# Strukturelle Phasenübergänge und Zwillingsdomänen des Kaliumlithiumsulfats und verwandter Sulfate

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von Dipl.-Phys.

Christian Scherf

aus Frankfurt am Main

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer.nat. Th. Hahn
Univ.-Prof. Dr. rer.nat. G. Heger
Prof. Dr. rer.nat. H. Klapper

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Februar 2000

Berichte aus der Physik

**Christian Scherf**

# Strukturelle Phasenübergänge und Zwillingsdomänen des Kaliumlithiumsulfats und verwandter Sulfate

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Scherf, Christian:*
Strukturelle Phasenübergänge und Zwillingsdomänen
des Kaliumlithiumsulfats und verwandter Sulfate/
Christian Scherf. Aachen: Shaker, 2000
(Berichte aus der Physik)
Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2000
ISBN 3-8265-8258-6

Copyright Shaker Verlag 2000
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8258-6
ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

# Vorwort und Danksagung

Diese Dissertation entstand am Institut für Kristallographie der RWTH Aachen im thematischen Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs „Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen“.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Theo Hahn für die Anregung zu dieser Arbeit und sein großes Interesse an ihrem Fortgang, außerdem für die Einführung in den Themenkomplex der Tetraedergerüststrukturen sowie für die zahlreichen intensiven Diskussionen und wertvollen Hinweise.

Bei Herrn Prof. Dr. Gernot Heger bedanke ich mich für das stetige Interesse am Fortschritt der Arbeit sowie für seine tatkräftige Unterstützung durch Anregungen, bereichernde Diskussionen und ausführliche Erklärungen, insbesondere im Zusammenhang mit der Kristallstrukturanalyse.

Herrn Prof. Dr. Helmut Klapper danke ich für zahlreiche Anregungen, seine praktischen Ratschläge und Anleitungen sowie für hilfreiche Gespräche zum Themenkomplex der Röntgentopographie.

Herrn Dr. Nikolai R. Ivanov möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit und seinen Einsatz bei den polaritätsempfindlichen Untersuchungen, die ohne ihn nicht möglich gewesen wären, danken.

Herrn Rolf A. Becker danke ich für den Umbau und die Anpassung der Heiz- und Kühlzellen für die speziellen röntgentopographischen und optischen Experimente sowie für seine spontane und akkurate Hilfe bei den verschiedensten technischen und experimentellen Problemen. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Herrn Franz Dieter Scherberich für den Aufbau des Heiz-Goniometerkopfes sowie für seine Hilfe beim Umgang mit der Thermoanalysenapparatur.

Allen Mitarbeitern der Institutswerkstatt danke ich für ihre Kooperationsbereitschaft, die zügige Anfertigung aller benötigten Bauteile und die Instandhaltung der experimentellen Einrichtungen. Herrn Egon Heidrich danke ich zusätzlich für die Konzeption und den Bau einer Wechselspannungsquelle für die dynamische NLC-Methode.

Herrn Prof. Dr. Werner Paulus danke ich für die Betreuung während der Messungen am Neutronen-Vierkreisdiffraktometer und seine Diskussionsbereitschaft im Zusammenhang mit ihrer Auswertung.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. Friedrich Güthoff für die Hilfe bei der Planung, Durchführung und Auswertung der Neutronenstreuexperimente am Dreiachsenspektrometer UNIDAS.

Herrn Prof. Dr. Georg Roth und Herrn Dr. Ulrich Peuchert danke ich für die Anleitung und die wissenschaftliche Unterstützung während der Röntgenbeugungsexperimente mit dem IPDS-Diffraktometer.

Herrn Dr. X. Lai und Herrn Dave Hands danke ich für die technische Hilfestellung beim Aufbau der Experimente am Synchrotron. In diesem Zusammenhang bin ich auch Herrn Rolf A. Becker, Herrn Dipl.-Phys. Stefan Mattauch, Herrn Dr. Hyun Min Park und Herrn Guido Coenen für ihre intensive experimentelle Mitarbeit während der Tag- und Nachtschichten sehr dankbar.

Für die Systemanpassung und die Weiterentwicklung der Programmsysteme PROMETHEUS und PRON im Hinblick auf die speziellen Anforderungen bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. Martin Meven und Herrn Dipl.-Phys. Stefan Mattauch. Dies gilt auch für ihre Hilfestellung und Ratschläge bei der Arbeit mit den verschiedenen Programmsystemen zur Strukturverfeinerung.

Frau Marion Delmhorst danke ich für ihre Unterstützung beim Ausführen von Fotoarbeiten und die nette Atmosphäre im gemeinsamen Büro.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie spreche ich meinen Dank für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, aus.

Für die Bereitstellung der Strahlzeit am Synchrotron danke ich dem CLRC Daresbury-Laboratory (Warrington, England). Dem Laboratoire Léon Brillouin (CE Saclay, Frankreich) sowie dem Forschungszentrum Jülich danke ich für die Bereitstellung von Meßzeit an den Forschungsreaktoren ORPHEE und FRJ-2. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch für die Finanzierung der Experimente am Synchrotron und am ORPHEE-Reaktor durch das europäische „Human Capital and Mobility - Access to Large Scale Facilities“-Programms.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die 32-monatige finanzielle Unterstützung der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gernot Heger für die anschließende Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallographie.

# Inhaltsverzeichnis

**1 Einführung und Literaturüberblick** **1**
1.1 Einleitung und Motivation . . . 1
1.1.1 Einleitung . . . 1
1.1.2 Motivation zur vorliegenden Arbeit . . . 3
1.2 Zwillinge und strukturelle Phasenübergänge . . . 4
1.2.1 Zwillinge . . . 4
1.2.2 Strukturelle Phasenübergänge und umwandlungsbedingte Zwillinge 5
1.3 Literaturüberblick $KLiSO_4$ . . . 7
1.4 Literaturüberblick $NH_4LiSO_4$ . . . 16
1.5 Literaturüberblick $RbLiSO_4$ . . . 21
1.6 Weitere Verbindungen . . . 24

**2 Kristallzüchtung aus wässriger Lösung** **27**
2.1 Kristallzüchtung von $KLiSO_4$ . . . 27
2.2 Kristallzüchtung von $NH_4LiSO_4$ . . . 32
2.3 Kristallzüchtung von $RbLiSO_4$ . . . 35

**3 Experimentelle Methoden** **37**
3.1 Differenz-Thermoanalyse . . . 37
3.2 Röntgentopographie . . . 38
3.2.1 Lang-Topographie . . . 39
3.2.2 Synchrotron-Laue-Topographie . . . 40
3.2.3 Heiz- und Kühlzelle von 140 K bis 500 K für die Röntgentopographie 43
3.2.4 Heizzelle von 300 K bis 1000 K für die Röntgentopographie . . . 46
3.3 Optische Untersuchungen im polarisierten Licht . . . 48
3.3.1 Polarisationsmikroskop mit Heizzelle . . . 48
3.3.2 Heizzelle von 300 K bis 1000 K für optische Untersuchungen . . . 49
3.4 Dekoration mit Flüssigkristallen (NLC-Methode) . . . 51
3.5 Röntgen- und Neutronenbeugung an Einkristallen und Pulverproben . . . 55
3.5.1 Präzessions- und Laue-Aufnahmen . . . 56
3.5.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometer mit Imaging Plate Detektor System 56
3.5.3 Heiz-Goniometerköpfe für die Präzessionskamera und das IPDS-Diffraktometer . . . 57
3.5.4 Neutronenbeugung am Einkristall . . . 59
3.5.5 Ofen für das Neutronen-Vierkreisdiffraktometer . . . 61
3.5.6 Elastische und inelastische Neutronenstreuung am Dreiachsenspektrometer . . . 62
3.5.7 Ofen für die Pulvermessungen am Dreiachsenspektrometer . . . 64
3.6 Software zur Strukturauswertung . . . 64

**4 Thermische Analysen und Vergleich der Umwandlungsenthalpien von $KLiSO_4$, $NH_4LiSO_4$ und $RbLiSO_4$ 67**

**5 Zwillingsdomänen, Domänengrenzen und Phasengrenzen in $KLiSO_4$ und $NH_4LiSO_4$ 73**

5.1 Wachstumsdefekte und Wachstumszwillinge der lösungsgezüchteten $KLiSO_4$-Kristalle . . . 73
5.2 Domänenstrukturen und Phasengrenzen in $KLiSO_4$ während der Umwandlungszyklen III→II(→I→II)→III . . . 88
5.2.1 Polarisationsoptische *in situ*-Untersuchungen . . . 88
5.2.2 Synchrotron-Laue-Topographie der Domänen und der Phasengrenzen 99
5.2.3 Domänenstrukturen bei mehrfach wiederholten Umwandlungszyklen 107
5.3 Polaritätsumkehr, Umwandlungszwillinge und umwandlungsbedingte Versetzungen in $KLiSO_4$ III . . . 110
5.3.1 Röntgentopographische und optische Untersuchungen . . . 113
5.3.2 NLC-Methode und elektrooptischer Effekt . . . 126
5.4 Tieftemperaturuntersuchungen an $KLiSO_4$: Domänenstrukturen und Phasengrenzen im Verlauf des Umwandlungszyklus III→IV→V→IV→III . . . 131
5.5 Modellierung der Kristallstrukturen beobachteter Domänengrenzen in $KLiSO_4$ 141
5.5.1 Grenzflächen der Wachstums- und Umwandlungsdomänen in Phase III . . . 142
5.5.2 Grenzflächen der ferroelastischen Domänen in Phase II . . . 146
5.5.3 Grenzflächen der meroedrischen Domänen in Phase IV und der ferroelastischen Domänen in Phase V . . . 147
5.5.4 Überlegungen zu den beobachteten Phasengrenzen . . . 150
5.6 Anordnung der Phasengrenze II–I und ferroelektrische Domänenstrukturen in $NH_4LiSO_4$ . . . 151
5.6.1 Synchrotron-Laue-topographische Charakterisierung des Phasenumwandlungszyklus II→I→II . . . 151
5.6.2 Abbildung und Interpretation ferroelektrischer Domänenstrukturen in Phase II . . . 158

**6 Strukturbestimmung der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ und Phase I des $RbLiSO_4$ 163**

6.1 Raumgruppenbestimmung der Phasen II und I des $KLiSO_4$ . . . 163
6.1.1 Phase II . . . 163
6.1.2 Phase I . . . 170
6.2 Strukturanalyse der Phase III des $KLiSO_4$ . . . 173
6.2.1 Röntgenbeugung am Einkristall . . . 173
6.2.2 Neutronenbeugung am Einkristall . . . 179
6.2.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse an Phase III . . . 187
6.3 Strukturanalyse der Phase II des $KLiSO_4$ . . . 190
6.3.1 Röntgenbeugung am Einkristall . . . 190
6.3.2 Neutronenbeugung am Einkristall . . . 199
6.3.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse an Phase II . . . 206
6.4 Strukturanalyse der Phase I des $KLiSO_4$ . . . 209

6.4.1 Röntgenbeugung am Einkristall . . . . . 209
6.4.2 Strukturverfeinerungen anhand von Neutronenpulverdaten . . . . . 214
6.4.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse an Phase I . . . . . 217
6.5 Strukturanalyse der Phase I des $RbLiSO_4$ und der Vergleich mit Phase II des $KLiSO_4$ . . . . . 219
6.5.1 Röntgenbeugung am $RbLiSO_4$-Einkristall . . . . . 219
6.5.2 Vergleich der Strukturen von $RbLiSO_4$ I und $KLiSO_4$ II . . . . . 224
6.6 Diffuse Streuung der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ . . . . . 230
6.6.1 Quasielastische Neutronenstreuung an Pulverproben . . . . . 230
6.6.2 Diffuse Streuung bei Röntgenexperimenten . . . . . 239

**7 Diskussion der Polymorphie des $KLiSO_4$ 245**

**8 Zusammenfassung 251**

**Literaturverzeichnis 255**

**Publikationsliste 273**

**Lebenslauf 275**

# Kapitel 1

# Einführung und Literaturüberblick

## 1.1 Einleitung und Motivation

### 1.1.1 Einleitung

Die Substanzfamilie Me(I)Me(II)$BX_4$ (Me(I): einwertiges Kation, meist Alkaliion; Me(II): gleiches oder kleineres Kation; $BX_4$-Tetraeder: Komplex-Anion, aufgebaut aus einem mehrwertigen Zentralatom und Sauerstoff, einem Halogen oder Phosphor) ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand kristallographischer und physikalischer Untersuchungen. Das aus den $BX_4$- und Me(II)$X_4$-Tetraedern bestehende eckenverknüpfte Strukturgerüst ist die Basis für zahlreiche strukturelle Modifikationen, die sich trotz ihres prinzipiell ähnlichen Aufbaus deutlich in der Symmetrie und den physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Die B—X-Bindungen besitzen einen hauptsächlich kovalenten Charakter und sind chemisch wesentlich stabiler als die ionischen Me(II)—X-Bindungen.

Zwei häufig beobachtete, bezüglich der Tetraederverknüpfung unterschiedliche Strukturtypen unterscheiden Hahn, Lohre und Chung [Hah 69, Chu 72a]. Es handelt sich erstens um den hexagonalen Tridymit-Strukturtyp (s. Buerger [Bue 54]), der im idealisierten Fall die Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194, *International Tables for Crystallography: Volume A* [Hah 95]) annimmt. In der Praxis werden meistens Untergruppen von $P6_3/mmc$ beobachtet. Bei dem zweiten Strukturtyp handelt es sich um den orthorhombischen Icmm-Typ, benannt nach seiner idealisierten Raumgruppe *Icmm* (Nr. 74). Auch dieser Strukturtyp kommt in verschiedenen Untergruppen von *Icmm* vor. In Abbildung 1.1.1 sind beide Strukturen in idealisierter Form dargestellt.

In allen Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen sind die Me(II)$X_4$- und $BX_4$-Tetraeder abwechselnd dreidimensional über ihre Ecken verknüpft. Ein kollektives Verdrehen bzw. Verkippen der Tetraeder bezüglich der idealisierten Strukturen ist innerhalb gewisser Grenzen möglich, ohne daß ihre Verknüpfungen aufgebrochen werden müssen. Als Folge solcher Drehungen oder Kippungen kommt es zum Symmetrieabbau relativ zu $P6_3/mmc$ bzw. *Icmm*. Gleichzeitig können sich auch die Achsenverhältnisse und Winkel gegenüber der hexagonalen Metrik verändern und zu verschiedenen Kristallsystemen führen.

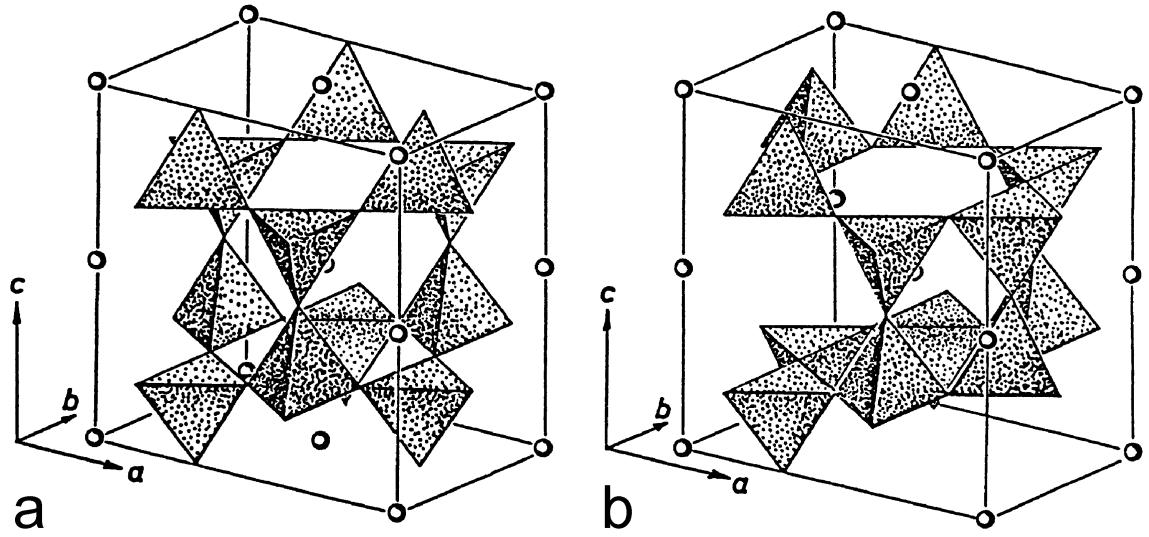



*Abbildung 1.1.1: Idealisierte Skizzen des Tridymit- (a) und des Icmm-Strukturtyps (b) [Chu 72a]; in Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen sind die Me(II)$X_4$- und $BX_4$-Tetraeder abwechselnd angeordnet und unterschiedlich groß. Trotz der unterschiedlichen Symmetrien besitzen beide Strukturtypen im Idealfall eine hexagonale Metrik.*

Die Kristallstrukturen und Raumgruppen der Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen hängen in erster Linie von den jeweiligen Relationen der Ionenradien und der Bindungslängen ab. Chung entwickelte ein Modell zur Berechnung eines „Verzerrungsindexes“ und bewies anhand zahlreicher Beispiele, daß es quantitativ von der Gerüstverzerrung abhängt, ob eine Verbindung im Tridymit- oder Icmm-Strukturtyp kristallisiert [Chu 72a]. Sein Modell erlaubt sogar die Voraussage des Strukturtyps unbekannter Verbindungen. Detaillierte strukturelle Voraussagen, z.B. über die Raumgruppen, sind bis heute noch nicht möglich.

Außer der chemischen Zusammensetzung beeinflussen auch externe Parameter wie Temperatur und Druck das relativ locker verknüpfte Tetraedergerüst, so daß sehr viele strukturelle Phasenumwandlungen beobachtet werden. Selbst der Wechsel zwischen Tridymit- und Icmm-Typ – eine (semi)rekonstruktive Phasenumwandlung – tritt bei einigen Verbindungen auf. In dieser Arbeit wurde sie beim $KLiSO_4$ nachgewiesen.

Hauptsächlich wegen ihrer Phasenumwandlungen werden bis heute zahlreiche natürliche und künstliche Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen untersucht, davon besonders intensiv die folgenden Unterfamilien:

- Me(I)$LiSO_4$: Die Alkalilithiumsulfate, die seit über einhundert Jahren bekannt sind, lassen sich leicht als Einkristalle aus wässriger Lösung züchten. Daher wurden sie von Goldschmidt früher als Modellsubstanzen für die schwer synthetisierbaren Silikate in Betracht gezogen [Gol 26]. In jüngster Zeit sind sie aufgrund ihrer großen Anzahl struktureller Phasenumwandlungen und außergewöhnlichen Symmetrieänderungen auf großes Interesse in der Forschung gestoßen. Auch die physikalischen Eigenschaften einiger der Verbindungen machen sie für technische Anwendungen interessant (Ferroelektrizität und Ionenleitung). Strukturelle Phasenumwandlungen in Verbin-

dungen dieses Typs, insbesondere Kaliumlithiumsulfat ($KLiSO_4$), sind das Thema dieser Arbeit.

- $Me(I)_2BX_4$-Verbindungen besitzen ebenfalls sehr interessante Polymorphien. Sie besitzen häufig inkommensurable Phasen und sind deshalb für die Grundlagenforschung bedeutend. Ein intensiv untersuchtes Beispiel ist $Rb_2ZnCl_4$ [Qui 83, Hed 89 und weitere].

- $Me(I)Me(II)SiO_4$ sind die sogenannten „gestopften" Gerüstsilikate (nach Buerger), die Derivate der Quarz-, Tridymit- und Cristobalitstrukturen darstellen. Ihre großen Me(I)-Ionen sind die stopfenden Atome, welche die Anionenlücken im Tetraedergerüst ausfüllen [Bue 54]. Gestopfte Gerüstsilikate kommen als natürliche Mineralien vor oder können synthetisch hergestellt werden. Beispiele sind die Feldspatvertreter wie Kalsilit, Nephelin und Eukryptit [Hah 55, Car 96, Xu 96].

In den Unterkapiteln 1.3 bis 1.6 sind die bis jetzt aus der Literatur bekannten strukturellen und physikalischen Daten der Alkalilithiumsulfate zusammengefaßt. Abschnitt 1.2 enthält einen knappen Abriß der im Zusammenhang mit Phasenumwandlungen und Domänenbildung wichtigen Begriffe und Definitionen. Diese Unterkapitel enthalten die zum Verständis des Abschnittes 1.1.2 und der Kapitel 2 bis 8 wichtigen Grundlagen und Informationen.

### 1.1.2 Motivation zur vorliegenden Arbeit

Die Polymorphie mehrerer Alkalilithiumsulfate wird seit vielen Jahren sehr intensiv untersucht. Trotzdem bestehen immer noch zahlreiche Unklarheiten und Widersprüche. Etliche Kristallstrukturen sowie die mit den Phasenübergängen verbundenen Symmetriebeziehungen sind noch nicht vollständig bestimmt und verstanden. Auch die im Zusammenhang mit den Phasenumwandlungen entstehenden Umwandlungszwillinge sind in Bezug auf die Zwillingsgesetze und ihre bevorzugten Grenzflächenorientierungen noch nicht hinreichend untersucht, müssen aber zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften und Kristallstrukturen unbedingt berücksichtigt werden.

Aus dem Wunsch, die Beziehungen zwischen den strukturellen Phasenumwandlungen und den Umwandlungszwillingen herzustellen und zu erklären, entstand die Idee und die Motivation zu dieser Arbeit. An erster Stelle wird die besonders reichhaltige Polymorphie des Kaliumlithiumsulfats, die in der Literatur strittig und widersprüchlich diskutiert wird, behandelt. Außerdem werden auch die Phasenumwandlungen des Ammoniumlithiumsulfats und Rubidiumlithiumsulfats in die Untersuchungen einbezogen.

Die folgenden konkretisierten Fragestellungen fassen die Hauptanliegen der durchgeführten Experimente und theoretischen Überlegungen zusammen:

- Wie sehen die Symmetrien und Kristallstrukturen der stark fehlgeordneten Hochtemperaturphasen II und I des Kaliumlithiumsulfats aus? Existiert eine inkommensurable Modifikation der Phase II? Klappen die $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder bei den Phasenübergängen III↔II und II↔I im Sinne von rekonstruktiven Strukturumbauten um? (Die Phasenbezeichnungen des $KLiSO_4$ sind in 1.3 erklärt.)

- Welche Umwandlungsdomänen bilden sich während der Phasenumwandlungen III→II, II→I, I→II und II→III des $KLiSO_4$? Welche Rückschlüsse lassen diese Umwandlungsdomänen auf die Symmetrien der Phasen II und I zu? Welche Domänenstrukturen und Grenzflächen kommen aus energetischen und strukturellen Gründen hauptsächlich vor und warum?

- Welche Domänen und Domänengrenzen bilden sich bevorzugt während der Tieftemperaturumwandlungen des Kaliumlithiumsulfats? Wie stehen diese Domänen im Zusammenhang mit den Symmetrieänderungen und welche neuen Erkenntnisse können daraus über die Strukturen der Tieftemperaturphasen gewonnen werden?

- Wie verlaufen die Phasengrenzen bei allen zuvor genannten Phasenumwandlungen und welche Rückschlüsse lassen sich daraus für die Umwandlungsmechanismen und die Umwandlungskinetik ziehen?

- Inwieweit lassen sich die Strukturen und Fehlordnungen des Kaliumlithiumsulfats bei hohen Temperaturen mit denen von $NH_4LiSO_4$, $RbLiSO_4$ und anderen ähnlichen Verbindungen vergleichen?

- Gibt es eine Zwischenphase im Verlauf der Phasenumwandlung II↔I des $NH_4LiSO_4$?

## 1.2 Zwillinge und strukturelle Phasenübergänge

### 1.2.1 Zwillinge

Zwillinge bzw. Viellinge sind rationale Verwachsungen gleicher Kristallspezies mit zwei oder mehr wohldefinierten Orientierungszuständen. Sie können beim Kristallwachstum während der Keimbildung sowie an Wachstumsdefekten (Wachstumszwillinge), im Zusammenhang mit strukturellen Phasenübergängen (Umwandlungszwillinge) oder aufgrund mechanischer Deformation (Deformationszwillinge) entstehen. Anstelle des aus der Mineralogie stammenden anschaulichen Wortes „Zwilling“ wird auch oft von unterschiedlichen „Domänen“ gesprochen. Dieser Begriff hat seinen Ursprung in der Physik und ist aufgrund der physikalischen Unterscheidbarkeit der Orientierungszustände (Domänenzustände) entstanden. Eine ausführliche Gegenüberstellung der verschiedenen Terminologien und Arten von Kristallverwachsungen wurde von Hahn, Janovec und Klapper angefertigt [Hah 99].

Zwillinge werden durch ihr(e) Zwillingsgesetz(e), d.h. die Symmetrieoperationen, die unterschiedliche Domänenzustände ineinander transformieren, charakterisiert. Die Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Domänen (Domänengrenzen) können entsprechend den dreidimensionalen Raumgruppen durch zweidimensionale Schichtgruppen („layer groups“) beschrieben werden [Hol 58, Zik 84]. Sie können verschiedene Orientierungen im Kristall annehmen. In der Regel handelt es sich um Verwachsungsebenen mit guter struktureller Anpassung und niedriger Grenzflächenenergie.

Zwillinge lassen sich anhand ihrer Gitterorientierungsbeziehungen klassifizieren. Man unterscheidet meroedrische und nicht meroedrische Zwillinge. Meroedrie bedeutet, daß die Gitter aller Zwillingspartner koinzidieren, d.h. daß das Zwillingsgesetz (bzw. die Zwillingsgesetze) der Gittersymmetrie des Kristalls (Holoedrie) angehört [Kla 79]. Bei nicht meroedrischen (allgemeinen Zwillingen) gehört das Zwillingselement nicht zur Gittersymmetrie und die Gitterpunkte fallen höchstens ein- oder zweidimensional aufeinander. Außerdem gibt es den Grenzfall sogenannter pseudomeroedrischer Zwillinge. Bei diesen ist das Zwillingsgesetz ein Pseudosymmetrieelement des Gitters und gehört dem höheren Kristallsystem des Gitters, jedoch nicht dem niedrigeren Kristallsystem der Struktur an (Beispiel: monokline Struktur mit $\beta = 90^o$ und orthorhombischem Gitter).

### 1.2.2 Strukturelle Phasenübergänge und umwandlungsbedingte Zwillinge

Strukturelle Phasenübergänge sind spontane, abhängig von makroskopischen thermodynamischen Parametern auftretende Veränderungen der Struktur und der Symmetrie von Kristallen. Sie werden durch Unstetigkeiten in thermodynamischen Zustandsfunktionen, wie z.B. der freien Enthalpie, der Entropie, des Volumens oder der Polarisation, hervorgerufen. Man spricht von einer Umwandlung n-ter Ordnung, wenn die Unstetigkeit erstmals in der n-ten Ableitung der freien Enthalpie auftritt. Es gibt verschiedene Umwandlungsmechanismen.

Displazive Phasenübergänge sind durch temperaturabhängige Variationen der Potentiale bestimmter Atome geprägt. In den näherungsweise harmonischen Potentialen der Paraphase treten beim Abkühlen in die Nähe der Übergangstemperatur signifikante anharmonische Beiträge in Erscheinung, die beim Unterschreiten der Übergangstemperatur schließlich zur asymmetrischen Verschiebung der Potentialminima oder zur Bildung von Doppelminima führen [Hil 80, Dov 97]. Bei der Rückumwandlung in die Paraphase erfolgt dieser Vorgang in umgekehrter Weise.

Bei Ordnungs-Unordnungs-Übergängen geht eine fehlgeordnete höhersymmetrische Paraphase beim Abkühlen in einen geordneten Zustand mit niedrigerer Symmetrie über. Bestimmte Potentiale besitzen bereits in der Paraphase mindestens zwei Minima, die von den betroffenen Atomen in der Regel mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. In der geordneten Phase unterhalb der Übergangstemperatur besetzen die Atome nur noch eines der beiden Potentialminima. Bei displaziven und Ordnungs-Unordnungs-Pha-

senübergängen besteht zwischen den beiden Raumgruppen normalerweise eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Sie können kontinuierlich mit einer Kinetik zweiter Ordnung erfolgen, aber auch diskontinuierliche Anteile erster Ordnung besitzen.

Der dritte Typ der Phasenumwandlungen ist mit weitreichenderen Symmetrieänderungen verbunden. Bei rekonstruktiven Phasenübergängen werden einige chemische Bindungen aufgebrochen und andere entstehen neu. Je nachdem, welche und wieviele Bindungen betroffen sind, kann es sogar vorkommen, daß Einkristalle während der Umwandlung zerstört werden. Es sind keine Gruppe-Untergruppe-Beziehungen vorhanden. Rekonstruktive Phasenübergänge besitzen immer eine Kinetik erster Ordnung, d.h. sie erfolgen stets sprunghaft und weisen eine Hysterese auf.

Viele beobachtete Phasenumwandlungen beruhen auf Kombinationen der genannten Mechanismen bzw. Typen. Eine spezielle Verknüpfung eines Ordnungs-Unordnungs-Anteils mit einem displaziven Anteil stellen die sogenannten Lock-in-Phasenübergänge dar, die von einer inkommensurabel modulierten Struktur in eine kommensurable Ferrophase führen. Hierzu wird auf die ausführliche Darstellung inkommensurabler Strukturen und ihrer Eigenschaften von Jennissen verwiesen [Jen 90]. Jennissen gibt ebenfalls einen Überblick über die Kinetik von Phasenumwandlungen inklusive Berücksichtigung der Einflüsse von Kristalldefekten [Jen 90, siehe auch San 88a, Tol 87].

Umwandlungszwillinge entstehen bei strukturellen Phasenübergängen immer dann, wenn bestimmte Symmetrieelemente der ursprünglichen Phase beim Übergang in die neue, sogenannte ferroische Phase abgebaut werden. Diese nimmt dadurch verschiedene, sich in bestimmten tensoriellen Eigenschaften unterscheidende Domänenzustände an. Die abgebauten Symmetrieelemente werden zu Zwillingselementen, welche die Domänenzustände ineinander transformieren. Aizu leitete diese Zwillingsgesetze für alle mit der Bildung ferroischer Domänen verbundenen Punktgruppenbeziehungen ab [Aiz 69]. Die meisten Wachtumszwillinge lassen sich analog ableiten, wenn man eine hypothetische hochsymmetrische Paraphase annimmt. Einen Überblick weiterer zu diesem Thema erschienener Literatur gibt Jennissen [Jen 90].

Beim Übergang einer hochsymmetrischen paraelastischen Phase in eine ferroelastische, entsteht im Kristall eine spontane Dehnung („spontaneous strain“) in bestimmten Achsenrichtungen. Um die damit verbundenen Spannungen möglichst gleichmäßig über den Kristall zu verteilen, bilden sich unterschiedlich orientierte Domänen. Trotzdem bekommen manche Kristalle dabei Risse.

Durch gezielte, von außen aufgebrachte Kräfte lassen sich ferroelastische Domänen in einen anderen Domänenzustand umklappen. Mit uniaxialem Druck in bestimmten Richtungen kann sogar ein monodomäniger Zustand herbeigeführt werden. Gleiches gilt für elektrische Felder und ferroelektrische Domänen, diese unterscheiden sich anhand der Richtung ihrer Polarität. Nur sogenannte harte Ferroika (z.B. Pyroelektrika) zeichnen sich durch so stabile Domänenzustände aus, daß sie durch äußere Felder nicht umgeklappt werden können.

Salje und Wadhawan führen ausführlich in die Eigenschaften und die Theorie der Ferroelastika ein [Sal 93, Wad 82]. Hildmann beschreibt die Bandbreite ferroischer Eigenschaften und ihre Klassifizierung detailliert [Hil 80]. Die Autoren gehen auch auf die Landau-Theorie und die Gitterdynamik ferroischer Phasenumwandlungen ein.

Domänengrenzen und häufig auch Phasengrenzen ordnen sich bevorzugt in bestimmten kristallographischen Ebenen an. Dies sind die sogenannten niederenergetischen Grenzflächen („low-energy boundaries"), die sich durch Deformations- und Spannungsfreiheit, d.h. bestmögliche strukturelle Anpassung auszeichnen. Ihre Orientierungen lassen sich bei Umwandlungszwillingen ebenso wie die Zwillingsgesetze anhand der Symmetriebeziehungen beider Phasen ableiten. Die größte Bedeutung hat bis heute die Theorie von Sapriel, die auf die Überlegungen von Aizu über die spontane Deformation beim Phasenübergang aufbaut. Es können sich zwei zueinander senkrechte W- und W'-Wandorientierungen ausbilden. Erstere verlaufen parallel zu den Spiegelebenen der Paraphase, die in der ferroelastischen Phase verloren gehen und stellen somit kristallographisch ausgezeichnete Ebenen dar. W'-Ebenen lassen sich dagegen nur in bestimmten Kristallsystemen ganzzahlig indizieren [Sap 75, Aiz 70, vgl. Jen 90]. Die gleichen Überlegungen gelten laut Boulesteix *et al.* auch für die Phasengrenzen ferroelastischer Umwandlungen [Bou 86]. Die Grenzflächen nicht ferroelastischer Domänen können im Rahmen der Theorie von Aizu beliebige Orientierungen annehmen, allerdings müssen auch für sie weitere Kriterien berücksichtigt werden: Die einzelnen Baugruppen der Struktur (hier die $Me(II)X_4$- und $BX_4$-Tetraeder) sollten an der Grenzfläche möglichst nicht verzerrt sein. Polare und ferroelektrische Domänengrenzen ordnen sich außerdem bevorzugt in ladungsneutralen Ebenen an, so daß die „Head-to-Head"- bzw. „Tail-to-Tail"-Grenzen hoher innerer Energie vermieden werden. Nur wenn die experimentellen Bedingungen die Einstellung eines Gleichgewichtszustands unmöglich machen, lassen sich auch nicht bevorzugte, mehr oder weniger metastabile Grenzflächen erzeugen.

## 1.3 Literaturüberblick $KLiSO_4$

$KLiSO_4$ wurde bereits im vorletzten Jahrhundert von mehreren Forschern untersucht. Es fiel aufgrund der großen und perfekten Einkristalle auf, die sich in wässrigen Lösungen ausbildeten, sofern diese gleichzeitig Kaliumsulfat und Lithiumsulfat enthielten. Als erster berichtet Schabus im Jahr 1855 von den Einkristallen und ihren Erscheinungsformen [Sch 1855], die exakte stöchiometrische Zusammensetzung des Alkali-Doppelsulfats wurde allerdings erst später erkannt.

Im Laufe der Zeit hat sich herausgestellt, daß $KLiSO_4$ eine außergewöhnlich reichhaltige Polymorphie besitzt. Im Temperaturbereich zwischen 5 K und seinem Schmelzpunkt bei 989 K kommt es zu mindestens sechs Phasenumwandlungen mit mehreren Wechseln der Kristallsysteme. In der Regel liegen keine direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen vor. Insbesondere die Phasenumwandlungen III↔II↔I besitzen semirekonstruktiven Charakter, jedoch ohne daß der Kristall bei diesen Umwandlungen zerstört wird. In dieser Arbeit wird der Strukturtypenwechsel Tridymit ↔ Icmm ↔ Tridymit eindeutig bewiesen.

Aufgrund seiner Polymorphie ist $KLiSO_4$ die am häufigsten untersuchte Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindung. Bis heute sind bereits über 200 Publikationen erschienen.

Nicht nur die mit den Phasenumwandlungen verbundene Zwillingsbildung, deren Untersuchung das primäre Anliegen dieser Arbeit ist, hat in der Vergangenheit zu massiven Problemen bei Symmetrie- und Strukturanalysen geführt, auch die starken Fehlordnungseffekte bei hohen Temperaturen und die langsame Kinetik der Tieftemperatur-Umwandlungen führten zu vielen unbefriedigenden und teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Einen Überblick der Polymorphie bei Normaldruck gibt Tabelle 1.3.1.

| Phase | I $\leftarrow$ 949 K $\rightarrow$ | II 698 K $\rightarrow$ $\leftarrow$ 708 K | III 195 K $\rightarrow$ $\leftarrow$ 255 K | IV |
|---|---|---|---|---|
| Raumgruppe | $P6_3/mmc$ (oder $P6_3mc$) | $Pcmn$ | $P6_3$ | $P31c$ |
| Eigenschaften | optisch isotrop | ferroelastisch | pyroelektrisch, optisch aktiv | pyroelektrisch |

$\downarrow$

| IV $\leftarrow$ 190 K $\rightarrow$ | V $\leftarrow$ 80 K $\rightarrow$ | VI 20 K $\rightarrow$ $\leftarrow$ 30 K | VII |
|---|---|---|---|
| $P31c$ | $Cc$ (als $P11c$) oder $P112_1$ | ? | ? |
| pyroelektrisch | ferroelastisch, pyroelektrisch | ferroelastisch, pyroelektrisch | ferroelastisch, pyroelektrisch |

*Tabelle 1.3.1: Polymorphieschema von $KLiSO_4$ bei Normaldruck, alle Phasenübergänge sind erster Ordnung; aktueller Stand einschließlich der Ergebnisse dieser Arbeit*

Nachfolgend sind die Strukturen und Eigenschaften der einzelnen Phasen dargestellt. Der Überblick beginnt bei Phase III, dem Ausgangszustand der üblicherweise lösungsgezüchteten Kristalle und wird mit den Hochtemperaturphasen, die in den folgenden Kapiteln schwerpunktmäßig behandelt werden, sowie mit den Tieftemperaturphasen fortgesetzt.

**Phase III**

Der hexagonal-polare Charakter des $KLiSO_4$ wurde bereits anhand der ersten gezüchteten Kristalle erkannt. Die Kristallstruktur wurde von Bradley [Bra 25] röntgenographisch bestimmt. Es besitzt die hexagonale Raumgruppe $P6_3$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die polare Struktur der Phase III ist entlang der $c$-Achse pyroelektrisch (Breczewski, Krajewski und Mroz) [Bre 81, Mro 83], aber laut Fujimoto *et al.* nicht ferroelektrisch [Fuj 84b].

Chung zeigte in seiner Strukturverfeinerung, daß der Spitzensauerstoff der $SO_4$-Tetraeder um 0.27 Å aus seiner idealen Lage auf der dreizähligen Achse ausgelenkt, d.h. dreifach fehlgeordnet ist [Chu 72a]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Abstand des Lithiums und Schwefels entlang der dreizähligen Achse, zwischen denen sich der Spitzensauerstoff

befindet, deutlich kürzer ist, als die Summe der beiden kristallchemisch üblichen Bindungsabstände S—O und Li—O (vgl. Louisnathan, Hill und Gibbs [Lou 77]) und der Spitzensauerstoff somit seitlich aus der geraden Bindungslinie herausgedrängt wird. Auch die Basissauerstoffe werden in Folge mit ausgelenkt. Diese Fehlordnung tritt ebenso in den Phasen I, II und IV des $KLiSO_4$ auf. In den Raumtemperaturphasen von $NH_4LiSO_4$, $RbLiSO_4$ und $CsLiSO_4$ beobachtet man sie aufgrund der größeren Me(I)-Ionen und Elementarzellen nicht. Welberry und Glazer versuchten, die Sauerstoff-Fehlordnung des Kaliumlithiumsulfats durch einen geringen Anteil von Kaliumfehlstellen zu erklären. Sie beachteten jedoch das Problem mit den Bindungslängen nicht [Wel 94].

Zahlreiche spätere Strukturverfeinerungen anhand von Einkristallmessungen (Röntgen- und Neutronendaten), entweder mit fehlgeordneten Sauerstoffen und isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparametern [San 83, Yan 84, Bha 84] oder mit geordneten Sauerstoffen und anisotropen bzw. anharmonischen Auslenkungsparametern [Kar 83, Sch 85, Bha 84], folgten. Schulz, Zucker und Frech [Sch 85] zeigten anhand einer temperaturabhängigen Studie der Auslenkungsparameter und Berechnungen der Sauerstoffpotentiale, daß sowohl ein dynamischer, thermisch bedingter als auch ein statischer Fehlordnungsanteil existiert. Die Ergebnisse eigener Strukturverfeinerungen, wie z.B. Atompositionen und graphische Darstellungen der Strukturen, sind ausführlich in 6.2 aufgeführt.

Lösungsgezüchtete $KLiSO_4$-Einkristalle sind in der Regel verzwillingt. Die Punktgruppe 6 kann vier meroedrische Domänenzustände aufweisen, die sich infolge der Symmetrieerniedrigungen vom Index vier aus der Holoedrie $6/mmm$ ableiten lassen. Anhand der optischen Aktivität und pyroelektrischer Dekorationsexperimente mit positiv geladenem Schwefelpulver und negativ geladenem Bleimennige, sowie aus der Anordnung von Ätzfiguren, wies bereits Traube die Existenz aller vier Domänenarten nach und bestimmte ihre Grenzflächen [Tra 1892, Tra 1894]. Klapper, Hahn und Chung untersuchten die Wachstumszwillinge röntgentopographisch, polarisationsoptisch und anhand pyroelektrischer Dekorationsexperimente systematisch und detailliert [Kla 87a]. Zwillinge gleicher Polarität (Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$) treten nur in Form dünner Lamellen mit niederenergetischen Grenzflächen in der (0001)-Ebene auf. Sie entstehen an Defekten in der Anwachszone der Kristalle am vorgegebenen Keimkristall. Zwillinge mit entgegengesetzter Ausrichtung der polaren Achse (Zwillingsgesetze $m \perp [001]$ und $2 \parallel [001]$, detaillierte Behandlung in 5.1 und 5.3) beobachteten die Autoren in erster Linie entlang bestimmter Wachstumssektorengrenzen.

### Phasen II und I sowie die Phasenumwandlungen III↔II↔I

Die Phasenumwandlung III↔II wurde schon im vorletzten Jahrhundert von Wyrouboff im Polarisationsmikroskop beobachtet [Wyr 1890]. In Phase II zeigte sich eine feine Drillingsparkettierung. Nacken gibt die Umwandlungstemperatur mit 708 K an [Nac 07]. Ando wies bei dielektrischen Messungen und der thermischen Ausdehnung eine Hysterese von ca. 10 K nach [And 62]. Laut Kandil *et al.* und Gridnev, Khodorov hängt die Hysterese und damit die Umwandlungstemperatur von der Heizrate ab [Kan 86, Gri 97].

Spätere umfassende Untersuchungen im Polarisationsmikroskop bestätigten die Existenz der jeweils um $120^o$ gegeneinander verdrehten Drillingsdomänen [Kra 85, Sor 86, Zha 86a, Jen 90]. Sie sind ferroelastisch und können durch uniaxialen Druck umgeklappt werden. Während des Übergangs in Phase I verschwinden diese Domänen wieder. Nach einem Umwandlungszyklus III→II→III wurden in Phase III neue meroedrische Domänen mit entgegengesetztem optischen Drehvermögen, aber gleicher Polarität festgestellt [Sor 86, Jen 90]. Entsprechende Domänen und ihre Zwillingsgesetze werden in 5.3 ausführlich behandelt.

Röntgenpulverdaten der Phase II konnte Chung orthorhombisch indizieren und anhand der systematischen Reflexauslöschungen auf die Raumgruppen *Pcmn* oder $Pc2_1n$ schließen. Er ordnete die Struktur dem Icmm-Typ zu [Chu 72a, Chu 72b]. Pietraszko kommt zu demselben Ergebnis [Pie 88]. Versuche von Beckers, die Struktur anhand von Neutronenpulverdaten zu bestimmen, führten trotz Verfeinerungsversuchen mit mehreren unterschiedlichen Struktur- und Fehlordnungsmodellen nicht zu eindeutigen Ergebnissen [Bec 92b]. Aufgrund ausgeprägter Fehlordnungen und großer mittlerer quadratischer Auslenkungen fallen die Intensitäten der Phasen II und I mit zunehmendem Beugungswinkel sehr stark ab. Folglich ist die Anzahl der signifikant meßbaren Reflexe begrenzt.

Li entfachte eine bis heute andauernde Diskussion über eine angebliche Inkommensurabilität in Phase II, indem er seine bei 913 K gemessenen Röntgenpulverdaten entsprechend der Phase III hexagonal indizierte und die neu hinzugekommenen Reflexe als Satelliten einer inkommensurablen Modulation entlang den drei äquivalenten *a*-Achsen mit $\kappa = (\frac{1}{2} - \delta)$ interpretierte [Li 84]. Beim Abkühlen unter 743 K berichtet er von einem Lock-in-Phasenübergang in eine kommensurable $(2a_1,\ 2a_2,\ c)$-Überstruktur mit $\kappa = \frac{1}{2}$. Zhang *et al.* werteten die zunehmende Verbreiterung einiger Raman-Moden in Phase II im Temperaturbereich um 743 K ebenfalls als Indiz für einen Lock-in-Phasenübergang [Zha 87]. Weiterhin wird bei dieser Temperatur von Änderungen der Schallgeschwindigkeit und der Dämpfung, insbesondere von transversalen Wellen, berichtet (Borisov, Charnaya, Radzhabov) [Bor 94]. Pimenta *et al.* favorisierten zuerst ein ähnliches Strukturmodell wie Li [Pim 88b, Pim 89]. Kürzlich fertigten sie Präzessionsaufnahmen von ein- und mehrdomänigen Kristallen an [Ven 96]. Diese sollen eine orthorhombische, nur entlang der (einen) *a*-Achse inkommensurabel modulierte Struktur erkennen lassen, die im gesamten Existenzbereich der Phase II zwischen 708 K und 949 K stabil bleibt. Ein- und zweidomänige Zustände erreichten die Autoren durch uniaxialen Druck.

Optische Abbildungen der Domänen und spektroskopische Untersuchungen widersprechen eindeutig einer hexagonalen Symmetrie in Phase II und einem Phasenübergang bei 743 K [Pim 86, Pim 87a, Kle 87]. Die Gitterkonstanten besitzen um 743 K eine lineare Temperaturabhängigkeit [Chu 72a, Bec 92b]. Sankaran, Sharma und Sikka konnten später die Daten von Li einwandfrei mit dem kommensurablen orthorhombischen Modell von Chung indizieren [San 88b]. Auch alle in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen deuten weder auf inkommensurable Modulationen in Phase II, noch auf strukturelle Veränderungen bei 743 K hin, sondern bestätigen die orthorhombische *Pcmn*-Struktur im gesamten Temperaturintervall zwischen 708 K und 949 K. In 6.3 wird erstmalig die erfolgreich ver-

feinerte Struktur mit zweifach fehlgeordneten Tetraedern vorgestellt.

Seit langem wird die Dynamik der Fehlordnungen in den Hochtemperaturphasen II und I diskutiert. Niederenergetische externe Raman-Moden werden laut Teeters und Frech in $KLiSO_4$ II nicht ganz so stark gedämpft, wie es bei der Ionenleiterphase I des $NaLiSO_4$ mit nahezu frei rotierenden $SO_4$-Tetraedern der Fall ist [Tee 82]. Gleiches zeigten sie auch für die internen Moden [Fre 84]. Die starke Dämpfung externer IR-Moden in $KLiSO_4$ II wird von Pimenta *et al.* mit der Mobilität der Lithium-Ionen in Verbindung gebracht [Pim 86, Ech 90], die im Sinne eines „Paddle-Wheel"-Mechanismus an $SO_4$-Reorientierungen gekoppelt sind [Pim 88a, Pim 89, Cha 87, Shi 91]. Für dieses Modell spricht die beim Phasenübergang III→II um einen Faktor 20 ansteigende DC-Ionenleitfähigkeit. Auch dieser Anstieg ist viel geringer, als der bei $NaLiSO_4$ und $AgLiSO_4$ beobachtete Faktor von ca. 1000 [Pim 88b, Tör 97]. Shin *et al.* sowie Chaplot und Rao gehen in $KLiSO_4$ II eher von Rotationssprüngen der Tetraeder um die *c*-Achse aus, als von einer freien Rotation [Shi 91, Cha 87].

Die Potentialbarriere zwischen den beiden stabilen Tetraederpositionen nimmt bei den zu $KLiSO_4$ II isostrukturellen Hochtemperaturphasen $NH_4LiSO_4$ I, $RbLiSO_4$ I und $CsLiSO_4$ I etwa den ein- bis zweifachen Wert der thermischen Schwingungsenergie $k_B$T an (bei Temperaturen, die knapp oberhalb der jeweiligen Phasenumwandlungstemperaturen II→I liegen). Anhand dieser Ergebnisse (detaillierte Beschreibung in 1.4) kann man nicht von einer freien Rotation der Tetraeder um die *c*-Achse ausgehen. Ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist außerhalb der zwei stabilen Lagen minimal. Die Hochtemperaturphasen des Kaliumlithiumsulfats selbst wurden diesbezüglich noch gar nicht untersucht.

Die Phasenumwandlung II↔I des $KLiSO_4$ wurde erstmals von Lohre [Loh 69] und Schroeder [Sch 69] bei DTA-Analysen gefunden. Lohre beobachtete das optisch isotrope Verhalten der Phase I im Heizmikroskop, das später von mehreren Autoren bestätigt wurde [Kra 85, Zha 86a, Kle 87, Bec 92b]. Die phononische Wärmeleitfähigkeit steigt in allen drei Achsenrichtungen im Temperaturbereich der Phasenumwandlung II↔I stark an. Dies wird auf eine Softmode zurückgeführt [Kas 94].

Chung indizierte die Phase I hexagonal und ordnete sie dem Tridymit-Typ zu [Chu 72a, Chu 72b]. Pietraszko führte Strukturverfeinerungen mit beiden anhand der Auslöschungsbedingungen in Frage kommenden Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $P6_3mc$ durch. Beide Strukturmodelle ergaben ähnliche *R*-Werte [Pie 88]. Die Fehlordnung des Spitzensauerstoffs (vgl. Phase III) blieb unberücksichtigt und die mittleren Auslenkungsquadrate wurden isotrop verfeinert. Pietraszko verglich die Struktur mit der des $\alpha$-Kaliumsulfats (s. [van 78]) und favorisierte das $P6_3/mmc$-Modell mit vierfach fehlgeordneten Tetraedern und zweifach fehlgeordneten Li-Ionen (vgl. [Pim 89]). Die Verfeinerung der Neutronenpulverdaten von Beckers ergab mit dieser Raumgruppe einen besseren Fit, als mit dem $P6_3mc$-Modell [Bec 92b]. Verfeinerungen einschließlich der Berücksichtigung aller Fehlordnungen und anisotroper Auslenkungsparameter in $P6_3/mmc$ und $P6_3mc$ sind in 6.4 dargestellt.

Obwohl der Effekt schwächer ist und weniger abrupt als bei III↔II ausfällt, steigt die Ionenleitfähigkeit beim Phasenübergang II↔I erneut an. Aus diesem Grund ist bei Phase I mit einem höheren Fehlordnungsgrad im Vergleich zur Phase II zu rechnen. Dies ist eine weitere Indikation für die vierfache Fehlordnung der Tetraeder [Pim 88a, Pim 89]. Aus dem Vergleich spezieller Hyper-Raman-Spektren mit Raman-Spektren ergibt sich, daß die Wechselwirkung der $SO_4$-Tetraeder benachbarter Schichten bei Rotationen um $c$ schwach, aber bei Rotationen um $a$ und $b$ stark ist [Shi 91]. Shin *et al.* gehen ebenfalls von einer mittleren $P6_3/mmc$-Symmetrie aus, jedoch aufgrund der Korrelationen zusätzlich von Nahordnungseffekten, welche die Symmetrie lokal erniedrigen können.

**Phase IV und V und die Phasenübergänge III↔IV↔V**

Der hexagonal-trigonale Phasenübergang III↔IV wurde von Bansal *et al.* während Ramanspektroskopischer Analysen entdeckt [Ban 80]. Aus der ermittelten $P31c$-Symmetrie der Phase IV schloß man auf die kollektive Umorientierung der Tetraederschichten während des Phasenübergangs. Auch die deutlich ausgeprägte Hysterese dieses Phasenübergangs von ca. 40 K wird von den Autoren bereits beschrieben [Ban 80, Ban 84]. Phase IV verzwillingt meroedrisch mit zwei Domänenzuständen nahezu gleicher Volumenanteile [Bha 86a, Bha 85, Wil 88, Zha 88]. Als Zwillingsgesetz kommt nur 2 ∥ [001] in Frage, da eine Polaritätsumkehr und die Bildung von Domänen entgegengesetzer Polarität aus energetischen Gründen ausscheidet [Jen 90, Wil 88]. Jennissen bildete die Zwillingsdomänen röngentopographisch ab [Jen 90]. Als Zwillingsgrenze der bis zu 200 $\mu$m breiten Lamellen beobachtete er ausschließlich die im Hinblick auf das Zwillingsgesetz 2 ∥ [001] energetisch sehr günstige (0001)-Ebene, die keinerlei Deformationen von Tetraedern erfordert. Dieser eindeutige Nachweis der Domänen bestätigt die trigonale Raumgruppe $P31c$, die aufgrund der ideal ausgeprägten hexagonalen Pseudosymmetrie von verschiedenen Autoren für $P6_3mc$ gehalten wurde [Yu 86, Wap 87, Che 89]. Eckold *et al.* schlossen aus dem starken Dämpfungsverhalten bei inelastischer Neutronenstreuung, daß ein nennenswerter Anteil der Domänen sogar eine Lamellenbreite unter 250 Å aufweist [Eck 88]. Die Polarität ändert sich durch den Phasenübergang III↔IV nicht.

Zhang *et al.* verfeinerten die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P31c$ unter Berücksichtigung der Zwillinge anhand von Daten, die bei Neutronenbeugung am Einkristall gewonnen wurden [Zha 88]. Sie bestätigten damit bisherige Vorstellungen über die Struktur und die etwa gleichen Volumenanteile beider Domänenzustände. Eine hexagonale $P6_3mc$-Symmetrie konnten sie dagegen endgültig ausschließen. Die Sauerstoffatome sind wie in Phase III leicht fehlgeordnet. Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die Strukturverfeinerung von Willms [Wil 88]. Eine Verfeinerung ohne Berücksichtigung der Sauerstoff-Fehlordnung wurde von Bhakay-Tamhane *et al.* vorgenommen [Bha 91].

Phase IV läßt sich in reiner Form fast nur beim Erwärmen aus Phase V gewinnen. Beim Abkühlen besonders perfekter Einkristalle reicht die Hysterese III↔IV, die bis zu 60 K betragen kann, in etwa an die Umwandlungstemperatur IV↔V heran (s. 5.4 und [Bor 97]). Die Kinetik der Tieftemperaturumwandlungen III→IV und III→IV→V ist sehr träge, z.T. sind die Umwandlungen laut Bhakay-Tamhane, Sequeira und Chidambaram nach mehreren Tagen noch nicht vollständig abgeschlossen [Bha 86a, Bha 85]. Es wird häufig

von Kristallen berichtet, die mindestens zwei Phasen enthalten [Gan 87, Jen 90, Bha 86a, Bha 91, Lei 94]. Die Umwandlung III→IV läuft nur in der unmittelbaren Umgebung von Versetzungen schnell ab [Jen 90]. Beim Abkühlen von Kristallen mit wenigen Defekten können selbst Anteile der Phase III bis weit in den Existenzbereich der Phase V unterkühlt werden (s. 5.4). In Pulverproben verlaufen die Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen weniger träge. Sie weisen aufgrund der mechanischen Zerkleinerung viele Defekte auf, die die Keimbildung der neuen Phasen begünstigen [Muk 86].

Selbst nach mehreren vollständigen Kühlzyklen III→IV→V→IV→III verändert sich die ursprünglich eingewachsene Anordnung der Domänen in Phase III kaum. Es entstehen lediglich wenige neue Domänen des Zwillingsgesetzes $m \parallel [001]$ [Jen 90]. Eine fundierte Erklärung für diesen „Memory"-Effekt, der bei den Heizzyklen III→II→I→II→III oder III→II→III nicht beobachtet wird, gibt es bisher nicht. Auch bei den Domänen der Phase IV zeigt sich im Vergleich mehrerer Umwandlungszyklen ein solcher „Memory"-Effekt, bei den ferroelastischen Domänen der Phase V jedoch nicht [Jen 90].

Phase IV besitzt symmetriebedingt kein optisches Drehvermögen. Die von Ivanov gemessene optische Aktivität hängt vermutlich mit einem Meßproblem oder einer unvollständigen Phasenumwandlung zusammen [Iva 85]. Eine eventuelle Doppelbrechung innerhalb der (0001)-Ebene ist ausschließlich auf den piezooptischen Effekt zurückzuführen [Zha 86b, Jen 87, Kle 87, Lei 94].

Der Phasenübergang IV↔V fiel zuerst durch Unstetigkeiten der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf [Sha 79]. Phase V wurde anfangs für orthorhombisch gehalten [Tom 83, Zec 84, Wap 87], später jedoch als monoklin erkannt [Bal 84, Bha 86a, Top 88]. Es bilden sich pseudoorthorhombische und pseudohexagonale Zwillinge aus. Beim Übergang der Punktgruppe 6 zur Punktgruppe 2 entstehen maximal 6 Domänenzustände mit gleicher Ausrichtung der polaren *c*-Achse [Sav 92] (s. 5.4). Sind in den Kristallen zusätzlich antipolare Wachstumszwillinge vorhanden, so können bis zu 12 Domänenzustände entstehen [Per 92]. Die ferroelastischen Domänen sind im Polarisationsmikroskop in Form nahezu parallel entlang der ursprünglichen hexagonalen *a*-Achsen angeordneter Lamellen sichtbar [Kle 87, Cac 84, Cac 85, Jen 90]. Sie werden in 5.4 detailliert behandelt. Die Ferroelastizität der Phase V ermöglicht wie in Phase II das Umklappen von Domänen mit einem uniaxialen Druck ab ca. 3 MPa entlang der monoklinen *b*-Achse [Sor 86, Gan 87, Lei 94].

Die Phasenumwandlung IV↔V ist mit einer Softmode verbunden: Die phononische Wärmeleitfähigkeit besitzt bei der Übergangstemperatur ein Maximum und die elastische Konstante $C_{66}$ ein Minimum [Mah 85, Mro 90, Tus 90]. Akustische Phononen werden in den Richtungen [010] und [001] stark gedämpft [Cza 91].

Bhakay-Tamhane *et al.* führten Neutronen-Einkristallmessungen bei 179 K und 150 K durch [Bha 91]. Aus den systematisch schwachen Intensitäten aller *hhl*-Reflexe mit $l = 2n + 1$ schlossen sie auf eine *c*-Gleitung in der monoklinen Zelle. Unter Berücksichtigung der eindeutigen Auslöschungsbedingung $00l$ für $l = 2n + 1$ gaben sie für Phase V die Raumgruppe *Cc* an. Die Elementarzelle läßt sich am einfachsten durch eine primitive

Aufstellung mit der $c$-Gleitung in der Ebene $(1\bar{1}0)$ beschreiben, damit das Koordinatensystem mit dem der Phasen III und IV vergleichbar bleibt. Diese Aufstellung wird auch in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit verwendet (s. Abbildungen 5.4.10 und 5.5.7). Die Autoren verfeinerten die Struktur auf der Basis der nur 135 unabhängigen bei 179 K gemessenen Reflexe. Da der Kristall nur zu einem Volumenanteil von 55 % in Phase V umgewandelt war und sich der Rest noch in Phase III befand, mußten zudem beide Phasen berücksichtigt werden. Aus der Auswertung kann letztendlich nicht entnommen werden, ob Phase V eventuell doch die zweite in Frage kommende monokline Raumgruppe $P112_1$ mit der gleichen Auslöschungsbedingung $00l$ für $l = 2n+1$ annimmt, da eine vergleichende Verfeinerung mit diesem Strukturmodell nicht vorgenommen wurde. Ebenfalls mit dem $Cc$-Strukturmodell verfeinerten Rajagopal *et al.* zwei Neutronen-Pulverdatensätze, die bei 182 K und 100 K gemessen wurden. Die geringe Reflexanzahl, die mangelnde Qualität der Daten und der fehlende Vergleich mit dem $P112_1$-Modell erlaubten auch hier keine aussagekräftigere Strukturbestimmung [Raj 91].

Bhakay-Tamhane *et al.* beobachteten in Phase V neben den drei jeweils um ca. $120^o$ gegeneinander verdrehten pseudohexagonalen Zwillingen auch die pseudoorthorhombische Verzwillingung mit dem Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$. Sie könnte aus der $2 \parallel [001]$-Verzwillingung der Phase IV hervorgehen. In Phase V wurde ebenso wie in Phase IV eine gleiche Volumenverteilung (50 % : 50 %) der beiden jeweiligen Domänenzustände nachgewiesen. In den Publikationen gingen Bhakay-Tamhane *et al.* jedoch bei beiden Phasen fälschlicherweise von Inversionsverzwillingungen des Typs $m \perp [001]$ aus, die aufgrund des Friedel-Gesetzes den gleichen Einfluß auf die Beugungsintensitäten gehabt hätten [Bha 86a, Bha 91]. Dem widersprechen allerdings die makroskopische optische Aktivität der Phase V [Zha 86b, Iva 85], der makroskopische pyroelektrische Effekt der Phasen IV und V entlang der polaren $c$-Achse [Bre 81, Mro 83, Sou 93] und die stets beobachtete (0001)-Verwachsungsebene der Zwillingsdomänen in Phase IV, die für antipolare Domänen nicht in Frage käme [Jen 90 und diese Arbeit].

Willms vermutet für Phase V eher die Raumgruppe $P112_1$, da die $hhl$-Reflexe für $l = 2n + 1$ auf ihren Präzessionsaufnahmen eines in Phase IV umgewandelten Kristalls zwar vollständig ausgelöscht waren, aber beim weiteren Abkühlen in Phase V wieder schwach erschienen. Aufgrund der gleichzeitig vorhandenen pseudohexagonalen und pseudoorthorhombischen Zwillinge ist auf ihren Präzessionsaufnahmen der Phase V die Pseudosymmetrie $6mm$ zu erkennen [Wil 88]. Demgegenüber war der von Chen *et al.* untersuchte Kristall offensichtlich nur pseudohexagonal mit drei Domänenzuständen, aber nicht zusätzlich pseudoorthorhombisch verzwillingt. Sie gingen aufgrund der beobachteten Pseudosymmetrie 6 irrtümlich von der Raumgruppe $P6_3$ für Phase V aus [Che 89]. Eine trikline Aufspaltung des Gitters wurde bisher selbst beim Abkühlen auf 100 K nicht beobachtet [Des 95]. Beim Phasenübergang IV→V wird vom „Ausfrieren“ der Spitzensauerstoffe O1 und damit der gesamten $SO_4$-Tetraeder in einem der drei ursprünglichen Fehlordnungszustände ausgegangen (s. ausführlichere Beschreibung dieser Fehlordnung bei „Phase III“). Es gibt Hinweise darauf, daß die Tetraeder etwa $10^o$ gegen die $c$-Richtung geneigt sind [Per 92, Bha 86a, Bha 91]. Eine verläßliche Struktur- und Raumgruppenanalyse der Phase V liegt bisher nicht vor. Auch in den Phasen IV und V vermuteten manche Autoren irrtümlich inkommensurable Modulationen [Fon 83 und weitere].

In Phase V wurde optisches Drehvermögen beobachtet [Zha 86b, Isk 84]. Die Phasen IV und V sind wie Phase III pyroelektrisch, wobei sich das Vorzeichen des gesamten pyroelektrischen Koeffizienten $p_3^\pi$ beim Phasenübergang IV↔V umkehrt [Bre 81, Mro 83, Sou 93]. Der elektrooptische Koeffizient besitzt im Übergangsbereich III↔IV ein Minimum [Fuj 85]. In den Phasen IV und V wurde sogar Ferroelektrizität nachgewiesen [Fuj 84b]. Erklärungen für die strukturellen Hintergründe dieser Erscheinungen stehen noch aus.

**Mögliche Phasen unterhalb von V bei tiefen Temperaturen**

Unterhalb der Phasenumwandlung IV↔V bei 190 K wurden verschiedene Anomalien beobachtet, die eventuell mit weiteren Phasenübergängen zusammenhängen könnten. So wurden bei thermischen Analysen im Verlauf der spezifischen Wärme $C_p$ Peaks zwischen 55 K und 84 K gefunden [Isk 84, Abe 85]. Ebenso stellte man diverse Anomalien der Dielektrizitätskonstante zwischen 38 K und 74 K [Cac 84, Cac 85] und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 37 K und 165 K fest [Bec 92b]. EPR-Spektren verändern sich zwischen 35 K und 138 K [Efi 86, Sas 87, Bil 88, Mur 88] und Reflexprofile bei der Neutronenbeugung an verzwillingten Einkristallen bei 165 K und 135 K [Bha 86a]. Unterhalb von 80 K wurde auch senkrecht zur $c$-Achse Pyroelektrizität nachgewiesen [Sou 93].

Einige dieser Beobachtungen könnten durch Domänenumklappen, Rißbildung bedingt durch die mit sinkenden Temperaturen zunehmende spontane Dehnung, oder aufgrund der in bestimmten Kristallbereichen verspätet einsetzenden Phasenumwandlungen III→IV→V begründet sein [Lei 94, Bha 86a]. Diese Effekte hängen mit den jeweiligen experimentellen Bedingungen und Kristallen zusammen. So wurden z.B. in K-NMR-Spektren sowie in den Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten zwischen 90 K und 190 K keine Anomalien beobachtet [Top 88, Des 95], aber in der optischen Aktivität wurden im gleichen Temperaturbereich unsystematische Fluktuationen gemessen [Zha 86b], die offensichtlich eine Folge von Domänenbewegungen sind.

Beim Abkühlen unter 20-40 K ergaben sich deutliche Hinweise auf einen wirklichen Phasenübergang erster Ordnung, der mit einer Symmetrieänderung verbunden ist. Es war ein gut reproduzierbarer Abfall der Dielektrizitätskonstante mit einer Hysterese von 10 K zu beobachten [Fil 86, Oli 88, Cac 84]. NMR- und Raman-Spektren veränderten sich in diesem Temperaturbereich ebenfalls [Oli 88, Men 85, Hal 88] und Kristallplättchen, die mit einem Polarisationsmikroskop untersucht wurden, bekamen Risse [Kle 87]. Besonders auffällig waren die Veränderungen der Dielektrizitätskonstante und der pyroelektrischen Koeffizienten parallel und senkrecht zur $c$-Achse, letztere wechselten beide ihr Vorzeichen [Sou 93]. Das plötzliche Auftreten der Pyroelektrizität senkrecht zu $c$ und die weiteren beobachteten Anomalien sprechen auch zwischen 74 K und 84 K für eine Symmetrieänderung.

In vergleichenden Röntgenbeugungsmessungen an Pulverproben bei 160 K und 11 K waren eine Abnahme der Gitterkonstanten und des monoklinen Winkels, sowie subtile Intensitätsunterschiede festzustellen, jedoch keine veränderten Auslöschungsbedingungen [Wil

88]. Die Reflexprofile verzwillingter Einkristalle veränderten sich zum Teil zwischen 60 K und 20 K [Bal 86, Sav 92]. Bisher liegt allerdings keine Strukturbestimmung in diesem Temperaturbereich vor.

**Hochdruckphasen von $KLiSO_4$**

Die Polymorphie des $KLiSO_4$ wurde ebenfalls bei hohem Druck untersucht. Die Phasenumwandlung III↔II verschwindet oberhalb des kritischen Punktes von 2.2 GPa [Bha 86b]. Die Phasenumwandlungen III↔IV und IV↔V verschieben sich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen und Phase IV tritt ab 0.43 GPa nicht mehr auf [Fuj 84a]. Bei noch höherem Druck entstehen weitere Phasen und es kommt zu einer Amorphisierung [Mel 87, San 88c, Aro 90, Aro 92].

**Mischkristalle**

Außer dem reinen $KLiSO_4$ existieren auch Untersuchungen an Mischkristallsystemen des Typs $K_{1-x}Me(I')_xLiSO_4$. Die Phase $K_{0.5}Na_{0.5}LiSO_4$ konnte durch eine Sinterreaktion hergestellt werden. Bislang wurden zwei orthorhombische Modifikationen untersucht [Lia 88].

$K_{1-x}Rb_xLiSO_4$ wurde für $x = 0.1,\ 0.2,\ 0.5$ aus der Lösung gezüchtet, wobei die Kristalle in ihrer Zusammensetzung den jeweiligen Lösungen entsprachen. Für $x = 0.1$ und $x = 0.2$ wird im Tieftemperaturbereich die gleiche Sequenz von Phasenumwandlungen wie im reinen $KLiSO_4$ beobachtet. Allerdings steigt die Umwandlungstemperatur für III↔IV an und sinkt für IV↔V ab. $K_{0.5}Rb_{0.5}LiSO_4$ besitzt zwischen 80 K und 300 K keine Phasenumwandlungen [Mor 95]. Die Phasenumwandlung III↔II verschiebt sich mit zunehmenden $x$ zu niedrigeren Temperaturen und ihre Hysterese wird größer. Es kommt zu einem „Verschmieren“ des Übergangs, welches durch eine sequentielle Umwandlung clusterartiger Kristallbereiche erklärt wird [Rig 97]. In Proben, die aus der Schmelze präpariert wurden, nimmt die Umwandlungstemperatur III↔II ebenso ab. Die Phasenumwandlung II↔I verschiebt sich zu höheren Temperaturen und verschwindet ab $x = 0.4$ ganz [Loh 69]. Wird $KLiSO_4$ im Prozentbereich mit $Cs_2SO_4$ dotiert, so sinkt die Umwandlungstemperatur III↔II ebenso wie die Umwandlungsenthalpie ab [Ham 95, Loh 69].

## 1.4 Literaturüberblick $NH_4LiSO_4$

Auch von $NH_4LiSO_4$ wurden schon im letzten Jahrhundert Einkristalle gezüchtet und untersucht [Wyr 1890]. Es kommt in zwei verschiedenen Modifikationen vor, die als $\alpha$- und $\beta$-$NH_4LiSO_4$ bezeichnet werden.

In $\beta$-$NH_4LiSO_4$ werden drei strukturelle Phasenumwandlungen beobachtet, die displaziven (III↔II) bzw. Ordnungs-Unordnungs-Charakter (IV↔III und II↔I) aufweisen. Zwischen den Phasen I und II besteht eine translationengleiche Gruppe-Untergruppe-Beziehung vom Index 2 [Hil 80]. Alle vier Strukturen sind bekannt und lassen sich dem Icmm-Typ zuordnen. Im Übergangsbereich II↔I wurde eine Zwischenphase vermutet. Auf die dort

beobachteten Phänomene sowie auf die ferroelektrischen Domänen der Phase II wird in 5.6 näher eingegangen. Die metastabile $\alpha$-Modifikation wandelt sich beim Aufheizen irreversibel in die stabile $\beta$-Modifikation um. Auf die einzelnen Phasen und Modifikationen wird nachfolgend näher eingegangen.

| Phase | I ← 460 K → | II ← 285 K → | III ← 28 K → | IV |
|---|---|---|---|---|
| Raumgruppe | $Pcmn$ | $Pc2_1n$ | $P12_1/c1$ | $C1c1$ |
| Eigenschaften | paraelektrisch | ferroelektrisch | ferroelastisch, polar | ferroelastisch |

*Tabelle 1.4.1: Polymorphieschema von $\beta$-$NH_4LiSO_4$ bei Normaldruck. Alle Phasen gehören zum Icmm-Strukturtyp.*

### $\beta$-Ammoniumlithiumsulfat

#### Phase II

Die Kristalle des $\beta$-$NH_4LiSO_4$ werden normalerweise im Existenzbereich der Phase II aus wässriger Lösung gezüchtet. Im Gegensatz zu $KLiSO_4$ und $RbLiSO_4$ ist keine Schmelzzüchtung möglich, da sich das Salz spätestens ab 570 K unter Abgabe von $NH_3$ zersetzt. Keimkristalle der orthorhombischen Struktur bilden sich meist in Form von pseudohexagonalen Drillingen aus [Wyr 1890, Hil 80, Jen 90]. Es werden im Idealfall drei, häufig aber auch vier oder mehr Domänen beobachtet, die über die {110}- und {310}-Ebenen miteinander verwachsen sind (s. 2.2). Unverzwillingte Keimkristalle bilden sich nur selten aus. Es ist jedoch nach den Erfahrungen von Hildmann und Jennissen problemlos möglich, unverzwillingte Kristalle zu züchten, in dem entsprechende Keime vorgegeben werden [Hil 80, Jen 90]. Ein Beispiel ist in 2.2 abgebildet. Eine Bildung der zusätzlich vorhandenen ferroelektrischen Domänen kann auch durch Keimselektion nicht verhindert werden.

Phase II kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $Pc2_1n$. Die Struktur wurde von Dollase bestimmt. Sie ist aus vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aufgebaut [Dol 69]. Strukturverfeinerungen inklusive einer Berücksichtigung der Wasserstoffpositionen folgten [Hil 80, Mas 93]. Es ergaben sich Hinweise auf eine teilweise Fehlordnung der Wasserstoffe [Kum 73, Mas 93].

Phase II ist ferroelektrisch und piezoelektrisch [Mit 75, Var 81]. Es wird Second-Harmonic Generation beobachtet [Mit 77]. Die ferroelektrischen 180°-Domänen können entweder röntgentopographisch durch den Kontrast der Domänenwände (dynamische Beugungserscheinungen), oder im Rasterelektronenmikroskop, aber auch durch Ätzen in Wasser sowie durch Dekorationsexperimente mit nematischen Flüssigkristallen und Kopiertonern sichtbar gemacht werden [Hil 78a, Hil 80, Jen 90, Hil 84, Mau 86, Pol 82]. Aus energetischen Gründen (beste strukturelle Anpassung und Vermeidung von „Head-to-Head"- oder „Tail-to-Tail"-Grenzen) tritt als Domänengrenze in erster Linie die (001)-Ebene auf. In Kristallen, die aus der Phase I abgekühlt werden, kommen weitere Domänengrenzen vor, die von verschiedenen Autoren den {101}-, {302} oder dazwischenliegenden irrationalen

Ebenen zugeordnet wurden [Hil 80, Pol 93, Jen 90]. Nur das letztgenannte Ergebnis ist richtig. Die irrationalen Ebenen entsprechen Orientierungen der $W_\infty$-Domänenwände entlang denjenigen spannungsfreien Richtungen, welche aus dem Deformationstensor bei der Phasenumwandlung II→I abgeleitet wurden [Jen 90].

**Phase I und der Phasenübergang II↔I**

Der Phasenübergang II↔I wurde anhand eines Peaks in der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_b$ (Aufstellung $Pc2_1n$) nachgewiesen [Mit 75]. Der Verlauf der Gitterkonstanten wird von Tomaszewski und Pietraszko beschrieben. $a$ und $c$ verändern sich während der Phasenumwandlung deutlich [Tom 79]. Es gibt widersprüchliche Meinungen darüber, ob es sich um einen Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung handelt [Hos 94, Kan 94 und weitere].

Oberhalb von 460 K verschwindet die spontane Polarisierung, d.h. Phase I ist paraelektrisch [Mit 75]. Brillouin-Spektren und Ultraschallmessungen zeigen eine Dämpfung longitudinaler Wellen entlang der $a$- und $b$-Achse ($C_{11}$, $C_{12}$, $C_{22}$, auch $C_{66}$) [Lus 84, Wys 86]. In der DC-Ionenleitfähigkeit ist kein sprunghafter Anstieg wie beim Phasenübergang III↔II des $KLiSO_4$ festzustellen. Die Raman-Spektren der beiden Substanzen unterscheiden sich aufgrund der starken Anharmonizitäten der internen $NH_4$-Moden von $NH_4LiSO_4$ [Sya 80, Pol 81, Ech 90].

Bei hochauflösenden Messungen der spezifischen Wärme $C_p$ während des Phasenübergangs erscheint ein auffälliger Doppelpeak, der von mehreren Autoren bestätigt wird [Loi 80, Wys 86, Gaf 96]. Der Doppelpeak mit einem Abstand beider Maxima von 1-2 K tritt nur beim Heizen auf. In dotierten Kristallen ist er laut Gaffar *et al.* nicht vorhanden [Gaf 96]. Bei isothermen DSC-Studien im entsprechenden Temperaturbereich beobachteten Srinivasa Rao und Sunandana Fluktuationen im Signal, die mit „zufälligen anharmonischen Reorientierungen“ der $SO_4$-Tetraeder zusammenhängen könnten [Sri 94].

Jennissen bildete die Phasengrenze zwischen II und I röntgentopographisch ab. Der im Übergangsbereich zwischen den beiden Phasen in (101)-Kristallplatten sichtbare Kontrastsaum zeigt, daß die Änderung der Gitterkonstanten $a$ und $c$ nicht abrupt, sondern in Form einer weitreichenden Verwölbung erfolgt. In (010)-Platten, die in einem kreisförmigen Temperaturgradienten umgewandelt werden, ist eine verbreiterte Phasengrenze zu beobachten, die ein zickzackförmiges Streifenmuster aufweist. Die Streifen sind entlang der deformationsfreien Richtung des Phasenübergangs II↔I angeordnet [Jen 90]. Auch bei optischen Untersuchungen sind die regelmäßigen Streifen zu sehen (Polomska, Hilczer, Le Bihan) [Pol 93]. In beiden Arbeiten wird die Existenz einer inkommensurablen Zwischenphase diskutiert.

Die Kristallstruktur wechselt beim Ordnungs-Unordnungs-Übergang II↔I von der azentrischen Raumgruppe $Pc2_1n$ zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pcmn$. Die Tetraeder nehmen in Phase I entsprechend der Spiegelebene $m$ zwei gleichwertige Orientierungszustände an [Ito 81, Hil 80, Hos 94]. Die Potentialbarriere zwischen diesen Zuständen wurde durch numerische Integration gemessener Strukturfaktoren berechnet. Die Rechnung von Hasebe und Asahi basiert auf einem Modell unabhängiger Librationen in zwei Ach-

senrichtungen. Als Potentiale resultierten 1.2 $k_B$T bei 457 K für $NH_4LiSO_4$ und 0.8 $k_B$T bei 493 K für $RbLiSO_4$ [Has 90]. Ein früheres Modell mit nur $c$ als einziger Librationsachse ergab für $RbLiSO_4$ einen Wert von 1.9 $k_B$T [Has 89]. Zu dem gleichen Ergebnis von 1.9 $k_B$T führte eine rechnerische Auswertung der mittleren thermischen Auslenkungen des Caesiumlithiumsulfats bei $T_c$ =203 K, die ebenfalls unter Annahme der $c$-Achse als einziger Librationsachse von Niwata und Itoh durchgeführt wurde [Niw 95]. Eine auf der Auswertung von IR-Spektren des $NH_4LiSO_4$ basierende Modellierung zeigt einen Abfall der zum Überwinden der Potentialbarriere erforderlichen Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur, sie beträgt ca. 0.6 $k_B$T bei 473 K. Badr und El-Guiziri nahmen dazu eine Boltzmann-Verteilung für das Verhältnis der librierenden zu den ruhenden $SO_4$-Tetraedern an [Bad 90].

Bei den oben genannten Modellen sind die berechneten Potentiale tendenziell etwas größer als die thermische Schwingungsenergie $k_B$T, d.h. in Phase I kann noch nicht von einer vollständig freien dynamischen Fehlordnung ausgegangen werden. Da alle Modelle auf vereinfachten Näherungen der Molekulardynamik beruhen, sind die Abweichungen verständlich und exaktere Aussagen bisher nicht vorhanden. Mit theoretischer Modellierung der Molekulardynamik und der Phasenumwandlungen befaßten sich auch Katkanant und Hardy [Kat 95].

Die Ammoniumionen rotieren in Phase I im Gegensatz zu den Phasen bei tieferen Temperaturen nahezu frei und spielen deshalb beim Phasenübergang II↔I eine wichtige Rolle. An der Phasenumwandlung II↔III sind sie laut Alam und Srivastava nicht nennenswert beteiligt [Ala 81].

**Phase III und der Phasenübergang II↔III**

Der ferroelastische Phasenübergang II↔III, ein Übergang erster Ordnung, wurde zuerst von Poulet und Mathieu bei Messungen der Dielektrizitätskonstante und bei der NMR-Spektroskopie festgestellt. Die Größe der Elementarzelle verdoppelt sich [Pou 77]. Die Kristallstruktur der Phase III mit der Raumgruppe $P2_1/c$ wurde mehrmals bestimmt. Der monokline Winkel $\gamma$ weicht im Rahmen der Meßgenauigkeit kaum von $90.0^o$ ab, also liegt eine pseudoorthorhombische Metrik vor. Die Wasserstoffe sind perfekt geordnet [Hil 80, Hil 78b, Kru 78, Mas 93]. Die Umwandlungshysterese beträgt normalerweise 2.5-5 K [God 96, Hil 80]. Phase II kann jedoch in perfekten Kristallen bis zu mehreren 10 K unterkühlt werden, wobei nur graduell Keime der Phase III entstehen. Unter elektrischem Feld sinkt die Umwandlungstemperatur leicht ab [Smu 82]. Modellierungen des Phasenübergangs im Rahmen der Landau-Theorie wurden anhand von Brillouin-Streuexperimenten und Ultraschallmessungen vorgenommen [Mro 89, Kub 92].

Die Phasenumwandlung II→III und die Domänen in Phase III wurden polarisationsoptisch und röntgentopographisch untersucht [Jen 90, Hil 80, Yuz 75]. Die Indikatrix der beiden in Phase III entstehenden Domänenzustände ist gegenüber Phase II um $+7^o$ bzw. $-7^o$ um die $b$-Achse gedreht (bei 283 K). Domänenwände liegen hauptsächlich in der (001)-Ebene. Einkristalle und größere Kristallplatten bekommen während der Phasenumwandlung Risse.

Sowohl Phase II als auch Phase III sind pyroelektrisch [Yuz 75, Loi 80]. Phase III ist ferroelastisch und polar, aber nicht ferroelektrisch. Durch mechanische Spannungen verändert sich ihre Domänenstruktur [Hil 80, Hil 75]. Die Ferroelastizität wurde auch anhand von Spannungs-Dehnungs-Analysen demonstriert [Lim 97b]. In der zentrosymmetrischen Phase III ist kein elektrooptischer Effekt zu beobachten, er tritt nur in der azentrischen Phase II auf [Iva 87].

Einige Autoren berichten von Anomalien physikalischer Größen im Existenzbereich der Phase III, die besonders im Temperaturbereich um 256 K als Indikation für einen weiteren Phasenübergang interpretiert wurden [Wat 78, Ger 82, Chh 89, Mar 91, God 96]. Es sind jedoch keine eindeutig strukturellen Veränderungen nachgewiesen worden [Sim 84].

### Phase IV und der Phasenübergang III↔IV

Phase IV bildet sich beim Abkühlen des Ammoniumlithiumsulfats unter 28 K. Der Phasenübergang zweiter Ordnung führt zu einer *C*-zentrierten Überstruktur mit vierfachem Zellvolumen relativ zur Phase II und der monoklinen Raumgruppe $C1c1$ ($Cc$) [Sim 84]. Die Domänenstruktur ändert sich beim Übergang III↔IV nicht [Smu 88]. Durch inelastische Neutronenstreuung, Ramanstreuung, thermische Analyse und Messung der Dielektrizitätskonstante wurde die Existenz des Phasenübergangs bestätigt [Sos 88, Chh 89, Mar 91]. Da sich insbesondere die Raman-Moden verändern, die mit Bewegungen der Ammoniumionen assoziiert sind, wird diesen eine entscheidende Bedeutung für den Umwandlungsmechanismus beigemessen.

### Hochdruckphasen

Mit steigendem Druck verschieben sich die Temperaturen der Phasenumwandlungen II↔I nach oben und III↔II nach unten [Shi 77a, Hil 80]. Oberhalb von 0.45 GPa werden weitere Hochdruckmodifikationen beobachtet [Hil 80, Hil 78b, Nak 80, Lem 88].

### $\alpha$-Ammoniumlithiumsulfat und seine Polymorphie

$\alpha$-Ammoniumlithiumsulfat bildet sich neben der $\beta$-Modifikation aus, sobald die Kristallisation in neutraler Lösung bei Temperaturen unterhalb von 303 K stattfindet [Sos 90, Wyr 1890]. Beträgt die Temperatur weniger als 291 K, so entsteht nur noch die $\alpha$-Modifikation. Ihre Kristalle wachsen in Form unverzwillingter Plättchen [Hil 80].

Die Raumgruppe wurde als $Pca2_1$ bestimmt [Luk 92, Hil 80]. Diffuse Streuung, die auf Stapelfehlordnung zurückzuführen ist, wurde in bestimmten parallel zu [100] verlaufenden Stäben beobachtet [Hil 80]. Es existieren drei Polytypen der Struktur mit unterschiedlichen Stapelfolgen [Tom 92, Luk 92].

$\alpha$-$NH_4LiSO_4$ durchläuft einen Phasenübergang bei ca. 255 K [Sos 90, Hil 80]. Oberhalb von ca. 350 K wandelt es sich irreversibel in die $\beta$-Modifikation um [Hil 80, Pol 94].

**Isotopeneffekte und Mischkristalle**

Die Temperatur der Phasenumwandlung II↔I liegt in $ND_4LiSO_4$ um 4-8 K höher als in $NH_4LiSO_4$. Die Umwandlungsenthalpie ist etwa halb so groß und im Verlauf der spezifischen Wärme wird kein Doppelpeak beobachtet [Loi 80, Sya 82]. Die Umwandlungstemperatur II↔III sinkt um ca. 12 K [Sya 82]. Dagegen beeinflussen die unterschiedlichen Lithium-Isotope $^6$Li und $^7$Li die Übergangstemperaturen kaum [Hid 92].

In Mischkristallen des Typs $(NH_4)_{1-x}Me(I')_xLiSO_4$ (Me(I') = K, Rb) wird der Stabilitätsbereich der ferroelektrischen Phase II leicht nach oben und erheblich zu tiefen Temperaturen erweitert. Der Effekt einer Substitution des Sulfats durch $SeO_4$-Anionen ist gering [Mar 98, Kaw 90].

## 1.5 Literaturüberblick $RbLiSO_4$

Von $RbLiSO_4$ ist eine sehr ungewöhnliche Sequenz von Phasenumwandlungen in einem relativ schmalen Temperaturintervall bekannt. Die Phasenumwandlungen sind zum Teil mit drastischen Änderungen der physikalischen Eigenschaften verbunden und lassen sich überwiegend nicht mit direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen beschreiben. Trotzdem gehören alle gefundenen Strukturen dem Icmm-Typ an und es wird kein Strukturtypenwechsel wie bei $KLiSO_4$ beobachtet. Das Polymorphieschema ist in Tabelle 1.5.1 dargestellt. Es wird die in der Literatur übliche Numerierung der Phasen, die hauptsächlich von Kunishige und Mashiyama geprägt ist, beibehalten [Kun 87]. Diese Numerierung entspricht nicht immer der tatsächlichen Phasenreihenfolge, da z.B. die Phase VII zwischen den Phasen III und II erst im Nachhinein entdeckt wurde. Das Achsensystem ist zur Möglichkeit eines direkten Vergleichs wie bei $KLiSO_4$ und $NH_4LiSO_4$ gewählt.

| Phase | I ← 474.7 K → | II ← 473.3 K → | VII |
|---|---|---|---|
| Raumgruppe | $Pcmn$ | inkommensurabel | $Pc2_1n$ |
| Modulationsvektor | $k_z = 0$ | $k_z = (\frac{2}{5} - \delta)c_0^*$ | $k_z = (\frac{3}{7})c_0^*$ |
| Eigenschaften | paraelektrisch | inkommensurabel moduliert | ferroelektrisch |

↓

| VII ← 472.9 K → | III ← 457 K → | IV ← 438 K → | V |
|---|---|---|---|
| $Pc2_1n$ | $P12_1/c1$ | $P11n$ | $P112_1/n$ |
| $k_z = (\frac{3}{7})c_0^*$ | $k_z = (\frac{1}{2})c_0^*$ | $k_z = (\frac{2}{5})c_0^*$ | $k_z = 0$ |
| ferroelektrisch | antiferroelektrisch ferroelastisch | ferroelektrisch, ferroelastisch | paraelektrisch, ferroelastisch |

*Tabelle 1.5.1: Polymorphieschema von $RbLiSO_4$ bei Normaldruck ohne elektrisches Feld; nach [Kun 87]. Alle Modulationsvektoren sind relativ zum reziproken c-Gittervektor der Phase I ($c_0^*$) angegeben. Die ferrielektrischen Phasen VI und VII' sind hier nicht aufgelistet.*

Die Phasenübergänge V↔IV, IV↔III, III↔VII, VII↔II und II↔I sind am Verlauf der Dielektrizitätskonstante, am Brechungsindex und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erkennen [Shi 76, Mas 85, Rom 92, Sta 93, Doh 88]. Bis auf III↔VII↔II werden sie auch im DSC-Signal einzeln aufgelöst [Kur 86]. Sie sind mit Ausnahme von III↔VII und II↔I erster Ordnung [Shi 79, Mas 79b]. Die Doppelbrechung ändert sich bei V↔IV und IV↔III sprunghaft und steigt im Bereich III↔VII↔II↔I etwas an [Mas 85]. Elastische bzw. quasielastische diffuse Streuung von Neutronen wurde entlang $[00l]$ in der Umgebung der Phasenumwandlungen beobachtet und als Fehlordnungseffekt der $(00l)$-Schichten gewertet [Fre 83]. Auch bei Röntgenexperimenten wurde entsprechende diffuse Streuung gefunden. Aus dem zeit- und temperaturabhängigen Verhalten schloß man auf metastabile Zwischenstadien beim Durchlaufen der Phasenumwandlungssequenz [Kon 85, Mas 85]. Die bei tiefen Temperaturen gefundenen thermischen Anomalien sind nicht strukturell bedingt [Abe 87].

**Phase V**

Kristalle des $RbLiSO_4$ werden normalerweise aus wässrigen Lösungen gezüchtet und liegen daher zunächst in der monoklinen Phase V mit der Raumgruppe $P112_1/n$ vor. Sie wurden, wie auch die beiden zuvor beschriebenen Sulfate, schon im Jahr 1890 von Wyrouboff gezüchtet [Wyr 1890]. Falls sie nicht an einem unverzwillingten Keim sehr langsam anwachsen können, kommt es stets zur pseudohexagonalen Verdrillingung [Jen 90, Gan 89]. Es bilden sich, anders als bei $NH_4LiSO_4$, viele kleine lamellenförmige Domänen mit den Grenzflächen {110} und {310} aus. Die gleiche Art von Domänen entsteht auch in ursprünglich unverzwillingten Kristallen der Phase V, sobald in Richtung der *a*-Achse ein elektrisches Feld angelegt wird. Sie bleiben selbst nach dem Abschalten des elektrischen Feldes und beim Durchlaufen sämtlicher Phasenumwandlungen bis in Phase I erhalten, d.h. sie verhalten sich auch exakt wie Wachstumszwillinge. Da es sich um eine ferroelastische Struktur handelt, können die Domänen auch durch Druck gebildet werden. Als Ursache für die Verzwillingung der nicht ferroelektrischen Struktur im elektrischen Feld wurden daher mechanische Spannungen durch den elektrostriktiven Effekt vermutet [Kur 87, Izu 84]. Bis 0.6 MPa war allerdings bei dem Experiment von Lim und Park noch keine Spannungs-Dehnungs-Hysterese zu erkennen [Lim 97a]. Die Struktur und die Raumgruppe ($P112_1/n$) wurden mehrmals bestimmt [Kun 87, Tan 80, Izu 84, Mas 79b, (Kru 79a)]. Der monokline Winkel $\gamma = 89.5^o$ und das Achsenverhältnis $\frac{a}{b} \approx \sqrt{3}$ lassen die pseudohexagonale Metrik erkennen.

**Phase IV und die ferrielektrischen Phasen VI und VII'**

Phase IV unterscheidet sich durch ihre fünffache Überstruktur bezüglich der *c*-Achse, welche in erster Linie durch die Rotation der $SO_4$-Tetraeder um *c* zustande kommt, von Phase V. Die Elementarzelle enthält 20 Formeleinheiten und hat die Raumgruppe $P11n$ [Ste 86, Kun 87]. Sowohl Phase IV als auch Phase V sind optisch aktiv [Gan 89].

Phase IV ist ferroelastisch, ferroelektrisch und bei größeren Feldstärken auch ferrielektrisch [Shi 76, Shi 79, Mas 79a, Lim 97a]. Es wird Second-Harmonic Generation beobachtet [Kim 96]. Die ferroelastischen Domänengrenzen der Phase IV verlaufen sowohl in der

(010)-Ebene als auch in maximal um $9^o$ gegen (100) geneigten Ebenen. Auch die Phasengrenzen V–IV und IV–III nehmen hauptsächlich diese zuvor genannten Orientierungen an. Die ferroelektrischen Inversionsdomänen der Phase IV konnten bei der optischen Charakterisierung nicht abgebildet werden [Jen 90].

Wird an einen in Phase IV befindlichen Kristall ein starkes elektrisches Feld angelegt, so bildet sich als Folge eines ferrielektrischen Phasenübergangs eine weitere Phase VI mit der Raumgruppe $Pc2_1n$ und einer in Bezug auf Phase V verdreifachten $c$-Achse [Mas 79a]. Ein weiterer ferrielektrischer Phasenübergang III↔VII' wird im Temperaturbereich knapp oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur IV→III beschrieben. Die dabei entstehende ferrielektrische Phase VII' besitzt die gleiche Modulation wie Phase VII [Mas 85].

**Phase III**

Phase III hat die Raumgruppe $P12_1/c1$. Der monokline Winkel der Struktur weicht nicht nachweisbar von $90.00^o$ ab, d.h. das Gitter ist ausgeprägt pseudoorthorhombisch [Mas 79b, Kun 87]. Die monoklinen ferroelastischen Domänen sind im polarisierten Licht jedoch eindeutig zu sehen [Mas 85, Jen 90, Doh 88, Lim 97a]. Der monokline Charakter der Phase III läßt sich anhand der Doppelbrechung nicht nachweisen. In Phase IV ist die Doppelbrechung nur schwach zu messen und lediglich in Phase V ist sie deutlich ausgeprägt [Gan 89]. Die Phasen III und IV verhalten sich auch in ihren Ramanspektren pseudoorthorhombisch [Far 89]. Eine doppelte Hystereseschleife läßt die Antiferroelektrizität der Phase III erkennen [Yam 80].

**Phase VII**

Phase VII bildet sich innerhalb eines nur ca. 0.4 K schmalen Temperaturintervalls als Zwischenphase vor dem Übergang von Phase III in die inkommensurable Phase II aus. Sie nimmt die Raumgruppe $Pc2_1n$ an, und ihre $c^*$-Achse weist eine kommensurable $\frac{3}{7}$-Modulation in Bezug zu $c^*$ der Phase I auf. Mashiyama und Unruh wiesen ein schwach ferroelektrisches („weak ferroelectric“) Verhalten nach [Mas 85].

**Phase II**

Die zwischen 473.3 K und 474.7 K existierende inkommensurable Phase II weist in $c^*$ eine Modulation von $\frac{2+\delta}{5}$ ($\delta \approx 0.2$ bei 473.3 K, $\delta \approx 0.013$ bei 474.7 K) relativ zur Phase I auf [Mas 79b, Kun 87]. Die Sequenz der Phasen III, VII und II ist in Röntgentopogrammen von Kristallplatten im Temperaturgradienten zu erkennen. Die Phasengrenzen bevorzugen keine speziellen kristallographischen Richtungen. Optisch sind die drei Phasen kaum zu unterscheiden. Die Phasengrenze zwischen II und I ist durch den Umwandlungscharakter zweiter Ordnung auch in den Röntgentopogrammen nicht zu sehen [Jen 90].

**Phase I**

$RbLiSO_4$ I besitzt mit $Pcmn$ dieselbe Raumgruppe und Fehlordnung wie $NH_4LiSO_4$ I, $CsLiSO_4$ I und $KLiSO_4$ II. Auch die Strukturverfeinerung führt zu ähnlichen Ergebnissen

[Mas 79a, Ste 86, Kun 87]. Wie in $KLiSO_4$ besitzen die Sauerstoffe, besonders der Spitzensauerstoff, die größten mittleren Auslenkungsparameter [Kun 87]. Sie steigen mit jeder Phasenumwandlung an und sind in Phase I am größten. Abschätzungen des Potentials zwischen den beiden Fehlordnungszuständen der Tetraeder in $RbLiSO_4$ I sind im Zusammenhang mit $NH_4LiSO_4$ I beschrieben (s. 1.4).

**Mischkristalle**

Die Phasenumwandlungen von $Rb_{1-x}(NH_4)_xLiSO_4$ wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. Die inkommensurable Phase II wird schon ab $x > 0.1$ nicht mehr beobachtet. Ab $x > 0.15$ verschwindet auch Phase IV und die Umwandlungstemperatur V↔III verschiebt sich zu tieferen Temperaturen [Kaw 90]. Die Mischkristalle $Rb_{1-x}Cs_xLiSO_4$ verhalten sich bei kleinem $x$ ähnlich. Mit steigendem Caesium-Gehalt nimmt die Anzahl der Phasenumwandlungen ab, bis schließlich nur noch eine einzige, wie im reinen $CsLiSO_4$, erhalten bleibt [Has 89, Pie 81a]. Unterschiedliche Lithiumisotope wirken sich auf die Temperaturen der Phasenübergänge nicht aus [Kim 96].

## 1.6 Weitere Verbindungen

Außer den drei ausführlich vorgestellten Sulfaten gibt es noch weitere $Me(I)LiSO_4$- bzw. $Me(I)_2SO_4$-Verbindungen. Alle in Frage kommenden einfach positiv geladenen Ionen sind in der folgenden Tabelle nach steigendem Radius geordnet.

| (Alkali-)Ion | $Li^+$ | $Ag^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $NH_4^+$ | $Tl^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $N_2H_5^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ionenradius [Å] | 0.59 | 0.67 | 0.99 | 1.37 | 1.47 | 1.50 | 1.52 | 1.67 | |

*Tabelle 1.6.1: Einwertige Ionen mit ihren effektiven Radien [Sha 69, Sha 76]*

**$Li_2SO_4$, $AgLiSO_4$ und $NaLiSO_4$**

$NaLiSO_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $P31c$, die Elementarzelle ist jedoch mit sechs Formeleinheiten anders aufgebaut als die des $KLiSO_4$ IV [Mor 67]. Bei 791 K findet der Phasenübergang in eine kubische Hochtemperaturmodifikation statt.

Auch das wasserfreie $Li_2SO_4$ und $AgLiSO_4$ besitzen wie $NaLiSO_4$ kubische Hochtemperaturphasen, die in allen drei Fällen durch eine fast freie Rotation der $SO_4$-Tetraeder ausgezeichnet sind. Diese Phasen erreichen eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit, die fast dem Wert der Schmelze entspricht. Die Li-Ionen bewegen sich im Zusammenhang mit den Tetraederrotationen im Sinne eines „Paddle-Wheel"-Mechanismus und haben bei Strukturanalysen meßbare Aufenthaltswahrscheinlichkeiten außerhalb ihrer üblichen Gitterkoordinaten. Die Umwandlungsenthalpien II↔I nehmen größere Werte an als die jeweilige Schmelzwärme [Lun 95, Sul 97, Tör 97]. Hexagonale $P6_3/mmc$- oder pseudohexagonale

Hochtemperaturphasen erreichen diese für schnelle Ionenleiter typische Leitfähigkeit und Ionenmobilität dagegen nicht [Pim 87b, Lun 95].

### $CsLiSO_4$ und $TlLiSO_4$

$CsLiSO_4$ kristallisiert bei Raumtemperatur in seiner *Pcmn*-Phase I mit zweifacher Fehlordnung der Tetraeder [Niw 95]. Es besitzt nur eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung bei 202 K. Unterhalb dieser Temperatur nimmt es eine $P112_1/n$-Struktur an [Kru 79b, Hil 83]. Die beiden Strukturen entsprechen den Phasen I und V des $RbLiSO_4$, wobei dessen weitere Zwischenphasen fehlen. Verschiedene Autoren beobachteten weitere Anomalien, sie hängen jedoch nicht mit reproduzierbaren Phasenumwandlungen zusammen. In Phase II entstehen zwei ferroelastische Domänenzustände, die polarisationsoptisch abgebildet werden können. Die Domänenzustände lassen sich durch moderate äußere Kräfte umklappen [Pie 81b, Lim 98, Jen 90].

$TlLiSO_4$ läßt sich aufgrund der schlechten Löslichkeit des Thalliumsulfats nur aus der Schmelze synthetisieren. Erste Untersuchungen deuten auch auf eine *Pcmn*-Symmetrie bei Raumtemperatur sowie auf zwei Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen hin. Einer der Phasenübergänge besitzt eine ausgeprägte Hysterese (243 K beim Kühlen, 288 K beim Heizen), der andere Übergang zweiter Ordnung bei 267 K konnte nur beim Abkühlen beobachtet werden [Mas 98].

### $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$

$K_2SO_4$ kristallisiert bei Lösungszüchtung in dessen Phase II. Diese Modifikation, die in der Literatur auch als $\beta$-$K_2SO_4$ bezeichnet wird, besitzt die Raumgruppe *Pcmn*. Die Tetraeder sind hier im Gegensatz zu den Hochtemperaturphasen $NH_4LiSO_4$ I, $RbLiSO_4$ I und $CsLiSO_4$ I, welche dieselbe Raumgruppe besitzen, nicht fehlgeordnet [McG 72, Oji 95]. Die eine Hälfte der Sauerstoffe jeder Elementarzelle des $\beta$-$K_2SO_4$ befindet sich direkt auf den Spiegelebenen $m$ (spezielle Lagen bei $y = \frac{1}{4}$ bzw. $y = \frac{3}{4}$). Die andere Hälfte ist exakt spiegelsymmetrisch zu den Spiegelebenen angeordnet, so daß jeweils zwei halbbesetzte Lagen direkt aufeinander projiziert werden und auch hier keine Splitpositionen entstehen. Die geordnete $\beta$-$K_2SO_4$-Struktur wird in der Literatur oft als Prototyp und als „mittlere“ Struktur der fehlgeordneten *Pcmn*-Strukturen zitiert [z.B. Ale 89, Ale 91, Ale 93]. Die unpolare Hochtemperaturmodifikation $K_2SO_4$ I (oder $\alpha$-$K_2SO_4$) mit der Symmetrie $P6_3/mmc$ ist oberhalb von ca. 850 K stabil und hat ebenfalls den Charakter einer Prototypstruktur. Die Sulfat-Tetraeder sind aufgrund der Spiegelebene senkrecht zur $c$-Achse zweifach fehlgeordnet. Eine polare $P6_3mc$-Struktur wurde mit hoher Signifikanz ausgeschlossen [van 78, Miy 80]. Neutronenuntersuchungen des $\alpha$-$K_2SO_4$ bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß sich der Charakter der Fehlordnung auch innerhalb der Hochtemperaturphase noch verändert. Zwei etwas unterschiedliche Fehlordnungsmodelle wurden angenommen [Arn 81]. Der Phasenübergang II↔I und die entsprechenden Strukturen sind mit $KLiSO_4$ (II und I) vergleichbar. Die Existenz eines weiteren Phasenübergangs bei 56 K ist noch umstritten [Ahm 96, Oji 95, Ges 82].

Auch $Na_2SO_4$ besitzt oberhalb von 510 K eine hexagonale $P6_3/mmc$-Hochtemperaturphase (Phase I) mit einer dem $K_2SO_4$ I ähnlichen Fehlordnung. Es durchläuft bei etwas tieferen Temperaturen mindestens zwei weitere Phasenumwandlungen [Eys 85, Ras 96]. Die Strukturen der Phasen II und III wurden in *Pcmn* bzw. *Ccmm* verfeinert. Phase V, in der die Kristalle aus der Lösung gezüchtet werden, ist mit der Raumgruppe *Fddd* ebenfalls orthorhombisch [Ras 96, Meh 81].

Von $(NH_4)_2SO_4$, das sich bei hohen Temperaturen zersetzt, wurde die bei Raumtemperatur stabile *Pcmn*-Phase und der Phasenübergang in die $Pc2_1n$-Phase bei 223K untersucht [Hos 58, Bha 95a]. $(NH_4)_{2-x}K_xSO_4$-Mischkristalle mit $x < 0.34$ besitzen ebenfalls diesen paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang [Gon 97].

In $K_2SO_4$ II und $(NH_4)_2SO_4$ II werden ferroelastische Domänen beobachtet, die sich durch mechanische Spannungen beeinflussen lassen [Shi 77b, Mak 76]. Aufgrund der identischen Symmetrien der jeweiligen Phasen II (und I) entsprechen ihre Zwillingsgesetze und bevorzugten Grenzflächenorientierungen denen des $KLiSO_4$ II.

**Sonstige Verbindungen**

Auf Verbindungen, die statt des Sulfats andere Anionen, wie z.B. $SeO_4$, $WO_4$, $PO_4$, $CrO_4$, $BeF_4$, $ZnBr_4$ oder $ZnCl_4$ enthalten, wird in dieser Arbeit nur am Rande eingegangen. Einige von ihnen lassen sich nur schwierig oder gar nicht aus Lösungen züchten. In vielen Fällen werden ähnliche Polymorphien beobachtet wie bei den Sulfaten. So besitzen z.B. zahlreiche Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen Phasenübergänge der Art $P2_1 \leftrightarrow Pcmn$, $Pc2_1n \leftrightarrow Pcmn$ (ggf. mit inkommensurabler Zwischenphase) oder $Pcmn \leftrightarrow P6_3/mmc$. Es ist sogar möglich, die Mehrzahl aller beobachteten Me(I)Me(II)$BX_4$- bzw. Me$(I)_2BX_4$-Strukturen vom fehlgeordneten $P6_3/mmc$-Prototyp $\alpha$-$K_2SO_4$ abzuleiten [Ale 89, Ale 91, Ale 93].

# Kapitel 2

# Kristallzüchtung aus wässriger Lösung

Untersuchungen von Domänenstrukturen und Phasenumwandlungen mittels Röntgentopographie und polarisationsoptischen Methoden setzen große und perfekte Einkristalle voraus. Sie können mit vergleichsweise geringem technischen Aufwand aus wässrigen Lösungen gezüchtet werden. Damit dieses Verfahren angewendet werden kann, müssen die Substanzen gut wasserlöslich sein.

Die zur Kristallisation notwendige Übersättigung der Lösung kann auf zwei verschiedene Arten erreicht werden, entweder durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei konstanter Temperatur oder durch eine kontinuierliche Temperaturabsenkung. Die Verdunstungsmethode läßt sich für alle gut löslichen Salze anwenden und ist einfach zu realisieren. Die Methode mit kontinuierlicher Temperaturabsenkung eignet sich dagegen nur für Substanzen mit ausgeprägter Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskurve.

## 2.1 Kristallzüchtung von $KLiSO_4$

Da die Löslichkeit des $KLiSO_4$ nur schwach temperaturabhängig ist, wurde für diese Arbeit, wie auch in der Literatur beschrieben, auf die Verdunstungsmethode zurückgegriffen.

Vor Beginn der Züchtungsexperimente mußten gesättigte Lösungen hergestellt werden. Hierzu wurden die Ausgangssalze im richtigen molaren Verhältnis mit einer Genauigkeit von mindestens 1 % abgewogen und in einem Becherglas, das sich im temperierten Wasserbad befand, unter Rühren vollständig in destilliertem Wasser aufgelöst. Nach Erreichen der vorgesehenen Züchtungstemperatur wurde die Lösung mit einem luftdurchlässigen Tuch abgedeckt und so lange ruhig stehen gelassen, bis sich auf dem Gefäßboden die ersten $KLiSO_4$-Kristalle ausbildeten. Danach wurde das Gefäß, dessen Rand zur besseren Abdichtung plangeschliffen war, durch das Auflegen einer Glasplatte, die nur eine kleine Öffnung für einen Rührer besaß, geschlossen und die Lösung bei unveränderter Temperatur mehrere Tage gerührt, damit sich ein möglichst gutes Sättigungsgleichgewicht einstellen konnte. Anschließend wurde sie in das eigentliche Züchtungsgefäß, ein weiteres Becherglas mit plangeschliffenem Rand, dekantiert. Dieses wurde zuvor, um eine unerwünschte spontane Keimbildung auszuschließen, auf die Züchtungstemperatur vorgeheizt und mit 1-2 ml Wasser gefüllt.

Um Keimkristalle für die weiteren Züchtungsexperimente zu erhalten, wurde ein so vorbereitetes Gefäß bis auf eine kleine Öffnung verschlossen und ohne Rühren so lange stehen gelassen, bis sich am Boden die ersten spontanen Keime bildeten. Nun wurde der Rührer in Betrieb genommen. Sobald die Kristalle 5-8 mm lang waren, wurden sie aus der Lösung entfernt und abgetrocknet. Außer den auf diese Weise gewonnen Keimkristallen kamen auch selektierte Stücke vorher gezüchteter großer Einkristalle zum Einsatz.

Für die eigentlichen Züchtungsexperimente mußten die Keimkristalle mittig mit einem 0.3 mm-Bohrer unter Verwendung eines Tropfens Wasser als Lösungsmittel durchbohrt werden, damit sie mit einem dünnen Nylonfaden (Durchmesser 0.06 mm) an den Spulen auf dem speziellen Glasdeckel für die Kristallzüchtung aufgehängt werden konnten. Diese Spulenkonstruktion erlaubt die optimale Keimpositionierung von außen. In Abbildung 2.1.1 ist ein vorbereitetes Züchtungsgefäß mit vier $KLiSO_4$-Keimkristallen zu sehen.

Anschließend wurde eine wie anfangs beschrieben hergestellte gesättigte Lösung in das vorgewärmte und mit ca. 1 ml Wasser gefüllte Züchtungsgefäß dekantiert, auf das der vorbereitete Deckel zügig (so daß möglichst wenig Wasser verdampfen konnte) aufgesetzt wurde. Um Oberflächendefekte, die den Anwachsvorgang stören, zu entfernen, empfiehlt es sich, die Keimkristalle vor dem Einsetzen in das Gefäß kurz in destilliertem Wasser anzulösen.

Der Glasdeckel wurde auf dem Becherglas rundum mit einem schnelltrocknenden Lack fixiert und abgedichtet. Während des Anwachsens des Kristalls am Keim, das zur Vermeidung von Störungen möglichst langsam erfolgen sollte, fand die Verdunstung nur durch die dünnen Fadendurchführungen und den Luftspalt an der Bohrung für den Rührer statt. Sobald die wachsenden Kristalle eine ausreichend große Oberfläche hatten, wurde durch das Entfernen eines Stopfens eine weitere Bohrung mit 2.5 mm Durchmesser geöffnet, um die Verdunstungsrate zu erhöhen. Innerhalb von 8 bis 16 Wochen können auf diese Weise sehr perfekte bis zu 4 cm lange $KLiSO_4$-Einkristalle gezüchtet werden. Ihre Wachstumszwillinge und ihre sonstigen Wachstumsdefekte sind in 5.1 und 1.3 beschrieben.

Zur Beendigung des Züchtungsexperiments wurde der Deckel angehoben und die restliche Lösung mit einem Schlauch abgesaugt. Die Kristalle mußten nun langsam abkühlen und trocknen. Kühlen sie zu schnell ab, entstehen sofort Risse. Die abgesaugte Lösung kann für weitere Züchtungsexperimente verwendet werden. Es ist jedoch zu beachten, daß bei Lösungen, die in ihrer Zusammensetzung nicht der Kristallstöchiometrie entsprechen, zuvor das in Form der Kristalle entnommene Material wieder zugesetzt werden muß.

Von entscheidendem Einfluß auf die Kristallperfektion ist die Zusammensetzung der Lösung sowie die Züchtungstemperatur. In ca. 70 % der Publikationen über $KLiSO_4$ wird die Kristallzüchtung bei 303 K bis 323 K aus Lösungen beschrieben, die äquimolare Anteile von $K_2SO_4$ und $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ enthielten. Zum Teil setzten die Autoren außerdem geringe Mengen anderer Salze zu, um die für bestimmte spektroskopische Untersuchungsmethoden notwendigen dotierten Kristalle herzustellen.

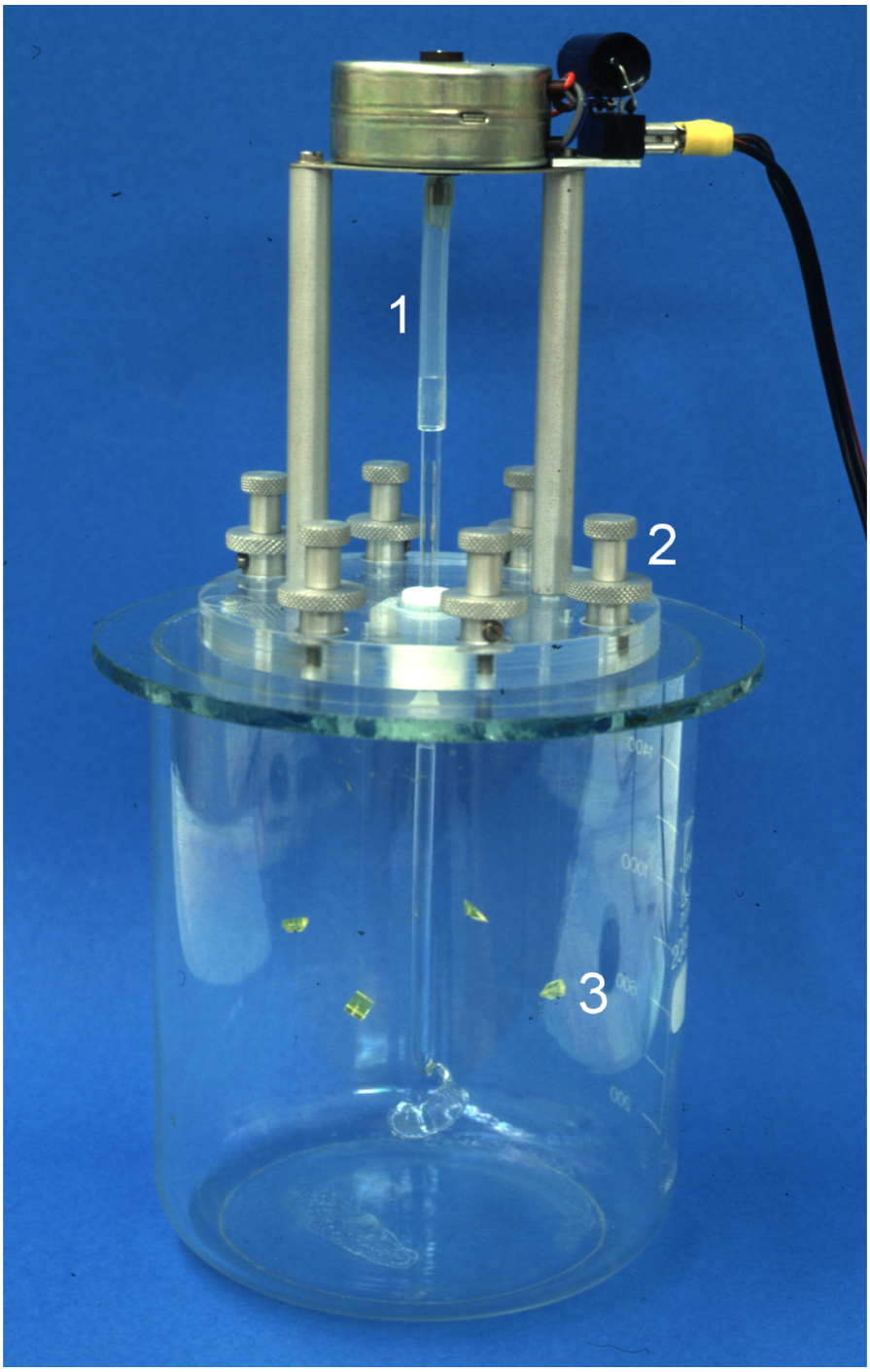



*Abbildung 2.1.1: Vorbereitetes Züchtungsgefäß mit vier aufgehängten Keimkristallen aus chromdotiertem $KLiSO_4$; (1) elektrisch angetriebener Rührer, (2) dreh- bzw. feststellbare Spule zur Befestigung eines Nylonfadens, (3) durchbohrter und aufgehängter Keimkristall*

Bei den ersten eigenen Züchtungsversuchen mit äquimolaren Lösungen entstanden trübe Kristalle mit zahlreichen kleinen Lösungseinschlüssen in den Pyramidensektoren. Nur die Prismensektoren und insbesondere die (0001)-Basissektoren, wuchsen optisch klar. Diese Beobachtungen stimmen mit denen von Jennissen und anderen Autoren überein [Jen 90, Kla 87a, Bli 29]. Das Problem bei der Züchtung aus äquimolaren Lösungen besteht darin,

daß sich $K_2SO_4$ bei den genannten Züchtungstemperaturen schlechter löst als $Li_2SO_4$ und folglich leichter auskristallisiert. Die relativ zum $K_2SO_4$ zu geringe Übersättigung des $Li_2SO_4$ hemmt und stört schon beim langsamen Züchten das Wachsen des Kaliumlithiumsulfats. Unterhalb von Raumtemperatur berichtet Wulff sogar zunächst vom Auskristallisieren des reinen $K_2SO_4$, bevor überhaupt $KLiSO_4$ entsteht [Wul 1890].

Jennissen erzielte mit Lösungen, die $K_2SO_4$ und $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ im molaren Verhältnis von 1:2 enthielten, ein optisch klares Wachsen der Kristalle [Jen 90]. Auch andere Arbeitsgruppen verwendeten diese Lösungszusammensetzung [Fis 60, Kar 83]. Eine systematische Untersuchung der Kristallisation in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung nahm Hilmy vor. Er zeigte, daß $KLiSO_4$ bei 293 K aus neutralen Lösungen der molaren Verhältnisse 1:1.7 bis über 1:4.3 kristallisiert, bei 343 K dagegen schon ab 1:0.86 bis über 1:4.3 [Hil 53]. Lepeshkov *et al.* ermittelten, daß sich $KLiSO_4$ bei einer Lösungstemperatur von 373 K und molaren Verhältnissen zwischen 1:0.68 und 1:8.4 bildet [Lep 61]. Kaliumsulfat besitzt einen positiven temperaturabhängigen Löslichkeitskoeffizienten (120 $\frac{g}{l}$ bei 298 K und 241 $\frac{g}{l}$ bei 373 K) und Lithiumsulfat einen leicht negativen (261 $\frac{g}{l}$ bei 273K und 230 $\frac{g}{l}$ bei 373 K) [Wea 84]. Bei ungefähr 367 K ist die Löslichkeit der beiden Salze gleich groß. Bei dieser Temperatur ist daher bei äquimolaren Lösungen mit dem besten Kristallwachstum zu rechnen. Je stärker die Temperatur von diesem Wert abweicht, desto langsamer müssen die Kristalle gezüchtet werden, damit keine Lösungseinschlüsse entstehen. Carton *et al.* untersuchten den Einfluß einer Beimischung von Alkoholen (Methanol und Ethanol) in die Lösungen [Car 95]. Ihre Ergebnisse lassen keine Reduktion der Lösungseinschlüsse während der Kristallisation erwarten. Ferner wird von Ansätzen berichtet, die aus $KHSO_4$ und $Li_2CO_3$ im Verhältnis 2:1 hergestellt wurden. Unter Abgabe von $CO_2$ entsteht ebenfalls eine äquimolare Lösung, in der die Kristalle angeblich besser wachsen, als in direkt angesetzen äquimolaren Sulfatlösungen [And 62, Vos 66, Gou 85].

Für die eigenen Züchtungsversuche wurden Chemikalien der Firma Merck verwendet (Spezifikation „reinst“, Reinheit mind. 99 % ). Es wurden mehrere Züchtungsexperimente mit den beschriebenen 1:2-Lösungen bei Temperaturen um 320 K durchgeführt. Die Kristalle erreichten innerhalb von ca. 12 Wochen eine Länge von etwa 3 cm. Sie enthielten weniger Lösungseinschlüsse als solche aus parallel durchgeführten Experimenten mit stöchiometrischen 1:1-Lösungen, zeigten aber immer noch Trübungen ihrer Prismensektoren. Erwartungsgemäß wuchsen die Kristalle in äquimolarer Lösung mit steigender Temperatur deutlich störungsfreier. Bei 340 K (dem mit der verwendeten Apparatur maximal erreichbaren Wert) und gleichzeitig reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit entstanden auch aus einer äquimolar angesetzten Lösung innerhalb von 12 Wochen 1.5 cm lange Kristalle, die überwiegend frei von Lösungseinschlüssen waren (Abbildung 2.1.2). Nur in der Umgebung ihrer Keime sind Trübungen zu erkennen, da das besonders kritische Anwachsen immer noch zu schnell erfolgte. Alle aus äquimolaren oder 1:2-Lösungen gezüchteten Kristalle zeichnen sich durch einen hexagonal bipyramidalen Habitus aus.

Die für die Neutronenmessungen verwendeten Einkristalle wurden bei 330 K aus einer äquimolaren Lösung mit 97-prozentigem $^7$Li-Gehalt gezüchtet, die noch von Beckers zur Verfügung stand [Bec 92b]. Die Proben konnten aus den ausreichend großen und optisch klaren (0001)-Wachstumssektoren präpariert werden (s. 3.5 und Kapitel 6).

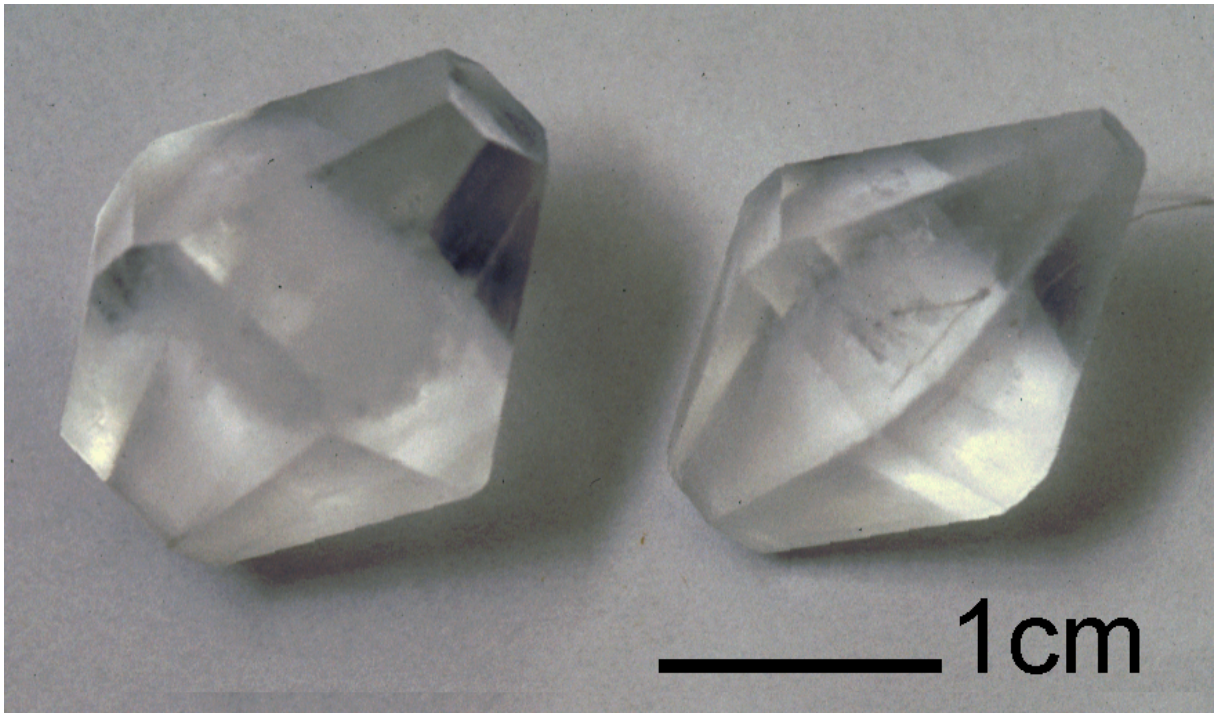



*Abbildung 2.1.2: $KLiSO_4$-Kristalle, bei 340 K aus einer äquimolaren Lösung gezüchtet. Ihre sechszählige Achse ist die polare c-Achse.*

Kristalle mit Lösungsmitteleinschlüssen eignen sich nicht für Untersuchungen bei hohen Temperaturen, da das eingeschlossene Wasser spätestens ab 573 K einen so hohen Dampfdruck aufbaut, daß sie zerplatzen. Für röntgentopographische und polarisationsoptische Untersuchungen bei hohen und tiefen Temperaturen waren jedoch nicht nur einzelne Wachstumssektoren, sondern große einschlußfreie Platten in Form von Schnitten über den gesamten Kristall von Interesse. Auch hierfür konnte auf die Erfahrungen von Jennissen zurückgegriffen werden. Er berichtet von der Züchtung perfekter und optisch absolut klarer $KLiSO_4$-Einkristalle bei nur 311 K aus Lösungen, die äquimolare Anteile von $K_2CrO_4$ und $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ enthielten. Er griff dabei auf die Beschreibung einer solchen Kristallzüchtung von Traube zurück [Tra 1894]. Diese Einkristalle haben zwar eine kräftig gelbe Farbe, sind aber nur schwach mit $CrO_4$ auf den $SO_4$-Plätzen dotiert. Ihr Habitus ist hexagonal pyramidal oder bipyramidal (Abbildung 2.1.3). Der polare Charakter der Struktur ist klar an den unterschiedlich stark ausgeprägten Pyramiden zu erkennen. Besonders deutlich wird dies beim mittleren Kristall, der nur eine einzige Pyramide aufweist, da er vermutlich weitgehend frei von antipolaren $m \perp [001]$- bzw. $2 \perp [001]$-Domänen ist (vgl. [Jen 90]). Die (001)- und $(00\bar{1})$-Basisflächen der reinen $KLiSO_4$-Kristalle in Abbildung 2.1.2 sind ebenfalls unterschiedlich groß ausgebildet, bei ihnen ist der polare Charakter jedoch nicht ganz so auffällig zu erkennen.

Aus den chromathaltigen Lösungen wurde der überwiegende Anteil der in den folgenden Kapiteln untersuchten Proben gezüchtet. Um den tatsächlichen Chromatgehalt dieser Kristalle, der im Bereich der Nachweisgrenze energiedispersiver Röntgenfluoreszenzmessungen liegt [Jen 90] zu bestimmen, wurden optische Emissions-Spektralanalysen am im

Plasma verdampften Material vorgenommen (Forschungszentrum Jülich, Zentralabteilung für Chemische Analysen). Unterschiedliche Kristalle enthielten zwischen 0.4 und 0.6 mol-Prozent Chromat ($KLi(S_{1-x}Cr_x)O_4$ mit $0.004 \leq x \leq 0.006$). Bei keinem der an diesen Kristallen vorgenommenen Experimente war ein Einfluß der Dotierung auf die Phasenumwandlungen festzustellen.

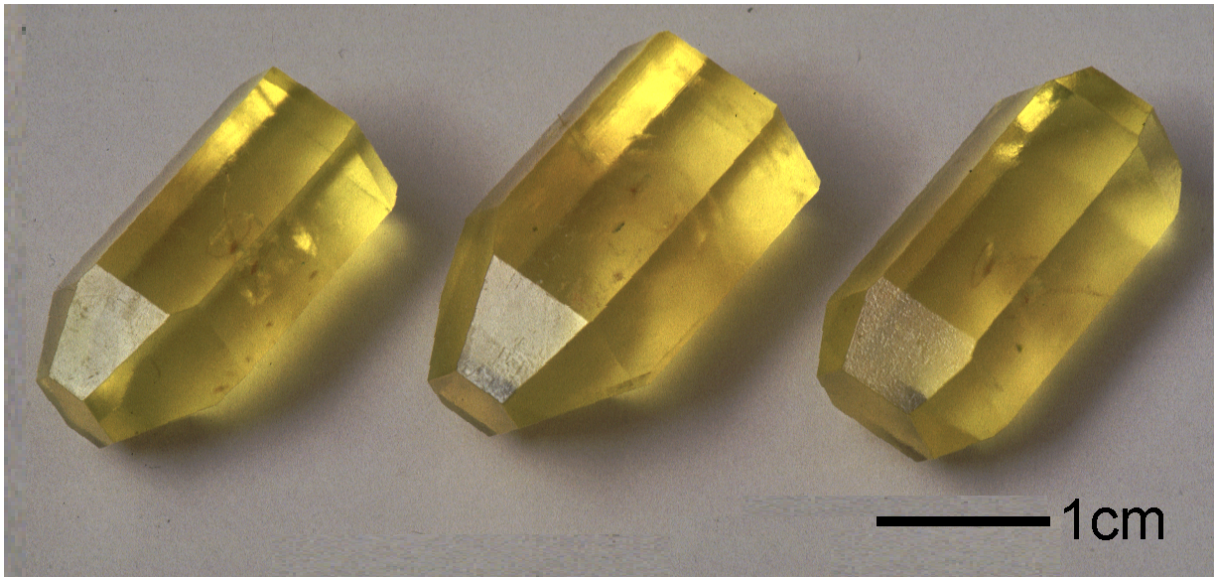



*Abbildung 2.1.3: Chromdotierte $KLiSO_4$-Einkristalle mit hexagonal bipyramidalem bzw. pyramidalem Habitus*

## 2.2 Kristallzüchtung von $NH_4LiSO_4$

$NH_4LiSO_4$ wurde ebenfalls mit der zuvor beschriebenen Verdunstungsmethode gezüchtet. Alle Züchtungsexperimente erfolgten bei Temperaturen zwischen 313 K und 323 K, so daß stets die $\beta$-Modifikation entstand. Es wurde, wie in allen bisher erschienen Arbeiten, mit äquimolaren Lösungen der Salze $NH_4SO_4$ und $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ (Chemikalien: Merck „reinst“, Reinheit mind. 99 %) gearbeitet, aus denen innerhalb von 8 bis 16 Wochen maximal 5 cm lange Kristalle gezüchtet werden konnten, die kaum Lösungsmitteleinschlüsse enthielten. $(NH_4)_2SO_4$ löst sich mit 706 $\frac{g}{l}$ bei 273 K und 1038 $\frac{g}{l}$ bei 373 K wesentlich besser in Wasser als $K_2SO_4$ [Wea 84].

Bei der spontanen Keimbildung der orthorhombischen Phase II entstehen in erster Linie verdrillingte Kristalle (Sektordrillinge) [Hil 80, Jen 90, Loi 80, Ger 82]. Sie bestehen im Idealfall aus drei an den {110}-Sektorengrenzen verwachsenen Individuen (Abbildung 2.2.1 a-c) und besitzen einen pseudohexagonalen Habitus (mimetische Zwillinge). Oft bilden sich auch vier oder mehr Domänen mit zusätzlichen Zwillingsgrenzen in {310} aus (Abbildung 2.2.1 d). Weniger als 10 % der spontanen Keime sind unverzwillingt.

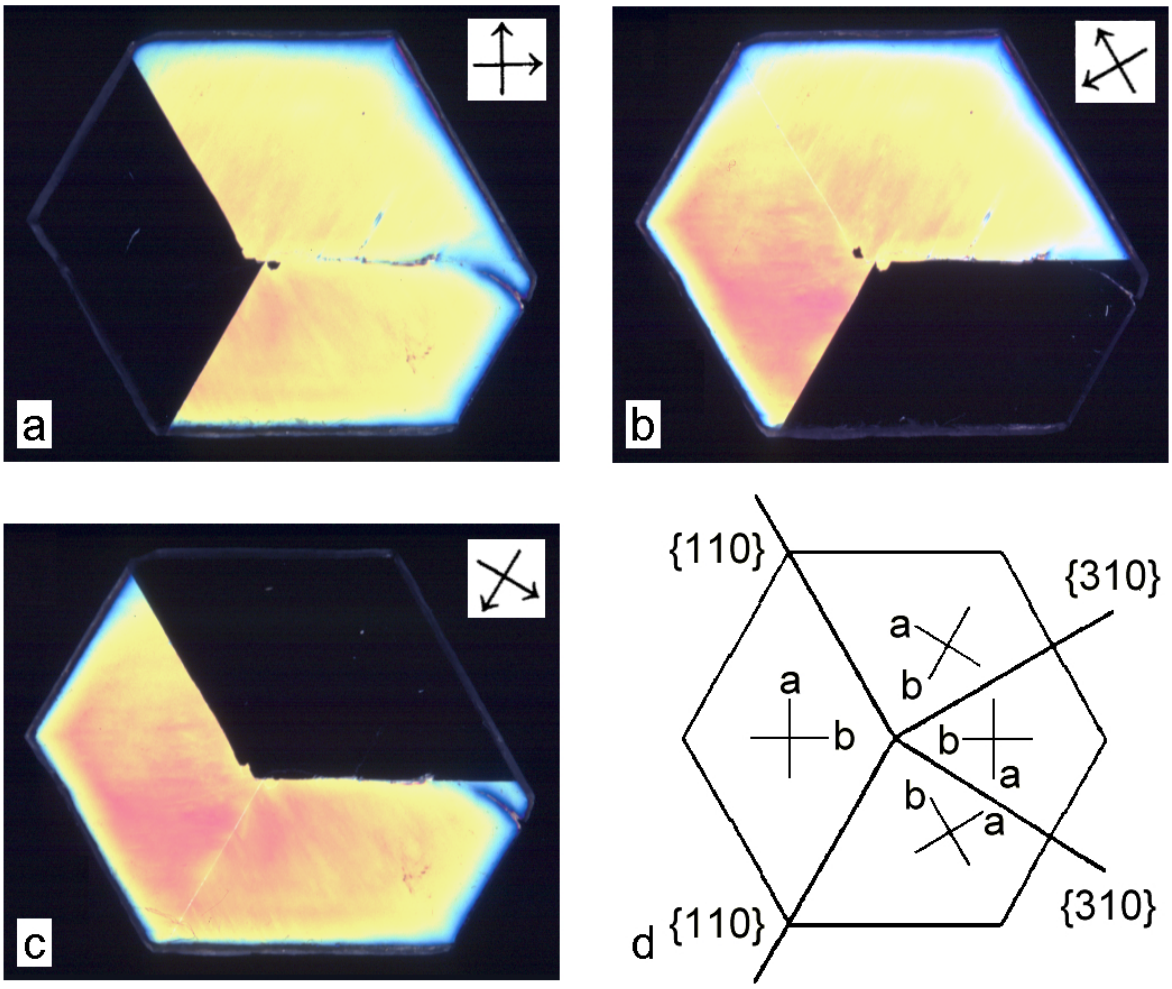



*Abbildung 2.2.1 a-c: Polarisationsoptische Aufnahmen einer ideal sektorverdrillingten $NH_4LiSO_4$-Kristallplatte. Ihre drei Domänen sind nacheinander in Auslöschungsstellung gezeigt. Die gekreuzten Pfeile deuten die jeweilige Ausrichtung des Polarisators und des Analysators an. d: Skizze eines vierdomänigen Kristalls (von [Hil 80, Jen 90])*

Die $NH_4LiSO_4$-Kristalle wachsen immer in der (den) vom Keimkristall vorgegebenen Orientierung(en) weiter. Seine Zwillingsstruktur überträgt sich daher auf den gesamten Kristall. Um große eindomänige Kristalle zu erhalten, müssen entweder spontan entstandene eindomänige Keime oder unverzwillingte Stücke zuvor gezüchteter Kristalle verwendet werden. In Abbildung 2.2.2 ist ein großes unverzwillingtes Exemplar zu sehen. Unverzwillingt bezieht sich in diesem Zusammenhang **nicht** auf ferroelektrische $180^o$-Domänen, die sich ebenfalls schon beim Kristallwachstum ausbilden [Hil 80, Jen 90]. Abbildung 2.2.3 zeigt zwei auf verdrillingten Keimen gewachsene Kristalle. Sehr große Drillinge können schon während des Züchtens aufgrund innerer Verspannungen durch die leichte Fehlanpassung des Gitters Risse bekommen [Jen 90].

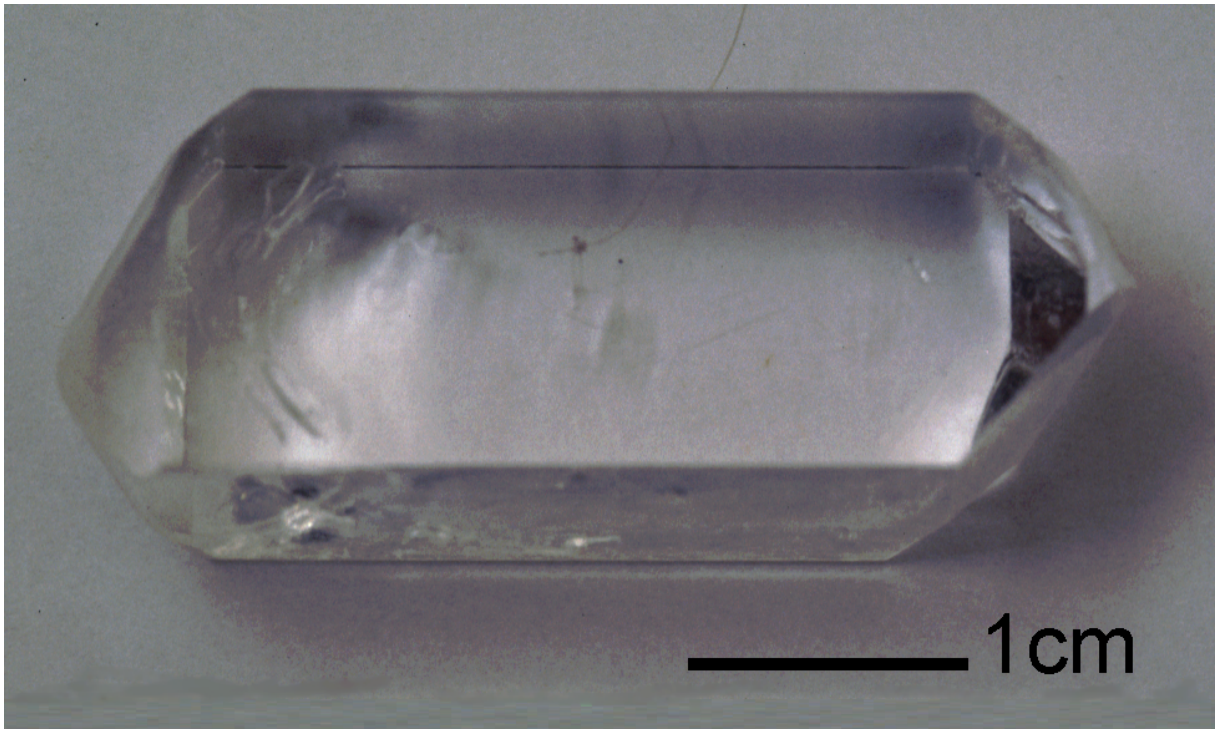



*Abbildung 2.2.2: Unverzwillingter $NH_4LiSO_4$-Kristall der Phase II. Seine lange Achse ist die polare b-Achse.*

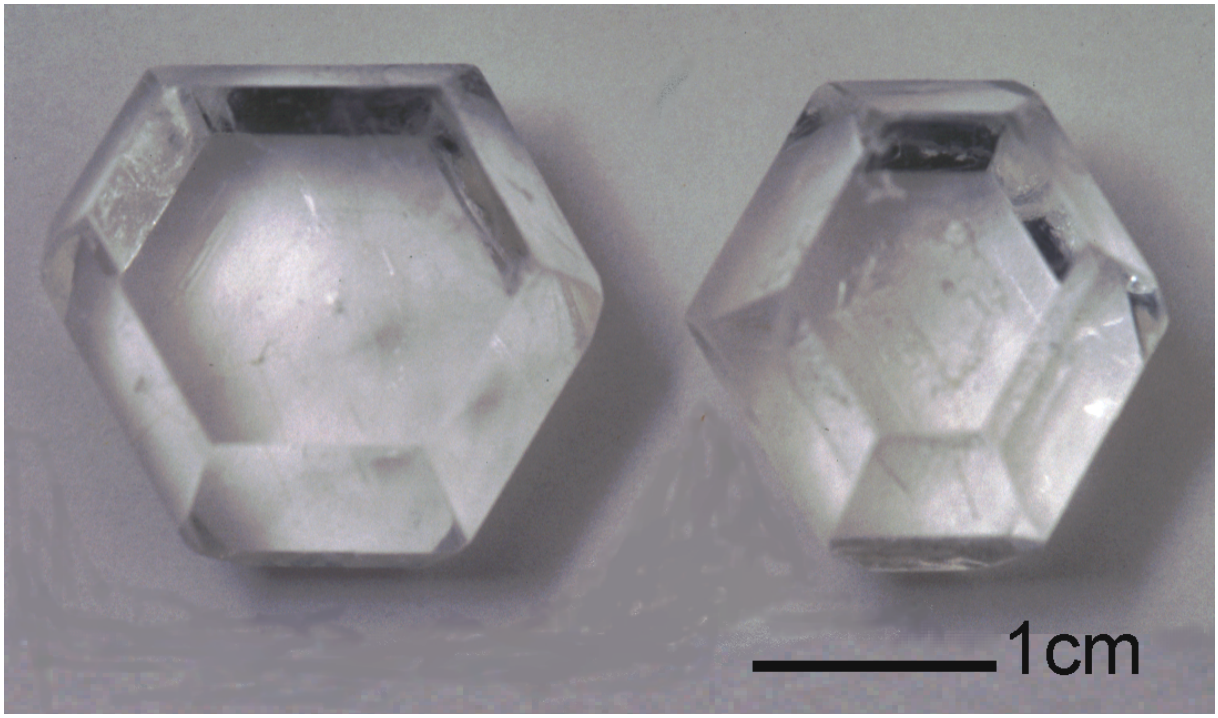



*Abbildung 2.2.3: Pseudohexagonal sektorverdrillingte Kristalle des $NH_4LiSO_4$ II*

## 2.3 Kristallzüchtung von $RbLiSO_4$

Auch $RbLiSO_4$ in der monoklinen Raumtemperaturphase V wurde mit der Verdunstungsmethode aus wässriger Lösung gezüchtet. Dabei kam eine äquimolare Lösung von $Rb_2SO_4$ (Merck „Suprapur“, Reinheit mind. 99 %) und $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ (Merck „reinst“, Reinheit mind. 99%) zum Einsatz. Obwohl $Rb_2SO_4$ gut wasserlöslich ist (424 $\frac{g}{l}$ bei 283 K und 818 $\frac{g}{l}$ bei 373 K) [Wea 84] und $RbLiSO_4$ bei 308 K aus Lösungen auskristallisiert, die $Rb_2SO_4$ und $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ im molaren Verhältnis zwischen 1:0.35 und 1:1.9 enthalten [Seb 75], ist die Zucht perfekter Kristalle schwierig [Jen 90, Hil 80, Gan 89]. Gute optische Qualität ohne Lösungsmitteleinschlüsse läßt sich nur im Temperaturintervall zwischen 323 K und 343 K bei sehr langsamem Wachstum erreichen.

Spontane Keime des monoklinen $RbLiSO_4$ V sind stets pseudohexagonal verdrillingt. Es handelt sich nicht um eine Sektorverdrillingung wie beim $NH_4LiSO_4$, sondern es bilden sich viele ineinander verzahnte und zum Teil lamellare Domänen der drei möglichen Orientierungszustände aus, die in den Ebenen {110} und {310} miteinander verwachsen sind. Jennissen erhielt erst nach mehreren Züchtungsgenerationen mit jeweiligen Keimselektionen unverzwillingte Kristalle. Sie waren nur 1 cm bis 1.5 cm lang und wuchsen extrem langsam. Die Versuche liefen teilweise länger als 32 Wochen [Jen 90].

Einige dieser Kristalle standen noch für röntgentopographische Experimente (s. Abschnitt 5.6.1) und die Strukturanalyse der Phase I (s. 6.5) zur Verfügung. Aus ihnen wurden auch Keime für die eigenen Züchtungen gewonnen. Da diese vergleichsweise schnell durchgeführt wurden, entstanden, insbesondere beim Anwachsen, einige neue Drillingsdomänen. Die Kristalle besaßen außerdem optisch sichtbare Wachstumsstörungen, die in dieser Art auch schon von Ganot *et al.* beobachtet wurden (vgl. [Gan 89]). Trotzdem ließen sich zwillingsfreie Stücke mit wenigen Wachstumsstörungen bis zu einem Volumen von 0.5 $cm^3$ herauspräparieren. Der in Abbildung 2.3.1 gezeigte Kristall wurde innerhalb von 14 Wochen gezüchtet.

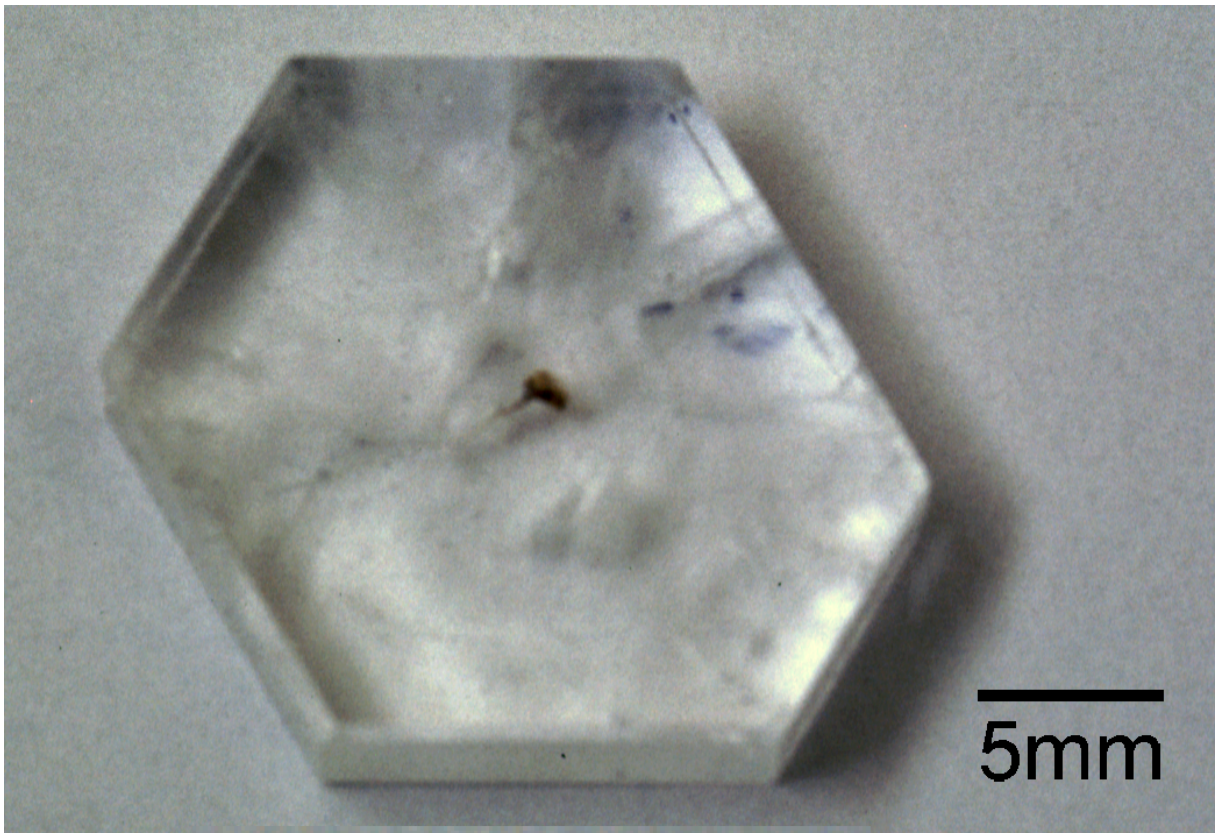



*Abbildung 2.3.1: Pseudohexagonal verdrillingter $RbLiSO_4$-Kristall der Phase V*

# Kapitel 3

# Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sind die experimentellen Methoden beschrieben, mit denen die Domänen und Phasenumwandlungen untersucht wurden. Es handelt sich um Differenz-Thermoanalyse, Röntgentopographie, optische Untersuchungen, Dekoration mit Flüssigkristallen und verschiedene Verfahren der Röntgen- und Neutronenbeugung bzw. -streuung. Es wird in erster Linie auf die besonderen Erfordernisse für die Experimente dieser Arbeit eingegangen. Die speziellen Heiz- und Kühleinrichtungen sind ebenso beschrieben wie die Meßstrategien und wichtigen Geräteparameter.

## 3.1 Differenz-Thermoanalyse

Thermische Analysen an $KLiSO_4$, $NH_4LiSO_4$ und $RbLiSO_4$ im Temperaturbereich ihrer jeweiligen Phasenübergänge oberhalb 300 K wurden mit einer Simultanen Thermoanalysenapparatur STA-409 der Firma NETZSCH vorgenommen. Die Anlage mißt gleichzeitig das DTA-Signal und das Probengewicht (Thermogravimetrie: TG-Signal). Das DTA-Signal wird in Form einer quantitativen Temperatur-Differenz-Thermoanalyse, die auch als „Dynamische Differenz-Kalometrie“ (DDT) bezeichnet wird, bei konstanter Heizrate gemessen [NET 89]. Das Softwarepaket zum Datenerfassungssystem 414/1 dient nicht nur zur Steuerung und Datenspeicherung, sondern beinhaltet auch Programme zur Auswertung und für eine graphische Ausgabe der Ergebnisse. Auch die Peakflächenintegration für die nachfolgend beschriebene Enthalpiebestimmung wurde mit Hilfe dieses Softwarepakets vorgenommen.

Der bei allen Messungen verwendete Probenträger „DSC-TG-2“ besitzt zur Aufnahme des Proben- und des Referenztiegels zwei Mulden mit Thermoelementen des Typs S. Die beiden kleinen Tiegel bestanden aus einer $Al_2O_3$-Keramik. In den Referenztiegel wurden 77.50 mg $\alpha$-$Al_2O_3$ als Inertsubstanz gefüllt. Als Proben kamen im Mörser grob pulverisierte Kristalle der drei unterschiedlichen Sulfate zum Einsatz. Ihre Einwaage betrug zwischen 65.70 mg und 137.00 mg. Die Datensätze wurden beim Aufheizen und beim Abkühlen mit Raten von jeweils 10.0 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}$ und 2.5 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}$ gemessen.

Die DTA-Messungen wurden in erster Linie zur Bestimmung der molaren Umwandlungsenthalpien $\Delta H$ der Phasenübergänge durchgeführt. Die Enthalpie $\Delta H$ ist proportional zum Quotienten aus der Fläche unter einem gemessenen Peak und der Substanzmenge (in mol) und läßt sich nach vorheriger Eichung mit Substanzen bekannter Enthalpie ausrechnen. Die Empfindlichkeit des Probenträgers ist von der Temperatur- sowie der Heiz-

und Kühlrate abhängig. Daher mußten Serien unterschiedlicher Eichsubstanzen (s. Tabelle 3.1.1) gemessen und vier getrennte Eichkurven, sowohl für die beiden oben genannten Raten als auch für das Aufheizen und Abkühlen, erstellt werden. Um verläßliche Werte zu erhalten, wurde bei der Eichung für den gleichen experimentellen Aufbau (Probenträger, Tiegel, Inertsubstanz, Ofen) wie bei den eigentlichen Messungen gesorgt.

| Substanz | $KNO_3$ (P) | In (S) | Sn (S) | $Ag_2SO_4$ (P) | $K_2SO_4$ (P) | $K_2CrO_4$ (P) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| gemessene Übergangstemperatur $T_{Peak}$ [K] (Heizrate 10.0 $\frac{K}{min}$) | 410 (H)<br>388 (K) | 437 (H)<br>418 (K) | 518 (H)<br>472 (K) | 708 (H)<br>660 (K) | 862 (H)<br>848 (K) | 948 (H)<br>931 (K) |
| Referenzenthalpie $\Delta H$ [$\frac{kJ}{mol}$] (aus [Rie 84]) | 5.02 | 3.27 | 7.06 | 15.90 | 7.84 | 6.80 |

*Tabelle 3.1.1: Eichsubstanzen, die als Referenzen für die Enthalpiebestimmung dienten. Die Übergangstemperaturen entsprechen den Scheitelpunkten der beim Heizen (H) und Kühlen (K) mit 10.0 $\frac{K}{min}$ gemessenen Peaks. Die Referenzwerte der Enthalpien stammen von Riesen und Widmann [Rie 84]. (P) Phasenübergang, (S) Schmelzpunkt*

## 3.2 Röntgentopographie

Bei der Röntgentopographie handelt es sich um ein Verfahren zur Abbildung flächiger Kristallplatten in bestimmten Bragg-Reflexen mit Hilfe von gebeugter Röntgenstrahlung. Die Methode ist sowohl empfindlich auf Änderungen der Strukturfaktoren (d.h. Kontraste durch Strukturveränderungen sowie Domänenkontraste bei bestimmten Zwillingsgesetzen) als auch für lokale Gitterdeformationen (Kristalldefekte, wie z.B. Versetzungen, Domänengrenzen und Phasengrenzen bei strukturellen Phasenübergängen). Mit ihrer Hilfe kann man eine Vielzahl von Domänen- und Phasengrenzen abbilden, die teilweise optisch nicht sichtbar sind. Klapper beschreibt in verschiedenen Arbeiten die röntgentopographische Analyse von Versetzungen und anderen Wachstumsdefekten [Kla 75, Kla 90], sowie die Kontrastentstehung bei verzwillingten Kristallen [Kla 87b, auch Doc 88]. Ausführliche Beschreibungen und theoretische Erklärungen der verschiedenen röntgentopographischen Kontraste und Effekte beinhaltet das Buch von Tanner [Tan 76].

Da die Aufnahmen normalerweise in Transmissionsanordnung angefertigt werden, dürfen die Kristallplatten nicht zu dick sein. Bei den relativ schwach absorbierenden Verbindungen $KLiSO_4$ und $NH_4LiSO_4$ können problemlos Platten bis 1.5 mm verwendet werden. Meistens wurden jedoch dünnere Exemplare (0.4 mm bis 1.0 mm) präpariert, die frei von Lösungsmitteleinschlüssen waren. Je dünner die Platten sind, desto geringer ist die Gefahr, daß sie bei hohen Temperaturen Risse bekommen oder zerspringen. Da die Röntgentopographie auch Oberflächendefekte der Proben abbildet, muß man diese durch eine geeignete Präparation vermeiden. Mechanisches Polieren eignet sich hierzu nicht. Ungestörte Oberflächen lassen sich am zweckmäßigsten durch Ätzen mit einem geeigneten Lösungsmittel – bei den Sulfaten genügt reines Wasser – herstellen.

Die Kristallplatten wurden zunächst mit einer Lösungsmittelsäge, die mit einem Sägefaden aus Wolfram (0.1 mm Durchmesser) bespannt war, in der gewünschten Orientierung aus den gezüchteten Kristallen herausgeschnitten. Anschließend wurden sie auf einem mit einigen Tropfen Wasser befeuchteten Stofftuch, das auf eine ebene Glasplatte aufgezogen war, so lange poliert, bis alle Sägeriefen entfernt waren und eine glatte Oberfläche entstand. Danach mußten sie sofort mit einem zweiten trockenen Tuch abgetupft werden. Derartig präparierte Platten eigneten sich sehr gut für die Röntgentopographie und hatten überwiegend so glatte und klare Oberflächen, daß sie sich ebenfalls für optische Experimente verwenden ließen.

### 3.2.1 Lang-Topographie

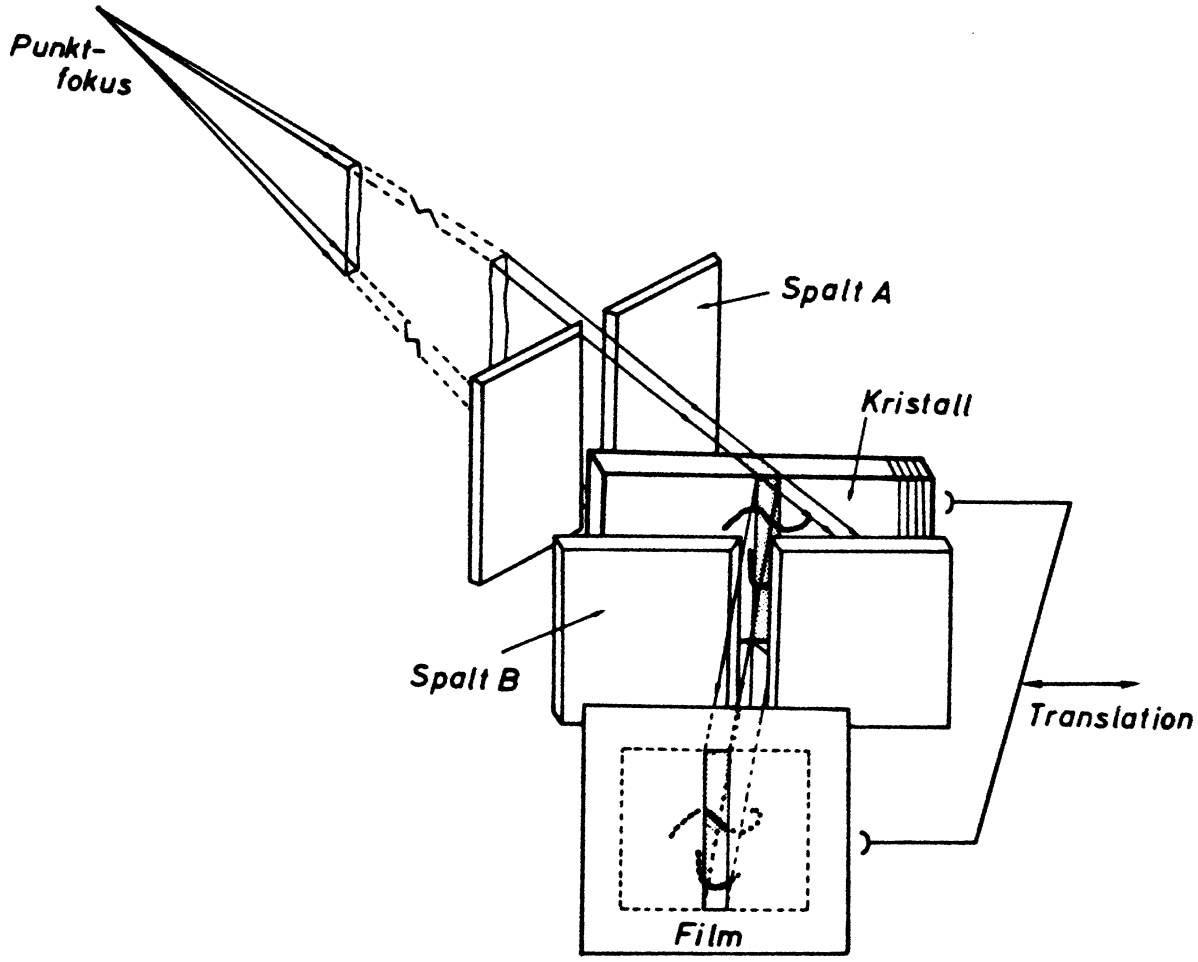



*Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung des Lang-Verfahrens (übernommen von Klapper [Kla 75])*

Bei dem Verfahren von Lang werden die Topogramme mit einer Translationskamera aufgenommen [Lan 59]. Die Kristallplatte wird für den gewünschten Reflex in dem durch enge Spaltblenden strichförmig begrenzten Röntgenstrahl in Reflexionsstellung gebracht. Um die gesamte Kristallfläche abbilden zu können, werden der Kristall und der Film

synchron relativ zum Strahl bewegt. In Abbildung 3.2.1 ist der prinzipielle Aufbau und Strahlengang beim Lang-Verfahren skizziert.

Alle in dieser Arbeit abgebildeten Lang-Topogramme wurden mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung aufgenommen. Es kam ein RIGAKU Drehanoden-Röntgengenerator mit Feinstfokus (punktförmige Quelle mit nur 0.1 mm Durchmesser, Leistung 0.85 kW bei 42.5 kV Beschleunigungsspannung und 20 mA Röhrenstrom) zum Einsatz, um die notwendige hohe Kollimation zu erreichen. Die Blende (Spalt A), die die Divergenz des Primärstrahls festlegt, hatte eine Breite von 0.3 mm. Die Topogramme wurden auf AGFA Structurix D4 Röntgenfilmen aufgenommen.

### 3.2.2 Synchrotron-Laue-Topographie

Seit einigen Jahren nehmen röntgentopographische Verfahren, die speziell auf leistungsfähige Synchrotronquellen abgestimmt sind, an Bedeutung zu. Die extrem scharf kollimierte und intensive Strahlung eignet sich ideal zum Anfertigen von Topogrammen und erlaubt außerdem sehr kurze Belichtungszeiten. Diese ermöglichen schnelle Aufnahmen ganzer *in situ*-Bilderserien von Kristallplatten während ihrer strukturellen Phasenübergänge. Befindet sich eine Kristallplatte in einem variablen Temperaturprofil, so können Phasengrenzen systematisch durch den Kristall „bewegt“ werden. Beispiele sind die Arbeiten von Becker *et al.* [Bec 92a] und Bhat *et al.* [Bha 95a, Bha 95b].

Besonders gut zur Dokumentation von Phasenübergängen mit teilweise drastischen Strukturänderungen eignet sich die Laue-Topographie mit polychromatischer Synchrotronstrahlung. Nach dem Prinzip einer Transmissions-Laue-Aufnahme wird eine ganze Kristallplatte aufgenommen, wodurch jeder einzelne Reflex ein vollständiges Topogramm der Kristallplatte erzeugt. Da die Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung über einen weiten Spektralbereich relativ homogen ist, gelten im Gegensatz zu mit üblichen Röntgenröhren angefertigten Laue-Aufnahmen für verschiedene Reflexe mit unterschiedlichen Beugungswellenlängen ungefähr gleiche Primärintensitäten. Die Beugungsintensitäten der verschiedenen Reflexe enthalten folglich fast die unverfälschte Information über ihre Strukturfaktoren.

Um ein Überlappen der einzelnen Topogramme zu verhindern, muß ein ausreichender Abstand zwischen dem Kristall und dem Film eingehalten werden (20-30 cm). Der große Abstand ist ebenfalls zur Reduktion der Hintergrundstrahlung, zu der ungünstigerweise das gesamte Wellenlängenspektrum des Primärstrahls beiträgt, notwendig. Um nicht von vornherein unnötig viel Hintergrundstrahlung zu erzeugen, wird der Primärstrahl außerdem durch Blenden auf die Ausmaße der Kristallplatte begrenzt. Bei der Laue-Topographie ist, anders als beim Lang-Verfahren mit monochromatischer Strahlung, für alle Kristallbereiche und Phasen eine Reflexionsbedingung mit mindestens einer bestimmten Wellenlänge vorhanden, selbst wenn sich z.B. Gitterkonstanten ändern oder unterschiedlich orientierte ferroelastische Domänen entstehen. Aus der Verschiebung von Reflexpositionen auf dem Film lassen sich Informationen über Domänenorientierungen und Gitterveränderungen gewinnen.

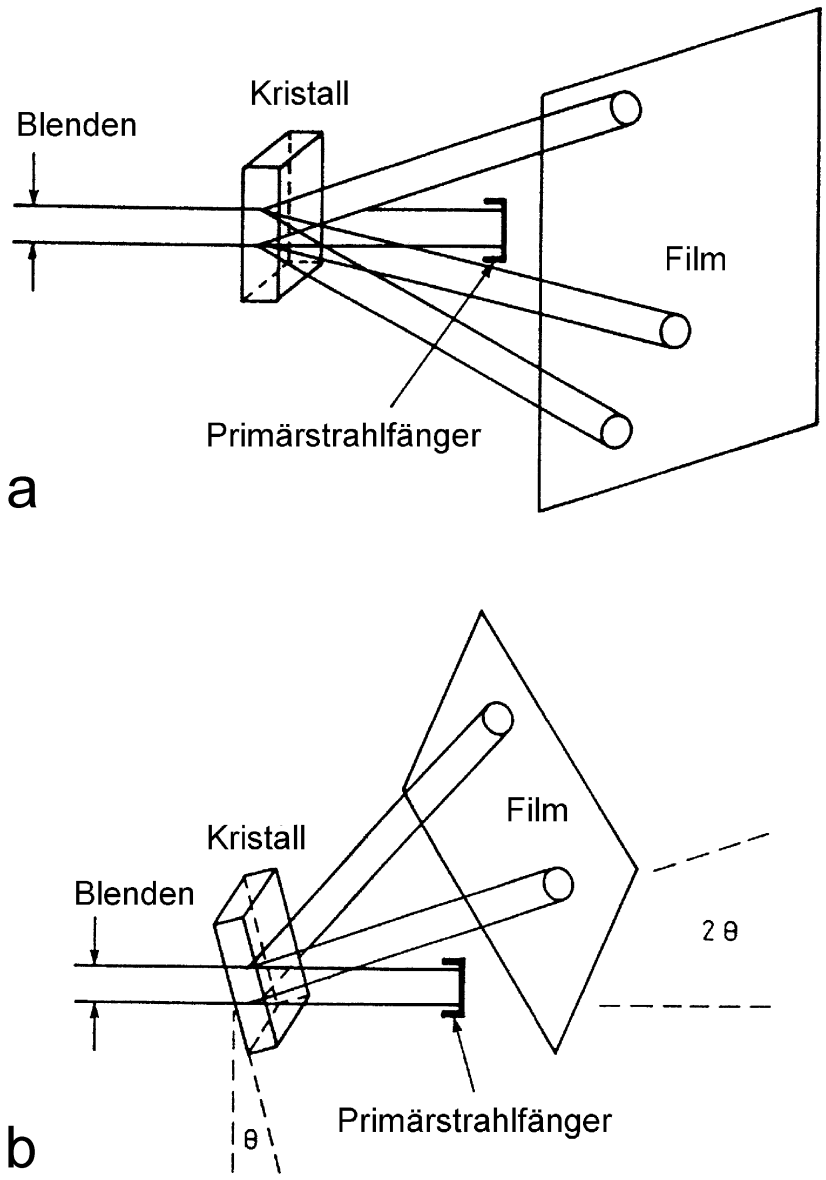



*Abbildung 3.2.2: Prinzip und Strahlengang bei der Laue-Topographie mit polychromatischer Synchrotronstrahlung (nach [Bec 92a]); a: gleichzeitige Aufnahme vieler Reflexe; b: Ein ausgesuchter Reflex kann auch mit einem bestimmten Diffraktionswinkel $2\Theta$ aufgenommen werden. Aufgrund der Bragg-Bedingung kann über die Veränderung dieses Winkels eine bestimmte Beugungswellenlänge selektiert werden.*

Ein Nachteil der Laue-Topographie besteht darin, daß die Reflexe unterschiedlicher Beugungsordnung (wie z.B. 001, 002, 003 usw. oder 110, 220 usw.) aufeinanderfallen. Reflexe höherer Ordnungen $n$ mit ihren zugehörigen harmonischen Wellenlängen $\frac{\lambda}{n}$ besitzen im Allgemeinen große Extinktionslängen und führen zu diffusen Kontrasten und unscharfen Defektbildern. Je höher ihre Intensitäten im Vergleich zu den Reflexen mit niedriger Ordnung sind und je höher die Ordnung der noch abbildbaren Reflexe ist (d.h. je weiter das Synchrotronspektrum in den kurzwelligen Spektralbereich unter ca. 0.5 Å hinein-

reicht), desto unschärfer erscheinen die gesamten Topogramme. Eine weitere Unschärfe kann außerdem durch Parallaxefehler beim Betrachten von doppelseitig beschichteten Filmen auftreten, sofern der Betrachtungswinkel nicht mit dem ursprünglichen Einfallswinkel des gebeugten Strahls übereinstimmt.

Zwei Arbeiten über die Kontrastentstehung bei der Laue-Topographie sind von Carvalho und Epelboin [Car 90] bzw. Huang *et al.* [Hua 96] erschienen. In der zweiten Arbeit wird speziell auf die Abbildung ferroelastischer und ferroelektrischer Domänen eingegangen. Einen generellen Überblick über verschiedene Verfahren der Topographie am Synchrotron gibt Moore [Moo 95].

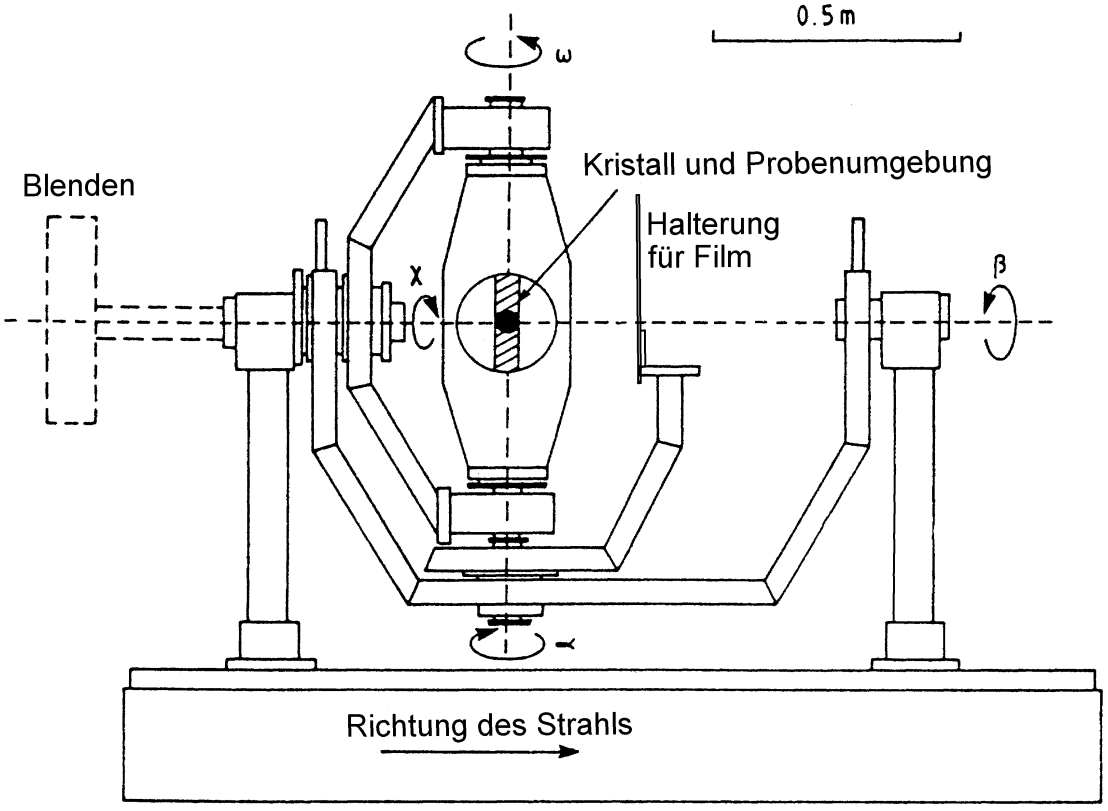



*Abbildung 3.2.3: Skizze der White-Radiation Camera (Station 7.6, Daresbury Laboratory SRS) nach [Bec 92a]*

Alle in Kapitel 5 abgebildeten Laue-Topogramme wurden in der Station 7.6 der CLRC Daresbury Laboratory „Synchrotron Radiation Source“ (SRS), England, aufgenommen. Es kam die vorhandene „White-Radiation Camera“ zum Einsatz. Die Kristalle befanden sich während der Experimente in speziellen Heiz- bzw. Kühlkammern, die in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 beschrieben sind. Es wurden Röntgenfilme vom Typ AGFA Structurix D4 oder D2 mit einem maximalen Format von 24 x 30 $cm^2$ eingesetzt. Die Belichtungszeiten betrugen zwischen 60 s und 300 s. Um Strahlenschäden an den Kristallen zu minimieren, wie sie von Docherty *et al.* und Becker *et al.* [Doc 88, Bec 92a] in $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ beobachtet wurden, wurde der Primärstrahl mit einem

1 mm dicken Aluminiumblech, das vor allem die langwelligen Anteile der Strahlung absorbiert, gefiltert. Für die Topographie ist nur das Spektrum zwischen 0.5 Å und 1.5 Å interessant. Sowohl in $KLiSO_4$ als auch in $NH_4LiSO_4$ waren so selbst nach 20 oder mehr Aufnahmen noch keine Strahlenschäden nachzuweisen. Durch das Filtern reduziert sich auch der Energieeintrag durch den Strahl in die Probe. Er machte sich danach nur noch bei den Experimenten mit der Kühleinrichtung (s. Abschnitt 3.2.3) in Form einer langsamen Temperaturzunahme um ungefähr 1 K während der Belichtungszeiten bemerkbar. Bei höheren Probentemperaturen ab 400 K war die Änderung dagegen kaum noch meßbar.

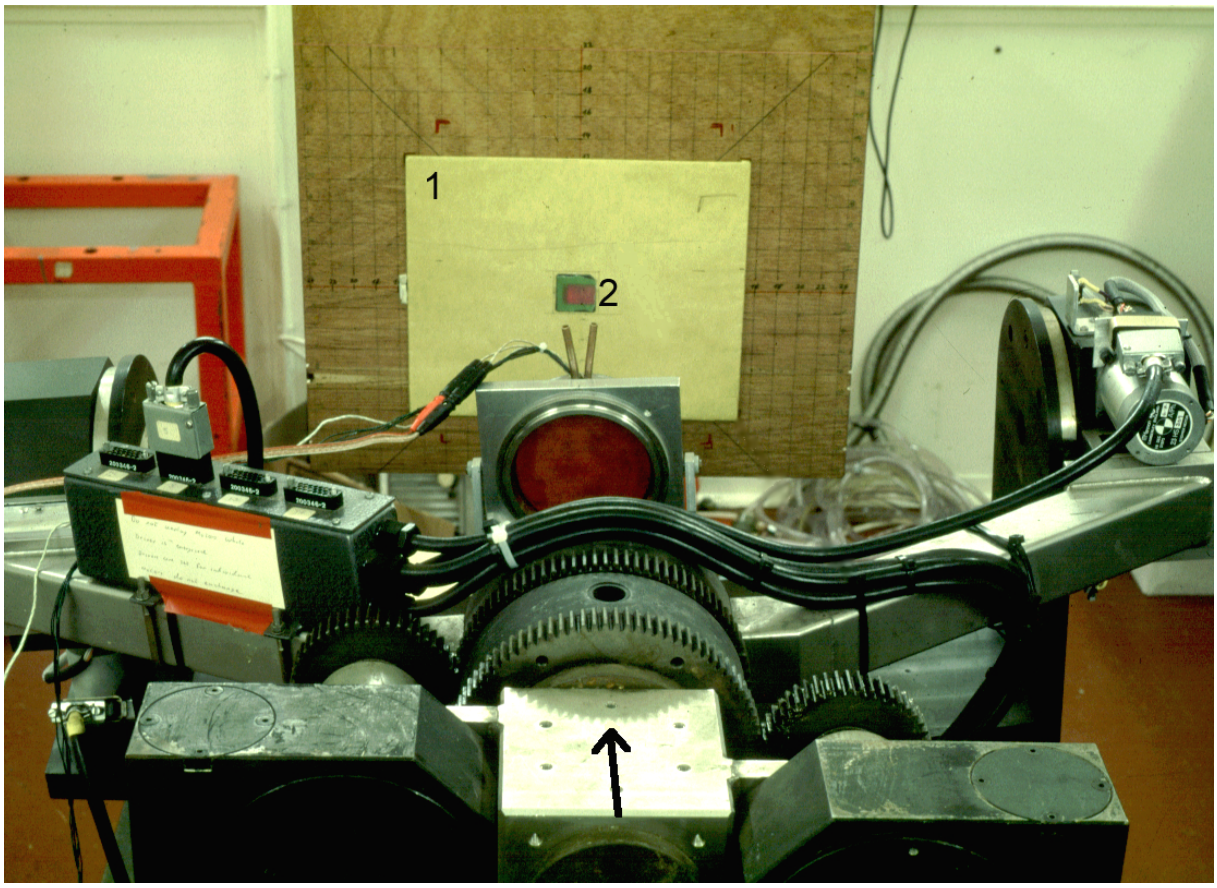



*Abbildung 3.2.4: Heizzelle und Film aus der Perspektive kurz oberhalb des Strahlrohrs gesehen (Station 7.6, Daresbury Laboratory SRS); (1) Filmtasche, (2) Primärstrahlfänger aus Blei, Pfeil: Richtung des Primärstrahls*

### 3.2.3 Heiz- und Kühlzelle von 140 K bis 500 K für die Röntgentopographie

Zur röntgentopographischen *in situ*-Charakterisierung struktureller Phasenübergänge wurden Probenumgebungen benötigt, die es erlauben, die Temperaturen der Kristallplatten auf stabile hohe oder tiefe Werte zu regeln. Gleichzeitig ist ein einstellbarer Temperaturgradient erforderlich, um Phasengrenzen kontrolliert durch die Probe bewegen zu können. Die Heiz- und Kühlzellen müssen für die einfallenden und gebeugten Strahlen an ihrer Vorder- und Rückseite möglichst transparent sein und wenig Hintergrundstrahlung erzeu-

gen. Am hiesigen Institut für Kristallographie wurden mehrere Heiz- oder Kühlzellen für verschiedene Temperaturbereiche gebaut. Die zwei im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Zellen können sowohl am Synchrotron als auch an der Lang-Kamera betrieben werden.

Die von Becker und Jennissen [Jen 90] konstruierte Heiz- und Kühlkammer wurde für die eigenen Experimente am Synchrotron so weiterentwickelt, daß sie gleichzeitig mit einer Durchflußkühlung für flüssigen Stickstoff oder andere Kühlflüssigkeiten betrieben und elektrisch beheizt werden konnte. Im Falle der Stickstoffkühlung dienten die elektronisch geregelten Heizwicklungen als Gegenheizung, um die Temperatur zwischen 140 K und 300 K zu stabilisieren. Es wurde für einen ausreichend großen Wärmeübergang zwischen dem äußeren Kühlring und dem inneren beheizten Ring gesorgt, um den Kristall auf mindestens 140 K abkühlen zu können. Andererseits durfte die thermische Ankopplung zum optimalen Einsatz der Gegenheizung auch nicht zu groß sein. Ohne Kühlflüssigkeit können die Heizelemente bis etwa 550 K aufgeheizt werden. Dies entspricht maximalen Probentemperaturen von 500 K.

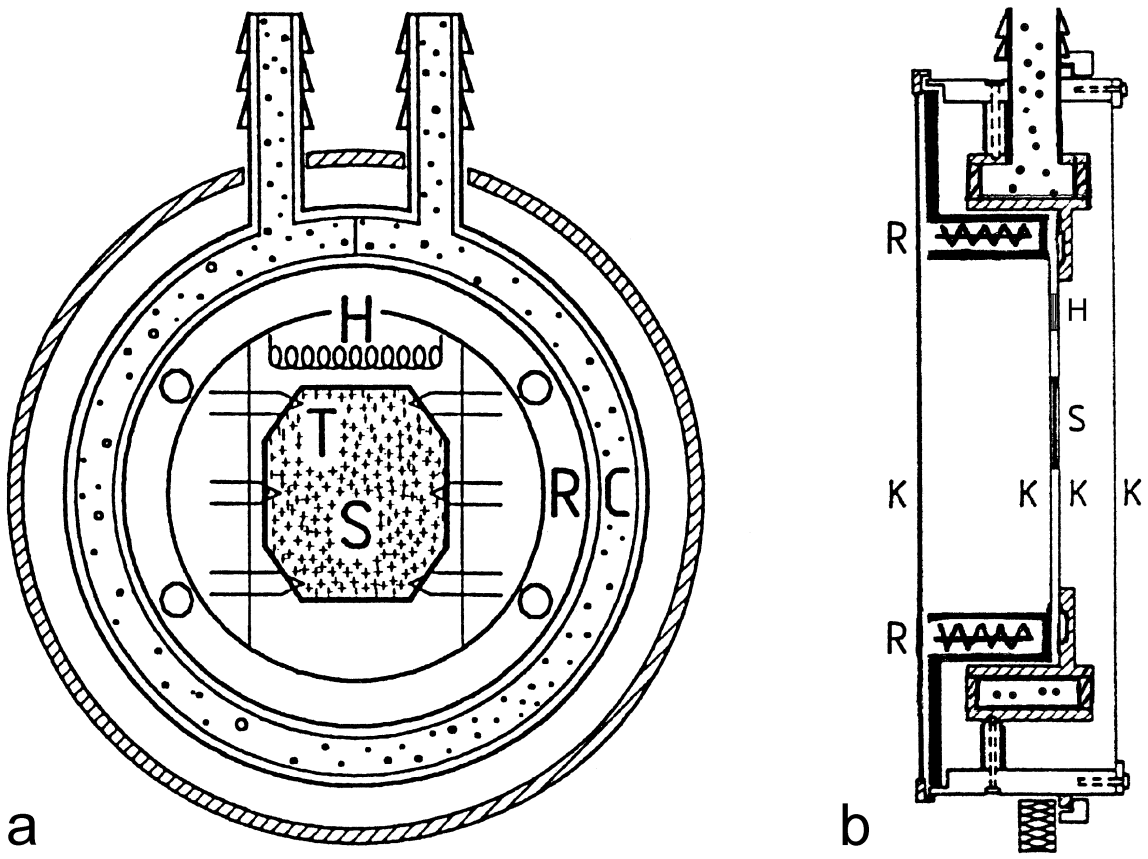



*Abbildung 3.2.5: Skizzen in Form von Schnitten durch die Heiz- und Kühlkammer für Röntgentopographie; a: Aufsicht; b: Seitenansicht; (C) vom Kühlmittel durchflossener Ring, (R) elektrisch beheizter Aluminiumring mit vier Heizwicklungen, (H) Zusatzheizung, (T) Thermoelemente, (S) Kristallplatte, (K) Kaptonfolien, zwischen denen die Kristallplatte bzw. Baumwollwatte zur thermischen Isolation eingespannt sind. Bei tiefen Temperaturen wurde zusätzlich eine äußere Isolierung aus Styropor verwendet.*

Die Kristallplatte wird zwischen zwei Kaptonfolien eingespannt. Baumwollwatte, die sich zwischen weiteren Kaptonfolien an der Vorder- und Rückwand befindet, dient der thermischen Isolation und läßt sich ohne Probleme durchstrahlen. Ohne Zusatzheizung besitzt die Zelle einen radialsymmetrischen Temperaturgradienten. Im Heizbetrieb fällt die Temperatur vom Rand bis zum Zentrum der runden Probenkammer mit maximal 7 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{cm}}$ ab, im Kühlbetrieb ist die Temperatur im Zentrum am höchsten und fällt zum Rand hin ab. Mit der Zusatzheizung kann zu diesem radialsymmetrischen Temperaturgradienten ein weiterer Temperaturgradient überlagert werden. Dieser zeichnet sich durch einen ungefähr exponentiell mit dem Abstand von der Zusatzheizung abnehmenden Verlauf aus und kann bis zu maximalen Beträgen von 40 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{cm}}$ eingestellt werden. Die Temperaturprofile haben sich durch den Umbau gegenüber den Angaben von Jennissen nicht verändert. Ein EUROTHERM PID-Regler sorgte für eine Temperaturkonstanz besser als $\pm 0.2$ K. Eines der sechs Thermoelemente wurde direkt am beheizten Ring befestigt und diente zur Regelung. Die übrigen wurden zur Temperaturerfassung an verschiedenen Punkten der Probe angebracht. So konnten das Temperaturprofil und der Gradient über die Kristallplatte ermittelt werden.

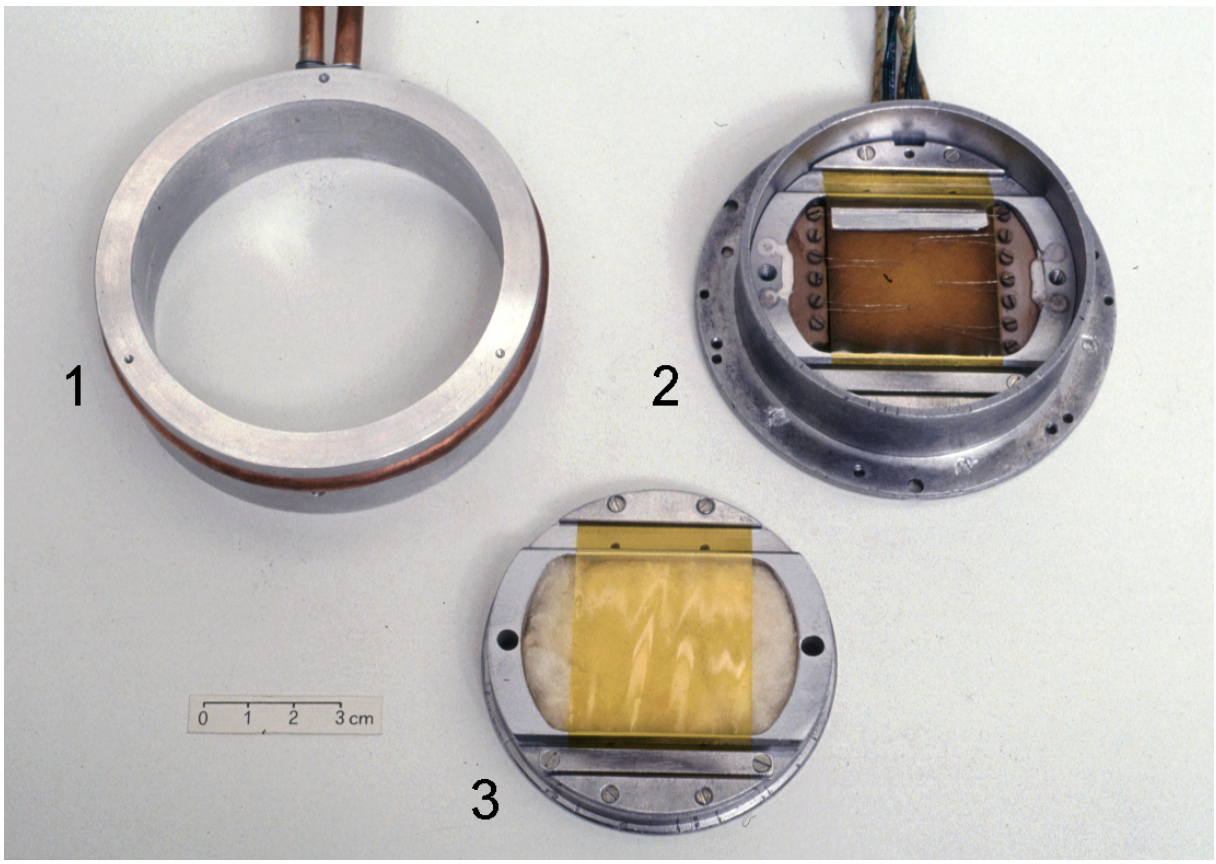



*Abbildung 3.2.6: Ansicht der inneren Bauteile der zerlegten Zelle; (1) Kühlring aus Aluminium, in den ein Kupferrohr, das vom Kältemittel durchflossen wird, eingelassen ist, (2) Grundplatte mit allen eingebauten Heiz- und Thermoelementen sowie der unteren Kaptonfolie, auf die die Kristallplatte gelegt wird, (3) Gegenplatte mit der oberen Kaptonfolie, die zum Fixieren des Kristalls auf die Grundplatte geschraubt wird*

Die kombinierte Heiz- und Kühlkammer wurde zur Untersuchung der Phasenübergänge III↔IV und IV↔V des Kaliumlithiumsulfats und II↔I des Ammoniumlithiumsulfats eingesetzt.

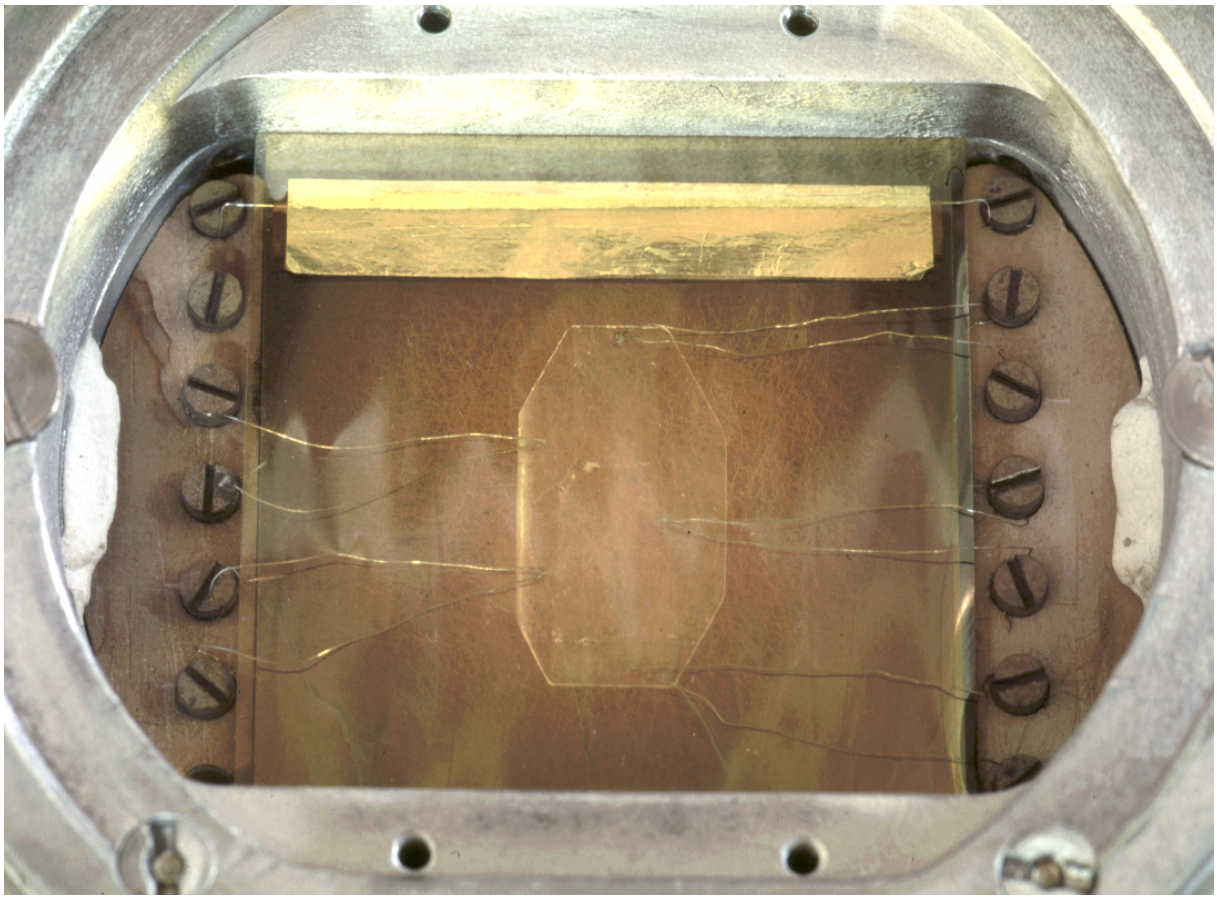


*Abbildung 3.2.7: Ansicht des beheizten Rings mit eingebauter Kristallplatte. Die thermische Isolierung wurde zum Fotographieren abgenommen.*

### 3.2.4 Heizzelle von 300 K bis 1000 K für die Röntgentopographie

Zur Untersuchung der Phasenübergänge III↔II und II↔I des Kaliumlithiumsulfats wurde eine weitere Heizzelle modifiziert, die von Becker, Sebastian und Klapper ursprünglich zur röntgentopographischen Untersuchung von Quarz bei hohen Temperaturen im elektrischen Feld entwickelt wurde [Seb 95]. Diese Heizzelle besteht aus einer evakuierten Kammer ($\approx 10^{-3}$ mbar), in der sich die Probe in der Mitte einer „Sandwich"-Konstruktion aus zwei durchstrahlbaren Heizelementen aus Graphit und vier Strahlungsschilden aus Aluminiumfolie befindet. Als Probenträger dienen zwei Graphitbacken, in die die Kristallplatte mit flexiblem Kohlenstoff-Filz weich eingespannt wird. Die Heizelemente wurden anstelle der ursprünglichen Anordnung näher an die Probe herangesetzt, um die dort maximal erreichbare Temperatur auf 1000 K zu erhöhen. Mit der speziell für die eigenen Experimente am Synchrotron neu eingebauten Zusatzheizung konnte ein Temperaturgradient von

2-30 $\frac{K}{cm}$, der konstruktionsbedingt einen ungefähr parabelförmigen Verlauf besitzt, eingestellt werden. Ohne die Zusatzheizung reduziert sich der Temperaturgradient auf weniger als 1 $\frac{K}{cm}$. Dieser niedrige Wert führt zu Schwierigkeiten, sobald eine Phasengrenze zur Aufnahme einer Serie von Topogrammen schrittweise und gezielt durch die Kristallplatte „bewegt“ werden soll. Ein Thermoelement, das dicht neben einem Heizelement positioniert ist, dient der Regelung der Grundtemperatur der beiden Graphit-Heizelemente. Vier weitere Thermoelemente ermöglichen die Temperaturmessung direkt am Kristall. Mit dem PID-Regler bleibt die Temperatur an der Probe bis auf ±0.2 K konstant.

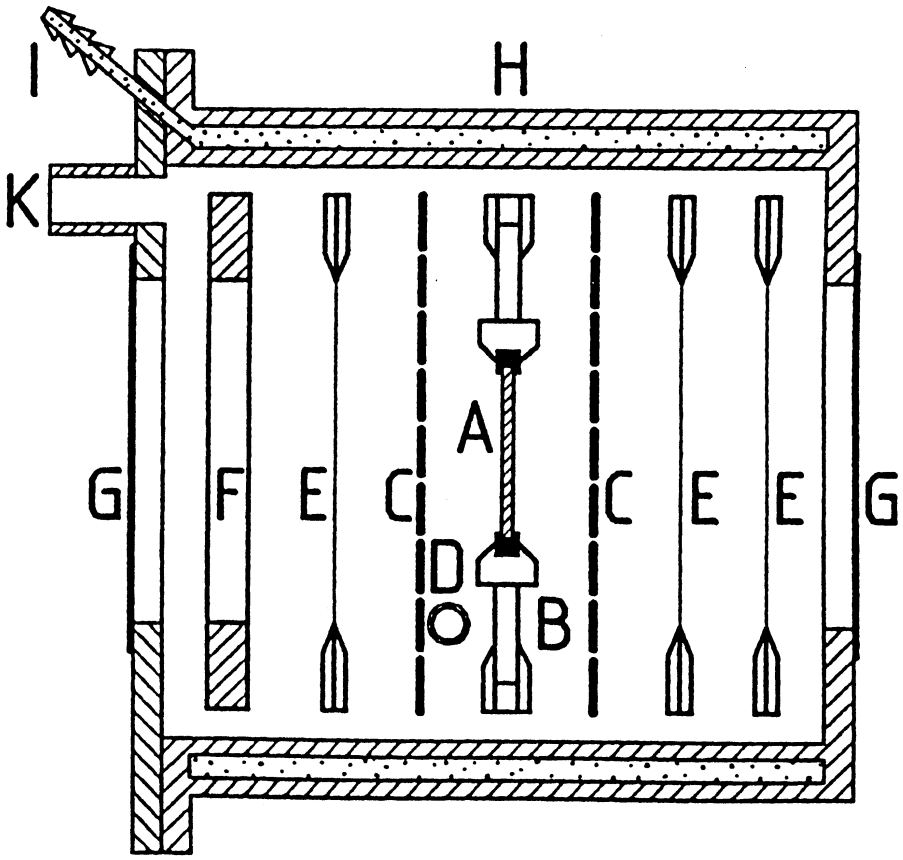



*Abbildung 3.2.8: Skizze der Hochtemperaturkammer für die Röntgentopographie; (A) Kristallplatte, (B) Probenträger, (C) Heizelemente aus Graphit, (D) Zusatzheizung (aus Gründen der Übersichtlichkeit um 90º gedreht eingezeichet), (E) Strahlungsschilde aus Aluminiumfolie (Das vierte Strahlungsschild neben der Trägerplatte ist hier nicht eingezeichnet.), (F) Trägerplatte aus gebranntem Pyrophyllit, (G) Fenster aus Beryllium, (H) evakuierte Kammer, (I) Kühlwasseranschluß, (K) Flansch für Vakuumpumpe*

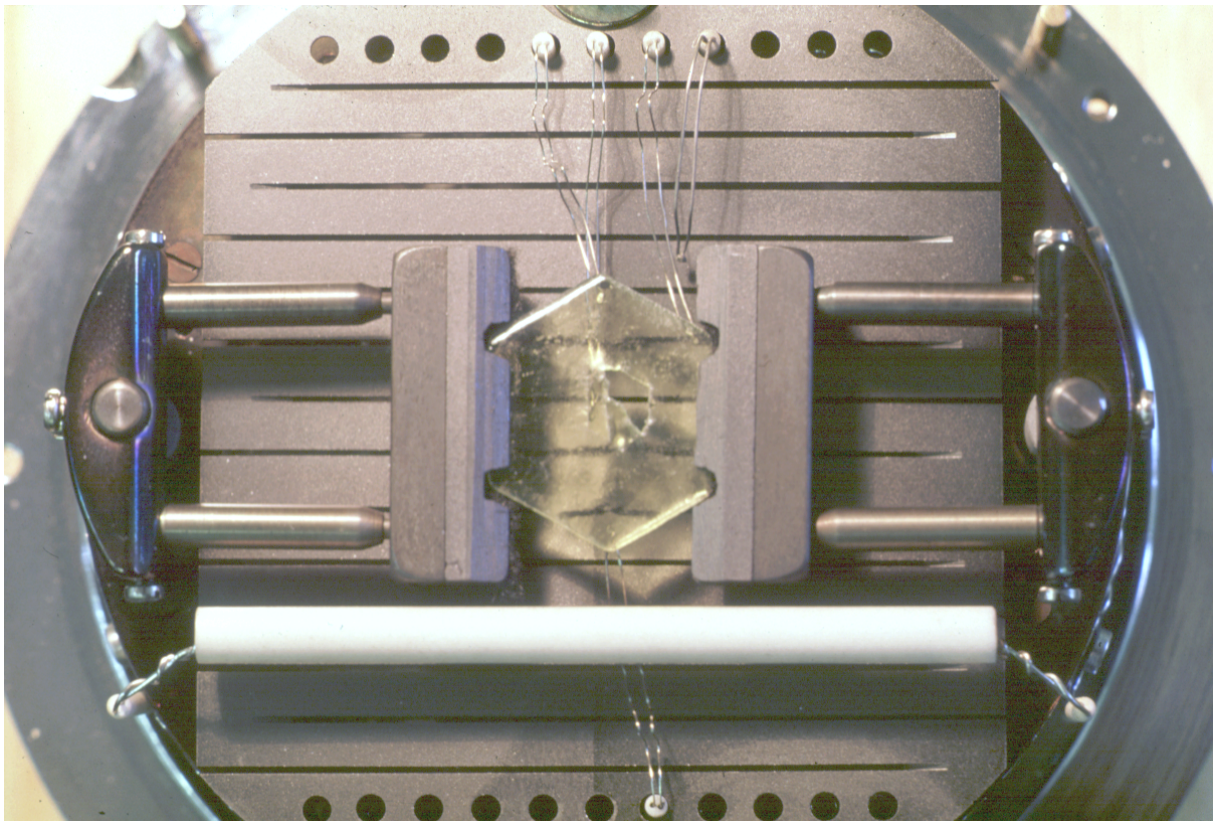


*Abbildung 3.2.9: Ansicht auf das untere Heizelement, den Probenträger, die Zusatzheizung und einen eingebauten $KLiSO_4$-Kristall mit den positionierten Thermoelementen. Das obere Heizelement und die oberen Strahlungsschilde wurden zum Einbau des Kristalls abgenommen.*

## 3.3 Optische Untersuchungen im polarisierten Licht

Außer der Röntgentopographie wurden auch polarisationsoptische *in situ*-Untersuchungen der Phasenübergänge III↔II und II↔I des $KLiSO_4$ durchgeführt. Die verschiedenen ferroelastischen Domänen der Phase II lassen sich aufgrund ihrer Doppelbrechung in Verbindung mit ihrer unterschiedlich orientierten Indikatrix abbilden. Ebenso können die meroedrischen Domänen der Phase III abgebildet werden, sofern sie eines der beiden Zwillingsgesetze $m \parallel [001]$ oder $m \perp [001]$ erfüllen. Diese beiden Zwillingsgesetze drehen das Vorzeichen der optischen Aktivität um.

### 3.3.1 Polarisationsmikroskop mit Heizzelle

Zur Untersuchung kleiner Kristallplättchen bis 2 x 2 $mm^2$ stand ein Polarisationsmikroskop ORTHOLUX der Firma LEITZ mit aufsetzbarer Spiegelreflexkamera bzw. Videokamera zur Verfügung, das zusammen mit einem LEITZ Heiztisch 1350 betrieben wurde. Der Heiztisch ist für Probentemperaturen bis 1350 $^oC$ geeignet und besteht aus einem mit Platinheizdraht umwickelten Keramikröhrchen, das vertikal in einen wassergekühlten

Träger eingebaut ist. Diese Konstruktion führt zu einem radialsymmetrischen Temperaturgradienten mit einem Temperaturabfall vom Rand zum Zentrum des Röhrchens. Die Temperatur wird über einen Regeltransformator eingestellt und läßt sich mit einem Pt-PtRh-Thermoelement messen. Die Probe wird auf eine kleine Quarzglasplatte im Inneren des Keramikröhrchens gelegt.

### 3.3.2 Heizzelle von 300 K bis 1000 K für optische Untersuchungen

Für optische Untersuchungen an großflächigen Kristallplatten bis 1.5 x 1.5 $cm^2$ bei Temperaturen bis 800 K stand die von Jennissen benutzte Heizzelle zur Verfügung [Jen 90]. Da in ihrem ursprünglichen Zustand die Charakterisierung der Phasenumwandlung II↔I bei 949 K nicht mehr möglich war, wurde auch diese Heizzelle umgebaut. Um die Wärmeabstrahlung und den Leistungsbedarf zu reduzieren, wurde ein neuer beheizbarer Probenträger aus hochtemperaturbeständigem Stahl mit kleineren Abmessungen als bei dem urprünglichen Probenträger aus Kupfer angefertigt. Der neue Träger kann an den heißesten Stellen in der Nähe der zwei Heizelemente Temperaturen von über 1300 K erreichen, ohne daß er dabei oxidiert oder andere Bauteile der Zelle zu heiß werden. Der Kristall wird bei der neuen Konstruktion nicht mehr oben auf eine Quarzglasplatte, die sich auf dem Träger befindet, gelegt, sondern auf die untere von zwei Platten, die in den Träger eingelegt sind. Die Probe sitzt dadurch etwa auf der Höhe der Heizelemente, was eine gute thermische Ankopplung ermöglicht. Die obere Quarzglasplatte dient zusätzlich als Deckel. Das Gehäuse der Heizzelle aus Pyrophyllit, die großen runden Abdeckfenster aus Quarzglas und die elektrischen Anschlüsse für die Heizung und die Thermoelemente mußten nicht wesentlich modifiziert werden.

Mit der umgebauten Heizzelle können Kristalle der Abmessungen von maximal 1.0 x 1.0 $cm^2$ bei einer Probentemperatur bis 1000 K untersucht werden. Die Temperatur in der Probenkammer fällt mit steigendem Abstand von den Heizelementen bzw. von den Seitenrändern des Trägers ab. Dies führt zu ellipsenförmigen Isothermen, sofern, wie bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten, beide Heizelemente parallel geschaltet und gemeinsam geregelt werden. Der Temperaturgradient in den Kristallplatten betrug während der Untersuchung der Phasenumwandlung III↔II des $KLiSO_4$ (bei 708 K) am Probenrand, d.h. in der Nähe der Heizelemente etwa 60-70 $\frac{K}{cm}$ und in der Mitte der Probe 20-35 $\frac{K}{cm}$. Für die optischen Untersuchungen wurden die Kristallplatten mit 200-300 $\mu$m Dicke dünner als für die Röntgentopographie präpariert.

Die Heizzelle wurde zusammen mit der für die optischen Heiz- und Kühlzellen von Jennissen konstruierten Lichtquelle betrieben [Jen 90]. Diese enthält eine Halogenlampe (12 V, 50 W) mit Reflektor und Gebläsekühlung, zwei Milchglasscheiben, um gleichmäßiges, diffuses Licht zu erhalten und einen Blaufilter, der beim Fotographieren mit Dia-Filmen gelbstichige Aufnahmen vermeidet. Auf den Blaufilter wurde der Polarisator, ein hochwertiger Polarisationsfilter der Firma MELLES-GRIOT, gelegt. Der Analysator gleicher Bauart wurde direkt am Objektiv der Spiegelreflexkamera (NIKON F3) angebracht,

die mit einem Stativ über der Lichtquelle befestigt war. Die Heizzelle wurde zwischen dem Polarisator und dem Analysator auf eine Halterung am Lampengehäuse gesteckt.

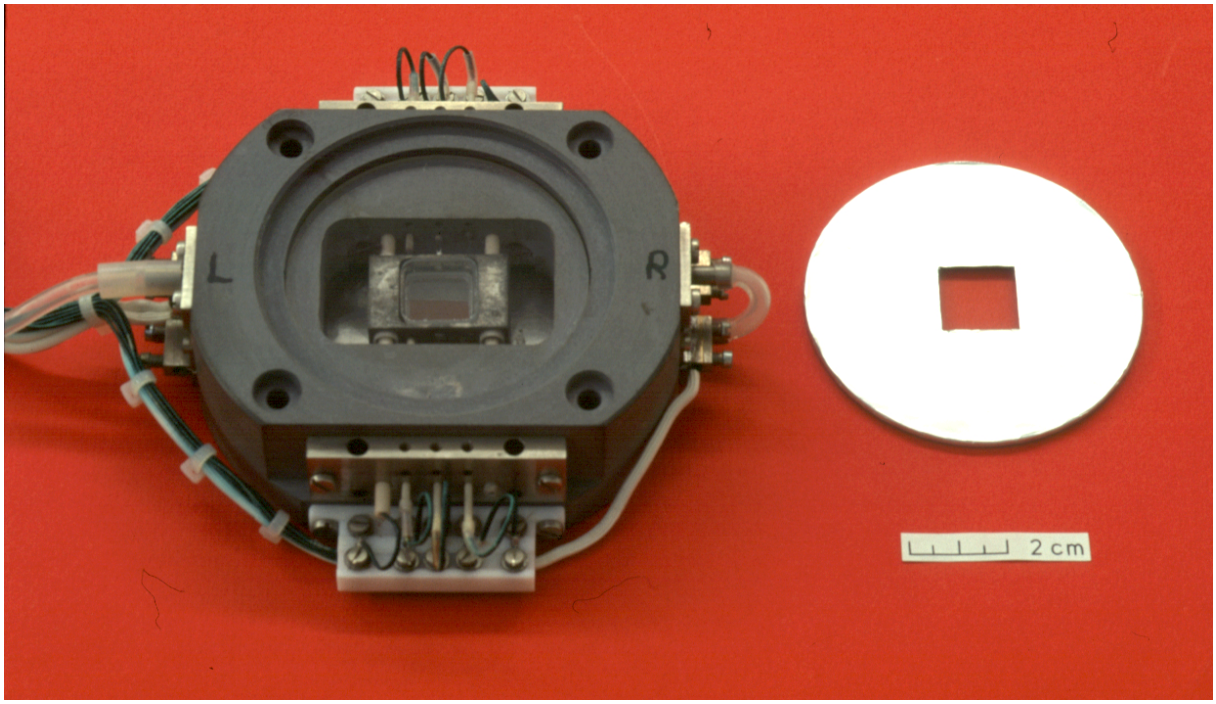



*Abbildung 3.3.1: Gesamtansicht der Heizzelle für optische Untersuchungen bis 1000 K. Die oberste, mit einer reflektierenden Aluminiumfolie ummantelte Abdeckplatte aus Quarzglas ist abgenommen.*

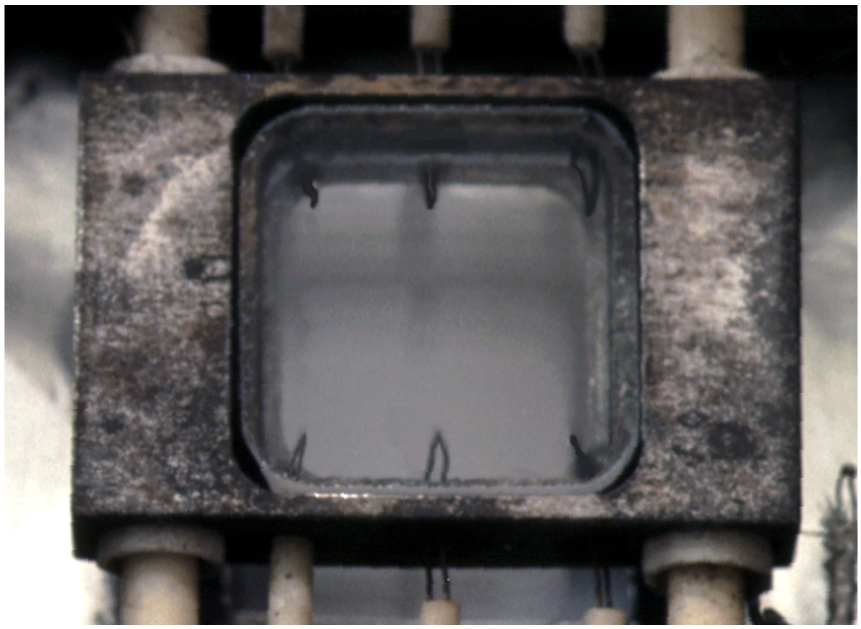


*Abbildung 3.3.2: Vergrößerter Ausschnitt des beheizten Trägers zur Probenaufnahme*

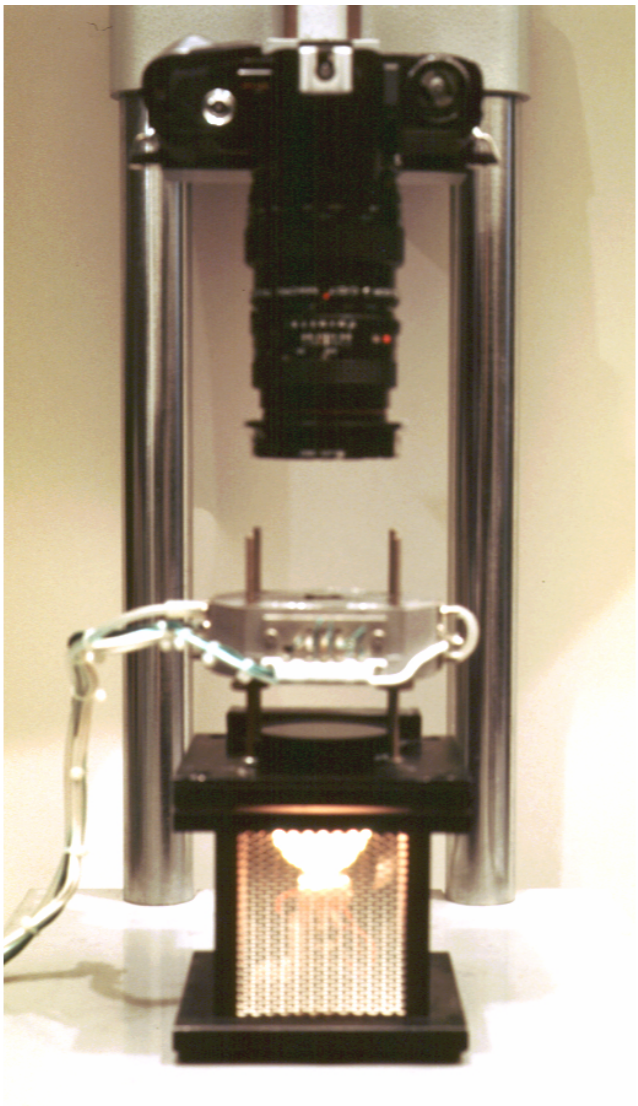


*Abbildung 3.3.3: Experimenteller Aufbau für polarisationsoptische Untersuchungen bei hohen Temperaturen; mit Lichtquelle, Heizzelle, Polarisationsfiltern und Kamera*

Der Aufbau diente auch zum Fotographieren von Kristallplatten vor und nach Phasenumwandlungszyklen bei hohen und tiefen Temperaturen. In diesem Fall wurde die Heizzelle nicht aufgesteckt, sondern die jeweilige Kristallplatte direkt auf den Polarisator gelegt.

## 3.4 Dekoration mit Flüssigkristallen (NLC-Methode)

Ein zentrales Anliegen dieser Arbeit war die Analyse der Zwillingsgesetze der meroedrischen Zwillingsdomänen in Phase III vor und nach den Phasenumwandlungszyklen III→II→III und III→II→I→II→III. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob es nach den Heizzyklen zur Richtungsumkehr der polaren *c*-Achse kommt, wie es anhand des Tridymit-Icmm-Strukturtypenwechsels von Phase III nach Phase II zu erwarten ist (vgl. 6.3). Mit Hilfe der Röntgentopographie und polarisationsoptischen Untersuchungen konn-

ten die drei möglichen Zwillingsgesetze gemäß der Erläuterungen in 5.3 und 5.1 bereits unterschieden werden. Zum direkten und eindeutigen Nachweis antipolarer Domänen wurde allerdings zusätzlich ein polaritätsempfindliches Abbildungsverfahren erforderlich. Das Ergebnis all dieser Untersuchungen ist in Kapitel 5.3 dargestellt.

Ein Verfahren, das bereits mehrfach erfolgreich zur Visualisierung ferroelektrischer und polarer Domänen eingesetzt wurde, ist die „Nematic Liquid Crystal Method“ (NLC-Methode). Es handelte sich dabei stets um polarisationsoptisch nicht sichtbare Domänen, die auch röntgentopographisch höchstens durch anomale Dispersion oder dynamischen Kontrast ihrer Wände nachgewiesen werden konnten. Um die NLC-Methode in unserem Institut einzuführen, wurde eine Kooperation mit Herrn Dr. N.R. Ivanov (Institute of Crystallography der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau) begonnen.

Das Prinzip der statischen NLC-Methode besteht darin, auf eine ungestörte Kristalloberfläche eine dünne Schicht einer nematischen Flüssigkristallmischung (1-10 $\mu$m) aufzutragen und die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle im polarisierten Licht zu beobachten. Die Flüssigkristallmoleküle orientieren sich aufgrund ihrer anisotropen dielektrischen Permeabilität $\Delta\epsilon$ in einer bestimmten Richtung in Bezug auf die Oberflächenladungen und die polare Achse des zu untersuchenden Kristalls. Als Flüssigkristalle dienten Mischungen verschiedener Diphenyle, die aus Moskau (vom Institute of Crystallography) und von Prof. G. Pelzl (Fachbereich Chemie, Universität Halle-Wittenberg) zur Verfügung gestellt wurden. Hauptsächlich waren es Mischungen mit positiver dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon > 0$), aber auch solche mit negativer dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon < 0$). Beide Typen sind geeignet. Ihre nematischen Phasen waren im günstigsten Fall zwischen 274 K und 357 K stabil, auf jeden Fall aber zwischen 283 K und 313 K, so daß die Untersuchungen bei Raumtemperatur vorgenommen werden konnten. Die optischen Beobachtungen erfolgten im Durchlicht-Verfahren mit einem NIKON Stereomikroskop SMZ-2T, das zu diesem Zweck mit zwei Polarisationsfiltern hinter der Lampe und vor dem Objektiv ausgerüstet wurde. Dieses Mikroskop erlaubt auch das Fotographieren mit der Spiegelreflexkamera (NIKON F3). Der Polarisator und der Analysator wurden so justiert, daß sich der maximale Kontrast ergab.

Abbildung 3.4.1 zeigt eine der ersten im Rahmen der Kooperation Aachen–Moskau entstandenen Testaufnahmen. Die Domänen entgegengesetzter Polarität sind deutlich in Form des Hell-Dunkel-Kontrasts zu sehen. Außerdem weist die Aufnahme noch weitere Merkmale auf, die bei der NLC-Methode häufig zu beobachten sind: Die Interferenzfarben entstehen durch die variierende Dicke der Flüssigkristallschicht, in der Flüssigkristallschicht selbst ist eine eigene Domänengrenze (Disklination) zu erkennen, und auf der Kristalloberfläche sind Stufen und Absplitterungen, die beim Spalten entstanden sind, zu sehen.

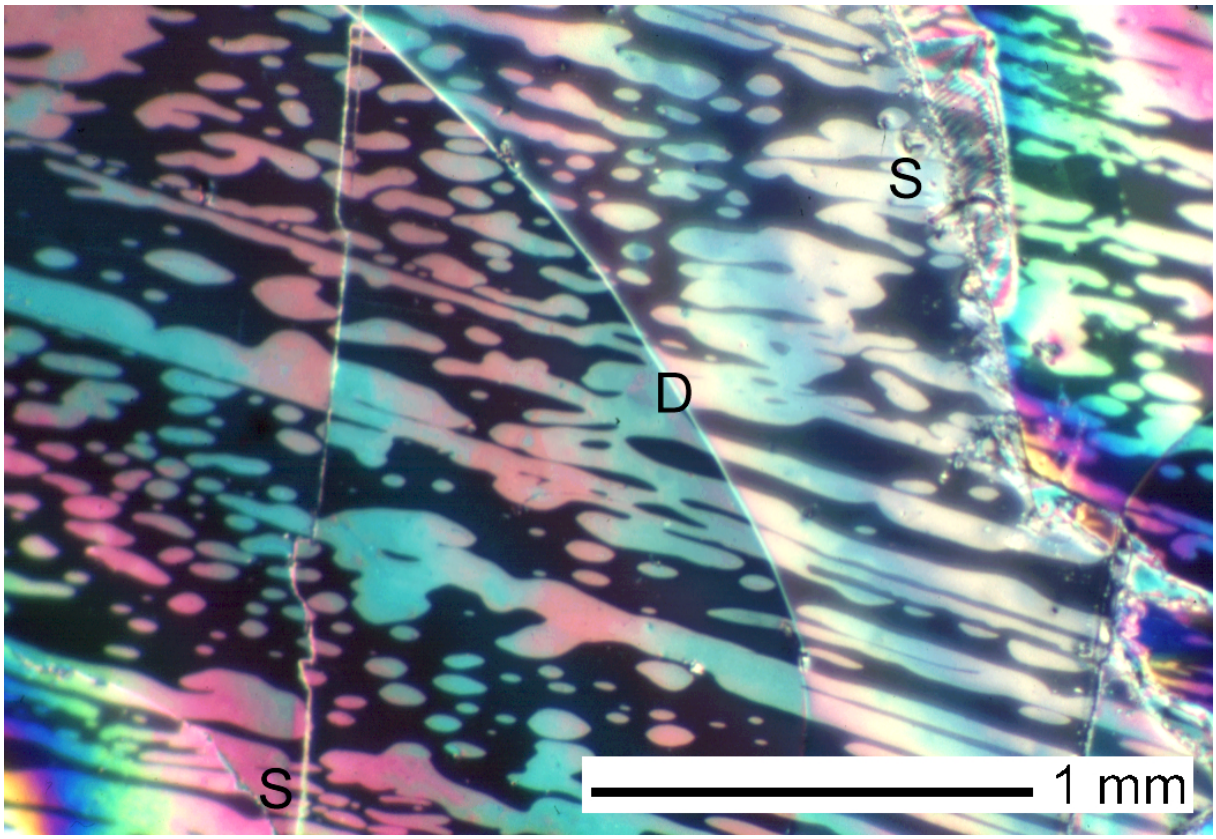



*Abbildung 3.4.1: Beispiel für die Visualisierung ferroelektrischer 180°-Domänen einer frisch gespaltenen Triglycinsulfat-Platte mit Hilfe der statischen NLC-Methode; Blickrichtung senkrecht auf die polare Achse; (D) Disklination, (S) Stufen bzw. Absplitterungen auf der Spaltfläche*

Unbedingte Voraussetzung für das Funktionieren der statischen NLC-Methode ist eine saubere, absolut unberührte Kristalloberfläche, die ausschließlich als frische Spaltfläche erhalten werden kann. Jede Berührung der Oberfläche, insbesondere das Polieren oder Ätzen, würde sofort dazu führen, daß die Domänen keinen Kontrast mehr erzeugen. Kristalle mit einer strukturell bedingt guten Spaltbarkeit in bestimmten Richtungen lassen sich relativ einfach präparieren. $KLiSO_4$ und $NH_4LiSO_4$ besitzen allerdings keine gute Spaltbarkeit, sondern brechen und splittern unregelmäßig. Um dennoch glatte Oberflächen zu erhalten, die sich mit Flüssigkristallen beschichten lassen und im Mikroskop gut zu beobachten sind, wurden zunächst kleine Quader von ca. 3 x 5 x 8 $mm^3$ aus den gezüchteten Kristallen der beiden Verbindungen herausgeschnitten und an allen Seiten mechanisch poliert, bis die Oberflächen eine gute optische Qualität hatten. Im Falle des $KLiSO_4$ wurden einige dieser fertig präparierten Quader den vorgesehenen Temperaturzyklen III→II→III bzw. III→II→I→II→III ausgesetzt und andere im „as grown“-Zustand belassen. Mit einem scharfen Skalpell wurden die Quader anschließend etwa in der Mitte der längsten Seite angeritzt und mit einem kräftigen Schlag auf den Skalpellrücken gespalten. Nur auf diese Weise war es möglich, kleine Kristallstücke mit jeweils einer ausreichend glatten Spaltfläche von 10-20 $mm^2$ herzustellen. Eine Untersuchung größerer Flächen, die mehrere Wachstumssektorengrenzen und Teile des Keims beinhalten, war somit ausgeschlossen.

Neben der statischen gibt es auch die sogenannte dynamische NLC-Methode, die zur Abbildung und Charakterisierung ferroelektrischer Domänen verwendet wird. Bei dieser Methode wird die Tatsache genutzt, daß ferroelektrische Domänenwände, die sich in einem elektrischen Wechselfeld minimal hin und her bewegen, bei den Dekorationsexperimenten selbst bei gesägten und anschließend polierten Oberflächen einen Kontrast erzeugen. Eine senkrecht zur polaren Achse geschnittene Kristallplatte wird zwischen zwei Glasplatten, die mit einer durchsichtigen Schicht aus Zinnoxid leitfähig gemacht wurden, eingespannt. Zwischen die Probe und die Glasplatten wird auf einer oder auf beiden Seiten eine dünne nematische Flüssigkristallschicht aufgetragen. Sobald ein elektrisches Wechselfeld der Größenordnung 20 $\frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{cm}}$ und Frequenzen zwischen 20 Hz und 5 kHz angelegt ist, werden die leicht vibrierenden Domänengrenzen im polarisierten Licht als Linien sichtbar. Die dynamische NLC-Methode wurde von Polomska und Tikhomirova erfolgreich zur Abbildung der ferroelektrischen Domänen in polierten $NH_4LiSO_4$- und $ND_4LiSO_4$-Platten eingesetzt [Pol 82]. Sie eignet sich in abgewandelter Form auch zur Analyse der Dynamik ferroelektrischer Domänen, z.B. der Keimbildung, der Beweglichkeit der Domänenwände und dem zeitlichen Verlauf des Umklappvorgangs [Don 89, Tik 80, Abb 93]. Da die dynamische NLC-Methode niedrigere Auflösungen und schwächere Kontraste als die statische aufweist, wurden die ferroelektrischen Domänen des $NH_4LiSO_4$ im Rahmen dieser Arbeit nur mit der statischen Methode charakterisiert.

Der genaue Mechanismus der Wechselwirkung der Flüssigkristallschicht mit der Kristalloberfläche ist noch weitgehend unbekannt. Trotzdem gibt es zumindest einige grundlegende Aussagen. Laut Dontzova, Tikhomirova und Shuvalov hängt die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle und folglich der Kontrast des polarisationsoptisch beobachteten Bildes vom Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie der Flüssigkristallmoleküle ab [Don 89]. Außerdem spielen nach ihren Angaben die Anisotropie der Kohäsionskraft zwischen den Flüssigkristallmolekülen und der Oberfläche der unterschiedlich orientierten Domänen sowie die Symmetrie der polaren Oberfläche und die aus dem Zwillingsgesetz hervorgehende Symmetriebeziehung der unterschiedlichen Domänen eine Rolle. Hatano und Aikawa schließen aus der alleinigen Abhängigkeit des Kontrasts von der unmittelbaren Kristalloberfläche, daß die langreichweitige Wechselwirkung der spontanen Polarisation mit den Dipolmomenten der Flüssigkristallmoleküle keine wesentliche Bedeutung für die Kontrastbildung hat. Bei der dynamischen NLC-Methode ziehen sie eine elektrohydrodynamische Instabilität der Flüssigkristallmoleküle im Bereich der Domänenwände als Ursache des Kontrasts in Erwägung [Hat 89].

In $KLiSO_4$ waren bei der Dekoration der $\{1\bar{2}10\}$- oder $\{10\bar{1}0\}$-Ebenen erstaunlicherweise die $m \parallel [001]$-Domänen mit **gleicher** Polarität in Form eines deutlichen Kontrasts zu sehen (s. 5.3). Auf (0001)-Oberflächen, die senkrecht zur polaren Achse orientiert sind, und auf denen antipolare Domänen besonders gut zu unterscheiden sein müßten, waren die $m \parallel [001]$-Domänen allerdings nicht zu sehen. Diese eigene Beobachtung stützt die vorgenannten Aussagen zur Art der Wechselwirkungen. Zusätzlich kann gefolgert werden, daß die NLC-Methode zwar empfindlich auf antipolare Domänen reagiert, allerdings darüber hinaus auch auf bestimmte Oberflächenstrukturen im Zusammenhang mit Zwillingsgesetzen, die nicht notwendigerweise mit einer antiparallelen Orientierung der polaren Achse verbunden sein müssen.

Um letztlich einen Vergleich mit einer **eindeutig** polaritätsempfindlichen Methode zu erhalten, führte Herr Dr. Ivanov mit einer in Moskau vorhandenen Apparatur die elektrooptische Chrarakterisierung eines 4 x 1.7 x 2.5 $mm^3$ großen $KLiSO_4$-$(10\bar{1}0)$-Kristallblocks nach einem Umwandlungszyklus III→II→III durch. Sowohl der transversale elektrooptische Koeffizient $r = |r_{13} - r_{33}|$ als auch das optische Drehvermögen wurden mit einem fokussierten Laserstrahl ($\lambda = 632.8$ nm) entlang der [100]-Richtung mit einer Auflösung von 0.1 mm abgetastet und aufgezeichnet. Zum Messen des elektrooptischen Koeffizienten wurde an den Kristall ein elektrisches Wechselfeld von maximal 5 $\frac{kV}{cm}$ in Richtung der polaren $c$-Achse angelegt und das Signal mit Hilfe eines Photomultipliers und eines Lock-in-Verstärkers aufgezeichnet.

Andere polaritätsempfindliche Dekorationsmethoden, die anfänglich ins Auge gefaßt wurden, haben sich als nicht praktikabel erwiesen. Die Bestäubung der Kristalle mit positiv geladenem Schwefelpulver und negativ geladenem Bleimenninge [Tra 1892, Tra 1894, Kla 87a] ist weder ausreichend empfindlich, noch ist die Auflösung hoch genug, um die vielen kleinen Domänen unterscheiden zu können. Die von Klapper, Hahn und Chung zur Analyse der Wachstumszwillinge mit Erfolg eingesetzte Methode der Dekoration mit flüssigem Kopiertoner [Kla 87a], der negativ vorgeladene Tonerpartikel in einer hochisolierenden organischen Flüssigkeit enthält, konnte für die eigenen Untersuchungen der Wachstumszwillinge nicht eingesetzt werden, da solche Toner heute nicht mehr kommerziell zu beziehen sind. Mit flüssigen Tonern bildeten auch Hildmann die ferroelektrischen Domänen in $NH_4LiSO_4$ [Hil 80, Hil 78a], Hatano, Suda und Futama die ferroelektrischen Domänen in Triglycinsulfat [Hat 73] sowie Laurell *et al.* die antipolaren Domänen in $KTiOPO_4$ (KTP) [Lau 92] ab. Die ferroelektrischen Domänen in TGS, KTP und $NH_4LiSO_4$ konnten alle im Rahmen der Kooperation mit Ivanov mit der statischen NLC-Methode abgebildet werden, so daß die Dekoration mit Toner keine weitergehenden Resultate erwarten ließ. Lediglich für $KLiSO_4$ wäre diese Methode aufgrund der rein elektrischen Natur der Wechselwirkung immer noch zur Unterscheidung von Domänen gleicher bzw. unterschiedlicher Polarität interessant.

## 3.5 Röntgen- und Neutronenbeugung an Einkristallen und Pulverproben

Außer den Analysen von Phasengrenzen, Domänenstrukturen und Zwillingsgesetzen, liegt der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit in der Strukturanalyse der beiden Hochtemperaturphasen II und I des $KLiSO_4$, da diese in der Literatur immer noch kontrovers diskutiert werden. Es wurden mehrere Röntgen- bzw. Neutronenbeugungsexperimente an verschiedenen Geräten durchgeführt, die nachfolgend erläutert sind. Die Auswertung und die Ergebnisse aller Messungen sind in Kapitel 6 aufgeführt.

### 3.5.1 Präzessions- und Laue-Aufnahmen

Zur Raumgruppenbestimmung der Hochtemperaturphase $KLiSO_4$ II wurden Präzessionsaufnahmen mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å, Beschleunigungsspannung 40 kV, Röhrenstrom 40 mA, Zr-Filter) an einer Kamera der Firma ENRAF-NONIUS durchgeführt. Der von einem Punktfokus ausgehende Primärstrahl war auf einen Durchmesser von 0.3 mm bis 0.8 mm kollimiert. Ferner wurde die gleiche Kamera auch zur Anfertigung von Laue-Aufnahmen in Transmissionsgeometrie, entweder mit dem ungefilterten Röntgenspektrum oder mit der gefilterten, fast monochromatischen $Mo_{K\alpha}$-Strahlung eingesetzt. Letztere Aufnahmen vermitteln einen qualitativen Eindruck der diffusen Streuung von $KLiSO_4$ in den Phasen III und II.

### 3.5.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometer mit Imaging Plate Detektor System

Zur quantitativen Messung von Röntgenbeugungsdaten an Einkristallen wurde ein Diffraktometer mit einem Imaging Plate Detektor System (IPDS) der Firma STOE & CIE eingesetzt. Bei diesem neuartigen Diffraktometertyp wird die Intensität der gebeugten Strahlung auf einer runden Bildplatte (180 mm Durchmesser) aufgezeichnet, optisch ausgelesen und im Rechner gespeichert. Eine umfangreiche Softwareausstattung ermöglicht die Auswahl eines Kristallsystems und einer Elementarzelle, die Indizierung der Reflexe, die Berechnung der Gitterkonstanten sowie die Integration der Intensitäten. Zur Intensitätsbestimmung legt der Rechner nach Benutzervorgabe Kreise um das Reflexprofil und integriert die Gesamtintensität, die auf mehrere benachbarte Aufnahmen verteilt sein kann. Von der Gesamtintensität wird die mittlere Hintergrundstrahlung am Rand der Integrationskreise abgezogen. Weitere Programmteile ermöglichen visuelle Darstellungen zum Überprüfen der einzelnen Aufnahmen oder der Indizierung. Nach mehreren Auswertungsschritten ließen sich Datensätze, bestehend aus $h$, $k$, $l$, $\boldsymbol{F}^2_{obs}$, $\sigma(\boldsymbol{F}^2_{obs})$ und dem Flag „1“ erstellen, die direkt zur Strukturverfeinerung mit SHELX-97 geeignet waren. Nur die Absorptionskorrektur und die Korrekturen bei verzwillingten Kristallen, sowie die Mittelung äquivalenter Reflexe wurden zu einem späteren Zeitpunkt vorgenommen. Ein mit der neuen Version 2.87 der STOE-Software (Dezember 1997) erschienenes Programm SPACE ermöglichte es, aus den gemessenen Aufnahmen ebene Schnitte im reziproken Gitter zu berechnen, die klassischen Präzessionsaufnahmen entsprechen.

Der Kristall wird bei diesem Diffraktometertyp nur um eine Achse, die sogenannte $\varphi$-Achse gedreht. Um einen vollständigen Datensatz zu erhalten, muß eine Serie von Aufnahmen angefertigt werden, die jeweils ein schmales Intervall von $\varphi$ umfassen, das während der Belichtungszeit durch eine langsame Rotation oder Oszillation durchfahren wird. Je kleiner die $\varphi$-Intervalle der Einzelaufnahmen sind, desto genauer lassen sich die Diffraktionswinkel $2\Theta$ und folglich auch die Gitterkonstanten angeben. Bei den eigenen Experimenten wurden $\varphi$-Intervalle zwischen $1.0^o$ und $1.5^o$ gewählt. Um ein fast vollständiges Abbild des reziproken Raumes bis zum maximal meßbaren Beugungswinkel aufzunehmen, genügt es, je nach Kristallsystem, insgesamt einen Winkelbereich in $\varphi$ zwischen etwa $100^o$ und $220^o$ abzudecken. Um auch die Reflexe der kristallographischen Hauptachsen messen zu können

(z.B. $h00$ oder $00l$), sollten diese möglichst schiefwinklig in Bezug auf die $\varphi$-Achse orientiert werden. Die Daten der hexagonalen bzw. orthorhombischen Kristalle des $KLiSO_4$ und $RbLiSO_4$ wurden in der Regel über ein $\varphi$-Bereich von $200^o$ oder $220^o$ gemessen, d.h. es waren stets mehrere symmetrisch äquivalente Reflexe vorhanden. Die durchschnittliche Meßzeit für diese kompletten Datensätze betrug weniger als 24 Stunden. So konnten ohne Probleme jeweils zwei Kristalle untersucht werden, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen.

Der maximale erfaßbare Beugungswinkel $2\Theta$ hängt vom Abstand der Imaging Plate zum Kristall ab. Je näher man sie an den Kristall heranfährt, desto größer wird der maximale Diffraktionswinkel. Die Entfernung sollte jedoch mindestens so groß gewählt werden, daß keine oder möglichst wenige Integrationskreise überlappen, da die betroffenen Reflexe unbrauchbar für die Auswertung sind. Auch die $2\Theta$-Auflösung reduziert sich mit abnehmendem Abstand. Zur weiteren Information über die Funktionen und Eigenschaften des Geräts wird auf die zusammenfassende Darstellung von Kirste verwiesen [Kir 97]. Details enthält das Software-Manual zum Gerät [STO 97].

Die Datensätze wurden an rund geschliffenen Einkristallen gemessen (Durchmesser 0.23 mm bei $KLiSO_4$ und 0.20 mm bei $RbLiSO_4$). Die Kristalle waren während aller Messungen auf einem Goniometerkopf mit Heizzusatz der Firma ENRAF-NONIUS montiert, der im folgenden Abschnitt beschrieben ist. Es wurde mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung gearbeitet. Eine Generatorleistung von 600 W (30 kV, 20 mA) reichte bei diesen Kristallen aus, um die Imaging Plate innerhalb von einer bis drei Minuten ausreichend zu belichten. Bei der niedrigen Röhrenspannung wurde die halbe Wellenlänge der $Mo_{K\alpha}$-Strahlung noch nicht angeregt. Das Diffraktometer ist mit einem pyrolytischen Graphit-(002)-Monochromator ausgestattet.

### 3.5.3 Heiz-Goniometerköpfe für die Präzessionskamera und das IPDS-Diffraktometer

Für die Präzessionsaufnahmen wurde ein beheizbarer Goniometeraufsatz verwendet, der von Scherberich und Behruzi entwickelt wurde [Beh 91]. Er besteht aus einem Röhrchen aus Aluminiumoxidkeramik (Durchmesser 3 mm), das am oberen Ende mit einigen Windungen Platindraht als Heizelement umwickelt ist. An der Spitze ist ein Pt-PtRh-Thermoelement befestigt, das zur Temperaturmessung und zur Regelung dient. Eine dünne Schicht Keramikkleber fixiert den Heizdraht und das Thermoelement am Röhrchen. Mit Keramikkleber wird auch der stäbchenförmig zugesägte Kristall oben über dem Thermoelement aufgeklebt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.5.1 a skizziert. Zur Vermeidung von Temperaturfluktuationen wurde der Heizkopf mit einer zylindrischen Haube aus Kaptonfolie abgedeckt. Der Leistungsbedarf dieses Heizkopfs beträgt bei einer Probentemperatur von $740 \pm 15$ K nur etwa 6 W.

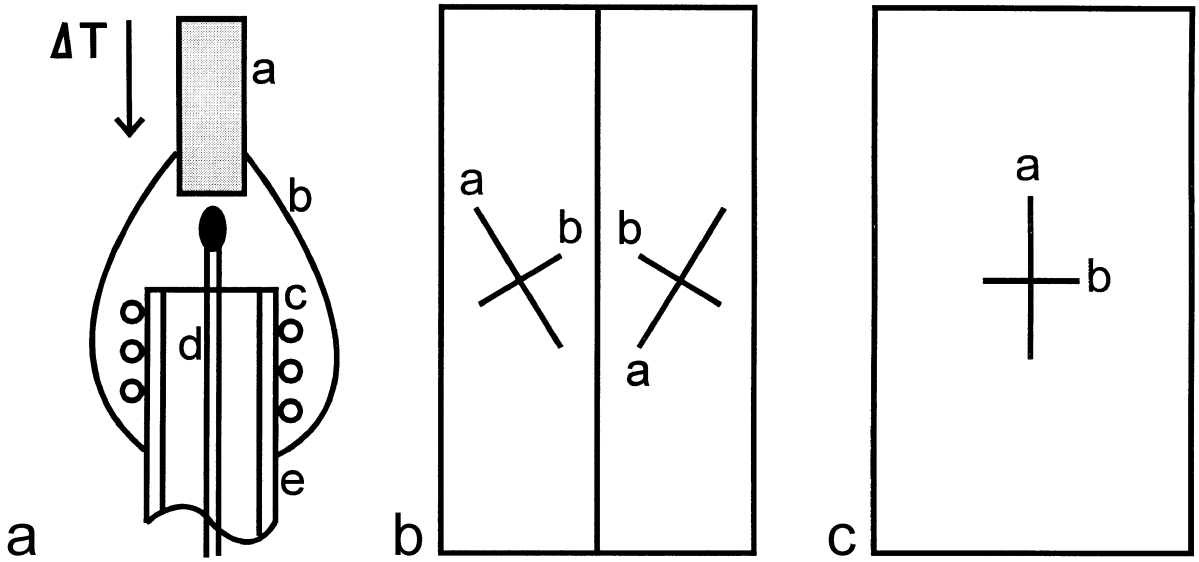



*Abbildung 3.5.1 a: Skizze des Heizkopfs; (a) Kristallstäbchen (≈ 0.6 x 0.6 x 1.5 mm$^3$), (b) Keramikkleber, (c) Platinheizdraht, (d) Pt-PtRh-Thermoelement, (e) Röhrchen aus $Al_2O_3$-Keramik; b: typische Orientierung der Domänen eines zweidomänig in die orthorhombische Phase II umgewandelten $KLiSO_4$-Kristalls; c: Orientierung des eindomänig umgewandelten orthorhombischen Kristalls*

Durch den Temperaturgradienten, der zwischen dem an der Heizwicklung angeklebten Ende und der Spitze des Kristalls entsteht, konnte eine kontrollierte, langsame Phasenumwandlung des Kaliumlithiumsulfats von Phase III in die Phase II erreicht werden. In den meisten Fällen entstanden in Phase II zwei Domänen, die in der (110)-Ebene miteinander verwachsen und deren Achsensysteme etwa 120$^o$ um die gemeinsame *c*-Richtung verdreht waren (s. Abbildung 3.5.1 b). In einem Fall bildete sich jedoch ein eindomäniger Zustand aus, bei dem die orthorhombische *a*-Achse parallel zur ehemaligen hexagonalen [100]-Richtung orientiert war (s. Abbildung 3.5.1 c). Dieser besondere Fall eines ohne uniaxialen Druck eindomänig umgewandelten Kristalls wurde zur Anfertigung von Präzessionsaufnahmen verschiedener Schichten ausgenutzt, die zur eindeutigen Bestimmung der Auslöschungsbedingungen herangezogen wurden. Die stäbchenförmigen Kristalle konnten mit dieser Heizzelle jedoch nicht komplett in Phase I umgewandelt werden, da sie infolge des hohen Temperaturgradienten am unteren Ende bereits abschmolzen, bevor sie an ihrer Spitze in Phase I umgewandelt werden konnten.

Bei den ersten Versuchen, am IPDS-Diffraktometer Hochtemperaturmessungen durchzuführen, wurde ebenfalls dieser Heizkopf eingesetzt. Um zu verhindern, daß das Heizelement einen Teil der auf die Bildplatte fallenden Strahlung abschattete, wurde ein zur Spitze kegelförmig zulaufender Aufsatz aus hitzebeständigem Edelstahl über die Heizwicklung und das Thermoelement geklemmt, auf den der Kristall aufgeklebt wurde. Die Kristallstäbchen mußten für die quantitativen Messungen dünner sein als der Durchmesser des kollimierten Primärstrahls von 0.5 mm und es sollte nur ihre Spitze vom Primärstrahl beleuchtet werden. Bei allen Messungen, die an $KLiSO_4$ in Phase II begonnen wurden, verbogen sich die Kristallstäbchen spätestens nach drei Stunden Meßzeit so stark, daß

sich die Spitze aus dem Mittelpunkt des Strahls herausbewegte und sich die Reflexe verbreiterten. Es bildeten sich sogar Ansätze von Pulverringen aus. Dieses Phänomen könnte auf einer mechanischen Wechselwirkung unterschiedlich orientierter Zwillingsdomänen beruhen oder durch die hohe Plastizität der stark fehlgeordneten Kristalle mit ihrer hohen Versetzungsdichte hervorgerufen werden.

Für die nachfolgenden Experimente wurde ein kommerziell erhältliches Goniometer mit Heizzusatz der Firma ENRAF-NONIUS benutzt. Bei diesem Gerät wird ein Luftstrom von ca. 1.5 $\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{h}}$ beim Durchströmen eines Kanals, in dem sich eine elektrisch beheizte Kanthal-Wicklung befindet, aufgeheizt und von unten auf die Probe gerichtet. Als Proben wurden die schon erwähnten kugelförmigen Kristalle präpariert und in Quarzglaskapillaren (Durchmesser 0.3 mm, der nach unten langsam abnimmt) eingeklemmt. Die Kapillaren wurden in ein 1 mm dickes Stahlröhrchen eingeklebt, das so am Goniometer festgeschraubt wurde, daß sich der Kristall ungefähr 4 mm oberhalb des Luftaustritts befand. In dieser Position konnten Beugungswinkel bis $2\Theta = 65^o$ gemessen werden, ohne daß der Kanal aus Quarzglas (1mm Wandstärke) die gebeugte Strahlung abschattete. Noch größere Abstände erhöhen die Gefahr von Temperaturfluktuationen an der Probe und erfordern eine höhere Heizleistung. Bei höheren Beugungswinkeln war aufgrund der starken mittleren Auslenkungen der Atome ohnehin keine ausreichende Intensität mehr meßbar. Mit Hilfe eines Thermoelements, das sich in der Nähe des Heizelements im Luftstrom befindet, konnte die Temperatur gemessen und elektronisch geregelt werden. Da sich die Temperatur am Regelthermoelement deutlich von der tatsächlichen Probentemperatur unterscheidet, wurde letztere mit einem zweiten Ni-NiCr-Thermoelement, das vor Beginn der Messung kurzzeitig direkt neben der Probe positioniert wurde, mit einer Genauigkeit von ±15 K erfaßt. Noch präziser, d.h. auf mindestens ±10 K genau, ließen sich die Probentemperaturen durch ein langsames „Herantasten“ an die genau bekannten Phasenübergangstemperaturen, bis die strukturellen Veränderungen nachzuweisen waren, ermitteln.

Die kugelförmigen Kristalle gestatteten die Messung einwandfreier und vollständiger Datensätze des $KLiSO_4$ II und $RbLiSO_4$ I bei verschiedenen Temperaturen. Da der Heizkopf für Probentemperaturen bis 970 K vorgesehen ist, konnte in einem weiteren Experiment gerade noch die Phase I des $KLiSO_4$ gemessen werden. Zu diesem Zweck mußte der Kristall allerdings dichter als 4 mm an das Heizelement herangeführt werden, was dazu führte, daß ein Teil der Bildplatte schon ab $2\Theta > 45^o$ abgeschattet wurde, und der maximale Beugungswinkel folglich auf diesen Wert begrenzt werden mußte.

### 3.5.4 Neutronenbeugung am Einkristall

Neutronen haben gegenüber Röntgenstrahlen den Vorteil, daß sie auch bei leichten Atomen wie Sauerstoff und Lithium hohe Streubeiträge liefern. Gerade diese Atome bewegen sich bei den Phasenumwandlungen am stärksten und sind in den beiden Hochtemperaturphasen (Li nur in Phase I) des $KLiSO_4$ fehlgeordnet. Aus diesem Grund wurde ein Neutronenbeugungsexperiment am Einkristall bei hohen Temperaturen vorgenommen.

Die Messung erfolgte mit dem Vierkreisdiffraktometer P110 an der heißen Quelle (Strahlkanal 5C2) des ORPHEE-Reaktors (Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, Frankreich). Das Gerät arbeitet mit einer Wellenlänge $\lambda = 0.8305$ Å, die durch einen Cu-(220)-Monochromator selektiert wird. Als Probe diente ein quaderförmiger $KLiSO_4$-Einkristall mit den Abmessungen 4.35 x 4.40 x 2.65 $mm^3$, der aus dem höchstens inversionsverzwillingten und sehr perfekt gewachsenen (0001)-Sektor eines großen Kristalls herausgeschnitten wurde. Er wurde aus einer Lösung mit 97-prozentig angereichertem $^7$Li-Anteil gezüchtet, um die Absorption der Neutronen durch das Isotop $^6$Li zu verringern (s. 2.1). Als Absorptionskoeffizient dieses Kristalls wurde $\mu = 0.23$ $cm^{-1}$ gemessen. Dieser Wert diente als Grundlage für die später an den Daten vorgenommene Absorptionskorrektur. Bei einem Vergleichskristall mit natürlicher Isotopenverteilung ergab sich ein Absorptionskoeffizient von $\mu = 0.60$ $cm^{-1}$.

Nachdem der Kristall im Ofen (s. folgender Abschnitt) montiert war, wurde zuerst ein Datensatz von 472 Reflexen zur Charakterisierung des Kristalls bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Reflexe wurden in Form von $\omega$-Scans mit jeweils 41 Schritten gemessen. Die Meßzeit pro Schritt betrug zwischen 2 s und 4 s und der Diffraktionswinkel $2\Theta$ wurde zwischen $3^o$ und $75^o$ gemessen. Die Strahl- und die Detektorblende hatten jeweils einen Durchmesser von 15 mm. Die Halbwertsbreiten aller Reflexe von Phase III entsprechen der Geräteauflösung, d.h. sie sind nicht verbreitert. Dies ist angesichts der sehr guten Kristallperfektion einleuchtend.

Anschließend wurde der Kristall langsam aufgeheizt. Nach Temperaturintervallen, die anfangs jeweils 50-80 K betrugen und vor Erreichen der Übergangstemperatur III→II auf 15-25 K verringert wurden, wurden die vier Reflexe 300, 002, 111 und „$\frac{1}{2}\frac{1}{2}2$“ des hexagonalen $P6_3$-Gitters gemessen. Zwischen 300 K und 570 K war ein erheblicher Intensitätsanstieg der ersten drei Reflexe zu beobachten, der eine Abnahme der starken Extinktion anzeigte. Ab ca. 580 K dominierte schließlich der Intensitätsabfall durch den Einfluß der thermischen Auslenkungen der Atome. Der hexagonale „$\frac{1}{2}\frac{1}{2}2$“-Reflex, der zum reziproken Gitter der orthorhombischen Phase II gehört, wurde zur Ermittlung des Status der Phasenumwandlung aufgezeichnet. Mit Beginn des Phasenübergangs III→II erschien er mit deutlicher Intensität und die Reflexe 300 und 111 wurden im gleichen Maße schwächer. Gleichzeitig verbreiterten sich die Reflexe im Zusammenhang mit der Entstehung der drei ferroelastischen Domänenzustände merklich. Am stärksten stieg erwartungsgemäß die Halbwertsbreite der $hk0$-Reflexe an.

Die eigentliche Messung erfolgte bei $770 \pm 40$ K für alle drei Domänenzustände auf einmal. Hierzu wurde in der hexagonalen ($2a_1$, $2a_2$, $c$)-Überstruktur gemessen, deren reziprokes Gitter die gesamte Menge der reziproken Gitterpunkte aller drei orthorhombischen Zellen beinhaltet. Die hexagonalen $hkl$-Indizes wurden zu Beginn der Auswertung in die unterschiedlichen orthorhombischen Werte transformiert und ihren jeweiligen Domänen zugeordnet (s. Kapitel 6). Insgesamt umfaßte der Datensatz 1221 Reflexe. Der Diffraktionswinkel $2\Theta$ wurde zwischen $3^o$ und $50^o$ begrenzt ($\frac{\sin\Theta}{\lambda} \leq 0.51$). Die Strahlblende hatte einen Durchmesser von 15 mm und die Detektorblende einen Durchmesser von 20 mm. Trotz der langen Meßzeit von 5-20 s pro Schritt (158 Stunden Meßzeit insgesamt) besitzen nur 504 Reflexe integrale Intensitäten oberhalb ihres vierfachen statistischen Fehlers $\sigma$.

Ein Test zeigte, daß bei Diffraktionswinkeln zwischen $50^o$ und $55^o$ nur noch 0.8 % der Reflexe Intensitäten oberhalb von $4\sigma$ besaßen. Dies ist auf die starke Fehlordnung in Phase II und die großen mittleren Auslenkungen der Atome zurückzuführen, die beim Sauerstoff am stärksten ausgeprägt sind. Besonders schwache Intensitäten weisen außerdem die in Phase II durch das orthorhombische Gitter in Verbindung mit der primitiven *P*-Elementarzelle neu entstandenen Reflexe auf. Dies bestätigt den pseudohexagonalen Charakter der Phase II.

### 3.5.5 Ofen für das Neutronen-Vierkreisdiffraktometer

Für die Einkristallmessungen wurde ein universell einsetzbarer Ofen für Neutronen-Vierkreisdiffraktometer verwendet, der von Heger, Kuhs und Massing entwickelt und ausführlich beschrieben wurde [Heg 84]. In einer evakuierten Kammer ($\approx 10^{-5}$ mbar) befindet sich eine Heizwicklung, die einen Wolframstab aufheizt, auf dessen oberes Ende der Kristall aufgeklebt wird. Durch diesen Aufbau kann ein großer Raumwinkelbereich erfaßt werden, ohne daß die Gefahr einer Abschattung besteht. Zwei Strahlungsschilde aus Vanadiumblech schirmen die Heizung, den Probenträger und den Kristall gegen die kalte äußere Aluminiumkuppel ab.

Der $KLiSO_4$-Kristall wurde mit Keramikkleber direkt an der Spitze des Wolframstabs aufgeklebt. Ein Thermoelement, das dort befestigt ist, dient zur Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe der Probe. Beim Aufheizen stellte sich heraus, daß die Wärmeübertragung vom Stab zum Kristall durch den Keramikkleber beeinträchtigt wurde und das Thermoelement eine um $90 \pm 10$ K höhere Temperatur anzeigte, als die Probe tatsächlich besaß. Durch das Verfolgen des Intensitätszuwachses im „$\frac{1}{2}\frac{1}{2}2$“-Reflex konnte weiterhin festgestellt werden, daß die Phasenumwandlung im gesamten Kristallvolumen nicht sofort, sondern langsam innerhalb eines Temperaturintervalls von ca. 30 K erfolgte, d.h. im Kristall war ein entsprechend großer Temperaturgradient vorhanden. Diese Werte waren höher als die von Heger *et al.* angegebenen Beträge [Heg 84], was damit zusammenhängen könnte, daß die Vanadiumschilde an der Oberfläche bereits oxidiert waren und nicht mehr optimal reflektierten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen läßt sich die Probentemperatur während der Messung nicht genauer als $770 \pm 40$ K angeben.

Phase I konnte an dem einfach aufgeklebten Kristall nicht gemessen werden, da das Heizelement aufgrund des schlechten Wärmeübergangs schon seine maximal zulässige Temperatur überschritten hätte, bevor der Kristall die höchste Phase angenommen hätte. Es müßte für diesen Fall für eine wesentlich bessere thermische Ankopplung gesorgt werden. Außerdem müßte der Kristall in eine Metallfolie (z.B. aus Platin) eingehüllt werden, um seine Temperatur zu homogenisieren. Anderenfalls wäre es kaum möglich, den Kristall vollständig in Phase I umzuwandeln.

### 3.5.6 Elastische und inelastische Neutronenstreuung am Dreiachsenspektrometer

In den von Beckers an $KLiSO_4$ II und I gemessenen Neutronen-Pulverdaten ist im Bereich bestimmter Beugungswinkel ein auffällig überhöhter Untergrund zu erkennen, der auf eine starke diffuse Streuung hindeutet [Bec 92b]. Um dieses Phänomen näher zu charakterisieren, wurden erneut Neutronen-Pulverdaten an den Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ gemessen. Die Messungen wurden am UNIDAS Dreiachsenspektrometer (am Reaktor FRJ-2, Forschungszentrum Jülich) mit der Absicht durchgeführt, sowohl elastische als auch inelastische Streubeiträge messen und voneinander trennen zu können. Die Messungen sollten zunächst zeigen, ob von $KLiSO_4$ wirklich eine prägnante diffuse Streuung ausgeht, und wenn ja, ob sie elastischer, quasielastischer oder inelastischer Natur ist. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Effekte in allen drei Phasen sollten geklärt werden. Außerdem sollten rein elastische Beugungsintensitäten der drei Phasen bis zu möglichst hohem $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$ für die Strukturverfeinerung gewonnen werden.

Als Probe diente schwach absorbierendes, durch Mörsern von Kristallen mit 97-prozentig angereichertem $^7$Li-Gehalt (s. 2.1) gewonnenes $KLiSO_4$-Pulver, das möglichst dicht in das Probenröhrchen des im folgenden Abschnitt erwähnten Ofens gepreßt wurde. Vier verschiedene Messungen nach dem gleichen Schema erfolgten bei 300 K (Phase III), bei 750 K und 850 K (Phase II) und bei 960 K (Phase I). Auch während der Messung bei 300 K befand sich die Probe schon im Ofen, um für vergleichbare experimentelle Bedingungen zu sorgen. Durch Blenden wurde der Primärstrahl so eng wie möglich auf den Probenquerschnitt begrenzt. Trotzdem sind den elastischen Beugungsdaten deutlich erkennbare Reflexe des Niobs und des Aluminiums der Ofenbauteile überlagert, die in den Phasen II und I bereits bei Beugungswinkeln $2\Theta$ oberhalb von $60^o$ die Intensitäten der $KLiSO_4$-Reflexe übersteigen.

Alle Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.5533$ Å, um mit dem aus technischen Gründen auf $2\Theta = 120^o$ begrenzten Diffraktionswinkel noch Reflexe bis zu einem maximalen $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda} = 0.55$ Å$^{-1}$ erfassen zu können. Da der Doppelmonochromator damit auf die kürzeste noch erreichbare Wellenlänge eingestellt wurde, war es wichtig, daß alle fünf Kollimatoren im Strahlengang des Diffraktometers möglichst geringe Winkeldivergenzen besaßen, um den Winkel $2\Theta$ und die Energieänderung der Neutronen mit ausreichend hohen Auflösungen messen zu können. Da die meßbaren Intensitäten bei sehr scharfer Kollimation allerdings unzureichend waren, mußte ein Kompromiß mit schlechteren Auflösungen eingegangen werden. Die theoretische Energieauflösung betrug mit den eingesetzten Kollimatoren 2.2 meV und war über das gemessene $2\Theta$-Intervall ungefähr konstant. Die Halbwertsbreiten der gemessenen elastischen Peaks auf der Energieskala bestätigten diesen Wert.

Am Dreiachsenspektrometer wurde anstatt des bei normalen Pulvermessungen üblichen Diffraktionswinkels $2\Theta$ der Betrag $Q$ des Streuvektors $\boldsymbol{Q}$ gemessen, der über die Beziehung

$$Q = 2\pi \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$$

mit $\Theta$ verknüpft ist. Nach dem Umformen der Gleichung kann der Diffraktionswinkel $2\Theta$ direkt berechnet werden:

$$2\Theta = 2 \arcsin(\frac{\lambda Q}{4\pi}).$$

Außerdem wurden auch die vom Gerät in Form von Frequenzshifts $\Delta\nu$ in [THz] ausgegebenen Energiedifferenzen der einfallenden und gestreuten Neutronen in die Energieeinheit Millielektronenvolt [meV] umgerechnet. Beide Umrechnungen und die Konvertierung der Daten in die unterschiedlichen Formate zur graphischen Darstellung und zur versuchsweisen Strukturverfeinerung erfolgten mit selbstgeschriebenen Programmen.

Die Messungen bei den vier verschiedenen Temperaturen bestanden einerseits aus je einem „rein elastischen“ $Q$-Scan im Intervall zwischen $Q = 0.900$ Å$^{-1}$ und $Q = 6.995$ Å$^{-1}$ mit einer Schrittweite $\Delta Q = 0.005$ Å$^{-1}$. Die außerhalb des 2.2 meV breiten Energiefensters inelastisch gestreuten Neutronen wurden hier nicht registriert, um bei einer eventuellen Strukturverfeinerung mit den Daten nicht zu stören. Die weiteren Scans dienten andererseits speziell zur Intensitätsmessung der inelastischen Streubeiträge. Es handelte sich um jeweils sechs verschiedene Energie-Scans bei ausgewählten konstanten Beträgen des Streuvektors, wobei $\Delta\nu$ zwischen –5.00 THz und +3.00 THz mit einer Schrittweite von 0.2 THz variiert wurde. Dies entspricht relativen Energiedifferenzen zwischen –20.68 meV und +12.41 meV in Schritten von 0.83 meV. Für die Messung bei 300 K wurden die folgenden $Q$-Werte ausgewählt: $Q_1 = 1.59$ Å$^{-1\star}$, $Q_2 = 1.72$ Å$^{-1}$, $Q_3 = 2.50$ Å$^{-1}$, $Q_4 = 2.63$ Å$^{-1}$, $Q_5 = 2.85$ Å$^{-1\star}$, $Q_6 = 4.30$ Å$^{-1}$. Die mit $^\star$ markierten Werte fallen gezielt mit den Maxima starker (elastischer) Bragg-Reflexe zusammen, alle anderen Werte liegen dagegen zwischen Bragg-Reflexen. Für die Messungen bei hohen Temperaturen wurden geringfügig andere $Q$-Werte gewählt, da sich die Positionen der starken Bragg-Reflexe beim Phasenübergang III→II merklich verschieben: $Q_1 = 1.56$ Å$^{-1\star}$, $Q_2 = 1.80$ Å$^{-1}$, $Q_3 = 2.53$ Å$^{-1}$, $Q_4 = 2.61$ Å$^{-1}$, $Q_5 = 2.69$ Å$^{-1\star}$, $Q_6 = 4.30$ Å$^{-1}$. Die Veränderung der Beugungsdiagramme beim Phasenübergang II→I fällt so gering aus, daß die Parameter hier nicht mehr geändert werden mußten. Bei jeder der vier Temperaturen wurde abschließend noch ein inelastischer $Q$-Scan zwischen 1.200 Å$^{-1}$ und 6.600 Å$^{-1}$ (Schrittweite $\Delta Q = 0.020$ Å$^{-1}$) für die Energiedifferenz $\Delta E =$ –4.96 meV (entsprechend einem $\Delta\nu =$ –1.200 THz) durchgeführt. Hier wurden nur diejenigen Neutronen registriert, die während des Streuvorgangs einen Teilbetrag ihrer kinetischen Energie an die Atome des $KLiSO_4$ abgegeben hatten. Dieser Scan sollte den kontinuierlichen Verlauf des inelastischen Streubeitrags in Abhängigkeit vom Streuvektor (bzw. vom Winkel $2\Theta$) verdeutlichen.

### 3.5.7 Ofen für die Pulvermessungen am Dreiachsenspektrometer

Für die Pulvermessungen stand ein Ofen zur Verfügung, der von Bethke zur Untersuchung der inkommensurablen Phasen von Quarz und $AlPO_4$ eingesetzt wurde [Ofentyp 1 in Bet 86]. Er besteht aus einer evakuierten Kammer, in der eine 100 mm lange Probenkammer mit 30 mm Durchmesser von oben und unten mit je einer Heizpatrone erhitzt wird. Für die Pulvermessungen wurde die Probenkammer auf 40 mm verkürzt, indem die Heizelemente dichter aneinandergeführt wurden. So konnte mit den vorhandenen Heizelementen noch die Temperatur von 960 K zur Untersuchung der Phase I erreicht werden. Ein Röhrchen von 10 mm Durchmesser, das aus 0.3 mm dickem Niobblech bestand, wurde über eine Länge von 30 mm mit dem $KLiSO_4$-Pulver gefüllt. Zwei Strahlungsschilde aus Niobblech und ein äußeres aus Aluminium sorgten dafür, daß sich im Probenröhrchen keine Temperaturinhomogenität von mehr als 10 K aufbauen konnte. Die absolute Meßgenauigkeit der Probentemperaturen betrug $\pm 10$ K und die Temperaturschwankungen im Verlauf der Messungen blieben unter $\pm 2$ K.

## 3.6 Software zur Strukturauswertung

Zur Aufbereitung, Auswertung und Darstellung der gemessenen Daten wurden verschiedene Software-Pakete eingesetzt, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

**PRON96** (STOE, Bearbeitung: M. Meven; 1996)
Mit PRON96 wurden die Rohdaten der Neutronen-Einkristallmessungen in eine *hkl*-Liste mit Intensitäten und $\sigma$-Werten transformiert. Das Programm nimmt außerdem die Lorentz- und Untergrundkorrektur vor. Auf Wunsch können die Reflexprofile angesehen und ausgegeben werden.

**PROMETHEUS** (U.H. Zucker, E. Perenthaler, W.F. Kuhs, R. Bachmann, H. Schulz; bearbeitete PC-Version: S. Mattauch; 1997)
PROMETHEUS ist ein Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Strukturen aus Einkristalldaten [Zuc 83]. Es ermöglicht die Verfeinerung anisotroper und anharmonischer Auslenkungsparameter bis zur 6. Ordnung. Es verfügt über vielfältige Möglichkeiten zur Extinktionskorrektur (primär und sekundär, isotrop oder anisotrop, Modelle nach Becker und Coppens [Bec 74, Bec 75, Bec 77] bzw. Zachariasen [Zac 67, Cop 70]) und war aus diesem Grund als einziges Programm in der Lage, die extrem stark extinktionsbehafteten Neutronendaten von $KLiSO_4$ III annehmbar zu verfeinern. Darüber hinaus bietet PROMETHEUS Funktionen zur Mittelung und zur Absorptionskorrektur der Daten und die Möglichkeit zur Verfeinerung bestimmter verzwillingter Daten. Ferner besitzt es Programmteile zur Ausgabe von Fourier- und Differenz-Fourier-Graphiken und Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktionen (PDF).

**SHELX-97** (G.M. Sheldrick; 1997)
SHELX-97 (Release II) ist die überarbeitete und ergänzte Version des Programmpakets SHELX-93 zur Strukturlösung und Strukturverfeinerung mit Einkristalldaten. Es besteht aus den Programmen SHELXL (Strukturverfeinerung von Röntgen- und Neutronendaten), SHELXS (Patterson- und Direkte Methoden zur Strukturlösung), CIFTAB (Ausgabe der Daten) und verschiedenen neuen Werkzeugen zur Charakterisierung von Makromolekülen. SHELX ist verglichen mit PROMETHEUS wesentlich einfacher und schneller zu bedienen.

SHELXL ist das einzige Programm, mit dem die Datensätze der verdrillingten Kristalle des $KLiSO_4$ II, bei denen sich nur ein Teil der Reflexe überlagert, verfeinert werden konnten. Es wurde hierzu ein Modus gewählt, bei dem jeder Reflex durch die zusätzliche Angabe von Nummern in der „`name.hkl`"-Datei entweder nur einem Domänenzustand oder mehreren Domänenzuständen zugeordnet wird. Ebenso wurden auch alle anderen gemessenen Röntgendaten mit SHELXL verfeinert. Die einfache in das Programm integrierte empirische Formel zur Extinktionskorrektur eignete sich allerdings nicht zur Auswertung der stark extinktionsbehafteten Neutronen-Einkristalldaten von $KLiSO_4$ III. Fourier- und Differenz-Fourier-Plots lassen sich mit der kostenlos erhältlichen Version des Programmpakets nicht erstellen.

**FULLPROF** (PC-Version 3.5 für DOS, J. Rodriguez-Carvajal; 1997)
FULLPROF ist ein umfangreiches und leistungsfähiges Programmpaket zur Strukturverfeinerung mit Pulverdaten. Es eignet sich für Röntgendaten und Neutronendaten (nukleare und magnetische Streuung) gleichermaßen. Ferner können Beugungsdiagramme simuliert werden. Es wurde zur Verfeinerug der Neutronen-Pulverdaten von $KLiSO_4$ I eingesetzt.

**PLOTR** (DOS-Version Jan. 1998; T. Roisnel)
PLOTR dient zur graphischen Ausgabe von Pulver-Beugungsdaten, die in verschiedenen Formaten eingelesen werden können. Es erlaubt unter anderem die gemeinsame Ausgabe gemessener und mit Fullprof während der Verfeinerung berechneter Daten sowie der zugehörigen Differenzplots und wurde zu diesem Zweck eingesetzt.

**PLOTRHKL** (DOS-Version Jan. 1996; T. Roisnel)
PLOTRHKL dient zur graphischen Ausgabe der mit Vierkreisdiffraktometern gemessenen Reflexprofile. Es unterstützt verschiedene Datenformate (u.a. das des Neutronen-Diffraktometers P110). Es können auch Profile gefittet oder Reflexintensitäten integriert werden.

**ATOMS** (PC-Version 2.3; E. Dowty; 1993)
ATOMS ist ein Programm zum Zeichnen von Kristallstrukturen. Es ermöglicht sowohl „Ball and Stick"- als auch Polyederdarstellungen. Fehlgeordnete Polyeder lassen sich ungünstigerweise nicht überlagert in einer Zeichnung darstellen, sondern müssen getrennt ausgegeben und anschließend übereinandergelegt werden.

**ORTEP-3 FOR WINDOWS 1.03$\beta$** (C.K. Johnson, M.N. Burnett, L.J. Farrugia; 1997)
ORTEP-3 eignet sich zum Zeichnen von Kristallstrukturen in „Ball and Stick"-Darstellung. Auch die Schwingungsellipsoide können auf vielfältige Art und Weise dargestellt werden. Die benutzte Version kann unter anderem die Aus- und Eingabedateien von SHELX-97 bzw. SHELX-93 direkt einlesen und wurde zur graphischen Darstellung der verfeinerten Strukturen eingesetzt.

**PLATON-98 FOR WINDOWS** (A.L. Spek, L.J. Farrugia; 1998)
Mit PLATON können umfangreiche Standardberechnungen anhand von Strukturdaten vorgenommen werden. Es werden z.B. Bindungslängen und -winkel oder die Koordinationen der Atome ausgegeben. Das Programm liest unter anderem die Aus- und Eingabedateien von SHELX-97 bzw. SHELX-93 ein und wurde speziell zur Berechnung der mit dem „Rigid-Body"-Librationsmodell korrigierten Bindungslängen benötigt [Hir 76].

**OrientExpress** (Version 1; J. Laugier, G. Rolland, A. Filhol; 1990)
OrientExpress ist ein Programm zur Orientierungsbestimmung und Indizierung von Laue-Aufnahmen. Es ermöglicht auch die Simulation von Laue-Aufnahmen, allerdings ohne Berücksichtigung von Strukturfaktoren und Intensitäten. Es wurde zur Vorabsimulation im Rahmen der Planung der Synchrotron-Laue-Topographie und zur Indizierung der Laue-Topogramme verwendet.

**GLE 3.3g** (32 bit DOS-Version, A. Rohde; 1994)
GLE ist ein Programm zum Erstellen von Vektorgraphiken und eignet sich außerdem zur graphischen Darstellung von x-y-Datensätzen. Es wurde zur graphischen Ausgabe der Daten der elastischen und inelastischen Neutronen-Pulvermessungen sowie der Standardreflexe der Neutronen-Einkristallmessungen benutzt.

**G-FIT** (F. Güthoff; 1997)
G-FIT ist ein Programm zum Fitten inelastischer Neutronendaten und ist speziell auf die Geräteparameter des Dreiachsenspektrometers UNIDAS abgestimmt. Es diente zur Bestimmung der Halbwertsbreiten und Intensitäten der elastischen und inelastischen Streubeiträge der Scans bei konstantem $Q$.

# Kapitel 4

# Thermische Analysen und Vergleich der Umwandlungsenthalpien von $KLiSO_4$, $NH_4LiSO_4$ und $RbLiSO_4$

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der DTA-Untersuchungen und Enthalpiebestimmungen dargestellt, die gemäß Kapitel 3.1 an den drei Substanzen $KLiSO_4$, $NH_4LiSO_4$ und $RbLiSO_4$ durchgeführt wurden. Abbildung 4.1 zeigt die beiden DTA-Signale, die beim Heizen und Kühlen mit 10.0 $\frac{K}{min}$ an $KLiSO_4$-Pulver gemessen wurden. Bei der Heiz- oder Kühlrate von 2.5 $\frac{K}{min}$ sind die Halbwertsbreiten der Peaks etwa halb so groß und die Umwandlungshysterese wird kleiner.

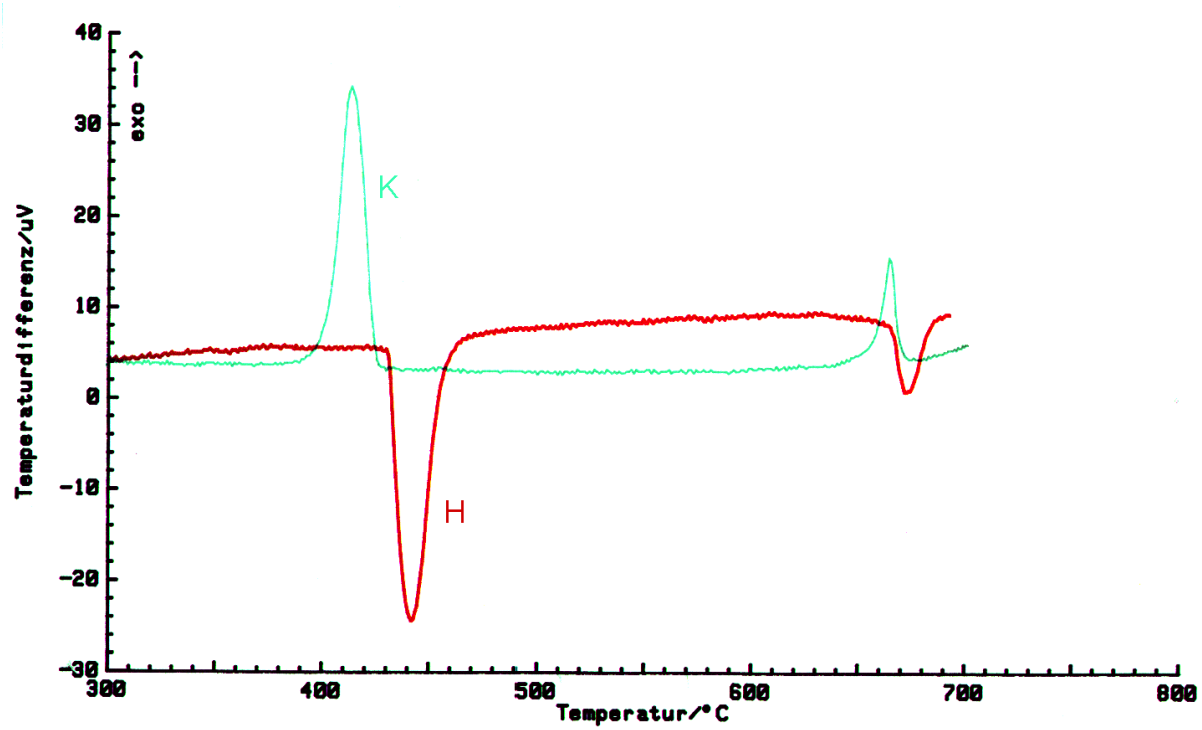



*Abbildung 4.1: DTA-Signale einer $KLiSO_4$-Pulverprobe (Masse: 107.20 mg) beim Heizen (H) und Kühlen (K) mit einer Rate von jeweils 10.0 $\frac{K}{min}$*

Die Umwandlungstemperaturen wurden wie bei Beckers [Bec 92b] und anderen Autoren bei den Maxima der DTA-Peaks angesiedelt. Realistischer wären allerdings die gefitteten „Onset"-Temperaturen. Daß die Temperaturen generell um einige Kelvin niedriger als die

üblichen Literaturwerte gemessen wurden, liegt daran, daß das Datenerfassungssystem nicht exakt auf die Thermoelemente des verwendeten Probenträgers geeicht wurde. Dies beeinflußte die Enthalpiebestimmung jedoch nicht. Die Ergebnisse der Messungen einschließlich der berechneten Umwandlungsenthalpien sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

| Phasenübergang | Heizrate $[\frac{K}{min}]$ | $T^H_{Peak}$ [K] | $T^K_{Peak}$ [K] | Hysterese [K] | $\Delta H^H$ $[\frac{kJ}{mol}]$ | $\Delta H^K$ $[\frac{kJ}{mol}]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| III↔II | 10.0 | 715 ± 2 | 686 ± 2 | 29 ± 3 | 8.0 ± 0.4 | 7.8 ± 0.4 |
| III↔II | 2.5 | 712 ± 2 | 697± 2 | 15 ± 3 | 7.3 ± 0.4 | 7.3 ± 0.4 |
| II↔I | 10.0 | 946 ± 2 | 938 ± 2 | 8 ± 3 | 2.3 ± 0.2 | 2.4 ± 0.2 |
| II↔I | 2.5 | 945 ± 2 | 940 ± 2 | 5 ± 2 | 2.0 ± 0.2 | 1.8 ± 0.2 |

*Tabelle 4.1: Ergebnisse der DTA-Analysen an $KLiSO_4$: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungshysteresen und Umwandlungsenthalpien der Phasenübergänge III↔II und II↔I*

Die beobachteten Umwandlungstemperaturen und -hysteresen bestätigen die Ergebnisse von Beckers [Bec 92b]. Lediglich die Umwandlungshysterese des Phasenübergangs III↔II besitzt im eigenen Experiment mit der Heiz- und Kühlrate von 10.0 $\frac{K}{min}$ einen größeren Wert als von Beckers angegeben. Kandil *et al.* führen die bisher von allen Autoren beobachtete starke Abhängigkeit der Hysterese von der Heizrate bei diesem Phasenübergang auf die Keimbildungskinetik zurück [Kan 86]. Gridnev und Khodorov postulieren sogar das Verschwinden der Hysterese bei unendlich langsamen Temperaturänderungen. Sie vermuten, daß die Hysterese durch die Wechselwirkung der voranschreitenden Phasengrenze mit Gitterdefekten hervorgerufen wird [Gri 97]. Während der optischen und röntgentopographischen *in situ*-Experimente zur Charakterisierung der Phasengrenze III–II (s. 5.2) fiel jedoch keine derartige Wechselwirkung auf.

Bisher gibt es in der Literatur nur wenige Enthalpieangaben für die verschiedenen Phasenübergänge des $KLiSO_4$. Die Werte weisen außerdem erhebliche Schwankungen auf. Breczewski *et al.* geben für den Phasenübergang III↔II $\Delta H = 5.7\ \frac{kJ}{mol}$ (für ein DTA-Experiment) bzw. $\Delta H = 7.5\ \frac{kJ}{mol}$ (bestimmt durch ac-Kalorimetrie) sowie für den Phasenübergang II↔I $\Delta H = 0.7\ \frac{kJ}{mol}$ (nur beim DTA-Experiment ermittelt) an [Bre 84]. Voskresenskaya und Banashek ermittelten als Umwandlungsenthalpie des Übergangs III↔II den Wert $\Delta H = 11.0\ \frac{kJ}{mol}$ [Vos 66]. Die während der eigenen Experimente erhaltenen Umwandlungsenthalpien (s. Tabelle 4.1) sind präziser als diese Literaturwerte und ließen sich auch bei Wiederholungsmessungen an anderen $KLiSO_4$-Proben im Rahmen ihrer großzügig abgeschätzten statistischen Fehler problemlos reproduzieren. Bisher konnte jedoch nicht erklärt werden, warum sich bei der niedrigeren Heizrate für $KLiSO_4$ und $NH_4LiSO_4$ generell niedrigere Enthalpien ergeben als bei der höheren, obwohl jeweils die verschiedenen, exakt bei den entsprechenden Heizraten erstellten Eichkurven zugrunde gelegt wurden (vgl. 3.1). Ein systematischer Fehler kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden.

Abbildung 4.2 und Tabelle 4.2 beinhalten die Ergebnisse analoger Messungen an $NH_4LiSO_4$. Die in Kapitel 1.2 erwähnten Doppelpeaks beim Phasenübergang II↔I können mit der

verwendeten Apparatur selbst beim langsamen Aufheizen nicht mehr einzeln aufgelöst werden. Die hier gemessenen Enthalpien sind etwas größer als die in der Literatur aufgeführten Werte. Die Angaben reichen von $\Delta H = 0.45\ \frac{kJ}{mol}$ (Srinivasa Rao und Sunandana [Sri 94]) über $\Delta H = 0.59\ \frac{kJ}{mol}$ (Martinez Sarrion *et al.* [Mar 98]) und $\Delta H = 0.61 \pm 0.15\ \frac{kJ}{mol}$ (Hildmann [Hil 80]) bis hin zu $\Delta H = 0.85\ \frac{kJ}{mol}$ (Kandil *et al.* [Kan 94]). Die Enthalpie der Phasenumwandlung II↔III wird von Chhor *et al.* mit $\Delta H = 0.403 \pm 0.002\ \frac{kJ}{mol}$ angegeben [Chh 89].

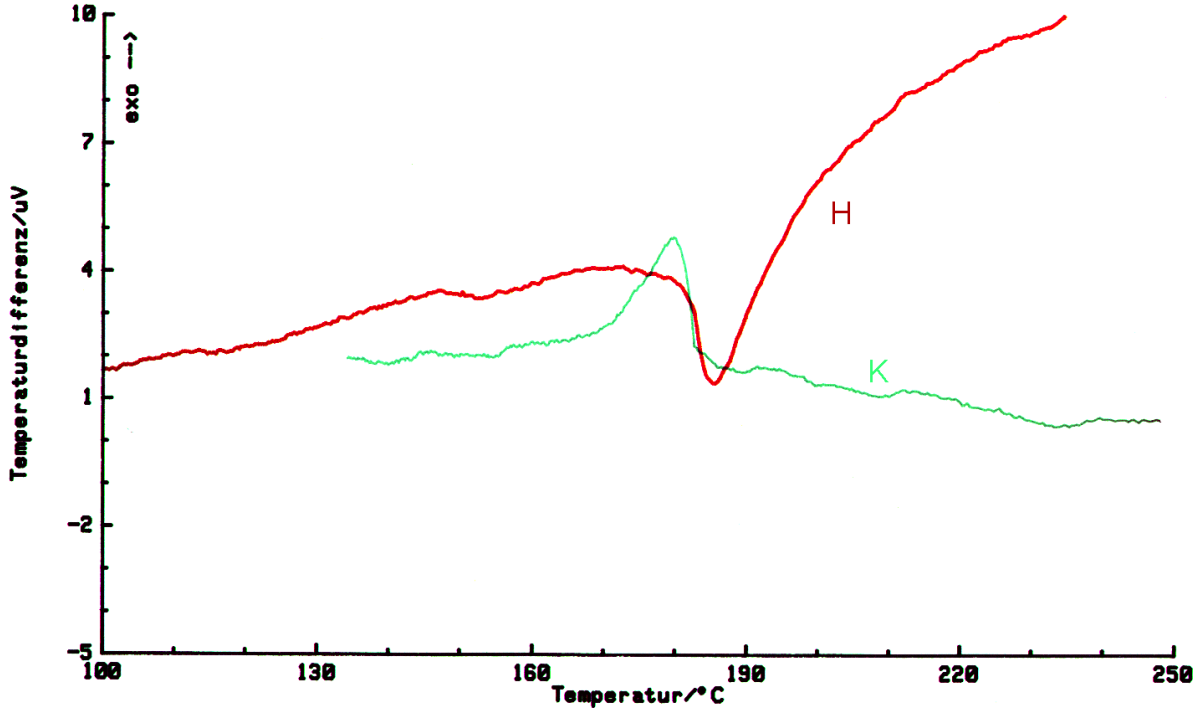



*Abbildung 4.2: DTA-Signale einer $NH_4LiSO_4$-Pulverprobe (Masse: 65.70 mg) beim Heizen (H) und Kühlen (K) mit einer Rate von jeweils 10.0 $\frac{K}{min}$*

| Phasenübergang | Heizrate $[\frac{K}{min}]$ | $T^H_{Peak}$ [K] | $T^K_{Peak}$ [K] | Hysterese [K] | $\Delta H^H$ $[\frac{kJ}{mol}]$ | $\Delta H^K$ $[\frac{kJ}{mol}]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| II↔I | 10.0 | 459 ± 1 | 453 ± 1 | 6 ± 1 | 1.4 ± 0.2 | 1.3 ± 0.2 |
| II↔I | 2.5 | 457 ± 1 | 455 ± 1 | 2 ± 2 | 0.8 ± 0.2 | 0.9 ± 0.2 |

*Tabelle 4.2: Ergebnisse der DTA-Analysen an $NH_4LiSO_4$: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungshysteresen und Umwandlungsenthalpien des Phasenübergangs II↔I*

Abbildung 4.3 und Tabelle 4.3 zeigen die Ergebnisse für $RbLiSO_4$. Die dicht beieinanderliegenden Peaks der Phasenumwandlungssequenz III↔VII↔II↔I wurden unter den vorhandenen experimentellen Bedingungen selbst beim langsamen Heizen und Kühlen nicht mehr einzeln aufgelöst. Die Tatsache, daß es sich um einen Mehrfachpeak handelt, wird allerdings dadurch deutlich, daß sich seine Form und seine Halbwertsbreite bei den zwei verschiedenen Heizraten kaum veränderte. Das DTA-Signal beim Aufheizen (Abbildung 4.3) besitzt eine große Ähnlichkeit mit der Kurve von Lim und Park, die mit der

gleichen Heizrate gemessen wurde [Lim 97a]. Das sehr schwache Signal des Phasenübergangs IV↔III war ausschließlich beim Abkühlen mit 10.0 $\frac{K}{min}$ zu erkennen. Beim Heizen oder Kühlen mit 2.5 $\frac{K}{min}$ läßt sich nur noch die Umwandlungssequenz III↔VII↔II↔I nachweisen. Die Ursache des beim Heizen mit 10.0 $\frac{K}{min}$ aufgetretenen Peaks bei 505 ± 2 K ist ungeklärt. Er läßt sich keiner bisher bekannten Phasenumwandlung zuordnen und könnte durch eine Verunreinigung der Probe bedingt sein.

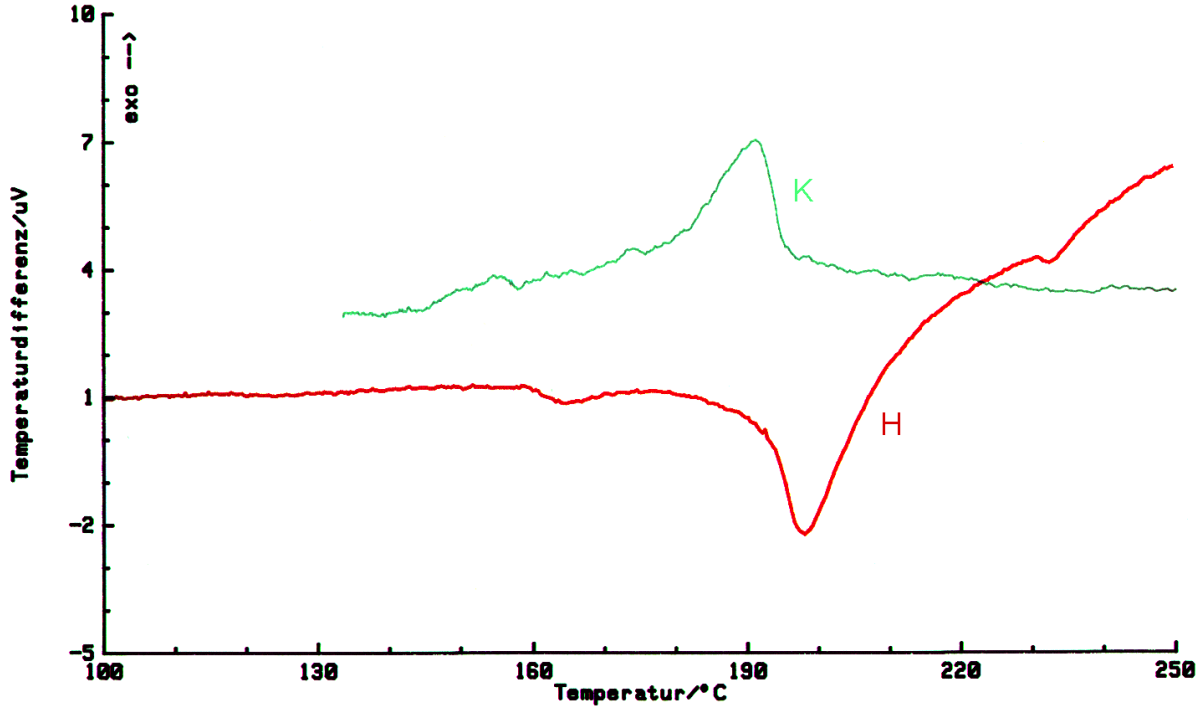



*Abbildung 4.3: DTA-Signale einer $RbLiSO_4$-Pulverprobe (Masse: 137.00 mg) beim Heizen (H) und Kühlen (K) mit einer Rate von jeweils 10.0 $\frac{K}{min}$*

| Phasenübergang | Heizrate $[\frac{K}{min}]$ | $T^H_{Peak}$ [K] | $T^K_{Peak}$ [K] | Hysterese [K] | $\Delta H^H$ $[\frac{kJ}{mol}]$ | $\Delta H^K$ $[\frac{kJ}{mol}]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| V↔IV | 10.0 | 438 ± 2 | 427 ± 2 | 11 ± 3 | < 0.1 | < 0.1 |
| V↔IV | 2.5 | - | - | - | - | - |
| IV↔III | 10.0 | - | 447 ± 2 | - | - | < 0.1 |
| IV↔III | 2.5 | - | - | - | - | - |
| III↔VII↔II↔I | 10.0 | 471 ± 2 | 465 ± 2 | 6 ± 2 | 0.9 ± 0.2 | 0.9 ± 0.2 |
| III↔VII↔II↔I | 2.5 | 469 ± 1 | 467 ± 1 | 2 ± 1 | 0.8 ± 0.2 | 0.8 ± 0.2 |

*Tabelle 4.3: Zusammengefaßte Ergebnisse der DTA-Analysen an $RbLiSO_4$: Umwandlungstemperaturen, Umwandlungshysteresen und Umwandlungsenthalpien der Phasenübergänge V↔IV, IV↔III und III↔VII↔II↔I (mittlere Umwandlungstemperaturen und summierte Enthalpien); (-) nicht nachweisbar*

Aus der Literatur konnten von zwei Arbeitsgruppen Vergleichswerte für die Enthalpien entnommen werden. Diese Werte stimmen mit den eigenen Ergebnissen sehr gut überein.

Shiroishi und Savada geben für die Phasenübergänge III↔VII↔II↔I die Enthalpie(n) $\Delta H(III \leftrightarrow VII \leftrightarrow II \leftrightarrow I) = (0.54 + 0.24)\ \frac{kJ}{mol} = 0.78\ \frac{kJ}{mol}$ an [Shi 79]. Kurihama *et al.* kamen zu dem Ergebnis $\Delta H(III \leftrightarrow VII \leftrightarrow II \leftrightarrow I) = (0.54 + 0.34)\ \frac{kJ}{mol} = 0.88\ \frac{kJ}{mol}$ [Kur 86]. In beiden Fällen konnten $\Delta H(III \leftrightarrow VII \leftrightarrow II)$ und $\Delta H(II \leftrightarrow I)$ noch getrennt angegeben werden. Die Autoren nennen außerdem die Enthalpien der Phasenübergänge V↔IV mit $\Delta H = 0.08\ \frac{kJ}{mol}$ und IV↔III mit $\Delta H = 0.01\ \frac{kJ}{mol}$ [Kur 86, Shi 79].

Im Vergleich aller gemessenen Umwandlungsenthalpien der drei Substanzen fällt auf, daß die Enthalpie des hexagonal-orthorhombischen Phasenübergangs III↔II von $KLiSO_4$ mindestens um einen Faktor 3 größer ist, als alle anderen Werte. Daraus läßt sich schließen, daß der Wechsel vom Tridymit- zum Icmm-Strukturtyp, der beim Übergang von der polaren in die unpolare Struktur mit dem Umklappen eines Teils der Tetraeder verbunden ist, einen erheblich höheren Energieaufwand erfordert, als nur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Rotation der Tetraeder um die *c*-Achse, welche die Phasenübergänge des $NH_4LiSO_4$ und des $RbLiSO_4$ charakterisiert. Nur bei den Phasenübergängen des $K_2SO_4$ und des $K_2CrO_4$ von den geordneten orthorhombischen *Pcmn*-Strukturen in die fehlgeordneten hexagonalen $P6_3/mmc$-Strukturen treten laut Tabelle 3.1.1 ähnlich hohe Werte auf. $KLiSO_4$ II muß nach diesen Ergebnissen bereits einen so hohen Fehlordnungsgrad aufweisen, daß die Umwandlung in die stärker fehlgeordnete hexagonale Phase I nur noch wenig Energie erfordert. Daß sich die Phasen II und I sowohl im Hinblick auf die Fehlordnung als auch in vielen physikalischen Eigenschaften tatsächlich ähnlicher als die Phasen II und III sind, wird auch durch die in Kapitel 6 dargestellen Kristallstrukturen und viele andere in der Literatur beschriebene Untersuchungen bestätigt.

# Kapitel 5

# Zwillingsdomänen, Domänengrenzen und Phasengrenzen in $KLiSO_4$ und $NH_4LiSO_4$

In diesem Kapitel werden die experimentell abgebildeten Domänen und Domänengrenzen sowie die *in situ*-Abbildungen der Phasengrenzen behandelt. Es handelt sich hauptsächlich um Untersuchungen der Zwillingsgesetze und Strukturen von Umwandlungsdomänen der verschiedenen $KLiSO_4$-Phasen bei hohen und tiefen Temperaturen sowie von Wachstumsdomänen und nach verschiedenen Phasenübergangszyklen neu gebildeten Umwandlungsdomänen der Raumtemperaturphase III. Außerdem sind neue Ergebnisse über die Anordnung der Phasengrenze II–I und die ferroelektrischen Domänenstrukturen der Phase II des $NH_4LiSO_4$ dargestellt. Alle Beobachtungen werden sowohl unter strukturellen als auch unter kinetischen Gesichtspunkten interpretiert.

## 5.1 Wachstumsdefekte und Wachstumszwillinge der lösungsgezüchteten $KLiSO_4$-Kristalle

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen von Wachstumsdefekten und wachstumsbedingten Zwillingsdomänen dargestellt. Zunächst konnten die Ergebnisse früherer Arbeiten von Klapper, Hahn und Chung [Kla 87a] und von Jennissen [Jen 90] bestätigt werden.

Erstmals wurden für diese Arbeit Laue-Topogramme mit polychromatischer Synchrotronstrahlung von $KLiSO_4$-Kristallen angefertigt und die statische NLC-Methode angewandt. Mit diesen beiden Methoden sowie mit den optischen Untersuchungen und der Lang-Topographie konnten auch neue Aussagen, wie z.B. der Nachweis antipolarer Wachstumsdomänen erbracht werden. Außerdem konnten detailliertere Abbildungen von Versetzungen und den verschiedenen Arten der Wachstumsdomänen von $KLiSO_4$ angefertigt werden.

Die Wachstumsdefekte der gemäß Kapitel 2 gezüchteten $KLiSO_4$-Kristalle weisen einige für die Lösungszüchtung typische Merkmale auf. Auf den Röntgentopogrammen der Abbildungen 5.1.1 und 5.1.2 sind Versetzungsbündel zu sehen, die von Wachstumsstörungen innerhalb der Anwachszone am Keim ausgehen und sich senkrecht zur Wachstumsfront fortsetzen. Die abgebildeten Topogramme zeigen, daß sich chromdotierte Kristalle (insbe-

sondere in den Prismensektoren) durch eine niedrigere Versetzungsdichte gegenüber undotierten Kristallen auszeichnen (vgl. [Jen 90]). Die Röntgentopogramme letzterer wurden von Klapper, Hahn und Chung aufgenommen und analysiert [Kla 87a].

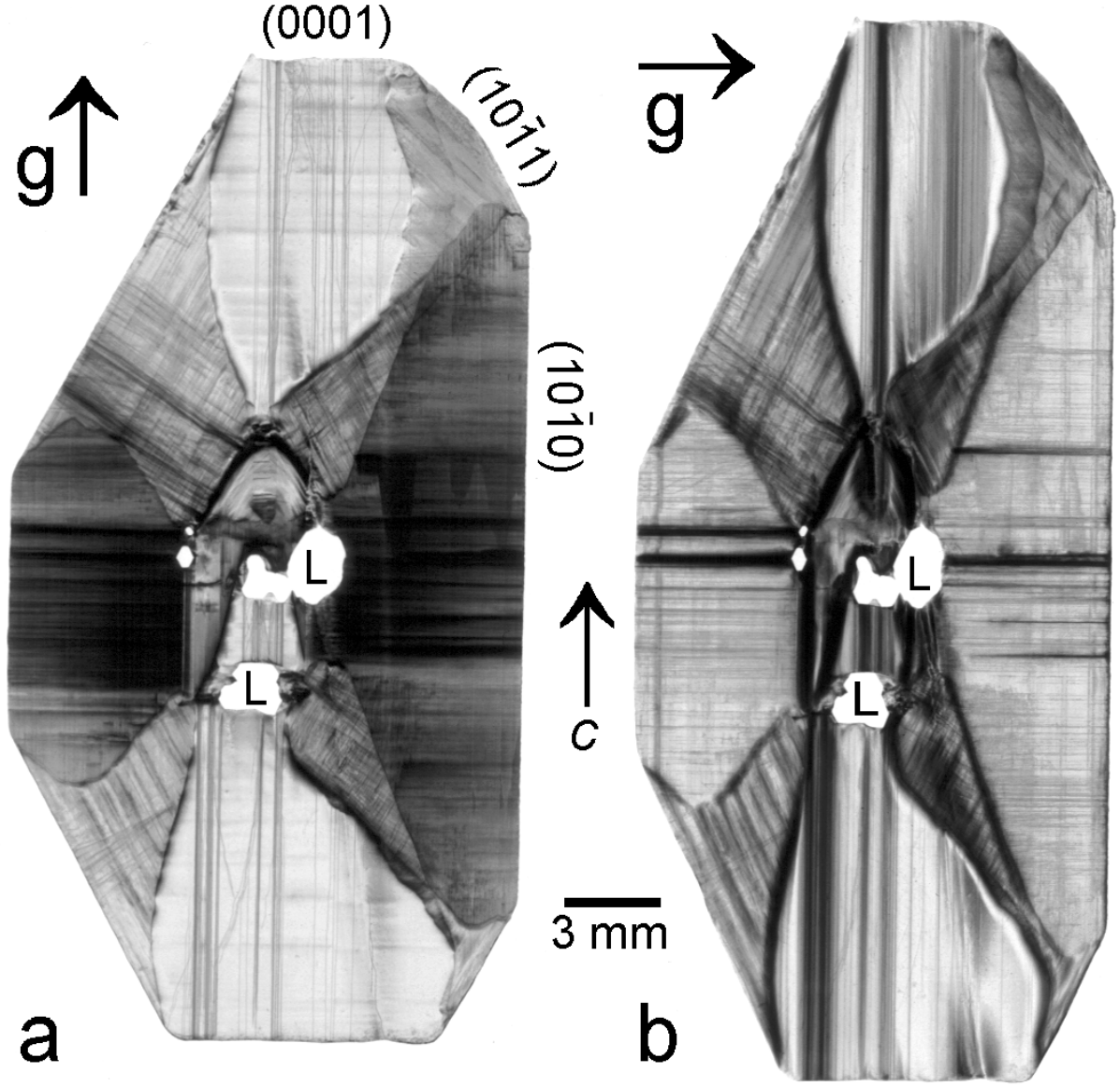



*Abbildung 5.1.1: Lang-Röntgentopogramme einer durch den Keim geschnittenen (1$\bar{2}$10)-Platte eines chromdotierten $KLiSO_4$-Kristalls; a: 0004-Reflex; b: 30$\bar{3}$0-Reflex. Die Diffraktionsvektoren (**g**) sind in Form von Pfeilen angegeben. (L) Löcher, die aufgrund von Lösungsmitteleinschlüssen am Keimkristall entstanden sind und sich während des Polierens der Kristallplatte deutlich vergrößert haben*

Versetzungen sind nur dann auf Topogrammen sichtbar, wenn ihr Burgers-Vektor nicht parallel zur reflektierenden Netzebenenschar verläuft [Kla 75]. Die Versetzungen des Kaliumlithiumsulfats besitzen demnach, wie sich anhand der Topogramme erkennen läßt, abhängig vom jeweiligen Wachstumssektor überwiegend die Burgers-Vektoren <100> oder <001>. Sie haben hauptsächlich reinen Stufen- oder Schraubencharakter. Ferner sind

auf den Topogrammen Wachstumsstreifen parallel zu den Wachstumsflächen vorhanden. Sie kommen nur in den dotierten Kristallen vor und sind durch die lokal schwankende Chromkonzentration der Kristalle bedingt (vgl. [Jen 90]). Besonders deutlich sind sie bei der (0001)-Platte in Abbildung 5.1.9 zu erkennen und überdecken dort sogar die Kontraste der Versetzungen. Die {0001}-Basissektoren weisen in allen Kristallen die geringste Zahl von Versetzungen, Lösungsmitteleinschlüssen und Wachstumsstreifen auf. In den dotierten Kristallen sind sie außerdem etwas heller gefärbt als die übrigen Sektoren, d.h. sie besitzen den niedrigsten Chromatgehalt.

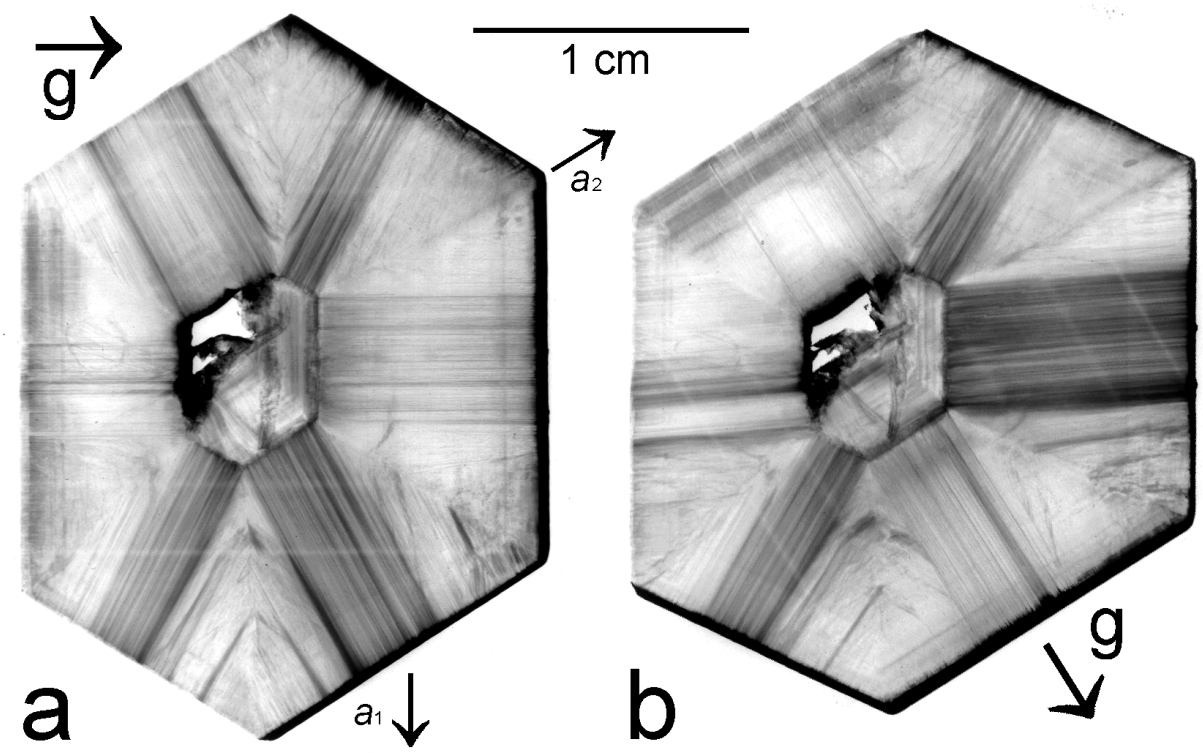



*Abbildung 5.1.2: Lang-Röntgentopogramme einer durch den Keim geschnittenen (0001)-Platte eines chromdotierten $KLiSO_4$-Kristalls; a: $03\bar{3}0$-Reflex; b: $30\bar{3}0$-Reflex; (**g**) Diffraktionsvektoren*

Die Wachstumszwillinge des reinen $KLiSO_4$ sind ausführlich von Klapper *et al.* beschrieben worden [Kla 87a]. Dort sind auch die Unterscheidungskriterien der vier möglichen Domänenzustände mit den drei meroedrischen Zwillingsgesetzen $m \parallel [001]$, $2 \perp [001]$ und $m \perp [001]$ aufgeführt. Wie in 5.3 erläutert wird, lassen sich Domänen, die durch die beiden erstgenannten Zwillingsgesetze ineinander transformiert werden, durch unterschiedliche Strukturfaktoren abbilden. Am besten eignen sich hierfür die Reflexe $21\bar{3}0$ (Betrag des Strukturfaktors $F = 18.2$) und $12\bar{3}0$ ($F = 1.6$) [Chu 72a]. Wird der eine Domänenzustand im Reflex $21\bar{3}0$ abgebildet, so erscheint der andere auf dem gleichen Topogramm im $12\bar{3}0$-Reflex und ist daher nur sehr schwach nachweisbar. Aus geometrischen Gründen wurden viele der in diesem Kapitel dargestellten Topogramme in symmetrisch äquivalenten Reflexen (wie z.B. $\bar{1}\bar{2}30$ in Abbildung 5.1.5 / 5.1.6) aufgenommen. Im folgenden ist jedoch der Einfachheit halber immer nur von den Reflexpaaren $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$ und $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$ die Rede.

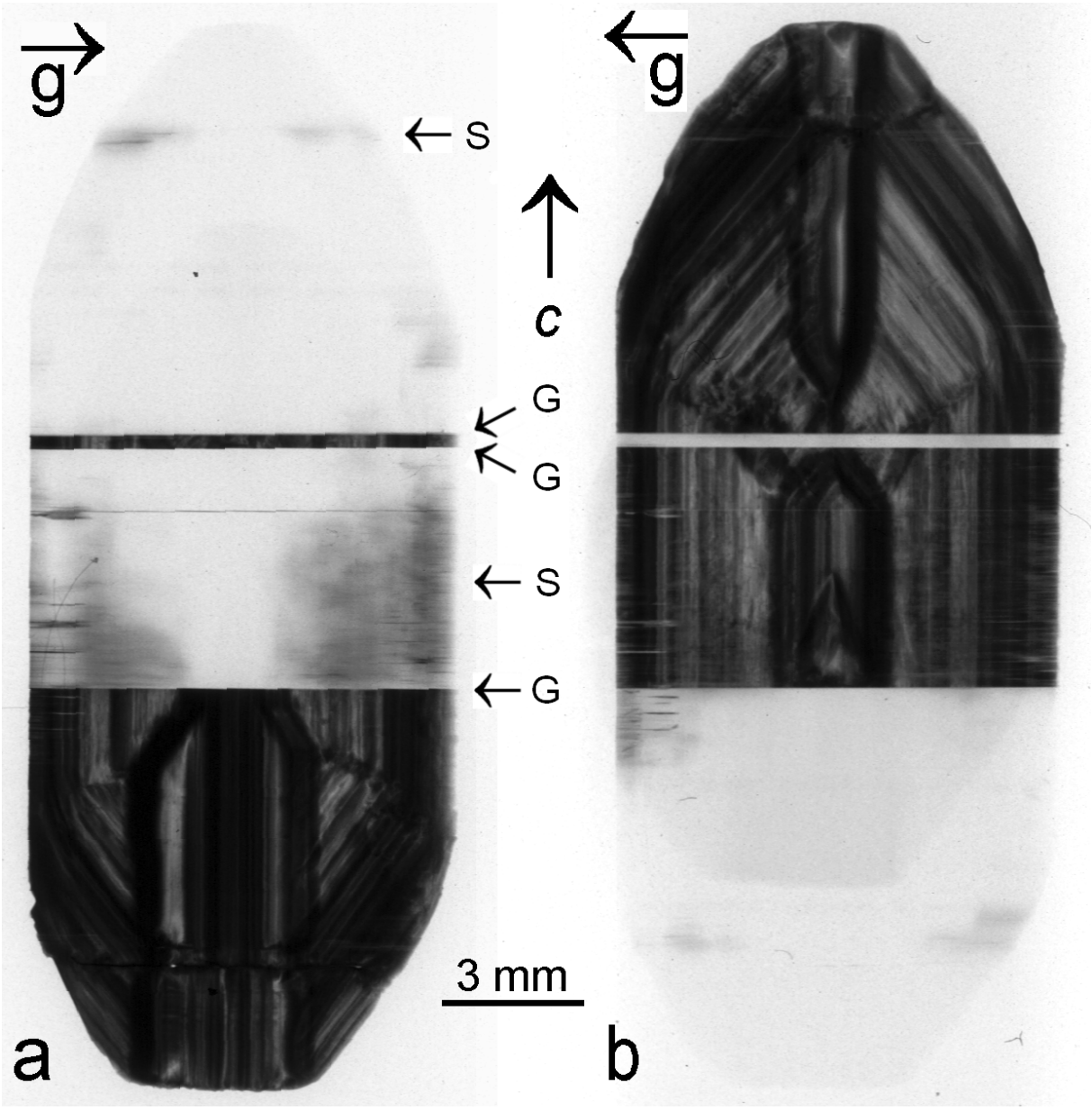



*Abbildung 5.1.3: Lang-Röntgentopogramme einer neben dem Keim geschnittenen $(1\bar{2}10)$-Platte eines chromdotierten $KLiSO_4$-Kristalls; a: $12\bar{3}0$-Reflex (helle Bereiche) und $21\bar{3}0$-Reflex (dunkle Bereiche); b: $21\bar{3}0$- (dunkle Bereiche) und $12\bar{3}0$-Reflex (helle Bereiche); (G) in der (0001)-Ebene verlaufende m ∥ [001]-Domänengrenzen, (S) graue Schleier, die sehr feine, nicht mehr einzeln aufgelöste m ∥ [001]-Zwillingslamellen andeuten*

In den Abbildungen 5.1.3 a und b sind zwei solche Topogramme einer $(1\bar{2}10)$-Platte mit komplementären Kontrasten zu sehen, auf denen im ersten Fall (a) der ursprüngliche und im zweiten Fall (b) der durch das Zwillingsgesetz transformierte Domänenzustand mit starkem Kontrast (d.h. schwarz) erscheint. Zunächst fallen die großen Domänen auf, die mit ihren in der (0001)-Ebene (d.h. der in den Abbildungen 5.1.3 und 5.1.4 horizontalen Ebene) verlaufenden Grenzen oberhalb und unterhalb des Keimkristalls angewachsen sind. Daß, wie im oberen Drittel des Kristalls, nach einem schmalen Streifen eine weitere

Domänengrenze (G) in der (0001)-Ebene auftritt, und wie hier zu einer etwa 0.5 mm breiten Streifendomäne führt, kommt nur sehr selten vor. Außerdem sind auf den Topogrammen der Abbildung 5.1.3 graue Schleier (S) in den $\{10\bar{1}0\}$-Sektoren (mittlerer Teil der Kristallplatte) zu erkennen. Sie weisen auf sehr feine Zwillingslamellen, die größtenteils nicht mehr einzeln aufgelöst werden können, hin. Die meisten dieser Lamellen bildeten sich bereits durch Störungen beim Anwachsen des Kristalls auf dem Keimkristall. Die restlichen entstanden später durch andere Wachstumsstörungen. Auch alle diese Zwillingslamellen wachsen stets senkrecht zur *c*-Richtung weiter, d.h. ihre Grenzflächen sind durch die Verwachsungsebene (0001) charakterisiert. Sie wurden bereits früher an $KLiSO_4$-Kristallplatten beobachtet [Kla 87a, Jen 90].

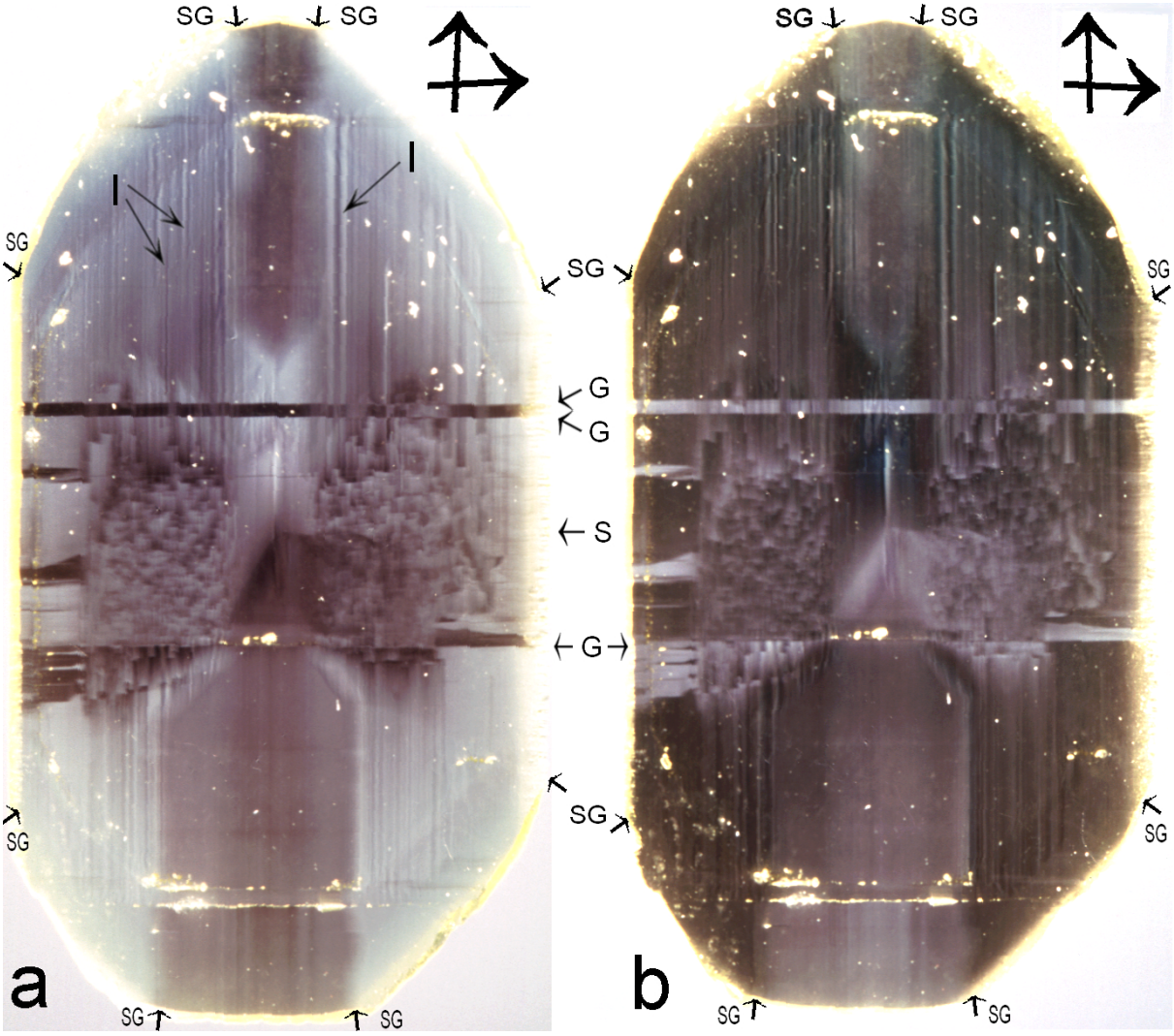



*Abbildung 5.1.4: Polarisationsoptische Abbildungen der gleichen Kristallplatte mit komplementären Kontrasten. Die Polarisationsebenen des Polarisators und des Analysators sind jeweils rechts oben in Form zweier Pfeile angegeben. (G), (S) s. Bildunterschrift zu Abbildung 5.1.3, (I) Beispiele für die nur optisch sichtbaren, parallel zur c-Richtung verlaufenden antipolaren Inversionsdomänen, (SG) Wachstumssektorengrenzen zwischen den Prismen- und den Pyramidensektoren. Entlang dieser Wachstumssektorengrenzen sind besonders im inneren Bereich der Kristallplatte schwache Hell-Dunkel-Kontraste zu*

*erkennen, die auf die antipolaren Orientierungen der Prismen- und Pyramidensektoren hinweisen.*

Da die auf den Topogrammen sichtbaren Domänengrenzen auch optisch zwischen fast gekreuzten Polarisatoren zu sehen sind, gilt für sie auf jeden Fall das Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ (Erläuterung in 5.3 und in [Kla 87a]). Ihre Kontraste sind am stärksten, wenn der Polarisator und der Analysator um ca. $+4^o$ bzw. $-4^o$ in Bezug auf ihre gekreuzte Stellung gegeneinander verdreht werden und sich die Kristallplatte ungefähr in Auslöschungsposition befindet. Alle hier und auf etlichen nachfolgenden Aufnahmen sichtbaren $m \parallel [001]$-**Wachstums**domänen zeichnen sich durch energetisch günstige (0001)-Verwachsungsebenen aus (vgl. Abschnitt 5.5.1).

Zusätzlich sind in der optischen Aufnahme der nicht durch den Keim geschnittenen Kristallplatte, vertikale, d.h. parallel zur $c$-Richtung verlaufende lamellenförmige Streifen zu erkennen, die bei den Röntgentopogrammen nicht vorhanden sind. Es handelt sich gemäß Abbildung 5.3.1 und den Erläuterungen in 5.3 um $m \perp [001]$-Inversionsdomänen, die in der Literatur in dieser Form bisher noch nicht beschrieben wurden, aber im Rahmen dieser Arbeit noch an anderen $KLiSO_4$-Kristallplatten gefunden wurden (s. 5.1. und 5.3), und deren Verschwinden während der Phasenumwandlungszyklen bei hohen Temperaturen den entscheidenden Beweis zur Polaritätsumkehr lieferte (s. 5.3). Sie verlaufen, wie sich aus Abbildung 5.1.10 ergibt, in erster Linie parallel zu den $\{1\bar{2}10\}$-Ebenen. Deshalb sind sie in durch den Keim geschnittenen $(1\bar{2}10)$-Platten parallel zur Plattenoberfläche orientiert und der Streifenkontrast ist in diesem Fall nicht zu sehen (Beispiel: Parallelplatte nach einem Kühlzyklus in Abbildung 5.4.8 b).

Bei der optischen Aufnahme ist weiterhin zu erkennen, daß einige Prismensektoren gegenüber einigen Pyramidensektoren schwache komplementäre Kontraste besitzen, die bei den Röntgentopogrammen ebenfalls nicht vorhanden sind. Folglich sind auch manche benachbarte Wachstumssektoren inversionsverzwillingt (Zwillingsgesetz $m \perp [001]$). Diese Tatsache entspricht wiederum den Beobachtungen von Klapper *et al.* [Kla 87a].

Abbildung 5.1.5 zeigt das „Laue-Pattern“ von Synchrotron-Topogrammen, die von einer orientierten $(10\bar{1}0)$-Platte angefertigt wurden. Die Aufnahme verdeutlicht nochmals den starken Domänenkontrast in den Reflexen $21\bar{3}0$ und $\bar{1}\bar{2}30$ (symmetrisch äquivalent zu $12\bar{3}0$), der schwächer ausgeprägt auch in anderen Reflexpaaren bestimmter Zonen zu erkennen ist. Alle Reflexe, die nur Strukturfaktorbeiträge der Atome K, Li und S enthalten, weisen jedoch überhaupt keine Domänenkontraste auf. Für diese Atome gilt nicht die Laue-Klasse 6 der gesamten Struktur, sondern die höhere Laue-Klasse $6mm$. Ihre Atomkoordinaten ändern sich durch die Symmetrieoperation $m \parallel [001]$ nicht. Daher treten Kontraste nur in Reflexen auf, deren Strukturfaktoren Beiträge des Sauerstoffatoms O2 enthalten, dessen Atomkoordinaten sich für beide $m \parallel [001]$-Domänenzustände unterscheiden. Dies gilt wegen der leichten Fehlordnung in geringerem Maße auch für das Sauerstoffatom O1 (s. 6.2). Die Indizierung aller Reflexe der Abbildung 5.1.5 ist in Abbildung 5.1.6 dargestellt. Die beim Anwachsen an den Keim entstandenen, parallel zur (0001)-Ebene verlaufenden Zwillingslamellen, waren in diesem Kristall optisch gut zu erkennen, d.h. sie genügen dem Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$.

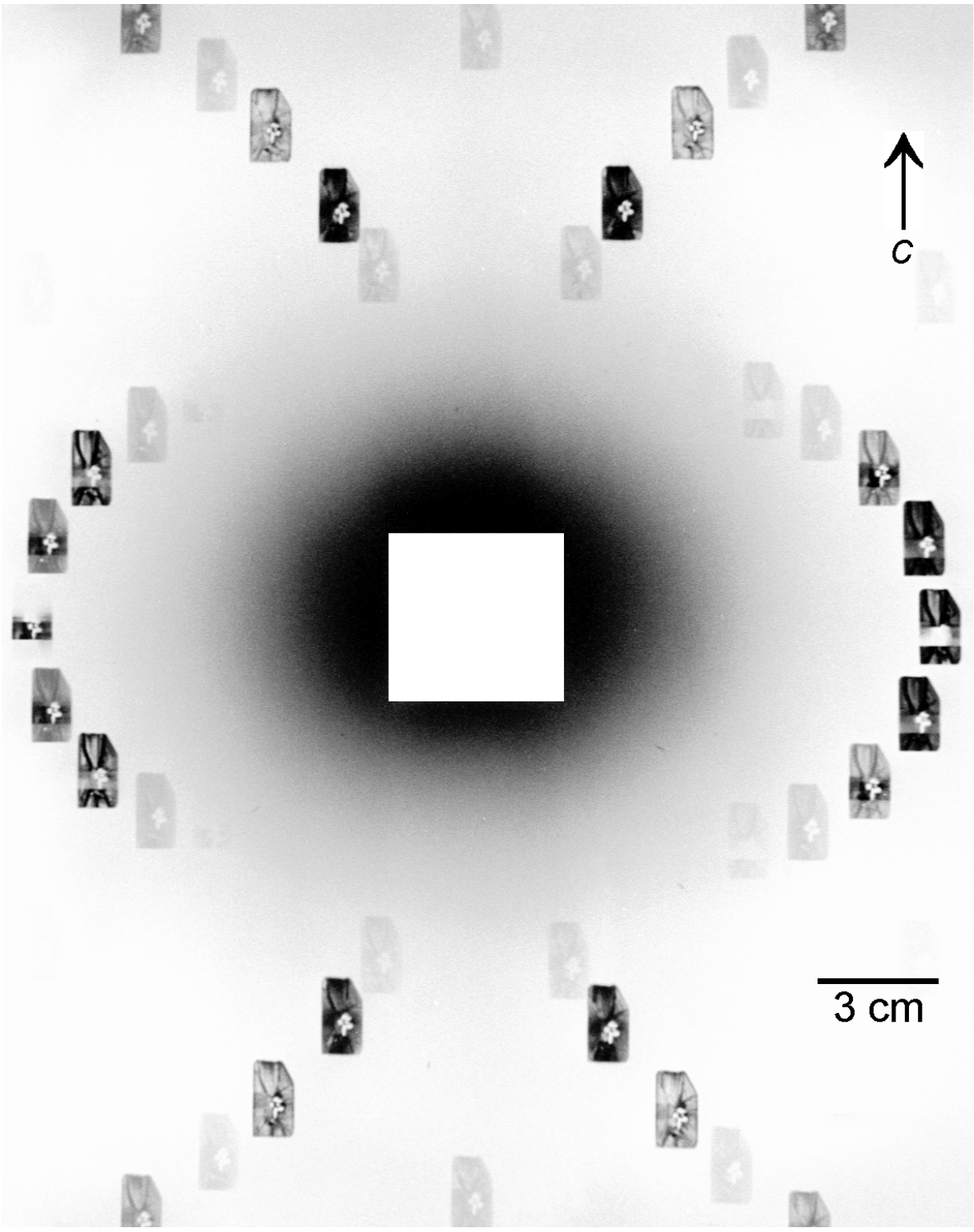



*Abbildung 5.1.5: Synchrotron-Laue-Topogramme einer orientierten $(10\bar{1}0)$-Platte ($KLiSO_4$, chromdotiert). Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film beträgt 27.0 cm.*

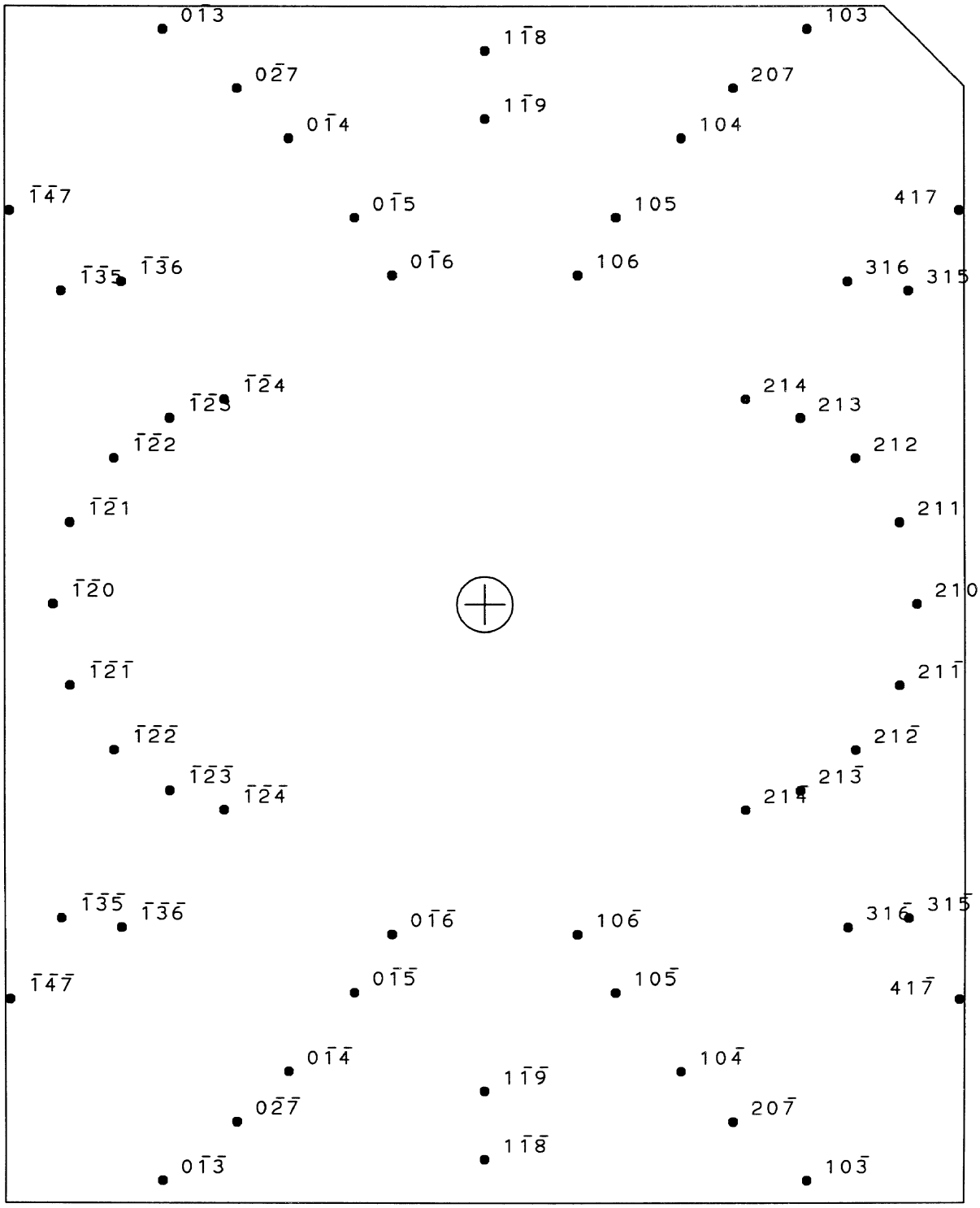



*Abbildung 5.1.6: Indizierung der Reflexe von Abbildung 5.1.5*

Die $m \parallel [001]$-Zwillingslamellen in einem $(10\bar{1}0)$-Wachstumssektor ließen sich ebenfalls mit Hilfe der NLC-Methode abbilden (Abbildung 5.1.7). Sie konnten dadurch, anders als bei der nicht vergrößernden Röntgentopographie, einzeln aufgelöst werden. Ihre Breite variiert zwischen 1 $\mu$m und 25 $\mu$m.

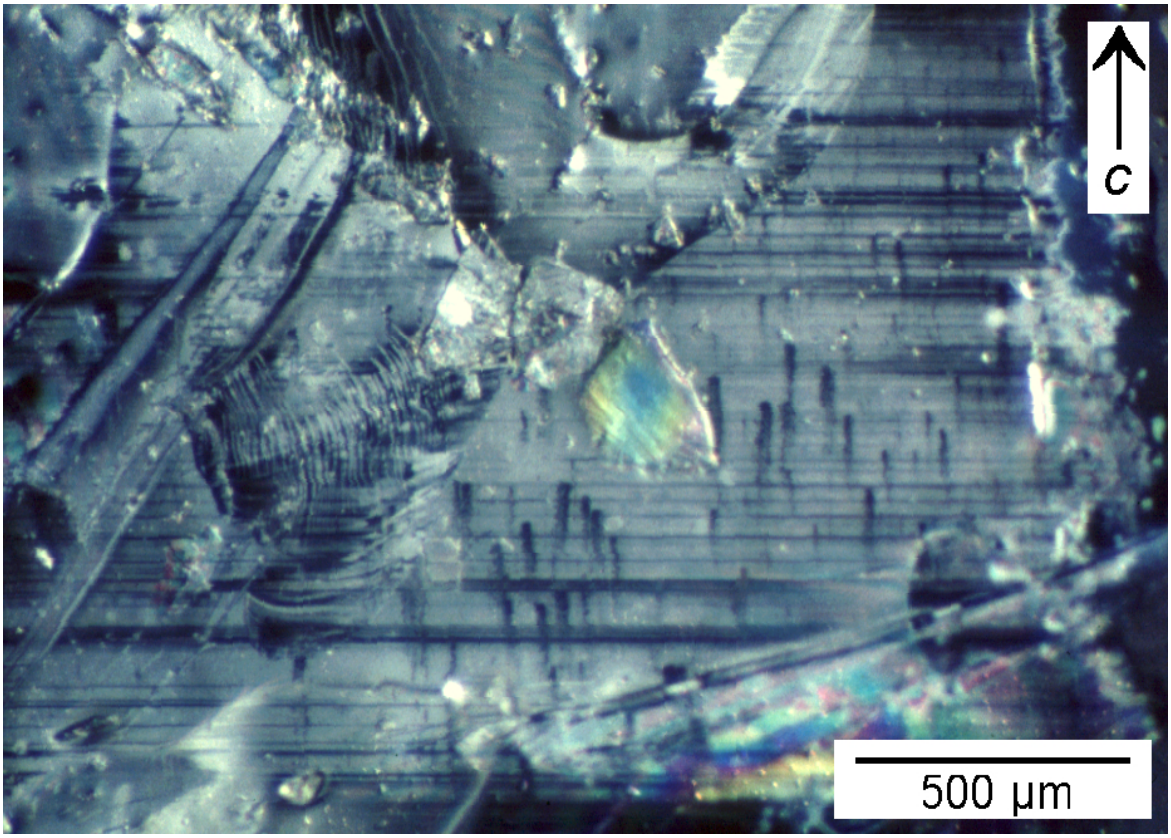



*Abbildung 5.1.7: Darstellung der $m \parallel [001]$-Zwillingslamellen in einem Kristallstück mit Hilfe der NLC-Methode. Es wurde aus dem $(10\bar{1}0)$-Wachstumssektor eines lösungsgezüchteten $KLiSO_4$-Kristalls präpariert. Seine frisch gespaltene $(1\bar{2}10)$-Kristalloberfläche ist mit einer nematischen Flüssigkristallmischung bedeckt und wird im Polarisationsmikroskop in Transmissionsanordnung beobachtet. Die dabei sichtbaren dunklen und hellen horizontalen Streifen bilden die beiden Domänenzustände ab. Alle anderen sichtbaren Strukturen sind durch die unregelmäßige Spaltfläche des Kristalls bedingt und nicht von Bedeutung.*

Auf der NLC-Abbildung 5.1.8 eines Kristallstücks, das aus einem (0001)-Sektor herausgeschnitten wurde, sind sehr feine nadelförmig parallel zur $c$-Achse verlaufende antipolare Wachstumsdomänen zu sehen, die in dieser Form nur in einem Teil der lösungsgezüchteten Kristalle zu finden sind. Auf der leicht gewellten Spaltfläche des Kristalls sind sie an einigen Stellen als Linien angeschnitten und an anderen Stellen durchstoßen sie die Oberfläche schräg und sind deshalb punktförmig zu sehen. Die Existenz dieser Art der $m \perp [001]$- bzw. $2 \perp [001]$-Domänen in $\{0001\}$-Wachstumssektoren wurde nach Fertigstellung dieser Arbeit unabhängig durch „Second-Harmonic Scattering“-Experimente bestätigt [Rou 2000]. Dabei konnte auch ihre typische Größenverteilung – bei dem untersuchten Testkristall wurde ein Maximum bei 1.5 $\mu$m Kantenlänge gefunden – genauer untersucht werden.

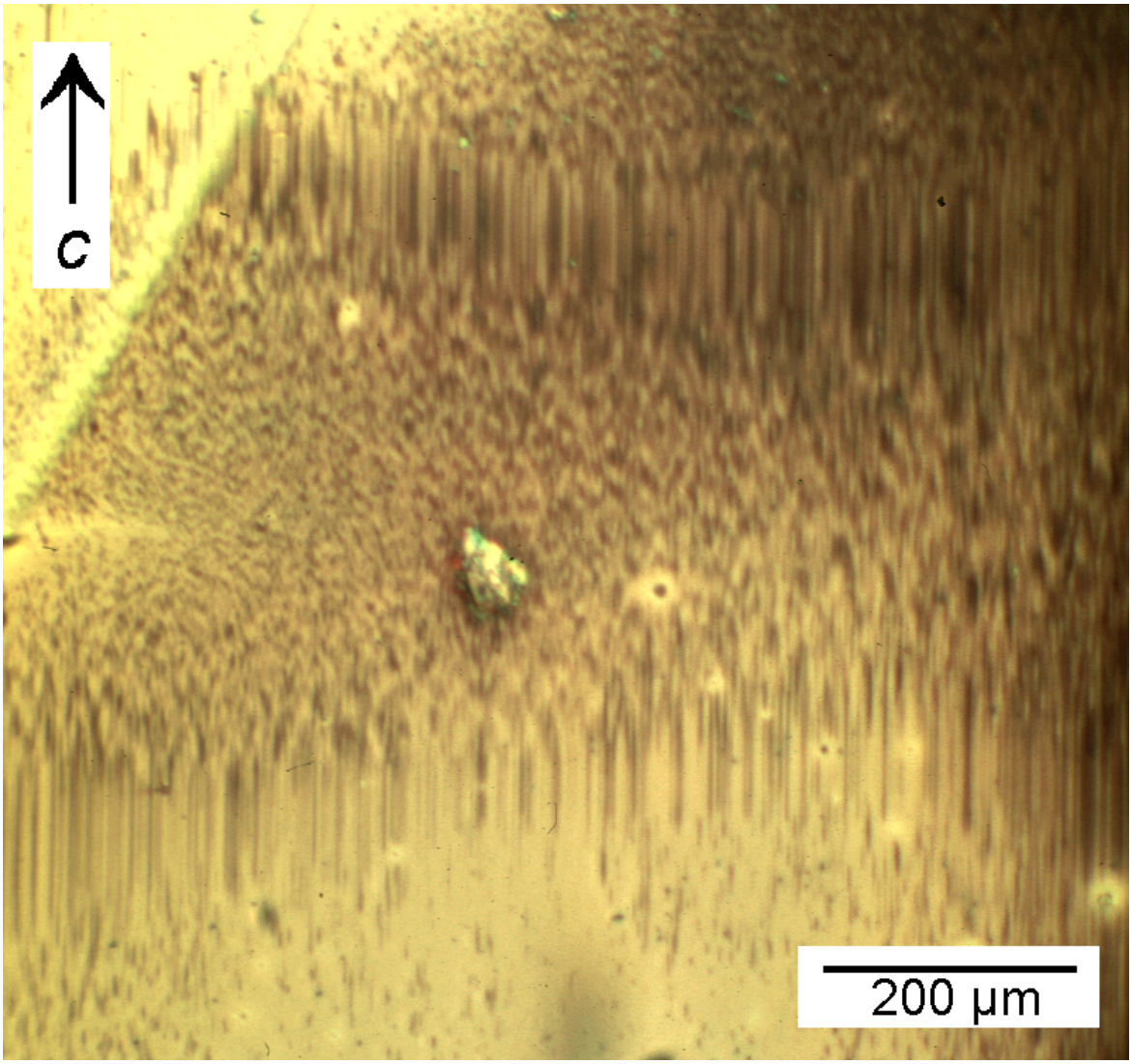



*Abbildung 5.1.8: Darstellung feiner antipolarer $m \perp [001]$-Wachstumsdomänen in einem (0001)-Sektor eines chromdotierten $KLiSO_4$-Kristalls mit Hilfe der statischen NLC-Methode. Sie sind – anders als die lamellenförmigen $m \perp [001]$-Domänen in den $\{10\bar{1}0\}$-Prismensektoren, die in Abbildung 5.1.10 gezeigt sind – nadelförmig entlang der polaren c-Achse ausgebildet und etwa 2 µm breit. „Second-Harmonic Scattering"-Experimente konnten ihre Existenz im Anschluß an die Fertigstellung dieser Arbeit bestätigen [Rou 2000]. Welches der beiden polaritätsumkehrenden Zwillingsgesetze bei diesen Zwillingsdomänen vorliegt, kann anhand aller bisherigen Experimente noch nicht eindeutig entschieden werden. Auf Röntgentopogrammen konnten die feinen Domänen noch nicht klar bewiesen werden, was für das Zwillingsgesetz $m \perp [001]$ spricht. Auf polarisationsmikroskopischen Aufnahmen waren nur sehr viel gröbere Strukturen zu sehen, die auf ein feines Netzwerk von $2 \perp [001]$-Domänen innerhalb größerer $m \perp [001]$-Domänen schließen lassen [Rou 2000]. Es ist aber auch denkbar, daß sich das optische Drehvermögen der meisten feinen Domänen durch die Überlagerungseffekte bei der Beobachtung über die gesamte Probendicke herausmittelt und sie dadurch nicht einzeln erkennbar sind. Die NLC-Methode erstellt dagegen nur das Abbild der Domänen direkt an der Probenoberfläche.*

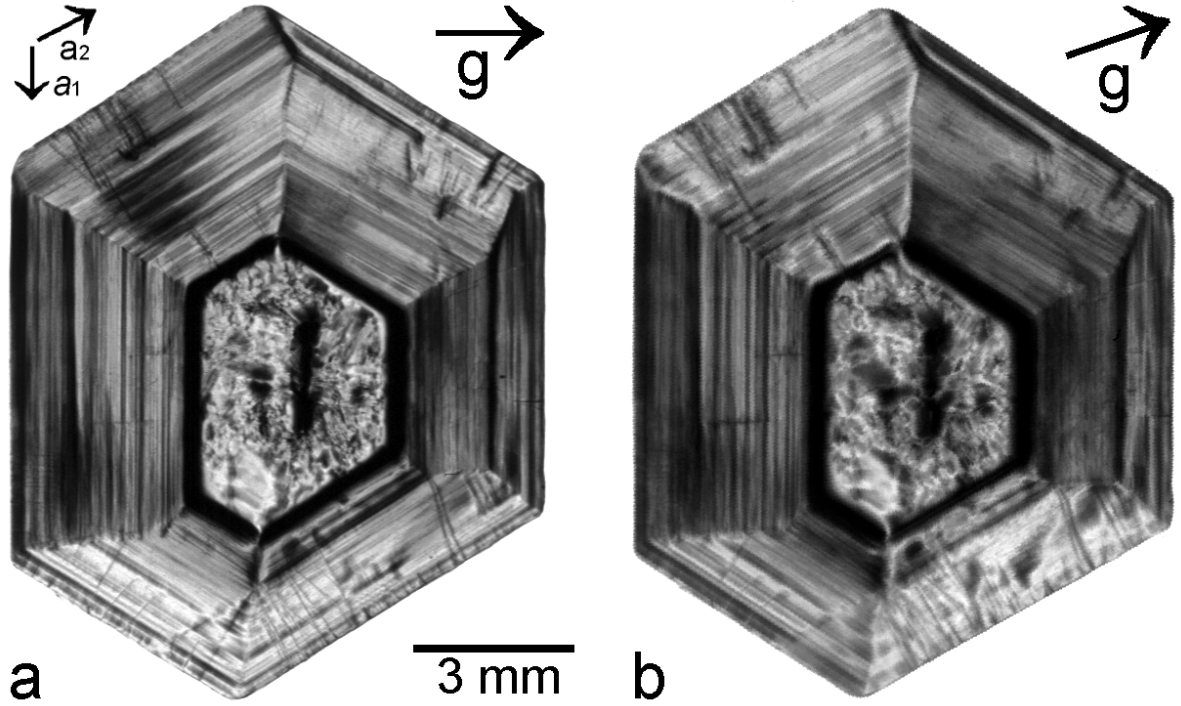



*Abbildung 5.1.9: Lang-Röntgentopogramme einer neben dem Keim geschnittenen (0001)-Platte eines chromdotierten $KLiSO_4$-Kristalls; a: $03\bar{3}0$-Reflex; b: $21\bar{3}0$-Reflex.*

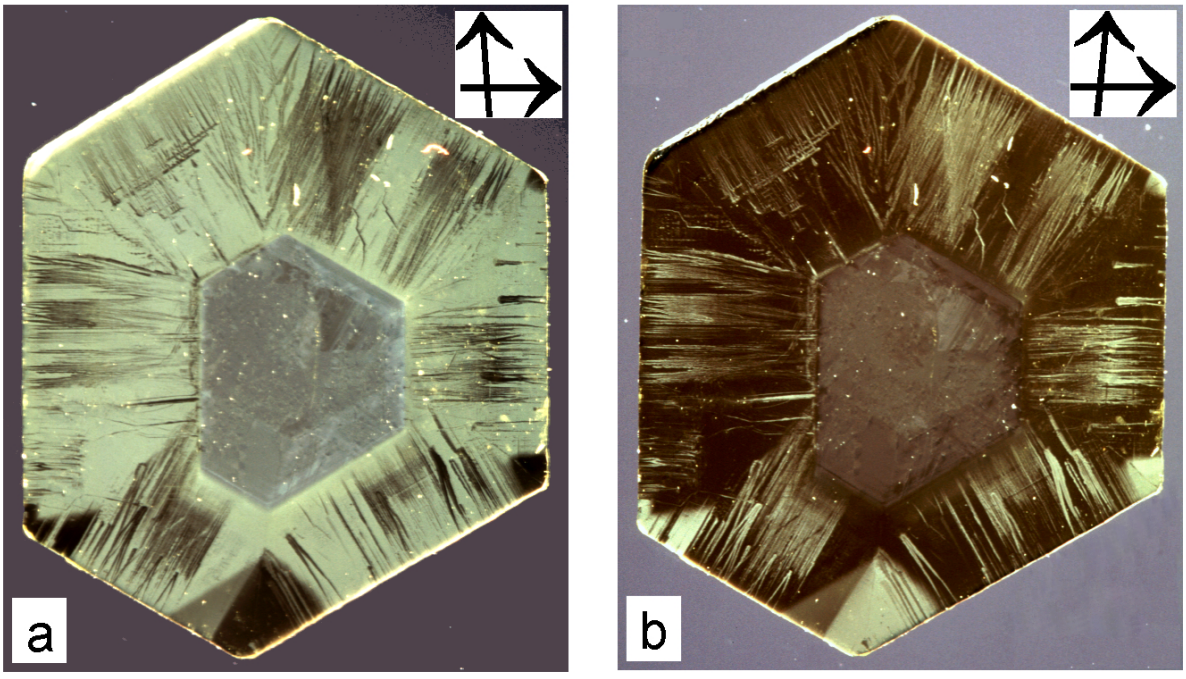



*Abbildung 5.1.10: Polarisationsoptische Abbildungen der gleichen Kristallplatte mit komplementären Kontrasten. Die jeweiligen Einstellungen des Polarisators und Analysators sind in Form fast gekreuzter Pfeile angegeben. Die feinen, lamellenförmigen bzw. der an einigen Ecken der Kristallplatte größer ausgebildeten Inversionsdomänen sind durch ihre Hell-Dunkel-Kontraste deutlich in allen sechs äußeren $\{10\bar{1}0\}$-Wachstumssektoren zu se-*

*hen. Der (0001)-Sektor in der Mitte der Kristallplatte weist nur in einem kleinen Bereich Inversionsdomänen auf.*

In (0001)-Platten, die nicht durch den Keim geschnitten sind, erkennt man in den Röntgentopogrammen normalerweise keine unterschiedlichen Domänen, d.h. hier liegt höchstens eine Inversionsverzwillingung mit dem Zwillingsgesetz $m \perp [001]$ vor. Ein Beispiel ist das Topogramm 5.1.9 b. Die Kristallplatte wird hier im $21\bar{3}0$-Reflex vollständig abgebildet, ebenso wie im „domänenunempfindlichen“ $03\bar{3}0$-Reflex. Der $12\bar{3}0$-Reflex besitzt dagegen eine so schwache Beugungsintensität, daß kein Topogramm angefertigt werden konnte. Dies bedeutet, daß weder $m \parallel [001]$- noch $2 \perp [001]$-Domänen vorliegen. Im optischen Bild dieser Kristallplatte zwischen Polarisator und Analysator, die um $+4^o$ bzw. $-4^o$ relativ zur gekreuzten Stellung verdreht sind (Abbildung 5.1.10), werden in allen sechs $\{10\bar{1}0\}$-Prismensektoren deutlich erkennbare, in den $\{1\bar{2}10\}$-Ebenen verlaufende (d.h. jeweils senkrecht in Bezug auf die sechs $\{10\bar{1}0\}$-Wachstumsflächen angeordnete) Zwillingslamellen sichtbar, die aus anderer Perspektive und an einer anderen Probe auch schon in Abbildung 5.1.4 zu erkennen waren. Daß die Domänen nur im polarisierten Licht, aber nicht auf den Topogrammen abgebildet werden, ist der Beweis, daß es sich hier tatsächlich um Inversionsdomänen handelt, was aus der Arbeit von Klapper *et al.* noch nicht eindeutig hervorging [Kla 87a]. An einigen Ecken des Kristalls sind diese Domänen sogar größer ausgebildet.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß in den chromdotierten und reinen lösungsgezüchteten $KLiSO_4$-Kristallen hauptsächlich Domänen der Zwillingsgesetze $m \parallel [001]$ mit der Verwachsungsebene (0001) auftreten, die sich beim Anwachsvorgang des Kristalls am Keim bilden. Inversionsdomänen ($m \perp [001]$) entstehen in vielen Kristallen entlang von Wachstumssektorengrenzen sowie in Form von überwiegend parallel zu den $\{1\bar{2}10\}$-Ebenen verlaufenden Lamellen.

**Domänen und Wachstumsdefekte von Kristallen mit verzwillingten Keimen**

Um festzustellen, ob und wie die Domänen von verzwillingten Keimkristallen während der Züchtung im Kristall weiterwachsen, wurden in einem Züchtungsexperiment Keime eingesetzt, die, nachdem sie zuvor einem Phasenumwandlungszyklus III↔II↔III ausgesetzt waren, zahlreiche $m \parallel [001]$-Domänen enthielten. Da die Keime während der Phasenumwandlungen erheblich an Qualität einbüßten und eine ausgeprägte Mosaikstruktur annahmen, wuchsen auch die Kristalle sehr stark gestört und zeigten ebenfalls Mosaikstrukturen. Die Röntgentopogramme einer solchen $(1\bar{2}10)$-Platte in den Reflexen 0004 und $30\bar{3}0$ verdeutlichen dies (Abbildung 5.1.11). Die Lang-Topogramme in den Reflexen

$30\bar{3}0$, $21\bar{3}0$ und $12\bar{3}0$ mußten in zwei Schritten aufgenommen werden, da ein Teil dieses Kristalls gegenüber dem Rest etwa 4 Winkelminuten um die $c$-Richtung verkippt war. In den Abbildungen sind beide Topogramme wieder übereinander montiert. Die Röntgentopogramme, die in den Reflexpaaren $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$ und $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$ aufgenommen wurden, sowie die polarisationsoptischen Aufnahmen zeigen streifenförmige $m \parallel [001]$-Domänen, die bis zu einem Millimeter breit sind (Abbildungen 5.1.12 und 5.1.13). An einigen Stellen ist zu erkennen, daß die Domänen in den Orientierungen wie im Keim anwuchsen und sich bis zum Rand des Kristalls fortsetzten. In anderen Bereichen der Anwachszone nahm der Kristall jedoch andere Domänenzustände als der Keim an. Zusätzlich entstanden, wie auch bei an unverzwillingten Keimen gezüchteten Kristallen, sehr feine $m \parallel [001]$-Zwillingslamellen sowie Inversionsgrenzen zwischen benachbarten Wachstumssektoren. Abbildung 5.1.14 und Abbildung 5.1.15 zeigen die Domänenanordnung einer entsprechenden durch den Keim geschnittenen (0001)-Platte. Die Domänengrenzen bilden sich bei an verzwillingt gezüchteten Kristallen aufgrund der vielen Wachstumsstörungen nicht immer exakt in den kristallographisch bevorzugten (0001)- und $\{10\bar{1}0\}$-Ebenen aus (vgl. Abschnitt 5.5.1), sondern sind teilweise um kleine Winkelbeträge verkippt.

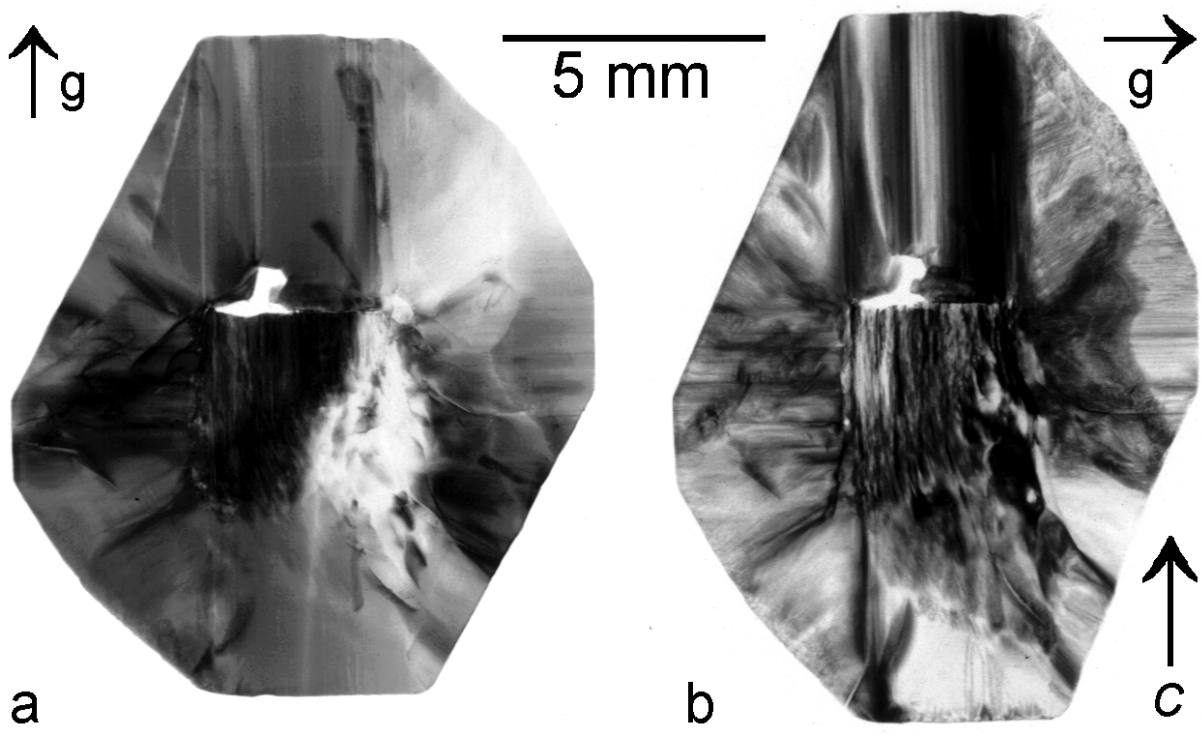



*Abbildung 5.1.11: Lang-Röntgentopogramme eines am verzwillingten Keim gezüchteten undotierten $KLiSO_4$-Kristalls, Plattenorientierung $(1\bar{2}10)$; a: 0004-Reflex; b: $30\bar{3}0$-Reflex*

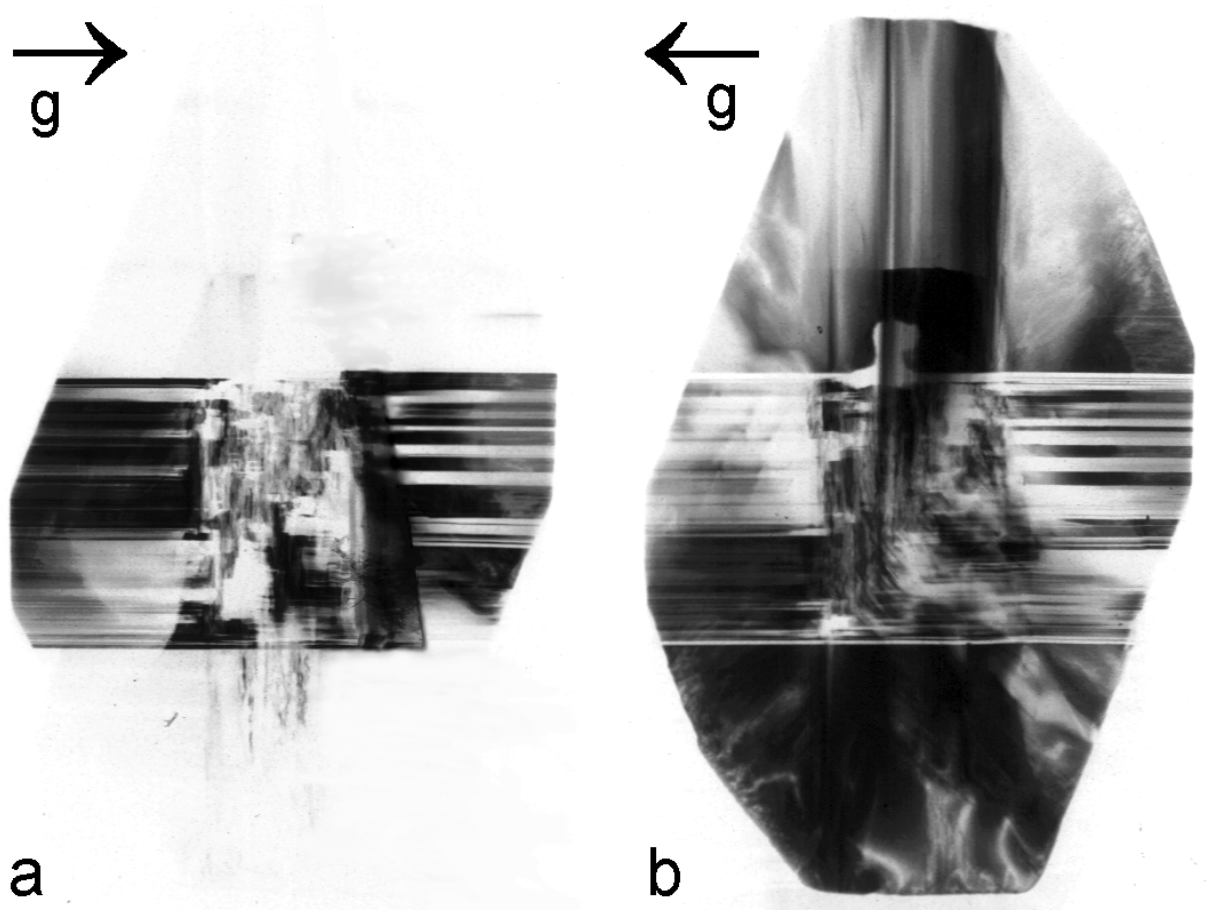



*Abbildung 5.1.12: Lang-Röntgentopogramme derselben Platte in den Reflexpaaren $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$ (a) sowie $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$* (b); (**g**) Diffraktionsvektoren

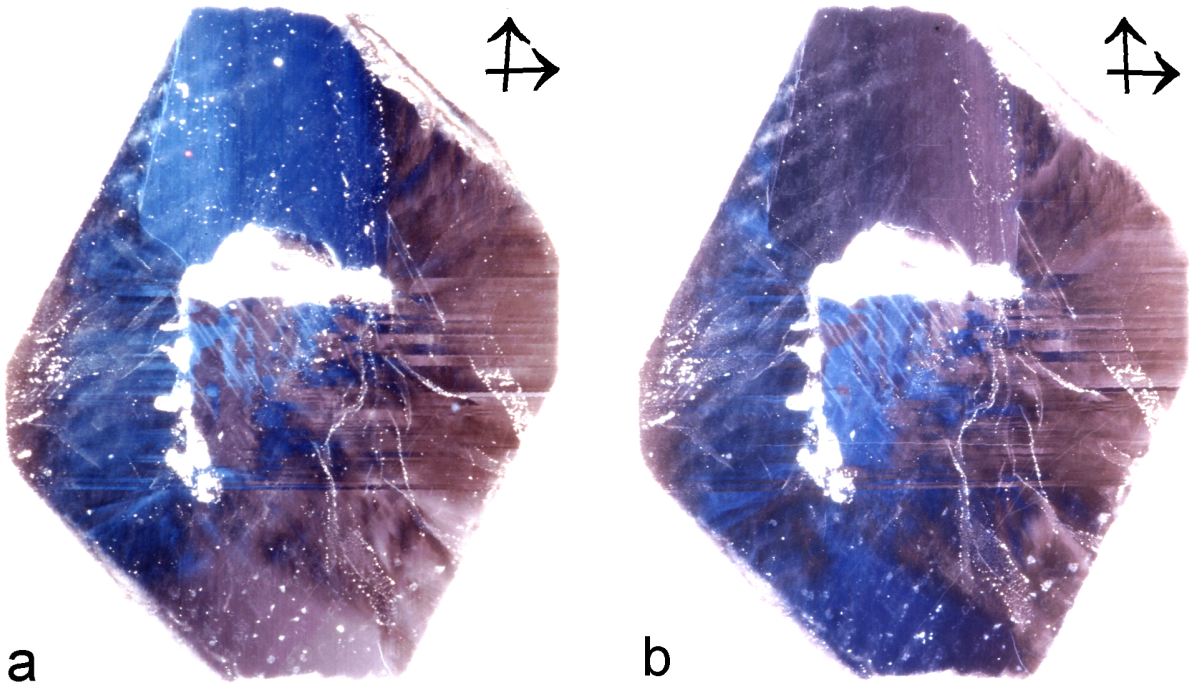



*Abbildung 5.1.13: Polarisationsoptische Abbildungen der gleichen Kristallplatte*

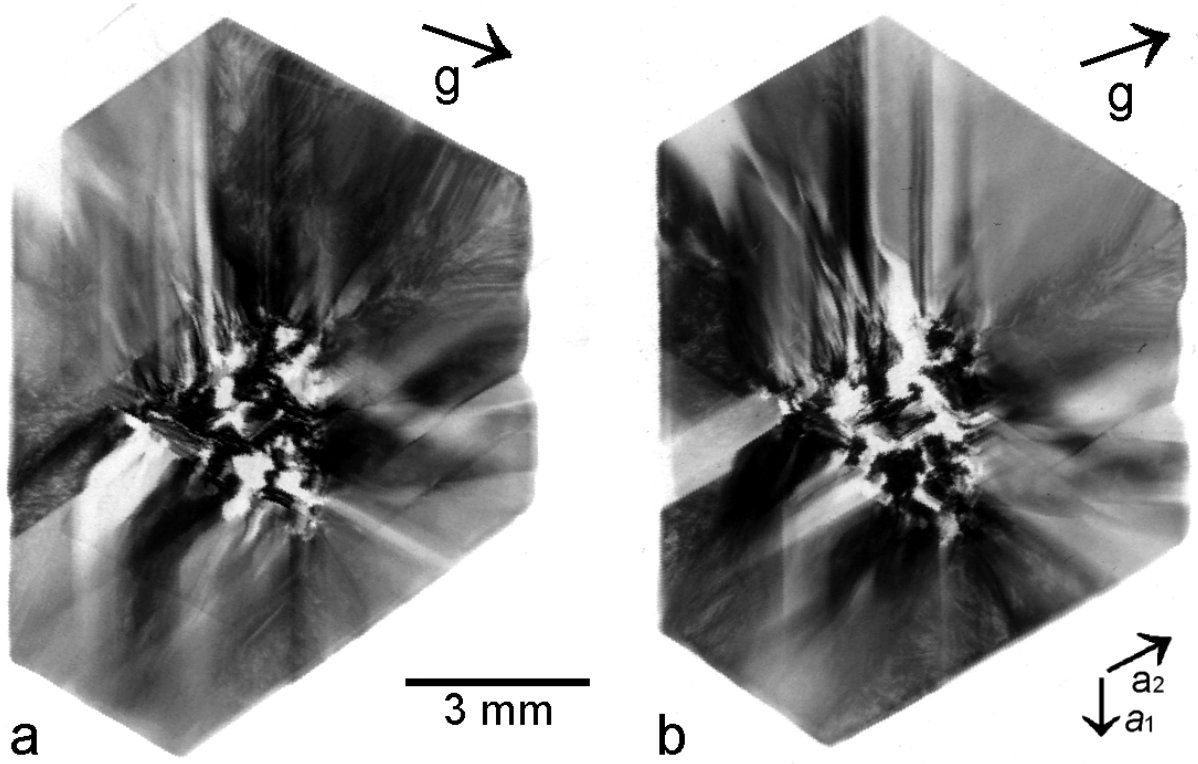



*Abbildung 5.1.14: Lang-Röntgentopogramme einer undotierten (0001)-Platte mit verzwillingtem Keim in den Reflexpaaren $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$ (a) sowie $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$ (b)*

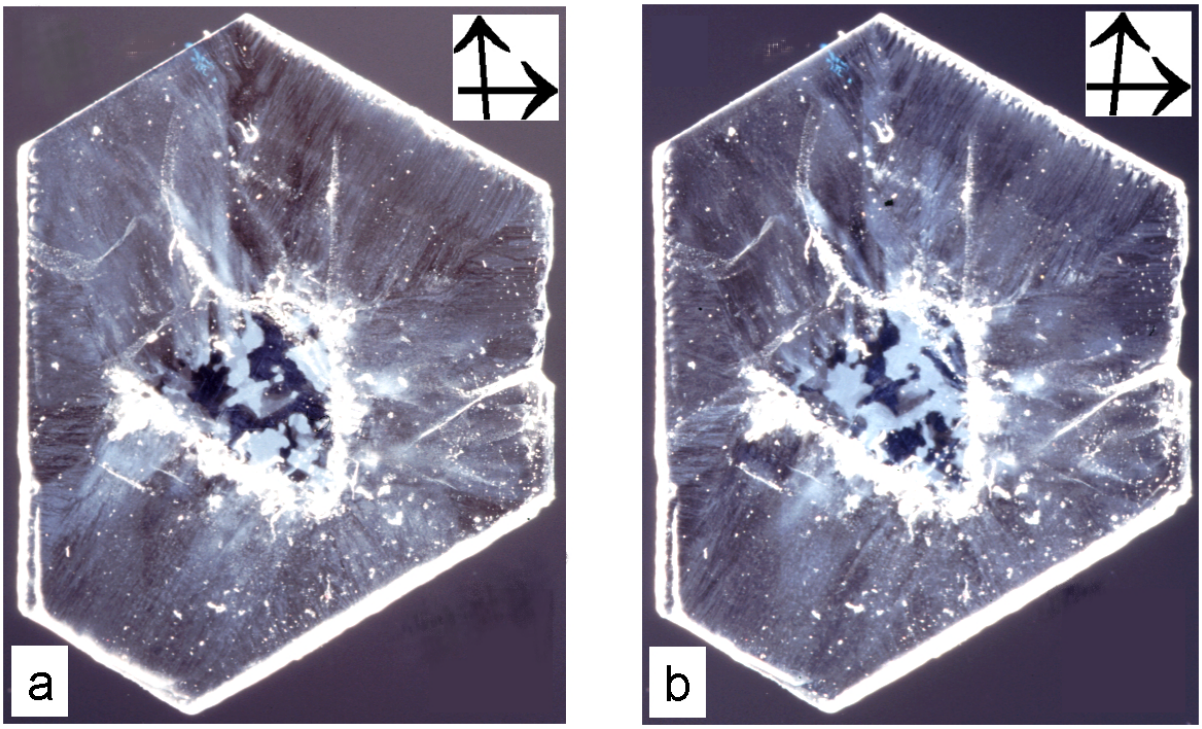



*Abbildung 5.1.15: Polarisationsoptische Abbildungen der gleichen Kristallplatte mit komplementären Kontrasten*

## 5.2 Domänenstrukturen und Phasengrenzen in $KLiSO_4$ während der Umwandlungszyklen III→II(→I→II)→III

In diesem Unterkapitel sind die Ergebnisse der optischen und röntgentopographischen *in situ*-Untersuchungen der Phasenumwandlungen des $KLiSO_4$ bei hohen Temperaturen dargestellt. Am wichtigsten sind die neuen Erkenntisse über die Bildung und die Strukturen der ferroeleastischen Domänen in der orthorhombischen Phase II.

### 5.2.1 Polarisationsoptische *in situ*-Untersuchungen

Mit der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Heizzelle wurde der Umwandlungszyklus III→II→I→II→III zwischen gekreuztem Polarisator und Analysator direkt beobachtet und in verschiedenen Stadien in Form von Momentaufnahmen fotographiert. Beim Heizen oder Kühlen wurde die Temperatur so langsam variiert, daß sich die Phasengrenzen nie schneller als mit 1 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ durch die Kristallplatten bewegten. Die Untersuchungen wurden sowohl für eine (0001)- als auch für eine $(1\bar{2}10)$-Platte durchgeführt. Die Ergebnisse sind im folgenden gemeinsam dargestellt.

Abbildung 5.2.1 zeigt die beiden Platten jeweils während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II. Die Phasengrenzen verlaufen entlang den durch das typische Temperaturprofil der Heizzelle ellipsenförmigen Umwandlungsisothermen bei 708 K und nehmen keine makroskopisch erkennbaren kristallographischen Vorzugsorientierungen an. Die drei ferroelastischen Domänenzustände der Phase II, die durch das Verdrehen des Polarisators und Analysators nacheinander in Auslöschungsstellung gebracht werden können, entstanden in der (0001)-Platte überwiegend in Form von parallel zu einer der ehemaligen äquivalenten hexagonalen <100>-Richtungen verlaufenden Nadeln. Dabei orientieren sich die Nadelachsen möglichst senkrecht zur Phasengrenze. Die ferroelastischen Domänen der Phase II sind bei der $(1\bar{2}10)$-Platte aufgrund der Blickrichtung senkrecht zu ihren gegeneinander verdrehten optischen Achsen nur schwach zu erkennen. Ihre Grenzen orientieren sich hier überwiegend parallel zur *c*-Achse. In Volumenkristallen ordnen sich die Domänen folglich in Form von $\{10\bar{1}0\}$-Lamellen an. In Abbildung 5.2.2 sind die Kristalle vollständig in Phase II umgewandelt. Durch die wechselnden mechanischen Verspannungen kam es im Verlauf der fortschreitenden Phasenumwandlung bereits zum Umklappen einiger ferroelastischer Domänen in andere Zustände. Dies betrifft besonders die (0001)-Platte.

Im nächsten Bild (Abbildung 5.2.3) sind die Platten teilweise in Phase I umgewandelt, die wiederum hexagonal ist und kein optisches Drehvermögen besitzt. Die makroskopisch betrachteten Phasengrenzen orientieren sich auch beim Phasenübergang II↔I jeweils entlang den elliptischen Umwandlungsisothermen. Die Kristalle konnten nicht vollständig in die höchste Phase I umgewandelt werden, da sie aufgrund der hohen Temperaturgradienten (s. Abschnitt 3.3.2) am äußeren Rand bereits vorher anzuschmelzen begannen.

Während der Rückumwandlungen von Phase I in Phase II bildeten sich erneut die drei ferroelastischen Domänen, jedoch in Form eines viel feineren Netzwerks, das nur bei stärkerer Vergrößerung aufgelöst werden kann (s. Abbildung 5.2.4 im Vergleich zu den Abbildungen 5.2.9 und 5.2.10). Auch in diesem Fall verlaufen ihre Verwachsungsebenen parallel zur $c$-Richtung. Abbildung 5.2.5 zeigt die (0001)-Platte, nachdem sie fast vollständig in Phase III abgekühlt und anschließend durch erneutes Aufheizen wieder zur Hälfte in Phase II umgewandelt wurde. Es entstand wieder die typische Domänenanordnung, die auch sonst nach der Phasenumwandlung III→II beobachtet wird. Nur die schmalen Streifen am Rand der Platte, die nicht in Phase III abgekühlt wurden, behielten das nach der Phasenumwandlung I→II typische feine Domänennetzwerk bei.

Nach den Rückumwandlungen in die hexagonale Phase III wird auch dort ein Muster neu entstandener Domänen sichtbar. Ihre Grenzen orientieren sich zwar annähernd entlang den <001>- und den <100>-Richtungen, sind aber meistens leicht gekrümmt und zum Teil unregelmäßig geformt (Abbildung 5.2.6). Das Zwillingsgesetz dieser Domänen wurde anhand ausführlicher Experimente an vergleichbaren Kristallen, deren Ergebnisse in 5.3 beschrieben sind, als $m \parallel [001]$ ermittelt.

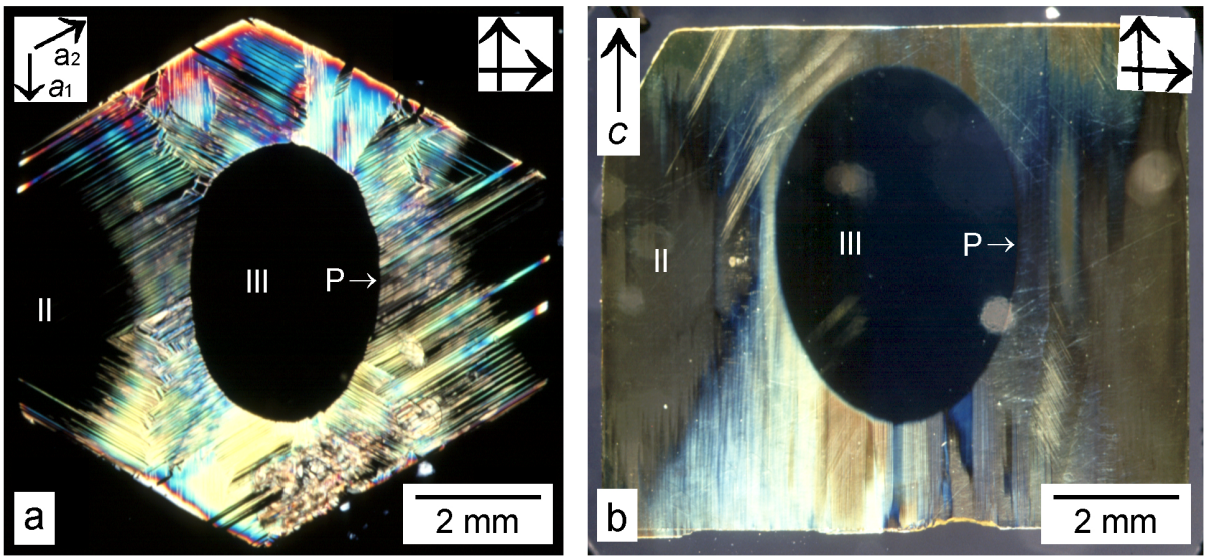



*Abbildung 5.2.1: Polarisationsoptische Abbildungen einer (0001)- (a) und einer (1$\bar{2}$10)-Platte (b) jeweils während ihrer Phasenumwandlungen III→II (Momentaufnahmen). Die Achsenbezeichnungen $a_1$ und $a_2$ beziehen sich auf die hexagonalen Phasen III und I auf dieser und den fünf folgenden Abbildungen, die c-Richtung gilt für alle drei Phasen gleichermaßen. Die jeweiligen Stellungen des Polarisators und des Analysators sind in Form von Pfeilen angegeben. (P) Phasengrenze*

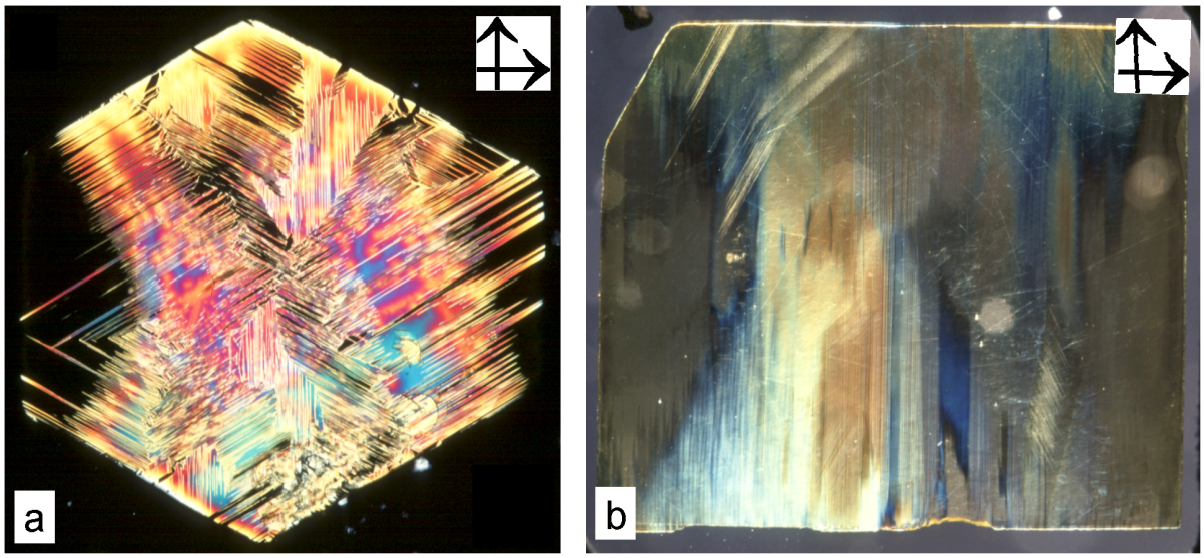



*Abbildung 5.2.2: Abbildungen derselben Kristallplatten nach den vollständigen Umwandlungen in die ferroelastische Phase II. Die Tatsache, daß sich die inneren Spannungen der Kristallplatten beim weiteren Aufheizen verändert haben, führte zum „Wandern“ einiger Domänengrenzen in Phase II, d.h. zu Veränderungen der ferroelastischen Domänenstrukturen.*

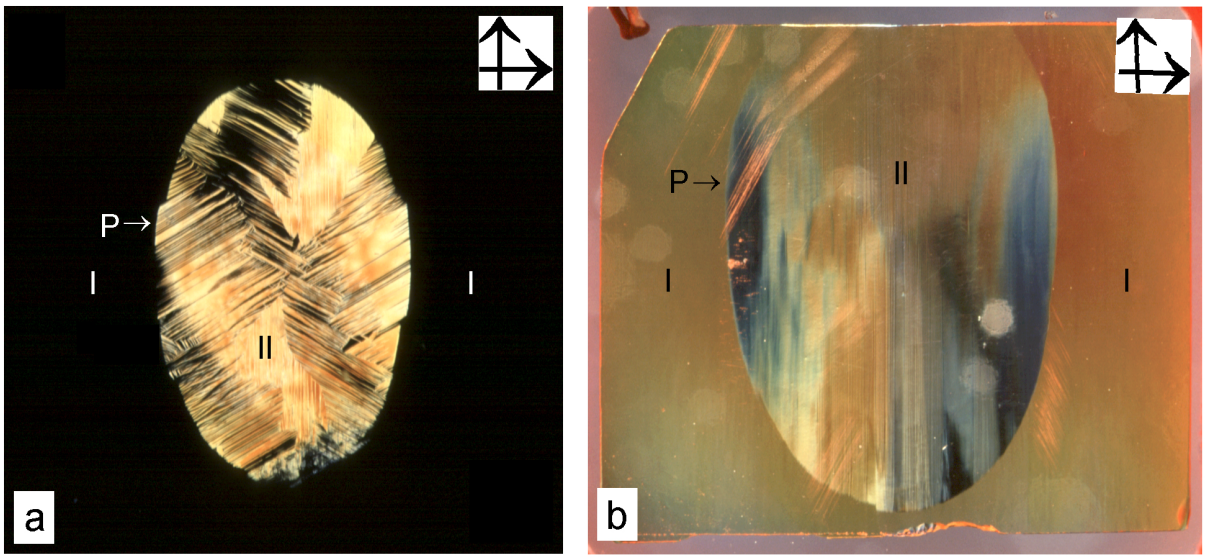



*Abbildung 5.2.3: Abbildungen nach den teilweisen Umwandlungen in Phase I. Die Aufheizvorgänge wurden in diesem Stadium beendet. (P) Phasengrenze*

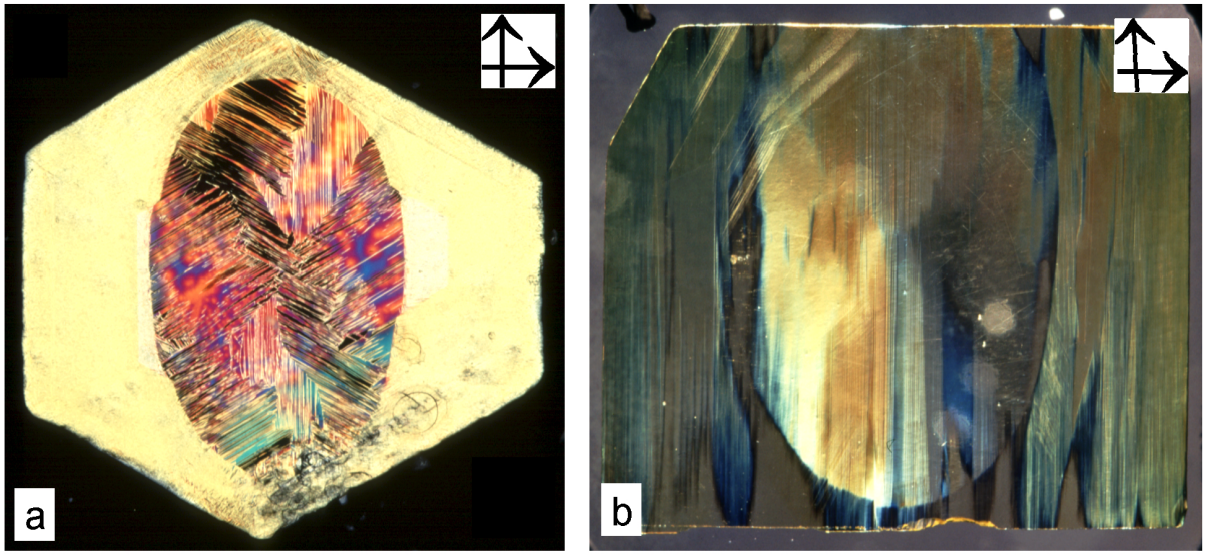



*Abbildung 5.2.4: Abbildungen nach den vollständigen Rückumwandlungen in Phase II*

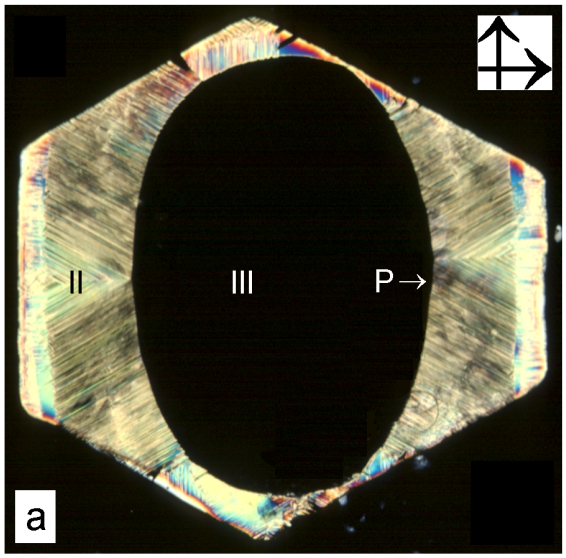



*Abbildung 5.2.5: Abbildung der (0001)-Platte nach fast komplettem Abkühlen in Phase III und anschließendem teilweisem Wiederaufheizen in Phase II; (P) Phasengrenze*

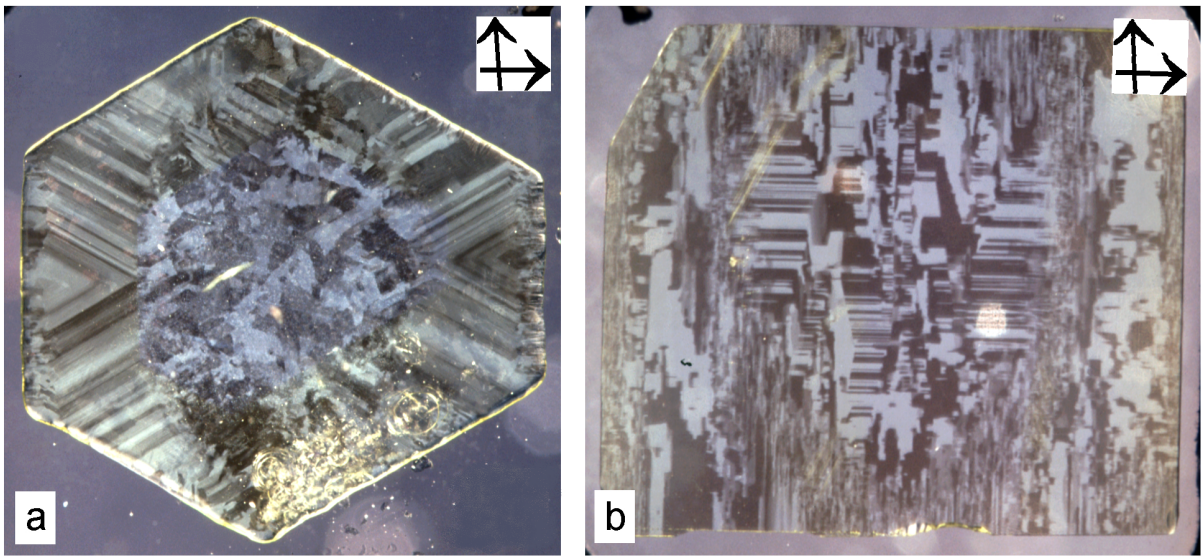



*Abbildung 5.2.6: Abbildungen nach Beendigung der Heizzyklen. Die Platten befinden sich wieder vollständig in Phase III.*

In Abbildung 5.2.7 a wurde eine nur etwa 50 $\mu$m dicke (0001)-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II im LEITZ-Mikroskop mit Heiztisch aufgenommen. Es sind auch hier die lamellenförmigen Domänen wie bei der analogen Platte in Abbildung 5.2.1 a zu sehen. Sie sind, bedingt durch die geringe Plattendicke und das sehr langsame Aufheizen, nahezu ideal ausgebildet. Das Schema der Domänenanordnung ist in Abbildung 5.2.7 b dargestellt. Die Bilder zeigen einen Ausschnitt der insgesamt sechs

im radialsymmetrischen Temperaturgradienten entstandenen Sektoren, die sich durch jeweils um $60^o$ gegeneinander verdrehte Domänengrenzen auszeichnen. In den drei Paaren gegenüberliegender Sektoren entstanden die Domänenzustände 1 und 2, 2 und 3, bzw. 1 und 3. Ihre Achsensysteme waren jeweils um $-30^o$ bzw. $+30^o$ in Bezug auf ihre Grenzflächen um die *c*-Achse verdreht. Auf diese Weise treten als Domänengrenzen in erster Linie die {110}-Ebenen (W'-Grenzen [Sap 75]), und relativ selten, besonders wenn zwei um $60^o$ gegeneinander versetzte Domänen aufeinandertreffen, die {310}-Ebenen (W-Grenzen [Sap 75]) auf. Diese beiden Verwachsungsebenen bilden sich deshalb, weil sie im orthorhombischen Gitter deformationsfrei sind (kompatible Grenzen) und daher die niedrigsten Grenzflächenenergien besitzen. Nähere Betrachtungen hierzu enthält Abschnitt 5.5.2. Die alternierende Anordnung der Domänen verteilt die beim Übergang in das orthorhombische Gitter im Kristall hervorgerufene Verspannung am gleichmäßigsten.

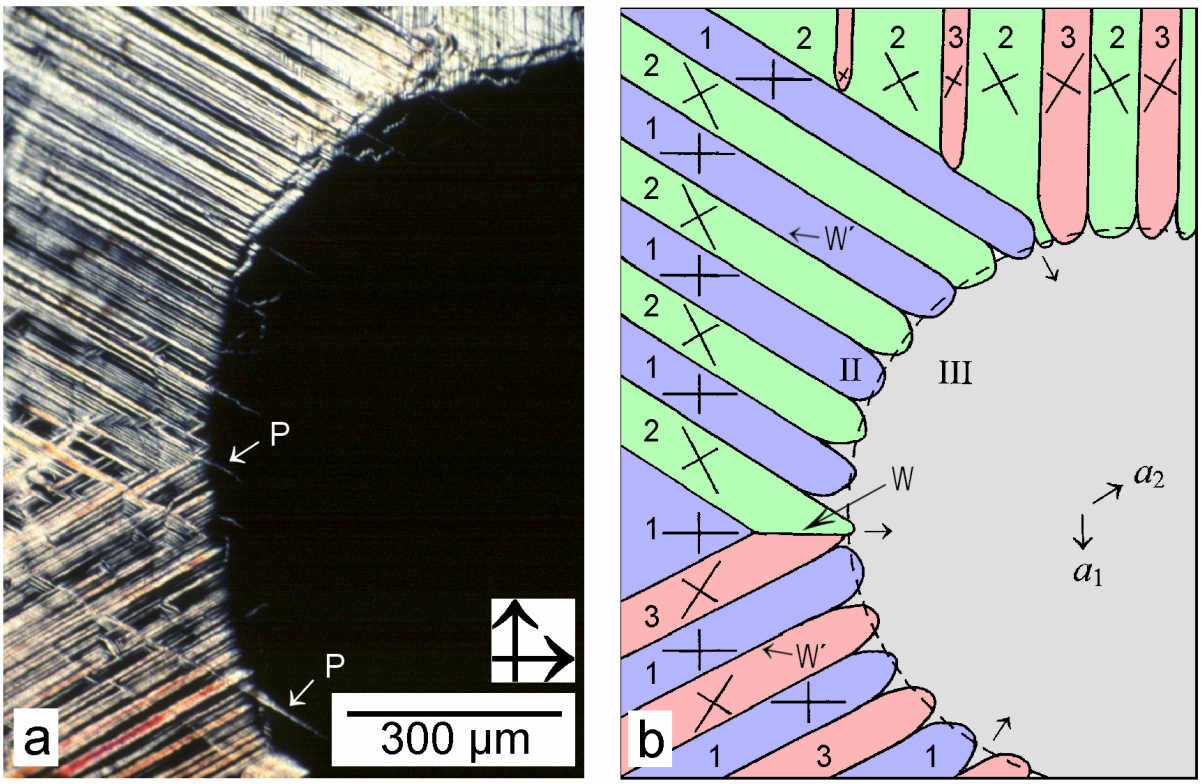



*Abbildung 5.2.7 a: $KLiSO_4$-(0001)-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II beim Aufheizen im radialsymmetrischen Temperaturgradienten; b: Skizze der beobachteten Domänenanordnung. 1, 2 und 3 bezeichnen die unterschiedlichen Domänenzustände, deren optische Achsen jeweils angegeben sind und die Pfeile die Bewegungsrichtung der Umwandlungsisotherme. (W) und (W') bezeichnen Beispiele für die beobachteten deformationsfreien W- und W'-Domänengrenzen. Sie sind aus energetischen und strukturellen Gründen stark begünstigt (s. Abschnitt 5.5.2). An einigen Stellen (Beispiele: P) weisen die ersten „Keime" der Phase II, die in die Matrix der Phase III vordringen, deformationsfreie Orientierungen der hexagonal-orthorhombischen Phasengrenze in den {110}-Ebenen des jeweiligen orthorhombischen Gitters auf (s. Abschnitt 5.5.4). Abgesehen davon folgt die Phasengrenze auch im Rahmen der hier gewählten Mikroskopauflösung etwa dem durch das Temperaturprofil vorgegebenen Verlauf der Umwandlungsisotherme.*

In Abbildung 5.2.8 a-c ist ein Ausschnitt einer weiteren Kristallplatte nach der vollständigen Umwandlung in Phase II zu sehen. In den Teilaufnahmen befindet sich jeweils einer der Domänenzustände in Auslöschungsstellung.

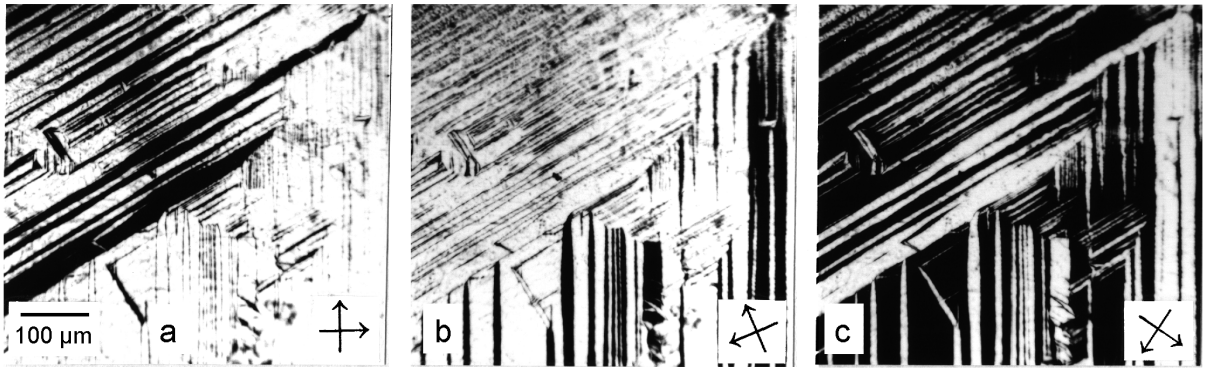



*Abbildung 5.2.8 a-c: Domänenstruktur einer anderen dünnen (0001)-Platte nach der vollständigen Umwandlung III→II bei ca. 750 K. In den drei Teilaufnahmen befindet sich jeweils ein Domänenzustand in Auslöschungsstellung. Die Orientierungen des Polarisators und des Analysators sind jeweils in Form von Pfeilen angegeben. Orientierungen der Kristallachsen wie bei Abbildung 5.2.7*

Im Heizmikroskop konnte auch das feine Domänenarrangement nach der Phasenumwandlung I→II optisch aufgelöst werden. Beim Übergang entstanden die „Keime“ der orthorhombischen Phase zunächst in Form feiner Nadeln bzw. Lamellen parallel zu den orthorhombischen {110}-Ebenen. Die {110}-Ebenen sind die deformationsfreien Orientierungen der Phasengrenzen III–II und I–II (vgl. Abschnitt 5.5.4 und [Bou 86]). Im weiteren Verlauf der Umwandlung arrangierten sich die Domänen kreuzweise. Ihre Grenzen verlaufen dann hauptsächlich parallel und senkrecht zu derjenigen hexagonalen <100>-Richtung, die der Richtung des Temperaturgradienten am nächsten steht. Es wurden auch in diesem Fall meistens {110}- und {310}-Grenzen beobachtet, die jedoch weniger exakt ausgebildet waren, als nach der Umwandlung III→II. Der direkte Vergleich der beiden Domänenanordnungen ist nur eingeschränkt möglich, da sich die Phasengrenze technisch bedingt beim Aufheizen von Phase III konkav (d.h. nach innen gekrümmt) und beim Abkühlen von Phase I konvex (d.h. nach außen gekrümmt) in Bezug auf die Phase II orientiert. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß sich die Domänenstruktur auch bei der gleichen Krümmung der Phasengrenze unterscheiden würde. Von Zhang wurde nach der Umwandlung I→II im Heizmikroskop die gleiche Domänenstruktur beobachtet, wie in Abbildung 5.2.9 [Zha 86a]. Er arbeitete vermutlich ebenfalls mit einem radialsymmetrischen Temperaturprofil, macht hierzu jedoch keine Angaben.

Drei Aufnahmen einer anderen (0001)-Platte (Abbildung 5.2.10) zeigen, daß nach dem Phasenübergang I→II, ebenso wie nach dem Phasenübergang III→II, überwiegend die beiden Domänenzustände entstehen, deren Achsensysteme um etwa $+30^o$ oder $-30^o$ in Bezug auf die Normale der Phasengrenze gedreht sind. Die Bewegungsrichtung der Phasengrenze wurde hier ebenso gewählt wie in der vorherigen Abbildung.

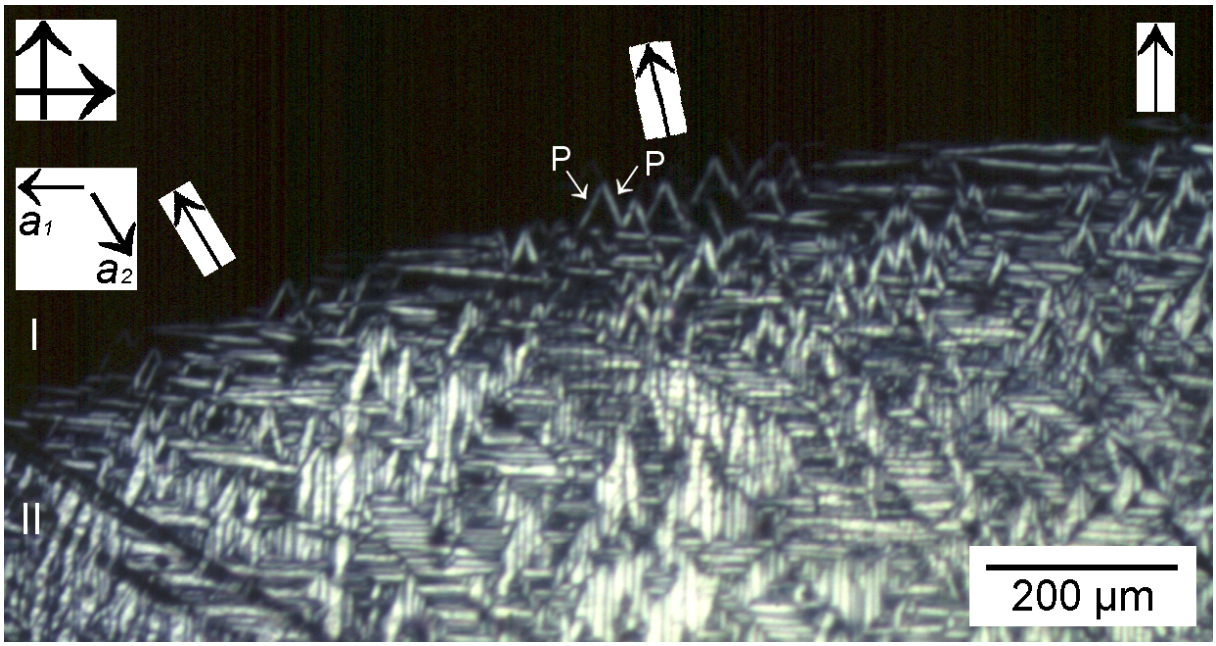



*Abbildung 5.2.9: $KLiSO_4$-(0001)-Platte während der Phasenumwandlung I→II im radialsymmetrischen Temperaturgradienten; Pfeile: Bewegungsrichtung der Umwandlungsisotherme beim Kühlen. Die ersten „Keime“ der Phase II, die in die Matrix der Phase I vordringen, bilden deutlich erkennbare deformationsfreie hexagonal-orthorhombische Phasengrenzen in den orthorhombischen {110}-Ebenen aus (Beispiele: P). Die Keime der verschiedenen Domänenzustände wachsen beim langsamen gerichteten Abkühlen weiter, bis Phase I ganz verdrängt ist und die deformationsfreien Domänengrenzen in Phase II voll ausgebildet sind. Da die strukturellen Veränderungen, die Umwandlungsenthalpie und die Hysterese beim Phasenübergang II↔I kleiner als beim Phasenübergang III↔II sind, treten die kristallographisch bevorzugten deformationsfreien Phasengrenzen beim Übergang II↔I relativ betrachtet deutlicher in Erscheinung. Sie werden in geringerem Maße durch andere energetische Effekte überdeckt.*

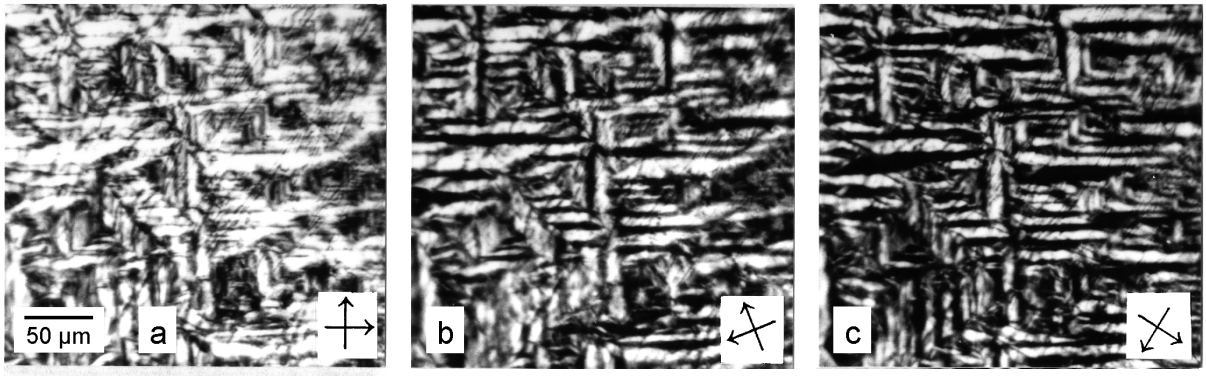



*Abbildung 5.2.10 a-c: Domänenstruktur einer anderen dünnen (0001)-Platte nach der vollständigen Umwandlung I→II bei ca. 850 K. In den drei Teilaufnahmen befindet sich jeweils einer der Domänenzustände in Auslöschungsstellung. Die Orientierungen des Polarisators und des Analysators sind jeweils in Form gekreuzter Pfeile angegeben. Orientierungen der Kristallachsen wie bei Abbildung 5.2.7*

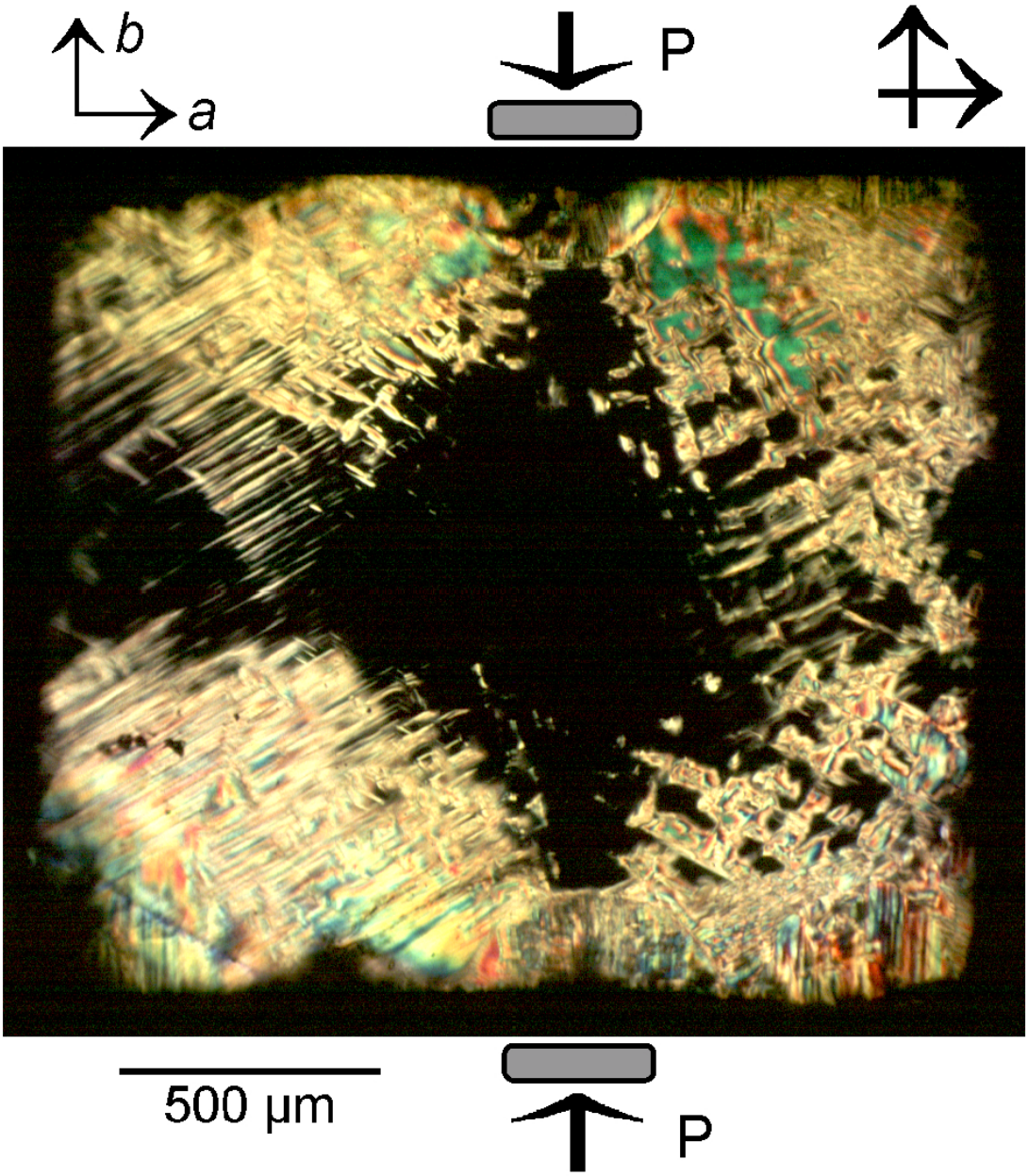



*Abbildung 5.2.11: Eindomäniger Bereich in einer (001)-Platte der Phase II. Er wurde durch einen uniaxialen Druck (P) erzeugt, der kurz vor dem Aufnahmezeitpunkt mit einer Pinzette auf die Probe ausgeübt wurde. Das Achsensystem oben links bezeichnet die Orientierung dieses Bereichs. Der Polarisator und der Analysator wurden so ausgerichtet, daß sich der durch den Druck erzeugte Domänenzustand in Auslöschungsstellung befand. Die Probentemperatur betrug ca. 850 K.*

Abbildung 5.2.11 verdeutlicht die Ferroelastizität der Phase II. Auf die dargestellte, ca. 600 $\mu$m dicke Kristallplatte wurde nach erfolgter Umwandlung III↔II im Mikroskop-Heiztisch ein uniaxialer Druck mit einer Pinzette auf die gekennzeichneten Stellen ausgeübt. Der Druck wurde in Richtung der ehemaligen hexagonalen [100]-Richtung aufgebracht, die mit der [010]-Richtung eines Domänenzustandes der Phase II zusammenfällt. Ab ca. 30 bar formierte sich in der Mitte der Kristallplatte ein eindomäniger Bereich dieses Domänen-

zustandes und vergrößerte sich mit zunehmendem Druck. Die Domänenanordnung blieb auch nach dem Wegfall des Drucks erhalten und konnte auf diese Weise einfach fotographiert werden. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse von Sorge und Hempel [Sor 86]. Ventura *et al.* erhielten mit einem Druck, der entlang einer ehemaligen hexagonalen <100>-Richtung angelegt wurde, ebenfalls eindomänige Kristalle. Zwei der drei Domänenzustände blieben übrig, wenn der uniaxiale Druck in $<1\bar{2}0>$-Richtung angelegt wurde [Ven 96].

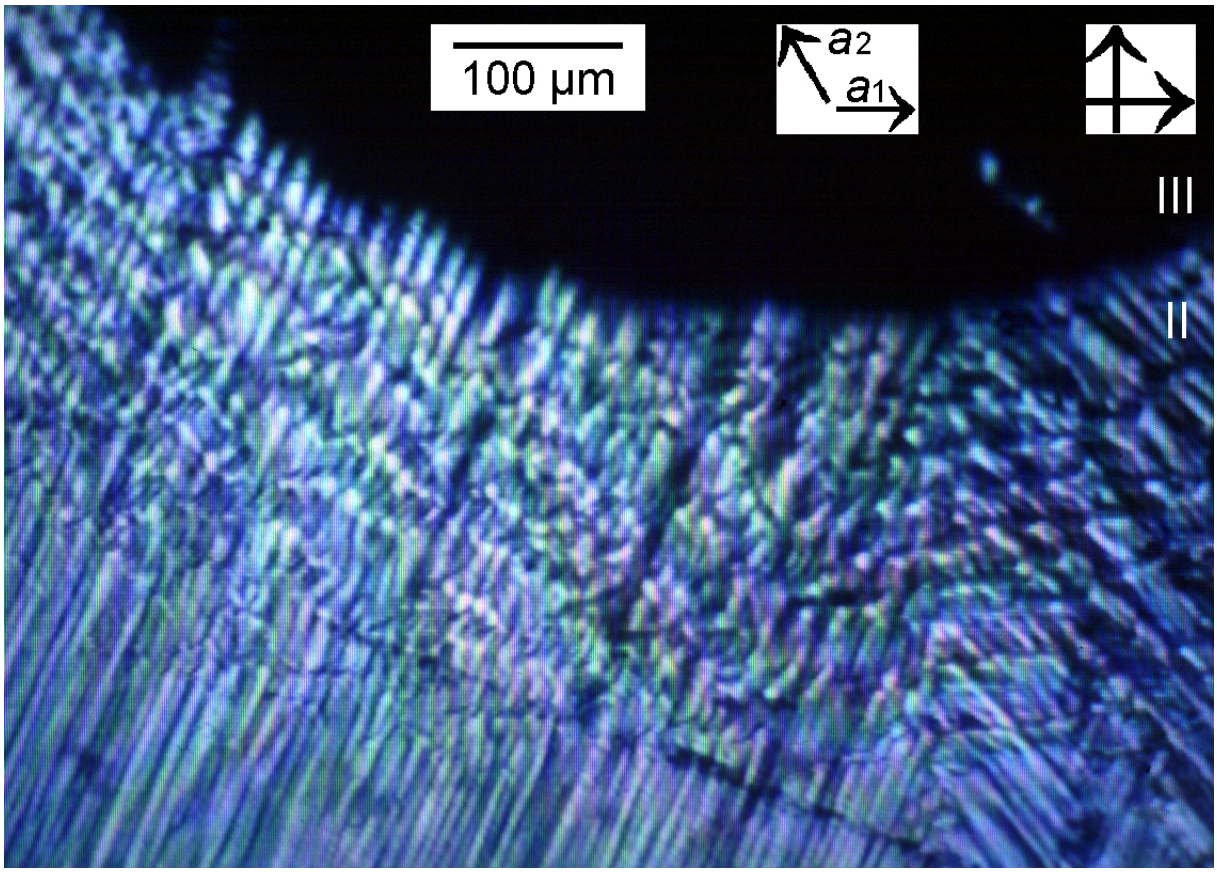



*Abbildung 5.2.12: Momentaufnahme der Videodokumentation einer (0001)-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II, Geschwindigkeit der Phasengrenze ca. 1* $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$*. Die Koordinatenangaben beziehen sich auf das hexagonale Gitter der Phase III.*

Der von Jennissen im Verlauf der Phasenumwandlung III→II beobachtete Kontrastsaum, der wie eine Zwischenphase aussieht [Jen 90], wurde während der eigenen Experimente nur bei sehr schnellem Aufheizen und in (0001)-Platten beobachtet, die dicker als 200 $\mu$m waren. Damit kann die Vermutung ausgeschlossen werden, daß eine inkommensurable Zwischenphase entsteht. Der Effekt zeigt sich unabhängig davon, ob die Kristalle chromdotiert sind oder nicht. Offensichtlich handelt es sich um einen Prozeß der Domänenumorientierung, bei dem sich die während der schnellen Umwandlung zunächst entstehenden, unregelmäßig geformten, energetisch ungünstigen Domänengrenzen in die stabilen {110}- bzw. {310}-Grenzen umordnen. Die Breite des Saumes hängt stärker von der Umwandlungsgeschwindigkeit als vom Temperaturgradienten ab. Abbildung 5.2.12 zeigt die Momentaufnahme einer Videodokumentation der erstmaligen Phasenumwand-

lung III→II einer (0001)-Platte. Die Phasengrenze bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$.

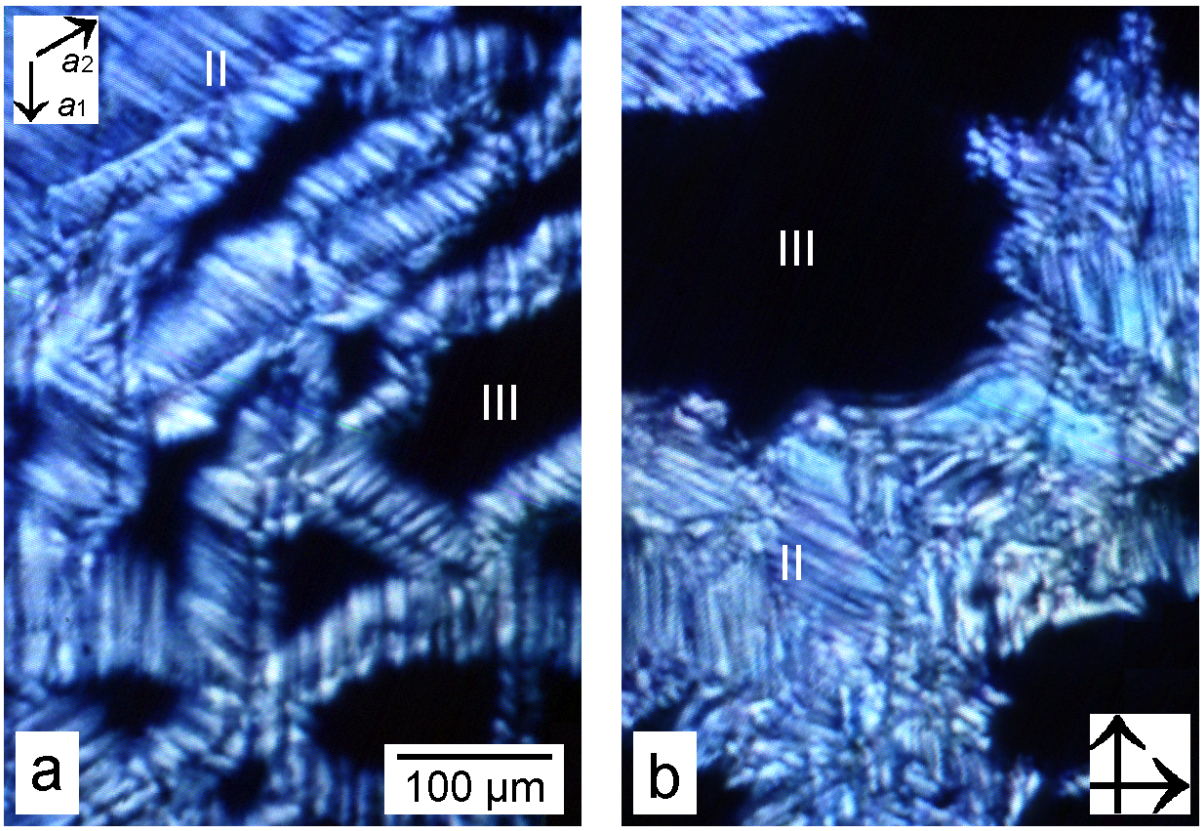



*Abbildung 5.2.13 a: Momentaufnahme der Videodokumentation der Platte von Abb. 5.2.12 während der zweiten Phasenumwandlung III→II, Geschwindigkeit der Phasengrenze ca. 1 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$; b: Momentaufnahme der Videodokumentation derselben Platte während der schnellen Rückumwandlung II→III, Geschwindigkeit der Phasengrenze ca. 5 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Die Koordinatenangaben beziehen sich auf das hexagonale Gitter der Phase III.*

Bei noch schnellerem Heizen dringt die ferroelastische Phase II in Form gezackter Lamellen in die Matrix der Phase III ein. Dieser Effekt wird stärker, wenn der Kristall bereits zum wiederholten Mal die Umwandlung durchläuft, und tritt sogar schon bei niedrigeren Heizraten auf. Der Kristall enthält dann bereits viele Defekte, die die Keimbildung der Phase II begünstigen. Abbildung 5.2.13 a zeigt die gleiche Platte während ihrer zweiten Phasenumwandlung III→II mit etwa gleicher Heizrate. Auch das sehr schnelle Abkühlen aus Phase II führt dazu, daß sich Keime der Phase III an verschiedenen Stellen bilden. Abbildung 5.2.13 b zeigt eine Momentaufnahme der Phasenumwandlung II→III nach dem plötzlichen Abschalten der Heizung. Die Phasengrenze bewegte sich hier mit ca. 5 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$.

### 5.2.2 Synchrotron-Laue-Topographie der Domänen und der Phasengrenzen

Aus Synchrotron-Laue-Topogrammen, die von verschieden orientierten $KLiSO_4$-Platten während der Umwandlungszyklen angefertigt wurden, sollten weitere Informationen über die Phasenübergänge und insbesondere über die Orientierungsbeziehungen der Domänen der Phase II gewonnen werden.

In Abbildung 5.2.14 sind die Topogramme einer senkrecht zum Strahl orientierten $(1\bar{2}10)$-Platte während ihrer erstmaligen Phasenumwandlung III→II zu sehen. Es handelt sich um eine durch den Keim geschnittene Platte des gleichen Kristalls, aus dem auch die in den Abbildungen 5.1.3 und 5.1.4 dargestellte Platte präpariert wurde. Der obere, ungefähr hufeisenförmige Teil der Platte, befindet sich noch in Phase III. Von diesem Teil sind noch die ursprünglichen Topogramme vorhanden und in einigen Reflexen sind die Wachstumsdomänen zu sehen. Am deutlichsten sind sie in der Abbildung im Reflexpaar $21\bar{3}4$ - $12\bar{3}4$ bzw. in den symmetrisch äquivalenten Reflexpaaren zu erkennen (Beträge der Strukturfaktoren $F = 18.6$ bzw. $F = 6.6$ [Chu 72 a]). Der untere Teil der Platte ist bereits in Phase II umgewandelt. Von ihm erscheinen die zum Teil überlappenden Reflexe der drei ferroelastischen Domänenzustände. Durch den Übergang von der hexagonalen zur primitiven orthorhombischen Elementarzelle entstehen auch neue Reflexe an Positionen, an denen bei Phase III keine Intensität vorhanden ist. Außerdem führt der Übergang von der hexagonalen zur orthorhombischen Metrik zu einer Verzerrung des Gitters. Dem hexagonalen Winkel von $\gamma = 120^o$ entspricht in der orthorhombischen Zelle ein Wert von $\delta = 120.50^o$ (s. Abbildung 5.2.15). Dieser Wert ergibt sich auf der Grundlage der von Beckers angegebenen Gitterkonstanten ($a = 9.1548$ Å, $b = 5.2326$ Å, $c = 8.6992$ Å; präzise Röntgenpulvermessung bei 873 K) [Bec 92b]. Die Transformation der Achsensysteme zweier Domänenzustände läßt sich entweder durch eine $119.50^o$-Drehung um $c$ oder durch eine Spiegelung an der (310)-Ebene (W-Grenze) beschreiben (vgl. Abschnitt 5.5.2). Die beiden reziproken Gitter lassen sich nicht genau zur Deckung bringen und die meisten Bragg-Reflexe erscheinen aufgespalten. Liegen im gleichen Kristall mehr als zwei Domänenzustände oder verschiedene Grenzflächenorientierungen vor, so kommt es an den Domänengrenzen zu Fehlanpassungen des Gitters, die durch ein günstiges Domänenarrangement sowie durch eine von Versetzungsbildung und -bewegungen begleitete plastische Verformung kompensiert werden. Die in hinreichend großen Kristallen üblicherweise entstehenden zahlreichen kleinen, miteinander verzahnten Domänen bilden als Folge dieses Gittermisfits eine Pseudo-Mosaikstruktur, die dazu führt, daß die meisten Topogramme verbreitert und verwaschen erscheinen. Am stärksten ausgeprägt ist die Verbreiterung von Reflexen des Typs $hk0$, $h00$ und $0k0$. Lediglich die $00l$-Reflexe bleiben scharf, da der Diffraktionsvektor in diesem Fall parallel zur gemeinsamen $c$-Achse der hexagonalen Phase III und aller drei ferroelastischen Domänenzustände verläuft. Topogramme in $hkl$-Reflexen mit kleinen Indizes in $h$ und $k$, aber großem $l$ sind ebenfalls kaum verbreitert. Auch in solchen Reflexen sind die lamellenförmig parallel zur $c$-Achse angeordneten Domänen der Phase II sowie der starke kinematische Kontrast an der Phasengrenze zu sehen, der durch die lokal besonders starke Gitterverzerrung hervorgerufen wird (Beispiel: $10\bar{1}6$-Reflex; in Abbildung 5.2.14 markiert mit 3).

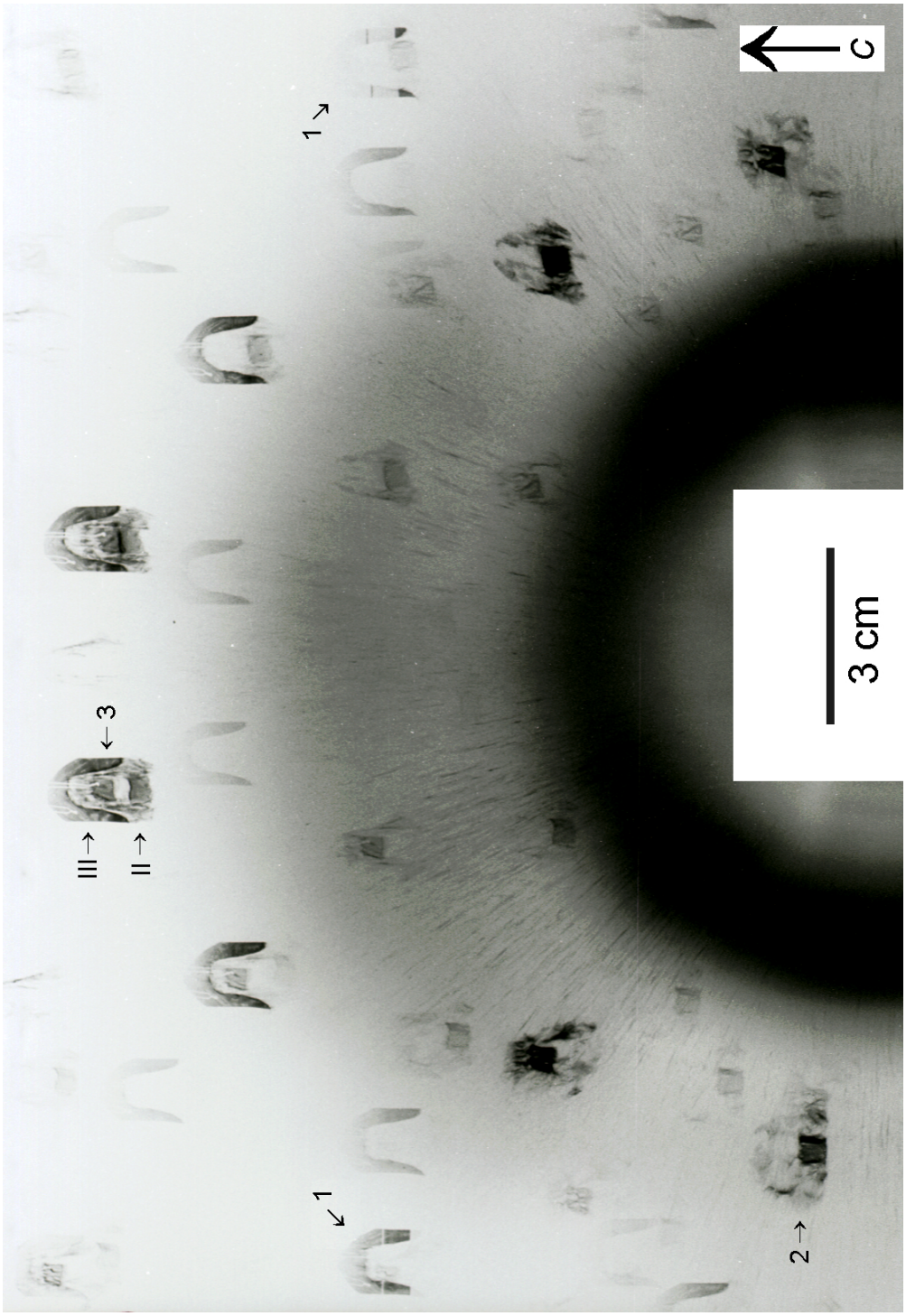



*Abbildung 5.2.14: „Pattern“ der Synchrotron-Laue-Topogramme einer chromdotierten $KLiSO_4$-$(1\bar{2}10)$-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II im Temperaturgradienten von ca. 7 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{cm}}$. Der obere hufeisenförmige Teil der Kristallplatte befindet sich gerade noch in der Raumtemperaturphase III und hat sich gegenüber dem „as grown“-Zustand nicht verändert. (1) In den Reflexen $12\bar{3}4$ bzw. $21\bar{3}4$ sind seine Wachstumsdomänen noch zu sehen. Der untere Teil der Kristallplatte befindet sich bereits in Phase II. Die Topogramme seines Domänennetzwerks erscheinen verwaschen und verbreitert (Beispiel: 2). $00l$-Reflexe zeigen keine und dicht zu $00l$ benachbarte Reflexe nur eine*

*geringe Verbreiterung, da die c-Achse nicht aufspaltet und ihre Richtung in beiden Phasen beibehält. (Beispiel: Reflex $10\bar{1}6$ (3) bezogen auf das hexagonale Gitter). Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film beträgt 23.5 cm.*

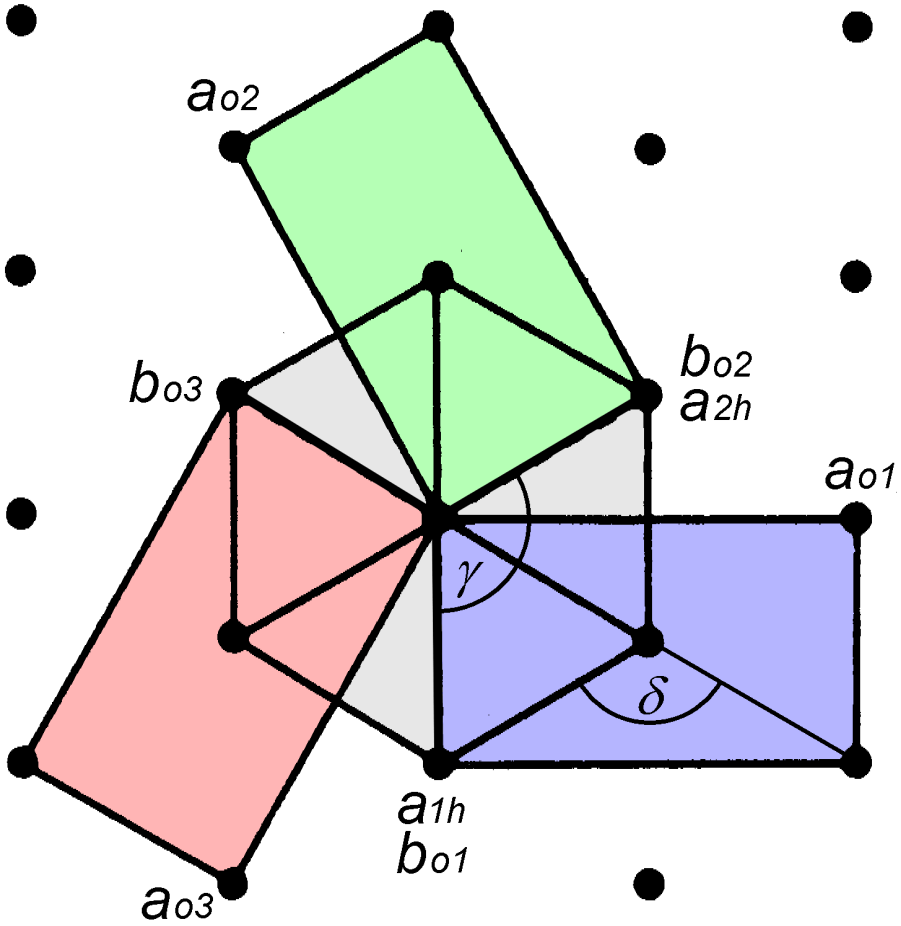



*Abbildung 5.2.15: Skizze der Orientierungen der drei orthorhombischen Elementarzellen ($a_o$, $b_o$) in Bezug auf die hexagonale Zelle ($a_{1h}$, $a_{2h}$), Blickrichtung [001] auf die gemeinsame c-Achse*

In Abbildung 5.2.16 sind weitere Laue-Topogramme derselben Platte zu sehen, nachdem die Probentemperatur wieder abgesenkt wurde. In Bild a befindet sich der unterste Teil der Platte immer noch in Phase II und in Bild b ist sie nach der vollständigen Rückumwandlung in die Phase III zu sehen. Es fällt auf, daß die Topogramme der Bereiche, die bereits in Phase II umgewandelt waren, in Phase III immer noch verwaschen und leicht aufgespalten erscheinen. Dies zeigt, daß es im Zuge der ferroelastischen Domänenbildung auch zur plastischen Verformung kommt und selbst nach der Rückumwandlung in Phase III eine Mosaikstruktur zurückbleibt. Bei der plastischen Verformung entstehen viele neue Versetzungen, die daran zu erkennen sind, daß der untere Bereich der Platte insgesamt eine stärkere Schwärzung des Films hervorruft. Außerdem fällt auf, daß die großen vor dem Aufheizen vorhandenen Wachstumsdomänen des Kristalls fast unverändert wieder erscheinen. Dies liegt daran, daß noch Anteile aller großen eingewachsenen Domänen in Phase III verblieben sind, die sich während der Rückumwandlung in ihren noch vor-

handenen Orientierungszuständen wieder vergrößerten und somit reproduzierten. Dieses Phänomen trat nicht in allen Kristallen so deutlich und ausgeprägt auf. Nachdem dieselbe Platte ein zweites Mal vollständig in Phase II aufgeheizt und abermals in Phase III abgekühlt wurde, war ein ähnliches Netzwerk neuer Domänen vorhanden, wie es in Abbildung 5.2.6 b zu sehen ist. Es ist in 5.3 im Zusammenhang mit der Analyse der Zwillingsgesetze abgebildet (Abbildungen 5.3.2 und 5.3.3).

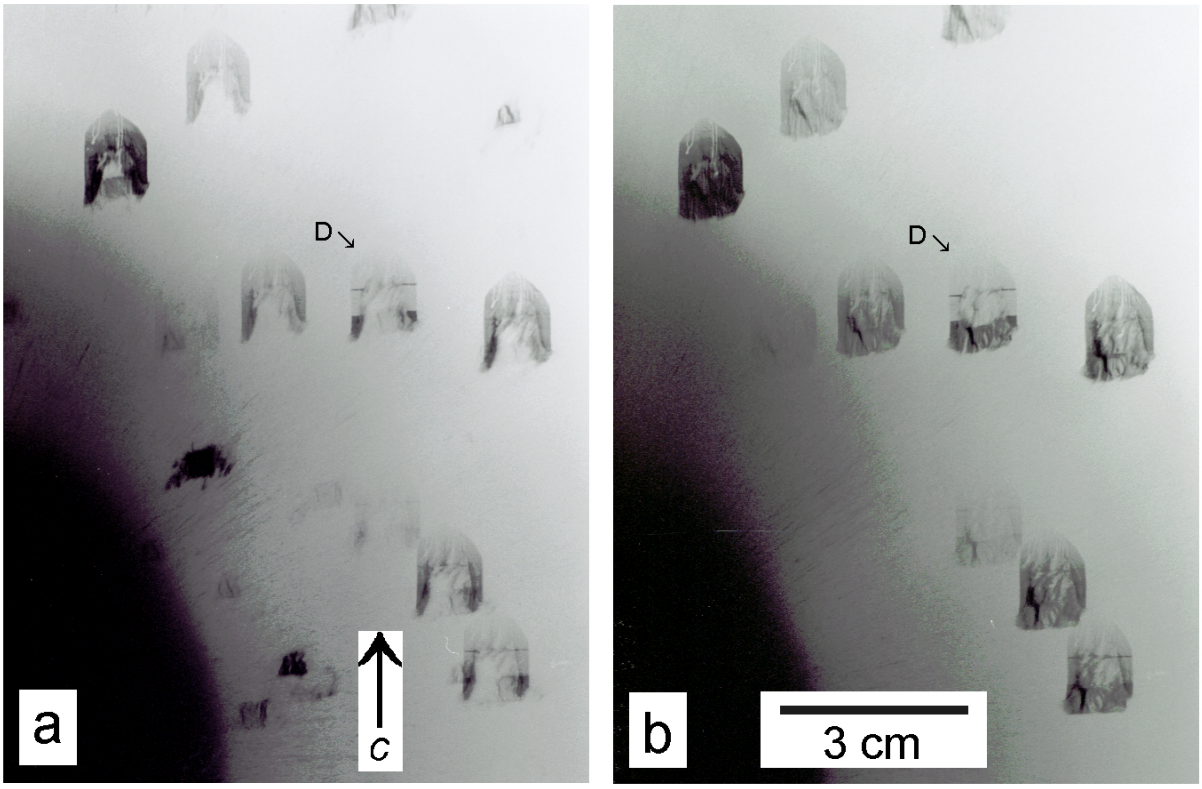



*Abbildung 5.2.16: Topogramme derselben (1$\bar{2}$10)-Platte nach der teilweisen (a) bzw. vollständigen (b) Rückumwandlung in Phase III. Die abgebildeten Ausschnitte entsprechen etwa dem rechten Teil von Abbildung 5.2.14. (D) m ∥ [001]-Domänen, abgebildet im Reflexpaar 12$\bar{3}$4 - 21$\bar{3}$4, Abstand zwischen Kristallplatte und Film 23.5 cm*

Abbildung 5.2.17 zeigt eine andere (1$\bar{2}$10)-Platte während der Phasenumwandlung III→II. Die beiden Topogramme wurden gezielt in den Reflexen 0004 und 30$\bar{3}$0, bezogen auf das hexagonale Gitter, aufgenommen. Im scharfen 004-Reflex des schon in Phase II umgewandelten Bereichs ist die streifenförmige Anordnung der ferroelastischen Domänen parallel zur *c*-Achse sowie der kinematische Beugungskontrast der Phasengrenze zu sehen. Starke kinematische Kontraste in der Umgebung der scharfen Phasengrenze sind für Phasenübergänge erster Ordnung typisch und entstehen aufgrund der ausgeprägten lokalen Gitterdeformation. Sie können beim $KLiSO_4$ jedoch nur in Reflexen beobachtet werden, die nicht oder nur wenig aufspalten, da sonst auch die Phasengrenze verwaschen und stark aufgeweitet ist. Der Reflex 0004 bzw. 004 wurde bei einem Beugungswinkel $\Theta = 11^o$ aufgenommen. Daraus ergibt sich für die Wellenlänge ein Wert von $\lambda = 0.82$ Å. Neben dem dominanten Streubeitrag des Reflexes 0004 ($F = 59.7$ in Phase III [Chu 72a]) sind durch das polychromatische Spektrum (0.39 Å $\leq \lambda \leq$ 2.2 Å) auch Beiträge der Reflexe 0002

($F = 24.3$), 0006 ($F = 18.2$) und 0008 ($F = 6.8$) überlagert. Vergleichbares gilt für den 004-Reflex der Phase II. 00$l$-Reflexe mit $l = 2n + 1$ sind in beiden Phasen ausgelöscht.

Die an den Netzebenen $30\bar{3}0$ bzw. den entsprechenden Netzebenen 600, $\bar{3}\bar{3}0$ und $\bar{6}00$ der drei orthorhombischen Domänenzustände gebeugte Strahlung überlagert sich zum in Abbildung 5.2.17 b dargestellten teils scharfen, teils aufgespaltenen Topogramm. Aus dem Winkelbetrag der Aufspaltung ergibt sich die maximale Verkippung der Domänen zu $\pm 0.8^o$ in Bezug auf das ursprüngliche Gitter. Dieser Wert ist etwas größer als der anhand der reinen zuvor genannten Gitterverzerrung erwartete Betrag von $\pm 0.50^o$ und könnte durch das zusätzliche Verbiegen der Platte und die Ausbildung der komplizierten Mosaikstruktur mit den vielen, ineinander verzahnten Domänen erklärt werden. Dafür spricht auch die schwache Verbreiterung der Topogramme, die nach dem Abkühlen des Kristalls in Phase III noch bestehen blieb (vgl. Abbildung 5.2.16 b). Der $30\bar{3}0$ Reflex wurde bei einem Beugungswinkel $\Theta = 13^o$ mit der Wellenlänge $\lambda = 0.79$ Å aufgenommen. Auch hier sind Beiträge der Reflexe $10\bar{1}0$ bis $60\bar{6}0$ vorhanden. Für die drei überlagerten orthorhombischen Reflexe galten entsprechend minimal abweichende Beugungswinkel und Wellenlängen.

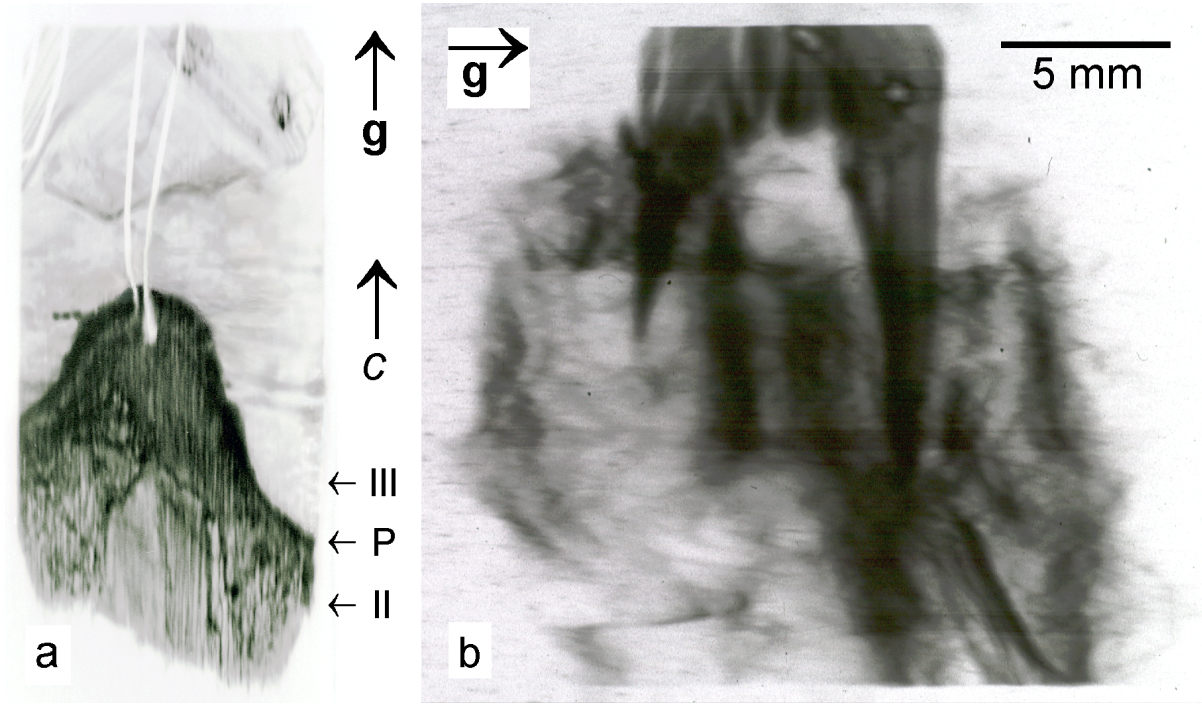



*Abbildung 5.2.17: Topogramme einer anderen $(1\bar{2}10)$-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II; a: Reflex 0004 (s. Text), $2\Theta = 22^o$; b: Reflex $30\bar{3}0$ (s. Text), $2\Theta = 26^o$; Temperaturgradient bei beiden Aufnahmen ca. 10 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{cm}}$, Abstand zwischen Kristallplatte und Film 23.5 cm, (**g**) Diffraktionsvektoren, (P) Phasengrenze. In Aufnahme b ist die Umwandlung bereits etwas weiter fortgeschritten als in Aufnahme a.*

Abbildung 5.2.18 zeigt dieselbe Platte nach weiterem Aufheizen im Verlauf der Phasenumwandlung II→I im $30\bar{3}0$-Reflex (bezogen auf die hexagonale Zelle). Der untere Bereich der Platte befindet sich bereits in Phase I. Durch ihre wiederum hexagonale Metrik kommt

es zu einer Abnahme der Verbreiterung. Werden, wie in Abbildung 5.2.14, viele Reflexe auf einmal aufgenommen, so ist zu erkennen, daß die in Phase II zusätzlich entstandenen Reflexe in Phase I wieder verschwinden. Außerdem nimmt die Gesamtintensität der gebeugten Strahlung ab. Die Platte verbog sich bei den hohen Temperaturen während des Phasenumwandlungszyklus III→II→I→II→III stärker als andere, die nur dem Zyklus III→II→III ausgesetzt wurden. Die Biegung war selbst auf Topogrammen, die nach dem vollständigen Abkühlen in Phase III aufgenommen wurden, noch deutlich zu erkennen.

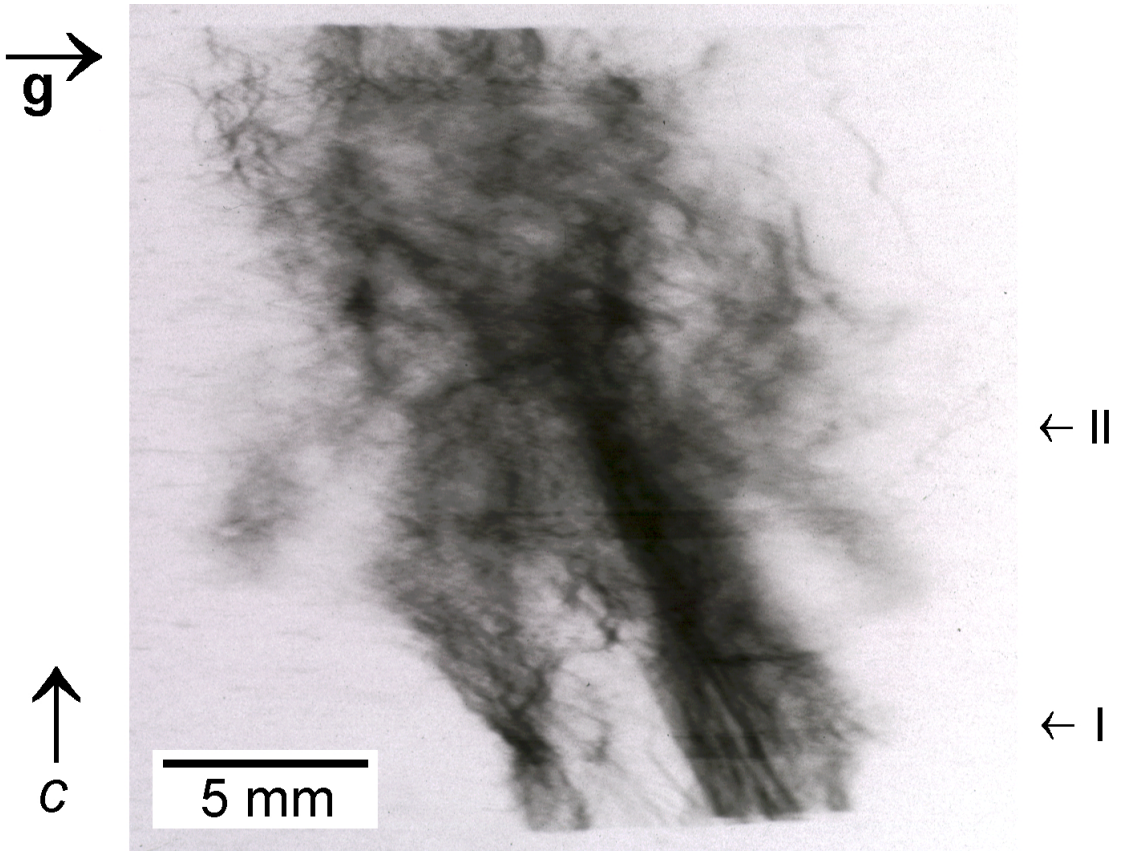



*Abbildung 5.2.18: Topogramm derselben $(1\bar{2}10)$-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung II→I im Reflex $30\bar{3}0$, $2\Theta = 26^o$; Temperaturgradient ca. 9 $\frac{K}{cm}$, Abstand zwischen Kristallplatte und Film 23.5 cm, (**g**) Diffraktionsvektor*

Das „Pattern“ der Laue-Topogramme einer orientierten (0001)-Platte während des Phasenübergangs III→II verdeutlicht die Anordnung der Reflexe in den reziproken Gittern der hexagonalen und den drei verschieden orientierten orthorhombischen Zellen am besten (Abbildung 5.2.19). Bei diesem Bild sind die ursprünglichen Reflexe der hexagonalen Phase an den seitlichen Rändern und die Reflexe der drei orthorhombischen Domänenzustände in der Mitte der Platte zu sehen. Auf die ehemaligen Reflexpositionen der Phase III fallen ebenfalls Reflexe der Phase II. Auf diesen Positionen überlagern sich jeweils drei Reflexe des Typs $hkl$ mit $h + k = 2n$ von allen orthorhombischen Domänenzuständen, wie es auch in Abbildung 5.2.17 b der Fall ist. Da die Elementarzelle der Phase II primitiv und nicht $C$-zentriert aufgebaut ist, entstehen weitere neue Reflexe, die sich in Bezug auf eine hexagonale Zelle nur mit Hilfe einer ($2a_1$, $2a_2$, $c$)-Überstruktur ganzzahlig indizieren lassen, wie es bei den Einkristallmessungen zur Strukturanalyse ausgenutzt wurde (s. 3.5

und 6.3). Diese Reflexe des Typs $hkl$ mit $h + k = 2n + 1$ und $l \neq 0$ besitzen für alle drei ferroelastischen Domänenzustände unterschiedliche Lagen, d.h. sie überlappen nicht. Sie lassen, wenn auch mit geringer Auflösung und aufgrund der Beugungsgeometrie verzerrt, die Domänenanordnung und die Volumenanteile der unterschiedlichen Domänenzustände erkennen. Beispiele sind der $50\bar{1}$-Reflex und seine symmetrisch äquivalenten Reflexe, die in der Abbildung für jeden der drei Domänenzustände markiert sind. Die Indizes aller Reflexe sind in Abbildung 5.2.20 abgebildet. Es sind sowohl die Indizes der Phase III als auch die aller Domänenzustände der Phase II getrennt dargestellt. Letztere wurden in Form von Drehungen um je $120^o$ ineinander transformiert.

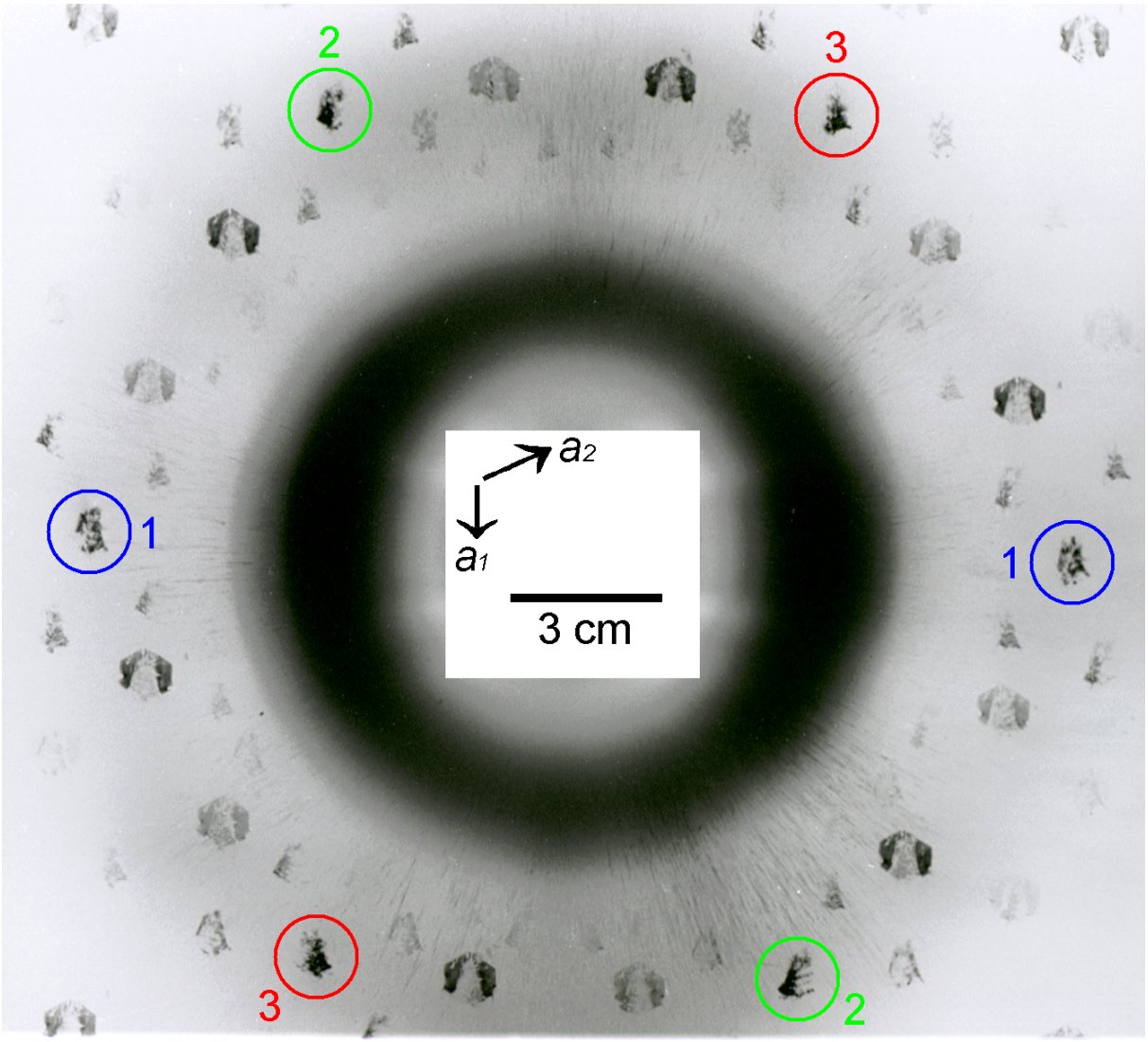



*Abbildung 5.2.19: Pattern der Synchrotron-Laue-Topogramme einer orientierten $KLiSO_4$-(0001)-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→II im Temperaturgradienten von ca. 10 $\frac{K}{cm}$. Mit 1, 2 und 3 sind die $50\bar{1}$- und $\bar{5}0\bar{1}$-Reflexe der entsprechenden Domänenzustände von Phase II markiert (vgl. Abbildungen 5.2.20 und 5.2.15). Abstand zwischen Kristallplatte und Film 23.5 cm. Das Achsensystem bezieht sich nur auf das hexagonale Gitter der Phase III. Die orthorhombischen Achsensysteme sind aus Abbildung 5.2.15 zu entnehmen.*

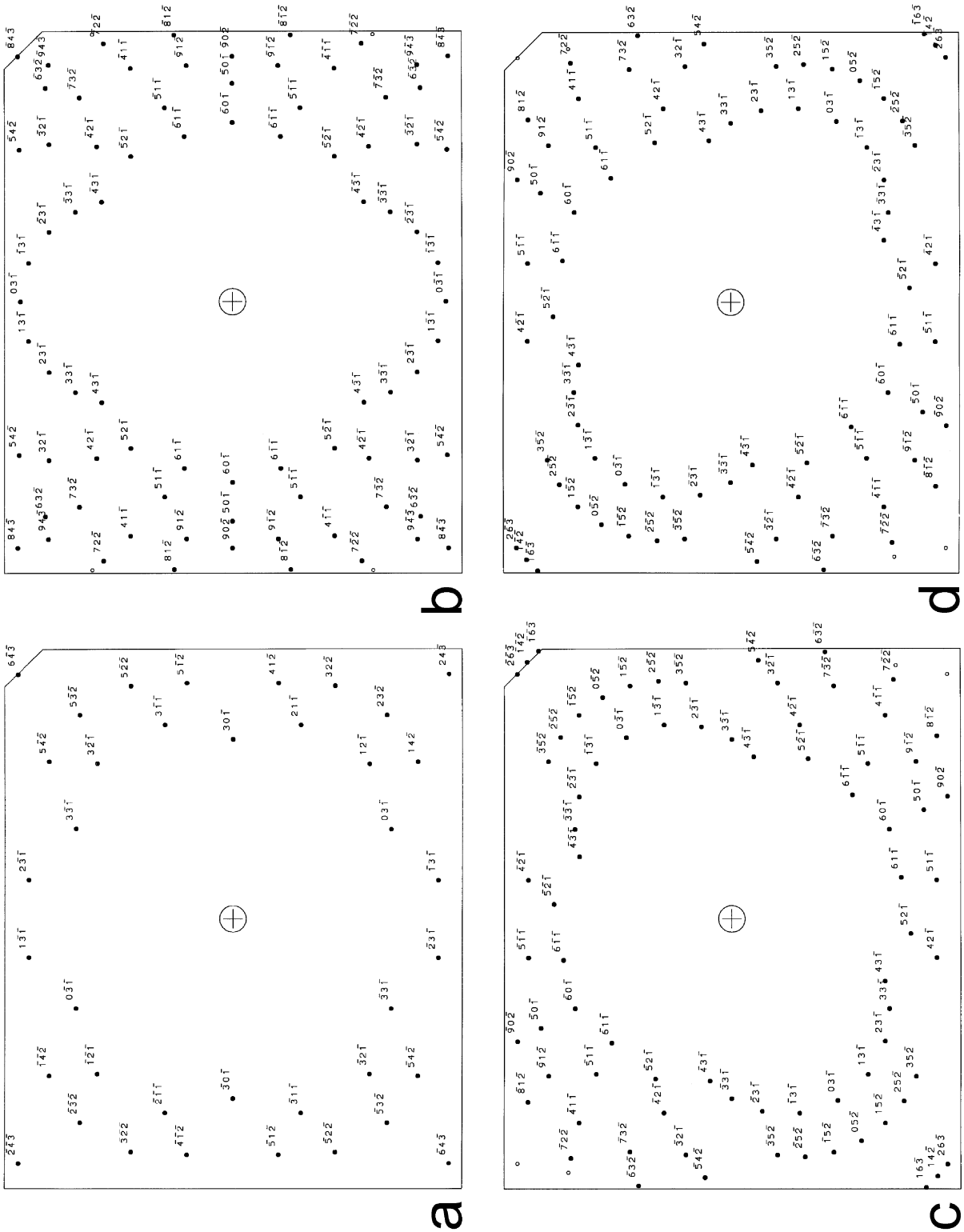



*Abbildung 5.2.20: Indizierung der Reflexe von Abbildung 5.2.19; a: hexagonale Phase III; b-d: die drei orthorhombischen Domänenzustände der Phase II (indiziert in Form einer Drehung von jeweils 120° um die gemeinsame c-Achse)*

### 5.2.3 Domänenstrukturen bei mehrfach wiederholten Umwandlungszyklen

Um festzustellen, ob bei mehrmaligen Phasenumwandlungszyklen bei hohen Temperaturen „Pinning“- oder „Memory“-Effekte der Domänenstrukturen vorliegen, wurden sowohl (0001)- als auch $(1\bar{2}10)$-Platten jeweils zweimal hintereinander den Umwandlungszyklen III→II→III und III→II→I→II→III ausgesetzt und dabei optisch untersucht. Die am Beispiel einer (0001)-Platte dargestellten Beobachtungen gelten für beide Plattenorientierungen gleichermaßen. Für den Phasenübergang III↔II wurde jeweils eine Hysterese von 10-12 K gemessen. Die Hysterese des Übergangs II↔I konnte nicht bestimmt werden, da die Kristallplatten aufgrund des hohen Temperaturgradienten der Heizkammer nicht vollständig in Phase I umgewandelt werden konnten (vgl. Abbildung 5.2.3).

Abbildung 5.2.21 zeigt die ferroelastische Domänenstruktur der (0001)-Platte, nachdem sie das erste Mal komplett in Phase II aufgeheizt wurde sowie das Muster der Domänen von Phase III nach dem Wiederabkühlen auf Raumtemperatur. In Abbildung 5.2.22 sind die entsprechenden Aufnahmen während und nach dem zweiten kompletten Heizzyklus zu sehen. Es fällt auf, daß die Domänen in beiden Fällen zwar dieselben typischen Verwachsungsebenen aufweisen, aber nicht exakt gleich angeordnet sind. Es liegt hier kein derartig ausgeprägter „Memory“-Effekt vor, wie er für die Domänen der Phase III nach dem Umwandlungszyklus III→IV→V→IV→III bei tiefen Temperaturen beobachtet wird (s. 5.4). Trotzdem sind im Vergleich der beiden Abbildungen sowohl für die Domänenstrukturen in Phase II als auch in Phase III Ähnlichkeiten und sogar einige Übereinstimmungen festzustellen. Daraus kann man folgern, daß sich die Domänengrenzen von Phase II zum Teil an Defekten orientieren, die während des ersten Phasenübergangs III→II entstehen und später bestehen bleiben. Die mit jedem weiteren Heizzyklus zunehmende Versetzungsdichte sorgt für einen entsprechenden Anstieg der Domänendichte. Auch die mechanischen Verspannungen in der Kristallplatte, die sich bei den verschiedenen Heizzyklen unter den gleichen experimentellen Bedingungen sehr ähnlich ausbildeten, haben einen prägenden Einfluß auf die Anordnung der ferroelastischen Domänen. Beim Vergleich der jeweiligen Teilbilder a und b fällt weiterhin auf, daß einige der Domänengrenzen in Phase III genau die gleiche Orientierung annehmen, wie zuvor Domänengrenzen der Phase II. Offensichtlich spielen die ferroelastischen Orientierungszustände eine Rolle im Mechanismus der meroedrischen Domänenbildung.

Die abgebildete Kristallplatte wurde bereits vor den hier beschriebenen kompletten Heizzyklen einmal teilweise in Phase II aufgeheizt und wieder in Phase III abgekühlt. Die Wachstums- und Umwandlungsdomänen vor und nach diesem Heizzyklus sind in den Abbildungen 5.3.11 und 5.3.12 dargestellt.

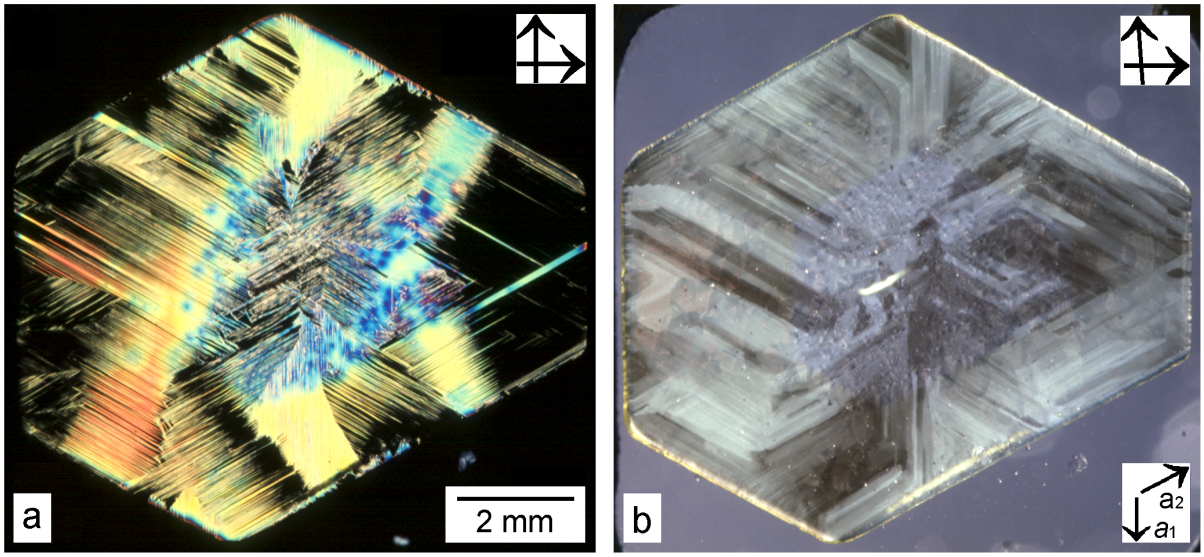



*Abbildung 5.2.21 a: Anordnung der ferroelastischen Domänen von Phase II nach der erstmaligen kompletten Phasenumwandlung III→II; b: Muster der Domänen in Phase III nach der Rückumwandlung II→III in derselben $KLiSO_4$-(0001)-Platte. Das in b angegebene Achsensystem bezieht sich auf das Gitter der Phase III. Es gilt auch für die folgenden vier Abbildungen.*

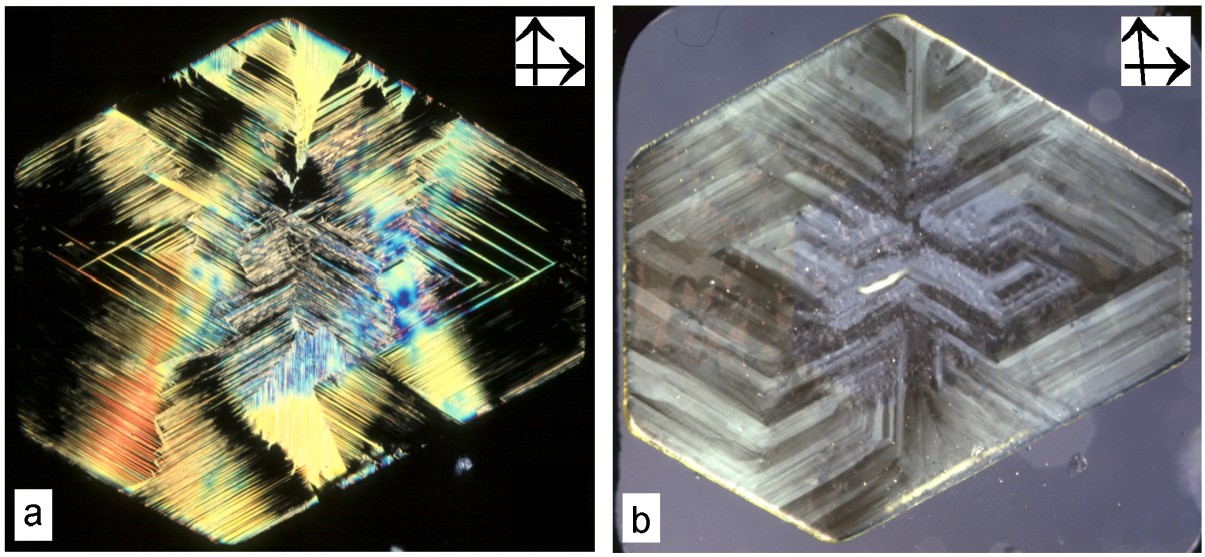



*Abbildung 5.2.22: Entsprechende Domänenanordnungen für einen zweiten Heizzyklus III→II→III*

In Abbildung 5.2.23 a ist dieselbe Platte zu sehen, nachdem sie zunächst erneut in Phase II, anschließend größtenteils in Phase I und schließlich wieder komplett in Phase II umgewandelt wurde. Teilbild b zeigt das Domänenmuster nach der vollständigen Rückumwandlung in Phase III. Die folgende Abbildung 5.2.24 zeigt die entsprechenden Zustände während und nach einem weiteren derartigen Heizzyklus. Bei beiden Abbildungen fällt im Vergleich mit den beiden vorhergehenden Bildern besonders auf, daß sich nicht nur die ferroelastischen Domänenstrukturen nach dem Phasenübergang III→II bzw. I→II,

sondern auch die meroedrischen Domänen nach dem anschließenden Wiederabkühlen in Phase III unterschiedlich anordnen. Nach den Zyklen III→II→I→II→III weisen sie ein geringeres durchschnittliches Volumen auf und sind unregelmäßiger geformt als nach den Zyklen III→II→III. Auch diese Beobachtung bestätigt, daß während des Phasenübergangs II→III Wechselwirkungen beider Domänenstrukturen auftreten. Für Plattenbereiche, die zuvor in Phase I umgewandelt waren, ist weder für die ferroelastischen Domänen der Phase II noch für die Domänen der Phase III ein „Memory“-Effekt zu erkennen.

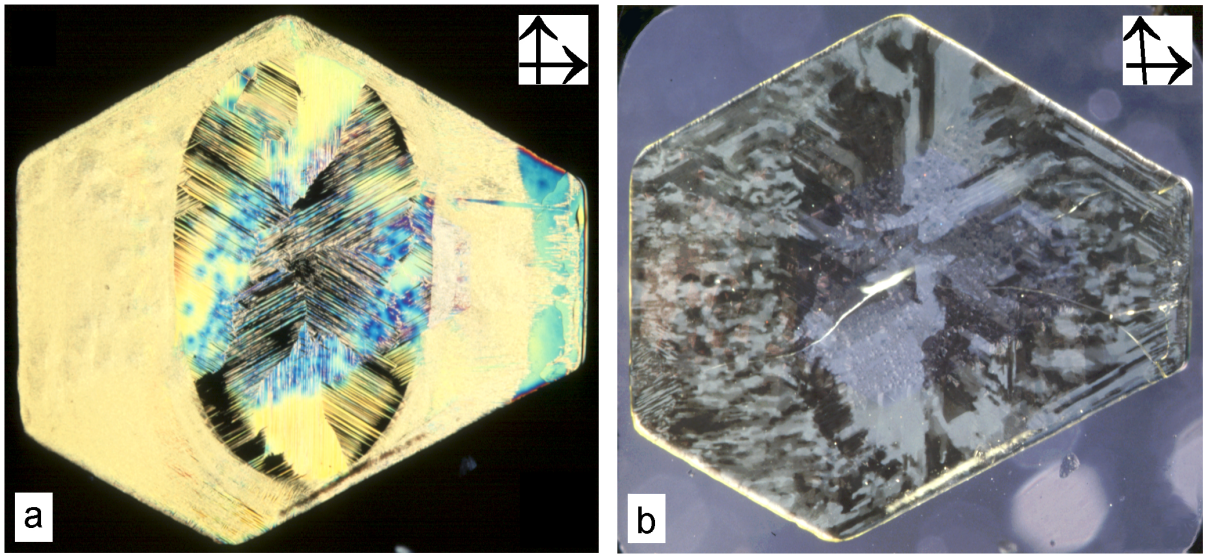



*Abbildung 5.2.23 a: Domänenanordnung in der Platte nach dem Phasenumwandlungszyklus III→II→I→II. Nur ein Teil der Platte befand sich in Phase I. b: Anordnung der meroedrischen Domänen nach dem Wiederabkühlen in Phase III*

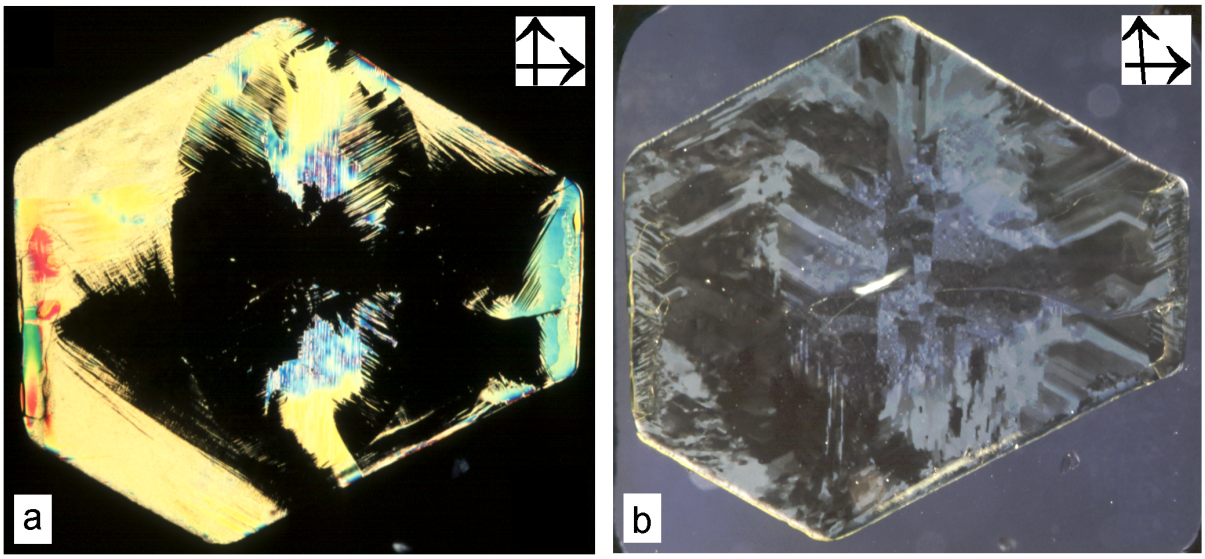



*Abbildung 5.2.24: Domänenanordnungen während und nach der Wiederholung des gleichen Zyklus*

Nach einem anschließenden letzten Umwandlungszyklus III→II→III entstanden wieder ähnliche Domänenstrukturen wie in den beiden ersten Abbildungen 5.2.21 und 5.2.22. Es konnte kein irreversibler Einfluß durch die Umwandlung in Phase I festgestellt werden. Die Ursache für die unterschiedliche Anordnung der Domänen von Phase III nach III→II→III bzw. III→II→I→II→III kann deshalb ausschließlich der Einfluß der Domänenanordnung in Phase II auf die Domänenbildung in Phase III sein, also ein indirekter Effekt der Umwandlung in Phase I.

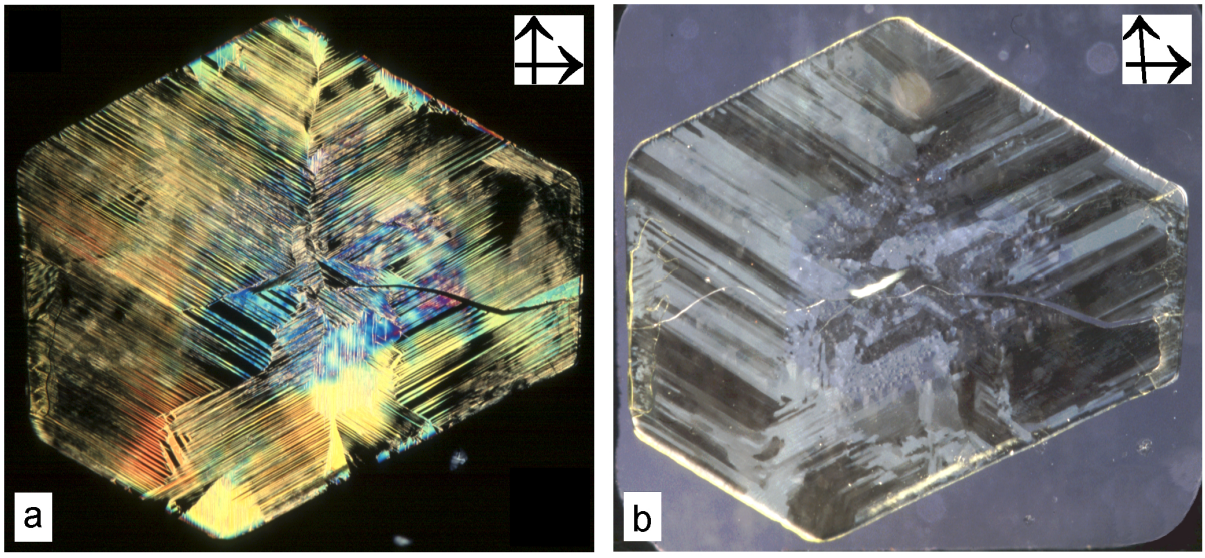



*Abbildung 5.2.25 a: Anordnung der ferroelastischen Domänen von Phase II nach einer erneuten Phasenumwandlung III→II; b: Muster der Domänen in Phase III nach der Rückumwandlung II→III derselben $KLiSO_4$-(0001)-Platte*

## 5.3 Polaritätsumkehr, Umwandlungszwillinge und umwandlungsbedingte Versetzungen in $KLiSO_4$ III

Wie bereits erwähnt, war einer der Schwerpunkte dieser Arbeit der Vergleich der Zwillingsdomänen der Raumtemperaturphase III bezüglich ihrer meroedrischen Zwillingsgesetze vor und nach den Phasenumwandlungszyklen III→II→III und III→II→I→II→III. Das Ziel der in diesem Abschnitt geschilderten experimentellen Untersuchungen bestand darin, festzustellen, ob es nach den Heizzyklen zur Polaritätsumkehr der $c$-Achse kommt, d.h. ob sich die Tetraeder während der Phasenumwandlungen nicht nur um $c$ drehen, sondern auch in $c$-Richtung (d.h. bezüglich (001)) umklappen können, wie es anhand der in Kapitel 6 bestimmten Raumgruppen $Pcmn$ und $P6_3/mmc$ der Phasen II bzw. I zu erwarten ist. Da beide Raumgruppen unpolar sind, mußte davon ausgegangen werden, daß die antipolaren Wachstumsdomänen der Phase III mit den Zwillingsgesetzen $m \perp [001]$ oder $2 \perp [001]$ in den Hochtemperaturphasen verschwinden und nach der Rückumwandlung in Phase III in veränderter Anordnung wieder auftreten. Ebenso war dies für die $m \parallel [001]$-Domänen zu erwarten, da beide genannten Raumgruppen ebenfalls Spiegelebenen parallel zur $c$-Achse als Symmetrieelemente beinhalten.

Zur Unterscheidung aller drei möglichen Zwillingsgesetze wurde die Tatsache ausgenutzt, daß Röntgenstrahlen infolge von Strukturfaktorunterschieden nur bei den beiden Zwillingsgesetzen $m \parallel [001]$ und $2 \perp [001]$ zu Kontrasten führen und Domänen der beiden Zwillingsgesetze $m \parallel [001]$ und $m \perp [001]$ im polarisierten Licht durch den umgekehrten Drehsinn der optischen Aktivität nachweisbar sind. Die optische Aktivität kann sowohl parallel als auch senkrecht zur optischen Achse zur Beobachtung von Domänen ausgenutzt werden [Kla 87a]. Bei senkrechter Ausrichtung dreht sich jedoch ihr Vorzeichen, d.h. der Drehsinn, um (Ortega *et al.*) [Ort 93].

Prinzipiell kann das Zwillingsgesetz jeder einzelnen Domäne in Bezug auf eine vorher definierte Ausgangsorientierung schon anhand eines Vergleichs von Röntgentopogrammen und optischen Aufnahmen vollständig ermittelt werden. Allerdings war es schwieriger als erwartet, das nach den Umwandlungszyklen neu entstandene Netzwerk feiner Domänen eindeutig zu analysieren und die Zwillingsgesetze aller Domänen festzustellen. Insbesondere die Röntgentopogramme waren durch die teilweise dominanten Kontraste starker Defekte schwierig zu interpretieren. Die nachfolgend abgebildeten Topogramme (Abbildung 5.3.2) mußten mit dem Lang-Verfahren außerdem in zwei Schritten aufgenommen und anschließend wieder zusammengesetzt werden, da die Kristallplatte wegen der nach den Temperaturzyklen zurückgebliebenen Biegung nicht auf einmal in Reflexionsstellung gebracht werden konnte. Mittels Synchrotron-Laue-Topographie konnte das feine Domänenmuster überhaupt nicht aufgelöst werden, da die Mosaikstrukturen aller Kristallplatten nach den Heizzyklen stets zu verwaschenen Topogrammen führten. Bei der Interpretation der Röntgentopogramme und optischen Aufnahmen war weiterhin zu berücksichtigen, daß kleine Domänen nicht die gesamte Dicke der Kristallplatten durchdringen und teilweise oder ganz überlappen. Ihre Kontraste überlagern sich entsprechend. In den optischen Abbildungen fällt ferner auf, daß die Domänenkontraste in den verschiedenen Wachstumssektoren unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Als Ursache hierfür kommen deren unterschiedliche Beträge des optischen Drehvermögens in Betracht, die z.B. von Sorge und Hempel nachgewiesen wurden [Sor 86].

Als Ergänzung zur Röntgentopographie und den optischen Untersuchungen wurde aufgrund dieser zahlreichen Probleme nach einem polaritätsempfindlichen Verfahren gesucht, um die antipolaren Domänen der Zwillingsgesetze $2 \perp [001]$ und $m \perp [001]$ direkt abbilden zu können. Da sich im Laufe der Experimente herausstellte, daß die zu diesem Zweck eingesetzte NLC-Methode nicht eindeutig polaritätsempfindlich ist, sondern auch $m \parallel [001]$-Domänen gleicher Polarität abbildet, wurde letztlich auf eine Messung des elektrooptischen Effekts zurückgegriffen (s. 3.4).

Abbildung 5.3.1 veranschaulicht die vier meroedrischen Domänenzustände der Phase III und die jeweils zur Abbildung und zum Nachweis geeigneten experimentellen Verfahren in Form einer graphischen Darstellung. Die vier meroedrischen Domänenzustände können in allen Verbindungen auftreten, die in der Raumgruppe $P6_3$ kristallisieren.

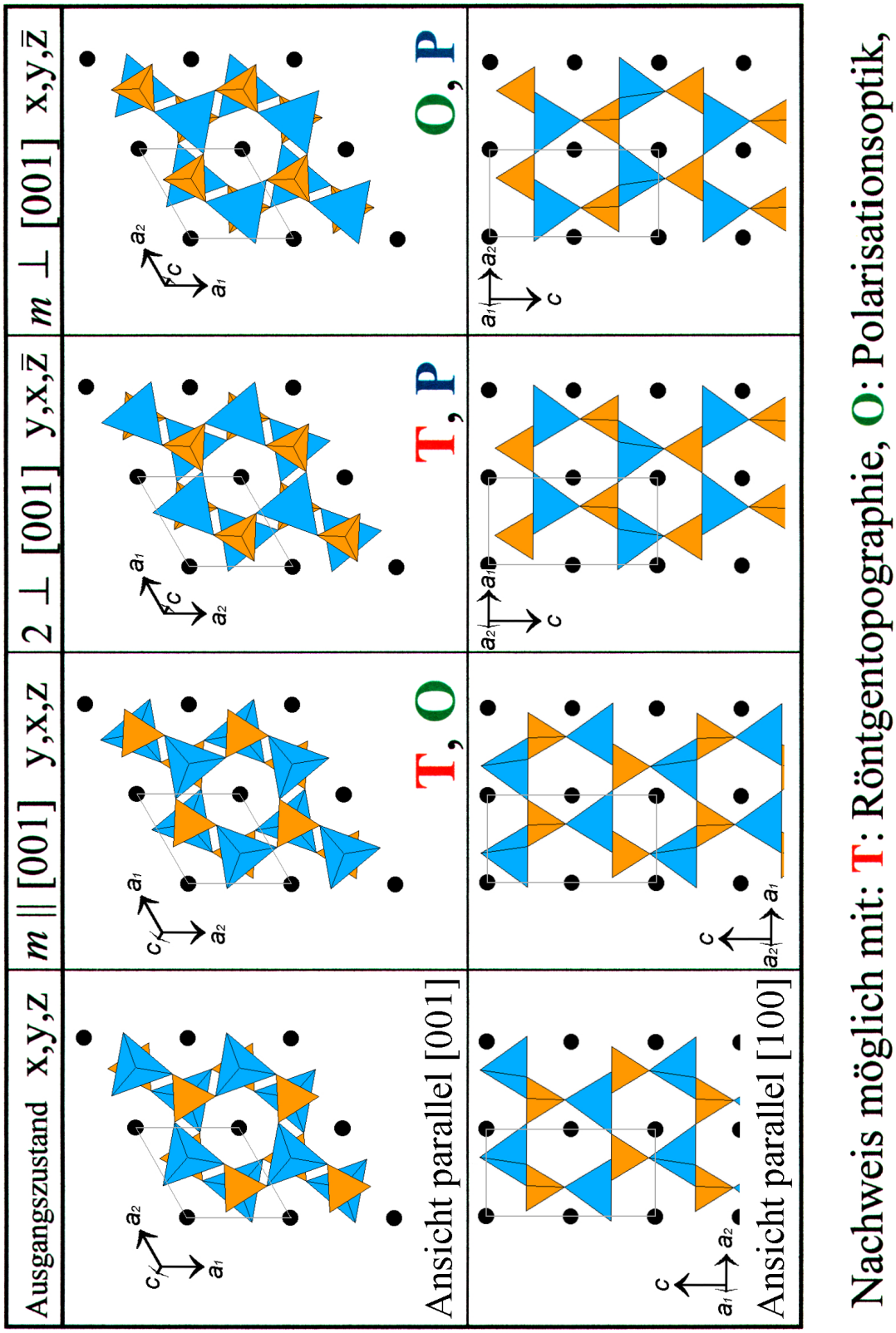



*Abbildung 5.3.1: Graphische Darstellung der vier möglichen meroedrischen Domänenzustände in Phase III in Verbindung mit den jeweiligen Untersuchungsmethoden, die sie gegenüber dem Ausgangszustand unterscheiden können; K: schwarz, $SO_4$-Tetraeder: orange, $LiO_4$-Tetraeder: blau*

### 5.3.1 Röntgentopographische und optische Untersuchungen

Die Abbildungen 5.3.2 und 5.3.3 zeigen Röntgentopogramme und polarisationsoptische Fotographien der Umwandlungsdomänen in einer $KLiSO_4$-$(1\bar{2}10)$-Platte. Es handelt sich um die in den Abbildungen 5.2.14 bis 5.2.16 Laue-topographisch charakterisierte Kristallplatte, nachdem sie nochmals vollständig in Phase II aufgeheizt und wieder in Phase III abgekühlt wurde. Beim Vergleich der optischen Aufnahmen und der Röntgentopogramme, die nach dem Lang-Verfahren in den Reflexpaaren $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$ und $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$ angefertigt wurden, zeigt sich, daß fast alle einigermaßen gut erkennbaren Domänen mit beiden Abbildungsverfahren gleichermaßen erscheinen. Es fällt allerdings auf, daß sich die Kon-

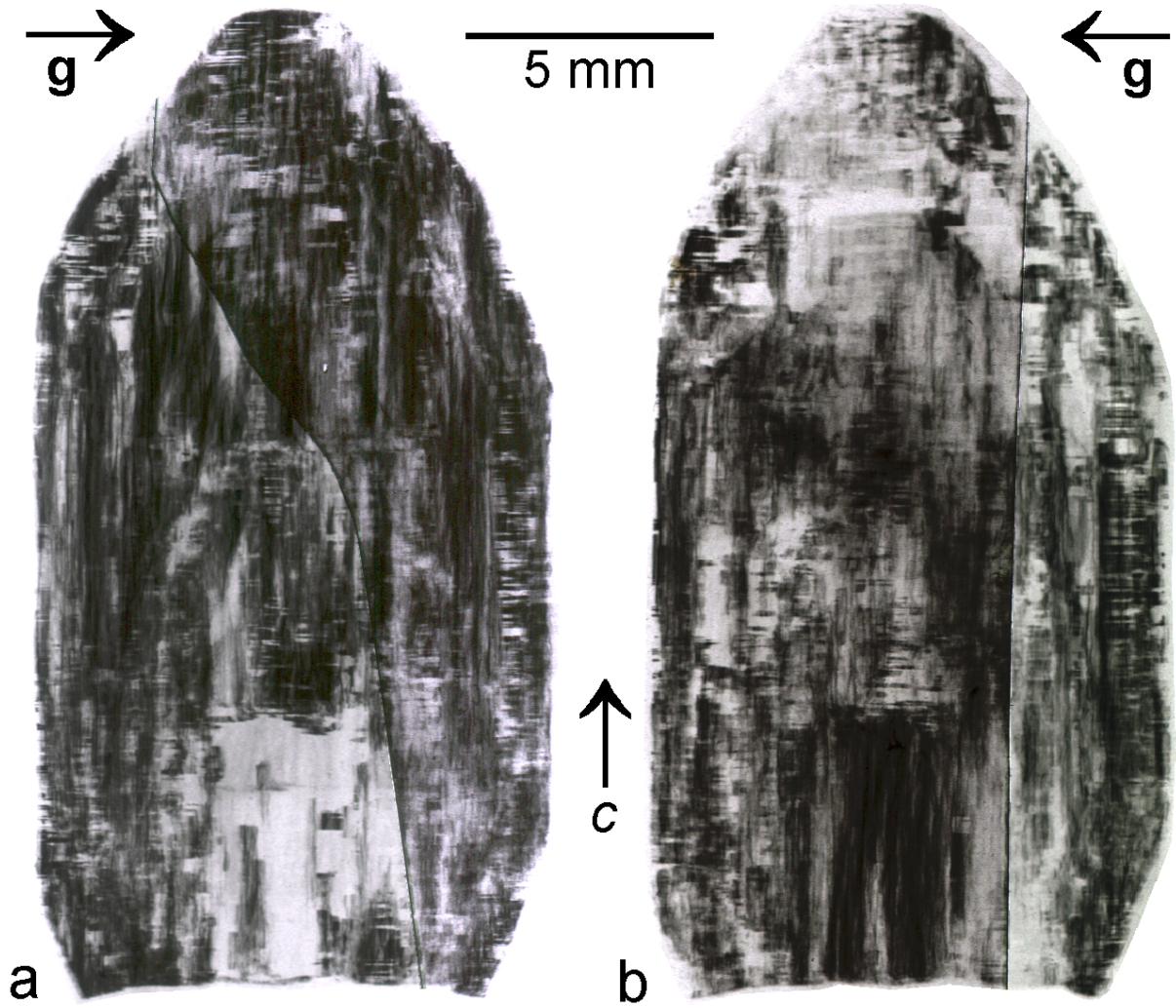



*Abbildung 5.3.2: Lang-Röntgentopogramme einer $(1\bar{2}10)$-Platte nach einem vollständigen Umwandlungszyklus III→II→III; a: Reflexpaar $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$; b: Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$. Da die Platte nach dem Heizzyklus etwas verbogen war, mußten die Topogramme jeweils in zwei Schritten mit sich um ca. 3 Winkelminuten unterscheidenden Orientierungen aufgenommen werden. Sie sind in den Darstellungen wieder übereinander montiert. (**g**) Diffraktionsvektoren*

traste bei den optischen Abbildungen im (0001)-Basissektor gegenüber den anderen Wachstumssektoren umgekehrt haben, während sie bei den Topogrammen gleichgeblieben sind. Dies bedeutet, daß ursprünglich eingewachsene Polaritätsgrenzen zwischen benachbarten Wachstumssektoren auch nach den Phasenumwandlungszyklen noch vorhanden sind und in dem neuen Domänennetzwerk ansonsten nur das Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ auftritt. Die erwartete Polaritätsumkehr konnte somit nicht anhand von neu gebildeten antipolaren Domänen beobachtet und bestätigt werden.

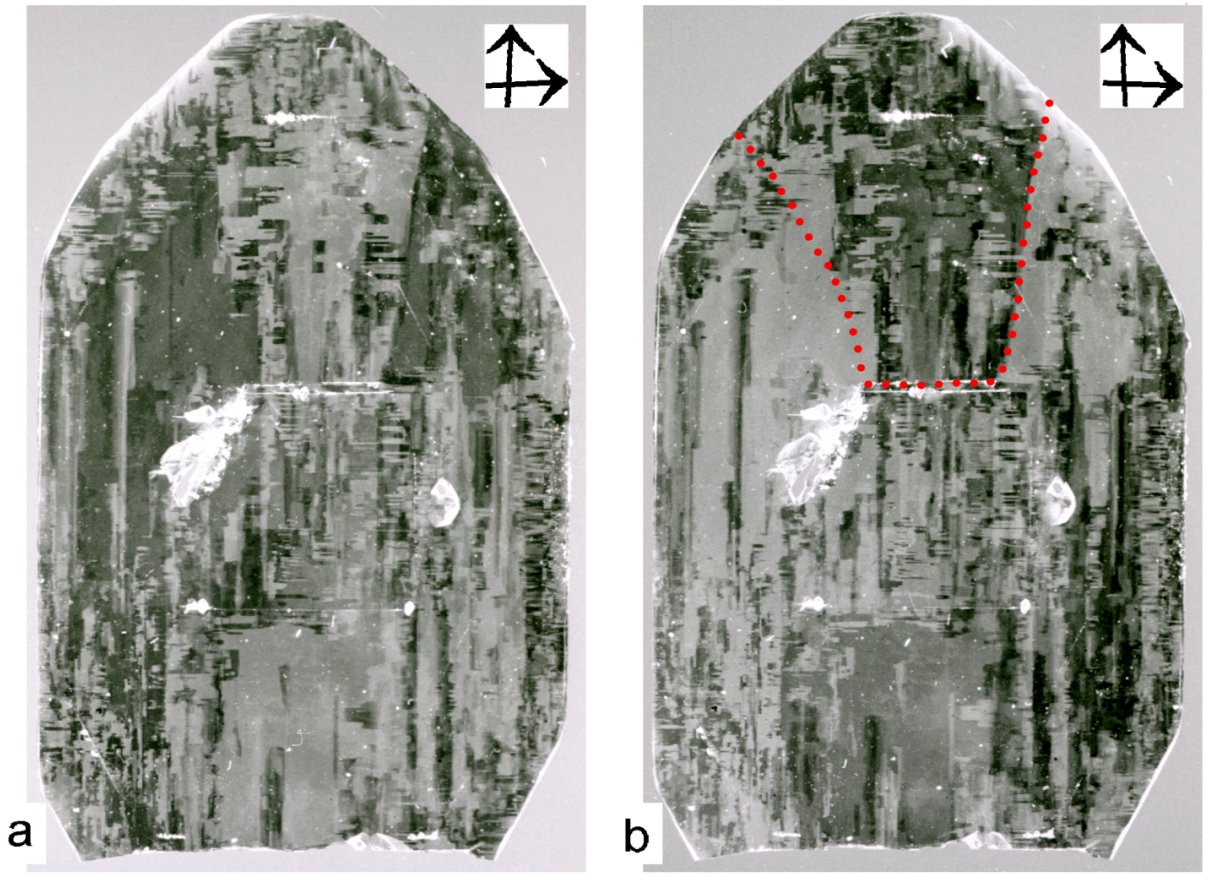



*Abbildung 5.3.3: Polarisationsoptische Aufnahmen derselben Platte mit komplementären Kontrasten. Die jeweiligen Einstellungen des Polarisators und des Analysators sind angegeben. Die Polaritätsgrenze entlang der (0001)-Wachstumssektorengrenze ist durch eine rot gepunktete Linie markiert.*

Außer dieser Kristallplatte wurden ebenso mehrere andere $(1\bar{2}10)$- und (0001)-Platten untersucht, die entweder dem Phasenumwandlungszyklus III→II→III oder dem Zyklus III→II→I→II→III unterzogen wurden. In vielen Fällen wurden die Platten nur teilweise in Phase II bzw. Phase I umgewandelt und anschließend wieder abgekühlt. So konnte untersucht werden, wie die neuen Domänen der Phase III bzw. Phase II beim Abkühlen an den noch nicht umgewandelten Bereichen anwachsen, und wie sich die Defekte bei der Phasenumwandlung III→II ausbilden. Außerdem verbogen sich die Platten auf diese Weise während der Heizzyklen weniger stark.

Auf Röntgentopogrammen der Reflexe 0004 und $30\bar{3}0$ einer $(1\bar{2}10)$-Platte, die teilweise in Phase II umgewandelt war, sind im entsprechenden Plattenbereich Defekte, die im Verlauf der Phasenumwandlung III→II entstanden sind, in Form einer deutlich erhöhten Intensität zu sehen. Die parallel zur *c*-Achse verlaufenden Kontraststreifen zeigen, daß sich diese Defekte verstärkt an den Grenzen der ferroelastischen Domänen von Phase II bilden. Die Endposition, welche die Phasengrenze während des Umwandlungszyklus erreicht hat, ist für beide Reflexe in Form einer Linie besonders dunklen Kontrasts zu sehen. Im $30\bar{3}0$-Reflex sind in dem in Phase III verbliebenen Teil der Platte Versetzungsschleifen zu erkennen, die bis zu mehreren Millimetern von der Phasengrenze entfernt in die Matrix der hexagonalen Struktur eindrangen. Ihre Dichte nimmt mit zunehmendem Abstand von der Phasengrenze ab. Die Versetzungen besitzen ausschließlich die Burgers-Vektoren <100>, da sie im 0004-Reflex nicht zu sehen sind. Dies ist verständlich, da die Gitterverzerrung beim Phasenübergang III↔II in [001]-Richtung am geringsten ausfällt [Chu 72a, Pie 88]. Die vielen Defekte und Versetzungsschleifen beweisen, daß sowohl Phase II als auch Phase III bei Temperaturen um 708 K plastisch verformbar sind.

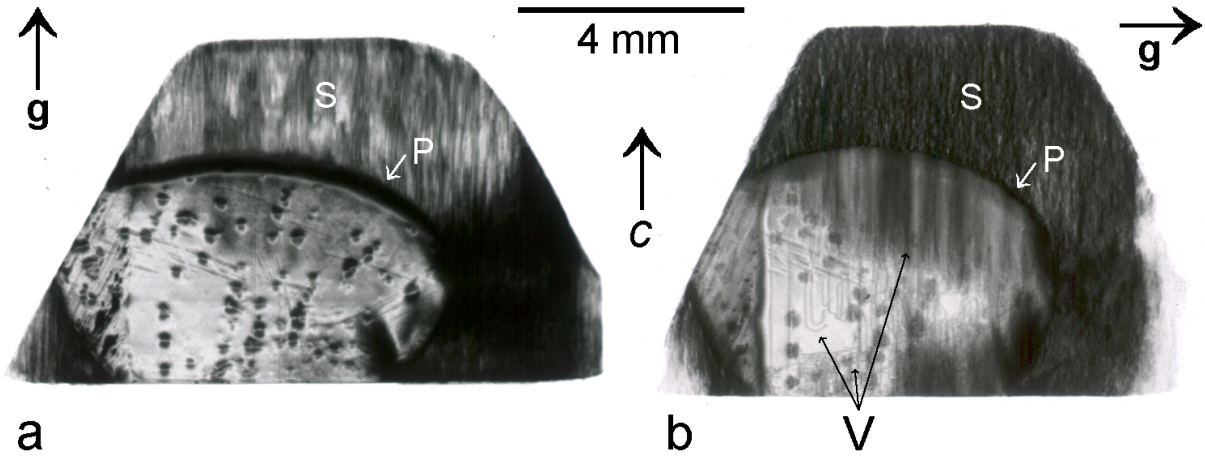



*Abbildung 5.3.4: Lang-Röntgentopogramme einer chromdotierten $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem sie zum Teil dem Phasenumwandlungszyklus III→II→III unterzogen wurde; a: 0004-Reflex; b: $30\bar{3}0$-Reflex; (V) Versetzungsschleifen, (P) Endzustand, den die Phasengrenze III–II während des Heizzyklus erreicht hat, (S) Streifenkontrast durch Defekte, die sich in erster Linie an den Domänengrenzen der Phase II gebildet haben, (**g**) Diffraktionsvektoren. Bei den dunklen Flecken im in Phase III verbliebenen Plattenbereich handelt es sich um Oberflächendefekte, die beim Polieren der Kristallplatte entstanden sind.*

Im 0004- und $30\bar{3}0$-Reflex einer $(1\bar{2}10)$-Platte, die komplett in Phase II und teilweise in Phase I umgewandelt war und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, sind der Streifenkontrast der ehemaligen ferroelastischen Domänenstruktur und die sehr hohe Defektdichte fast gleichmäßig im gesamten Kristall vorhanden. Die Endposition der Phasengrenze II–I ist nur anhand eines schwachen Kontrastsaumes zu erkennen (Abbildung 5.3.5).

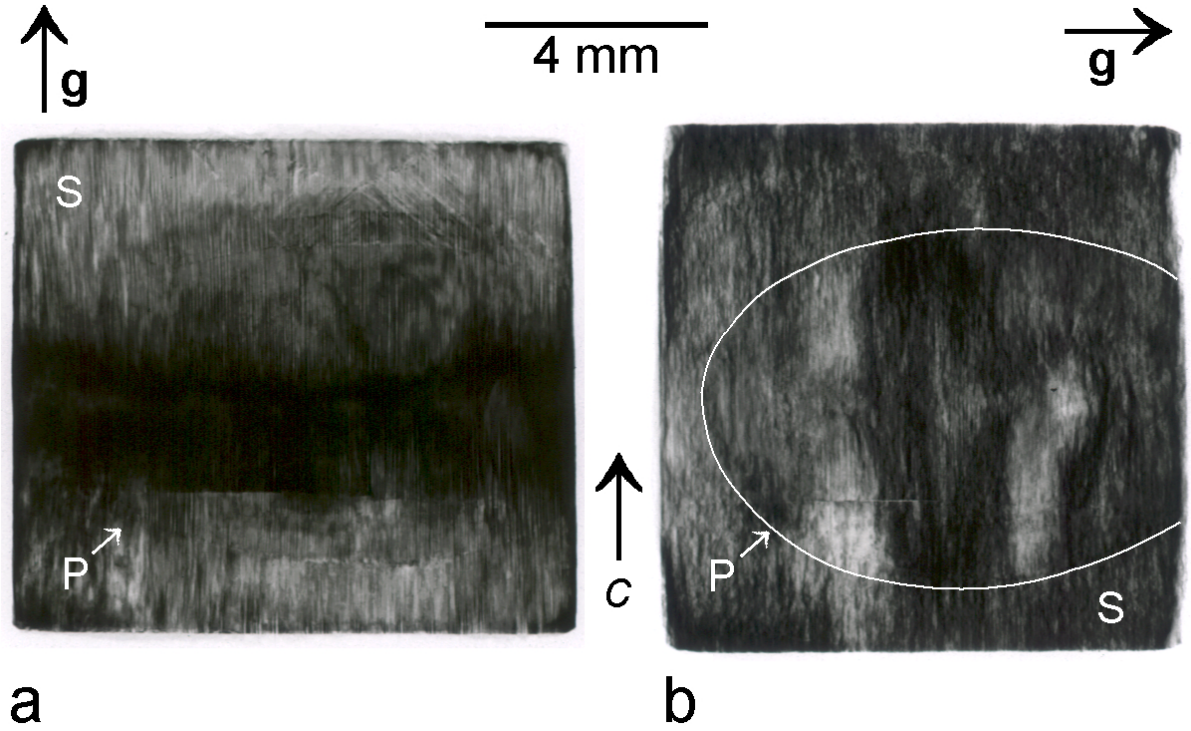



*Abbildung 5.3.5: Lang-Röntgentopogramme einer chromdotierten $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem sie zum Teil in Phase I umgewandelt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde; a: 0004-Reflex; b: $30\bar{3}0$-Reflex; (P) Endzustand, den die Phasengrenze II–I während des Heizzyklus erreicht hat, (S) Streifenkontrast durch in der gesamten Kristallplatte entstandene Defekte, die sich in erster Linie an den Domänengrenzen der Phase II gebildet haben, (**g**) Diffraktionsvektoren*

Die folgende Abbildung 5.3.6 zeigt die Röntgentopogramme zweier (0001)-Platten, die ebenso, wie zuvor beschrieben, teilweise in Phase II bzw. Phase I umgewandelt waren, jeweils im Reflex $03\bar{3}0$. Auch bei diesen Platten sind an den Streifenkontrasten der Defekte noch die Anordnungen der ehemaligen ferroelastischen Domänen zu erkennen. Das Topogramm derjenigen (0001)-Platte, die teilweise in Phase II umgewandelt war, läßt kaum Versetzungen erkennen, die in den in Phase III verbliebenen Bereich eingedrungen sind. Bei dieser Plattenorientierung werden die von der Gitterverzerrung hervorgerufenen Spannungen offensichtlich durch das Domänenarrangement besser kompensiert, als bei parallel zur *c*-Achse geschnittenen Platten. Bei der zweiten Platte ist der Endzustand der Phasengrenze II–I, wie bei der $(1\bar{2}10)$-Platte, nur in Form eines leichten Kontrastsaumes zu sehen.

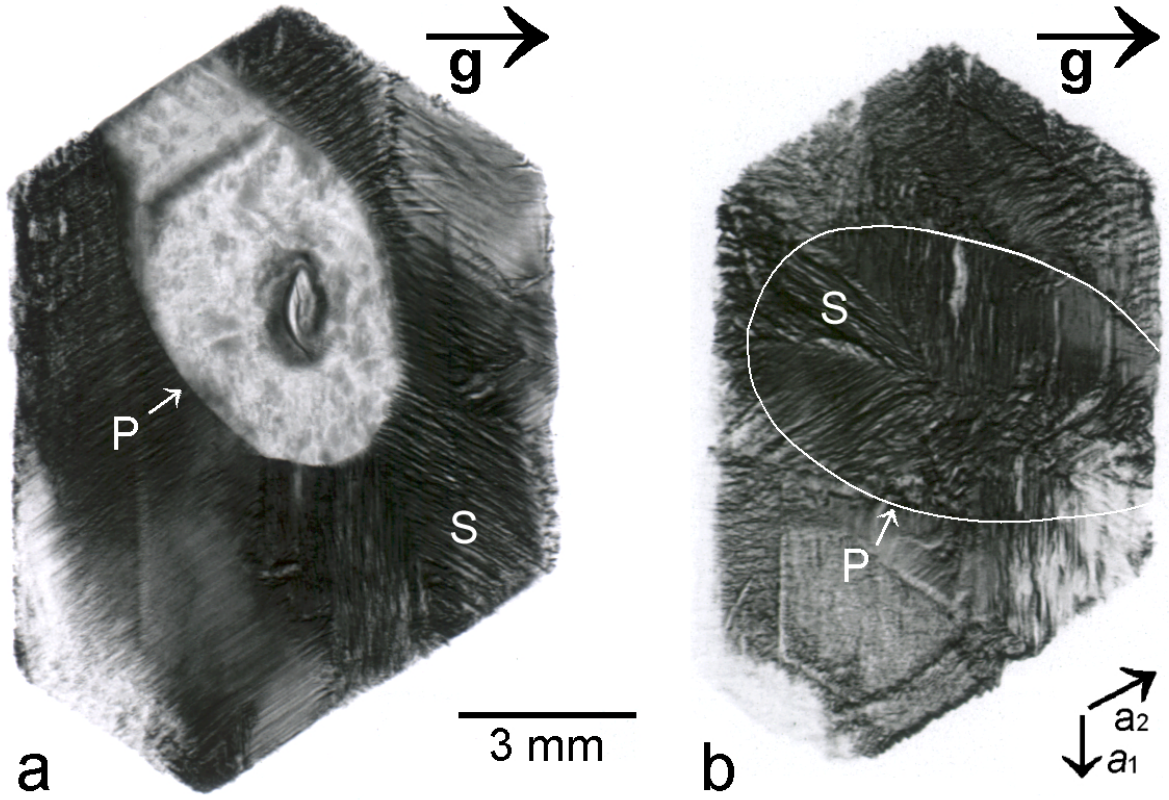



*Abbildung 5.3.6: Lang-Röntgentopogramme zweier chromdotierter (0001)-Platten aus dem gleichen Kristall im $03\bar{3}0$-Reflex; a: nach einem teilweisen Phasenumwandlungszyklus III→II→III; b: nach einem teilweisen Phasenumwandlungszyklus III→II→I→II→III; (P) Endzustände, die die Phasengrenzen III–II bzw. II–I während der Heizzyklen erreicht haben, (S) Streifenkontrast durch Defekte, die sich in erster Linie an den Domänengrenzen der Phase II gebildet haben, (**g**) Diffraktionsvektoren*

Die Domänen der $(1\bar{2}10)$-Platte aus Abbildung 5.3.4 sind in Abbildung 5.3.7 anhand von Röntgentopogrammen und in Abbildung 5.3.8 anhand von optischen Aufnahmen gezeigt. Der Vergleich zeigt, daß alle Domänen bei beiden Verfahren identische Kontraste erzeugen, d.h. hier liegt nur das Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ vor und es sind keine antipolaren Domänen vorhanden.

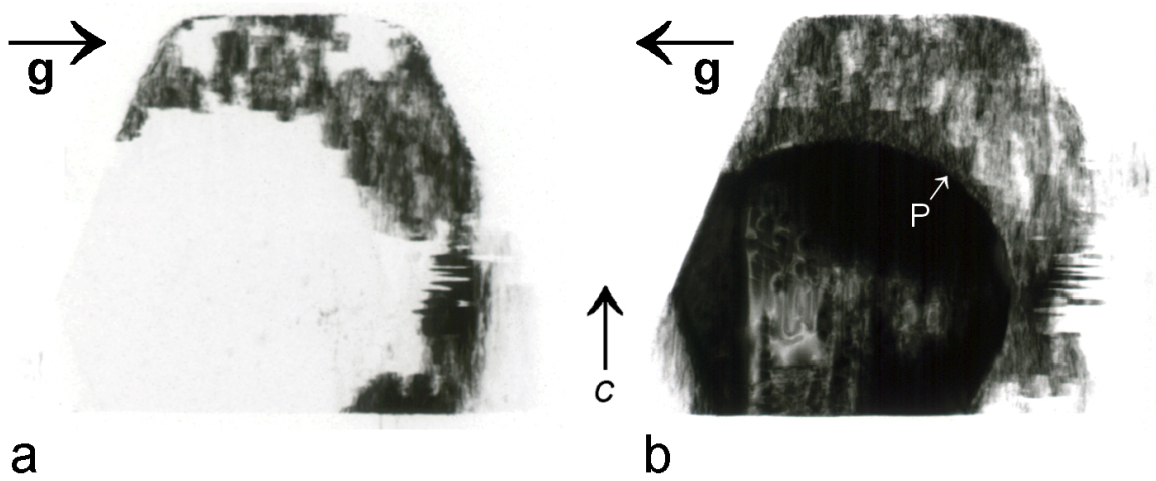



*Abbildung 5.3.7: Lang-Röntgentopogramme der Domänenstruktur; $(1\bar{2}10)$-Platte aus Abbildung 5.3.4; a: Reflexpaar $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$; b: Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$; (P) Endzustand, den die Phasengrenze III–II während des Heizzyklus erreicht hat, (**g**) Diffraktionsvektoren*

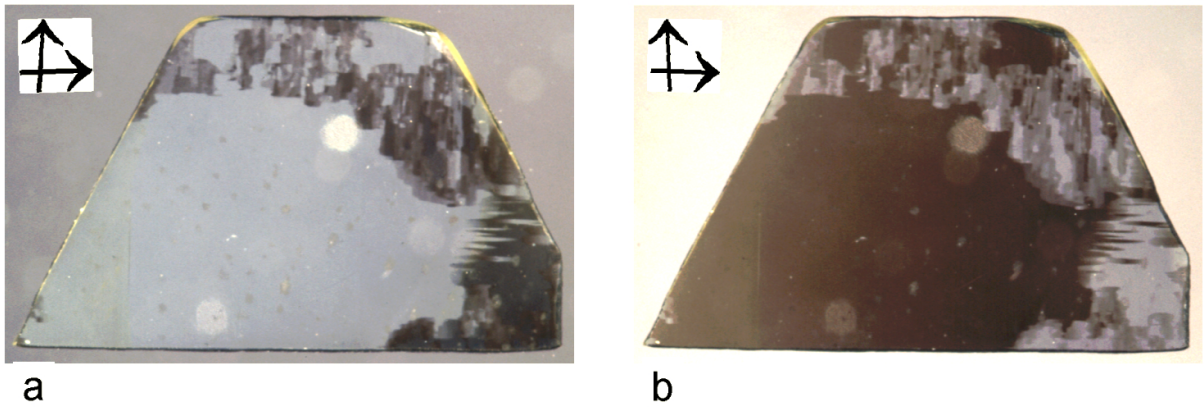



*Abbildung 5.3.8: Polarisationsoptische Aufnahmen derselben Platte mit komplementären Kontrasten*

Ebenso ist es bei den entsprechenden Röntgentopogrammen und optischen Abbildungen der (0001)-Platte, die dem gleichen Teilumwandlungszyklus ausgesetzt war, zu beobachten. Der Teil der Platte, der bereits in Phase II umgewandelt war und wieder abgekühlt wurde, enthält ebenfalls ausschließlich $m \parallel [001]$- und keinerlei antipolare Domänen.

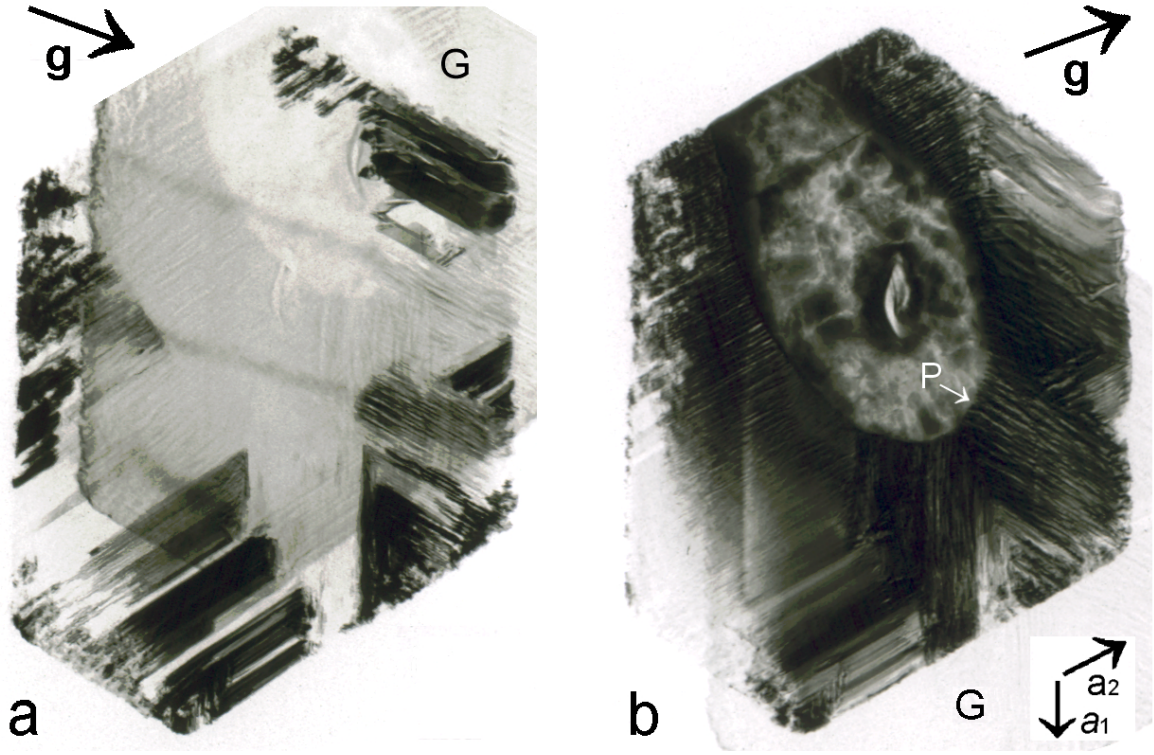



*Abbildung 5.3.9: Lang-Röntgentopogramme der Domänenstruktur der (0001)-Platte aus Abbildung 5.3.6 a; a: Reflexpaar $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$; b: Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$; (P) Endzustand, den die Phasengrenze III–II während des Heizzyklus erreicht hat, (G) „Ghost Reflections“, d.h. Fremdreflexe, die außer dem gewünschten Reflex ebenfalls mit sichtbarer Intensität erscheinen, da auch ihre Reflexionsbedingungen (in etwa) erfüllt sind.*

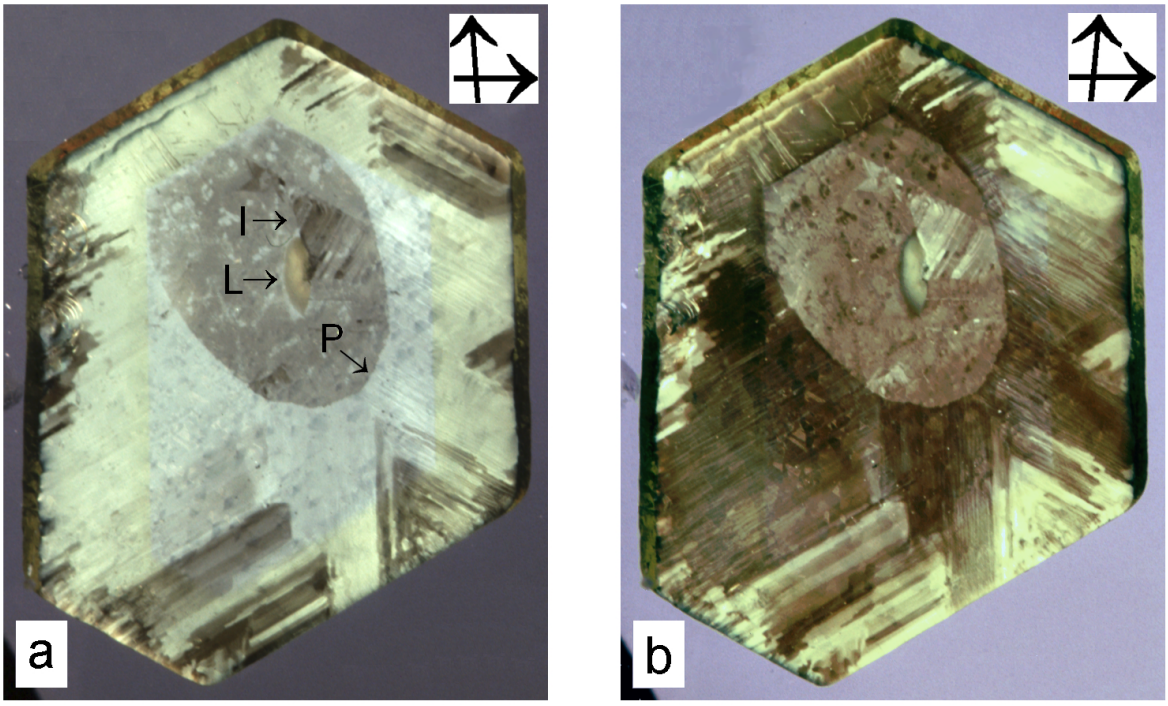



*Abbildung 5.3.10: Polarisationsoptische Aufnahmen derselben Platte mit komplementären*

*Kontrasten; (L) Lösungsmitteleinschluß, (I) kleine im (0001)-Sektor eingewachsene Inversionsdomänen, (P) Endzustand, den die Phasengrenze III–II während des Heizzyklus erreicht hat*

Im Vergleich der polarisationsoptischen Abbildungen einer anderen (0001)-Platte, die vor und nach ihrer teilweisen Umwandlung in Phase II und wieder in Phase III angefertigt wurden, konnte festgestellt werden, warum zuvor nur $m \parallel [001]$-Domänen vorhanden waren. Ein Teil der ursprünglich eingewachsenen lamellenförmigen Inversionsdomänen dieser Platte, die in 5.1 anhand einer aus dem gleichen Kristall präparierten Parallelplatte näher beschrieben wurden (s. Abbildungen 5.1.9 und 5.1.10), war nach dem Phasenumwandlungszyklus verschwunden. Die Reste der anderen Inversionsdomänen, die nach der teilweisen Umwandlung in Phase II noch zum Teil in der Platte verblieben waren, fungierten als „Domänenkeime“ und wuchsen beim Wiederabkühlen fast alle im gleichen Orientierungszustand weiter. Ihre neuen Grenzen orientierten sich dabei nicht mehr in einer $\{1\bar{2}10\}$-Ebene wie bei der Kristallzüchtung, sondern jetzt in einer der aufgrund der Grenzflächenstruktur begünstigten $\{10\bar{1}0\}$-Ebenen (s. Abschnitt 5.5.1). Die gleiche Kristallplatte ist nach späteren Heizzyklen in den Abbildungen 5.2.21 b bis 5.2.25 b zu sehen (jeweils um $120^o$ nach rechts um die $c$-Achse gedreht). Nach ihrer ersten vollständigen Umwandlung in Phase II wurden alle noch vorhandenen antipolaren Domänenkeime zerstört und nach dem anschließenden Abkühlen in Phase III waren auch in dieser Platte keine $2 \perp [001]$- und $m \perp [001]$-Domänen mehr vorhanden.

Die kleinen Inversionsdomänen (I) in Abbildung 5.3.10 sind in demjenigen Teil der Platte, der sich bereits in Phase II befand, ebenfalls nicht mehr vorhanden. Sie sind offensichtlich hier so orientiert, daß ihre Reste nicht als Domänenkeime fungierten.

Das Verschwinden der Inversionsdomänen ist der eindeutige Beweis, daß es im Verlauf des Phasenumwandlungszyklus III→II→III **tatsächlich zur Polaritätsumkehr** kommt. Anhand der Domänenstruktur konnte gezeigt werden, daß die Polarität der $c$-Achse von Phase III in Phase II nicht mehr vorhanden ist. Somit liegt, unabhängig von den Ergebnissen der Strukturanalyse, die im folgenden Kapitel 6 dargestellt sind, eine deutliche Indikation vor, daß der Strukturtypenwechsel vom Tridymit- zum Icmm-Typ mit der ungewöhnlichen Raumgruppenbeziehung $P6_3 \leftrightarrow Pcmn$ wirklich stattfindet.

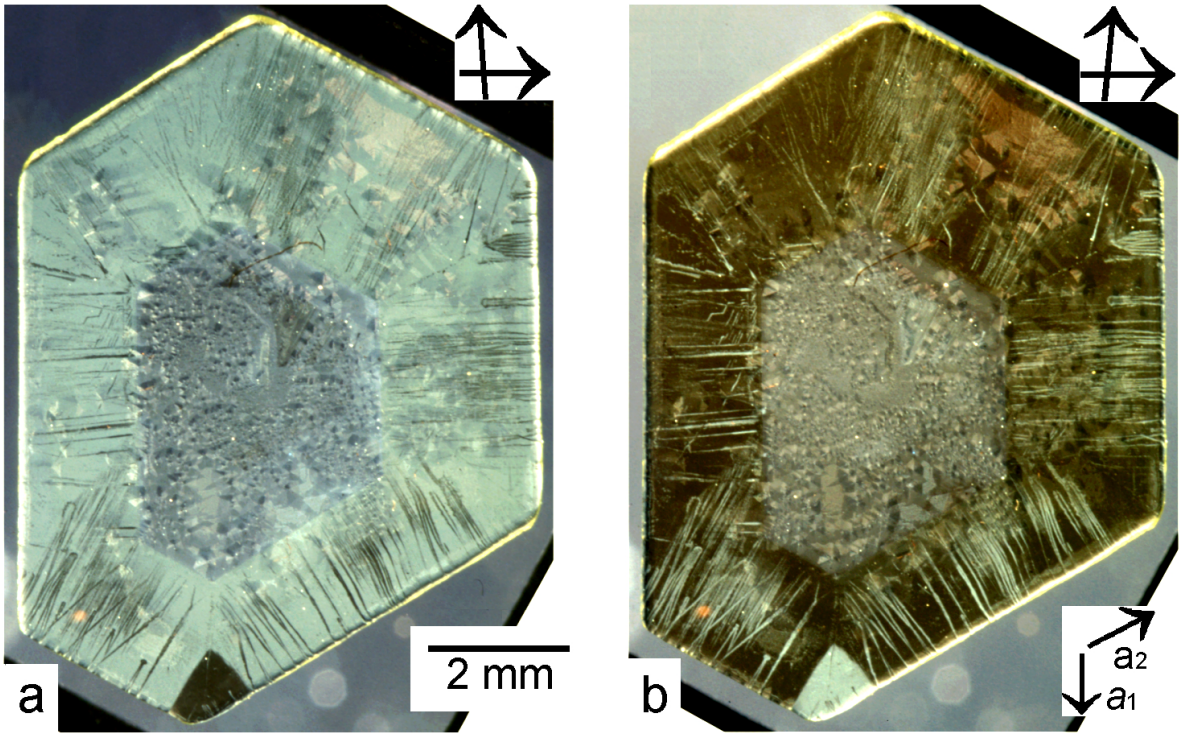



*Abbildung 5.3.11: Optische Abbildungen der eingewachsenen Domänen einer $KLiSO_4$-Platte mit komplementären Kontrasten. Es handelt sich um eine Parallelplatte der in den beiden vorherigen Abbildungen 5.3.9 und 5.3.10 dargestellten. (Auch die in den Abbildungen 5.1.9 und 5.1.10 dargestellte Platte stammt aus dem gleichen Kristall, wurde jedoch in einigen mm Abstand herausgeschnitten.)*

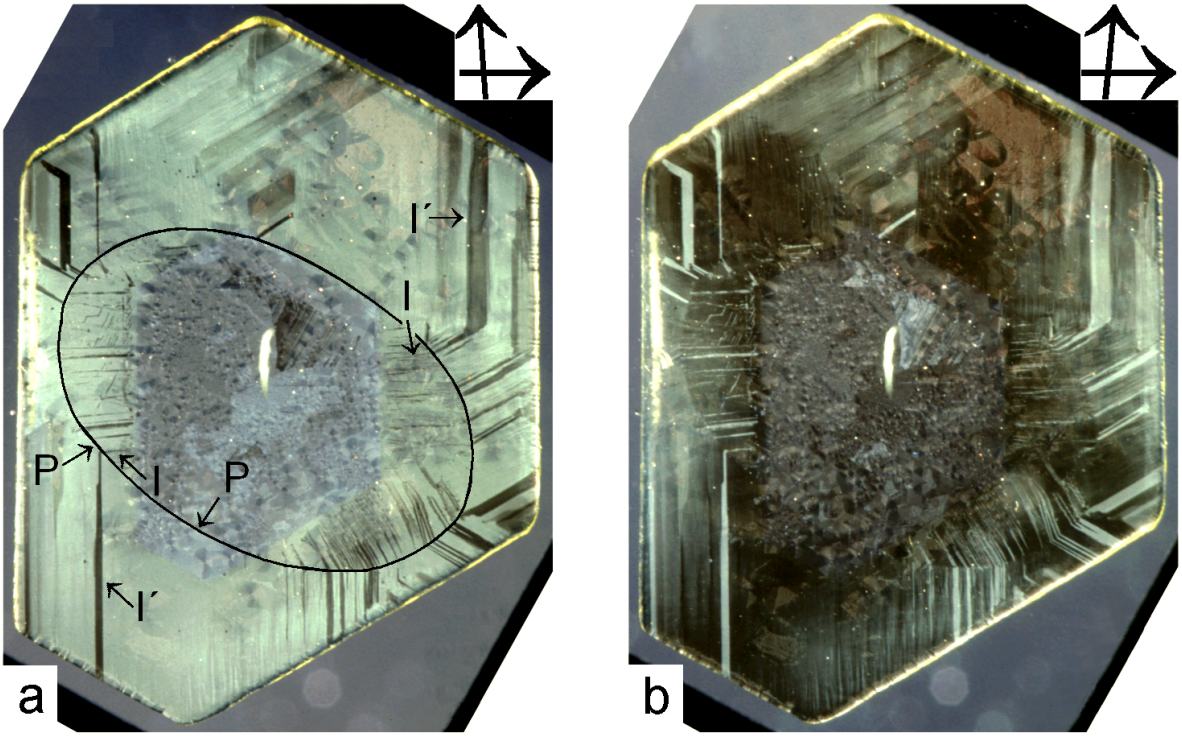



*Abbildung 5.3.12: Entsprechende optische Abbildungen der Domänenstruktur derselben*

*Platte, nachdem sie zum Teil dem Phasenumwandlungszyklus III→II→III ausgesetzt wurde; (I) Beispiele für eingewachsene Inversionsdomänen. Ihre in Phase III verbliebenen Reste wirkten als Keime für nach dem Heizzyklus neu gewachsene Domänen (I') mit dem gleichen Zwillingsgesetz. Die große Inversionsdomäne in der unteren Ecke der Kristallplatte auf der vorherigen Abbildung ist dagegen ganz verschwunden. (P) Endzustand, den die Phasengrenze III–II während des Heizzyklus erreicht hat.*

Auch bei einer $(1\bar{2}10)$-Platte, die besonders viele eingewachsene $m \perp [001]$-Domänen enthielt (Abbildung 5.3.13), konnte der gleiche Sachverhalt beobachtet werden. Während des teilweisen Phasenumwandlungszyklus III→II→III wuchsen die noch vorhandenen Domänen in $c$-Richtung weiter (Abbildung 5.3.14) und nach einem anschließenden vollständigen Umwandlungszyklus waren nur noch neue $m \parallel [001]$-Domänen nachzuweisen (Abbildung 5.3.15).

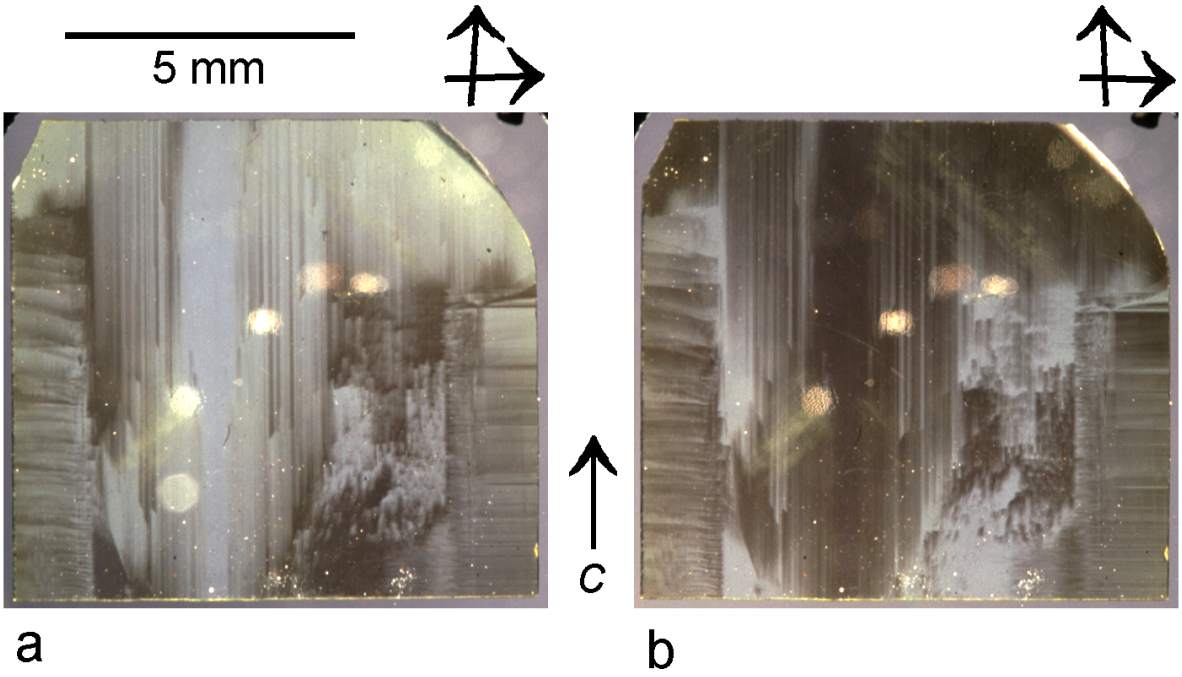



*Abbildung 5.3.13: Optische Abbildungen der eingewachsenen $m \perp [001]$-Domänenstruktur (vertikale Lamellen) und $m \parallel [001]$-Domänenstruktur (horizontale Lamellen) einer $(1\bar{2}10)$-Platte mit komplementären Kontrasten*

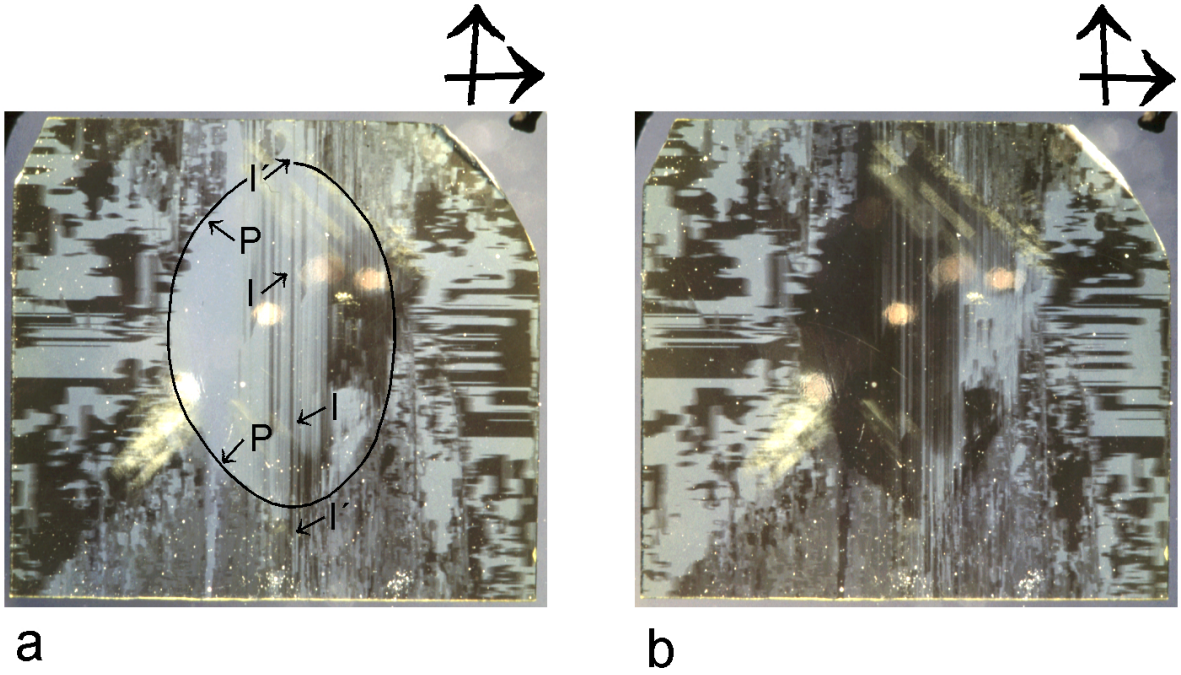



*Abbildung 5.3.14: Entsprechende Abbildungen der Domänenstruktur derselben Platte, nachdem sie zum Teil dem Phasenumwandlungszyklus III→II→III ausgesetzt wurde; (I) Beispiele für eingewachsene Inversionsdomänen. Diese in Phase III verbliebenen Reste der ursprüglichen Wachstumsdomänen stellten Keime für nach dem Heizzyklus neu gebildete Domänen (I') mit dem gleichen Zwillingsgesetz dar. (P) Endzustand, den die Phasengrenze III–II während des Heizzyklus erreicht hat.*

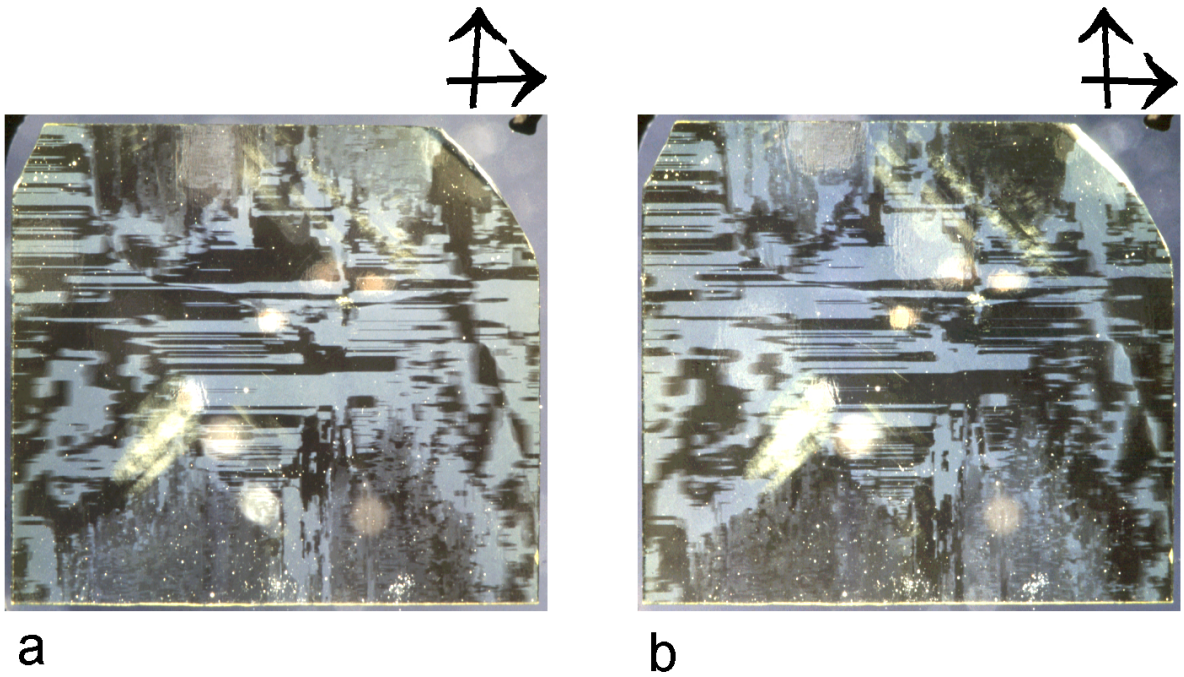



*Abbildung 5.3.15: Entsprechende Abbildungen der Domänenstruktur derselben Platte, nachdem sie anschließend vollständig dem Phasenumwandlungszyklus III→II→III unterzogen wurde. Es sind keine antipolaren Domänen mehr vorhanden.*

Die Domänen der (0001)-Platte, die teilweise bis in Phase I umgewandelt wurde, sind ebenfalls nur durch das Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ charakterisiert (s. Abbildungen 5.3.18 und 5.3.19). Außerdem sind wieder die unterschiedlichen Domänenanordnungen der Bereiche zu sehen, die in Phase I oder nur bis in Phase II umgewandelt waren (vgl. 5.2). Auch die Domänen der $(1\bar{2}10)$-Platte, die teilweise bis in Phase I umgewandelt wurde, werden durch das Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ ineinander überführt (s. Abbildungen 5.3.16 und 5.3.17). Die Platte weist zusätzlich eine nach dem Heizzyklus immer noch vorhandene Inversionsgrenze zwischen verschiedenen Wachstumssektoren auf (vgl. Abbildungen 5.3.2 und 5.3.3). Es sind auch hier die unterschiedlichen Domänenanordnungen derjenigen Bereiche zu sehen, die in Phase I oder nur bis in Phase II umgewandelt waren.

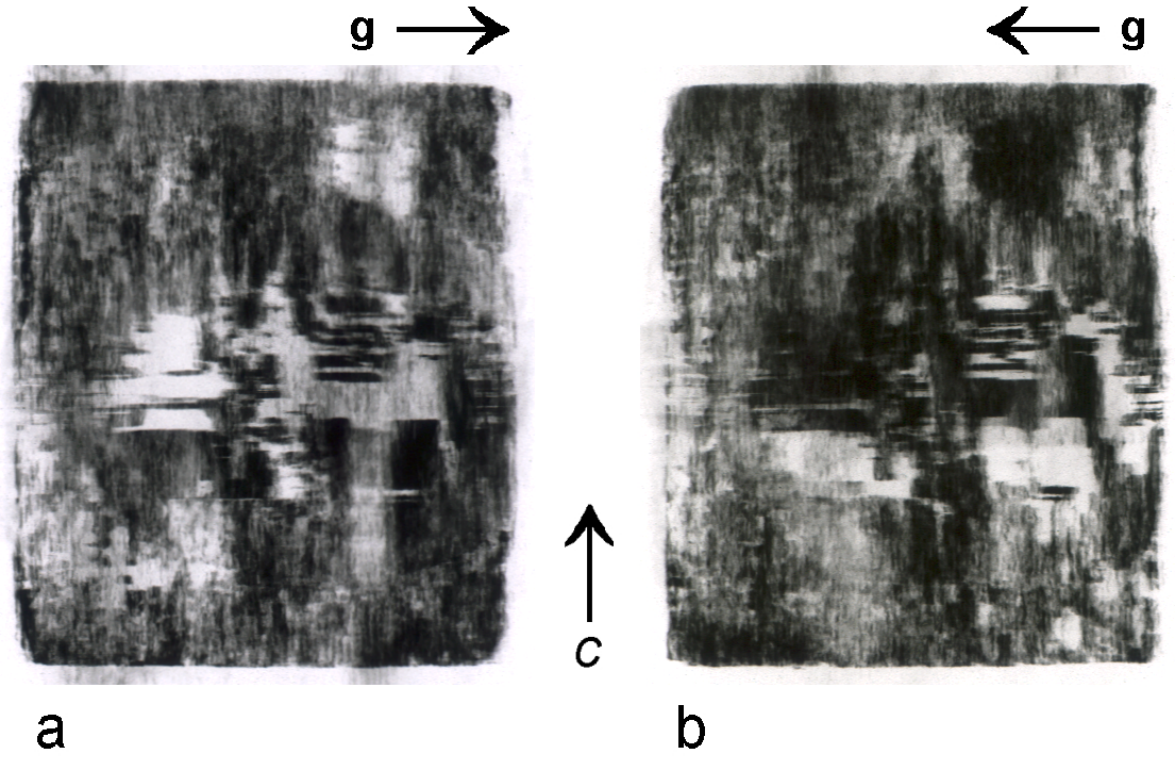



*Abbildung 5.3.16: Lang-Röntgentopogramme der Domänenstruktur der $(1\bar{2}10)$-Platte aus Abbildung 5.3.5; a: Reflexpaar $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$; b: Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$; (**g**) Diffraktionsvektoren*

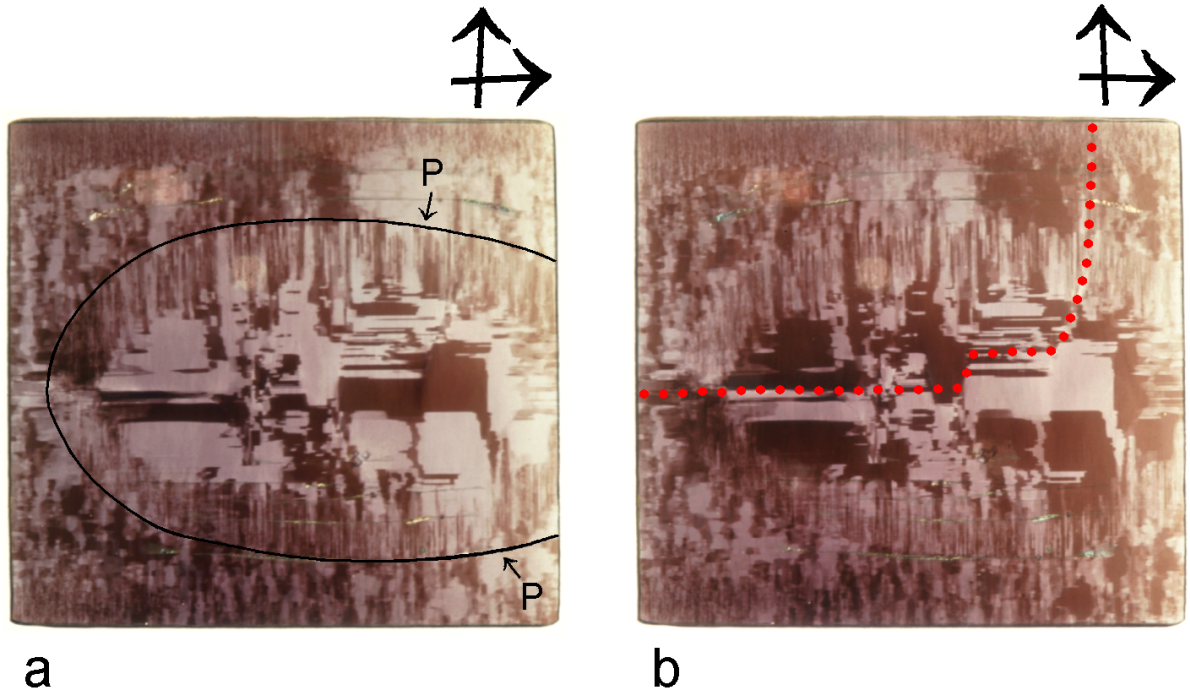



*Abbildung 5.3.17: Polarisationsoptische Aufnahmen derselben Platte mit komplementären Kontrasten. Die jeweiligen Einstellungen des Polarisators und des Analysators sind angegeben. Die Polaritätsgrenze zwischen verschiedenen Wachstumssektoren ist durch eine rot gepunktete Linie markiert. (P) Endzustand, den die Phasengrenze II–I während des Heizzyklus erreicht hat*

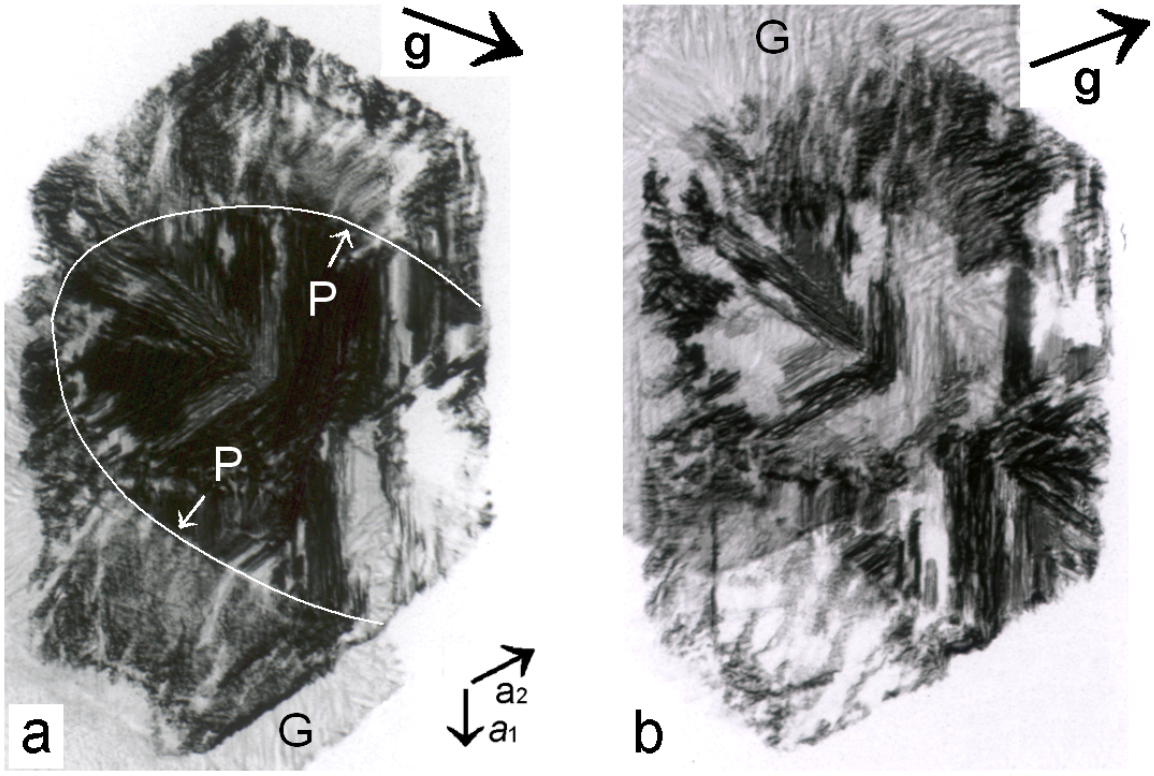



*Abbildung 5.3.18: Lang-Röntgentopogramme der Domänenstruktur der (0001)-Platte aus*

*Abbildung 5.3.6 b; a: Reflexpaar $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$; b: Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$; (P) Endzustand, den die Phasengrenze II–I während des Heizzyklus erreicht hat, (G) „Ghost Reflections", d.h. Fremdreflexe, die außer dem gewünschten Reflex ebenfalls mit sichtbarer Intensität erscheinen*

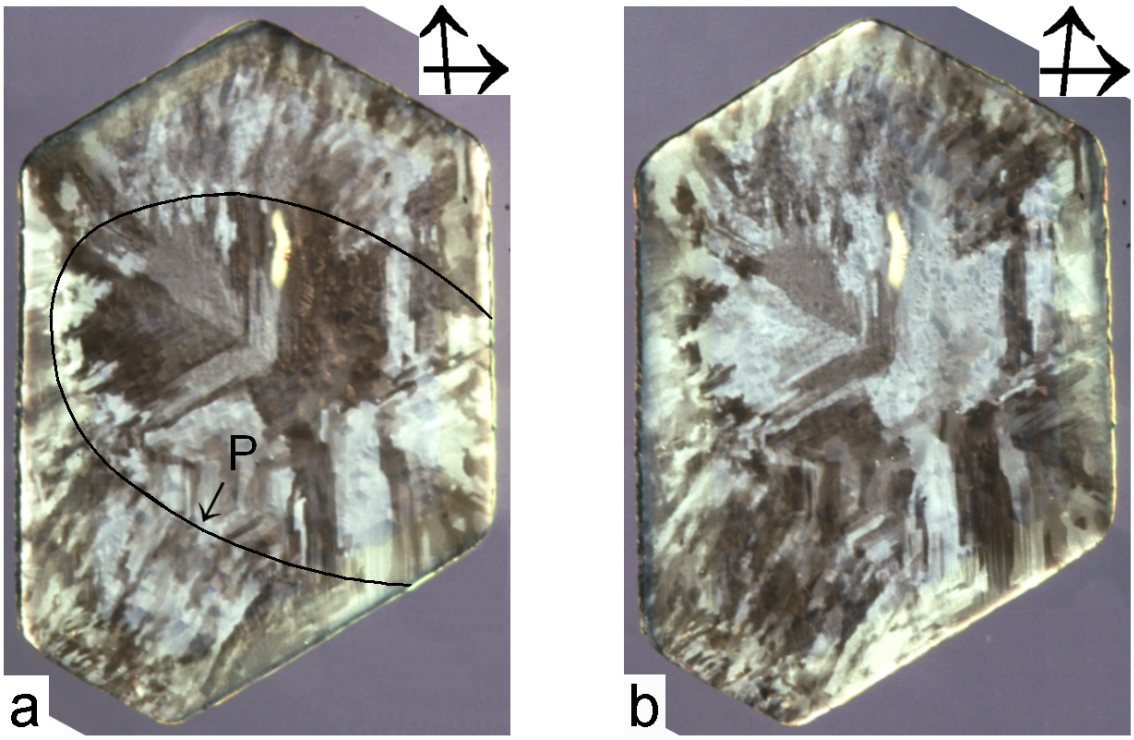



*Abbildung 5.3.19: Polarisationsoptische Aufnahmen derselben Platte mit komplementären Kontrasten; (P) Endzustand, den die Phasengrenze II–I während des Heizzyklus erreicht hat*

### 5.3.2 NLC-Methode und elektrooptischer Effekt

Die Tatsache, daß die eingewachsenen Inversionsdomänen nach den Phasenumwandlungszyklen stets zerstört werden, aber nie neue entstehen, läßt darauf schließen, daß zur Bildung von Polaritätsgrenzen sehr viel mehr Energie erforderlich ist, als zur Bildung der Grenzflächen zwischen $m \parallel [001]$-Domänen. Im Gegensatz dazu werden die Inversionsgrenzen zwischen den Wachstumssektoren offensichtlich durch die lokale Veränderung der Kristallstruktur stabilisiert und bleiben selbst nach Umwandlungszyklen bis in Phase I meistens erhalten.

Die Domänenstrukturen nach den Phasenumwandlungszyklen III→II→III und III→II→I →II→III wurden ebenfalls mit der NLC-Methode abgebildet. Es wurden parallel und senkrecht zur $c$-Achse gespaltene Oberflächen untersucht. Das anfängliche Ziel dieser Experimente bestand darin, mit dieser polaritätsempfindlichen Methode nur die antipolaren $2 \perp [001]$- und $m \perp [001]$-Domänen abzubilden und somit neben der Röntgentopographie und der Polarisationsoptik auch noch die dritte Möglichkeit der Domänenunterscheidung,

die in Abbildung 5.3.1 aufgeführt ist, anzuwenden. Die direkte Abbildung der antipolaren Domänen wäre einfacher zu realisieren und zu interpretieren gewesen, als der indirekte Weg über den Vergleich von Röntgentopogrammen und polarisationsoptischen Aufnahmen. Bereits bei den ersten Experimenten stellte sich jedoch heraus, daß in den parallel zur $c$-Achse gespaltenen Flächen die gleichen Domänenstrukturen zu sehen waren, die bereits zuvor röntgentopographisch und optisch abgebildet wurden. Somit konnte festgestellt werden, daß die NLC-Methode nicht nur antipolare Domänen in eindeutiger Weise unterscheidet, sondern bei $KLiSO_4$ ebenso für $m \parallel [001]$-Domänen empfindlich ist. Diese werden nur auf NLC-Abbildungen von Spaltflächen, die parallel zur polaren $c$-Achse orientiert sind, sichtbar. Die Ursache dieser Kontraste ist, ebenso wie das Prinzip der Wechselwirkung der Flüssigkristallmoleküle mit der Kristalloberfläche, noch weitgehend ungeklärt (vgl. 3.4).

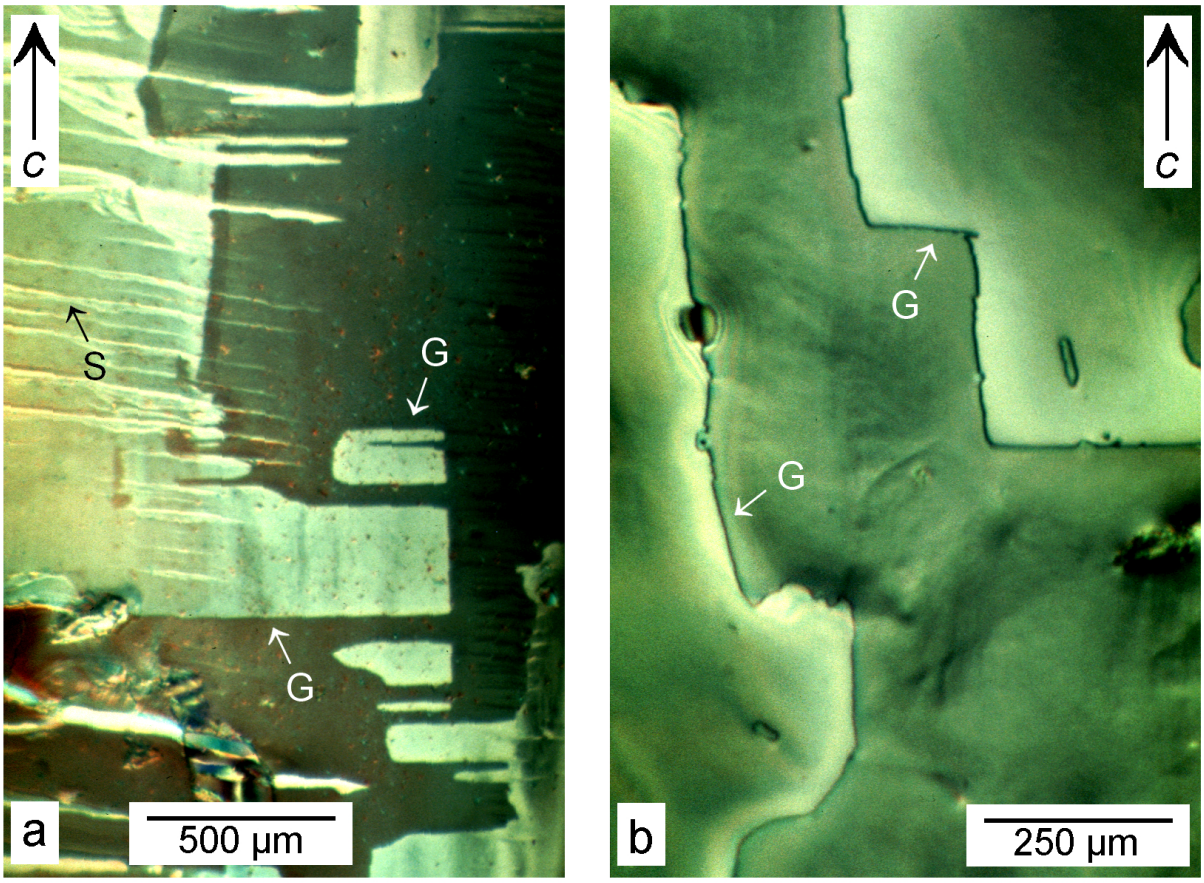



*Abbildung 5.3.20: Darstellung der $m \parallel [001]$-Domänen nach Phasenumwandlungszyklen III→II→III mit Hilfe der NLC-Methode am Beispiel zweier chromdotierter $KLiSO_4$-Kristalle mit $(1\bar{2}10)$-Spaltflächen. Teilbild b wurde im Verhältnis zu a mit doppelter Vergrößerung aufgenommen. Die unterschiedlichen Domänenstrukturen beider Proben sind durch verschiedene Faktoren (z.B. Heizrate und Richtung des Temperaturgradienten) bedingt. (G) Beispiele für Domänengrenzen, (S) stufenartige Defekte auf der Spaltfläche des Kristalls*

Abbildung 5.3.20 (a und b) zeigt die Darstellungen von $m \parallel [001]$-Domänen zweier unterschiedlicher Kristalle bei verschiedenen Vergrößerungen mit Hilfe der NLC-Methode. Bei der hohen Auflösung dieser Methode ist deutlich zu erkennen, daß die Domänengrenzen nur ungefähr parallel zur (0001)-Ebene bzw. zu den $\{10\bar{1}0\}$-Ebenen verlaufen. Sie sind häufig leicht gekrümmt oder minimal schräg angeordnet und ihre Ecken sind abgerundet. Offensichtlich haben die ideal glatten Grenzflächen nur geringfügig niedrigere Energien als die leicht gekrümmten. Ebenso ist es auch bei den $m \parallel [001]$-Domänen nach dem Phasenumwandlungszyklus III→II→I→II→III zu beobachten. Ihre durchschnittliche Größe ist trotz etwa gleicher Heizraten und Umwandlungsgeschwindigkeiten auch hier wieder geringer als nach dem Zyklus III→II→III.

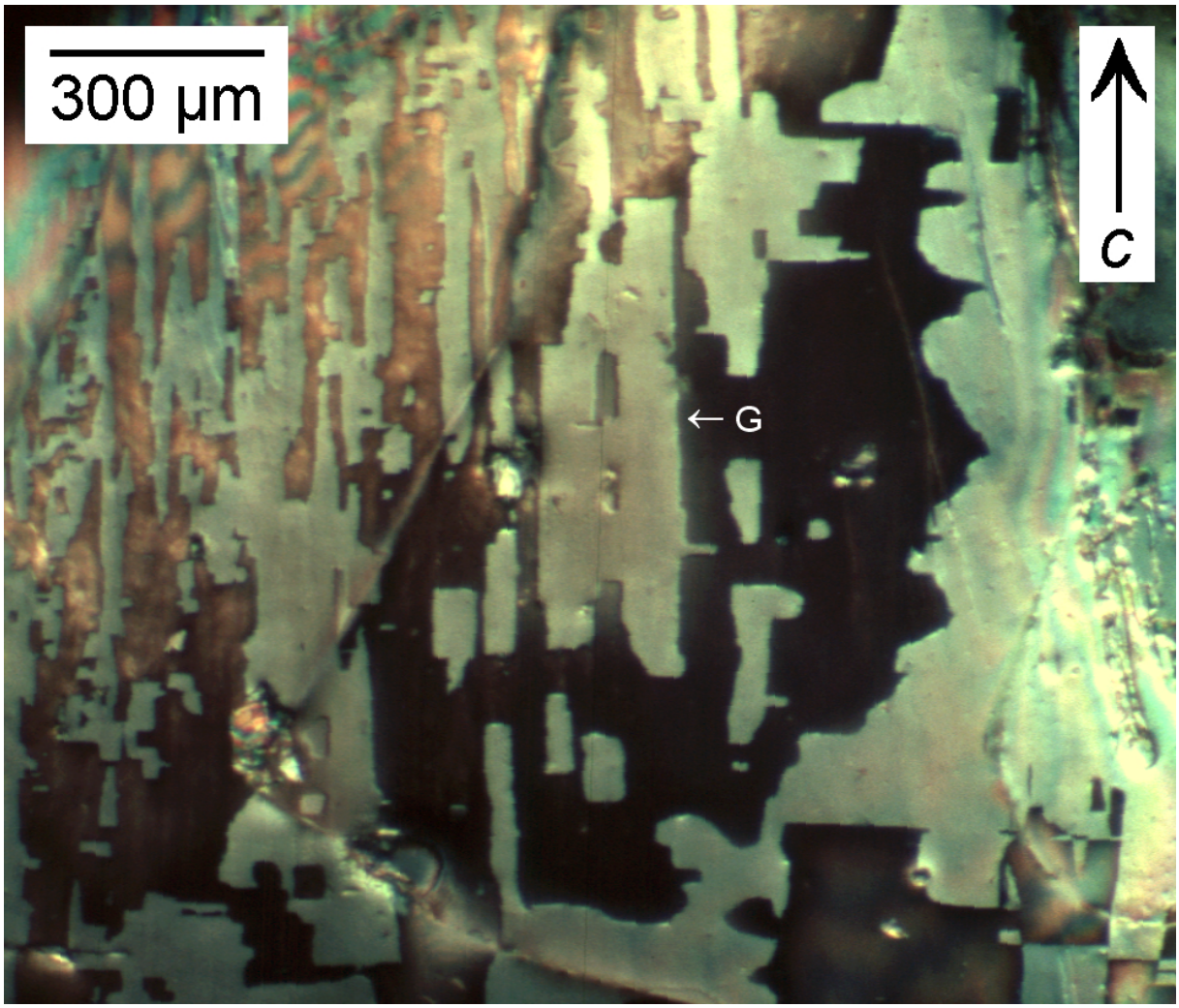



*Abbildung 5.3.21: Darstellung der $m \parallel [001]$-Domänen nach einem Phasenumwandlungszyklus III→II→I→II→III mit Hilfe der NLC-Methode. Blick auf die Spaltfläche $(1\bar{2}10)$. (G) Beispiel einer Domänengrenze*

Um den direkten Vergleich aller drei Verfahren zu erhalten, wurden auch Versuche unternommen, die NLC-Methode sowie Röntgentopographie und Polarisationsoptik an denselben Proben anzuwenden. Zuerst wurden frisch gespaltene Oberflächen mit der Flüssigkristallmischung beschichtet und abgebildet. Anschließend wurden von diesen Kristallen

direkt an die Spaltflächen angrenzende, etwa 0.5 mm dicke Platten abgesägt und, wie für die Röntgentopographie üblich, auf beiden Seiten auf einem wassergetränkten Tuch poliert (vgl. 3.2). Von den so präparierten Platten konnten Topogramme und optische Aufnahmen angefertigt werden. An einer (0001)-Spaltfläche zeigte sich bei der NLC-Abbildung, außer durch die ungleichmäßige Benetzung des Kristalls mit der Flüssigkristallmischung, kein Kontrast. Im Röntgentopogramm und der optischen Aufnahme sind die vorhandenen $m \parallel [001]$-Domänen deutlich zu erkennen. Die drei Aufnahmen sind in Abbildung 5.3.22 gegenübergestellt. Bei analogen Untersuchungen einer $(1\bar{2}10)$-Platte waren mit allen drei Abbildungsverfahren ungefähr dieselben Domänenmuster zu erkennen. Zwischen der NLC-Methode und den beiden anderen Verfahren ergaben sich Abweichungen in Details, da die NLC-Methode nur die Domänenstruktur der Plattenoberfläche abbildet, die beiden anderen Verfahren jedoch über die Domänen innerhalb der gesamten Plattendicke mitteln. Trotzdem konnte mit hinreichender Sicherheit bestätigt werden, daß alle drei Verfahren hier tatsächlich dieselben Domänen abbildeten.

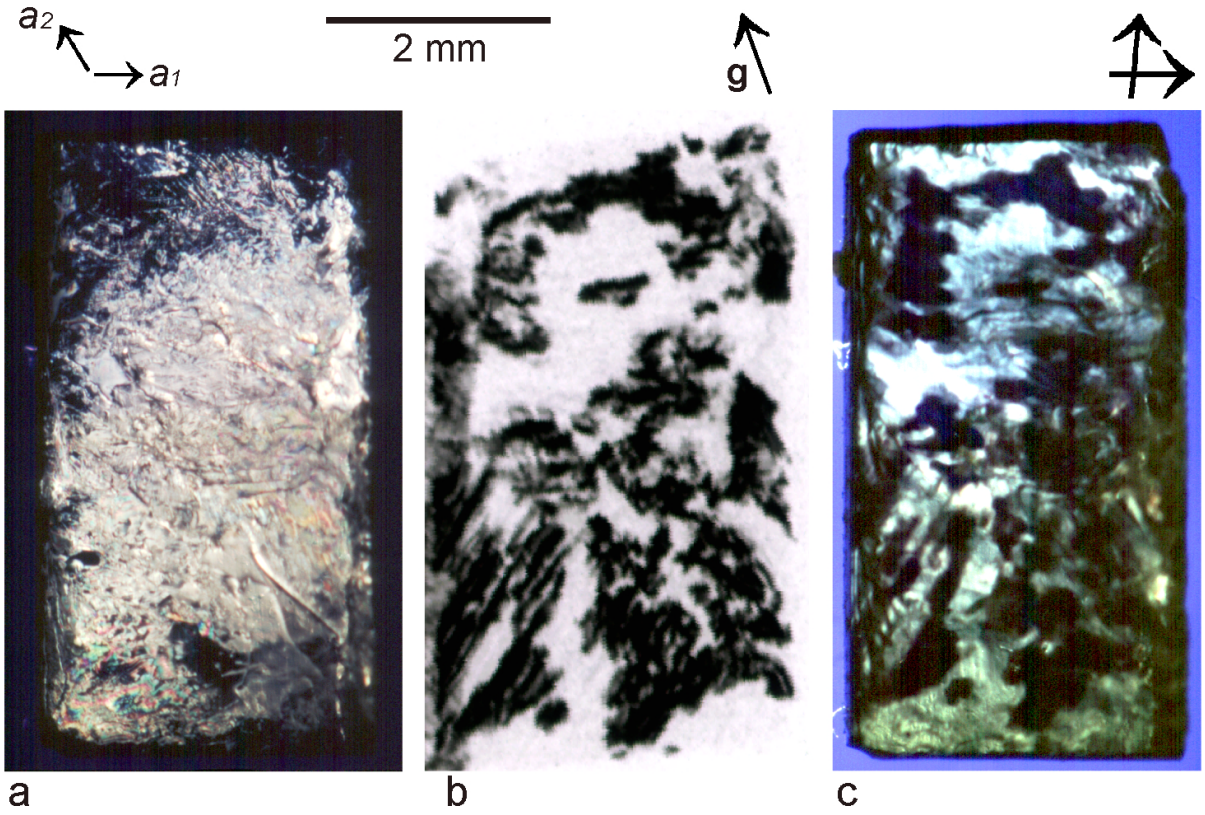



*Abbildung 5.3.22 a: NLC-Abbildung einer $KLiSO_4$-(0001)-Spaltfläche nach einem Phasenumwandlungszyklus III→II→III; b: Lang-Röntgentopogramm derselben Probe im Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$; (**g**) Diffraktionsvektor; c: Optische Abbildung derselben Probe zwischen zwei fast gekreuzten Polarisatoren*

Um nochmals mit einer **eindeutig** polaritätsempfindlichen Methode zu bestätigen, daß nach dem Phasenumwandlungszyklus III→II→III innerhalb einzelner Wachstumssektoren wirklich keine neuen antipolaren Domänen entstehen, hat Herr Dr. N.R. Ivanov, wie in 3.4 beschrieben, eine Untersuchung des elektrooptischen Koeffizienten $r = |r_{13} - r_{33}|$ durch-

geführt. Die Messung ergab, daß $r$ über die gesamte Länge des durchgeführten Scans konstant blieb und das Vorzeichen nicht wechselte (s. Abbildung 5.3.23). Im optischen Drehvermögen zeigten sich für den gleichen Scan sowie für zwei um +0.5 mm und –0.5 mm parallel um $c$ verschobene Scans starke Sprünge mit Vorzeichenwechseln. Dieses Experiment verdeutlicht anhand der eindeutig polaritätsempfindlichen und von den anderen experimentellen Prinzipien unabhängigen Methode erneut, daß sich im Verlauf der Umwandlungszyklen bei hohen Temperaturen wirklich keine neuen $2 \perp [001]$- und $m \perp [001]$-Domänen bilden. Auch Sorge und Hempel beobachteten nach dem Heizzyklus III→II→III nur Domänen gleicher Polarität [Sor 86].

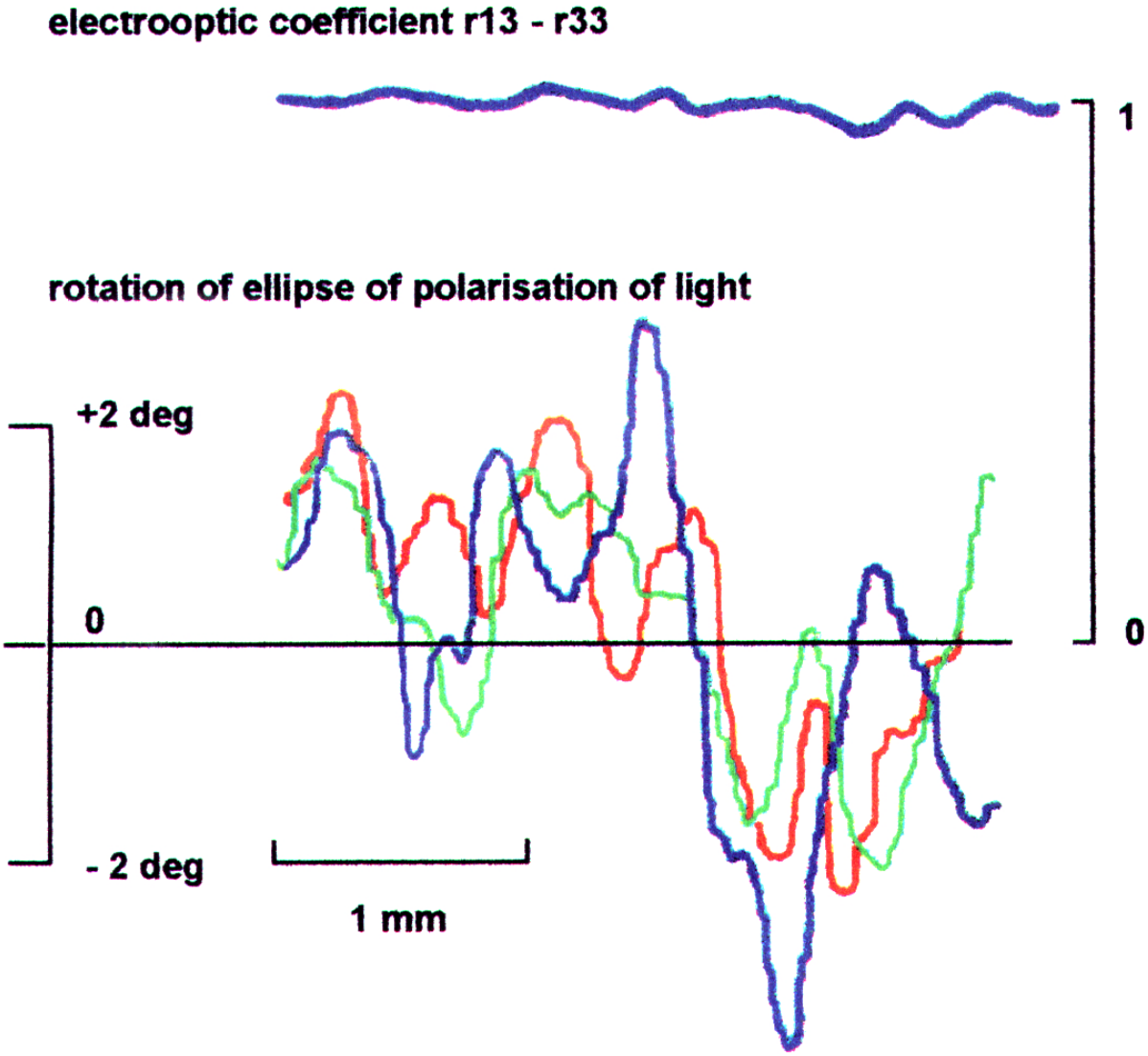



*Abbildung 5.3.23: Elektrooptischer Koeffizient $r = |r_{13} - r_{33}|$ (obere dunkelblaue Kurve) und optische Aktivität in einem $(10\bar{1}0)$-Kristallblock (untere dunkelblaue Kurve), Scans entlang [100]. Die grüne und rote untere Kurve entsprechen der optischen Aktivität zweier um +0.5 mm bzw. –0.5 mm entlang c verschobener Scans [nach Ivanov]. Der mittlere Absolutwert des elektrooptischen Koeffizienten r betrug $(1.54 \pm 0.10) \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Angaben von Fujimoto et al. [Fuj 85].*

## 5.4 Tieftemperaturuntersuchungen an $KLiSO_4$: Domänenstrukturen und Phasengrenzen im Verlauf des Umwandlungszyklus III→IV→V→IV→III

Der Phasenumwandlungszyklus III→IV→V→IV→III bei tiefen Temperaturen wurde, wie auch die Phasenumwandlungszyklen bei hohen Temperaturen, mit Hilfe der Synchrotron-Laue-Topographie analysiert. Ein entscheidendes Ergebnis ist, daß im Temperaturbereich zwischen 133 K und 323 K außer den Phasen V, IV (und III) keine weiteren Tieftemperaturphasen nachgewiesen werden konnten. Die Untersuchungen wurden außerdem zur Analyse der Kinetik der Tieftemperaturumwandlungen herangezogen.

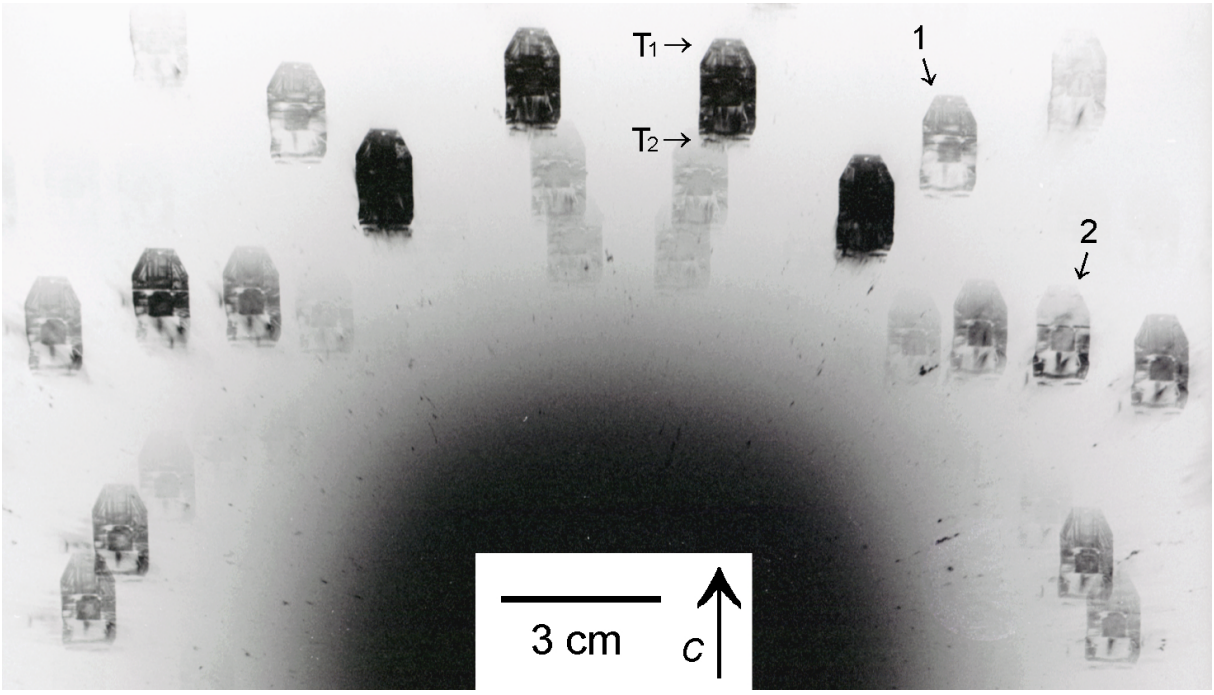



*Abbildung 5.4.1: Synchrotron-Laue-Topogramme einer chromdotierten $KLiSO_4$-$(1\bar{2}10)$-Platte während der erstmaligen Phasenumwandlung III→(IV→)V; $T_1$ = 195 K, $T_2$ = 167 K, Abkühlzeit 3.5 h. Der größte Teil der Platte befindet sich noch in der Raumtemperaturphase III. (1) Im Reflex $11\bar{2}5$ ist nur für Phase III Intensität nachweisbar. (2) Für diesen Bereich sind im Reflexpaar $12\bar{3}4$ - $21\bar{3}4$ noch die eingewachsenen m ∥ [001]-Domänen zu sehen. Die schwarzen „Spots" sind Reflexe von Eiskristallen, die sich trotz der thermischen Isolation außen auf der Kühlzelle gebildet haben. Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film beträgt 19.4 cm.*

Abbildung 5.4.1 zeigt das „Pattern" der Laue-Topogramme der untersuchten $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem ihr unteres Ende innerhalb von 3.5 Stunden auf $T_2$ = 167 K abgekühlt wurde. Da während des Abkühlens ein Temperaturgradient von ca. 14 $\frac{K}{cm}$ eingestellt war, betrug die Temperatur am oberen Ende der Platte noch $T_1$ = 195 K. Obwohl damit die in der Literatur häufig mit 208 K angegebene Phasenumwandlungstemperatur III→IV bereits deutlich unterschritten war, befand sich der größte Teil der Platte noch in Phase III. Im Reflexpaar $12\bar{3}4$ - $21\bar{3}4$ sind noch Kontraste der Wachstumsdomänen zu sehen, die

mit denjenigen der aus dem gleichen Kristall präparierten Parallelplatte vergleichbar sind (s. Abbildungen 5.1.3 und 5.1.4). Die eingewachsenen $m \parallel [001]$-Domänen der Phase III wären in Phase IV nicht mehr vorhanden. Stattdessen würden neue $2 \parallel [001]$-Domänen der $P31c$-Struktur entstehen (vgl. Abbildung 5.5.6), die in anderen Reflexen abgebildet werden können (Beispiel in Abbildung 5.4.6). Ein noch deutlicherer Indikator, daß sich der größte Teil der Platte noch in Phase III befand, ist der Reflex $11\bar{2}5$ (in den Abbildungen 5.4.1 und 5.4.4 mit 1 gekennzeichnet). Während er in Phase III einen Strukturfaktorbetrag von $F = 9.7$ besitzt [Chu 72a], ist er in Phase IV ausgelöscht. Auch in der monoklinen Phase V erscheint an seiner Position keine auf dem Film nachweisbare Intensität mehr.

Die Aufnahme zeigt weiter, daß Phase IV während des Abkühlens nahezu nicht auftritt, sondern stattdessen der Beginn des scheinbar direkten Phasenübergangs III→V zu erkennen ist. Phase V bildete sich zuerst unmittelbar an der Anwachszone des Kristalls am Keim, die bekanntlich besonders viele Defekte enthält sowie im $(000\bar{1})$-Wachstumssektor, der die niedrigste Temperatur besaß. Aufgrund der Bildung ferroelastischer Domänen erscheinen die Reflexe der Phase V ebenso aufgespalten und verwaschen, wie die der Phase II bei hohen Temperaturen. Auch hier sind nur die $00l$-Reflexe scharf. Die Aufspaltung ist bei Phase V sogar stärker ausgeprägt, da der monokline Winkel bei 160 K $\gamma = 119.13(4)^o$ [Wil 88] beträgt und die Winkelverzerrung folglich etwas größer als in Phase II ist.

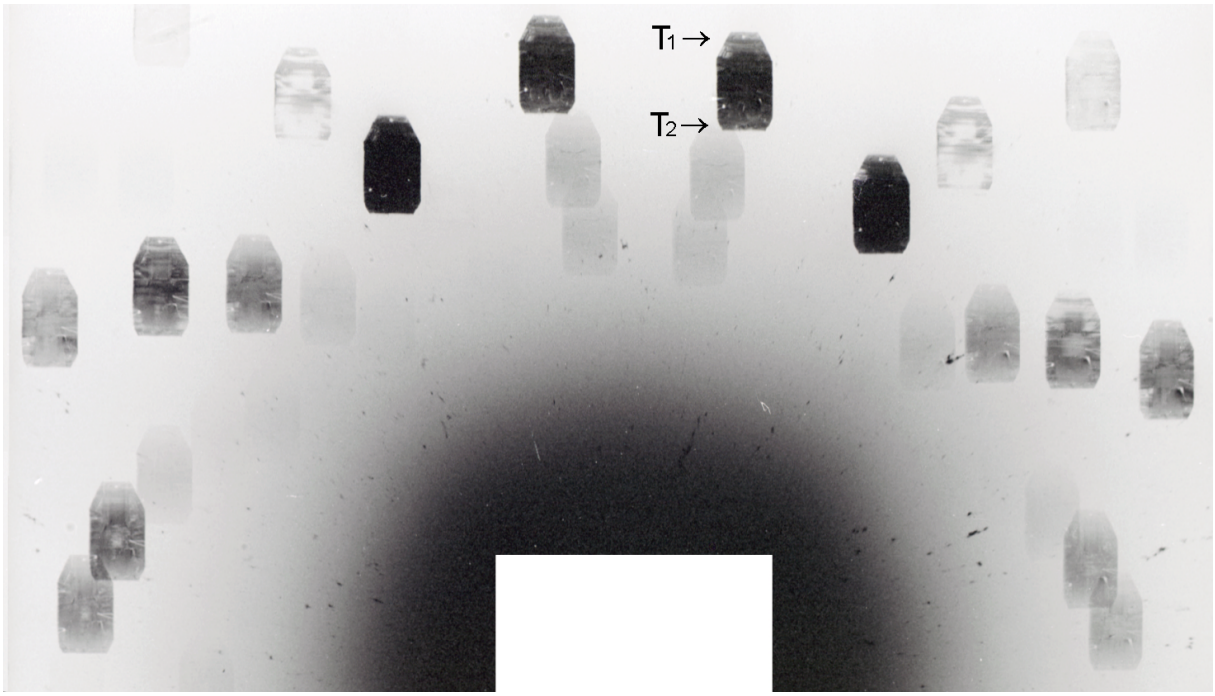



*Abbildung 5.4.2: Synchrotron-Laue-Topogramme derselben $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem die Temperatur 30 Minuten lang konstant gehalten wurde und anschließend innerhalb von 5 Minuten auf $T_1 = T_2 = 195$ K erhöht wurde. Die Phasen III und IV koexistieren.*

30 Minuten nach der Aufnahme von Abbildung 5.4.1 war das Stadium der Phasenumwandlung III→IV→V leicht fortgeschritten, obwohl die Temperatur konstant gehalten wurde. Dies verdeutlicht die Trägheit der Reaktionskinetik. Abbildung 5.4.2 zeigt den Zustand des Kristalls, nachdem er anschließend wieder komplett auf 195 K ($T_1 = T_2$) aufgeheizt

wurde. Die Bereiche, die sich bereits in Phase V befanden, wandelten sich schnell und vollständig in Phase IV um. Der Rest der Platte verblieb weiterhin in Phase III.

In Abbildung 5.4.3 ist die Fortsetzung der Phasenübergänge III→(IV→)V nach der erneuten Temperaturabsenkung auf 178 K ($T_1 = T_2$) innerhalb von weiteren 30 Minuten zu sehen. Teile der Platte, die sich bereits in Phase IV befanden, wandelten sich jetzt schnell und vollständig wieder in Phase V um. Außerdem ist auch das langsame Fortschreiten der Phasenumwandlung der Phase III in Phase V über den Zwischenschritt III→IV zu beobachten. Die Umwandlung erfolgt am deutlichsten und schnellsten in denjenigen Bereichen des Kristalls, die viele Versetzungen enthalten. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß der Phasenübergang IV↔V schnell und ohne nennenswerte Hysterese erfolgt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der langsamen Umwandlung von Phase III in Phase V ist ausschließlich der träge Phasenübergang III→IV, da sich Phase IV bei ausreichend tiefen Temperaturen sofort weiter in Phase V umwandelt. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse von Jennissen und Bhakay-Tamhane *et al.*, die ebenfalls die ausgeprägte Hysterese und die auffallend träge Kinetik des Phasenübergangs III→IV, aber eine schnelle Umwandlung und eine geringe Hysterese beim Phasenübergang IV↔V beobachteten [Jen 90, Bha 86a, Bha 91]. Der Phasenübergang III→IV verläuft nach ihren Angaben am schnellsten, wenn die Übergangstemperatur nur leicht unterschritten wird.

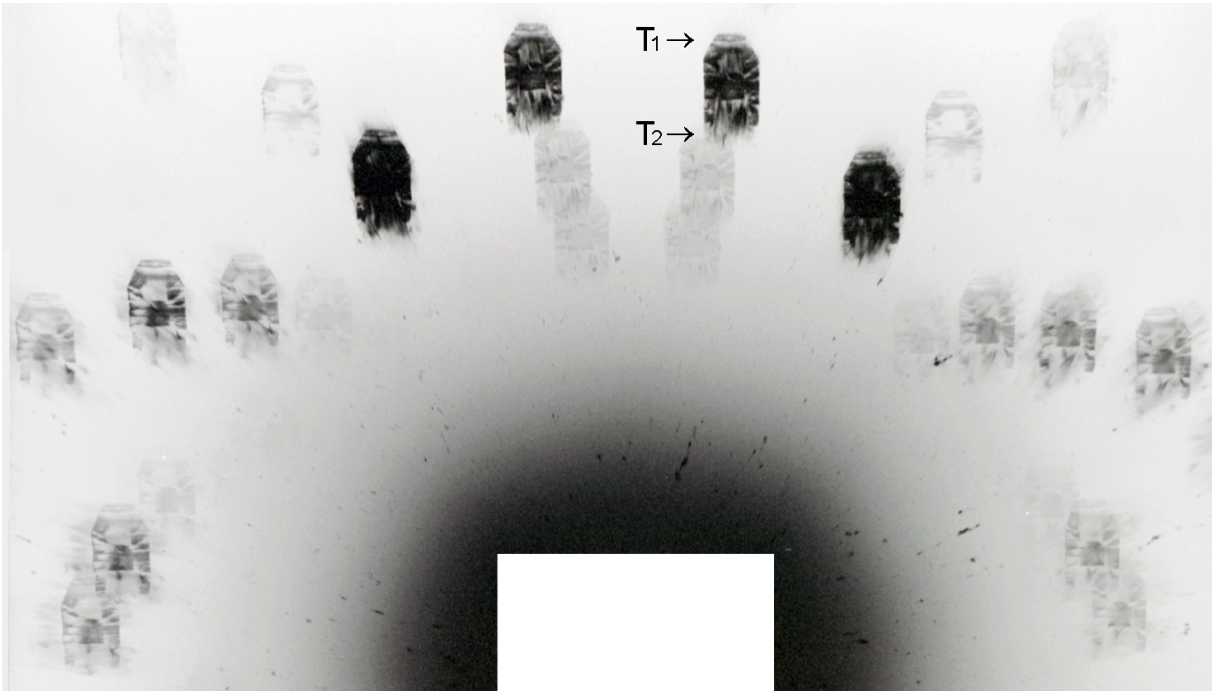



*Abbildung 5.4.3: Synchrotron-Laue-Topogramme derselben $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem die Temperatur innerhalb von weiteren 30 Minuten wieder auf $T_1 = T_2 = 178$ K abgesenkt wurde*

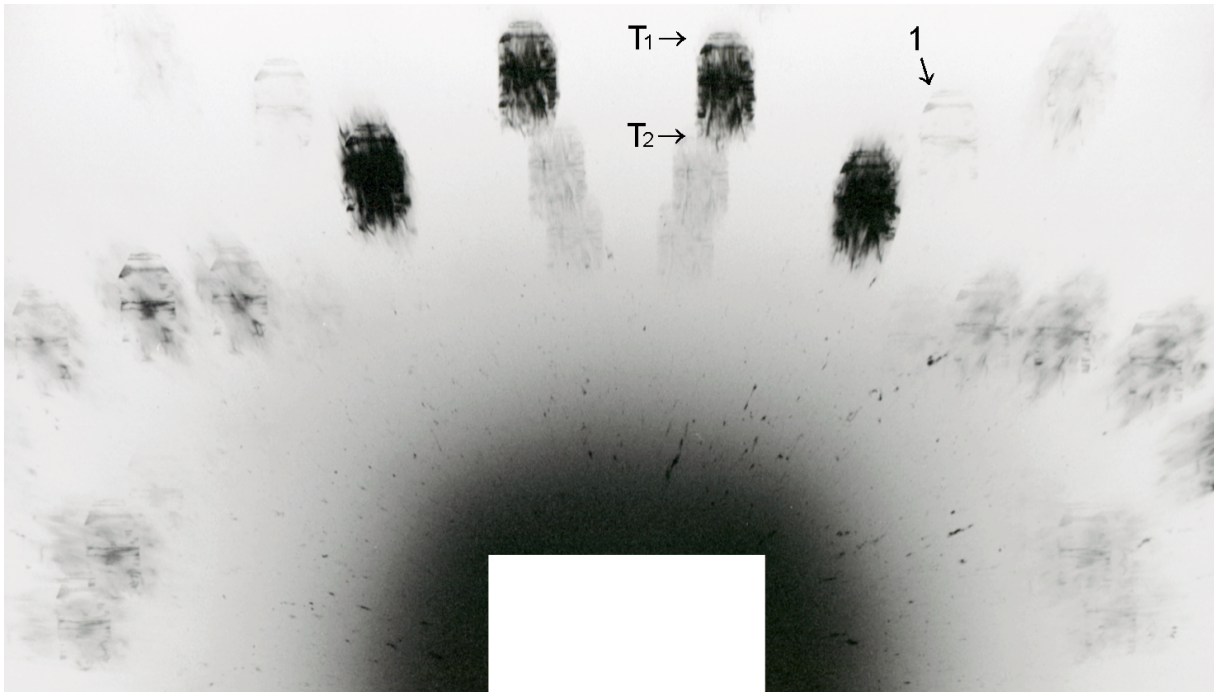



*Abbildung 5.4.4: Synchrotron-Laue-Topogramme derselben $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem die Temperatur innerhalb von weiteren 2 Stunden auf $T_1 = 144$ K und $T_2 = 139$ K abgesenkt wurde. Der Kristall befand sich größtenteils in Phase V und die Reflexaufspaltung ist deutlich zu erkennen. Der $11\bar{2}5$-Reflex (1) zeigt, daß immer noch ein kleiner Teil der Platte in Phase III zurückgeblieben ist.*

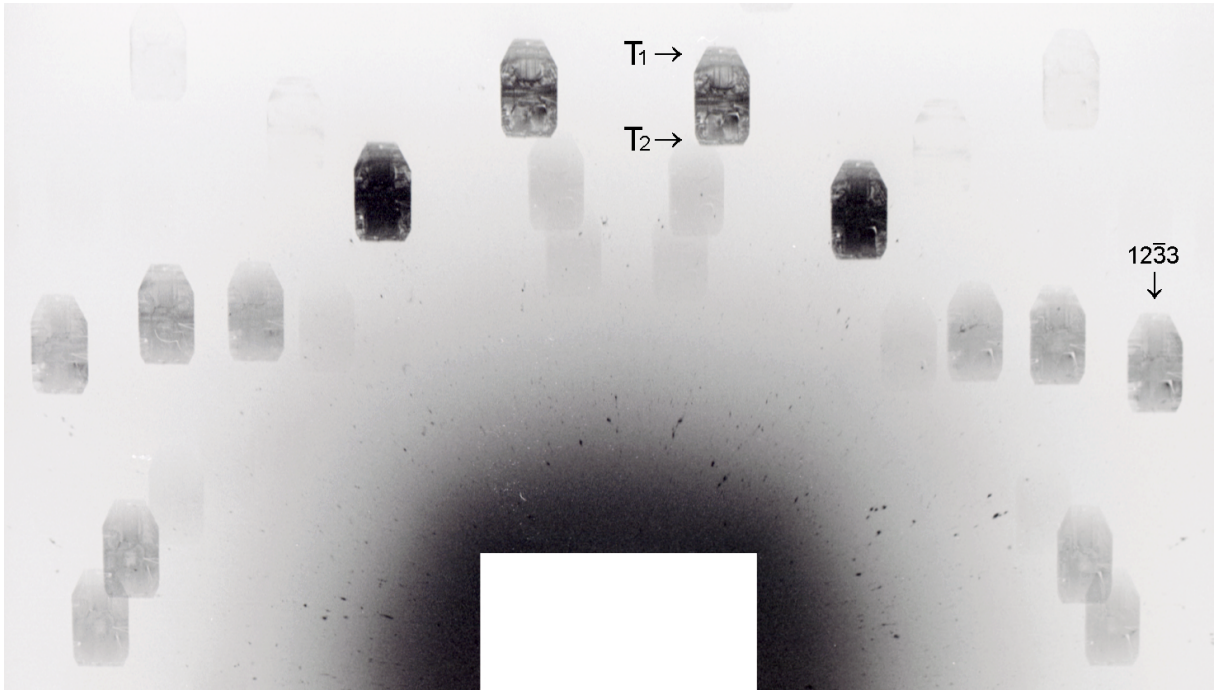



*Abbildung 5.4.5: Synchrotron-Laue-Topogramme derselben $(1\bar{2}10)$-Platte, nachdem die Temperatur innerhalb von 50 Minuten wieder auf $T_1 = T_2 = 240$ K erhöht wurde. Der Kristall wandelte sich größtenteils in Phase IV um.*

In Bild 5.4.4 ist die Platte bei der tiefsten erreichten Temperatur ($T_1$ = 144 K, $T_2$ = 139 K) zu sehen. Die Temperaturabsenkung erfolgte gleichmäßig über einen Zeitraum von ca. zwei Stunden. Die Platte wandelte sich innerhalb dieses Zeitraumes fast vollständig in Phase V um und enthielt nur noch wenige in der (0001)-Ebene angeordnete Lamellen, die in Phase III verblieben sind. Aus der Aufnahme ergeben sich keinerlei Hinweise auf weitere Phasenübergänge zwischen 140 K und 190 K, die in einigen Arbeiten beschrieben sind (vgl. 1.3, [Bha 86a] und weitere Arbeiten). Wahrscheinlich beobachteten die Autoren nur die „verspätet“ fortschreitenden Phasenübergänge III→(IV→)V.

Bis auf die wenigen, immer noch in Phase III verbliebenen Bereiche, die im $11\bar{2}5$-Reflex zu erkennen sind, konnte der Kristall beim Wiederaufheizen auf 240 K vollständig in Phase IV umgewandelt werden (Abbildung 5.4.5). In den beiden Reflexen $12\bar{3}3$ und $12\bar{3}\bar{3}$ werden die lamellenförmigen Domänen der Phase IV mit dem meroedrischen Zwillingsgesetz 2 ∥ [001] aufgrund des Strukturfaktorunterschiedes sichtbar (Abbildung 5.4.6) (vgl. [Jen 90]). Ihre Grenzen verlaufen mit Ausnahme einiger Domänenwände entlang von Wachstumssektorengrenzen stets in der (0001)-Ebene. Es sind nicht immer klare Hell-Dunkel-Kontraste zu erkennen, sondern auch graue Bereiche, die wahrscheinlich die von Eckold *et al.* nachgewiesenen Mikrodomänen enthalten [Eck 88].

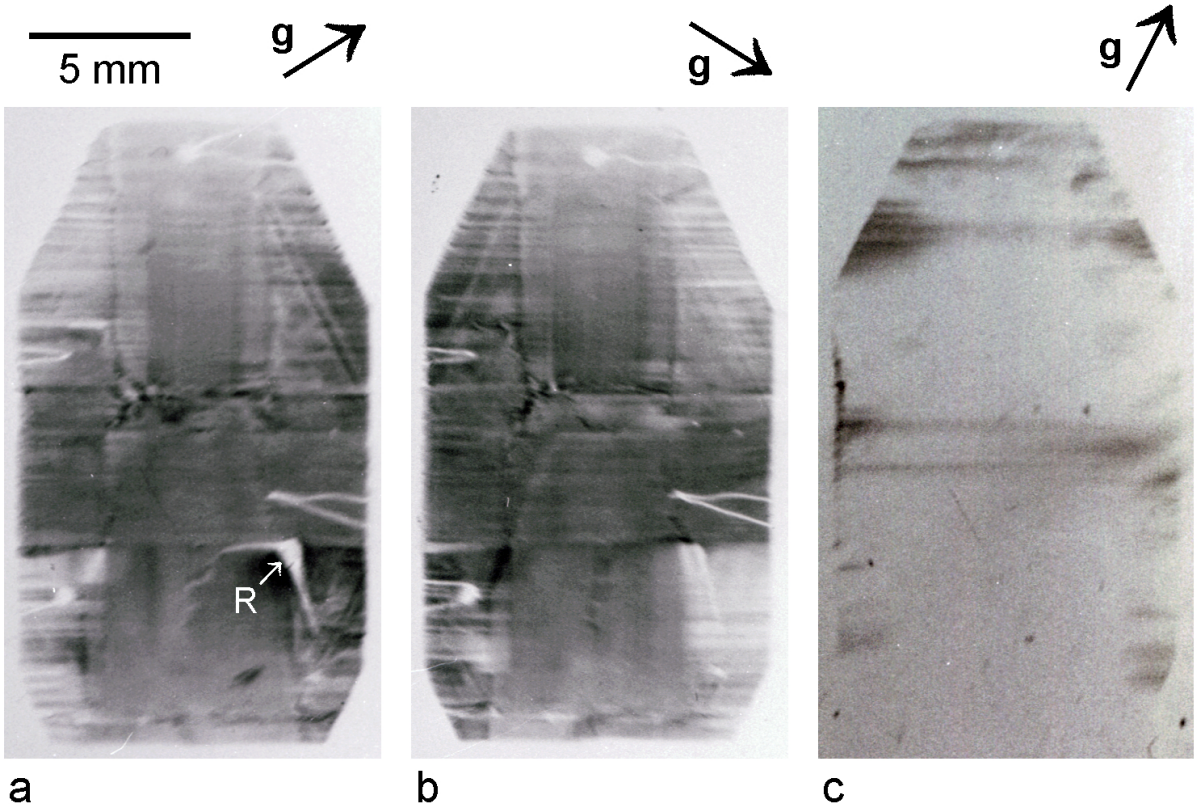



*Abbildung 5.4.6: Vergrößerte Darstellung dreier Reflexe aus der vorherigen Aufnahme. a und b: Die Reflexe $12\bar{3}3$ bzw. $12\bar{3}\bar{3}$ zeigen die 2 ∥ [001]-Domänen der Phase IV mit komplementärem Kontrast. (R) Riß und lokal begrenzte Biegung in der Kristallplatte, die nur in a auffallen. c: Der $11\bar{2}5$-Reflex zeigt, daß immer noch ein kleiner Teil der Platte in Phase III zurückgeblieben ist (dunkle Streifen). (**g**) Diffraktionsvektoren*

Erst nach dem weiteren Aufheizen auf 260 K innerhalb von 30 Minuten wandelte sich die Platte wieder komplett in Phase III um. Der Phasenübergang IV→III erfolgte aufgrund der höheren Umwandlungstemperatur erheblich schneller als im umgekehrten Fall III→IV. Die Hysterese betrug im eigenen Experiment ca. 70 K und liegt damit deutlich über den üblichen Literaturangaben. Einen ähnlich hohen Wert von 66 K nennen nur Borisov *et al.* [Bor 97]. Vermutlich wäre die Hysterese bei langsamerem Heizen und Kühlen etwas geringer ausgefallen. Eine andere Ursache für den hohen Wert ist die überdurchschnittliche Perfektion der untersuchten chromdotierten Kristallplatte.

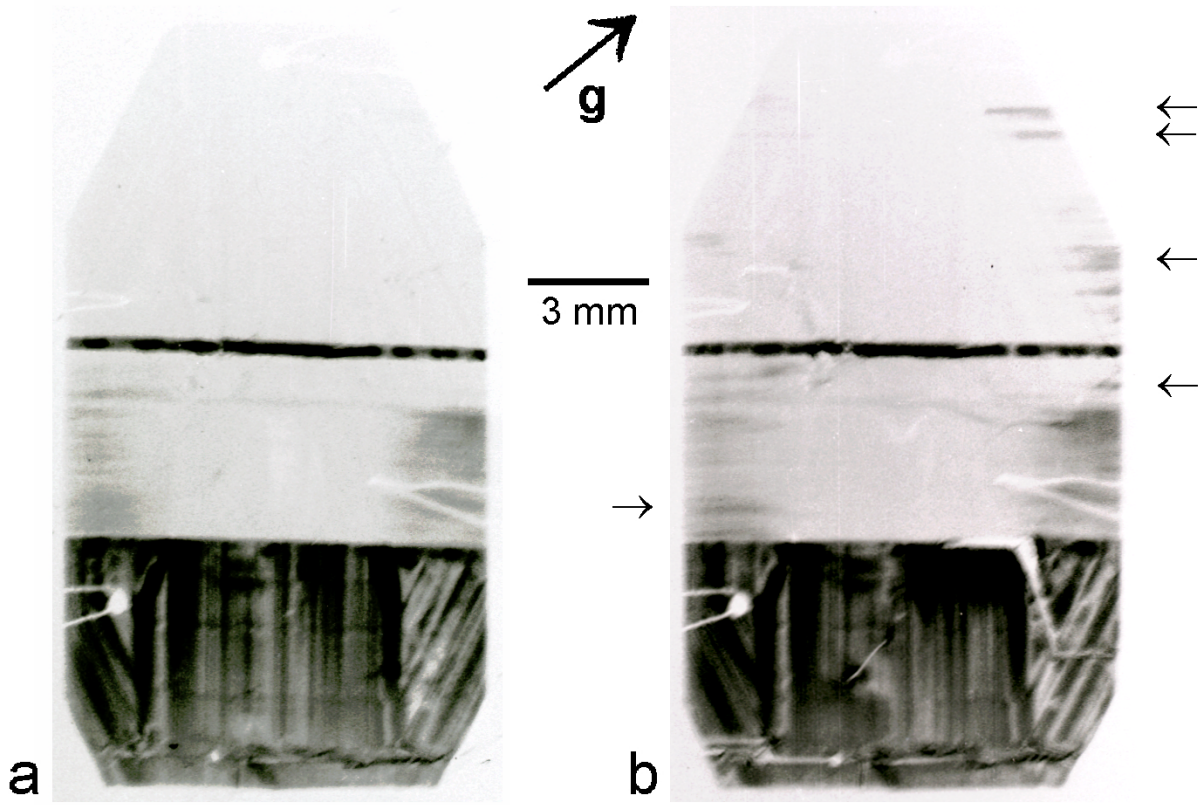



*Abbildung 5.4.7: Anordnung der $m \parallel [001]$-Domänen der Phase III vor (a) und nach (b) dem vollständigen Phasenumwandlungszyklus III→IV→V→IV→III; Synchrotron-Laue-Topogramme im Reflexpaar $12\bar{3}4$ - $21\bar{3}4$. Die kleinen Pfeile kennzeichnen einige der nach dem Umwandlungszyklus neu entstandenen Domänen. (**g**) Diffraktionsvektor für a und b*

Die ursprünglichen Wachstumsdomänen in Phase III erschienen nach dem Kühlzyklus unverändert wieder. Der Hintergrund dieses sehr prägnanten „Memory"-Effekts ist noch nicht verstanden. Beim Vergleich der Röntgentopogramme im Reflexpaar $12\bar{3}4$ - $21\bar{3}4$ vor und nach dem gesamten Umwandlungszyklus fallen nur sehr wenige zusätzlich entstandene $m \parallel [001]$-Domänen auf (Abbildung 5.4.7), die aus den in Phase IV neu gebildeten $2 \parallel [001]$-Domänen hervorgehen. Als Erklärung für den „Memory"-Effekt der ursprünglichen Domänen wären spezielle Domänenanordnungen in Phase IV denkbar, die durch die Domänen der Phase III beeinflußt werden und auf diese Weise die Anordnung letzterer „speichern". In Bild 5.4.8 ist die Domänenstruktur nach dem Umwandlungszyklus nochmals anhand eines Lang-Topogramms im Reflexpaar $21\bar{3}0$ - $12\bar{3}0$ (bessere Auflösung) und

einer polarisationsoptischen Aufnahme im Vergleich zu sehen. Daß die neuen Domänen in beiden Fällen mit gleichen Kontrasten erscheinen, beweist das Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$.

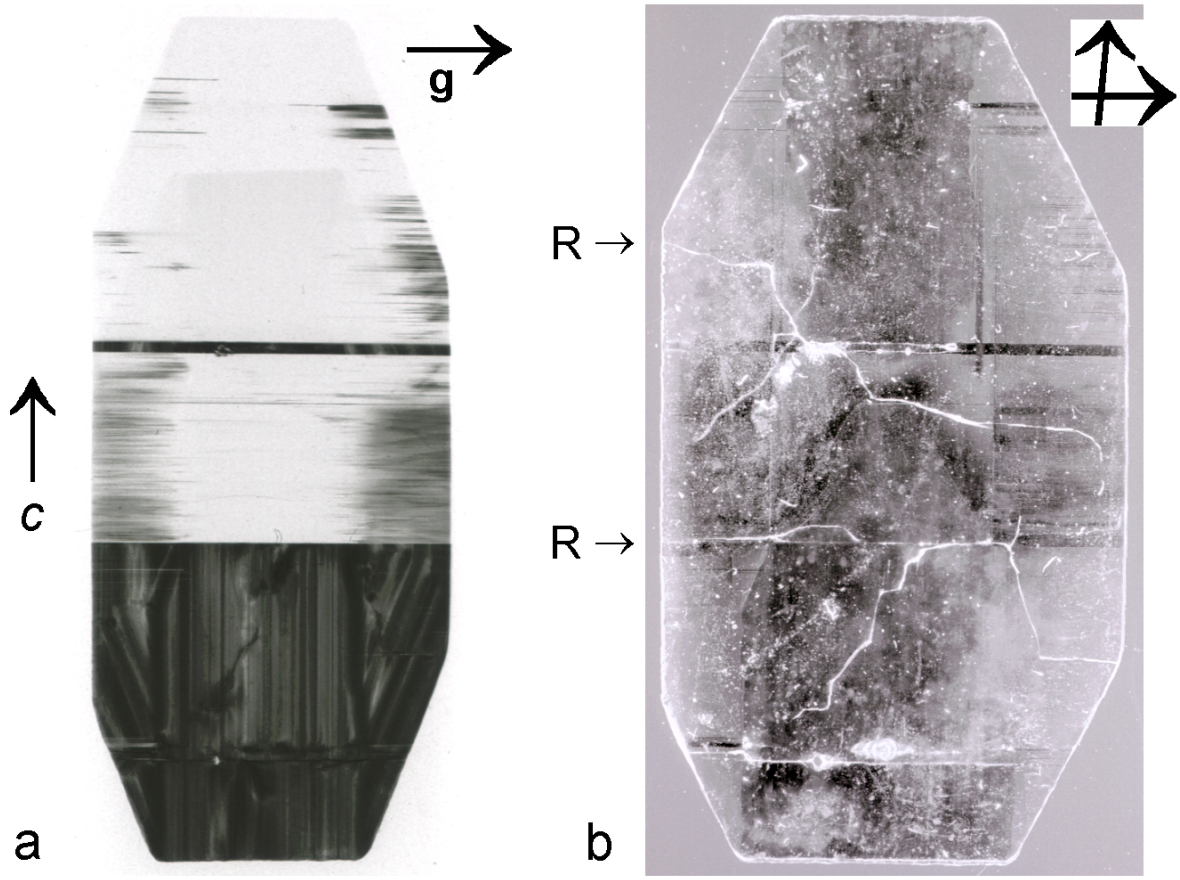



*Abbildung 5.4.8: Weitere Abbildungen der $m \parallel [001]$-Domänen der Phase III nach dem vollständigen Phasenumwandlungszyklus; a: Lang-Topogramm im Reflexpaar $12\bar{3}0$ - $21\bar{3}0$; (**g**) Diffraktionsvektor; b: Polarisationsoptische Aufnahme; (R) Risse, die sich im Verlauf des Kühlzyklus in der Platte gebildet haben*

Während des gesamten Phasenumwandlungszyklus hat sich die Versetzungsdichte in der Kristallplatte nicht nennenswert erhöht, obwohl es beim ferroelastischen Phasenübergang IV↔V zu vergleichbaren Verspannungen in der Kristallplatte kommt, wie beim Phasenübergang III↔II. Dies läßt sich dadurch erklären, daß sich $KLiSO_4$ bei tiefen Temperaturen nicht plastisch verformt. Folglich finden keine Versetzungsbewegungen statt und es treten auch keine Versetzungsquellen in Erscheinung. Die Spannungen im Material können hier nur durch die Domänenanordnung in Phase V ausgeglichen werden. Diese bildet sich in Form eines ähnlichen Streifenmusters aus [Jen 90, Kle 87, Cac 84, Cac 85], wie es auch in Phase II nach dem Phasenübergang III→II beobachtet wird (s. 5.2). Sofern die inneren Spannungen im Kristall zu groß werden, bekommt er Risse, wie es z.B. bei der beschriebenen $(1\bar{2}10)$-Kristallplatte der Fall war.

Bei der Laue-topographischen Untersuchung einer (0001)-Platte während des gleichen Tieftemperaturzyklus wurden analoge Beobachtungen gemacht. Die Phasenumwandlungen III→(IV→)V begannen ebenfalls in der unmittelbaren Umgebung von Versetzungen. Abbildung 5.4.9 zeigt das „Pattern“ der Laue-Topogramme, nachdem die Platte innerhalb von 6 Stunden auf 133 ± 2 K abgekühlt wurde und sich fast vollständig in Phase V befand. Da sich ihre verschiedenen ferroelastischen Domänenzustände mit etwa gleichen Volumenanteilen ausbildeten, ist in der Aufnahme eine pseudohexagonale Symmetrie zu erkennen. Die Indizierung, bezogen auf die drei um ca. $120^o$ gegeneinander verdrehten Domänenzustände, ist in Abbildung 5.4.10 a-c dargestellt. Abbildung 5.4.10 d zeigt die Orientierung der drei monoklinen Elementarzellen in Bezug auf die hexagonale. Die zusätzliche Spiegelebene (Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$), die aus den drei so gewonnenen Domänenzuständen alle 6 möglichen Domänenzustände der Phase V erzeugt, ist in Abbildung 5.4.10 nicht berücksichtigt, aber als Folge der Symmetrieänderungen während der Phasenübergänge III→IV→V zu erwarten. Anhand der Pseudosymmetrie $6mm$ der vorliegenden „Laue-Aufnahme“ (Abbildung 5.4.9) sowie anhand der Präzessionsaufnahmen von Willms [Wil 88] konnte ihre Existenz bewiesen werden. Wären die $m \parallel [001]$-Domänen nicht vorhanden, so läge nur die Pseudosymmetrie 6 vor. Daß auch dieser Fall vorkommt, ist anhand der Präzessionsaufnahmen eines von Chen *et al.* untersuchten Kristalls zu erkennen [Che 89]. Liegt in Phase III bereits eine Inversionsverzwillingung vor, so bleibt sie auch beim Abkühlen in Phase IV und V erhalten, d.h. die Anzahl der unterschiedlichen Domänenzustände verdoppelt sich. Ihre röntgentopographische Unterscheidung wäre aber nur durch die Ausnutzung der anomalen Streuung möglich.

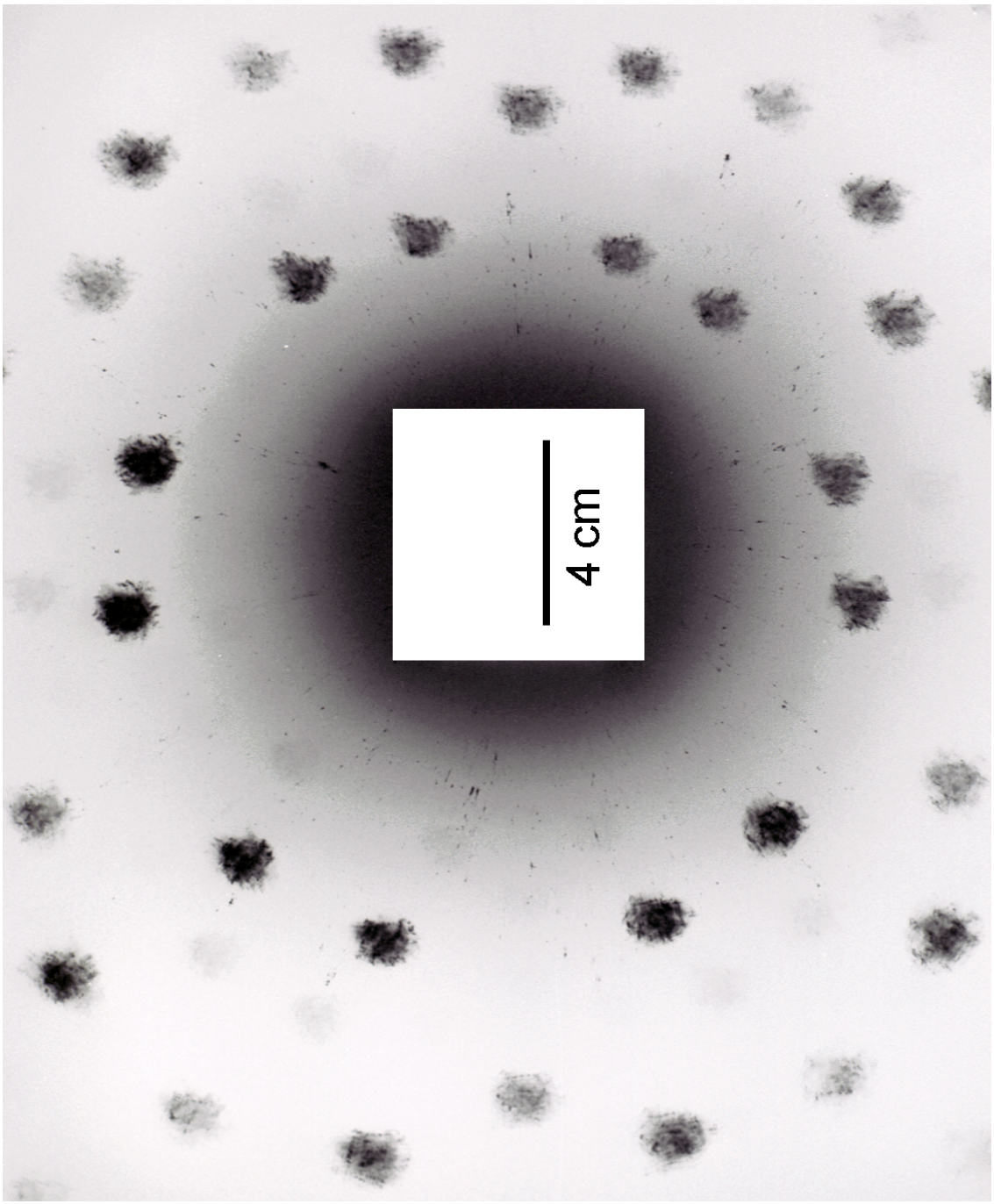



*Abbildung 5.4.9: Synchrotron-Laue-Topogramme einer chromdotierten $KLiSO_4$-(0001)-Platte nach den Phasenumwandlungen III→(IV→)V. Nachdem der Kristall innerhalb von 6 h auf 133 ± 2 K abgekühlt wurde, befand er sich nahezu vollständig in Phase V. Die Asymmetrie der Aufnahme ist durch eine leichte Verkippung des Kristalls aus der anfangs eingestellten Orientierung (Primärstrahl ⊥ c) infolge der Abkühlung der Probenhalterung bedingt. Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film beträgt 19.8 cm. Die feinen schwarzen „Spots“ zwischen den $KLiSO_4$-Reflexen sind Reflexe von Eiskristallen, die sich auf der Kühlzelle gebildet haben. Die Orientierungen des Kristalls und aller Domänenzustände sind wie die Indizierungen der monoklinen Reflexe aus der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen.*

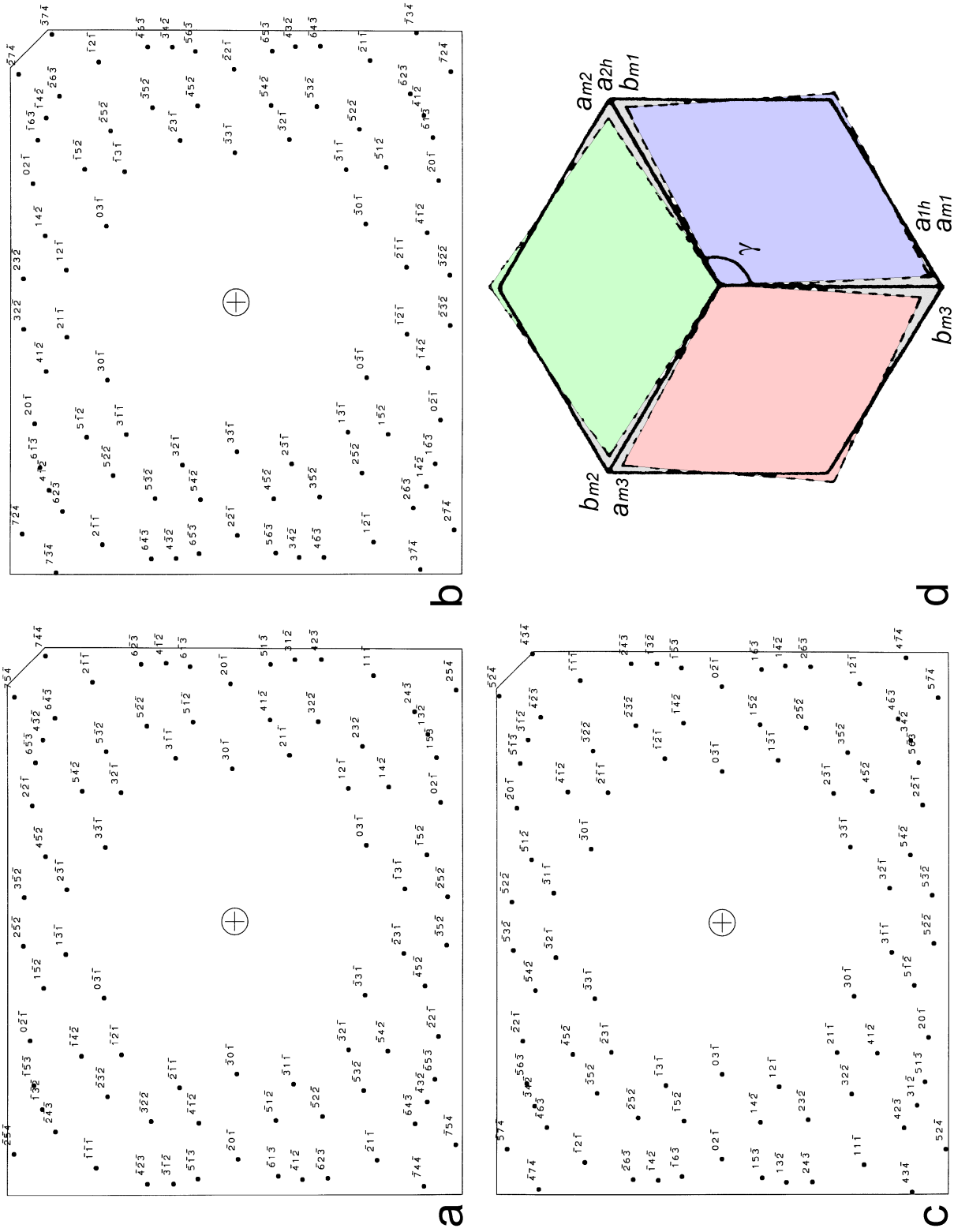



*Abbildung 5.4.10 a-c: Indizierung aller Reflexe der vorherigen Abbildung in Bezug auf die drei jeweils um etwa 120° gegeneinander verdrehten monoklinen Domänenzustände ($a_m$, $b_m$) der Phase V; d: Anordnung der entsprechenden drei monoklinen Elementarzellen in Bezug auf das ehemalige trigonale bzw. hexagonale Gitter ($a_{1h}$, $a_{2h}$) nach [Bha 86a]; ($\gamma$) monokliner Winkel (119.13(4)° bei 160 K [Wil 88]). Das in Phase V zusätzlich*

*auftretende Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$, das zu insgesamt 6 Domänenzuständen führt, ist in dieser Abbildung nicht berücksichtigt. Es entspräche jeweils einer Vertauschung der h- und k-Indizes, bzw. der a- und b-Achsen.*

Aus Abbildung 5.4.9 kann nicht entnommen werden, ob Phase V die Raumgruppe $P112_1$ oder $Cc$ (in primitiver Aufstellung, vgl. 1.3, Kapitel 7, Abbildung 5.5.7 und [Bha 91]) annimmt. Selbst wenn im zweiten Fall sämtliche Reflexe des Typs $hhl$ mit $h = 2n + 1$ ausgelöscht wären, würden sie durch andere auf jeden Fall vorhandene Reflexe der beiden um $120^o$ und $240^o$ gedrehten Domänenzustände überlagert, so daß die Auslöschung nicht erkennbar wäre. Das seit längerem diskutierte Problem der Raumgruppenbestimmung kann nur mit Hilfe der Auslöschungsbedingungen eines unverzwillingten Kristalls oder vergleichender Strukturverfeinerungen mit beiden Strukturmodellen und einem aussagefähigen Datensatz eindeutig geklärt werden. Bei der Verfeinerung ließen sich auch verzwillingte Proben handhaben. Die Entstehung aller 6 Domänenzustände in Phase V, also auch der $m \parallel [001]$-Domänen, ist bei beiden genannten Raumgruppen zu erwarten. Im Fall der Raumgruppenbeziehung $P31c \rightarrow P112_1$ könnten sie aufgrund der Symmetrieänderung ohnehin direkt entstehen und im Fall der Raumgruppenbeziehung $P31c \rightarrow Cc$ würden sie aus den ehemaligen $2 \parallel [001]$-Domänen der Phase IV hervorgehen.

Nach dem Wiederaufheizen der (0001)-Platte in die Phase III erschien der ursprüngliche „as grown“-Domänenzustand der bezüglich $m \parallel [001]$ unverzwillingten Probe (vgl. Abbildung 5.1.9) unverändert wieder. Für die (0001)-Plattenorientierung waren nicht einmal kleinste neu entstandene $m \parallel [001]$-Domänen nachzuweisen, obwohl die eingewachsenen $m \parallel [001]$-Domänen beim Übergang in Phase IV prinzipiell zerstört werden und sich bei der Rückumwandlung in Phase III neu formieren müssen (vgl. [Jen 90]).

## 5.5 Modellierung der Kristallstrukturen beobachteter Domänengrenzen in $KLiSO_4$

In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, die beobachteten Domänengrenzen der Phasen V, IV, III und II in Bezug auf die Kristallstrukturen zu interpretieren und zeichnerisch darzustellen. Obwohl keine Werte für Grenzflächenenergien angegeben werden können, tragen die hier vorgenommenen qualitativen Überlegungen dazu bei, die Geometrie und Kristallstruktur der Zwillingsgrenzen zu verstehen. Die Grenzflächenenergie hängt vom Grad der Verzerrung der Kristallstruktur an der Zwillingsgrenze ab. Wenn sich eine Zwillingsgrenze ohne nennenswerte Verzerrungen im Gitter ausbilden läßt, kann eine niedrigere Grenzflächenenergie angenommen werden, und es ist mit einem häufigen Vorkommen dieser Grenze zu rechnen. Für die folgenden Überlegungen wird davon ausgegangen, daß die $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder zwar um ihre Zentralatome rotieren können, aber keine direkten Verknüpfungen zwischen gleichartigen Tetraedern entstehen dürfen.

In den Zeichnungen wird stets davon ausgegangen, daß die Grenzen scharf ausgebildet, d.h. daß die Verwachsungen nicht über mehrere Tetraederlagen ausgedehnt sind. Beispiele für scharfe Grenzflächen sind die kohärenten (111)-Zwillingsgrenzen in $BaTiO_3$ und ferro-

elektrische 180°-Grenzen in $LiTaO_3$, die von Eibl *et al.* bzw. Bursill und Peng Ju Lin im Transmissionselektronenmikroskop beobachtet wurden [Eib 88, Bur 86]. Bei denjenigen Grenzflächen des $KLiSO_4$, die weder Deformationen des Gitters noch einzelner Tetraeder erfordern, kann ebenfalls von der Ausbildung scharfer Grenzflächen ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu sind z.B. die ferroelektrischen 90°-Domänengrenzen in $BaTiO_3$ über eine Breite von 4-6 nm ausgedehnt und der Gittermisfit relaxiert langsam über diesen Bereich (Floquet *et al.*) [Flo 97].

### 5.5.1 Grenzflächen der Wachstums- und Umwandlungsdomänen in Phase III

**Domänengrenzen in Verbindung mit dem Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$**

Als Grenzfläche der $m \parallel [001]$-Wachstumszwillinge des $KLiSO_4$ wurde stets die ideal ausgebildete (0001)-Ebene festgestellt (s. 5.1). Auch bei den umwandlungsbedingten $m \parallel [001]$-Domänen trat diese Verwachsungsebene bevorzugt auf, war aber hier durch die meist etwas gekrümmten Domänengrenzen nicht ideal sondern nur näherungsweise ausgebildet. Aus Abbildung 5.5.1 geht hervor, daß sich die Tetraederorientierungen der beiden Domänenzustände allein durch Rotationen um die $c$-Achse ineinander überführen lassen. Da die Wechselwirkung gegeneinander verdrehter Tetraeder entlang $c$ sehr gering ist, ist die Grenzflächenenergie hier ebenfalls sehr niedrig. Es tritt kein Gittermisfit auf und die (0001)-Grenzen erfordern auch keine Verzerrungen von Tetraedern.

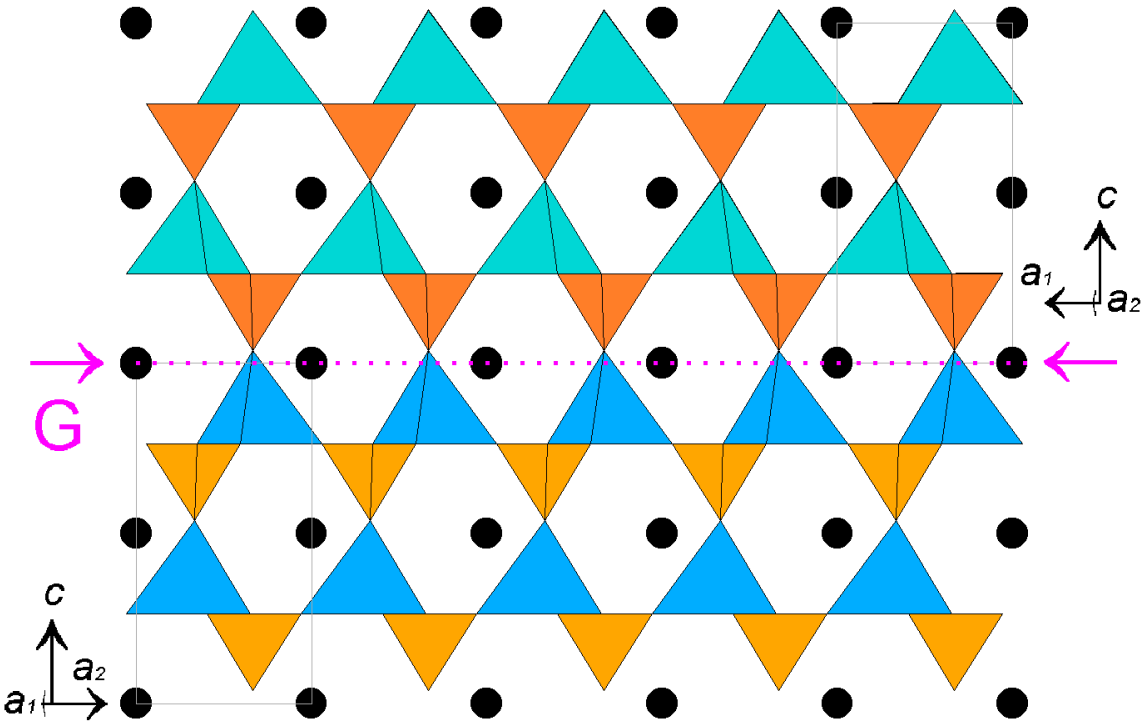



*Abbildung 5.5.1: Skizze der Kristallstruktur einer in der (0001)-Ebene verlaufenden $m \parallel [001]$-Domänengrenze; Ansicht in [100]-Richtung auf die $(\bar{2}110)$-Ebene. Die beiden direkt an die Grenzfläche anschließenden Tetraederlagen bilden eine Schicht mit der Symmetrie der Phase IV (P31c) (vgl. [Jen 90, Kla 87b]). Die in 1.3 und 6.2 beschriebene leichte*

*Sauerstoff-Fehlordnung ist in dieser und den nachfolgenden Abbildungen nicht dargestellt. (G) Grenzfläche der beiden Domänen; K-Atome: schwarz, $SO_4$-Gruppen: kleinere orange Tetraeder, $LiO_4$-Gruppen: größere blau-grüne Tetraeder*

Verläuft die Verwachsungsebene von $m \parallel [001]$-Domänen dagegen in einer der $\{10\bar{1}0\}$-Ebenen, wie es bei Umwandlungsdomänen nach Hochtemperaturzyklen (d.h. nach dem Phasenübergang II→III) beobachtet wurde, so erfordert die strukturelle Fehlanpassung der aufeinandertreffenden Orientierungszustände eine Verzerrung der unmittelbar an die Verwachsungsebene angrenzenden Tetraeder (vgl. [Kla 87a]). Daher wird davon ausgegangen, daß die $\{10\bar{1}0\}$-Grenzflächen eine höhere Energie beinhalten als die zuvor beschriebene. Es ist zu erwarten, daß die strukturelle Fehlanpassung nicht nur, wie es in dem stark vereinfachten Modell dargestellt ist, von den unmittelbar an der Grenzfläche angeordneten $LiO_4$-Tetraedern ausgeglichen wird, sondern daß auch die stabileren $SO_4$-Tetraeder, wenn auch in geringerem Maße, verzerrt werden. Ferner muß damit gerechnet werden, daß sich die Verzerrungen nicht auf die unmittelbar an der Grenzfläche befindlichen Tetraeder beschränken, sondern daß sich auch ihre mehr oder weniger weit entfernten Nachbartetraeder verdrehen und deformieren, um die gesamte Grenzflächenenergie zu minimieren. Die reale Breite und der Aufbau dieser Domänengrenze konnten mit allen bisherigen Experimenten noch nicht festgestellt werden.

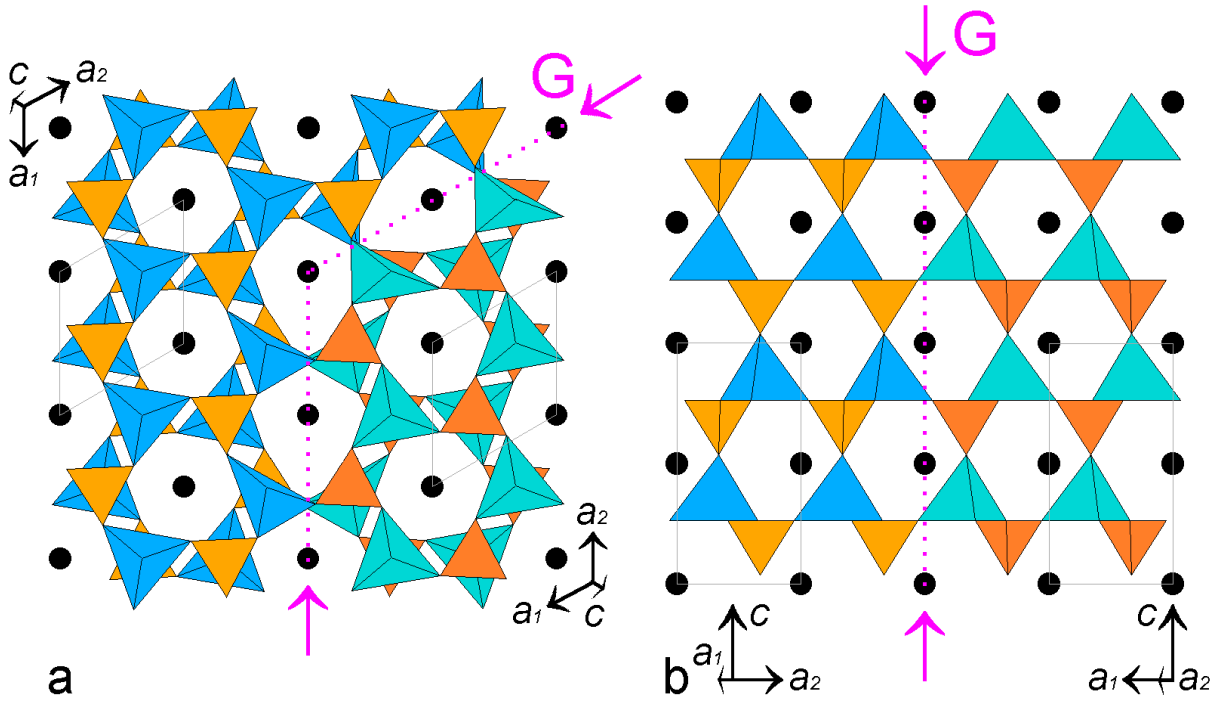



*Abbildung 5.5.2: Skizzen der Kristallstruktur einer in der $(01\bar{1}0)$- und $(10\bar{1}0)$-Ebene verlaufenden $m \parallel [001]$-Domänengrenze. Das hier dargestellte Modell berücksichtigt ausschließlich Deformationen der unmittelbar an die Grenzfläche anschließenden $LiO_4$-Tetraeder und dient nur zur Verdeutlichung der strukturellen Fehlanpassung. a: Ansicht in [001]-Richtung auf die (0001)-Ebene; b: Ansicht der $(10\bar{1}0)$-Grenzebene in [100] -Richtung (Blick auf die $(\bar{2}110)$-Ebene); (G) Grenzfläche*

### Domänengrenzen bei den Zwillingsgesetzen 2 ⊥ [001]- und $m$ ⊥ [001]

Für die Grenzen zwischen 2 ⊥ [001]- und $m$ ⊥ [001]-Domänen spielt die Polaritätsumkehr eine entscheidende Rolle. Alle Grenzen, die nicht exakt parallel zur polaren $c$-Achse angeordnet sind, sind elektrisch geladen. Sie besitzen einen „Head-to-Head"- oder „Tail-to-Tail"-Charakter und sind sowohl aufgrund der entgegengesetzt ausgerichteten Dipolmomente der aufeinandertreffenden Tetraeder als auch in Bezug auf die strukturelle Anpassung extrem ungünstig. Deshalb kommen sie nur unter besonderen Umständen vor. Ein solches Beispiel ist die Abbildung einer ferroelektrischen Domänengrenze in $NH_4LiSO_4$ nach dem sehr schnellen Abkühlen aus der paraelektrischen Phase (s. Abschnitt 5.6.2). Klapper *et al.* fanden nur für die ungeladenen $\{10\bar{1}0\}$-Orientierungen der 2 ⊥ [001]- und $m$ ⊥ [001]-Domänengrenzen in $KLiSO_4$ III vernünftige Modelle. Für das $m$ ⊥ [001]-Gesetz ergab sich eine gute strukturelle Anpassung, die nur minimalste Verzerrungen und Drehungen von Tetraedern durch die leichte Fehlanpassung in $c$-Richtung erfordert. In Abbildung 5.5.4 ist die Struktur einer solchen Grenzfläche aus zwei verschiedenen Perspektiven dargestellt. Die 2 ⊥ [001]-Domänengrenzen erfordern dagegen eine deutlichere Verzerrung der an der Grenzfläche beteiligten Tetraeder, wie es auch beim Zwillingsgesetz $m$ ∥ [001] der Fall ist (Abbildung 5.5.3). Vermutlich relaxieren die Tetraederverzerrungen und damit auch die Domänengrenzen in diesen Fällen über mehrere Elementarzellen breite Bereiche.

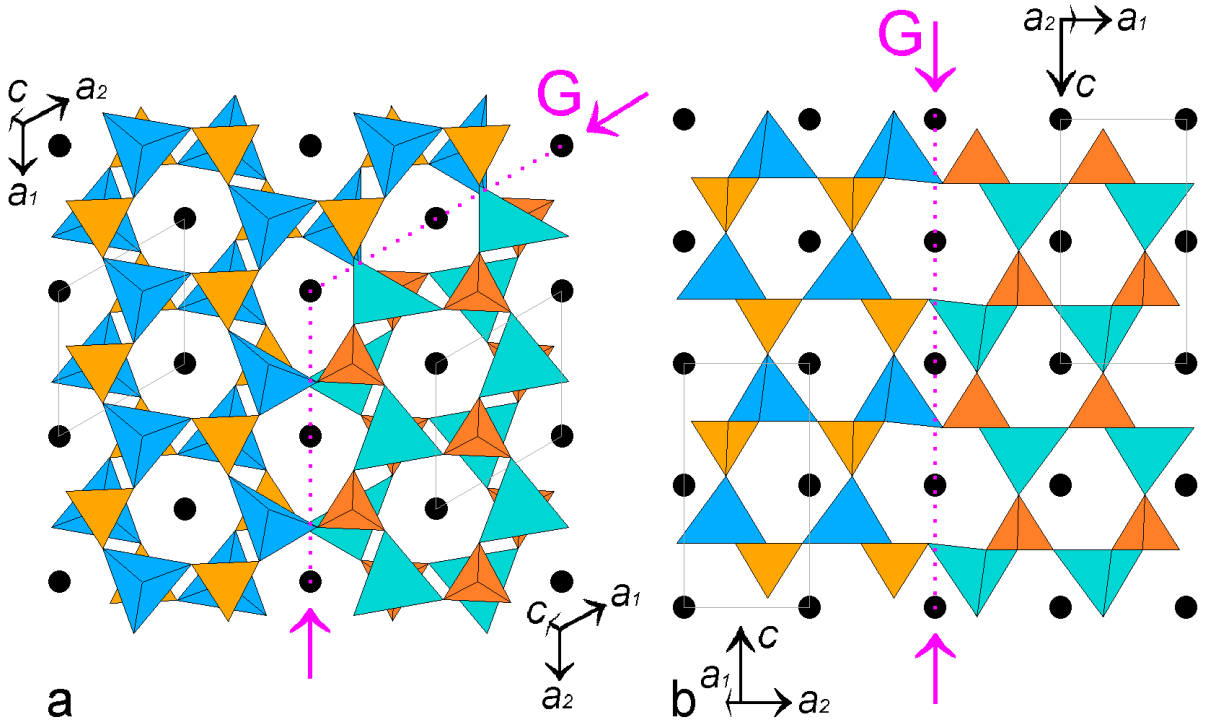



*Abbildung 5.5.3: Kristallstruktur einer in der $(01\bar{1}0)$- und $(10\bar{1}0)$-Ebene verlaufenden 2 ⊥ [001]-Domänengrenze. Das hier dargestellte Modell berücksichtigt ausschließlich Deformationen der unmittelbar an die Grenzfläche anschließenden $LiO_4$-Tetraeder und dient zur Verdeutlichung der strukturellen Fehlanpassung. a: Ansicht in [001]-Richtung auf die (0001)-Ebene; b: Ansicht der $(10\bar{1}0)$-Grenzebene in [100]-Richtung (Blick auf die $(\bar{2}110)$-Ebene); (G) Grenzfläche*

Die $\{1\bar{2}10\}$-Grenzen der in den Kristallen beobachteten $m \perp [001]$-Wachstumsdomänen (s. z.B. Abbildung 5.1.10) lassen sich im Strukturmodell nur in Form einer abwechselnden Zickzackanordnung in zwei verschiedenen $\{10\bar{1}0\}$-Ebenen annähern. Diese Art der Grenzflächenausbildung kommt offensichtlich durch die dynamischen Vorgänge an der Wachstumsfront während der Kristallzüchtung zustande.

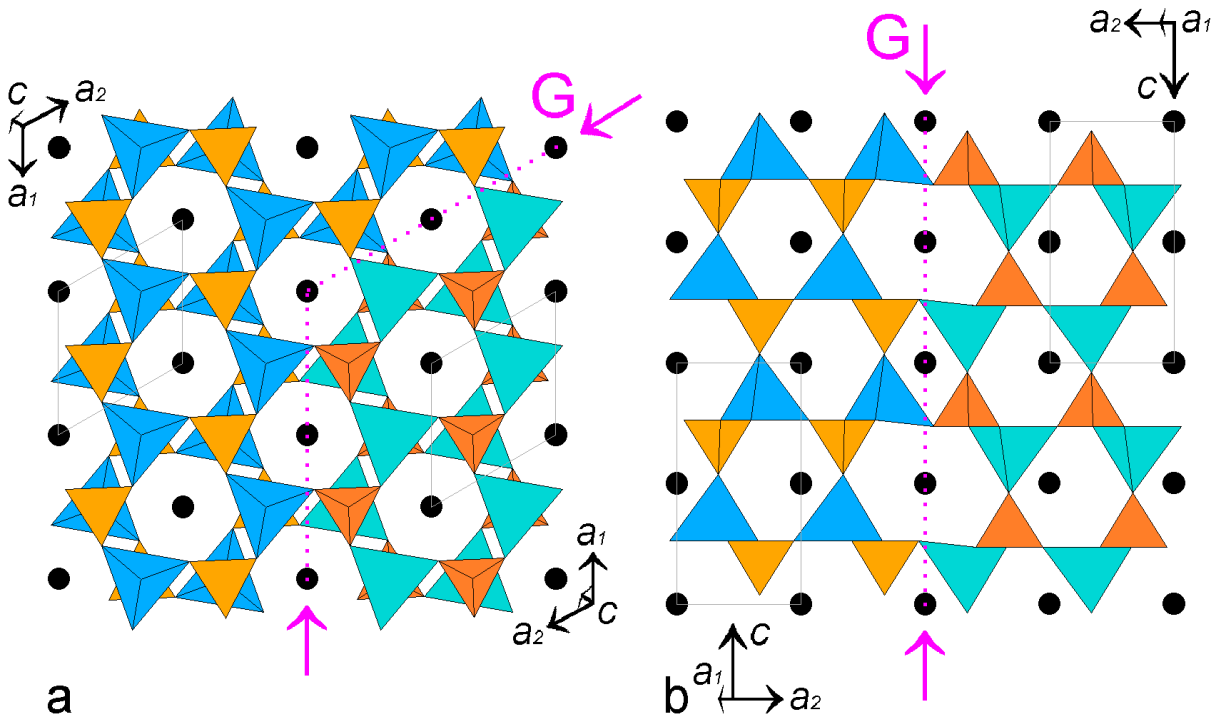



*Abbildung 5.5.4: Skizzen der Kristallstruktur einer in der $(01\bar{1}0)$- und $(10\bar{1}0)$-Ebene verlaufenden $m \perp [001]$-Domänengrenze (nach [Kla 87a]); a: Ansicht in [001]-Richtung auf die (0001)-Ebene; b: Ansicht der $(10\bar{1}0)$-Grenzebene in [100]-Richtung (Blick auf die $(\bar{2}110)$-Ebene); (G) Grenzfläche*

Bei einem Versuch, in die Struktur des $KLiSO_4$ „Head-to-Head"- oder „Tail-to-Tail"-Grenzen einzuzeichnen, konnte die stetige Verknüpfung verschiedenartiger benachbarter Tetraeder nicht aufrecht erhalten werden. Dies verdeutlicht die Probleme bei der strukturellen Anpassung. Weshalb allerdings nach den Umwandlungszyklen III→II→III und III→II→I→II→III auch keine neuen $2 \perp [001]$- und $m \perp [001]$-Domänen mit den in Bezug auf die strukturelle Anpassung und die Ladungsneutralität wesentlich günstigeren Domänengrenzen aus den Abbildungen 5.5.3 und 5.5.4 entstehen, konnte noch nicht geklärt werden. Diese Grenzen konnten nur dann beobachtet werden, wenn in Teilen der Kristalle noch Keime der entsprechenden Domänen vorhanden waren (s. Abbildungen 5.3.12 und 5.3.14).

Wie die Inversionsgrenzen entlang von Wachstumssektorengrenzen strukturell aufgebaut sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls nicht geklärt werden. Klapper *et al.* vermuteten, daß das regelmäßige strukturelle Netzwerk unterbrochen ist und die Grenze aus einer deutlich fehlgeordneten, möglicherweise sogar nicht stöchiometrisch aufgebauten Zwischenschicht besteht. Dies würde erklären, daß derartige Grenzflächen selbst im Ver-

lauf der in 5.2 beschriebenen Phasenumwandlungszyklen bei hohen Temperaturen nicht beeinflußt werden [Kla 87a].

### 5.5.2 Grenzflächen der ferroelastischen Domänen in Phase II

Bei den ferroelastischen Domänen des $KLiSO_4$ II wurden die gleichen bevorzugten Grenzflächenorientierungen beobachtet, wie bei den Wachstumsdomänen des $NH_4LiSO_4$ (vgl. 2.1 und [Hil 80]) und des $K_2SO_4$ [Che 97]. Dies liegt daran, daß in allen Fällen die gleiche Aizu-Spezies $6/mmmFmmm$ zugrunde gelegt werden kann [Aiz 69]. Gemäß der Theorie von Sapriel ergeben sich für die beim $KLiSO_4$ II gewählte Aufstellung des Gitters für alle Kombinationsmöglichkeiten aufeinandertreffender Domänen stets W-Wände, die eine der {310}-Ebenen annehmen und W'-Wände, die eine der {110}-Ebenen annehmen [Sap 75]. Dies gilt sowohl für den Phasenübergang III→II als auch für den Phasenübergang I→II.

Der Deformationstensor des ersten Domänenzustandes läßt sich gemäß der Definition von Schlenker *et al.* als

$$e(D_1) = \begin{pmatrix} (\frac{a_{orth.}}{\sqrt{3}\ a_{hex.}}) - 1 & 0 & 0 \\ 0 & (\frac{b_{orth.}}{b_{hex.}}) - 1 & 0 \\ 0 & 0 & (\frac{c_{orth.}}{c_{hex.}}) - 1 \end{pmatrix}$$

berechnen [nach Che 97]. Für den zweiten und den dritten Domänenzustand müssen Rotationen um die $c$-Achse von $+120^o$ und $-120^o$ berücksichtigt werden. Die Beträge der Tensorkomponenten wurden aus der Gitterkonstantenänderung beim Phasenübergang III→II berechnet. Die Daten standen von Beckers zur Verfügung [Bec 92b]. Auch für den Phasenübergang I→II gilt die gleiche Beziehung. Der Deformationstensor des Phasenübergangs I→II konnte anhand der von Chung gemessenen Gitterkonstantenänderungen berechnet werden [Chu 72a].

$$e(D_1)_{\mathrm{III}\to\mathrm{II}} = \begin{pmatrix} 9.4 \cdot 10^{-3} & 0 & 0 \\ 0 & -1.9 \cdot 10^{-3} & 0 \\ 0 & 0 & 1.5 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix}$$

$$e(D_1)_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}} = \begin{pmatrix} -6.2 \cdot 10^{-3} & 0 & 0 \\ 0 & -6.0 \cdot 10^{-3} & 0 \\ 0 & 0 & -1.5 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix}$$

Strukturmodelle der beiden {110}- und {310}-Verwachsungsebenen im orthohexagonalen Gitter wurden zeichnerisch bereits von Hildmann, Chen *et al.* und Shiozaki *et al.* dargestellt [Hil 80, Che 97, Shi 77b]. Um die verschiedenen Zwillingspartner kontinuierlich miteinander zu verknüpfen, sind zusätzlich zu den Drehungen um ca. $120^o$ auch Translationen (sog. „Fault"-Vektoren) zwischen den verschieden orientierten Elementarzellen erforderlich (vgl. [Hil 80]). Bei zentrosymmetrischen Strukturen kann als Symmetrieoperation zur Transformation zweier Domänenzustände anstelle der Drehung auch stets die Spiegelebene an der W-Grenze herangezogen werden, da in diesem Fall beide Operationen

äquivalent sind (vgl. [Sap 75]). In Abbildung 5.5.5 sind die W'- und W-Grenzflächenmodelle speziell für die zweifach fehlgeordnete *Pcmn*-Struktur des $KLiSO_4$ II dargestellt. Durch den hohen Grad der Fehlordnung ist das Umklappen der ferroelastischen Domänen des $KLiSO_4$ mit einem relativ geringen Energieaufwand möglich. Dagegen gelang es Hildmann nicht, die Grenzen der Wachstumsdomänen des $NH_4LiSO_4$ zu bewegen, da der Energieaufwand hierzu in der geordneten $Pc2_1n$-Stuktur sehr viel höher ist [Hil 80].

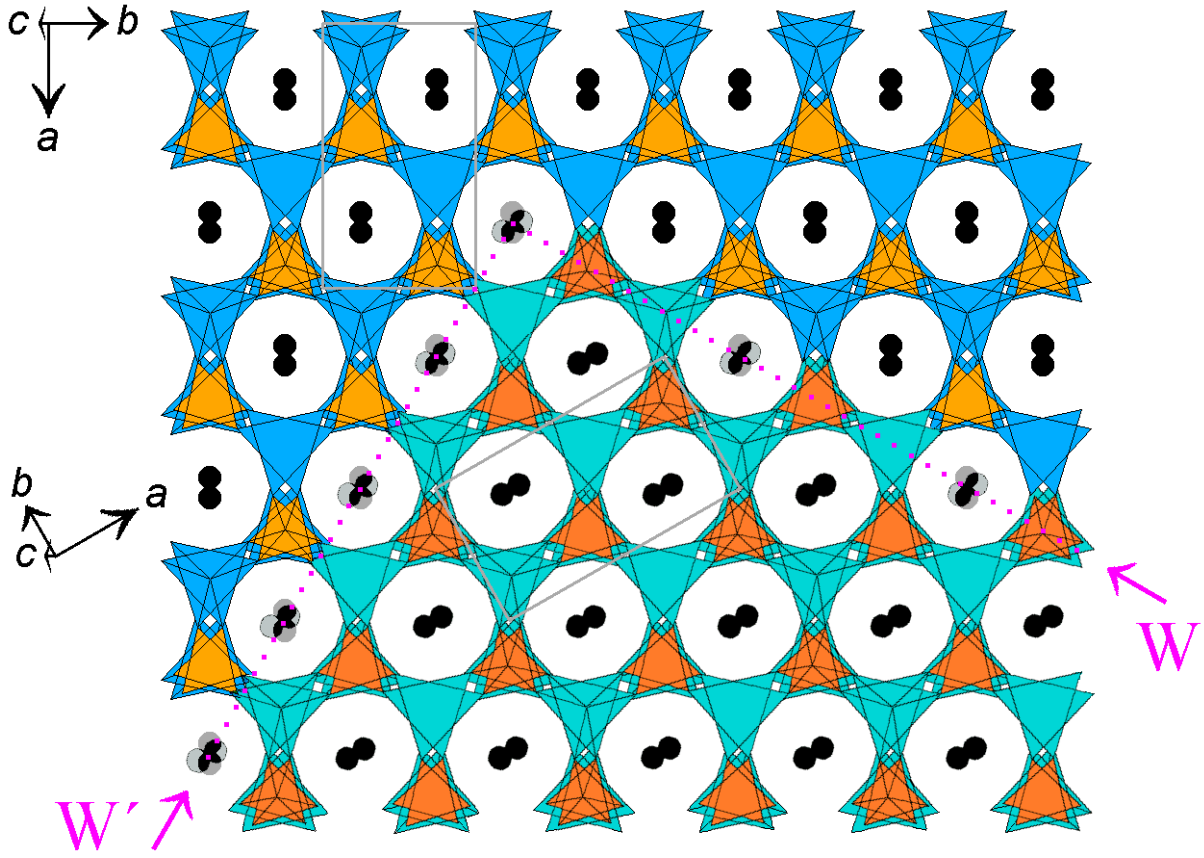



*Abbildung 5.5.5: Kristallstruktur der fehlgeordneten Phase II, die eine W'-Domänengrenze in der (110)-Ebene und eine W-Grenze in der ($\bar{3}$10)-Ebene enthält. Die „Fault"-Vektoren betragen ($\frac{1}{2}$,0,0) und ($\frac{1}{4}$,$\frac{1}{4}$,0) [vgl. Hil 80]. Ansicht in [001]-Richtung auf die (001)-Ebene*

### 5.5.3 Grenzflächen der meroedrischen Domänen in Phase IV und der ferroelastischen Domänen in Phase V

Die (0001)-Verwachsungsebene der 2 ∥ [001]-Domänen der Phase IV ist mit den in der (0001)-Ebene verlaufenden Grenzen der $m$ ∥ [001]-Domänen der Phase III vergleichbar, da sich die Tetraederorientierungen auch hier allein in Form einer Drehung um die $c$-Achse ineinander überführen lassen. Die beiden direkt an der Grenzebene angeordneten Tetraederlagen der Phase IV entsprechen einer Schicht mit der Struktur der Phase III. Dies ist aus Abbildung 5.5.6 ersichtlich. Die Grenzflächenenergie ist auch in diesem Fall sehr gering und es kommt zu keiner Verzerrung des Gitters oder von Tetraedern. Andere, energetisch ungünstigere Verwachsungsebenen wurden außer entlang von Wachstumssek-

torengrenzen experimentell nicht beobachtet. Enthält ein Kristall vor der Umwandlung in Phase IV bereits antipolare Domänen, so können wie in Phase III maximal vier verschiedene Domänenzustände entstehen.

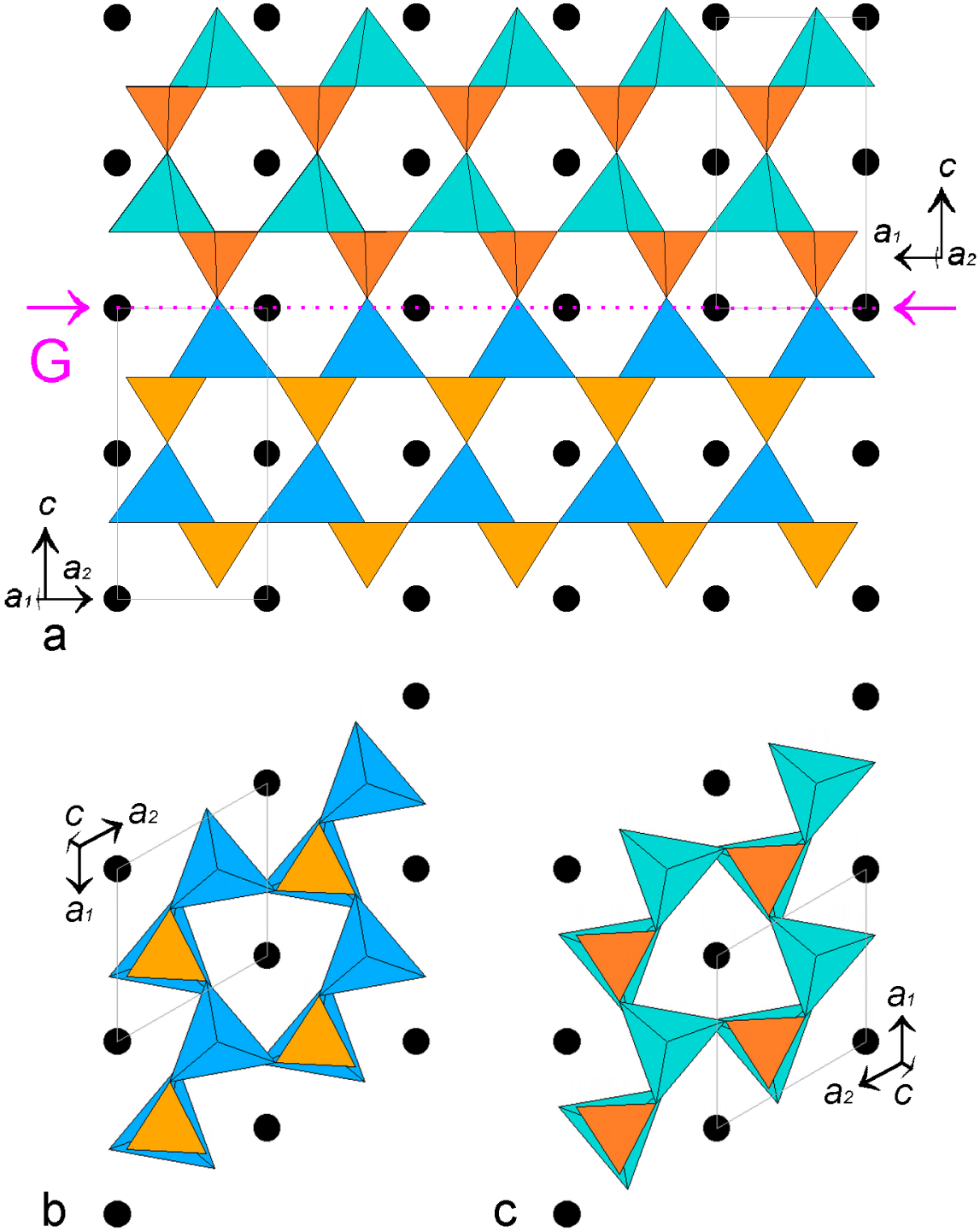



*Abbildung 5.5.6 a: Skizze der Kristallstruktur einer in der (0001)-Ebene verlaufenden 2 || [001]-Domänengrenze der Phase IV, Ansicht in [100]-Richtung auf die ($\bar{2}$110)-Ebene; b und c: Ansicht der Strukturen beider Zwillingspartner in [001]-Richtung auf die (0001)-Ebenen; (G) Grenzfläche*

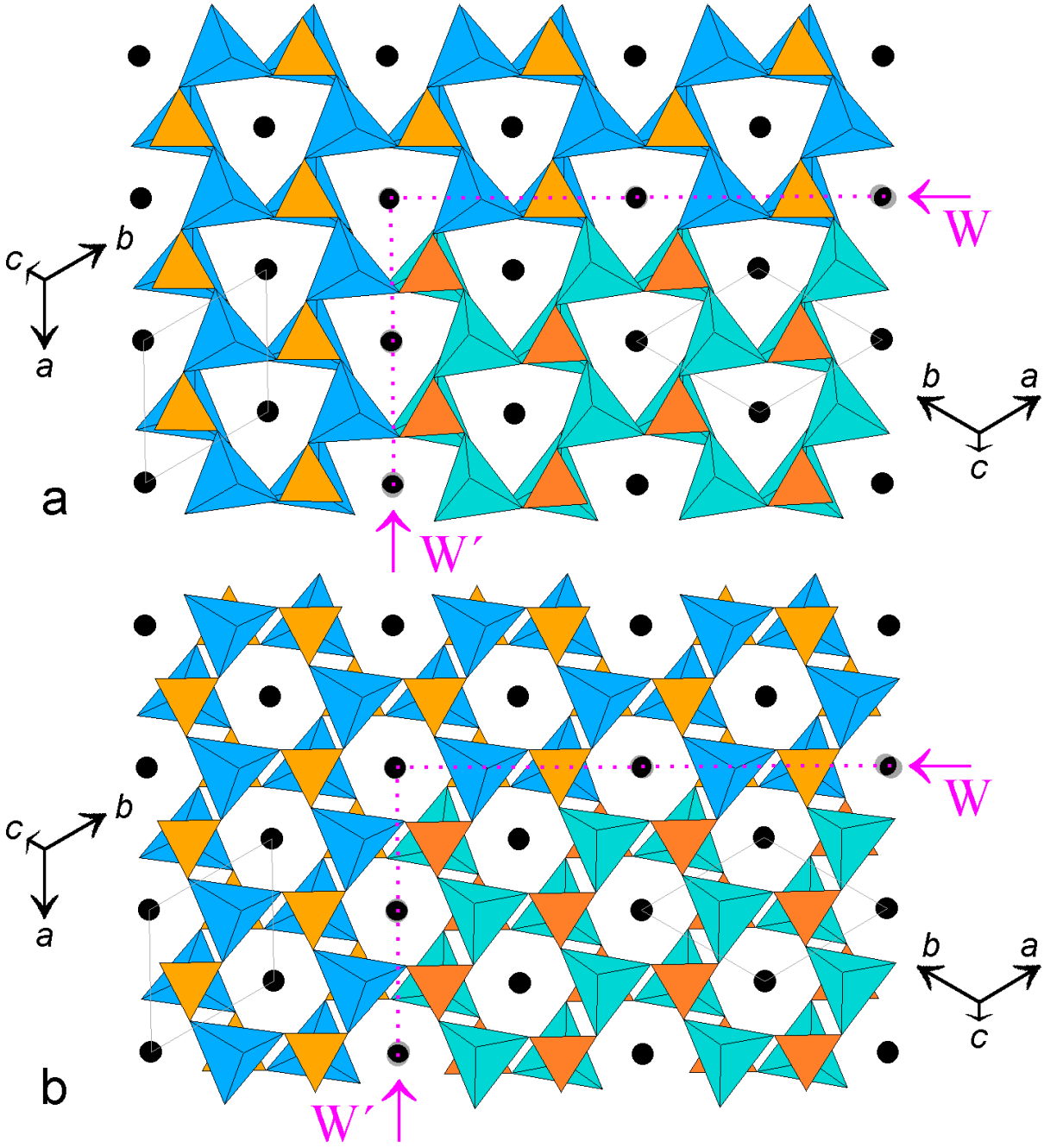



*Abbildung 5.5.7: Skizzen der Kristallstruktur einer in der (010)-Ebene und der ($\bar{2}$10)-Ebene verlaufenden Domänengrenze der Phase V; Ansicht in [001]-Richtung (Blick auf die (001)-Ebene); a: Modell für die Raumgruppe Cc in der primitiven P11c-Aufstellung, nach Bhakay-Tamhane, Sequeira und Chidambaram [Bha 91]; b: Modell für die Raumgruppe $P112_1$. Beide Strukturmodelle basieren auf den von Bhakay-Tamhane et al. angegebenen Atomkoordinaten [Bha 91].*

Für die ferroelastischen Domänengrenzen in Phase V treten, wie im Fall der Phase II, bestimmte deformationsfreie Grenzflächen auf. Im monoklinen Gitter mit der Aufstellung $a = b$ und $\gamma \approx 120^o$ handelt es sich um die Ebenen (100), $(1\bar{1}0)$ und (010) (W'-Wände) bzw. (110), $(\bar{2}10)$ und $(1\bar{2}0)$ (W-Wände). Diese Wandorientierungen hängen nicht von der noch nicht eindeutig bekannten Raumgruppe der monoklinen Zelle ab. Abbildung 5.5.7 zeigt ihre Struktur für beide möglichen Raumgruppen $Cc$ (in der primitiven $P11c$-Aufstellung, s. 1.3 und [Bha 91]) und $P112_1$. Die gleichen Grenzflächen wurden auch für die Wachstumsdomänen in der monoklinen Phase des $RbLiSO_4$ beobachtet (vgl. 1.5 und 2.3).

Es ist zu beachten, daß die monokline Elementarzelle in verschiedenen Arbeiten unterschiedlich aufgestellt wurde. Im Falle des $RbLiSO_4$ wurde z.B. eine Elementarzelle mit vier Formeleinheiten gewählt, die ähnlich wie die orthorhombische Zelle des $KLiSO_4$ II aufgebaut ist. In dieser Elementarzelle liegen die Domänengrenzen in {110} und {310}.

### 5.5.4 Überlegungen zu den beobachteten Phasengrenzen

Die Phasengrenzen während der paraelastisch-ferroelastischen Phasenübergänge III↔II, I↔II und IV↔V des $KLiSO_4$ können anhand der einfachen geometrisch-strukturellen Überlegungen, die bei den Domänengrenzen angewandt wurden, nicht beschrieben werden. Die ausgeprägten spontanen Deformationen durch die Änderung der Gittermetrik erzeugen im Kristall Verzerrungsfelder, die sich in der Umgebung der Phasengrenze aufbauen. Sie sind auf den entsprechenden Topogrammen in Form eines ca. 0.5 mm breiten Streifens mit starken kinematischen Kontrasten zu sehen. Auch die Phasengrenzen selbst sind wegen der ungünstigeren strukturellen Anpassungen und der Gitterdeformationen vermutlich breiter als die Domänengrenzen.

In der Literatur sind Überlegungen zu deformationsfreien Anordnungen von Phasengrenzen zu finden. Am bedeutendsten ist die Arbeit von Boulesteix *et al.* Die Autoren erweiterten die Theorie der deformationsfreien Domänengrenzen von Sapriel im Hinblick auf die Phasengrenzen zwischen prototypischen Paraphasen und ihren ferroelastischen Derivaten [Bou 86]. Im Falle hexagonal-orthorhombischer Phasenübergänge ist die Menge der {110}-Phasengrenzen (bezogen auf das orthorhombische Gitter) deformationsfrei. Derartig orientierte Grenzflächen waren bei optischen *in situ*-Untersuchungen der Phasenübergänge III→II und I→II bei ausreichend hohen Auflösungen tatsächlich an einigen Stellen zu erkennen. Erste „Keime“ der Phase II, die in der Umgebung der Umwandlungsisotherme in Form lamellenartiger Domänen in der Matrix der Phase I bzw. der Phase III entstanden sind, bildeten genau diese {110}-Phasengrenzen aus. Beispiele sind in den Abbildungen 5.2.9 und 5.2.7 a zu sehen. Bei den übrigen Experimenten fielen die kristallographischen Vorzugsorientierungen der Phasengrenzen III–II und II–I allerdings nicht explizit auf, sondern nur ihr makroskopischer Verlauf entlang den Umwandlungsisothermen.

Bei der Phasenumwandlung III↔IV, bei der sich das Kristallsystem nicht ändert, kann davon ausgegangen werden, daß die senkrecht zur $c$-Achse angeordneten Tetraederlagen nacheinander kollektiv von der einen in die andere Struktur umklappen und scharfe Pha-

sengrenzen entstehen. Dafür spricht besonders die von Jennissen vorgenommene optische und Lang-röntgentopographische Charakterisierung dieses Phasenübergangs beim Abkühlen. Phase IV bildete sich an vielen Stellen in Form dünner exakt in der (0001)-Ebene angeordneter Lamellen, die sich im Laufe der Beobachtungszeit vermehrten und verbreiterten [Jen 90]. Abbildung 5.5.8 zeigt das Strukturmodell einer Phasengrenze zwischen Phase III und IV. Diese Phasengrenze weist eine große Ähnlichkeit mit den Domänengrenzen in Abbildung 5.5.1 und Abbildung 5.5.6 auf.

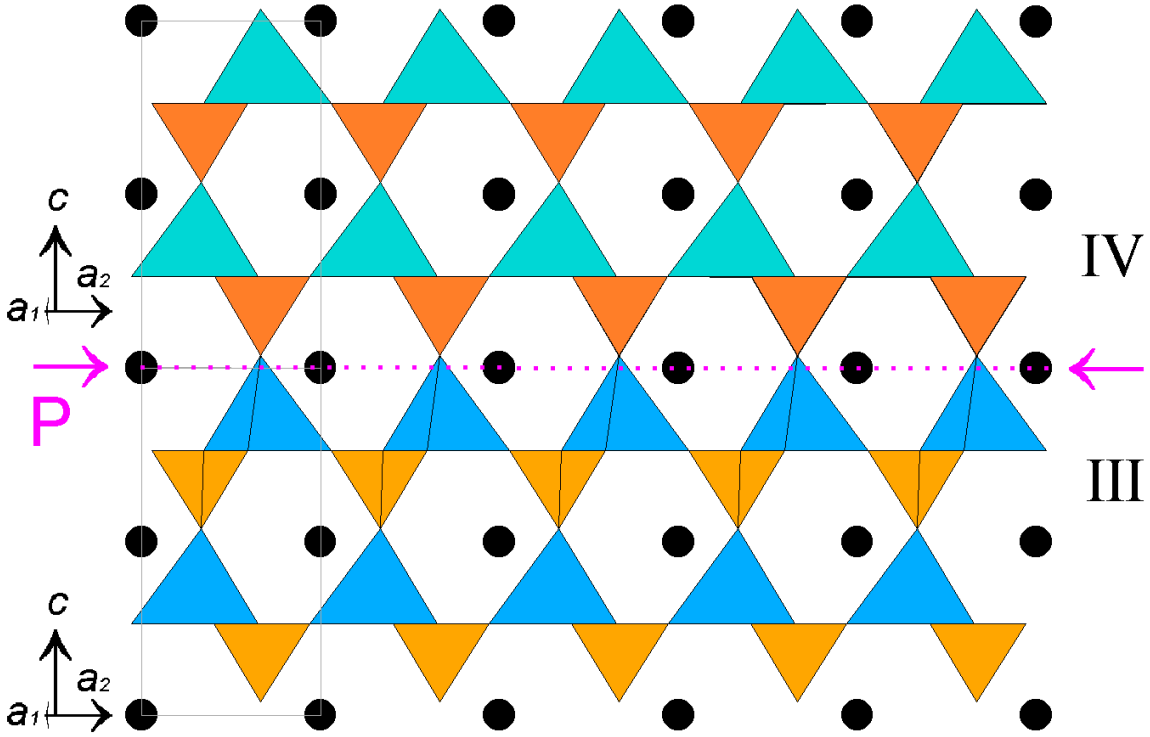



*Abbildung 5.5.8: Kristallstruktur im Bereich einer in der (0001)-Ebene verlaufenden Phasengrenze III–IV (P), Ansicht in [100]-Richtung auf die ($\bar{2}$110)-Ebene*

## 5.6 Anordnung der Phasengrenze II–I und ferroelektrische Domänenstrukturen in $NH_4LiSO_4$

### 5.6.1 Synchrotron-Laue-topographische Charakterisierung des Phasenumwandlungszyklus II→I→II

In Arbeiten von Jennissen und Polomska *et al.* war besonders in (010)-Platten des Ammoniumlithiumsulfats ein ungewöhnlich auffallendes Zickzackmuster innerhalb der relativ breiten Phasengrenze II–I zu erkennen [Jen 90, Pol 93] (s. Beschreibung in 1.4). Da der Hintergrund dieser Beobachtungen bisher nicht vollständig geklärt werden konnte und sogar eine inkommensurable Zwischenphase vermutet wurde, wurde eine Untersuchung des Phasenumwandlungszyklus II→I→II mit Hilfe der Synchrotron-Laue-Topographie vorgenommen. Eine bis auf die ferroelektrischen Domänen der Phase II unverzwillingte (010)-Platte wurde zunächst senkrecht zum Strahl orientiert und anschließend um 6.2$^o$ nach

rechts und um den gleichen Winkelbetrag nach oben gedreht. Auf diese Weise konnten in jeder Aufnahme gleichzeitig die Reflexe des Typs $h0l$, $h00$ und $00l$ der [010]-Zone aufgenommen werden. Für den 202-Reflex ergab sich ein Beugungswinkel $\Theta = 8.7^o$ entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 0.96$ Å, wobei auch die Streubeiträge der Reflexe 101, 303, und 404 in der Gesamtintensität enthalten sind. Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film betrug 35.0 cm.

Abbildung 5.6.1 zeigt diesen Reflex während der Phasenumwandlung II→I. Wie zu erwarten war, ist die Phasengrenze in Form einer 0.2-0.8 mm breiten Linie zu sehen, in der an einigen Stellen die Zickzacklinien zu erkennen sind. Diese orientieren sich entlang den (bezogen auf die (010)-Ebene) deformationsfreien Richtungen, die um $\pm 53.2^o$ gegen die $a$-Achse geneigt sind [Jen 90]. In der folgenden Abbildung 5.6.2 ist die Platte nach einer Temperaturerhöhung im gleichen Reflex abgebildet und die Phasengrenze hat sich in Richtung des Zentrums der Platte bewegt. Da dort der Temperaturgradient in der Heizzelle abnimmt und sein Einfluß auf die Orientierung der Phasengrenze geringer wird, fällt zunehmend auf, daß auch die gesamte Phasengrenze die Tendenz besitzt, sich bevorzugt entlang den deformationsfreien Richtungen anzuordnen.

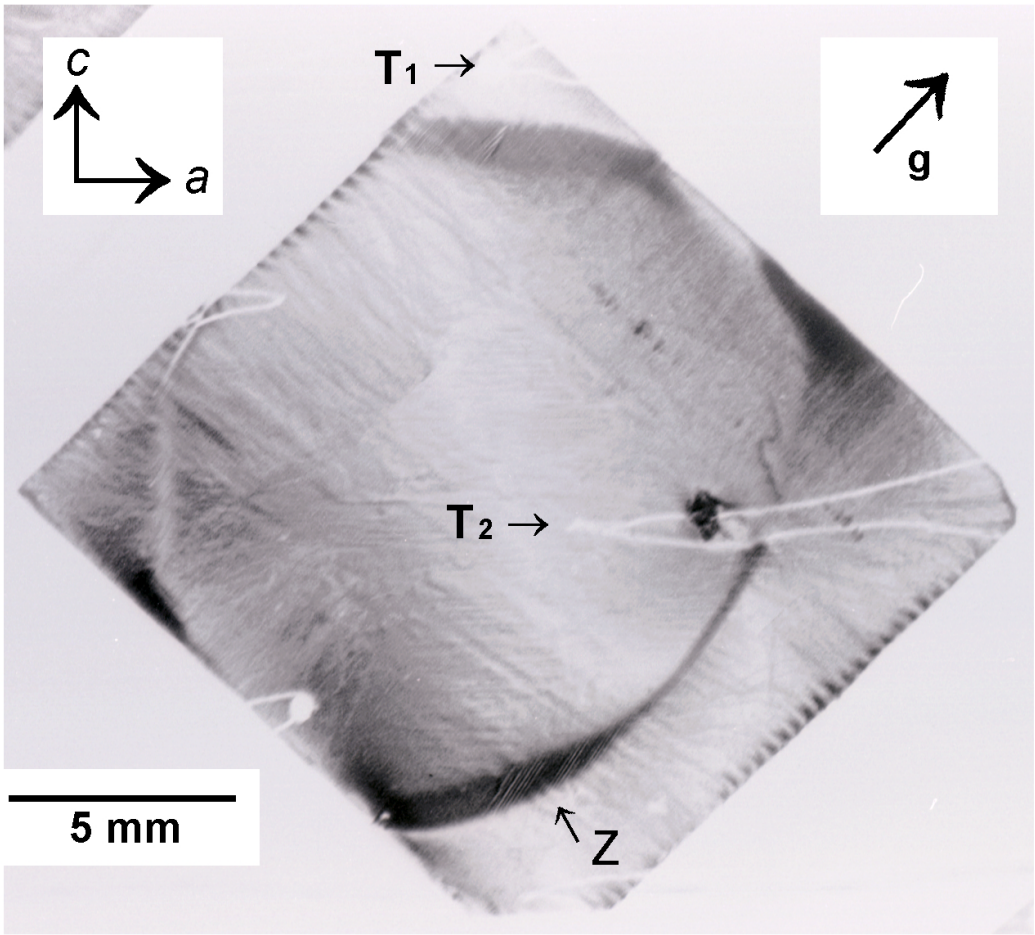



*Abbildung 5.6.1: Synchrotron-Laue-Topogramm einer $NH_4LiSO_4$ (010)-Platte während ihrer erstmaligen Phasenumwandlung II→I; Temperaturen: $T_1 = 461.6$ K, $T_2 = 457.2$ K. Diese und die folgenden drei Topogramme wurden im Reflex 202 aufgenommen. Durch*

*die polychromatische Strahlung sind auch die schwächeren Anteile anderer Reflexordnungen überlagert. (Z) an einigen Stellen der Phasengrenze erkennbare Zickzackstruktur (s. Text), (***g***) Diffraktionsvektor*

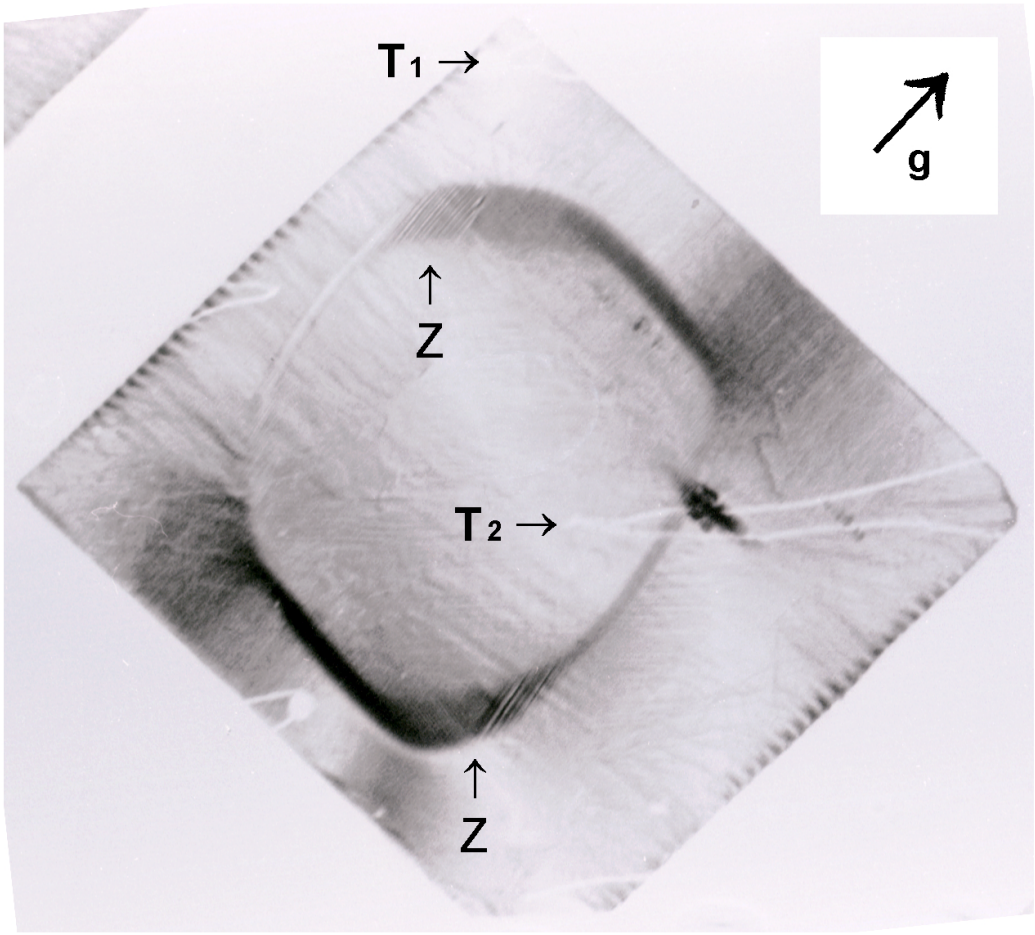



*Abbildung 5.6.2: Synchrotron-Laue-Topogramm derselben Platte im fortgeschrittenen Stadium der Phasenumwandlung; $T_1$ = 462.8 K, $T_2$ = 458.4 K, (Z) an einigen Stellen der Phasengrenze erkennbare Zickzackstruktur (s. Text), (***g***) Diffraktionsvektor*

Im nächsten Bild, Abbildung 5.6.3, ist die Phasenumwandlung II→I fast abgeschlossen. Bei dem geringen Temperaturgradienten, der hier nur ca. 1 $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{cm}}$ betrug, konnte sich die Phasengrenze fast ideal in den deformationsfreien Richtungen anordnen. Anhand der Gitterkonstantenänderungen während des Phasenübergangs berechnete Jennissen auch die deformationsfreien Richtungen in Bezug auf die (100)-Ebene. Sie sind um $\pm 26.6^o$ gegen die *b*-Achse geneigt [Jen 90]. Es ist folglich zu erwarten, daß sich die Phasengrenze nicht parallel zur *b*-Achse, sondern bevorzugt in dieser Richtung orientiert. Bei der Dicke der Platte von ca. 0.6 mm erklärt dies, daß die Phasengrenze über eine Breite von 0.3 mm auf den Röntgenfilm projiziert wird. Somit ist die Vermutung, daß die Ursache der Verbreiterung das Auftreten einer Zwischenphase ist, widerlegt.

Wo die Phasengrenze nicht parallel zum Diffraktionsvektor verläuft, erscheint sie auf dem Topogramm zweifach aufgespalten und zusätzlich etwas verbreitert, da sich der Beugungs-

winkel Θ der beiden Phasen aufgrund der Gitterdeformation leicht unterscheidet. Ebenso wurde es bei der Synchrotron-topographischen Charakterisierung des paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergangs in (010)-Platten des $(NH_4)_2SO_4$ beobachtet (Bhat, Klapper und Roberts) [Bha 95a]. Warum dieser Effekt bei den anderen hier abgebildeten Topogrammen nicht zu sehen ist, konnte nicht geklärt werden.

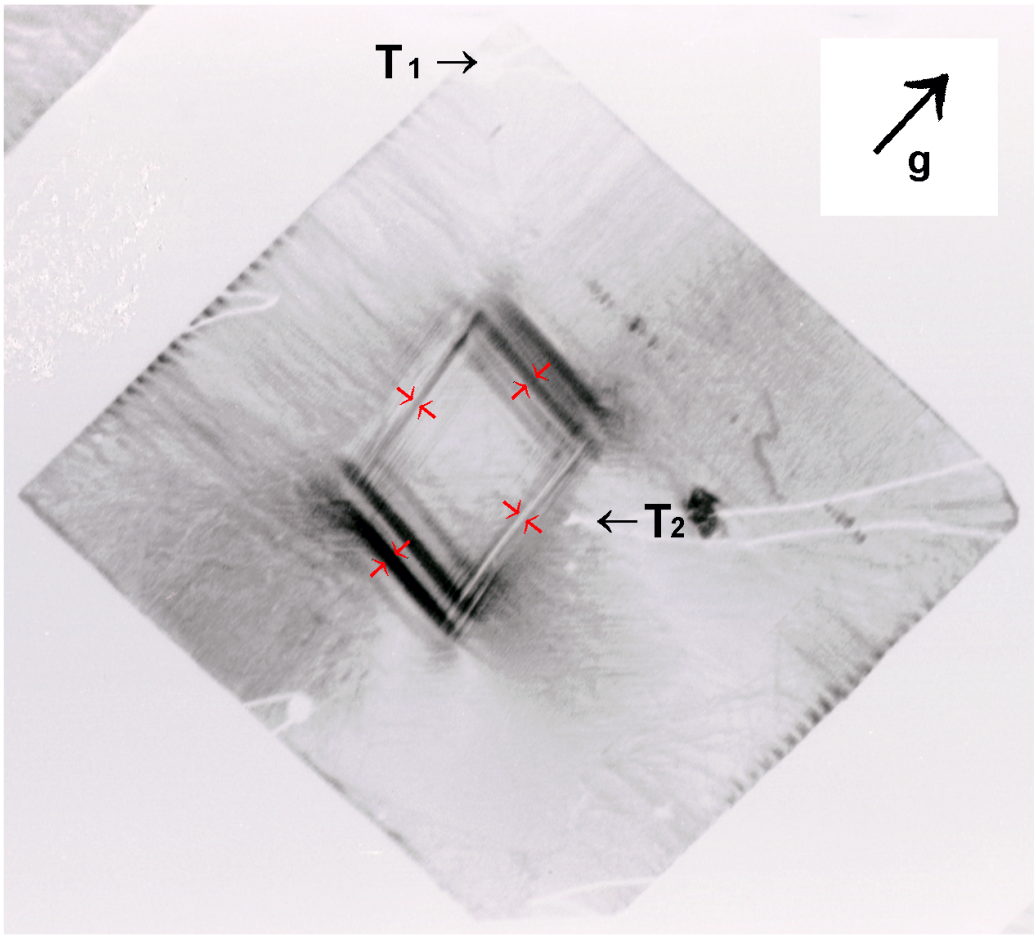



*Abbildung 5.6.3: Synchrotron-Laue-Topogramm derselben Platte im weiter fortgeschrittenen Stadium der Phasenumwandlung; $T_1 = 463.8$ K, $T_2 = 459.3$ K. Die kleinen roten Pfeile geben die Breite der Phasengrenze an. Ist sie parallel zum Diffraktionsvektor (**g**) orientiert, so wird sie weder aufgespalten noch verbreitert abgebildet.*

Abbildung 5.6.4 verdeutlicht, daß sich die Phasengrenze des $NH_4LiSO_4$ auch bei der Rückumwandlung I→II in der gleichen Art und Weise anordnet. Der Phasenübergang II↔I ist reversibel und selbst nach mehreren Umwandlungszyklen nahm die Versetzungsdichte des Kristalls kaum zu. Die Beträge der spontanen Dehnungen des $NH_4LiSO_4$ sind durchschnittlich um den Faktor 14 kleiner, als bei $(NH_4)_2SO_4$ (nach den Deformationstensoren, die in [Jen 90] und [Bha 95a] angegeben sind). Deshalb bekommen $NH_4LiSO_4$-Kristalle während der Phasenumwandlungszyklen II→I→II keine Risse.

Die feinen Zickzackmuster, die auf den Topogrammen zu finden sind, entstehen dadurch, daß die Phasengrenze stets ihre ideale Orientierung anzunehmen versucht, sich aber ma-

kroskopisch so gut wie möglich an die von außen aufgezwungene Lage der Umwandlungsisotherme anpaßt. Folglich ordnet sie sich alternierend in zwei deformationsfreien Richtungen an, um den Verlauf der Isotherme zu approximieren. Die Zickzacklinien werden umso feiner, je höher der Temperaturgradient ist und sie treten umso auffälliger in Erscheinung, je stärker die Richtung des Temperaturgradienten von den deformationsfreien Richtungen der Phasengrenze abweicht. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für diese Erscheinung ist die optische Abbildung der Phasengrenze III–IV des Tetramethylammoniumtetrachlorozinkats ($\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$) bei verschiedenen Temperaturgradienten in der Arbeit von Jennissen [Jen 90]. Auch in $(NH_4)_2SO_4$ wurde unter bestimmten Bedingungen ein zickzackförmiger Verlauf der Phasengrenze beobachtet [Bha 95a].

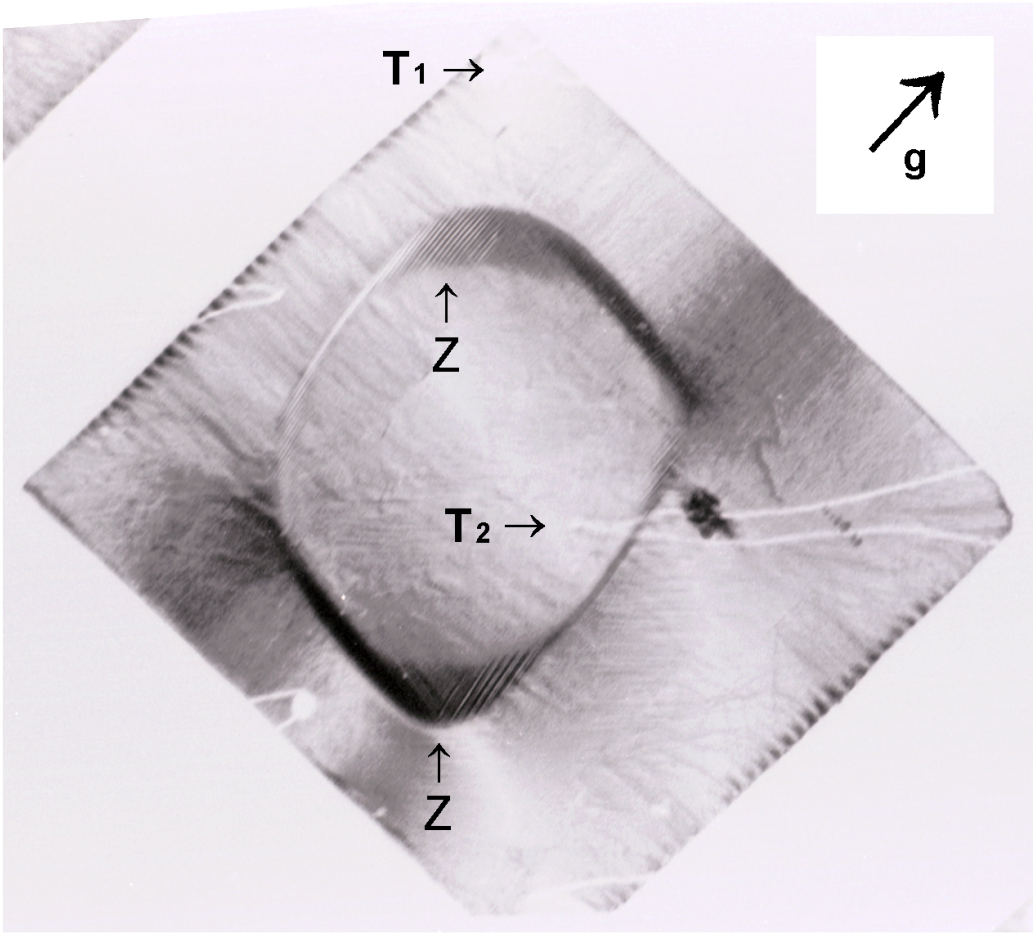



*Abbildung 5.6.4: Synchrotron-Laue-Topogramm derselben Platte während der Rückumwandlung I→II; $T_1$ = 463.3 K, $T_2$ = 458.9 K, (Z) an einigen Stellen der Phasengrenze erkennbare Zickzackstruktur (s. Text), (**g**) Diffraktionsvektor*

Aus den röntgentopographischen Untersuchungen ergaben sich keine Hinweise, wodurch die in 1.4 erwähnten Anomalien während thermischer Analysen der Phasenumwandlung II→I (z.B. die Doppelpeaks) bedingt sein könnten, die unabhängig voneinander von mehreren Autoren beobachtet wurden. Aus der scharfen Phasengrenze folgt, daß es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt.

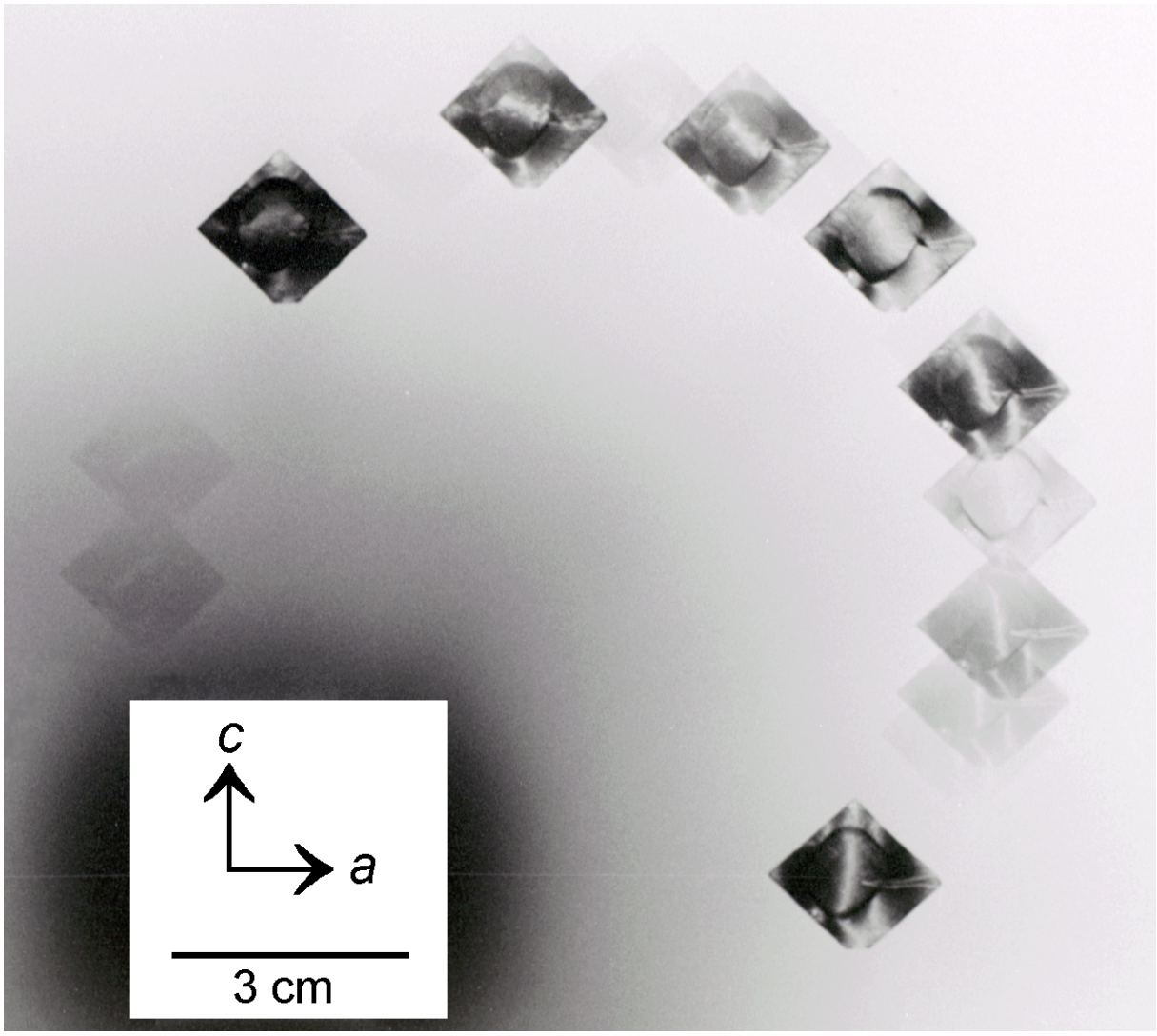



*Abbildung 5.6.5: Synchrotron-Laue-Topogramme aller aufgenommenen Reflexe der [010]-Zone. Es handelt sich um den Film, aus dem Abbildung 5.6.2 vergrößert wurde. Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film beträgt 35.0 cm.*

Würde sich zwischen den Phasen II ($Pc2_1n$) und I ($Pcmn$) von $NH_4LiSO_4$ eine inkommensurable Phase ausbilden, so wäre wie bei $RbLiSO_4$, $Rb_2ZnCl_4$ und ähnlich aufgebauten Verbindungen, mit einer Modulation der $c$-Achse zu rechnen. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit von $NH_4LiSO_4$ und $RbLiSO_4$ mit seinen Phasenübergängen VII ($Pc2_1n$) $\leftrightarrow$ II (*inkommensurabel*) $\leftrightarrow$ I ($Pcmn$) (s. 1.4) mußte auch bei $NH_4LiSO_4$ mit einer solchen Phasensequenz gerechnet werden. In diesem Fall hätten auf den Filmen in der [010]-Zone Satellitenreflexe der Zwischenphase beobachtet werden müssen. Dies war aber bei keiner der Aufnahmen, die während des Phasenübergangs angefertigt wurden, der Fall, obwohl die Belichtungszeiten ausreichend waren, um auch schwache Reflexe nachweisen zu können. Abbildung 5.6.5 zeigt alle Reflexe der [010]-Zone, für die die Reflexionsbedingung erfüllt war, d.h. eine passende Wellenlänge des Primärstrahls vorhanden war. Ihre Indizierung ist in Abbildung 5.6.6 angegeben.

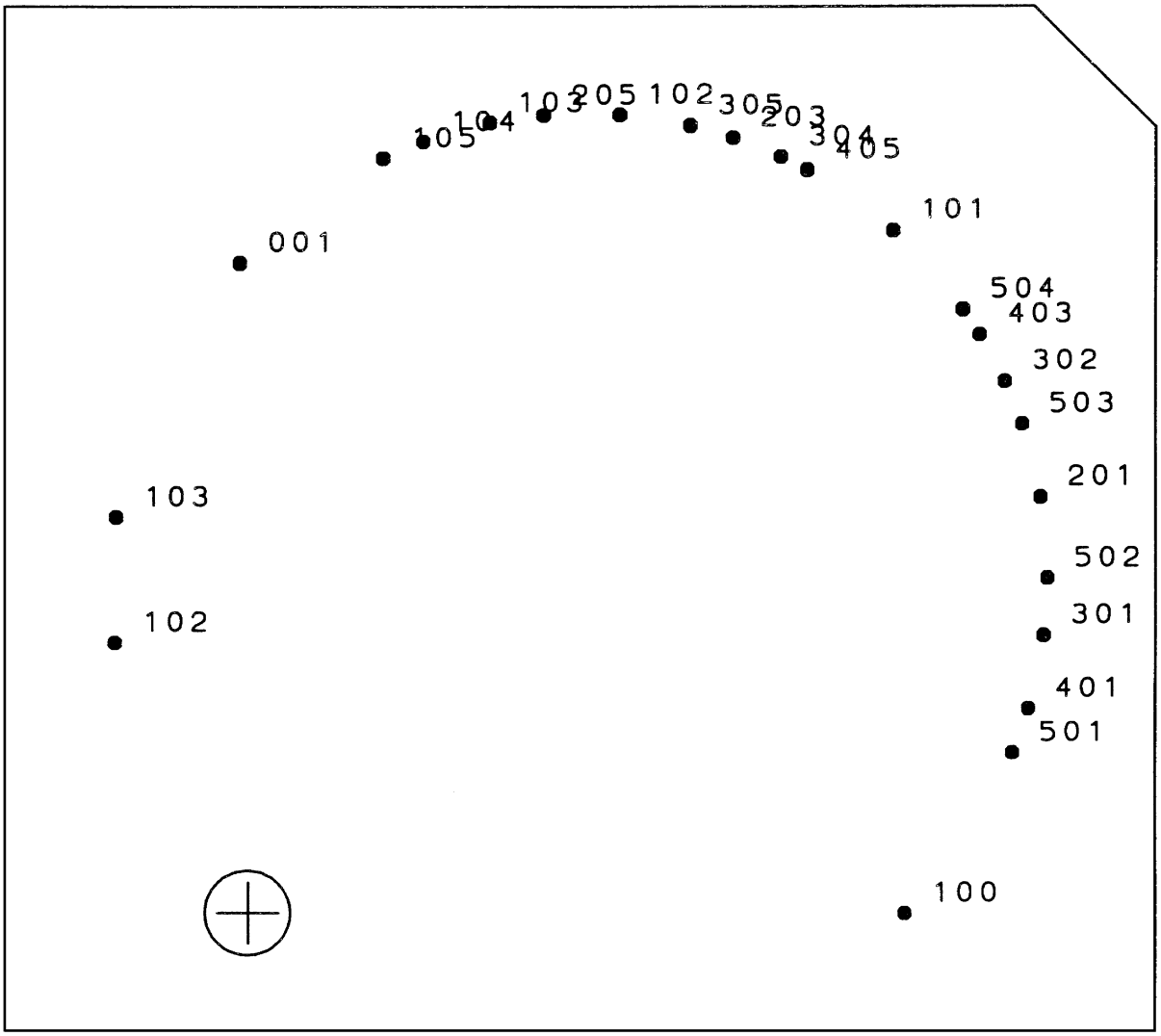



*Abbildung 5.6.6: Indizierung der Reflexe von Abbildung 5.6.5. Die höheren Reflexordnungen sind nicht angegeben.*

Daß Satellitenreflexe sehr wohl Laue-topographisch abgebildet werden können, zeigt Aufnahme 5.6.7, die von einer $RbLiSO_4$-(001)-Platte angefertigt wurde. Im radialsymmetrischen Temperaturgradienten lagen die Phasen VII, II und I nebeneinander vor. Die Intensitäten der Hauptreflexe der drei Phasen weisen fast keine Unterschiede auf. Einige Satellitenreflexe sind allerdings sehr deutlich zu erkennen. Sie sind nicht scharf abgebildet wie die Hauptreflexe, sondern erscheinen gedehnt. Die Ursache hierfür ist die temperaturabhängige Variation des Modulationsvektors, die sich aufgrund des Temperaturgradienten innerhalb der inkommensurablen Phase aufbaut. Durch die kontinuierliche Variation der modulierten Netzebenenabstände ist die Reflexionsbedingung für entsprechend variierende Beugungswinkel und unterschiedliche Wellenlängen des polychromatischen Synchrotronstrahls erfüllt. Andere Beispiele für die röntgentopographische Abbildung von Satellitenreflexen mit Hilfe von polychromatischer Synchrotronstrahlung an Quarz und $AlPO_4$ wurden von Gouhara und Kato bzw. Zarka *et al.* beschrieben [Gou 85, Zar 86].

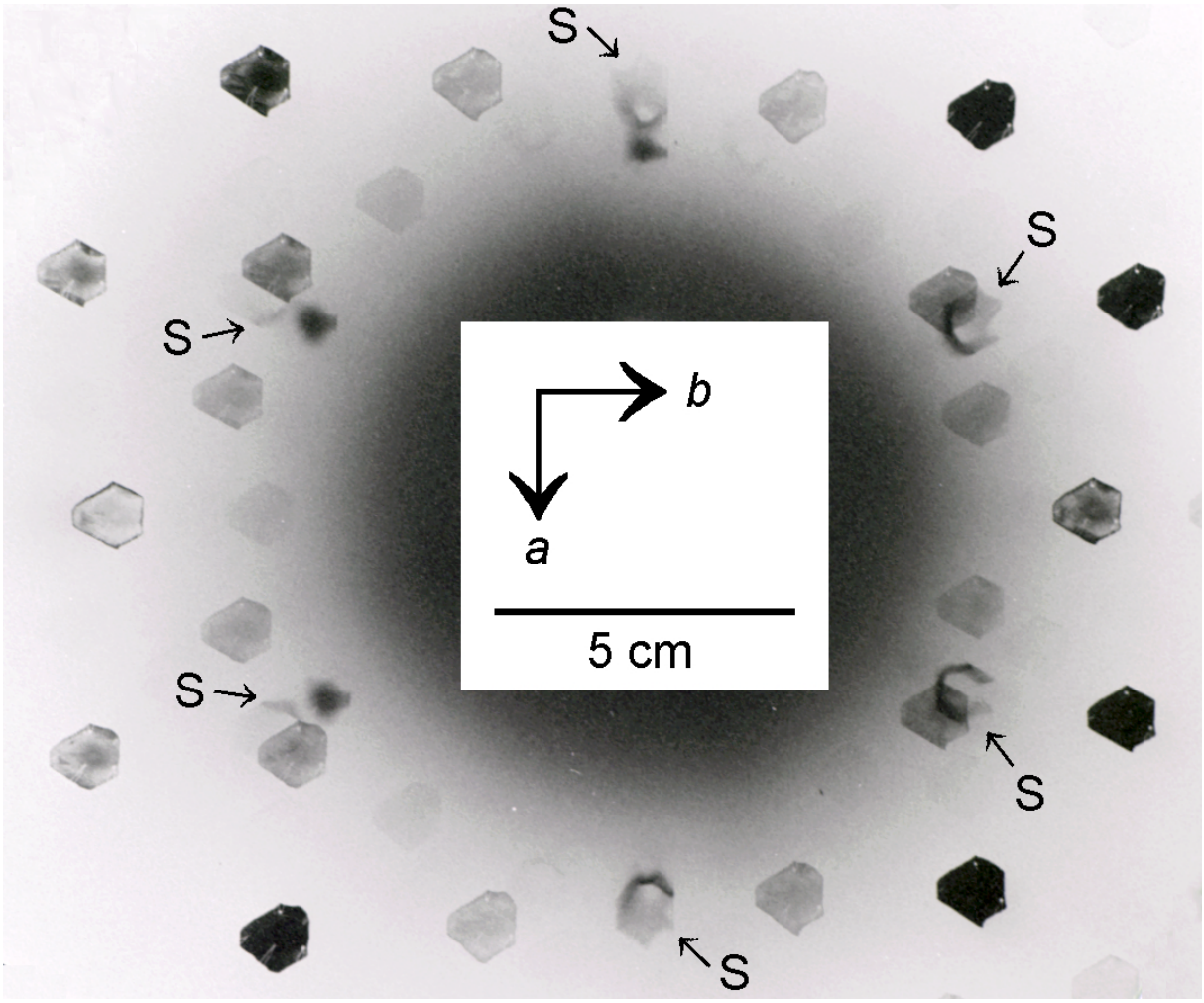



*Abbildung 5.6.7: Pattern der Synchrotron-Laue-Topogramme einer orientierten $RbLiSO_4$-(001)-Platte während der Phasenumwandlungen VII→II→I. Der größte Teil der Platte befindet sich in der inkommensurablen Phase II. Der radialsymmetrische Temperaturgradient beträgt ca. 2 $\frac{K}{cm}$, wobei die Platte in der Mitte am kältesten ist. Der Abstand zwischen der Kristallplatte und dem Film beträgt 19.4 cm. Die geringfügige Asymmetrie der Aufnahme ist durch eine leichte Verkippung des Kristalls aus der optimalen Orientierung (Primärstrahl ⊥ c) bedingt. (S) Satellitenreflexe, die infolge der temperaturabhängig variierenden Modulation δ (s. 1.5) in Radialrichtung gedehnt und verzerrt abgebildet sind*

### 5.6.2 Abbildung und Interpretation ferroelektrischer Domänenstrukturen in Phase II

Die ferroelektrischen Domänen von $NH_4LiSO_4$ II sind auf den zuvor abgebildeten Röntgentopogrammen nicht nachweisbar. Sie konnten röntgentopographisch nur in (100)- und (101)-Platten durch das Ausnutzen des dynamischen Kontrasts ihrer Grenzflächen abgebildet werden [Kla 87b, Hil 80, Jen 90]. Optisch sind sie höchstens als Relief nach dem Ätzen der Kristallplatten in Wasser zu sehen [Jen 90, Hil 80]. Mit Hilfe der NLC-Methode konnten sie jedoch kontrastreich dargestellt werden. Abbildung 5.6.8 zeigt die

Zickzackstruktur solcher antipolarer Domänen, die sich nach dem langsamen Abkühlen eines Kristalls von Phase I in Phase II ausbildeten. Ihre Grenzen liegen, wie von anderen Autoren bereits beschrieben, bevorzugt in der (001)-Ebene, d.h. es handelt sich um sogenannte 180$^o$-Domänen. Die energetisch ungünstigen „Head-to-Head"- oder „Tail-to-Tail"-Grenzen in der (010)-Ebene werden weitgehend gemieden.

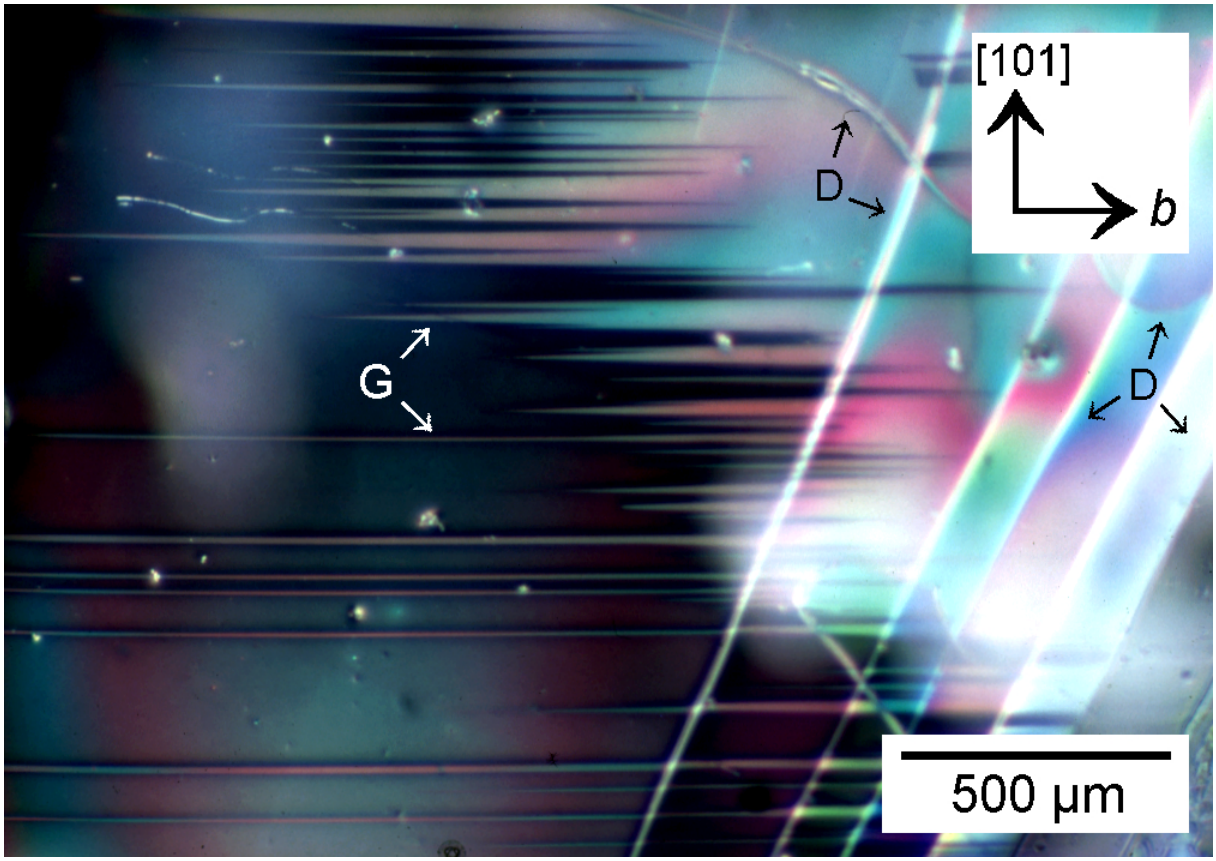



*Abbildung 5.6.8: NLC-Abbildung der ferroelektrischen Domänen an der Oberfläche eines nach langsamem Abkühlen aus Phase I in Phase II parallel zur polaren b-Achse gespaltenen $NH_4LiSO_4$-Kristalls. (G) Domänengrenze in $NH_4LiSO_4$, (D) Disklinationen, d.h. Domänen der Flüssigkristallschicht, die unabhängig von den Domänen der Probe entstanden sind*

Jennissen und Hildmann beobachteten allerdings in Kristallplatten, die innerhalb von sehr kurzer Zeit aus der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase abgekühlt wurden (Kühlrate ca. 20 $\frac{K}{min}$), trotzdem „Head-to-Head"- bzw. „Tail-to-Tail"-Grenzen, die eine leichte Zickzackstruktur aufwiesen [Jen 90, Hil 80]. Die Existenz einer solchen Grenze konnte auch mit der NLC-Methode nach der entsprechenden thermischen Behandlung eines Kristalls nachgewiesen werden (Abbildung 5.6.9). Diese metastabile Domänengrenze bildete sich beim Aufeinandertreffen zweier antipolarer Domänen, die spontan an beiden Enden der Platte entstanden sind. Die zickzackförmige Unebenheit deutet den Beginn einer Domänenumorientierung an, die bei langsamerem Abkühlen zu einer ähnlichen Anordnung wie in der vorherigen Abbildung mit energetisch günstigen (001)-Verwachsungsebenen geführt hätte.

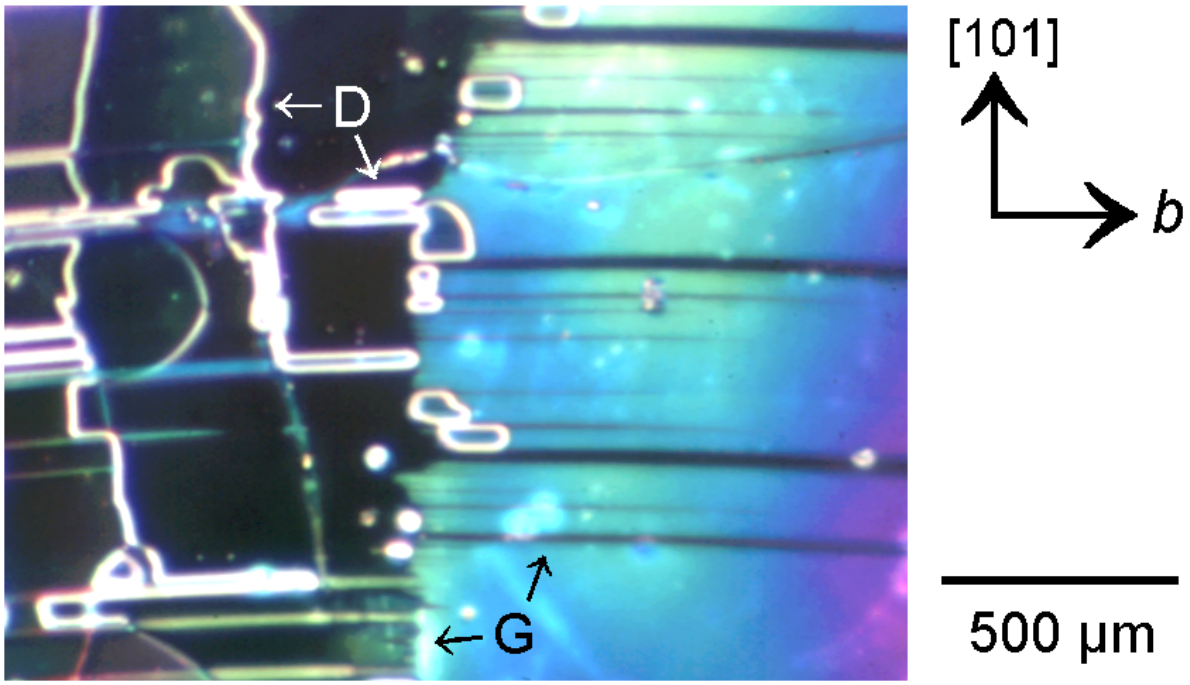



*Abbildung 5.6.9: Vergleichbare Abbildung der ferroelektrischen Domänen in $NH_4LiSO_4$ II nach sehr schnellem Abkühlen aus Phase I mit Hilfe der NLC-Methode; (G) Domänengrenze in $NH_4LiSO_4$, (D) Disklinationen in der Flüssigkristallschicht. Daß die (001)-Domänengrenzen leicht gebogen erscheinen, ist durch die etwas gekrümmte Spaltfläche der Probe bedingt.*

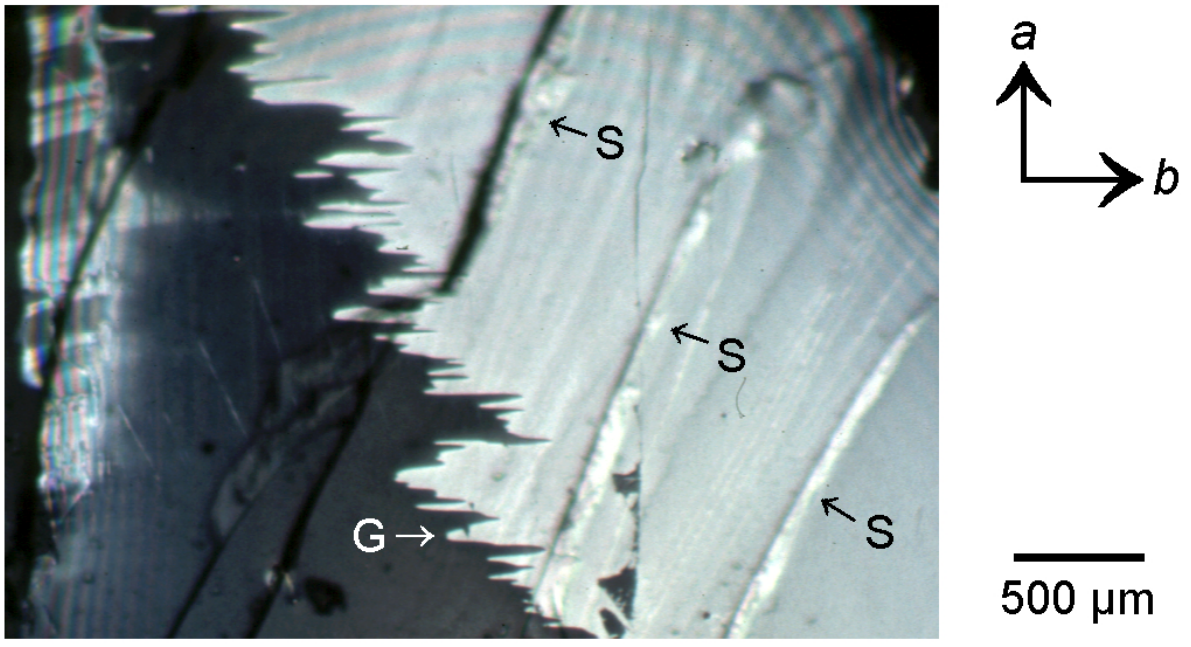



*Abbildung 5.6.10: NLC-Abbildung der ferroelektrischen Domänen in $KTiOPO_4$ (KTP) nach dem Abkühlen aus der paraelektrischen Phase; (G) Domänengrenze in KTP, (S) Stufendefekte auf der gespaltenen Oberfläche des Kristalls. Die Achsenbezeichnungen beziehen sich auf die Gitteraufstellung $Pc2_1n$.*

Eine vergleichbare Grenzfläche wurde auch in einem parallel zur polaren Achse gespaltenen KTP-Kristall gefunden, der im Anschluß an die Flux-Züchtung von der paraelektrischen ($Pcmn$) in seine ferroelektrische Phase ($Pc2_1n$) abgekühlt wurde (Abbildung 5.6.10). Auch in anderen Ferroelektrika kommen derartige Domänengrenzen vor.

In Abbildung 5.6.11 ist die Kristallstruktur einer ferroelektrischen 180°-Domänengrenze von $NH_4LiSO_4$ in der energetisch günstigen (001)-Verwachsungsebene modelliert. Es treten keine Verspannungen im Gitter oder Verzerrungen von Tetraedern auf. Diese Grenze besitzt, abgesehen von den unterschiedlichen Kristallstrukturen, einen vergleichbaren Charakter wie die in der (0001)-Ebene angeordneten $m \parallel [001]$- bzw. $2 \parallel [001]$-Grenzen in $KLiSO_4$ (vgl. Abbildungen 5.5.1 und 5.5.6).

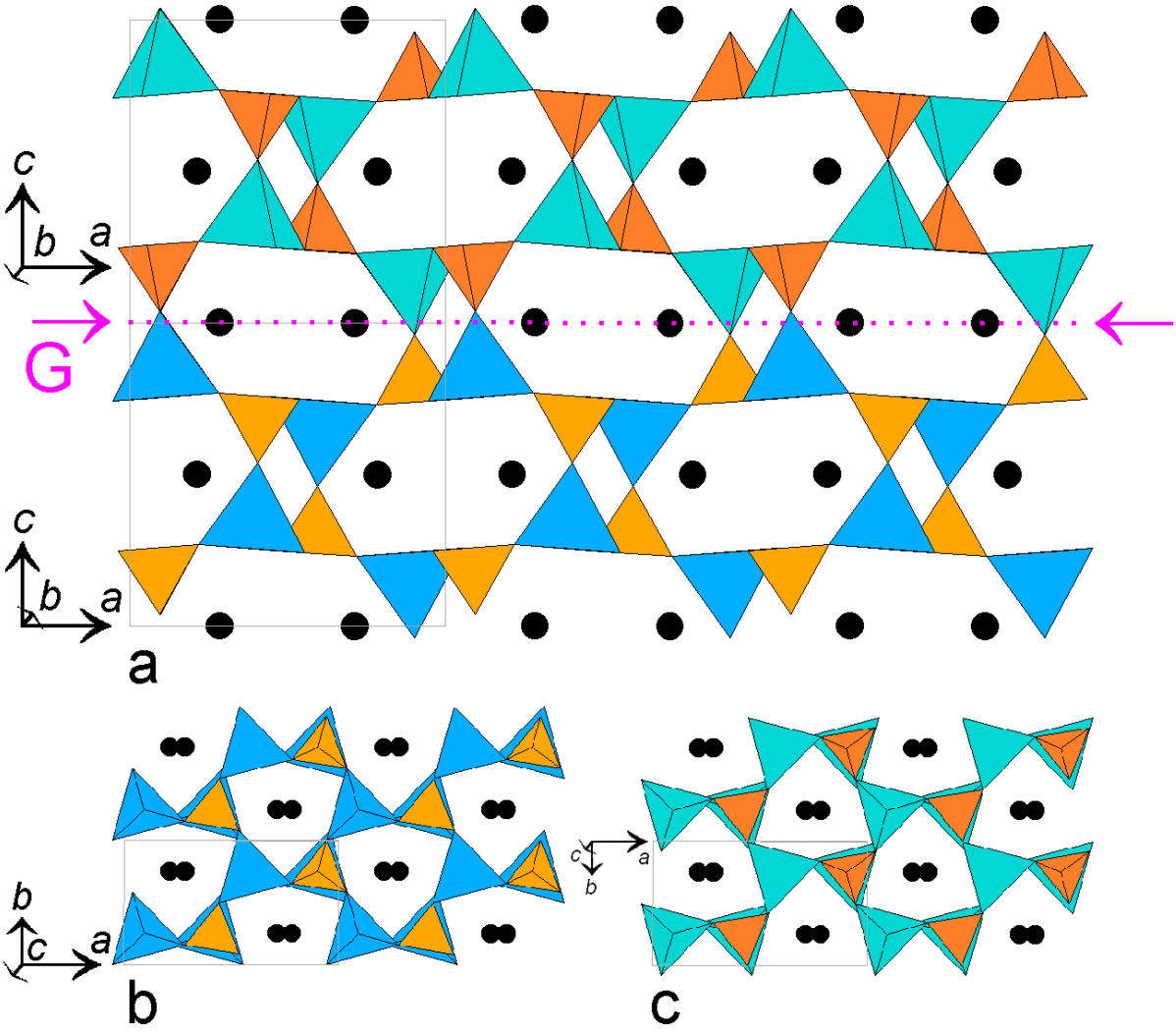



*Abbildung 5.6.11 a: Strukturmodell einer ferroelektrischen 180°-Domänengrenze (G) in $NH_4LiSO_4$, Ansicht in [010]-Richtung auf die (010)-Ebene; b und c: Ansicht der Strukturen beider Zwillingspartner in [001]-Richtung (Blick auf die (001)-Ebenen)*

# Kapitel 6

# Strukturbestimmung der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ und Phase I des $RbLiSO_4$

In diesem Kapitel sind die Auswertungen und Ergebnisse der in 3.5 beschriebenen Beugungsexperimente dargestellt. Es umfaßt die Raumgruppenbestimmungen der Phasen II und I des $KLiSO_4$ anhand unverzwillingter Kristalle, Strukturverfeinerungen der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ anhand von Neutronenbeugungsdaten aus Einkristall- bzw. Pulverexperimenten, sowie Strukturverfeinerungen der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ und der Phase I des $RbLiSO_4$ anhand von Röntgen-Einkristalldaten. Ferner wurde die diffuse Streuung der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$ untersucht.

## 6.1 Raumgruppenbestimmung der Phasen II und I des $KLiSO_4$

### 6.1.1 Phase II

Von stäbchenförmigen $KLiSO_4$-Kristallen, die auf dem in Abschnitt 3.5.3 beschriebenen Heiz-Goniometerkopf montiert waren, wurden Präzessions- und Laue-Aufnahmen angefertigt. Die Präzessionsaufnahmen der Schichtebenen $hki0$, $hki1$, $hki2$, $h0\bar{h}l$ und $h1il$ bei Raumtemperatur bestätigten anhand der Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe $P6_3$. Die Aufnahmen zeigten anhand der Intensitäten der $21\bar{3}0$- und der $12\bar{3}0$-Reflexe, daß die Kristalle bezüglich des Zwillingsgesetzes $m \parallel [001]$ unverzwillingt waren. Einer der untersuchten Kristalle konnte ebenfalls unverzwillingt in die orthorhombische Phase II umgewandelt werden (s. Abschnitt 3.5.3). Aus den von diesem Kristall bei einer Temperatur von $740 \pm 15$ K angefertigten Präzessionsaufnahmen konnten die Auslöschungsbedingungen der Phase II eindeutig bestimmt werden, da es in diesem Fall nicht, wie sonst üblich, zum Überlappen unterschiedlicher Reflexe der drei ferroelastischen Domänenzustände kam. In den Abbildungen 6.1.1 bis 6.1.5 sind die Aufnahmen der Schichten $hk0$, $hk1$, $hk2$, $h0l$ und $h1l$ zu sehen.

Es wurden die folgenden Auslöschungsbedingungen festgestellt:

1) $hk0$: für $h + k = 2n + 1$
2) $0kl$: für $l = 2n + 1$
3) $h00$: für $h = 2n + 1$
4) $0k0$: für $k = 2n + 1$
5) $00l$: für $l = 2n + 1$
6) $h0l$: keine Bedingungen
7) $hkl$: keine Bedingungen.

Aus den zonalen Auslöschungsbedingungen (1) und (2) kann auf eine $n$-Gleitung senkrecht zur $c$-Achse und eine $c$-Gleitspiegelebene senkrecht zur $a$-Achse geschlossen werden. Daraus ergibt sich insgesamt das „Extinction Symbol“ $Pc–n$, d.h. es kommen nur die beiden Raumgruppen $Pc2_1n$ und $Pcmn$ in Betracht. Dies beweist, daß ein Tridymit-Icmm-Strukturtypenwechsel stattfindet, wie er bereits von Chung anhand von Röntgenpulverdaten vermutet wurde [Chu 72a].

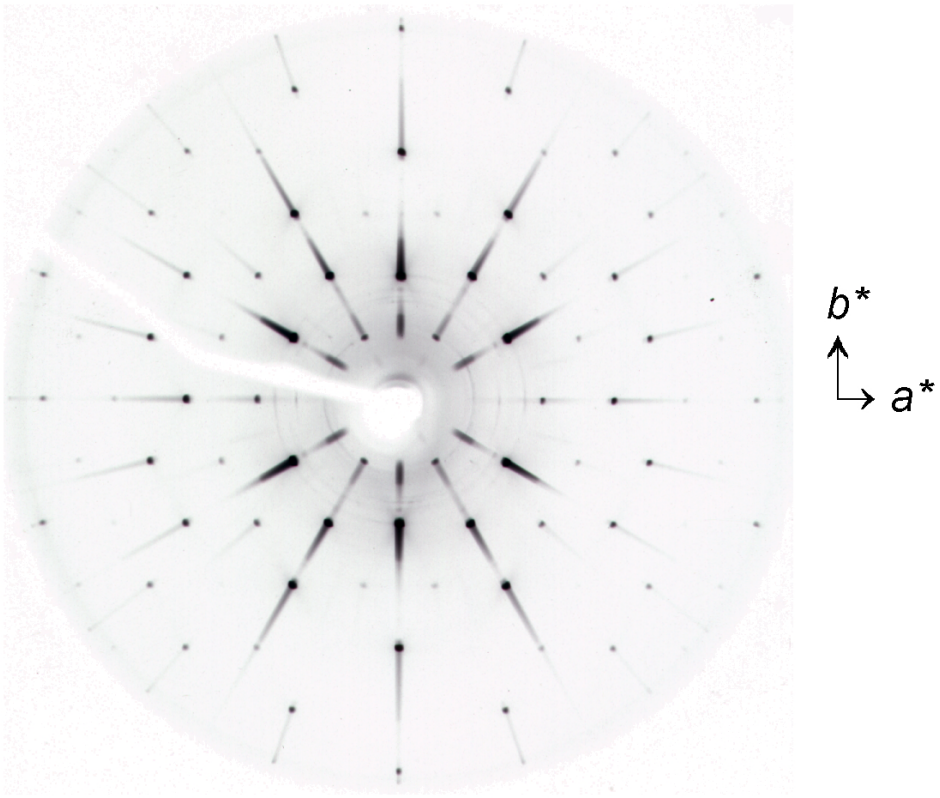



*Abbildung 6.1.1: Präzessionsaufnahme der hk0-Schichtebene. Die reziproken Gittervektoren sind angegeben. Der Abstand zwischen dem Kristall und dem Film beträgt 60 mm.*

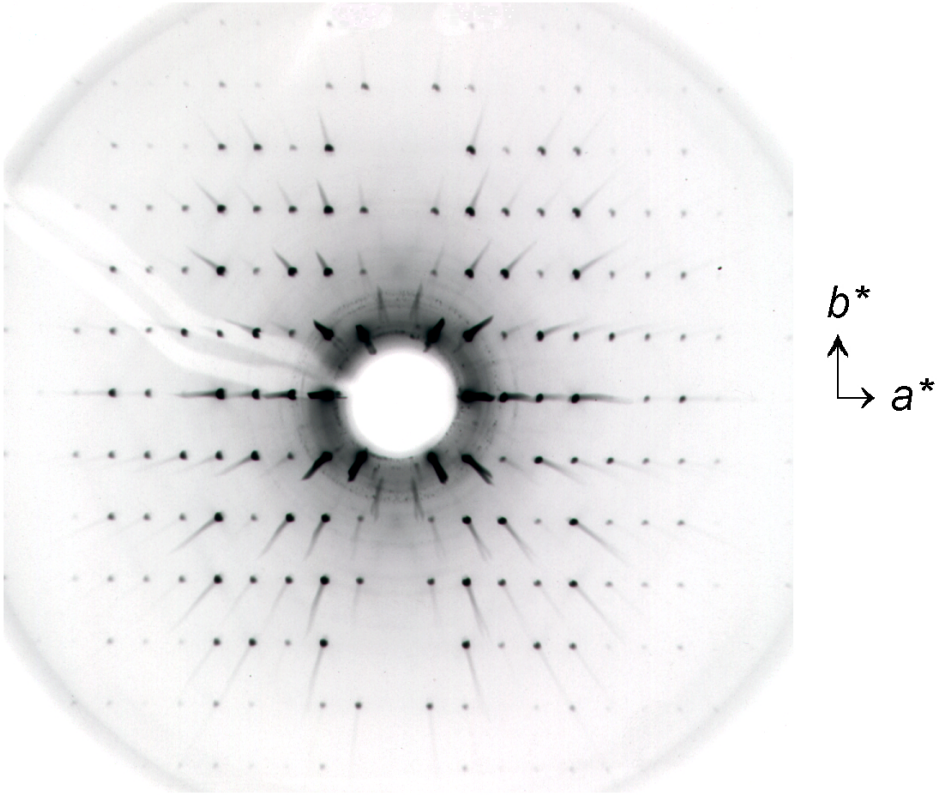



*Abbildung 6.1.2: Präzessionsaufnahme der hk1-Ebene*

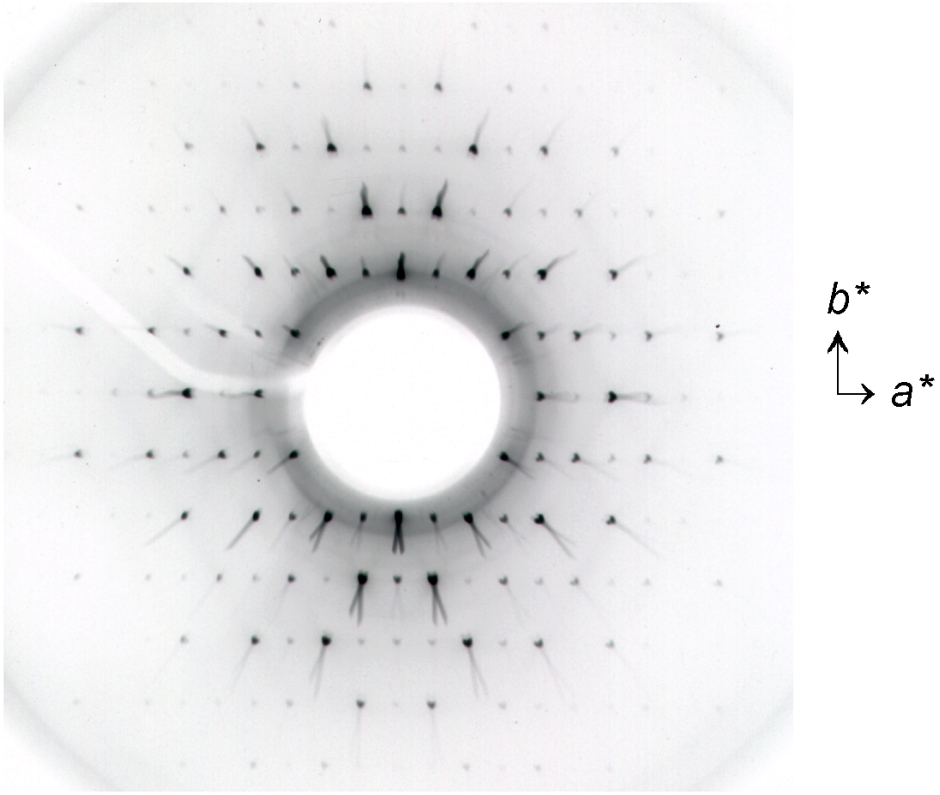



*Abbildung 6.1.3: Präzessionsaufnahme der hk2-Ebene*

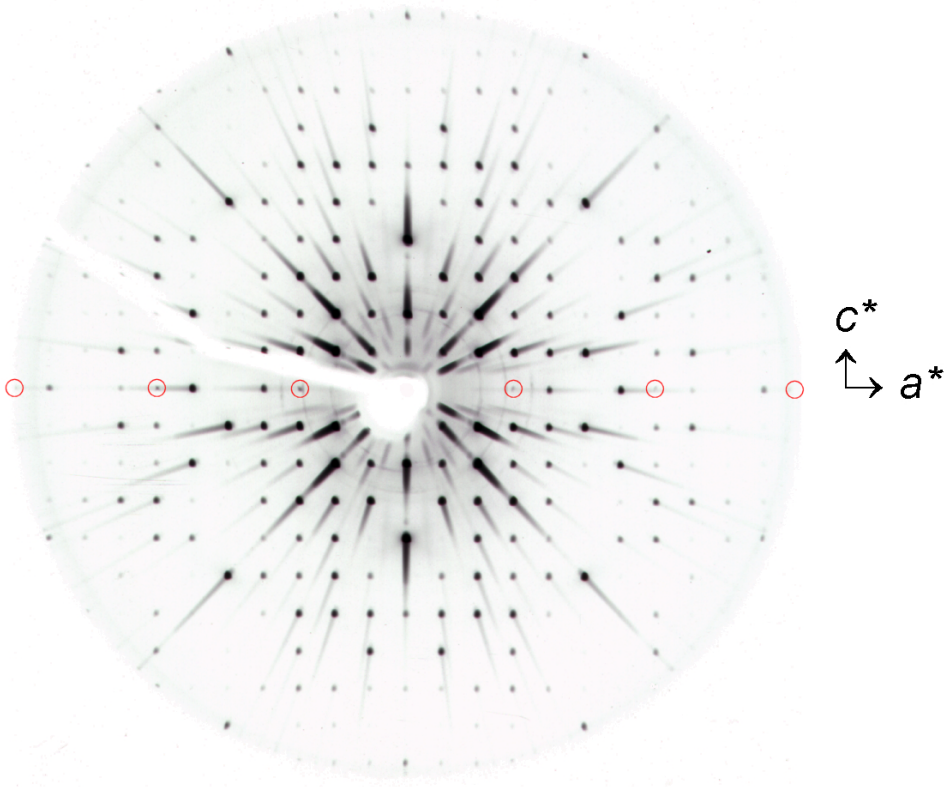



*Abbildung 6.1.4: Präzessionsaufnahme der h0l-Ebene. Die eingekreisten, prinzipiell ausgelöschten Reflexe erscheinen aufgrund von Umweganregungen mit geringer Intensität.*

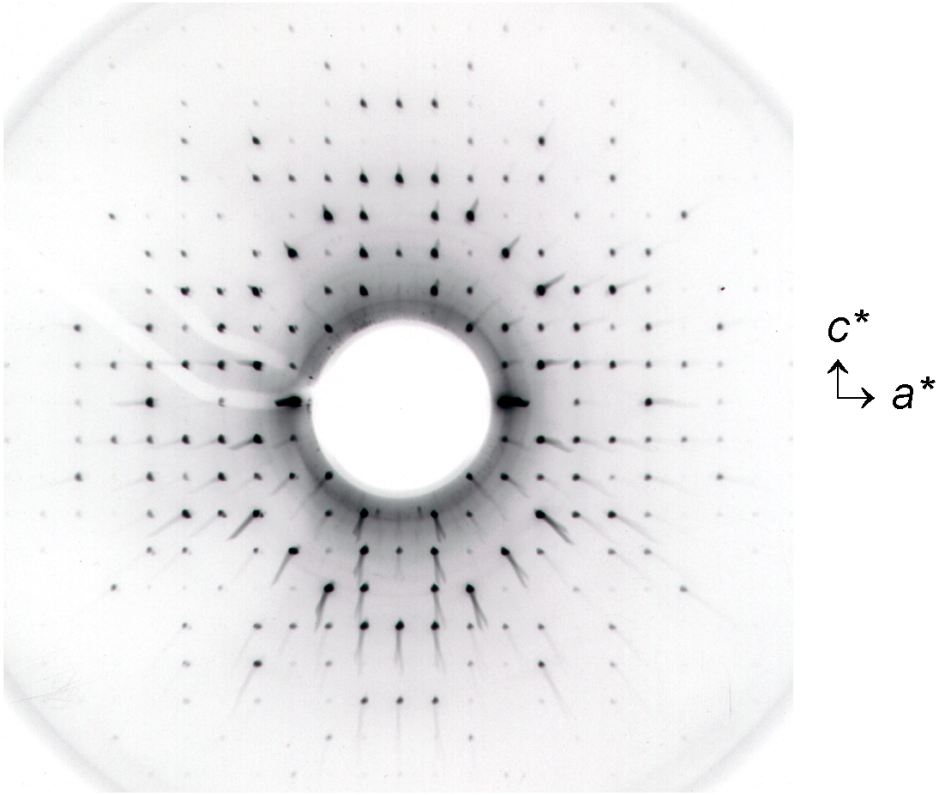



*Abbildung 6.1.5: Präzessionsaufnahme der h1l-Ebene*

In Abbildung 6.1.4 ist zu sehen, daß die an sich ausgelöschten Reflexe 300, $\bar{3}00$, 700, $\bar{7}00$, 1100 und $1\bar{1}00$ schwach vorhanden sind. Es konnte allerdings gezeigt werden, daß es sich dabei um Umweganregungen handelt. Nachdem der Kristall um $3^o$ um die *a*-Achse gedreht wurde, waren diese Reflexe wieder verschwunden (Abbildung 6.1.6).

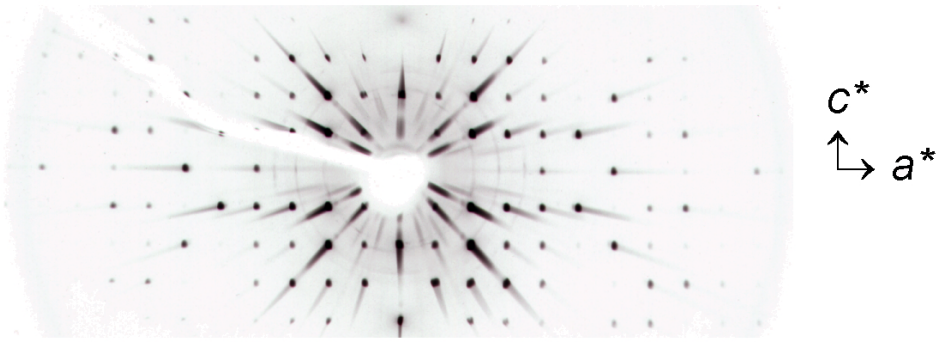



*Abbildung 6.1.6: Ausschnitt der Präzessionsaufnahme der h0l-Ebene, nachdem der Kristall um $3^o$ um die a-Achse gedreht wurde. Es ist keine Umweganregung mehr vorhanden.*

Anhand der Präzessionsaufnahmen des eindomänig in Phase II umgewandelten Kristalls konnten die Auslöschungsbedingungen und somit die beiden für die orthorhombische Phase in Frage kommenden Raumgruppen zum ersten Mal eindeutig bestimmt werden, da hier, anders als bei mehrdomänigen Kristallen, keine Reflexe überlappen. Außerdem waren auf diesen Aufnahmen keinerlei Anzeichen für eine inkommensurable Modulation zu erkennen, wie sie von Ventura *et al.* beschrieben wurden [Ven 96].

Die Abbildungen 6.1.7 und 6.1.8 zeigen die aus den Röntgendaten des IPDS-Experiments bei 730 K gewonnenen *hk*0- und *hk*1-Schnitte durch das reziproke Gitter (s. Abschnitt 3.5.2). Der untersuchte Kristall enthielt alle drei Domänenzustände im Volumenverhältnis 0.70 : 0.14 : 0.15. Die Achsensysteme wurden für die Auswertung so gewählt, daß der volumenmäßig am stärksten vertretene Domänenzustand mit 1 numeriert ist. Abbildung 6.1.9 verdeutlicht die Überlappung der drei verschiedenen reziproken Gitter. In der *hk*0-Schicht sind nur Reflexe mit $h+k = 2n$ vorhanden, die alle überlappen. In der *hk*1-Ebene sind auch Reflexe mit $h + k = 2n + 1$ vorhanden, die für alle drei Domänenzustände der Phase II unterschiedliche Positionen annehmen (vgl. Abschnitte 5.2.3 und 6.3.1).

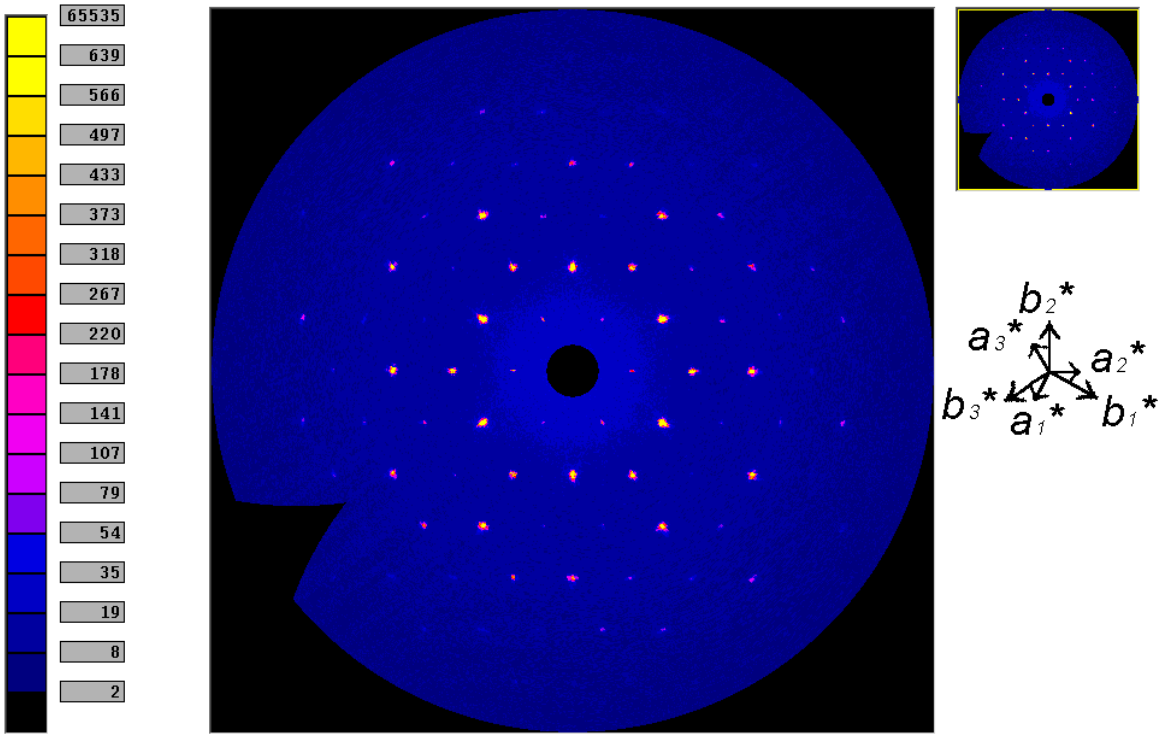



*Abbildung 6.1.7: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hk0-Ebene aus den IPDS-Röntgendaten der Messung bei 730 K (vgl. Abschnitt 6.3.1). Die Intensitätsskalierung ist links und die reziproken Gittervektoren der drei Domänenzustände sind rechts angegeben.*

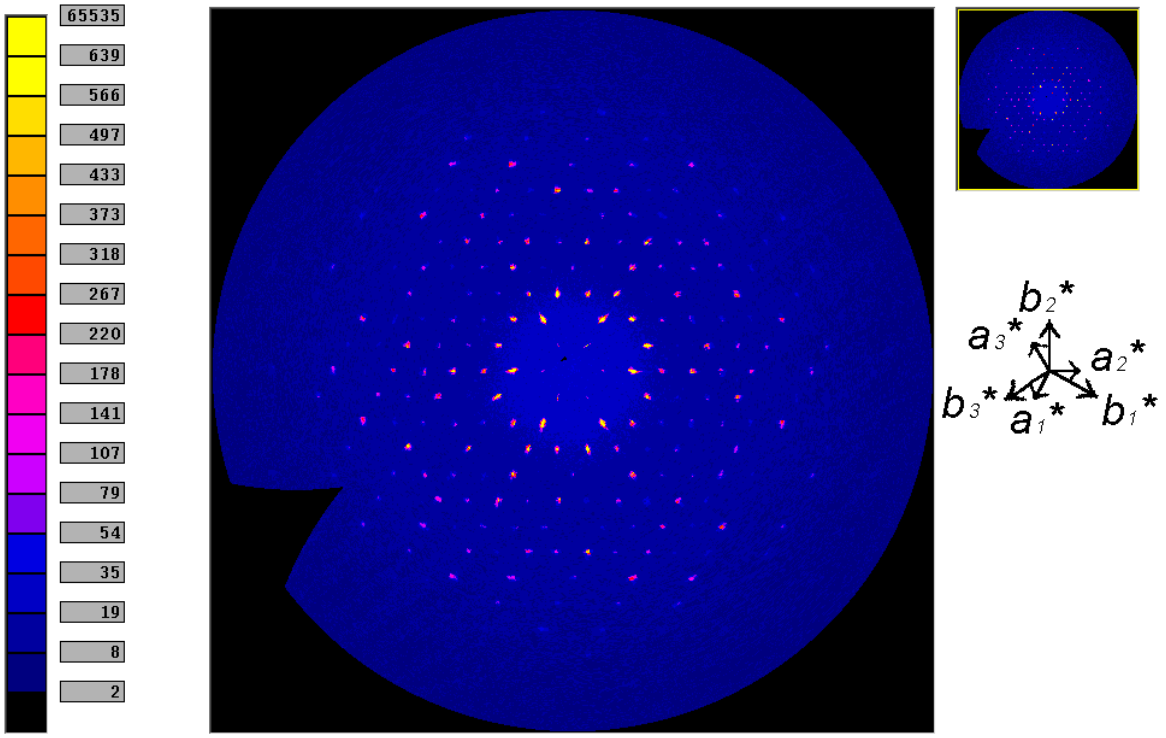



*Abbildung 6.1.8: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hk1-Ebene aus den IPDS-Röntgendaten der Messung bei 730 K*

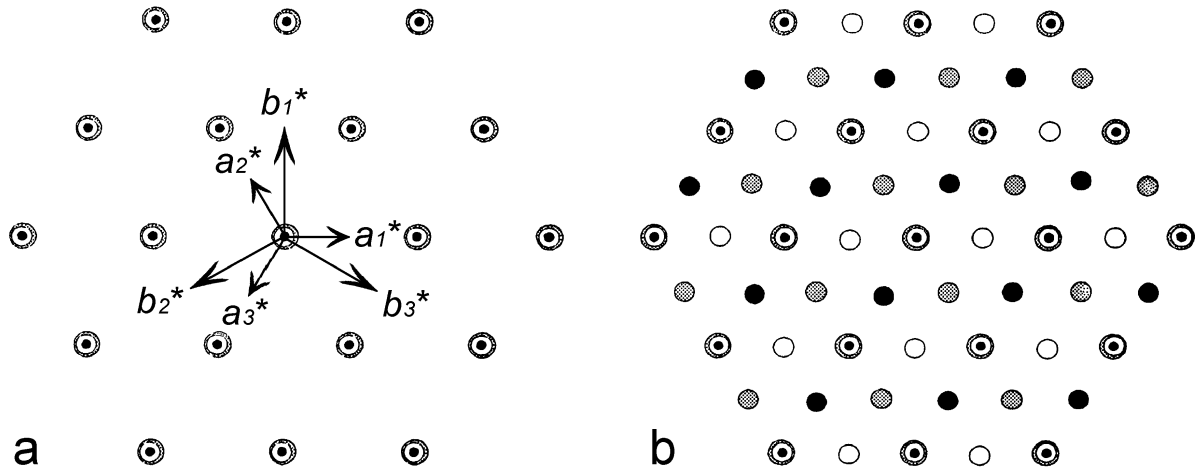



*Abbildung 6.1.9: Überlagerung der Reflexe der drei verschiedenen orthorhombischen Domänenzustände (nach Ventura et al. [Ven 96]); a: hk0-Ebene: Jeweils drei Reflexe der verschiedenen Domänenzustände überlappen. Reflexe mit $h + k = 2n + 1$ sind ausgelöscht. b: hk1-Ebene: Weiß gezeichnete Reflexe gehören zum Domänenzustand 1, grau gezeichnete zum Domänenzustand 2 und schwarz gezeichnete zum Domänenzustand 3. Wenn $h + k = 2n$ erfüllt ist, überlappen die drei Reflexe auch hier.*

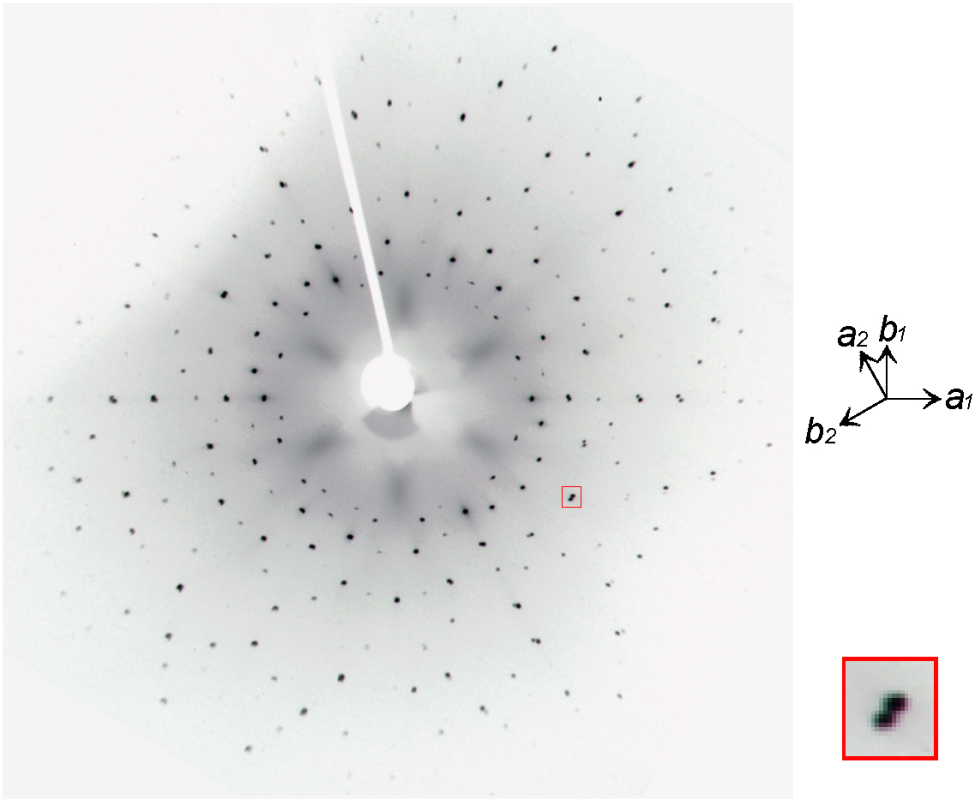



*Abbildung 6.1.10: Transmissions-Laue-Aufnahme eines zweidomänig in Phase II umgewandelten Kristalls. Der Kristall wurde mit der c-Achse senkrecht zum Strahl orientiert. Die Orientierungen der beiden Domänen sind angegeben. Der Abstand zwischen Kristall und Film betrug 40 mm. Unten rechts ist der markierte Ausschnitt (zwei teilweise überlappende Reflexe der beiden Domänen) fünffach vergrößert dargestellt.*

In Abbildung 6.1.10 ist eine Laue-Aufnahme eines zweidomänig in Phase II umgewandelten Kristalls zu sehen. Bei dieser Aufnahme ist die Aufspaltung der Reflexe um die $c$-Achse, die hier mit $1.2^o$ besonders groß ist, deutlich zu erkennen. Die beiden Domänen sind also in Form einer $118.8^o$-Drehung an der Verwachsungsebene (110) verzwillingt (vgl. Abschnitte 5.5.2 und 5.2.1).

### 6.1.2 Phase I

Aus den bei 960 K gemessenen IPDS-Daten der hexagonalen Phase $KLiSO_4$ I wurden ebenfalls verschiedene Schnitte durch das reziproke Gitter berechnet. In den Abbildungen 6.1.11 bis 6.1.14 sind die Schichten $hki0$, $hki1$, $hki2$ und $h0\bar{h}l$ zu sehen. Es wurden die folgenden Auslöschungsbedingungen gefunden:

1) in $hh2\bar{h}l$ für $l = 2n + 1$
2) in $000l$ für $l = 2n + 1$
3) in $h0\bar{h}l$ keine Bedingungen.

Als „Extinction Symbol“ folgt daraus $P{-}{-}c$ und es kommen die beiden Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $P6_3mc$ in Betracht. Damit bestätigt sich das Ergebnis der Raumgruppenbestimmung von Beckers [Bec 92b].

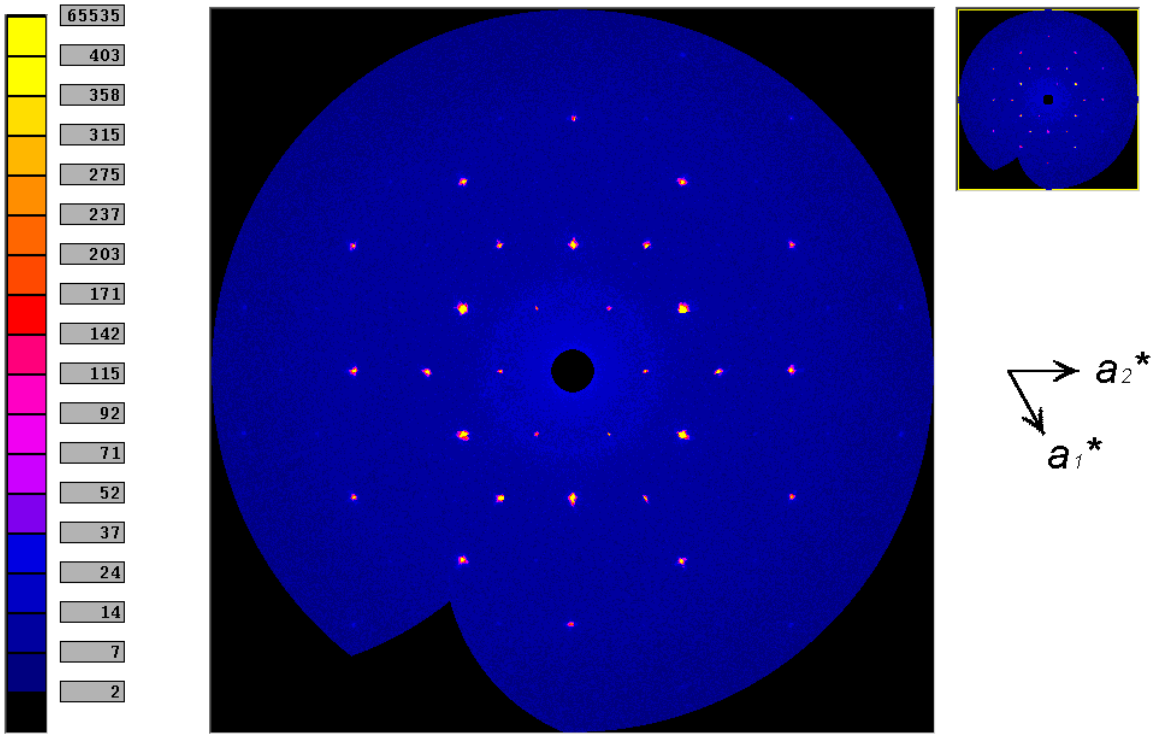



*Abbildung 6.1.11: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hki0-Ebene aus den IPDS-Röntgendaten der Messung bei 960 K. Die Intensitätsskalierung ist links und die reziproken Gittervektoren sind rechts angegeben.*

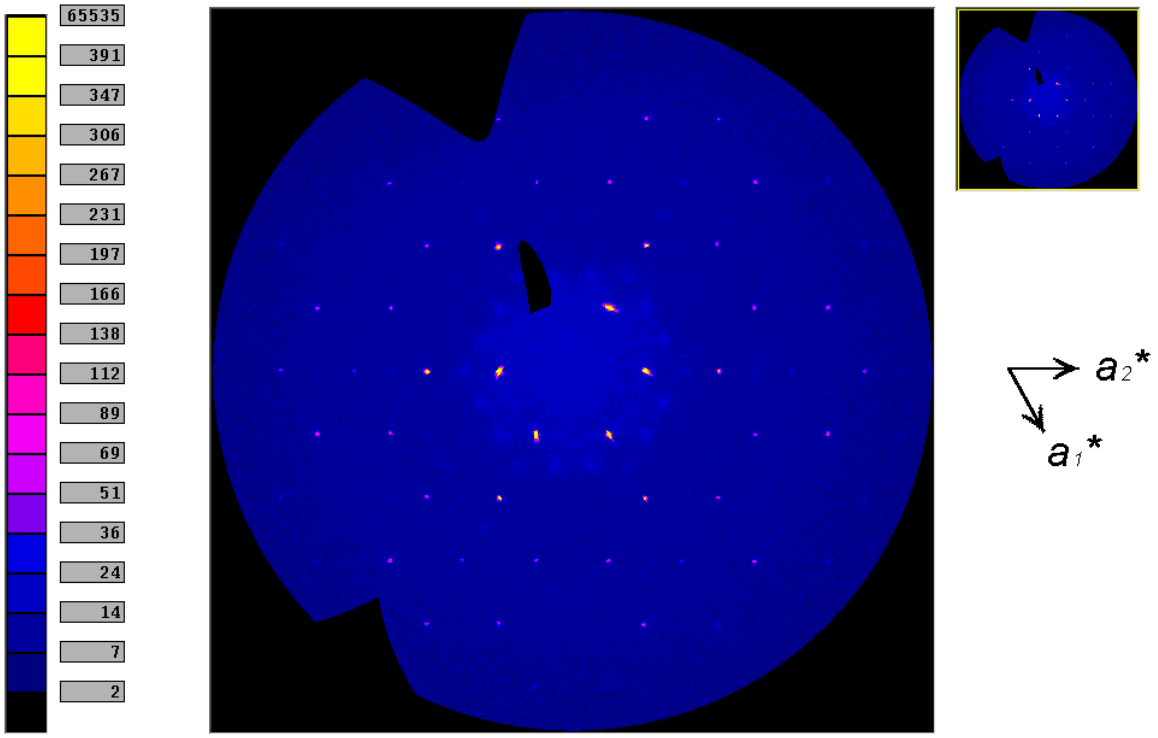



*Abbildung 6.1.12: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hki1-Ebene*

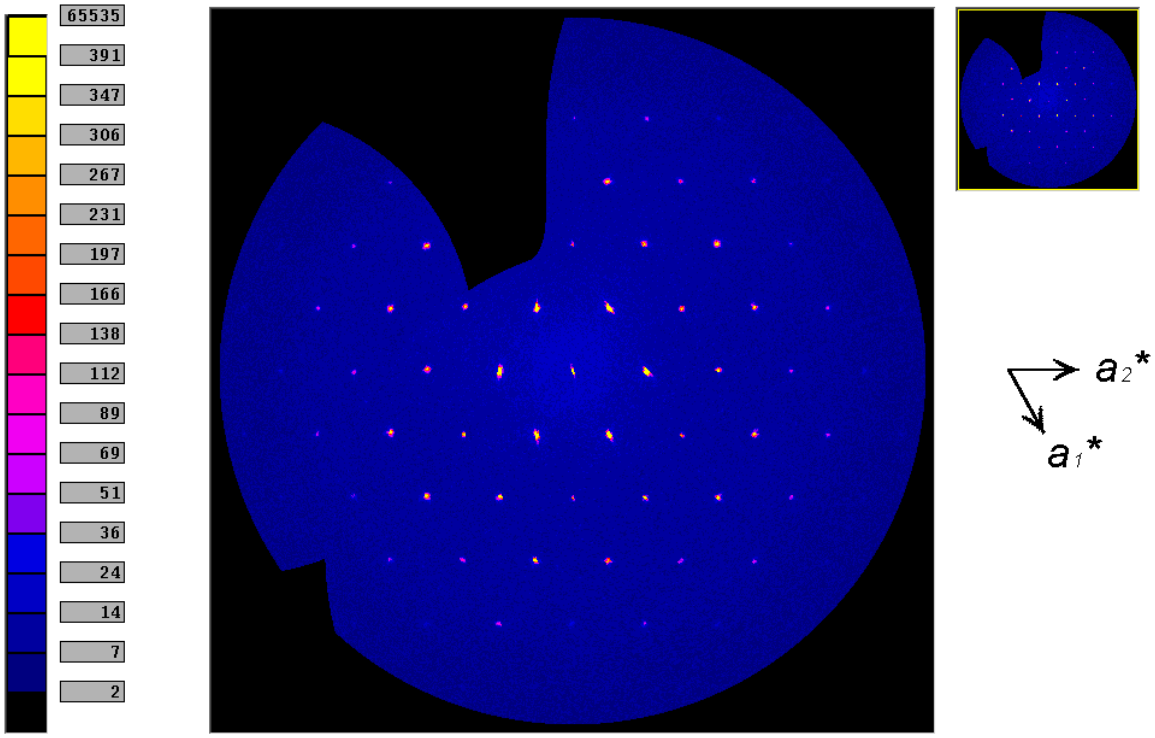



*Abbildung 6.1.13: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hki2-Ebene*

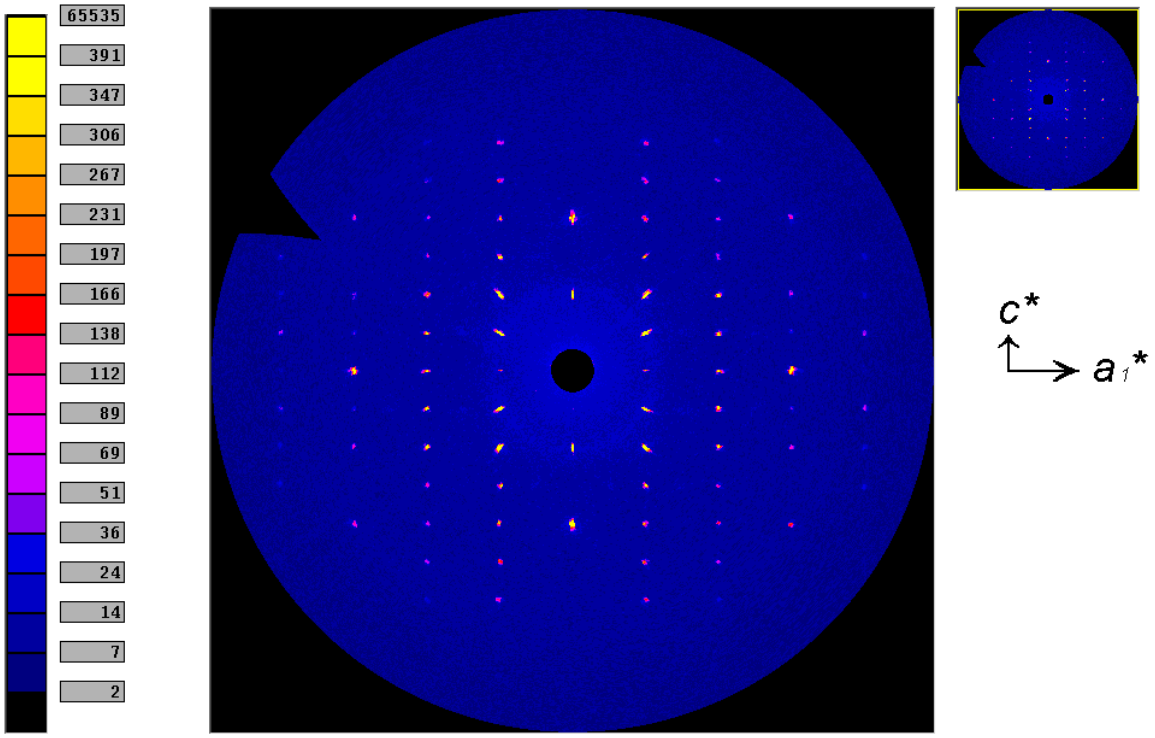



*Abbildung 6.1.14: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der $h0\bar{h}l$-Ebene*

## 6.2 Strukturanalyse der Phase III des $KLiSO_4$

### 6.2.1 Röntgenbeugung am Einkristall

Röntgenbeugungsdaten kugelförmiger $KLiSO_4$-Einkristalle wurden in Phase III bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 K und 640 K mit dem IPDS-Diffraktrometer gemessen (vgl. Abschnitte 3.5.2 und 3.5.3). Da sich außer den ansteigenden thermischen Auslenkungsparametern keine grundsätzlichen Änderungen der $P6_3$-Struktur ergeben, sind nachfolgend nur die Ergebnisse bei der tiefsten und der höchsten Temperatur dargestellt.

Bei 300 K wurden insgesamt 1980 Reflexe gemessen, wovon 316 voneinander unabhängig sind. Bei 1700 Reflexen bzw. 280 der voneinander unabhängigen Reflexen sind die Intensitäten höher als die vierfachen Werte der statistischen Fehler ($I > 4\sigma$). Der maximale Beugungswinkel beträgt $2\Theta_{max} = 55.5^o$, entsprechend einem $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max} = 0.66$ Å$^{-1}$ sowie den maximalen Beträgen für $h$, $k$ und $l$ von 6, 6 und 11. Der durchschnittliche statistische Fehler aller Reflexe beträgt $R_\sigma = 3.91$ % (bzw. 1.77 % nach der Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe) und der durchschnittliche interne Fehler bei der Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe (SHELXL-97) liegt bei $R_{int} = 2.75\%$. Als Gitterkonstanten wurden mit der STOE-Software $a_1 = a_2 = 5.138(1)$ Å und $c = 8.625(2)$ Å berechnet.

An den Daten mußte keine Kugelabsorptionskorrektur vorgenommen werden, da die maximalen relativen Intensitätsunterschiede durch die Absorption bei einem Kristalldurchmesser von 0.23 mm unter 0.3 % liegen (ermittelt aus Tabelle 6.3.3.3 in [Wil 95]). Damit können sie gegenüber den oben angegebenen Fehlern vernachlässigt werden. Dies trifft in gleicher Weise für alle in diesem Kapitel beschriebenen Röntgenmessungen am $KLiSO_4$ zu. Die Strukturverfeinerung gegen die Strukturfaktorquadrate $\boldsymbol{F}^2$ erfolgte mit dem Programm SHELXL-97. Zu Beginn wurden alle symmetrisch äquivalenten, jedoch nicht die Friedel-äquivalenten Reflexe gemittelt. Die Startwerte der Atompositionen wurden in Anlehnung an die Strukturdaten von Chung mit fehlgeordnetem Spitzensauerstoffatom O1 vorgegeben [Chu 72a]. Die Auslenkungsparameter aller Atome wurden in zwei verschiedenen Rechnungen entweder isotrop oder anisotrop verfeinert. Trotz der Behandlung in der Kugelmühle waren die Kristalle noch sehr perfekt und erforderten eine Extinktionskorrektur der Datensätze. Hierzu eignete sich das in SHELXL integrierte empirische Modell zur Extinktionskorrektur gut [She 97].

Obwohl die anomale Dispersion der streuenden Atome für $Mo_{K\alpha}$-Strahlung nur sehr schwach ausgeprägt ist, war eine Tendenz zu erkennen, daß die Kristalle mit etwa gleichen Volumenanteilen inversionsverzwillingt sein könnten. Es könnte sich um die gleichen feinen Domänen handeln, die in den {0001}-Wachstumssektoren einiger Kristalle gefunden wurden (s. Abbildung 5.1.8). Daher wurde bei den Verfeinerungen ein Parameter für das Volumenverhältnis der Inversionsdomänen vorgesehen. Er verbesserte die statistischen $R$-Werte und die Goodness of Fit-Parameter $S$ leicht. Insgesamt wurden im Zusammenhang mit anisotropen Auslenkungsparametern 29 Parameter und im Zusammenhang mit isotropen Auslenkungsparametern 16 Parameter verfeinert. Es wurden keine „Restraints“ oder „Constraints“ vorgegeben. Tabelle 6.2.1 zeigt die Ergebnisse der ungewichteten und gewichteten $R$-Werte sowie den Goodness of Fit für beide Fälle.

| Strukturmodell, Auslenkungs-parameter | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, anisotrop | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, isotrop |
|---|---|---|
| $R$ [%] | 2.43 (1.79) | 3.77 (3.72) |
| $R_w$ [%] | 4.31 | 9.75 |
| $S$ | 1.073 | 2.387 |

*Tabelle 6.2.1: Ungewichtete und gewichtete R-Werte der zwei verschiedenen Verfeinerungen bei 300 K. Symmetrisch äquivalente Reflexe wurden gemittelt. Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich nur auf die Reflexe mit $I > 4\sigma$.*

$R$ und $R_w$ sind über die beiden Beziehungen

$$R = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}}$$

und

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(\boldsymbol{F}^2_{obs} - \boldsymbol{F}^2_{calc})^2}{\sum w(\boldsymbol{F}^2_{obs})^2}}$$

(mit $\boldsymbol{F}_{obs}$, $\boldsymbol{F}_{calc}$: gemessene bzw. berechnete Strukturfaktoren, $F_{obs}$, $F_{calc}$: Beträge dieser Strukturfaktoren, $w$: Wichtungsfaktor) definiert. SHELXL verfeinert generell gegen $\boldsymbol{F}^2$.

Der Goodness of Fit ist ein Maß für die Güte des Strukturmodells und des Wichtungsschemas der gemittelten Reflexe. Je stärker sein Betrag vom Idealwert 1 abweicht, desto schlechter ist das Strukturmodell oder die Wichtung der Daten. Er berechnet sich aus

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w(\boldsymbol{F}^2_{obs} - \boldsymbol{F}^2_{calc})^2]}{(n-p)}}$$

(mit $\boldsymbol{F}_{obs}$, $\boldsymbol{F}_{calc}$: gemessene bzw. berechnete Strukturfaktoren, $w$: Wichtungsfaktor, $n$: Anzahl der gemittelten Reflexe, $p$: Anzahl der verfeinerten Parameter). Werden die symmetrisch äquivalenten Reflexe nicht gemittelt, so nimmt $S$ zu kleine Werte an.

Da der interne $R_{int}$-Wert der Mittelung höher war als der entsprechende statistische $R_\sigma$-Wert, mußten die statistischen Fehler durch einen weiteren, von der jeweiligen Intensität abhängigen Fehler korrigiert werden. Den Hintergrund derartiger Fehler und eine Gesetzmäßigkeit zur Korrektur, die bei den Neutroneneinkristalldaten angewendet wurde (s. Abschnitte 6.2.2 und 6.3.2), beschreiben McCandlish *et al.* [McC 75]. Da das IPDS-Diffraktometer allerdings nicht die zur McCandlish-Korrektur notwendigen Standardreflexe zur Verfügung stellt, mußte stattdessen auf die Möglichkeit zurückgegriffen werden, während der Verfeinerung mit SHELXL eine Wichtungskorrektur vorzunehmen. Der Wichtungsfaktor in SHELXL setzt sich zusammen aus

$$w = \frac{1}{\sigma^2(\boldsymbol{F}^2_{obs}) + (aP)^2 + bP}$$

(mit $a$: 1. Wichtungsparameter, $b$: 2. Wichtungsparameter, $P = \frac{2\boldsymbol{F}^2_{calc} + \mathrm{Max}(\boldsymbol{F}^2_{obs}, 0)}{3}$).

Der 1. Wichtungsparameter $a$ wirkt sich über einen Term, der etwa proportional zum Quadrat der Intensität ist, ähnlich wie der McCandlish-Faktor auf die Wichtung $w$ der Reflexe aus. SHELXL schlägt nach jedem Verfeinerungsdurchlauf Werte zur Wichtung vor, die im Hinblick auf einen Goodness of Fit, der möglichst nahe bei dem Wert 1 liegt, berechnet werden. Je schlechter das Strukturmodell der Verfeinerung ist, desto höher werden die Beträge der vorgeschlagenen Wichtungsfaktoren. Eine sinnvolle Wichtungskorrektur kann daher nur vorgenommen werden, wenn der Verfeinerung ein möglichst gutes Strukturmodell zugrunde liegt. Dies war im vorliegenden Fall das Modell mit anisotropen Auslenkungsparametern, das für den Wichtungsparameter $a$ zu dem vorgeschlagenen Wert von 0.03 führt und für den zweiten Wichtungsfaktor $b$ den Wert 0 ergibt. Bei anderen, in den folgenden Abschnitten behandelten IPDS-Datensätzen, wurden für $b$ teilweise kleine, von null verschiedene Werte vorgeschlagen, die allerdings nicht berücksichtigt wurden. Auch in diesen Fällen wurde nur der Wert für den ersten Wichtungsparameter übernommen und mit $b = 0$ gearbeitet. Daß diese Korrektur realistisch ist, war daran zu erkennen, daß sich bei allen anderen gemessenen IPDS-Datensätzen ähnliche Werte zwischen $a = 0.015$ und $a = 0.040$ ergaben. Die Wichtungskorrekturen der Röntgendaten fielen damit im Durchschnitt etwas höher aus als die McCandlish-Korrekturen der Neutronendaten.

Tabelle 6.2.2 enthält die Atompositionen und die berechneten äqivalenten isotropen Auslenkungsparameter $U_{eq}$ der anisotropen Verfeinerung mit den gemittelten Daten. In Tabelle 6.2.3 sind die anisotropen Auslenkungsparameter im Einzelnen aufgeführt und Tabelle 6.2.4 enthält die Bindungsabstände innerhalb der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder. Es ist zu erkennen, daß die stabileren $SO_4$-Tetraeder fast gleiche Bindungsabstände zu beiden Sauerstoffen besitzen, aber die $LiO_4$-Tetraeder in Richtung des Spitzensauerstoffs leicht gestaucht sind. Auf diese Weise wird, außer durch die Fehlordnung der Sauerstoffe, der zu kurze Abstand S—O1—Li ausgeglichen (vgl. 1.3). Für die Bindungsabstände der $SO_4$-Tetraeder wurde mit Hilfe des Programms PLATON-98 zusätzlich eine Bindungslängenkorrektur mit dem „Rigid-Body"-Librationsmodell von Hirshfeld vorgenommen [Hir 76]. Nach der Korrektur vergrößern sich die Werte der S—O-Bindungsabstände und die Li—O-Bindungsabstände verkleinern sich entsprechend.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u^2_{eq}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.0206(2) |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.8199(7) | 0.018(2) |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.2061(1) | 0.0100(2) |
| O1 | 0.373(9) | 0.718(8) | 0.0383(5) | 0.022(4) |
| O2 | 0.0585(4) | 0.6563(4) | 0.2601(3) | 0.0294(4) |

*Tabelle 6.2.2: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 300 K (Phase III); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und gemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.0208(3) | 0.0208(3) | 0.0200(4) | 0.0104(1) | 0 | 0 |
| Li | 0.019(2) | 0.019(2) | 0.016(3) | 0.009(1) | 0 | 0 |
| S | 0.0100(3) | 0.0100(3) | 0.0099(4) | 0.0050(1) | 0 | 0 |
| O1 | 0.023(9) | 0.03(1) | 0.010(1) | 0.012(6) | 0.007(4) | –0.002(4) |
| O2 | 0.0172(8) | 0.025(1) | 0.0490(9) | 0.0123(8) | 0.0113(8) | 0.0013(7) |

*Tabelle 6.2.3: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.2.2. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge [Å] | Länge korrigiert [Å] |
|---|---|---|
| S—O1 | 1.463(2) | 1.492 |
| S—O2 | 1.467(5) | 1.478 |
| Li—O1 | 1.898(7) | |
| Li—O2 | 1.931(2) | |

*Tabelle 6.2.4: Bindungsabstände in den $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraedern. Die erste Spalte enthält die direkt von SHELXL ausgegebenen Beträge. Die Werte der zweiten Spalte ergeben sich nach der „Rigid-Body"-Librationskorrektur mit PLATON-98.*

Der Datensatz bei 640 K umfaßt insgesamt 2047 Reflexe (1435 mit $I > 4\sigma$) bzw. 322 unabhängige Reflexe (261 mit $I > 4\sigma$). Auch hier betragen der maximale Beugungswinkel $2\Theta_{max} = 55.5^o$ und $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max} = 0.66$ Å$^{-1}$ sowie die maximalen Beträge von $h$, $k$ und $l$ 6, 6 und 11. Der durchschnittliche statistische Fehler aller Reflexe beträgt $R_\sigma = 7.75$ % (bzw. 3.27 % nach der Mittelung der symmetrisch äquivalenten Reflexe) und der interne Fehler bei der Mittelung liegt bei $R_{int} = 4.53$ %. Die Gitterkonstanten vergrößerten sich auf $a_1 = a_2 = 5.199(1)$ Å und $c = 8.651(2)$ Å . Es wurde wie zuvor die Inversionsverzwillingung zugelassen und selbst bei 640 K besaß der Kristall immer noch eine deutliche Extinktion. Der Extinktionsparameter von SHELXL sank auf 0.296 gegenüber dem Wert von 0.713 bei 300 K. Diese Zahlenwerte stellen rechnerische Größen dar und besitzen keine direkte physikalische Relevanz. Die Verfeinerungen wurden analog wie mit den bei 300 K gemessenen Daten durchgeführt, und der Wichtungsfaktor wurde ebenfalls mit $a = 0.03$ angesetzt. Die statistischen Ergebnisse sind in Tabelle 6.2.5 angegeben. Auch hier führt die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und fehlgeordnetem Spitzensauerstoff zu den besten Ergebnissen. In den Tabellen 6.2.6 und 6.2.7 sind die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter dieser Verfeinerung angegeben. Tabelle 6.2.8 enthält die Bindungsabstände der $LiO_4$- und $SO_4$-Tetraeder.

| Strukturmodell, Auslenkungs-parameter | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, anisotrop | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, isotrop |
|---|---|---|
| $R$ [%] | 3.84 (2.49) | 7.16 (5.66) |
| $R_w$ [%] | 5.27 | 12.48 |
| $S$ | 1.006 | 2.350 |

*Tabelle 6.2.5: Ungewichtete und gewichtete R-Werte der zwei verschiedenen Verfeinerungen bei 640 K; symmetrisch äquivalente Reflexe wurden gemittelt. Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich nur auf die Reflexe mit $I > 4\sigma$.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.0480(4) |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.821(1) | 0.041(2) |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.2086(2) | 0.0235(3) |
| O1 | 0.37(2) | 0.737(7) | 0.0438(7) | 0.053(8) |
| O2 | 0.0585(6) | 0.6463(6) | 0.2624(5) | 0.0651(8) |

*Tabelle 6.2.6: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 640 K (Phase III); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und gemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.0490(5) | 0.0490(5) | 0.0460(7) | 0.0245(3) | 0 | 0 |
| Li | 0.039(3) | 0.039(3) | 0.045(6) | 0.019(2) | 0 | 0 |
| S | 0.0228(4) | 0.0228(4) | 0.0249(5) | 0.0114(2) | 0 | 0 |
| O1 | 0.07(3) | 0.08(2) | 0.027(2) | 0.05(3) | 0.015(9) | 0.010(7) |
| O2 | 0.036(1) | 0.057(2) | 0.106(2) | 0.026(1) | 0.021(2) | 0.002(1) |

*Tabelle 6.2.7: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.2.6. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge [Å] | Länge korrigiert [Å] |
|---|---|---|
| S—O1 | 1.460(9) | 1.511 |
| S—O2 | 1.456(3) | 1.488 |
| Li—O1 | 1.933(3) | |
| Li—O2 | 1.96(1) | |

*Tabelle 6.2.8: Bindungsabstände in den $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraedern. Die erste Spalte enthält die direkt von SHELXL ausgegebenen Beträge. Die Werte der zweiten Spalte ergeben sich nach der „Rigid-Body"-Librationskorrektur mit PLATON-98.*

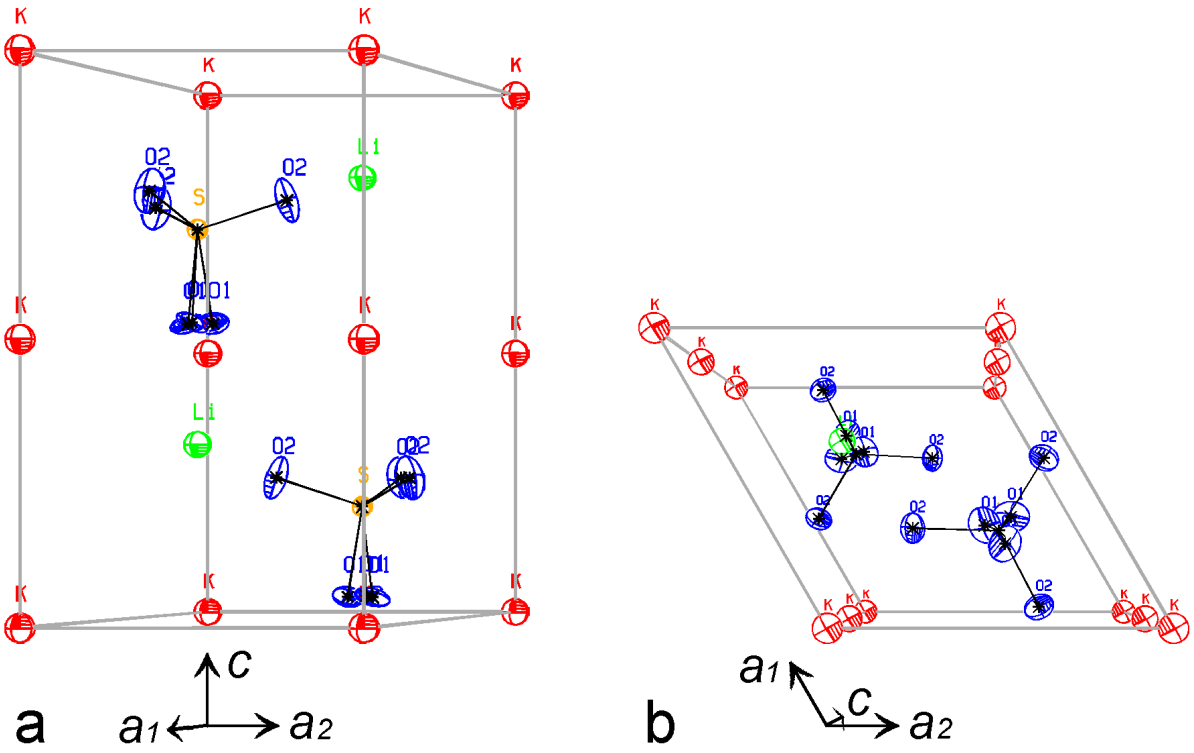



*Abbildung 6.2.1: ORTEP-Darstellungen der verfeinerten Struktur bei 300 K. Es ist eine Elementarzelle gezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [001]-Richtung*

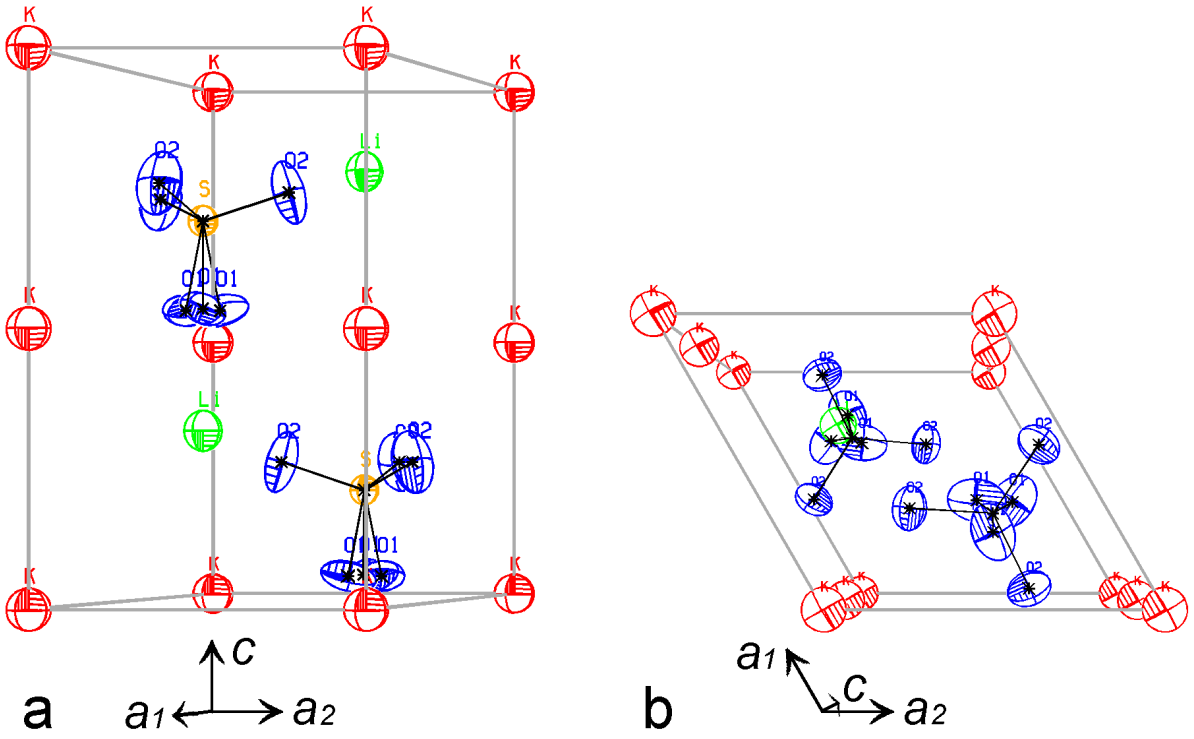



*Abbildung 6.2.2: ORTEP-Darstellungen der verfeinerten Struktur bei 640 K. Es ist eine Elementarzelle gezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [001]-Richtung*

Im Vergleich der Ergebnisse bei 300 K und 640 K ist zu erkennen, daß sich die Struktur an sich nicht verändert. Die mittleren Auslenkungen beider Sauerstoffatome und die Anisotropie dieser Auslenkungen steigen mit zunehmender Temperatur deutlich erkennbar an. Der Schwefel als starres Zentralatom der $SO_4$-Tetraeder besitzt noch die geringste und eine fast isotrope thermische Auslenkung. Auch die Kalium- und Lithiumatome schwingen bei 640 K etwas stärker, jedoch ebenfalls fast isotrop um ihre Ruhelage. In den Abbildungen 6.2.1 und 6.2.2 sind die Strukturbilder für beide Temperaturen jeweils einer Elementarzelle inklusive der Auslenkungsellipsoide zu sehen (ORTEP-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei den unkorrigierten Bindungsabständen ist bei 640 K eine Abnahme der S—O-Längen und eine Zunahme der Li—O-Längen zu beobachten. Dies läßt sich durch den „Riding"-Effekt in Verbindung mit den bei hohen Temperaturen zunehmenden Auslenkungen der Sauerstoffatome erklären. Nach der Korrektur mit dem „Rigid-Body"-Modell nehmen die S—O-Bindungslängen wieder zu und die Li—O-Bindungslängen ab. Allerdings ist bei beiden Temperaturen zu erkennen, daß der S—O1-Bindungsabstand stärker ansteigt als der S—O2-Abstand und offensichtlich zu große Werte annimmt. Selbst der korrigierte S—O2-Wert erscheint angesichts der Mittelwerte der von Louisnathan *et al.* [Lou 77] aufgelisteten S—O-Bindungsabstände noch etwas zu groß. Dies zeigt, daß das „Rigid-Body"-Modell der $SO_4$-Tetraeder zu einer Überkorrektur führt.

### 6.2.2 Neutronenbeugung am Einkristall

Außer den Röntgendaten wurde auch ein Neutronendatensatz eines höchstens inversionsverzwillingten $KLiSO_4$-Kristalls der Maße 4.35 x 4.20 x 2.65 $mm^3$ in Phase III bei einer Temperatur von 300 K gemessen (vgl. Abschnitt 3.5.4). Der Datensatz besteht aus 472 Reflexen (440 Reflexe mit $I > 4\sigma$), wobei 242 voneinander unabhängige Reflexe vorhanden sind. Da die zur Verfügung stehende Meßzeit am Neutronendiffraktometer in erster Linie zur Strukturbestimmung der Phase II gedacht war, ist dieser Datensatz nicht vollständig gemessen. Der maximale Beugungswinkel beträgt $2\Theta_{max} = 75.0^o$ (entspricht $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max} = 0.73$ Å$^{-1}$). Der durchschnittliche statistische Fehler beträgt, nachdem die Absorptions- und McCandlish-Korrekturen (s. unten), aber noch keine Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe vorgenommen wurden, $R_\sigma = 2.45$ %. Die Daten wurden mit Hilfe eines Konvertierungsprogrammes in das zur Auswertung notwendige Format gebracht. Gleichzeitig wurde die Absorptionskorrektur der Intensitäten und ihrer Fehler

$$I_{korrigiert} = \frac{I_{obs}}{e^{\mu\bar{t}}}$$

und

$$\sigma_{korrigiert(1)}(I_{obs}) = \frac{\sigma(I_{obs})}{e^{\mu\bar{t}}}$$

anhand des gemessenen Absorptionskoeffizienten $\mu = 0.23\text{cm}^{-1}$, der hauptsächlich durch den noch vorhandenen Restanteil des $^6$Li-Isotops bedingt ist (s. Abschnitt 3.5.4), und den mittleren Weglängen der Neutronen im Kristall $\bar{t}$ vorgenommen.

Außerdem wurden die statistischen Fehler, wie von McCandlish *et al.* beschrieben, korrigiert [McC 75]. Die Autoren zeigten anhand der mehrmaligen Messung bestimmter Reflexe, daß die Meßfehler bei Einkristallmessungen höher ausfallen, als die reinen statistischen Werte. Um dies auszugleichen, muß zum statistischen Fehler jeder gemessenen Intensität ein zu ihrem Quadrat proportionaler Wert addiert werden, so daß der Fehler insgesamt

$$\sigma_{korrigiert(2)}(I_{korrigiert}) = \sqrt{\sigma^2_{korrigiert(1)} + P^2 I^2_{korrigiert}}$$

beträgt. Dabei ist $P$ der sogenannte McCandlish-Faktor, der ein Maß für die gerätebedingten systematischen Fehler darstellt. Er ist für verschiedene Messungen unter ähnlichen Bedingungen am gleichen Gerät etwa konstant. Im Verlauf der Messungen wurden die beiden Standardreflexe $30\bar{3}0$ und $03\bar{3}0$ jeweils dreimal gemessen. In Abbildung 6.2.3 sind die gemessenen Werte mit den statistischen Fehlerbalken eingetragen. Hier ist klar zu erkennen, daß die tatsächlichen Abweichungen größer sind, als gemäß der statistischen Fehler der einzelnen Werte anzunehmen ist. Anhand der Graphiken wurde ein großzügiger Fehlerbalken, der mindestens die rechnerischen Standardabweichungen der Meßwerte beider Reflexe abdeckt, abgeschätzt. Aus dieser Schwankungsbreite wurde der McCandlish-Faktor $P = 0.015$ berechnet. Der gleiche Wert beschreibt auch den Datensatz der Phase II optimal (s. Abschnitt 6.3.2).

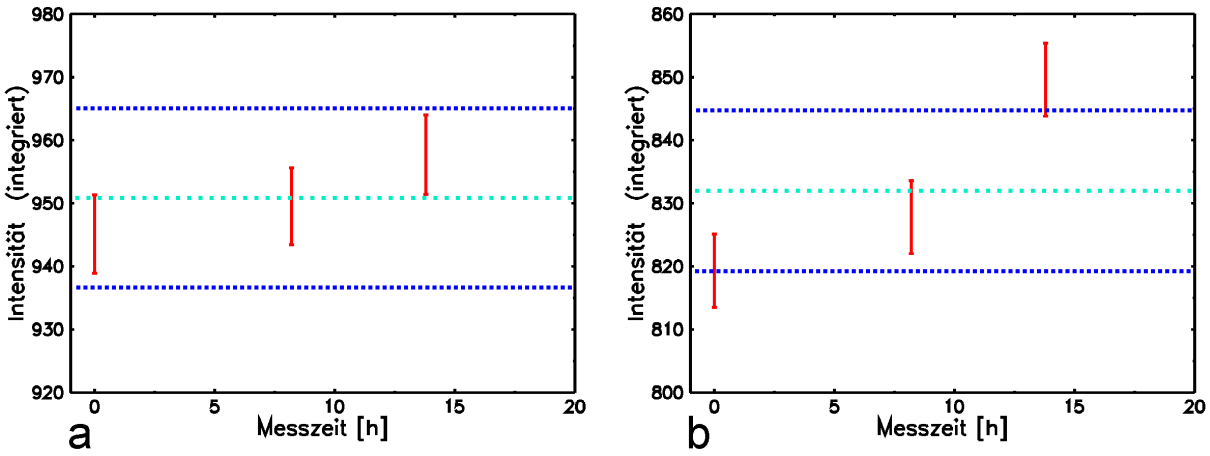



*Abbildung 6.2.3: Diagramm der Standardreflexe mit ihren statistischen Fehlern gegen die Meßzeit aufgetragen. Die äußeren gepunkteten Linien sind die abgeschätzten maximalen Fehlergrenzen für die McCandlish-Korrektur. Aus diesen Fehlergrenzen und den mittleren Intensitäten der Standardreflexe (mittlere gepunktete Linien) wurde der McCandlish-Faktor berechnet. a: Standardreflex $30\bar{3}0$; b: Standardreflex $03\bar{3}0$*

Bei der Neutronenbeugung sind die Sauerstoffatome die stärksten Streuer des $KLiSO_4$. Daher eignet sich der Neutronendatensatz zur Analyse der Sauerstoff-Fehlordnung und zur Überprüfung unterschiedlicher Fehlordnungsmodelle besser als die Röntgendaten. Bei der Strukturverfeinerung wurden die folgenden drei Fehlordnungsmodelle berücksichtigt:

1) Nicht fehlgeordneter Spitzensauerstoff O1, anharmonische Auslenkungsparameter dritter Ordnung für beide Sauerstoffatome und anisotrope Auslenkungsparameter für die übrigen Atome;

2) Fehlgeordneter Spitzensauerstoff und anisotrope Auslenkungsparameter;
3) Fehlgeordneter Spitzensauerstoff und isotrope Auslenkungsparameter.

Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm PROMETHEUS verfeinert. Um vergleichbare Ergebnisse wie bei der Auswertung der Röntgendaten mit SHELXL zu erhalten, wurde ebenfalls eine Verfeinerung gegen die Strukturfaktorquadrate $\boldsymbol{F}^2$ gewählt. Die Definitionen der statistischen Fehler $R$ und $R_w$ sowie des Goodness of Fit-Parameters $S$ sind damit bei beiden Programmen gleich. Die Extinktionskorrektur der Neutronendaten des sehr perfekten lösungsgezüchteten $KLiSO_4$-Kristalls erforderte eine besondere Beachtung. Die Verfeinerung wurde mit allen Extinktionsmodellen, die von PROMETHEUS unterstützt werden, getestet und zum Schluß das am ehesten zutreffende Modell, die Korrektur der sekundären Extinktion nach Becker und Coppens, ausgewählt [Bec 74, Bec 75, Bec 77]. Dieses Modell wurde sowohl für isotrope als auch für anisotrope Extinktion mit $G_{11} = G_{22} \neq G_{33}$ angewandt. In letzterem Fall wurden die niedrigsten $R$-Werte erzielt und die Extinktionskoeffizienten $G_{11}$ und $G_{22}$ nahmen einen etwa um den Faktor 3 größeren Wert an als $G_{33}$. Die internen Fehler bei der Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe verbesserten sich von 4.16 % (ohne Korrektur) auf 3.39 % im Fall der isotropen bzw. auf 3.27 % im Fall der anisotropen Extinktionskorrektur. Alle Verfeinerungen wurden zweistufig ausgeführt. Im ersten Durchlauf wurden die ungemittelten Daten, die nur absorptionskorrigiert waren, verwendet. Hierbei wurde die Struktur in Verbindung mit dem Extinktionsmodell verfeinert. Der erste Durchlauf diente noch nicht der Strukturbestimmung, sondern ausschließlich zur Berechnung der extinktionskorrigierten Intensitäten (bzw. Strukturfaktorquadraten) und ihren Fehlern, die der PROMETHEUS-Programmteil REFINE in die sogenannte Fourier-Datei schreibt. Diese Werte konnten anschließend mit dem Programmteil AVERAG verarbeitet werden, der die Mittelung der symmetrisch äquivalenten Reflexe durchführt und sie im richtigen Datenformat für den zweiten Verfeinerungsdurchlauf, der der eigentlichen Strukturbestimmung diente, wieder ausgibt. Da die Extinktion im zweiten Durchlauf nicht mehr berücksichtigt wurde, wurden dort nur noch die Parameter für die Atomkoordinaten, die Auslenkungsparameter und der Skalierungsfaktor verfeinert. Ein Versuch, die Verfeinerung der bei 300 K gemessenen Neutronendaten mit SHELXL vorzunehmen, scheiterte, da dessen für Röntgendaten entwickelte empirische Extinktionskorrektur zu völlig unzureichenden Ergebnissen führte.

Tabelle 6.2.9 enthält die statistischen Ergebnisse der unterschiedlichen Verfeinerungen. Es zeigt sich, daß die anharmonische Verfeinerung der Sauerstoffatome die Fehlordnung noch besser beschreibt, als das Modell eines dreifach fehlgeordneten Sauerstoffs O1 mit anisotropen Auslenkungen. Auch der Hamilton'sche Signifikanztest [Ham 65] deutet auf eine mindestens 99.5-prozentige Signifikanz für die Verbesserung des Strukturmodells bei einer anharmonischen Verfeinerung der Auslenkungsparameter der beiden Sauerstoffatome bis zur dritten Ordnung hin. Das einfache Modell eines dreifach aufgespaltenen Spitzensauerstoffs mit rein isotropen Auslenkungen beschreibt die Kristallstruktur am schlechtesten. Dies bestätigt die Ergebnisse von Schulz *et al.*, die feststellten, daß der Sauerstoff O1 lediglich eine geringe statische Fehlordnungskomponente aufweist, die durch die drei nur sehr schwach ausgeprägten Potentialminima zustande kommt und überwiegend dynamisch, d.h. in Form thermischer Bewegungen, um die Potentialminima oszilliert [Sch 85].

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | $P6_3$, O1 auf spezieller Lage, anharmonisch, 3. Ordnung | $P6_3$, O1 auf spezieller Lage, anharmonisch, 3. Ordnung |
|---|---|---|
| Extinktionskorrektur | anisotrop | isotrop |
| Anzahl der Parameter | 35 | 35 |
| $R$ [%] | 5.53 | 4.22 |
| $R_w$ [%] | 4.32 | 5.78 |
| $S$ | 2.50 | 3.34 |

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, anisotrop | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, anisotrop | $P6_3$, O1 fehlgeordnet, isotrop |
|---|---|---|---|
| Extinktionskorrektur | anisotrop | isotrop | isotrop |
| Anzahl der Parameter | 27 | 27 | 14 |
| $R$ [%] | 7.43 | 6.45 | 19.39 |
| $R_w$ [%] | 7.64 | 8.84 | 27.28 |
| $S$ | 4.34 | 5.02 | 15.02 |

*Tabelle 6.2.9: Ungewichtete und gewichtete R-Werte, sowie die Goodness of Fit-Werte der Verfeinerungen mit den verschiedenen Strukturmodellen (Temperatur 300 K). Die Anzahl der Parameter ist jeweils für den zweiten Verfeinerungsdurchlauf mit den bereits gemittelten und extinktionskorrigierten Daten angegeben. Im ersten Durchlauf waren ein bzw. zwei zusätzliche Parameter für die isotrope bzw. anisotrope Extinktionskorrektur vorhanden.*

In Tabelle 6.2.10 sind die Atomkoordinaten sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungen der Strukturverfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern der Sauerstoffe und dem anisotropen Extinktionsmodell angegeben. Als Gitterkonstanten wurden mit dem Neutronen-Vierkreisdiffraktometer $a_1 = a_2 = 5.146(7)$ Å und $c = 8.638(9)$ Å gemessen. In Tabelle 6.2.11 und 6.2.12 sind die Auslenkungsparameter $U_{ij}$ und $C_{pqr}$ der beiden Sauerstoffatome einzeln aufgeführt. Durch die spezielle Lage des Sauerstoffs O1 sind nicht alle seine Auslenkungsparameter voneinander unabhängig. Deshalb sind folgende Abhängigkeiten berücksichtigt:

$\beta_{12} = \frac{1}{2}\beta_{11} = \frac{1}{2}\beta_{22}, \quad \beta_{13} = \beta_{23} = 0 \quad$ und

$C_{112} = \frac{1}{2}C_{111}, \quad C_{122} = \frac{1}{2}C_{222}, \quad C_{123} = \frac{1}{2}C_{113} = \frac{1}{2}C_{223}, \quad C_{133} = C_{233} = 0.$

Insgesamt wurden also 6 unabhängige Auslenkungsparameter für O1 und 16 für O2 verfeinert. Damit ergeben sich die vernünftigsten Ergebnisse.

Tabelle 6.2.13 enthält die Bindungsabstände der $LiO_4$- und $SO_4$-Tetraeder. Zunächst sind wieder die unkorrigierten Bindungsabstände und in der zweiten Spalte die direkt von PROMETHEUS errechneten „Riding“-korrigierten Werte angegeben. Auch diese Korrektur führt zu Werten, die im Vergleich zum Mittelwert der von Louisnathan *et al.* aufgeführten Beträge minimal zu groß erscheinen [Lou 77]. Trotzdem ist dieses Korrekturmodell im Falle des $KLiSO_4$ realistischer als das in PLATON-98 integrierte „Rigid-Body“-Librationsmodell.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.0198 |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.8166(4) | 0.0164 |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.2062(3) | 0.0095 |
| O1 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.0384(6) | 0.0438 |
| O2 | 0.0583(3) | 0.6531(3) | 0.2634(5) | 0.0286 |

*Tabelle 6.2.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $KLiSO_4$ bei 300 K (Phase III) anhand der Neutronendaten; Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern der Sauerstoffe und nicht fehlgeordnetem Sauerstoff O1; K, Li und S wurden anisotrop verfeinert. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Für die $U_{eq}$-Werte werden von PROMETHEUS keine Fehler berechnet.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.0205(4) | 0.0205(4) | 0.0184(6) | 0.0103(2) | 0 | 0 |
| Li | 0.0156(6) | 0.0156(6) | 0.018(1) | 0.0078(3) | 0 | 0 |
| S | 0.0096(4) | 0.0096(4) | 0.0093(7) | 0.0048(2) | 0 | 0 |
| O1 | 0.0602(7) | 0.0602(7) | 0.0110(5) | 0.0301(3) | 0 | 0 |
| O2 | 0.0151(3) | 0.0220(3) | 0.0497(5) | 0.0099(2) | 0.0126(4) | 0.0005(4) |

*Tabelle 6.2.11: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter $U_{ij}$ zu Tabelle 6.2.10. Sie wurden aus den von PROMETHEUS ausgegebenen $\beta_{mj}$-Werten berechnet. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $C_{111}$ [x $10^{-5}$] | $C_{222}$ [x $10^{-5}$] | $C_{333}$ [x $10^{-5}$] | $C_{112}$ [x $10^{-5}$] | $C_{122}$ [x $10^{-5}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| O1 | –23(2) | –11(2) | –0.12(9) | –12(1) | –5(1) |
| O2 | –0.4(2) | –1.1(2) | 0.60(9) | –0.4(1) | –0.3(1) |

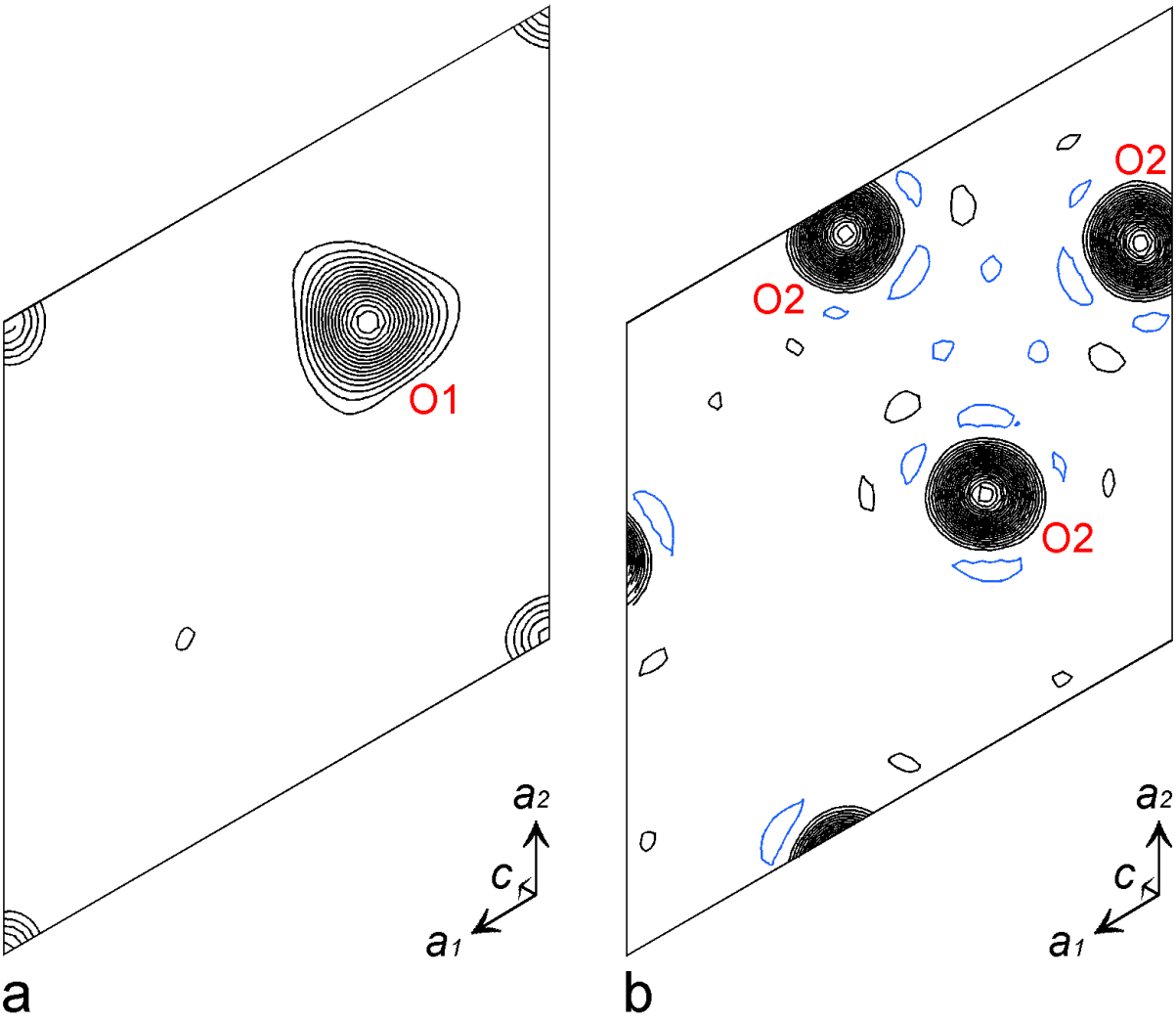
| Atom | $C_{113}$ [x $10^{-5}$] | $C_{133}$ [x $10^{-5}$] | $C_{223}$ [x $10^{-5}$] | $C_{233}$ [x $10^{-5}$] | $C_{123}$ [x $10^{-5}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| O1 | 1.1(0.2) | 0 | 1.1(0.2) | 0 | 0.55(9) |
| O2 | 0.7(1) | 0.11(4) | 0.8(1) | –0.90(5) | –0.09(9) |

*Tabelle 6.2.12: Anharmonische Auslenkungsparameter dritter Ordnung $C_{pqr}$ der beiden Sauerstoffatome aus Tabelle 6.2.11. Die Werte sind direkt in der dimensionslosen von PROMETHEUS ausgegebenen Form aufgelistet. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge [Å] | Länge korrigiert [Å] |
|---|---|---|
| S—O1 | 1.446(6) | 1.481(6) |
| S—O2 | 1.466(3) | 1.486(3) |
| Li—O1 | 1.912(7) | 1.935(7) |
| Li—O2 | 1.913(3) | 1.922(3) |

*Tabelle 6.2.13: Bindungsabstände in den $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraedern. Die erste Spalte enthält die unkorrigierten Beträge und die zweite Spalte die mit Hilfe der in PROMETHEUS integrierten „Riding“-Korrektur berechneten.*

Mit dem Ergebnis dieser Verfeinerung wurde eine Fourier-Synthese mit den gemessenen Strukturfaktoren $|\boldsymbol{F}_{obs}|$ und den berechneten Phasen $\phi_{calc}$ erstellt. Abbildung 6.2.4 zeigt die graphische Ausgabe der Streudichte in verschiedenen Ebenen der Elementarzelle. Die für die Streudichte verantwortlichen Atome sind in den Darstellungen angegeben.



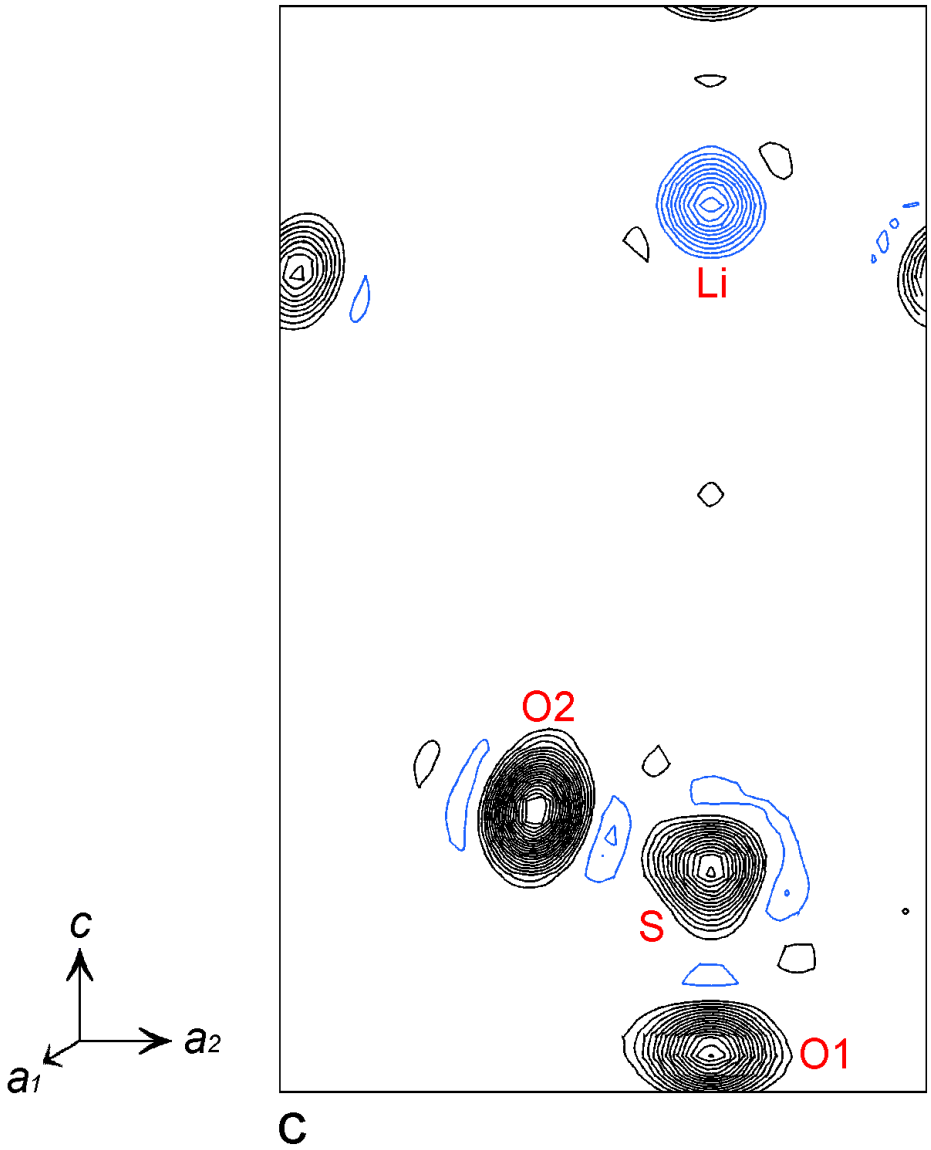



*Abbildung 6.2.4: Verschiedene Schnitte einer Fourier-Synthese mit den gemessenen Strukturfaktoren $|\boldsymbol{F}_{obs}|$ und berechneten Phasen (Strukturmodell: geordneter Spitzensauerstoff und anharmonische Auslenkungsparameter, gemittelte Daten). a: (0001)-Schnitt bei $z = 0.04$; b: (0001)-Schnitt bei $z = 0.26$; c: $(10\bar{1}0)$-Schnitt bei $x = 0.33$. Die Konturlinien negativer Streudichte sind blau gezeichnet.*

Ergänzend sind in den folgenden drei Tabellen 6.2.14 bis 6.2.16 die Ergebnisse der Verfeinerung mit fehlgeordnetem Spitzensauerstoffatom O1 und anisotropen Auslenkungsparametern angegeben. Sie sind besonders für den Vergleich der Resultate mit den Röntgenmessungen, die mit dem gleichen Strukturmodell ausgewertet wurden, interessant. Auch hier wurden die Ergebnisse mit der besseren anisotropen Extinktionskorrektur verwendet. Die mittlere quadratische Auslenkung $U_{eq}$ des Sauerstoffatoms O1 ist im Vergleich zur Verfeinerung mit anharmonischen Auslenkungsparametern kleiner, da dessen Fehlordnung hier teilweise durch die dreifache Aufspaltung und nicht ausschließlich über die Auslenkungsparameter beschrieben wird. Bei dieser Verfeinerung wurde zusätzlich getestet, inwieweit

sich die Genauigkeiten der stark miteinander korrelierenden Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms O1 verbessern lassen, wenn die beiden Parametersätze abwechselnd getrennt voneinander verfeinert werden.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u^2_{eq}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.0201 |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.8166(7) | 0.0169 |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.2065(6) | 0.0095 |
| O1 | 0.364(5) | 0.66(3) | 0.0379(6) | 0.035 |
| O1 $\star$ | 0.364(2) | 0.662(4) | 0.0379(5) | 0.035 |
| O2 | 0.0587(2) | 0.6564(2) | 0.2603(4) | 0.0283 |

*Tabelle 6.2.14: Atomkoordinaten und die berechneten äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von $KLiSO_4$ bei 300 K; Ergebnisse der Strukturverfeinerung der Neutronendaten mit anisotropen Auslenkungsparametern und anisotroper Extinktionskorrektur. Die Fehler der letzten Stellen sind, sofern sie von PROMETHEUS berechnet wurden, in Klammern angegeben. Bei der mit $\star$ gekennzeichneten Zeile wurden die Atomkoordinaten $x$, $y$ und $z$ und die anisotropen Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms O1 abwechselnd unabhängig voneinander verfeinert, um die ausgeprägten Korrelationseffekte dieser Parameter zu vermeiden. Ihre berechneten Unsicherheiten reduzieren sich dadurch wesentlich, die Beträge selbst bleiben aber identisch. Auch die Parameter aller anderen Atome werden nicht beeinflußt. Daher wurde bei allen anderen Verfeinerungen der Röntgen- und Neutronendaten auf diese Maßnahme verzichtet.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.0206(6) | 0.0206(6) | 0.0190(10) | 0.0103(3) | 0 | 0 |
| Li | 0.016(1) | 0.016(1) | 0.019(2) | 0.0079(5) | 0 | 0 |
| S | 0.0090(8) | 0.0090(8) | 0.010(1) | 0.0045(4) | 0 | 0 |
| O1 | 0.026(4) | 0.06(3) | 0.0110(9) | 0.015(3) | 0.001(6) | –0.007(7) |
| O1 $\star$ | 0.026(2) | 0.058(2) | 0.0110(8) | 0.0145(6) | 0.001(3) | –0.007(7) |
| O2 | 0.0155(4) | 0.0220(5) | 0.0485(7) | 0.0101(3) | 0.0125(6) | 0.0003(7) |

*Tabelle 6.2.15: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter $U_{ij}$ zu Tabelle 6.2.14. Sie wurden aus den von PROMETHEUS ausgegebenen $\beta_{mj}$-Werten berechnet. Bei der mit $\star$ gekennzeichneten Zeile wurden die Atomkoordinaten $x$, $y$ und $z$ und die anisotropen Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms O1 abwechselnd unabhängig voneinander verfeinert. Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge [Å] | Länge korrigiert [Å] |
|---|---|---|
| S—O1 | 1.47(1) | 1.49(1) |
| S—O2 | 1.463(3) | 1.482(3) |
| Li—O1 | 1.92(1) | 1.94(1) |
| Li—O2 | 1.928(3) | 1.936(3) |

*Tabelle 6.2.16: Bindungsabstände in den $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraedern. Die erste Spalte enthält die unkorrigierten Beträge und die zweite Spalte die mit Hilfe der in PROMETHEUS integrierten „Riding“-Korrektur berechneten.*

### 6.2.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse an Phase III

Der Vergleich aller Ergebnisse der Strukturverfeinerungen anhand der Röntgendaten und der Neutronendaten bei 300 K zeigt, daß sowohl die Atompositionen als auch die anisotropen Auslenkungsparameter und die unkorrigierten Bindungsabstände größtenteils im Rahmen ihrer Fehlergrenzen übereinstimmen (s. Tabellen 6.2.18 bis 6.2.20). Die wenigen Ausnahmen weisen Unterschiede knapp oberhalb der Fehlergrenzen auf, und es sind keine auffälligen „Ausreißer“ zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, daß bei der Auswertung keine bedeutenden systematischen Fehler vorliegen und insbesondere, daß die Extinktion ausreichend korrigiert wurde. Auch eine Wiederholung der Röntgenmessung bei 300 K an einem zweiten unabhängigen Kristall führte sowohl in Bezug auf die Ergebnisse der ersten Röntgenmessung als auch auf die Ergebnisse der Neutronenmessung zu einer ebenso guten Übereinstimmung.

| Gitterkonstante | Länge [Å] (R) | Länge [Å] (N) | $\Delta$ [Å] |
|---|---|---|---|
| $a_1 = a_2$ | 5.138(1) | 5.146(7) | 0.008 |
| $c$ | 8.625(2) | 8.638(9) | 0.013 |

*Tabelle 6.2.17: Vergleich der mit dem IPDS-Röntgendiffraktometer (R) und dem Neutronen-Vierkreisdiffraktometer (N) bestimmten Gitterkonstanten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern, die jeweiligen Differenzen beider Werte ($\Delta$) sind in der dritten Spalte angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K (R) | 0 | 0 | 0 | 0.0206(2) |
| K (N) | 0 | 0 | 0 | 0.0201 |
| Δ | - | - | - | 0.0005 |
| Li (R) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.8199(7) | 0.0175(15) |
| Li (N) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.8166(7) | 0.0169 |
| Δ | - | - | 0.0033 | 0.0008 |
| S (R) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.2061(1) | 0.0100(2) |
| S (N) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.2065(6) | 0.0095 |
| Δ | - | - | 0.0004 | 0.0005 |
| O1 (R) | 0.373(9) | 0.718(8) | 0.0383(5) | 0.0219(39) |
| O1 (N) | 0.364(5) | 0.662(29) | 0.0379(6) | 0.0347 |
| Δ | 0.009 | 0.056 | 0.0004 | 0.0155 |
| O2 (R) | 0.0585(4) | 0.6563(4) | 0.2601(3) | 0.0294(4) |
| O2 (N) | 0.0587(2) | 0.6564(2) | 0.2603(4) | 0.0283 |
| Δ | 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0011 |

*Tabelle 6.2.18: Vergleich der mit den IPDS-Röntgen- (R) und den Neutronendaten (N) verfeinerten Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte. Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern, die Differenzen (Δ) sind in der dritten Zeile angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K (R) | 0.0208(3) | 0.0208(3) | 0.0200(4) | 0.0104(1) | 0 | 0 |
| K (N) | 0.0206(6) | 0.0206(6) | 0.0190(10) | 0.0103(3) | 0 | 0 |
| Δ | 0.0002 | 0.0002 | 0.0010 | 0.0001 | - | - |
| Li (R) | 0.019(2) | 0.019(2) | 0.016(3) | 0.0093(11) | 0 | 0 |
| Li (N) | 0.016(1) | 0.016(1) | 0.019(2) | 0.0079(5) | 0 | 0 |
| Δ | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.0014 | - | - |
| S (R) | 0.0100(3) | 0.0100(3) | 0.0099(4) | 0.0050(1) | 0 | 0 |
| S (N) | 0.0090(8) | 0.0090(8) | 0.0104(12) | 0.0045(4) | 0 | 0 |
| Δ | 0.0010 | 0.0010 | 0.0005 | 0.0005 | - | - |
| O1 (R) | 0.023(9) | 0.03(1) | 0.0102(14) | 0.012(6) | 0.007(4) | –0.002(4) |
| O1 (N) | 0.026(4) | 0.06(3) | 0.0110(9) | 0.015(3) | 0.001(6) | –0.007(7) |
| Δ | 0.003 | 0.03 | 0.0008 | 0.003 | 0.006 | 0.005 |
| O2 (R) | 0.0172(8) | 0.0245(10) | 0.0490(9) | 0.0123(8) | 0.0113(8) | 0.0013(7) |
| O2 (N) | 0.0155(4) | 0.0220(5) | 0.0485(7) | 0.0101(3) | 0.0125(6) | 0.0003(7) |
| Δ | 0.0017 | 0.0025 | 0.0005 | 0.0022 | 0.0012 | 0.0010 |

*Tabelle 6.2.19: Entsprechender Vergleich der einzelnen anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}$ zu Tabelle 6.2.18*

| Bindung | Länge [Å] (R) | Länge [Å] (N) | Δ [Å] |
|---|---|---|---|
| S—O1 | 1.463(2) | 1.466(14) | 0.003 |
| S—O2 | 1.467(5) | 1.463(3) | 0.004 |
| Li—O1 | 1.898(7) | 1.919(12) | 0.021 |
| Li—O2 | 1.931(2) | 1.928(3) | 0.003 |

*Tabelle 6.2.20: Unkorrigierte Bindungsabstände der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder im Vergleich*

Die Parameter der leichten Atome Li und O sind mit den Neutronendaten genauer, da leichte Elemente Röntgenstrahlen im Verhältnis zu Neutronen wesentlich schwächer streuen. Dagegen lassen sich die schwereren Atome K und S anhand der Röntgendaten präziser beschreiben. Auch die Gitterkonstanten konnten mit dem Röntgendiffraktometer durch dessen höhere Winkelauflösung und die viel größere Anzahl der in die Matrixverfeinerung einbezogenen Reflexe genauer bestimmt werden (s. Tabelle 6.2.17).

Die *R*-Werte und die Goodness of Fit-Werte zeigen bereits anhand der Röntgendaten und in erheblich stärkerem Maße anhand der Neutronendaten, daß eine dreifache Aufspaltung in Verbindung mit isotropen Auslenkungsparametern die Sauerstoff-Fehlordnung von O1 nur unzureichend beschreibt. Wäre die Fehlordnung der $SO_4$-Tetraeder rein statisch, so hätte bereits dieses Modell zum Erfolg führen müssen.

Die Verfeinerung mit dem dreifach aufgespaltenen Spitzensauerstoff und anisotropen Auslenkungsparametern beschreibt die Struktur schon erheblich besser. Bei den Röntgendaten genügte bereits dieses Modell, um einen Goodness of Fit zu erhalten, der nahe bei dem Wert 1 angesiedelt ist. Bei den Neutronendaten macht sich dieses immer noch nicht ideale Strukturmodell in Form eines deutlich höheren *S*-Wertes bemerkbar. Es fällt auf, daß die Atomkoordinaten $x$ und $y$ sowie die Auslenkungsparameter $U_{11}$, $U_{22}$ und $U_{12}$ des Sauerstoffatoms O1 die größten statistischen Fehlerbreiten und tatsächlichen Abweichungen voneinander aufweisen. Dies ist eine Folge der sehr starken Korrelationen zwischen den Koordinaten und den mittleren Auslenkungen und ist, ebenso wie die nur harmonischen Näherungen der Auslenkungen selbst, ein Schwachpunkt dieses Strukturmodells. Die starken Korrelationseffekte lassen sich jedoch durch die unabhängige Verfeinerung der Atomkoordinaten und der Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms O1 reduzieren (s. Tabellen 6.2.14 und 6.2.15).

Anhand der Neutronendaten konnte festgestellt werden, daß die anharmonische Auslenkung eines nicht fehlgeordneten Spitzensauerstoffs die Struktur am besten beschreibt. Obwohl durch die anharmonische Verfeinerung von O1 nur vier zusätzliche unabhängige Parameter hinzugekommen sind, nehmen die *R*- und *S*-Werte hierdurch deutlich stärker ab, als durch die anharmonische Verfeinerung von O2 mit zehn zusätzlichen unabhängigen Parametern. Darüber hinaus wird O1 durch das anharmonische Auslenkungsmodell mit nur einem Parameter für die Atomkoordinate $z$ und 6 unabhängigen Auslenkungsparametern erheblich besser beschrieben, als durch das Modell mit dreifacher Aufspaltung, wel-

ches die Verfeinerung aller drei Atomkoordinaten und 6 anisotroper Auslenkungsparameter erfordert. Daran ist klar zu erkennen, daß die Dynamik des Sauerstoffs O1 durch bedeutende anharmonische Schwingungskomponenten charakterisiert ist, aber die Auslenkungen des Sauerstoffs O2 noch überwiegend harmonisch beschrieben werden können.

Die Auslenkungsellipsoide und die Fourier-Synthesen lassen erkennen, daß sich der Basissauerstoff O2 eher nierenförmig bewegt und nicht in Form eines Dreiecks, wie der Spitzensauerstoff O1. Dies bedeutet, daß die $SO_4$-Tetraeder nicht vollkommen starr sein können, sondern im Zusammenhang mit der hauptsächlich dynamischen Fehlordnung auch leichte Fluktuationen der Bindungswinkel auftreten müssen.

Selbst mit dem besten anharmonischen Auslenkungsmodell bleibt der Goodness of Fit bei der Auswertung der Neutronendaten immer noch unbefriedigend hoch. Eine mögliche Erklärung ist die selbst im anisotropen Fall noch nicht optimale Extinktionskorrektur, die jedoch, wie der Vergleich der Ergebnisse zeigt, zur Strukturbestimmung vollkommen ausreicht. Außerdem könnten auch die anharmonischen Auslenkungsparameter dritter Ordnung die Fehlordnungen der Sauerstoffe noch nicht ideal beschreiben. Die Berücksichtigung und die Verfeinerung der Auslenkungsparameter noch höherer Ordnungen ist mit dem vorhandenen Datensatz allerdings nicht mehr sinnvoll. Ihre signifikante Bestimmung erfordert einen vollständigen, aus erheblich mehr voneinander unabhängigen Reflexen bestehenden Datensatz, der bis zu möglichst hohen Beugungswinkeln bzw. großem $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max}$ gemessen ist.

## 6.3 Strukturanalyse der Phase II des $KLiSO_4$

### 6.3.1 Röntgenbeugung am Einkristall

Die Messung von Röntgen-Einkristallbeugungsdaten der Phase II wurde mit dem IPDS-Diffraktometer in Verbindung mit dem beheizbaren Goniometerkopf der Firma ENRAF-NONIUS (s. Abschnitt 3.5.3) vorgenommen. Die Datensätze der kugelförmigen $KLiSO_4$-Kristalle, die beim Phasenübergang III→II verdrillingen, konnten zunächst unter der Annahme einer hexagonalen ($2a_1$, $2a_2$, $c$)-Überstruktur gemessen werden, um die Reflexe aller drei Domänenzustände gemeinsam handhaben zu können (s. Abschnitt 3.5.4). Aus diesem gemeinsamen Datensatz ließen sich die Indizes der einzelnen orthorhombischen Domänenzustände berechnen. Reflexe, deren hexagonale Indizes sowohl für $h$ als auch für $k$ geradzahlige Werte besitzen, enthalten jeweils die überlagerten Intensitäten dreier Reflexe der unterschiedlichen Domänenzustände. Ihre Indizes werden wie folgt transformiert.

Indizes bezüglich Domäne 1: $h_{orth} = h_{hex} + \frac{k_{hex}}{2}$; $k_{orth} = \frac{k_{hex}}{2}$

Indizes bezüglich Domäne 2: $h_{orth} = -\frac{h_{hex}}{2} + \frac{k_{hex}}{2}$; $k_{orth} = -\frac{h_{hex}}{2} - \frac{k_{hex}}{2}$

Indizes bezüglich Domäne 3: $h_{orth} = -\frac{h_{hex}}{2} - k_{hex}$; $k_{orth} = \frac{h_{hex}}{2}$

Bei den übrigen Reflexen, die die Verwendung der ($2a_1$, $2a_2$, $c$)-Überstruktur erst erforderlich machen, handelt es sich um in Phase II neu hinzugekommene Reflexe, die durch die Bildung der primitiven orthorhombischen Elementarzelle zustande kommen (vgl. Abschnitt 5.2.2). Diese Reflexe überlappen nicht, sondern ihre Intensitäten lassen sich jeweils eindeutig einem Domänenzustand zuordnen. Die Transformationen der Indizes und die Zuordnungen der Reflexe zum jeweiligen Domänenzustand erfolgen in Abhängigkeit davon, welche der hexagonalen $h$- und $k$-Indizes gerade oder ungerade sind:

Ein Reflex gehört zum Domänenzustand 1 wenn $h = 2n + 1$ und $k = 2n$ erfüllt ist.
Dann gilt: $h_{orth} = h_{hex} + \frac{k_{hex}}{2}$; $k_{orth} = \frac{k_{hex}}{2}$

Ein Reflex gehört zum Domänenzustand 2 wenn $h = 2n + 1$ und $k = 2n + 1$ erfüllt ist.
Dann gilt: $h_{orth} = -\frac{h_{hex}}{2} + \frac{k_{hex}}{2}$; $k_{orth} = -\frac{h_{hex}}{2} - \frac{k_{hex}}{2}$

Ein Reflex gehört zum Domänenzustand 3 wenn $h = 2n$ und $k = 2n + 1$ erfüllt ist.
Dann gilt: $h_{orth} = -\frac{h_{hex}}{2} - k_{hex}$; $k_{orth} = \frac{h_{hex}}{2}$

Nur $l$ bleibt während der gesamten Transformationen immer unverändert, da beide Phasen und alle Domänenzustände eine gemeinsame $c$-Achse besitzen.

Strukturverfeinerungen mit Datensätzen, die Reflexe mehrerer Domänenzustände enthalten, die zum Teil überlappen und zum Teil separat vorliegen, können mit dem Programm SHELXL-97 oder SHELXL-93 unter Verwendung des Dateneingabeformates „`HKLF 5`“ vorgenommen werden. Bei diesem Eingabeformat muß jedem orthorhombisch indizierten Reflex, außer den üblichen Daten ($h$, $k$, $l$, Intensität, Fehler der Intensität, Flag: 1 zur Berücksichtigung des Reflexes) noch eine Nummer zugeordnet werden, die den jeweiligen Domänenzustand angibt. Reflexe, die allen drei Domänen zugeordnet werden können, werden direkt nacheinander mit den orthorhombischen Indizes für die dritte, dann für die zweite und schließlich für die erste Domäne, jeweils zusammen mit der gesamten Intensität, angegeben. Diese drei Zeilen erhalten die Numerierungen –3, –2, und 1. Reflexe, die nur zu einer Domäne gehören, werden mit ihren jeweiligen orthorhombischen Indizes angegeben und mit den Nummern 1, 2 oder 3 versehen. Zur Transformation der Indizes und zur Numerierung wurde ein Konvertierungsprogramm geschrieben, das die im hexagonalen Übergitter indizierten Daten direkt in das von SHELX geforderte Format umwandelte.

Es wurden drei Datensätze eines Kristalls bei den Temperaturen 715 K, 730 K und 780 K gemessen (Fehler der Temperaturangaben unter ±10 K). Tabelle 6.3.1 gibt die Charakteristika dieser Datensätze, sowie die Gitterkonstanten der orthorhombischen Elementarzelle bei den drei Temperaturen an.

| Temperatur [K] | 715 | 730 | 780 |
|---|---|---|---|
| Zahl der Reflexe insgesamt | 3653 | 7705 | 6945 |
| Anteil mit $I > 4\sigma$ | 1001 | 2079 | 1894 |
| Voneinander unabhängige Reflexe | 535 | 537 | 490 |
| Anteil mit $I > 4\sigma$ | 105 | 183 | 158 |
| $2\Theta_{max}$, max. Beträge von $h$, $k$, $l$ | 55.8; 11, 6, 10 | 55.7; 11, 6, 10 | 53.7; 11, 6, 10 |
| $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max}$ [Å$^{-1}$] | 0.66 | 0.66 | 0.64 |
| $R_\sigma$ ohne Mittelung [%] | 18.53 | 18.37 | 18.05 |
| $R_{int}$ der Mittelung [%] $\star$ | 32.50 | 39.60 | 31.37 |
| Gitterkonstante $a$ [Å] | 9.157(7) | 9.172(7) | 9.187(7) |
| Gitterkonstante $b$ [Å] | 5.235(5) | 5.243(5) | 5.251(5) |
| Gitterkonstante $c$ [Å] | 8.635(6) | 8.618(6) | 8.644(6) |

*Tabelle 6.3.1: Wichtige Charakteristika der drei Datensätze, die bei verschiedenen Temperaturen an einem verdrillingten $KLiSO_4$-Kristall in Phase II gemessen wurden. Es sind auch die orthorhombischen Gitterkonstanten angegeben. ($\star$) Zum Problem der Mittelung s. Text*

Bei allen drei Datensätzen fällt deutlich auf, daß die Mehrzahl aller Reflexe eine sehr geringe Intensität, die unterhalb des vierfachen statistischen Fehlers ($4\sigma$) liegt, besitzt. Insbesondere die in der orthorhombischen Phase neu hinzugekommenen Reflexe sind sehr schwach, da die Struktur weiterhin einen pseudohexagonalen Charakter aufweist. Außerdem fällt auf, daß die Intensitäten mit steigendem Beugungswinkel ungewöhnlich stark abfallen und eine Messung mit $\frac{\sin\Theta}{\lambda} > 0.7$ Å$^{-1}$ deshalb kaum noch sinnvoll ist (vgl. Abschnitt 3.5.4). Dies liegt daran, daß die mittleren Auslenkungen aller Atome, insbesondere die der Sauerstoffe, durch den Phasenübergang III→II drastisch ansteigen. Insgesamt verliert der Kristall in Phase II fast 90 % seiner gesamten Beugungsintensität, die er in Phase III besaß. Nur einige niedrig indizierte Reflexe bleiben weiterhin stark. Dies ist ein bemerkenswertes Phänomen. Es bedeutet, daß der überwiegende Anteil der Bragg-Intensitäten in elastisch diffuse Streuung, die durch die Fehlordnungen bedingt ist, sowie in inelastische bzw. quasielastische Streuung aufgrund gitterdynamischer Wechselwirkungen übergeht.

Bei der Strukturauswertung mit SHELXL wurden zwei `TWIN`-Parameter für die Volumenverhältnisse der Drillingsdomänen berücksichtigt. Sie geben die relativen Volumenanteile des ersten und zweiten Domänenzustandes an. Das Volumen des dritten Domänenzustandes ergibt sich aus dem Gesamtvolumen 1 des Kristalls abzüglich der beiden anderen Volumenanteile ($V_3 = 1 - V_1 - V_2$) und erfordert daher keinen unabhängigen Parameter. Eine Extinktionskorrektur ist wegen der vielen Defekte, die der Kristall beim Phasenübergang III→II bekommt, nicht mehr notwendig. Auf die Kugelabsorptionskorrektur konnte ebenfalls verzichtet werden. Die Wichtung wurde, wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben, anhand der Verfeinerung mit dem besten Strukturmodell ermittelt. Für den 1. Wichtungsfaktor ergab sich bei allen drei Temperaturen ein durchschnittlicher Wert $a = 0.04$. Die Verfeinerungen wurden für die Raumgruppe *Pcmn* durchgeführt, wobei entweder nur isotrope oder anisotrope Auslenkungsparameter zugelassen wurden. Im ersten Fall ergaben sich 27 zu verfeinernde Parameter, im zweiten Fall waren es 57 Parameter. Als Startwerte wurden

die Atomkoordinaten der Phase I des $RbLiSO_4$ eingesetzt [Kun 87]. Allerdings wurde auch der Spitzensauerstoff O1 leicht aus seiner speziellen Lage auf der Spiegelebene ($y = 0.25$) ausgelenkt, um festzustellen, ob er wieder auf die spezielle Lage zurückwandert oder in einer fehlgeordneten Position verharrt.

Eine Verfeinerung mit der zweiten in Frage kommende Raumgruppe $Pc2_1n$ wurde zum Vergleich nur mit den Neutronendaten vorgenommen (s. Abschnitt 6.3.2). Im Rahmen der Fehlergrenze war auch hier wieder die Spiegelebene bei $y = 0.25$ zu erkennen, d.h. auch diese Verfeinerung lief letztendlich auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pcmn$ hinaus.

Da die Reflexe aller drei Domänenzustände jeweils gemeinsam in einem Datensatz vorliegen, konnte keine Mittelung der symmetrisch äquivalenten Reflexe vorgenommen werden. Dies hat zur Folge, daß der Goodness of Fit, der aufgrund seiner Definition auf die voneinander unabhängigen Reflexe bezogen ist, zu kleine Werte annimmt. Die einzige Möglichkeit, doch eine Mittelung vorzunehmen, bestand darin, die nach der Verfeinerung mit den verzwillingten Daten vom Programm SHELX ausgegebenen Strukturfaktorquadrate, welche mit der Option „`LIST 4`“ in die „`name.fcf`“-Datei geschrieben werden, als Eingabedaten für eine zweite Verfeinerung zu verwenden. Diese Strukturfaktorquadrate werden erst nach der Zwillingskorrektur ausgerechnet und beziehen sich nur noch auf einen Domänenzustand. Da die verfeinerten Volumenverhältnisse der Zwillingsdomänen auch durch das Strukturmodell beeinflußt werden, müssen die Strukturverfeinerungen vor und nach der Mittelung ohne Veränderungen des Modells durchgeführt werden. Selbst hierbei werden die Zwillingskorrektur und die Verfeinerung nicht gleichzeitig vorgenommen, deshalb entsteht ein systematischer Fehler. Daher wurden die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter der Phase II stets aus den Verfeinerungen ohne Mittelung entnommen. Die Verfeinerungen mit den gemittelten Daten dienen nur zur Überprüfung der $R$-Werte und besonders des Goodness of Fit $S$, um die Güte der Strukturmodelle abzuschätzen. Die dabei erhaltenen $S$-Werte der besten Strukturmodelle sind in der Regel größer als der ideale Wert von 1. Außerdem sind Anstiege der $R$- und $R_w$-Werte zu verzeichnen, obwohl sie sich nach einer korrekten Mittelung der Daten gegenüber den ungemittelten Daten prinzipiell verbessern sollten. Diese Probleme lassen sich zumindest teilweise durch die erwähnten Fehler bei der Mittelung erklären.

Insgesamt zeichnet sich ab, daß das Strukturmodell mit der Raumgruppe $Pcmn$ und seinen zweifach fehlgeordneten Tetraederlagen die Struktur der Phase II des $KLiSO_4$ gut beschreibt. Neben der zweifachen Fehlordnung der Tetraeder ist zusätzlich, ähnlich wie in Phase III, eine leichte Fehlordnung der Spitzensauerstoffe vorhanden. Das symmetrische Dreieckspotential verzerrt sich leicht asymmetrisch und die mittleren Auslenkungen steigen nach dem Phasenübergang III→II deutlich an. Die zweifache Fehlordnung reicht in Verbindung mit den Ellipsoiden anisotroper Auslenkungsparameter zur annähernden Beschreibung der anharmonischen Tetraederdynamik aus.

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | *Pcmn*, anisotrop | *Pcmn*, isotrop | *Pcmn*, anisotrop ⋆ | *Pcmn*, isotrop ⋆ |
|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Parameter | 57 | 27 | 55 | 25 |
| $R$ [%] | 19.33 (4.67) | 24.20 (9.53) | 26.76 (11.03) | 38.35 (25.02) |
| $R_w$ [%] | 11.44 | 22.20 | 22.15 | 39.59 |
| $S$ | 0.685 | 1.338 | 0.887 | 1.493 |

*a: Bei einer Temperatur von 715 K gemessener Datensatz. Das Volumenverhältnis der Drillingsdomänen bei der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Reflexen beträgt 0.67 : 0.19 : 0.14.*

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | *Pcmn*, anisotrop | *Pcmn*, isotrop | *Pcmn*, anisotrop ⋆ | *Pcmn*, isotrop ⋆ |
|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Parameter | 57 | 27 | 55 | 25 |
| $R$ [%] | 19.98 (4.86) | 25.16 (9.51) | 26.75 (16.77) | 33.42 (20.20) |
| $R_w$ [%] | 11.95 | 22.77 | 30.68 | 37.53 |
| $S$ | 0.713 | 1.374 | 1.625 | 1.882 |

*b: Bei einer Temperatur von 730 K gemessener Datensatz. Das Volumenverhältnis der Drillingsdomänen bei der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Reflexen beträgt 0.71 : 0.14 : 0.15.*

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | *Pcmn*, anisotrop | *Pcmn*, isotrop | *Pcmn*, anisotrop ⋆ | *Pcmn*, isotrop ⋆ |
|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Parameter | 57 | 27 | 55 | 25 |
| $R$ [%] | 20.04 (5.20) | 25.12 (10.16) | 22.25 (12.06) | 31.57 (19.27) |
| $R_w$ [%] | 12.30 | 23.79 | 22.26 | 35.41 |
| $S$ | 0.733 | 1.436 | 1.323 | 2.191 |

*c: Bei einer Temperatur von 780 K gemessener Datensatz. Das Volumenverhältnis der Drillingsdomänen bei der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Reflexen beträgt 0.73 : 0.13 : 0.14.*

*Tabelle 6.3.2: Ungewichtete und gewichtete R-Werte, sowie die Goodness of Fit-Werte der verschiedenen Verfeinerungen an $KLiSO_4$ II. Die mit ⋆ gekennzeichneten Spalten beziehen sich auf die im Anschluß an die Zwillingskorrektur gemittelten Reflexe (s. Text). Bei den in Klammern angegebenen ungewichteten R-Werten wurden nur die Reflexe mit $I > 4\sigma$ einbezogen. Aufgrund der vielen schwachen Reflexe und des Drillingsproblems sind die statistischen Angaben in dieser Tabelle eher tendenziell als absolut zu werten. Dies gilt besonders für die $R_w$- und S-Werte. Auf die temperaturabhängigen Veränderungen der Volumenverhältnisse wird in Abschnitt 6.3.3 Bezug genommen.*

Tabelle 6.3.2 enthält die statistischen Ergebnisse der Verfeinerungen bei allen drei Temperaturen. Die Tabellen 6.3.3 bis 6.3.8 beinhalten die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter. Tabelle 6.3.9 enthält die Bindungsabstände der $LiO_4$- und $SO_4$-Tetraeder. Die Bindungsabstände streuen stark und weisen im Vergleich zur Phase III sehr große Fehler auf. Die bereits in Phase III beobachtete Tendenz der zu kurzen unkorrigierten S—O- und zu langen Li—O-Bindungsabstände ist in Phase II noch stärker ausgeprägt. Die Bindungslängenkorrektur mit dem „Rigid-Body"-Modell von PLATON-98 konnte aufgrund der zu großen Auslenkungsparameter der Sauerstoffe nicht mehr durchgeführt werden, da die Korrektur vom Programm mit dem Hinweis auf ungewöhnlich große Werte abgebrochen wurde.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0.2064(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5029(1) | 0.0813(4) |
| Li | 0.4203(7) | $\frac{1}{4}$ | 0.3335(7) | 0.077(2) |
| S | 0.0922(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2137(1) | 0.0570(3) |
| O1 | 0.0978(9) | 0.316(2) | 0.0572(5) | 0.208(4) |
| O2 | 0.0616(8) | 0.018(2) | 0.273(1) | 0.164(4) |
| O3 | –0.0216(7) | 0.436(2) | 0.252(1) | 0.127(3) |
| O4 | 0.2297(4) | 0.3449(9) | 0.2653(7) | 0.128(2) |

*Tabelle 6.3.3: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 715 K (Phase II); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.0908(6) | 0.0816(9) | 0.0715(6) | 0 | –0.0040(5) | 0 |
| Li | 0.087(4) | 0.052(5) | 0.091(5) | 0 | –0.005(5) | 0 |
| S | 0.0552(5) | 0.0577(8) | 0.0581(7) | 0 | –0.0036(6) | 0 |
| O1 | 0.433(8) | 0.13(1) | 0.061(3) | –0.102(8) | –0.022(5) | 0.065(5) |
| O2 | 0.119(5) | 0.109(5) | 0.263(9) | –0.058(5) | –0.074(6) | 0.127(5) |
| O3 | 0.104(4) | 0.095(7) | 0.181(5) | 0.060(4) | 0.030(4) | 0.038(5) |
| O4 | 0.080(3) | 0.062(4) | 0.243(7) | –0.013(2) | –0.062(3) | –0.016(4) |

*Tabelle 6.3.4: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.3.3. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

*Anmerkung: Zur Beschreibung der enorm großen Auslenkungen bei allen in Kapitel 6 behandelten Hochtemperaturphasen des $KLiSO_4$ und des $RbLiSO_4$ stellt die harmonische Näherung nur ein limitiertes Modell dar. Die gemessenen Daten reichen allerdings nicht aus, um detaillierte anharmonische Näherungen mit erheblich mehr zu verfeinernden Parametern vorzunehmen.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0.2062(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5027(1) | 0.0845(3) |
| Li | 0.4202(5) | $\frac{1}{4}$ | 0.3346(5) | 0.080(1) |
| S | 0.0927(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2140(1) | 0.0584(2) |
| O1 | 0.1000(7) | 0.308(1) | 0.0577(3) | 0.236(3) |
| O2 | 0.0640(5) | 0.0137(9) | 0.2678(7) | 0.156(3) |
| O3 | –0.0200(5) | 0.436(1) | 0.2519(7) | 0.135(2) |
| O4 | 0.2289(3) | 0.3413(5) | 0.2681(5) | 0.148(2) |

*Tabelle 6.3.5: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 730 K (Phase II); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.0959(4) | 0.0837(5) | 0.0739(4) | 0 | –0.0038(4) | 0 |
| Li | 0.078(3) | 0.077(3) | 0.085(3) | 0 | –0.008(3) | 0 |
| S | 0.0591(4) | 0.0534(4) | 0.0627(5) | 0 | –0.0043(4) | 0 |
| O1 | 0.448(6) | 0.192(8) | 0.069(2) | –0.141(6) | –0.025(3) | 0.078(4) |
| O2 | 0.108(3) | 0.091(3) | 0.271(6) | –0.052(3) | –0.076(4) | 0.108(3) |
| O3 | 0.105(3) | 0.124(4) | 0.175(5) | 0.073(3) | 0.026(3) | 0.037(3) |
| O4 | 0.088(2) | 0.093(3) | 0.263(5) | –0.008(2) | –0.064(2) | –0.028(2) |

*Tabelle 6.3.6: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.3.5 Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0.2063(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5028(1) | 0.0914(1) |
| Li | 0.4188(6) | $\frac{1}{4}$ | 0.3334(5) | 0.085(1) |
| S | 0.0926(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2148(1) | 0.0618(2) |
| O1 | 0.0994(7) | 0.315(1) | 0.0608(4) | 0.243(4) |
| O2 | 0.0583(6) | –0.0076(7) | 0.2464(6) | 0.125(2) |
| O3 | –0.0102(6) | 0.420(1) | 0.2760(9) | 0.170(3) |
| O4 | 0.2284(3) | 0.3399(6) | 0.2662(5) | 0.156(2) |

*Tabelle 6.3.7: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 780 K (Phase II); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.1049(5) | 0.0892(6) | 0.0800(5) | 0 | –0.0037(5) | 0 |
| Li | 0.101(4) | 0.069(3) | 0.086(4) | 0 | –0.011(4) | 0 |
| S | 0.0607(4) | 0.0555(4) | 0.0691(5) | 0 | –0.0029(5) | 0 |
| O1 | 0.451(7) | 0.205(9) | 0.073(2) | –0.150(7) | –0.025(4) | 0.085(4) |
| O2 | 0.179(5) | 0.034(2) | 0.161(5) | –0.015(2) | –0.009(4) | 0.013(2) |
| O3 | 0.168(5) | 0.063(3) | 0.278(7) | 0.014(3) | 0.149(4) | 0.024(3) |
| O4 | 0.082(2) | 0.108(4) | 0.279(6) | –0.013(2) | –0.072(2) | –0.023(3) |

*Tabelle 6.3.8: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.3.7. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge bei 715 K [Å] | Länge bei 730 K [Å] | Länge bei 780 K [Å] |
|---|---|---|---|
| S—O1 | 1.396(5) | 1.383(3) | 1.376(3) |
| S—O2 | 1.348(7) | 1.349(4) | 1.416(4) |
| S—O3 | 1.463(6) | 1.470(4) | 1.404(5) |
| S—O4 | 1.425(4) | 1.414(3) | 1.406(3) |
| Li—O1 | 1.969(7) | 1.957(5) | 2.002(6) |
| Li—O2 | 2.116(9) | 2.099(6) | 1.933(6) |
| Li—O3 | 1.878(7) | 1.870(5) | 2.078(7) |
| Li—O4 | 1.908(7) | 1.918(5) | 1.903(6) |

*Tabelle 6.3.9: Bindungsabstände der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder. Die unterschiedlichen Spalten beziehen sich auf die drei verschiedenen Messungen. Durch die sehr großen mittleren Auslenkungen der Atome und dadurch, daß keine Bindungslängenkorrektur vorgenommen wurde, sind die Werte mit erheblichen Fehlern behaftet, die deutlich größer als die in Klammern angegebenen Unsicherheiten sind. S—O-Bindungslängen sind generell relativ genau definiert (vgl. 6.2 und [Lou 77]) und sollten bei Raumtemperatur nicht wesentlich von 1.47 Å abweichen. Bei hohen Temperaturen ist mit einem geringen Anstieg dieses Wertes zu rechnen.*

Abbildung 6.3.1 zeigt eine Elementarzelle mit den fehlgeordneten Sauerstoffatomen aus den drei verschiedenen Blickrichtungen [100], [010] und [001]. Für die ORTEP-Darstellung mit einer 50-prozentigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome innerhalb der gezeichneten Auslenkungsellipsoide wurden die Ergebnisse der Messung bei 730 K herangezogen.

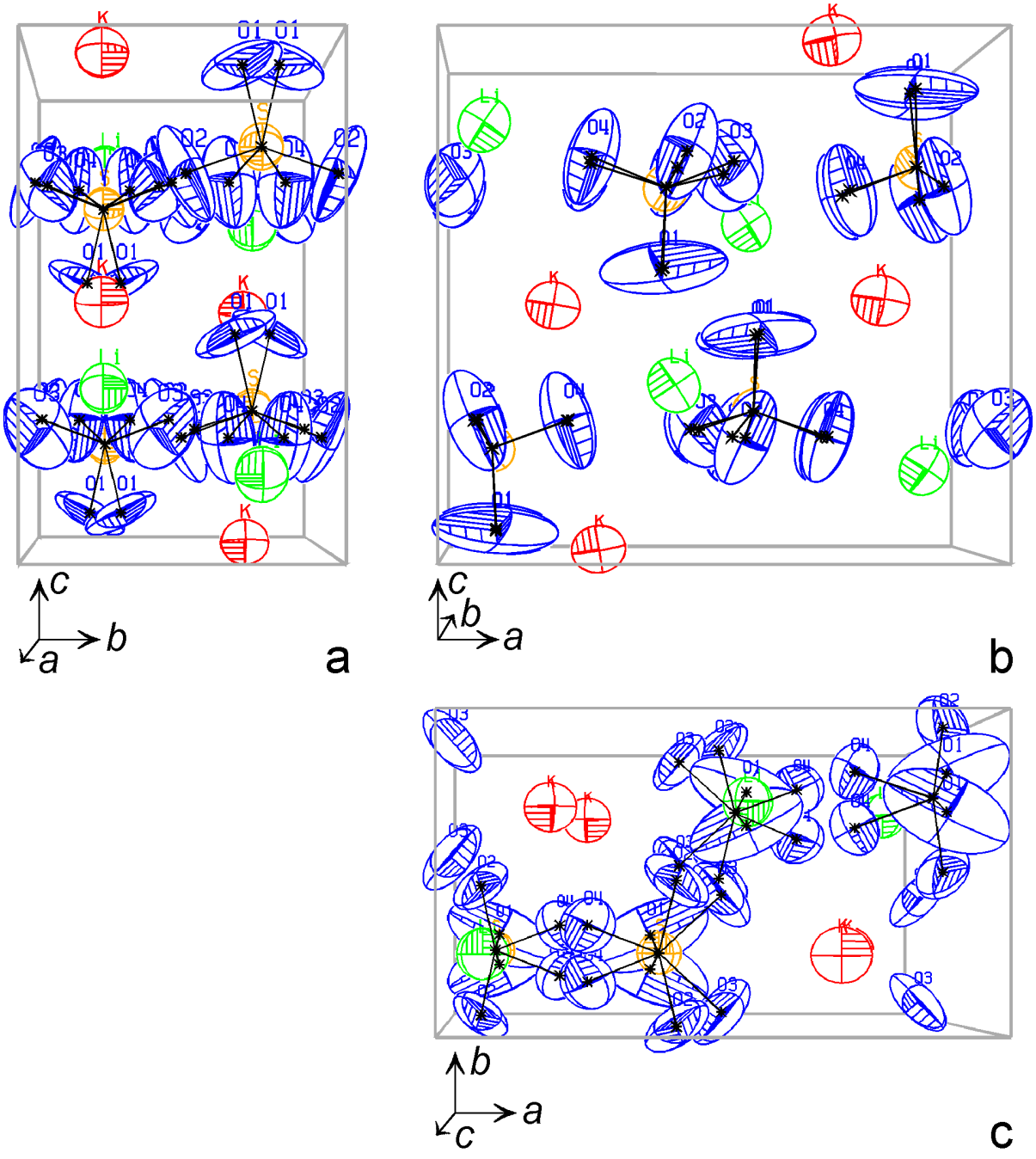



*Abbildung 6.3.1: ORTEP-Darstellungen der verfeinerten Struktur bei 730 K. Es ist eine Elementarzelle gezeichnet. Die Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [010]-Richtung; c: Ansicht in [001]-Richtung*

### 6.3.2 Neutronenbeugung am Einkristall

Der bereits in Phase III untersuchte Einkristall wurde im Ofen für das Neutronen-Vierkreisdiffraktometer (s. Abschnitt 3.5.5) auf 770 ± 40 K aufgeheizt. Dabei bildeten sich wie üblich die drei ferroelastischen Domänenzustände der Phase II aus. Um alle Reflexe dieser Domänenzustände gleichzeitig messen zu können, wurde auch hier ein hexagonales ($2a_1$, $2a_2$, $c$)-Übergitter gewählt (vgl. Abschnitte 3.5.4 und 6.3.1). Die Transformation der Indizes und die Aufbereitung der Daten für die Verfeinerung mit SHELX wurde ebenso, wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben, vorgenommen.

Abbildung 6.3.2 a verdeutlicht die Verbreiterung der Reflexprofile durch den Gittermisfit aufgrund der orthorhombischen Verzerrung. Das Beispiel des Reflexes $\bar{4}40$ (bezogen auf das hexagonale Übergitter), der den drei überlagerten orthorhombischen Reflexen $\bar{2}20$, 400 und $\bar{2}\bar{2}0$ entspricht, zeigt, daß die Bildung vieler kleiner Domänen zu einer Pseudo-Mosaikstruktur und nicht zu drei einzeln auflösbaren Maxima führt. Diese Mosaikstruktur ist auf verschiedenen Röntgentopogrammen noch detaillierter zu erkennen (vgl. z.B. Abbildung 5.2.17). Auch der nicht aufgespaltene Reflex 004 verbreiterte sich geringfügig, da der Kristall infolge des Temperaturgradienten Risse bekam und folglich selbst in $c$-Richtung eine leichte Mosaikstruktur ausbildete.

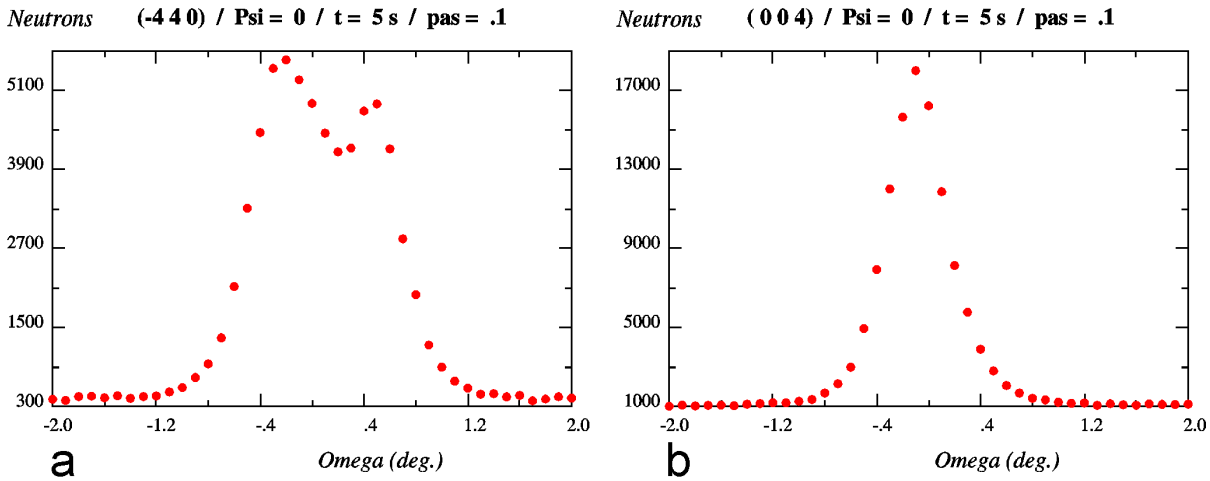



*Abbildung 6.3.2: Zwei Reflexprofile der Neutronendaten von Phase II bei 770 ± 40 K; a: überlagerte Reflexe $\bar{2}20$, 400 und $\bar{2}\bar{2}0$ der drei orthorhombischen Domänenzustände; b: nicht aufgespaltener 004-Reflex*

Die Absorptionskorrektur wurde wie bei dem Datensatz der Phase III durchgeführt (s. Abschnitt 6.2.2). Eine Extinktionskorrektur war durch die vielen im Verlauf der Phasenumwandlung entstandenen Defekte ebenso wie bei den Röntgendaten der Phase II nicht erforderlich. Insgesamt besteht der Datensatz aus 1221 Reflexen (503 Reflexe mit $I > 4\sigma$), davon sind 404 Reflexe voneinander unabhängig (91 mit $I > 4\sigma$). Der maximale Beugungswinkel $2\Theta_{max}$ beträgt $55.0^o$, entsprechend einem $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max} = 0.56$ Å$^{-1}$. Obwohl die Meßzeit insgesamt 158 Stunden dauerte, führen die vielen schwachen Reflexe nur zu einem durchschnittlichen statistischen Fehler $R_\sigma = 18.51$ %. Anhand der beiden Standardreflexe des hexagonalen Übergitters 201 (entsprechend den orthorhombischen Reflexen 201, $\bar{1}\bar{1}1$ und $\bar{1}11$) und 021 (entsprechend 111, $1\bar{1}1$ und $\bar{2}01$) wurde eine McCandlish-Korrektur analog wie bei den Neutronendaten der Raumtemperaturphase III vorgenommen. Der McCandlish-Faktor $P = 0.015$ wurde aus der graphischen Darstellung in Abbildung 6.3.3 ermittelt. Die Gitterkonstanten wurden aus den gemessenen Werten des hexagonalen Übergitters umgerechnet und betragen $a = 9.20(1)$ Å, $b = 5.263(8)$ Å, $c = 8.62(1)$ Å.

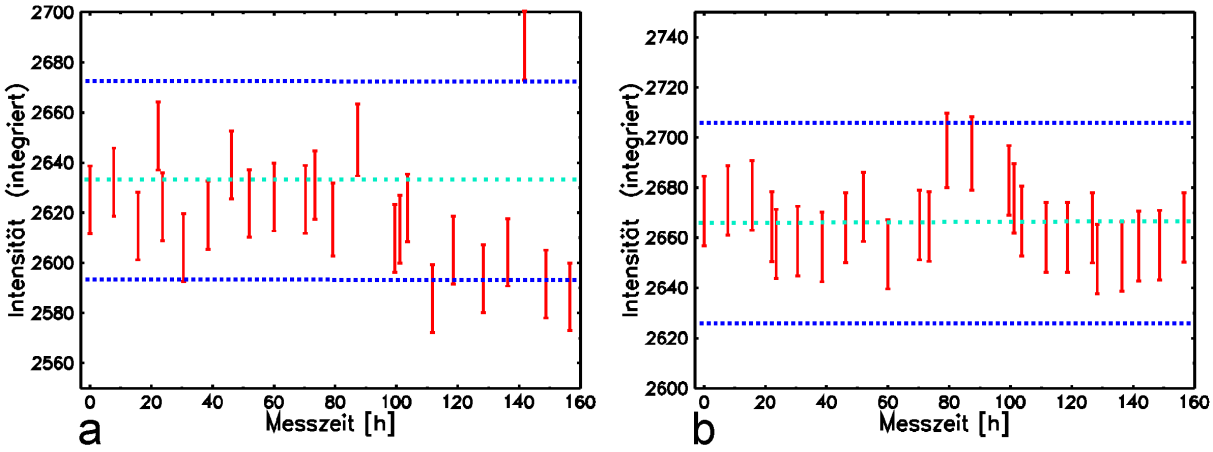



*Abbildung 6.3.3: Diagramm der Standardreflexe mit ihren statistischen Fehlern gegen die Meßzeit aufgetragen. Die äußeren gepunkteten Linien stellen die Fehlergrenzen zur Berechnung des McCandlish-Faktors dar (vgl. Abbildung 6.2.3). a: überlagerte Standardreflexe 201, $\bar{1}\bar{1}1$ und $\bar{1}11$; b: überlagerte Standardreflexe 111, $1\bar{1}1$ und $\bar{2}01$*

Die Verfeinerungen wurden mit folgenden Strukturmodellen vorgenommen:

1) Zweifach fehlgeordnete Tetraeder in der Raumgruppe *Pcmn* und anisotrope Auslenkungsparameter;
2) Zweifach fehlgeordnete Tetraeder in der Raumgruppe *Pcmn* und isotrope Auslenkungsparameter;
3) Zweifach fehlgeordnete Tetraeder in der Raumgruppe $Pc2_1n$ und anisotrope Auslenkungsparameter.

Im letzten Fall wird die zweifache Fehlordnung nicht zwingend durch die Spiegelebene bei $y = 0.25$ bzw. $y = 0.75$ definiert. In allen drei Fällen wurde zusätzlich die zweifache Fehlordnung des Spitzensauerstoffatoms O1 zugelassen.

Die statistischen Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tabelle 6.3.10 angegeben. Die mit $\star$ gekennzeichneten Spalten enthalten die Werte mit den nachträglich gemittelten Daten. Da wegen des verzwillingten Kristalls keine sinnvolle Mittelung möglich ist (vgl. Abschnitt 6.3.1), wurden diese Verfeinerungen wie bei den Röntgenuntersuchungen in erster Linie zur Überprüfung der Goodness of Fit-Werte und damit der Güte der Strukturmodelle durchgeführt. Die Atomkoordinaten in Tabelle 6.3.11 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 6.3.12 entstammen der Verfeinerung mit dem *Pcmn*-Strukturmodell und ungemittelten Daten. Tabelle 6.3.13 enthält die dazugehörigen Bindungsabstände. Abbildung 6.3.4 zeigt die Struktur in Form von ORTEP-Darstellungen mit den Auslenkungsellipsoiden aus den Blickrichtungen [100], [010] und [001]. Die Bilder stimmen weitgehend mit denjenigen in Abbildung 6.3.1 überein.

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | *Pcmn*, anisotrop | *Pcmn*, isotrop | $Pc2_1n$, anisotrop | *Pcmn*, anisotrop $\star$ | *Pcmn*, isotrop $\star$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Parameter | 57 | 27 | 99 | 55 | 25 |
| $R$ [%] | 28.98 (10.95) | 41.61 (21.21) | 26.07 (7.42) | 36.45 (16.82) | 52.21 (30.48) |
| $R_w$ [%] | 12.77 | 34.61 | 9.50 | 22.17 | 41.60 |
| $S$ | 1.571 | 4.205 | 1.191 | 1.273 | 3.353 |

*Tabelle 6.3.10: Ungewichtete und gewichtete R-Werte, sowie die Goodness of Fit-Werte der verschiedenen Verfeinerungen anhand der Neutronendaten von Phase II. Außer der McCandlish-Korrektur wurde keine weitere Anpassung des Wichtungsschemas vorgenommen. Die mit $\star$ gekennzeichneten Spalten beziehen sich auf eine zweite Verfeinerung mit nachträglich gemittelten Daten, die erst im Anschluß an die Zwillingskorrektur der jeweils ersten Verfeinerung gemittelt werden konnten. Die R- und $R_w$-Werte steigen nach dieser Mittelung an, anstatt, wie es generell nach einer Mittelung zu erwarten wäre, abzunehmen. Dies deutet wie schon bei den Röntgendaten (vgl. Tabelle 6.3.2) darauf hin, daß diese nachträgliche Mittelung mit Fehlern behaftet ist. Alle in Klammern angegebenen R-Werte wurden nur anhand der Reflexe mit $I > 4\sigma$ berechnet. In die Verfeinerungen wurden aber stets alle 1221 Reflexe (bzw. 404 Reflexe nach der Mittelung) einbezogen. Das Volumenverhältnis der Drillingsdomänen bei der Verfeinerung in Pcmn mit anisotropen Auslenkungsparametern und ungemittelten Reflexen beträgt 0.39 : 0.34 : 0.27.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0.2033(6) | $\frac{3}{4}$ | 0.5025(6) | 0.112(2) |
| Li | 0.422(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.3337(9) | 0.089(2) |
| S | 0.084(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2148(5) | 0.075(2) |
| O1 | 0.101(1) | 0.317(2) | 0.0601(5) | 0.282(6) |
| O2 | 0.070(1) | –0.012(1) | 0.239(1) | 0.126(3) |
| O3 | –0.000(1) | 0.432(1) | 0.281(1) | 0.201(7) |
| O4 | 0.2221(6) | 0.343(1) | 0.2695(8) | 0.143(4) |

*Tabelle 6.3.11: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 770 ± 40 K (Phase II); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit den ungemittelten Neutronendaten und anisotropen Auslenkungsparametern. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.126(5) | 0.119(5) | 0.090(3) | 0 | 0.009(3) | 0 |
| Li | 0.053(5) | 0.109(6) | 0.104(4) | 0 | 0.019(6) | 0 |
| S | 0.117(7) | 0.039(4) | 0.069(4) | 0 | –0.036(6) | 0 |
| O1 | 0.48(1) | 0.28(1) | 0.085(3) | –0.24(1) | –0.056(9) | 0.119(6) |
| O2 | 0.162(7) | 0.044(4) | 0.173(7) | 0.002(4) | –0.056(7) | –0.023(3) |
| O3 | 0.27(1) | 0.053(5) | 0.28(1) | –0.000(6) | 0.207(8) | –0.011(5) |
| O4 | 0.081(4) | 0.094(4) | 0.25(1) | –0.026(4) | –0.070(4) | –0.006(4) |

*Tabelle 6.3.12: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.3.11. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge bei 770 K [Å] |
|---|---|
| S—O1 | 1.388(7) |
| S—O2 | 1.400(7) |
| S—O3 | 1.44(1) |
| S—O4 | 1.425(4) |
| Li—O1 | 1.99(1) |
| Li—O2 | 1.953(9) |
| Li—O3 | 2.07(1) |
| Li—O4 | 1.98(1) |

*Tabelle 6.3.13: Bindungsabstände der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder. Die unterschiedlichen Spalten beziehen sich auf die drei verschiedenen Messungen. Es wurde keine Bindungslängenkorrektur vorgenommen. Auch hier liegen die tatsächlichen Fehler, wie in Tabelle 6.3.9, erheblich über den in Klammern angegebenen Werten.*

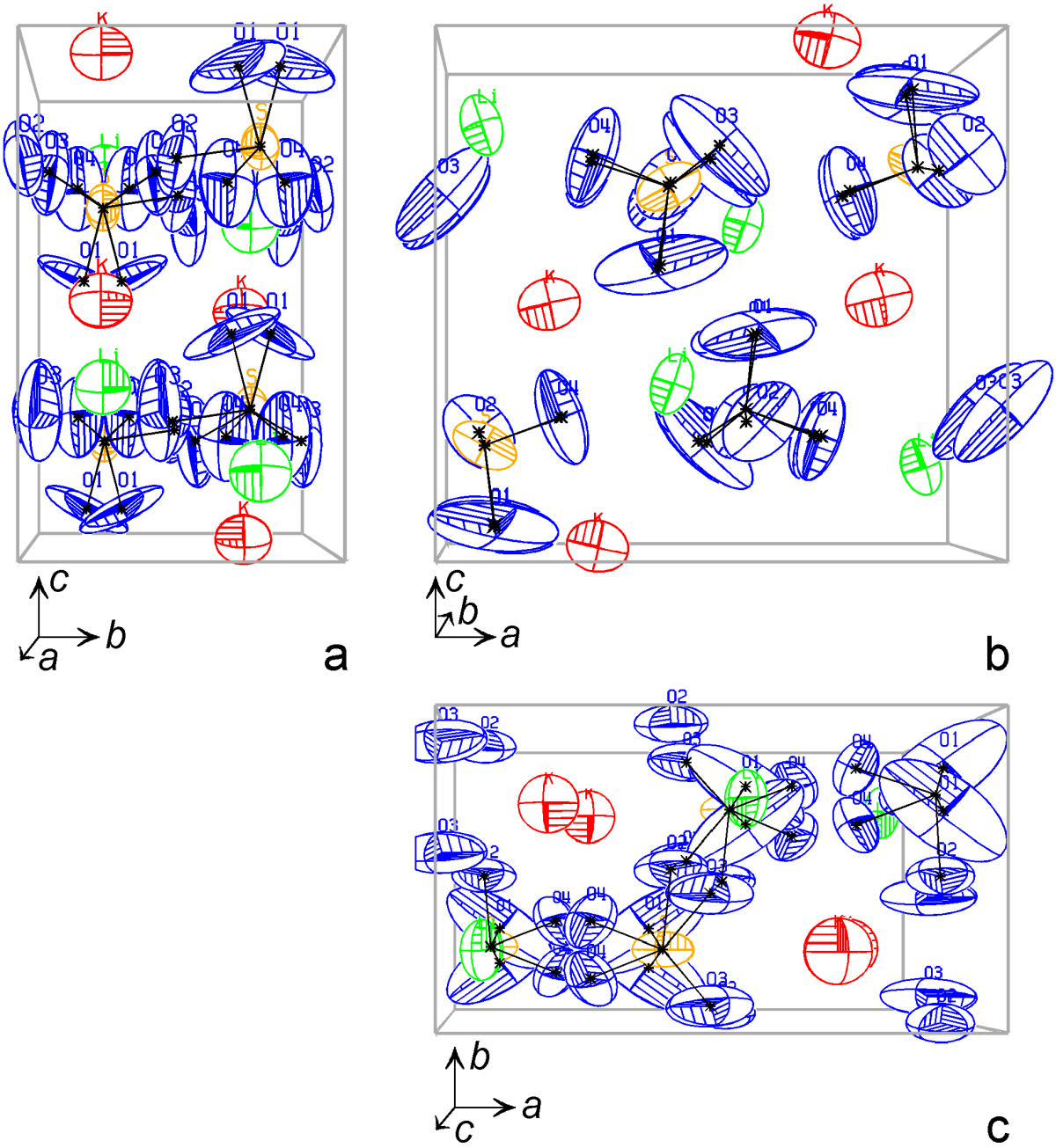



*Abbildung 6.3.4: ORTEP-Darstellungen der verfeinerten Struktur der Phase II anhand der Neutronendaten. Es ist eine Elementarzelle gezeichnet. Alle Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [010]-Richtung; c: Ansicht in [001]-Richtung*

Die Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe $Pc2_1n$ führt zu geringeren $R$-Werten und auch zu einem leicht verbesserten Goodness of Fit. Die Atomkoordinaten der beiden fehlgeordneten Tetraederzustände weichen jedoch innerhalb ihrer Fehlertoleranzen nicht wesentlich von dem exakt spiegelsymmetrischen $Pcmn$-Modell ab. Die Verbesserung der $R$-Werte im azentrischen Strukturmodell ist in erster Linie durch die deutlich höhere Anzahl der verfeinerten Parameter bedingt. Dies bestätigen die Fourier-Synthesen, die für

beide Strukturmodelle anhand der gemessenen Intensitäten und der berechneten Phasen (bzw. Vorzeichen) im Anschluß an eine Strukturverfeinerung mit PROMETHEUS angefertigt wurden. Hierzu mußten die Zwillingskorrekturen in SHELXL durchgeführt und die ausgegebenen Intensitäten aus der „`name.fcf`“-Datei in das Datenformat von PROMETHEUS konvertiert werden. In den Abbildungen 6.3.5 und 6.3.6 sind beide Fourier-Synthesen gegenübergestellt. Ihre Abweichungen sind gering und lassen keine eindeutige Notwendigkeit für eine azentrische Struktur erkennen. Es ist anzunehmen, daß die Struktur zwar innerhalb der orthorhombischen Domänen ideal zentrosymmetrisch ist, daß es aber im Bereich ihrer Grenzen zu azentrischen Verzerrungen kommt. Durch die vielen kleinen Domänen darf der relative Einfluß dieser Wandbereiche auf die mittlere Struktur nicht vollständig vernachlässigt werden.

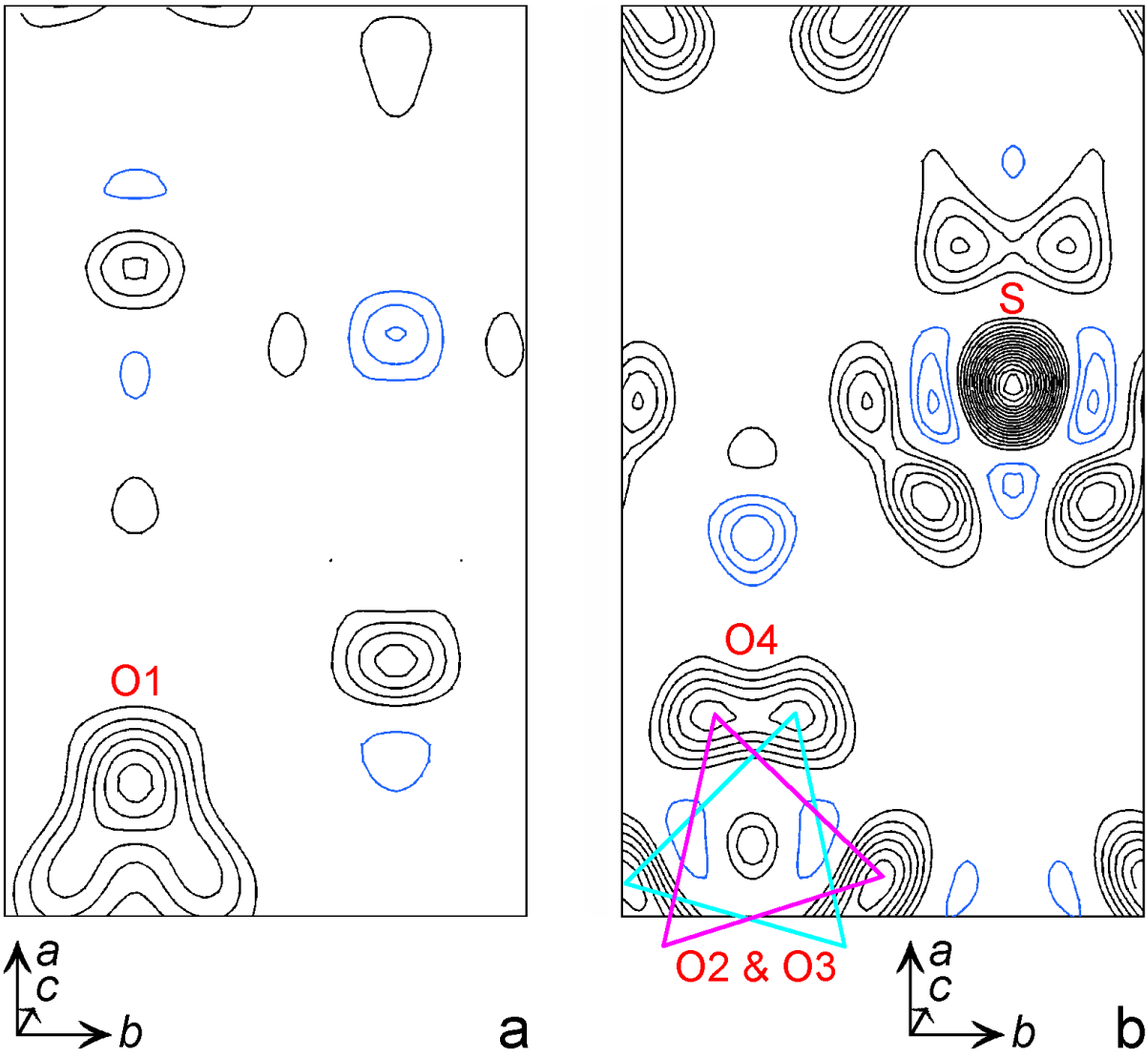



*Abbildung 6.3.5: (001)-Schnitte einer Fourier-Synthese mit den gemessenen Strukturfaktoren $|\boldsymbol{F}_{obs}|$ und den berechneten Vorzeichen für das zentrosymmetrische Pcmn-Strukturmodell mit anisotropen Auslenkungsparametern; a: $z = 0.06$; b: $z = 0.28$. In b sind die zwei typischen Basisflächenorientierungen der fehlgeordneten $SO_4$-Tetraeder eingezeichnet.*

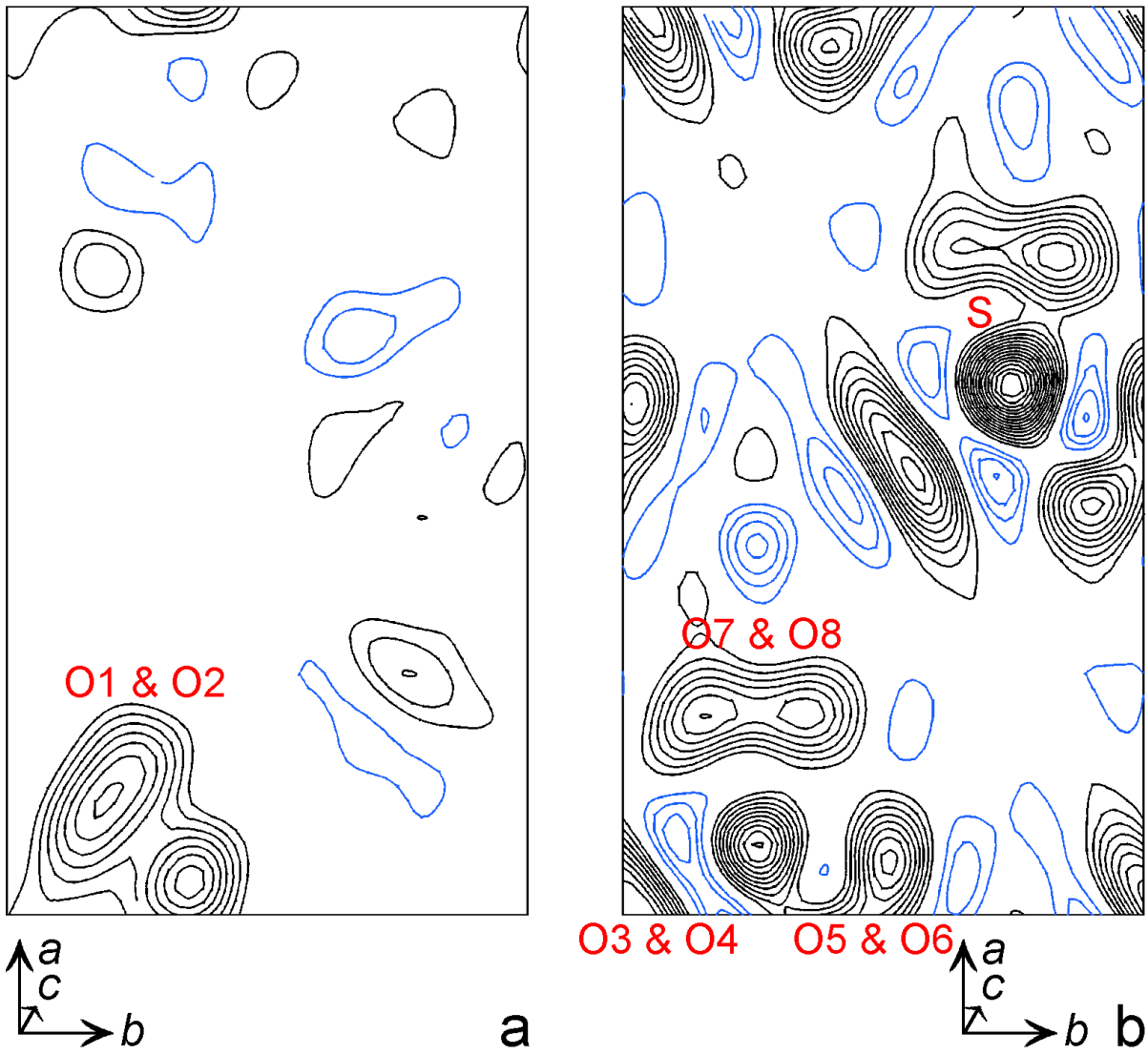



*Abbildung 6.3.6: Vergleichbare (001)-Schnitte einer Fourier-Synthese mit den gemessenen Strukturfaktoren $|\boldsymbol{F}_{obs}|$ und den berechneten Phasen aus dem azentrischen $Pc2_1n$-Strukturmodell mit anisotropen Auslenkungsparametern; a: $z = 0.07$; b: $z = 0.26$*

Ein Versuch, mit dem im Strukturlösungsprogramm SHELXS integrierten $< E^2 - 1 >$-Test festzustellen, ob die zentrosymmetrische oder die azentrische Raumgruppe vorliegt, führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es ergab sich ungefähr der Mittelwert der beiden Erwartungswerte für die zentrosymmetrische und die azentrische Struktur. Der Test wurde vermutlich durch die starke Fehlordnung und die großen Auslenkungsparameter verfälscht. Auch der Hamilton'sche Signifikanztest lieferte kein zuverlässiges Resultat [Ham 65].

### 6.3.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse an Phase II

Der Vergleich der mit den Röntgen- und Neutronendaten verfeinerten Atompositionen und Auslenkungsparameter zeigt, daß prinzipiell ähnliche Werte erzielt werden (s. Tabellen 6.3.15 und 6.3.16, Bindungsabstände in Tabelle 6.3.17). Es fällt allerdings auf, daß sowohl die Atomkoordinaten als auch die Auslenkungsparameter bis zu einem Faktor zehn stärker voneinander abweichen, als anhand der aus den Verfeinerungen erhaltenen Fehlerbreiten zu erwarten ist. Dieses Problem ist auch bei einer zusätzlichen Röntgenmessung bei 780 ± 15 K an einem weiteren unabhängigen Kristall in Bezug auf die beiden hier aufgeführten Ergebnisse festzustellen. Es handelt sich also nicht um ein spezielles Problem einer der beiden Meßmethoden. Auch die Zwillingskorrektur stellt sich als zuverlässig heraus. Zwischen den Ergebnissen der zwei Röntgenmessungen mit kleinen Kristallen, in denen jeweils ein einzelner orthorhombischer Domänenzustand dominierte, und der Neutronenmessung mit dem großen Kristall, bei dem erwartungsgemäß eine gleichmäßigere Verteilung der drei Domänenzustände vorlag, fallen keine systematischen Unterschiede auf. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß die allein aus dem statistischen Fehler der Daten und dem Fehler der Gitterkonstanten rechnerisch ermittelten Abweichungen die tatsächlich vorhandenen Unsicherheiten nicht vollständig beschreiben. Es spielen auch andere Fehler, wie z.B. die Temperaturunsicherheiten (besonders bei der Neutronenmessung), die Probengeometrie und systematische Fehler der Meßgeräte eine Rolle. Letztere wurden bereits durch die McCandlish- bzw. die Wichtungskorrektur so gut wie möglich ausgeglichen.

Die Ergebnisse der Röntgenmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, daß sich die Volumenverhältnisse der Domänen selbst im gleichen Kristall leicht veränderten. Dies hängt damit zusammen, daß äußere Einflüsse zu einer Bewegung der Domänengrenzen in der ferroelastischen Phase führen. Verantwortlich dafür sind die von der thermischen Ausdehnung beeinflußten mechanischen Spannungen zwischen dem Kristall und der ihn umgebenden Quarzglaskapillare. Die Unterschiede der Volumenverhältnisse zwischen den drei Messungen bei verschiedenen Temperaturen liegen im Bereich weniger Prozent. Die Veränderungen während der einzelnen Messungen sind aufgrund der geringen Temperaturfluktuationen unterhalb von 10 K noch kleiner. Vermutlich ist ihr Einfluß auf die Ergebnisse der Verfeinerungen vernachlässigbar gering.

Die Unterschiede aller verschiedenen Ergebnisse sind letztlich nicht so gravierend, daß die Richtigkeit des *Pcmn*-Strukturmodells angezweifelt werden muß. Zusammenfassend bleibt also festzuhalten, daß sowohl die Neutronen- als auch die zwischen 715 K und 780 K gemessenen Röntgendaten mit der zentrosymmetrischen Struktur beschreibbar sind.

Die verfeinerten Bindungsabstände ließen keine eindeutige physikalische Interpretation, wie z.B. eine Auswertung ihrer Veränderungen in Abhängigkeit der Phase und der Temperatur zu, da sie aus zwei Gründen erhebliche systematische Fehler aufweisen: Erstens aufgrund der großen Auslenkungsparameter und deren starken Korrelationen mit den

Atompositionen; zweitens wegen der fehlenden „Riding“-Korrektur, für die aufgrund der sehr starken Auslenkungen kein geeignetes Modell zur Verfügung stand. Bei den Gitterkonstanten fällt nur der bei der Neutronenmessung etwas zu kleine $c$-Wert auf (Tabelle 6.3.14).

| Gitterkonstante | Länge [Å] (R) | Länge [Å] (N) | Δ [Å] |
|---|---|---|---|
| $a$ | 9.187(7) | 9.195(11) | 0.008 |
| $b$ | 5.251(5) | 5.263(8) | 0.012 |
| $c$ | 8.644(6) | 8.619(10) | 0.025 |

*Tabelle 6.3.14: Vergleich der mit dem IPDS-Röntgendiffraktometer bei 780 ± 10 K (R) und dem Neutronen-Vierkreisdiffraktometer bei 770 ± 40 K (N) bestimmten Gitterkonstanten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern, die jeweiligen Differenzen beider Werte (Δ) sind in der dritten Spalte angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K (R) | 0.2063(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5028(1) | 0.0914(1) |
| K (N) | 0.2033(6) | $\frac{3}{4}$ | 0.5025(6) | 0.1116(20) |
| Δ | 0.0030 | - | 0.0003 | 0.0205 |
| Li (R) | 0.4188(6) | $\frac{1}{4}$ | 0.3334(5) | 0.085(1) |
| Li (N) | 0.4222(10) | $\frac{1}{4}$ | 0.3337(9) | 0.089(2) |
| Δ | 0.0034 | - | 0.0003 | 0.004 |
| S (R) | 0.0926(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2148(1) | 0.0618(2) |
| S (N) | 0.0836(12) | $\frac{1}{4}$ | 0.2148(5) | 0.0745(21) |
| Δ | 0.0090 | - | 0.0000 | 0.0127 |
| O1 (R) | 0.0994(7) | 0.315(1) | 0.0608(4) | 0.243(4) |
| O1 (N) | 0.1011(13) | 0.317(2) | 0.0601(5) | 0.282(6) |
| Δ | 0.0017 | 0.002 | 0.0007 | 0.039 |
| O2 (R) | 0.0583(6) | –0.0076(7) | 0.2464(6) | 0.125(2) |
| O2 (N) | 0.0702(12) | –0.0119(14) | 0.2390(10) | 0.126(3) |
| Δ | 0.0119 | 0.0043 | 0.0074 | 0.001 |
| O3 (R) | –0.0102(6) | 0.420(1) | 0.2760(9) | 0.170(3) |
| O3 (N) | –0.0001(14) | 0.432(1) | 0.2809(12) | 0.201(7) |
| Δ | 0.0101 | 0.012 | 0.0049 | 0.031 |
| O4 (R) | 0.2284(3) | 0.3399(6) | 0.2662(5) | 0.156(2) |
| O4 (N) | 0.2221(6) | 0.3430(10) | 0.2695(8) | 0.143(4) |
| Δ | 0.0063 | 0.0031 | 0.0033 | 0.013 |

*Tabelle 6.3.15: Vergleich der mit den IPDS-Röntgendaten bei 780 ± 10 K (R) und den Neutronendaten bei 770 ± 40 K (N) verfeinerten Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte. Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern, die Differenzen (Δ) sind in der dritten Zeile angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K (R) | 0.105(1) | 0.089(1) | 0.080(1) | 0 | –0.004(1) | 0 |
| K (N) | 0.126(5) | 0.119(5) | 0.090(3) | 0 | 0.009(3) | 0 |
| Δ | 0.021 | 0.030 | 0.010 | - | 0.005 | - |
| Li (R) | 0.101(4) | 0.069(3) | 0.086(4) | 0 | –0.011(4) | 0 |
| Li (N) | 0.053(5) | 0.109(6) | 0.104(4) | 0 | 0.019(6) | 0 |
| Δ | 0.051 | 0.040 | 0.018 | - | 0.009 | - |
| S (R) | 0.061(1) | 0.056(1) | 0.069(1) | 0 | –0.003(1) | 0 |
| S (N) | 0.117(7) | 0.039(4) | 0.069(4) | 0 | –0.036(6) | 0 |
| Δ | 0.056 | 0.017 | 0.000 | - | 0.033 | - |
| O1 (R) | 0.451(7) | 0.205(9) | 0.073(2) | –0.150(7) | –0.025(4) | 0.085(4) |
| O1 (N) | 0.479(14) | 0.281(12) | 0.085(3) | –0.238(11) | –0.056(9) | 0.119(6) |
| Δ | 0.028 | 0.076 | 0.012 | 0.088 | 0.031 | 0.034 |
| O2 (R) | 0.179(5) | 0.034(2) | 0.161(5) | –0.015(2) | –0.009(4) | 0.013(2) |
| O2 (N) | 0.162(7) | 0.044(4) | 0.173(7) | 0.002(4) | –0.056(7) | –0.023(3) |
| Δ | 0.017 | 0.010 | 0.012 | 0.017 | 0.047 | 0.036 |
| O3 (R) | 0.168(5) | 0.063(3) | 0.278(7) | 0.014(3) | 0.149(4) | 0.024(3) |
| O3 (N) | 0.268(13) | 0.053(5) | 0.283(12) | –0.000(6) | 0.207(8) | –0.011(5) |
| Δ | 0.100 | 0.010 | 0.005 | 0.014 | 0.058 | 0.035 |
| O4 (R) | 0.082(2) | 0.108(4) | 0.279(6) | –0.013(2) | –0.072(2) | –0.023(3) |
| O4 (N) | 0.081(4) | 0.094(4) | 0.252(11) | –0.026(4) | –0.070(4) | –0.006(4) |
| Δ | 0.001 | 0.014 | 0.027 | 0.013 | 0.002 | 0.017 |

*Tabelle 6.3.16: Entsprechender Vergleich der einzelnen anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}$*

| Bindung | Länge [Å] (R) | Länge [Å] (N) | Δ [Å] |
|---|---|---|---|
| S—O1 | 1.376(3) | 1.388(7) | 0.012 |
| S—O2 | 1.416(4) | 1.400(7) | 0.016 |
| S—O3 | 1.404(5) | 1.444(10) | 0.040 |
| S—O4 | 1.406(3) | 1.425(4) | 0.019 |
| Li—O1 | 2.002(6) | 1.994(10) | 0.006 |
| Li—O2 | 1.933(6) | 1.953(9) | 0.020 |
| Li—O3 | 2.078(7) | 2.069(10) | 0.009 |
| Li—O4 | 1.903(6) | 1.982(11) | 0.079 |

*Tabelle 6.3.17: Vergleich der unkorrigierten Bindungsabstände der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder. Sie sind mit erheblichen systematischen Fehlern behaftet.*

## 6.4 Strukturanalyse der Phase I des $KLiSO_4$

### 6.4.1 Röntgenbeugung am Einkristall

Mit dem ENRAF-NONIUS Heiz-Goniometerkopf konnte ein kugelförmiger $KLiSO_4$-Einkristall bis auf 960 K aufgeheizt und damit bis in Phase I umgewandelt werden (s. Abschnitt 3.5.3). Es wurde ein Datensatz, der insgesamt aus 1.086 Reflexen (527 Reflexe mit $I > 4\sigma$) besteht, gemessen. Der mittlere statistische Fehler beträgt $R_\sigma = 9.04$ %. Als maximaler Beugungswinkel wurde $2\Theta_{max} = 44.1^o$ erfaßt, was den maximalen Indizes $h$, $k$ und $l$ von $\pm5$, $\pm5$ und $\pm9$ und $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max} = 0.53$ Å$^{-1}$ entspricht. Größere Beugungswinkel konnten aufgrund der Abschattung der gebeugten Strahlen durch das Lufteintrittsrohr des Heizkopfes nicht mehr gemessen werden. Außerdem fällt der Intensitätsabfall mit steigendem Beugungswinkel bei Phase I noch stärker ins Gewicht als bei Phase II. Die Anzahl der gemessenen Reflexe ist daher wesentlich geringer als bei der ebenfalls hexagonalen Phase III (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Der Datensatz wurde mit dem Ziel ausgewertet, herauszufinden, welche der beiden hexagonalen Raumgruppen $P6_3/mmc$ oder $P6_3mc$ in Phase I vorliegt. Der dazu zuerst vorgenommene $< E^2 - 1 >$-Test führte zu keinem verwertbaren Ergebnis. Theoretisch sollte im Fall der zentrosymmetrischen Raumgruppe insgesamt ein Wert von 0.968 und im Fall der azentrischen Struktur ein Wert von 0.736 berechnet werden. Tatsächlich ergab sich für die $h0l$- und $0kl$-Reflexe je ein Wert von 0.723, für die $hk0$-Reflexe ein Wert von 1.253 und für die übrigen Reflexe ein Wert von 0.488. Die großen Schwankungen und Abweichungen von den Erwartungswerten zeigen hier noch deutlicher als bei Phase II, daß der Test für stark fehlgeordnete Strukturen mit ausgeprägten Auslenkungsparametern nicht geeignet ist.

Nach der Mittelung bezüglich der azentrischen Raumgruppe $P6_3mc$ sind 130 unabhängige Reflexe (83 mit $I > 4\sigma$) und nach der Mittelung für die zentrosymmetrische Raumgruppe $P6_3/mmc$ sind noch 70 unabhängige Reflexe (47 mit $I > 4\sigma$) vorhanden. Der Unterschied ergibt sich daher, daß die Friedel-äquivalenten Reflexe im ersten Fall nicht gemittelt werden, um anomale Streuung berücksichtigen zu können. Als Fehler ergeben sich nach den beiden Mittelungen $R_{int} = 4.62$ % und $R_\sigma = 2.70$ % bzw. $R_{int} = 4.45$ % und $R_\sigma = 1.94$ %. Strukturverfeinerungen mit dem Programm SHELXL wurden für beide Raumgruppen jeweils mit isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern vorgenommen. Wie in den beiden anderen untersuchten Phasen wurden durch die entsprechende Wahl der Startwerte Fehlordnungen des Spitzensauerstoffs und der Basissauerstoffe zugelassen. Im Fall der isotropen Auslenkungsparameter wurden 13 und im Fall anisotroper Auslenkungsparameter 24 Parameter verfeinert. Die Wichtungskorrektur der statistischen Fehler wurde jeweils mit dem Wert $a = 0.015$ durchgeführt. Auf eine Kugelabsorptionskorrektur konnte wie bei den Phasen II und III des $KLiSO_4$ verzichtet werden ($\mu_{eff} = 1.61$ $\frac{1}{\text{mm}}$ bei 960 K, Kristalldurchmesser 0.23 mm). Auch eine Extinktionskorrektur war wie bereits bei Phase II nicht notwendig. Im Fall der azentrischen und polaren Raumgruppe $P6_3mc$ wären in Phase I nach dem Phasenübergang aus der unpolaren Phase II Inversionszwillinge zu erwarten. Daher wurde die Verfeinerung anhand des $P6_3mc$-Strukturmodells zusätzlich mit der Erweiterung um einen Zwillingsparameter vorgenommen. Der Effekt der anomalen

Dispersion stellte sich dabei als so gering heraus, daß der zusätzliche Parameter keine Relevanz besaß. Die Strukturdaten sind daher nur für den unverzwillingten Fall angegeben. Außerdem wäre es denkbar, daß sich die Inversionsverzwillingung in Form von Mikrodomänen ausbildet, deren Dimensionen kleiner als die Kohärenzlänge der verwendeten Röntgenstrahlung sind. In diesem Fall wäre generell nur die mittlere Struktur, d.h. das $P6_3/mmc$-Strukturmodell nachweisbar.

In Tabelle 6.4.1 sind die statistischen Ergebnisse aller Verfeinerungen mit den gemittelten Daten aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß unter der Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter für alle Strukturmodelle ähnliche $R$-Werte ausgegeben werden und auch die Goodness of Fit-Werte nicht sehr stark voneinander abweichen. Sie erlauben keine Entscheidung, welches der beiden Modelle das richtige ist. Allerdings deuten die Bindungsabstände der $SO_4$- und der $LiO_4$-Tetraeder signifikant darauf hin, daß Phase I die Raumgruppe $P6_3/mmc$ annimmt. Die beiden Bindungsabstände S—O1 und S—O2 unterscheiden sich für das $P6_3mc$-Strukturmodell erheblich. Der Abstand S—O1 ist in Bezug auf den erwarteten Wert deutlich zu lang und die $SO_4$-Tetraeder sind unverhältnismäßig stark verzerrt. Außerdem sind die mittleren Auslenkungen der Lithium- und Schwefelatome derartig anisotrop, daß von zweifachen Aufspaltungen ausgegangen werden muß. Diese Fehlordnungen sind im zentrosymmetrischen $P6_3/mmc$-Modell vorhanden, da die Lithiumatome und die Schwefelatome bezüglich der $z$-Achse keine speziellen Lagen einnehmen. Für dieses Modell sind auch die Bindungsabstände innerhalb der Tetraeder etwa gleich lang. Eine Bindungslängenkorrektur mit dem Programm PLATON konnte für Phase I ebenso wie für Phase II nicht berechnet werden.

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | $P6_3/mmc$, anisotrop | $P6_3/mmc$, isotrop | $P6_3mc$, anisotrop | $P6_3mc$, isotrop |
|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Parameter | 24 | 13 | 24 | 13 |
| $R$ [%] | 4.65 (2.59) | 10.78 (8.49) | 5.68 (2.44) | 18.51 (12.45) |
| $R_w$ [%] | 4.19 | 16.75 | 4.39 | 22.92 |
| $S$ | 1.418 | 5.121 | 1.143 | 5.775 |

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | $P6_3mc$, inversionsverzwillingt, anisotrop | $P6_3mc$, inversionsverzwillingt, isotrop |
|---|---|---|
| Anzahl der Parameter | 25 | 14 |
| $R$ [%] | 5.63 (2.40) | 18.50 (12.44) |
| $R_w$ [%] | 4.33 | 22.91 |
| $S$ | 1.113 | 5.798 |

*Tabelle 6.4.1: Ungewichtete und gewichtete R-Werte, sowie die Goodness of Fit-Werte der verschiedenen Verfeinerungen an Phase I bei 960 K. Bei den mit „inversionsverzwillingt“ gekennzeichneten Spalten wurde ein zusätzlicher Parameter für das Volumenverhältnis der beim azentrischen Strukturmodell zu erwartenden Inversionszwillinge berücksichtigt. Bei den in Klammern angegebenen Werten sind nur Reflexe mit $I > 4\sigma$ berücksichtigt.*

Die Tabellen 6.4.2. und 6.4.3 enthalten die Atomkoordinaten und die anisotropen Auslenkungsparameter der Verfeinerungen mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. In den Tabellen 6.4.4 und 6.4.5 sind die entsprechenden Daten für das Modell mit der Raumgruppe $P6_3mc$ aufgelistet. Tabelle 6.4.6 enthält die unkorrigierten Li—O- und S—O-Bindungsabstände beider Modelle. Die graphische Darstellung der beiden Strukturmodelle in Form von ORTEP-Diagrammen ist in den Abbildungen 6.4.1 und 6.4.2 jeweils aus zwei verschiedenen Blickrichtungen zu sehen. Die Gitterkonstanten bei 960 K betragen $a_1 = a_2 = 5.300(3)$ Å und $c = 8.772(9)$ Å.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u^2_{eq}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.158(2) |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.829(2) | 0.099(9) |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.218(2) | 0.072(5) |
| O1 | 0.397(3) | 0.794(6) | 0.078(2) | 0.13(2) |
| O2 | 0.062(2) | 0.612(2) | 0.284(7) | 0.16(2) |

*Tabelle 6.4.2: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 960 K (Phase I); Ergebnisse der Strukturverfeinerung für das $P6_3/mmc$-Strukturmodell mit anisotropen Auslenkungsparametern und gemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Durch die starken Korrelationen der Atomkoordinaten und der Auslenkungsparameter der beiden Sauerstoffatome, können hier und in den nachfolgenden Tabellen Fehler auftreten, die höher als die angegebenen Unsicherheiten sind.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.177(2) | 0.177(2) | 0.120(3) | 0.089(1) | 0 | 0 |
| Li | 0.075(6) | 0.075(6) | 0.15(3) | 0.037(3) | 0 | 0 |
| S | 0.072(2) | 0.072(2) | 0.07(2) | 0.036(1) | 0 | 0 |
| O1 | 0.14(2) | 0.15(3) | 0.10(2) | 0.08(2) | 0.026(8) | 0.05(2) |
| O2 | 0.094(5) | 0.176(9) | 0.21(5) | 0.070(4) | 0.04(1) | –0.02(2) |

*Tabelle 6.4.3: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.4.2. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.162(2) |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.818(3) | 0.14(2) |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.250(2) | 0.105(2) |
| O1 | 0.404(2) | 0.807(5) | 0.084(1) | 0.14(1) |
| O2 | 0.066(1) | 0.621(1) | 0.272(3) | 0.184(5) |

*Tabelle 6.4.4: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 960 K (Phase I); Ergebnisse der Strukturverfeinerung für das alternative $P6_3mc$-Strukturmodell mit anisotropen Auslenkungsparametern und gemittelten Daten. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.174(2) | 0.174(2) | 0.138(3) | 0.087(1) | 0 | 0 |
| Li | 0.068(5) | 0.068(5) | 0.28(6) | 0.034(3) | 0 | 0 |
| S | 0.074(2) | 0.074(2) | 0.167(6) | 0.037(1) | 0 | 0 |
| O1 | 0.15(2) | 0.18(3) | 0.096(9) | 0.09(1) | 0.038(6) | 0.08(1) |
| O2 | 0.093(5) | 0.182(8) | 0.29(1) | 0.077(4) | 0.09(1) | 0.06(1) |

*Tabelle 6.4.5: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.4.4. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung, Strukturmodell | Länge [Å], $P6_3/mmc$ | Länge [Å], $P6_3mc$ |
|---|---|---|
| S—O1 | 1.36(3) | 1.60(1) |
| S—O2 | 1.44(2) | 1.33(1) |
| Li—O1 | 2.27(3) | 2.42(3) |
| Li—O2 | 1.91(1) | 1.93(1) |

*Tabelle 6.4.6: Bindungsabstände in den $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraedern für beide Strukturmodelle. Es handelt sich um die direkt von SHELXL ausgegebenen Beträge. Wegen der fehlenden „Riding“-Korrektur sind sie mit bedeutenden systematischen Fehlern behaftet. Durch die großen mittleren Auslenkungen aller Atome sind die tatsächlichen Unsicherheiten zudem größer als die in Klammern angegebenen Werte.*

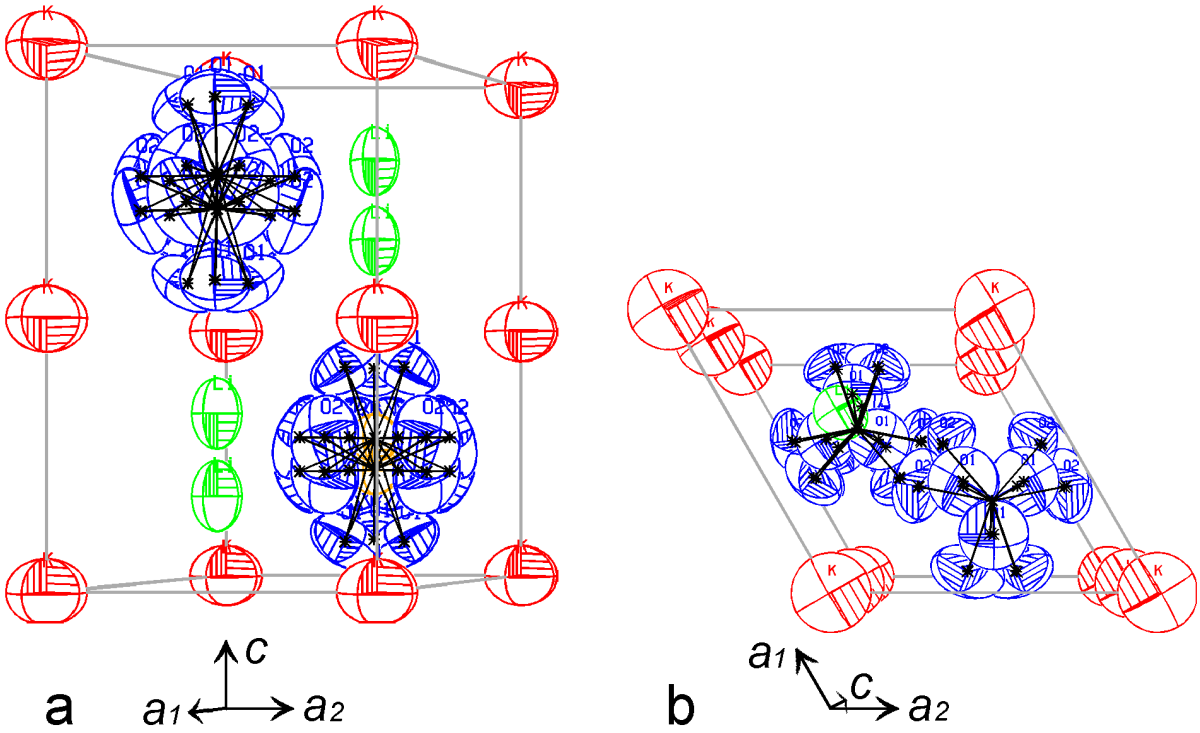



*Abbildung 6.4.1: ORTEP-Darstellungen der in $P6_3/mmc$ verfeinerten Struktur der Phase I bei 960 K. Die Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [001]-Richtung*

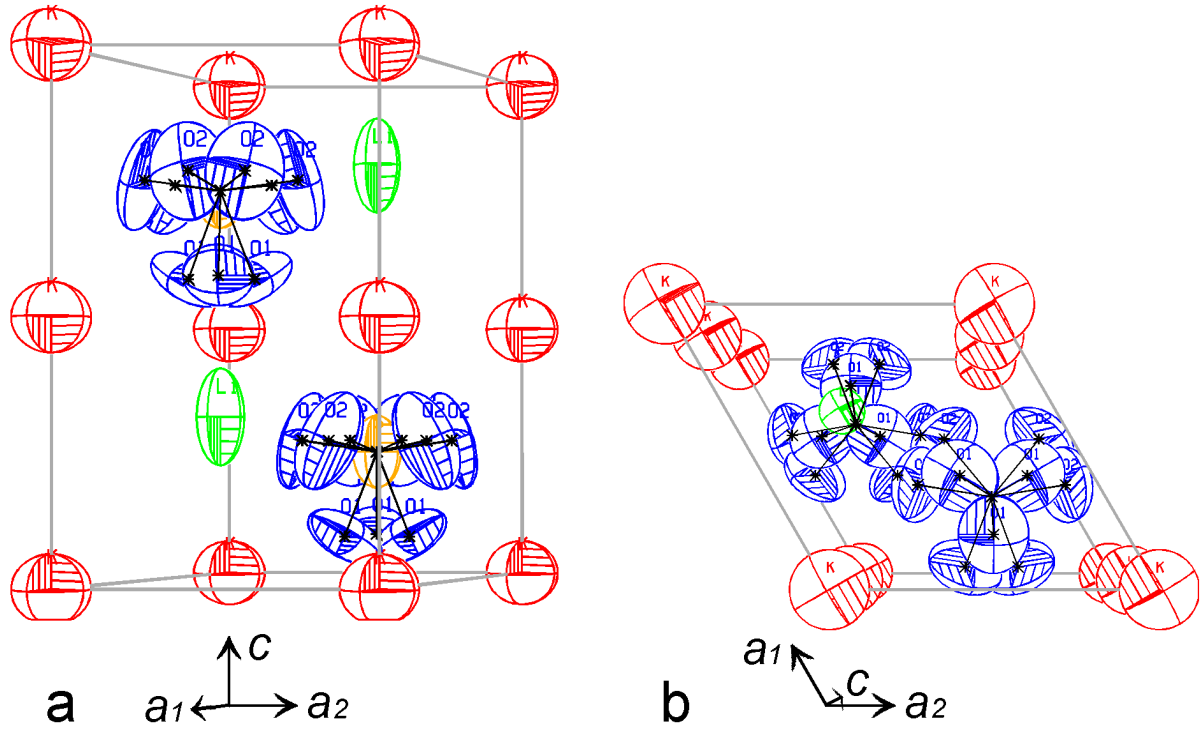



*Abbildung 6.4.2: ORTEP-Darstellungen der in der alternativen Raumgruppe $P6_3mc$ verfeinerten Struktur. Die Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [001]-Richtung*

### 6.4.2 Strukturverfeinerungen anhand von Neutronenpulverdaten

Die Tatsache, daß die Sauerstoffatome bei der Neutronenbeugung an $KLiSO_4$ die stärksten Streubeiträge liefern, wurde bereits bei der Strukturverfeinerung der Phasen III und II ausgenutzt. Bei der Strukturverfeinerung mit Neutronendaten der Phase I war daher mit größeren Abweichungen der $R$-Werte und des Goodness of Fit für die beiden im vorherigen Abschnitt erläuterten Strukturmodelle zu rechnen als bei den Röntgendaten. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Neutronendaten eines Einkristalls der Phase I zur Verfügung standen, mußte auf Pulverdaten zurückgegriffen werden.

Die Neutronenpulverdaten, die am Dreiachsenspektrometer UNIDAS gemessen wurden, sind von vielen Fremdreflexen des Aluminiums und Molybdäns der Ofenteile überlagert und weisen außerdem keine besonders gute Winkelauflösung auf. Daher wurde auf den schon einmal ausgewerterten Pulverdatensatz von Beckers [Bec 92b] zurückgegriffen, der am Gerät D1A (High Resolution Powder Diffractometer) des Institutes Laue-Langevin (ILL) in Grenoble gemessen wurde. Ein Probenvolumen von etwa 2.5 $cm^3$ wurde bei einer Temperatur von 960 K in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht. Der Datensatz umfaßt die Beugungswinkel $10^o < 2\Theta < 156^o$. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.909$ Å wurde also ein maximaler Wert von $\frac{\sin\Theta}{\lambda} = 0.51$ $Å^{-1}$ erfaßt.

Die Verfeinerungen, die auch hier auf den beiden im vorherigen Abschnitt erläuterten Strukturmodellen basieren, wurden mit dem Programm FULLPROF sowohl mit isotropen als auch mit anisotropen Auslenkungsparametern (nur für die beiden Sauerstoffatome) vorgenommen. Die Anzahl der jeweils zu verfeinernden Parameter betrug 22 bzw. 32. Der Streuuntergrund wurde durch die Ermittlung von 16 Stützstellen und lineare Interpolation zwischen den Stützstellen berücksichtigt.

| Strukturmodell, Auslenkungsparameter | $P6_3/mmc$, anisotrop | $P6_3/mmc$, isotrop | $P6_3mc$, anisotrop | $P6_3mc$, isotrop |
|---|---|---|---|---|
| $R_p$ [%] | 5.47 | 5.31 | 5.53 | 5.61 |
| $R_{wp}$ [%] | 8.83 | 8.57 | 8.78 | 8.89 |
| $R_{wp(exp)}$ [%] | 9.20 | 9.29 | 9.22 | 9.25 |
| $\chi^2$ | 0.92 | 0.85 | 0.91 | 0.92 |
| $R_{Bragg}$ [%] | 6.72 | 8.83 | 8.34 | 9.89 |

*Tabelle 6.4.7: Ungewichtete und gewichtete Profil-R-Werte, erwartete R-Werte sowie die $\chi^2$-Werte der verschiedenen Verfeinerungen anhand der bei 960 K gemessenen Neutronenpulverdaten von Phase I. In der untersten Zeile sind die Bragg-R-Werte für all diejenigen Meßpunkte, die zu Bragg-Reflexen beitragen, angegeben.*

Tabelle 6.4.7 mit den statistischen Ergebnissen zeigt, daß auch die Neutronenpulverdaten keine eindeutige Bevorzugung eines der beiden Strukturmodelle anhand der $R$-Werte und des Goodness of Fit (hier in Form von $\chi^2$) erkennen lassen, da nur sehr wenige Reflexe gemessen wurden und die Zahl der Parameter im Verhältnis dazu zu groß ist. Dies ist

deutlich an den $\chi^2$-Werten zu erkennen, die bereits im Fall der isotropen Verfeinerung unterhalb von 1 liegen. Nur bei den Bragg-$R$-Werten fallen die minimal geringeren Beträge für das $P6_3/mmc$-Modell auf. Die Unterschiede sind jedoch nicht signifikant. Somit konnte die Raumgruppe der Phase I auch anhand der Neutronen-Pulverdaten nicht bewiesen werden. Eine definitive Aussage wäre nur mit einem ausführlich gemessenen Neutronendatensatz eines Einkristalls möglich.

Die Tabellen 6.4.8 und 6.4.9 enthalten die Atompositionen und die isotropen Auslenkungsparameter für das $P6_3/mmc$- bzw. das $P6_3mc$-Strukturmodell. Die Verfeinerung und die Angabe anisotroper Auslenkungsparameter ist in Anbetracht der geringen Reflexanzahl nicht mehr sinnvoll. In Tabelle 6.4.10 sind die zugehörigen verfeinerten Gitterkonstanten und die Profil-Parameter angegeben. Die Abbildungen 6.4.3 und 6.4.4 zeigen die gemessenen und berechneten Beugungsdiagramme einschließlich der Differenzplots. Ihre Unterschiede für beide Raumgruppen sind wie bei den $R$-Werten minimal.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{iso} = u_{iso}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.21 |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.81(3) | 0.24 |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.21(1) | 0.14 |
| O1 | 0.44(2) | 0.80(2) | 0.061(5) | 0.14 |
| O2 | 0.050(4) | 0.614(3) | 0.300(3) | 0.14 |

*Tabelle 6.4.8: Atomkoordinaten und $U_{iso}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 960 K (Phase I); Ergebnisse der Strukturverfeinerung für das $P6_3/mmc$-Strukturmodell mit isotropen Auslenkungsparametern. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Fehler von $U_{iso}$ wurden nicht berechnet.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{iso} = u_{iso}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0.26 |
| Li | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.84(2) | 0.12 |
| S | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.23(2) | 0.11 |
| O1 | 0.4(1) | 0.8(1) | 0.08(2) | 0.17 |
| O2 | 0.052(6) | 0.618(7) | 0.28(2) | 0.26 |

*Tabelle 6.4.9: Atomkoordinaten und $U_{iso}$-Werte von $KLiSO_4$ bei 960 K; Ergebnisse der Strukturverfeinerung für das $P6_3mc$-Strukturmodell mit isotropen Auslenkungsparametern. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Fehler von $U_{iso}$ wurden nicht berechnet.*

| Strukturmodell | $P6_3/mmc$ | $P6_3mc$ |
|---|---|---|
| Halbwertsbreitenparameter $u$ | 0.2(2) | 0.08(6) |
| Halbwertsbreitenparameter $v$ | –0.3(2) | –0.3(1) |
| Halbwertsbreitenparameter $w$ | 0.22(4) | 0.23(2) |
| Asymmetrieparameter $O1$ | 0.02(2) | 0.03(2) |
| Asymmetrieparameter $O2$ | 0.039(3) | 0.044(3) |
| Nullpunktskorrektur | 0.46(2) | 0.50(2) |
| Gitterkonstante $a_1 = a_2$ [Å] | 5.284(4) | 5.287(4) |
| Gitterkonstante $c$ [Å] | 8.766(5) | 8.775(4) |

*Tabelle 6.4.10: Weitere Parameter der beiden Strukturverfeinerungen*

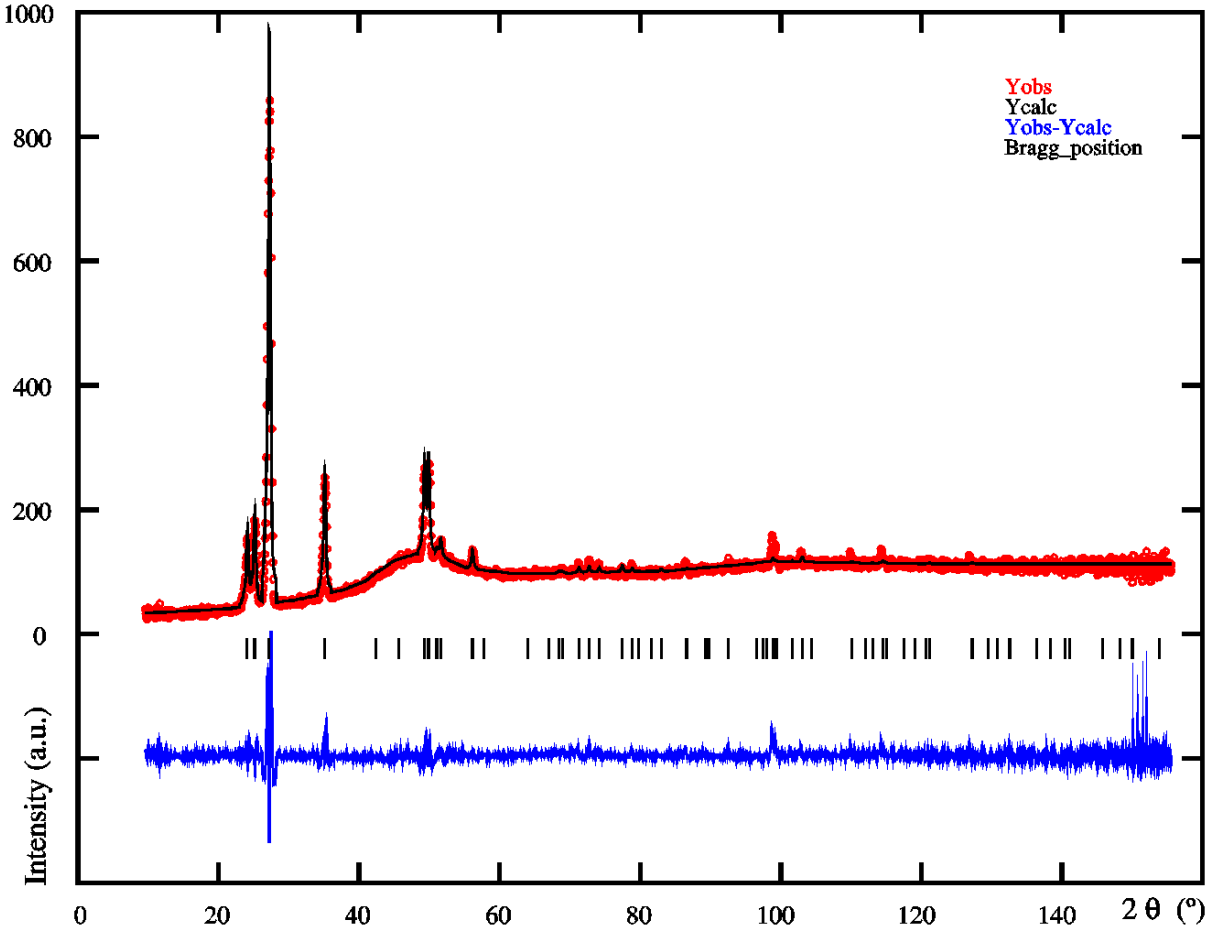



*Abbildung 6.4.3: Darstellung des gemessenen und des berechneten Pulverdiagramms (rot und schwarz) sowie des Differenzplots anhand der Verfeinerung mit dem $P6_3/mmc$-Strukturmodell (blau)*

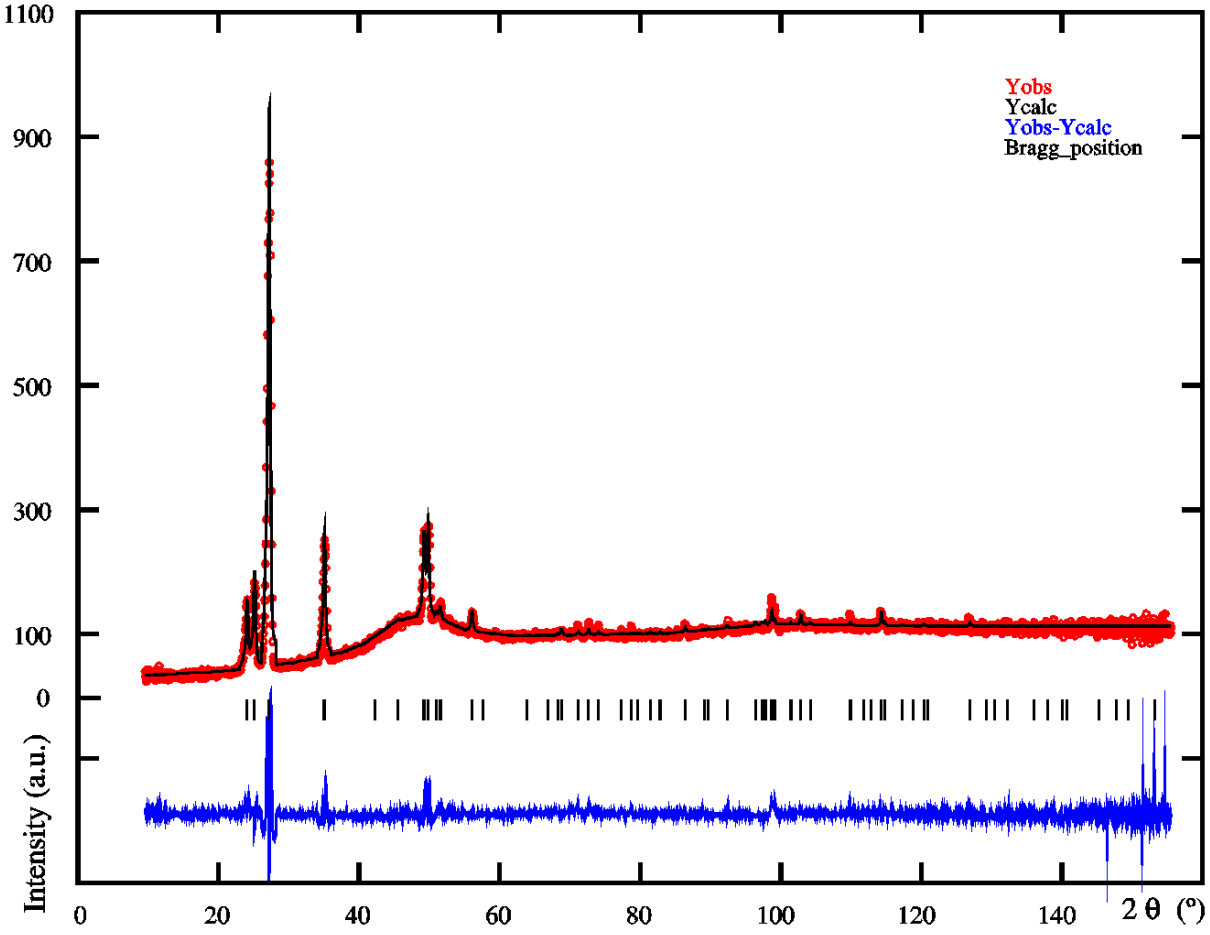



*Abbildung 6.4.4: Darstellung des gemessenen und des berechneten Pulverdiagramms (rot und schwarz) sowie des Differenzplots anhand der Verfeinerung mit dem $P6_3mc$-Strukturmodell (blau)*

### 6.4.3 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse an Phase I

Die Röntgendaten, die von dem Einkristall in Phase I gemessen wurden, erlaubten eine vollständige Verfeinerung der Atompositionen und erstmalig auch der anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome. Auch die Fehlordnung des Spitzensauerstoffs O1 wurde zum ersten Mal berücksichtigt. Die in Abschnitt 6.4.1 angegebenen Daten beschreiben die Struktur daher wesentlich detaillierter und exakter als die bislang einzigen Literaturdaten von Pietraszko und Beckers [Pie 88, Bec 92b].

Anhand der $R$-Werte und des Goodness of Fit konnte ebenso wenig wie bei Pietraszko zwischen den beiden möglichen Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $P6_3mc$, d.h. zwischen dem zwei- bzw. vierfachen Fehlordnungsmodell der Tetraeder unterschieden werden. Auch die Strukturverfeinerung anhand der Neutronen-Pulverdaten von Beckers half diesbezüglich nicht weiter. Da der Pulverdatensatz aus zu wenigen genügend starken Reflexen besteht, ermöglicht er nicht einmal eine verläßliche Strukturanalyse. Selbst die nur isotrop verfei-

nerten Auslenkungsparameter sind nicht aussagekräftig. Sie weichen bei dem am Beispiel des $P6_3/mmc$-Strukturmodells vorgenommenen Vergleich erheblich von den genaueren $U_{eq}$-Werten der Röntgenanalyse ab. Nur die Atomkoordinaten stimmen größtenteils im Rahmen ihrer Fehler überein bzw. sie weichen maximal um den dreifachen Wert der Fehler voneinander ab (s. Tabelle 6.4.12). Die Gitterkonstanten konnten mit beiden Meßverfahren vergleichbar genau bestimmt werden. Nur bei $a_1$ und $a_2$ ist eine Abweichung oberhalb der berechneten Schwankungsbreiten zu erkennen (s. Tabelle 6.4.11).

| Gitterkonstante | Länge [Å] (R) | Länge [Å] (N) | Δ [Å] |
|---|---|---|---|
| $a_1 = a_2$ | 5.300(3) | 5.284(4) | 0.016 |
| $c$ | 8.772(9) | 8.766(5) | 0.008 |

*Tabelle 6.4.11: Vergleich der mit dem IPDS-Röntgendiffraktometer (R) und dem Neutronen-Pulverdiffraktometer (N) bestimmten Gitterkonstanten ($P6_3/mmc$-Strukturmodell). Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern, die jeweiligen Differenzen beider Werte (Δ) sind in der dritten Spalte angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K (R) | 0 | 0 | 0 | 0.158(2) |
| K (N) | 0 | 0 | 0 | 0.21 |
| Δ | - | - | - | 0.05 |
| Li (R) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.829(2) | 0.099(9) |
| Li (N) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.810(27) | 0.24 |
| Δ | - | - | 0.017 | 0.14 |
| S (R) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.218(2) | 0.072(5) |
| S (N) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.207(13) | 0.14 |
| Δ | - | - | 0.011 | 0.07 |
| O1 (R) | 0.397(3) | 0.794(6) | 0.078(2) | 0.13(2) |
| O1 (N) | 0.442(19) | 0.798(24) | 0.061(5) | 0.14 |
| Δ | 0.045 | 0.004 | 0.017 | 0.01 |
| O2 (R) | 0.062(2) | 0.612(2) | 0.284(7) | 0.16(2) |
| O2 (N) | 0.050(4) | 0.614(3) | 0.300(3) | 0.14 |
| Δ | 0.012 | 0.002 | 0.016 | 0.02 |

*Tabelle 6.4.12: Vergleich der mit den IPDS-Röntgen- (R) und den Neutronendaten (N) für das $P6_3/mmc$-Strukturmodell verfeinerten Atomkoordinaten und $U_{eq}$- bzw. $U_{iso}$-Werte. Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern, die Differenzen (Δ) sind in der dritten Zeile angegeben.*

Noch genauere Strukturdaten der Phase I als die in dieser Arbeit aufgeführten, sind lediglich mit einem lange und ausführlich gemessenen Neutronendatensatz eines Beugungsexperiments am Einkristall zu erwarten. Dies betrifft besonders die Atomkoordinaten und

anisotropen Auslenkungsparameter des Lithiums und der Sauerstoffatome. Außerdem ist bei einem solchen Datensatz damit zu rechnen, daß der eindeutige Beweis des richtigen Fehlordnungsmodells anhand der *R*-Werte und des Goodness of Fit möglich wird.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wird das Fehlordnungsmodell mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ als richtig angenommen, da sich im Fall des azentrischen Strukturmodells erheblich verzerrte $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder mit unvernünftigen S—O- und Li—O-Bindungsabständen ergeben. Auch die Lithium- und Schwefelatome weisen eine Anisotropie der Auslenkungsparameter auf, die auf ihre zweifachen Fehlordnungen und damit ebenfalls auf die Raumgruppe $P6_3/mmc$ hindeuten.

## 6.5 Strukturanalyse der Phase I des $RbLiSO_4$ und der Vergleich mit Phase II des $KLiSO_4$

### 6.5.1 Röntgenbeugung am $RbLiSO_4$-Einkristall

Die in 6.3 bestimmte Struktur des $KLiSO_4$ II ist, abgesehen von ihrer wesentlich stärker ausgeprägten Fehlordnung der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder, isostrukturell zu den bereits aus der Literatur bekannten Strukturen des $NH_4LiSO_4$ I, $RbLiSO_4$ I und $CsLiSO_4$ I. Diese Strukturen wurden jedoch bei erheblich tieferen Temperaturen von maximal 490 K analysiert. Daher lassen sich die Auslenkungsparameter nicht direkt miteinander vergleichen. Um herauszufinden, ob die außergewöhnlich starke Auslenkung des Spitzensauerstoffs O1 ein spezielles Phänomen des $KLiSO_4$ ist, wurden direkte Vergleichsmessungen unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Da sich $NH_4LiSO_4$ bei hohen Temperaturen zersetzt, und der Cs-Ionenradius bezogen auf den K-Ionenradius sehr groß ist, wurden die Untersuchungen an $RbLiSO_4$ durchgeführt. Für dessen Hochtemperaturphase I war die größte Ähnlichkeit mit $KLiSO_4$ II zu erwarten. $RbLiSO_4$ bildet in Phase I keine Zwillinge aus, daher konnte auf eine Zwillingskorrektur gänzlich verzichtet werden. Auch eine Extinktionskorrektur war nicht erforderlich. Allerdings mußte wegen der schweren Rb-Ionen eine Kugelabsorptionskorrektur vorgenommen werden. Bei einem Radius des Kristalls von 0.1 mm und dem Absorptionskoeffizienten des $RbLiSO_4$ für $Mo_{K\alpha}$-Strahlung von $\mu = 11.68\ \frac{1}{\mathrm{mm}}$ führte die Absorption zu relativen Intensitätsunterschieden der erfaßten Reflexe von bis zu 10 % (ermittelt aus Tabelle 6.3.3.3 in [Wil 95]). Es wurden zwei Datensätze bei 740 K und 790 K gemessen. Ihre charakteristischen Daten sowie die gemessenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.5.1 aufgelistet.

Die Verfeinerungen wurden wie bei $KLiSO_4$ II mit dem Programm SHELXL durchgeführt. Es wurde das Strukturmodell mit zweifach fehlgeordneten Tetraedern in der Raumgruppe *Pcmn* herangezogen, wobei die gleichen Startwerte wie bei $KLiSO_4$ gewählt und auch hier eine zweifache Fehlordnung des Spitzensauerstoffs zugelassen wurde. Es wurden sowohl isotrope als auch anisotrope Auslenkungsparameter verwendet. Als Parameter für die Wichtungskorrektur ergab sich (wie bei $KLiSO_4$ II) $a = 0.04$. Alle statistischen Ergebnisse sind in Tabelle 6.5.2 aufgeführt. Anhand des Goodness of Fit ist zu erkennen, daß das *Pcmn*-Fehlordnungsmodell im Zusammenhang mit anisotropen Auslenkungsparametern

die Struktur hervorragend beschreibt. Die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter bei beiden Temperaturen sind in den Tabellen 6.5.3 bis 6.5.6 angegeben und alle S—O- und Li—O-Bindungsabstände sind in Tabelle 6.5.7 aufgelistet.

Verglichen mit den Werten für $KLiSO_4$ II weisen die verfeinerten Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $RbLiSO_4$ I, abgesehen von den Werten für das Rubidium selbst, deutlich höhere Unsicherheiten auf. Dies ist auf den sehr hohen Streubeitrag des Rubidiums zurückzuführen: Die relativen Beiträge der anderen Atome zur Summe aller Bragg-Intensitäten sind im Verhältnis zum $KLiSO_4$ niedriger und sind folglich mit höheren statistischen Fehlern behaftet. Wie bei $KLiSO_4$ II sind auch bei $RbLiSO_4$ I Streuungen der Bindungsabstände zu erkennen, die deutlich höher sind, als ihre Fehlerangaben es erwarten lassen. Sie entstehen vermutlich wegen der auch bei $RbLiSO_4$ I sehr großen mittleren Auslenkungen aller Atome und insbesondere durch die Auslenkungen der Sauerstoffe. Eine Bindungslängenkorrektur mit PLATON konnte wie bei den Hochtemperaturphasen des $KLiSO_4$ nicht vorgenommen werden.

| Temperatur [K] | 740 | 790 |
|---|---|---|
| Zahl der Reflexe insgesamt,<br>Anteil mit $I > 4\sigma$ | 3747,<br>1216 | 3733,<br>1079 |
| Voneinander unabhängige Reflexe,<br>Anteil mit $I > 4\sigma$ | 523,<br>263 | 523,<br>230 |
| $2\Theta_{max}$, max. Beträge von $h$, $k$, $l$ | 53.9; 11, 6, 11 | 53.8; 11, 6, 11 |
| $(\frac{\sin\Theta}{\lambda})_{max}$ [Å$^{-1}$] | 0.64 | 0.64 |
| $R_\sigma$ ohne Mittelung [%] | 13.83 | 16.03 |
| $R_\sigma$ nach der Mittelung [%] | 7.01 | 7.27 |
| $R_{int}$ der Mittelung [%] | 10.10 | 12.28 |
| Gitterkonstante $a$ [Å] | 9.259(7) | 9.275(7) |
| Gitterkonstante $b$ [Å] | 5.342(5) | 5.351(5) |
| Gitterkonstante $c$ [Å] | 8.832(6) | 8.861(6) |

*Tabelle 6.5.1: Charakteristika der an $RbLiSO_4$ I gemessenen Röntgen-Einkristalldatensätze. Es sind auch die Gitterkonstanten der orthorhombischen Phase angegeben.*

| Temperatur [K] | 740 | 740 | 790 | 790 |
|---|---|---|---|---|
| Strukturmodell,<br>Auslenkungsparameter | *Pcmn*,<br>anisotrop | *Pcmn*,<br>isotrop | *Pcmn*,<br>anisotrop | *Pcmn*,<br>isotrop |
| Anzahl der Parameter | 55 | 25 | 55 | 25 |
| $R$ [%] | 10.63 (4.92) | 14.95 (8.88) | 12.05 (4.54) | 15.75 (8.31) |
| $R_w$ [%] | 8.06 | 15.71 | 9.23 | 16.13 |
| $S$ | 1.058 | 2.002 | 1.066 | 1.809 |

*Tabelle 6.5.2: Ungewichtete und gewichtete R-Werte sowie die Goodness of Fit-Werte der verschiedenen Verfeinerungen. Symmetrisch äquivalente Reflexe wurden gemittelt. Bei den in Klammern angegebenen Werten sind nur Reflexe mit $I > 4\sigma$ berücksichtigt.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| Rb | 0.2087(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5014(2) | 0.0844(4) |
| Li | 0.419(3) | $\frac{1}{4}$ | 0.333(2) | 0.078(5) |
| S | 0.0878(3) | $\frac{1}{4}$ | 0.2069(3) | 0.0559(6) |
| O1 | 0.097(2) | 0.283(9) | 0.047(1) | 0.16(1) |
| O2 | 0.043(2) | 0.012(4) | 0.259(4) | 0.105(9) |
| O3 | –0.019(2) | 0.432(4) | 0.245(4) | 0.114(9) |
| O4 | 0.223(1) | 0.322(2) | 0.264(2) | 0.129(6) |

*Tabelle 6.5.3: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $RbLiSO_4$ bei 740 K (Phase I); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rb | 0.095(1) | 0.082(1) | 0.076(1) | 0 | –0.002(1) | 0 |
| Li | 0.09(1) | 0.059(9) | 0.09(2) | 0 | –0.01(1) | 0 |
| S | 0.058(1) | 0.052(1) | 0.058(2) | 0 | –0.007(2) | 0 |
| O1 | 0.30(2) | 0.12(3) | 0.050(6) | –0.07(3) | 0.010(8) | 0.02(1) |
| O2 | 0.12(2) | 0.061(9) | 0.14(2) | –0.025(9) | –0.03(2) | 0.05(1) |
| O3 | 0.11(2) | 0.08(1) | 0.15(2) | 0.04(1) | 0.03(2) | 0.04(2) |
| O4 | 0.074(7) | 0.10(1) | 0.22(2) | –0.008(6) | –0.051(8) | –0.03(1) |

*Tabelle 6.5.4: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.5.3. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| Rb | 0.2080(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5011(2) | 0.0897(5) |
| Li | 0.418(3) | $\frac{1}{4}$ | 0.335(3) | 0.083(6) |
| S | 0.0879(4) | $\frac{1}{4}$ | 0.2074(4) | 0.0586(7) |
| O1 | 0.097(2) | 0.278(6) | 0.050(1) | 0.183(9) |
| O2 | 0.035(3) | –0.005(3) | 0.251(3) | 0.12(1) |
| O3 | –0.005(3) | 0.423(3) | 0.250(4) | 0.14(1) |
| O4 | 0.224(1) | 0.29(2) | 0.265(3) | 0.19(2) |

*Tabelle 6.5.5: Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $RbLiSO_4$ bei 790 K (Phase I); Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rb | 0.098(1) | 0.090(1) | 0.081(1) | 0 | –0.001(1) | 0 |
| Li | 0.07(1) | 0.06(1) | 0.12(2) | 0 | –0.01(2) | 0 |
| S | 0.058(2) | 0.054(2) | 0.064(2) | 0 | –0.007(2) | 0 |
| O1 | 0.26(2) | 0.23(2) | 0.057(8) | –0.11(2) | –0.014(9) | 0.08(2) |
| O2 | 0.21(3) | 0.04(1) | 0.11(1) | –0.02(1) | –0.04(1) | 0.02(1) |
| O3 | 0.15(2) | 0.03(1) | 0.25(3) | 0.03(1) | 0.08(2) | 0.03(1) |
| O4 | 0.072(8) | 0.27(6) | 0.23(2) | –0.01(2) | –0.06(1) | –0.08(4) |

*Tabelle 6.5.6: Mittlere quadratische Auslenkungsparameter zu Tabelle 6.5.5 Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.*

| Bindung | Länge bei 740 K [Å] | Länge bei 790 K [Å] |
|---|---|---|
| S—O1 | 1.42(1) | 1.41(1) |
| S—O2 | 1.42(2) | 1.50(2) |
| S—O3 | 1.43(3) | 1.32(2) |
| S—O4 | 1.40(1) | 1.39(2) |
| Li—O1 | 1.91(2) | 1.92(3) |
| Li—O2 | 1.98(3) | 1.86(3) |
| Li—O3 | 1.92(3) | 2.03(3) |
| Li—O4 | 1.95(2) | 1.92(3) |

*Tabelle 6.5.7: Bindungsabstände der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder. Die beiden Spalten beziehen sich auf die unterschiedlichen Temperaturen. Es wurde keine Bindungslängenkorrektur vorgenommen. Durch die großen mittleren Auslenkungen der Atome und die fehlende Korrektur treten auch bei $RbLiSO_4$ I Fehler auf, die deutlich höher sind, als die in Klammern angegebenen bei der Strukturverfeinerung berechneten Unsicherheiten.*

Abbildung 6.5.1 zeigt die ORTEP-Darstellung einer Elementarzelle mit den Ergebnissen der Messung bei 740 K aus den drei Blickrichtungen [100], [010] und [001].

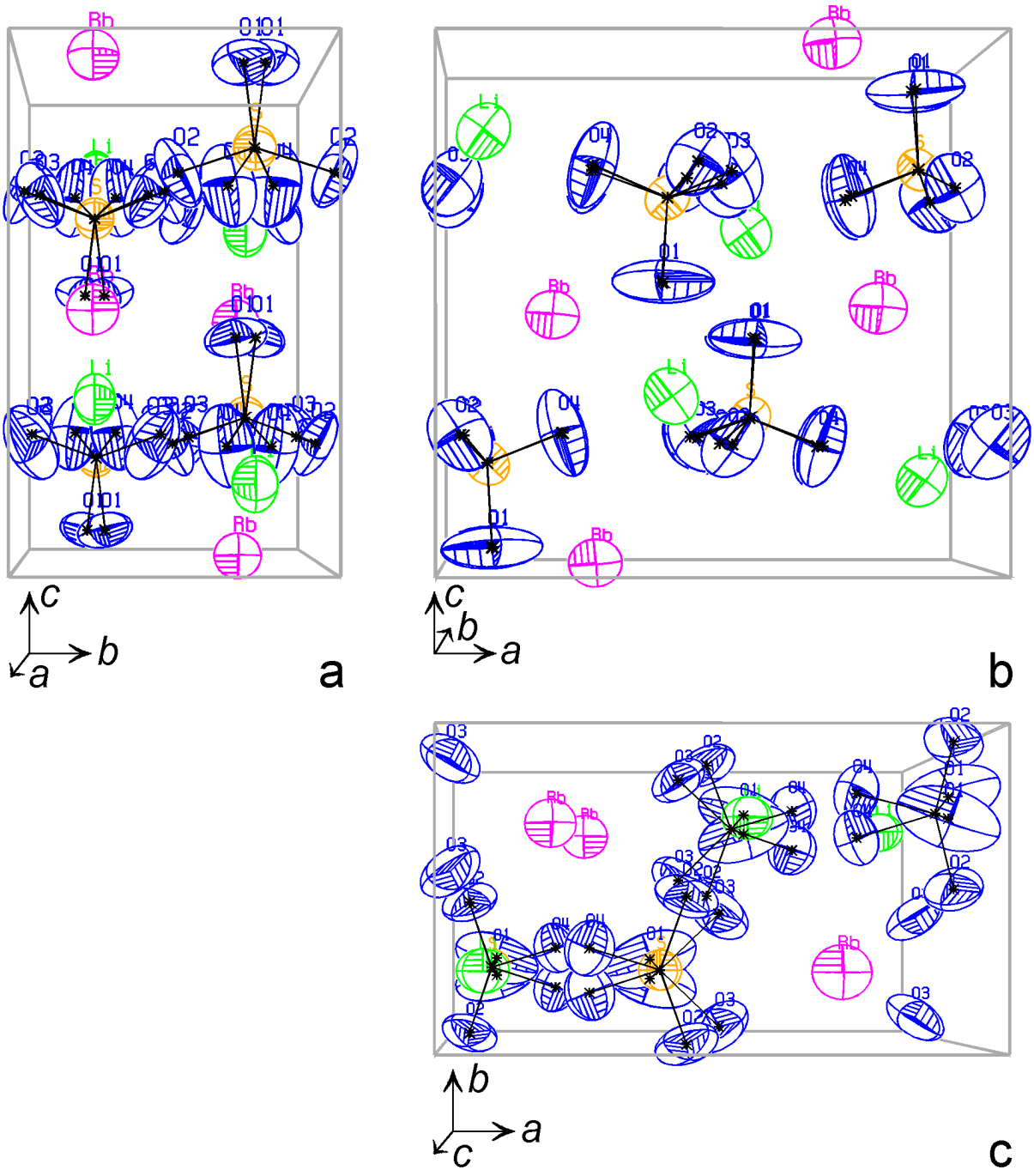



*Abbildung 6.5.1: ORTEP-Darstellungen der verfeinerten Struktur bei 740 K. Die Auslenkungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. a: Ansicht in [100]-Richtung; b: Ansicht in [010]-Richtung; c: Ansicht in [001]-Richtung*

### 6.5.2 Vergleich der Strukturen von $RbLiSO_4$ I und $KLiSO_4$ II

Aus den Tabellen 6.3.5 bis 6.3.8 und 6.5.3 bis 6.5.6 sowie aus den Abbildungen 6.3.1 und 6.5.1 ist ersichtlich, daß $KLiSO_4$ II und $RbLiSO_4$ I isostrukturell sind. In den Tabellen 6.5.9 bis 6.5.12 sind die jeweils zu vergleichenden Werte nochmals direkt untereinander zusammengestellt. Einige der Atomkoordinaten unterscheiden sich leicht, da die in beiden Verbindungen gleich großen $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder minimal unterschiedlich in die verschieden großen Elementarzellen eingebaut sind. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome. Es fällt auf, daß ihre mittleren Auslenkungen $u_{eq} = \sqrt{U_{eq}}$ in $RbLiSO_4$ bei gleicher Temperatur für O1 um etwa 15-20 % und für O2 bis O4 um ca. 10 % kleiner sind als in $KLiSO_4$. Die Unterschiede sind darauf zurückzuführen, daß sich die idealen S—O1- und Li—O1-Bindungsabstände in den Hochtemperaturphasen beider Verbindungen nur ausbilden können, wenn der Spitzensauerstoff O1 seitlich aus der geraden Verbindungslinie zwischen dem Schwefel und dem Lithium herausgedrängt wird. Statt des direkten S—Li-Abstandes in $KLiSO_4$ bei 730 K von 3.270(4) Å beträgt die Summe der Bindungsabstände S—O1 und Li—O1 tatsächlich 3.340(6) Å (s. Tabelle 6.3.9). Es entsteht eine Fehlordnung, die sich am deutlichsten in den Auslenkungsparametern des Spitzensauerstoffs bemerkbar macht, sich aber durch den relativ starren Aufbau der $SO_4$-Tetraeder auch auf die Basissauerstoffe O2 bis O4 überträgt. In $KLiSO_4$ ist diese Art der Fehlordnung in den Phasen IV, III, II und I nachgewiesen (s. 1.3 und 6.2 bis 6.4). Sie wurde zuerst von Chung bei der Strukturanalyse der Phase III beobachtet [Chu 72a]. Bei $RbLiSO_4$ I genügt infolge der größeren Elementarzelle und des größeren S—Li-Abstandes von 3.307(22) Å bei 740 K bereits eine geringere mittlere Auslenkung des Spitzensauerstoffs, um die Summe der Bindungsabstände S—O1 und Li—O1 von 3.334(24) Å zu erreichen (s. Tabelle 6.5.7). Letzterer Wert entspricht sehr genau der Summe in $KLiSO_4$ bei ungefähr gleicher Temperatur und bestätigt, daß die S—O- und Li—O-Bindungsabstände der Tetraeder generell sehr stabil definiert sind.

| Gitter-konstante | $KLiSO_4$, 730 K, Länge [Å] | $KLiSO_4$, 780 K, Länge [Å] | $RbLiSO_4$, 740 K, Länge [Å] | $RbLiSO_4$, 790 K, Länge [Å] |
|---|---|---|---|---|
| *a* | 9.172(7) | 9.187(7) | 9.259(7) | 9.275(7) |
| P [%] | 100 | 100 | 101.0(1) | 101.0(1) |
| *b* | 5.243(5) | 5.251(5) | 5.342(5) | 5.351(5) |
| P [%] | 100 | 100 | 101.9(1) | 101.9(1) |
| *c* | 8.618(6) | 8.644(6) | 8.832(6) | 8.861(6) |
| P [%] | 100 | 100 | 102.5(1) | 102.5(1) |

*Tabelle 6.5.8: Vergleich der mit dem IPDS-Röntgendiffraktometer bestimmten Gitterkonstanten von $KLiSO_4$ II und $RbLiSO_4$ I. Die Fehler der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Es sind auch die prozentualen Werte (P) von $RbLiSO_4$ in Bezug auf $KLiSO_4$ (100 %) angegeben.*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0.2062(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5027(1) | 0.0845(3) |
| Rb | 0.2087(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5014(2) | 0.0844(4) |
| P [%] | | | | 99.9(0.6) |
| Li | 0.4202(5) | $\frac{1}{4}$ | 0.3346(5) | 0.080(1) |
| Li | 0.4189(25) | $\frac{1}{4}$ | 0.3325(24) | 0.078(5) |
| P [%] | | | | 98(7) |
| S | 0.0927(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2140(1) | 0.0584(2) |
| S | 0.0878(3) | $\frac{1}{4}$ | 0.2069(3) | 0.0559(6) |
| P [%] | | | | 96(1) |
| O1 | 0.1000(7) | 0.308(1) | 0.0577(3) | 0.236(3) |
| O1 | 0.0969(18) | 0.283(9) | 0.0472(11) | 0.155(11) |
| P [%] | | | | 66(5) |
| O2 | 0.0640(5) | 0.0137(9) | 0.2678(7) | 0.156(3) |
| O2 | 0.0429(24) | 0.0118(42) | 0.2590(41) | 0.105(9) |
| P [%] | | | | 67(6) |
| O3 | –0.0200(5) | 0.436(1) | 0.2519(7) | 0.135(2) |
| O3 | –0.0186(24) | 0.432(4) | 0.2451(40) | 0.114(9) |
| P [%] | | | | 85(7) |
| O4 | 0.2289(3) | 0.3413(5) | 0.2681(5) | 0.148(2) |
| O4 | 0.2229(11) | 0.3216(19) | 0.2635(20) | 0.129(6) |
| P [%] | | | | 87(4) |

*Tabelle 6.5.9: Vergleich der Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ II bei 730 K (obere Zeilen) und $RbLiSO_4$ I bei 740 K (mittlere Zeilen). Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern angegeben. Für $U_{eq}$ sind auch die prozentualen Werte (P) von $RbLiSO_4$ in Bezug auf $KLiSO_4$ (100 %) aufgelistet (untere Zeilen).*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.096(1) | 0.084(1) | 0.074(1) | 0 | –0.004(1) | 0 |
| Rb | 0.095(1) | 0.082(1) | 0.076(1) | 0 | –0.002(1) | 0 |
| P [%] | 99(2) | 98(2) | 103(2) | - | 50(35) | - |
| Li | 0.078(3) | 0.077(3) | 0.085(3) | 0 | –0.008(3) | 0 |
| Li | 0.085(11) | 0.059(9) | 0.092(15) | 0 | –0.012(13) | 0 |
| P [%] | 109(15) | 77(12) | 108(18) | - | 150(167) | - |
| S | 0.059(1) | 0.053(1) | 0.063(1) | 0 | –0.004(1) | 0 |
| S | 0.058(1) | 0.052(1) | 0.058(2) | 0 | –0.007(2) | 0 |
| P [%] | 98(2) | 98(3) | 92(4) | - | 175(56) | - |
| O1 | 0.448(6) | 0.192(8) | 0.069(2) | –0.141(6) | –0.025(3) | 0.078(4) |
| O1 | 0.296(16) | 0.119(26) | 0.050(6) | –0.069(27) | 0.010(8) | 0.015(11) |
| P [%] | 66(4) | 62(14) | 73(9) | 49(20) | 40(34) | 19(15) |
| O2 | 0.108(3) | 0.091(3) | 0.271(6) | –0.052(3) | –0.076(4) | 0.108(3) |
| O2 | 0.117(18) | 0.061(9) | 0.137(16) | –0.025(9) | –0.032(15) | 0.051(10) |
| P [%] | 108(17) | 67(10) | 51(6) | 48(18) | 42(20) | 47(10) |
| O3 | 0.105(3) | 0.124(4) | 0.175(5) | 0.073(3) | 0.026(3) | 0.037(3) |
| O3 | 0.112(18) | 0.082(14) | 0.149(22) | 0.042(10) | 0.029(15) | 0.042(16) |
| P [%] | 107(17) | 66(12) | 85(13) | 58(14) | 112(58) | 113(44) |
| O4 | 0.088(2) | 0.093(3) | 0.263(5) | –0.008(2) | –0.064(2) | –0.028(2) |
| O4 | 0.074(7) | 0.097(12) | 0.215(15) | –0.008(6) | –0.051(8) | –0.025(10) |
| P [%] | 84(8) | 104(13) | 82(6) | 100(79) | 80(13) | 89(36) |

*Tabelle 6.5.10: Vergleich der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}$ von $KLiSO_4$ II bei 730 K (obere Zeilen) und $RbLiSO_4$ I bei 740 K (mittlere Zeilen). Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern angegeben. Es sind auch die prozentualen Werte (P) von $RbLiSO_4$ in Bezug auf $KLiSO_4$ (100 %) aufgelistet (untere Zeilen).*

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq} = u_{eq}^2$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|
| K | 0.2063(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5028(1) | 0.0914(1) |
| Rb | 0.2080(1) | $\frac{3}{4}$ | 0.5011(2) | 0.0897(5) |
| P [%] | | | | 98.1(0.6) |
| Li | 0.4188(6) | $\frac{1}{4}$ | 0.3334(5) | 0.085(1) |
| Li | 0.4184(28) | $\frac{1}{4}$ | 0.3346(29) | 0.083(6) |
| P [%] | | | | 97(8) |
| S | 0.0926(1) | $\frac{1}{4}$ | 0.2148(1) | 0.0618(2) |
| S | 0.0879(4) | $\frac{1}{4}$ | 0.2074(4) | 0.0586(7) |
| P [%] | | | | 95(1) |
| O1 | 0.0994(7) | 0.315(1) | 0.0608(4) | 0.243(4) |
| O1 | 0.0970(20) | 0.278(6) | 0.0500(13) | 0.183(9) |
| P [%] | | | | 75(4) |
| O2 | 0.0583(6) | –0.0076(7) | 0.2464(6) | 0.125(2) |
| O2 | 0.0348(34) | –0.0051(34) | 0.2511(30) | 0.118(10) |
| P [%] | | | | 95(8) |
| O3 | –0.0102(6) | 0.420(1) | 0.2760(9) | 0.170(3) |
| O3 | –0.0051(30) | 0.423(3) | 0.2500(41) | 0.141(12) |
| P [%] | | | | 83(7) |
| O4 | 0.2284(3) | 0.3399(6) | 0.2662(5) | 0.156(2) |
| O4 | 0.2239(14) | 0.2890(204) | 0.2653(25) | 0.190(23) |
| P [%] | | | | 122(15) |

*Tabelle 6.5.11: Vergleich der Atomkoordinaten und $U_{eq}$-Werte von $KLiSO_4$ II bei 780 K und $RbLiSO_4$ I bei 790 K. Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern angegeben. Für $U_{eq}$ sind auch die prozentualen Werte (P) von $RbLiSO_4$ in Bezug auf $KLiSO_4$ (100 %) aufgelistet.*

| Atom | $U_{11}$ [Å$^2$] | $U_{22}$ [Å$^2$] | $U_{33}$ [Å$^2$] | $U_{12}$ [Å$^2$] | $U_{13}$ [Å$^2$] | $U_{23}$ [Å$^2$] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 0.105(1) | 0.089(1) | 0.080(1) | 0 | –0.004(1) | 0 |
| Rb | 0.098(1) | 0.090(1) | 0.081(1) | 0 | –0.001(1) | 0 |
| P [%] | 93(1) | 101(2) | 101(2) | - | 25(35) | - |
| Li | 0.101(4) | 0.069(3) | 0.086(4) | 0 | –0.011(4) | 0 |
| Li | 0.070(11) | 0.057(10) | 0.121(20) | 0 | –0.009(15) | 0 |
| P [%] | 69(12) | 83(15) | 141(24) | - | 82(141) | - |
| S | 0.061(1) | 0.056(1) | 0.069(1) | 0 | –0.003(1) | 0 |
| S | 0.058(2) | 0.054(2) | 0.064(2) | 0 | –0.007(2) | 0 |
| P [%] | 95(4) | 96(4) | 93(3) | - | 233(75) | - |
| O1 | 0.451(7) | 0.205(9) | 0.073(2) | –0.150(7) | –0.025(4) | 0.085(4) |
| O1 | 0.264(17) | 0.228(20) | 0.057(8) | –0.114(23) | –0.014(9) | 0.078(16) |
| P [%] | 59(4) | 111(11) | 78(11) | 76(16) | 56(39) | 92(19) |
| O2 | 0.179(5) | 0.034(2) | 0.161(5) | –0.015(2) | –0.009(4) | 0.013(2) |
| O2 | 0.206(26) | 0.035(11) | 0.112(11) | –0.018(11) | –0.038(14) | 0.020(10) |
| P [%] | 115(15) | 103(33) | 70(8) | 120(75) | 422(162) | 154(78) |
| O3 | 0.168(5) | 0.063(3) | 0.278(7) | 0.014(3) | 0.149(4) | 0.024(3) |
| O3 | 0.145(17) | 0.026(10) | 0.251(29) | 0.033(10) | 0.076(17) | 0.027(13) |
| P [%] | 86(11) | 41(17) | 90(11) | 236(75) | 51(12) | 113(56) |
| O4 | 0.082(2) | 0.108(4) | 0.279(6) | –0.013(2) | –0.072(2) | –0.023(3) |
| O4 | 0.072(8) | 0.269(63) | 0.231(19) | –0.007(22) | –0.060(10) | –0.078(42) |
| P [%] | 88(11) | 249(58) | 83(7) | 54(170) | 83(14) | 339(183) |

*Tabelle 6.5.12: Vergleich der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}$ von $KLiSO_4$ II bei 780 K und $RbLiSO_4$ I bei 790 K. Die Fehler der letzten Stellen sind jeweils in Klammern angegeben. Es sind auch die prozentualen Werte (P) von $RbLiSO_4$ in Bezug auf $KLiSO_4$ (100 %) aufgelistet.*

Auch der Vergleich der aus den IPDS-Röntgendaten bei 740 K berechneten Schnitte durch das reziproke Gitter zeigt eine große Ähnlichkeit mit den Präzessionsaufnahmen, die von dem unverzwillingten $KLiSO_4$-Kristall bei gleicher Temperatur angefertigt wurden (vgl. 6.1). Die Abbildungen 6.5.2 und 6.5.3 zeigen die $hk0$- und $hk1$-Schnitte von $RbLiSO_4$ I.

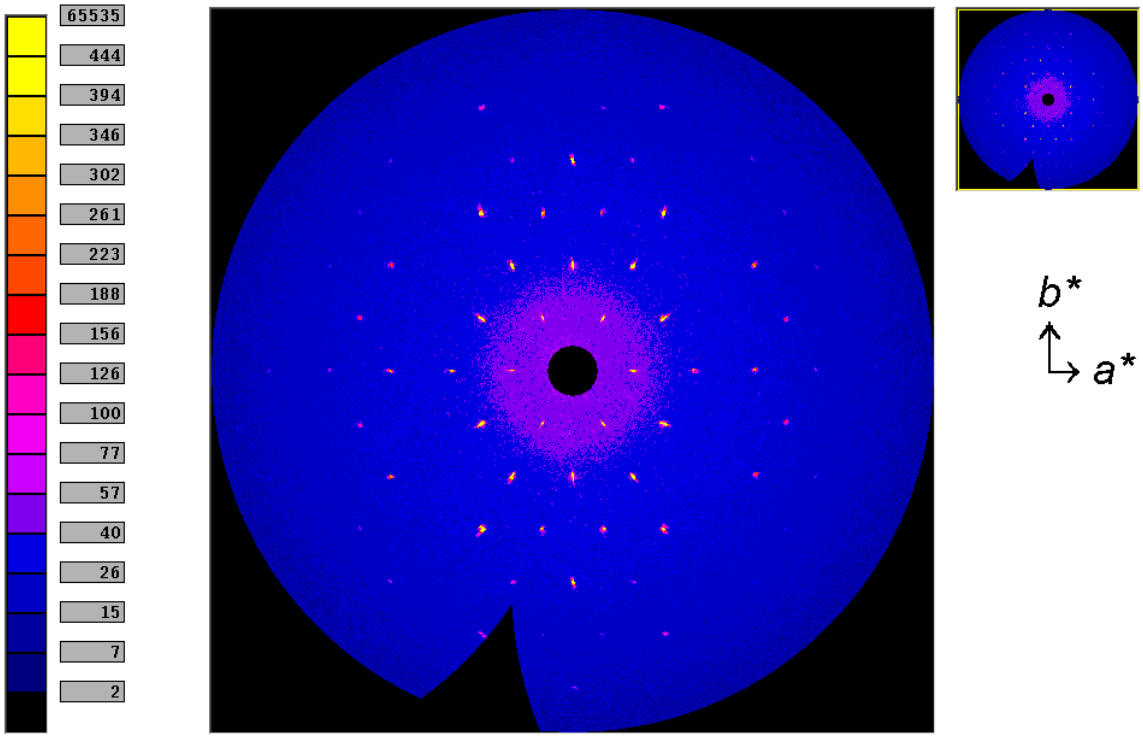



*Abbildung 6.5.2: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hk0-Ebene aus den IPDS-Röntgendaten der Messung an $RbLiSO_4$ bei 740 K (Phase I). Die Intensitätsskalierung ist links und die reziproken Gittervektoren sind rechts angegeben.*

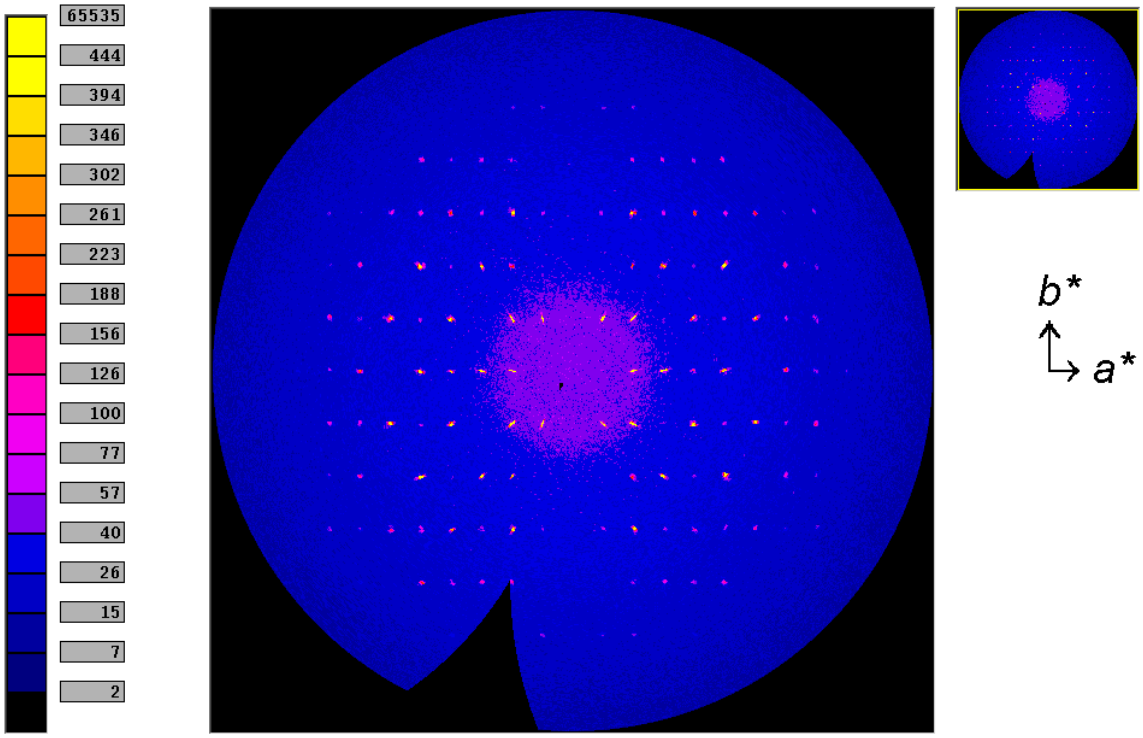



*Abbildung 6.5.3: Berechnete „Präzessionsaufnahme“ der hk1-Ebene aus den IPDS-Röntgendaten der Messung an $RbLiSO_4$ bei 740 K*

## 6.6 Diffuse Streuung der Phasen III, II und I des $KLiSO_4$

### 6.6.1 Quasielastische Neutronenstreuung an Pulverproben

Wie in Abschnitt 3.5.6 erläutert wurde, sind in den graphischen Darstellungen früher gemessener Neutronenpulverdaten der Phasen II und I von $KLiSO_4$ [Bec 92b] in den Bereichen bestimmter Beugungswinkel auffällig überhöhte Untergrundintensitäten zu erkennen, die auf eine starke diffuse Streuung hindeuten. (Hinweis: Das entsprechende Beugungsdiagramm für Phase I aus [Bec 92b] ist in den Abbildungen 6.4.3 und 6.4.4 enthalten.) Daher wurden die ebenfalls in Abschnitt 3.5.6 beschriebenen neuen elastischen und inelastischen Streuexperimente an Pulverproben bei 300 K (Phase III), 750 K und 850 K (Phase II) und 960 K (Phase I) durchgeführt. In den Abbildungen 6.6.1 bis 6.6.4 sind alle gemessenen Daten in Form von dreidimensionalen Plots dargestellt. Die rein elastischen Beugungsdiagramme sind blau und die Scans zur Untersuchung inelastischer Streuintensitäten sind rot eingezeichnet. Abbildung 6.6.5 stellt nochmals die für die Energiedifferenz –4.96 meV zwischen einfallenden und gestreuten Neutronen gemessenen inelastischen Scans aller drei Phasen gegenüber. Die vier Kurven zeigen, daß jeweils drei Maxima zu sehen sind, die für alle drei Phasen mit ähnlichen Netzebenenabständen $d_{hkl}$ korreliert werden können. Diese $d$-Werte sind in Tabelle 6.6.1 angegeben. Das am stärksten ausgeprägte Maximum ist etwa bei $d_{020}$ angesiedelt. Symmetriebedingt entspricht es bei den beiden hexagonalen Phasen III und I auch $d_{200}$. Die diffuse Streuung ist in den beiden Hochtemperaturphasen II und I mit einer ähnlich hohen Intensität ausgeprägt und die Kurven unterscheiden sich nur minimal. In Phase I fällt die Intensität lediglich mit steigendem Winkel $2\Theta$ etwas schneller ab als in Phase II. In der nur schwach fehlgeordneten Phase III ist die Intensität der diffusen Streuung insgesamt wesentlich geringer. Als Ursache der diffusen Intensitäten kommen im Zusammenhang mit den dynamischen Fehlordnungen auftretende Nahordnungseffekte in Betracht, die zu räumlich und zeitlich fluktuierenden Überstrukturen führen.

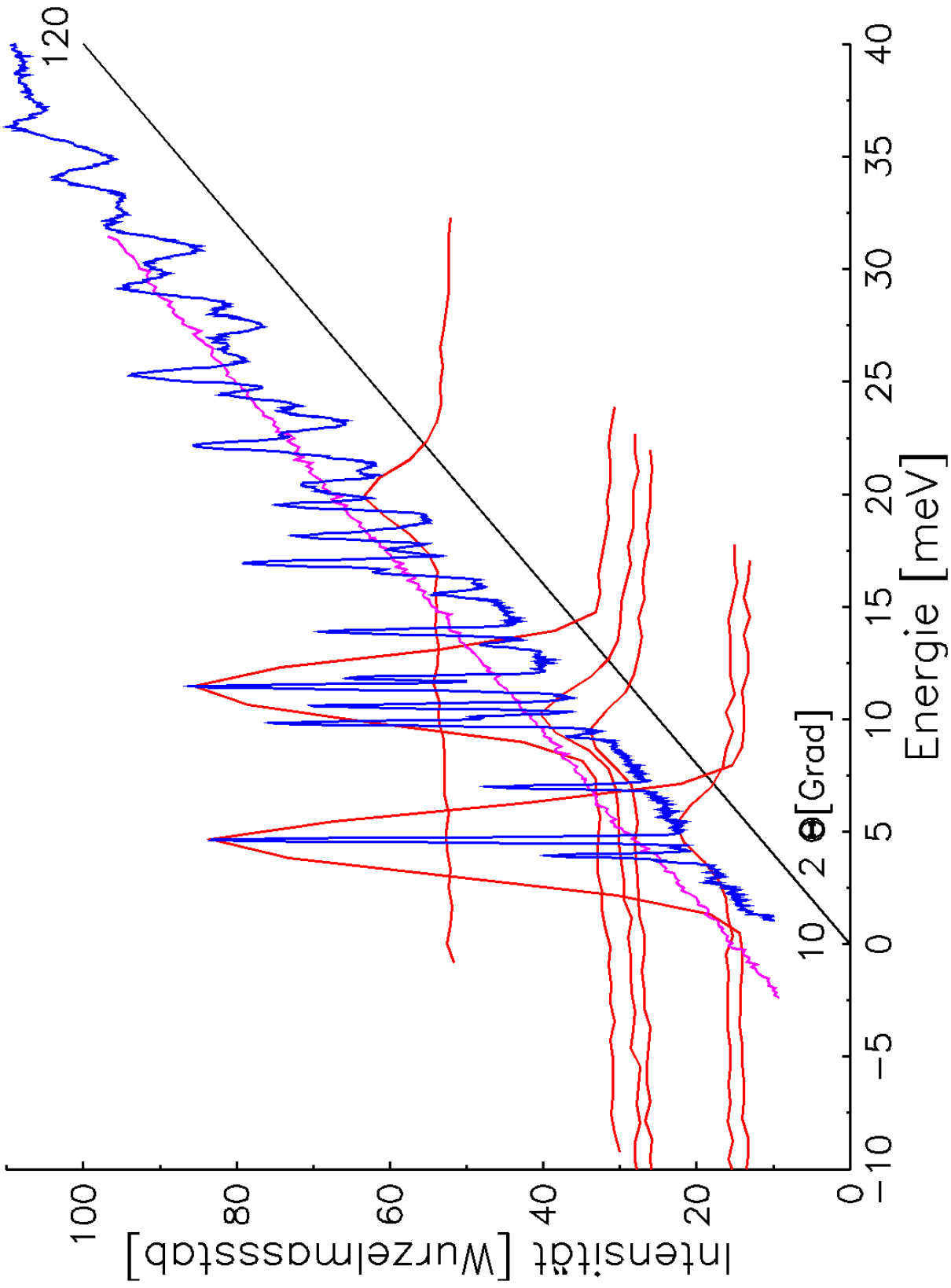



*Abbildung 6.6.1: Dreidimensionale graphische Darstellung aller gemessenen Pulverdaten bei 300 K. Neben den elastischen Beugungsdaten (blaue Kurve) sind die verschiedenen inelastischen Scans (rot bzw. magenta) eingezeichnet.*

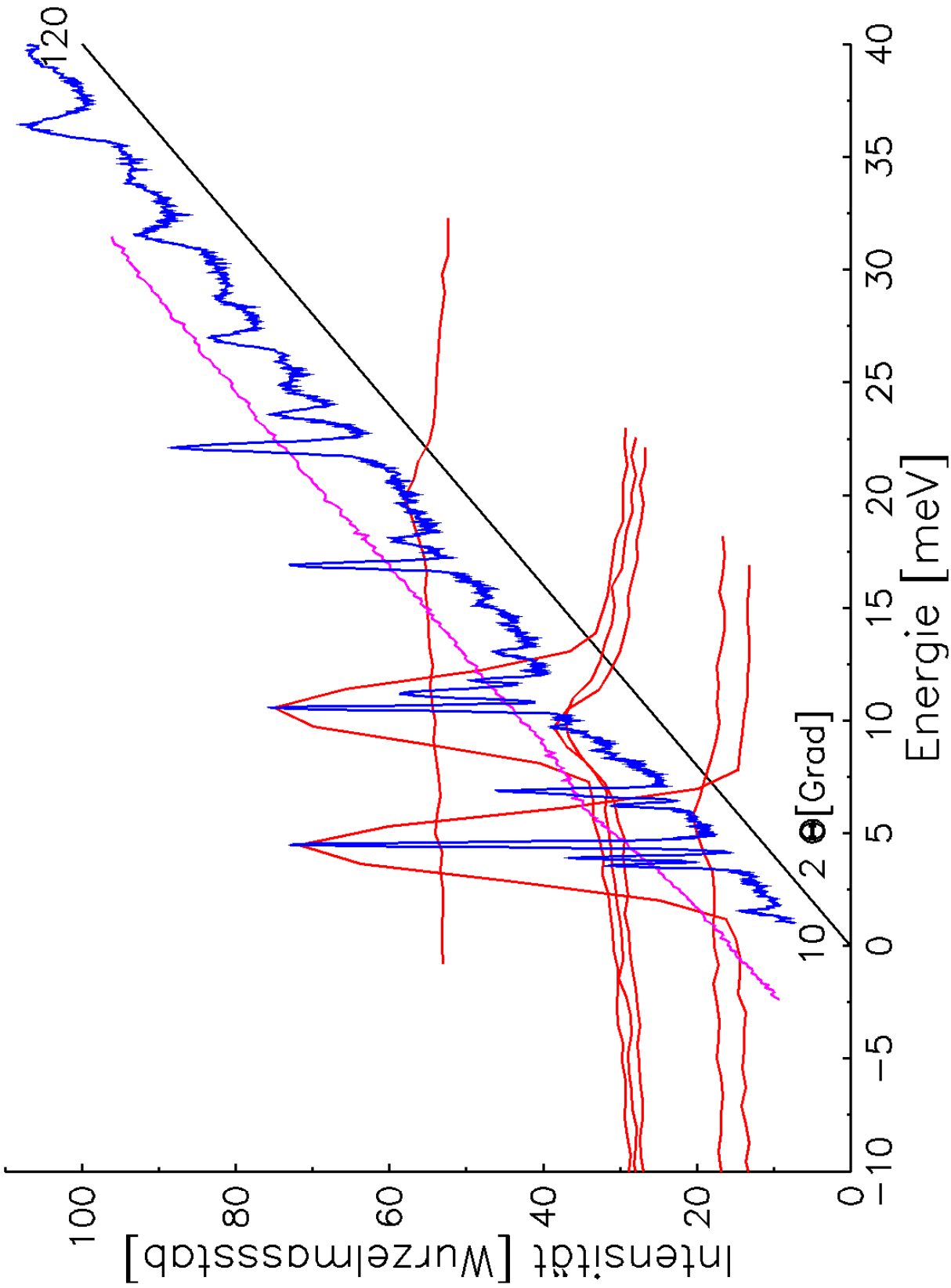



*Abbildung 6.6.2: Graphische Darstellung aller gemessenen Pulverdaten bei 750 K; blaue Kurve: elastische Beugungsdaten; rote Kurven (bzw. magenta): inelastische Scans*

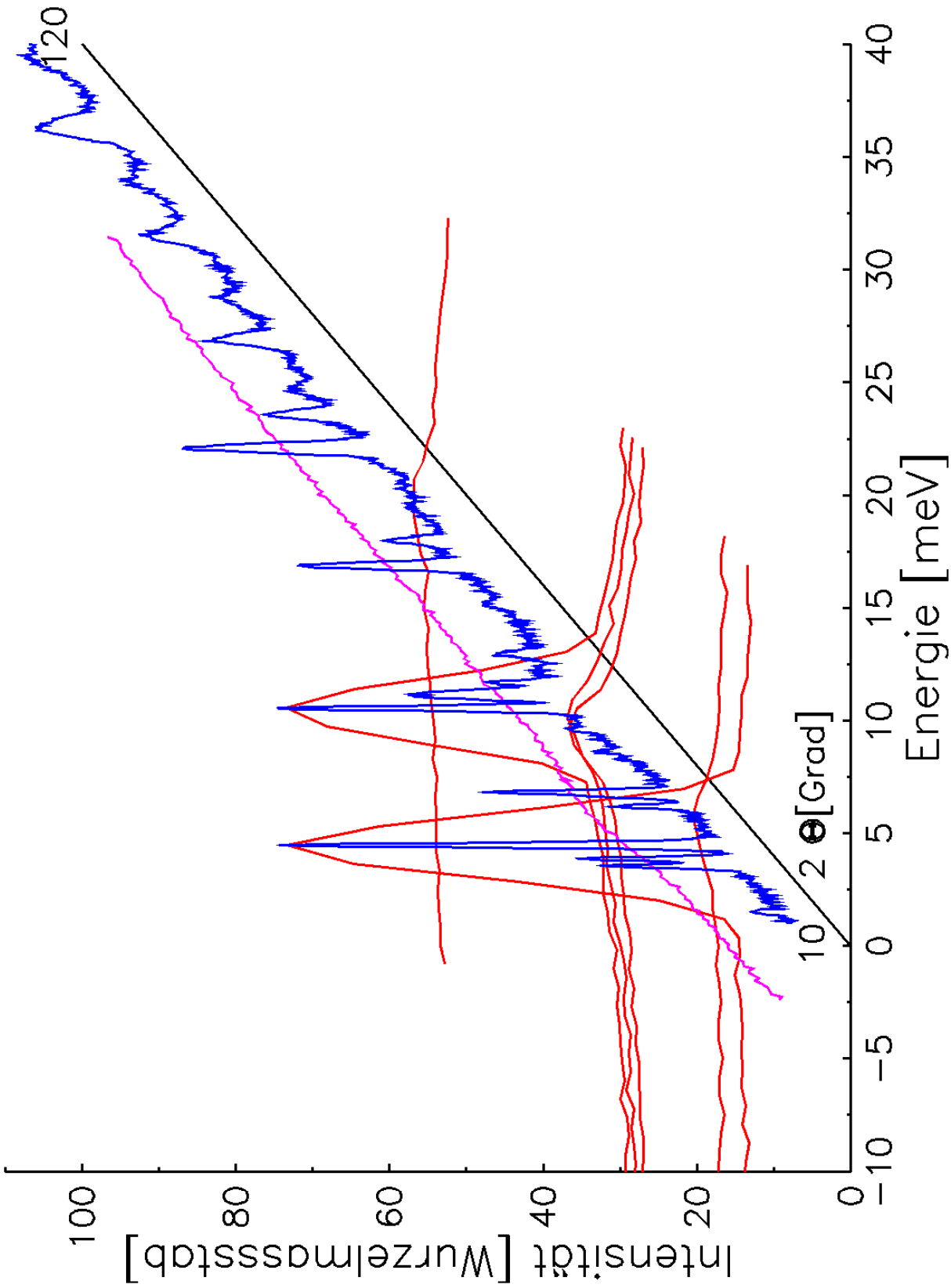



*Abbildung 6.6.3: Graphische Darstellung aller gemessenen Pulverdaten bei 850 K; blaue Kurve: elastische Beugungsdaten; rote Kurven (bzw. magenta): inelastische Scans*

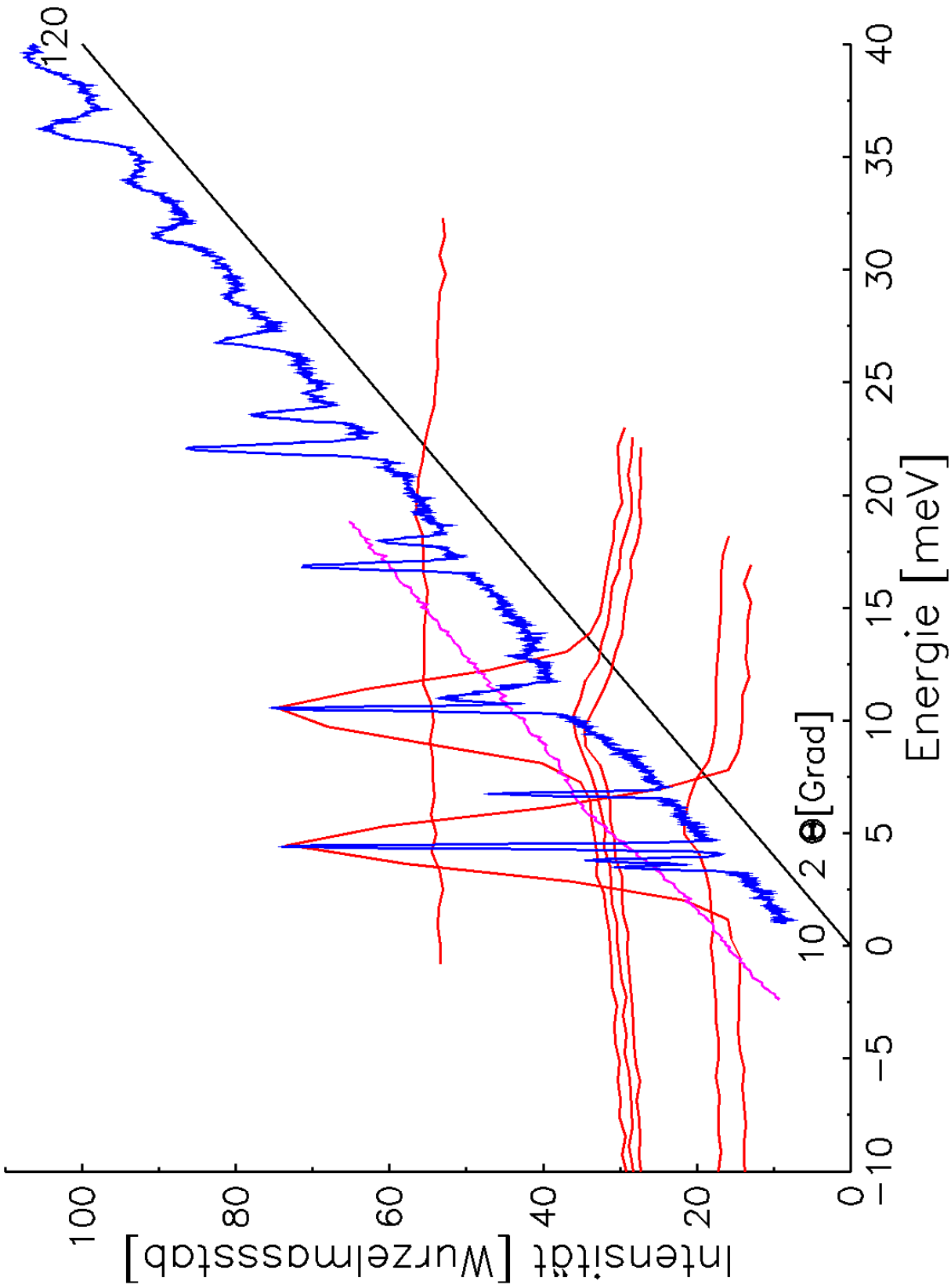



*Abbildung 6.6.4: Graphische Darstellung aller gemessenen Pulverdaten bei 960 K; blaue Kurve: elastische Beugungsdaten, rote Kurven (bzw. magenta): inelastische Scans*

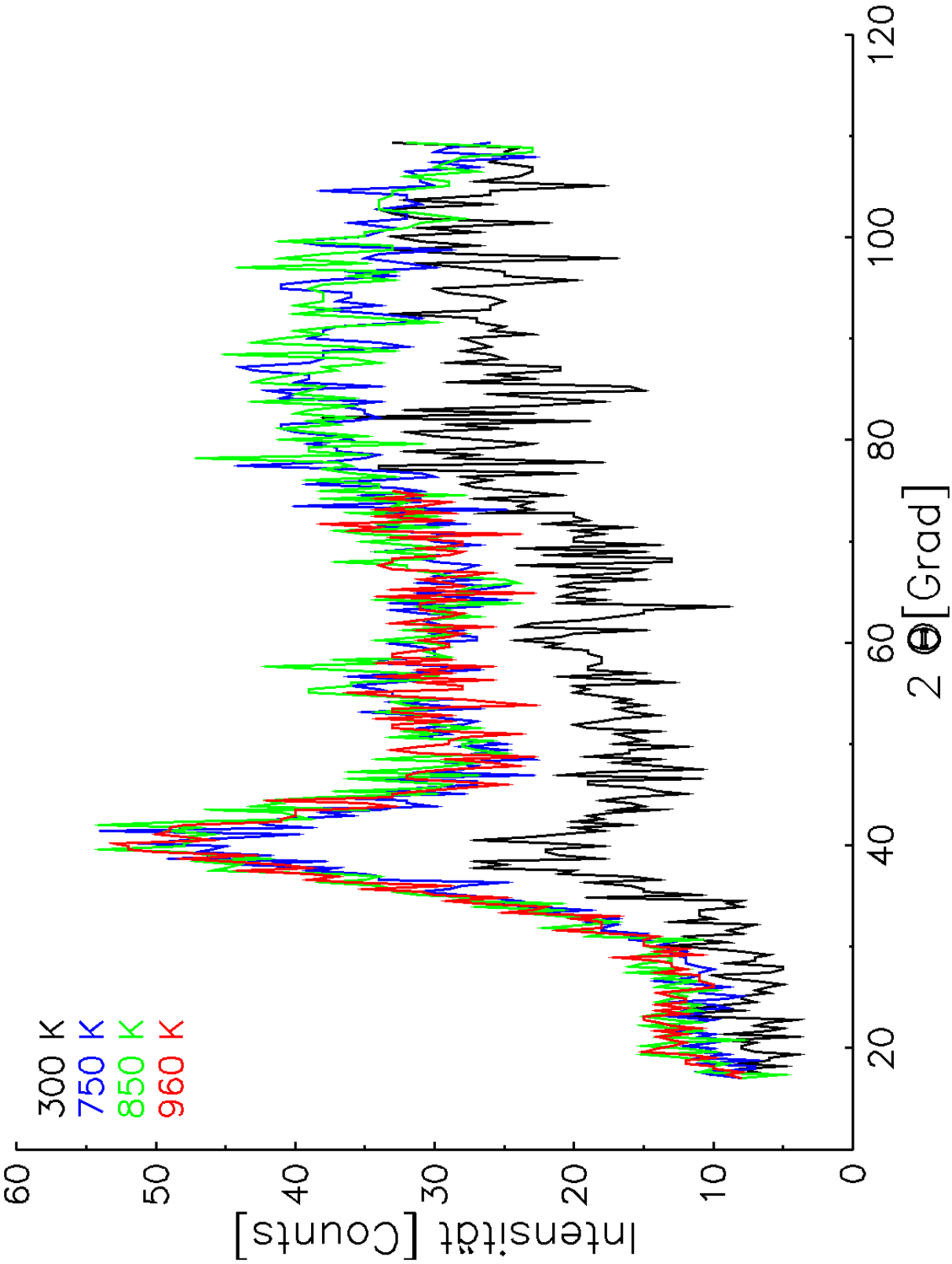



*Abbildung 6.6.5: Gemeinsame Darstellung der Q-Scans für eine Energiedifferenz zwischen den einfallenden und gestreuten Neutronen $\Delta E$ = –4.96 meV; 300 K: schwarz, 750 K: blau, 850 K: grün, 960 K: rot*

| Temperatur [K] | $d$ 1. Maximum [Å] | $d$ 2. Maximum [Å] | $d$ 3. Maximum [Å] |
|---|---|---|---|
| 300 | 2.29 | 1.53 | 1.19 |
| 750 | 2.23 | 1.65 | 1.13 |
| 850 | 2.21 | 1.63 | 1.12 |
| 960 | 2.24 | 1.64 | nicht gemessen |

*Tabelle 6.6.1: Netzebenenabstände, die mit den von $2\Theta$ bzw. $Q$ abhängenden diffusen Maxima korreliert sind; ermittelt aus Abbildung 6.6.5*

Die Art der diffusen Streuung läßt sich aus den Energieverteilungen der gestreuten Intensitäten bei den Scans mit konstantem $Q$ ermitteln. Bereits in den Abbildungen 6.6.1 bis 6.6.4 ist zu erkennen, daß die diffuse Streuung keinesfalls rein elastisch ist, sondern einen erheblichen quasielastischen Anteil aufweist. Dieser besitzt – gegen die Energiedifferenz $\Delta E$ der einfallenden und gestreuten Neutronen aufgetragen – normalerweise den Verlauf einer Lorentz-Kurve. Abweichungen von der idealen Lorentz-Kurve ergeben sich durch geräteabhängige Asymmetrien und daher, daß die Energieabgabe der Neutronen während des quasielastischen Streuvorgangs wahrscheinlicher ist als die Energieaufnahme. Die Halbwertsbreiten und Maxima der gemessenen Kurven wurden mit dem Programm G-FIT, das diese Korrekturen berücksichtigt, berechnet. Die elastischen Streubeiträge, die im Idealfall das Profil einer Gauß-Kurve annehmen, wurden ebenfalls durch Lorentz-Kurven angefittet, so daß insgesamt Lorentz-Lorentz-Faltungen entstanden. Auf diese Weise ergaben sich bessere Anpassungen als mit Gauß-Lorentz-Faltungen. Daß die Halbwertsbreiten der quasielastischen Lorentz-Kurven nicht von den elastischen Kurven beeinflußt werden, selbst wenn bei den entsprechenden $Q$-Werten starke Bragg-Reflexe vorhanden sind, bestätigt die Richtigkeit der Fits. In Tabelle 6.6.2 sind alle gefitteten Halbwertsbreiten und Maxima aufgelistet. Alle in „Counts“ angegebenen Intensitäten wurden mit 200 s pro Punkt gemessen und anschließend in Bezug auf die Zählrate des Primärstrahl-Monitors normiert. Bei allen Fits wurde jeweils ein Untergrund von 16 „Counts“ zugrunde gelegt.

| $Q$ [Å$^{-1}$], 2Θ | 1.59, 22.67$^o$ | 1.72, 24.55$^o$ | 2.50, 36.00$^o$ | 2.63, 37.94$^o$ | 2.85, 41.25$^o$ | 4.30, 64.22$^o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Halbwertsbreite W1 [meV] | 2.32 | 2.49 | 2.25 | 2.15 | 2.30 | 2.30 |
| Intensität H1 [„Counts“] | 23450 ⋆ | 361 | 382 | 846 | 15227 ⋆ | 757 |
| Halbwertsbreite W2 [meV] | 19.27 | 17.65 | 12.38 | 8.32 | 10.92 | 14.65 |
| Intensität H2 [„Counts“] | 26 | 25 | 89 | 176 | 121 | 102 |

*a: Daten bei 300 K*

| $Q$ [Å$^{-1}$], 2Θ | 1.56, 22.24$^o$ | 1.80, 25.71$^o$ | 2.53, 36.45$^o$ | 2.61, 37.64$^o$ | 2.69, 38.84$^o$ | 4.30, 64.22$^o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Halbwertsbreite W1 [meV] | 2.24 | 2.71 | 2.27 | 2.48 | 2.29 | 2.57 |
| Intensität H1 [„Counts“] | 17400 ⋆ | 108 | 680 | 330 | 10900 ⋆ | 160 |
| Halbwertsbreite W2 [meV] | 8.37 | 10.40 | 7.29 | 7.28 | 6.69 | 14.39 |
| Intensität H2 [„Counts“] | 46 | 44 | 290 | 346 | 406 | 131 |

*b: Daten bei 750 K*

| $Q$ [Å$^{-1}$], 2Θ | 1.56, 22.24$^o$ | 1.80, 25.71$^o$ | 2.53, 36.45$^o$ | 2.61, 37.64$^o$ | 2.69, 38.84$^o$ | 4.30, 64.22$^o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Halbwertsbreite W1 [meV] | 2.27 | 2.91 | 2.31 | 2.29 | 2.32 | 2.97 |
| Intensität H1 [„Counts“] | 18169 ⋆ | 92 | 406 | 233 | 10091 ⋆ | 101 |
| Halbwertsbreite W2 [meV] | 8.54 | 7.23 | 7.26 | 7.37 | 6.93 | 16.13 |
| Intensität H2 [„Counts“] | 58 | 60 | 340 | 395 | 422 | 129 |

*c: Daten bei 850 K*

| $Q$ [Å$^{-1}$], 2Θ | 1.56, 22.24$^o$ | 1.80, 25.71$^o$ | 2.53, 36.45$^o$ | 2.61, 37.64$^o$ | 2.69, 38.84$^o$ | 4.30, 64.22$^o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Halbwertsbreite W1 [meV] | 2.44 | 2.71 | 2.04 | 2.34 | 2.38 | 2.86 |
| Intensität H1 [„Counts“] | 10915 ⋆ | 170 | 197 | 125 | 8609 ⋆ | 66 |
| Halbwertsbreite W2 [meV] | 8.40 | 9.23 | 8.31 | 7.57 | 8.31 | 17.25 |
| Intensität H2 [„Counts“] | 64 | 69 | 318 | 422 | 395 | 138 |

*d: Daten bei 960 K*

*Tabelle 6.6.2: Halbwertsbreiten und Maxima (Intensitäten) der beiden gefitteten Lorentz-Kurven für die je sechs pro Temperatur gemessenen Q-Werte. W1 und H1 beschreiben die elastischen, W2 und H2 die quasielastischen Streubeiträge. (⋆) Überlagerte Intensität eines Bragg-Peaks vorhanden*

Die Abbildungen 6.6.6 und 6.6.7 zeigen beispielhaft die Ergebnisse und graphischen Darstellungen der Fits zweier Scans bei 750 K mit konstantem $Q$. Im ersten Fall ist nur ein schwacher elastischer Streubeitrag zu erkennen, im zweiten Fall ist dagegen ein starker Bragg-Reflex vorhanden.

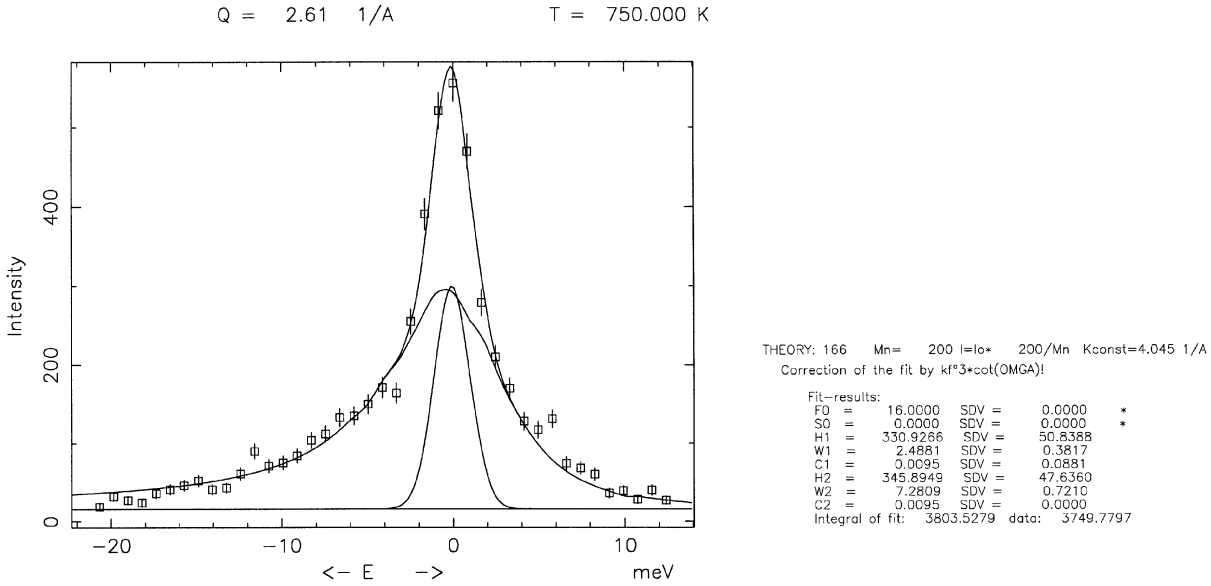



*Abbildung 6.6.6: Beispiel eines gefitteten Scans bei $Q = 2.61$ Å$^{-1}$*

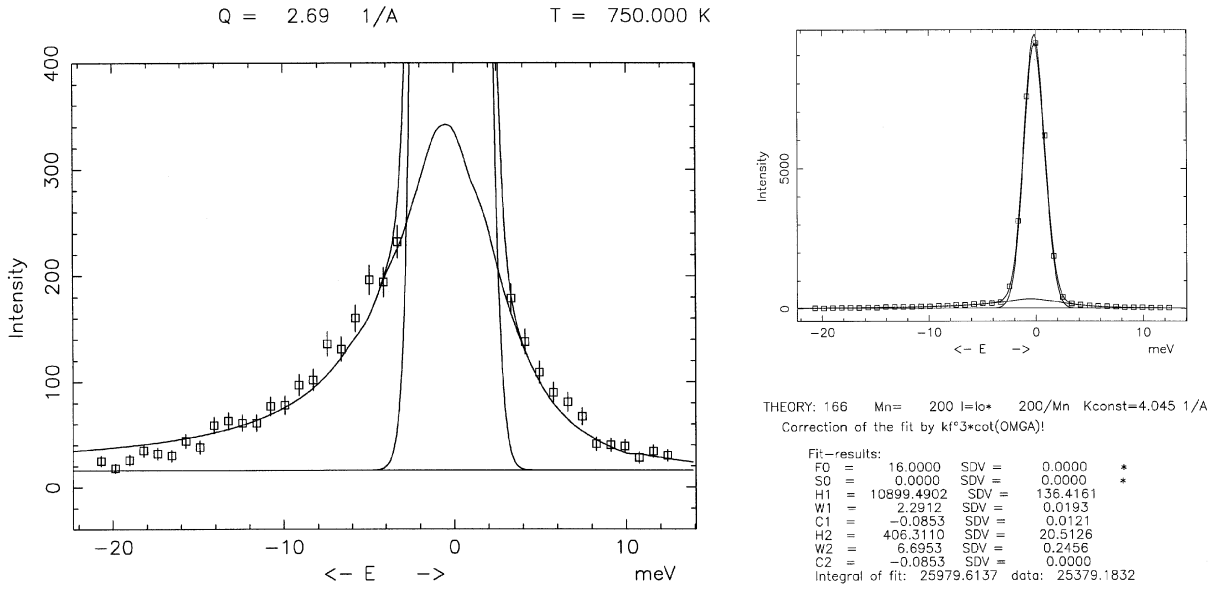



*Abbildung 6.6.7: Beispiel eines gefitteten Scans bei $Q = 2.69$ Å$^{-1}$; Darstellung des quasielastischen Streubeitrags mit vergrößertem Intensitätsmaßstab und in Gesamtansicht. Die hohe elastische Intensität ist durch einen Bragg-Reflex bedingt.*

Quasielastische Streuung tritt in Festkörpern im Zusammenhang mit Diffusionsvorgängen auf. Diese können unter anderem in Form von Molekülrotationen, d.h. der sogenannten Rotationsdiffusion $D_r$ vorkommen. Gelingt es, ein geeignetes Modell für die Beschrei-

bung der quasielastischen Anteile der Streufunktion $S(\boldsymbol{Q}, \omega)$ abzuleiten, so läßt sich die Rotationsdiffusionskonstante $D_r$ aus den von $\boldsymbol{Q}$ abhängigen Intensitäten und Halbwertsbreiten der gemessenen Lorentz-Kurven ausrechnen. Ein Beispiel ist die Charakterisierung der Molekülrotationen in $C_{60}$- und $C_{70}$-Pulverproben mit Hilfe von quasielastischer und inelastischer Neutronenstreuung von Renker *et al.* [Ren 93]. Die Herleitung von Modellen für die Rotationssprünge der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder zwischen den verschiedenen Fehlordnungszuständen in $KLiSO_4$ II und I und ihre Verifizierung anhand der Meßergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr vorgenommen. Die Tatsache, daß in diesen beiden Phasen ausgeprägte quasielastische Intensitäten vorhanden sind, beweist jedoch bereits, daß die Fehlordnungen bei hohen Temperaturen einen deutlich dynamischen Charakter aufweisen. Selbst für Phase III ist quasielastische Streuung und damit ein dynamischer Fehlordnungsanteil zu erkennen, was das Ergebnis von Schulz *et al.* bestätigt [Sch 85]. Inelastische Peaks konnten im Fall der Hochtemperaturphasen des $KLiSO_4$ bisher nicht nachgewiesen werden, da sie aufgrund der erwarteten Potentialbarrieren zwischen den Fehlordnungszuständen in der Größenordnung von $k_B$T bei der Phasenübergangstemperatur III↔II (vgl. 1.3) erst ab einer Energiedifferenz $\Delta E$ von etwa ±60 meV erscheinen könnten. Ein inelastisches Streuexperiment in diesem Energiebereich würde dann erstmals eine direkte Bestimmung der Potentialbarriere ermöglichen.

### 6.6.2 Diffuse Streuung bei Röntgenexperimenten

Die bei den Neutronenstreuexperimenten sehr deutlich erkennbare diffuse Streuung ist auch bei speziellen Röntgenexperimenten zu beobachten. Eine Möglichkeit, diffuse Streuung auf Filmaufnahmen nachzuweisen, sind Laue-Aufnahmen mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Hierzu wurden Transmissions-Laue-Aufnahmen derjenigen Kristalle angefertigt, von denen auch die Präzessionsaufnahmen in 6.1 stammen. Es wurde mit gefilterter $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (s. Abschnitt 3.5.1) bei Belichtungszeiten zwischen 72 h und 120 h gearbeitet. Abbildung 6.6.8 zeigt eine solche „monochromatische“ Laue-Aufnahme des eindomänig in Phase II umgewandelten Kristalls. Die Einfallsrichtung des Strahls entsprach der [001]-Richtung. Es sind diffuse Bänder zu sehen, die mit der Fehlordnung der Tetraeder in Phase II zusammenhängen. In der Anordnung dieser Bänder auf dem Film ist eine pseudohexagonale Symmetrie zu erkennen. Die entsprechende Aufnahme des gleichen Kristalls, nachdem er mit der [010]-Richtung parallel zum Strahl orientiert wurde (Abbildung 6.6.9), zeigt, daß die Bänder in diesem Fall nur mit Orientierungen senkrecht zur *c*-Achse, nicht aber parallel zu ihr beobachtet werden.

Eine „monochromatische“ Laue-Aufnahme eines $KLiSO_4$-Kristalls der Phase III, die bei einer Strahlorientierung parallel zur [001]-Richtung angefertigt wurde, zeigt, daß die diffuse Streuung hier eher punktförmig auftritt und die diffusen Bänder noch nicht ausgebildet sind. Dies ist durch die leichte Sauerstoff-Fehlordnung in Phase III, die noch nicht den Charakter einer Lage- bzw. Stapelfehlordnung wie in den beiden Hochtemperaturphasen besitzt, bedingt.

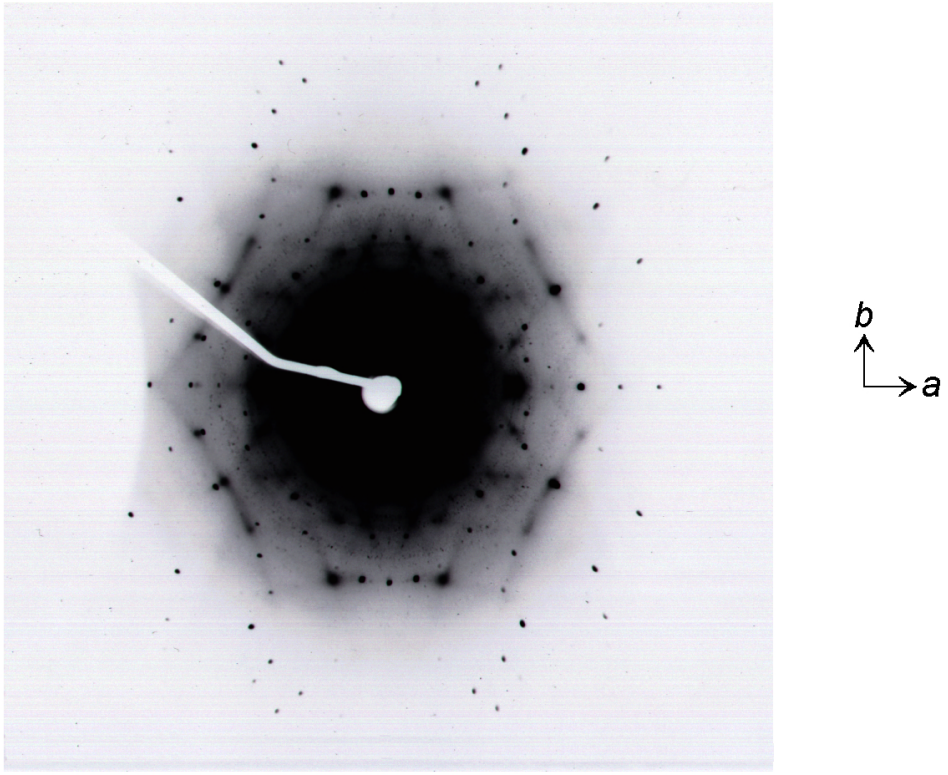



*Abbildung 6.6.8: Transmissions-Laue-Aufnahme des eindomänig in Phase II umgewandelten Kristalls mit gefilterter $Mo_{K\alpha}$-Strahlung; Einfallsrichtung des Strahls [001], Temperatur $T = 740 \pm 15$ K, Belichtungszeit 72 h, Abstand zwischen Kristall und Film 40 mm*

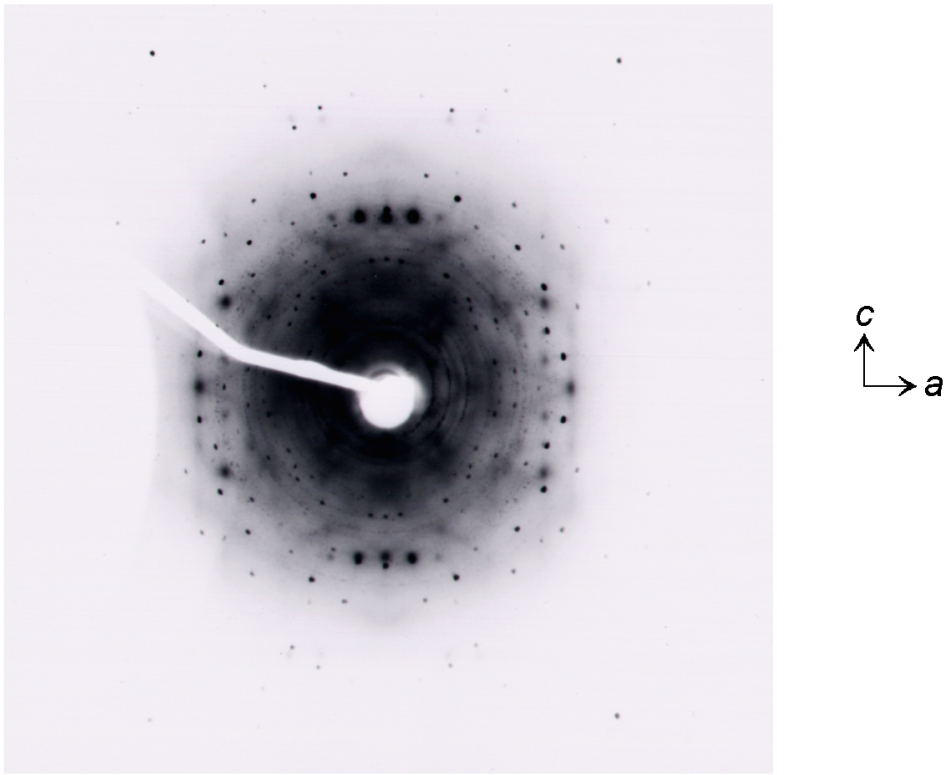



*Abbildung 6.6.9: Transmissions-Laue-Aufnahme des gleichen Kristalls mit gefilterter $Mo_{K\alpha}$-*

*Strahlung; Einfallsrichtung des Strahls [010], Temperatur $T = 740 \pm 15$ K, Belichtungszeit 96 h. Die schwach erkennbaren Pulverringe sind durch den Keramikkleber entstanden, mit dem der Kristall auf dem Heiz-Goniometerkopf befestigt war.*

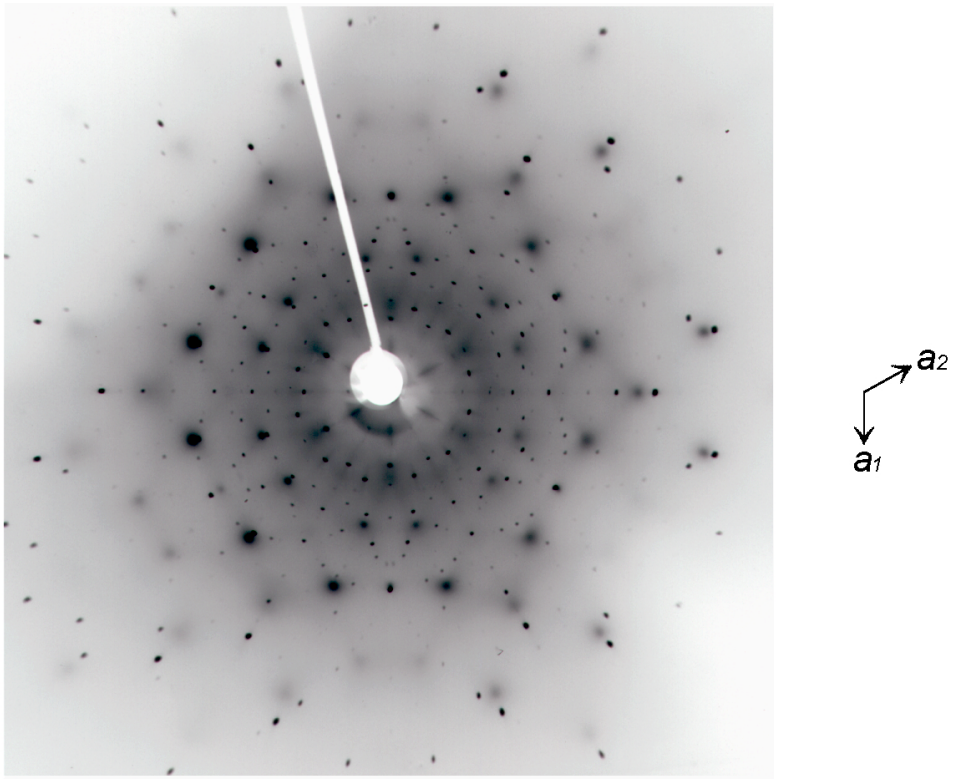



*Abbildung 6.6.10: Transmissions-Laue-Aufnahme eines $KLiSO_4$-Kristalls mit gefilterter $Mo_{K\alpha}$-Strahlung; Einfallsrichtung des Strahls [001], Temperatur $T = 300$ K, Belichtungszeit 120 h, Abstand zwischen Kristall und Film 40 mm*

Die diffuse Streuung der Phase I konnte in den berechneten Schnitten durch das reziproke Gitter, die aus den IPDS-Daten gewonnen wurden, beobachtet werden. Es sind punktförmige diffuse Maxima vorhanden, die sich einem hexagonalen ($2a_1$, $2a_2$, $c$)-Übergitter zuordnen lassen. Bezogen auf dieses Übergitter, dessen Indizes zur Unterscheidung mit $h'k'i'l'$ bezeichnet sind, konnte anhand der vorhandenen Aufnahmen festgestellt werden, daß die diffusen Maxima für alle $l' = l = 2n$ und alle $h' + k' = 2n$ ausgelöscht sind. Die diffusen „Reflexe“ weisen darauf hin, daß es zusammenhängend mit der dynamischen Fehlordnung in Phase I zu Nahordnungseffekten kommt, die zu lokalen Symmetrien mit hexagonalen oder pseudohexagonalen (z.B. orthorhombischen) Überstrukturen führen. Abbildungen 6.6.11 bis 6.6.14 zeigen die (außer den „echten“ Bragg-Reflexen zusätzlich vorhandene) diffuse Streuung in den Schnitten $hki1$, $hki3$, $h1il$ und $h\frac{3}{2}il$, wo sie besonders deutlich zu beobachten ist. In den Schnitten $hki0$ und $hki2$ ist sie dagegen nicht nachweisbar. Der Intensitätsmaßstab der Abbildungen 6.6.11 bis 6.6.14 wurde bezogen auf die Abbildungen 6.1.11 bis 6.1.14 um einen Faktor 10 vergrößert, damit die schwache diffuse Streuung deutlich sichtbar wird. Es sind nur die vergrößerten inneren Ausschnitte der gesamten berechneten Bilder dargestellt.

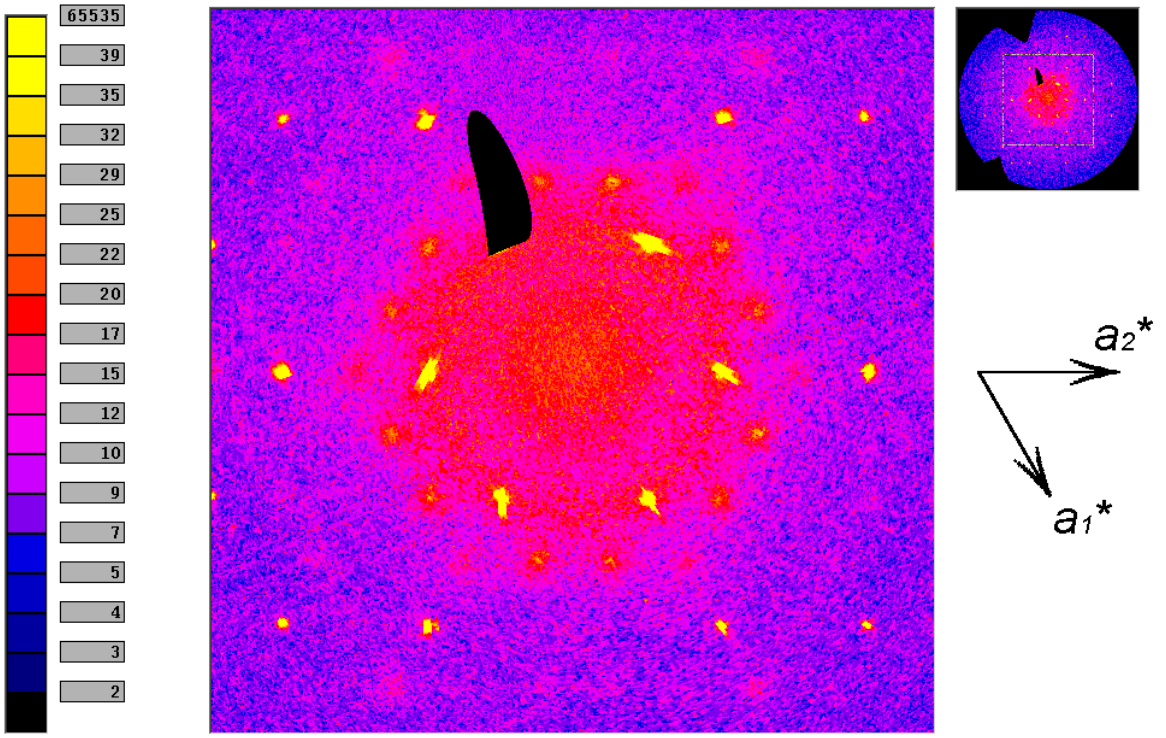



*Abbildung 6.6.11: Berechneter hki1-Schnitt der IPDS-Daten von Phase I. Diffuse Maxima treten an Positionen auf, die sich durch halbzahlige Vielfache der reziproken Gittervektoren beschreiben lassen (s. Text). Die Intensitätsskalierung ist links und die reziproken Gittervektoren sind rechts angegeben. Temperatur T = 960 K*

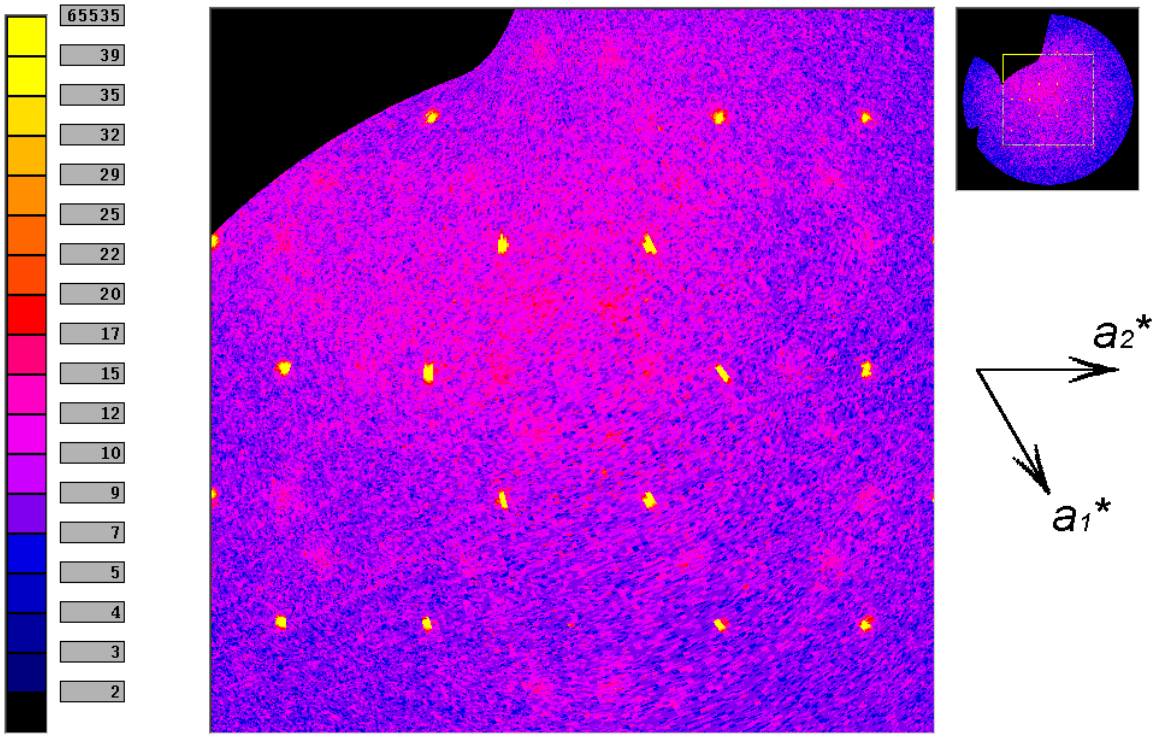



*Abbildung 6.6.12: Berechneter hki3-Schnitt der IPDS-Daten von Phase I*

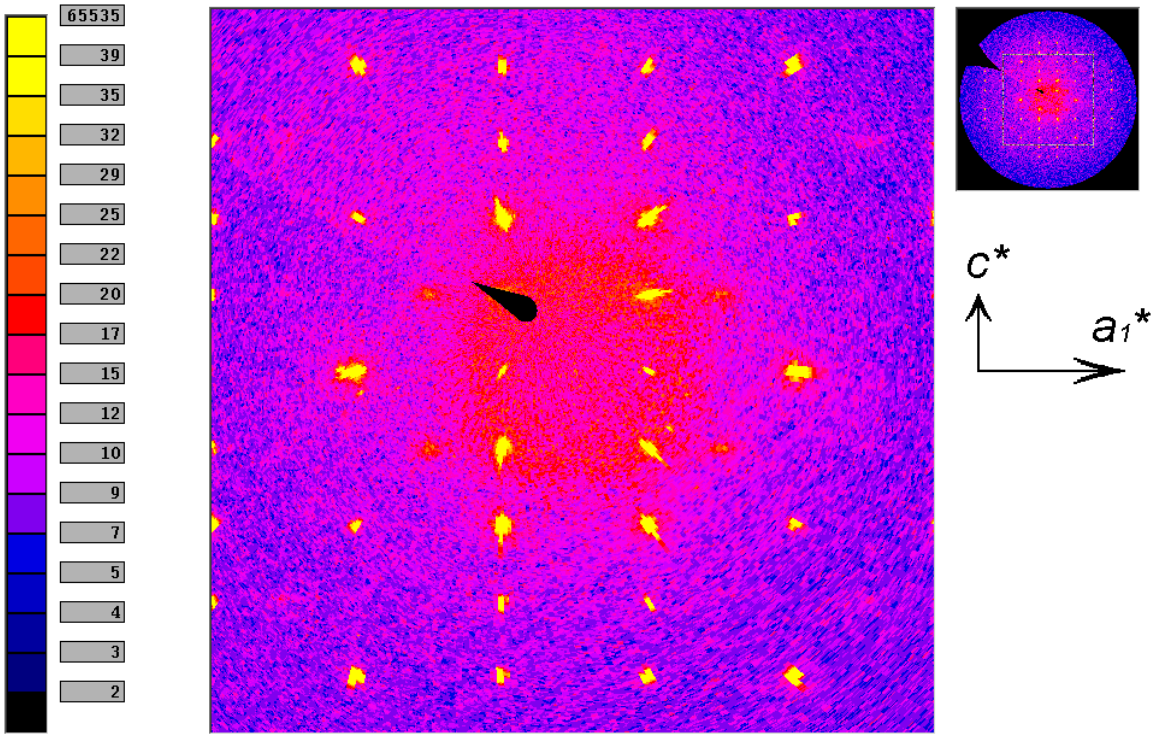



*Abbildung 6.6.13: Berechneter h1il-Schnitt der IPDS-Daten von Phase I*

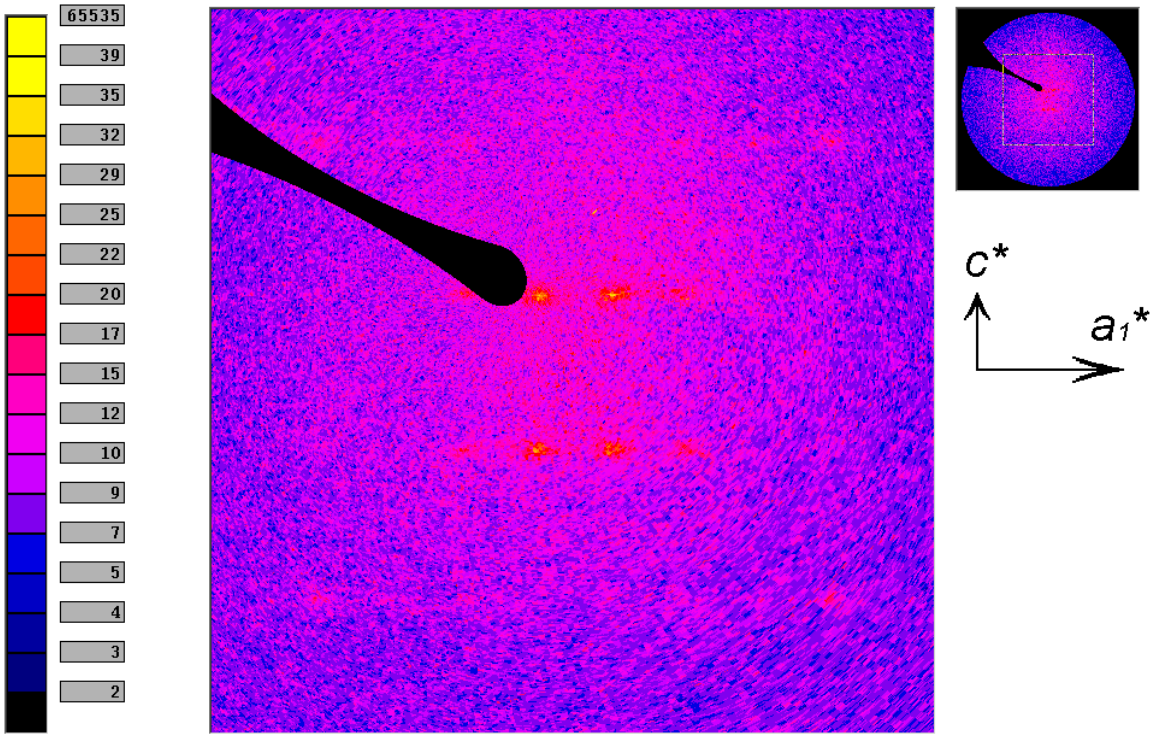



*Abbildung 6.6.14: Berechneter $h\frac{3}{2}il$-Schnitt der IPDS-Daten von Phase I*

# Kapitel 7

# Diskussion der Polymorphie des $KLiSO_4$

In diesem Kapitel wird die Polymorphie des $KLiSO_4$ zusammenfassend beschrieben und diskutiert. Als Diskussionsgrundlage dient die in Abbildung 7.1 dargestellte Gruppentafel, die unter Berücksichtigung der neuen Ergebnisse und der bisherigen Literaturdaten (vgl. 1.3) erstellt wurde.

Die roten Pfeile stellen die experimentell beobachteten Phasenübergänge dar. Gepunktete Pfeile sind für diejenigen Übergänge angegeben, die anhand der bisherigen Erkenntnisse über die Tieftemperaturphasen denkbar wären, aber noch nicht bewiesen sind. Hier kommen mehrere Varianten in Frage. Die Gruppentafel enthält auch die theoretisch abgeleiteten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen (blaue Pfeile), die in Band A der *International Tables for Crystallography* angegeben sind [Hah 95]. Der jeweilige Index einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung ist in eckigen Klammern angegeben und die Angabe „$t$“ oder „$k$“ kennzeichnet „translationengleiche“ bzw. „klassengleiche“ Gruppenbeziehungen. In den meisten Fällen lassen sich die Phasenübergänge des $KLiSO_4$ nicht durch einfache Gruppe-Untergruppe-Beziehungen beschreiben. Zum Teil sind sie gruppentheoretisch nur über aufwendige Umwege nachzuvollziehen. Dies betrifft in erster Linie die Phasenübergänge II↔III und III↔IV. Beide Gruppenbeziehungen sind nur durch ihre gemeinsamen Obergruppen $P6_3/mmc$ bzw. $P6_3mc$ verknüpft. Daher wurden in die Gruppentafel alle theoretisch erforderlichen Zwischenschritte eingetragen, die zwar im $KLiSO_4$ nicht beobachtet werden, aber zumindest zum Verständnis notwendig sind. Im folgenden werden die Strukturen und Phasenübergänge des $KLiSO_4$, beginnend bei Phase I, nacheinander diskutiert.

Phase I besitzt nach den aktuellen Ergebnissen der Strukturanalyse (s. 6.4) höchstwahrscheinlich die Raumgruppe $P6_3/mmc$. Dies erfordert eine vierfache Fehlordnung der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder sowie die zweifache Fehlordnung der Lithium- und Schwefelatome (s. Abbildung 6.4.1). Unabhängig davon ist eine zusätzliche Fehlordnung der Spitzensauerstoffatome O1 aufgrund des in den Kapiteln 1.3 und 6 beschriebenen Bindungslängenproblems vorhanden, die in ähnlicher Form auch in den Phasen II, III und IV vorkommt. Die Tatsache, daß quasielastische Streuung von Neutronen beobachtet wird, deutet darauf hin, daß die Fehlordnungen der Phase I – ebenso wie bei Phase II – einen überwiegend dynamischen Charakter aufweisen. Da die Polarität der $c$-Achse bereits beim Phasenübergang III→II zerstört wird, ist nicht damit zu rechnen, daß sie in Phase I bei den noch stärkeren dynamischen Bewegungen der Tetraeder wiederhergestellt wird, d.h. daß aus der zentrosymmetrischen Struktur der Phase II in Phase I wieder eine azentrische entsteht.

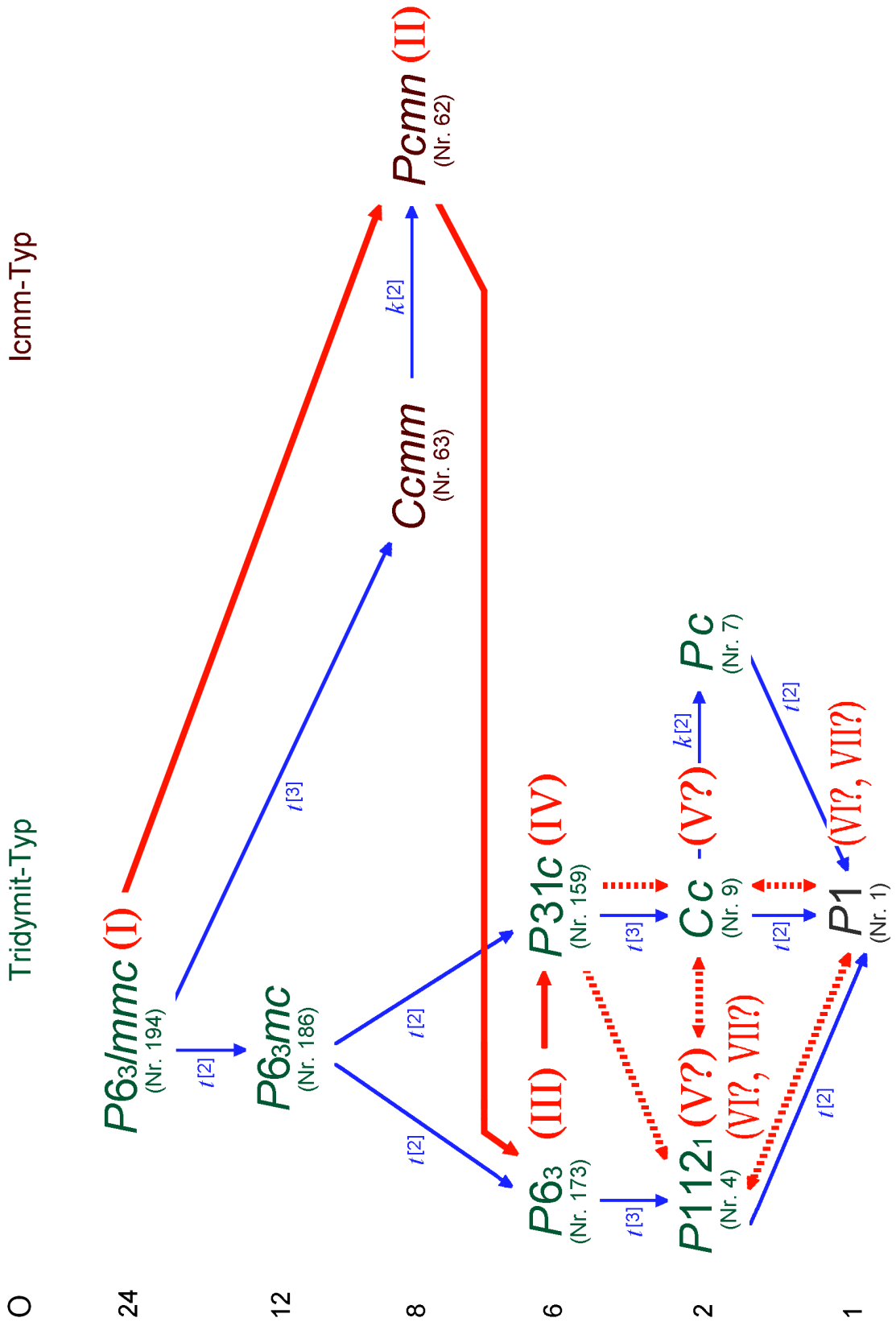



*Abbildung 7.1: Gruppentafel und bisher bekannte Polymorphie von $KLiSO_4$; fettgedruckte rote Pfeile: beobachtete Phasenübergänge, rot gepunktete Pfeile: mögliche, aber noch nicht bewiesene Phasenübergänge, blaue Pfeile: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen, Num-*

*mern der Raumgruppen gemäß [Hah 95], (O) Ordnung der Punktgruppe. Beim Übergang von der hexagonalen Elementarzelle in die orthorhombischen Zellen der Raumgruppen Ccmm und Pcmn transformiert sich das Koordinatensystem gemäß* $a_o = a_{1h} + 2a_{2h}$, $b_o = a_{1h}$, $c_o = c_h$. *Beim Übergang von der hexagonalen Elementarzelle in die monoklinen Zellen der Raumgruppen Cc und Pc transformiert sich das Koordinatensystem gemäß* $a_{m'} = a_{1h} + a_{2h}$, $b_{m'} = a_{2h} - a_{1h}$, $c_{m'} = c_h$ *mit einem monoklinen Winkel von ca.* $90^o$ *(pseudoorthorhombische Elementarzelle) [Bha 91]. Bei der monoklinen Raumgruppe* $P112_1$, *der primitiven Aufstellung der Raumgruppe Cc in der Form P11c sowie bei der triklinen Elementarzelle P1 transformiert sich das Koordinatensystem dagegen in der Form* $a_{m/t} = a_{1h}$, $b_{m/t} = a_{2h}$, $c_{m/t} = c_h$ *mit einem Winkel* $\gamma \approx 119.2^o$.

Auch deshalb ist das Strukturmodell der Phase I mit der polaren Raumgruppe $P6_3mc$ sehr unwahrscheinlich. Unter der Voraussetzung der Raumgruppe $P6_3/mmc$ stellt Phase I die Paraphase des $KLiSO_4$ dar, deren Fehlordnung alle Tetraederorientierungen der Phasen II, III, IV und V (und wiederum aller Untergruppen ihrer Raumgruppen) umfaßt.

Der Phasenübergang zwischen einer fehlgeordneten $P6_3/mmc$-Phase und einer $Pcmn$-Phase wird außer bei $KLiSO_4$ noch bei mehreren anderen Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen beobachtet, z.B. bei $K_2SO_4$. Weitere Beispiele sind in Kapitel 1 erwähnt. Dieser Übergang läßt sich gruppentheoretisch problemlos nachvollziehen, da die Raumgruppe $Pcmn$ formal aus der $C$-zentrierten Obergruppe $Ccmm$ hervorgeht und diese wiederum als formale Untergruppe vom Index 3 aus der Raumgruppe $P6_3/mmc$.

Anders sieht es beim Phasenübergang II→III von der Raumgruppe $Pcmn$ (Icmm-Strukturtyp) in die geordnete hexagonale Struktur mit der Raumgruppe $P6_3$ (Tridymit-Strukturtyp) aus. Hier handelt es sich nicht um einen reinen Symmetrieabbau, sondern beide Raumgruppen lassen sich lediglich durch die gemeinsame Obergruppe $P6_3/mmc$ in Verbindung bringen. Die $SO_4$-Tetraeder vollziehen daher beim Übergang von Phase II in Phase III nicht nur den Ordnungsvorgang durch das Wegfallen der Spiegelebene aus der Raumgruppe $Pcmn$, sondern zusätzlich einen semirekonstruktiven Umbau in einen anderen konkurrierenden Ordnungszustand. Semirekonstruktive Phasenübergänge wie im Fall III↔II des $KLiSO_4$, die sogar das Aufbrechen bestimmter Bindungen und die Neubildung anderer Bindungen erfordern, werden in Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen äußerst selten beobachtet. Als vergleichbare Beispiele können lediglich $RbLiCrO_4$, $RbLiSeO_4$ und $RbLiBeF_4$ genannt werden, die bei Raumtemperatur ebenfalls in der Raumgruppe $P6_3$ kristallisieren und bei hohen Temperaturen die Raumgruppen $Pc2_1n$ bzw. $Pcmn$ annehmen [Her 81, Gli 78, Chu 72a]. Die bisher einzige Erklärung für derartige Phasenübergänge ist die Erkenntnis von Chung, daß die Stabilitätsbedingungen der Tridymit- und Icmm-Strukturtypen empfindlich von der Zellgeometrie abhängen. Anhand des Verzerrungsindexes $\alpha$, dessen Wert von der Geometrie des Tetraedergerüsts abhängt, ist zu erkennen, ob eine Tridymit-Struktur ($\alpha < 0.959$) oder eine Icmm-Struktur ($\alpha > 0.959$) vorliegt [Chu 72a] (vgl. 1.3). Beim $KLiSO_4$ beträgt der Verzerrungsindex in Phase III bei Raumtemperatur $\alpha = 0.941$ [Chu 72a] und steigt mit zunehmender Temperatur fortlaufend an. Beim Erreichen der Übergangstemperatur III→II überschreitet er den kritischen Punkt, ab dem die Icmm-Struktur stabiler ist.

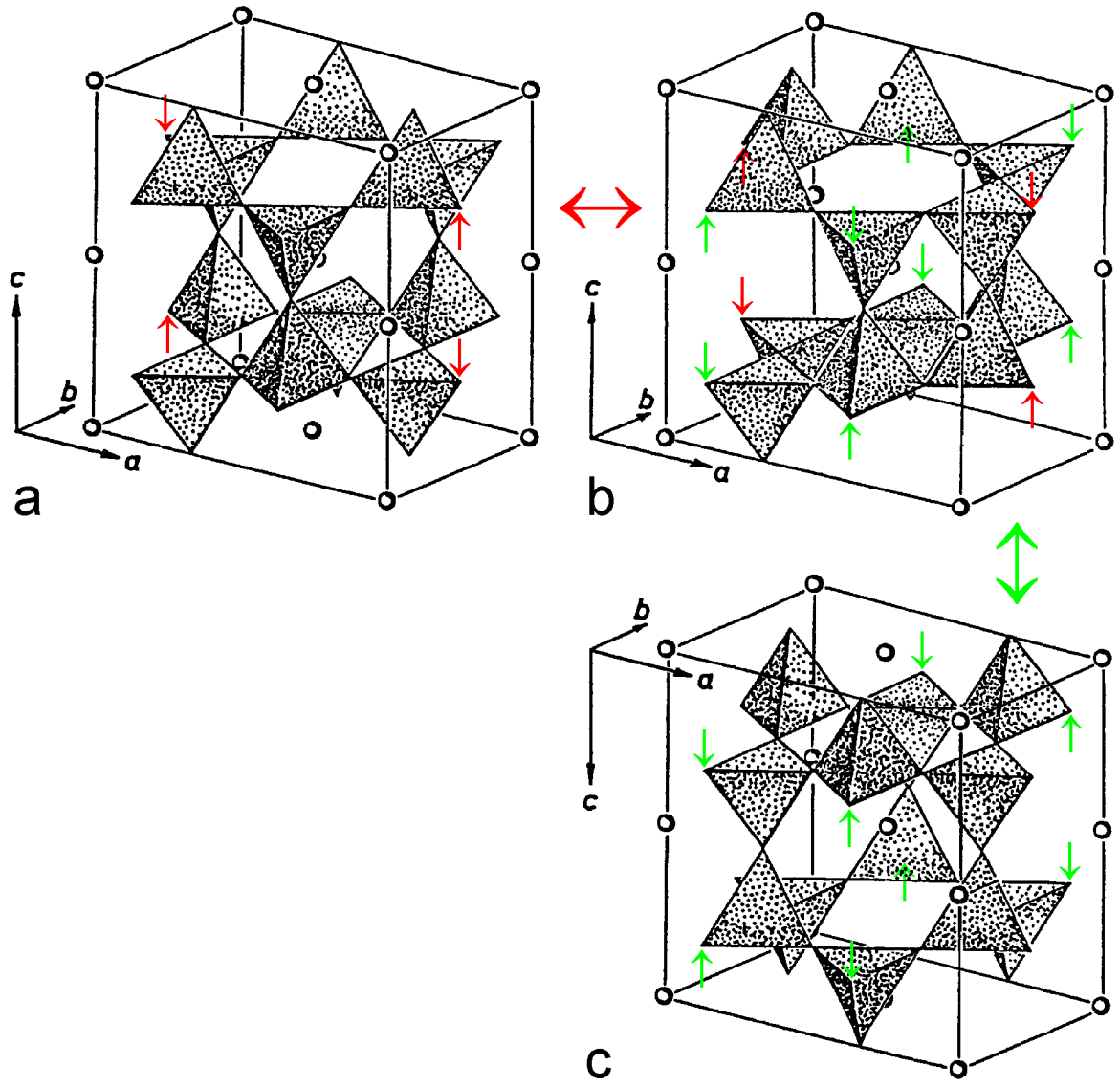



*Abbildung 7.2: Durch Pfeile gekennzeichnetes Prinzip der Tetraederbewegungen beim Phasenübergang „Tridymit-Typ ↔ Icmm-Typ ↔ Tridymit-Typ“. Die Bildsequenz a→b→a entspricht einem Umwandlungszyklus ohne Polaritätsumkehr und die Sequenz a→b→c entspricht einem Umwandlungszyklus mit Polaritätsumkehr der Tridymit-Struktur.*

*Hinweise: Insgesamt klappen sowohl bei a↔b als auch bei b↔c 50 % aller Tetraeder um. Davon sind die beim $KLiSO_4$ abwechselnd miteinander verknüpften $SO_4$- und $LiO_4$-Gruppen zu jeweils gleichen Anteilen betroffen. Daß es in der Abbildung im ersten Fall (a↔b) vier und im zweiten Fall (b↔c) acht Tetraeder sind, ist dadurch bedingt, daß vollständige Sechserringe und somit mehr als die in einer Elementarzelle enthaltenen acht Tetraeder dargestellt sind. Weiterhin ist zu beachten, daß der Ursprung der in 6.3 und 6.5 angegebenen Elementarzellen in Bezug auf Abbildung 7.2 b um $x = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{1}{4}$ verschoben ist. Die hexagonalen Zellen sind in Abbildung 7.2 a und c orthorhombisch aufgestellt.*

Im Hinblick auf den semirekonstruktiven „Umklappvorgang“ beim Phasenübergang III↔II ist anzumerken, daß sich die Tetraeder beim Ausrichten in ihre antiparallele Orientierung nicht um $180^o$, sondern „nur“ um etwa $70^o$ drehen müssen. Dies gilt selbst dann, wenn sich die Polarität des gesamten Kristalls während des Umwandlungszyklus III→II→III umkehrt. Abbildung 7.2 verdeutlicht die Umklappvorgänge in der idealisierten Darstellung der Tridymit- und Icmm-Strukturen, in der keine Fehlordnungen und verschiedenartige Tetraedertypen berücksichtigt sind (vgl. Abbildung 1.1.1). Ein Umklappen der Tetraeder um „nur“ $70^o$ erklärt, daß der Phasenübergang III↔II überhaupt möglich ist und die Kristalle dabei nicht zerstört werden.

Die orthorhombische *Pcmn*-Struktur der Phase II mit zweifach fehlgeordneten Tetraedern ist für Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen nicht ungewöhnlich. Einige Beispiele wurden in Kapitel 1 erwähnt und insbesondere wird nochmals auf den Vergleich mit der isostrukturellen Phase I des $RbLiSO_4$ in 6.5 hingewiesen. Der fehlgeordnete Spitzensauerstoff O1 befindet sich in der *Pcmn*-Struktur von $KLiSO_4$ nicht mehr in einem ideal gleichseitigen, sondern in einem deformierten Dreieckspotential. Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer der drei Eckpositionen steigt an. Dies ist am besten anhand der Fourier-Synthesen in Abschnitt 6.3.2 zu sehen. Die entsprechende Struktur des gleichen Typs ohne die zweifache Fehlordnung der Tetraeder mit der Raumgruppe $Pc2_1n$ wird bei Me(I)Me(II)$BX_4$-Verbindungen ebenfalls häufig beobachtet. Allerdings ist kein Fall einer fehlgeordneten $Pc2_1n$-Struktur bekannt. Nicht zuletzt aus diesem Grund ist diese Raumgruppe für $KLiSO_4$ II äußerst unwahrscheinlich.

Die am häufigsten untersuchte und am genauesten bekannte $P6_3$-Tridymitstruktur der Phase III kommt auch in anderen Verbindungen vor, z.B. in den Raumtemperaturphasen von Kalsilit, $RbLiSeO_4$ und $KLiBeF_4$. Weitere Beispiele sind bei Chung aufgeführt [Chu 72a]. Der fehlgeordnete Spitzensauerstoff des $KLiSO_4$ wurde anhand dieser Phase sehr sorgfältig untersucht. Er befindet sich – ebenso wie in Phase I – in einem dreieckförmigen Potential, dessen Schwerpunkt auf der dreizähligen Achse, d.h. der speziellen Lage liegt. Bei der Strukturverfeinerung von Röntgendaten konnte die Sauerstoff-Fehlordnung gut durch eine dreifache Aufspaltung um die spezielle Lage in Verbindung mit anisotropen thermischen Auslenkungen angenähert werden. Die Ergebnisse der Neutronenstreuung und die von Schulz *et al.* [Sch 85] vorgenommene Potentialbestimmung zeigen, daß sich diese Fehlordnung aus einer geringen statischen Komponente und einer stärker ins Gewicht fallenden dynamischen Komponente zusammensetzt. Dies gilt offensichtlich auch für die Phasen I, II und IV.

Die Struktur der Phase IV ist ebenfalls aus der Literatur bekannt und zweifelsfrei bestimmt. Die Fehlordnung des Spitzensauerstoffs ändert sich beim Phasenübergang III↔IV nicht. Lediglich die Orientierungszustände der $SO_4$-Tetraeder um die *c*-Achse sind für den Übergang von der hexagonalen zur trigonalen Symmetrie verantwortlich. Anschaulich sind die Veränderungen bei diesem Phasenübergang gut nachzuvollziehen. Die Gruppenbeziehung läßt sich über den Umweg der gemeinsamen Obergruppe $P6_3mc$ herstellen. Die Ursache, d.h. die treibende Kraft für diesen Phasenübergang, ist jedoch bis jetzt noch nicht bekannt. Im Kalsilit ($KAlSiO_4$) wurden Anzeichen für einen analogen Phasenübergang $P6_3 \leftrightarrow P31c$ beobachtet [Car 96].

Phase V ist wie Phase II ferroelastisch. Ihre monokline Symmetrie wurde mehrfach zweifelsfrei nachgewiesen. Hinsichtlich der Raumgruppe konnte jedoch noch nicht zwischen den beiden Möglichkeiten *Cc* (bei spezieller Aufstellung auch in der primitiven $P11c$-Zelle beschreibbar, s. [Bha 91] und Abbildung 5.5.7) und $P112_1$ unterschieden werden. Die Raumgruppe *Cc* ist die direkte Untergruppe von $P31c$. In diesem Fall wäre der Phasenübergang IV↔V des $KLiSO_4$ durch eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung charakterisiert. Dies ist als wahrscheinlich anzusehen, da der Phasenübergang IV↔V – ganz im Gegensatz zum Phasenübergang III↔IV – ohne besondere kinetische Hemmungen abläuft, aber der Übergang von Phase III nach Phase V nur über den langsamen Zwischenschritt III↔IV erreicht werden kann. Wäre die Raumgruppe der Phase V $P112_1$, so läge eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung zu Phase III vor. In diesem Fall wäre nicht einzusehen, warum die Phasenumwandlung III↔V beim schnellen Abkühlen auf Temperaturen unter 190 K nicht direkt, d.h. ganz ohne den Zwischenschritt über Phase IV, und mit einer schnellen Umwandlungskinetik ablaufen sollte.

Die dynamische Fehlordnung des Spitzensauerstoffs O1 und das dreieckförmige Potential, in dem er sich in Phase IV und den darüberliegenden Phasen befindet, sind in Phase V nicht mehr vorhanden. In beiden genannten Raumgruppen muß der Sauerstoff O1, bedingt durch die monokline Symmetrie, eine geordnete Lage annehmen und es liegt keinerlei Fehlordnung mehr vor (vgl. [Per 92, Bha 86a, Bha 91]).

Unterhalb der Phase V wurden zwar verschiedene Hinweise auf weitere Phasenübergänge gefunden, jedoch sind bei den bisherigen Experimenten keine veränderten Auslöschungsbedingungen oder Reflexaufspaltungen (vgl. 1.3), sondern lediglich Intensitätsveränderungen der Reflexe nachgewiesen worden. Dies könnte bedeuten, daß ein Phasenübergang $Cc \leftrightarrow P112_1$ auftritt, der eventuell sehr träge ablaufen könnte. Einige der in 1.3 erwähnten experimentellen Beobachtungen deuten auf noch einen weiteren Phasenübergang hin, der sogar zu einer triklinen Symmetrie führen könnte. Zur Klärung sind neue Röntgenanalysen oder Neutonenbeugungs-Experimente an Einkristallen notwendig, wobei erstens auf eine sehr langsame Abkühlrate geachtet werden müßte und zweitens eine Möglichkeit von Vorteil wäre, den Kristall unter uniaxialem Druck möglichst unverzwillingt in die ferroelastische(n) Tieftemperaturphase(n) (V, VI ?, VII ?) umzuwandeln.

# Kapitel 8

# Zusammenfassung

Diese Arbeit wurde mit dem Ziel durchgeführt, die ungewöhnliche und in der Literatur äußerst kontrovers diskutierte Polymorphie des Kaliumlithiumsulfats zu analysieren und zu verstehen.

Beim Vergleich der bisher über diese Verbindung erschienenen mehr als 200 Publikationen war festzustellen, daß die meisten Widersprüche durch unzureichende Beachtung oder falsche Interpretation von Effekten durch Umwandlungszwillinge, die sich als Folge der strukturellen Phasenübergänge bilden, zustande kamen. Die ausgeprägte Hysterese und die träge Kinetik des Phasenübergangs III↔IV (und eventuell weiterer Phasenübergänge mit träger Kinetik bei tiefen Temperaturen) führen bei experimentellen Untersuchungen häufig zu mehrphasigen Proben bzw. zu einem verspäteten Einsetzen der Phasenumwandlungen. Diese Probleme wurden bei der Durchführung und Auswertung der in der Literatur beschriebenen Experimente häufig nicht ausreichend beachtet.

Ein weiteres Problem, das speziell die Hochtemperaturphasen II und I dieser Verbindung betrifft, sind die ungewöhnlich stark ausgeprägten Fehlordnungen der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder, die zu Schwierigkeiten bei der Strukturanalyse führen. Auf diese beiden Hochtemperaturphasen – insbesondere auf die in der Literatur am widersprüchlichsten diskutierte Phase II – wurde der Schwerpunkt der für diese Arbeit vorgenommenen Experimente gelegt.

Insgesamt konnten während der im Temperaturbereich zwischen 140 K und dem Schmelzpunkt bei 989 K vorgenommenen experimentellen Untersuchungen vier Phasenübergänge des $KLiSO_4$ eindeutig bewiesen und Behauptungen, daß in diesem Temperaturbereich noch weitere Phasenübergänge stattfinden, widerlegt werden. Ebenfalls wurden die Kristallstrukturen der beiden Hochtemperaturphasen II und I bestimmt.

Das erste zentrale Thema dieser Arbeit war die experimentelle Charakterisierung der Umwandlungsdomänen und der Phasengrenzen im Verlauf der Phasenumwandlungen III↔II, II↔I, III↔IV und IV↔V. Zu diesem Zweck wurden optische *in situ*-Abbildungen von Kristallplatten mit polarisiertem Licht angefertigt und röntgentopographische *in situ*-Untersuchungen mit polychromatischer Synchrotronstrahlung in den Temperaturbereichen dieser Phasenübergänge durchgeführt. Die dazu erforderlichen großen und sehr perfekten Kristalle wurden aus wässriger Lösung gezüchtet. Die Domänen der Phase III wurden ergänzend mit polaritätsempfindlichen Methoden untersucht.

Die makroskopischen Phasengrenzen III↔II und II↔I orientieren sich etwa entlang den Umwandlungsisothermen. Auf Detailaufnahmen mit ausreichender Vergrößerung wurden darüber hinaus an einigen Stellen die energetisch bevorzugten deformationsfreien Orientierungen dieser Phasengrenzen sichtbar. Im Falle des Phasenübergangs III↔II trat eine Hysterese von etwa 10 K auf. In Phase II konnte die Ausbildung dreier ferroelastischer Domänenzustände bewiesen werden, wobei sich die Anordnung der Domänen nach den Phasenübergängen III→II und I→II unterscheidet. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, daß antipolare Wachstumsdomänen der Phase III mit dem Zwillingsgesetz $m \perp [001]$ (d.h. Inversionszwillinge) nach der vollständigen Phasenumwandlung in Phase II und der anschließenden Rückumwandlung in Phase III verschwinden und stattdessen neue Domänen gleicher Polarität mit dem Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ entstehen. Dies ist, unabhängig von den Ergebnissen der Strukturanalyse, ein Hinweis darauf, daß die Struktur in Phase II ihre in Phase III vorhandene Polarität bezüglich der $c$-Achse verliert und daß in der Strukturmetrie der Phase II außerdem eine Spiegelebene parallel zur $c$-Achse auftritt. Der Phasenübergang III↔II ist mit einem Wechsel zwischen dem Tridymit- und dem Icmm-Strukturtyp verbunden. Thermische Analysen ergaben, daß die Umwandlungsenthalpie durch diese drastischen Veränderungen im Tetraedergerüst wesentlich größer ist, als die der anderen Phasenübergänge von $KLiSO_4$, sowie aller Phasenübergänge von $NH_4LiSO_4$ und $RbLiSO_4$.

Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen zeigten, daß der Phasenübergang III→IV in perfekten lösungsgezüchteten Kristallen eine außerordentlich träge Kinetik aufweist und die Phase III selbst bei Temperaturen von 140 K noch metastabil nachweisbar ist. Etwas schneller lief dieser Phasenübergang in der unmittelbaren Nähe von Versetzungen ab. Die Hysterese des Phasenübergangs III↔IV betrug auch hier noch ca. 70 K. Demgegenüber lief der Phasenübergang IV↔V sehr schnell und ohne eine auffällige Hysterese ab. Daß die Kristalle bei vielen in der Literatur beschriebenen Tieftemperaturexperimenten mehrphasig waren, ist daher besonders auf die Trägheit des Phasenübergangs III→IV zurückzuführen. Es bestätigte sich, daß die Wachstumszwillinge der Phase III nach allen Umwandlungszyklen bei tiefen Temperaturen unverändert wieder erscheinen und nur sehr wenige zusätzliche Domänen mit dem Zwillingsgesetz $m \parallel [001]$ entstehen. Eine Klärung, ob und welche Phasenübergänge bei Temperaturen unterhalb von 140 K vorkommen sowie die zweifelsfreie Strukturbestimmung der Phase V erfordern weitere experimentelle Untersuchungen.

Die bevorzugten Orientierungen der Domänengrenzen in den Phasen II bis V des Kaliumlithiumsulfats wurden unter strukturellen Gesichtspunkten interpretiert und modelliert. Bis auf spezielle Ausnahmen entstehen deformationsfreie Grenzflächen mit niedrigen Grenzflächenenergien („low-energy boundaries“).

Mit Hilfe Synchrotron-Laue-topographischer Analysen an lösungsgezüchteten $NH_4LiSO_4$-Kristallplatten konnte festgestellt werden, daß sich die Phasengrenze des ferroelektrisch-paraelektrischen Übergangs II↔I dieser Verbindung bevorzugt entlang ihren deformationsfreien Richtungen anordnet und aus diesem Grund unter bestimmten experimentellen Bedingungen eine zickzackförmige Anordnung ausbildet. Die Existenz einer inkommensurablen Zwischenphase wie im Falle des $RbLiSO_4$ konnte ausgeschlossen werden.

Das zweite zentrale Thema der Arbeit war die Strukturanalyse der Phasen II und I des $KLiSO_4$. Hierzu wurden mehrere Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen, die in den meisten Fällen verzwillingt waren, durchgeführt. Um die Fehlordnung der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder möglichst detailliert charakterisieren zu können, wurden zusätzlich Neutronenbeugungsexperimente an Einkristallen und Pulverproben vorgenommen.

Zur Vorabcharakterisierung der Kristalle wurde ihre Struktur zunächst in Phase III analysiert. Hierbei ergab sich, daß die leichte, überwiegend dynamische Fehlordnung der Sauerstoffatome besser durch anharmonische Auslenkungen beschrieben wird, als durch ein Modell mit dreifach aufgespaltenem Spitzensauerstoff O1.

Die Raumgruppe der Phase II konnte als *Pcmn* bestimmt werden und die Atomkoordinaten und mittleren Auslenkungsparameter aller Atome wurden verfeinert. Die $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder sind aufgrund der Spiegelebene zweifach fehlgeordnet und es ist zusätzlich eine Sauerstoff-Fehlordnung, ähnlich wie in Phase III, überlagert. Insgesamt sind die mittleren Auslenkungen der Sauerstoffatome, insbesondere die des Spitzensauerstoffs O1, außergewöhnlich hoch. Ein direkter Vergleich der Kristallstrukturen des $KLiSO_4$ II und des $RbLiSO_4$ I, dessen Struktur ebenfalls die Raumgruppe *Pcmn* und zweifach fehlgeordnete Tetraeder besitzt, bewies, daß beide Phasen isostrukturell sind. Die Analyse mehrerer Datensätze, die von beiden Verbindungen bei etwa gleichen Temperaturen gemessen wurden, ergab, daß die Fehlordnung des Spitzensauerstoffs und ihr Effekt auf die Basissauerstoffe in der etwas größeren Elementarzelle des $RbLiSO_4$ aufgrund des in 6.5 diskutierten Bindungslängenproblems schwächer ausgeprägt ist.

Für die Phase I des $KLiSO_4$ konnte die Raumgruppe $P6_3/mmc$ und damit eine vierfache Fehlordnung der $SO_4$- und $LiO_4$-Tetraeder als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Dies bedeutet, daß auch die Lithium- und Schwefelatome zweifach fehlgeordnet sind und nur die Kaliumatome geordnet bleiben. Die Differenzierung zwischen den beiden in Frage kommenden Strukturmodellen mit den Raumgruppen $P6_3/mmc$ bzw. $P6_3mc$ konnte ausschließlich aufgrund der Interpretation von Bindungslängen und Tetraedergeometrien vorgenommen werden, da die *R*-Werte der Strukturverfeinerungen bei beiden Modellen keine signifikanten Unterschiede aufwiesen. Auch in Phase I ist zusätzlich eine vorwiegend dynamische Fehlordnung des Spitzensauerstoffs wie in den Phasen II bis IV vorhanden. Ihre mittlere Amplitude steigt mit zunehmender Temperatur von Phase IV bis Phase I an. Ein sprunghafter, besonders deutlicher Anstieg ist mit dem Phasenübergang III→II verbunden.

In den Phasen II und I konnte eine ausgeprägte quasielastische Streuung von Neutronen nachgewiesen werden, die den überwiegend dynamischen Charakter der Fehlordnungen beweist. Sie war mit schwächerer Intensität auch aufgrund der leichten Sauerstoff-Fehlordnung in Phase III zu beobachten.

# Literaturverzeichnis


[Abb 93] B. Abboud, F. M'Bama, R. Le Bihan, A. Michelet
Ferroelectrics **140** (1993), 139-144

[Abe 85] L. Abello, K. Chhor, C. Pommier
J. Chem. Thermodynamics **17** (1985), 1023-1034

[Abe 87] L. Abello, K. Chhor, C. Pommier
J. Chem. Thermodynamics **19** (1987), 797-808

[Ahm 96] S.A. Ahmed
phys. stat. sol. (b) **195** (1996), 113-118

[Aiz 69] K. Aizu
J. Phys. Soc. Jap. **27** (1969), 387-396

[Aiz 70] K. Aizu
J. Phys. Soc. Jap. **28** (1970), 706-716

[Ala 81] S. Alam, J.P. Srivastava
Spectrochimica Acta **37 A** (1981), 183-187

[Ale 89] K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov, D.H. Blat, A.I. Kruglik, P.V. Klevtsov, I.N. Flerov
Ferroelectrics **95** (1989), 3-7

[Ale 91] K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov
Ferroelectrics **117** (1991), 331-345

[Ale 93] K.S. Aleksandrov
Crystallogr. Rep. **38** (1993), 67-73

[And 62] R. Ando
J. Phys. Soc. Jap. **17** (1962), 937-940

[Arn 81] H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnus, J. Bethke, G. Heger
Acta Cryst. **B37** (1981), 1643-1651

[Aro 90] A.K. Arora, T. Sakuntala
Solid State Comm. **75** (1990), 855-859

[Aro 92] A.K. Arora, T. Sakuntala
J. Phys: Condens. Matter **4** (1992), 8697-8706

[Bad 90] Y.A. Badr, S.B. El-Guiziri
J. Phys. Chem. Solids **51** (1990), 421-423

[Bal 84] A.M. Balagurov, B.N. Savenko, M. Dlouha, S. Vratislav, Z. Jirac
phys. stat. sol. (a) **83** (1984), K117-K121

[Bal 86] A.M. Balagurov, B. Mroz, N.C. Popa, B.N. Savenko
phys. stat. sol. (a) **96** (1986), 25-31

[Ban 80] M.L. Bansal, S.K. Deb, A.P. Roy, V.C. Sahni
Solid State Comm. **36** (1980), 1047-1050

[Ban 84] M.L. Bansal, A.P. Roy
Phys. Rev. B **30** (1984), 7307-7309

[Bec 74] P.J. Becker, P. Coppens
Acta Cryst. **A30** (1974), 129-153

[Bec 75] P.J. Becker, P. Coppens
Acta Cryst. **A31** (1975), 417-425

[Bec 77] P.J. Becker, P. Coppens
Acta Cryst. **A33** (1977), 243-249

[Bec 92a] R.A. Becker, R. Docherty, A. El-Korashy, H-D. Jennissen, H. Klapper, K.J. Roberts
Phase Transitions **39** (1992), 171-183

[Bec 92b] G. Beckers
Diplomarbeit (1992), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Beh 91] M. Behruzi, F.D. Scherberich, Th. Hahn
Materials Science Forum **79-82** (1991), 433-438

[Bet 86] J. Bethke
Dissertation (1986), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen
und IFF, Forschungszentrum Jülich

[Bha 84] S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira, R. Chidambaram
Acta Cryst. **C40** (1984), 1648-1651

[Bha 85] S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira, R. Chidambaram
Solid State Comm. **53** (1985),197-200

[Bha 86a] S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira
Ferroelectrics **69** (1986), 241-251

[Bha 86b] S. Bhakay-Tamhane, C. Karunkaran, S.N. Vaidya
High Temperatures-High Pressures **18** (1986), 91-94

[Bha 91] S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira, R. Chidambaram
Phase Transitions **35** (1991), 75-98

[Bha 95a] H.L. Bhat, H. Klapper, K.J. Roberts
J. Appl. Cryst. **28** (1995), 168-188

[Bha 95b] H.L. Bhat, G.F. Clark, H. Klapper, K.J. Roberts
J. Phys. D: Applied Physics **28** (1995), A23-A26

[Bil 88] H. Bill, Y.R. Sekhar, D. Lovy
J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988), 2795-2804

[Bli 29] H. Blittersdorf
Z. Krist. **71** (1929), 141-168

[Bor 94] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, A.K. Radzhabov
phys. stat. sol. (b) **181** (1994), 337-343

[Bor 97] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, M.Ya. Vinogradova
phys. stat. sol. (b) **199** (1997), 51-57

[Bou 86] C. Boulesteix, B. Yangui, M. Ben Salem, C. Manolikas, S. Amelinckx
J. Physique **47** (1986), 461-471

[Bra 25] A.J. Bradley
Phil. Mag. **49** (1925), 1225-1237

[Bre 81] T. Breczewski, T. Krajewski, B. Mroz
Ferroelectrics **33** (1981), 9-12

[Bre 84] T. Breczewski, P. Piskunowicz, G. Jaroma-Weiland
Acta Physica Polonica **A66** (1984), 555-560

[Bue 54] M.J. Buerger
Am. Mineral. **39** (1954), 600-614

[Bur 86] L.A. Bursill, Peng Ju Lin
Ferroelectrics **70** (1986), 191-203

[Cac 84] R. Cach, P. Tomaszeswski, P. Bastie, J. Bornarel
Ferroelectrics **53** (1984), 337-340

[Cac 85] R. Cach, P.E. Tomaszewski, J. Bornarel
J. Phys. C: Solid State Phys. **18** (1985), 915-923

[Car 96] M.A. Carpenter, D. Cellai
Am. Mineral. **81** (1996), 561-584

[Car 95] A. Carton, F. Sobron, S. Bolado, J.I. Gerboles, S. Quintero
J. Chem. Eng. Data **40** (1995), 976-991

[Car 90] C.A.M. Carvalho, Y. Epelboin
Acta Cryst. **A46** (1990), 449-459

[Cha 87] S.L. Chaplot, K.R. Rao
Phys. Rev. B **35** (1987), 9771-9779

[Che 89] R.H. Chen, R.T. Wu
J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989), 6913-6920

[Che 97] R.H. Chen, R-J. Wang
Phase Transitions **62** (1997), 199-207

[Chh 89] K. Chhor, L. Abello, C. Pommier
J. Phys. Chem. Solids **50** (1989), 423-428

[Chu 72a] S.J. Chung
Dissertation (1972), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Chu 72b] S.J. Chung, Th. Hahn
Acta Cryst. **A28** (1972), S57-S58

[Cop 70] P. Coppens, W.C. Hamilton
Acta Cryst. **A26** (1970), 71-83

[Cza 91] M. Czajkowski, M. Drozdowski, M. Kozielski
Ferroelectrics **124** (1991), 403-408

[Des 95] A. Desert, A. Gibaud, A. Righi, U.A. Leitato, R.L. Moreira
J. Phys: Condens. Matter **7** (1995), 8445-8452

[Doc 88] R. Docherty, A. El-Korashy, H-D. Jennissen, H. Klapper, K.J. Roberts, T. Scheffen-Lauenroth
J. Appl. Cryst. **21** (1988), 406-415

[Doh 88] H. Dohata, S. Kawada
J. Phys. Soc. Jap. **57** (1988), 4284-4287

[Dol 69] W.A. Dollase
Acta Cryst. **B25** (1969), 2298-3302

[Don 89] L.I. Dontzova, N.A. Tikhomirova, L.A. Shuvalov
Ferroelectrics **97** (1989), 87-124

[Dov 97] M.T. Dove
Am. Mineral. **82** (1997), 213-244

[Ech 90] P. Echegut, M.A. Pimenta, G. Hauret, F. Gervais
Ferroelectrics **109** (1990), 45-50

[Eck 88] G. Eckold, Th. Hahn, O. Blaschko, G. Krexner
Z. Krist. **182** (1988), 69-72

[Efi 86] V.N. Efimov
Izvestia Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. **50** (1986), 365-368

[Eib 88] O. Eibl, P. Pongratz, P. Skalicky
Phil. Mag. B **57** (1988), 521-534

[Eys 85] W. Eysel, H.H. Höfer, K.L. Kleester, Th. Hahn
Acta Cryst. **B41** (1985), 5-11

[Far 89] R. Farhi, F. Coudin
J. Phys.: Condens Matter **1** (1989), 6951-6958

[Fil 86] J. M. Filho, J.E. Moreira, F.E.A. Melo, F.A. Germano, A.S.B. Sombra
Solid State Comm. **60** (1986), 189-193

[Fis 60] H.F. Fischmeister, A. Rönnquist
Arkiv för Kemi **35** (1960), 393-396

[Flo 97] N. Floquet, C.M. Valot, M.T. Mesnier, J.C. Niepce, L. Normand,
A. Thorel, R. Kilaas
J. Phys. III France **7** (1997), 1105-1128

[Fon 83] C.H.A. Fonseca, G.M. Ribeiro, R. Gazzinelli, A.S. Chaves
Solid State Comm. **46** (1983), 221-225

[Fre 83] F. Frey, H. Jagodzinski, A. Pietraszko, C. Zeyen
Solid State Comm. **46** (1983), 557-560

[Fre 84] R. Frech, D. Teeters
J. Phys. Chem. **88** (1984), 417-420

[Fuj 84a] S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino
Physics Letters **104 A** (1984), 42-43

[Fuj 84b] S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino, P.S. Narayanan
J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984), L35-L37

[Fuj 85] S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino
J. Phys. D: Appl. Phys. **18** (1985), L135-L137

[Gaf 96] M.A. Gaffar, A. Abu El Fadl, G.A. Mohamed
Physica **B 217** (1996), 274-284

[Gan 87] F. Ganot, B. Kihal, C. Dugautier, R. Farhi, P. Moch
J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987), 4491-4503

[Gan 89] F. Ganot, R. Farhi, C. Dugautier, P. Moch
Phys. Rev. B **40** (1989), 273-284

[Ger 82] X. Gerbaux, J. Mangin, A. Hadni, D. Perrin, C.D. Tran
Ferroelectrics **40** (1982), 53-59

[Ges 82] K. Gesi, Y. Tominaga, H. Urabe
Ferroelectrics Letters **44** (1982), 71-75

[Gli 78] J. Glinnemann, Th. Hahn
JCPDS-Karteikarten 28-586 (1978) und 31-742 (1981)

[God 96] L. Godfrey, J. Philip
Phys. Rev. B **54** (1996), 15708-15713

[Gol 26] V.M. Goldschmidt: *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. II-VIII.*
Skrifter ugit av Det Norske, Videnskaps-Akademi, Oslo (1926), 127-139

[Gon 97] C. Gonzalez-Silgo, X. Solans, C. Ruiz-Perez, M.L. Martinez-Sarrion
J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997), 2657-2669

[Gou 85] K. Gouhara, N. Kato
J. Phys. Soc. Jap. **54** (1985), 1882-1889

[Gri 97] S.A. Gridnev, A.A. Khodorov
Ferroelectrics **199** (1997), 279-285

[Hah 55] Th. Hahn, M.J. Buerger
Z. Krist. **106** (1955), 308-338

[Hah 69] Th. Hahn, G. Lohre, S.J. Chung
Die Naturwissenschaften **56** (1969), 459

[Hah 95] Th. Hahn (Editor)
*International Tables for Crystallography Vol. A: Space-Group-Symmetry*
Fourth, revised edition (1995), Kluwer Academic Publishers

[Hah 99] Th. Hahn, V. Janovec, H. Klapper
Ferroelectrics **222** (1999), 269-280

[Hal 88] K. Haller, P. Truusalu
J. Molecular Structure **175** (1988), 129-134

[Ham 95] A.E. Hamed, Y.M. Abd. El-Aziz, N.K. Madi, M.E. Kassem
Physica **B 216** (1995), 116-120

[Ham 65] W.C. Hamilton
Acta Cryst. **18** (1965), 502-510

[Has 89] K. Hasebe, T. Asahi
Ferroelectrics **96** (1989), 63-66

[Has 90] K. Hasebe, T. Asahi
Phys. Rev. B **41** (1990), 6794-6800

[Hat 73] J. Hatano, F. Suda, H. Futama
Japan. J. Appl. Phys. **12** (1973), 1644-1645

[Hat 89] J. Hatano, F. Aikawa
Ferroelectrics **96** (1989), 231-236

[Hed 89] A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud, G. Godefroy
Acta Cryst. **B45** (1989), 370-378

[Heg 84] G. Heger, W.F. Kuhs, S. Massing
Revue Phys. Appl. **19** (1984), 735-738

[Her 81] N. Herres, H. Klapper
JCPDS-Karteikarten 31-1194 und 31-741 (1981)

[Hid 92] T. Hidaka
Phys. Rev. B **45** (1992), 440-443

[Hil 84] B. Hilczer, K-P. Meyer, L. Szczesniak
Ferroelectrics **55** (1984), 201-204

[Hil 75] B.O. Hildmann, Th. Hahn, L.E. Cross, R.E. Newnham
Applied Phys. Letters **27** (1975), 103-104

[Hil 78a] B.O. Hildmann, H. Klapper, Th. Hahn
Z. Krist. **146** (1978), 153-154

[Hil 78b] B.O. Hildmann, Th. Hahn, L.E. Cross
Acta Cryst. **A34** Suppl. (1978), S315

[Hil 80] B.O. Hildmann
Dissertation (1980), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Hil 83] B.O. Hildmann, Th. Hahn, G. Heger, H. Guth
Z. Krist. **162** (1983), 101-103

[Hil 53] M.E. Hilmy
Am. Mineral. **53** (1953), 118-135

[Hir 76] F.L. Hirshfeld
Acta Cryst. **A32** (1976), 239-244

[Hol 58] W.T. Holser
Z. Krist. **110** (1958), 249-265

[Hos 58] S. Hoshino, K. Vedam, Y. Okaya, R. Pepinsky
Phys. Rev. **112** (1958), 405-412

[Hos 94] M. Abul Hossain, J.P. Srivastava, P.K. Khulbe, Lathika Menon, H.D. Bist
J. Phys. Chem. Solids **55** (1994), 85-90

[Hua 96] X.R. Huang, S.S. Jiang, W.J. Liu, X.S. Wu, D. Feng, Z.G. Wang,
Y. Han, J.Y. Wang
J. Appl. Cryst. **29** (1996), 371-377

[Isk 84] I.M. Iskornev, I.N. Flerov, M.V. Gorev, L.A. Kot, V.A. Grankina
Sov. Phys. Solid State **26** (1984), 1926-1927

[Ito 81] K. Itoh, H. Ishikura, E. Nakamura
Acta Cryst. **B37** (1981), 664-666

[Iva 85] N.R. Ivanov
Ferroelectrics **64** (1985), 13-18

[Iva 87] N.R. Ivanov, L.F. Kirpichnikova
Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **51** (1987), 2216-2221

[Izu 84] T. Izumi, T. Kurihama, J. Nitta
J. Appl. Cryst. **17** (1984), 470-475

[Jen 87] H-D. Jennissen, P. Willms, J. Glinnemann, H. Klapper, Th. Hahn
Acta Cryst. **A43** (1987), Suppl. C-84

[Jen 90] H-D. Jennissen
Dissertation (1990), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Kan 86] S.H. Kandil, M.E. Kassem, M.A. El-Gamal, E.F. El-Wahidy
J. Mat. Sci. Lett. **5** (1986), 112-114

[Kan 94] S.H. Kandil, M.E. Kassem, A.M. El-Khatib, T.A. Ramadan, M.M. Darwish
J. Materials Science **29** (1994), 2513-2520

[Kar 83] M. Karppinen, J.O. Lundgren, R. Liminga
Acta Cryst. **C39** (1983), 34-38

[Kas 92] M.E. Kassem
Materials Letters **15** (1992), 162-166

[Kas 94] M.E. Kassem, S.A. Mahmoud, A.E. Hamed
J. Thermal Analysis **42** (1994), 1241-1249

[Kat 95] V. Katkanant, J.R. Hardy
Phys. Rev. B **51** (1995), 137-145 und 146-152

[Kaw 90] K. Kawamura, A. Kuramashi, H. Nakamura, H. Kasano, H. Mashiyama, S. Nakanishi, H. Itoh
Ferroelectrics **105** (1990), 279-284

[Kim 96] J.H. Kim, M. Kim, S-B. Kim, J.H. Hahn
Solid State Comm. **98** (1996), 241-244

[Kir 97] L. Kirste
Diplomarbeit (1997), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Kla 75] H. Klapper
Habilitationsschrift (1975), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Kla 79] H. Klapper, Th. Hahn
Z. Krist. **149** (1979), 173-174

[Kla 87a] H. Klapper, Th. Hahn, S.J. Chung
Acta Cryst. **B43** (1987), 147-159

[Kla 87b] H. Klapper
Prog. Crystal Growth and Charact. **14** (1987), 367-401

[Kla 90] H. Klapper
in *Defect Control in Semiconductors* (1990), 1641-1652;
Editor: K. Sumino, Elsevier Science Publishers

[Kle 87] W. Kleemann, F.J. Schäfer
Solid State Comm. **64** (1987), 1001-1004

[Kon 85] H. Konishi, Y. Noda, Y. Yamada
Jap. J. Appl. Phys. **24** (1985), Suppl. 24-2, 338-340

[Kra 85] T. Krajewski, T. Breczewski, P. Piskunovicz, B. Mroz
Ferroelectrics Letters **4** (1985), 95-99

[Kru 78] A.I. Kruglik, M.A. Simonov, K.S. Aleksandrov
Sov. Phys. Crystallogr. **23** (1978), 274-276

[Kru 79a] A.I. Kruglik, S.V. Misyul, M.A. Simonov
Sov. Phys. Crystallogr. **24** (1979), 333-336

[Kru 79b] A.I. Kruglik, M.A. Simonov, E.P. Zhelezin, N.V. Belov
Sov. Phys. Dokl. **24** (1979), 596-598

[Kub 92] P. Kubinec, W. Schranz, H. Kabelka
J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992), 7009-7020

[Kum 73] P. Kumara Acharya, P.S. Narayanan
Indian J. Pure and Apppl. Phys. **11** (1973), 514-518

[Kun 87] A. Kunishige, H. Mashiyama
J. Phys. Soc. Jap. **56** (1987), 3189-3195

[Kur 86] T. Kurihama, T. Izumi, S. Savada
J. Phys. Soc. Jap. **55** (1986), 2469-2470

[Kur 87] T. Kurihama, T. Izumi, S. Savada
J. Phys. Soc. Jap. **56** (1987), 554-559

[Lan 59] A.R. Lang
J. Appl. Phys. **30** (1959), 1748-1755

[Lau 92] F. Laurell, M.G. Roelofs, W. Bindloss, H. Hsiung, A. Suna, J.D. Bierlein
J. Appl. Phys. **71** (1992), 4664-4670

[Lei 94] U.A. Leitao, A. Righi, P. Burson, M.A. Pimenta
Phys. Rev. B **50** (1994), 2754-2759

[Lem 88] V. Lemos, R. Centoducatte, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, J.E. Moreira, A.R.M. Martins
Phys. Rev. B **37** (1988), 2262-2265

[Lep 61] I.N. Lepeshkov, N.V. Bodaleva, L.T. Kotova
Russian Journal of Inorganic Chemistry **6** (1961), 864-868

[Li 84] Y.Y. Li
Solid State Comm. **51** (1984), 355-358

[Lia 88] J.K. Liang, X.T. Xu, Z. Chai
J. Solid State Chem. **76** (1988), 270-275

[Lim 97a] A.R. Lim, S.H. Park
phys. stat. sol. (a) **163** (1997), 59-65

[Lim 97b] A.E. Lim, S-Y. Jeong
phys. stat. sol. (a) **164** (1997), 673-677

[Lim 98] A.E. Lim, S-Y. Jeong
J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998), 453-458

[Loh 69] G. Lohre
Diplomarbeit (1969), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Loi 80] G.M. Loiacono, M. Delfino, W.A. Smith, M.I. Bell, A. Shaulov, Y.H. Tsuo
Ferroelectrics **23** (1980), 89-96

[Lou 77] S.J. Louisnathan, R.J. Hill, G.V. Gibbs
Phys. Chem. Minerals **1** (1977), 53-69

[Luk 92] K. Lukaszewicz, A. Pietraszko
Pol. J. Chem. **66** (1992), 2057 ff

[Lun 95] A. Lunden
Z. Naturforsch. **50a** (1995), 1067-1076

[Lus 84] Y. Luspin, G. Hauret, A.M. Gillet
Ferroelectrics **61** (1984), 257-263

[Mah 85] S. Mahmoud, E.M. Kassem, H. Müller, E. Hegenbarth
phys. stat. sol. (a) **90** (1985), K135-K138

[Mak 76] Y. Makita, A. Sawada, Y. Takagi
J. Phys. Soc. Jap. **41** (1976), 167-173 und 174-180

[Mar 98] M.L. Martinez Sarrion, L. Mestres, A.A. Bakkali, E.H. Bocanegra
Mat. Res. Bull. **33** (1998), 269-279

[Mar 91] A.R.M. Martins, F.A. Germano, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, J.E. Moreira
Phys. Rev. B **44** (1991), 6723-6727

[Mas 79a] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi, S. Sawada
J. Phys. Soc. Jap. **46** (1979), 1959-1960

[Mas 79b] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi, S. Sawada
J. Phys. Soc. Jap. **47** (1979), 1198-1204

[Mas 85] H. Mashiyama, H-G. Unruh
J. Phys. Soc. Jap. **54** (1985), 822-828

[Mas 93] H. Mashiyama, H. Kasano
J. Phys. Soc. Jap. **62** (1993), 155-162

[Mas 98] H. Mashiyama, J. Wu, F. Shimizu, M. Takashige
J. Phys. Soc. Jap. **67** (1998), 359-360

[Mau 86] M. Maussion, M. Polomska, R. Le Bihan
Ferroelectrics Letters **6** (1986), 41-46

[McC 75] L.E. McCandlish, G.H. Stout, L.C. Andrews
Acta Cryst. **A31** (1975), 245-249

[McG 72] J.A. McGinnety
Acta Cryst. **B28** (1972), 2845-2852

[Meh 81] B.N. Mehrotra
Z. Krist. **155** (1981), 159-163

[Mel 87] F.E.A. Melo, V. Lemos, F. Cerdeira, J. Mendes Filho
Phys. Rev. B **35** (1987), 3633-3636

[Men 85] Q.A. Meng, Q.J. Cao, Z.R. Li
Chinese Phys. Lett. **2** (1985), 481-484

[Mit 75] T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Ito, S. Sawada
J. Phys. Soc. Jap. **39** (1975), 845-846

[Mit 77] T. Mitsui, K. Ito, S. Hirotsu, K. Hamano, S. Sawada
Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **41** (1977), 555-561

[Miy 80] M. Miyake, H. Morikawa, S-I. Iwai
Acta Cryst. **B36** (1980), 532-536

[Moo 95] M. Moore
Radiat. Phys. Chem. **45** (1995), 427-444

[Mor 95] R.L. Moreira, P. Burson, U.A. Leitao, A. Righi, L.C.M. Belo, M.A. Pimenta
Phys. Rev. B **52** (1995), 12591-12600

[Mor 67] B. Morosin, D.L. Smith
Acta Cryst. **22** (1967), 906-910

[Mro 83] B. Mroz, T. Krajewaski, T. Breczewski
Acta Phys. Polonica **A 63** (1983), 445-448

[Mro 89] B. Mroz, J.A. Tuszynski, H. Kiefte, M.J. Clouter
J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989), 783-796

[Mro 90] B. Mroz, J.A. Tuszynski, H. Kiefte, M.J. Clouter
Ferroelectrics **107** (1990), 155-160

[Muk 86] R. Mukhopadhyay, S.K. Paranjpe, S. Bhakay-Tamhane
Solid State Comm. **58** (1986), 203-304

[Mur 88] K. Murthy, S.V. Bhat
J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988), 597-605

[Nac 07] R. Nacken
Neues Jahrbuch Mineralogie, Beil. Bd. **24** (1907), 1-68

[Nak 80] T. Nakamura, S. Kojima, M. Takashige, T. Mitsui
Ferroelectrics **25** (1980), 435-438

[NET 89] NETZSCH Software-Handbuch STA-409
Ausgabe II (1989), Netzsch-Gerätebau GmbH

[Niw 95] A. Niwata, K. Itoh
J. Phys. Soc. Jap. **64** (1995), 4733-4738

[Oji 95] K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada
Acta Cryst. **B51** (1995), 287-293

[Oli 88] A.J. Oliveira, F.A. Germano, J.M. Mendes Filho, F.E.A. Melo, J.E. Moreira
Phys. Rev. B **38** (1988), 12633-12639

[Ort 93] J. Ortega, J. Etxebarria, T. Breczewski
J. Appl. Cryst. **26** (1993), 549-554

[Per 92] G.J. Perpetuo, M.S.S. Dantas, R. Gazzinelli, M.A. Pimenta
Phys. Rev. B **45** (1992), 3163-5170

[Pie 81a] A. Pietraszko
Acta Cryst. **A37** (1981), C-109

[Pie 81b] A. Pietraszko, P.E. Tomaszewski, K. Lukaszewicz
Phase Transitions **2** (1981), 141-150

[Pie 88] A. Pietraszko
Ferroelectrics **79** (1988), 121-125

[Pim 86] M.A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais
J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986), 5519-5527

[Pim 87a] M.A. Pimenta, Y. Luspin, G. Hauret
Solid State Comm. **62** (1987), 275-278

[Pim 87b] M.A. Pimenta, P. Echegut, G. Hauret, F. Gervais
Phase Transitions **9** (1987), 185-203

[Pim 88a] M.A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais, P. Abelard
Solid State Ionics **28-30** (1988), 224-227

[Pim 88b] M.A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais
Ferroelectrics **79** (1988), 303-306

[Pim 89] M.A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspin, G. Hauret, F. Gervais, P. Abelard
Phys. Rev. B **39** (1989), 3361-3368

[Pol 81] M. Polomska, B. Hilczer, M. Michalczyk
Ferroelectrics **39** (1981), 1217-1220

[Pol 82] M. Polomska, N.A. Tikhomirova
Ferroelectrics Letters **44** (1982), 205-211

[Pol 93] M. Polomska, B. Hilczer, R. Le Bihan
Ferroelectrics **140** (1993), 231-238

[Pol 94] M. Polomska, B. Hilczer, J. Baran
J. Mol. Struct. **325** (1994), 105-110

[Pol 77] A.F. Polyshchuk, A.K. Bogdanova
Russ. J. Phys. Chem. **51** (1977), 1195 ff

[Pou 77] H. Poulet, J.P. Mathieu
Solid State Comm. **21** (1977), 421-424

[Qui 83] M. Quilichini, J.P. Pannetier
Acta Cryst. **B39** (1983), 657-663

[Raj 91] H. Rajagopal, V. Jaya, A. Sequeira, R. Chidambaram
Physica **B 174** (1991), 95-100

[Ras 96] S.E. Rasmussen, J.E. Joergensen, B. Lundtoft
J. Appl. Cryst. **29** (1996), 42-47

[Ren 93] B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelmann, A. Heiming, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober, H. Rietschel
Z. Phys. B **90** (1993), 325 ff.

[Rie 84] R. Riesen, G. Widmann
*Thermoanalyse*; Dr. Alfred Hütting Verlag (1984), Heidelberg

[Rig 97] A. Righi, P. Bourson, M.A. Pimenta, R.L. Moreira
Phys. Rev. B **56** (1997), 10722-10725

[Rom 92] N.A. Romanyuk, V.I. Stadnik, V.F. Vakhulovich
Bull. Russ. Acad. Sci. Physics **56** (1992), 1524-1527

[Rou 2000] D. Rouede, Y. Le Grand, P. Rabiller, C. Scherf
Optics Comm. **178** (2000), 225-232

[Sal 93] E.K.H. Salje
*Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*; Student edition
Cambridge University Press (1993), ISBN 0 521 42936 6

[San 83] P.A. Sandomirskii, S.S. Meshalkin, I.V. Rozhdestvenskaya
Sov. Phys. Crystallogr. **28** (1983), 33-35

[San 88a] E. Sandvold, T. Laegreid, K. Fossheim, J.O. Fossum
Phase Transitions **11** (1988), 145-179

[San 88b] H. Sankaran, S.M. Sharma, S.K. Sikka
Solid State Comm. **66** (1988), 7-9

[San 88c] H. Sankaran, S.K. Sikka, S.M. Sharma, R. Chidambaram
Phys. Rev. B **38** (1988), 170-173

[Sap 75] J. Sapriel
Phys. Rev. B **12** (1975), 5128-5140

[Sas 87] M.D. Sastry, A.G.I. Dalvi, M.L. Bansal
J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987), 1185-1192

[Sav 92] B.N. Savenko, D.A. Keen, B. Mroz, D. Sangaa, C.C. Wilson
Physika **B 180 & 181** (1992), 309-311

[Sch 1855] Schabus
*Best. d. Krystallgest. i. chem. Lab. erz. Prod.*; Preisschr. Wien (1855), 15

[Sch 69] K. Schroeder, A. Kvist
Z. Naturforsch. **24 a** (1969), 844-847

[Sch 85] H. Schulz, U. Zucker, R. Frech
Acta Cryst. **B41** (1985), 21-26

[Seb 75] M.T. Sebastian, R.A. Becker, H. Klapper
Proc. 9th Europ. Frequency and Time Forum (1995)

[Sha 69] R.D. Shannon, C.T. Prewitt
Acta Cryst. **B25** (1969), 925-946

[Sha 76] R.D. Shannon
Acta Cryst. **A32** (1976), 751-767

[Sha 79] D.P. Sharma
Pramana **13** (1979), 223-230

[She 97] G.M. Sheldrick
*The SHELX-97 Manual* (1997)

[Shi 77a] H. Shimizu, A. Oguri, N. Yasuda, S. Fujimoto
J. Phys. Soc. Jap. **43** (1977), 349-350

[Shi 91] S. Shin, Y. Tezuka, A. Sugawara, M. Ishigame
Phys. Rev. B **44** (1991), 11724-11733

[Shi 77b] S. Shiozaki, A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi
J. Phys. Soc. Jap. **43** (1977), 1314-1319

[Shi 76] Y. Shiroishi, A. Nakata, S. Savada
J. Phys. Soc. Jap. **40** (1976), 911-912

[Shi 79] Y. Shiroishi, S. Savada
J. Phys. Soc. Jap. **46** (1979), 148-153

[Sim 84] T. Simonson, F. Denoyer, R. Moret
J. Physique **45** (1984), 1257-1261

[Smu 82] F. Smutny, M. Polomska
phys. stat. sol. (a) **82** (1984), K33-K36

[Smu 88] F. Smutny, M. Polomska
Ferroelectrics **79** (1988), 209-212

[Sor 86] G. Sorge, H. Hempel
phys. stat. sol. (a) **97** (1986), 431-440

[Sos 88] I. Sosnowska, W. Bührer, P. Fischer
Ferroelectrics **80** (1988), 237-240

[Sos 90] I. Sosnowska, B. Hilczer, P. Piskunowicz
Solid State Comm. **74** (1990), 1249-1251

[Sou 93] R.C. de Sousa, J.A.C. de Paiva, J. Mendes Filho, A. Sergio Bezerra Sombra
Solid State Comm. **87** (1993), 959-962

[Sri 94] Y. Srinivasa Rao, C.S. Sunandana
Solid State Comm. **90** (1994), 461-464

[Sta 93] V.I. Stadnik, N.A. Romanyuk, V.F. Vakhulovich
Opt. Spectrosc. **75** (1993), 473-475

[Ste 86] W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski, A. Pietraszko
Acta Cryst. **B42** (1986), 11-16

[STO 97] *STOE IPDS Software Manual*
Version 2.87 (1997), STOE & CIE GmbH, Darmstadt

[Sul 97] B.M. Suleiman, M. Gustavsson, E. Karawacki, A. Lunden
J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997), 2553-2560

[Sya 80] U. Syamaprasad, C.P.G. Vallabhan
Solid State Comm. **34** (1980), 899-903

[Sya 82] U. Syamaprasad, C.P.G. Vallabhan
Physics Letters **89 A** (1982), 37-40

[Tan 80] S. Tanisaki, H. Mashiyama, K. Hasebe, Y. Shiroishi, S. Savada
Acta Cryst. **B36** (1980), 3084-3085

[Tan 76] B.K. Tanner
*X-Ray Diffraction Topography*; Pergamon Press (1976)

[Tee 82] D. Teeters, R. Frech
Phys. Rev. B **26** (1982), 5897-5903

[Tik 80] N.A. Tikhomirova, S.A. Pikin, L.A. Shuvalov, L.I. Dontsova, E.S. Popov, A.V. Shilnikov, L.G. Bulatova
Ferroelectrics **29** (1980), 145-156

[Tol 87] J.C. Toledano
Phase Transitions **9** (1987), 89-101

[Tom 79] P.E. Tomaszewski, A. Pietraszko
phys. stat. sol. (a) **56** (1979), 467-472

[Tom 83] P.E. Tomaszewski, K. Lukaszewski
Phase Transitions **4** (1983), 37-46

[Tom 92] P.E. Tomaszewski
Solid State Comm. **81** (1992), 333-335

[Top 88] B. Topic, U. Haeberlen, R. Blinc
Z. Phys. B - Cond. Matt. **70** (1988), 95-99

[Tör 97] R. Tõrneberg, B-E. Mellander
Solid State Ionics **98** (1997), 175-183

[Tra 1892] H. Traube
N. Jahrbuch f. Mineralogie Bd. II (1892), 57-67

[Tra 1894] H. Traube
N. Jahrbuch f. Mineralogie Bd. I (1894), 171-184

[Tus 90] J.A. Tuszynski, B. Mroz, H. Kiefte, M.J. Clouter
Ferroelectrics **107** (1990), 161-166

[van 78] A.J. van den Berg, F. Tuinstra
Acta Cryst. **B34** (1978), 3177-3181

[Var 81] V.M. Varikash, S.V. Rodin
Sov. Phys. Crystallogr. **26** (1981), 116-118

[Ven 96] D.R. Ventura, N.L. Speziali, M.A. Pimenta
Phys. Rev. B **54** (1996), 11869-11872

[Vos 66] N.K. Voskresenskaya, E.I. Banashek
Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR **26** (1966), 111 ff; (zitiert in [You 84])

[Wad 82] V.K. Wadhawan
Phase Transitions **3** (1982), 3-103

[Wap 87] S. Waplak, J. Minge, T. Krajewski
phys. stat. sol. (a) **99** (1987), K27-K30

[Wat 78] A. Watton, E.C. Reynhardt, H.E. Petch
J. Chem. Phys. **69** (1978), 1263-1266

[Wea 84] R.C. Weast (Editor)
*Handbook of Chemistry and Physics*; 64th, Edition (1984)

[Wel 94] T.R. Welberry, A.M. Glazer
J. Appl. Cryst. **27** (1994), 733-741

[Wil 88] P. Willms
Diplomarbeit (1988), Institut für Kristallographie, RWTH Aachen

[Wil 95] A.J.C. Wilson (Editor)
*International Tables for Crystallography Vol. C: Mathematical, Chemical and Physical Tables*; First corrected edition (1995), Kluwer Academic Publishers

[Wul 1890] G. Wulff
Z. Krist. **17** (1890), 592-603

[Wyr 1890] M.G. Wyrouboff
Bull. Soc. Fr. Mineral. **13** (1890), 215-233

[Wys 86] R. Wysolouzil, W.T. Schranz, A.H. Fuith, H. Warhanek
Z. Phys. B - Cond. Matt. **64** (1986), 473-480

[Xu 96] H. Xu, D.R. Veblen
Am. Mineral. **81** (1996), 1360-1370

[Yam 80] T. Yamaguchi, S. Savada
J. Phys. Soc. Jap. **49** (1980), 81-82

[Yan 84] Q.W. Yan
Acta Physica Sinica **33** (1984), 425-427

[You 84] P.W. Young, R.S. Katiyar, J.F. Scott
J. Raman Spectroscopy **15** (1984), 347-349

[Yu 86] J-T. Yu, S.Y. Chou
J. Phys. Chem. Solids **47** (1986), 1171-1178

[Yuz 75] V.I. Yuzvak, L.I. Zherebtsova, V.B. Shkuryaeva, I.P. Aleksandrova
Sov. Phys. Crystallogr. **19** (1975), 480-484

[Zac 67] W.H. Zachariasen
Acta Cryst. **26** (1967), 558-564

[Zar 86] A. Zarka, B. Capelle, E. Philippot, J.C. Jumas
J. Appl. Cryst. **19** (1986), 477-481

[Zec 84] B. Zecks, B.B. Lavrencic, R. Blinc
phys. stat. sol. (b) **122** (1984), 399-404

[Zha 86a] D-F. Zhang
Phase Transitions **7** (1986), 41-48

[Zha 87] M-S. Zhang, R.S. Katiyar, J.F. Scott
Ferroelectrics **74** (1987), 309-316

[Zha 88] P-L. Zhang, Q.W. Yan, J.X. Boucherle
Acta Cryst. **C44** (1988), 592-595

[Zha 86b] X. Zhang, J. Shen, W. Jia
Chinese Phys. Lett. **3** (1986), 325-328

[Zik 84] Z. Zikmund
Czech. J. Phys. B **34** (1984), 932-949

[Zuc 83] U.H. Zucker, E. Perenthaler, W.F. Kuhs, R. Bachmann, H. Schulz
J. Appl. Cryst. **16** (1983), 358 ff

# Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Publikationen und Konferenzbeiträgen veröffentlicht:

- Ch. Scherf, W. Wunderlich, R.A. Becker, Th. Hahn, H. Klapper, G. Heger
  *Twin Domains and Phase Transitions of $KLiSO_4$*
  Poster, International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures ISFD-4, Wien, März 1996

- Ch. Scherf, R.A. Becker, G. Heger, Th. Hahn, H. Klapper
  *Laue Synchrotron Topographic Studies of Phase Transitions in $KLiSO_4$*
  Vortrag, 3rd European Symposium on X-Ray Topography and High Resolution Diffraction X-TOP '96, Palermo, April 1996

- H. Klapper, R.A. Becker, Ch. Scherf, Th. Hahn, G. Heger
  *Temperature-Gradient Cells for in-situ X-Ray Topography*
  Poster, 3rd European Symposium on X-Ray Topography and High Resolution Diffraction X-TOP '96, Palermo, April 1996

- H. Klapper, Th. Hahn, Ch. Scherf, H.M. Park, G. Heger
  *Twin Domains and Phase Transitions of $KLiSO_4$*
  Poster, XVII. IUCr Congress, Seattle, August 1996, Abstract: Acta Cryst. **A52** (1996), C-432

- Ch. Scherf, Th. Hahn, G. Heger, R.A. Becker, W. Wunderlich, H. Klapper
  *Optical and Synchrotron Radiation White-Beam Topographic Investigations during the High-Temperature Phase Transitions of $KLiSO_4$*
  Ferroelectrics **191** (1997), 171-177

- Ch. Scherf, N.R. Ivanov, W. Paulus, Th. Hahn, G. Heger
  *Kristallstrukturen der Hochtemperaturphasen von $KLiSO_4$*
  Poster, 6. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie DGK, Karlsruhe, März 1998, Abstract: Zeitschrift für Kristallographie **Suppl. 15** (1998), 114

- Ch. Scherf, W. Paulus, G. Heger, Th. Hahn
  *Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimente zur Strukturanalyse von $KLiSO_4$ bei hohen Temperaturen*
  Poster, Deutsche Neutronenstreutagung 1999 (n 99), Potsdam, Mai 1999

- Ch. Scherf, W. Paulus, Th. Hahn, G. Heger
  *Structure analysis of the disordered high-temperature modifications of $KLiSO_4$*
  Poster, 2. European Conference on Neutron Scattering (ECNS '99), Budapest, September 1999

- Chr. Scherf, Th. Hahn, G. Heger, N.R. Ivanov, H. Klapper
  *Imaging of inversion twin boundaries in potassium titanyl phosphate (KTP) by liquid-crystal surface decoration and X-ray diffraction topography*
  Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **357** (1999), 2651-2658

- Ch. Scherf, D. Rouède, Y. Le Grand, N.R. Ivanov, Th. Hahn, H. Klapper, G. Heger
  *Antipolare Wachstumszwillinge von $KLiSO_4$*
  Poster, 8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie DGK, Aachen, März 2000, Abstract: Zeitschrift für Kristallographie **Suppl. 17** (2000), 53

- Ch. Scherf, W. Paulus, G. Heger, Th. Hahn
  *Crystal structure analysis of the orthorhombic phase II of $KLiSO_4$*
  Physica B **276-278** (2000), 247-249

- D. Rouède, Y. Le Grand, P. Rabiller, C. Scherf
  *Study of antiparallel pyroelectric twins in $KLiSO_4$ by second-harmonic scattering*
  Optics Communications **178** (2000), 225-232

- Ch. Scherf, D. Rouède, Y. Le Grand, N.R. Ivanov, Th. Hahn, H. Klapper, G. Heger
  *Opposite Polarity Twin Domains of $KLiSO_4$*
  Poster, XIX$^{th}$ European Crystallographic Meeting (ECM 19), Nancy, August 2000

Stand: Oktober 2000

Diese Arbeit wurde mit dem Satzsystem LaTeX erstellt und ist einschließlich aller farbigen Abbildungen in elektronischer Form verfügbar. Außerdem sind die Datensätze und die Ausgabe-Dateien der Strukturverfeinerungen am Institut für Kristallographie der RWTH Aachen erhältlich.

Postadresse:

Institut für Kristallographie
Jägerstraße 17-19
D-52056 Aachen

# Lebenslauf

### Persönliche Daten

| | |
|---|---|
| Name | Christian Marcus Scherf |
| Geburtsdatum / -ort | 13.05.1969 in Frankfurt am Main |
| Familienstand | ledig |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |
| Konfession | evangelisch |

### Schulausbildung

| | |
|---|---|
| 1975 – 1979 | Zentgrafenschule Frankfurt am Main (Grundschule) |
| 1979 – 1982 | Weidenbornschule Frankfurt am Main (Realschule) |
| 1982 – 1988 | Herderschule Frankfurt am Main (Gymnasium)<br>Abitur im Sommer 1988 |

### Studium

| | |
|---|---|
| Okt. 1988 -<br>Feb. 1994 | Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, Schwerpunkt Festkörperphysik |
| Nov. 1991 -<br>Jul. 1993 | Diplomarbeit im Kristall- und Materiallabor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt am Main<br>Titel: *Kristallzüchtung und Charakterisierung von* $LaTiO_x$ |
| Jan. - Feb. 1994 | mündliche Diplomprüfungen |

### Promotionsstudium

| | |
|---|---|
| Aug. 1994 -<br>März 1999 | Promotionsstudium im Fach Mineralogie am Institut für Kristallographie der RWTH Aachen |
| Aug. 1994 -<br>März 1997 | Stipendiat im DFG-Graduiertenkolleg „Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen“, RWTH Aachen - DLR Köln |

### Berufliche Tätigkeiten

| | |
|---|---|
| Juli - Sept. 1988 | Praktikum Metallbearbeitung und Elektrotechnik bei AEG Frankfurt am Main |
| April 1997 -<br>Okt. 1998 | Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie der RWTH Aachen |
| seit Nov. 1998 | Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie der RWTH Aachen, Außenstelle am Laboratoire Léon Brillouin, CE Saclay, Frankreich |