höheren Temperaturen jedoch werden mehr und mehr Löcher im Valenzband erzeugt und das Material wird p-leitend.

Im Allgemeinen ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit eines Festkörpers aus der Summe der Leitfähigkeiten aller beteiligten Ladungsträgerspezies

$$\sigma \quad = \quad \sum_i \sigma_i \quad . \tag{5.4}$$

[1] Kröger-Vink-Notation [KVST56], dabei gibt der Index oben die Ladung relativ zum Gitter an (x= neutral, $^{\cdot}$ = positiv, $'$ = negativ), der Index unten beschreibt den Gitterplatz

Für die jeweiligen Teilleitfähigkeiten gilt

$$\sigma_i(T) = |z_i| \cdot N_A \cdot e \cdot c_i(T) \cdot u_i(T) \quad , \tag{5.5}$$

mit der Ladungszahl z_i, der Ladungsträgerkonzentration c_i und der Ladungsträgerbeweglichkeit u_i. N_A und e sind die Avogadro-Konstante bzw. die Elementarladung. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit folgt einem Arrheniusgesetz

$$u_i(T) = u_{i,0}(T) \cdot e^{-E_A/k_BT} \quad , \tag{5.6}$$

mit der effektiven Aktivierungsenergie E_A, die sich aus der Migrationsenthalpie von Hüpfprozessen der beteiligten Ladungsträgersorte ergibt. k_B ist die Boltzmannkonstante.
Die Temperaturabhängigkeit der $V_O^{\cdot\cdot}$-Beweglichkeit wird dabei im Wesentlichen durch den Exponentialterm bestimmt. Demgegenüber kann die Defektkonzentration $c_i(T)$ bei nicht zu hohen Temperaturen in erster Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden, so dass sich auch die Leitfähigkeit als Arrheniusgesetz formulieren lässt

$$\sigma_i(T) = \sigma_{i,0}(T) \cdot e^{-E_A/k_BT} \tag{5.7}$$

mit einer schwachen Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors $\sigma_{i,0}(T)$, für den nach den Gln. 5.5 und 5.6

$$\sigma_{i,0}(T) = |z_i| \cdot N_A \cdot e \cdot c_i(T) \cdot u_{i,0}(T) \tag{5.8}$$

gilt.

Experimentell kann man nun über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit die effektive Aktivierungsenergie ermitteln und durch den Vergleich mit den theoretischen Voraussagen aus der Defektchemie auf den jeweiligen Leitfähigkeitsmechanismus schließen. Messungen des Diffusionskoeffizienten ermöglichen die quantitative Bestimmung von $u_{i,0}$, so dass mit Hilfe von Gleichung 5.8 die Konzentration der Ladungsträgerspezies zugänglich ist. Im Falle von Akzeptor-dotiertem $SrTiO_3$ fanden Denk *et al.* [DMM95] für die Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen $V_O^{\cdot\cdot}$ im Kristallinneren

$$u_V[\mathrm{cm^2/Vs}] = 1.0 \times 10^4/(T[\mathrm{K}]) \cdot e^{-0.86\mathrm{eV}/k_BT} \quad . \tag{5.9}$$

In undotiertem $SrTiO_3$ war die Aktivierungsenergie mit $E_A = 0.67\,\mathrm{eV}$ etwas niedriger [PRW65], dabei wurde aber die Diffusion der Sauerstoffleerstellen in stark reduzierten Proben gemessen. Die effektive Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit im p-leitenden Bereich beträgt etwa $1.2\,\mathrm{eV}$ [Den95].

5.2.2. Impedanzspektroskopie

Die spezifische Leitfähigkeit von nominell reinem $SrTiO_3$ liegt bei Raumtemperatur unterhalb von $10^{-9}(\Omega\mathrm{cm})^{-1}$, so dass eine direkte Messung experimentell sehr schwierig ist, da die benötigten Elektroden das Messergebnis verfälschen. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie, die ursprünglich für die Charakterisierung von Festelektrolyten von Bauerle [Bau69] entwickelt

wurde, gelingt es durch geeignete Wahl des Elektrodenmaterials das Signal der untersuchten Probe von den Elektrodeneffekten zu trennen.

In diesem Abschnitt wird nun zunächst das Prinzip der frequenzabhängigen Impedanzmessungen beschrieben, bei der die Homogenität der Probe vorausgesetzt wird. Die Auswirkung von lokalen Inhomogenitäten der Kristalle auf die Impedanzen wird in Abschnitt 5.2.3 erklärt. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet man u. a. in [Mac87].

Die an die Probe angelegte sinusförmige Wechselspannung $\hat{U}$ ruft bei linearem Verhalten einen ebenfalls sinusförmigen Strom $\hat{I}$ hervor. Die Impedanz ist definiert als das (komplexe) Verhältnis von Spannung und Stromstärke

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = |\hat{Z}| \cdot e^{i\varphi} = Z' + iZ'' \tag{5.10}$$

mit dem Realteil Z' und dem Imaginärteil Z'', φ ist der Phasenwinkel.

Zur theoretischen Veranschaulichung wird für das Messsystem Elektroden–Probe meist ein Ersatzschaltbild benutzt. Die einzelnen elektronischen Bausteine sind dann kapazitive, induktive oder ohmsche Widerstände. Eine ideale Probe mit ideal reversiblen Kontakten verhält sich wie die Parallelschaltung eines ohmschen und eines kapazitiven Widerstandes. Eine kurze Rechnung zeigt, dass solch ein (RC)-Glied in der (Z'–Z'')-Ebene einen Kreis beschreibt

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \tag{5.11}$$

$$\Leftrightarrow Z = \frac{1/R - i\omega C}{1/R^2 + \omega^2 C^2} \tag{5.12}$$

$$= Z' + iZ'' \tag{5.13}$$

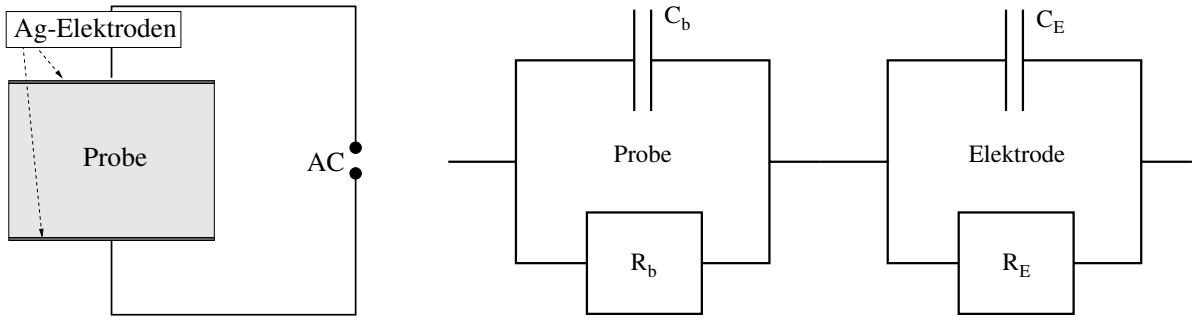
$$\Rightarrow (Z' - R/2)^2 + Z''^2 = (R/2)^2 \quad , \tag{5.14}$$

dessen Mittelpunkt bei $Z' = R/2$ und $Z'' = 0$ liegt. In der üblichen Auftragung des Impedanzspektrums ($-Z''$ gegen Z') erhält man einen durch die Frequenz parametrisierten Halbkreis, der die Z'-Achse bei $Z' = R$ schneidet. Der Scheitelpunkt des Halbkreises liegt bei $Z'(\omega_0) = -Z''(\omega_0) = R/2$, daraus ergibt sich für die Frequenz im Maximum:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \tag{5.15}$$

Der Kehrwert entspricht der sogenannten Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\omega_0}$ des Prozesses.

Zwei räumlich getrennte Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit oder verschiedener Kapazitäten, z.B. aufgrund unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten, führen zu zwei hintereinander liegenden Halbkreisen, wenn die Relaxationszeiten der beiden Bereiche genügend unterschiedlich sind. Im einfachsten Fall kann man das System Probe–Elektroden durch zwei in Reihe geschaltete RC-Glieder beschreiben. In Abbildung 5.1(a) ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Die Probendicke betrug zwischen 1–2 mm, als Elektrodenmaterial wurde Leitsilber verwendet. Das Ersatzschaltbild für diesen Aufbau ist in Abbildung 5.1(b) gezeigt. Die Relaxationszeit der Ag-Elektroden ist deutlich größer als die der Probe, so dass sich bei kleinen Frequenzen zunächst nur die Elektrode auswirkt, bei großen Frequenzen nur



(a) Messaufbau (b) Ersatzschaltbild

Abbildung 5.1.: *Schematischer Messaufbau der Volumensensitiven Impedanzspektroskopie und das zugehörige Ersatzschaltbild, das zur Auswertung der Daten benutzt wurde.*

die Probe. Ein typisches Spektrum, gemessen an der oxidierten Probe bei einer Temperatur von $T = 202^\circ$C, ist in Abb. 5.2 zu sehen. Die Wechselstromfrequenz nimmt von rechts ($\omega = 100$ Hz) nach links ($\omega = 1$ MHz) zu. Im linken Teil bei großen Frequenzen erkennt man den Halbkreis der Probe. Der größere Halbkreis der Elektrode bei kleinen Frequenzen ist nur zum Teil erfasst. An diese Kurven wurde bei jeder Temperatur die theoretische Funktion, die sich analog zu Gleichung 5.14 für das Ersatzschaltbild auf Abb. 5.1(b) ergibt, angepasst. Als Fit-Parameter erhält man daraus den Gleichstromwiderstand R_b und die Kapazität C_b

$$R_b = \frac{d}{\sigma_b A} \tag{5.16}$$

$$C_b = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad , \tag{5.17}$$

woraus sich die spezifische Leitfähigkeit im Volumen, σ_b, und die Dielektrizitätskonstante ε bei bekannter Geometrie der Probe (Dicke d, Elektrodenfläche A) ableiten lassen. ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

Abb. 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit für die oxidierte Verneuil-Probe sowie die unbehandelten Proben. Dabei ist zur besseren Veranschaulichung die Leitfähigkeit in der sogenannten Arrhenius-Darstellung logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Ein linearer Verlauf in dieser Darstellung entspricht also nach Gleichung 5.7 einem durch eine einzige Teilchensorte aktivierten Leitfähigkeitsprozess, dessen Aktivierungsenergie man an der Steigung der Ausgleichsgeraden ablesen kann.
In dem Temperaturbereich unterhalb von ≈ 550 K ($T^{-1} \gtrsim 1.8 \cdot 10^{-3}\mathrm{K}^{-1}$) dominiert die Diffusion der $V_O^{\cdot\cdot}$-Zentren mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.8 eV die Leitfähigkeit, erst bei größeren Temperaturen werden die Löcher beweglich, und das System wird p-leitend mit einer Aktivierungsenergie im Bereich von 1.2 eV.
Dieses systematische Verhalten entspricht sehr gut den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Ergebnissen von theoretischen und experimentellen Arbeiten. Man kann also nun durch Anpassung der Daten im Tieftemperaturbereich mit Gleichung 5.7 unter Benutzung der experimentellen Ergebnisse von [DMM95] [Gl. 5.9] die Konzentration der Sauerstoffleerstellen berechnen. In Tabelle 5.2 sind die nach der oben beschriebenen Methode ermittelten Defektkonzentrationen für die verschiedenen Proben zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass die un-

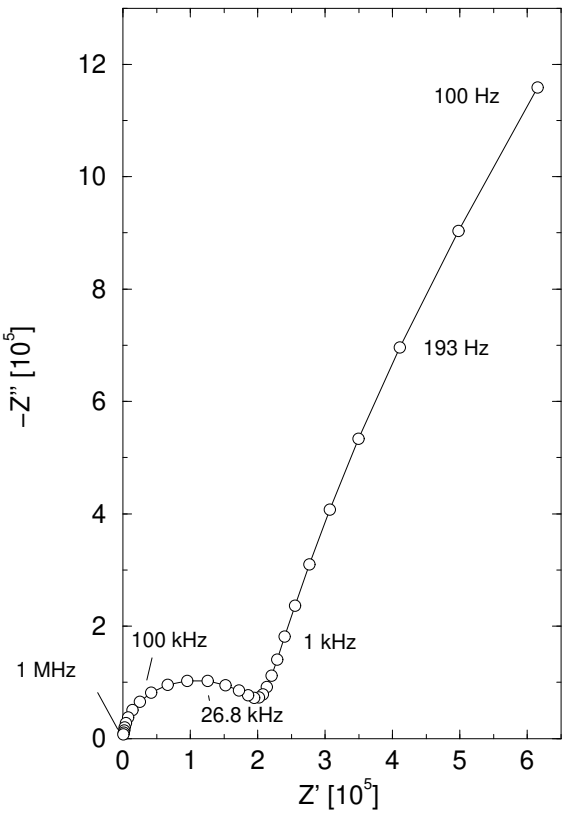


Abbildung 5.2.: *Impedanzspektrum der oxidierten Verneuil-Probe bei einer Temperatur von $T = 202^{\circ}C$. Die Wechselstromfrequenz nimmt von 100 Hz am rechten Ende bis zu 1 MHz nahe des Ursprunges zu. Man erkennt links bei großen Frequenzen den Halbkreis der Probe. Der von der Elektrode verursachte Halbkreis ist nur teilweise erfasst.*

behandelte Verneuil-Probe eine um zwei Größenordnungen kleinere Defektdichte enthält als die ebenfalls unbehandelten Flux-grown und Float-zone-Proben. Das industrielle Verneuil-Verfahren liefert offenbar inzwischen gute Kristalle mit geringen Defektdichten, wohingegen früher industriell gezogene nominell reine Verneuil-Kristalle stark reduziert und oft sogar schwarz waren [PRW65]. Die Temperung der hier benutzten Kristalle in O_2-Atmosphäre hat dann die Fehlstellenkonzentration nicht weiter erniedrigt.

5.2.3. Oberflächensensitive Impedanzspektroskopie

Im vorigen Abschnitt wurde beschrieben, wie man mit der Impedanzspektroskopie Volumenleitfähigkeiten und daraus Defektkonzentrationen bestimmen kann. Für diese Arbeit ist von Interesse, die Defektdichte auf ihre räumliche Homogenität hin zu überprüfen. Insbesondere ist die Frage nach einer Defektanhäufung in der Nähe der Oberfläche (etwa 100 μm) von Belang. Im Max-Planck-Institut für Festkörperphysik in Stuttgart wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, spezifische Leitfähigkeiten tiefenaufgelöst in Bereichen bis zu 500 μm zu messen. Die Methode wird ausführlich in den Arbeiten [Fle95, FNM96] beschrieben.

Bei diesem Verfahren wird der Kristall auf der Unterseite großflächig kontaktiert, während die Elektrode an der Oberseite der Probe aus einem kleinen Metallpunkt mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich besteht. Daher kann man das System in erster Näherung als halbunendliche Probe betrachten, das sich ausbildende elektrische Feld besitzt also in dem Volumen direkt unterhalb des mit der Wolfram-Spitze kontaktierten Mikrokontaktes eine sehr große Flussdichte. Man kann zeigen, dass in einer homogenen Probe 75% des Widerstandes in

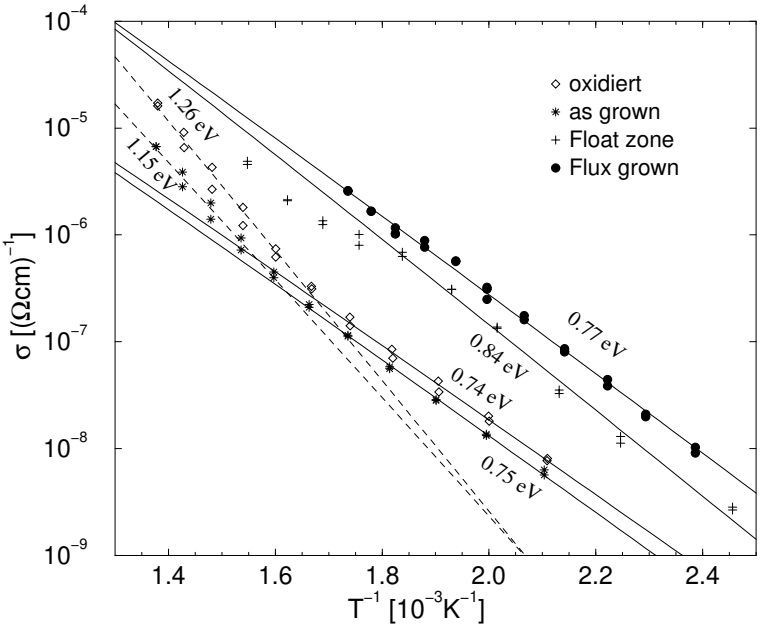


Abbildung 5.3.: *Arrhenius Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit für vier Proben. Bei Temperaturen größer als etwa* 550 *K überwiegt die p-Leitung mit der Aktivierungsenergie von ca.* 1.2 *eV. Bei tieferen Temperaturen dominiert die Ionenleitung mit der effektiven Aktivierungsenergie im Bereich von* 0.8 *eV. Die Geraden sind Anpassungen an die Daten gemäß Gl. 5.7.*

	T_c [K]	n [cm^{-3}]	E_A [eV]
Flux-grown	102.6(2)	$2.8(2) \times 10^{18}$	0.77
Verneuil			
Oxidiert	105.7(2)	$7.4(2) \times 10^{16}$	0.74
Unbehandelt	105.8(2)	$7.6(2) \times 10^{16}$	0.75
Float-zone	98.7(2)	$6.1(2) \times 10^{18}$	0.84

Tabelle 5.2.: $V_O^{\cdot\cdot}$*-Konzentration n, kritische Temperatur* T_c *und effektive Aktivierungsenergie* E_A *der Sauerstofffehlstellen-Diffusion in den unterschiedlichen Proben. Die unbehandelten Verneuil-Kristalle zeigen die geringste Defektdichte, man erkennt, dass die Temperaturbehandlung in Sauerstoffatmosphäre keinen messbaren Effekt hatte.*

einer Halbkugel mit dem Radius $r = 2d$ unterhalb des Mikrokontaktes mit dem Durchmesser d abfallen [Abb. 5.4]. Bei einem Punktdurchmesser von $d = 10\,\mu$m würde mit dieser Methode also der Widerstand hauptsächlich in einer oberflächennahen Schicht von ca. $20\,\mu$m abfallen. Durch Variation des Punktdurchmessers der Mikrokontakte erreicht man so eine Tiefenauflösung des spezifischen Widerstandes, der sich gemäß [Fle95] aus

$$R = \frac{1}{2\sigma d} \tag{5.18}$$

ergibt. In einer homogenen Probe konstanter Leitfähigkeit ergibt sich also eine Proportionalität des Widerstandes zum inversen Mikrokontaktdurchmesser. Für die Kapazität eines planaren kreisförmigen Punktkontaktes gegen eine großflächige Gegenelektrode ergibt sich

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \cdot 2d + C_{Streu} \quad , \tag{5.19}$$

wobei C_{Streu} die parallel zur gesamten Probenanordnung unvermeidbar anliegende Kapazität der Nadel gegen die große Elektrodenplatte auf der Unterseite bezeichnet.

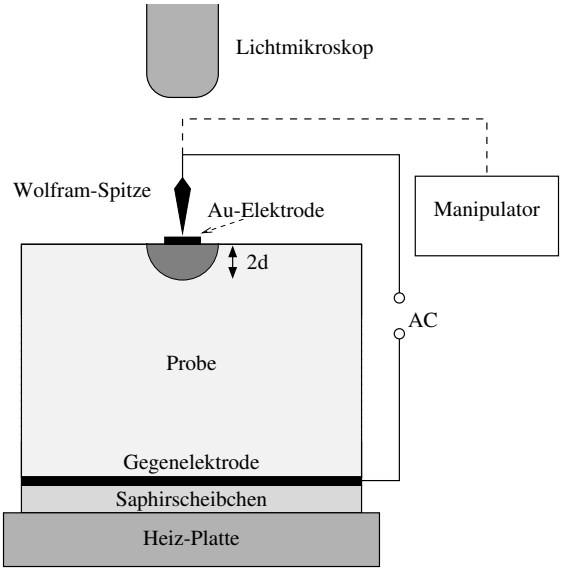
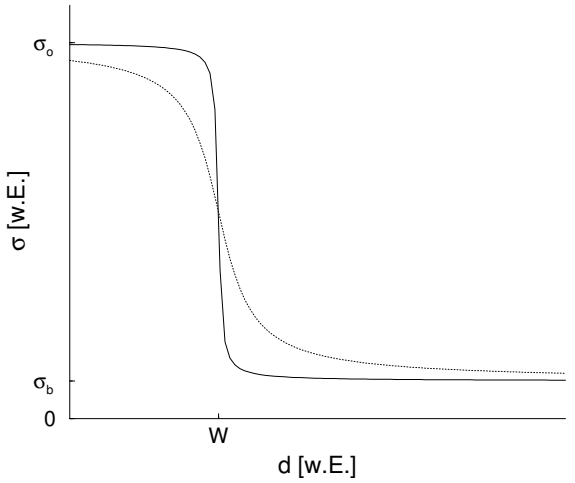
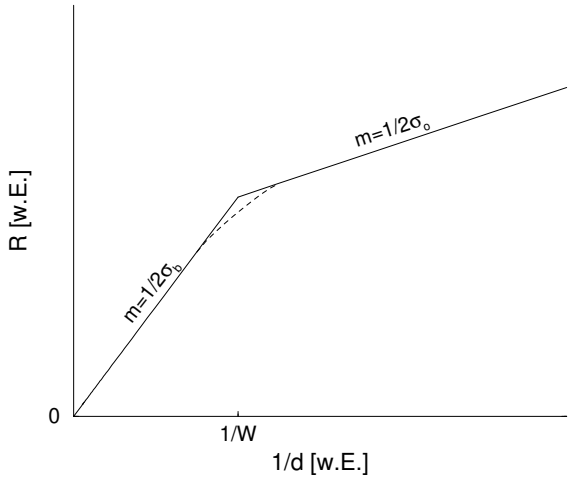


Abbildung 5.4.: *Widerstandsabfall bei Messungen mit Mikrokontakten. Die untere Elektrode ist auf der gesamten Fläche der Probe kontaktiert, die obere Elektrode ist ein lithographisch aufgebrachter Mikrokontakt mit einem Durchmesser d im Mikrometerbereich. 75% des Widerstandes fallen in einer Halbkugel mit Radius 2d ab.*

Ist die elektronische Leitfähigkeit der Probe räumlich nicht homogen, z.B. durch eine Häufung von zur Leitfähigkeit beitragenden Defekten in der Nähe der Oberfläche, so ändert sich die Proportionalität aus Gleichung 5.18. In Abb. 5.5(a) ist die Tiefenabhängigkeit der Leit-



(a) Leitfähigkeit



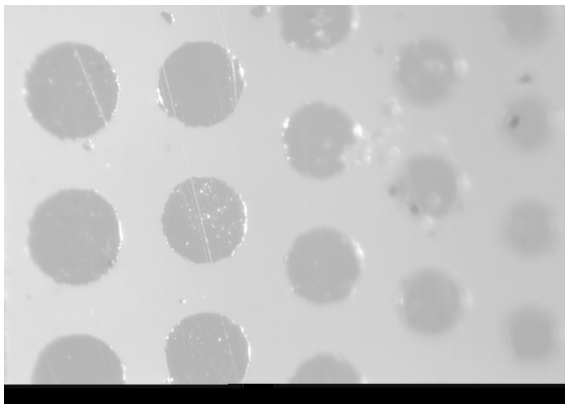
(b) Spezifischer Widerstand

Abbildung 5.5.: *Simulation der Tiefenabhängigkeit von Leitfähigkeit σ und Widerstand R in zwei Proben mit erhöhter Leitfähigkeit in einer oberflächennahen Schicht der Dicke W. Die Abgrenzung ist einmal sehr scharf (durchgezogene Linie) und einmal mehr kontinuierlich (gestrichelte Linie). Man erkennt in der Auftragung R als Funktion von $1/d$ eine Änderung der Geradensteigung.*

fähigkeit für zwei Beispiele dargestellt, wenn die Probe eine hochleitende Randschicht der Dicke W besitzt. Die Leitfähigkeit steigt vom Volumenwert σ_b auf den erhöhten Wert σ_o an der Oberfläche an. Damit ändert sich bei der Auftragung R als Funktion von $1/d$ die Steigung der Geraden [Abb. 5.5(b)], was ausführliche Rechnungen in [Fle95] zeigen und auch expe-

rimentell an AgCl-Einkristallen belgt werden konnte [FNM96]. Die Steigungen der einzelnen Teilbereiche folgen weiterhin dem einfachen Gesetz aus Gleichung 5.18. Für kleine $1/d$ (große Punktdurchmesser) erhält man als Steigung den Bulkwert $1/2\sigma_b$, für große $1/d$ den Oberflächenwert $1/2\sigma_o$. Die lineare Beziehung von Probenkapazität und Punktdurchmesser würde ebenso gestört werden, wenn die Dielektrizitätskonstante räumlich inhomogen wäre. Durch solch eine Messung lässt sich also eine Tiefenabhängigkeit der Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstanten ermitteln.

Die Auftragung der Mikrokontakte erfolgte lithographisch. Zunächst wurde Negativ-Lack auf die Probe aufgedampft und die gesamte Fläche wurde außerhalb der gewünschten kreisförmigen Kontakte belichtet. Nach der Entwicklung wurden alle nicht belichteten Bereiche weggeätzt und das Elektrodenmaterial, in diesem Fall Gold, aufgedampft. Danach konnte der verbliebene Lack gemeinsam mit dem sich darauf befindenden Gold abgelöst werden, und so verblieb eine Matrix von kreisförmigen Au-Punktkontakten. Die Maske wurde so gewählt, dass auf einer Fläche von $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$ parallele Reihen jeweils gleichgroßer Punktdurchmesser entstanden. Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, dass für die Messung bei jeder Punktgröße ideal kreisförmige und unbeschädigte Kontakte zur Auswahl standen.
Die Bestimmung des Durchmessers der Au-Punkte erfolgte mit einem Lichtmikroskop in bis zu 200-facher Vergrößerung. Abbildung 5.6(a) zeigt eine Aufnahme von einem Teil der Gold-Matrix. Insgesamt wurden 18 Reihen mit Durchmessern von $15\,\mu$m bis zu $220\,\mu$m auf-



(a) Gold-Matrix in 50-facher Vergrößerung

(b) Kontaktierung mit einer Wolframelektrode (200-fache Vergrößerung)

Abbildung 5.6.: *Mikroskopische Aufnahmen der Kontakte. Die senkrecht angeordneten Punkte sind gleich groß, der Punktdurchmesser variert von Reihe zu Reihe. Die Kontaktierung erfolgte mit einer Wolfram-Elektrode mit einem Spitzendurchmesser von* $1\,\mu m$.

gedampft. Die Kontaktierung erfolgte mit einer Wolfram-Elektrode mit einem Spitzendurchmesser von $1\,\mu$m [siehe Abbildung 5.6(b)]. Die Nadel wurde mit einem ferngesteuerten Manipulator sehr fein bewegt und mit Hilfe des Mikroskops konnte jeweils der gewünschte Punktkontakt angesteuert werden. Um Beschädigungen der Goldschicht zu vermeiden, wurde die Kontaktierung mit einem Oszilloskop überprüft — sobald ein Strom floss, wurde die Nadel nicht weiter abgesenkt. Ein Saphirscheibchen diente zur Isolation des Versuchsaufbaus, die Gegenelektrode befand sich zwischen Saphir und Probe.

Das Ersatzschaltbild zur Auswertung der Impedanzspektren [Abb. 5.7] musste gegenüber

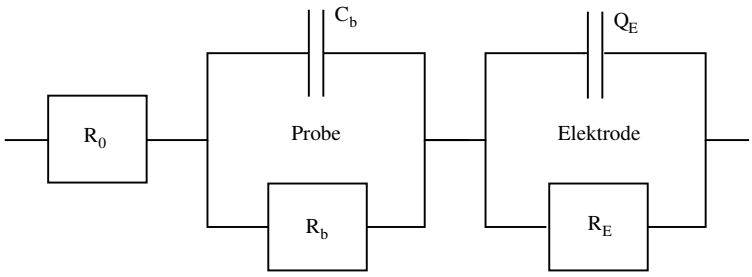


Abbildung 5.7.: *Ersatzschaltbild für die oberflächensensitiven Impedanzmessungen. Verglichen mit der volumensensitiven Methode [Abb. 5.1(b)] musste ein konstanter Vorwiderstand von $R_0 = 2\,M\Omega$ berücksichtigt werden. Außerdem wurde der kapazititve Anteil der Elektrode durch ein Element konstanter Phase Q_E genähert. Für manche Kontakte konnte der ohmsche Anteil der Elektrode vernachlässigt werden.*

Abb. 5.1(b) leicht variiert werden: Zunächst muss aufgrund der veränderten Elektronik ein konstanter ohmscher Vorwiderstand von $R_0 = 2\,\mathrm{M}\Omega$ berücksichtigt werden, außerdem wurde der kapazitive Anteil der Elektrode durch ein Element konstanter Phase mit der Impedanz Z_Q

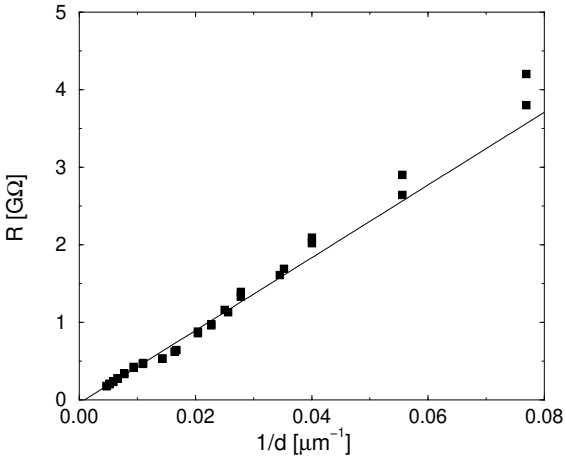
$$Z_Q = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \tag{5.20}$$

ersetzt, was im Grenzfall $n = 1$ einer idealen Kapazität entspricht. Q und n sind Fit-Parameter, n variierte dabei zwischen 0.9 und 1.0. Im Prinzip können sich für jede neue Kontaktierung die Elektrodenparameter verändern, für manche Punkte konnte der ohmscher Widerstand parallel zu dem Element konstanter Phase vernachlässigt werden. Man erhält dann aus den Fit-Parametern den Widerstand und die Kapazität der Probe.

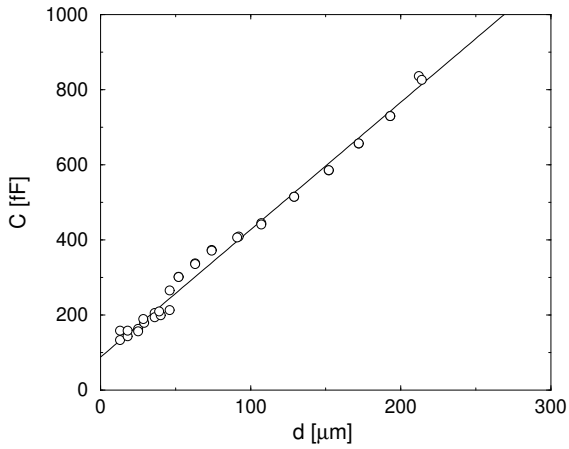
Die Ergebnisse für den Probenwiderstand und auch die Kapazität, die sich aus dem Fit ergeben, sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 dargestellt. Die Daten wurden bei konstanten Temperaturen von $T = 170^\circ$ C für den Float-zone und T=200° C für den Flux-grown-Kristall aufgenommen. Bei beiden Kristallen kann man feststellen, dass sowohl $R(1/d)$ als auch $C(d)$ jeweils lineares Verhalten zeigen. Daher kann ausgeschlossen werden, dass für große $1/d$, also nahe der Oberfläche, die Leitfähigkeit erhöht ist, denn das würde eine Abflachung bei großen $1/d$ in den Abbildungen 5.8(a) und 5.9(a) erfordern. Das bedeutet, dass die $V_O^{\cdot\cdot}$-Konzentration zumindest in den ersten $2d_{max} \approx 500\,\mu$m konstant ist, da diese die Leitfähigkeit maßgeblich beeinflusst [siehe Abschnitt 5.2.1].

Wegen der Linearität der Kapazität ist auch die Dielektrizitätskonstante räumlich konstant in den ersten $500\,\mu$m, es ergeben sich Werte von $\varepsilon = 192$ für den Flux-grown Kristall und $\varepsilon = 178$ für die Float-zone Probe. Diese Werte liegen leicht unter den Dielektrizitätskonstanten der Verneuil-Proben (oxidiert: $\varepsilon = 400$, unbehandelt: $\varepsilon = 340$), die aus den volumensensitiven Impedanzmessungen ermittelt wurden. In der Literatur werden Werte um 300 für $SrTiO_3$ angegeben.

An einem der kleineren Kontakte (Float-zone: $d = 24\,\mu$m, Flux-grown: $d = 17.6\,\mu$m) wurde die Temperaturabhängigkeit gemessen, die bereits in Abb. 5.3 auf Seite 58 gemeinsam mit den Ergebnissen für die Verneuil-Kristalle dargestellt sind. Durch die tiefenabhängigen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit in den obersten $500\,\mu$m konstant ist. Daher ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit unabhängig davon, an welchem Ort



(a) Widerstand



(b) Kapazität

Abbildung 5.8.: *Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für den Flux-grown Kristall bei einer Temperatur von $T = 200^{\circ}C$. Der Widerstand ist umgekehrt proportional, die Kapazität ist linear abhängig vom Punktdurchmesser.*

der Probe sie bestimmt wird. Die Ergebnisse dieser Messungen sind bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert worden.

5.2.4. Ladungsträgerkonzentration der reduzierten Proben

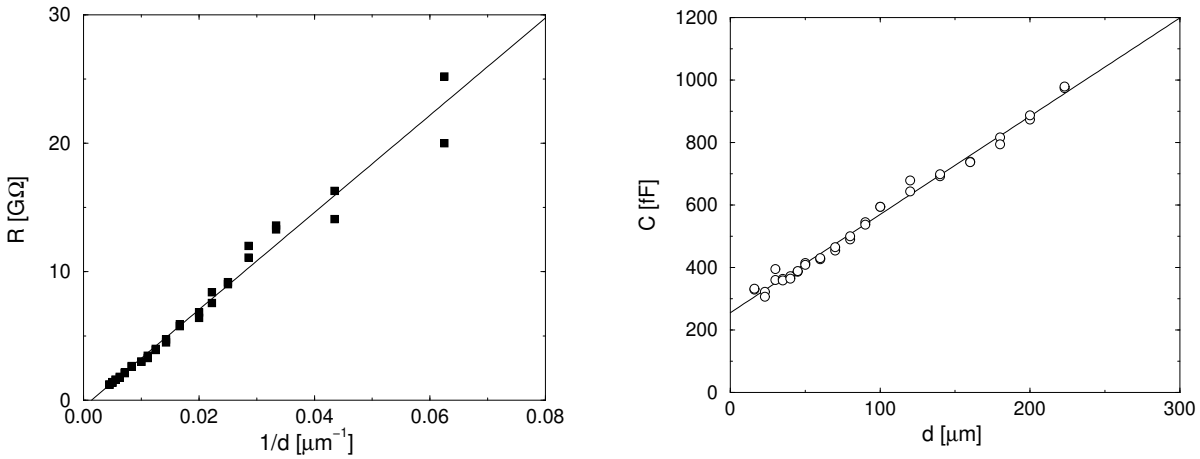
Bei der Reduktion von $SrTiO_3$ ändern sich nicht nur die elektronischen Eigenschaften drastisch, sondern auch andere physikalische Eigenschaften können als Indikator für die Ladungsträgerdichte benutzt werden. Einige der Methoden, einen quantitativen Zugang zur Bestimmung der $V_O^{\cdot\cdot}$-Konzentration sind im folgenden aufgelistet:

1. Hall-Widerstand
2. Gleichstromwiderstand
3. Reduktionstemperatur
4. Verschiebung der Phasenübergangstemperatur
5. (Verfärbung der Kristalle)

In diesem Abschnitt sollen diese Methoden vorgestellt und die jeweiligen Ergebnisse an den reduzierten Proben verglichen werden.

Hall-Effekt

Die Mesung des Hall-Widerstand ist die am weitesten verbreitete Methode, Ladungsträgerdichten sowie deren Vorzeichen in Halbleitern oder Metallen zu bestimmen. Dabei wird die



(a) Widerstand

(b) Kapazität

Abbildung 5.9.: *Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für den Float-zone Kristall. Der Widerstand ist umgekehrt proportional, die Kapazität ist linear abhängig vom Punktdurchmesser. Die Temperatur betrug* $170^\circ C$.

Spannung U_y senkrecht zu einem Stromfluss I_x in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld B_z gemessen. Als Hall-Widerstand R_H bezeichnet man dann das Verhältnis U_y/I_x, es gilt

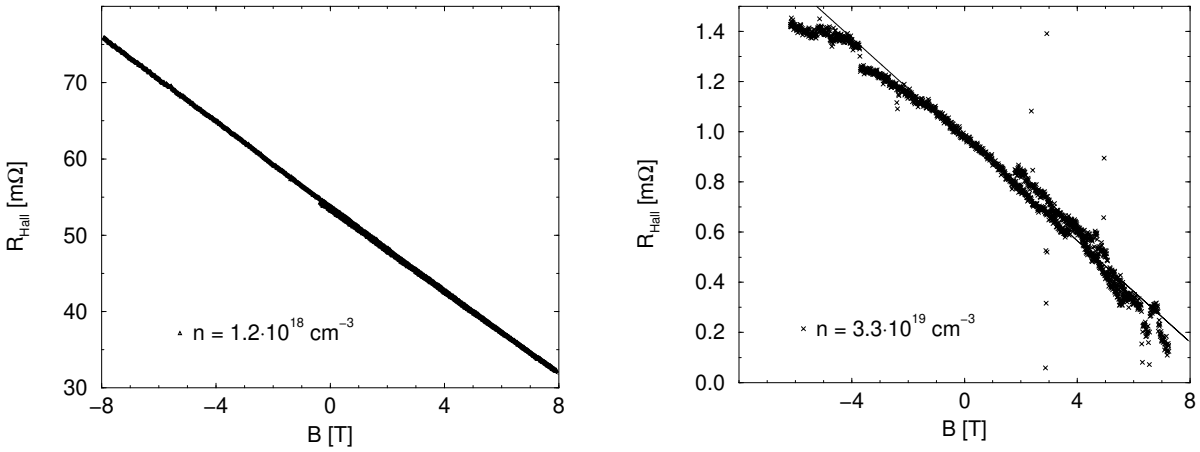
$$R_H = -\frac{1}{nel_z} \cdot B_z \quad . \tag{5.21}$$

Dabei ist l_z die Dicke der Probe in z-Richtung[2], also die Richtung des Magnetfeldes. e ist die Elektronenladung. Aus der Steigung im R_H–B_z-Graphen kann man also die Dichte n der Ladungsträger sowie deren Vorzeichen bestimmen.

Die Messung an den beiden reduzierten $SrTiO_3$-Proben wurde im Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg durchgeführt. Dort stand ein Kryostat zur Verfügung, in dem Magnetfeldstärken von bis zu 8 Tesla erzeugt werden konnten. Alle Messungen wurden bei $T = 4\,\mathrm{K}$ durchgeführt.

Ein Problem bei der Messung ist die Kontaktierung der Elektroden. Insbesondere auf den polierten Oberflächen des Kristalls bilden sich hohe Übergangswiderstände zwischen dem Leitsilber, mit dem haardünne Kupferdrähte an der Probe befestigt wurden, und dem Kristall. Der Kontakt wurde durch mehrmalige starke Stromstöße bis zu 15 mA deutlich besser, die Übergangswiderstände konnten von mehreren MegaOhm auf einige Ohm verringert werden. Abbildung 5.10 stellt die Feldabhängigkeit des Hall-Widerstandes für die beiden reduzierten Proben dar. Besonders bei der leicht reduzierten Probe ist die Messgenauigkeit ausgezeichnet. Bei der anderen Probe scheinen noch zusätzlich Elektrodeneffekte die Messgenauigkeit zu beeinträchtigen. Jedoch ist aus den beiden Graphen sehr gut die Ladungsträgerdichte zu ermitteln. Für die Elektronendichte ergeben sich Werte von $n_{Hall} = 1.2(1) \times 10^{18}$ bzw. $n_{Hall} = 3.3(2) \times 10^{19}$ für die beiden Proben. Die Konzentration der Sauerstofffehlstellen ist in erster Näherung gerade halb so groß, da jede Sauerstofflücke zwei Elektronen hinterlässt.

[2]Dieses gilt, weil die Proben die Form eines Parallelepipedes haben



(a) Leicht reduzierte Probe

(b) Stark reduzierte Probe

Abbildung 5.10.: *Hall-Effekt in den beiden reduzierten Proben. Dargestellt ist jeweils der Hall-Widerstand in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke.*

Gleichsstromwiderstand

Die Reduktion von $SrTiO_3$-Kristallen geht einher mit einer drastischen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. In der stöchiometrischen Zusammensetzung ist $SrTiO_3$ ein Isolator, durch die Reduktion geht das System jedoch in einen halbleitenden oder sogar metallischen Zustand über. Dieser Übergang, gekennzeichnet durch einen Sprung in der DC-Leitfähigkeit von fünf Größenordnungen, wurde bei Helium-Temperatur bereits bei einer Ladungsträgerkonzentration von $n \approx 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ beobachtet [CCD+93]. Über den Zusammenhang von elektrischer Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration in reduziertem $SrTiO_3$ haben bereits mehrere Autoren berichtet [TC67, LDB75, PD78]. Eine aus Datenpunkten mehrerer Veröffentlichun-

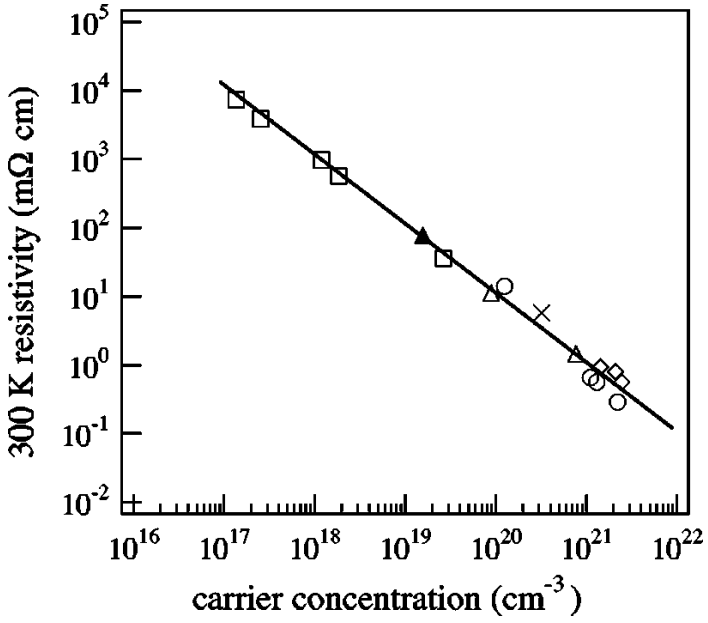


Abbildung 5.11.: *Kalibrationskurve für den DC-Widerstand bei Raumtemperatur aus [CND+99] (Datenpunkte siehe Referenzen darin).*

gen zusammengestellte Kalibrationskurve für den Gleichstromwiderstand bei Raumtemperatur findet man in [CND+99] [Abb. 5.11]. Danach gilt in der metallischen Phase die Abschätzung

$$n_{DC} \approx 1.0 \times 10^{18} \mathrm{cm}^{-3} / (\rho_{300K} / \Omega\mathrm{cm}) \tag{5.22}$$

mit dem spezifischen Gleichstromwiderstand ρ_{300K} und der Ladungsträgerdichte n_{DC}. Typische Widerstandswerte für reduzierte Proben sind also im mΩcm-Bereich zu finden, die Messung solcher Widerstände erfolgt z.B. über eine Vier-Punkt-Messung.

Die Messungen an den beiden reduzierten Verneuil-Kristallen ergaben spezifische Widerstände von $\sim 10\,\Omega$cm für die leicht reduzierte Probe, sowie $\sim 2\,\Omega$cm für die stark reduzierte Probe. Die daraus ermittelten Ladungsträgerdichten sind jedoch um Größenordnungen zu gering [siehe Tabelle 5.3], was darauf schließen lässt, dass die Übergangswiderstände der Elektroden bei der Vierpunktsmessung zu groß waren und das Messergebnis verfälscht haben. Deshalb wurden diese Messwerte nicht für die weiteren Auswertungen berücksichtigt.

Reduktionstemperatur

Der dominierende Effekt der Temperaturbehandlung ist die Produktion von Sauerstofffehlstellen. Auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes und der Elektroneutralitätsbedingung kann man einen Zusammenhang zwischen der DC-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ρ_{300K} und der Reduktionstemperatur T_{red} herleiten [PD78],

$$\rho_{300K} = \rho_0 \cdot e^{E_{F+M}/3k_B T_{red}} \quad , \tag{5.23}$$

wobei ρ_0 vom O_2-Partialdruck abhängt. E_{F+M} ist die Formations- und Migrationsenergie der $V_O^{\cdot\cdot}$-Zentren, diese wird als groß gegenüber den Ionisationsenergien der Sauerstoffleerstellen angenommen.
Für die Materialkonstanten ρ_0 und E_{F+M} fanden PERLUZZO und DESTRY [PD78]:

$$\rho_0 = 5.84 \times 10^{-9} \Omega\mathrm{cm} \tag{5.24}$$

$$E_{F+M} = 5.8\mathrm{eV} \tag{5.25}$$

Dabei ist es Voraussetzung, dass die Dauer der Temperaturbehandlung groß genug war, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, typisch sind 3–5 Stunden. Wichtig ist auch eine schnelle Abkühlung (≈ 1 min.) der Proben von der Reduktionstemperatur auf Raumtemperatur, damit der Gleichgewichtszustand eingefroren werden kann.
Die Reduktion der Kristalle wurde für 5 Stunden bei Temperaturen von 1323 K bzw. 1523 K durchgeführt [siehe Tabelle 5.1 auf Seite 51], daraus berechnen sich mit den Gleichungen 5.23 und 5.22 Ladungsträgerkonzentrationen (n_{Red}) von 7.4×10^{18} cm^{-3} bzw. 6.9×10^{19} cm^{-3}.

Phasenübergangstemperatur

Auch die Phasenübergangstemperatur wird durch die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst. Bäuerle *et al.* [BR78] und Hastings *et al.* [HSF78] zeigten die lineare Abnahme der kritischen Temperatur mit ansteigender Ladungsträgerkonzentration.

$$\Delta T_c = -1.36\mathrm{K} \cdot \frac{n_{tc}}{10^{19} \mathrm{cm}^{-3}} \tag{5.26}$$

Aus der T_c-Verschiebung gegenüber dem unbehandelten Kristall um fast 5 K bei der stark reduzierten Probe ($T_c = 101.0$ K) und etwa 1 K bei der leicht reduzierten Probe ($T_c = 104.8$ K) lassen sich so Defektdichten (n_{tc}) von 3.5×10^{19} cm^{-3} bzw. 7.4×10^{18} cm^{-3} abschätzen, was sehr gut mit den aus der Reduktionstemperatur ausgerechneten Werten übereinstimmt.

Färbung

Die Färbung von reduziertem $SrTiO_3$ resultiert aus der Absorption des Lichtes durch die freien Ladungsträger. Daher werden die Kristalle mit steigender Ladungsträgerkonzentration immer dunkler, bis hin zur Undurchsichtigkeit. Dabei wird eine vollkommen schwarze Färbung erst bei stark reduzierten Proben mit Defektkonzentrationen oberhalb von 10^{20} cm^{-3} beobachtet [PD78]. Jedoch wurden in deren Messungen dünne Proben (Dicke ≈ 0.5 mm) untersucht – die in dieser Arbeit behandelten Proben hatten Dicken von etwa 1.5 mm, so dass schon bei geringerer Defektkonzentration die Probe schwarz erscheint.

Zusammenfassung

Die auf unterschiedliche Art ermittelten Werte wurden in Tabelle 5.3 noch einmal zusammengefasst. Die Messmethode mit dem kleinsten Messfehler ist die Bestimmung des Hall-

	$\mathbf{n_{Hall}}$ [$\mathbf{cm^{-3}}$]	ρ_{300K} [Ωcm]	n_{DC} [cm^{-3}]	T_{red} [K]	n_{Red} [cm^{-3}]	ΔT_c [K]	n_{tc} [cm^{-3}]
leicht red.	$\mathbf{1.2(1) \times 10^{18}}$	≈ 10	1×10^{17}	1323	7.4×10^{18}	1	7.4×10^{18}
stark red.	$\mathbf{3.3(2) \times 10^{19}}$	≈ 2	4.8×10^{17}	1523	6.9×10^{19}	4.8	3.5×10^{19}

Tabelle 5.3.: *Auf unterschiedliche Arten bestimmte Werte für die Ladungsträgerdichten. n_{Hall} (Hall-Effekt), n_{DC} (DC-Widerstand), n_{Red} (Reduktionstemperatur) und n_{tc} (Phasenübergangstemperatur).*

Widerstandes. Aus den Geraden-Anpassungen an die Feldabhängigkeit des Hall-Widerstandes ergeben sich Fehler von $5-10\%$, im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Werte n_{Hall} als Ladungsträgerdichten der reduzierten Proben angenommen. Beim Vergleich der verschiedenen Messwerte fällt zunächst einmal die starke Abweichung um bis zu zwei Größenordnungen von n_{DC}, dem aus den DC-Widerstandsmessungen gewonnenen Wert, auf. Die Übergangswiderstände, die sich bei der Kontaktierung des Kristalls ergeben, dominierten bei dieser Messung offensichtlich das Ergebnis, was ja auch bei den Hall-Messungen festgestellt werden konnte [s.o.]. Klammert man diesen Wert aus, so stimmen die verschiedenen Messwerte im Rahmen der Fehler jedoch recht gut überein. Ein Maß für die Größe der Fehler kann hier nur durch die Messergebnisse abgeschätzt werden. Der Fehler für n_{Red} liegt innerhalb einer Größenordnung, er kommt zustande durch die Schwierigkeit der Bestimmung der genauen Reduktionstemperatur, außerdem hängt das Präparationsergebnis auch von der Art des Ofens sowie dem Sauerstoffpartialdruck ab. Die Phasenübergangstemperatur ist insbesondere beim stark reduzierten Kristall ein erstaunlich genaues Maß für die Defektkonzentration. Der Fehler ist deutlich größer für die leicht reduzierte Probe, was vermutlich daran liegt, dass Gleichung 5.26 auf der Basis von Messungen an stärker reduzierten Proben gewonnen wurde. Für kleine Defektdichten scheint der lineare Zusammenhang nicht mehr gültig zu sein.

5.3. Ergebnis der Charakterisierungen

Die für diese Arbeit bedeutendsten Parameter der untersuchten Proben sind die kristallographische Perfektion (Mosaikbreite), die Sauerstoffleerstellendichte[3] $n_O = n/2$ und die Phasenübergangstemperatur. Diese Größen sind in der Abbildung 5.12 als Balkendiagramm für die verschiedenen Proben dargestellt. Die exakten Werte sind zusätzlich in der Tabelle 5.4 aufgelistet. Die starke Schwankung in der Mosaikbreite der Verneuil-Kristalle liegt daran, dass die

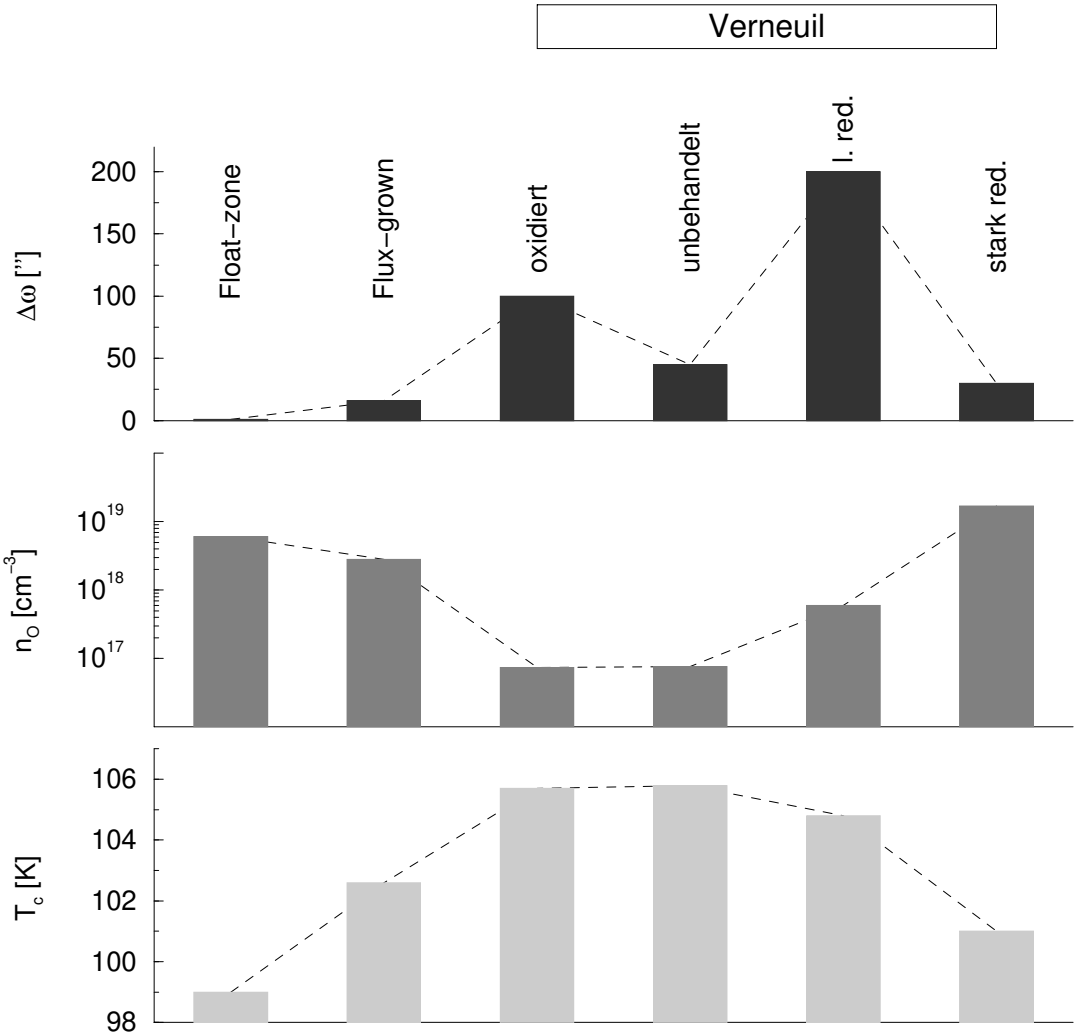


Abbildung 5.12.: *Übersicht über die Charakteristika der verschiedenen Proben. Dargestellt sind die Mosaikbreite* $\Delta\omega$*, die Sauerstofffehlstellendichte* n_O *(logarithmisch) und die Phasenübergangstemperatur* T_c*.*

Proben aus unterschiedlichen *Urkristallen*, sog. Boules, herausgeschnitten wurden. Außerdem variiert die Mosaikbreite stark mit dem untersuchten Probenvolumen. Der angegebene Wert wurde mit einer Strahlgröße von $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$ ermittelt. Trotzdem wird der Qualitätsunterschied der Verneuilkristalle zu den mit anderen Methoden hergestellten Proben deutlich. Offensichtlich wird in dieser Grafik auch noch einmal die Korrelation zwischen der Defektdichte und

[3] Jede Sauerstoffleerstelle entspricht zwei Elektronen

	$\Delta\omega$ ["]	n_O [cm^{-3}]	T_c [K]
Flux-grown	16(1)	$2.8(2) \times 10^{18}$	102.6(2)
Verneuil			
oxidiert	100(10)	$7.4(2) \times 10^{16}$	105.7(2)
unbehandelt	45(5)	$7.6(2) \times 10^{16}$	105.8(2)
leicht reduziert	200(20)	$6.0(2) \times 10^{17}$	104.8(2)
stark reduziert	30(5)	$1.7(1) \times 10^{19}$	101.0(2)
Float-zone	0.5–1.0	$6.1(2) \times 10^{18}$	98.7(2)

Tabelle 5.4.: *Auflistung der Messwerte aus Abbildung 5.12. Die Fehlerangaben bei den Mosaizitäten sind als räumliche Schwankungen über das Probenvolumen zu verstehen.*

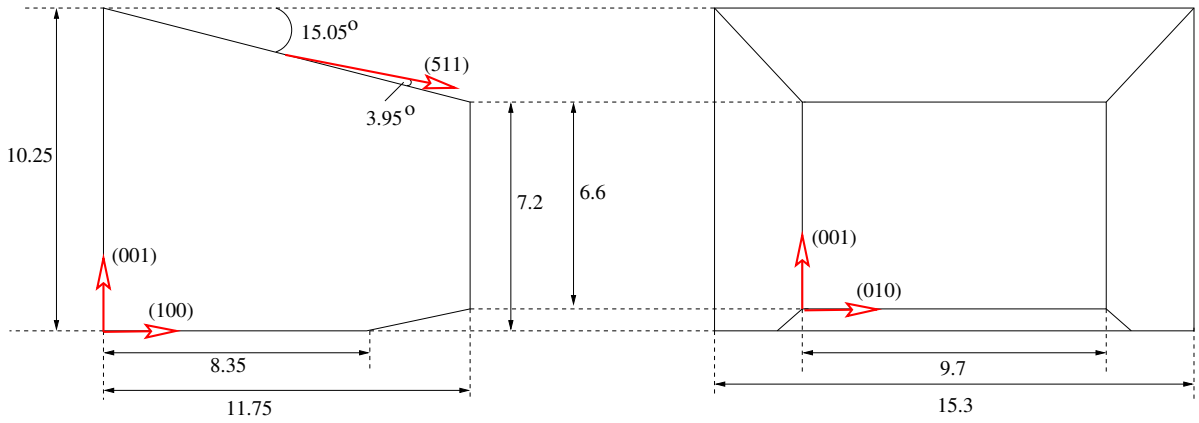
der Phasenübergangstemperatur, was im vorherigen Abschnitt bereits ausführlich beschrieben wurde, jedoch passen quantitativ nur die Verneuil-Kristalle ins Bild. Für die beiden nicht im Verneuil-Verfahren gezogenen Proben stimmt der quantitaive Zusammenhang aus Gleichung 5.26, die auf der Basis von Messungen an Verneuil-Kristallen gewonnen wurde, nicht. In diesen Kristallen sind vermutlich noch andere Fehlstellen, z.B. Eisen-Ionen eingebaut, die die kritische Temperatur zusätzlich erniedrigen. Auch könnte die große kristallographische Perfektion dieser Proben die Phasenübergangstemperatur beeinflussen. Ein weiterer Effekt könnte der in Kapitel A.1 angesprochene Einfluss der Quantenfluktuationen sein. Diese führen nach [ZV96] bereits zu einer Erniedrigung der Übergangstemperatur um 20 K. Es ist denkbar, dass die Perfektion des Kristalls direkten Einfluss auf den Effekt der Quantenfluktuationen nimmt und damit die Übergangstemperatur noch weiter erniedrigt.

5.4. Präparation des Float-zone-Kristalls

Die Untersuchungen am Float-zone-Kristall sind in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung. Erst der außerordentlich große kristallographische Perfektionsgrad dieser Probe macht die hochauflösende Beobachtung der scharfen Komponente in der kritischen Streuung möglich. Außerdem ist derselbe Kristall schon in diversen anderen Experimenten, z.B. mit Neutronenstreuung oder γ-Strahlung, untersucht worden, es bieten sich deshalb sehr gute Vergleichsmöglichkeiten. Die Geometrie der Probe wurde so gewählt, dass der Gittervektor eines starken Braggreflexes nahezu parallel zu einer der Oberflächen des Kristalls liegt.

Zur Veranschaulichung der besonderen Probengeometrie dient die Maßzeichnung in Abbildung 5.13. Die beiden oberen Zeichnungen sind Seitenansichten, unten ist die Aufsicht auf die untersuchte Oberfläche des Kristalls gezeigt. Im Folgenden ist mit *der Oberfläche* immer genau diese Fläche gemeint. Man erkennt, dass der (511)-Reflex[4] um nur 3.95° aus der Oberfläche herauszeigt. Gegenüber der Hauptrichtung (100) ist der (511)-Reflex um 15.79° in Richtung (010) und um 11.10° in Richtung (001) verkippt, so dass der Reflex mit Hilfe des (200)- und des (020)-Reflexes leicht zu orientieren ist. An dieser Oberfläche konnte das Auftreten der scharfen Komponente in der kritischen Streuung bis zu einer Tiefe von etwa 100 μm beobachtet werden [RDS+97]. Während der letzten Jahre konnten sich an der Oberfläche viele Kratzer und ähnliche Defekte ansammeln, da in dieser Zeit keine Oberflächenbehandlungen wie Politur oder Ätzen erfolgten. Zur Klärung, ob die scharfe Komponente möglicherweise nur aufgrund dieser Störungen verursacht wird, wurde nun die oberste Schicht der entsprechenden Oberfläche abgesägt. Diese Prozedur wurde gemeinsam mit der Firma Crystal GmbH in Berlin durchgeführt.

[4] Und damit auch der (511)/2-Überstrukturreflex



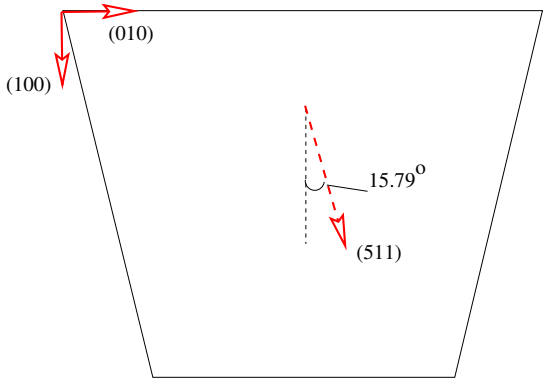


Abbildung 5.13.: *Maßzeichnung des Float-zone-Kristalls. Alle Längenmaße sind in Millimetern angegeben. Oben sind zwei um* 90° *gedrehte Seitenansichten gezeichnet, unten sieht man eine Aufsicht auf die untersuchte Oberfläche. Der* (511)*-Reflex zeigt um* 3.95° *aus dieser Oberfläche heraus. Alle Längenmaße sind in Millimetern angegeben.*

Zunächst wurde das Diamantsägeblatt einer Innenlochsäge möglichst parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Dann wurde der Schnitt unter ständiger Wasserkühlung so durchgeführt, dass die abgeschnittene Scheibe eine Dicke von etwa 0.9 mm hatte. Der Materialverlust aufgrund der Dicke des Sägeblatts war 0.35 mm. Die beiden Sägeflächen sind dann anschließend poliert worden, was jeweils einen Materialverlust von 0.3 mm zur Folge hatte. Die Politur umfaßte folgende Schritte:

1. Aufkitten des Kristalls, dazu Erwärmung auf 120°C
2. Schleifen mit SiC, Korngröße erst 17 μm, dann 9 μm, dann 5 μm
3. Vorpolitur mit 1 μm Al_2O_3 mit chemischen Zusätzen
4. Chemische Feinpolitur mit einem Auflagegewicht von 1.5 kg
5. Abkitten des Kristalls, dazu wiederum Erwärmung auf 120°C
6. Reinigung mit Methanol und danach mit Ethanol

Die alte Oberfläche des Kristalls wurde nicht behandelt, sondern in ihrem originalen Zustand belassen.

Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur für die einzelnen Kristalloberflächen ist in der schematischen Zeichnung 5.14 verdeutlicht. An der alten Oberseite des Kristallblocks

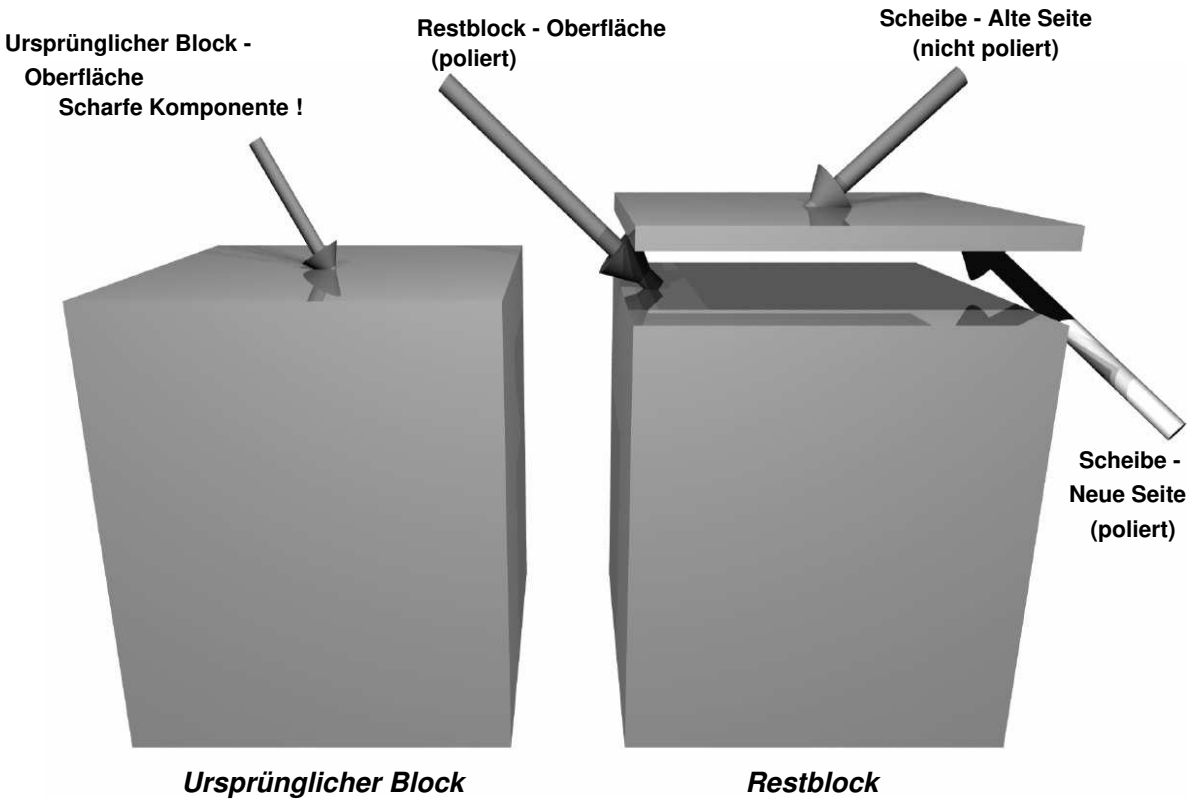


Abbildung 5.14.: *Schematische Darstellung des Schnitts und zugleich Nomenklatur für die verschiedenen untersuchten Oberflächen. Die Form des Blockes ist hier vereinfacht dargestellt [siehe Abb. 5.13]. Die scharfe Komponente wurde vor dem Schnitt an der Oberfläche des Blocks beobachtet. Diese Oberfläche wurde im Gegensatz zu den beiden Sägeflächen nicht poliert.*

wurde die scharfe Komponente bis zu einer Tiefe von 100 μm gesehen. Dieselbe Oberfläche ist nun auf der Oberseite der abgeschnittenen Scheibe, der *alten Seite*. Diese Scheibe ist knapp 600 μm dick. Ihre Unterseite, die *neue Seite*, wurde, ebenso wie die Oberfläche des Restblocks, poliert. Die Restblockoberfläche befand sich vor dem Schnitt in einer Tiefe von etwa 1.5 mm, dort existierte zuvor also keine scharfe Komponente. Die Gesamthöhe der Probe ist mit 7 – 10 mm deutlich größer als die Dicke der Scheibe.

Experimentelle Methoden und Instrumente 6

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Streumethoden vorgestellt, außerdem werden technische Details der Messapparaturen erläutert. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden alle an Drei-Kristall-Diffraktometern vorgenommen. Die Funktionsweise dieser Instrumente sowie Eigenschaften der benutzten Röntgenstrahlung werden in Abschnitt 6.1 erklärt, dabei wird insbesondere auf die Auflösungsfunktionen der Diffraktometer eingegangen. Für das Experiment ist eine an die jeweilige Fragestellung angepasste Auflösung wichtig. Abschnitt 6.2 beschreibt, wie die Einstellungen des Diffraktometers an die jeweiligen Problematiken angepasst werden müssen.

6.1. Drei-Kristall-Diffraktometer

Drei-Kristall-Diffraktometer gibt es für Röntgenstrahlung und für Neutronen. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde nur Röntgenstrahlung verwendet. Benutzt wurden die Instrumente an den Messplätzen BW5, PETRA II und D4, alle am HASYLAB in Hamburg. Zunächst soll hier der grundsätzliche Aufbau eines Drei-Kristall-Diffraktometers am Beispiel des BW5-Instruments beschrieben werden, die spezifischen Unterschiede der einzelnen Messplätze werden in Abschnitt 6.1.1 diskutiert.

Das Diffraktometer besteht aus drei Kristallen — dem Monochromator, einer Probe und einem Analysator. Am Monochromator wird aus der einfallenden „weißen“ Synchrotronstrahlung ein definiertes Wellenlängenband herausgeschnitten. Dieses monochromatische Strahlenpaket wird an der Probe gebeugt und dann am dritten Kristall wiederum abgelenkt (analysiert). Mit einem geeigneten Detektor kann die gebeugte Intensität gemessen werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 6.1 am Beispiel des Messplatzes BW5 veranschaulicht. Die Streugeometrie ist horizontal, alle Kristalle stehen auf Türmen, die sich auf einer Granitplatte translatieren lassen. Über Führungsstangen werden Kollimatoren zwischen den Türmen mitgeführt, die automatisch parallel zum Strahl stehen und die Untergrundstreuung verringern. Auf dem Probenturm können schwere Instrumente wie Kryostaten oder Öfen installiert werden. Die auf die Probe einfallende Intensität wird mit einer Si-PIN-Diode direkt hinter dem Monochromator monitorisiert, ein Ge-Detektor mit einer Energieauflösung von etwa 1% dient zur Bestimmung der Anzahl der gebeugten Photonen. Um immer den optimalen Messbereich für den Ge-Detektor ($\leq$ 20000 Photonen/Sek.) zu nutzen, kann mit einem Absorberrad ein geeignetes Plättchen Eisen oder Blei in den Strahlengang gefahren werden. Zusätzlich existieren mehrere Spaltsysteme, mit denen sich der Strahl auf die gewünschte Größe begrenzen lässt. Insgesamt gibt es 48 Motoren, die mit dem Programmpaket SPECTRA [Kra94] über den Computer angesteuert werden können.

Zur Veranschaulichung der Funktionsweise des Drei-Kristall-Diffraktometers bietet es sich an, die Situation im reziproken Raum zu betrachten. Die drei Kristalle werden dann durch

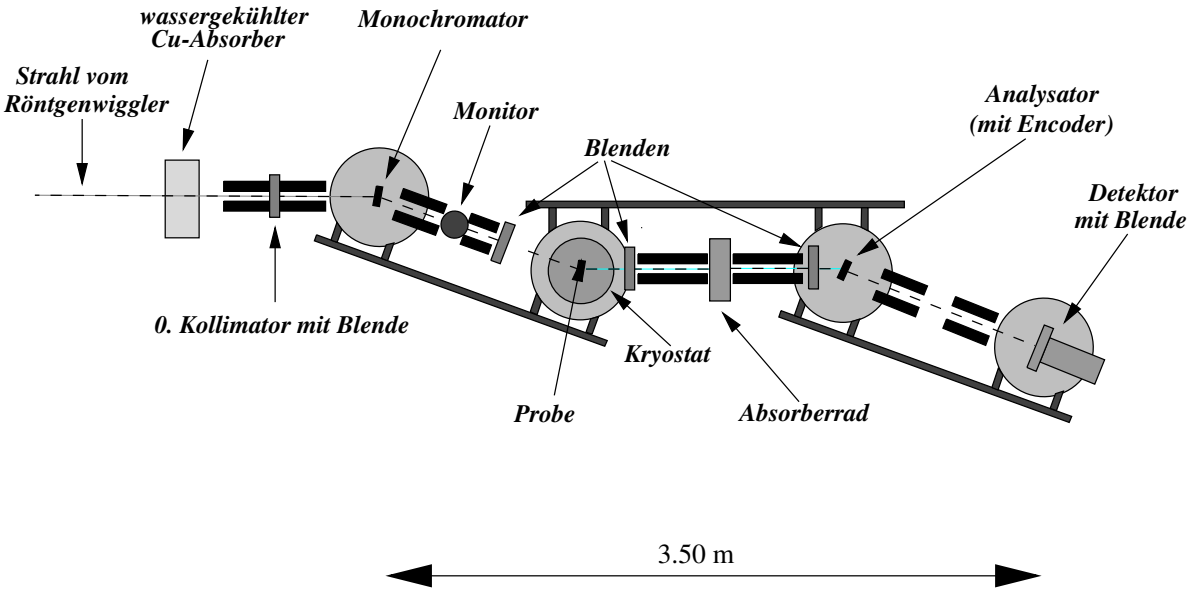


Abbildung 6.1.: *Das Drei-Kristall-Diffraktometer am BW5. Der niederenergetische Teil des Synchrotronstrahlungsspektrums wird im Cu-Absorber absorbiert. Die drei Kristalle befinden sich auf drehbaren Türmen, die mit Führungsstangen miteinander verbunden sind. Mehrere Blenden und Kollimatoren unterdrücken den Untergrund und engen den Strahl auf die gewünschte Breite und Höhe ein.*

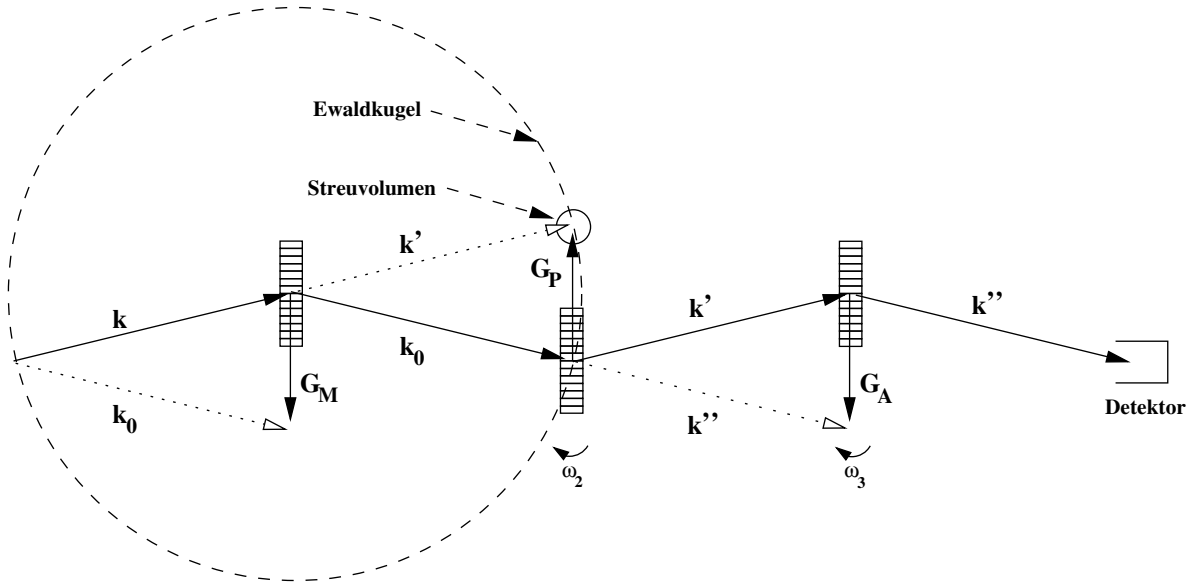


Abbildung 6.2.: *Darstellung des Drei-Kristall-Diffraktometers im reziproken Raum. Alle Kristalle beugen in Laue-Geometrie. Der einfallende Wellenvektor* $\mathbf{k}$ *wird zunächst am Monochromator (*$\mathbf{G}_M$*), dann an der Probe (*$\mathbf{G}_P$*) und schließlich am Analysator (*$\mathbf{G}_A$*) gebeugt. Die Rotationen der jeweiligen Kristalle in der Beugungsebene werden durch die Winkel* ω_1, ω_2 *und* ω_3 *beschrieben.*

ihre reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}_M$, $\mathbf{G}_P$ und $\mathbf{G}_A$ repräsentiert [Abb. 6.2]. Der Monochromator selektiert aus dem einfallenden Paket von Wellenvektoren einen Wellenvektor $\mathbf{k}_0$. Dieser Wellenvektor wird am reziproken Gittervektor $\mathbf{G}_P$ der Probe gebeugt, mit Hilfe der Ewald-Konstruktion kann der gebeugte Wellenvektor $\mathbf{k}'$ ermittelt werden. Am Analysator wird $\mathbf{k}'$ wiederum gebeugt, der ausfallende Vektor $\mathbf{k}''$ trifft schließlich auf den Detektor. Durch die Drehung des Monochromators stellt man die gewünschte Wellenlänge für das Experiment ein, die Drehungen der Probe (ω_2) und des Analysators (ω_3) ermöglichen die genaue Untersuchung des sogenannten Streuvolumens der Probe, also der Umgebung des reziproken Gitterpunktes $\mathbf{G}_P$. Eine Drehung der Probe entspricht einem Scan senkrecht zum reziproken Gittervektor $\mathbf{G}_P$ (Transversalscan). Ein Transversalscan wird oft auch als *Rockingkurve* bezeichnet. Für imperfekte Kristalle erhält man damit Informationen über die Mosaikverteilung des Kristalls, das entspricht der Netzebenenverkippung. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) eines Transversalscans nennt man in dem Fall Mosaizität, typische Werte für die Mosaizität sind $\Delta\omega_2 \approx 10 - 100$" für typische $SrTiO_3$-Kristalle oder auch einige 100" für Kristalle, die schwierig herzustellen sind, z.B. die meisten Hochtemperatursupraleiter. Bei perfekten Kristallen kann die Breite eines Transversalscans deutlich kleiner sein, z.B. $\Delta\omega_2 < 1$" für Silizium bei einer Energie im Bereich von 100 keV. Durch Drehung des Analysators fährt man die Ewaldkugel ab, was in erster Näherung einem Scan parallel zum reziproken Gittervektor $\mathbf{G}_P$, einem Longitudinalscan, entspricht. Ein solcher Scan macht eine Aussage über die Verspannungen der Netzebenen, die Gitterparametervariationen in der Probe. Ein Maß für die Gitterparametervariationen ist $\Delta d/d$ (d ist der Netzebenenabstand). Durch Ableitung der Braggbedingung erhält man eine Näherung:

$$\frac{\Delta d}{d} = \cot\vartheta_B \cdot \Delta\vartheta_B = \frac{1}{2}\cot\vartheta_B \cdot \Delta\omega_3 \tag{6.1}$$

ϑ_B ist der Braggwinkel. Die Variation $\Delta\vartheta_B$ im Braggwinkel entspricht gerade der Hälfte der Variation $\Delta\omega_3$ des Analysatorkristalls. Das Koordinatensystem im reziproken Raum wird in der Streuebene durch zwei Einheitsvektoren parallel ($\mathbf{q}_x$) und senkrecht ($\mathbf{q}_y$) zum reziproken Gittervektor $\mathbf{G}_P$, sowie dem Vektor $\mathbf{q}_z$ senkrecht zur Streuebene, aufgestellt. Aus den Winkeldrehungen im realen Raum ω_2, ω_3 erhält man die reziproken Einheiten durch die Transformationen [IK79]:

$$\begin{aligned} q_x &= |\mathbf{k}_0|\cos\vartheta_B \cdot \omega_3 \\ q_y &= |\mathbf{G}_P| \cdot (\omega_3/2 - \omega_2) \end{aligned} \tag{6.2}$$

Auf diese Weise lässt sich der reziproke Raum in der Streuebene mit großer Genauigkeit abrastern. Durch die Rücktransformation in den realen Raum erhält man dann detaillierte Informationen über den Aufbau des Kristallgitters.

6.1.1. Spezifikationen der einzelnen Messplätze

Die Messplätze BW5 und D4 befinden sich am Speicherring DORIS III, das Experiment PETRA II wird am PETRA-Speicherring betrieben. In DORIS III werden im Normalbetrieb Positronen mit einem Strahlstrom von bis zu 150 mA bei einer Energie von 4.45 GeV gespeichert. PETRA II kann mit 40 mA Positronen-Strahlstrom und einer maximalen Energie von 12 GeV gefüllt werden. Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Messplätzen ist

die jeweilige Erzeugung der Synchrotronstrahlung. Die Strahlung am D4 wird von einem Ablenkmagneten erzeugt, am BW5 wird ein Röntgenwiggler benutzt, und für PETRA II dient ein Undulator als Photonenquelle. Die Funktionsweise von Wigglern und Undulatoren ist ausführlich im Buch von WILLE [Wil92] dokumentiert. Im Folgenden sollen die wichtigsten Merkmale der jeweiligen Messplätze erläutert werden.

D4

Die kritische Energie des vom Ablenkmagneten erzeugten Spektrums liegt bei 16.6 keV, dementsprechend ist das D4-Diffraktometer am Besten für einen Photonenenergiebereich von $5-20$ keV geeignet [AN86]. Vor dem Diffraktometer befindet sich ein flacher Goldspiegel im Strahlengang, an dem die einfallende Synchrotronstrahlung reflektiert wird. Auf diese Weise werden hochenergetische Photonen, die die Totalreflektionsbedingung nicht mehr erfüllen können, aus dem Spektrum ausgeblendet. Bei einem typischen Einfallswinkel auf den Spiegel von etwa 3 mrad werden Energien oberhalb von ca. 25 keV diskriminiert. Der Spiegel reflektiert den Strahl nach unten. Um wieder in die horizontale Beugungsebene zu gelangen, wird der Gittervektor des horizontal beugenden Monochromatorkristalls (typischerweise Germanium (111)) leicht verkippt. Mit dem Ge-Monochromator erhält man bei 10 keV einen Fluß von etwa 10^7 Photonen/Sek./mm^2/mA am Ort der Probe. Die mittlere freie Weglänge von 10 keV-Röntgenstrahlung beträgt in Germanium oder Silizium nur einige μm, deshalb beugen alle drei Kristalle in Bragg-Geometrie, d.h. der Gittervektor zeigt in Richtung der Oberflächennormalen. Als Detektor steht ca. 1.50 m hinter dem Monochromator ein NaJ-Szintillationszähler zur Verfügung, eine Ionisationskammer dient zur Monitorisierung der auf die Probe einfallenden Intensität.

BW5

Das Experiment am BW5 ist ausschließlich für den Gebrauch von sehr hohen Photonenenergien ausgelegt. Das Spektrum wird vom harten Röntgenwiggler HARWI II mit einer kritischen Energie von 26.5 keV erzeugt. Eine wassergekühlte 1.5 mm dicke Kupferplatte absorbiert einen großen Teil der Synchrotronstrahlung, nur Photonen mit Energien oberhalb von ~ 50 keV erreichen den Monochromator. Dadurch verringert sich die Wärmebelastung des ersten Kristalls deutlich, und es ist keine zusätzliche Kühlung erforderlich. Das Diffraktometer wird in der Regel bei Photonenenergien im Bereich von $100-200$ keV betrieben, damit verringern sich die Braggwinkel drastisch im Vergleich zum D4. Diese kleinen Braggwinkel (wenige Grad) erfordern hochpräzise Drehkreise für die Kristalle. Der Analysator-Drehkreis ist aus diesem Grund mit einem Encoder versehen, der die absolute Winkelposition mit einer Genauigkeit von 0.01" auslesen kann. Aufgrund der kleinen Winkel ist das ganze Diffraktometer auch deutlich größer als am D4, der Abstand vom Monochromator zum Detektor beträgt etwa 3.50 m. Als Monitor kann man einen NaJ-Szintillator oder auch eine Si-PIN-Diode nutzen, der Detektor ist ein Germanium-Festkörper-Detektor. Eine ausführliche Beschreibung des BW5-Instruments findet sich in [BHL$^+$98].

PETRA II

Das Diffraktometer am Messplatz PETRA II ist in großen Teilen eine Kopie des Instrumentes bei BW5. Die Eigenschaften der Undulatorstrahlung sind jedoch anders als die der Wiggler-

strahlung am BW5, die Strahldivergenz ist horizontal um einen Faktor 4, vertikal um einen Faktor 6 kleiner, der Fluß etwa eine Größenordnung höher [HAS94, BHK+95, RDS+97, Rüt97]. Der weiße Strahl vom Undulator trifft zunächst auf einen Diamantkristall, an dem Photonen im Energiebereich von $15-50\,\mathrm{keV}$ zum Experiment PETRA I abgelenkt werden können. Danach wird der niederenergetische Teil des Spektrums in einem gekühlten Absorber (5 mm Aluminium + 1 mm Kupfer) abgefangen. Die durchgehende Strahlung fällt dann auf den *Vormonochromator*-Kristall, der vor dem eigentlichen Diffraktometer steht. Der Monochromator auf der Granitplatte kann optional zur Verbesserung der Auflösung als zweiter Monochromator benutzt werden. Ebenso wie am BW5 beugen alle Kristalle in Laue-Geometrie, d.h. der reziproke Gittervektor liegt in der Oberfläche, die Strahlung durchdringt den gesamten Kristall von einigen mm Dicke.

6.1.2. Die Wahl der Photonenenergie

Im Gegensatz zu gewöhnlicher Röntgenstrahlung durchdringen die hochenergetischen Photonen im 100 keV-Bereich millimeterdicke Proben und messen somit Volumeneigenschaften der Kristalle. Ein Vorteil der hohen Energien ist außerdem die Möglichkeit, robuste Probenumgebungen, wie Kryostaten oder Öfen, zu benutzen. Für niederenergetische Röntgenstrahlung ergeben sich dabei häufig Fensterprobleme. Die Fenster müssen aus leichtem Material sein, das die Röntgenstrahlung durchlässt, aber trotzdem vakuumdicht und stabil ist, z.B. Beryllium. Bei 100 keV-Strahlung ist dagegen Aluminium fast durchsichtig und deshalb ein geeignetes Fenster-Material. Durch die hohen Energien steigen die maximalen erreichbaren $\mathbf{q}$-Werte an, was für viele Experimente von großer Bedeutung ist. Aufgrund der Messung in Laue-Geometrie überlagern sich die Streubeiträge der Oberfläche und des Volumens. Je dicker daher die Proben sind, desto geringer wird das Verhältnis des Oberflächenbeitrages zum Volumenbeitrag, also desto besser ist der Oberflächeneffekt zu vernachlässigen. Große Proben haben weiterhin den Vorteil, dass sie ebenfalls mit Neutronenstreuung untersucht werden können, womit die Vergleichbarkeit experimenteller Ergebnisse erhöht wird. Ist man dennoch an den spezifischen Eigenschaften an der Oberfläche interessiert, so kann man entweder den Strahl räumlich so einschränken, dass nur die oberste Schicht der Probe zur Streuung beiträgt [Abschnitt 6.2.4], oder man nutzt niedrigere Photonenenergien. Photonen mit Energien im Bereich von 10 keV, wie am D4, dringen nur wenige μm in die Probe ein, man erhält also Informationen über die Gitterstrukturen in der Nähe der Oberfläche. Je weiter man die Energie erniedrigt, desto mehr reduziert sich die Eindringtiefe. Es ist auch möglich, nur die obersten Atomlagen der jeweiligen Proben zu untersuchen.

6.1.3. Instrumentelle Auflösung

Die theoretische Berechnung der Auflösungsfunktion wird ausführlich in den Arbeiten [NRB+94, RNPS95] erläutert. Man erhält die gesamte Auflösung des Instruments durch die Überfaltung der Streuprofile der drei beugenden Kristalle. Außerdem muss die Eingangsdivergenz der Synchrotronstrahlung berücksichtigt werden. Das Reflexprofil eines perfekten Kristalls kann man mit der dynamischen Streutheorie berechnen. Eine Beschreibung der Streutheorie wird in [Zac45, BC64] gegeben. Für perfekte Kristalle, deren Dicke deutlich größer als die Extinktionslänge $t_{\mathrm{ext}} = V/(\lambda r_0 F_{hkl})$ ist, ergibt sich in symmetrischer Laue-Geometrie

ein lorentzförmiges Reflexprofil:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \frac{1/2}{1+\left(\frac{\Delta\omega_2}{FWHM/2}\right)^2} \tag{6.3}$$

$$FWHM = \frac{2\lambda}{\pi t_{\text{ext}} \sin 2\vartheta_B} \tag{6.4}$$

Dabei ist I_0 die einfallende und I_{hkl} die abgebeugte Intensität, r_0 der klassische Elektronenradius, F_{hkl} der Strukturfaktor des Reflexes und V das Volumen der Einheitszelle. Die Halbwertsbreite eines perfekten Kristalls nimmt also mit zunehmender Energie ab, für $E = 100\,\text{keV}$ ergibt sich z.B. für den (220)-Reflex eines dicken Silizium-Kristalls eine Halbwertbreite von $FWHM = 0.38$" bei einer Extinktionslänge von $t_{\text{ext}} = 66\,\mu\text{m}$. Derselbe Kristall hat bei 10 keV eine Reflexbreite von 3.3" und eine Extinktionslänge von $6.6\,\mu\text{m}$.

Für eine grobe Abschätzung der Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion kann man annehmen, dass alle Profile gaussförmig sind. Dann addieren sich die Halbwertsbreiten quadratisch:

$$FWHM_{\text{ges}}^2 = \sum_i FWHM_{\text{i}}^2 \tag{6.5}$$

Ist eine der Halbwertsbreiten deutlich größer als alle anderen, so ist die Auflösung in erster Näherung identisch mit dem breitesten Profil. Dieses ist z.B. der Fall, wenn perfekte Silizium-Kristalle als Monochromator und Analysator eingesetzt werden, die Probe jedoch nicht perfekt ist. In dem Fall ist die Auflösung durch die Probe gegeben. Diese Abschätzungen gelten jedoch nur im *nicht-dispersiven* Fall, d.h. in dem Fall, dass die Kristalle nacheinander in abwechselnde Richtungen beugen [siehe Abb. 6.3] und die Gittervektoren annähernd die gleiche Länge besitzen. Den *dispersiven* Aufbau erhält man, wenn die Gittervektoren unterschiedliche Längen haben [Abb. 6.4(a)] oder in die gleiche Richtung abgelenkt werden [Abb. 6.4(b)].

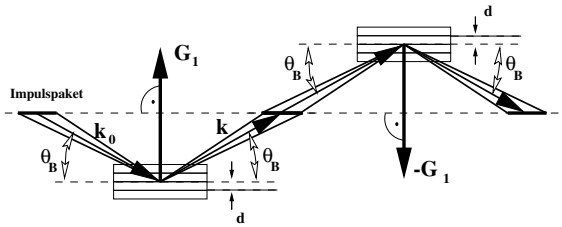
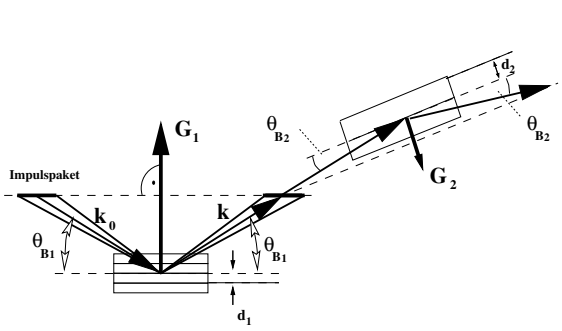


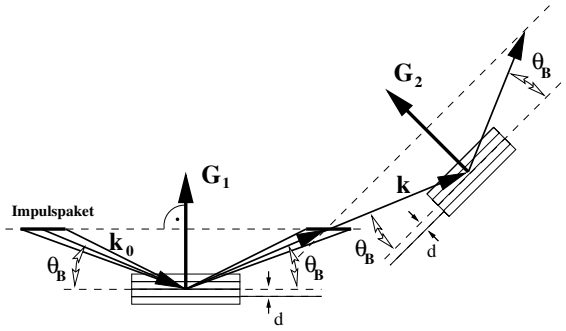
Abbildung 6.3.: *Nicht-dispersiver (+,-)-Aufbau. Das gesamte am ersten Kristall gebeugte Impulspaket erfüllt die Bragg-Bedingung für den zweiten Kristall.*

Die Bragg-Bedingung erfüllen alle Wellenvektoren, deren Ursprung sich auf der Mittelsenkrechten des reziproken Gittervektors befindet. Dem ersten Kristall wird nicht nur ein einzelner Wellenvektor angeboten, sondern eine gewisse Verteilung von Wellenvektoren. Die Bragg-Bedingung wird also von mehreren **k** erfüllt, dieses *Impulspaket* steht dem zweiten Kristall zur Verfügung. Im nicht-dispersiven Fall [Abb. 6.3] sind die Kristalle gerade so angeordnet, dass das gesamte Impulspaket weitergebeugt wird. Bei den dispersiven Anordnungen [Abb. 6.4] erkennt man jedoch, dass nur ein kleiner Teil des am ersten Kristall gebeugten Impulspaketes die Bragg-Bedingung erfüllt.

Die beste Auflösung erreicht man durch einen ideal nicht-dispersiven Aufbau, die Dispersion verschlechtert die Auflösung in der Regel deutlich. Im Prinzip muss für jeden Fall wieder die Faltung aller Streuprofile und der Divergenz vorgenommen werden, wie es in



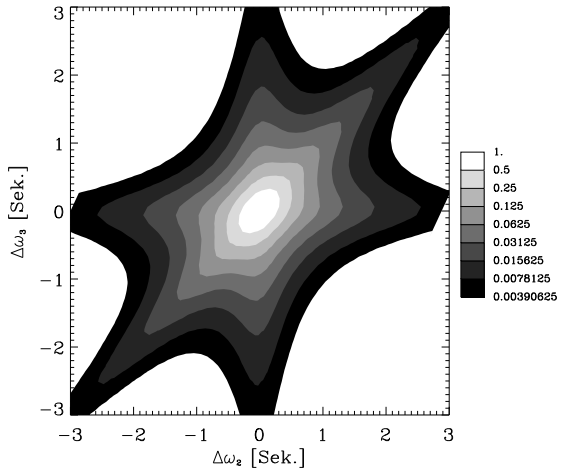
(a) (+,-)-Aufbau mit unterschiedlichen Netzebenenabständen.



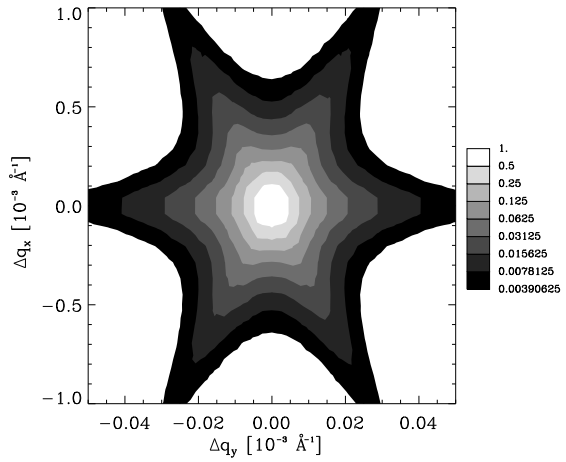
(b) (+,+)-Aufbau.

Abbildung 6.4.: *Verschiedene Anordnungen der dispersiven Streugeometrie. Sowohl bei unterschiedlich langen Gittervektoren (a) als auch bei der Beugung in die gleiche Richtung (b) wird nur ein kleiner Teil des Impulspakets am zweiten Kristall weitergebeugt.*

[NRB+94, RNPS95] durchgeführt worden ist. Dieses Integral ist nur in Spezialfällen analytisch lösbar [Sch95], im Allgemeinen muss die Auflösungsfunktion numerisch berechnet werden. Dabei stellt man fest, dass die Verteilung im **q**-Raum nicht isotrop ist, sondern eine komplizierte Struktur besitzt. Für perfekte Kristalle beobachtet man einen *Auflösungsstern*.



(a) Darstellung im Winkelraum.



(b) Darstellung im reziproken Raum.

Abbildung 6.5.: *Auflösungsfunktion für drei perfekte Kristalle bei einer Energie von* 100 *keV. Die Konturlevel sind jeweils Halbwertslinien. Dargestellt ist die berechnete Intensitätsverteilung (a) in Abhängigkeit von den Drehwinkeln der Probe (ω_2) und des Analysators (ω_3) und (b) umgerechnet in die Einheiten des reziproken Raumes. Für Monochromator, Probe und Analysator wurden lorentzförmige Streuprofile des (*220*)-Reflexes mit einer Halbwertsbreite von* 0.38*" (FWHM) angenommen. Die Darstellung im Impulsraum ist stark verzerrt.*

Abbildung 6.5 zeigt die berechnete Auflösungsfunktion einmal in Abhängigkeit von den Drehwinkeln ω_2 und ω_3 und einmal umgerechnet in die Einheiten des reziproken Raumes für

drei perfekte Silizium-Kristalle in nicht-dispersiver Anordnung bei einer Energie von 100 keV. Der Beugungsvektor ist jeweils der (220)-Reflex, das Beugungsprofil wurde als lorentzförmig mit einer vollen Halbwertsbreite von 0.38" angenommen. Man erkennt deutlich die Ausläufer der Probe in Richtung $\omega_3 = 0$, des Analysators in Richtung $\omega_2 = 0$ sowie des Monochromators in Richtung $\omega_2 = \omega_3$. Im **q**-Raum liegt der Ausläufer, der von der Probe stammt, in Richtung q_y, Monochromator- und Analysator-Ausläufer sind gegenüber der q_x-Richtung jeweils um den Braggwinkel verkippt. Die genaue Kenntnis dieses Auflösungselements ist essentiell für die Interpretation der Beugungsmuster im reziproken Raum. Insbesondere in den Intensitätsausläufern am Rand des Bragg-Peaks, wo die Intensität schon auf wenige Promille des Maximums abgefallen ist, wirkt sich die Anisotropie stark aus.

6.2. Messmethoden

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Merkmale der verwendeten Messmethoden vorgestellt werden. Dabei spielt die Wahl der Streugeometrie eine große Rolle für die Anpassung der Auflösung an die Anforderungen des Experiments. Die zentrale Größe bei der Betrachtung kritischer Phänomene ist die Phasenübergangstemperatur, deren Bestimmung einige experimentelle Probleme mit sich bringt. Im ersten Teil dieses Abschnittes wird das Verfahren beschrieben, mit dem in dieser Arbeit die kritischen Temperaturen bestimmt wurden. Anschließend wird dargelegt, wie man Korrelationslängen und Suszeptibilitäten oberhalb des Phasenübergangs bestimmt [Abschnitt 6.2.2]. Die diffraktometrische Charakterisierung [Abschnitt 6.2.3] der Proben ist ein Standard-Werkzeug der Röntgenbeugung. Jedoch muss gerade dabei immer die Auflösungsfunktion des Diffraktometers berücksichtigt werden. Zuletzt wird die Methode beschrieben, mit der ortsaufgelöste Messungen, sowohl der kritischen Streuung als auch der Probenqualität, im oberflächennahen Bereich möglich sind.

6.2.1. Bestimmung der Phasenübergangstemperatur

Essentiell für die Diskussion kritischer Phänomene und eine Grundlage für Aussagen über kritisches Skalenverhalten ist die akkurate Bestimmung der Phasenübergangstemperatur. Dabei kann man im Prinzip aus vielen Messgrößen die Übergangstemperatur bestimmen. Beim Übergang von $SrTiO_3$ in die Tieftemperaturphase verzwillingt sich der Kristall, deshalb tritt an Hauptreflexen durch einen Extinktionseffekt eine plötzliche Intensitätserhöhung (*intensity overshoot*) auf, was genutzt werden kann, um T_c zu ermitteln. Die Halbwertsbreite des Hauptreflexes nimmt aus demselben Grund mit fallender Temperatur zu, bis die Domänen hinreichend voneinander separiert sind, so dass mehrere Maxima sichtbar werden. Die gängigste Methode jedoch, die Phasenübergangstemperatur zu bestimmen, besteht in der temperaturabhängigen Messung eines Überstrukturreflexes, da dieser beim Phasenübergang verschwindet. Auch hier gibt es wieder die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite zu betrachten, die zunächst mit steigender Temperatur abnimmt (aufgrund der Domänenverteilung), am Phasenübergang jedoch stark zunimmt, weil dort die kritischen Fluktuationen die Streuung dominieren und die inverse Korrelationslänge näherungsweise der Breite des Peaks entspricht. Die exakte Definition der Übergangstemperatur besagt, dass T_c gerade dort ist, wo die langreichweitige Ordnung der Tieftemperaturphase einsetzt, d. h. wo der Strukturfaktor F_{hkl} der Überstrukturreflexe zum ersten Mal von Null verschieden ist. Damit kann man also

über die integrale Intensität I_{hkl} eines Überstrukturreflexes T_c bestimmen (Vergleiche Gl. 3.5 auf Seite 33):

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \propto \langle \varphi \rangle^2 \tag{6.6}$$

$$\langle \varphi_0 \rangle \propto \left(\frac{T - T_\mathrm{c}}{T_\mathrm{c}} \right)^\beta \tag{6.7}$$

Das Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten β gilt jedoch nur in der Nähe von T_c, was bei der Anpassung berücksichtigt werden muss. Ein weiteres Problem ist die kritische Streuung, die durch Fluktuationen des Ordnungsparameters um die Ruhelage φ_0 am Ort des Überstrukturreflexes erzeugt wird. Diese divergieren ja gerade am Phasenübergang und liefern somit einen spürbaren Beitrag zur Streuintensität.

$$\langle \varphi \rangle^2 = \langle \varphi_0 + \Delta\varphi \rangle^2 \approx \langle \varphi_0 \rangle^2 + \langle \varphi^2 \rangle + \ldots \tag{6.8}$$

Deshalb muß der Beitrag der Fluktuationen ($\langle \varphi^2 \rangle$) von der gesamten integralen Intensität abgezogen werden. Zusätzlich liefern auch noch statische Ordnungsparameterkondensate, die die Symmetrie des kubischen Gitters brechen, einen Streubeitrag am Ort des Überstrukturreflexes, darauf wurde bereits in Abschnitt 4.2 eingegangen. Da diese unterschiedlichen Streubeiträge nicht ohne Weiteres voneinander zu trennen sind, ist die genaue Bestimmung der Phasenübergangstemperatur mit Streumethoden trotz der vielen sich ändernden Zustandsgrößen nicht trivial. Die einfachste Näherung erhält man, wenn der Fit-Bereich so gewählt wird, dass man die kritischen Fluktuationen vernachlässigen kann, der Fehler wird sehr klein, wenn man nur die Datenpunkte bis etwa 1–2 K unterhalb des Phasenübergangs berücksichtigt. Genauer jedoch ist die T_c-Bestimmung, wenn die Daten so korrigiert werden, dass die Intensität bei $T + T_c$ von den Messwerten bei $T - T_c$ abgezogen werden. Dabei ist entscheidend, dass die Suszeptibilität der kritischen Fluktuationen sich ober- und unterhalb der kritischen Temperatur um den Faktor 2 unterscheidet [siehe Gl. 2.52], der Beitrag der Ordnungsparameterkondensate hingegen sollte symmetrisch zu T_c sein.

In dieser Arbeit wurde für die Phasenübergangstemperaturbestimmungen jeweils die halbe[1] Intensität des Tails oberhalb von T_c von den Messwerten unterhalb abgezogen, das entspricht der Methode, die von RISTE *et al.* [RSOF71] eingeführt wurde. Die Kurvenform des Tails wurde durch eine Lorentzfunktion approximiert. An den verbleibenden Teil der Intensität wurde dann jeweils das Potenzgesetz aus Gl. 6.7 angepasst, dabei wurde der kritische Exponent β auf dem Wert 0.34 [RSOF71] festgehalten. Abbildung 6.6 zeigt dieses Verfahren am Beispiel des Ordnungsparameters in Inneren des Float-zone-Kristalls. Eine Fehlerabschätzung für die so ermittelte Temperatur ergibt sich, indem man die Randbedingungen, also den Fit-Bereich oder den kritischen Exponenten, variiert und die Änderungen in der kritischen Temperatur beobachtet. Außerdem muss der Fehler berücksichtigt werden, der bei der oben beschriebenen Ermittlung des Korrekturbeitrags unterhalb von T_c gemacht wird, da die Fluktuationen nicht von den Beiträgen der Ordnungsparameterkondensate zu trennen sind. Auf diese Weise konnte für alle Kristalle T_c mit einer Genauigkeit von mindestens 0.2 K bestimmt werden. Die so bestimmten Werte für die Phasenübergangstemperatur wurden später benutzt, um das Temperaturverhalten der kritischen Streuung anzupassen.

[1] Wegen des Faktors 2 in der Suszeptibilität der kritischen Fluktuationen

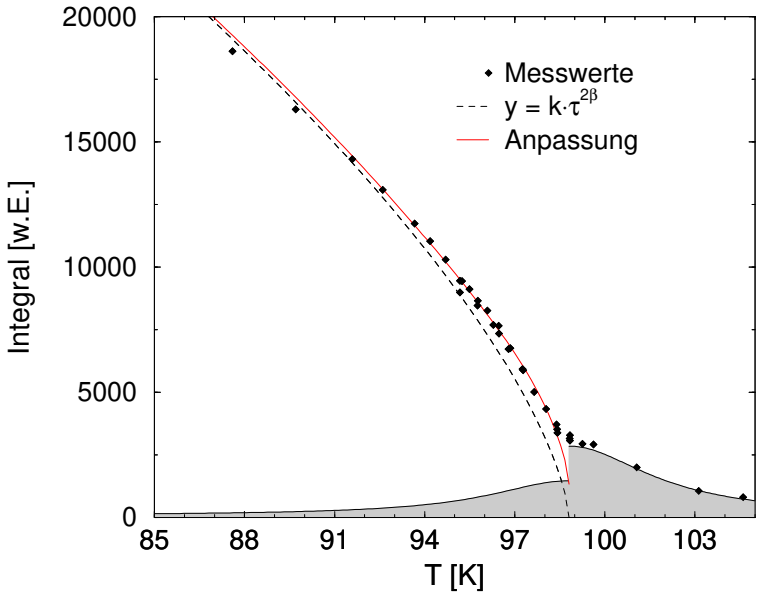


Abbildung 6.6.: *T_c-Ermittlung durch Berücksichtigung der Intensitätsausläufer oberhalb der Übergangstemperatur. Der Beitrag des Tails ist schattiert dargestellt, unterhalb von T_c ist die Suszeptibilität um einen Faktor 2 kleiner als oberhalb.*

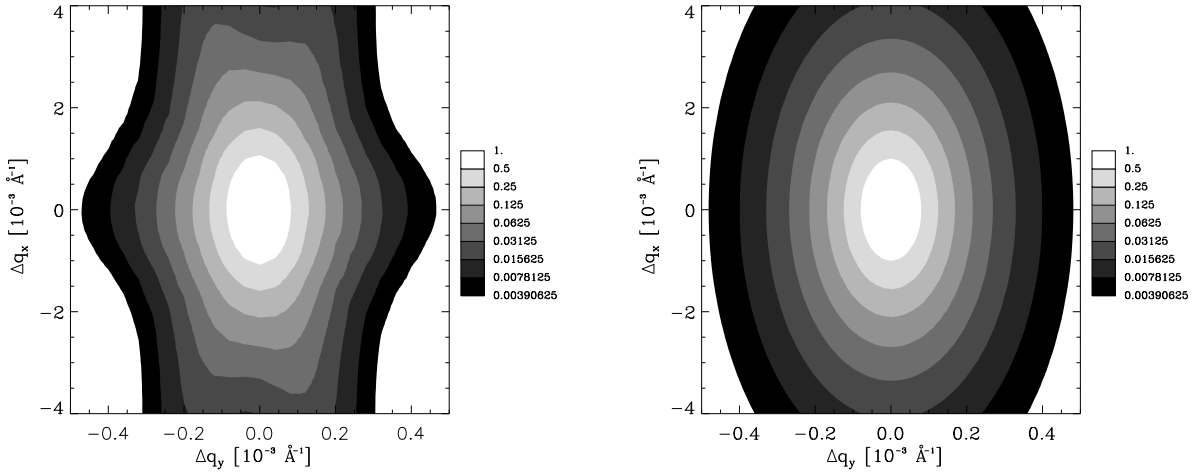
Wie schon in Kapitel 3.1 [Seite 28] erwähnt, tragen in der tetragonalen Phase nicht immer alle Domänen zur Intensität am Überstrukturreflex bei. Nahe der Übergangstemperatur können die Domänen ineinander übergehen, also ihre relativen Volumenanteile verändern, was Sprünge im Temperaturverlauf der integralen Intensität zur Folge haben könnte. Um diesen systematischen Fehler zu vermeiden, wurde die kritische Temperatur in dieser Arbeit jeweils am (531)/2-Reflex bestimmt[2]. Als Monochromator wurde der (311)-Reflex eines getempertern Silizium-Kristalles benutzt, die Rockingkurve wurde ohne Analysator aufgenommen. Damit wird die Auflösung in q_x nur noch durch die horizontalen Blendenöffnungen definiert. Diese betrugen meist einige Millimeter; auf diese Weise stellt man sicher, dass die gesamte integrale Intensität in einem transversalen Scan gemessen werden kann. Außerdem wird durch die Wahl des (311)-Reflexes als Monochromator das Auftreten der 1. Harmonischen unterdrückt[3], die andernfalls durch die Beugung am wesentlich stärkeren (531)-Hauptreflex von $SrTiO_3$ das Messergebnis verfälschen würde. Die verbleibende Intensität der Harmonischen wurde durch die Energieauflösung des Festkörperdetektors diskriminiert.

6.2.2. Messung der kritischen Streuung

Kennt man die Phasenübergangstemperatur, so kann man die Intensitätsverteilung in der Umgebung des reziproken Gitterpunktes eines Überstrukturreflexes knapp oberhalb von T_c vermessen. Im Hinblick auf Untersuchungen der scharfen Komponente ist eine gute Auflösung des Diffraktometers wichtig, um auch die langreichweitigen Korrelationen im **q**-Raum beobachten zu können. Alle Messungen der kritischen Streuung wurden mit hohen Photonenenergien im Bereich von $100 - 120\,\mathrm{keV}$ durchgeführt. Aufgrund der Geometrie der Probe (Floatzone-Kristall) bot sich die Untersuchung des (511)/2-Überstrukturreflexes an. Um einen möglichst nicht-dispersiven Aufbau zu erreichen, und um das Auftreten der 1. Harmonischen zu unterdrücken, wurden als Monochromator und Analysator getemperte Silizium (311)-Kristalle

[2] Für diesen Reflex sind alle drei tetragonalen Domänen erlaubt.
[3] Der (622)-Reflex ist bei Silizium verboten

mit einer Reflexbreite von etwa $3-4$" gewählt. Der Netzebenenabstand der Silizium-Reflexe ($d_{(311)} = 1.64$Å) wich somit um knapp 10% von dem des $SrTiO_3$-Reflexes ($d_{(511)/2} = 1.5$Å) ab. Die Auflösung für die Messungen von kritischen Fluktuationen wird limitiert durch die Mosaikbreite der Probe am Überstrukturreflex. Die daraus berechnete Auflösungsfunktion bei einer typischen Breite von etwa 7" (FWHM) und einer Energie von 120 keV ist in Abbildung 6.7(a) im reziproken Raum dargestellt. Für die Halbwertsbreite in longitudinaler Richtung ergibt sich so ein Wert von $\Delta q_x \sim 1.8 \cdot 10^{-3}$Å. Die Halbwertsbreite in transversaler Richtung ist in diesem Fall ausschließlich durch die Mosaikbreite der Probe gegeben.



(a) Berechnete Auflösungsfunktion.

(b) Genäherte Auflösungsfunktion.

Abbildung 6.7.: *Auflösungsfunktion für die kritische Streuung am (*511*)/2-Reflex. Als Monochromator und Analysator wurden imperfekte Silizium (*311*)-Kristalle benutzt. (a) Theoretische Berechnung nach [NRB+94, RNPS95], (b) Näherung auf Basis der experimentellen Daten.*

Für die Datenauswertung der kritischen Streuung wurde jedoch das Auflösungselement nicht berechnet, sondern experimentell bestimmt. Dazu wurden knapp unterhalb der Phasenübergangstemperatur ein Transversal- und ein Longitudinalscan an der Position des Überstrukturreflexes aufgenommen. Die Temperatur muss so niedrig sein, dass die kritischen Fluktuationen noch nicht messbar sind, aber so groß, dass die Domänenaufspaltung vernachlässigbar klein ist. Praktisch wurden die Scans bei mehreren Temperaturen durchgeführt. Die Temperatur, bei der die geringste Breite im Transversalscan ermittelt werden konnte, definiert das Auflösungselement (typisch waren etwa $1-2$ K unterhalb von T_c). Außer den Breiten ($FWHM_x$, $FWHM_y$) wurden auch noch die Kurvenformen in beide Richtungen ermittelt. Es ergaben sich für die meisten Proben lorentzquadratförmige Streuprofile. Die funktionale Form des Auflösungselements $R(q_x, q_y)$ in der Streuebene wurde genähert durch:

$$R(q_x, q_y) = \left(1 + \left(\frac{q_x}{\sigma_x}\right)^2 + \left(\frac{q_y}{\sigma_y}\right)^2\right)^{-2} \tag{6.9}$$

$$\sigma_i = \frac{FWHM_i}{2\sqrt{\sqrt{2}-1}} \tag{6.10}$$

Abbildung 6.7 zeigt diese Funktion im Vergleich zur theoretischen Berechnung. Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

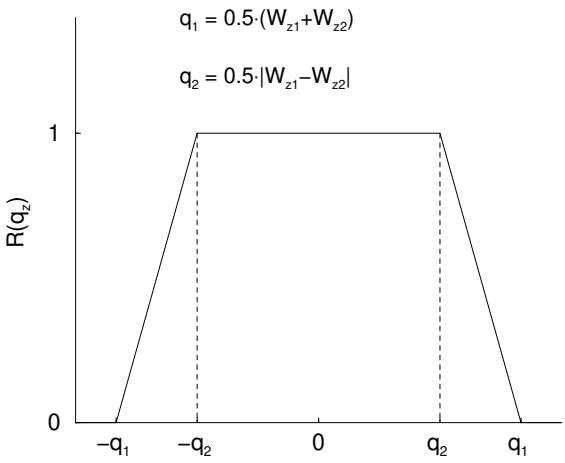


Abbildung 6.8.: *Auflösung senkrecht zur Streuebene im* $\mathbf{q}$*-Raum. Die flache Seite des Trapez hat die Breite* $2q_2 = |W_{z1} - W_{z2}|$*, die schrägen Seiten sind gerade so breit wie die kleinere Blendenöffnung. Im Fall* $W_{z1} = W_{z2}$ *erhält man eine Dreiecksfunktion, im Fall* $W_{z1} \ll W_{z2}$ *entartet das Trapez zu einem Rechteck der Breite* W_{z2}*.*

Die Auflösung senkrecht zur Streuebene (Δq_z) hängt nur von der vertikalen Blendenöffnung (S_{z2}) des Detektors und der Strahlhöhe an der Probe, also der vertikalen Blendenöffnung (S_{z1}) des Spaltes vor der Probe, ab. Das „Streuvermögen“ einer Blende wird durch eine Rechteckfunktion der Höhe 1 und der Breite S_{zi} beschrieben. Für die Berechnung der Auflösung ist nun wieder die Faltung vonnöten. Im Allgemeinen ($S_{z1} \neq S_{z2}$) erhält man eine Trapezfunktion $R(q_z)$ [Abbildung 6.8]. Bei gleichen Blendenöffnungen entartet das Trapez zur Dreiecksfunktion; falls eine Blendenöffung deutlich größer ist als die andere, so ergibt sich eine Rechteckfuntion mit der Breite der größeren Blendenöffnung. Für die Umrechnung in den reziproken Raum benötigt man noch den Abstand L zwischen Probe und Detektor:

$$W_{zi} \approx |\mathbf{k}| \cdot \frac{S_{zi}}{L} \tag{6.11}$$

Bei einer Primärintensität I_0 ergibt sich die gemessene Intensität $I(\mathbf{q})$ aus der Faltung des Auflösungselements mit der intrinsischen Streuverteilung I_{krit}, die man untersuchen möchte.

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_0} = \int\int\int dq'_x dq'_y dq'_z R(q'_x, q'_y) \cdot R(q'_z) \cdot I_{krit}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \tag{6.12}$$

Zur Datenauswertung benötigt man die erwartete Form der Streuverteilung I_{krit}. Die kritische Streuung setzt sich nach Gleichung 3.8 auf Seite 36 aus einem lorentzförmigen und einem lorentzquadratförmigen Anteil zusammen. Dabei ist der Lorentzanteil (die breite Komponente) anisotrop [SCMS93], die Halbwertsbreite κ_{100} in Richtung [100] ist um einen Faktor 1.8 kleiner als die Halbwertsbreite κ_{011} in Richtung [011].
Die Integration in q_z-Richtung lässt sich für solche Streuprofile analytisch durchführen (ausführliche Rechnung dazu in [Rüt97]), die Faltung in der (q_x, q_y)-Ebene wurde numerisch berechnet. Mit diesem Verfahren können dann die optimalen Parameter (Halbwertsbreiten, Peakpositionen, Suszeptibilitäten und Untergrund) durch Anpassung an die experimentellen Daten, die in der Regel Transversalscans bei $q_x = q_z = 0$ waren, mit der Methode der kleinsten Quadrate (χ^2-Fit) gefunden werden.

Um die Existenz systematischer Fehler bei der Entfaltungsprozedur auszuschließen, wurden nacheinander zwei Transversalscans bei unterschiedlicher Detektorblendenöffnung durchgeführt [Rüt96]. Dadurch ändert man also nichts an der Probe, lediglich die q_z-Auflösung wird variiert. Nach der Entfaltung von der Auflösungsfunktion ergaben sich identische Parameter für die Korrelationslänge und Suszeptibilität der Probe, so dass davon auszugehen ist, dass die Entfaltung korrekt durchgeführt wurde.

6.2.3. Messung von Mosaizität und Gitterparametervariationen

Die kristallographische Perfektion eines Kristalls drückt sich vor allem in der Parallelität der Netzebenen und der Konstanz des Netzebenenabstandes aus. Verkippungen zwischen den Netzebenen werden durch die Mosaizität beschrieben und lassen sich durch Rockingkurven, also Transversalscans, darstellen. Die Variation des Gitterparameters entspricht der Breite eines Longitudinalscans (Gleichung 6.1). Bei der Messung dieser Größen kann jedoch, besonders im letzteren Fall, die instrumentelle Auflösung das Ergebnis beeinflussen. Für die Messung von Rockingkurven ist zu beachten, dass die Messung ohne Analysator durchgeführt wird, mit anderen Worten, dass das Auflösungselement in q_x-Richtung hinreichend breit ist, um über alle Gitterparametervariationen zu integrieren. Außerdem sollte der Monochromator im Vergleich zur Probe möglichst perfekt sein, damit keine Entfaltung der experimentellen Daten nötig ist. Schwierig wird die Messung, wenn die Probe sehr perfekt ist, wenn also die zu bestimmende Mosaizität im Bereich der Auflösung des Instruments liegt. Dann spielt auch die Dispersion eine Rolle, die Verstimmung der Gitterparameter von Monochromator und Probe, obwohl diese in erster Näherung nur die Auflösung in q_x-Richtung bestimmt. Je besser der Gittervektor des Monochromators zum Gittervektor der Probe passt, desto kleiner wird das Auflösungselement in q_x und, mit deutlich geringerem Effekt, in q_y. Für die q_z-Auflösung ist zu sagen, dass die Messungen am Besten mit einem kleinem Strahlquerschnitt (z.B. $0.5 \times 0.5\,\mathrm{mm}^2$) und möglichst kleiner Blendenöffung am Detektor (z.B. $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$) durchgeführt werden.

$SrTiO_3$ ($a = 3.905$ Å)		Silizium ($a = 5.431$ Å)		
Reflex	d_{STO} [Å^{-1}]	Reflex	d_{Si} [Å^{-1}]	$d_{STO}/d_{Si} - 1$
(200)	1.95	(220)	1.92	0.017
(400)	0.98	(440)	0.96	0.017
(600)	0.49	(660)	0.48	0.017
(220)	1.38	(400)	1.36	0.017
(511)	0.75	(642)	0.73	0.036
(222)	1.13	(333)	1.05	0.079

Tabelle 6.1.: *Vergleich der Gitterparameter von $SrTiO_3$ und Silizium. Man findet zu vielen $SrTiO_3$-Reflexen jeweils einen gut passenden Si-Reflex.*

Die Gitterkonstante von $SrTiO_3$ unterscheidet sich von der Silizium-Gitterkonstante ziemlich genau um den Faktor $\sqrt{2}$. Demzufolge findet man zu einigen $SrTiO_3$-Reflexen sofort einen passenden Silizium-Reflex. In Tabelle 6.1 sind einige Beispiele aufgeführt. Der relative Unterschied der Gitterparameter liegt für die Hauptreflexe unter 5%. Besonders interessant ist die kristallographische Perfektion am (511)-Reflex, da in der gleichen Geometrie auch die kritische Streuung gemessen worden ist. Zu diesem Reflex passt am Besten der Silizium (642)-Reflex. Deshalb wurden für die Experimente Monochromatoren mit einer (642)-Orientierung

(Laue-Geometrie) aus perfekten Silizium-Kristallen geschnitten. Damit konnten am (511)-Reflex Mosaikbreiten (FWHM) von 0.5" ($\Delta q_y = 2.0 \cdot 10^{-5}$ Å^{-1}) aufgelöst werden, was etwa einen Faktor 2 besser ist als vorherige Messungen am (200)-Hauptreflex, da durch die höhere Reflexordnung die dynamische Breite der Monochromatorkristalle sehr klein war. Die Auflösung (FWHM) in longitudinaler Richtung betrug in diesem Fall bei einer Photonenenergie von 100 keV etwa 1.0" ($\Delta q_x = 2.5 \cdot 10^{-4}$ Å^{-1}), das entspricht einer Gitterparametervariation von $\Delta d/d = 2.9 \cdot 10^{-5}$.

6.2.4. Ortsaufgelöste Untersuchungen mit hochenergetischen Photonen

Die hochpräzisen Drehkreise am Drei-Kristall-Diffraktometer erlauben Messungen mit extrem guter Impulsraumauflösung. Mit der Beugung hochenergetischer Photonen ist außerdem die Untersuchung der Volumeneigenschaften von großen Proben möglich. Aufgrund des hohen Photonenflusses am BW5 und vor allem bei PETRA II war es möglich, zusätzlich auch noch die Strahldimensionen so einzuschränken, dass eine Ortsauflösung im Mikrometerbereich erreicht werden konnte. Die dazu benutze Blende wurde von U. RÜTT im Rahmen ihrer Doktorarbeit [Rüt97] entwickelt und die technischen Einzelheiten werden dort ausführlich beschrieben.

Basierend auf diesem Prototypen sind von der Firma MICOS inzwischen weitere Modelle entwickelt worden, mit denen sich der Strahlfokus und die Divergenz heute noch besser optimieren lassen. Die Blende besteht aus zwei übereinanderliegenden Tantal-Blöcken, die durch sehr dünne Federstahl-Blättchen voneinander getrennt sind. Die massgebende Oberfläche wurde jeweils so poliert, dass die Rauhigkeit weniger als 1 μm betrug. Die Federstahl-Blättchen können zwischen 8 μm und 100 μm Dicke gewählt werden. Die Länge der Blendenbacken in Strahlrichtung betrug 20 mm, was die vertikale Divergenz stark einschränkt, in der horizontalen Ebene betrug die Öffnung einige Zentimeter. Durch drei Motoren lässt sich diese Blende beliebig zum Strahl und zur Streuebene ausrichten, meistens wurde der μm-Fokus in vertikaler Richtung benutzt.

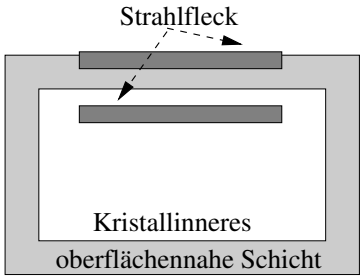


Abbildung 6.9.: *Schematische Darstellung des beleuchteten Bereichs auf der Probe. Die Darstellung ist stark verzerrt, die wirklichen Ausmaße des dunkel schraffierten Strahlflecks betragen in der Zeichenebene typischerweise 2 mm $\times$10 μm. Durch Verschieben der Probe lässt sich wahlweise die oberflächennahe Schicht oder das Kristallinnere untersuchen.*

Hinter der Blende erhält man also einen flachen Strahl von einigen Mikrometern Höhe und einigen Millimetern Breite (diese wurde durch zusätzliche Spaltsysteme vor der Mikrometerblende eingestellt). Liegt ein Braggreflex parallel zur Oberfläche, so kann man durch Drehung um den Streuvektor erreichen, dass die Oberfläche der Probe exakt parallel zu diesem flachen Strahlpaket ist. Bewegt man nun die Probe, so lassen sich definierte Bereiche des Kristalls beleuchten, z.B. kann man direkt an der Oberfläche messen, und die Streuung erfolgt nur aus einer oberflächennahen Schicht von einigen Mikrometern (Abb. 6.9).

Das experimentelle Verfahren, mit dem die Probe und die Blende justiert werden, wird ausführlich in [Die97] beschrieben. Hier sollen die wesentlichen Schritte nur stichpunktartig

aufgeführt werden. Voraussetzung ist, dass der, möglichst parallel zur Oberfläche liegende, Braggreflex bereits eingestellt wurde.

1. Ausrichtung der Blendenbacken in Strahlrichtung parallel zur Streuebene:
   Dieses erreicht man durch eine Rotation der Blende um die senkrecht zum Strahl in der Streuebene liegende Achse (φ-Drehung). Dabei wird die Intensität des durchgehenden Strahls maximiert.

2. Ausrichtung der Probenoberfläche parallel zur horizontalen Blendenöffung:
   Dazu schränkt man zunächst den horizontalen Spalt vor der Mikrometerblende auf etwa $0.1 - 0.5\,\text{mm}$ ein. Damit stellt man sicher, dass die horizontale Verkippung der Oberfläche nicht mitgemessen wird. Dann translatiert man die Probe vertikal und beobachtet die transmittierte Intensität. Wenn die Oberfläche in den Strahl eintritt, nimmt die Intensität aufgrund der Absorption solange linear ab, bis der gesamte Strahl durch die Probe geht. Die Breite der abfallenden Flanke muss am Ende der Prozedur minimal sein, nämlich so groß wie die echte vertikale Öffnung der Blende. Die Probe wird an die Stelle, an der noch etwa 20% des Strahls über die Probe hinweg auf den Detektor treffen, gefahren. Jetzt dreht man die Probe im durchgehenden Strahl um den Streuvektor um einige Grad (ψ-Drehung). Es ergibt sich ein Dreicksprofil, an dessen Spitze der gesuchte Wert für ψ liegt. Nun führt man wieder die Probentranslation durch und bestimmt die Breite der abfallenden Flanke. Diese beiden Teilschritte werden solange wiederholt, bis die Breite sich nicht durch die Iteration weiter verbessert. In der Regel ist dann die Flanke ein bis zwei μm größer als die durch den Federstahl definierte Breite.

3. Horizontale Verkippung der Blende parallel zur Probenoberfläche:
   Da bei der untersuchten Probe der Bragg-Reflex nicht exakt in der Oberfläche liegt, jedoch in der Streuebene, muss die Blende leicht gegenüber der Streuebene verkippt sein. Der horizontale Spalt vor der Blende wird auf die volle Breite (z.B. 2 mm) geöffnet und die Probe wird erneut in der vertikalen Richtung durch den Strahl gefahren. Wie zuvor wird nun die Breite optimiert, diesmal durch Veränderung des Kippwinkels χ der Mikrometerblende.

Während dieser Prozedur empfiehlt es sich, gelegentlich den Braggreflex neu zu zentrieren. Am Ende muss sowohl der Braggreflex exakt eingestellt sein, als auch die im Vertikal-scan ermittelte Blendenöffnung der gewünschten Öffnung plus ein bis zwei Mikrometer entsprechen. Sekundäreffekte wie die Totalreflexion an der Blendenbacke oder an der Probenoberfläche, die die Justage stören, kann man durch die Nutzung eines sehr kleinen vertikalen Detektorspaltes ($\sim 0.5\,\text{mm}$) eliminieren.

7 Messergebnisse zum kritischen Verhalten von $SrTiO_3$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente vorgestellt. Zunächst wird das Temperaturverhalten des Ordnungsparameters in der Nähe des Phasenüberganges diskutiert, woraus sowohl für die unterschiedlichen Proben, als auch an verschiedenen Stellen im Float-zone-Kristall die kritischen Temperaturen gewonnen wurden. Die sich anschließende Beschreibung der Ergebnisse zur kritischen Streuung oberhalb von T_c ist in zwei Teile gegliedert. In Kapitel 7.2 wird das Verhalten der gewöhnlichen kritischen Streuung, der breiten Komponente, untersucht und mit Hilfe der in Kapitel 4.2 beschriebenen Theorie quantitativ erklärt. Danach werden die Messergebnisse zum Phänomen der scharfen Komponente vorgestellt, dabei wird insbesondere der Zusammenhang mit dem Perfektionsgrad der Proben herausgearbeitet. Zum Abschluss werden in Kapitel 7.4 die Probenabhängigkeit und die Ortsabhängigkeit des kritischen Verhaltens in der Nähe des strukturellen Phasenüberganges von $SrTiO_3$ zusammengefasst und diskutiert.

7.1. Temperaturverhalten des Ordnungsparameters

Wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, wurde zur Bestimmung der kritischen Temperatur des kubisch zu tetragonalen Phasenüberganges die Temperaturabhängigkeit eines Überstrukturreflexes in der Umgebung (etwa $\pm 10\,\mathrm{K}$) von T_c gemessen. Die ermittelten kritischen Temperaturen variieren dabei sehr stark für die verschiedenen Proben. Am Float-zone-Kristall konnte sogar eine Ortsabhängigkeit von T_c festgestellt werden [Abschnitt 7.1.1]. Der letzte Teil dieses Abschnittes befasst sich mit den Intensitätsausläufern des Überstrukturreflexes oberhalb von T_c, den sogenannten *Tails*.

Die kritischen Temperaturen der Verneuil-Kristalle wurden bereits in [Hün97] bestimmt. Dabei wurde ebenfalls jeweils die Temperaturabhängigkeit des (531)/2-Überstrukturreflexes in Durchstrahlungsgeometrie gemessen. Der auf die Probe treffende Röntgenstrahl hatte einen Querschnitt von $1 \times 1\,\mathrm{mm}^2$, so dass für diese Kristalle keine Tiefenabhängigkeit, sondern nur die Volumeneigenschaften der Proben untersucht wurden. Die nach dem Abzug des Beitrags der kritischen Fluktuationen durch Anpassung eines Potenzgesetzes mit dem kritischen Exponenten $2\beta = 0.68$ [RSOF71] ermittelten Werte für T_c sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Man erkennt zunächst einmal den Trend wieder, der auch schon in Kapitel 5.2.4 angesprochen wurde: Durch die Reduktion wird die kritische Temperatur erniedrigt. Außerdem sind die Übergangstemperaturen für die beiden kristallographisch fast perfekten Proben, dem Fluxgrown- und dem Float-zone-Kristall, erstaunlich niedrig, was vermutlich auf Fremdionendefekte oder auf den Einfluss der Quantenfluktuationen [siehe Kap. 5.3] zurückzuführen ist. Der hier für den Float-zone-Kristall wiedergegebene Wert bezieht sich auf das Innere der Probe, weitere Messergebnisse folgen im nächsten Abschnitt.

		T_c
1.	**Flux-grown**	102.6(2)
2.	**Verneuil**	
2.1	oxidiert	105.7(2)
2.2	unbehandelt	105.8(2)
2.3	leicht reduziert	104.8(2)
2.4	stark reduziert	101.0(2)
3.	**Float-zone**	99.1(2)

Tabelle 7.1.: *Kritische Temperaturen für die verschiedenen Kristalle (aus [Hün97]). Dabei ist mit dem Float-zone-Kristall der Wert im Inneren der Probe vor dem Abschneiden der Scheibe [Kap. 5.4] gemeint. Die kritische Temperatur erniedrigt sich durch die Reduktion der Proben.*

7.1.1. Tiefenabhängigkeit im Float-zone-Kristall

Um die ortsaufgelösten Messungen [Kap. 7.3] der scharfen Komponente in der kritischen Streuung des Float-zone-Kristalls quantitativ auswerten zu können, ist die Kenntnis der exakten kritischen Temperatur ebenfalls mit hoher Ortsauflösung notwendig. Dazu wurden sowohl an dem alten Kristall-Block vor dem Schnitt, als auch an dem verbleibenden Block, sowie an der abgeschnittenen Scheibe, die Temperaturabhängigkeit des (511)/2-Überstrukturreflexes in Abhängigkeit vom Abstand zu den jeweiligen Oberflächen gemessen. Die Ortsauflösung betrug senkrecht zur Oberfläche $10\,\mu$m, parallel zur Oberfläche 2 mm. Die Details zur Justage der Mikrometerblende wurden in Abschnitt 6.2.4 erläutert.

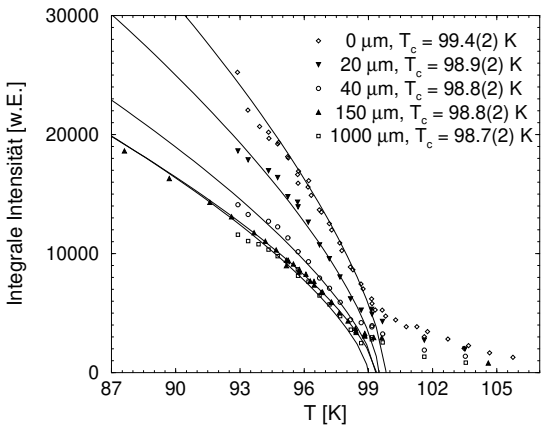


Abbildung 7.1.: *Integrale Intensität des (511)/2-Überstrukturreflexes am Restblock des Float-zone-Kristalls. In der Legende ist jeweils der Abstand von der Oberfläche angegeben. Der Abstand Null bedeutet, dass die Blende so eingestellt war, dass der Strahlfleck gerade noch voll die Probe trifft. Die durchgezogenenen Linien sind Anpassungen mit einem Potenzgesetz, zur Ermittlung der kritischen Temperaturen wurde der Anteil der kritischen Fluktuationen gemäß Kap. 6.2.1 berücksichtigt.*

Abbildung 7.1 zeigt die Ergebnisse am Restblock des Float-zone-Kristalls. Die durchgezogenen Linien sind jeweils die besten Anpassungen des Potenzgesetzes mit dem kritischen Exponenten $2\beta = 0.68$ an die Daten. Die Phasenübergangstemperaturen wurden unter Berücksichtigung des Beitrags der kritischen Fluktuationen analog zu Abbildung 6.6 auf Seite 80 ermittelt, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier jeweils auf die Darstellung der unterschiedlichen Beiträge verzichtet. Man erkennt mehrere Trends: Die absolute Intensität nimmt an der Oberfläche zu - dieser Effekt wird später im Zusammenhang mit Messungen am Hauptreflex noch ausführlich diskutiert werden [Abschnitt 7.3.2]. Außerdem steigt T_c mit Annäherung an die Oberfläche an. In einer Tiefe von $150\,\mu$m ist kaum ein Unterschied zum Volumenverhalten ($1000\,\mu$m) zu erkennen, nur die obersten $\sim 40\,\mu$m zeigen deutliche Abweichungen sowohl in der absoluten Intensität als auch in der Phasenübergangstemperatur.

Etwas komplizierter wird dieses Verhalten in der Scheibe [Abb. 7.2]. Hier gibt es zwei Oberflächen: Die alte Oberfläche des Blocks entspricht der Tiefe $0\,\mu$m, die neue, polierte

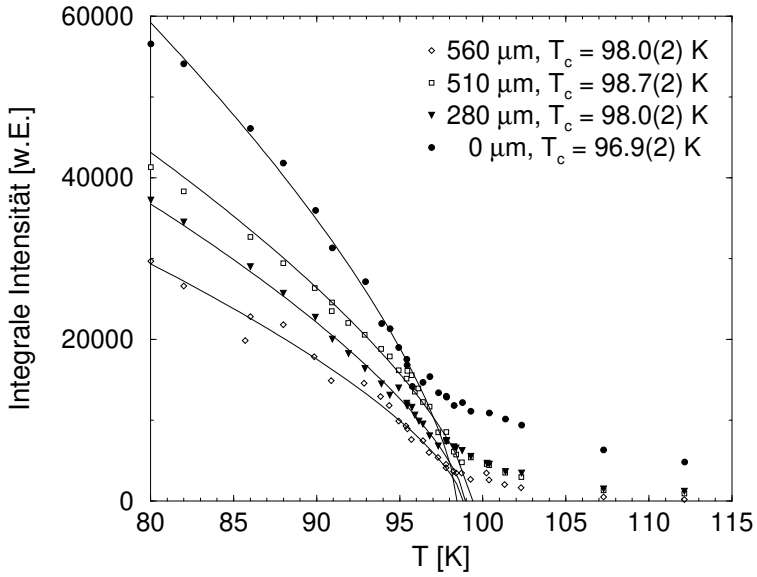


Abbildung 7.2.: *Integrale Intensität des (511)/2-Überstrukturreflexes an der Scheibe. Mit dem Abstand zur Oberfläche ist die alte Oberfläche der Scheibe gemeint. Die neue, präparierte Oberfläche der Scheibe entspricht der Tiefe* $560\,\mu m$*. Die absolute Intensität an der alten Oberfläche der Scheibe ist deutlich höher als an der neuen Seite.*

Oberfläche entspricht einer Tiefe von $560\,\mu$m. Man sieht einen deutlichen Intensitätsunterschied zwischen den zwei Oberflächen, außerdem ist die kritische Temperatur an der alten Oberfläche etwas niedriger. Die Tiefenabhängigkeit von T_c lässt sich am Besten anhand Abbildung 7.3 diskutieren.

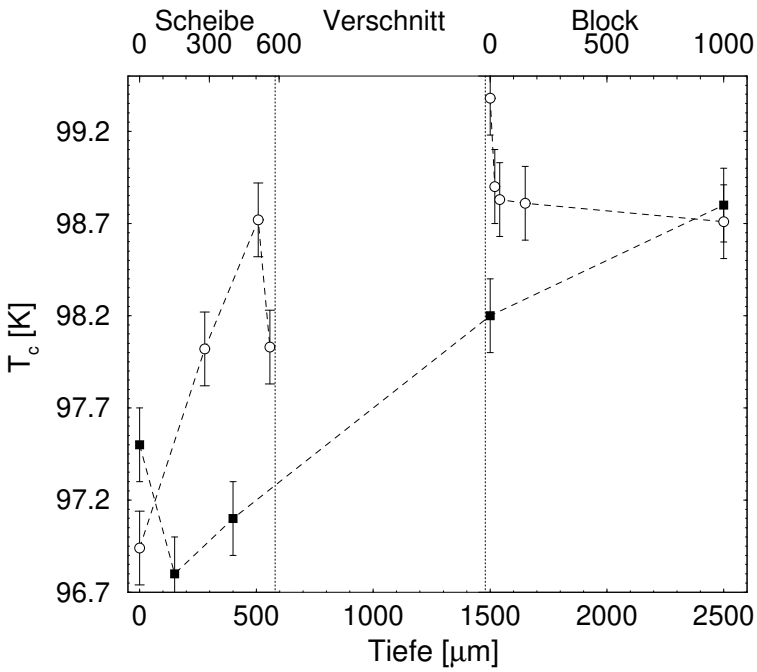


Abbildung 7.3.: *Tiefenabhängigkeit der kritischen Temperatur im Float-zone-Kristall (◯ − −◯), verglichen mit den Werten am ursprünglichen Kristallblock vor dem Schnitt (■ − −■) [Die97, Rüt97]. Zur Berücksichtigung des Einflusses der kritischen Fluktuationen wurden von den früheren Messwerten an der ursprünglichen Probe jweils* $0.3\,K$ *abgezogen.*

Die offenen Kreise sind die aus den oben gezeigten Anpassungen gewonnen Werte für die Übergangstemperatur, die vollen Quadrate sind zum Vergleich die Messwerte aus [Die97] und [Rüt97] am ursprünglichen Kristallblock, d.h. vor dem Abschneiden der obersten Schicht. Der Bereich „Verschnitt“ zeigt den Matrialverlust von knapp 1 mm beim Sägen. Berücksichtigt man nicht den Einfluss der kritischen Fluktuationen wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben,

so ergibt sich im Inneren des Blocks ein T_c von 99.0 K anstatt des Wertes von 98.7 K. Um die alten Daten aus [Die97, Rüt97] mit den aktuellen Daten vergleichen zu können, wurde davon ausgegangen, dass in erster Näherung die Berücksichtigung der kritischen Fluktuationen unterhalb von T_c die kritische Temperatur jeweils nur um 0.3 K erniedrigt. Dieser Wert wurde also generell in der Grafik 7.3 von den alten Daten aus [Die97, Rüt97] abgezogen. Die kritische Temperatur im Inneren des Blocks hat sich nicht geändert, und die beiden unabhängigen Messungen liefern im Rahmen der Fehler das gleiche Ergebnis von $T_c \sim 98.7(2)$ K. Das Verhalten von T_c mit Annäherung an die jeweilige Oberfläche hat sich jedoch stark geändert: Im ursprünglichen Block nahm die kritische Temperatur über Bereiche von Millimetern kontinuierlich ab, insgesamt etwa 2 K. Direkt an der Oberfläche allerdings stieg T_c wieder leicht an. Die T_c-Schwankung ist jetzt, nach dem Schnitt, im Block deutlich geringer, maximal 0.7 K. Dabei erkennt man an den drei verschiedenen Oberflächen grundsätzliche Unterschiede. An der neuen Oberfläche des Restblocks steigt T_c erst bei 0 μm, also innerhalb der obersten 10 μm, leicht an. Das Gegenteil passiert an der neuen, polierten Oberfläche der Scheibe: Direkt an dieser Oberfläche wird eine leicht erniedrigte Phasenübergangstemperatur beobachtet. In einem Abstand von 60 μm zu dieser Oberfläche entspricht T_c sehr gut dem Volumenwert des Restblocks von 98.7 K, und an der alten, unbehandelten Oberfläche der Scheibe fällt T_c stark ab, sogar unterhalb des alten Messwertes aus [Die97]. Dieses zunächst willkürlich erscheinende T_c-Verhalten findet erst nach den Beobachtungen zum Auftauchen der scharfen Komponente sowie den Messungen am Hauptreflex eine Deutung und wird deshalb erst in der Zusammenfassung am Ende dieses Kapitels diskutiert.

7.1.2. Die Ausläufer oberhalb von T_c

In den Abbildungen 7.1 und 7.2 sieht man bis zu 10 K oberhalb der kritischen Temperatur jeweils noch unterschiedlich starke Ausläufer der integralen Intensitäten des Überstrukturreflexes, sogenannte *Tails*. Diese stammen einerseits von den Beiträgen der kritischen Streuung, die ja gerade bei T_c am stärksten ist, aber andererseits auch von Beiträgen der statischen lokalen Ordnungsparameterkondensate, die in Kapitel 4.2 beschrieben wurden. Um die Tails an den verschiedenen Proben vergleichen zu können, wurden die Daten der integralen Intensität normiert dargestellt (Abb. 7.4).

Bei der Anpassung des Potenzgesetzes $I = k \cdot \tau^{2\beta}$ ergibt sich ein Skalenfaktor k, der gerade dem extrapolierten Wert der Anpassung bei $T = 0$, also $\tau = 1$, entspricht. Der Wert von k hängt primär von den kristallographischen Eigenschaften der Probe ab [siehe dazu Abschitt 7.3.2], macht also keine Aussagen über das kritische Verhalten. Auf diesen Skalenfaktor wurden alle integralen Intensitäten normiert, außerdem wurden die Daten als Funktion der reduzierten Temperatur τ dargestellt. Durch diese Normierung fallen automatisch alle Daten unterhalb von T_c zusammen, sie folgen dem Verlauf $I = \tau^{2\beta}$. Die Tails oberhalb von T_c sind jetzt vergleichbar stark ausgeprägt, sie werden beeinflusst durch die Anzahl der lokalen Ordnungsparameterkondensate und die Stärke der kritischen Streuung. Knapp oberhalb von $\tau = 0$ sieht man, dass die beiden Proben mit der geringsten Sauerstoffdefektdichte, der oxidierte und der unbehandelte Verneuil-Kristall, weniger Intensität im Tail besitzen als der Float-zone-Kristall oder die stark reduzierte Verneuil-Probe. Dieses könnte darauf hindeuten, dass aufgrund der größeren Defektdichte eine größere Anzahl von Ordnungsparameterclustern oberhalb von T_c existiert.

Normiert man die ortsaufgelöst gemessenen Daten aus dem vorigen Abschnitt auf die gleiche Weise wie eben beschrieben, so ergibt sich ein überraschendes Bild. Im Restblock

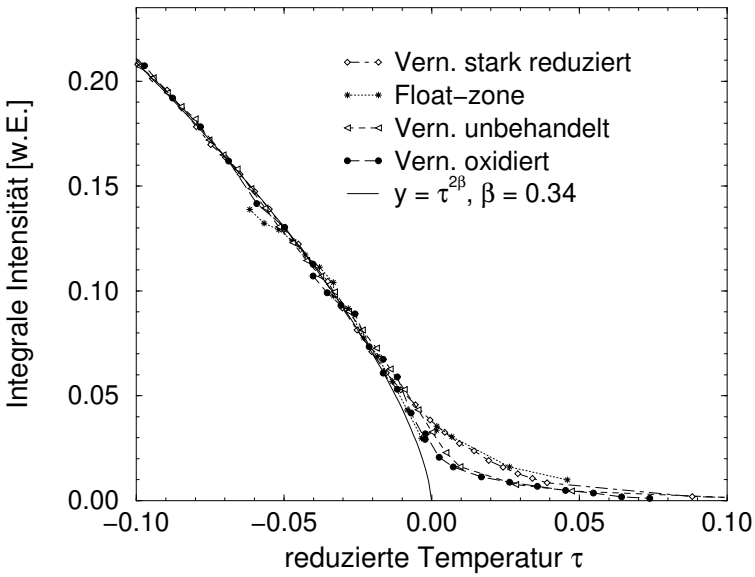


Abbildung 7.4.: *Integrale Intensität des (531)/2-Überstrukturreflexes der verschiedenen Proben in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur* τ. *Die Intensität wurde auf den extrapolierten Wert bei* $0\,K$ *normiert. Die Messung erfolgte in Durchstrahlungsgeometrie mit einem Strahlquerschnitt von* $1 \times 1\,mm^2$, *es handelt sich also um Volumenmesswerte.*

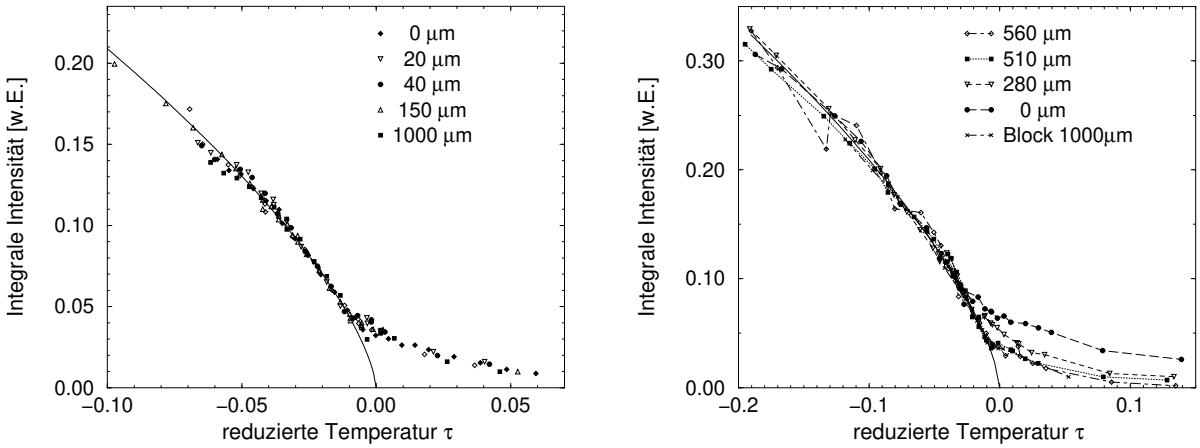
[Abbildung 7.5(a)] fallen alle Kurven auch oberhalb von T_c zusammen, in der Scheibe [Abbildung 7.5(b)] erkennt man einen erhöhten Streubeitrag oberhalb von T_c in der Nähe der alten Oberfläche. Die neue Oberfläche der Scheibe unterscheidet sich dagegen im Tail nicht von dem Verhalten im Restblock. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Summe des integralen Streubeitrags der kritischen Fluktuationen und des Beitrages der lokalen Ordnungsparameterkondensaten oberhalb von T_c außer an der alten Oberfläche der Scheibe überall die gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen. Aus den Impedanzmessungen in Kapitel 5.2.3 ergab sich eine räumlich homogene Sauerstofffehlstellenverteilung im Kristall. Nimmt man an, die lokalen Ordnungsparametercluster an den Sauerstoffdefekten kondensieren, so ergibt sich für den Beitrag der Ordnungsparametercluster ebenfalls eine räumlich homogene Verteilung. Demnach ist auch der geeignet normierte integrale Streubeitrag der kritischen Fluktuationen unabhängig von der Position in der Probe, obwohl sich im Impulsraum, wie man im weiteren Verlauf des Kapitels sehen wird, für die Form des Streuprofils der kritischen Streuung eine starke Ortsabhängigkeit ergibt.

Der erhöhte Tail in dem Temperaturverlauf des Ordnungsparameters an der alten Oberfläche der Scheibe weist darauf hin, dass dort eine erhöhte Zahl von Defekten existiert, die jedoch keine Sauerstofffehlstellen sein können, da die Impedanzmessungen, in denen die räumliche Homogenität der Sauerstoffdefekte nachgewiesen wurde, noch an dem ursprünglichen Block durchgeführt wurden, also genau an derselben Oberfläche. Bei den zusätzlichen Defekten könnte es sich z.B. um Versetzungen handeln.

7.2. Die breite Komponente

Bevor über die Existenz der scharfen Komponente diskutiert wird, soll nun zunächst die *gewöhnliche* kritische Streuung, im Zusammenhang mit dem Problem der zwei Längenskalen auch oft breite Komponente genannt, analysiert werden. Die wichtigsten Fragestellungen dabei sind:

- Wie hängt die breite Komponente von der räumlichen Position in der Probe ab?



(a) Block

(b) Scheibe

Abbildung 7.5.: *Integrale Intensität des (*511*)/2-Überstrukturreflexes des Restblocks desFloatzone-Kristalls (a) und der Scheibe (b). Zum Vergleich ist in Bild (b) der Datensatz vom Inneren des Restblocks zusätzlich dargestellt. Nahezu alle Tails sind deckungsgleich. Lediglich die alte Oberfläche der Scheibe besitzt einen erhöhten Streubeitrag oberhalb der kritischen Temperatur.*

- Wird die breite Komponente durch das Auftauchen der zweiten Längenskala beeinflusst?
- Wie wirken sich die Sauerstoffdefekte auf die kritischen Exponenten der breiten Komponenten aus?
- Gilt die Universalitätshypothese auch in den Defektsystemen?
- Gelten die Skalengesetze in diesen Proben?

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse zu diesen Fragen vorgestellt. Dabei konzentriert sich dieser Teil des Kapitels ausschließlich auf den Streuanteil der breiten Komponente - die bei manchen Proben ebenfalls beobachtete zweite Längenskala wird zunächst außer Acht gelassen. Anschließend wird versucht, auf der Basis der Messdaten obige Fragen zu beantworten.

7.2.1. Kritische Exponenten für die breite Komponente

Die physikalischen Hilfsgrößen, die die Eigenschaften der kritischen Streuung beschreiben, sind die kritischen Exponenten. Die Ermittlung des Exponenten β wurde im letzten Abschnitt bereits angesprochen. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie lassen sich aber auch noch weitere kritische Exponenten experimentell ermitteln. In Kapitel 6.2.2 wurde das Verfahren erläutert, mit dem die kritische Streuung oberhalb von T_c gemessen werden kann. Nach Entfaltung von der Auflösungsfunktion gewinnt man aus einem Transversalscan bei einer festen Temperatur die Halbwertsbreite, also die inverse Korrelationslänge, und auch das Maximum, aus dem sich die Suszeptibilität der kritischen Streuung ergibt. Diese Messgrößen erhält man für beide

Streuanteile, d.h. die breite und die scharfe Komponente der kritischen Strueung, die in Abbildung 7.6 am Beispiel einer Messung am Restblock des Float-zone-Kristalls gezeigt werden. Das dargestellte Profil wurde etwa 0.5 K oberhalb von T_c in einer Tiefe von 20 μm nach dem Schnitt aufgenommen.

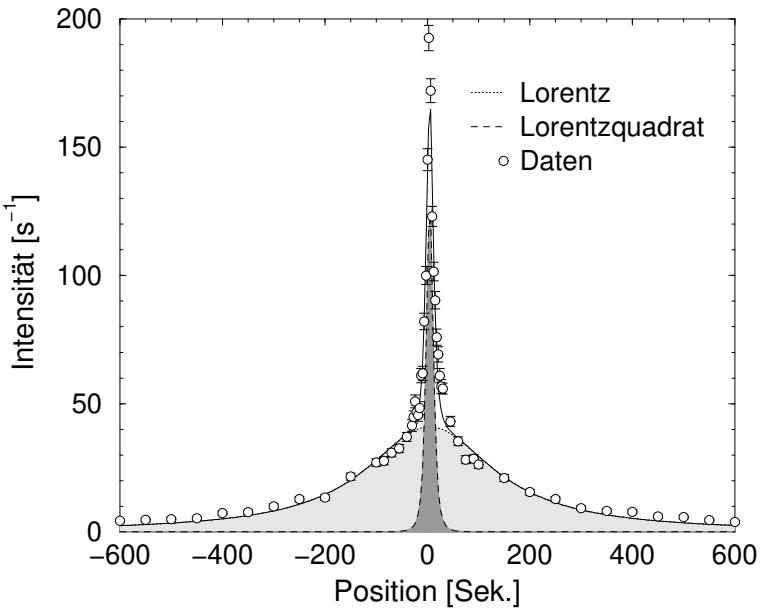


Abbildung 7.6.: *Transversalscan etwa* 0.5 *K oberhalb von* T_c *im Restblock des Float-zone-Kristalls, in einer Tiefe von* 20 μ*m. Hell schattiert erkennt man die lorentzförmige, breite Komponente; dunkel schattiert ist die lorentzquadratförmige, scharfe Komponente.*

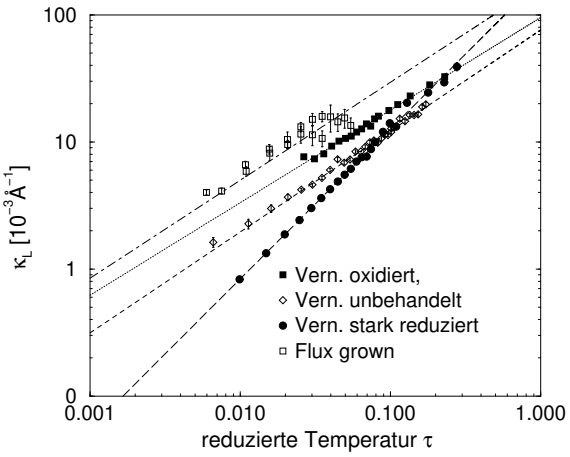
Die Durchführung eines solchen Transversalscans dauert bei einem Strahlquerschnitt von 10 μm $\times$2 mm am Messplatz PETRA II etwas weniger als eine halbe Stunde, bei höheren Temperaturen muss man länger zählen, um eine ausreichende Statistik zu erhalten. In den meisten Fällen lässt sich die kritische Streuung bis etwa 10 K oberhalb von T_c verfolgen. Danach ist die Intensität so schwach, dass die Messzeiten zu lang werden. Prinzipiell ist die Verfolgung des Peaks bis zu 100 K oberhalb der Übergangstemperatur möglich, was am Beispiel des Restblocks des Float-zone-Kristalls auch durchgeführt wurde.

Aus den Temperaturabhängigkeiten der Anpassungsparameter Breite und Peak lassen sich die kritischen Exponenten ν_b und γ_b für die breite Komponente ermitteln [Abbildung 7.7]. In der doppelt logarithmischen Auftragung der inversen Korrelationslänge κ_L bzw. der Suszeptibilität χ_L gegen die reduzierte Temperatur[1] erkennt man deutlich den linearen Verlauf der Daten für die unterschiedlichen Proben. Dargestellt sind hier die Daten für die Verneuil-Proben[2] und den Flux-grown-Kristall. Aus den Steigungen der angepassten Geraden ergeben sich die kritischen Exponenten ν_b und γ_b, die jeweiligen Werte findet man in Tabelle 7.2 gemeinsam mit den Ergebnissen für die verschiedenen Float-zone-Proben. Man erkennt sofort, dass die stark reduzierte Probe deutlich größere kritische Exponenten als die restlichen Verneuil-Proben zeigt. Ansonsten unterscheiden sich die Korrelationslängen und Suszeptibilitäten zwar im absoluten Wert, weisen jedoch ähnliche Steigungen auf. Die Universalitätshypothese scheint zumindest für die stark reduzierte Probe nicht erfüllt zu sein.

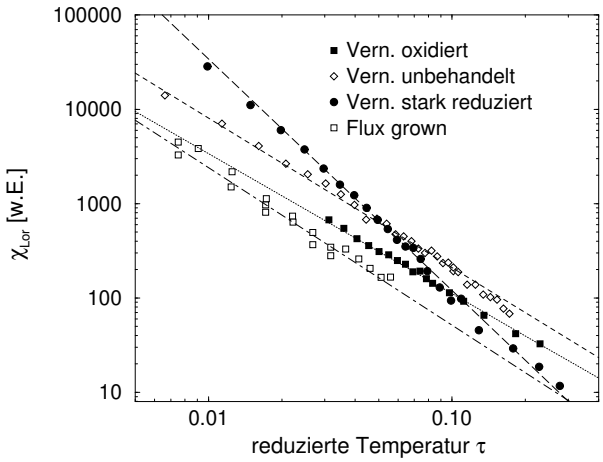
An der Float-zone-Probe wurden mehrere Messungen der kritischen Streuung als Funktion der Temperatur durchgeführt. Mit der Mikrometerblende wurden an den beiden Oberflächen

[1] Die kritische Temperatur wurde separat ermittelt [siehe Abschnitt 7.1].

[2] Bei dem leicht reduzierten Kristall überlagerte sich die Streuung mehrerer Körner, so dass dafür keine Anpassungen der kritischen Streuung möglich waren.



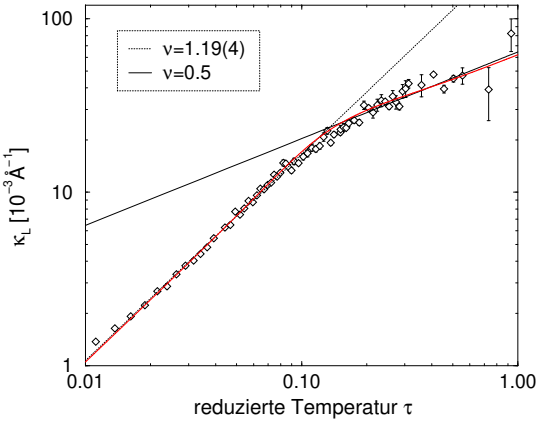
(a) Inverse Korrelationslänge



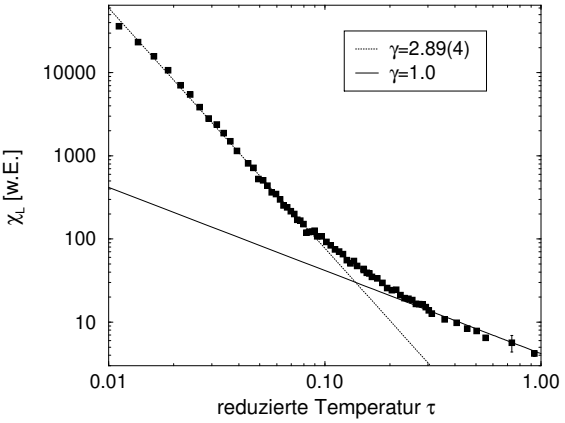
(b) Suszeptibilität

Abbildung 7.7.: *Ermittlung der kritischen Exponenten* ν_b *(a) und* γ_b *(b) für die verschiedenen Verneuil-Proben und den Flux-grown-Kristall. Die reduzierte Probe zeigt ein deutlich anderes kritisches Verhalten als die anderen Kristalle.*

der Scheibe und an der neuen Oberfläche des Restblocks jeweils die obersten 10 μm im Temperaturbereich $0.5\,\mathrm{K} < (T - T_c) < 15\,\mathrm{K}$ untersucht. Die Ergebnisse für die kritischen Exponenten der breiten Komponente sind ebenfalls in Tabelle 7.2 dargestellt. Im Inneren des Restblocks des Float-zone-Kristalls konnte mit einem größeren Strahlquerschnitt ($0.5 \times 0.5\mathrm{mm}^2$) die kritische Sreuung bis etwa 100 K oberhalb von T_c verfolgt werden, das entspricht einer reduzierten Temperatur von $\tau \approx 1$. Abb. 7.8 zeigt, dass eine Verfolgung des kritischen Verhaltens über zwei Dekaden möglich ist.



(a) Inverse Korrelationslänge



(b) Suszeptibilität

Abbildung 7.8.: *Temperaturabhängigkeit von inverser Korrelationslänge (a) und Suszeptibilität (b) der breiten Komponente im Inneren des Float-zone-Kristalls. Man erkennt deutlich die Änderung der kritischen Exponenten von den großen Werten* $\nu = 1.19(4)$ *und* $\gamma = 2.89(4)$ *zu den klassischen Werten* $\nu = 0.5$ *und* $\gamma = 1.0$ *im Bereich* $\tau \approx 0.11$.

In der Abbildung 7.8 lässt sich sowohl für den kritischen Exponenten ν_b der inversen Korrelationslänge, als auch für den Exponenten γ_b der Suszeptibilität eindeutig ein Übergang zu kleineren Werten in der Nähe von $\tau \approx 0.11$ erkennen. Für $\tau < 0.11$ sind die kritischen Exponenten $\nu_b = 1.19(4)$ und $\gamma_b = 2.89(4)$, für $\tau \to 1$ nehmen die Exponenten die klassischen Werte $\nu_b = 0.5$ und $\gamma_b = 1.0$ an.

	ν_b	γ_b	γ_b/ν_b	$(3\nu_b - \gamma_b)/2$
Flux-grown	0.9(1)	1.7(1)	**1.9(2)**	0.50(16)
Verneuil				
oxidiert	0.73(7)	1.49(15)	**2.04(28)**	0.35(13)
unbehandelt	0.79(2)	1.58(7)	**2.00(10)**	0.40(5)
stark reduziert	1.18(3)	2.45(7)	**2.08(8)**	0.55(6)
Float-zone				
Restblock				
Volumen	1.19(4)	2.89(4)	**2.43(9)**	0.34(6)
Oberfläche	1.19	2.53(3)	**2.13(9)**	0.52(6)
Scheibe				
Alte Oberfläche	1.19	2.23(10)	**1.87(11)**	0.67(8)
Neue Oberfläche	1.19	2.83(10)	**2.38(13)**	0.37(8)
Ursprünglicher Block [Rüt97]				
Volumen	1.07(6)	2.9(2)	**2.71(24)**	0.16(13)
Oberfläche	1.02(4)	2.32(7)	**2.27 (11)**	0.37(7)

Tabelle 7.2.: *Messwerte für die kritischen Exponenten γ_b und ν_b für die breite Komponente. Das Verhältnis γ_b/ν_b sollte nach den Skalenrelationen etwa 2.0 sein, außerdem kann man über die Skalengesetze auch $\beta = (3\nu_b - \gamma_b)/2$ ausrechnen.*

Die kritischen Exponenten ν_b und γ_b aller Proben sind in der Tabelle 7.2 gegenübergestellt. Bei den drei Oberflächenmessungen am präparierten Float-zone-Restblock konnte man beobachten, dass der Temperaturverlauf der Korrelationslänge der breiten Komponente fast identisch für alle drei Messungen war. Deshalb wurden an diesen drei Oberflächen bei den Anpassungen der Profile der kritischen Srteuung jeweils die Halbwertsbreiten der breiten Komponente auf dem entsprechenden Wert der Volumenmessung [Abb. 7.8(a)] bei der gleichen reduzierten Temperatur festgehalten. Damit ergibt sich automatisch für diese drei Messungen jeweils $\nu_b = 1.19$. Alle anderen Parameter, insbesondere für die scharfe Komponente, wurden freigelassen. Zum Vergleich sind in Tabelle 7.2 auch die kritischen Exponenten aus [Rüt97] aufgeführt, die sich aus den Messungen am alten Block ergeben hatten.

Um Aussagen über die Universalität der Exponenten zu machen, werden in dieser Tabelle zusätzlich γ_b/ν_b und $(3\nu_b - \gamma_b)/2$ aus den Messwerten berechnet. Nach den Skalengesetzen gilt $\gamma = \nu \cdot (2 - \eta)$. Da η für $SrTiO_3$ sehr klein ist, etwa 0.03 [siehe Seite 7], sollte das Verhältnis γ_b/ν_b ungefähr 2.0 sein. Zwei andere Skalengesetze sind $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ und $d\nu = 2 - \alpha$. Durch die Kombination dieser beiden Skalengesetze lässt sich β mit $d = 3$ aus γ_b und ν_b berechnen, $\beta = (3\nu_b - \gamma_b)/2$, und mit dem direkt gemessenen Wert vergleichen.

Im folgenden Abschnitt werden die Daten für die kritischen Exponenten der breiten Komponente im Hinblick auf die eingangs formulierten Fragestellungen diskutiert.

7.2.2. Diskussion der Ergebnisse für die breite Komponente

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 7.2, so fällt auf, dass die kritischen Exponenten ν_b und γ_b für die Kristalle mit niedrigen Defektkonzentrationen, also den unbehandelten und

	n [cm^{-3}]	D [Å]	$\frac{1}{D}$ [10^{-3} Å^{-1}]	τ_D
Flux-grown	$2.8(2)\times10^{18}$	71(2)	14.2(3)	~ 0.035
Verneuil				
Oxidiert	$7.4(2)\times10^{16}$	238(2)	4.2(1)	~ 0.014
Unbehandelt	$7.6(2)\times10^{16}$	236(2)	4.2(1)	~ 0.025
Stark reduziert	$1.7(1)\times10^{19}$	39(1)	25.6(5)	~ 0.20
Float-zone	$6.1(2)\times10^{18}$	55(1)	18.2(2)	~ 0.115

Tabelle 7.3.: *Defektdichten n_O und mittlere Defektabstände $D = n_O^{-1/3}$, sowie die aus den jeweiligen Daten der inversen Korrelationslänge abgelesene reduzierte Temperatur τ_D, bei der die Korrelationslänge dem mittleren Defektabstand entspricht.*

den oxidierten Verneuil-Kristall, am niedrigsten sind, nämlich im Bereich der theoretischen Werte aus [LZJ80] [Vergleiche Tab. 3.1 auf Seite 35], $\nu = 0.705$, $\gamma = 1.386$. Mit steigender Defektkonzentration entfernen sich die Messwerte von den theoretischen Voraussagen.

In Kapitel 4.2 wurde der Einfluß lokaler Defekte auf das kritische Verhalten diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass der Wert der kritischen Exponenten im Defektsystem von den Werten des Idealsystems abweichen kann, wenn der mittlere Abstand der Defekte kleiner ist als die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen. In diesem Fall ergibt sich für die defektinduzierten kritischen Exponenten ein universeller Wert, der sich aus Gleichung 4.23 berechnen lässt. Dabei verbleibt ein freier Parameter x_0. Löst man die in Abschnitt 4.2 hergeleiteten Gleichung 4.24 für die kritischen Exponenten nach x_0 auf, so folgt

$$x_0 = \frac{41 - 64 \cdot \nu}{42 - 66 \cdot \nu} \tag{7.1}$$

Mit $\nu = 1.19$ ergibt sich daraus $x_0 = 0.962$. Dieser Wert erfüllt gerade noch die Bedingung $x_0 < x_c = 32/33 \approx 0.97$ für die Existenz eines stabilen Fixpunktes [Kau00].

Auf der Basis dieser theoretischen Überlegungen lassen sich die experimentell gefundenen Werte hervorragend erklären. Nimmt man für alle Proben eine homogene Defektdichte an, so lassen sich aus den Dichten die mittleren Defektabstände D berechnen: $D = n_O^{-1/3}$. Aus den Daten der inversen Korrelationslänge kann man dann die reduzierte Temperatur τ_D ablesen, bei der die Korrelationslänge κ_L^{-1} dem mittleren Defektabstand D entspricht. Die Werte für die verschiedenen Proben sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Das kritische Verhalten der Systeme sollte nun für Temperaturen $\tau \ll \tau_D$ ausschließlich durch die universellen defektinduzierten Exponenten beschrieben werden (Bereich A) [siehe Kap. 4.2.2], für $\tau \gg \tau_D$ sollten die Defekte keinen Einfluß auf das kritische Verhalten haben, dementsprechend sollten die renormierungsgruppentheoretischen Exponenten $\nu = 0.705$, $\gamma = 1.386$ das System beschreiben (Bereich B). In dem Bereich um τ_D herum wäre dann ein Übergang (*Crossover*) der Exponenten zu beobachten. Die Breite des Übergangsbereiches hängt dabei vom jeweiligen System ab, ist also nicht universell. Schließlich gibt es in allen Systemen auch noch eine Temperatur, ab der die Fluktuationen so klein sind, dass die klassischen Methoden (Molekularfeldtheorie) ausreichen, das kritische Verhalten zu beschreiben (Bereich C). Oberhalb von dieser Temperatur gelten dann die klassischen Exponenten $\gamma = 1$ und $\nu = 0.5$. In der Renormierungsgruppentheorie wird diese Lösung durch den sogenannten Gauß'schen Fixpunkt beschrieben.

Bei der Messung im Inneren des Float-zone-Blocks [Abb. 7.8(a)] sieht man deutlich einen Crossover der Exponenten im Bereich von $\tau \approx 0.11 \approx \tau_D$. Unterhalb dieser Temperatur dominieren die Defekte das kritische Verhalten, es ergibt sich für die kritischen Exponenten $\nu_b = 1.19(4)$ und $\gamma_b = 2.89(4)$. Diese Werte sind, wie in Kapitel 4.2 dargelegt wurde, mögliche Lösungen der Flussgleichungen für Systeme mit lokalen Defektpotenzialen. Oberhalb von τ_D nimmt der Wert der kritischen Exponenten deutlich ab; für $\tau \to 1$ lassen sich die klassischen Molekularfeld-Exponenten anpassen. Man erkennt also deutlich den Übergang vom Bereich A in einen Bereich kleinerer Exponenten. Für große Temperaturen befindet sich das System im Bereich C, dem klassischen Molekularfeld-Bereich. Der Zwischenbereich B ist anhand dieser Daten nicht zu identifizieren. Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Crossover-Temperatur mit der Temperatur τ_D, die mit Hilfe des mittleren Defektabstandes aus den Daten der inversen Korrelationslänge ermittelt wurde, ist überraschend gut. In der Abbildung 7.8(a) ist zusätzlich die beste Anpassung an die Daten auf der Grundlage der in Kapitel 4.2 beschriebenen Lösungen des Wilson-Funktionals für das Defektsystem eingezeichnet. Die experimentellen Daten lassen sich auf diese Weise hervorragend beschreiben.

Analysiert man die Daten der inversen Korrelationslänge für die übrigen Proben [Abbildung 7.7] ebenfalls unter diesem Gesichtspunkt, so zeigt sich, dass der Messbereich bei den Verneuil-Proben jeweils nur einen der Bereiche A oder B erfasste. Für den oxidierten und den unbehandelten Verneuil-Kristall ist τ_D so klein, dass der gesamte Messbereich dem Bereich B entspricht, also durch die theoretischen Exponenten aus [LZJ80] beschrieben werden sollte. Tatsächlich liegen sowohl ν_b als auch γ_b sehr nah bei den theoretischen Werten ($\nu = 0.705$, $\gamma = 1.386$). Die stark reduzierte Probe hingegen besitzt eine so große Defektdichte, dass schon bei relativ großen Temperaturen die Korrelationslänge im Bereich des Defektabstandes liegt. Deshalb wird im gesamten Messbeich das System durch die defektinduzierten Exponenten beschrieben, die sehr gut mit den für den Float-zone-Block gefundenen Exponenten übereinstimmen. Der Übergang in den klassischen Molekularfeld-Bereich C ist nicht zu sehen, da die Messpunkte nur bis zu einer Temperatur von $\tau \approx 0.3$ aufgenommen wurden, so dass ein möglicherweise beginnendes Crossover-Verhalten am Rande des Messbereichs nicht zu verifizieren ist. Für den Flux-grown-Kristall wurde die kritische Streuung nur in einem sehr geringen Temperaturbereich erfasst, dort liegt auch in etwa die charakteristische Temperatur τ_D. Das System befindet sich also in dem Übergangsbereich zwischen den Bereichen A und B, daher ergibt sich ein mittlerer Exponent zwischen den großen, defektinduzierten Exponenten und den kleineren Exponenten des Idealsystems.

Die absoluten Werte der kritischen Exponenten können also qualitativ alle auf der Basis der Renormierungsgruppentheorie beschrieben werden, wenn man im Ansatz die Existenz lokaler Defekte berücksichtigt. Dabei wurden als Defekte hier nur die Sauerstofffehlstellen berücksichtigt, die in unabhängigen Messungen ermittelt werden konnte [Kapitel 5]. Es stellt sich heraus, dass die kritischen Exponenten des Defektsystems ($\nu_b = 1.19$, $\gamma_b = 2.89$) zumindest für die untersuchten Proben universell gelten, was nachträglich den Einsatz der Methode der Renormierungsgruppentheorie rechtfertigt.

Ein weiteres Indiz für die Gültigkeit der Renormierungsgruppentheorie für die untersuchten Proben liefert die Tatsache, dass für alle Proben die Skalengesetze recht gut erfüllt sind. Für das Verhältnis γ_b/ν_b ergibt sich fast überall der Wert 2, insbesondere bei den Verneuil-Kristallen passt dieses Skalengesetz vorzüglich. Berechnet man den kritischen Exponenten β mit Hilfe der Skalenrelationen aus den Messwerten für ν_b und γ_b, zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten für β. Größere Abweichungen tauchen nur an der alten Oberfläche der Scheibe auf, dort beeinflussen offenbar noch weitere Defekte das

kritische Verhalten. Dieser Punkt wird in Kapiel 7.3.2 noch ausführlich diskutiert.

Das kritische Verhalten der breiten Komponente ist unabhängig vom Züchtungsverfahren und der Qualität einer Probe. Trotz des Einflusses der Sauerstoffdefekte gilt weiterhin die Universalitätshypothese. Im Float-zone-Kristall verhält sich die breite Komponente im gesamten Kristallbereich im Wesentlichen identisch, obwohl an manchen Stellen auch die scharfe Komponente beobachtet werden kann. Dieses wird im folgenden Abschnitt erläutert. Die Messwerte für die kritischen Exponenten der breiten Komponente im Inneren des Restblocks des Float-zone-Kristalls stimmen im Rahmen der Fehler mit den früher am ursprünglichen Block gemessenen Daten [Rüt97] überein.

7.3. Das Auftreten der scharfen Komponente

Die zusätzliche Längenskala in der kritischen Streuung wurde am ursprünglichen Float-zone-Block im oberflächennahen Bereich bis zu einer Tiefe von 100 μm beobachtet [Rüt97]. Nach dem Abschneiden der Scheibe wurden diese und der Restblock jeweils ortsaufgelöst untersucht. Auch in allen anderen Proben wurde nach der scharfen Komponente der kritischen Streuung gesucht. Es zeigt sich, dass die scharfe Komponente nicht überall in gleicher Stärke auftaucht.

In den Verneuil-Kristallen sieht man nur $1-2$ K oberhalb von T_c einen schwachen zusätzlichen Beitrag im Profil der kritischen Streuung, der nicht sinnvoll angepasst werden konnte. Für größere Temperaturen reicht jeweils eine einzige Lorentzkurve aus, die Streuung zu beschreiben. Bei den Messungen am Flux-grown-Kristall tritt die scharfe Komponente in der Nähe der Oberfläche auf, die tiefenabhängigen Untersuchungen an dieser Probe werden im folgenden Teil erläutert. Anschließend werden die Messergebnisse am Restblock des Float-zone-Kristalls vorgestellt, auch dort konnte in der Nähe der Oberfläche die scharfe Komponente beobachtet werden. Jedoch sieht man an der neuen Seite der Scheibe, die eine identische Oberflächenbehandlung erfahren hatte, keine zweite Längenskala, dort tritt lediglich die breite Komponente auf. Alle Messungen zur scharfen Komponente werden danach im Zusammenhang mit den Charakterisierungen der Proben am Hauptreflex diskutiert.

7.3.1. Tiefenabhängige Charakterisierung des Flux-grown-Kristalls

Die Untersuchungen am Flux-grown-Kristall wurden am Messplatz PETRA II mit einer Ortsauflösung von 50 μm senkrecht zur Oberfläche und 2 mm parallel zur Oberfläche durchgeführt. Die Probe wurde entlang einer $[01\bar{1}]$-Fläche durchgeschnitten, so dass wie beim Float-zone-Kristall ein (511)-Reflex in der Oberfläche liegt.

Nach dem Schneiden wurde die Oberfläche nur leicht poliert. In diesem Zustand war die Oberfläche so stark verspannt, dass der Phasenübergang auch bei $T = 80$ K noch nicht stattgefunden hatte, obwohl im Inneren des Kristalls die Übergangstemperatur bei $T_c = 102.6$ K lag. Die Rockingkurve an der Oberfläche war sehr viel breiter als im Inneren. Daraufhin wurde die Oberfläche in 89%-iger Phosphorsäure bei 160°C für 45 Minuten geätzt. Nach dieser Behandlung war die Mosaizität deutlich geringer, und die Phasenübergangstemperatur entsprach der im Kristallinneren.

Zunächst wurde bei Raumtemperatur der (200)-Hauptreflex tiefenabhängig charakterisiert. Dazu wurden perfekte Silizium (220)-Reflexe als Monochromator und Analysator verwendet, um die optimale **q**-Raumauflösung zu erzielen [siehe Abschnitt 6.2.3]. Aus den Halbwertsbreiten (*HWHM*) der Transversalscans bzw. Longitudinalscans lassen sich so die Mosaizität $\Delta G_y/G = \Delta\omega_2$ und die Gitterparametervariationen $\Delta G_x/G = \Delta d/d = 1/2 \cdot \Delta\omega_3 \cdot \cot\vartheta_B$ ermitteln.

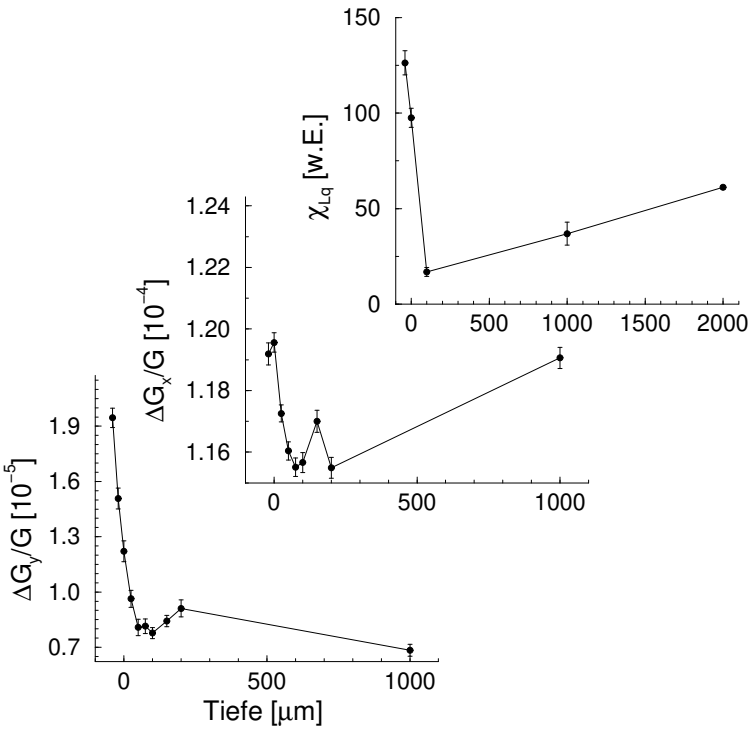
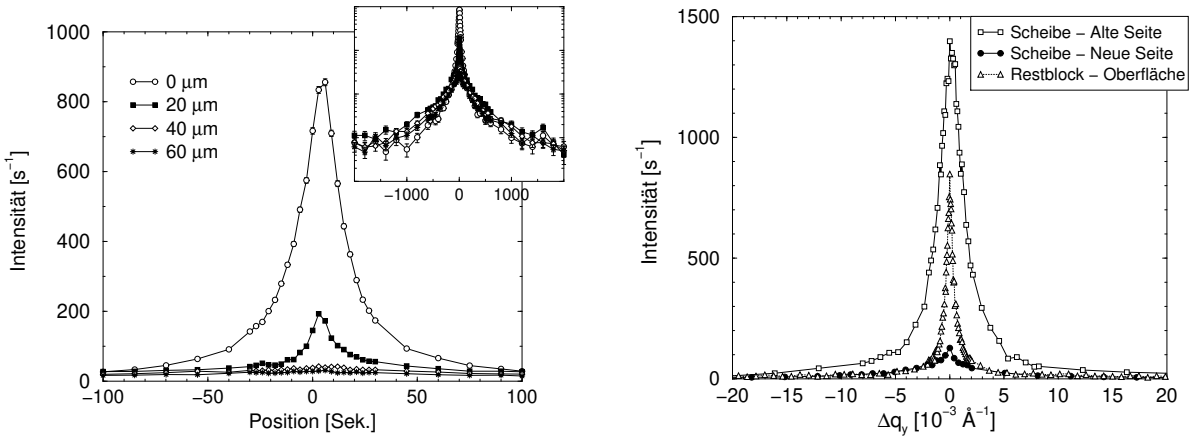


Abbildung 7.9.: *Tiefenabhängigkeit von Mosaizität $\Delta G_y/G$, Gitterparametervariation $\Delta G_x/G$ und Suszeptibilität χ_{Lq} der scharfen Komponente am Flux-grown-Kristall. In den obersten $100\,\mu m$ ist ein deutlicher Anstieg aller drei Messgrößen zu erkennen. Der leichte Anstieg von Gitterparametervariation und Suszeptibilität der scharfen Komponente bei sehr großen Tiefen könnte auf die spezielle pyramidische Kristallform zurückzuführen sein. Der relative Anteil der oberflächennahen Bereiche an den Seiten der Probe steigt mit wachsender Tiefe an.*

Danach wurde etwa 1 K oberhalb der Phasenübergangstemperatur die kritische Streuung am (511)/2-Überstrukturreflex gemessen, in diesem Fall mit getemperten Silizium (311)-Kristallen als Monochromator und Analysator. Es zeigt sich, dass zusätzlich zur breiten Komponente auch noch die scharfe Komponente beobachtbar ist [siehe Abbildung 3.4 auf Seite 37]. Die aus der Anpassung nach Gleichung 6.12 gewonnene Suszeptibilität χ_{Lq} des lorentzquadratförmigen Anteils nimmt in der Nähe der Oberfläche sehr stark zu. Die Tiefenabhängigkeit der Suszeptibilität ist identisch zum Verhalten von Mosaizität und Gitterparametervariation [Abbildung 7.9]. In den obersten $50-100\,\mu$m beobachtet man einen deutlichen Anstieg dieser drei Größen. Das Auftreten der scharfen Komponente ist also direkt an den Anstieg von Verspannungen und Netzebenenverkippungen gekoppelt. Diese Beobachtungen bestätigen die Messungen aus [RDS+97], die im ursprünglichen Float-zone-Block ebenfalls einen Anstieg von Mosaizität, Gitterparametervariation und Intensität der scharfen Komponente in den obersten $100\,\mu$m gesehen hatten.

7.3.2. Tiefenabhängige Charakterisierung der Float-zone-Kristalle

Zum direkten Vergleich mit den Ergebnissen [RDS+97] am Float-zone-Kristall vor dem Absägen der obersten Schicht wurden sowohl an der Scheibe als auch am Restblock systematisch die Mosaizität, die Gitterparametervariation und die kritische Streuung an verschiedenen Stellen gemessen. Die Höhe des Strahls wurde auf $20\,\mu$m eingeengt.



(a) Tiefenabhängigkeit im Block

(b) Vergleich der drei Oberflächen

Abbildung 7.10.: *Tiefenabhängigkeit der kritischen Streuung am Float-zone-Kristall nach dem Schnitt, gemessen am* (511)*/2-Überstrukturreflex etwa* 1 *K oberhalb von* T_c*. (a) Vergleich der kritischen Streuung für unterschiedliche Positionen im neuen Float-zone-Block. (b) Vergleich der beiden Oberflächen der Scheibe mit der Schnittfläche des Blocks.*

Die kritische Streuung am (511)/2-Überstrukturreflex etwa $1-2\,$K oberhalb von T_c zeigt Abbildung 7.10. In Bild 7.10(a) ist die Tiefenabhängigkeit der kritischen Streuung vom oberflächennahen Bereich des neu präparierten Restblocks dargestellt. Man erkennt die starke Zunahme des Signals in den obersten $\sim 20\,\mu$m. In der eingebetteten Grafik sind die gleichen Daten logarithmisch aufgetragen. Dabei erkennt man wieder, dass der Streuanteil der breiten Komponente unabhängig von der Position in der Probe ist. An der Oberfläche kommt lediglich der scharfe Streubeitrag der zweiten Längenskala hinzu. Vergleicht man die Streuprofile der Scheibe und des Restblocks an den drei Oberflächen miteinander [Abb. 7.10(b)], so ergibt sich ein zunächst überraschendes Bild: An der neuen Seite der Scheibe tritt nahezu keine scharfe Komponente auf, das Streuprofil ist weitgehend identisch mit dem Streuanteil der breiten Komponente an der Oberfläche des Restblocks. An der alten Oberfläche der Scheibe jedoch beobachtet man ein starkes Signal, das insgesamt deutlich breiter ist als das des Restblocks, aber ebenfalls durch die Überlagerung eines lorentzförmigen und eines lorentzquadratförmigen Streuprofils angepasst werden kann. Wie im letzten Abschnitt beschrieben, ist das Temperaturverhalten der breiten Komponente an dieser Oberfläche trotzdem identisch zu dem Verhalten im restlichen Float-zone-Kristall. Die resultierende Halbwertsbreite der scharfen Komponente an dieser Oberfläche ist auch deutlich größer als vor der Präparation der Probe an derselben Stelle. Hingegen ist die Halbwertsbreite der scharfen Komponente an der Oberfläche des Float-zone-Restblocks zwar immer noch leicht größer, aber doch vergleichbar mit den Messungen an der Oberfläche des ursprünglichen Float-zone-Blocks aus [RDS+97].

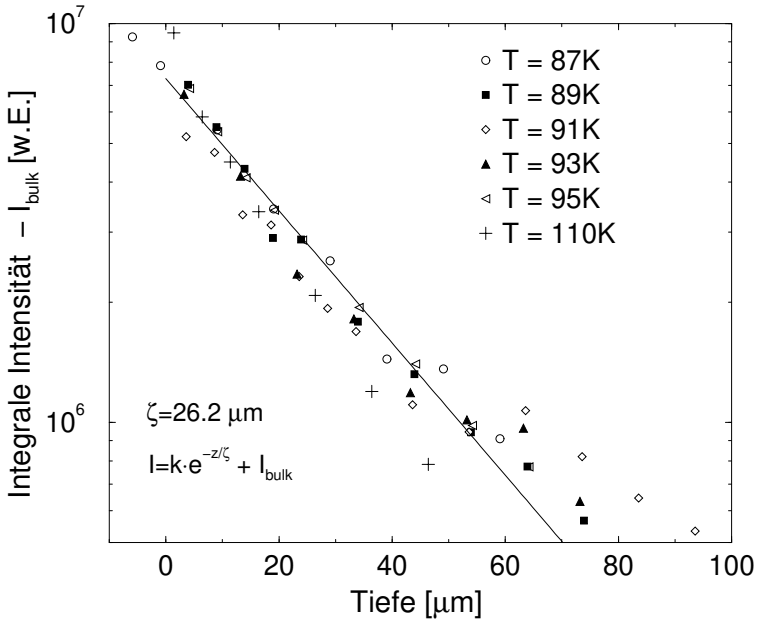


Abbildung 7.11.: *Integrale Intensität des (511)-Reflexes im oberflächennahen Bereich des Float-zone-Restblockes für verschiedene Temperaturen knapp unterhalb des strukturellen Phasenüberganges relativ zur integralen Intensität I_{bulk} im Kristallinneren. Die Daten lassen sich gut mit einer Exponentialfunktion mit einer $1/e$-Länge von $\sim 26\,\mu m$ beschreiben.*

Die Charakterisierung der kristallographischen Eigenschaften des Float-zone-Kristalls wurden am (511)-Hauptreflex vorgenommen. Abbildung 7.11 zeigt die Tiefenabhängigkeit der integralen Intensität des (511)-Reflexes am Restblock für verschiedene Temperaturen knapp unterhalb des Phasenüberganges. Unabhängig von der Temperatur ergibt sich ein exponentieller Abfall des Signals in Abhängigkeit vom Abstand z zur Oberfläche:

$$I - I_{bulk} = k \cdot \exp(-z/\zeta) \tag{7.2}$$

I_{bulk} ist die integrale Intensität im Inneren des Restblocks, k ein Skalenfaktor; für die charakteristische Länge ζ ergibt sich ein Wert von $\zeta \sim 26\,\mu$m.

Auch für die Scheibe konnte an der alten Oberfläche ein exponentieller Abfall der integralen Intensität des (511)-Reflexes beobachtet werden [Abb. 7.12]. Für die $1/e$-Länge ergab sich fast der gleiche Wert wie am Restblock, $\zeta \sim 24\,\mu$m. Die gleiche Tiefenabhängigkeit ergab sich auch für die Gitterparametervariation $\Delta G_x/G \propto \Delta\omega_3$ und die Mosaizität $\Delta G_y/G \propto \Delta\omega_2$ für beide Proben. In Abb. 7.13 sind die Ergebnisse der Charakterisierung des (511)-Hauptreflexes zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nicht die Datenpunkte, sondern nur die Anpassungen an die Daten gemäß Gl. 7.2 in der Grafik gezeigt. Diese Messungen wurden $10-20$ K oberhalb des Phasenüberganges durchgeführt, wo kein messbarer Beitrag von kritischen Fluktuationen mehr existiert. Aus den Transversalscans ohne die Nutzung eines Analysators wurde die integrale Intensität ermittelt, Mosaizität und Gitterparametervariation wurden im Drei-Kristall-Aufbau, also mit Analysator gemessen. Die integrale Intensität wurde jeweils auf den Wert im Inneren des Blocks normiert.

Die Messwerte im Inneren des Blocks sind vergleichbar mit den theoretischen Werten für die Streuung von perfekten Kristallen [Gleichungen 6.3 und 6.4]. Die dynamische Halbwertbreite des (511)-Reflexes von $SrTiO_3$ bei 100 keV beträgt $FWHM_{dyn} = 0.086''$, für die integrale Reflektivität ergibt sich $I_{dyn}/I_0 = 3.2 \times 10^{-7}$ im dynamischen Fall. I_0 ist die Intensität *hinter* der Probe in einer Orientierung, wo die Braggbedingung nicht erfüllt ist. Dadurch wurde der Effekt der Absorption berücksichtigt. Die gemessene Halbwertsbreite im Inneren

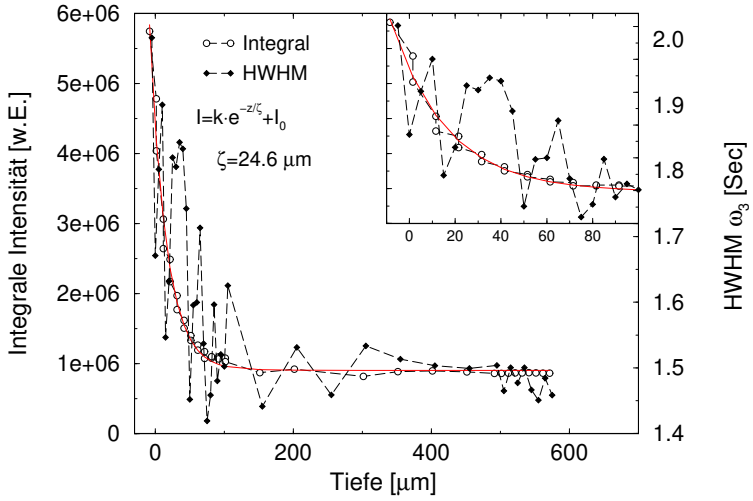


Abbildung 7.12.: *Integrale Intensität des* (511)*-Reflexes und Halbwertsbreite (HWHM) in longitudinaler Richtung in der Float-zone-Scheibe knapp oberhalb des strukturellen Phasenüberganges. Die integrale Intensität lässt sich sehr gut mit einem eponentiellen Verlauf anpassen. Die Tiefenabhängigkeit der durch die Halbwertsbreite der Longitudinalscans gegebenen Gitterparametervariationen folgt in etwa dem Verlauf der integralen Intensität.*

des Float-zone-Blocks ist $FWHM = 0.5'' = 5.8 \cdot FWHM_{dyn}$. Für die integrale Intensität ergibt sich $I = 7.7 \cdot I_{dyn}$, was immer noch sehr viel weniger als im kinematischen Grenzfall ist. Würde der Float-zone-Block bei einer Dicke von 12 mm rein kinematisch streuen, so ergäbe sich eine integrale Reflektivität von $I_{kin}/I_0 = 7.0 \times 10^{-5} \approx 220 \cdot I_{dyn}/I_0$. Die geometrische Dicke der Probe wird also zu einer effektiven Dicke von 0.42 mm $\sim 4 \cdot t_{ext}$ reduziert, was exakt mit den Ergebnissen von SCHNEIDER *et al.*[SJS86] übereinstimmt, die dieselbe Probe mit Hilfe von γ-Strahlung untersucht hatten. Ein Modell zur Interpretation der Messergebnisse ist, dass das perfekt streuende Innere des Kristalls von einer kinematisch streuenden Schicht mit vergrößerter Mosaikbreite in der Nähe der Oberfläche umgeben ist. Durch die Messungen in Laue-Geometrie mittelt man über die unterschiedlichen Bereiche. Die Dicke der kinematisch streuenden Schicht mit einer Mosaikbreite von $7''$ wurde in [SJS86] zu ≈ 0.2 mm berechnet.

Durch die hohe Ortsauflösung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen kann dieses Modell nun qualitativ bestätigt werden. Die Mosaizität steigt jedoch nur auf den maximalen Wert von $\sim 1''$ (FWHM) in den obersten 20 μm des Blocks an, trotzdem steigt der kinematische Anteil an der Streuung um einen Faktor 10 an. Zusätzlich vergrößert sich $\Delta d/d$ etwa um den Faktor 3. Das Experiment zeigt, dass die Randschicht des Kristalls kontinuierlich „schlechter“ wird, die drei Messgrößen steigen exponentiell zur Oberfläche hin an, für die $1/e$-Länge ergibt sich für alle drei Messgrößen sowohl an der Oberfläche des Restblockes als auch an der alten Oberfläche der Scheibe ein Wert von $\zeta \sim 25(1)\,\mu$m.

Das Verhalten der alten Oberfläche der Scheibe ist analog zum Verhalten an der Oberfläche des Restblocks[3]. Beide Oberflächen zeigen qualitativ die gleichen Charakteristika wie der Flux-grown-Kristall und wie der ursprüngliche Float-zone-Block [RDS$^+$97]. Mosaizität und Gitterparameter steigen in den obersten $\sim 100\,\mu$m exponentiell an. Auch quantitativ ist der Anstieg beider Größen vergleichbar mit den Daten am ursprünglichen Float-zone-Kristall. In [RDS$^+$97] wurde ein Anstieg der Mosaizität um den Faktor 8 gefunden, die Gitterparameter-

[3]Zum Krümmungseffekt in der Mosaizität siehe weiter unten

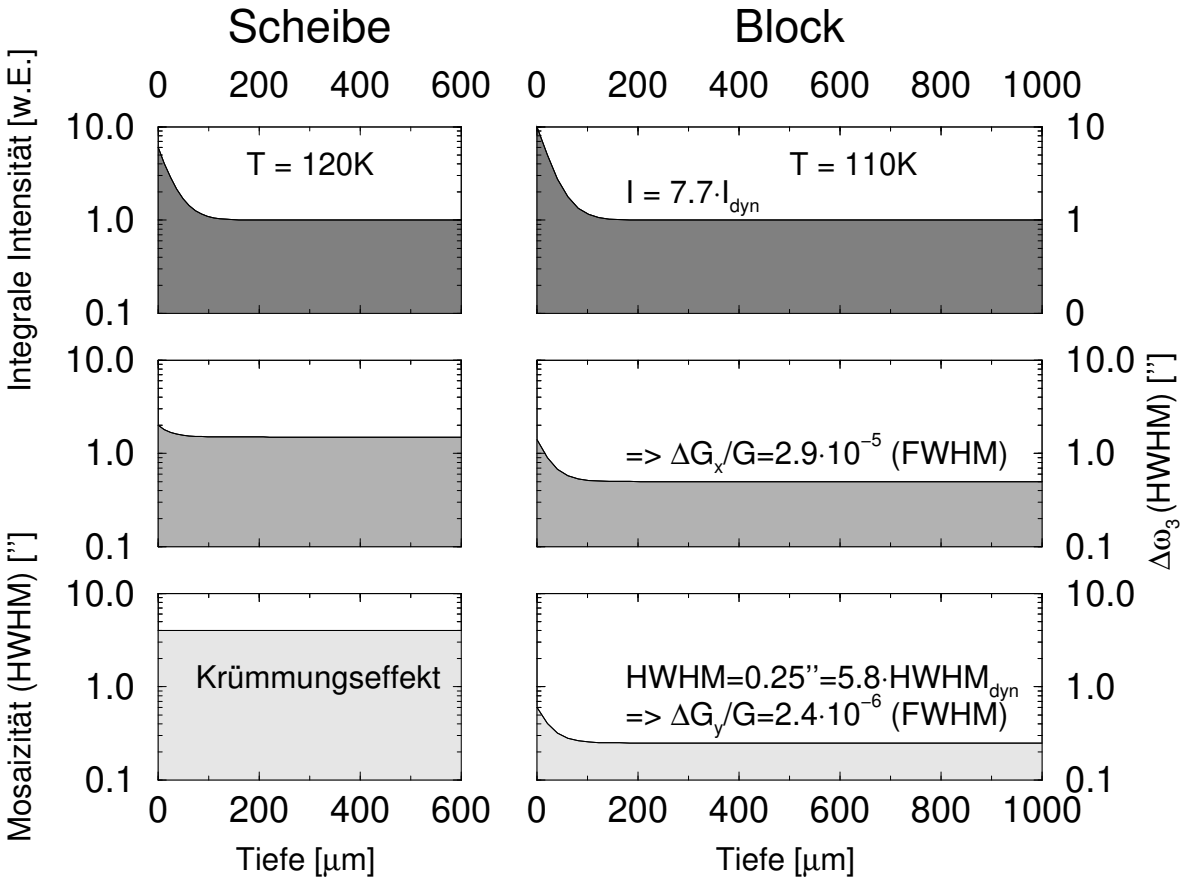


Abbildung 7.13.: *Tiefenabhängigkeit von Mosaizität $\Delta G_y/G \propto \Delta\omega_2$, Gitterparametervariation $\Delta G_x/G \propto \Delta\omega_3$ und integraler Intensität am (511)-Hauptreflex einige Kelvin oberhalb von T_c am Float-zone-Kristall. Alle Kurven steigen mit Annäherung an die Oberfläche des Blocks und der alten Oberfläche der Scheibe exponentiell an. Nur an der neuen Seite der Scheibe ist kein Effekt zu erkennen. Aufgrund der Krümmung der Scheibe konnte die intrinsische Mosaizität der Scheibe in dieser Messung nicht festgestellt werden.*

variationen waren an der Oberfläche um einen Faktor 2.6 größer als im Kristallinneren.

Überraschenderweise zeigt sich jedoch kein Effekt an der neuen Seite der Scheibe ($\equiv$ 560 μm). Die integrale Intensität ist dort identisch zum Wert im Inneren des Blocks. Lediglich die Gitterparametervariation ist auf einem erhöhten Niveau im Vergleich zum Block. Die Mosaizität der Scheibe konnte bei diesen Messungen nicht ermittelt werden, da ein anderer Effekt die Form des Streuprofils verbreiterte: Die Scheibe erwies sich als gekrümmt.

Die Krümmung wurde bei Raumtemperatur am Messplatz BW5 gemessen, indem das Scheibchen senkrecht zum Strahl aufgestellt wurde und mit hoher Ortsauflösung Transversalscans am (200)-Reflex durchgeführt wurden. Dabei beobachtet man eine lineare Verschiebung der Peakposition in ω_2 in Abhängigkeit von der horizontalen Position des Scheibchens. In vertikaler Richtung ist die Krümmung nicht so gut beobachtbar, da in dieser Richtung (q_z) die Auflösung schlechter war. Deshalb wurde die Scheibe um 90° gedreht und die Krümmung lässt sich am (020)-Reflex wieder mit den hochauflösenden ω-scans ermitteln, wobei sich wieder eine lineare Beziehung zwischen Peakposition und horizontaler Position der Scheibe ergibt. Insgesamt kann man so ein dreidimensionales Bild im Realraum von der Scheibe

errechnen, das Ergebnis ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Die Skalen sind stark verzerrt, in der horizontalen Ebene sind Millimeter, in der vertikalen Richtung Mikrometer dargestellt. Die Krümmung ist fast ideal sphärisch, mit einem Krümmungsradius von $\sim 14\,\mathrm{m}$. Die neue Oberfläche des Scheibchens ist konkav, die alte konvex gekrümmt. Die ersten Tieftemperaturmessungen an der Scheibe wurden durchgeführt, bevor die Krümmung experimetell nachgewiesen wurde, es ist also nicht klar, wann genau die Verbiegung der Scheibe stattgefunden hat: direkt nach der Politur oder im Laufe der Wochen danach oder erst nach Durchlaufen des Phasenüberganges im Kryostaten.

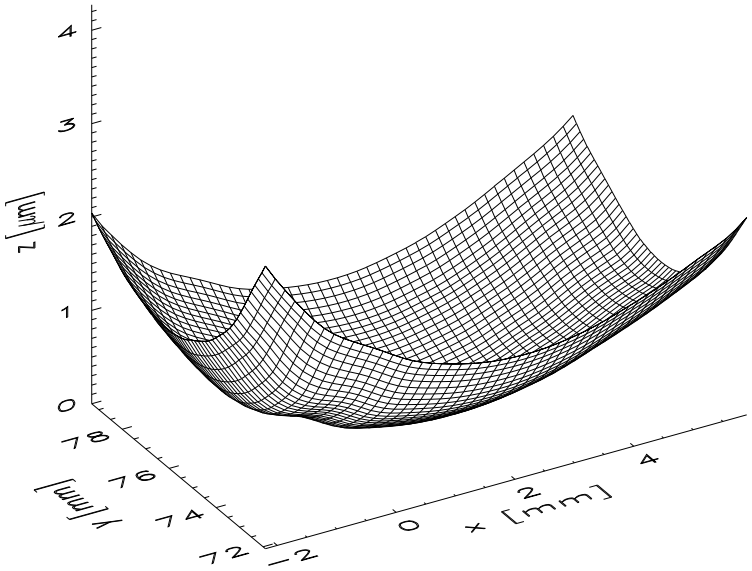


Abbildung 7.14.: *Darstellung der Verbiegung der Scheibe im realen Raum. Die Scheibe ist sphärisch gekrümmt mit einem Krümmungsradius von $\sim 14\,m$. In dieser Darstellung ist die neue Seite des Scheibchens oben, die alte, unbehandelte Seite ist unten.*

Bei der tiefenabhängigen Messung war der Strahlfleck horizontal 2 mm breit. Daher tragen bei einem ω_2-scan verschiedene Bereiche der Probe bei, man misst eine Überlagerung von vielen scharfen Peaks, deren jeweilige Breite durch die intrinsische Mosaizität bestimmt wird, deren Peakposition aber variiert. Insgesamt führt der 2 mm breite Strahl so zu einem ca. 4" breiten, fast rechteckigen Reflexprofil. Die tatsächliche Mosaizität der Scheibe in Abhängigkeit von der Position im Kristall konnte also auf diese Weise nicht festgestellt werden.

Zur Ergänzung der tiefenabhängigen Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung wurde die Oberfläche des Float-zone-Kristalls zusätzlich am Messplatz D4 mit einer Photonenenergie von 20 keV untersucht. Bei dieser Energie ist der Absorptionskoeffizient deutlich größer als bei 100 keV-Photonen. Die Absorptionslänge wurde bestimmt, indem die Transmission durch das $560\,\mu$m dicke Scheibchen gemessen wurde. Es ergab sich $1/\mu \sim 55\,\mu$m. Die Beugungsexperimente wurden mit einem $50 \times 50\,\mu\mathrm{m}^2$-Strahl am (200)-Reflex in Bragg-Geometrie durchgeführt, so dass nur der oberflächennahe Bereich von einigen $10\,\mu$m zur Streuung beiträgt. Als Monochromator und Analysator wurden jeweils (220)-Reflexe perfekter Silizium-Kristalle in Bragg-Geometrie verwendet.

Es zeigt sich, dass die Streuprofile der verschiedenen Oberflächen des Float-zone-Kristalls stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen [Abb. 7.15]. Die Rockingkurven an der alten Seite der Scheibe und an der Restblockoberfläche sind wesentlich breiter als die an der neuen Seite der Scheibe. Durch Translation der Probe konnte auch eine Ortsauflösung in der Oberflächenebene erreicht werden. Die Streuprofile waren für die einzelnen Oberflächen fast ortsunabhängig, nur die Blockoberfläche zeigte eine Besonderheit: Am äußersten Rand der Oberfläche, in einer Entfernung von etwa $100\,\mu$m zur Kante entspricht die Mosaizität der der

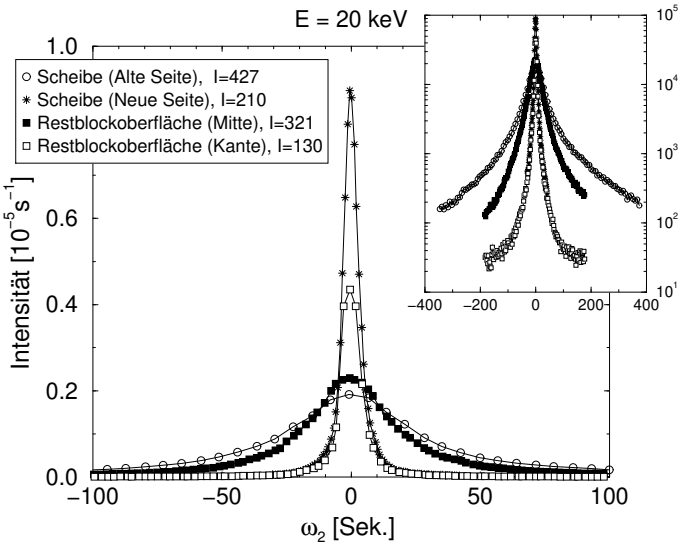


Abbildung 7.15.: *Rockingkurven am (200)-Reflex an den verschiedenen Float-zone-Kristall-Oberflächen, gemessen mit 20 keV-Röntgenstrahlung. Die Mosaizitäten an der alten Seite der Scheibe und am Restblock sind wesentlich größer als auf der neuen Seite der Scheibe und an den Ecken des Float-zone-Blocks. In der logarithmischen Darstellung oben rechts im Bild werden die stark unterschiedlichen Intensitätsausläufer deutlich. In der Legende sind zusätzlich die jeweiligen integralen Intensitäten I angegeben.*

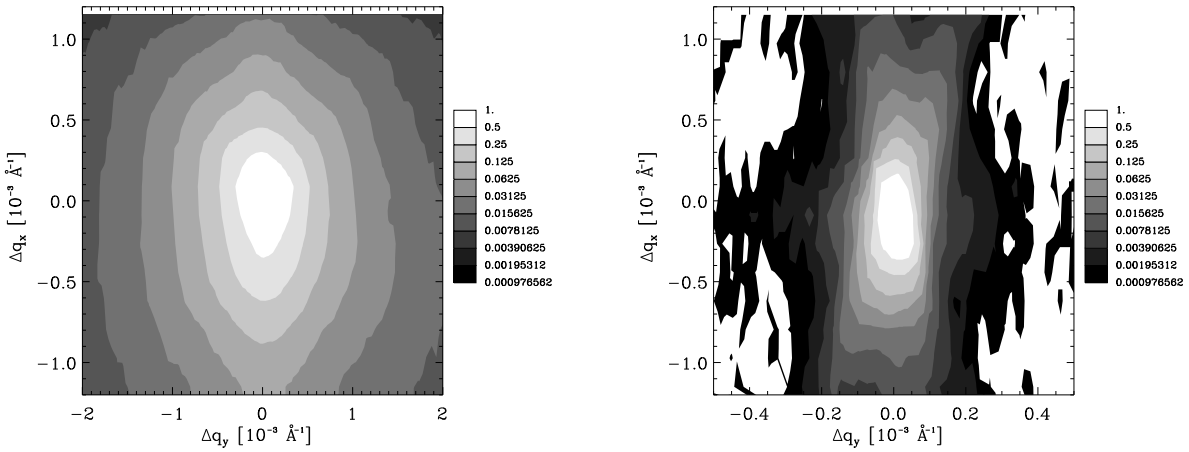
neuen Seite der Scheibe. Dieses Phänomen konnte an allen vier Kanten der Oberfläche beobachtet werden. Auch in den Intensitätsausläufern [siehe Abb. 7.15 oben rechts] sieht man klare Unterschiede zwischen den vier Positionen. Sehr starke Ausläufer findet man auf der alten Oberfläche der Scheibe, etwas weniger ausgeprägt sind die Ausläufer in der Mitte der Oberfläche des Float-zone-Restblocks Die beiden anderen Rockingkurven fallen für große ω sehr schnell und vor allem in gleicher Weise ab.

Die integralen Intensitäten I [siehe Abb. 7.15] der vier dargestellten Rockingkurven liefern das gleiche Ergebnis wie die Messungen am BW5 mit 100 keV Röntgenstrahlung: An der alten Oberfläche der Scheibe und an der Oberfläche des Restblocks ist die integrale Intensität deutlich größer als auf der Rückseite der Scheibe. Die geringe Intensität an der Block-Kante ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass nicht der gesamte Strahlquerschnitt die Probe getroffen hat.

Ein weiterer Beleg für den krassen Unterschied der beiden Seiten des Float-zone-Scheibchens ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Hier sind jeweils 15 ω_2-Scans bei unterschiedlichen Analysatorstellungen vorgenommen worden. Es ergibt sich ein dreidimensionales Bild des Streuprofils in der (q_x, q_y)-Ebene. In Bild 7.16(a) sieht man das Streuvolumen der alten Seite, Bild 7.16(b) zeigt das Streuvolumen der neuen Seite der Scheibe. Auf der neuen Seite erkennt man die Struktur des Auflösungselements, d.h. die Mosaizität ist geringer als die instrumentelle Auflösung, die Seite ist also kristallographisch nahezu perfekt. Auf der anderen Seite hingegen ist die Struktur des Auflösungselements komplett von dem breiten Streuprofil der Probe überdeckt, dabei ist die q_y-Achse bereits um einen Faktor 4 im Vergleich zur neuen Seite gestreckt worden.

Zusammenfassend ergeben die Charakterisierungen der Float-zone-Kristalle folgendes Bild:

- Im Inneren des Restblocks ist der Kristall nahezu perfekt. Mit Annäherung an die Oberfläche erhöht sich die Mosaizität, der Kristall streut in zunehmendem Maß kinematisch, es erhöht sich die integrale Reflektivität. Außerdem wird parallel dazu ein Anstieg der



(a) Alte Seite

(b) Neue Seite

Abbildung 7.16.: *Vergleich des Streuvermögens in der (q_x, q_y)-Ebene der beiden Oberflächen der Scheibe. In der Konturgrafik der neuen Seite (b) erkennt man das Auflösungselement des Diffraktometers, die Mosaizität der alten Seite (a) ist sehr viel breiter als die Auflösungsfunktion. In den weißen Außenbereichen in Bild (b) ist die Intensität praktisch Null.*

Verspannungen beobachtet, die sich durch die erhöhten Gitterparametervariationen ausdrücken. Zusätzlich zeigen sich starke Intensitätsausläufer des Braggpeaks, die ebenfalls ein Indiz für Verspannungen in der Probe sind.

- Die polierte neue Seite der Scheibe, die genauso behandelt wurde wie die Schnittfläche des Restblocks, zeigt dasselbe Verhalten wie der Restblock im Inneren. Diese Seite ist nahezu ebenso perfekt wie das Innere des Restblocks, sie weist lediglich einen leicht erhöhten Wert für $\Delta d/d$ im Vergleich zum Blockinneren auf. Der Braggpeak hat deutlich kleinere Intensitätsausläufer als die Oberfläche des Float-zone-Restblocks, die Verspannungen sind dementsprechend geringer an dieser Oberfläche.

- Der Kantenbereich der Oberfläche des Restblocks zeigt im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die perfekte Seite der Scheibe.

- Die alte Oberfläche der Scheibe ist in jeder Hinsicht „schlechter“ als alle anderen Oberflächen, am ehesten noch mit der Restblockoberfläche zu vergleichen. Die stark erhöhte Mosaizität weist auf Netzebenenverkippungen $\gg 0.5''$ hin. Die weiten Ausläufer des Braggpeaks deuten auf erhebliche Verspannungen, z.B. durch Versetzungen im oberflächennahen Bereich hin.

- Das Scheibchen ist makroskopisch gekrümmt, obwohl die Oberfläche des Restblocks perfekt plan ist.

Die Deutung der beobachteten Effekte erfordert eine Analyse der Ursache für die Krümmung des Scheibchens. Die Krümmung trat ohne äußere Einwirkungen auf. Vor dem Abschneiden der Scheibe konnte an der Oberfläche des ursprünglichen Blocks bereits ein Spannungsgradient beobachtet werden. Die Daten aus [RDS+97] zeigen den Anstieg von Mosaizität und

Gitterparametervariation in den obersten $\sim 100\,\mu$m. Man kann davon ausgehen, dass zusätzlich im Inneren des nahezu perfekten Float-zone-Blockes, ähnlich wie in perfektem Silizium langreichweitige Verzerrungsfelder existierten, die sich wegen der hohen Perfektion der Probe nicht abbauen konnten. Die Verspannungen könnten bereits beim Kristallwachstum entstanden sein.

Durch das Abschneiden der Scheibe und die anschließende Politur der beiden Sägeflächen erhält man folgende Situation: Der Spannungsgradient in der Scheibe ist sehr groß, und aufgrund der geringen Dicke der Scheibe kann diese sich verbiegen, um einen Teil des Gradienten abzubauen. Dadurch können die langreichweitigen Verzerrungsfelder an der neuen Seite der Scheibe relaxieren, die alte Seite ist jedoch weiterhin voll von Defekten, wie z.B. Versetzungen.

Der Restblock hat durch seine große Dicke nicht diese Relaxationsmöglichkeit. Die im Inneren des Blockes weiterhin existierenden Verzerrungsfelder bleiben erhalten, und an der Oberfläche des Restblockes bildet sich ein Spannungsgradient. An den Kanten des Restblocks besteht jedoch eher die Möglichkeit zur Relaxation. Die Verspannungen können dort abgebaut werden und dadurch wird der Kantenbereich so perfekt wie die neue Seite der Scheibe.

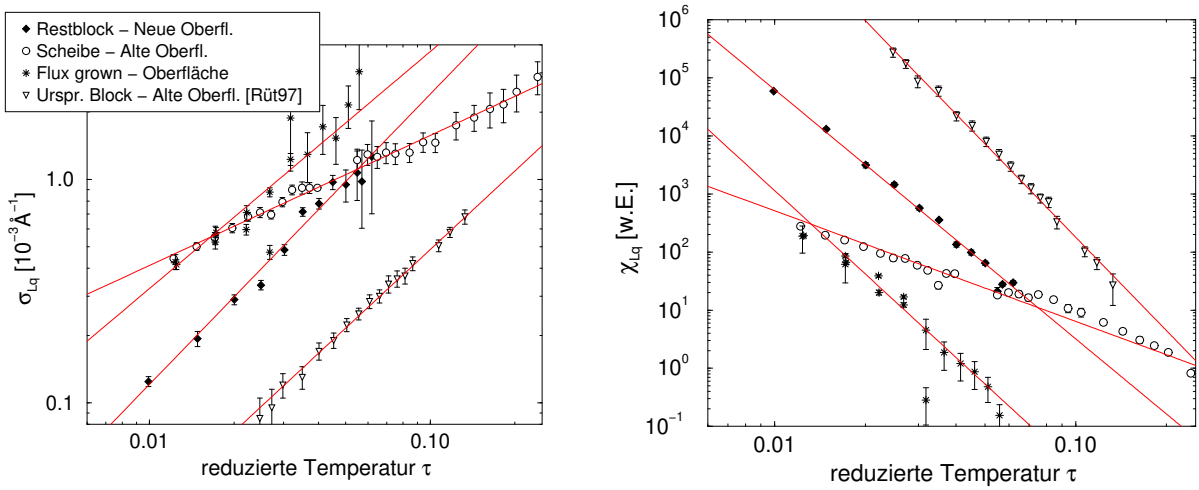
Der Einfluss dieser Effekte auf das Auftauchen der scharfen Komponente wird als nächstes diskutiert.

7.3.3. Diskussion der Ergebnisse für die scharfe Komponente

Der Anteil der scharfen Komponente an der kritischen Streuung variiert stark mit der Art der Proben und auch mit dem Oberflächenanteil des jeweils zur Beugung beitragenden Kristallvolumens. Ein bis zwei Kelvin oberhalb der Phasenübergangstemperatur ist in allen Proben zumindest ein schwacher Beitrag der scharfen Komponente zu sehen. Eine sinnvolle Trennung der beiden Streuanteile ist allerdings nur in wenigen Fällen möglich, und zwar jeweils im oberflächennahen Bereich des Flux-grown-Kristalls, des Float-zone-Restblocks und der alten Oberfläche des Float-zone-Scheibchens. Diese Proben haben kristallographisch gesehen einen hohen Perfektionsgrad. Bei allen anderen Proben ist das Signal der scharfen Komponente in der Nähe von T_c um Größenordnungen kleiner und wird deshalb im Weiteren als nicht-existent betrachtet.

An den drei Oberflächen mit einem starken Beitrag der zweiten Längenskala konnten die Temperaturverläufe der Halbwertsbreite σ_{Lq} und der Suszeptibilität χ_{Lq} mit Potenzgesetzen angepasst werden [Abbildung 7.17]. Zum direkten Vergleich sind auch die Ergebnisse an der Oberfläche des ursprünglichen Float-zone-Blocks vor dem Schnitt aus [Rüt97] in der Grafik dargestellt. Auf den ersten Blick erkennt man, dass sich wiederum das Temperaturverhalten der scharfen Komponente auf der alten Seite der Scheibe grundlegend von allen anderen Kurven unterscheidet. Außerdem stellt man fest, dass der absolute Wert der Halbwertsbreite, gemessen im oberflächennahen Bereich des ursprünglichen Float-zone-Kristalls, d.h. vor dem Abschneiden der Scheibe, wesentlich geringer war als danach, die Suszeptibilität dagegen deutlich höher. Dieser interessante Punkt ist bisher nicht verstanden.

Die angepassten Werte für die kritischen Exponenten γ_s und ν_s sind in Tabelle 7.4 aufgelistet. Klammert man die alte Oberfläche der Scheibe aus, so stimmen die Exponenten zumindest näherungsweise überein. Für ν_s ergibt sich ein ähnlicher Wert wie für den entsprechenden Exponenten ν_b der breiten Komponente. γ_s ist jedoch deutlich größer als der analoge Wert γ_b. Für



(a) Inverse Korrelationslänge

(b) Suszeptibilität

Abbildung 7.17.: *Inverse Korrelationslänge (a) und Suszeptibilität (b) der scharfen Komponente am Float-zone-Block vor und nach dem Schnitt, der alten Oberfläche der Scheibe und dem Flux-grown-Kristall. Aus den Anpassungen der Potenzgesetze ergeben sich die kritischen Exponenten ν_s und γ_s.*

	ν_s	γ_s	γ_s/ν_s
Flux-grown	1.1(1)	4.8(1)	**4.4(4)**
Float-zone			
Restblock			
Oberfläche	1.30(5)	4.29(10)	**3.30(14)**
Scheibe			
Alte Oberfläche	0.58(5)	1.9(2)	**3.3(4)**
Ursprünglicher Block			
Oberfläche [Rüt97]	1.17(4)	5.33(9)	**4.6(2)**

Tabelle 7.4.: *Messwerte für die kritischen Exponenten γ_s und ν_s für die scharfe Komponente.*

das Verhältnis von γ_s und ν_s ergibt sich in etwa 4, also gerade das Doppelte des Verhältnisses γ_b/ν_b für die breite Komponente.

Eine mögliche Erklärung für die Verletzung des Skalengesetzes $\gamma = (2-\eta)\cdot\nu$ liegt in der Definition der Kurvenform der scharfen Komponente. Die beiden Kurvenformen

$$I_{Lq} = \frac{\chi_{Lq}}{\left(1+\left(\frac{\mathbf{q}}{\sigma_{Lq}}\right)^2\right)^2} = \hat{\chi}_{Lq}(\mathbf{q},T) \tag{7.3}$$

und

$$I_{Lq} = \left(\frac{\chi'_{Lq}}{1+\left(\frac{\mathbf{q}}{\sigma_{Lq}}\right)^2}\right)^2 = \hat{\chi}'^2_{Lorentz}(\mathbf{q},T) \tag{7.4}$$

unterscheiden sich nur in der Definition der Suszeptibilität. Alle präsentierten kritischen Exponenten wurden analog zu [Cow96a] mit der Kurvenform aus Gleichung 7.3 ermittelt. Nimmt man jedoch an, dass das Signal der scharfen Komponente nicht einfach proportional zur Suszeptibilität $\hat{\chi}_{Lq}(\mathbf{q},T)$ ist, sondern proportional zum Quadrat der (lorentzförmigen) Suszeptibilität $\hat{\chi}'_{Lorentz}(\mathbf{q},T)$, so folgt $\chi'_{Lq} = \sqrt{\chi_{Lq}}$. Damit ergibt sich für den kritischen Exponenten $\gamma'_s = \gamma_s/2$, und das Skalengesetz ist im Wesentlichen gut erfüllt. Die Messwerte für die kritischen Exponenten legen also nahe, dass die bisherige Definition der Kurvenform der scharfen Komponente nicht zutreffend war. Nur mit der Definition 7.4 ist auch für die scharfe Komponente ein universelles Verhalten zu beobachten.

Die scharfe Komponente taucht also nur in der Nähe (maximal 100 μm) der Kristalloberflächen in kristallographisch hochwertigen Proben auf. Das Phänomen wird jedoch nahezu vollständig unterdrückt, wenn eine *verspannungsfreie* Oberfläche vorliegt, was von der präparierten Seite der gekrümmten Scheibe angenommen wird. Danach führen nur Verspannungen in oberflächennahen Bereichen zum Auftreten der zweiten Längenskala in der kritischen Streuung. Die Messungen zeigen eindeutig, dass durch die Relaxation des Float-zone-Scheibchens die neue Seite, an der keine scharfe Komponente zu beobachten ist, kristallographisch fast genauso perfekt ist wie das Innere des Float-zone-Restblocks, wo ebenfalls keine scharfe Komponente gefunden wird.

Das Auftauchen der scharfen Komponente ist gekoppelt mit einer Zunahme von Netzebenenverkippungen und Verspannungen, was an der Oberfläche des Float-zone-Restblocks, der alten Oberfläche der Float-zone-Scheibe und an der Oberfläche des Flux-grown-Kristalls zu beobachten ist. In den Verneuil-Proben, deren Mosaizitäten und Gitterparametervariationen im Kristallinneren um teilweise mehr als eine Größenordnung über den jeweiligen Werten im oberflächennahen Bereich perfekter Proben liegen, ist dagegen der Anteil der zweiten Längenskala an der kritischen Streuung marginal. Möglicherweise verursachen langreichweitige Verspannungen in Oberflächennähe die langreichweitigen Korrelationen oberhalb der Phasenübergangstemperatur. Defekte wie z.B. Versetzungen im Kristallinneren scheinen ab einem gewissen Punkt die Ausbildung der langreichweitigen Korrelationen und somit das Auftauchen der scharfen Komponente zu verhindern.

Diese Deutung entspricht dem Ansatz von COWLEY, der in Kapitel 4.1.3 erläutert worden ist. Seine Idee ist, dass die Verzerrungsfelder an den Ordnungsparameter koppeln und deshalb die freie Energie des Systems beeinflussen. An der Oberfläche existieren dann aufgrund der veränderten Randbedingungen elastische Oberflächenwellen, die oberhalb von T_c einen scharfen Streubeitrag in der kritischen Streuung verursachen könnten. Problematisch ist jedoch, dass diese Theorie die Koexistenz der beiden Streubeiträge in ein und demselben Volumenelement mit Abmessungen von der Größenordnung der Korrelationslänge ausschließt. Die Experimente zeigen dagegen, dass der Beitrag der breiten Komponente unabhängig vom Auftachen der zweiten Längenskala ist. Aufgrund der Laue-Geometrie in den hier gezeigten Röntgenbeugungsexperimenten sind jedoch die untersuchten Volumenelemente deutlich größer als die Korrelationslängen, so dass durch die Mittelung über unterschiedliche Bereiche eine scheinbare Koexistenz der beiden Streuanteile vorliegen könnte.

Die beiden anderen Erklärungsmodelle zur Existenz der zweiten Längenskala [Kapitel 4.1.1 und 4.1.2] können den universellen Charakter der scharfen Komponente nicht zufriedenstellend erklären. In beiden Fällen wird die Anhäufung von Defekten, wie z.B. Versetzungen, im oberflächennahen Bereich für den zusätzlichen Streubeitrag in der kritischen Streuung verantwortlich gemacht. Ob sich nun Ordnungsparametercluster in der Nähe der Defekte bil-

den [Abschnitt 4.1.2] oder die von den Defekten produzierten Verzerrungsfelder das kritische Verhalten verändern [Abschnitt 4.1.1], die scharfe Komponente sollte jeweils stark von der Defektkonzentzration abhängen, was in den vorliegenden Messungen nicht gefunden wurde. Diese Modelle bieten keine Erklärung dafür, dass in den Verneuil-Kristallen nur die breite Komponente auftaucht, obwohl gerade in den reduzierten Kristallen eine erhebliche Zahl von Defekten nachgewiesen werden konnte.

7.4. Zusammenfassung aller Messergebnisse zum kritischen Verhalten von $SrTiO_3$

Die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Daten zum kritischen Verhalten in $SrTiO_3$ liefern folgendes Gesamtbild:

Die „gewöhnliche“ kritische Streuung, oder breite Komponente, lässt sich für alle Proben auf der Basis der Renormierungsgruppentheorie verstehen. Die gemessenen kritischen Exponenten sind trotz unterschiedlicher Defektkonzentrationen universell und lassen sich sehr gut erklären.

Die Existenz von Sauerstofffehlstellen in der Kristallmatrix wirkt sich nur dann auf das kritische Verhalten aus, wenn die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen größer ist als der mittlere Abstand der Defekte. In diesem Fall ergibt sich aus den Experimenten für die kritischen Exponenten $\nu_b = 1.19(4)$ und $\gamma_b = 2.89(4)$. Diese Messwerte wurden durch die Berücksichtigung der Existenz lokaler Ordnungsparameterkondensate in der Umgebung der Punktdefekte auch theoretisch modelliert. Unter diesen Randbedingungen bestimmt die Dichte der Sauerstoffdefekte nur die Temperaturskala, bei der der Übergang von den Exponenten des Idealsystems zu denen des Defektsystems stattfindet, nicht jedoch die absoluten Werte der kritischen Exponenten. Diese Vorstellung wurde durch die Messungen an Proben unterschiedlicher Defektkonzentration verifiziert. Die Proben mit sehr geringen Defektdichten zeigten im Messbereich die renormierungsgruppentheoretischen Exponenten ($\nu \sim 0.7$, $\gamma \sim 1.4$) des ungestörten Systems.

Für die Phasenübergangstemperatur ergibt sich eine interessante Ortsabhängigkeit. An der Oberfläche des Float-zone-Restblocks steigt T_c leicht an, dort taucht auch die scharfe Komponente auf. Der gleiche Effekt wurde zuvor auch an der ursprünglichen Blockoberfläche vor dem Schnitt gesehen. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Annahme, dass durch die Existenz von Verzerrungsfeldern die kritische Temperatur zu positiven Werten hin verschoben wird. An der neuen Oberfläche der Scheibe ist T_c eher kleiner als im Kristallinneren. Die Ursache der T_c-Erniedrigung ist bisher nicht geklärt.

Das Auftauchen der scharfen Komponente hat keinerlei Einfluss auf das Verhalten der breiten Komponente, die Effekte sind unabhängig voneinander. Die breite Komponente ist an allen untersuchten Positionen des Float-zone-Kristalls identisch, obwohl die kristallographischen Parameter und die Phasenübergangstemperatur eine starke Ortsabhängigkeit aufweisen.

Bei den Messungen am Float-zone-Kristall zeigt sich, dass der Kristall im Inneren des Blocks nahezu perfekt ist. Auch die neue Seite der Scheibe und der Kantenbereich der Oberfläche des Restblocks besitzen die gleichen Eigenschaften wie das Innere des Restblocks, dagegen findet man parallel zum Auftauchen der scharfen Komponente an der Oberfläche des Restblocks und an der alten Seite der Scheibe vermehrt Netzebenenverkippungen und Gitterverspannungen auf. Die Scheibe ist sphärisch mit einem Radius von $\sim 14\,\mathrm{m}$ gekrümmt.

Die Krümmung trat vermutlich aufgrund des hohen vorhandenen Spannungsgradienten in der dünnen Scheibe auf. Als Folge dieser Krümmung konnten sich Verzerrungsfelder an der neuen Seite des Scheibchens abbauen, die scharfe Komponente trat an dieser Seite deshalb nicht auf. Die alte Seite des Scheibchens jedoch ist sehr viel stärker gestört, so dass dort nicht nur die Mosaizität und die Gitterparametervariationen stark ansteigen, sondern auch die Charakteristik der kritischen Streuung ein anderes Verhalten zeigt. Dies gilt insbesondere für die scharfe Komponente. Die kritische Temperatur fällt an dieser Oberfläche stark ab, und sie unterscheidet sich auch quantitativ von den Messwerten aus [Die97]. Geht man davon aus, dass die langreichweitigen Verzerrungsfelder in der Scheibe komplett abgebaut werden konnten, so ist der verbleibende scharfe Streubeitrag der kritischen Fluktuationen an der alten Oberfläche auf die z.B. durch Versetzungen erzeugten Verzerrungsfelder zurückzuführen. Diese Vorstellung entspricht dann dem theoretischen Modell von ALTARELLI *et al.* [ANnP95]. Da diese Versetzungen an der neuen Seite der Scheibe fehlen, existieren dort keine Fluktuationen über zwei verschiedene Längenskalen. An der Oberfläche des Restblocks werden jedoch die langreichweitigen Verzerrungsfelder als Ursache für die scharfe Komponente in der kritischen Streuung angesehen. Dies entspricht dann mehr der Idee von COWLEY, nach der die scharfe Komponente durch elastische Obrflächenwellen hervorgerufen wird. Mit diesem Ansatz könnte der große Unterschied in den Charakteristika der scharfen Komponente an den Oberflächen des Float-zone-Kristalls erklärt werden.

Die scharfe Komponente taucht nur in kristallographisch nahezu perfekten Proben in der Nähe (bis zu $100\,\mu$m) der Oberfläche auf. Allerdings ist die zweite Längenskala an der verspannungsarmen neuen Oberfläche der Scheibe nicht zu beobachten, obwohl sie an der identisch präparierten Oberfläche des Blocks existiert. Die Existenz der scharfen Komponente ist gekoppelt mit einem Anstieg von Mosaizität und Gitterparametervariationen, das entspricht stärkeren Netzebenenverkippungen und Gitterverspannungen. Proben mit massiven Netzebenenverkippungen zeigen den Effekt der scharfen Komponente jedoch nicht oder zumindest nur sehr schwach. Dieses gilt sowohl für das Kristallinnere als auch den Bereich nahe der Oberfläche. Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass sich in den zu stark gestörten Proben die langreichweitigen Verzerrungsfelder, die die Ursache für das scharfe Streusignal sind, nicht ausbreiten können.

Die Messwerte für die kritischen Exponenten der scharfen Komponente deuten darauf hin, dass die Existenz der zwei Längenskalen ein universelles Phänomen ist, wobei aber angenommen werden muss, dass die bisher in der Literatur verwedete Kurvenform für den scharfen Streubeitrag nicht korrekt ist, sondern vielmehr durch ein Profil der Form $(\text{Lorentz})^2$ beschrieben werden muss.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Einer der wichtigsten Gründe für die Erforschung kritischer Phänomene ergibt sich aus der Beobachtung, dass sich unterschiedlichste Systeme mit den gleichen kritischen Exponenten beschreiben lassen. Seit der Entwicklung der Renormierungsgruppentheorie ist es sogar möglich, das Verhalten in der Nähe der Phasenübergangstemperatur vorherzusagen. Voraussetzung dafür ist jedoch meist die Gültigkeit der Translationsinvarianz im Kristall, die im Prinzip nur in idealen Proben gegeben ist. In der Realität existieren viele Arten von Störungen und Defekten in den Proben, für die das Universalitätsprinzip in Frage gestellt werden muss. Demnach ist zu erwarten, dass die Werte der kritischen Exponenten von der Konzentration und der Art der Defekte abhängen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene $SrTiO_3$-Kristalle untersucht, die mit unterschiedlichen Herstellungsverfahren gezüchtet wurden. Außerdem wurden die Proben unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unterzogen, so dass sich die Proben insgesamt sowohl in der kristallographischen Qualität als auch in der Anzahl der Sauerstofffehlstellen unterscheiden. Zunächst wurden die Defekte der einzelnen Proben charakterisiert. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie war es möglich, die Existenz von Sauerstofffehlstellen zu bestätigen und Defektkonzentrationen zu ermitteln. Durch Aufbringen von Mikrokontakten konnte eine Tiefenauflösung erreicht werden. Es zeigte sich, dass die Sauerstoffdefekte homogen in den Proben verteilt sind.

Die hochenergetische Röntgenstrahlung wurde genutzt, um die kristallographische Qualität und vor allem die kritischen Exponenten sowie die Phasenübergangstemperaturen zu bestimmen. Die Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur mit zunehmender Defektkonzentration konnte für die Verneuil-Kristalle quantitativ sehr gut bestätigt werden. Die starke T_c-Erniedrigung in den kristallographisch fast perfekten Proben ist jedoch nicht allein durch die Existenz der Sauerstofffehlstellen erklärbar. Trotz der stark unterschiedlichen Charakteristika der einzelnen Kristalle lassen sich die kritischen Exponenten für alle Proben hervorragend im Rahmen der Renormierungsgruppentheorie verstehen, wenn dabei die Existenz von lokalen Ordnungsparameterkondensaten berücksichtigt wird. Die Universalität wird nicht durch die Defekte eingeschränkt. Wenn der mittlere Abstand der Defekte kleiner ist als die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen, ändern sich die Werte der kritischen Exponenten zu universellen defektinduzierten Exponenten, die unabhängig von der Konzentration der Defekte sind. Lediglich die Temperaturskala, in der der Übergang von den Exponenten des reinen Systems zu den Exponenten des Defektsystems erfolgt, wird durch die Defektkonzentration festgelegt.

Das universelle Verhalten wird auch durch die Beobachtung von Korrelationen auf zwei unterschiedlichen Längenskalen in Frage gestellt. In einem oberflächennahen Bereich von bis zu $100\,\mu$m kann parallel zum Anstieg von Mosaizität und Gitterparametervariationen eine scharfe Komponente in der kritischen Streuung beobachtet werden. In dieser Arbeit konnte der direkte Zusammenhang zwischen Mosaizität, Gitterparametervariationen und scharfer Komponente bestätigt werden. Allerdings wird die scharfe Komponente bei stark erhöhter Mo-

saizität unterdrückt. In den fast perfekten Proben ist der Anteil der scharfen Komponente um Größenordnungen höher als in den kristallographisch schlechteren Verneuil-Kristallen. Ein überraschendes Ergebnis lieferte auch die Untersuchung der identisch präparierten Schnittflächen des Float-zone-Kristalls, die sich lediglich in der Dicke des Restkristalls unterscheiden. An der Oberfläche des Restblocks tritt die scharfe Komponente auf, wohingegen die Oberfläche der Scheibe keine scharfe Komponente, aber auch keinen Anstieg von Mosaizität und Gitterparametervariationen zeigt. Stattdessen wurde für die Scheibe eine makroskopische Krümmung festgestellt. Diese Krümmung wird als Folge der Relaxation des großen Spannungsgradienten in der Scheibe gesehen.

Langreichweitige Verzerrungsfelder in der Nähe der Oberfläche sind für das Auftauchen der zweiten Längenskala in den kritischen Fluktuationen verantwortlich. In Kristallen minderer Qualität können sich diese Verzerrungsfelder nicht über so große Distanzen ausbreiten, so dass der scharfe Beitrag in der kritischen Streuung nicht mehr beobachtet wird. Die Verbiegung der Scheibe führte dazu, dass die scharfe Komponente an der neuen, polierten Oberfläche der Scheibe nicht auftaucht. Dagegen führte an der alten Oberfläche der Scheibe die Existenz von Versetzungen zu Verspannungen in der Umgebung der Defekte, die ebenfalls zum Auftauchen einer scharfen Komponente in der kritischen Streuung führten, jedoch mit stark von den übrigen Proben abweichenden Charakteristika. Möglichweise ist der Ursprung der scharfen Komponente also nicht für alle Proben der Gleiche. Die Änderung des kritischen Verhaltens aufgrund defektinduzierter Verzerrungsfelder wurde von ALTARELLI *et al.* [ANnP95] theoretisch beschrieben, diese Theorie kann zumindest qualitativ das Verhalten an der alten Oberfläche der Scheibe erklären. Die Ursache für die scharfe Komponente an der Oberfläche des Restblocks könnten elastische Oberflächenwellen sein, die durch die Kopplung der langreichweitigen Verzerrungsfelder an den Ordnungsparameter in der Nähe der Oberfläche entstehen. Den theoretischen Ansatz zur Beschreibung dieses Phänomens lieferte COWLEY [Cow96a]. Jedoch fehlt bisher ein quantitativer Zugang zu diesem Problem.

Zur Bestätigung der hier vorgestellten Ergebnisse wäre die Untersuchung der kritischen Streuung an der neuen Oberfläche der Scheibe interessant, wobei man durch eine mechanische Biegevorrichtung Verspannungen in die Probe einbringen könnte. Dann sollte nach den Ergebnissen dieser Arbeit die scharfe Komponente auftauchen. Mit einer geschickten Konstruktion könnte die mechanische Verbiegung sogar in situ durchgeführt werden, also während der Messung im Kryostaten. Zur Bestätigung der Ergebnisse zur breiten Komponente wäre es wünschenswert, die kritische Streuung in den verschiedenen Proben über einen sehr großen Temperaturbereich, ähnlich wie beim Float-zone-Restblock, zu untersuchen. Die Beobachtung des Crossover-Verhaltens in verschiedenen Proben wäre eine wichtige Voraussetzung für die Weiterentwicklung der theoretischen Überlegungen. Außerdem sollte man versuchen, z.B. die reduzierte Probe zu oxidieren und erneut zu untersuchen. Die kritischen Exponenten sollten dann wieder kleiner werden.

Insgesamt belegen die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zum kritischen Verhalten in $SrTiO_3$, dass man bei der Untersuchung von strukturellen Phasenübergängen, insbesondere des kritischen Verhaltens von Festkörpern sehr vorsichtig sein muss. Die Physik des Festkörpers unterscheidet sich nicht nur in den obersten Atomlagen drastisch vom Volumenverhalten. In der Tat zeigt ein großer Bereich in der Nähe der Oberfläche, in der Größenordnung von bis zu $100\,\mu$m, in vielen Eigenschaften ein deutlich vom Kristallinneren abweichendes Verhalten. Auch der Einfluß von Punkt-, Linien- oder Flächendefekten, sowie von Spannungsfeldern ist von großer Bedeutung für das physikalische Verhalten des jeweiligen Systems und muss deshalb berücksichtigt werden.

Tieftemperaturverhalten des Ordnungsparameters

A

Bisher wurden die Eigenschaften von $SrTiO_3$ im Hinblick auf den kubisch-zu-tetragonalen Phasenübergang bei $\sim 105\,\mathrm{K}$ untersucht, insbesondere war dabei das kritische Verhalten oberhalb von T_c von Interesse. Jedoch ist auch das Verhalten des Systems weit unterhalb des strukturellen Übergangs sehr interessant.

MÜLLER *et al.* [MBT91] schlugen auf der Basis von Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen die Existenz einer zusätzlichen Phase unterhalb von $T_q = 37\,\mathrm{K}$ vor, der sogenannten Müller-Phase. Dabei fanden sie eine Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur T_q von einem äußeren uniaxialem Druck in [111]-Richtung. Ein Überblick über die bisherigen experimentellen Ergebnisse wird in Kapitel A.1 gegeben, dabei werden auch einige theoretische Erklärungsmodelle zu den beobachteten Tieftemperaturphänomen vorgestellt. Zur Überprüfung der Druckabhängigkeit wurde für die Beugungsexperimente am BW5 eine uniaxiale Druckvorrichtung konstruiert und angefertigt, die technischen Einzelheiten dazu werden in Abschnitt A.3 beschrieben.

Daran anschließend werden die Messungen am $SrTiO_3$ unter uniaxialem Druck vorgestellt. Zur Diskussion über die Existenz der Müller-Phase ist die Art der Datenanpassung von hoher Bedeutung. Deshalb werden die Details der Anpassungen hier erläutert und die Unterschiede der Methoden herausgearbeitet. Im Anschluss daran werden neuere Anpassungen an die Daten aus [Hün97, HMNS99] gezeigt. Zum Schluß werden die Ergebnisse zusammengefasst und im Hinblick auf die Frage nach der Existenz der Müller-Phase diskutiert.

A.1. Die quantenparaelektrische Phase

$SrTiO_3$ ist ein gutes Dielektrikum, d.h. es besitzt eine hohe Dielektrizitätskonstante. Der Grund dafür ist die hohe Polarisierbarkeit des Gitters durch die leichte Verschiebbarkeit der Titan- und Strontiumkationen gegenüber den Sauerstoffanionen. Betrachtet man den Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten [Abb. A.1], so erkennt man in der eingebetteten Grafik bei hohen Temperaturen zunächst einen Verlauf gemäß dem Curie-Weiß-Gesetz $\varepsilon \propto (T - T_c)^{-1}$, dann jedoch eine Sättigung unterhalb von etwa $10\,\mathrm{K}$ [MB79]. Aus dem linearen Verlauf der inversen Dielektrizitätskonstanten bei hohen Temperaturen ergibt sich eine hypothetische Curie-Temperatur von $T_c = 35.5\,\mathrm{K}$.

Aufgrund dieser Charakteristik nennt man $SrTiO_3$, genau wie z.B. $KTaO_3$, *incipient ferroelektrisch*. Ein Phasenübergang in den ferroelektrischen Zustand findet nicht statt, das System bleibt bis zum absoluten Nullpunkt paraelektrisch. In der ferroelektrischen Phase sind die Anionen und Kationen auch ohne äußeres Feld gegeneinander verschoben, z.B. in $BaTiO_3$. Der Grund für die Unterdrückung des Phasenübergangs ist die quantenmechanische Nullpunktsschwingung der Ionen. Die Amplitude der Nullpunktsschwingung des Titanions ist größer als die ferroelektrische Verschiebung des Ions bei $T = 0$ [JP99], deshalb bleibt das System nach

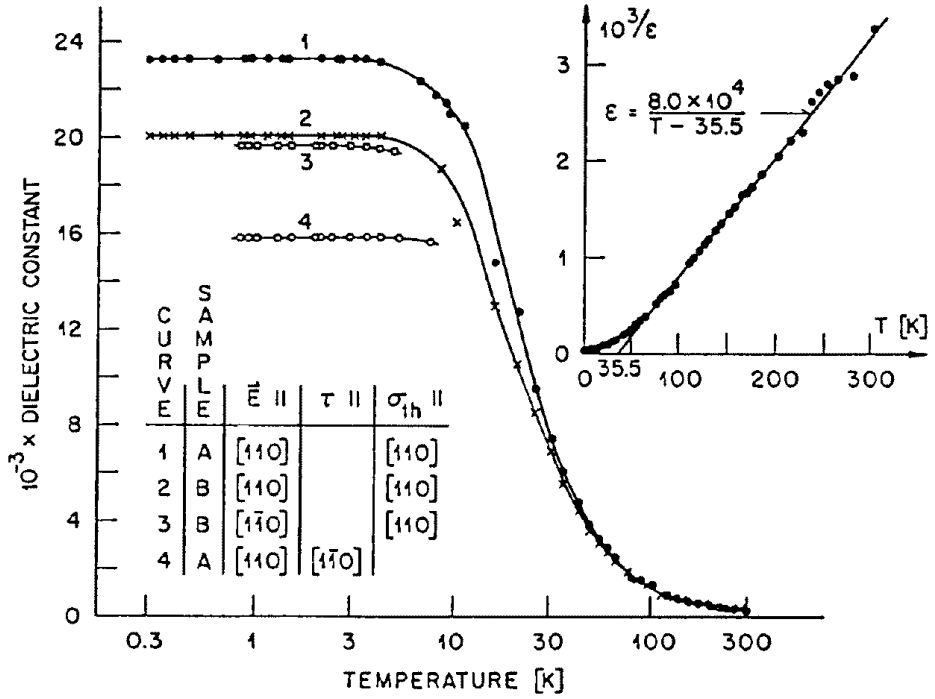


Abbildung A.1.: *Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten* ε_{110} *und* $\varepsilon_{1\bar{1}0}$ *in monodomänen* $SrTiO_3$*-Proben. In der Abbildung oben rechts ist die inverse Dielektrizitätskonstante gegenüber der Temperatur aufgetragen, die Gerade beschreibt den klassisch erwarteten Verlauf nach dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation bis zur T-Achse ergibt* T_c *= 35.5 K [MB79].*

außen paraelektrisch, die langreichweitige ferroelektrische Ordnung kann sich nicht ausbilden. Dieser Quanteneffekt beeinflusst sogar auch noch den strukturellen Übergang bei 105 K in $SrTiO_3$. Ohne die Quantenfluktuationen würde der Übergang bei wesentlich höheren Temperaturen stattfinden. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationsrechnungen konnte eine Reduzierung der Phasenübergangstemperatur von 130 K auf 110 K gezeigt werden [ZV96]. Die Quantenfluktuationen alleine reichen jedoch nicht aus, um den Übergang in die ferroelektrische Phase zu unterdrücken. Zusätzlich wirkt auch die tetragonale Verzerrung in der Tieftemperaturphase der Kondensation der ferroelektrischen Mode entgegen, und nur als Summe beider Effekte findet der Übergang nicht statt [YKI$^+$00]. Wird die tetragonale Verzerrung, wie z.B. in dünnen Filmen, unterdrückt, so geht das System bei tiefen Temperaturen in die ferroelektrische Phase über [Cou00]. Das System $SrTiO_3$ befindet sich also sehr nahe am Rande einer Instabilität, schon kleinste Veränderungen der Kristallzusammensetzung, z.B. Dotierung mit 0.2% Ca führen zu einem ferroelektrischen Übergang [BM84]. MÜLLER führte für den Zustand des Systems unterhalb der extrapolierten Curie-Temperatur den Begriff *quantenparaelektrisch* ein [MB79].

Bei ESR-Untersuchungen des Ordnungsparameterverhaltens im quantenparaelektrischen Bereich stellten MÜLLER *et al.* eine Abweichung des Temperaturverlaufs von der klassischen Vorhersage fest [MBT91]. Unterhalb von einer Temperatur $T_q \approx 38$ K beobachteten sie eine mit fallender Temperatur kontinuierlich ansteigende Diskrepanz zwischen den gemessenen und den theoretischen Werten. Dieser zusätzliche Beitrag zum Ordnungsparameter wurde als ein weiterer Ordnungsparameter gedeutet, der einen Phasenübergang bei T_q beschreibt und

mit dem primären Ordnungsparameter gekoppelt ist. Als Mechanismus schlug MÜLLER vor, dass die Nullpunktsfluktuationen, die die paraelektrische Phase stabilisieren, unterhalb von T_q kohärent werden. Das Einsetzen der Kohärenz entspricht dann dem Phasenübergang. In der Literatur wird dieser Zustand häufig als *Müller-Phase* bezeichnet.

Zur Klärung, ob diese Müller-Phase existiert, wurden in letzter Zeit eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Dabei traten sehr oft überraschende Effekte im quantenparaelektrischen Bereich auf, die teilweise mit der Müller-Phase in Verbindung gebracht wurden. Sowohl die Dispersion, als auch die Energie einiger transversaler akustischer (TA) Phononmoden verhielt sich anomal im Temperaturbereich um T_q [VPH$^+$92, CCH$^+$93]. Ebenfalls Anomalien zeigten die elastischen Konstanten in der Nähe von T_q [NMSF92] und der Debye-Waller-Faktor der Sauerstoffionen [FLM$^+$94]. Die nichtlineare Suszeptibilität, ein Maß für die ferroelektrischen Korrelationen zeigte ein Minimum bei 33 K, was als Anzeichen für Kohärenz aufgefasst wurde [HLV$^+$95, HNV$^+$96]. Insbesondere mit Hilfe von Brillouinspektroskopie konnten noch weitere Besonderheiten im quantenparaelektrischen Bereich festgestellt werden [HPCV95, HKC96, CHFT97]. Dagegen zeigte eine Strukturanalyse mit der Rietveld-Methode bis zu sehr tiefen Temperaturen keine Anomalien [KR96].

Die Ursache all dieser Beobachtungen in der quantenparaelektrischen Phase wird momentan in der Literatur kontrovers diskutiert. Es gibt einen Vorschlag, nach dem die Anomalien der Phononendispersionskurven auf die zufällige Entartung zweier soft-modes zurückzuführen sind [Sco95, SL97]. Die ferroelektrischen[1] Moden A_{2u} und E_u und die antiferrodistortiven Äste E_g und A_{1g} [siehe Seite 31] schneiden sich zweimal, bei 37 K und bei 70 K. Durch diese Entartung könnten Kopplungen zwischen diesen Moden zu unerwarteten Effekten bei diesen Temperaturen führen. Jedoch können nicht alle gemessenen Anomalien auf diese Ursache zurückgeführt werden [HAT$^+$98]. COURTENS *et al.* [Cou96] schlugen vor, daß in der quantenparaelektrischen Phase Bereiche existieren, die eine spontane Polarisation aufweisen, sich also in der ferroelektrischen Phase befinden. Solche Polarisationscluster könnten Verzerrungen im Kristall erzeugen und damit einen zusätzlichen Beitrag zum primären Ordnungsparameter, dem Rotationswinkel der Sauerstoffoktaeder, liefern. Diese Cluster konnten jedoch bisher nicht direkt nachgewiesen werden.

Kürzlich berichteten ARZEL *et al.* [AHC$^+$99], dass die tetragonalen Domänen im Kristall einige der Anomalien verursachen. Indem sie die Proben beim Abkühlen durch den strukturellen Phasenübergang leicht in [110]-Richtung zusammendrückten, erhielten sie fast monodomäne Proben. Bei einem Druck von $p = 330\,\mathrm{kg/cm^2}$ (324 bar) betrug in der tetragonalen Phase der Volumenanteil der *c*-Domänen[2] 93.2%. In den monodomänen Proben verschwanden z.B. die Anomalien in der Frequenz der TA-Moden bei T_q, allerdings blieb die in inelastischen Neutronenbeugungsmessungen in der Nähe von T_q beobachtete, aber eigentlich verbotene, Phononenmode E_g erhalten. Die verbotene Mode tauchte jedoch nicht mehr auf, nachdem mit derselben Probe der Phasenübergang extrem langsam ($\sim 25\,\mathrm{mK/min}$), ebenfalls unter [110]-Druck, durchlaufen wurde. Der Volumenanteil der *c*-Domänen war genauso hoch wie zuvor; die Interpretation des Ergebnisses in [AHC$^+$99] ist, dass sich deutlich weniger Antiphasendomänen ausbilden, wenn der Kristall beim Übergang in die tetragonale Phase genügend Zeit hat, das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Antiphasendomänen sind Domänen, in denen der Ordnungsparameter einen Phasensprung um 180° macht, also der Rotationswinkel φ sein Vorzeichen ändert. In $SrTiO_3$ entspricht das dem Fall, dass an einer idealen Antiphasen-

[1] Sie beschreiben den nicht stattfindenden Übergang in die ferroelektrische Phase, kondensieren also nicht vollständig.

[2] Die Rotationsachse zeigt in [001]-Richtung.

grenze zwei benachbarte Oktaeder in die gleiche Richtung ausgelenkt werden. In der Realität muß die Antiphasengrenze jedoch über mehrere Elementarzellen ausgedehnt sein, damit der Phasensprung möglich ist. Es gibt also zwei Arten von Domänen, die sogenannten Zwillingsdomänen, die aufgrund der tetragonalen Verzerrung entstehen, und die Antiphasendomänen, die durch das Vorzeichen des Ordnungsparameters unterschieden werden. Sobald unterschiedliche Domänen im Kristall vorliegen, muß es auch Domänenwände zwischen ihnen geben, die wiederum Verzerrungen induzieren und damit auch Anomalien in den Phononendispersionen und -energien. Die mit ESR gemessenen Effekte bei T_q [MBT91] können allerdings nicht durch die Existenz von Domänen erklärt werden. Trotzdem scheint es nach den Ergebnissen von ARZEL *et al.* [AHC$^+$99] erforderlich, stets darauf zu achten, nur monodomäne Proben zu untersuchen, da die Effekte der Domänenwände nur sehr schwer zu berechnen sind. Messungen an polydomänen Proben oder gar an Pulver [SL97, ASY$^+$99, AYH$^+$99, AYL$^+$99] sind deshalb nur schwer zu interpretieren.

Bei der Diskussion des zusätzlichen Beitrages zum Ordnungsparameter unterhalb von T_q ist es sehr wichtig, den theoretischen Ordnungsparameterverlauf zu modellieren. In Kapitel 2.2.5 [Seite 14] wurde die quantenmechanische Erweiterung der Landau-Theorie vorgestellt, die in der Lage ist, das Ordnungsparameterverhalten bis zu $T = 0$ zu beschreiben [SBWH91]. Röntgenbeugungsexperimente [HRSK98] zeigten jedoch, dass zumindest in der φ^4-Näherung die Landau-Theorie nicht ausreicht, den Temperaturverlauf des Rotationswinkels im Tieftemperaturbeich zu beschreiben. Dort tritt, wie auch in [MBT91], unterhalb von $\sim 40\,\mathrm{K}$ ein zusätzlicher Beitrag zum Ordnungsparameter auf, der mit fallender Temperatur auf etwa 4% ansteigt. Neuere Auswertungen mit Berücksichtigung des Terms 6. Ordnung zeigen jedoch eine verbesserte Übereinstimmung der Theorie mit den Experimenten. Im Anhang [Kapitel A.5 ab Seite 128] wird auf diesen Punkt noch ausführlicher eingegangen.

A.2. $SrTiO_3$ unter uniaxialem Druck

Bisher wurde das System $SrTiO_3$ nur in Anhängigkeit von der Temperatur betrachtet. Es gibt jedoch weitere thermodynamische Variablen, deren Manipulation neue Effekte in den Proben verursachen. Eine dieser Variablen ist z.B. die Dotierung mit Fremdatomen. Schon bei einer Dotierung von 0.2% Calcium geht das System bei tiefen Temperaturen in die ferroelektrische Phase über [BM84]. Eine weitere Variable ist ein äußerer Druck auf den Kristall. Erzeugt man den Druck nur in einer fest definierten Richtung, so spricht man von uniaxialem Druck, im Gegensatz zum hydrostatischen Druck, der aus allen Richtungen gleichzeitig auf die Probe einwirkt. Im letzten Abschnitt wurde schon darauf hingewiesen, dass beispielsweise ein uniaxialer Druck in [110]-Richtung dazu führt, dass der Kristall beim Durchlaufen des Phasenübergangs fast ausschließlich *c*-Domänen ausbilden kann. Die Ursache dafür ist einsichtig: Die äußeren Kräfte wirken einer Verlängerung der Gitterkonstante in *a*- oder *b*-Richtung entgegen, also werden große Teile des Volumens die *c*-Achse als Rotationsachse für die Sauerstoffoktaeder wählen. Möglich ist dieses, da es sich um einen kontinuierlichen Phasenübergang handelt und das Gitter bei T_c sehr weich ist.

Übt man einen Druck in Richtung der Raumdiagonalen [111] der Einheitszelle aus, so kann der Kristall einen Übergang in eine trigonale Phase machen [MBS70]. Diese Phase (Raumgruppe $R\bar{3}c$) entspricht der Tieftemperaturphase von $LaAlO_3$, die Rotation der Sauerstoffoktaeder erfolgt um die Raumdiagonale, und aufgrund der Elongation der Rotationsachse ändern sich die Winkel der Einheitsvektoren von den kubischen 90° zu kleineren Werten. Das

[111]-Druck-Temperatur Phasendiagramm von $SrTiO_3$ ist in Abbildung A.2 dargestellt. Bei

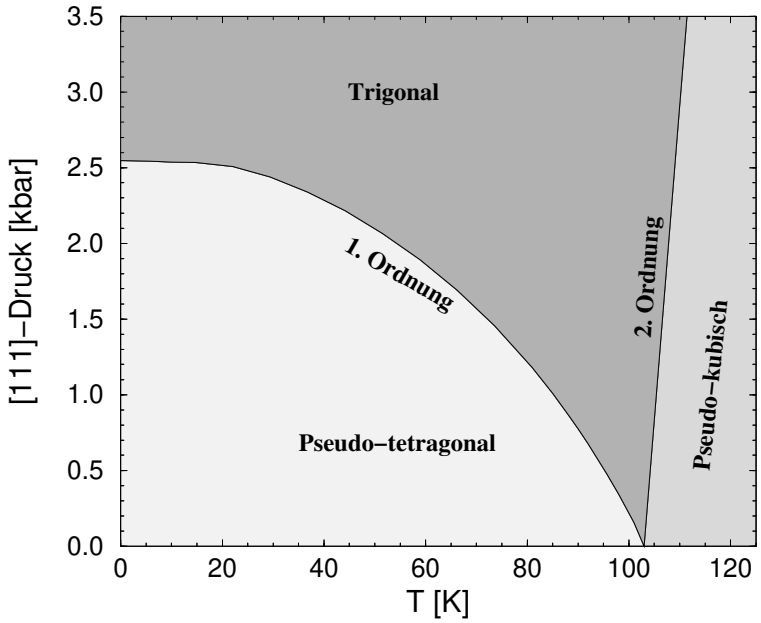


Abbildung A.2.: *Phasendiagramm von $SrTiO_3$. Bei hohen Temperaturen ist die Symmetrie kubisch, unterhalb von etwa 110 K geht das System mit einem Übergang 2. Ordnung in die trigonale Phase über. Für kleine Drücke erhält man einen diskontinuierlichen Übergang in die tetragonale Phase (nach [MBS70]).*

hohen Temperaturen befindet sich $SrTiO_3$ in der kubischen Phase. Bei einem Druck in [111]-Richtung geht das System bei Abkühlung in die trigonale Phase über. Der Phasenübergang ist kontinuierlich, also 2. Ordnung. Die Übergangstemperatur nimmt mit wachsendem Druck linear zu, die Phasengrenze $p_c(T_c)$ lässt sich zumindest bis zu Drücken von 5 kbar anpassen durch [MBS70]:

$$p_c/\text{kbar} = 0.30 \cdot (T_c - T_c^0)/\text{K} \tag{A.1}$$

Dabei ist T_c^0 die kritische Temperatur ohne äußeren Druck. Die Einheitszelle wird durch den uniaxialen Druck auch in der kubischen Phase leicht verzerrt, jedoch ist die Verzerrung so klein, dass sich die Symmetrie nicht merklich ändert. Man spricht deshalb auch von der *pseudokubischen*[3] Phase, sobald ein äußerer Druck angelegt ist.

Unterhalb dieser Phasengrenze befindet sich das System bei großen Drücken in der trigonalen Phase, bei kleinen Drücken jedoch favorisiert das Gitter die tetragonale Phase. Diese Phasengrenze ist theoretisch sehr gut beschrieben worden [AMB77, CMBD78], der Übergang ist diskontinuierlich, also 1. Ordnung. Das Gitter ist nur bei $p = 0$ wirklich tetragonal, unter Druck beginnt die Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder zunächst leicht zu kippen, um dann an der Phasengrenze in die [111]-Richtung zu springen. Da aber die Verkippung gegenüber der [100]-Richtung zunächst sehr klein ist, nennt man die Phase, analog zur Hochtemperaturphase, pseudotetragonal. Nur für $p = 0$ geht das System bei Abkühlung aus der kubischen Phase direkt in die tetragonale Phase über, dieser Phasenübergang wurde bereits ausführlich am Anfang dieses Kapitels beschrieben.

Für das kritische Verhalten wesentlich sind die Dimensionen d des Systems und n des Ordnungsparameters. Oberhalb des kubisch-zu-tetragonalen Phasenübergangs liegt für $SrTiO_3$ die Heisenberg-Symmetrie vor ($n = d = 3$), aber unter Druck ändert sich diese Situation. Da die

[3] Nciht zu verwechseln mit der pseudokubischen Einheitszelle [Seite 28], die sich nur auf die Indizierung bezieht

Druckachse feststeht, ist auch die Rotationsachse im trigonalen Fall festgelegt. Der Ordnungsparameter hat nur noch einen Freiheitsgrad, es gilt $n = 1$. Damit handelt es sich bei dem kubisch-trigonalen Übergang um ein 3-dimensionales Ising-System, was sich in der Änderung der kritischen Exponenten äußern sollte. Ähnliche Effekte treten auch unter uniaxialem Druck entlang einer kubischen Hauptachse [100] auf [AB74, MB75]. Das System bleibt zwar bei nur einem Phasenübergang von kubisch nach tetragonal, allerdings ändern sich die kritischen Exponenten, da sich die Symmetrie ändert. Unter [100]-Druck bilden sich nur zwei Arten von tetragonalen Domänen aus, nämlich *b*- und *c*-Domänen, also gilt $n = 2$. Deshalb ändert sich also das kritische Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs im Vergleich zum Verhalten ohne äußeren Druck. Außerdem erhöht sich mit wachsendem Druck die Phasenübergangstemperatur, da der Druck die Ausbildung der tetragonalen Phase unterstützt. Zieht man in [100]-Richtung ($p < 0$), so können sich nur Domänen in *a*-Richtung ausbilden, die Symmetrie ist also wieder eine Ising-Symmetrie mit $n = 1$, $d = 3$. Auch dort steigt die Phasenübergangstemperatur mit steigendem $|p|$ an.

Phänomenologische Modelle zur Beschreibung des Einflusses von Druck auf die Phasenübergänge in Perowskiten wurden hauptsächlich von SLONCZEWSKI und THOMAS [ST70, Slo70] sowie BRUCE und AHARONY [BA75] vorgestellt. Demnach unterscheiden sich die Perowskite $SrTiO_3$ und $LaAlO_3$ eigentlich nur im Vorzeichen des Koeffizienten des 4. Ordnung-Terms (Anharmonizität) im Molekularfeld-Ansatz. Bei $SrTiO_3$ ist dieser Koeffizient negativ und die tetragonale Phase wird bevorzugt; bei $LaAlO_3$ ist er positiv und die Ausbildung der trigonalen Phase ist günstiger bei tiefen Temperaturen. Der uniaxiale Druck in [111]-Richtung koppelt direkt an diesen Koeffizienten, so dass die trigonale Phase erzwungen wird. Insgesamt ist der Einfluss von uniaxialem Druck auf Perowskite, insbesondere auf die Phasenübergänge in $SrTiO_3$, recht gut verstanden, jedoch fehlen noch weitere Experimente, um beispielsweise die Änderung der kritischen Exponenten an den verschiedenen Phasengrenzlinien zu bestätigen. Außerdem ist nicht klar, wo und wie sich exakt die beiden Phasengrenzen aus Abb. A.2 schneiden. Aus den theoretischen Arbeiten [ST70, Slo70] geht hervor, dass die Phasengrenze sich mit einer Steigung von Null an den Schnittpunkt, den sogenannten bikritischen Punkt, annähern muss, die Experimente zeigen jedoch eher einen senkrechten Einfall auf die T-Achse [CMBD78]. Genaue Experimente in diesen Bereichen des Phasendiagramms sind schwierig, da (a) dort die kritischen Fluktuationen sehr groß sind und viele Messungen erschweren, und (b) die Einstellung und Kalibrierung von sehr kleinen Drücken experimentelle Probleme mit sich bringt.

A.3. Die Druckapparaturen

Die Experimente unter uniaxialem Druck und bei tiefen Temperaturen wurden mit zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Die ersten Experimente wurden mit einer Druckvorrichtung, die für die Dauer der Experimente von der ETH Zürich bereitgestellt wurde, durchgeführt. Die Kühlung erfolgte dabei mit einem ILL-Orange-Kryostaten. Aufgrund der eingeschränkten Rotationsmöglichkeiten dieses Kryostaten wurde am HASYLAB eine Druckvorrichtung für den wesentlich flexibleren Closed-Cycle-Kryostaten entwickelt. Die technischen Einzelheiten und das Funktionprinzip der beiden Instrumente soll in den nächsten beiden Abschnitten erläutert werden.

A.3.1. Uniaxiale Druckvorrichtung für den Orange-Kryostaten

Das Prinzip dieser Druckvorrichtung wurde schon in den siebziger Jahren in mehreren Experimenten verwendet, das in dieser Arbeit benutzte Modell wurde in [HBM86] vorgestellt. Die Geometrie ist durch den Kryostaten vorgegeben, ein Heliumbad-Kryostat, der am ILL (Institut Laue-Langevin) in Grenoble entwickelt wurde und unter dem Namen Orange-Kryostat bekannt ist. Die Probe befindet sich am unteren Ende eines etwa 1.20 m langen Probenstabes. Die Kühlung erfolgt über ein flüssiges Heliumbad, das in Wärmekontakt mit dem Austauschgas (ebenfalls Helium) steht. Durch die Fließgeschwindigkeit des Austauschgases, die von außen über zwei Ventile regelbar ist, stellt man die Temperatur des Austauschgases ein. Dieses kühlt wiederum ein weiteres Helium-Gasvolumen, in dem sich die Probe befindet.

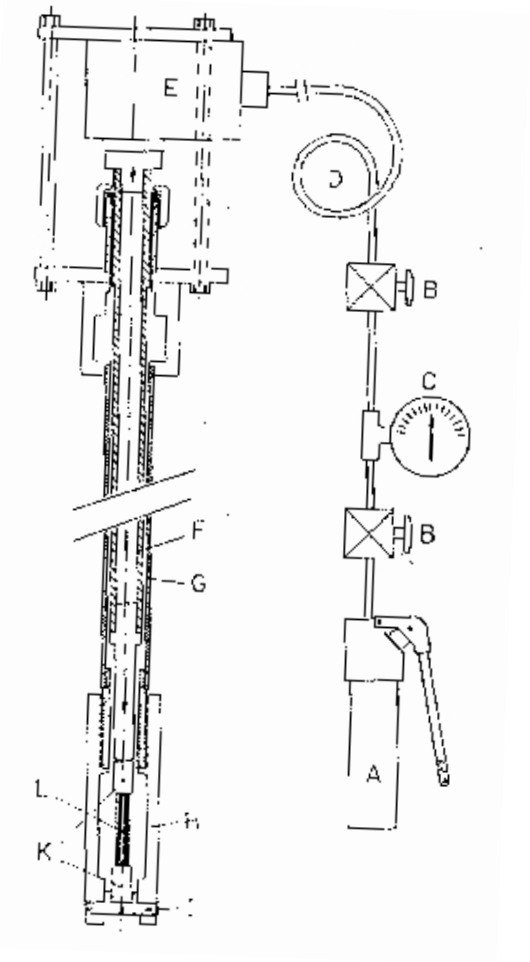


Abbildung A.3.: *Druckvorrichtung für den Orange-Kryostaten: A, hydraulische Handpumpe; B, Ventile zur Fein-Regulierung; C, Manometer; D, flexibler Hydraulikflüssigkeits-Schlauch; E, hydraulischer Zylinder; F, Stahlstab zur Druckübertragung; G, Führungsröhre; H, Probenkammer; I, Bodenplatte; K, Druckstempel; L, Probe (aus [HBM86]).*

Der Aufbau der Druckvorrichtung ist in Abbildung A.3 schematisch dargestellt. Die zylindrische Probe wird in einem stabilen Aluminiumhohlzylinder gehalten, dessen Innendurchmesser den Probendurchmesser um einige Zehntel Millimeter übersteigt. Die Wände des Probenhalters sind 5 mm dick, der Boden 10 mm stark. Auf die gesamte Oberfläche der Probe drückt ein Stahlstempel, der über einen langen Stahlstab von außerhalb des Kryostaten nach unten gedrückt wird. Ober- und unterhalb der Probe sorgt jeweils ein Teflonplättchen für eine homogene Druckverteilung auf der Probe. Der Druck wird zunächst hydraulisch erzeugt. Mit einer Handpumpe kann man bis zu ~ 160 bar Öldruck erzeugen, der über flexible Leitungen in einen Druckzylinder am oberen Ende des Probenstabes geführt wird. Dort drückt das Öl einen

Zylinder senkrecht nach unten, der dann den Stahlstab nach unten drückt. Die Messung des Drucks erfolgt mit einem Hydraulik-Manometer. Um den uniaxialen Druck p am Ort der Probe zu berechnen, braucht man dann noch die effektive Fläche $A_z = 6.4\,\mathrm{cm}^2$ am unteren Ende des Druckzylinders. Außerdem muss die Gewichtskraft $F_G = 7\,\mathrm{N}$ des Stahlstabes berücksichtigt werden. Für eine Probe mit der Oberfläche A_s ergibt sich dann aus dem hydraulischen Druck p_{hyd} für den uniaxialen Druck:

$$p = \frac{p_{hyd} A_z + F_G}{A_s} \tag{A.2}$$

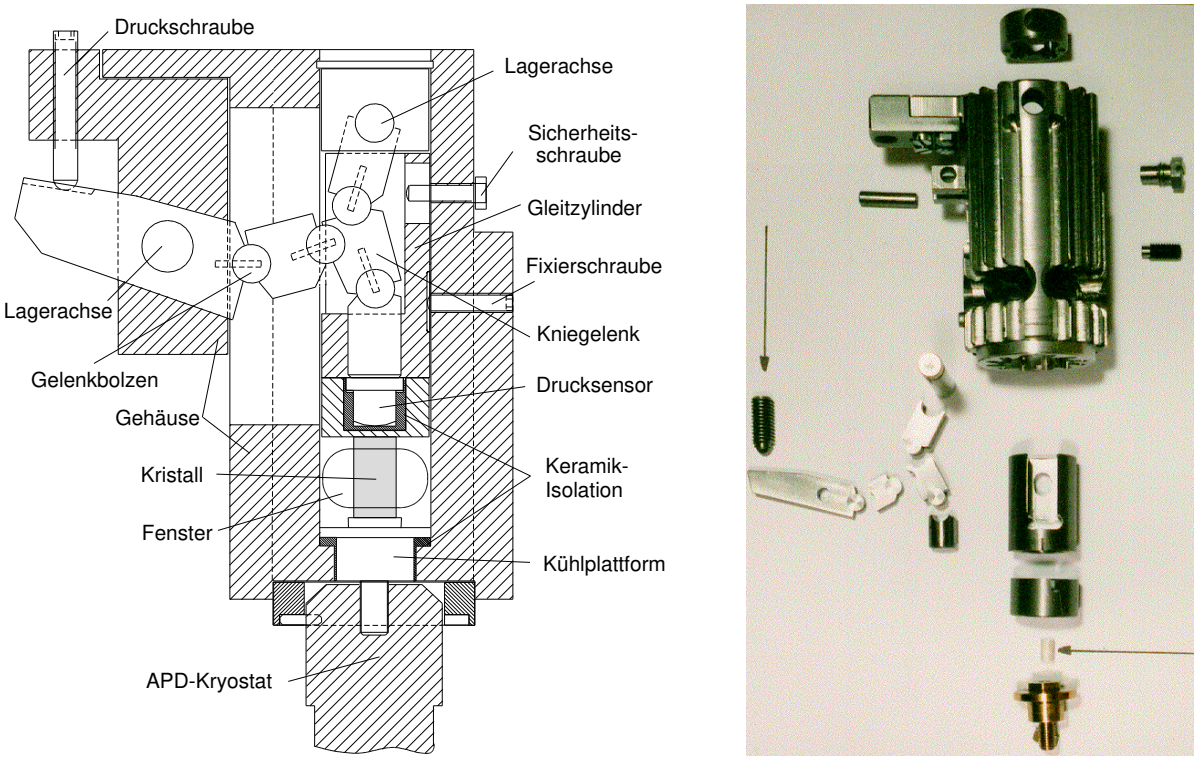
Mit der maximalen Belastung von $\sim 160\,\mathrm{bar}$ ergibt sich damit eine maximale Druckkraft von $F \sim 10\,\mathrm{kN}$, das entspricht bei einer zylindrischen Probe mit einem Durchmesser von 5 mm einem Druck von $p = 0.5\,\mathrm{GPa}$ oder 5 kbar. Dieser Druck erweist sich als ausreichend für die Untersuchungen am $SrTiO_3$, da dort der Phasenübergang in die trigonale Phase spätestens bei etwa 2.5 kbar stattfindet.

Es gibt jedoch einige Nachteile dieser Konstruktion: Die Ventile sind nicht so dicht, dass ein einmal eingestellter Druck über lange Zeit konstant bleibt. Innerhalb eines Tages sinkt der Druck um mehrere Prozent ab. Außerdem verbiegt sich trotz der Führungsröhre der sehr lange Stahlstab im Probenstab. Damit verringert sich der tatsächliche uniaxiale Druck auf die Probe. Ein Problem ist auch, dass der große Orange-Kryostat nur auf den stabilen Kreuzwiegen getragen werden kann. Maximal kann man den Kryostaten in χ und ϕ um etwa $10 - 12^\circ$ kippen. Dadurch verringert sich die Anzahl der erreichbaren Reflexe drastisch. Insbesondere lassen sich keine Reflexe messen, die parallel zum uniaxialen Druck liegen. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine neue Druckvorrichtung für den Closed-Cycle Kryostaten entwickelt.

A.3.2. Uniaxiale Druckvorrichtung für den Closed-Cycle Kryostaten

Die Funktionsweise des Closed-Cycle Kryostaten der Firma APD Cryogenics basiert auf der Kompression und Expansion von gasförmigem Helium. Bei der Expansion kühlt sich das Gas ab und kühlt damit auch einen Kupferstab, den sogenannten Kaltfinger, an dem direkt die Probe befestigt ist. Ein Vakuumschild verhindert den thermischen Kontakt mit der Umgebung, und ein Aluminium-Strahlungsschild fängt die Wärmestrahlung ab. Die neu entwickelte Druckvorrichtung befindet sich komplett im Vakuum, und der Druck kann von außen über eine Vakuumdurchführung eingestellt werden. Eine technische Beschreibung findet sich in [HMNS99].

Eine schematische Schnittzeichnung und ein Foto der Konstruktion zeigt Abbildung A.4. Die Probe befindet sich möglichst nah am Kaltfinger des Kryostaten, um Temperaturgradienten zu minimieren. Direkt unterhalb der Probe kann ein Temperatursensor befestigt werden. Der Kristall muss zwei parallele polierte Oberflächen haben. Damit der Druck homogen auf die Probe wirkt, wurden zusätzlich dünne (0.1 mm) Teflonscheibchen zwischen die Probenoberflächen und die jeweiligen (ebenfalls polierten) Metallflächen gelegt. Die Höhe der Probe ist bei dieser Konstruktion auf maximal 7.5 mm festgelegt, allerdings kann man durch Unterlegen von Zwischenstücken auch kleinere Kristalle zusammendrücken. Die Probe muss nicht zylindrisch sein, und die Oberfläche kann Ausmaße bis zu maximal 10 mm haben. Vier ovale Fenster bieten maximale Transparenz für die Röntgenstrahlung, nur $4\times \sim 14^\circ$ des vollen



(a) Schnittzeichung (b) Foto

Abbildung A.4.: *Druckvorrichtung für den Closed-Cycle-Kryostaten in einer schematischen Schnittzeichung (a) und in Einzelteile zerlegt auf einem Foto (b). Die Pfeile auf dem Foto zeigen den Kristall und die Schraube, mit der der Druck erzeugt wird. Der Druck wird über zwei Kniegelenke auf den Druckstempel in der Mitte des Gehäuses umgeleitet. Ein Drucksensor misst die auf die Probe wirkende Kraft. Die Gegenkraft wird komplett vom Stahlgehäuse kompensiert (Schnittzeichnung von R. Nowak).*

Kreises sind nicht nutzbar für das Experiment. Das Gehäuse ist aus hochfestem Stahl gefertigt, damit keine Verbiegungen während des Betriebes auftreten. Der uniaxiale Druck wird mit einer Feingewindeschraube erzeugt, die von außen gedreht werden kann. Zwei Kniegelenke lenken die Kraft jeweils um 90° um, so dass die Kraft schließlich zentral auf die Probe drückt. Diese Konstruktionsweise hat mehrere Gründe: Bei einer direkten Kraftübertragung mit einer Schraube auf die Probe wird das mit der Schraube erzeugte Drehmoment eventuell vom Kaltfinger kompensiert, was auf jeden Fall ausgeschlossen werden muss. Außerdem wird es durch diese Konstruktion erst möglich, sehr große Kräfte zu erzeugen. Die vertikale Bewegung des Druckstempels Δz ergibt sich näherungsweise aus dem vertikalen Hub der Schraube Δh:

$$\Delta z \approx 2 \tan \alpha_0 \tan \beta_0 \Delta h \tag{A.3}$$

Dabei sind α_0 und β_0 die Kippwinkel der beiden Kniegelenke in der Ruhestellung vor dem Anlegen des Drucks. Für typische Winkel von etwa 5° ergibt sich eine Hubskalierung von $\Delta z \approx 0.015 \Delta h$. Dabei ist bereits der Hebel (ca. Faktor 2) berücksichtigt, mit dem das erste Kniegelenk bewegt wird. Somit kann man die mit dem Feingewinde mögliche Kraftübertragung noch einmal deutlich verstärken. Allerdings gibt es auch kleinere Verluste durch Ver-

biegungen und Verformungen innerhalb des Mechanismus, die in dieser einfachen Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Die Einzelteile der Kniegelenke sind ebenfalls alle aus hochfesten Stahl (Typ 16MNCR5) gefertigt.

Die Druckmessung erfolgt mit einem kommerziellen Dehnungsmessstreifen-Drucksensor der Firma Burster. Der Sensor war ursprünglich nicht für Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes gebaut worden, außerdem war er nicht im Vakuum getestet worden. Für den Einsatz im Closed-Cycle Kryostaten wurde der Sensor vakuumtauglich gemacht, indem kleine Belüftungslöcher in den Sensor gebohrt wurden. Ein Test bis 77 K zeigte, dass der Sensor auch bei tiefen Teperaturen noch verlässlich arbeitet. Das elektronische Signal wird über die vorhandenen Vakuumdurchführungen aus dem Kryostaten gebracht, und mit einem kalibrierten Messgerät wird die gemessene Kraft angezeigt. Im getesteten Bereich bis zu 10 kN funktionierte das Gerät einwandfrei, der absolute Wert des Druckes konnte mit einer Genauigkeit von mindestens 5% bestimmt werden.

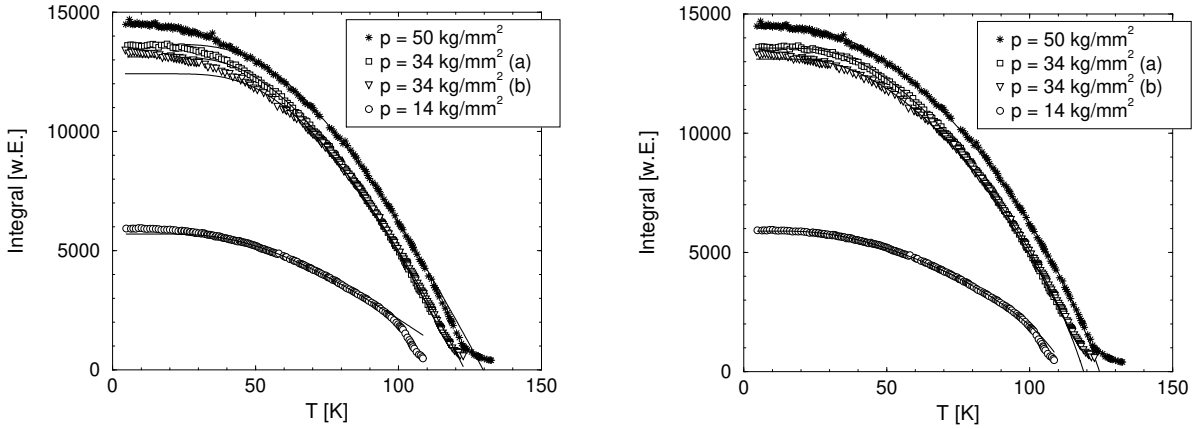
Der Großteil der Apparatur wurde thermisch von der Probe und dem Kaltfinger des Kryostaten isoliert, damit die Temperatureinstellung nicht zu träge wird. Dazu wurde eine harte Keramik (MACOR) am oberen Ende der Probe und um die bronzene Schraube herum, die am Kaltfinger befestigt wird, benutzt. Bei den ersten Testmessungen wurde jedoch festgestellt, dass die thermische Isolierung zu großen Temperaturgradienten in der Probe führt, so dass nachträglich der obere Stempel über Kupferdrähte thermisch mit dem Kaltfinger verbunden wurde. Außerdem kann man mit Hilfe einer Sicherheitsschraube das Kniegelenk per Hand aus der 180°-Stellung, in der keine Rückstellkraft mehr existiert, zurückbringen. Diesen Fall sollte man während des Betriebs im Kryostaten vermeiden. Eine Feststellschraube fixiert den inneren Teil, z.B. während der Installation am Kaltfinger oder des Einsatzes der Probe. Die Abkühlung der Druckzelle von Raumtemperatur bis zur minimalen Temperatur von ca. 14 K nimmt wegen der großen Masse ($\sim$ 1 kg) etwa 2 Stunden in Anspruch. Kleinere Temperaturschritte von einigen Kelvin werden allerdings sehr schnell stabilisiert, deutlich schneller als bei der anderen Apparatur im Orange-Kryostaten.

Der Closed-Cycle Kryostat wird auf der Eulerwiege montiert und kann in χ um etwa 140°, in ϕ um 180° gedreht werden. Damit erreicht man sehr viele Reflexe im reziproken Raum, insbesondere auch Reflexe, die parallel zum uniaxialen Druck liegen. Aufgrund dieser Flexibilität und der wesentlich schnelleren Temperaturstabilisierung ist die neu entwickelte Druckzelle der Druckvorrichtung im Orange-Kryostaten überlegen. Interessiert man sich jedoch für Effekte bei sehr tiefen Temperaturen, also unterhalb von 15 K, so muss man auf den Orange-Kryostaten zurückgreifen, da dieser die höhere Kühlleistung hat.

A.4. Druck- und Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters

Am Messplatz BW5 wurden zwei zylindrische Verneuil-Kristalle, im Folgenden Probe 1 und Probe 2 genannt, bei unterschiedlichen uniaxialen Drücken in [111]-Richtung untersucht. Gemessen wurde die Temperaturabhängigkeit der Rockingkurve des $(3\bar{1}\bar{3})/2$, bzw. des $(5\bar{7}\bar{1})/2$-Überstrukturreflexes. Die integrale Intensität der Überstrukturreflexe ist proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters, so dass darüber der Temperaturverlauf des Ordnungsparameters ermittelt werden kann.

Bei jeder Messung wurde die Probe zunächst ohne Druck auf eine Temperatur von $\lesssim 10\,\mathrm{K}$ gekühlt. Danach wurde ein fester Druck eingestellt und die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität gemessen. Nach Erreichen der kubischen Phase [siehe Phasendiagramm, Abb. A.2] wurde die Probe wieder abgekühlt, bevor der nächste Wert für den uniaxialen Druck eingestellt wurde. Bei der Messung von Probe 1 ließ sich bei tiefen Temperaturen der Druck nicht mehr vollständig entfernen, es blieb ein Restdruck von $14\,\mathrm{kg/mm^2}$ am Probenort zurück. Deshalb wurde bei der zweiten Probe der Datensatz ohne uniaxialen Druck ($p = 0$) als Erstes aufgenommen. Der Wert $p = 34\,\mathrm{kg/mm^2}$ wurde bei Probe 1 zweimal eingestellt, um die Reproduzierbarkeit der Druckapparatur zu überprüfen. Die beiden Messkurven (in der Legende bezeichnet mit (a) und (b)) stimmten recht gut überein. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.5 am Beispiel der Probe 1 dargestellt. Beide Teilabbildungen zeigen dieselben experimentellen Daten, jedoch unterschiedliche theoretische Anpassungen.



(a) Anpassungen mit dem 2-4-Potenzial

(b) Anpassungen mit dem 2-4-6-Potenzial

Abbildung A.5.: *Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des $(3\bar{1}\bar{3})$/2-Überstrukturreflexes (Probe 1) für unterschiedliche uniaxiale Drücke. Bild (a) zeigt die Anpassungen mit Benutzung des 2-4-Landau-Potenzials, in Bild (b) sind dieselben Daten mit dem 2-4-6-Potenzial angepasst worden.*

Zunächst fällt auf, dass der absolute Wert der integralen Intensität des Überstrukturreflexes mit dem Druck stark ansteigt. Dagegen steigt die integrale Intensität des $(2\bar{2}0)$-Hauptreflexes nur schwach mit steigendem Druck an. Das bedeutet, dass Veränderungen der Atomlagen der Sauerstoffionen und nicht etwa Veränderungen im Perfektionsgrad der Probe für diesen Effekt verantwortlich sind. Mit wachsendem Druck kippt die Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder [siehe Kapitel A.2], bis sie schließlich an der 1. Ordnungs-Phasengrenze in die [111]-Richtung springt. Der Strukturfaktor des Überstrukturreflexes hängt im Wesentlichen von den Positionen der Sauerstoffatome ab, die durch die Verkippung der Rotationsachse beeinflusst werden. Eine reine Verkippung jedoch könnte die große Änderung des Strukturfaktors nicht erklären, übrig bleibt nur noch die Erklärung, dass zusätzlich der Rotationswinkel der TiO_6-Oktaeder zunimmt.

Am Phasendiagramm [Abb. A.2] kann man ablesen, dass bei einem konstanten Druck von $p = 14\,\mathrm{kg/mm^2}$ der Phasenübergang erster Ordnung in die trigonale Phase etwa bei einer Temperatur von $T = 80\,\mathrm{K}$ stattfinden sollte. Betrachtet man die Daten der integralen Intensität in Abbildung A.5, so ist aber bei dieser Temperatur in der untersten Messkurve, die bei

einem Druck von $p = 14\,\mathrm{kg/mm^2}$ aufgenommen wurde, keine Signatur des Phasenübergangs zu beobachten. Der Verlauf der integralen Intensität ist im gesamten Temperaturbereich vollkommen glatt. Trotzdem zeigen die Daten, dass der Phasenübergang bei $T = 80\,\mathrm{K}$ stattfindet. Die Form der Rockingkurve ändert sich drastisch in diesem Temperatubereich.

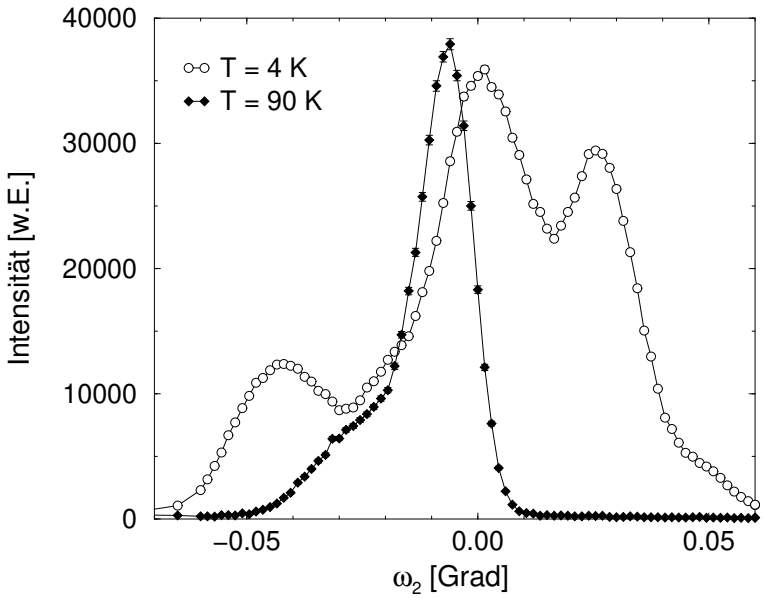


Abbildung A.6.: *Rockingkurven des (3$\bar{1}\bar{3}$)/2-Überstrukturreflexes von Probe 1 bei einem uniaxialen Druck von $p = 14\,\mathrm{kg/mm^2}$ für zwei verschiedene Temperaturen. In der trigonalen Phase ist nur noch eine Domäne vorhanden, in der tetragonalen Phase erkennt man mindestens drei Peaks, die unterschiedliche Zwillingsdomänen repräsentieren.*

Bei tiefen Temperaturen sind noch mindestens drei Peaks über einen Bereich von $\sim 0.1^\circ$ in den Transversalscans zu identifizieren [Abbildung A.6]. Es handelt sich um Zwillingsdomänen in der pseudotetragonalen Phase. Mit steigender Temperatur laufen diese Peaks langsam zusammen, dabei ist die aus dem Zwillingswinkel berechnete spontane Verzerrung, siehe z.B. [Hün97, HMNS99], im Wesentlichen proportional zum Verlauf der integralen Intensität des Überstrukturreflexes. Bei einer Temperatur von $\sim 80\,\mathrm{K}$ jedoch kollabieren die drei Peaks plötzlich zu einem einzigen Maximum. Die Probe befindet sich dann in der trigonalen Phase und ist nahezu eindomänig, da der angelegte uniaxiale Druck die Richtung der Rotationsachse festlegt.

Die Tatsache, dass die integrale Intensität des Überstrukturreflexes von dem stattfindenden Phasenübergang überhaupt nicht beeinflusst wird, ist überraschend. Berechnet man den Strukturfaktor für den Überstrukturreflex bei einem festen Rotationswinkel φ, so ergibt sich z.B. mit $\varphi = 1.4^\circ$ am (3$\bar{1}\bar{3}$)/2-Überstrukturreflex $|F|^2 = 9.95$ für die tetragonale Phase und $|F|^2 = 13.09$ für die trigonale Phase, also ein Intensitätsunterschied von 24% [Abbildung A.7 rechts]. Bei diesen kleinen Winkeln ist der Strukturfaktor proportional zum Drehwinkel φ. Damit kein Sprung in der integralen Intensität zu beobachten ist, müsste der Rotationswinkel beim Übergang in die trigonale Phase einen Sprung von etwa 10% zu kleineren Werten machen. Dabei ist die leichte Verkippung der Rotationsachse in der tetragonalen Phase noch nicht berücksichtigt.

Im linken Teil der Abbildung A.7 ist die Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Rotationsachse der Sauerstoffoktaeder für einen konstanten Winkel $\varphi = 1.4^\circ$ dargestellt. Die Achse $\xi = 0$ entspricht der [001]-Achse, das ist die Rotationsachse im tetragonalen Fall, $\xi = 1$ entspricht dem trigonalen Fall (Rotationsachse=[111]). Möglich ist die Konstellation, dass die Rotationsachse in der tetragonalen Phase zunächst leicht kippt, bis die Achse etwa in

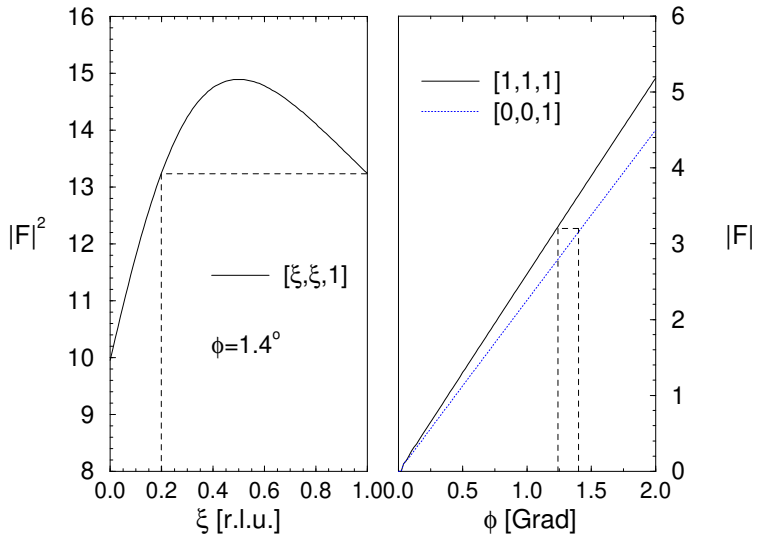


Abbildung A.7.: *Berechnete Strukturfaktoren $|F|$, bzw. $|F|^2$ am $(3\bar{1}\bar{3})$/2-Überstrukturreflex. Im linken Teil der Abbildung wurde bei einem festen Rotationswinkel $\varphi = 1.4^\circ$ die Richtung der Rotationsachse linear von der [001]-Richtung zur [111]-Richtung verändert. Im rechten Teil der Abbildung ist die Abhängigkeit des Strukturfaktors vom Auslenkungswinkel φ im tetragonalen (Drehung um [001]) und im trigonalen Fall (Drehung um [111]) aufgetragen.*

[0.20.21]-Richtung zeigt, und dann in die [111]-Richtung springt [angedeutet durch die gestrichelten Hilfslinien in Abbildung A.7]. Dabei würde sich die integrale Intensität dann gerade nicht ändern.

In beiden Fällen scheint es unwahrscheinlich, dass das Fehlen einer Stufe in der integralen Intensität auf diese Zufälle zurückzuführen sein könnte. Zur Klärung dieser Frage müssten an mehreren Reflexen die Temperatur- und Druckabhängigkeit der integralen Intensität in der Nähe des tetragonal-zu-trigonalen Überganges gemessen werden.

Die Anpassung der integralen Intensitäten in Abbildung A.5 wurden mit der erweiterten Landau-Theorie vorgenommen, die in Kapitel 2.2.5 eingeführt worden ist. Der Unterschied zwischen den Anpassungen in Abbildung A.5(a) und Abbildung A.5(b) ist lediglich die Nutzung des Terms sechster Ordnung. Nimmt man das 2-4-Potenzial zur Grundlage, so lassen sich die Daten mit Gleichung 2.71 mit den drei freien Fitparametern Q_s^2, T_c^{qm} und η nicht im gesamten Temperaturbereich anpassen [Bild A.5(a)]. Alle Datensätze weichen unterhalb von $\sim 40\,\mathrm{K}$ und in einem Bereich etwa $10\,\mathrm{K}$ unterhalb von T_c systematisch von den Anpassungen ab. Diese Beobachtung ist identisch zu den Ergebnissen aus [HMNS99], bei denen die spontane Verzerrung ohne äußeren Druck an verschiedenen Proben gemessen worden ist. Dort wurden die Resultate als Indiz für die Existenz einer zusätzlichen Phase bei tiefen Temperaturen, die ein Beitrag zum Ordnungsparameter liefert, interpretiert.

Berücksichtigt man den Term sechster Ordnung in der Anpassung, so erhält man in Gleichung 2.73 einen zusätzlichen Fitparameter $B/(CQ_0^2)$, der im Wesentlichen das Verhältnis der Entwicklungskoeffizienten des 4.Ordnungs- und des 6.Ordnungs-Terms widerspiegelt. Damit lassen sich alle Datensätze im gesamten Temperaturbereich bis hin zur Phasenübergangstemperatur sehr gut anpassen. Die Ergebnisse für die Fitparameter sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Dort finden sich zusätzlich zum Vergleich auch noch die Werte für Q_0^2, Θ_s und T_c^{class}, deren Bedeutung bereits in Kapitel 2.2.5 erklärt wurde. Für die Anpasung des 2-4-Potenzials

wurde $B/(CQ_0^2)$ auf den Wert 1000 festgehalten, das ist identisch zu der Annahme $C = 0$. Für jede Druckeinstellung finden sich also untereinander die Anpassung mit dem 2-4-6-Potenzial und dem 2-4-Potenzial wieder.

	Q_s^2	$T_c^{qm}[K]$	η	$B/(CQ_0^2)$	Q_0^2	Θ_s [K]	T_c^{class} [K]	χ^2
Probe 1								
$14\frac{kg}{mm^2}$	5888(5)	113.0(10)	0.482(4)	0.28(5)	11375	59.4	123.2	0.16
	5685(9)	125.8(8)	0.620(5)	1000 (Fix)	14977	91.3	147.2	0.09
$34\frac{kg}{mm^2}$	13333(14)	120.1(10)	0.617(5)	0.90(5)	34839	86.6	140.2	0.33
(a)	12820(29)	122.1(9)	0.753(3)	1000 (Fix)	51901	119.6	158.9	0.51
$34\frac{kg}{mm^2}$	13083(17)	120.2(12)	0.576(6)	0.68(4)	30873	79.0	137.1	0.63
(b)	12313(30)	122.8(10)	0.770(4)	1000 (Fix)	53625	125.4	162.8	0.54
$50\frac{kg}{mm^2}$	14364(17)	125.3(10)	0.524(6)	0.71(2)	30150	72.9	139.1	0.73
	13320(45)	126.9(13)	0.778(4)	1000 (Fix)	59940	132.0	169.7	1.71
Probe 2								
$0\frac{kg}{mm^2}$	2050(5)	101.7(19)	0.445(12)	0.00(9)	3696	48.7	109.4	1.59
	1980(20)	124.4(53)	0.583(34)	1000 (Fix)	4746	82.9	142.3	1.22
$50\frac{kg}{mm^2}$	10504(86)	120.1(27)	0.64(1)	8(10)	29292	91.3	142.4	29.7
	10480(359)	120(10)	0.66(5)	1000 (Fix)	30796	95	145	43.8
[HS99]	0.660	105.6	0.52	0.539	1.376	60.8	117.0	

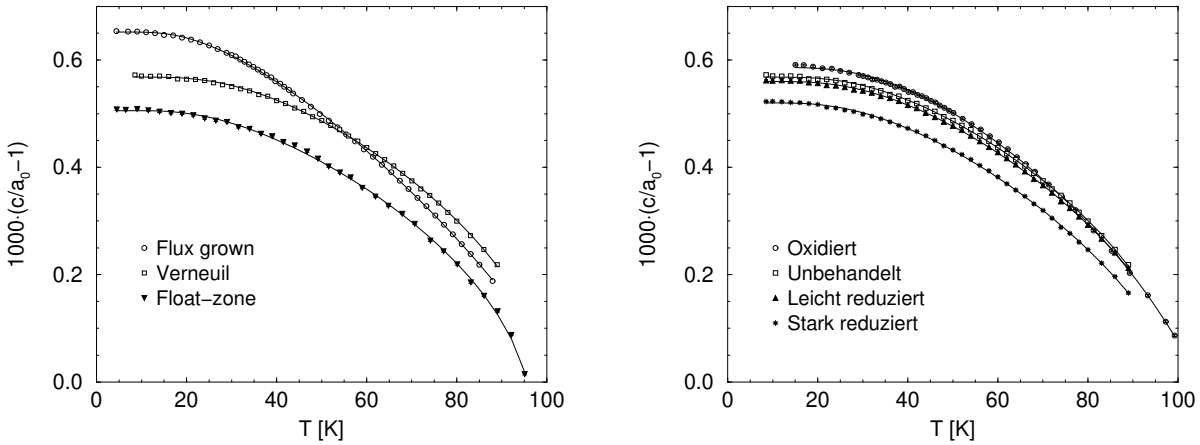
Tabelle A.1.: *Fitergebnisse für die Ordnungsparameterverläufe bei unterschiedlichen uniaxialen Drücken. Das Festhalten von $B/(CQ_0^2) = 1000$ entspricht der Anpassung des 2-4-Potenzials. Auf der rechten Seite sind einige weitere Größen aufgeführt, die sich aus den Fitparametern berechnen lassen. Der χ^2-Wert spiegelt die Qualität der Anpassungen wider; im Idealfall erwartet man $\chi^2 = 1$. In der letzten Zeile sind zum Vergleich die Anpassungsparameter aus [HS99] aufgelistet.*

Die Werte in den ersten beiden Spalten sind Skalierungsfaktoren der Achsen der integralen Intensität, bzw. der Temperatur. An der Temperaturskalierung erkennt man die Steigung der Phasengrenze trigonal-kubisch. Mit steigendem Druck steigt die Phasenübergangstemperatur an. Der Anstieg der integralen Intensität mit zunehmendem Druck wurde oben schon erläutert. Die Werte für den quantenmechanischen Einfluss liegen bei der Anpassung mit dem 2-4-6-Potenzial relativ dicht zusammen, zwischen 0.48 und 0.64, was einigermaßen mit den Ergebnissen aus [HS99] übereinstimmt, die nicht unter dem Einfluss von uniaxialem [111]-Druck gewonnen wurden. Lässt man den vierten Parameter frei, so zeigt sich, dass in beinahe allen Fällen $B < CQ_0^2$ gilt, d.h. der Term sechster Ordnung ist relevant für diese Anpassungen[4]. Allerdings lässt sich für diesen Parameter keine klare Tendenz in Bezug auf die Druckabhängigkeit erkennen.

A.5. Spontane Verzerrung

Nachdem festgestellt werden konnte, dass es mit der erweiterten Landau-Theorie unter Zuhilfenahme des Terms sechster Ordnung möglich ist, die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters bei unterschiedlichen Drücken exzellent zu beschreiben, ist die gleiche Fitprozedur auch auf die Daten aus [Hün97, HMNS99] angewendet worden.

[4] Was auch dadurch deutlich wird, dass ohne diesen Term die Anpassungen nicht im ganzen Temperaturbereich passen.



(a) Unterschiedliche Zuchtverfahren

(b) Unterschiedliche Temperaturbehandlungen

Abbildung A.8.: *Temperaturabhängigkeit der spontanen Verzerrung der unterschiedlichen Proben und die Anpassungen mit der erweiterten Landau-Theorie unter Zuhilfenahme des Terms sechster Ordnung. Alle Datensätze lassen sich hervorragend im gesamten Temperaturbereich anpassen.*

Hier beobachtet man dasselbe Verhalten, das bereits im vorangegangen Abschnitt gefunden wurde [Abbildung A.8]. Sowohl die Kristalle, die mit unterschiedlichen Zuchtverfahren hergestellt worden sind [Abbildung A.8(a)], als auch die Verneuil-Proben, die unterschiedlichen Temperaturbehandlungen ausgesetzt waren [Abbildung A.8(b)], lassen sich hervorragend mit den vier freien Parametern anpassen. Keine Abweichungen bei tiefen Temperaturen sind mehr zu erkennen.

	Q_s^2	T_c^{qm}	η	$B/(CQ_0^2)$	Q_0^2	Θ_s	T_c^{class}	χ^2
Flux-grown	0.6523(5)	104.4(3)	0.358(3)	1.27(8)	1.018	39.2	109.3	0.53
Verneuil								
oxidiert	0.5863(8)	104.7(2)	0.546(7)	0.56(5)	1.290	64.1	117.5	1.57
unbehandelt	0.5684(6)	102.1(7)	0.506(6)	0.18(4)	1.152	57.0	112.4	0.97
leicht reduziert	0.5602(5)	103.0(7)	0.497(5)	0.25(4)	1.113	56.1	113.0	0.68
stark reduziert	0.5202(6)	101.6(6)	0.483(7)	0.41(6)	1.006	53.5	110.8	1.15
Float-zone	0.506(1)	95.7(1)	0.45(1)	0.18(2)	0.913	45.9	102.9	4.12
[HS99]	0.660	105.6	0.52	0.539	1.376	60.8	117.0	

Tabelle A.2.: *Ergebnisse der neuen Anpassungen an die Daten aus [Hün97, HMNS99] mit Berücksichtigung des Entwicklungsterms sechster Ordnung im Landau-Potenzial. Die Parameter für die Verneuil-Kristalle stimmen sehr gut mit denen aus [HS99] überein. Die beiden perfekteren Proben weichen in den Werten für η und $B/(CQ_0^2)$ leicht von den anderen Kristallen ab.*

Die resultierenden Fitparameter sind analog zu Tabelle A.1 in Tabelle A.2 aufgeführt. Die Verneuil-Kristalle zeigen alle ein sehr ähnliches Verhalten. Die Parameter sind gut mit den Ergebnissen aus [HS99] vergleichbar, die ebenfalls an Verneuil-Kristallen gewonnen wurden. Deutliche Abweichungen zeigen der Flux-grown-Kristall und der Float-zone-Kristall. Diese

beiden Proben zeigen einen deutlich geringeren Wert für den quantenmechanischen Einfluss η. Für den Float-zone-Kristall ist der Parameter $B/(CQ_0^2)$ sehr klein, beim Flux-grown-Kristall ergibt sich jedoch für den gleichen Parameter ein relativ großer Wert.

A.6. Diskussion zur Existenz der Müller-Phase

In den beiden vorangegangen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass sich das Temperaturverhalten des Ordnungsparameters sowohl für unterschiedliche Proben als auch unter Einfluss von uniaxialem [111]-Druck im gesamten Temperaturbereich sehr gut mit der Landau-Theorie beschreiben lässt. Dabei wurden im Landau-Ansatz die qunatenmechanischen Fluktuationen berücksichtigt, die zu einer Sättigung des Ordnungsparameters bei tiefen Temperaturen führen. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Phasenübergängen zweiter Ordnung ist jedoch auch der Entwicklungsterm sechster Ordnung im Landau-Potenzial relevant. Ohne diesen Term kann die Theorie die Daten nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich beschreiben, unterhalb von etwa 40 K wird dann eine Abweichung der Daten von der Landau-Theorie beobachtet. Dieser Befund ähnelt stark den Ergebnissen der ESR-Experimente von MÜLLER *et al.* [MBT91], auf deren Basis die Existenz einer kohärenten Quantenphase unterhalb von $T_q \sim 38$ K vorgeschlagen wurde.

Aus der Auswertung der Röntgendiffraktometriedaten kann die Existenz dieser Phase (*Müller-Phase*) jedoch nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu den ESR-Daten, bei denen bei T_q auf der Temperaturskala scharfe Phänomene beobachtet wurden, ist der Verlauf des Ordnungsparameters sehr glatt im gesamten Temperaturbereich. Da die Messkurve so glatt ist, ist es auch nicht verwunderlich, dass die Hinzunahme eines weiteren Parameters die Fitkurve so „verbiegen“ kann, dass sie dem Datenverlauf folgt. Dabei scheint die Kurvenform zumindest für die Verneuil-Kristalle recht universell zu sein. Leider lassen sich keine Tendenzen in der Druckabhängigkeit des zusätzlichen Fitparameters $B/(CQ_0^2)$ erkennen. In [MBT91] wurde festgestellt, dass sich T_q mit steigendem uniaxialen Druck oberhalb der Phasengrenze tetragonal-trigonal erniedrigt. Übertragen auf die Fitparameter der erweiterten Landau-Theorie hieße das, dass mit steigendem Druck der Einfluss des Terms sechster Ordnung kleiner werden müsste. Bei der Probe 2 ist dieser Effekt zwar zu beobachten, $B/(CQ_0^2)$ steigt von null auf 8 an, bei Probe 1 jedoch trifft das nicht zu.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es zwar eine Theorie gibt, die alle Daten hervorragend anpasst, jedoch zeigen die Fitparameter kein einheitliches Verhalten. Außerdem ist die physikalische Bedeutung der einzelnen Fitparameter nicht sehr klar definiert („Abstand zum trikritischen Punkt“, „quantenmechanischer Einfluss“). Insbesondere die Annahme, dass sich das System in der Nähe eines trikritischen Punktes befindet, ist sehr fragwürdig, da man sich aufgrund theoretischer und experimenteller Arbeiten recht sicher ist, dass in $SrTiO_3$ ein bikritischer Punkt vorliegt [MB75, Mül84]. Trotzdem gibt es auf der Grundlage der vorgestellten Daten keine hinreichenden Indizien für die Existenz der Müller-Phase bei tiefen Temperaturen.

Ein Verständnis der Druckabhängigkeit der einzelnen Fit-Parameter wäre sehr wichtig für die Interpretation der Messergebnisse. Dazu könnten weitere Messungen mit der neuen Druckapparatur beitragen.

Literaturverzeichnis

[AB74] A. Aharony and A. Bruce, Phys. Rev. Lett. **33** (1974), 427.

[AHC+99] L. Arzel, B. Hehlen, R. Currat, B. Hennion, M. Saint-Paul, and E. Courtens, *"The effect of domains on spectral anomalies of $SrTiO_3$ below the structural transition"*, to be published, 1999.

[Ale69] B. Alefeld, Z. Physik **222** (1969), 155.

[AMB77] A. Aharony, K.A. Müller, and W. Berlinger, Phys. Rev. Lett. **38** (1977), 33.

[AN86] J. Als-Nielsen, *"Solid and liquid surfaces studied by synchrotron X-ray diffraction"*, "Topics in current physics: Structure and dynamics of surfaces" (W. Schommers and P. v.Blanckenhagen, eds.), vol. **2**, Springer, 1986.

[And60] P.W. Anderson, "Fisika dielekrikov" (G.I. Skanavi, ed.), Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1960, p. 290.

[And86] S.R. Andrews, J.Phys.C **19** (1986), 3721.

[ANnP95] M. Altarelli, M.D. Núñez-Regueiro, and M. Papoular, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 3840.

[ASY+99] C. Ang, J.F. Scott, Z. Yu, H. Ledbetter, and J.L. Baptista, Phys. Rev. B **59** (1999), 6661.

[AYH+99] C. Ang, Z. Yu, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, Phys. Rev. B **59** (1999), 6665.

[AYL+99] C. Ang, Z. Yu, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, and A. Loidl, Phys. Rev. B **59** (1999), 6670.

[BA75] A. Bruce and A. Aharony, Phys. Rev. B **11** (1975), 478.

[Bau69] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids **30** (1969), 2657.

[BC64] B.W. Batterman and H. Cole, Rev. Mod. Phys. **36** (1964), 681.

[BC80] A.D. Bruce and R.A. Cowley, Adv. Phys. **29** (1980), 111.

[BDFN92] J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher, and M.E.J. Newman, *"The theory of critical phenomena"*, Oxford Science Publications, 1992.

[BH76] D.J. Bergmann and B.I. Halperin, Phys. Rev. B **13** (1976), 2145.

[BHK+95] W. Brefeld, U. Hahn, T. Kracht, J.R. Schneider, H. Schulte-Schrepping, and K. Joensen, *"PETRA undulator beamline"*, Tech. Report I-138, HASYLAB, 1995.

[BHL+98] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neuefeind, H.-B. Neumann, H.F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J.R. Schneider, J. Süssenbach, and M. v. Zimmermann, J. Synchrotron Rad. **5** (1998), 90.

[Bie93] T. Bieger, Dissertation, Universität Tübingen, 1993.

[BM84] J.G. Bednorz and K.A. Müller, Phys. Rev. Lett. **52** (1984), 2289.

[BMW93] T. Bieger, J. Maier, and R. Waser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993), 1098.

[BR63] R.O. Bell and G. Rupprecht, Phys. Rev. **129** (1963), 90.

[BR78] D. Bäuerle and W. Rehwald, Sol.State Com. **27** (1978), 1343.

[Bru80] A.D. Bruce, Adv. Phys. **29** (1980), 219.

[BYN+94] T. Bieger, H. Yugami, N. Nicoloso, J. Maier, and R. Waser, Solid State Ionics **72** (1994), 41.

[CBD69] R.A. Cowley, W.J.L. Buyers, and G. Dolling, Sol. Stat. Comm. **7** (1969), 181.

[CCD+93] P. Calvani, M. Capizzi, F. Donato, S. Lupi, P. Maselli, and D. Peschiaroli, Phys. Rev. B **47** (1993), 8917.

[CCH+93] E. Courtens, G. Coddens, B. Hennion, B. Hehlen, J. Pelous, and R. Vacher, Phys. Scr. **T 49** (1993), 430.

[CHFT97] E. Courtens, B. Hehlen, E. Farhi, and A.K. Tagantsev, Z. Phys. B. **104** (1997), 641.

[CMBD78] R. Currat, K.A. Müller, W. Berlinger, and F. Denoyer, Phys. Rev. B **17** (1978), 2937.

[CND+99] D.A. Crandles, B. Nicholas, C. Dreher, C.C. Homes, A.W. MacConnell, B.P. Clayman, W.H. Gong, and J.E. Greedan, Phys. Rev. B **59** (1999), 12842.

[Coc60] W. Cochran, Adv. Phys. **9** (1960), 387.

[Cou96] E. Courtens, Ferroelectrics **183** (1996), 25.

[Cou00] E. Courtens, 2000, Personal Communications.

[Cow64] R.A. Cowley, Phys. Rev. **134** (1964), A981.

[Cow80] R.A. Cowley, Adv. Phys. **29** (1980), 1.

[Cow96a] R.A. Cowley, Phys. Scr. T **66** (1996), 24.

[Cow96b] R.A. Cowley, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **354** (1996), 2799.

[CS98] J. Chrosch and E.K.H. Salje, J. Phys.: Cond. Mat. **10** (1998), 2817.

[Den95] I. Denk, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.

[DF95] V. Dotsenko and D.E. Feldman, J. Phys. A: Math. Gen. **28** (1995), 5183.

[DHSS95] V. Dotsenko, A.B. Harris, D. Sherrington, and R.B. Stinchcombe, J. Phys. A: Math. Gen. **28** (1995), 3093.

[Die97] Arne Diederichs, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997.

[DMM95] I. Denk, W. Münch, and J. Maier, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995), 3265.

[DO76] C.N.W. Darlington and D.A. O'Connor, J. Phys. C **9** (1976), 3561.

[Dom96] Cyril Domb, *"The critical point"*, Taylor& Francis, 1996.

[EA75] S.F. Edwards and P.W. Anderson, J. Phys. F **5** (1975), 965.

[Fis64] M.E. Fisher, J. Math. Phys. **5** (1964), 944.

[Fle95] J. Fleig, Dissertation, Universität Tübingen, 1995.

[FLM+94] M. Fischer, A. Lahmar, M. Maglione, A. San Miguel, J.P. Itie, A. Polian, and F. Baudelet, Phys. Rev. B **49** (1994), 12451.

[FNM96] J. Fleig, F. Noll, and J. Maier, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100** (1996), 607.

[Fri64] J. Friedel, *"Dislocations"*, Pergamon Press, Oxford, 1964.

[FSW68] P.A. Fleury, J.F. Scott, and J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. **21** (1968), 16.

[FW68] P.A. Fleury and J.M. Worlock, Phys. Rev. **174** (1968), 613.

[GCM87] A. Gibaud, R.A. Cowley, and P.W. Mitchell, J.Phys.C **20** (1987), 3849.

[GHMS93] P.M. Gehring, K. Hirota, C.F. Majkrzak, and G. Shirane, Phys. Rev. Let. **71** (1993), 1087.

[GHMS95] P.M. Gehring, K. Hirota, C.F. Majkrzak, and G. Shirane, Phys. Rev. B **51** (1995), 3234.

[GK80] W. Gebhardt and U. Krey, *"Phasenübergänge und kritische Phänomene"*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1980.

[GL76] G. Grinstein and A. Luther, Phys. Rev. B **13** (1976), 1329.

[GMOR98] S.V. Grigoriev, S.V. Maleyev, A.I. Okorokov, and V.V. Runov, Phys. Rev. B **58** (1998), 3206.

[GRN87] A. Gibaud, T.W. Ryan, and R.J. Nelmes, J.Phys.C **20** (1987), 3833.

[Har74] A.B. Harris, J. Phys. C **7** (1974), 1671.

[HAS94] HASYLAB, Annual report (1994), 107.

[HAT+98] B. Hehlen, L. Arzel, A.K. Tagantsev, E. Courtens, Y. Inaba, A. Yamanaka, and K. Inoue, Phys. Rev. B **57** (1998), R13989.

[HBM86] B. Hälg, W. Berlinger, and K.A. Müller, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research **A253** (1986), 61.

[HFB+95] Q.J. Harris, Q. Feng, R.J. Birgeneau, K. Hirota, G. Shirane, M. Hase, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **52** (1995), 15420.

[HHS+94] K. Hirota, J.P. Hill, G. Shirane, P.M. Gehring, and C.F. Majkrzak, Phys. Rev. B. **49** (1994), 11967.

[HHS+95] K. Hirota, J.P. Hill, S.M. Shapiro, G. Shirane, and Y. Fujii, Phys. Rev. B. **52** (1995), 13195.

[HKC96] B. Hehlen, Z. Kallassy, and E. Courtens, Ferroelectrics **183** (1996), 265.

[HLV+95] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer, and A. Loidl, Phys. Rev. B **52** (1995), 13159.

[HMNS99] H. Hünnefeld, U. Maul, R. Nowak, and J.R. Schneider, *"A new uniaxial pressure device for the Closed-cycle cryostat"*, Tech. Report 99, HASYLAB-Jahresbericht, 1999.

[Hün97] Heiko Hünnefeld, Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1997.

[HNV+96] J. Hemberger, M. Nicklas, R. Viana, P. Lunkenheimer, A. Loidl, and R. Böhmer, J. Phys.: Cond. Mat. **8** (1996), 4673.

[HPCV95] B. Hehlen, A.-L. Perou, E. Courtens, and R. Vacher, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 2416.

[HRSK98] H. Hünnefeld, U. Rütt, J.R. Schneider, and S. Kapphan, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998), 6453.

[HS98] S.A. Hayward and E.K.H. Salje, J. Phys.: Cond. Mat. **10** (1998), 1421.

[HS99] S.A. Hayward and E.K.H. Salje, Phase Trans. **68** (1999), 501.

[HSF78] J.B. Hastings, S.M. Shapiro, and B.C. Frazer, Phys. Rev. Lett. **40** (1978), 237.

[HSH+95] K. Hirota, G. Shirane, Q.J. Harris, Q. Feng, R.J. Birgeneau, M. Hase, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B. **52** (1995), 15412.

[HSMB77] I. Hatta, Y. Shiroishi, K.A. Müller, and W. Berlinger, Phys. Rev. B **16** (1977), 1138.

[HV76] B.I. Halperin and C.M. Varma, Phys. Rev. B. **14** (1976), 4030.

[IK79] A. Iidia and K. Kohra, Phys. Stat. Sol. A **51** (1979), 533.

[IM75] Y. Imry and S.K Ma, Phys. Rev. Lett. **35** (1975), 1399.

[IW79] Y. Imry and M. Wortis, Phys. Rev. B **19** (1979), 3580.

[JP99] W. Jauch and A. Palmer, Phys. Rev. B **60** (1999), 2961.

[Kad66] L.P. Kadanoff, Physics **2** (1966), 263.

[Kau00] B. Kaufmann, Dissertation, Technische Universität München, 2000.

[KGH+67] L.P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. Lewis, V.V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, and J. Kane, Rev. Mod. Phys. **39** (1967), 395.

[Khm75] D.E. Khmel'nitskiĭ, Sov. Phys.-JETP **41** (1975), 981.

[KM62] K.S. Krogstad and R.W. Moss, Bull. Am. Phys. Soc. **7** (1962), 192.

[KR96] J.M. Kiat and T. Roisnel, J. Phys.: Cond. Mat. **8** (1996), 3471.

[Kra94] T. Kracht, *"SPECTRA"*, Tech. Report 94-01, HASYLAB/DESY, Hamburg, 1994.

[KVST56] F.A. Kröger, H.J. Vink, F. Seitz, and D. Turnbull, Solid States Physics **3** (1956).

[Lan37] L. Landau, Phys. Zs. Sowjetunion **11** (1937), 26, 545.

[LB91] M. Le Bellac, *"Quantum and statistical field theory"*, Oxford University Press, 1991.

[LDB75] C. Lee, J. Destry, and J.L. Brebner, Phys. Rev. B **11** (1975), 2299–2310.

[LSLR94] S. Langridge, W.G. Stirling, G.H. Lander, and G.H. Rebizant, Phys. Rev. B **49** (1994), 12022.

[LZJ80] J.C. LeGuillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B **21** (1980), 3976.

[Mac87] J.R. MacDonald, "Impedance spectroscopy", 79, John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 79.

[Mai93] J. Maier, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993), 1212,1218,1223,1228.

[Mat72] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B **6** (1972), 4718.

[MB71] K.A. Müller and W. Berlinger, Phys. Rev. Lett. **26** (1971), 13.

[MB75] K.A. Müller and W. Berlinger, Phys. Rev. Lett. **35** (1975), 1547.

[MB79] K.A. Müller and H. Burkhard, Phys. Rev. B **19** (1979), 3593.

[MBS70] K.A. Müller, W. Berlinger, and J.C. Slonczewski, Phys. Rev. Lett. **25** (1970), 734.

[MBT91] K.A. Müller, W. Berlinger, and E. Tosatti, Z. Phys. B - Cond. Mat. **84** (1991), 277.

[MBW68] K.A. Müller, W. Berlinger, and F. Waldner, Phys. Rev. Lett. **21** (1968), 814.

[MHS+90] D.F. McMorrow, N. Hamaya, S. Shimomura, Y. Fujii, S. Kishimoto, and H. Iwasaki, Solid State Commun. **76** (1990), 443.

[Mül84] K.A. Müller, Ferroelectrics **53** (1984), 101.

[MPV87] M. Mézard, G. Parisi, and M.A. Virasoro, *"Spin Glass Theory and Beyond"*, World Scientific, Singapore, 1987.

[Nat76] T. Nattermann, J. Phys. C **9** (1976), 3337.

[NC87] U.J. Nicholls and R.A. Cowley, J. Phys. C: Solid State **20** (1987), 3417.

[NHV88] R.J. Nelmes, P.E. Hatton, and H. Vass, Phys. Rev. Lett. **60** (1988), 2172.

[NMSF92] O.M Nes, K.A. Müller, T. Suzuki, and F. Fossheim, Europhys. Lett. **19** (1992), 397.

[NRB+94] H.-B. Neumann, U. Rütt, R. Bouchard, J.R. Schneider, and H. Nagasawa, J. Appl. Cryst. **27** (1994), 1030.

[NRSS95] H.-B. Neumann, U. Rütt, J.R. Schneider, and G. Shirane, Phys. Rev. B **52** (1995), 3981.

[NVBK99] R. Narayanan, T. Vojta, D. Belitz, and T.R. Kirkpatrick, cond-mat (1999), 9905047.

[PD78] G. Perluzzo and J. Destry, Can. J. Phys. **56** (1978), 453–467.

[PNnP97] M. Papoular, M.D. Núñez-Regueiro, and M. Papoular, Phys. Rev. B **56** (1997), 166.

[PNS+98] S.C. Perry, W.J. Nuttall, W.G. Stirling, G.H. Lander, and O. Vogt, Phys. Rev. B **54** (1998), 15234.

[PRW65] A.E. Paladino, L.G. Rubin, and J.S. Waugh, J. Phys. Chem. Solids **26** (1965), 391.

[RDS+97] U. Rütt, A. Diederichs, J. Strempfer, J.R. Schneider, and G. Shirane, Europhys. Lett. **39** (1997), 395.

[RNCG86] T.W. Ryan, R.J. Nelmes, R.A. Cowley, and A. Gibaud, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 2704.

[RNPS95] U. Rütt, H.-B. Neumann, H.F. Poulsen, and J.R. Schneider, J. Appl. Cryst. **28** (1995), 729.

[RSOF71] T. Riste, E.J. Samuelsen, K. Otnes, and J. Feder, Solid State Commun. **9** (1971), 1455.

[Rüt96] U. Rütt, 1996, pers. communication.

[Rüt97] Uta Rütt, Dissertation, Universität Hamburg, 1997.

[Sal90] K.H. Salje, *"Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals"*, Cambridge, University Press, 1990.

[SASR72] S.M. Shapiro, J.D. Axe, G. Shirane, and T. Riste, Phys. Rev. B **6** (1972), 4332.

[SBD76] H.J. Scheel, J.G. Bednorz, and P. Dill, Ferroelectrics **13** (1976), 507.

[SBWH91] E.K.H. Salje, U. Bismayer, B. Wruck, and J. Henseler, Phase Transitions **35** (1991), 61.

[Sch95] Torsten Schmidt, Dissertation, Universität Hamburg, 1995.

[SCMS93] G. Shirane, R.A. Cowley, M. Matsuda, and S.M. Shapiro, Phys. Rev. B **48** (1993), 15595.

[Sco95] J.F. Scott, Ferroelectric Letters **20** (1995), 89.

[SGJ+98] E.K.H. Salje, M.C. Gallardo, J. Jimérez, F.J. Romero, and J. del Cerro, J. Phys.: Cond. Mat. **10** (1998), 5535.

[SJS86] J.R. Schneider, J.-E. Jørgensen, and G. Shirane, Phase Trans. **8** (1986), 17.

[SL97] J.F. Scott and H. Ledbetter, Z. Phys. B **104** (1997), 635.

[Slo70] J.C. Slonczewski, Phys. Rev. B **2** (1970), 4646.

[SSO+85] M. Sato, Y. Soejima, N. Ohama, A. Okazaki, H.J. Scheel, and K.A. Müller, Phase Trans. **5** (1985), 207.

[ST70] J.C. Slonczewski and H. Thomas, Phys. Rev. B **1** (1970), 3599.

[ST91] F. Schwabl and U.C. Täuber, Phys. Rev. B **43** (1991), 11112.

[Sta71] H.E. Stanley, *"Introduction to phase transitions and critical phenomena"*, Oxford Science Publications, 1971.

[Sti72] W.G. Stirling, J. Phys. C **5** (1972), 2711.

[SWM91] E.K.H. Salje, B. Wruck, and S. Marais, Ferroelectrics **124** (1991), 185–188.

[SWT91] E.K.H. Salje, B. Wruck, and H. Thomas, Z. Phys. B - Condens. Matter **82** (1991), 399.

[SY69] G. Shirane and Y. Yamada, Phys. Rev. **177** (1969), 858.

[TAH77] J. Töpler, B. Alefeld, and A. Heidemann, J. Phys. C **10** (1977), 635.

[TC67] O.N. Tufte and P.W. Chapman, Phys. Rev. **155** (1967), 796.

[THG+93] T.R. Thurston, G. Helgesen, D. Gibbs, J.P. Hill, B.D. Gaulin, and P.J. Simpson, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), 3151.

[THH+94] T.R. Thurston, G. Helgesen, J.P. Hill, D. Gibbs, B.D. Gaulin, and P.J. Simpson, Phys. Rev. B **49** (1994), 15730.

[US67] H. Unoki and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jap. **23** (1967), 546.

[Uzu93] D.I. Uzunov, *"Introduction to the theory of critical phenomena"*, World Scientific Publishing Co., 1993.

[VPH+92] R. Vacher, J. Pelous, B. Hennion, G. Coddens, E. Courtens, and K.A. Müller, Europhys. Lett. **17** (1992), 45.

[WGG+96] G.M. Watson, B.D. Gaullin, D. Gibbs, T.R. Thurston, P.J. Simpson, S.M. Shapiro, G.H. Lander, Hj. Matzke, S. Wang, and M. Dudley, Phys. Rev. B **53** (1996), 686.

[WH83] A. Weinrib and B.I. Halperin, Phys. Rev. B **27** (1983), 413.

[Wil73] K.-Th. Wilke, *"Kristallzüchtung"*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1973.

[Wil75] K.G. Wilson, Advances in Math. **16** (1975), 170.

[Wil85] K.G Wilson, Spektrum d. Wissenschaft (1985), 128.

[Wil92] Klaus Wille, *"Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen"*, Teubner Studienbücher, 1992.

[WK74] K.G. Wilson and J. Kogut, Phys. Rep. **12C** (1974), 75.

[WZS98] S. Wang, Y. Zhu, and S.M. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 2370.

[YKI+00] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inabe, K. Inoue, and E. Hehlen, B. Courtens, *"Hyper-Raman scattering from strontium titanate in the incipient ferroelectric regime"*, to be published, 2000.

[Zac45] W.H. Zachariasen, *"Theory of X-ray diffraction in crystals"*, Wiley, New York, 1945.

[ZMH+96] M.P. Zinkin, D.F. McMorrow, J.P. Hill, R.A. Cowley, J.-G. Lussier, A. Gibaud, G. Grübel, and C. Sutter, Phys. Rev. B **54** (1996), 3115.

[ZV96] W. Zhong and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **53** (1996), 5047.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Jochen Schneider für die interessante Aufgabenstellung bedanken. Sein reicher Erfahrungsschatz insbesondere auf dem Gebiet von Strontiumtitanat und sein lebhaftes Interesse an dieser Materie waren für die Gestaltung meiner Doktorarbeit von großem Wert.

Außergewöhnlich war für mich die Zusammenarbeit mit Alex Müller. Abgesehen von dem rein fachlichen Schub, den meine Arbeit aufgrund seines unglaublichen Wissens- und Ideenrepertoires durch ihn erhielt, hat mir besonders die Kollegialität und die Liebenswürdigkeit, die er uns allen bei seinen Besuchen in Hamburg entgegenbrachte, imponiert. So wird mir sicherlich die Messzeit mit ihm am BW5 für immer im Gedächtnis bleiben.

Profitieren konnte ich auch von den anregenden Diskussionen mit Ekhard Salje, Eric Courtens, Massimo Altarelli und Roger Cowley, die allesamt ausgewiesene Koryphäen auf meinem Spezialgebiet sind. Das experimentelle Know-How und viele Grundlagen zum Verständnis des kritischen Verhaltens in $SrTiO_3$ konnte ich von Uta Rütt lernen. Ein großes Dankeschön möchte ich in Richtung München aussprechen. Dem Engagement von Bernhard Kaufmann, der mir die Vorzüge der Renormierungsgruppentheorie und die fantastischen Möglichkeiten der ε-Entwicklung unermüdlich und immer wieder aufs Neue erklärt hat, verdanke ich einen wichtigen Teil meiner Arbeit.

Für die Bereitstellung und die Präparation der Proben danke ich Prof. S. Kapphan und seiner gesamten Arbeitsgruppe von der Universität Osnabrück, Prof. H.J. Scheel aus Lausanne und Prof. G. Shirane aus Brookhaven. Bei Herrn Sandner von der Firma Crystal in Berlin bedanke ich mich für die Erfüllung meiner extravaganten Wünsche bei der Bearbeitung des Float-zone-Kristalls, auf die letztendlich die gesamte Arbeit aufbaut. Ein weiterer Grundbaustein der Doktorarbeit wurde in Stuttgart gelegt. Dabei entfiel die Hauptarbeit bei den Impedanzspektroskopiemessungen auf Stefan Rodewald, bei dem ich mich an dieser Stelle noch einmal herzlich bedanken möchte. Von ihm und Jürgen Fleig konnte ich die Grundlagen der Defektchemie in $SrTiO_3$ erlernen, dabei gewann ich einen Einblick in ein für mich vollkommen fremdes Forschungsgebiet. Für die unkomplizierte Hilfe bei den Hall-Effekt-Messungen an den reduzierten Proben möchte ich mich bei Dr. Dirk Grundler bedanken, der sich spontan für einen Tag mitsamt seinem experimentellen Aufbau zur Verfügung stellte.

Einen großen Anteil an dieser Arbeit hat Thomas Niemöller, der mir nicht nur bei den Experimenten stets zur Seite stand, sondern auch sonst immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte. Auch Steffen Keitel und Ralf Köpke unterstützten mich mit viel Elan in diversen Messzeiten, überhaupt möchte ich das angenehme Arbeitsklima in unserer Gruppe hervorheben. Auf die oft sehr unterhaltsamen Kaffeerunden mit Tim Sattler, Dirk Hupfeld, Thomas Lippmann, Hermann Franz, Jörg Neuefeind und Thomas Tschentscher konnte man sich jeden Tag wieder freuen. Eine besondere Erwähnung gebührt schließlich Rüdiger Nowak, der mir in allen technischen und elektronischen Dingen zu jeder Tages- und manchmal auch Nachtzeit zur Seite stand. Der Aufbau der Druckzelle basiert auf seinen Konstruktionsvorschlägen, sowie den Ideen und Planungen von Uwe Maul und Eberhard Pfützenreuter. Durch den unbürokratischen Einsatz dieser Drei konnte ich nur wenige Monate nach der Entstehung der Idee eine komplett neuentwickelte Druckapparatur benutzen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich auch bei meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums und bei Britta für das Drumherum. Es war eine sehr schöne Zeit hier am HASYLAB.