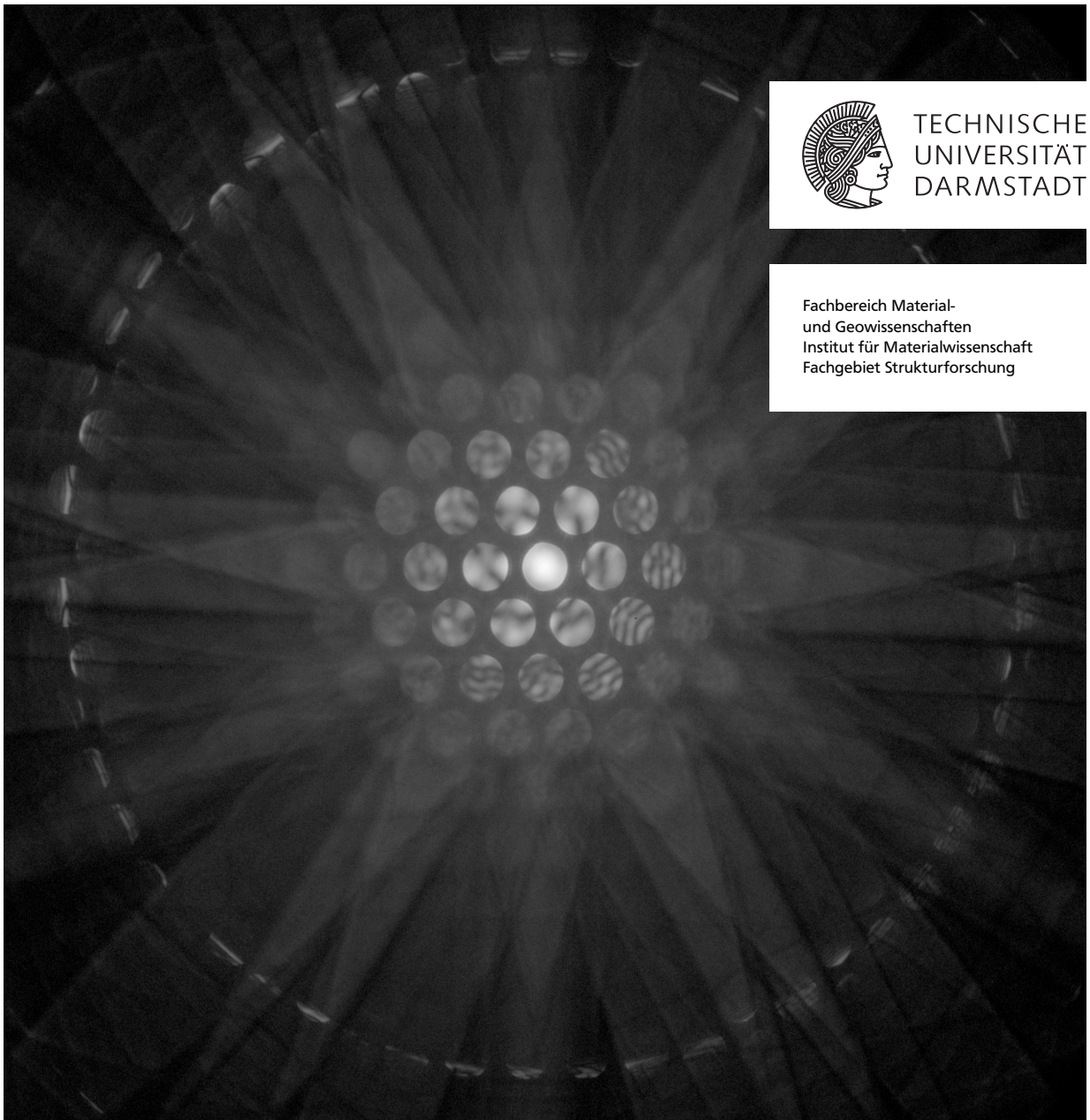

Konvergente Elektronenbeugung an $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ -Keramiken

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Roland Schierholz aus Frankfurt am Main
2010 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material-
und Geowissenschaften
Institut für Materialwissenschaft
Fachgebiet Strukturforschung



Konvergente Elektronenbeugung
an $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ -Keramiken

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Roland Schierholz aus Frankfurt am Main

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fieß
2. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Hans Joachim Kleebe

Tag der Einreichung: 25. Januar 2010

Tag der Prüfung: 19. März 2010

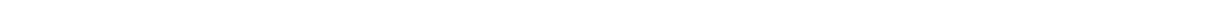
Darmstadt — D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 22. Januar 2010

(Roland Schierholz)



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, meinen Dank aussprechen.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Hartmut Fueß, der mir die Möglichkeit gegeben hat, unter seiner Führung zu promovieren.

Herrn Hans-Joachim Kleebe und Herrn Wolfgang Donner für ihr Interesse an meiner Arbeit.

Meinen (früheren) Kolleginnen und Kollegen Frau Kristin Schönau, Frau Ljubomira Schmitt, Herrn Jens Kling, Herrn Manuel Hinterstein und Ralf Theissmann, für die anregenden Diskussionen über PZT, Vorträge und Poster sowie das Korrekturlesen von Abschnitten dieser Arbeit. Manuel Hinterstein danke ich zudem auch für die Durchführung der Röntgen- und Neutronenbeugung sowie die anschließende Verfeinerung.

Herrn Gerhard Miehe, von dem ich viel über die Mikroskope lernen konnte.

Herrn Frieder Scheiba für die Unterstützung beim Einarbeiten in die Programmierung mit MATLAB.

Den gesamten Arbeitsgruppen Strukturforschung und erneuerbare Energien, inklusive aller ehemaligen Mitarbeiter, für das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Michael Weber für schnelle Reparaturen an den technischen Geräten.

Herrn Masami Terauchi und Herrn Kenji Tsuda danke ich für die gute Zusammenarbeit in Japan. Hier möchte ich auch die Herren Futami Satou, Yoichiro Ogata, Daisuke Morikawa, Yohei Sataou und Frau Maiko Kamada erwähnen, die sich während meiner Zeit in Japan sehr um meine Belange gekümmert haben. Auch allen anderen Mitgliedern des Terauchi-Labs möchte ich für ihre Gastfreundschaft danken.

寺内正巳さんと津田健治さんには 共同研究のお礼を心より申し上げます。また、東北大学の寺内研究室の皆様、特に 鎌田麻衣子さん、佐藤二美さん、小形曜一郎さん、佐藤庸平さん、森川大輔さんには 大変お世話になり感謝に耐えません。

Herrn Hans Kungl und Herrn Michael J. Hoffmann für die Herstellung und Bereitstellung des Probenmaterials.

Dem Sonderforschungsbereich (SFB) 595 der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) sowie der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) danke ich für die Finanzierung der Arbeit und des Forschungsaufenthaltes in Japan.

Bei meiner Partnerin Alice Wegmann und all meinen Freunden, die dafür gesorgt haben, dass ich mich in Darmstadt und Sendai wohl gefühlt habe.

日本の友だちにも ありがとうを 言わなければなりません。仙台では 本当に良い時間を過ごすことができました。伊藤千夏さん、清水秀敏さん、太田尚志さん、熊谷東晃さん、本当にありがとう!

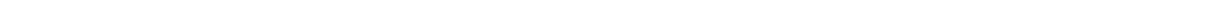
Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich auf meinem Lebensweg immer unterstützt haben.

Kurzfassung

Für technische Anwendungen, die auf dem piezo- bzw. ferroelektrischen Effekt beruhen, wird größtenteils PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) verwendet. Obwohl das Material seit langem erfolgreich eingesetzt wird, herrscht noch Uneinigkeit darüber, was diesem Material zu seinen guten Eigenschaften verhilft. Diese wurden lange Zeit der Koexistenz von tetragonaler und rhomboedrischer Struktur im Bereich der morphotropen Phasengrenze zugeschrieben, bis vor zehn Jahren eine monokline Phase für diesen Zusammensetzungsbereich vorgeschlagen wurde. Es bestehen jedoch weiterhin Zweifel an der Existenz dieser monoklinen Phase, da für diesen Zusammensetzungsbereich im Transmissionselektronenmikroskop Nanodomänen beobachtet wurden. So können die zusätzlichen Reflexe in Röntgenpulverbeugungsbildern, die einer monoklinen Aufspaltung zugeschrieben wurden, auch als Überstrukturreflexe gestapelter rhomboedrischer Nanodomänen erklärt werden.

In dieser Arbeit wurde die Symmetrie einzelner Domänen von PZT-Keramiken mit den Zusammensetzungen $(1-x)/x$ von 60/40 bis 45/55 über die morphotrope Phasengrenze hinweg mit der Methode der konvergenten Elektronenbeugung untersucht. Dabei konnte für Zusammensetzungen PZT 60/40 bis PZT 55/45 rhomboedrische Symmetrie beobachtet werden. Für PZT 54/46 konnte sowohl monokline als auch tetragonale Symmetrie nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Ti-Gehalt wurde zunehmend tetragonale Symmetrie beobachtet. Über die Orientierungsbeziehung benachbarter monokliner Domänen in PZT 54/46 konnten auch Zwillingsoperationen nachgewiesen werden, die für eine Ausbildung der monoklinen Phase aus der tetragonalen mit sinkender Temperatur sprechen. Der inverse Phasenübergang konnte in einem *in situ* Heizexperiment mit der entsprechenden Zusammensetzung beobachtet werden. Gleichzeitig verschwanden Nanodomänen. Dies spricht für eine Ausbildung der Nanodomänen als Folge der Symmetrierniedrigung tetragonal zu monoklin.

Zusätzlich wurden von reinem PbTiO_3 energiegefilterte konvergente Beugungsbilder aus verschiedenen Einstrahlrichtungen aufgenommen. Anhand dieser Beugungsbilder wurden Strukturparameter, wie Atompositionen, anisotrope Temperaturfaktoren und Strukturparameter niedriger Beugungsordnung verfeinert. Aus den letzteren wurde die dreidimensionale Elektronendichte rekonstruiert. Diese zeigt die Kovalenz der kurzen Ti-O1 Bindung. Zusätzlich sind noch lokale Maxima abseits von Atompositionen und Bindungen zu sehen. Diese können möglicherweise polarisierten Pb 6s Zuständen zugeschrieben werden, wie sie mit Dichtefunktionaltheorie vorhergesagt wurden. Die Verlässlichkeit dieser Ergebnisse muss jedoch noch geprüft werden.



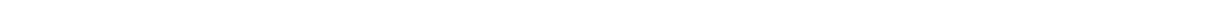
Abstract

For technical applications based on the piezoelectric and ferroelectric effect the most common material used is PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$). While the processing and tuning of the material for different applications is mastered, there is still ambiguity in the understanding of the origin of the strong piezoelectric effect in this material.

So far the coexistence of the tetragonal and rhombohedral structure in proximity of the morphotropic phase boundary (MPB) and the possible field induced phase transition was supposed to be responsible for the excellent properties. Ten years ago, based on high resolution X-ray powder diffraction data, a monoclinic structure was proposed for the MPB enabling new ways of explanations. However, the existence of this monoclinic phase is still under debate, due to nanodomains that have been observed in morphotropic PZT via transmission electron microscopy. The adaptive theory can explain the additional reflections in x-ray diffraction, attributed to a monoclinic splitting, as superlattice reflections of stacked rhombohedral nanodomains.

In this work the symmetry of the crystal structure is investigated within single domains by convergent-beam electron diffraction. Samples with compositions $(1-x)/x$ ranging from 60/40 to 45/55 have been examined. The compositions up to 60/40 showed rhombohedral symmetry. For PZT 54/46 tetragonal as well as monoclinic symmetry were observed. With increasing Ti-content the monoclinic phase diminishes. For neighboring monoclinic domains in PZT 54/46 the determined orientations lead to a twin operation which is expected for a Cm as a subgroup of $P4mm$. The inverse transition from monoclinic to tetragonal symmetry was observed for the same composition in an *in situ* heating experiment accompanied by vanishing of those nanodomains. Therefore, the nanodomains are attributed to the monoclinic phase.

In addition energy-filtered convergent-beam diffraction patterns were recorded to refine atomic positions, anisotropic displacement parameters and low order structure factors. With the low order structure factors determined in this way the three dimensional electron density was reconstructed. This reconstruction reveals covalency in the short Ti-O1 bond. The electron density map shows other local maxima offsite atomic sites and bonds which may be related to polarized Pb 6s states as proposed by Density-Functional-Theory. Before further interpretation the results need to be checked for reliability first.



Inhaltsverzeichnis

I	Grundlagen	3
1	Konvergente Elektronenbeugung (CBED)	5
1.1	Vergleich von SAD mit CBED	5
1.2	Theorie der dynamischen Beugung	7
1.3	Punktgruppenbestimmung	12
1.4	Quantitative Auswertung von konvergenten Beugungsbildern	15
2	Das System $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ und verwandte Materialien	17
2.1	Perowskit-Struktur	17
2.2	Ferroelektrizität	18
2.3	Phasendiagramm	18
2.3.1	PbZrO_3	19
2.3.2	PbTiO_3	21
2.3.3	Rhomboedrisches PZT	23
2.3.4	Tetragonales PZT	25
2.3.5	Morphotrope Phasengrenze	27
2.4	Adaptive Phase	39
2.4.1	Adaptive Phase vom Typ M_C	39
2.4.2	Adaptive Phase vom Typ M_B	42
2.4.3	Adaptive Phase vom Typ M_A	44
2.5	Fragestellung	45
II	Experimentelles	47
3	Experimentelle Durchführung	49
3.1	Probenmaterial	49
3.2	TEM-Probenpräparation	49
3.2.1	Ionengeätzte Proben	50
3.3	TEM-Untersuchungen	51
3.4	Simulationen und Verfeinerungen mit MBFIT	52
3.4.1	Simulation	52
3.4.2	Extraktion der CBED-Intensitäten	53
3.4.3	Verfeinerung des Strukturmodells	53

3.4.4	Darstellung der Strukturdaten	54
3.5	Röntgen- und Neutronen- Pulverbeugung	54
3.6	Berechnung der Reflexaufspaltung	55
III Ergebnisse		57
4	Domänenmodelle und Reflexaufspaltung	59
4.1	Domänenwände	59
4.2	Reflexaufspaltung	60
4.2.1	Reflexaufspaltung durch 90°-Domänen	60
4.2.2	71°-Domänen ((110)-Domänenwand)	62
4.2.3	109°-Domänen ((100)-Domänenwand)	62
4.3	Monokline Domänen	67
4.3.1	$P4mm \rightarrow Cm$	67
4.3.2	Monokline Verzerrungen an einer 90°-Domänenwand	68
4.3.3	Nanodomänen Konfiguration in tetragonalen Domänen	69
4.3.4	$R3m \rightarrow Cm$	73
4.3.5	Monokline Nanodomänen in rhomboedrischen Mikrodomänen	74
5	Symmetrie von Domänen in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	77
5.1	PZT 60/40	79
5.1.1	Korngrenze	85
5.2	PZT 57,5/42,5	87
5.3	PZT 56/44	87
5.3.1	Ausscheidung	89
5.4	PZT 55/45	90
5.4.1	Simulation von $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbildern	92
5.4.2	Zonenachse $\langle 100 \rangle$	95
5.5	PZT 54,5/45,5	96
5.6	PZT 54/46	97
5.6.1	Zonenachse $\langle 100 \rangle$	97
5.6.2	Zonenachse $\langle 111 \rangle$	103
5.6.3	PZT 54/46 bei 300°C	108
5.6.4	PZT 54/46 nach 1000 Zyklen bei 4 kV/mm	110
5.7	PZT 53,5/46,5	115
5.8	PZT 53/47	116
5.9	PZT 52,5/47,5	117
5.10	PZT 52/48	117
5.11	PZT 45/55	120
5.12	Zusammenfassung der Beobachtungen an $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	122

6	PbTiO₃	125
6.1	Startmodell	125
6.2	Verfeinertes Strukturmodell	126
6.3	Ausblick	132
7	Abschließende Diskussion und Ausblick	135
8	Abschließende Zusammenfassung	141
	Literaturverzeichnis	143
IV	Anhang	153
A	MATLAB®-codes	155
A.1	Berechnung der Reflexaufspaltung	155
A.1.1	Tetragonale 90°-Domänen	155
A.1.2	Rhomboedrische 71°-Domänen	156
A.1.3	Rhomboedrische 109°-Domänen	156
A.1.4	Berechnung der Reflexe in der nullten Laue Zone	157
A.1.5	Reflexaufspaltung gegenüber Verzerrung	158
A.2	Fehlpassung im Vieldomänenmodell	159
A.2.1	(011)-Spiegelzwillinge (4mm)	160
A.2.2	{010}-Spiegelzwillinge	161
A.2.3	[100]-Rotationszwillinge	163
A.2.4	{110}-Spiegelzwillinge (R3m)	164
A.2.5	{111}-Rotationszwillinge	166
B	Für Simulationen verwendete Strukturmodelle	169
C	Überlagerung von simulierten Beugungsbildern	171
D	PbTiO₃-Daten	173
V	Persönliche Daten	177

Abbildungsverzeichnis

1.1	Blochzweige im k-Raum	10
1.2	Wellenfeld im Kristall	11
1.3	Streifenkontrast am planarem Defekt	12
1.4	Strahlengang für CBED	13
2.1	Phasendiagramm von $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	19
2.2	Projektion der antiferroelektrischen Ordnung in der ab-Ebene von PbZrO_3	20
2.3	Potential und Elektronendichte in (100) PbO-Ebene von PbTiO_3	22
2.4	Dreidimensionale Elektronendichte in PbTiO_3	23
2.5	Rhomboedrische Domänen	25
2.6	90°-Domänenwand	25
2.7	α - und β -Domänenkonfiguration	26
2.8	Phasendiagramm für $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ nach Noheda <i>et al.</i>	28
2.9	Bärnighausen Stammbaum	29
2.10	Kristallstrukturen von $R3m$, Cm und $P4mm$	30
2.11	Korrelation zwischen Reflexprofilen und Nanodomänen	32
2.12	<i>In situ</i> Röntgendiffraktogramm von PZT 54/46	34
2.13	Dunkelfeldabbildung von Nanodomänen in PZT 53/47	35
2.14	Koexistenz auf der Nanoskala	37
2.15	Berechnete lokale Moden in morphotropen PZT	37
2.16	Ti- und Zr- reiche Superzellen	38
2.17	Adaptiver Reflex	40
2.18	Tetragonale Nanodomänen und gemittelte M_C -Struktur	41
2.19	Hierarchische Domänenstruktur in PMN-0,33PT	42
2.20	71°-Nanodomänen und gemittelte M_B -Struktur	43
2.21	Hierarchische Domänenstruktur in PMN-0,32PT	44
2.22	109°-Nanodomänen und gemittelte M_A -Struktur	45
3.1	Funktionsweise des Ion Slicers [®]	51
4.1	Reflexaufspaltung durch 90°-Domänen in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ Beugungsbildern	61
4.2	Beugungsbilder mit Reflexaufspaltung durch 71°-Domänen	63
4.3	Beugungsbilder mit Reflexaufspaltung durch 109°-Domänen	65
4.4	Reflexaufspaltung gegenüber der Verzerrung	66
4.5	Monokline Domänenwände als Untergruppe von $P4mm$	67
4.6	Kombinationen von $\langle uuv \rangle$ -Polarisationen an einer 90°-Domänenwand	68

4.7	Mögliche monokline Nanodomänen in tetragonalen Domänen.	70
4.8	Monokline Domänen in rhomboedrischer Domäne	74
4.9	Monokline Nanodomänen in rhomboedrischen Mikrodomänen	76
5.1	Zonenachsensymmetrien	77
5.2	Domänenbreite	79
5.3	Domänenkonfiguration in PZT 60/40	80
5.4	$\langle 111 \rangle$ -Beugungsbilder von PZT 60/40	83
5.5	Energiegefilterte $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbilder von PZT 60/40	84
5.6	Zwillingskorngrenze in PZT 60/40	85
5.7	Keilförmige Domänen in PZT 60/40	86
5.8	$\{12\bar{3}\}$ -Ebenen	87
5.9	71° -Domänenwand in PZT 56/44	88
5.10	Tetragonaler Einschluss in PZT 56/44	89
5.11	Domänenkonfiguration in PZT 55/45	91
5.12	$\langle 111 \rangle$ -CBED-Bilder von Domäne 1	92
5.13	$\langle 111 \rangle$ -CBED-Bilder von Domäne 2	93
5.14	Simulierte $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbilder	94
5.15	Bereich von PZT 55/45 in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung	95
5.16	PZT 54,5/45,5	96
5.17	Korn mit β -Domänenkonfiguration	97
5.18	CBED-Bilder einiger aa-Domänen	99
5.19	HRTEM-Aufnahmen einer 90° -Domänenwand und von Nanodomänen	100
5.20	CBED-Bilder einiger ac-Domänen	102
5.21	PZT 54/46 in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung	103
5.22	$\langle 111 \rangle$ -CBED-Bilder zweier benachbarter Domänen	105
5.23	Mit monokliner Struktur simulierte DP-Bilder	106
5.24	Modell der untersuchten Domänen	108
5.25	Heizexperiment mit PZT 54/46	109
5.26	$\langle 111 \rangle$ -Hellfeldaufnahme der zyklisierten PZT 54/46 Probe	111
5.27	Erklärung der Pseudosymmetrie in $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbildern.	113
5.28	Zyklisierte Probe PZT 54/46	114
5.29	Zyklisierte Probe PZT 54/46	114
5.30	PZT 53,5/46,5	115
5.31	PZT 53/47	116
5.32	PZT 52/48	119
5.33	PZT 45/55 in $\langle 110 \rangle$ -Orientierung	120
5.34	Vierzählige Symmetrie in PZT 45/55.	121
5.35	Dunkelfeldabbildungen von PZT 45/55.	122
6.1	Pulverbeugungsdiagramme von PbTiO_3	126
6.2	Strukturmodelle von PbTiO_3	127

6.3	Elektronendichte in (100)-PbO- bzw TiO-Ebene	130
6.4	Isoflächen gleicher Elektronendichte	131
6.5	Differenzelektronendichte	132
C.1	Simulierte <100>-Beugungsbilder und deren Überlagerungen	172
D.1	Energiegefilterete Beugungsbilder von PbTiO ₃	173
D.2	Energiegefilterete Beugungsbilder von PbTiO ₃	174
D.3	Auszug aus den PbTiO ₃ -Daten 1	175
D.4	Auszug aus den PbTiO ₃ -Daten 5	176

Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Mikroskope	52
4.1	Kombinationen von $\langle uuv \rangle$ -Polarisationen an einer 90° -Domänenwand	69
4.2	Fehlpassung an einer 90° -Wand durch $\{110\}$ -Nanodomänen	70
4.3	Fehlpassung an einer 90° -Wand durch monokline Nanodomänen	71
4.4	Fehlpassung an einer 90° -Wand durch rhomboedrische Nanodomänen	72
4.5	Fehlpassung an einer 90° -Wand durch monokline Nanodomänen	73
4.6	Fehlpassung an einer 90° -Wand durch rhomboedrische Nanodomänen	73
4.7	Mögliche Gitterkonstanten in $(\bar{2}01)_m$ -Domänenwand	74
4.8	Fehlpassung an einer 71° -Wand durch monokline Nanodomänen	75
4.9	Fehlpassung 109° -Wand durch monokline Nanodomänen	75
5.1	Zonenachsensymmetrien	77
5.2	Für die Simulationen verwendete Temperaturfaktoren.	94
5.3	Orientierungsbestimmung von Domäne 3 über simulierte Beugungsbilder	107
5.4	Orientierungsbestimmung von Domäne 2 über simulierte Beugungsbilder	107
6.1	Strukturparameter von PbTiO_3	125
6.2	Zur Verfeinerung verwendete Beugungsbilder	127
6.3	χ^2	128
6.4	Strukturfaktoren	129
A.1	Durch 90° -Domänen aufgespaltene Reflexpaare	159
A.2	Durch 71° -Domänen aufgespaltene Reflexpaare	159
A.3	Durch 109° -Domänen aufgespaltene Reflexpaare	159
B.1	Für Simulationen verwendete Strukturmodelle	169

Abkürzungsverzeichnis

ADP	(<i>anisotropic displacement parameter</i>) anisotroper Temperaturfaktor
BF	(<i>bright-field</i>) Hellfeldaufnahme
BP	(<i>bright-field pattern</i>) Intensitätsverteilung innerhalb der Primärstrahlscheibe eines ZAPs
B.z.b.	(<i>Brillouin-zone boundary</i>) Brillouinzonengrenze
c	(<i>cubic</i>) kubisch
CBED	(<i>convergent-beam electron diffraction</i>) konvergente Elektronenbeugung
DF	(<i>dark-field</i>) Dunkelfeldaufnahme
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DP	(<i>dark-field pattern</i>) Beugungsbild aufgenommen mit Reflex in exakter Bragg-Bedingung. Wird teilweise auch nur für die Intensitätsverteilung innerhalb der Reflexscheibe verwendet.
DW	Domänenwand
FOLZ	(<i>first-order Laue-zone</i>) Laue-Zone erster Ordnung
g	Beugungsvektor
h	hexagonal
<i>hkl</i>	Millersche Indizes von Reflexen (im reziproken Raum)
(<i>hkl</i>)	eine explizite Ebenenschar im Kristall
{ <i>hkl</i> }	alle äquivalenten Ebenenscharen im Kristall
HOLZ	(<i>higher-order Laue-zones</i>) Laue-Zone höherer Ordnung
HRTEM	(<i>high-resolution transmission electron microscopy</i>) hochauflösende TEM
lofg	(<i>low order structure factor</i>) Strukturfaktor niedriger Beugungsordnung
m	tiefgestellt: monoklin
m	Symbol für eine Spiegelebene
MDW	Mikrodomänenwand
MEM	Maximum-Entropie-Methode
MPB	(<i>morphotropic phase boundary</i>) morphotrope Phasengrenze
NDW	Nanodomänenwand
OS	(<i>orientation state</i>) Orientierungszustand
pc	(<i>pseudo-cubic</i>) pseudokubisch
pm	(<i>pseudo-mirror</i>) Pseudospiegelebene
proj. WP	(<i>projected Whole Pattern</i>) Intensität innerhalb der ZOLZ
r	rhomboedrisch
SAD	(<i>selected area diffraction</i>) Feinbereichsbeugung
SOLZ	(<i>second-order Laue-zone</i>) Laue-Zone zweiter Ordnung
t	tetragonal

T_C	Curie-Temperatur
TDS	(<i>thermal diffuse scattering</i>) thermisch diffuse Streuung
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop(ie)
$[uvw]$	eine explizite Richtung im Kristall
$\langle uvw \rangle$	alle äquivalenten Richtungen im Kristall
WP	(<i>whole pattern</i>) gesamtes konvergentes Beugungsbild inklusive HOLZ
ZAP	(<i>zone-axis pattern</i>) Beugungsbild mit Strahl parallel zur Zonenachse
ZOLZ	(<i>zeroth-order Laue-zone</i>) Laue-Zone nullter Ordnung



Einleitung

In dieser Arbeit werden ferroelektrische $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)-Keramiken und reines PbTiO_3 im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Die ferroelektrischen Eigenschaften werden sowohl durch den intrinsischen piezoelektrischen Effekt als auch den extrinsischen piezoelektrischen Effekt bestimmt. Der intrinsische Effekt wird durch die spontane Polarisation innerhalb der Elementarzelle hervorgerufen, die sich unter einem externen Feld ändern kann. Als extrinsisch wird der Beitrag betrachtet, der durch das Umschalten von Domänen verursacht wird.

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) kann mit der Abbildung sowohl der Realraum als auch über die Elektronenbeugung der reziproke Raum betrachtet werden. Somit sind sowohl die Mikrostruktur, die durch die Domänen bestimmt wird, und die Kristallstruktur zugänglich. Die Kombination ermöglicht es einzelne Domänen auszuwählen und so an defektfreien Bereichen mittels konvergenter Elektronenbeugung (CBED) die Kristallsymmetrie zu untersuchen. Dies steht im Vordergrund dieser Arbeit, da die lokale Kristallstruktur in der Literatur noch immer kontrovers diskutiert wird.

Die Diskussion wurde angestoßen durch Noheda *et al.* [1], die aufgrund von hochauflösenden Röntgendiffraktogrammen eine monokline Struktur im Bereich der morphotropen Phasengrenze (MPB) vorschlugen. Bis dahin wurden die großen beobachteten makroskopischen Dehnungen von 0,5 % im Bereich der morphotropen Phasengrenze der Koexistenz von tetragonaler und rhomboedrischer Struktur zugeschrieben [2].

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von Schmitt [3] zeigten Nanodomänen für morphotrope Zusammensetzungen, die von Noheda *et al.* [4] der monoklinen Phase zugeordnet wurden. Dies lässt Zweifel an der Existenz der monoklinen Phase aufkommen. So konnte Y. U. Wang mit der adaptiven Theorie zeigen, dass Nanodomänen, mit tetragonaler oder rhomboedrischer Struktur, zusätzliche Reflexe in Röntgenbeugungsdiagrammen hervorrufen, die fälschlicherweise als monokline Reflexe interpretiert werden können. Nur die über mehrere Nanodomänen gemittelte Struktur ist demnach monoklin. Innerhalb der Nanodomänen existiert eine Struktur mit höherer Symmetrie. Diese Theorie lässt sich auf $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , ein verwandtes System, übertragen. Hier wurden hierarchische Domänenkonfigurationen und Zonenachsensymmetrien in konvergenten Beugungsbildern beobachtet, die den Modellen der adaptiven Phase entsprechen. Für PZT ist die Kristallsymmetrie der Nanodomänen noch ungeklärt, und es stellt sich die Frage, ob die adaptive Theorie auch auf PZT anwendbar ist. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Symmetrie einzelner Domänen sowie die Domänenstruktur untersucht werden.

Für das Endglied des Phasendiagramms $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PbTiO_3 , ist das Ziel die Rekonstruktion der dreidimensionalen Elektronendichteverteilung. Da aufgrund der Domänen

im Material, soweit bekannt, keine Röntgendaten von einkristallinen Einkristallen vorliegen, werden die Röntgenstrukturfaktoren anhand von mehreren konvergenten Beugungsbildern mit verschiedenen Einstrahlrichtungen verfeinert.

Teil I

Grundlagen



1 Konvergente Elektronenbeugung (CBED)

In diesem Kapitel wird die in dieser Arbeit verwendete Untersuchungsmethode, die konvergente Elektronenbeugung (CBED für *Convergent-Beam Electron diffraction*), vorgestellt. Sie stellt historisch gesehen die älteste Form der Elektronenbeugung im TEM dar und wurde von Kossel und Möllenstedt [5] im Jahr 1939 entwickelt. Weiter verbreitet ist jedoch die Feinbereichsbeugung (SAD für *Selected Area Diffraction*) die 1947 von LePoole [6, 7] entwickelt wurde. Beide Methoden werden kurz gegenübergestellt. Anschließend wird die dynamische Theorie erklärt, die grundlegend für die in der konvergenten Beugung beobachteten Effekte, aber auch für viele Kontrasterscheinungen in der Abbildung ist.

1.1 Vergleich von SAD mit CBED

Bei der Feinbereichsbeugung wird die gesamte Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl durchleuchtet und der zu untersuchende Bereich mittels einer Blende in der Abbildungsebene der Objektivlinse ausgewählt. Somit wird der kleinstmögliche Bereich, der untersucht werden kann, durch die Größe der kleinsten Blende bestimmt. Dieser liegt bei etwa 100 nm . Zudem entsteht durch die sphärische Aberration ein Zuordnungsfehler. Zu jedem Reflex trägt ein, gegenüber der Blendenposition, leicht verschobener Bereich bei. Der Effekt verstärkt sich mit der Größe des Beugungsvektors g [7]. Die Reflexe sind durch den parallelen Strahl punktförmig. Diese Form der Elektronenbeugung wird häufig zur Bestimmung der Struktur in mehrphasigen Proben angewendet. Aufgrund der Linsenfehler im TEM ist die Genauigkeit, mit der Gitterkonstanten bestimmt werden können, jedoch der Röntgenbeugung unterlegen. Aufgrund von Mehrfachbeugung, und der nicht einheitlichen Probendicke im ausgewählten Bereich, können zudem die Intensitäten der Reflexe nicht ohne weiteres quantitativ ausgewertet werden. Abhilfe schafft hier die Präzessionstechnik [8]. Dabei wird der Strahl um bis zu 10° aus der Zonenachse verkippt und präzediert mit diesem Winkel um die optische Achse. Dadurch sind im Beugungsbild mehr Reflexe, vor allem von Laue-Zonen höherer Ordnung (HOLZ) zu sehen. Es sind jedoch weniger Strahlen gleichzeitig angeregt, womit die Möglichkeiten zur Mehrfachbeugung und Umweganregung verringert werden (Abschnitt 1.2). So entsprechen für dünne Proben die beobachteten Intensitäten annähernd denen der kinematischen Theorie. In der kinematischen Theorie, die für jede Welle nur einen Streuvorgang voraussetzt, ist die beobachtete Intensität proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors. Unter diesen Bedingungen besitzen Reflexe mit entgegengesetztem Beugungsvektor, gleiche

Intensität, und sind nicht zu unterscheiden (vgl. Glg. 1.1). Der reziproke Raum wird zentrosymmetrisch.

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (1.1)$$

Aufgrund der starken Wechselwirkung von Elektronen mit Materie, sind kinematische Bedingungen in der Elektronenbeugung schwierig zu erreichen, und die dynamische Beugungstheorie muss angewandt werden. Die dynamischen Effekte führen zur Ungültigkeit des Friedelschen Gesetzes (Gleichung 1.1) für die Elektronenbeugung, die erstmals 1950 von Miyake und Uyeda [9] in Reflektionsgeometrie (Bragg-Fall) an einer (110)-Spaltfläche von Zinkblende (ZnS) beobachtet wurde. Zinkblende besitzt kein Inversionszentrum, so dass $F_{hkl} \neq F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ ist. Aufgrund der polaren Achse parallel zu 001 unterscheiden sich die gemessenen 331 und $3\bar{3}\bar{1}$ Reflexe in ihrer Intensität. Die theoretische Erklärung basiert auf der dynamischen Beugung von Elektronen [10, 11]. Fujimoto [12] zeigte, dass dies nicht nur für Reflektion sondern auch für Transmission (den Laue-Fall) gilt. Die Intensitäten eines Friedel-Paares h und $-h$ eines nicht zentrosymmetrischen Kristalls sind dann über die folgenden beiden Gleichungen bestimmt.

$$I_h = \left(\frac{t}{2k}\right)^2 |U_h|^2 + \left(\frac{t}{2k}\right)^3 \cdot \Im(U_h \sum_g (U_{-g} U_{g-h})) + \dots \quad (1.2)$$

$$I_{-h} = \left(\frac{t}{2k}\right)^2 |U_h|^2 - \left(\frac{t}{2k}\right)^3 \cdot \Im(U_h \sum_g (U_{-g} U_{g-h})) + \dots \quad (1.3)$$

Dabei ist t die Probendicke, k der Wellenvektor, U_g der Koeffizient der Fourier-Entwicklung des Potentials (Abschnitt 1.2) und \Im der Imaginärteil der Summe. Höhere Terme werden nicht berücksichtigt, da t klein und k groß ist. Dieser Intensitätsunterschied ist unabhängig von der exakten Einstrahlrichtung und führt zu dem von Tanaka *et al.* [13, 14] beobachteten Kontrast von 180° Domänen in BaTiO_3 und PbTiO_3 in Dunkelfeldabbildungen. Dafür muss der entsprechende Reflex mit der Objektivblende ausgewählt werden. Diese Technik wurde auch von Asada und Koyama [15] für die Charakterisierung von Domänen in PZT-Keramiken angewandt (Abschnitt 2.3.5).

Der Strahlengang für die konvergente Beugung ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Der Strahl wird auf die gewünschte Probenstelle fokussiert. Die Sondengröße ist damit durch den Strahldurchmesser (*spot size*), der heutzutage in Geräten mit einer *field emission gun* (FEG) unterhalb von 1 nm liegen kann, und die Probendicke bestimmt. Nur dieser Bereich trägt zum Beugungsbild bei, eine Blende muss nicht verwendet werden und es entsteht kein Zuordnungsfehler. Durch den konvergenten Strahl bilden die Wellenvektoren k einen Kegel mit dem Öffnungswinkel α , auch Konvergenzhalbwinkel genannt. Dadurch werden aus den Reflexen Scheiben, deren Größe von α bestimmt wird. Im Kossel-Möllenstedt-Modus ist dieser kleiner als der Braggwinkel θ_B des ersten Reflexes ($\alpha < \theta_B$) und die Beugungsscheiben sind getrennt. Ist die Probe dicker als eine

Extinktionslänge χ erscheint ein dynamischer Kontrast innerhalb der Scheiben. Die Entstehung dieses Kontrastes wird im nächsten Abschnitt erklärt. Durch diesen Kontrast lässt sich die Einstrahlrichtung sehr genau justieren. Ist der Strahl parallel zur Zonenachse spricht man von einem ZAP (*zone axis pattern*). Anhand des Kontrastes innerhalb der Reflexe können 31 Punkt- und 181 Raumgruppen unterschieden werden [16, 17]. Dies wird in Abschnitt 1.3 beschrieben. Ebenso lässt sich die Probendicke bestimmen [7], die für eine *spot size* von ≤ 10 nm für ionengeätzte Proben als konstant angesehen werden kann. Auch Defekte können mittels CBED charakterisiert werden [18].

1.2 Theorie der dynamischen Beugung

Die dynamische Theorie für Elektronenbeugung geht zurück auf Bethes „Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen“ von 1928 [10]. Dieser Abschnitt referiert größtenteils die weiterentwickelte Theorie, wie sie in den Büchern Hirsch *et al.* [19] und Williams und Carter [7] oder in der Zusammenfassung von Spence [20] enthalten ist. Eine kurze Beschreibung geben auch Tsuda und Tanaka [21, 22]. Von Tsuda stammt das in dieser Arbeit zur Simulation von konvergenten Beugungsbildern verwendete Programm MBFIT [22].

Grundlegend für die Theorie ist die Schrödinger Gleichung 1.4, die die Wellenfunktionen $\Psi(r)$ der Elektronen erfüllen müssen.

$$\nabla^2 \Psi(r) + \left(\frac{8\pi m e}{h^2} \right) [E + V(r)] \Psi(r) = 0 \quad (1.4)$$

Wobei m die relativistische Masse des Elektrons, r dessen Ortskoordinate, e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum, E die Beschleunigungsspannung des einfallenden Elektronenstrahls und $V(r)$ das Potential ist. Außerhalb des Kristalls ist das Potential gleich null $V(r) = 0$ und die Elektronen können als ebene Wellen mit dem Wellenvektor χ behandelt werden.

$$\Psi r = \exp(2\pi i \chi \cdot r) \quad (1.5)$$

Im Kristall herrscht ein periodisches Potential $V(r)$, das als Fourier Reihe mit den Koeffizienten U_g entwickelt werden kann (vgl. Gleichung 1.6). Dabei ist g ein reziproker Gittervektor.

$$V(r) = V(r + R) = \sum_g V_g \exp(2\pi i g \cdot r) = \frac{h^2}{2me} \sum_g U_g \exp(2\pi i g \cdot r) \quad (1.6)$$

Da die potentielle Energie reell ist, muss $V(r) = V^*(r)$ und $U_g = U_{-g}^*$ gelten¹. Nur wenn der Kristall ein Inversionszentrum besitzt, ist $V(r) = V(-r)$ und $U_g = U_{-g} = U_g^*$. Die

¹ * kennzeichnet die komplex konjugierte Größe.

Wellenfunktion im Kristall muss die Periodizität und Symmetrie des Kristalls besitzen. Dies ist gegeben für Blochwellen (Gleichung 1.7). C_g ist die Anregungsamplitude des zum Beugungsvektor g gehörenden Strahls.

$$\Psi(r) = \sum_g C_g(k) \exp [2\pi i (k + g) \cdot r] \quad (1.7)$$

Eine Blochwelle mit ihrem Wellenvektor k hängt von allen reziproken Gittervektoren ab. Das Potential innerhalb des Kristalls ist positiv und die potentielle Energie somit negativ. Dadurch werden die Elektronen beim Eintritt in den Kristall beschleunigt. Gleichung 1.6 und 1.7 in 1.4 eingesetzt führen zur Eigenwertgleichung 1.8, die sich numerisch lösen lässt.

$$\left[K^2 - (k + g)^2 \right] C_g(k) + \sum_{h \neq g} U_h C_{g-h}(k) = 0 \quad (1.8)$$

Dabei ist $K^2 = (E + V_0) 2me/h^2$. Das heißt K ist der mit dem mittleren Potential V_0 korrigierte Wellenvektor im Kristall, und $U_g = 2meV_g/h^2$. In Matrix Schreibweise für einen angenommenen Vierstrahlfall sieht Gleichung 1.8 wie folgt aus (1.9)

$$\begin{bmatrix} K^2 - k_0^2 & U_{0-1} & U_{0-2} & U_{0-3} \\ U_{1-0} & K^2 - k_1^2 & U_{1-2} & U_{1-3} \\ U_{2-0} & U_{2-1} & K^2 - k_2^2 & U_{2-3} \\ U_{3-0} & U_{3-1} & U_{3-2} & K^2 - k_3^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (1.9)$$

Die Eigenwerte $k^{(j)}$ sind die Wellenvektoren und die Eigenvektoren $C_g^{(j)}$ die Blochkoeffizienten der jeweiligen Blochwelle j .

$$\Psi^{(j)} = \sum_g C_g^{(j)}(k) \exp [2\pi i (k^{(j)} + g) \cdot r] \quad (1.10)$$

Die Anzahl der Lösungen j und damit der Blochzweige entspricht der Zahl der mit einbezogenen Reflexe g . Aus Gleichung 1.9 ist abzulesen, dass die Diagonalelemente der Matrix von K und damit von der genauen Einstrahlrichtung im Kristall abhängen. Anders ausgedrückt: Zu jeder Einstrahlrichtung, wie z.B. in Abbildung 1.4 durch den roten Strahl gekennzeichnet, gehört eine Matrix. Die Nichtdiagonalelemente beschreiben die Kopplung zwischen den entsprechenden Strahlen in den Reflexen. Hier setzt die *Generalized Bethe-potential* GBP-Methode an [21]. Dabei werden die Strahlen in stark und schwach angeregte unterteilt. Der Einfluß der schwach angeregten Strahlen wird in die Kristallpotentiale der stark angeregten eingebaut und so die Rechenzeit, aufgrund der geringeren Zahl an Eigenwerten, verkürzt. Als schwach angeregte Strahlen werden Reflexe der nullten Laue Zone (ZOLZ) mit großem Beugungsvektor g und großem Anregungsfehler s betrachtet.

Die Wellenfunktion eines Reflexes kann als Linearkombination von Blochwellen 1.11 beschrieben werden, mit den Anregungsamplituden $\epsilon^{(j)}$ der einzelnen Blochzweige.

$$\Psi_g = \sum_{(j)} \epsilon^{(j)} C_g^{(j)}(k) \exp(2\pi i k_z^{(j)} t) \quad (1.11)$$

An der Probenoberfläche befindet sich die gesamte Intensität im Primärstrahl und für alle anderen Reflexe g gilt $\Psi_g(t=0) = 0$. Die Amplitude des Strahls entsteht durch Überlagerung von Blochwellen mit leicht unterschiedlichem Wellenvektor $k^{(j)}$. Dies führt dazu, dass die Amplitude Ψ_g in Abhängigkeit der Probendicke t oszilliert (Schwebung). Die Intensität des Reflexes g ist proportional zum Betragsquadrat der Amplitude $I_g = \Psi_g * \Psi_g^*$ und oszilliert ebenso mit t . Die Probendicke, bei der die Intensität des Reflexes I_g wieder Null ist², wird Extinktionslänge ξ_g genannt. Bei keilförmigen Proben führt dies zu dem als Pendellösungstreifen bekannten Kontrast.

Die Wellenvektoren der Blochwellen lassen sich graphisch, wie in Abbildung 1.1 [23] für den Zweistrahlfall an einem primitiven Gitter gezeigt, darstellen. Der Wellenvektor im Vakuum χ legt den Mittelpunkt der Ewald Kugel E fest. Der Abstand des reziproken Gitterpunktes g von der Ewald Kugel ist der Anregungsfehler s . Dieser ist negativ, wenn g außerhalb, und positiv wenn g innerhalb der Ewald-Kugel liegt. Die möglichen Wellenvektoren im Kristall können auf Kugelflächen mit den Radien K um 0 und alle g beginnen. Diese schneiden sich an der Brillouinzonengrenze (B.z.b.) bei $g/2$. Diese Dispersionsflächen müssen an der B.z.b. jedoch stetig und stetig differenzierbare Funktionen sein, was zu einem hyperbolischen Verlauf in der Nähe der B.z.b. führt. Die Dispersionsflächen der Blochzweige stellen den Verlauf von k_z in Abhängigkeit von k_{xy} dar. An jeder Grenzfläche der Probe müssen die Komponenten parallel zur Grenzfläche erhalten bleiben. Das heißt im Kristall werden die Blochwellen angeregt, deren Wellenvektoren $k^{(j)}$ diese Bedingung erfüllen. Diese entsprechen den Punkten $D^{(j)}$ auf den Blochzweigen, die auf der Verbindungslinie durch E parallel zur Grenzflächennormalen n liegen. Der Einfachheit halber wird von einer Probe mit planparallelen Flächen senkrecht zur Zonenachse ausgegangen, so dass n parallel zu z und zur B.z.b. ist. Die Extinktionslänge entsteht durch den Unterschied Δk_z der einzelnen Blochzweige und ist somit umgekehrt proportional zum Abstand der Blochzweige. Sind mehrere Reflexe angeregt, verkürzt sich die Extinktionslänge [19]. Aus dieser graphischen Darstellung ist ersichtlich, wie sich die Extinktionslänge mit der Einstrahlrichtung χ und dadurch k_{xy} ändert. Ebenso wie die Extinktionslänge ξ hängt auch die Anregung der Blochzweige vom Anregungsfehler ab. So ist für $s < 0$ Blochwelle 2 stärker angeregt und für $s > 0$ Blochwelle 1 [23]. Diese Effekte bedingen den Kontrast innerhalb der Scheiben in konvergenten Beugungsbildern, da jeder Punkt einer Scheibe einem Wert k_{xy} entspricht. In der Abbildung entstehen durch diesen Effekt Biegekonturen. Auch der Beugungskontrast zwischen Domänen mit leicht unterschiedlicher Orientierung erklärt sich so.

Die unterschiedlichen Komponenten $k_z^{(j)}$ hängen mit der Lokalisierung der Blochwellen

² Im idealen Zweistrahlfall.

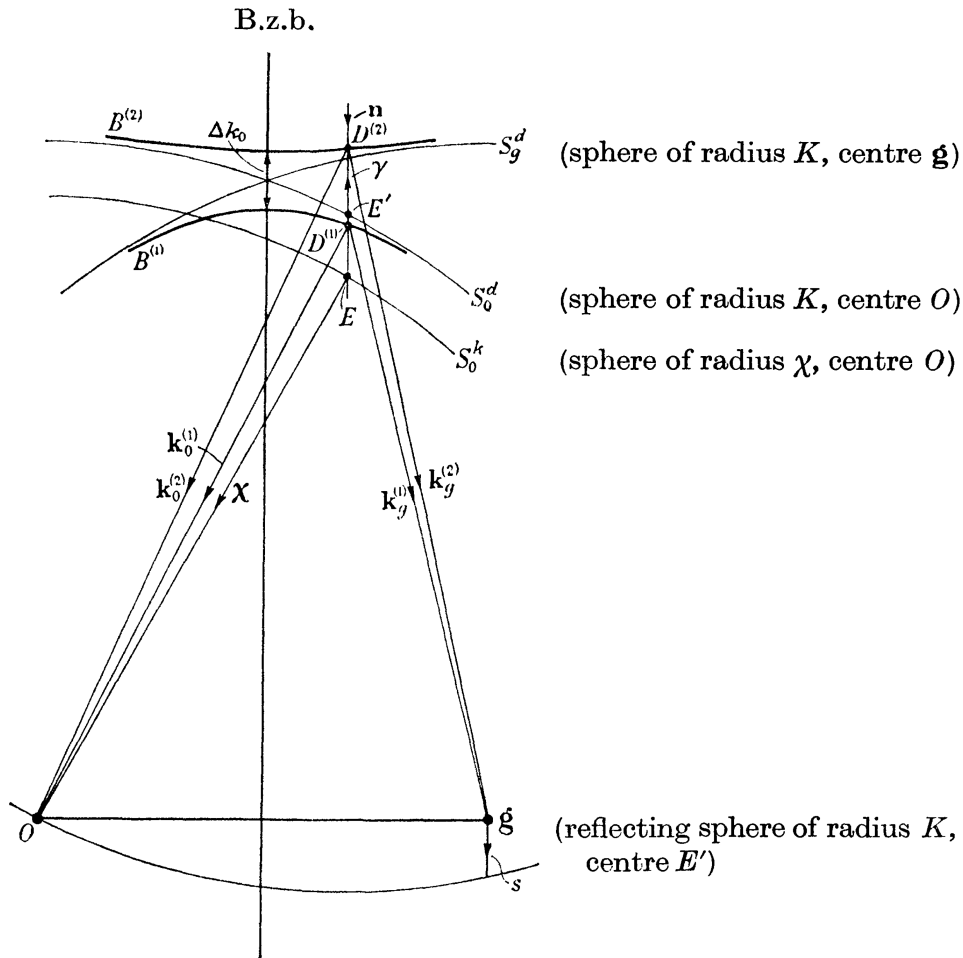


Abbildung 1.1: Aufspaltung der Kugelflächen mit dem Radius K um O und \mathbf{g} in Blochzweige für den Zweistrahlfall in der Nähe der Brillouinzonengrenze (B.z.b.) nach Hashimoto *et al.* [23]. Die Anregungspunkte $D^{(1)}$ und $D^{(2)}$ ergeben sich aus einer Linie durch den Mittelpunkt E der Ewaldkugel (χ ist der Wellenvektor im Vakuum) parallel zur Oberflächennormalen n . Daraus ergeben sich $k_0^{(1)}$, $k_0^{(2)}$, $k_g^{(1)}$ und $k_g^{(2)}$. γ^j ist der Abstand $E - D^{(j)}$.

zusammen. Abbildung 1.2 zeigt den Stromfluss für die beiden Blochzweige 1 und 2 im Zweistrahlfall³. Welle 1 ist in den Atomzwischenräumen lokalisiert, Welle 2 an den Atomstäulen. Welle 2 erfährt ein höheres Potential und damit die größere Beschleunigung. Durch die höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Atomkerne erhöht sich auch die Möglichkeit zur inelastischen Streuung. Dadurch wird Welle (2) stärker absorbiert. Dies führt zur anomalen Absorption [23], ein Blochzweig wird stärker absorbiert als der andere. Dadurch entstehen Asymmetrien an Biegekonturen, da der Anregungsfehler über die Biegekontur hinweg sein Vorzeichen wechselt. Auch der Streifenkontrast an

³ Hier ist darauf hinzuweisen, dass es für den Mehrstrahlfall sinnvoller ist, die Blochzweige systematisch, ausgehend von dem mit größtem $|k_z|$, zu benennen. Die Nummerierung erfolgt dann umgekehrt zu der hier verwendeten Nummerierung von Hashimoto *et al.* [23].

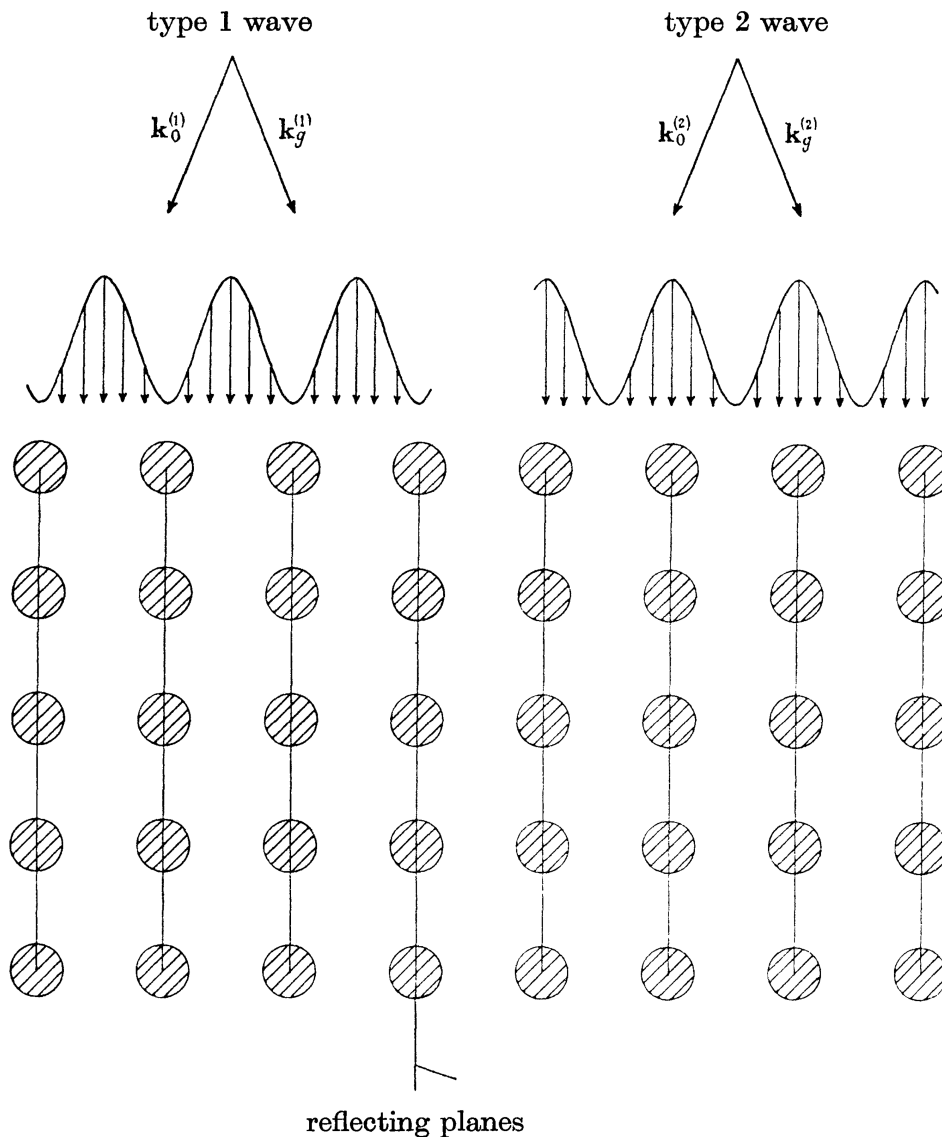


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Wellenfeldes für $s = 0$ (Zweistrahlfall) in einem einfachen kubischen Gitter [23]. Der Stromfluss ist parallel zu den reflektierenden Ebenen. Die an den Atomsäulen lokalisierte Welle 2 wird stärker absorbiert.

geneigten planaren Defekten innerhalb der Probe kann so erklärt werden. Die oben erwähnte Erhaltung der Tangentialkomponenten gilt auch an einer Grenzfläche innerhalb der Probe. Die zusätzlich angeregten Punkte auf den Blochzweigen erhält man durch Linien parallel zur Grenzflächennormale n . So setzt sich jeder Strahl aus vier Blochwellen zusammen. Aufgrund der anomalen Absorption treten jedoch in den Regionen, in denen der Defekt dicht an den Oberflächen liegt, nur zwei Wellen ins Vakuum aus. Diese beiden Wellen erzeugen nun einen den Pendellösungsstreifen ähnlichen Kontrast (vgl. Abbildung 1.3).

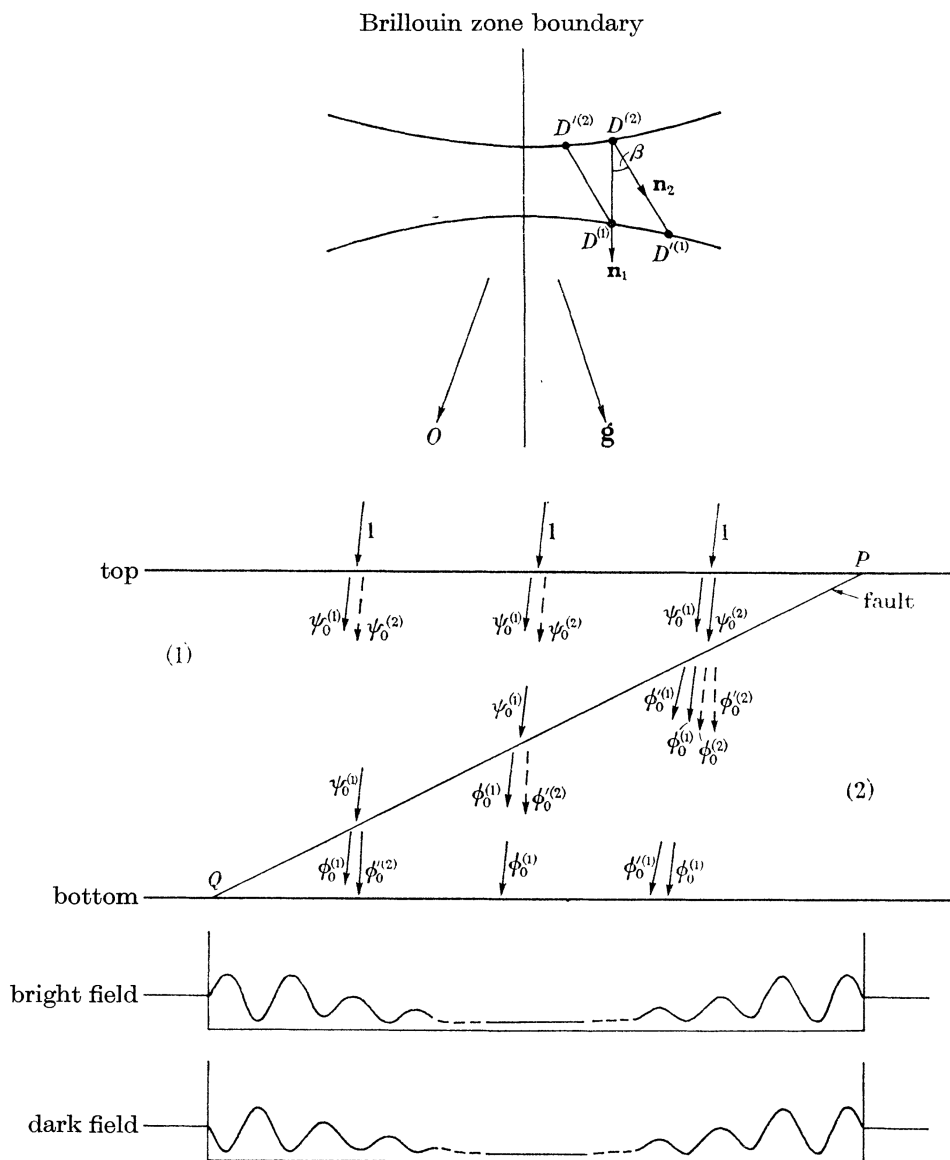


Abbildung 1.3: (a) Schematische Darstellung der Anregung der Dispersionskurven. D^1 und D^2 sind die Anregungspunkte im oberen Bereich der Probe. An der Grenzfläche werden die Punkte D'^1 und D'^2 angeregt. Nur die schwach absorbierten Strahlen treten aus der Probe aus und erzeugen einen Streifenkontrast [23].

1.3 Punktgruppenbestimmung

Die Bestimmung der Punktgruppe eines Kristalls aus konvergenten Beugungsbildern geht auf Buxton *et al.* [16] zurück. In der konvergenten Beugung ist ein ganzer Winkelbereich an Einstrahlrichtungen innerhalb des Kegels mit dem Öffnungswinkel 2α vorhanden (vgl. Abbildung 1.4). Jeder Punkt in den Scheiben entspricht dann einer bestimmten Komponente k_{xy} und damit einem Anregungspunkt auf den Dispersionsflächen. Da sich

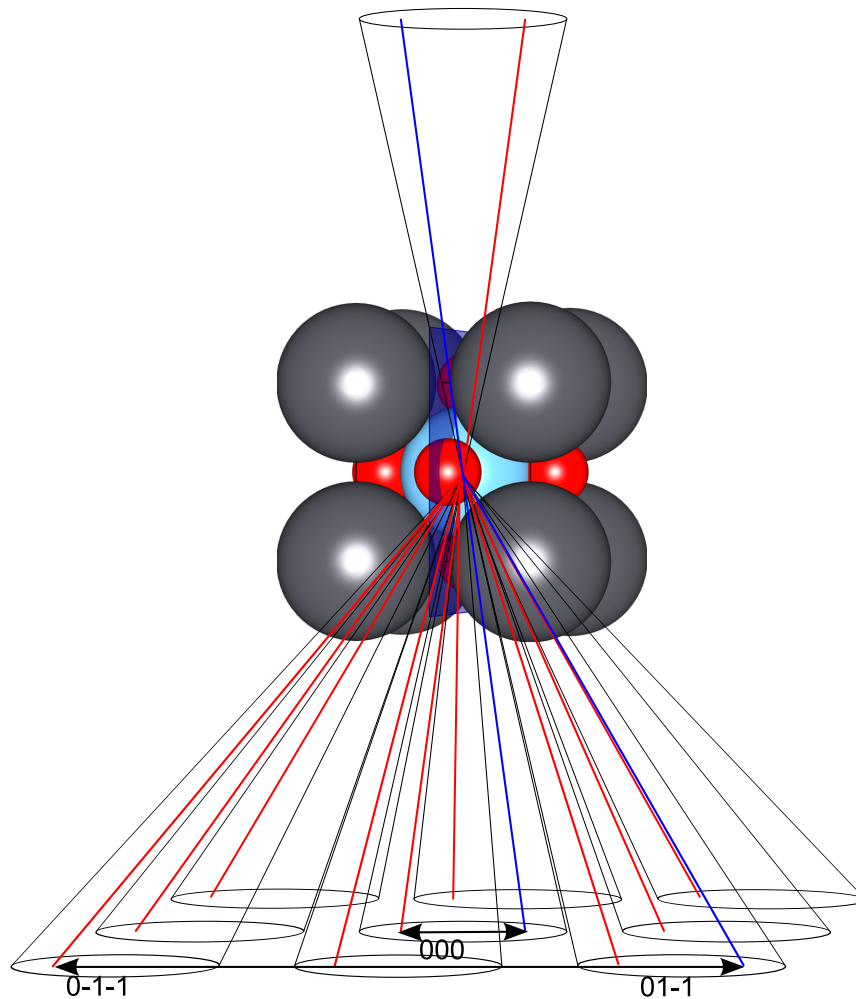


Abbildung 1.4: Strahlengang für ein konvergentes Beugungsbild im Kossel-Möllenstedt Modus. Eine bestimmte Einstrahlrichtung k_{xy} , dargestellt durch den roten Strahl, erzeugt die Intensitäten in den entsprechenden Punkten der Scheiben. Eine durch die Spiegelebene (blau) im Kristall äquivalente Einstrahlrichtung (blau) erzeugt Punkte gleicher Intensität im Primärstrahl und äquivalenten Reflexen.

Anregungskoeffizienten und Extinktionslänge mit k_{xy} ändern, erscheint ein Kontrast innerhalb der Scheiben. In ZAPs ist der Kegel symmetrisch zu einer Zonenachse $[uvw]$, das heißt symmetrisch zur B.z.b.. Zusätzlich wird angenommen, dass die Probe planparallel ist und die Oberflächennormale annähernd parallel zur Zonenachse liegt. Dann sind die Blochzweige symmetrisch zur B.z.b. angeregt und die Symmetrie des konvergenten Beugungsbildes ist invariant gegenüber Symmetrieelementen, die parallel zur Zonenachse liegen. Dieser Prozess wird in Abbildung 1.4 am Beispiel einer zum Strahl parallelen Spiegelebene (blau) skizziert. Der rote Punkt (xy) und der blaue Punkt $(\bar{x}y)$ in der Primärstrahlscheibe besitzen aufgrund der zur Spiegelebene symmetrischen Anordnung die gleiche Intensität. Da aufgrund der Spiegelebene in (010) auch die Beugungsvektoren

$g_{0\bar{1}\bar{1}}$ und $g_{01\bar{1}}$ äquivalent sind, besitzen auch die in den beiden Reflexen über den Pfeil verbundenen Punkte die gleiche Intensität. Das gleiche gilt für alle anderen entsprechenden Punkte.

Alleine anhand dieser projizierten Symmetrien sind 11 projizierte Beugungsgruppen (*projection diffraction groups*) zu unterscheiden. Sind zusätzlich höhere Laue-Zonen angeregt, kann möglicherweise direkt die Beugungsgruppe (*diffraction group*) bestimmt werden, von denen Buxton *et al.* [16] 31 klassifiziert haben. Diese Klassifizierung erfolgt auch nach Symmetrieelementen, die senkrecht zur Zonenachse orientiert sind. Deren Nachweis erfordert gegebenenfalls die Bestimmung der Symmetrie innerhalb der Primärstrahlscheibe (BP), innerhalb der Scheibe eines Reflexes in exakter Bragg-Bedingung Dunkelfeldreflexes (DP) und die Symmetriebeziehung zwischen den DPs eines Reflexpaares $\pm G$.

Die innere Symmetrie der Primärstrahlscheibe (BP) ist teilweise höher als die des gesamten Beugungsbildes (WP). So ist das BP inversionssymmetrisch, wenn der Kristall als ganzes eine Spiegelebene senkrecht zur Zonenachse besitzt⁴ oder das projizierte Potential inversionssymmetrisch ist.

Aus dem Reziprozitätstheorem lassen sich die Symmetrien von Dunkelfeld Beugungsbildern (DPs) herleiten [16, 24]. Liegt eine Spiegelebene senkrecht zur Zonenachse vor, besitzt die DP-Scheibe zweizählige Symmetrie. Liegt eine zweizählige Achse parallel zum Beugungsvektor g besitzt die DP-Scheibe eine Spiegelebene senkrecht zur zweizähligen Achse. Ein Inversionszentrum bewirkt, dass $+g$ und $-g$ über eine Translation miteinander verbunden sind. Einen Überblick über die DP-Symmetrien, wie sie Buxton *et al.* [16] in Tabelle 2 verwenden, bezüglich der Symmetrieelemente, die sie erzeugen, gibt Tanaka [17].

Aus den BP-, WP-, DP- und $\pm G$ -Symmetrien lässt sich nach Tabelle 2 [16] die Beugungsgruppe der Zonenachse bestimmen. Aus den Beugungsgruppen bzw. den projizierten Beugungsgruppen mehrerer Zonenachsen lässt sich dann über Tabelle 3 [16] die Punktgruppe identifizieren. Wenn nur die projizierte Beugungsgruppe zur Verfügung steht, erfordert dies mehr Zonenachsen, aber auch hier sind bis auf 4 und $\bar{4}$ alle Punktgruppen zu unterscheiden. Wie empfindlich die Methode ist, zeigten Buxton *et al.* [16] am Beispiel von Ge ($m\bar{3}m$) und GaAs ($\bar{4}3m$). Die Inversionsymmetrie wird nur durch den Unterschied in der Ordnungszahl gebrochen.

Auch Raumgruppen können mittels konvergenter Beugung unterschieden werden. Der Gittertyp kann aufgrund der allgemeinen Auslöschungsregeln bestimmt werden. Aufgrund von Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen nach kinematischer Theorie verbotene Reflexe können über Umwege angeregt werden und Intensität besitzen. In der konvergenten Beugung sind sie aber durch Linien dynamischer Auslöschung gekennzeichnet. Diese Linien werden nach ihren Entdeckern Gjønnnes und Moodie [25] *GM-lines* genannt und entstehen aufgrund eines Phasenunterschiedes von π der auf bezüglich der Rotation oder Spiegelung äquivalenten aber unterschiedlichen Umwegen laufenden

⁴ Dies ist der Fall sobald die *projection approximation* gilt, da wenn nur eine zweidimensionale Symmetrie vorhanden ist notwendigerweise eine horizontale Spiegelebene vorliegt.

Elektronenwellen. Bei gleicher Weglänge entsteht so im Zentrum der Scheibe destruktive Interferenz. Wichtig ist hierbei, dass der Anregungsfehler für beide Umwege gleich sein sollte. Diese Linien werden nach ihrer Orientierung zum Beugungsvektor in A- (parallel zu g) und B-Linien (senkrecht zu g) unterteilt. Da die Umwegenregung nur in der nullten Laue-Zone stattfindet und damit zweidimensional ist, werden diese Linien mit dem Index 2 versehen. Es entstehen auch feinere GM-Linien durch Umwege über höhere Laue-Zonen, die mit dem Index 3 gekennzeichnet werden, da die Umwege dreidimensional sind. Für Gleitspiegelebenen liegen diese symmetrisch zur A_2 -Linie, für Schraubenachsen symmetrisch zur B_2 -Linie. 181 Raumgruppen können so mittels CBED unterschieden werden. Einen Überblick über die Punkt- und Raumgruppenbestimmung gibt Tanaka [17].

1.4 Quantitative Auswertung von konvergenten Beugungsbildern

Die dynamische Theorie (Abschnitt 1.2) ermöglicht auch die quantitative Auswertung von konvergenten Beugungsbildern. Diese sollten energiegefiltert sein, um den diffusen Untergrund aufgrund von Plasmonen- und Elektronenanregungen zu beseitigen [20, 24]. Nicht verhindern lässt sich der Untergrund durch mehrfache Phononenstreuung (*thermal diffuse scattering* TDS) mit Energieverlusten von weniger als 0,1 eV, der sich in Kikuchibändern äußert [24, 26]. Dieser verbleibende Untergrund wird außerhalb der Scheiben gemessen und abgezogen [22]. Nach dieser Untergrund- und nach geometrischen Korrekturen, die im Kapitel 3 beschrieben werden, können die experimentellen Intensitäten mit simulierten verglichen und Strukturparameter über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Algorithmus verfeinert werden.

Verfeinerbare Parameter sind zum einen die Atompositionen. HOLZ-Reflexe reagieren besonders empfindlich auf die Atompositionen. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen findet Elektronenstreuung hin zu großen Winkeln am Kernpotential statt. Zum anderen reagiert der Strukturfaktor von HOLZ-Reflexen mit großem g durch das Skalarprodukt $g \cdot r$ in der Phase empfindlich auf kleine Änderungen in r . Auch der Einfluss des Debye-Waller Faktors steigt mit g . Tsuda und Tanaka [21] bestimmten die Oktaederverdrehung ϕ und die Debye-Waller Faktoren $B(O)$ für die Tieftemperaturphase von SrTiO_3 anhand von Linienprofilen ausgewählter HOLZ-Reflexe. Die Reflexe in der ersten Laue-Zone (FOLZ) entstehen durch die Oktaederverdrehung und somit hängt deren Intensität nur von ϕ und $B(O)$ ab. Für Reflexe der zweiten Laue Zone (SOLZ) dagegen nimmt die Intensität mit steigendem ϕ ab. Mit Reflexen aus beiden Laue-Zonen können beide Parameter verfeinert werden. Die Anwesenheit von HOLZ-Beugungsvektoren in allen Richtungen lässt auch die Bestimmung anisotroper Temperaturfaktoren zu [22]. Die Temperaturfaktoren wirken sich auch auf ZOLZ-Reflexe höherer Ordnung aus.

Strukturfaktoren für Röntgenbeugung F_g^X niedriger Ordnung können aus den Fourier-Koeffizienten des Potentials V_g (Gleichung 1.6) bestimmt werden. Streuung von Elektronen hin zu kleinen Winkeln ist hauptsächlich auf die Wechselwirkung mit Valenz-

elektronen zurückzuführen. Für $s = |g|/2 < 0,25^{-1}$ ist der Unterschied im Formfaktor zwischen neutralem und ionisiertem Atom für Elektronen verstärkt [27]. Dies kommt durch die Umrechnung von Struktur Faktoren für Elektronenbeugung F_g^e in Struktur Faktoren für Röntgenbeugung F_g^X zustande. Die Struktur Faktoren für Elektronenbeugung F_g^e sind proportional zu den Fourier Koeffizienten des Potentials (Gleichung 1.12) [20, 28].

$$V_g = F_g^e \frac{h^2}{8\pi\epsilon_0 m_e e^2 \Omega} \quad (1.12)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätszahl des Vakuums, m_e die Ruhemasse des Elektrons und Ω das Zellvolumen. Die Umwandlung (Gleichung 1.13) von Struktur Faktoren für Elektronenbeugung F_g^e in Struktur Faktoren für Röntgenbeugung F_g^X (Gleichung 1.13) lässt sich aus der Poisson-Gleichung herleiten [29, 27, 28].

$$F_g^X = \sum_i Z_i \exp(-B_i s^2) \exp(-2\pi i g \cdot r_i) - \frac{8\pi\epsilon_0 h^2 s^2 F_g^e}{m_e e^2} \quad (1.13)$$

Wobei Z_i die Ordnungszahl des Elements i ist, B_i dessen Debye-Waller Faktor und $s = \sin\theta/\lambda = |g|/2$ ist. Für kleine Beugungsvektoren g bewirkt eine kleine Änderung in F_g^X eine große in F_g^e . So können aus verfeinerten F_g^e für Reflexe niedriger Beugungsordnung die entsprechenden F_g^X sehr genau bestimmt werden [20, 27]. Der erste Term von Gleichung 1.13 beschreibt den Beitrag der Kernladung, der nur für Elektronenbeugung vorhanden ist⁵. In diesem ist der Debye-Waller Faktor B enthalten, weshalb dessen genaue Bestimmung wichtig für die Verfeinerung von Röntgenstrukturfaktoren niedriger Ordnung ist [27]. Aus den so verfeinerten Struktur Faktoren lässt sich die Elektronendichte $\rho(r)$ über eine Fouriersynthese erhalten.

$$\rho(r) = \frac{1}{\Omega} \sum F_g^X \exp(2\pi i g \cdot r) \quad (1.14)$$

Die nicht zu verfeinernden Struktur Faktoren höherer Ordnung können für neutrale Atome nach Doyle und Turner [30] berechnet werden [28]. Die Absorption durch TDS wird mittels komplexen Formfaktoren nach Bird und King [31, 32] implementiert. Aufgrund von CBED-Daten wurden so schon Strukturmodellverfeinerungen für die Perowskite LaCrO_3 [27] und BaTiO_3 [33] durchgeführt.

⁵ Die hier verwendeten Struktur Faktoren F_g^X und F_g^e besitzen unterschiedliche Vorzeichen.

2 Das System $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ und verwandte Materialien

Das System $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) wird schon seit vielen Jahren ausgiebig untersucht. Nach der Entdeckung der monoklinen Phase im Jahr 1999 [34] im Bereich der morphotropen Phasengrenze (MPB) stieg das Interesse erneut an. Dieses Kapitel referiert die wichtigsten Arbeiten, die zur Interpretation der monoklinen Phase beigetragen haben. Diese beziehen sich größtenteils auf Beugungsexperimente, aber auch auf Methoden, die die lokale Umgebung messen, was in einem ungeordneten Mischsystem von Bedeutung ist. Auch theoretische Ansätze dazu werden behandelt.

Zudem wird die Theorie der adaptiven Phase [35] beschrieben, da die Beobachtung von Nanodomänen im TEM für den Bereich der MPB [3] die Diskussion berechtigt, ob die monokline Phase nicht eine adaptive Phase, bestehend aus Nanodomänen höherer Symmetrie, ist. Hier lohnt sich ein Blick auf das System PMN-PT ($\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$), für das die Domänenkonfigurationen und die Beziehungen unter den Gitterparametern mit der Theorie übereinstimmen.

2.1 Perowskit-Struktur

Wie die meisten Ferroelektrika kristallisiert auch PZT in der Perowskitstruktur. Diese tritt für Materialien mit der Stöchiometrie $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ häufig auf. Ob die Struktur stabil ist, lässt sich über den Goldschmidtschen [36] Toleranzfaktor t (vgl. Gleichung 2.1) aus den Ionenradien abschätzen. Dieser Faktor ergibt sich aus der Geometrie der Struktur.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

Das A-Kation ist 12-fach mit Sauerstoffionen im Abstand $\approx \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_0$ koordiniert, das B-Kation hat eine oktaedrische Umgebung mit sechs Sauerstoffen im Abstand $\approx \frac{1}{2} \cdot a_0$. Der ideale Perowskit hat einen Toleranzfaktor von 1 und liegt in der kubischen Struktur mit der Raumgruppensymmetrie $Pm\bar{3}m$ vor. Die Gitterkonstante a_0 liegt bei etwa 4 Å. Eines der wenigen Materialien, das bei Raumtemperatur kubisch ist, ist SrTiO_3 . Schon das Mineral CaTiO_3 , das der Struktur den Namen gab, weicht von der idealen Symmetrie ab und ist orthorhombisch ($Pbnm$). Die Perowskit-Struktur ist stabil, sofern der Toleranzfaktor im Bereich $0,89 < t < 1,02$ liegt.

2.2 Ferroelektrizität

Notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für Ferroelektrizität ist ein piezoelektrischer Kristall. Ein solcher zeichnet sich durch eine Punktgruppensymmetrie ohne Inversionszentrum aus. Die Ionen erzeugen durch ihre Auslenkung von der zentrosymmetrischen Lage eine spontane Polarisation. Diese kann durch Druck verändert werden. Dies wird als direkter Piezoeffekt bezeichnet. Umgekehrt wird die Reaktion des Gitters auf ein externes elektrisches Feld als inverser Piezoeffekt bezeichnet. Entsteht die piezoelektrische Phase aus einer höhersymmetrischen, kommt es zur Ausbildung von Domänen, deren Anzahl von der Ordnung des Phasenübergangs abhängt. In Anlehnung an den Ferromagnetismus erfolgte die Bezeichnung Ferroelektrizität. Zur Reaktion eines ferroelektrischen Materials tragen zwei Effekte bei:

- Der intrinsische Effekt entspricht dem Piezoeffekt.
- Der extrinsische Effekt entsteht durch das Schalten von Domänen. Günstig zum Feld orientierte Domänen wachsen auf Kosten der anderen.

2.3 Phasendiagramm

Grundlage für viele spätere Arbeiten an PZT bildet das von Jaffe *et al.* [37] für Temperaturen oberhalb von Zimmertemperatur gemessene Phasendiagramm in Abbildung 2.1 (a). Abgesehen von der antiferroelektrischen Phase des PbZrO_3 teilt sich das Phasendiagramm in zwei Bereiche auf. Für Zr-reiche Zusammensetzungen bildet sich eine rhomboedrische Verzerrung aus ($R3m$ und $R3c$). Für Ti-reiche Zusammensetzungen von $x \geq 0,48$ bis hin zum PbTiO_3 ist die Verzerrung tetragonal ($P4mm$). Getrennt werden beide durch eine fast vertikale Linie bei $x \approx 0,47$ PbTiO_3 , die morphotrope Phasengrenze (MPB). In den Arbeiten von Jaffe *et al.* [37] ist diese als die Linie definiert, bei der rhomboedrische und tetragonale Phase zu gleichen Anteilen vorliegen.

Zu Zeiten Jaffes erstreckte sich der morphotrope Phasenbereich über bis zu 15 Mol% [39]. Durch sorgfältigere Probenpräparation wurde die Breite des morphotropen Phasenbereichs jedoch eingeschränkt. So fanden Mishra *et al.* [40] die Koexistenz beider Phasen nur im Zusammensetzungsbereich $0,47 \leq x \leq 0,48$. Im Gegensatz zur sonst üblichen Festkörpersynthese stellten die genannten Autoren ihr Material nasschemisch her. Kurz darauf schlugen Noheda *et al.* [1] aufgrund hochaufgelöster Röntgenmessungen an PZT 52/48¹ bei tiefen Temperaturen eine monokline Struktur (Cm) vor. Eine Analyse des gesamten morphotropen Zusammensetzungsbereichs ergab einen Stabilitätsbereich

¹ Diese Bezeichnung PZT (1-x)/x wird in dieser Arbeit ebenfalls für $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ verwendet. Bei der Bezeichnung mit x muss beachtet werden, dass bei den in dieser Arbeit gezeigten Phasendiagrammen x dem Ti-Gehalt entspricht. Einige Autoren bezeichnen mit x jedoch den Zr-Gehalt.

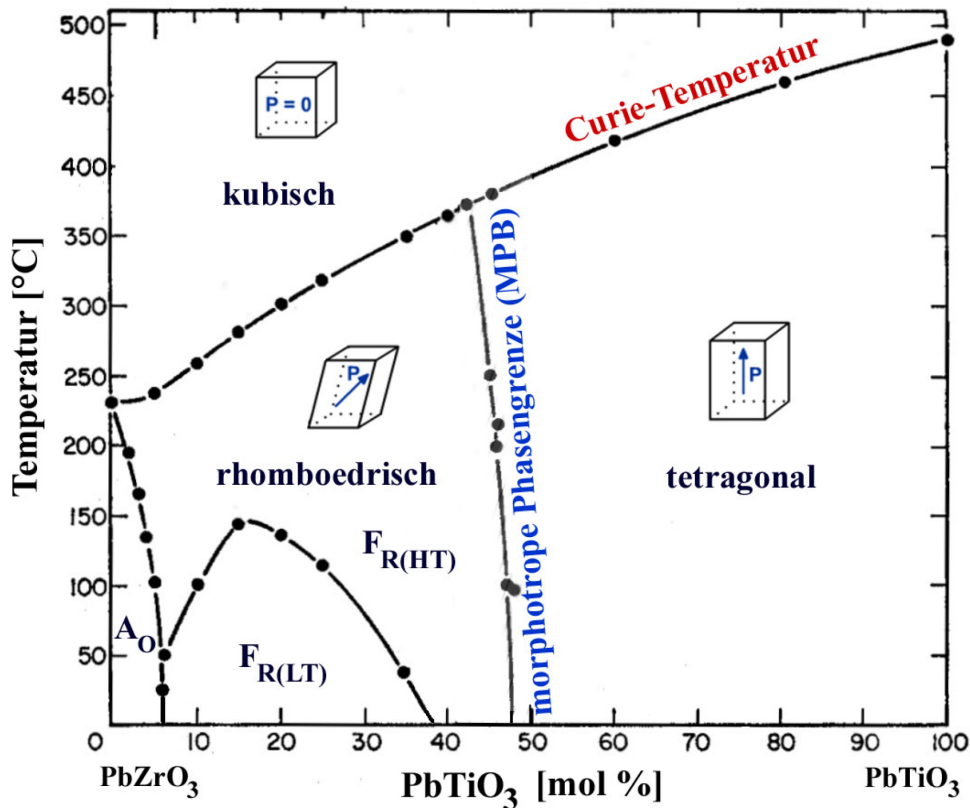


Abbildung 2.1: Phasendiagramm von $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ nach Jaffe et al. [37, 38]

der monoklinen Phase für $0,46 \leq x \leq 0,51$ entsprechend Abbildung 2.8 [4].

2.3.1 PbZrO_3

Das eine Endglied des Mischsystems $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ist PbZrO_3 . Dieses besitzt bei Raumtemperatur eine antiferroelektrische orthorhombische Struktur A_0 , die bis etwa 5 Mol% PbTiO_3 stabil ist. Die Raumgruppe wurde mittels konvergenter Elektronenbeugung eindeutig bestimmt und ist $Pbam$ [41]. Die Einheitszelle enthält acht primitive Perowskitzellen mit der Gitterkonstante a_0 . Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Zelle sind $a = 5,876 \text{ \AA} \cong \sqrt{2} \cdot a_0$, $b = 11,771 \text{ \AA} \cong 2 \cdot \sqrt{2} \cdot a_0$ und $c = 8,219 \text{ \AA} \cong 2 \cdot a_0$. Die Größe der Einheitszelle ist bedingt durch die doppelreihige Anordnung der Dipolmomente in $(110)_c$ -Ebenen² (Abbildung 2.2 (b)). Die Dipolmomente sind in $[100]_o$ bzw. $[110]_c$ gerichtet und werden durch Auslenkungen des Pb und O verursacht. Zr mit einem Ionenradius von $0,72 \text{ \AA}$ wird durch die Abstoßung innerhalb des Oktaeders kaum ausgelenkt [42]. Der Oktaeder ist verzerrt, die O-Zr-O Bindung geknickt, aber die Zr-O Abstände ändern sich nicht [43]. Durch die Auslenkung des Pb und die Oktaederverdrehung entstehen vier kurze Pb-O Bindungen [44, 41].

² Ein tiefgestelltes c steht für kubische Indizierung, o für orthorhombische.

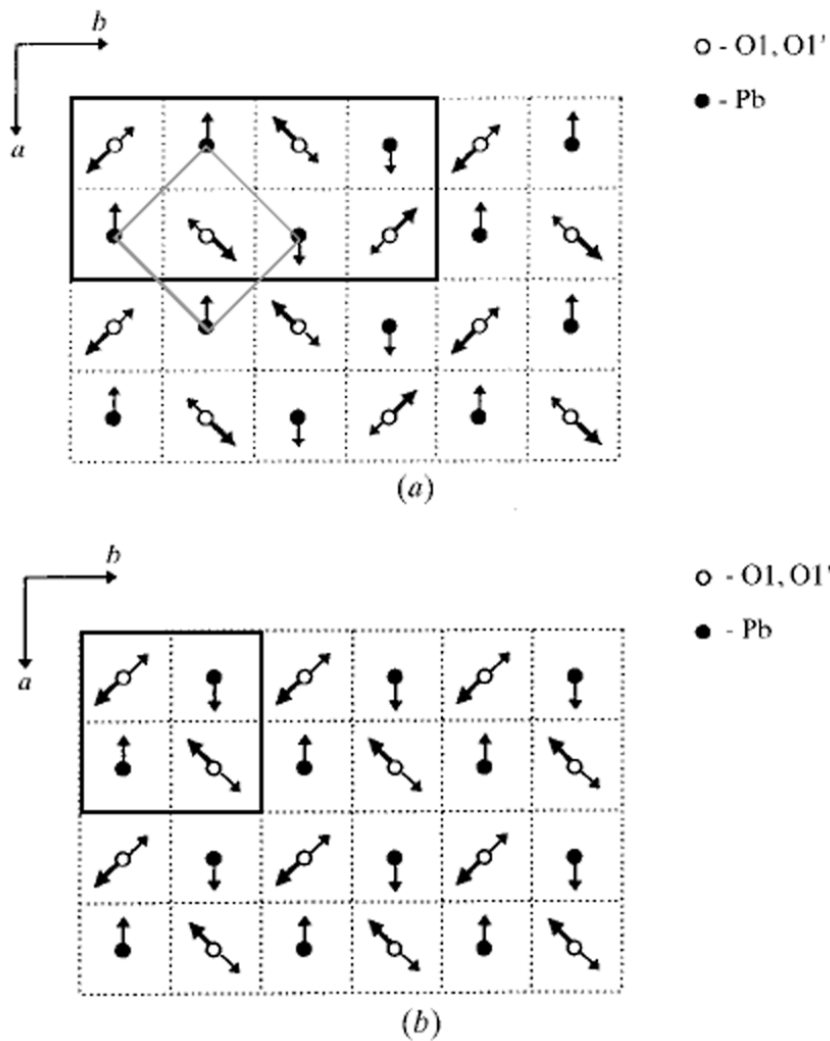


Abbildung 2.2: Projektion der antiferroelektrischen Ordnung in der ab -Ebene von PbZrO_3 ; (a) bei tiefen Temperaturen sind in jeweils zwei benachbarten (110) -Ebenen die Pb -Kationen parallel ausgelenkt. Die durchgezogenen schwarzen Linien markieren die orthorhombische Zelle, die grauen Linien die kubische. (b) Im ferroelektrischen Zustand unterhalb der Curie-Temperatur ordnen sich die Dipolmomente antiferroelektrisch in einzelnen (110) -Ebenen, wodurch die b -Achse halbiert wird. Zusätzlich bildet sich eine ferroelektrisch geordnete Auslenkung des Pb -Kations in c -Richtung aus [42].

In der antiferroelektrischen Phase treten 180° , 90° und 60° Domänenwände auf [45]. 180° -Domänenwände entsprechen Antiphasendomänen, die die Periodizität der Dipole durch eine zusätzliche Verschiebung stören [45]. Die Domänenwand liegt bevorzugt parallel zu den Dipolmomenten in $(110)_c$ -Ebenen.

90° -Domänenwände liegen in $\{100\}_c$ - bzw. $\{120\}_o$ -Ebenen. Dabei ist die a -Achse der einen Domäne parallel zur b -Achse der anderen. Die Zwillingsoperation für eine *head to*

tail-Anordnung ist eine zweizählige Rotation um die Domänenwandnormale. Es treten noch 60° -Domänen in $\{110\}_c$ -Ebenen auf. Diese sind anhand von Beugungsbildern mit $[201]_o$ - bzw. $[111]_c$ -Einstrahlrichtung zu erklären. Dies ist die gemeinsame Achse beider Domänen, die b-Achsen sind um 60° gegeneinander verdreht [45]. In einem schmalen Temperaturbereich von 10 K unterhalb der Curie-Temperatur bei etwa 500 K, wurde eine ferroelektrische Phase beobachtet [46]. Geringer Druck und geringe Dotierungen z.B. von Ti stabilisieren die ferroelektrische Phase. Die antiferroelektrischen Auslenkungen bleiben erhalten, ordnen sich jedoch in jeder $(110)_c$ -Ebene antiparallel an (Abbildung 2.2 (b) [42]). Dadurch ist die Struktur mit einer halb so großen Zelle der Raumgruppe $F2mm$ zu beschreiben [41, 45]. Zusätzlich bildet sich eine ferroelektrische Auslenkung des Pb in c-Richtung aus. Die sich aus dem Rietveld-fit ergebende Auslenkung beträgt $0,08 \text{ \AA}$, aus der angepassten Paarverteilungsfunktion (PDF *pair distribution function*) ergeben sich $0,14 \text{ \AA}$ [42]. Die Korrelationslänge dieser ferroelektrischen Auslenkung liegt im Bereich von $\approx 20 \text{ \AA}$. Sie verschwindet nicht in der antiferroelektrischen Phase sondern ist in geringerem Maße auch bei tiefen Temperaturen vorhanden, jedoch unkorreliert ($\leq 2a_0$) [42].

2.3.2 PbTiO₃

PbTiO₃ ist das andere Endglied des Phasendiagramms. Unterhalb der Curie-Temperatur von 763 K liegt es in der tetragonalen Struktur $P4mm$ vor. Für PbTiO₃ existiert nur dieser eine Phasenübergang. Cohen [47] vergleicht PbTiO₃ mit BaTiO₃ mittels LDA-Rechnungen (*local density approximation*). Dabei substituiert er Ba in die Struktur von PbTiO₃. Er vergleicht die beiden Ferroelektrika, da BaTiO₃ im Gegensatz zu PbTiO₃ eine Abfolge von drei Phasenübergängen mit sinkender Temperatur durchläuft: kubisch \rightarrow tetragonal \rightarrow orthorhombisch \rightarrow rhomboedrisch. Diese Phasenübergänge werden einer zunehmenden Ordnung von $\langle 111 \rangle$ Auslenkungen zugeschrieben [48, 49]. Bei hohen Temperaturen werden unkorrelierte $\langle 111 \rangle$ -Auslenkungen auch für PbTiO₃ diskutiert [50]. Die Ferroelektrizität in beiden Materialien wird hervorgerufen durch eine Hybridisierung der Ti 3d mit einem O1 2p Orbital³. Zusätzlich ermöglicht die starke tetragonale Verzerrung ($\frac{c}{a} = 1,06$) und die Polarisierbarkeit des Pb eine Hybridisierung der Pb 6s mit den O2 2p Orbitalen. Diese vier Pb-O Bindungen stabilisieren die tetragonale Struktur für PbTiO₃ bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu BaTiO₃ [47].

Kuroiwa *et al.* [51] weisen mit Rietveld und der Maximum-Entropie-Methode (MEM) den kovalenten Charakter der Pb-O Bindung nach. Die minimale Elektronendichte zwischen Pb und O2 beträgt $0,22 \text{ e/\AA}^3$ (Untergrund) in der kubischen Phase und $0,45 \text{ e/\AA}^3$ in der tetragonalen. Das zeugt von kovalentem Charakter. Auch ist die Bindung mit $2,51 \text{ \AA}$ kürzer als die aus den Ionenradien [52] berechnete mit $2,69 \text{ \AA}$. Abbildung 2.3 [53] zeigt das Potential und die Elektronendichte der (100) PbO-Ebene basierend auf den Ergebnissen

³ O1 liegt mit Ti auf einer Achse parallel zu c, die beiden O2 liegen mit Ti fast auf einer Ebene senkrecht zu c.

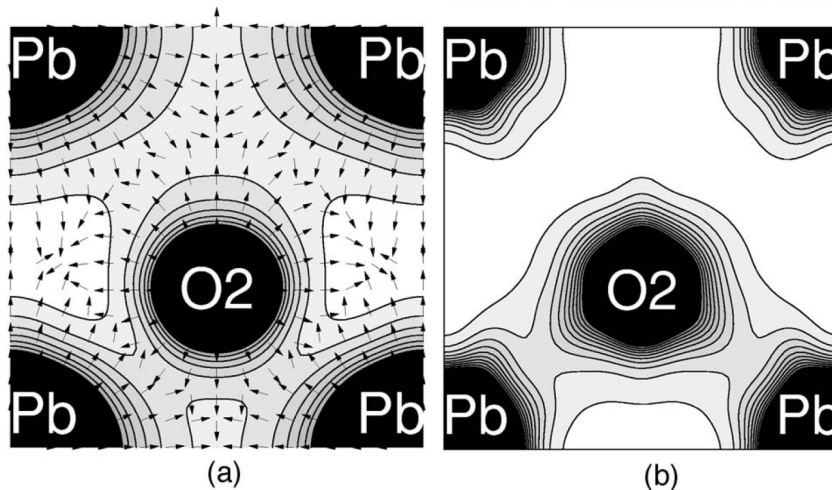


Abbildung 2.3: (a) Elektrostatistisches Potential und das elektrische Feld in der (100)-PbO Ebene von PbTiO₃ (b) Elektronendichte in der selben Ebene, Konturlinien von $0,2 - 2 e/\text{\AA}^3$ sind dargestellt.[53]

von Kuroiwa *et al.* [51].

Deutlich höher ist die minimale Elektronendichte in der kürzesten Ti-O Bindung mit $1,25 e/\text{\AA}^3$. Die lange Ti-O Bindung kann als ionisch angesehen werden ($0,22 e/\text{\AA}^3$). Die Elektronendichte der vier mittleren Bindungen in der (002)-Ebene bleibt mit $\approx 0,9 e/\text{\AA}^3$ nahezu unverändert. Die Valenzen geben Kuroiwa *et al.* [51] mit +1,1 für Pb, +2,4 für Ti, -1,4 für O₁ und -1,0 für O₂ an. Cohen legte die Valenz von Pb auf +2 fest und erhielt +2,89 für Ti und -1,63 für O (ein Wert für beide Positionen). Bei Cohen zeigen die Isoflächen gleicher Elektronendichte mit $0,26 e/\text{\AA}^3$ eine Wolke, die den weit entfernten O₂ zugewandt ist. Dies beobachten Tanaka *et al.* [53] nicht, weisen aber darauf hin, dass ein Vergleich mit den von Cohen ermittelten Isoflächen nicht möglich ist, da dessen Berechnungen keine Kernelektronen beinhalten, wie sie in Rietveld/MEM enthalten sind. Abbildung 2.4 zeigt das Potential (a) und die z-Komponente des elektrischen Feldes (b) farbige dargestellt auf den Isoflächen [53] im Vergleich zu dem Ergebnis von Cohen [47] (c). Deutlich zu erkennen in (a) ist das erhöhte Potential auf der Isofläche des Pb hin zum O₂, das von einer gerichteten Bindung zeugt.

Da PbTiO₃ tetragonal ist, sind 180° und 90° Domänen möglich. Ungeladene 180° Domänenwände können alle Ebenen parallel zu $[001]_t$ sein. 90°-Domänenwände sind $\{101\}_t$ -Ebenen. Rein theoretische Berechnungen [54] ergaben für 90°-Domänenwände eine mit $35 mJ/m^2$ viermal niedrigere Energie als für 180°-Wände. Letztere sind energetisch günstiger, wenn sie in PbO-Ebenen (100) liegen, anstelle von TiO₂-Ebenen. Die Polarisation ändert sich innerhalb von zwei Gitterkonstanten und damit ist die Domänenwand sehr schmal. Dies gilt auch für die 90° Wand, bei der die Polarisation sich innerhalb von drei d_{110} ändert. Beides stimmt gut mit experimentell bestimmten Werten für die Domänenwandbreite und Energie von 90°-Wänden überein. Die Auswertung von HRTEM-Bildern [55] ergaben für eine 90°-Wand eine Domänenwandbreite von $\approx 3d_{110}$. Die zentrale Ebe-

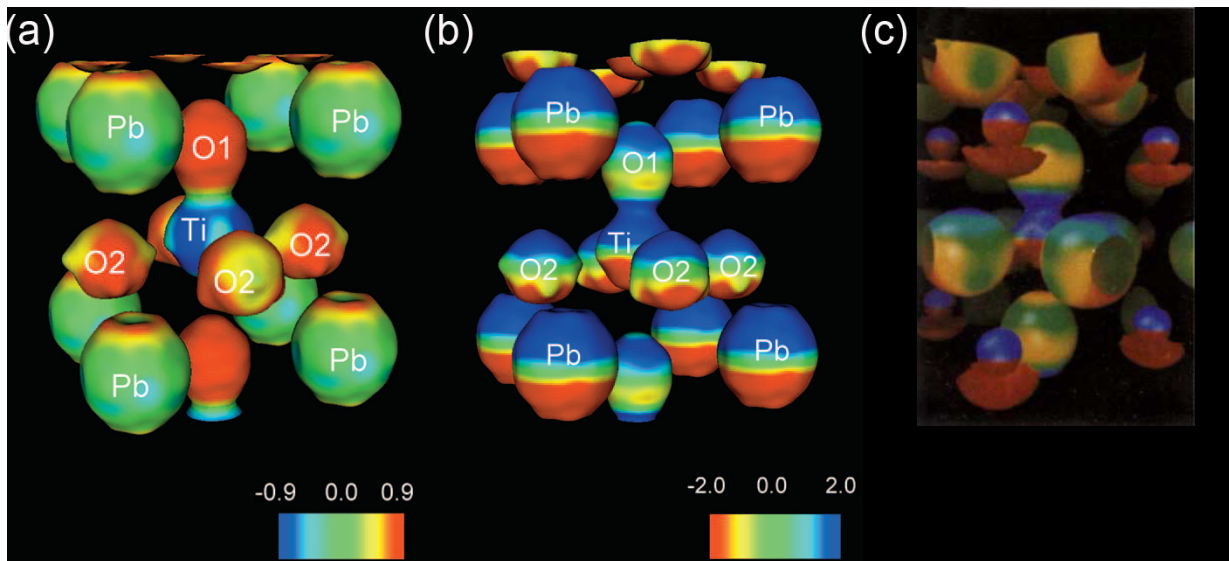


Abbildung 2.4: (a) Elektrostatisches Potential $-0,9$ (blau) bis $0,9$ $e/\text{\AA}$ (rot) projiziert auf die Isoflächen mit $0,86$ $e/\text{\AA}^3$ nach Tanaka *et al.* [53]. (b) Isoflächen mit $1,0$ $e/\text{\AA}^3$. Farbiger dargestellt ist die z-Komponente des elektrischen Feldes [53]. (c) Isoflächen mit $0,26$ $e/\text{\AA}^3$ mit z-Komponente des elektrischen Feldes nach Cohen [49].

ne der 90° -Domänenwand ist die O-Ebene und nicht die PbTiO-Ebene[54]

2.3.3 Rhomboedrisches PZT

$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ mit $0,05 < x < 0,45$ geht bei der Curie-Temperatur in eine rhomboedrische ($R3m$) Verzerrung über. Proben in diesem Zusammensetzungsbereich wurden von Corker *et al.* [56] und Ricote *et al.* [57, 58] mittels TEM und Neutronenbeugung untersucht. Bis zu $x \approx 0,38$ tritt bei Zimmertemperatur zusätzlich eine Oktaederverdrehung vom Typ $a^-a^-a^-$ [59, 60] auf, die die primitive Zelle entlang aller Richtungen verdoppelt. Die Raumgruppe dieser ferroelektrischen Tieftemperaturphase $F_{R(LT)}$ ist $R3c$. Von Ricote *et al.* [57] wurde ein Modell aufgestellt, das für Proben dicht an der Grenze zur antiferroelektrischen Phase ($x = 0,06$ und $x = 0,12$) antiparallele $\langle 110 \rangle$ Auslenkungen des Pb postuliert. Mit den daraus folgenden Strukturmodellen können die Überstrukturreflexe erklärt werden, die nicht auf Oktaederverdrehungen zurückzuführen sind. Das Pb besitzt dann vier kurze Bindungen zu O und an Antiphasengrenzen ist die Struktur ähnlich zur A_0 Phase.

Mit steigender Temperatur [61] und steigendem Ti-Gehalt [56] verschwindet diese Oktaederverdrehung und die Raumgruppe der $F_{R(HT)}$ Phase ist $R3m$. Eine aufgrund von Neutronendaten mögliche getrennte Verfeinerung der Ti und Zr Auslenkung in $[111]$ ergab zwei verschiedene Positionen. Ein wenig ausgelenktes Zr, dessen Auslenkung mit dem Ti-Gehalt abnimmt, während die Auslenkung des Ti selbst zunimmt. Dies steht in

Übereinstimmung mit den Erwartungen aufgrund der Strukturen der Endglieder des Phasendiagramms und gemessenen Paarverteilungsfunktionen (PDF *pair distribution function*) [43]. Diese zeigen keine Aufspaltung der Zr-O Bindungslängen. Die O-Zr-O Bindungen sind möglicherweise geknickt. Dadurch wird das Oktaeder verzerrt. Die Dreiecksfläche, zu der hin das B-Kation ausgelenkt ist, vergrößert sich, die abgewandte Fläche ist dementsprechend kleiner. Dieser Parameter nimmt mit steigendem x ab. Im Gegensatz dazu nimmt die Streckung des Oktaeders, bedingt durch die rhomboedrische Verzerrung der Zelle, entlang [111] bzw. der hexagonalen c -Achse (c_h) mit steigenden x zu. Dies ist außergewöhnlich für Perowskite [56, 62]. Ein weiteres Resultat der Verfeinerung [56] sind stark abgeflachte thermische Ellipsoide für Pb senkrecht zu [111] (siehe Abbildung 2.10). Aufgrund dieser führten Corker *et al.* das Modell mit einer zu einem Drittel besetzten $6b$ - statt der $2a$ -Position für das Pb ein. Dies entspricht einer etwas kleineren [111] mit einer zusätzlichen $\langle 100 \rangle$ -Verschiebung von etwa $0,2 \text{ \AA}$. Die physikalische Erklärung für dieses Modell ist die Ausbildung von vier kürzeren Pb-O Bindungen von $2,51, 2,54, 2,71$ und $2,71 \text{ \AA}$ und zwei längeren von $2,80$ und $2,85 \text{ \AA}$ anstelle der drei kurzen Bindungen mit $2,549 \text{ \AA}$ und drei längeren mit $2,872 \text{ \AA}$ bei der Zusammensetzung $x = 0,33$. Auch die PDF Ergebnisse von Dmowski [43] zeigen vier kurze Pb-O Bindungen. Dies ist in rhomboedrischer Symmetrie nicht möglich. Somit sollte die lokale Struktur von der mittleren, rhomboedrischen Symmetrie abweichen.

Die Domänenkonfiguration in rhomboedrischen PZT-Keramiken untersuchten Ricote *et al.* [58]. Für rhomboedrische Ferroelektrika sind acht verschiedene Polarisationsrichtungen möglich. Diese können durch spannungsfreie Domänenwände in $\{100\}$ und $\{110\}$ getrennt sein [63]. Beim Phasenübergang $Pm3m \rightarrow R3m$ gehen alle $\{100\}$ - und drei der sechs $\{110\}$ -Spiegelebenen verloren, bzw. die zweizähligen Rotationen senkrecht zu diesen. Ricote *et al.* [58] nennt die $\{100\}$ -Ebenen 71° -Domänenwände und die $\{110\}$ -Ebenen 109° -Domänenwände. Aufgrund der in Ferroelektrika häufiger auftretenden *head to tail*-Anordnung [64] ist es sinnvoller die Nomenklatur zu ändern. Der mathematisch korrekte Winkel zwischen Polarisationsvektoren beträgt für $\{110\}$ -Ebenen, z.B. in (110) mit [111] und $[11\bar{1}]$, 71° . Bei $\{100\}$ -Ebenen sind es dagegen 109° , z.B. zwischen [111] und $[1\bar{1}\bar{1}]$ an einer (100) Wand⁴. Beide Domänenwände sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt, um die Zwillingsoperationen zu veranschaulichen. $\{110\}$ - also 71° -Wände treten häufiger auf, da die Energie von $\{100\}$ -Wänden dreimal höher ist [66]. Die Domänen sind mit Breiten zwischen 100 nm und 800 nm relativ groß [58]. Charakteristisch für rhomboedrisches PZT erscheinen keilförmige Domänen, die mitten im Korn enden. Die Domänenwände weichen dabei von der idealen Orientierung in $\{100\}$ - bzw. $\{110\}$ -Ebenen ab. Eine Ausbildung von Zig-Zag Domänen, um *head to head*- bzw. *tail to tail*-Anordnungen zu vermeiden, beschreiben Randall *et al.* [66] in modifizierten rhomboedrischen PZT-Keramiken. In tetragonalen BaTiO_3 beobachteten Tanaka und Honjo [13] Zig-Zag Domänen dort, wo ansonsten eine ungünstige 180° *head to head*- bzw. *tail to tail*-Wand auftreten müsste. Ein solcher Zwang ist bei den keilförmigen

⁴ Diese Nomenklatur wird auch von H. Wang *et al.* [65] und Y.U. Wang [35] verwendet.

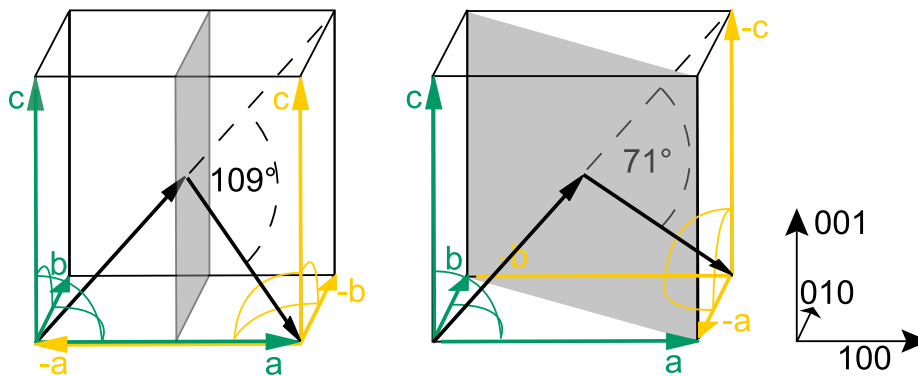


Abbildung 2.5: (a) 109°-Domänenwand in (100)-Ebene und (b) 71°-Domänenwand in (110)-Ebene.

rhomboedrischen Domänen nicht offensichtlich, und Ricote *et al.* [58] vermuten einen Zusammenhang mit der Oktaederverdrehung. Ein weiteres charakteristisches Merkmal sind Bifurkationen. Domänen enden in zwei Spitzen. Hin zur MPB werden zunehmend parallele Bänder von Domänen beobachtet. Für die Probe 45/55 treten viele verschiedene Konfigurationen auf. Auch die Aufspaltung der Reflexe ist größer als von den Autoren für rhomboedrische Domänen erwartet, weshalb sie eine Koexistenz der tetragonalen Phase für diese Zusammensetzung in Betracht ziehen.

2.3.4 Tetragonales PZT

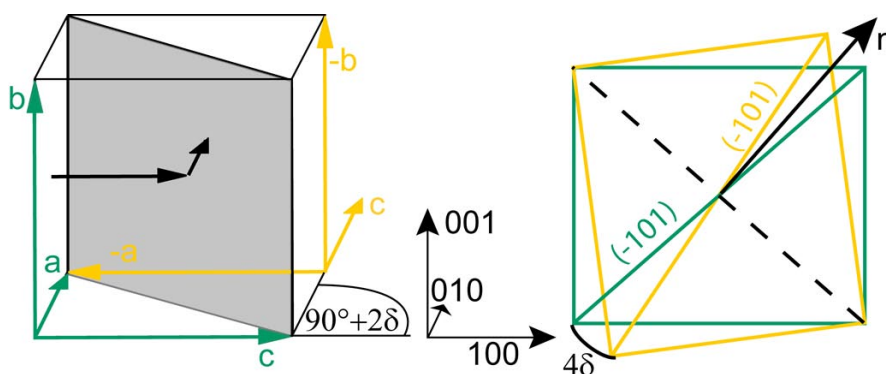


Abbildung 2.6: (a) 90°-Domänenwand in (110) Ebene (b) Die Projektion entlang [001] erklärt die Entstehung der Reflexaufspaltung in <100> Beugungsbildern.

Tetragonales PZT besitzt die Struktur von PbTiO_3 . Das heißt es bilden sich ebenso 90°- und 180°-Domänenwände aus. Die Domänenkonfiguration in tetragonalen PZT-Keramiken wird von lamellaren 90°-Domänen dominiert [3, 38, 67]. Unterhalb von $1 \mu\text{m}$ besteht die Domänenkonfiguration aus lamellaren Bändern, oberhalb setzt sich die

Domänenkonfiguration aus mehreren solchen Bereichen zusammen [68]. Beides kann

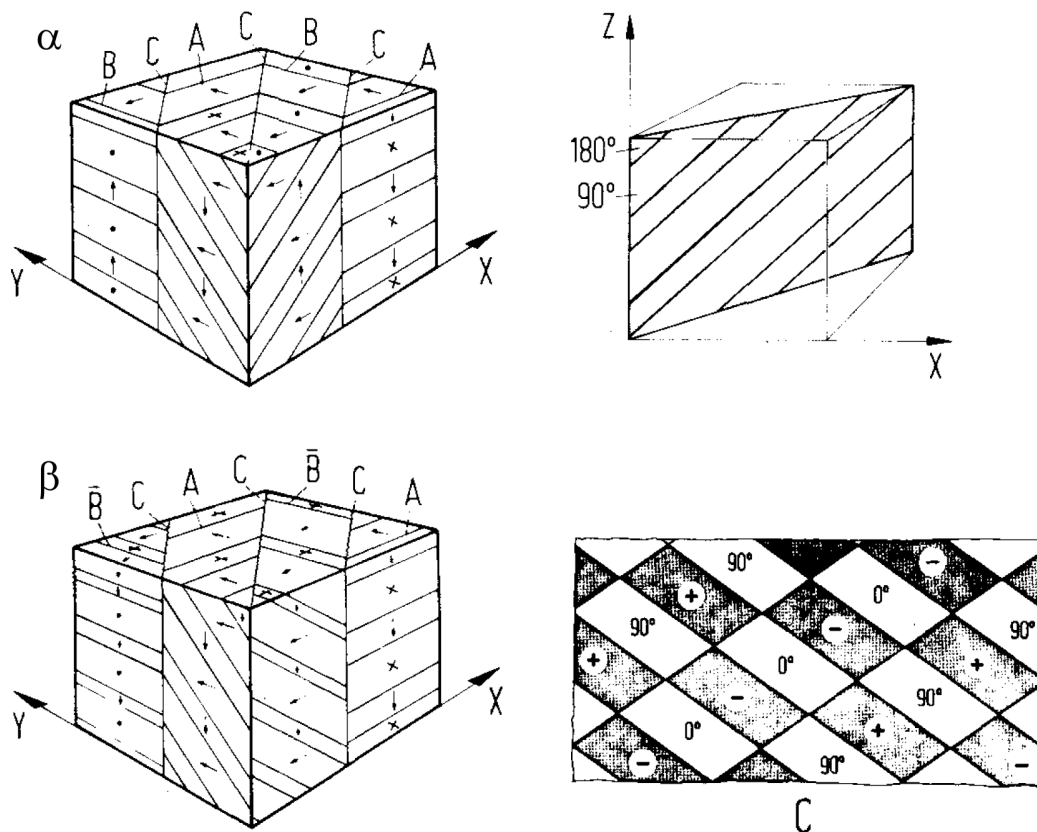


Abbildung 2.7: Modell der α - und β -Domänenkonfiguration für tetragonale Ferroelektrika nach Arlt und Sasko [69]. Beim α -Typ besteht die C-Wand aus Streifen von 90° - und 180° -Bereichen, beim β -Typ entstehen geladene (+/-) 90° -head to side-/head to tail-Domänenwände neben 0° - und 180° -Bereichen in der C-Wand.

mit den Modellen für dreidimensionale Domänenkonfigurationen in tetragonalen Ferroelektrika von Arlt und Sasko [69] beschrieben werden. Aufgrund der beobachteten Fischgrätenmuster in REM-Aufnahmen (Raster-Elektronen Mikroskopie) von BaTiO_3 rekonstruierten sie Domänenkonfigurationen unter der Annahme, dass sich das Volumen eines Würfels beim Phasenübergang $Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm$ nicht ändert. Dies gelingt durch die Anordnung lamellarer 90° -Domänen in mehreren, durch C-Wände⁵ in $\{110\}$ getrennten, Bereichen. Je nach Anordnung der 90° -Domänenwände lassen sich die Konfigurationen in zwei verschiedenen Typen unterteilen. Im α -Typ liegen vier Polarisierungen vor und die lamellaren Domänen sind symmetrisch zur C-Wand angeordnet. Dadurch setzt sich diese aus streifenförmigen 90° - und 180° -Bereichen zusammen. Beim β -Typ sind drei Polarisationsrichtungen ausreichend und die Domänen sind nicht symmetrisch zur C-Wand.

⁵ Diese Bezeichnung wurde von Arlt und Sasko [69] gewählt und bezieht sich auf die kubische Achse, die in der Ebene liegt. In Bezug auf Abbildung 2.7 bietet es sich an Wände, die Bereiche mit lamellaren 90° -Domänen trennen, als C-Wände zu bezeichnen.

Diese setzt sich aus Parallelogrammen mit 0° -, 90° - und 90° - *head to side*- (+) bzw. *tail to side*-Domänenwänden (-) zusammen. Die letzten beiden sind keine spannungsfreien Zwillings Ebenen. Die beiden Typen sind in Abbildung 2.7 dargestellt [69].

90° -Domänen erzeugen eine Aufspaltung von Reflexen in $\langle 100 \rangle$ -Beugungsbildern. Diese Aufspaltung wurde für tetragonales BaTiO_3 von Tanaka und Honjo [13] beschrieben und auch quantitativ ausgewertet. Dabei sind zwei Arten von Aufspaltungen zu unterscheiden. Je nachdem welche Achsen in den beiden Domänen parallel zum Strahl liegen, werden die Domänen als aa- oder ac-Domänen bezeichnet. Für ac-Domänen, mit geneigter Domänenwand, spalten die Reflexe direkt durch das $\frac{a}{c}$ -Verhältnis auf. Die Aufspaltung durch aa-Domänen, mit zum Strahl paralleler Domänenwand, ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Der tatsächliche Winkel zwischen den c-Achsen beider Domänen beträgt $90 + 2\delta = 2 \arctan\left(\frac{c}{a}\right)$. Die Orientierung der $(10\bar{1})$ -Ebenen in beiden Domänen weicht dann um 4δ voneinander ab und führt zu der beobachteten Reflexaufspaltung. Anhand der Aufspaltung in Bezug auf die Domänenwandrichtung identifizierten Hu *et al.* [70] *head to side* Domänen in BaTiO_3 , wie sie im β -Typ von Arlt und Sasko auftreten. Die Abweichung von 90° führt zu Spannungen an Mehrdomängengrenzen, so z.B auch in der C-Wand des α -Typs [69]. MacLaren *et al.* [71] schätzten die Spannung an einer solchen Vierdomängengrenze in PZT 45/55 auf ca. 1 GPa ab. Sie verwendeten dazu CBED und Kikuchi-Beugung, um die Orientierungsbeziehung der vier Domänen zu erhalten. Die Spannung steigt mit zunehmendem $\frac{c}{a}$ -Verhältnis. Dieses beträgt $\approx 1,03$ für PZT 45/55 und nimmt zur MPB hin ab ($\approx 1,02$ für PZT 52/48) [72].

2.3.5 Morphotrope Phasengrenze

Die hohen Dehnungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze wurden lange Zeit der Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phasen zugeschrieben [2]. Die Einschränkung des Koexistenzbereichs auf $\Delta x \leq 1\%$ durch Mishra *et al.* [40], zeigte aber, dass die Dielektrizitätszahl ϵ' und der planare Kopplungsfaktor k_p ihre Maximalwerte für Proben mit tetragonaler Zusammensetzung erreichen. Dieses Verhalten wird Gitterinstabilitäten in der Nähe der Phasengrenze zugeschrieben. Die von Noheda *et al.* [34, 1] vorgeschlagene monokline Phase war von daher bahnbrechend, da es die erste beobachtete ferroelektrische Phase war, bei der die Polarisation nicht an eine Achse gebunden ist und so möglicherweise in der monoklinen Ebene rotieren könnte [73].

Der Vorschlag des Strukturmodells mit monokliner Symmetrie basiert auf der Beobachtung einer dreifachen Aufspaltung des 111- und des 220-Reflexes in Röntgenbeugungsdiagrammen mit hoher Auflösung (vgl. Abbildung 2.8 [4]). Diese Aufspaltung entwickelt sich unterhalb von Zimmertemperatur (300 K) in $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ und nimmt mit sinkender Temperatur zu. Weitere Untersuchungen ergaben den in Abbildung 2.8 [4] dargestellten Stabilitätsbereich der monoklinen Phase. Bei Zimmertemperatur sind demnach die beiden Zusammensetzungen $x = 0,47$ und $x = 0,46$ monoklin. Bei 20 K reicht der Stabilitätsbereich bis $x = 0,51$. Für die Zusammensetzung $x = 0,45$ wurde nur

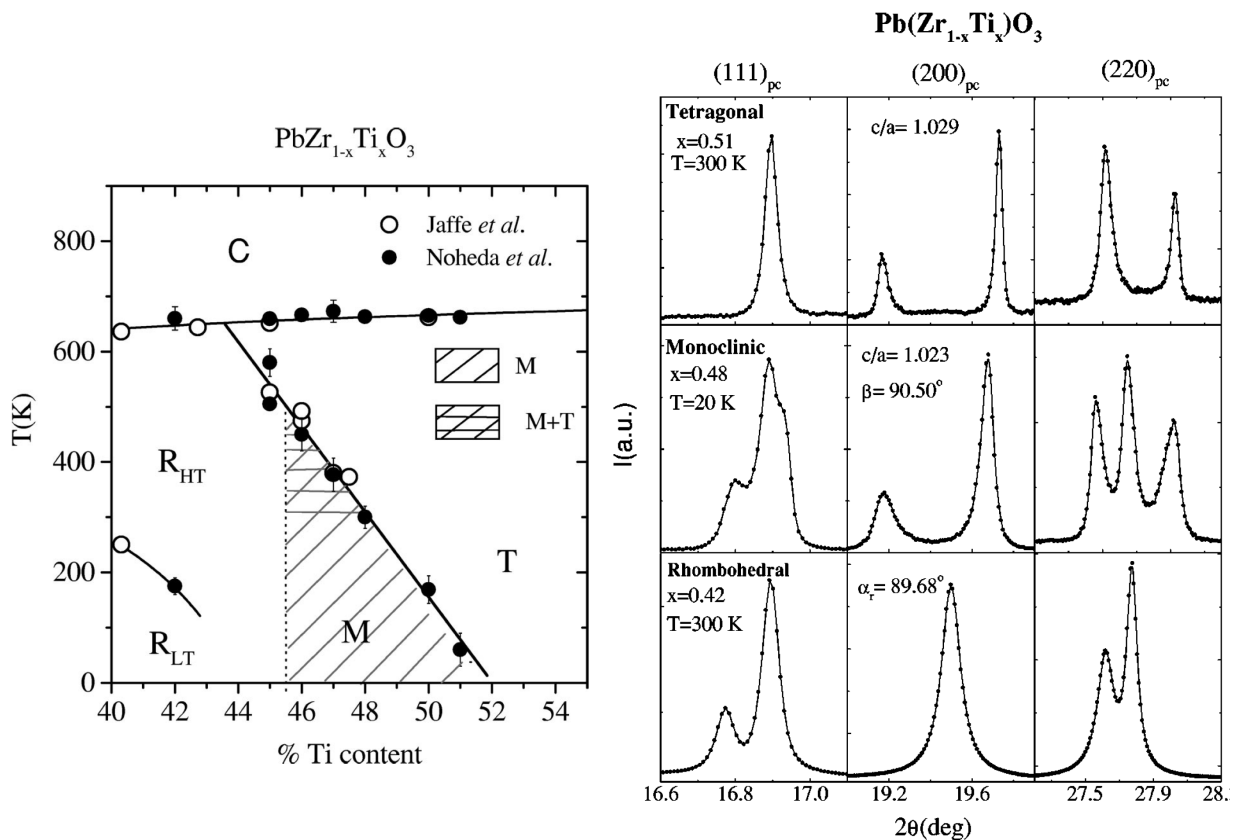


Abbildung 2.8: (links) Der morphotrope Bereich des Phasendiagramms für $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ und (rechts) die Form der pseudokubischen 111-, 200- und 220-Reflexe für tetragonale, monokline und rhomboedrische Struktur nach Noheda *et al.* [4]

ein Phasenübergang $P4mm \rightarrow R3m$ beobachtet. Aus diesem Grund wird eine vertikale Phasengrenze zwischen $x = 0,45$ und $x = 0,46$ angenommen, die den monoklinen Bereich vom rhomboedrischen trennt. Dies stimmt, im Rahmen kleinerer Abweichungen, die der Probenpräparation zugeschrieben werden können, mit Raman-Messungen überein [74, 75]. Demnach existiert ein Tripelpunkt zwischen $R3m$, Cm und $P4mm$ und der Phasenübergang $P4mm \rightarrow Cm$ muss zweiter Ordnung sein [76]. Das trotzdem ein Koexistenzbereich von tetragonaler und monokliner Struktur beobachtet wird, wird lokalen Inhomogenitäten in den Festkörperproben zugeschrieben [4, 76]. Aufgrund der starken Steigung der Trennlinie $P4mm/Cm$ reichen kleine Fluktuationen $\Delta x \leq 0,01$ aus, um einen deutlichen Unterschied in der Übergangstemperatur hervorzurufen [4]. Die monokline Phase wurde auch von anderen Gruppen bestätigt [77, 78]. Dabei wurde eine weitere monokline Tieftemperaturphase anhand von Überstruktureffekten entdeckt, die einer $a^0a^0c^-$ Oktaederverdrehung zuzuordnen sind [60, 79].

Die monokline Phase passt aus kristallographischer Sicht gut in den morphotropen Bereich, da Cm eine gemeinsame Untergruppe von $P4mm$ und $R3m$ ist. Die Gruppen-Untergruppenbeziehungen sind im Bärnighausen-Stammbaum [80] in Abbildung 2.9

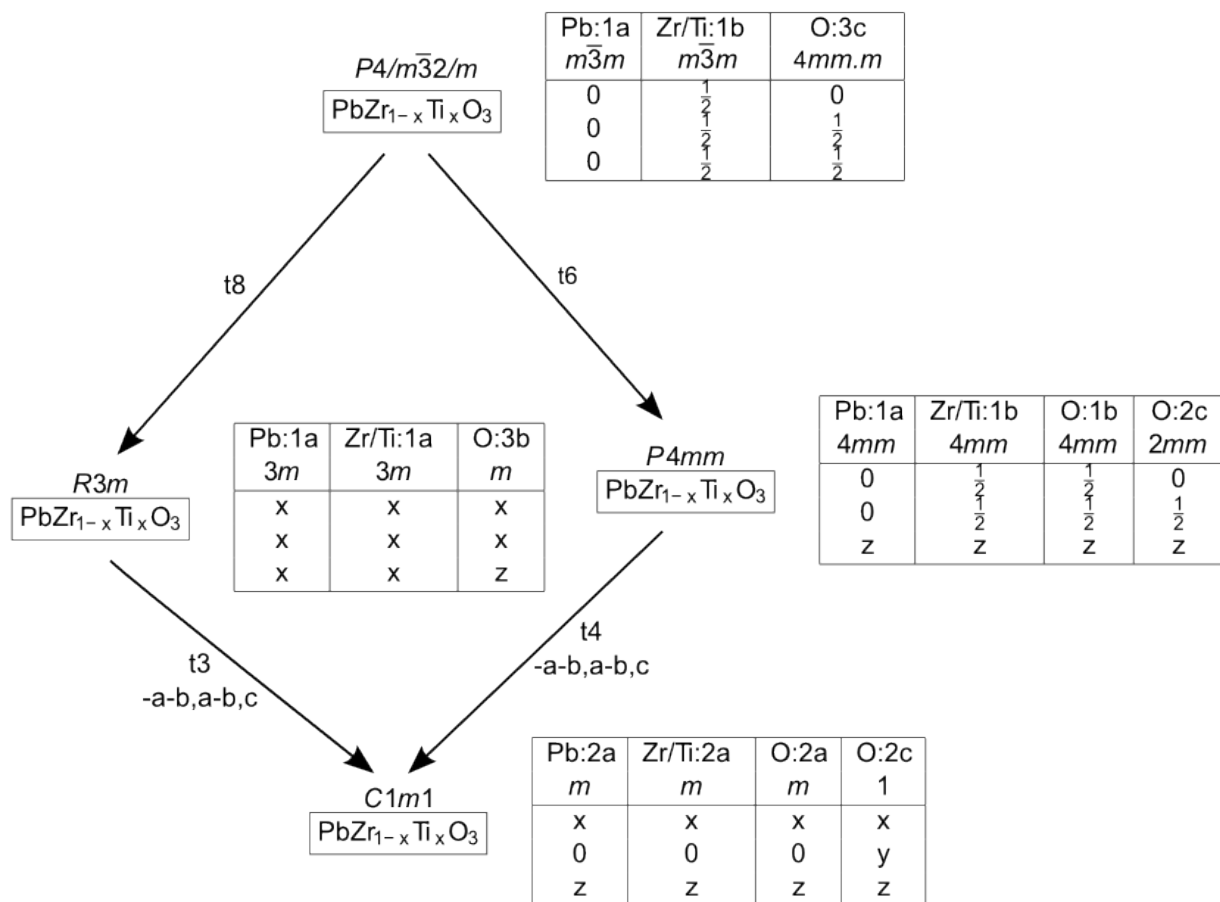


Abbildung 2.9: Bärnighausen Stammbaum [80] zur Darstellung der Gruppe-Untergruppe Beziehungen der drei Raumgruppen $Pm\bar{3}m$, $R3m$, $P4mm$ und Cm .

dargestellt⁶. $(\bar{1}10)$ ist die einzige gemeinsame Spiegelebene aller drei Punktgruppen. Durch die Aufstellung mit b_m ⁷ senkrecht zu dieser Ebene liegen die monoklinen Gitterparameter in $a = [\bar{1}\bar{1}0]$, $b = [1\bar{1}0]$ und $c = [001]$ und die Zelle ist C-zentriert. So sind in Cm die von Corker *et al.* [56] vorgeschlagenen zusätzlichen $\langle 100 \rangle$ -Auslenkungen erlaubt. Drei monokline Zellen mit Polarisierungen in $\langle 112 \rangle$, $\langle 121 \rangle$ und $\langle 211 \rangle$ ergeben im Mittel eine Polarisierung in $\langle 111 \rangle$ und könnten so die anisotropen Temperaturfaktoren (ADPs *anisotropic displacement parameters*) erklären. Ähnlich zu Corker *et al.* beobachten Noheda *et al.* [1] in der tetragonalen Phase von $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ bei 325 K flache thermische Ellipsoide senkrecht zur polaren Achse (vgl. Abbildung 2.10). Sie schlugen deshalb vor, dass Pb ungeordnet jeweils einen 4d Platz (x,x,z) besetzt. Die Pb Auslenkung in $\langle 110 \rangle$ beträgt dabei $\approx 0,2 \text{ \AA}$. Die lokale Symmetrie wäre dadurch ebenfalls mit Cm zu beschreiben. So könnte sich die monokline Phase durch Ordnung der Pb Auslenkungen sowohl von der rhomboedrischen als auch von der tetragonalen Seite ausbilden

⁶ Die Darstellung ist vereinfacht. Die anderen Raumgruppen des vollständigen Stammbaums [81, 82] wurden ausgelassen, um den Stammbaum übersichtlicher zu gestalten.

⁷ Das tiefgestellte m kennzeichnet die monokline Indizierung. Ansonsten wird die pseudokubische Indizierung verwendet.

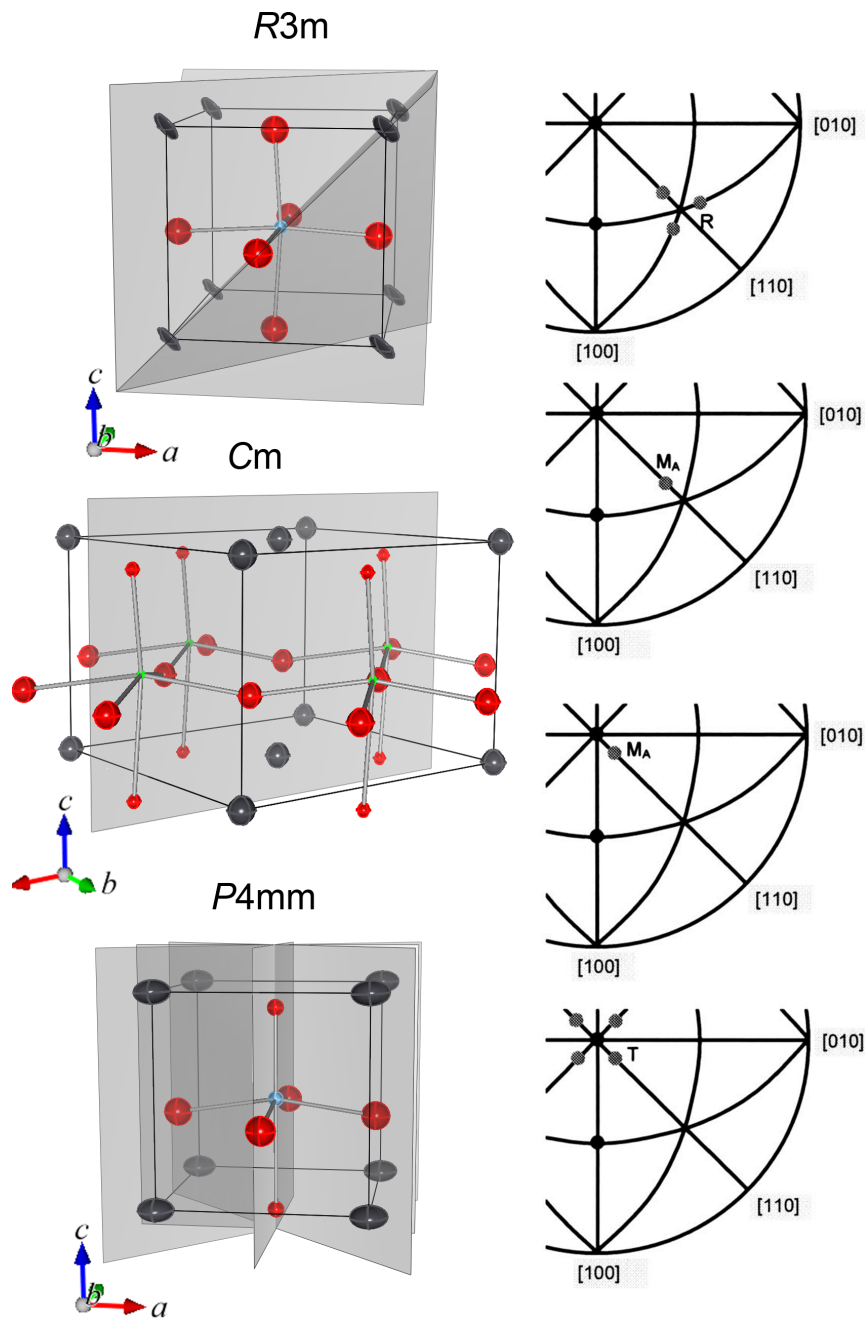


Abbildung 2.10: Kristallstrukturmodelle von rhomboedrischem, monoklinem und tetragonalem PZT mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die Spiegelebenen sind grau dargestellt. In der rechten Spalte verdeutlichen die stereographischen Projektionen wie sich $R3m$ und $P4mm$ aus einzelnen monoklinen Bereichen zusammensetzen können [62].

[62].

Alle Strukturmodelle mit anisotropen thermischen Ellipsoiden sind in Abbildung 2.10 dargestellt⁸. Rechts daneben sind die stereographischen Projektionen zu sehen, die das

⁸ Die Parameter sind Tabelle B.1 zu entnehmen.

Modell des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs veranschaulichen. Die rhomboedrische Polarisation entsteht durch Mittelung über drei, die tetragonale durch Mittelung über vier monokline Polarisationen. Sobald die Größe der monoklinen Domänen in den Bereich der Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung kommt, kann die monokline Struktur in Beugungsexperimenten detektiert werden [62]. Vor allem zur rhomboedrischen Seite scheint diese langreichweitige Ordnung schnell verloren zu gehen. Dies zeigt die diffuse Streuung in Elektronenbeugungsbildern [62, 83]. Da die diffuse Streuung in Ebenen senkrecht zu $\langle 111 \rangle$ lokalisiert ist, spricht dies für eine Korrelation der Auslenkungen in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Modelle mit in $\langle 111 \rangle$ korrelierten $\langle 111 \rangle$ -Auslenkungen⁹ des Pb können die beobachtete diffuse Streuung qualitativ reproduzieren [83]. Die Modelle basieren jedoch auf einem kubischen Gitter und können auch die ADPs nicht erklären. Dieses Modell mit der maximalen Unordnung auf der rhomboedrischen Seite der MPB passt zu den Beobachtungen von Ragini *et al.* [78, 84] und Singh *et al.* [85, 86], die wenig Hinweise für einen Phasenübergang $Cm \rightarrow R3m$ finden. Aufgrund der starken anisotropen Verbreiterung des 200-Reflexes schließen diese Autoren darauf, dass die rhomboedrische Phase nicht existiert und lokal monoklin ist. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Raman-Spektren, die rhomboedrische Symmetrie zeigen [75]. Neueste Neutronenbeugungsexperimente von Yokota *et al.* [87] über den rhomboedrischen Bereich von PZT mit einer Auflösung bis $d = 0,3 \text{ \AA}$ und Absorptionskorrektur ergaben im Vergleich zu Corker *et al.* [56] physikalisch vertretbare ADPs. Die besten Übereinstimmungen zu den gemessenen Beugungsbildern zeigte das Modell der Koexistenz von $R3c$ und Cm . Da der Phasenübergang erster Ordnung ist, sollte ein Koexistenzbereich vorliegen [88]. Dieser Koexistenzbereich erstreckt sich über den gesamten rhomboedrischen Bereich und könnte somit die fehlende Beobachtung einer klaren Phasengrenze zwischen $R3m$ und Cm erklären. Der Anteil der monoklinen Phase nimmt mit x stetig zu und beträgt für $x = 0,40$ 40 %. Die rhomboedrische Phase entspricht mit fehlender Oktaederverdrehung für diese Zusammensetzung der $R3m$ Phase. Wie verlässlich die Phasenanteile sind, ist schwierig zu beurteilen, da beide Strukturen ähnlich sind [87].

Die Domänenstruktur über den morphotropen Zusammensetzungsbereich wurde von Schmitt mittels TEM detailliert untersucht [3, 38]. Charakteristische Domänenkonfigurationen für die einzelnen Zusammensetzungen sind in Abbildung 2.11 [89] zu sehen. In der Umgebung der MPB sind Nanodomänen innerhalb der Mikrodomänen zu erkennen. Nanodomänen treten am häufigsten für Zusammensetzungen auf, deren Röntgendiffraktogramme sich am besten durch ein monoklines Strukturmodell beschreiben lassen. Nach einer quantitativen Auswertung der Bilder erreicht die Nanodomänenbreite ihr Maximum von etwa 30 nm bei der Zusammensetzung 54/46. Nach beiden Seiten nimmt die Nanodomänenbreite ab. Für $x = 0,48$ wurde eine Nanodomänenbreite von $\approx 5 \text{ nm}$ beobachtet. Zur rhomboedrischen Seite hin fällt die Nanodomänenbreite schneller ab. Eine quantitative Auswertung ist für diese Seite der MPB aufgrund der stark unterschiedlichen

⁹ Auslenkungs- und Korrelationsrichtung sind parallel.

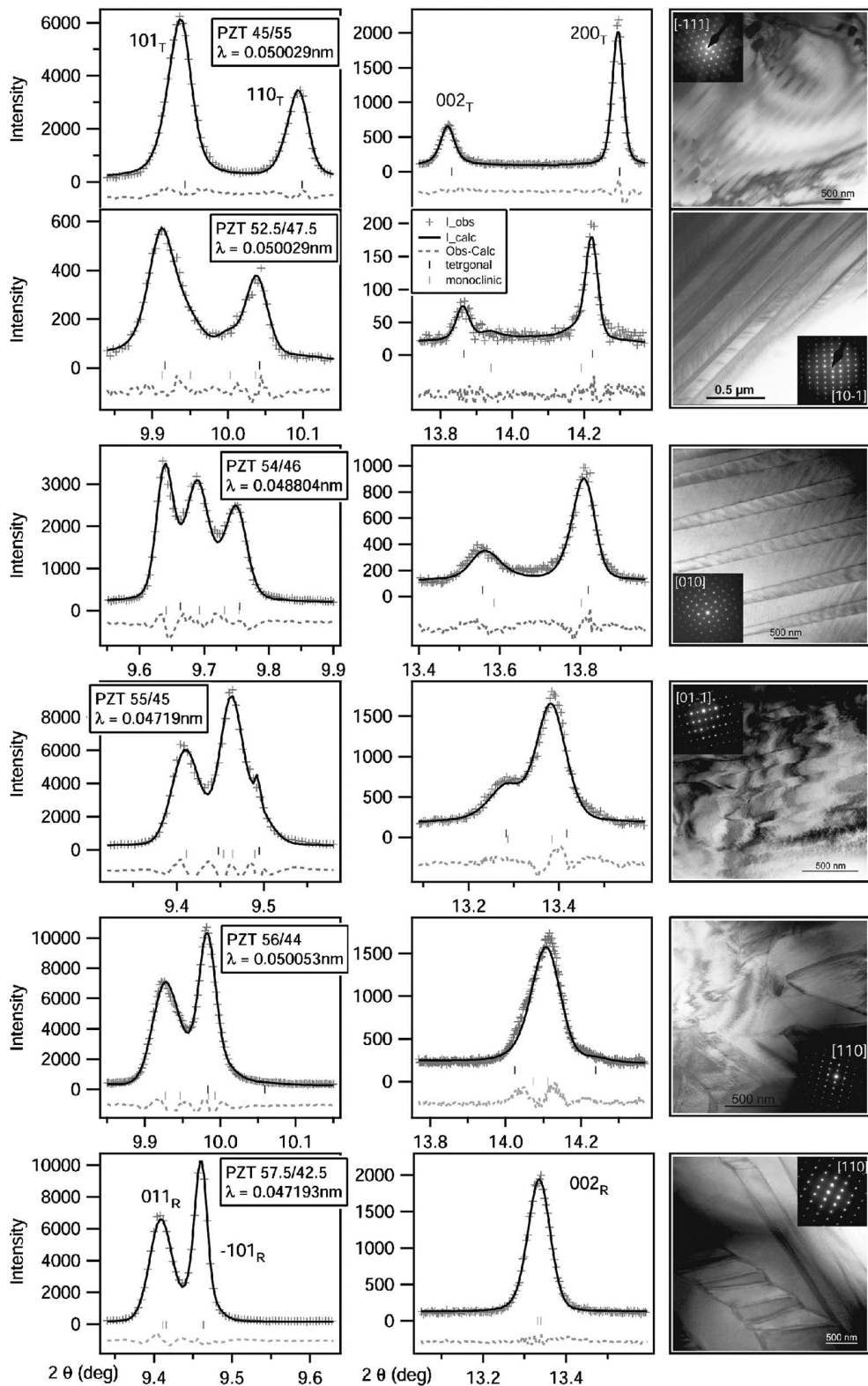


Abbildung 2.11: Die Zusammensetzungsabhängigkeit von „monoklinen“ Reflexen in Röntgendiffraktogrammen und Nanodomänen in TEM-Aufnahmen [89].

Domänenkonfigurationen schwierig [38]. Die Ursache der Nanodomänenbildung bleibt ungeklärt. Jin *et al.* [90] schlagen als Ursache eine anormal kleine Domänenwandenergie γ vor. Aus der Abhängigkeit der typischen Domänenbreite λ_0 in Gleichung 2.2 von γ ist zu erkennen, dass in diesem Fall die Domänenbreite ebenfalls abnimmt [91].

$$\lambda_0 = \beta \sqrt{\frac{\gamma}{\mu \epsilon^2}} D \quad (2.2)$$

Dabei ist β eine dimensionslose Konstante, μ das Schermodul, ϵ die Zwillingsdehnung, die eine Domäne in die nächste transformiert und D die Breite der Polydomänenplatte, entsprechend der Mikrodomänenbreite. Eine miniaturisierte Domänenkonfiguration kann durch Kohärenzeffekte zu adaptiven Reflexen führen [35]. Diese Theorie wird in Abschnitt 2.4 näher beschrieben. Jedoch führt eine geringere Gitterverzerrung zu einer geringeren Zwillingsdehnung und diese, wie eine größere Mikrodomänenbreite, zu einer größeren Domänenbreite. Das Schermodul ist an polykristallinen Keramiken schwer zu bestimmen. Pandey *et al.* [86] detektierten aber eine Erweichung des Gitters in der Nähe des Phasenübergangs.

Die Probe mit der Zusammensetzung 54/46 zeigt noch ein interessantes Verhalten im *in situ* Röntgenbeugungsexperiment unter elektrischem Feld. Das Diffraktogramm der ungepolten, gealterten Probe weist einen dreifach aufgespaltenen $\{110\}$ -Reflex auf (Abbildung 2.11 [89]). Nach 1000 Zyklen bei 4 kV/mm ist der Reflex nur noch zweifach aufgespalten (Abbildung 2.12). Der $\{100\}$ -Reflex ist nicht aufgespalten, der $\{110\}$ - und der $\{111\}$ -Reflex sind zweifach aufgespalten, mit Intensitätsverhältnissen von etwa 1:1 bzw. 1:3. Dies ähnelt dem Diffraktogramm der ungepolten Probe PZT 56/44 in Abbildung 2.11. Somit scheint es im Röntgenbeugungsdiagramm, als ob der Phasenübergang $P4mm/Cm \rightarrow R3m$ durch Zyklieren unter elektrischem Feld induziert wurde. Im TEM konnte nur eine leichte Veränderung des Kontrastes innerhalb der Domänen beobachtet werden. Dies wurde als Reaktion der Nanodomänen auf das äußere Feld interpretiert [92].

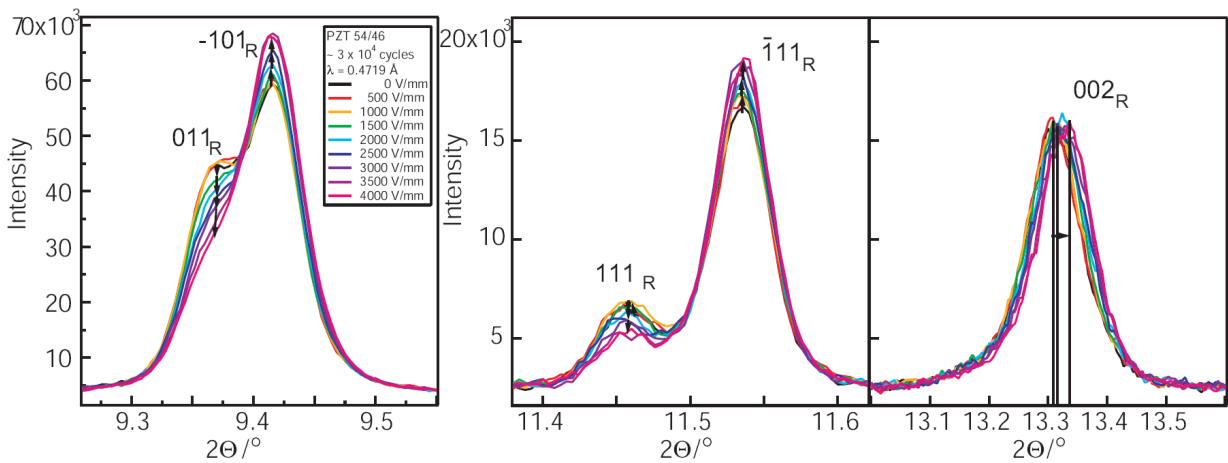


Abbildung 2.12: *In situ* Röntgendiffraktogramm der entalterten PZT 54/46 Probe unter elektrischem Feld. Das Schaltverhalten nach dem ersten Zyklus gleicht dem rhomboedrischer Proben [72].

Eine weitere mögliche Ursache für die Ausbildung innerer Domänen ist eine Symmetrierniedrigung, wie sie mit dem Phasenübergang $P4mm \rightarrow Cm$ einhergeht. So untersuchten Asada und Koyama [15] die Domänenkonfiguration in morphotropen PZT Keramiken im TEM mittels Dunkelfeldabbildungen. Im Abschnitt 1.1 wurde erwähnt, dass für Elektronenbeugung das Friedelschen Gesetzes 1.1 nicht gilt, und so in Dunkelfeldabbildungen 180° -Domänen sichtbar werden [13]. Zur Kontrastentstehung reicht eine zum Beugungsvektor parallele Komponente aus.

In Abbildung 2.13 ist die von den Autoren als monoklin Typ I bezeichnete Domänenkonfiguration zu sehen, die in der Probe mit $x = 0,47$ beobachtet wurde. Entlang der Zonenachse $[\bar{1}10]$ betrachtet, sind lamellare Mikrodomänen mit geneigten Domänenwänden zu erkennen. Der Kontrast der δ -Streifen verläuft parallel zu $[11\bar{1}]$. Anhand dieses Kontrasts in den Dunkelfeldabbildungen mit den aufgespaltenen Reflexen 002_A und 002_B können die Mikrodomänen als „tetragonal“ betrachtet werden (vgl. Abbildung 2.13 (a) und (b)). Zusätzlich sind in diesen Aufnahmen in Domäne A Nanodomänen zu erkennen. Diese erzeugen δ -Streifen, was bedeutet, dass die Domänenwände gegenüber dem Strahl geneigt sind [23]. Die Verlaufsrichtung ist $[001]$, parallel zum Beugungsvektor. Damit unterscheidet sich die Polarisation in beiden Domänen in ihrer Komponente parallel zur Domänenwand. Deutlicher wird dies an den Nanodomänen in Domäne B. Diese Nanodomänenwände sind parallel zum Strahl (*edge on*) orientiert und damit eindeutig als (001) -Ebenen zu identifizieren. In Dunkelfeldabbildungen mit g_{110} (c) bzw. $g_{\bar{1}\bar{1}0}$ (d) zeigen diese einen deutlichen Kontrast. Dies entspricht der Ausbildung von monoklinen Nanodomänen in einer tetragonalen Mikrodomäne. Die Autoren sehen auch noch Bereiche, die grau erscheinen und ordnen diesen eine Polarisation in $[001]$ zu (e). Somit liegen bei Zimmertemperatur tetragonale und monokline Nanodomänen innerhalb einer Mikrodomäne vor. Die Komponente in $[001]$ ist für alle Nanodomänen in B äquiva-

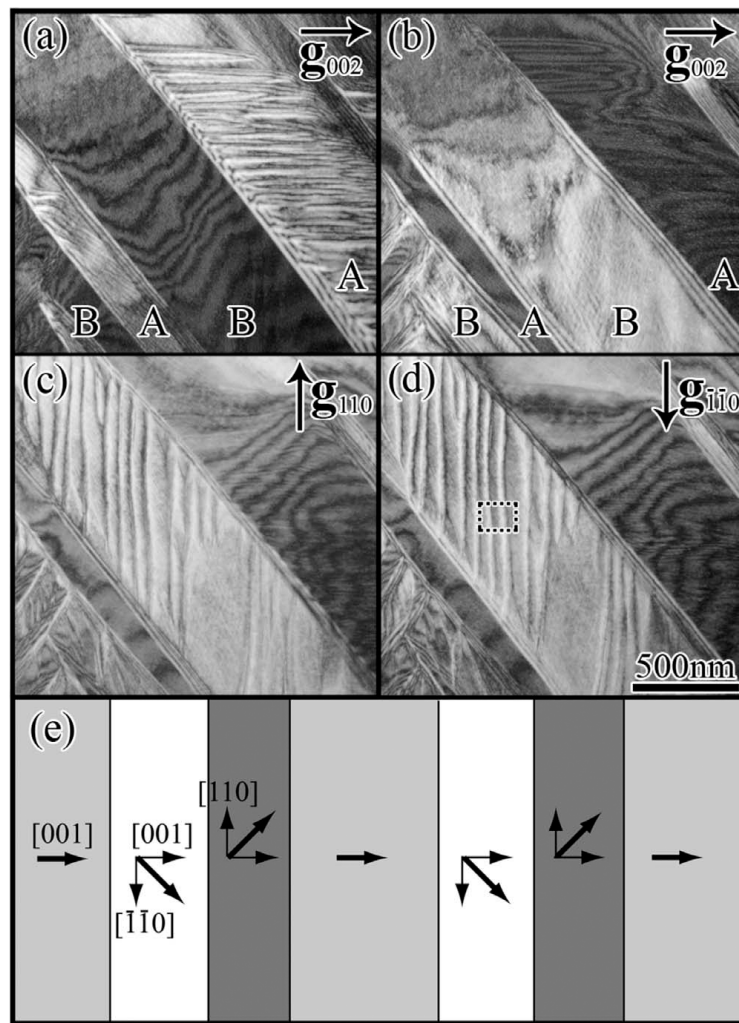


Abbildung 2.13: Dunkelfeldabbildung von Nanodomänen in PZT 53/47 [15]. Die Mikrodomänen wurden durch Abbildung mit den aufgespaltenen Reflexen als tetragonal identifiziert. Kontrast zwischen den Nanodomänen entsteht nur, wenn der Beugungsvektor parallel zur Domänenwand ist [15].

lent, so dass sie in der entsprechenden Dunkelfeldabbildung keinen Kontrast zeigen. Im Heizexperiment verschwinden die Nanodomänen bei etwa 430 K, der Übergangstemperatur des Phasenübergangs $Cm \leftrightarrow P4mm$, und erscheinen beim Abkühlen wieder [15]. Die rhomboedrische Domänenkonfigurationen in der Probe mit $x = 0,42$ entsprechen den Modellen von 71° -, 109° - und 180° -Mikrodomänen¹⁰. Innerhalb dieser ist jedoch schon bei Zimmertemperatur ein grieseliger Kontrast, der eine von der Polarisationsrichtung der Mikrodomäne abhängige Vorzugsrichtung in $\langle 111 \rangle$ aufweist, die jedoch nicht parallel zur Polarisation P ist. Dieser Kontrast verstärkt sich mit steigender Temperatur und die vorher punktförmigen Bereiche vergrößern sich. Knapp unterhalb der Curie-Temperatur von 653 K verschwindet der Kontrast der Mikrodomänen und es ist nur der Kontrast durch Nanodomänen vorhanden. Die Autoren interpretieren dies mit

¹⁰ Asada und Koyama verwenden die Nomenklatur $(110) = 109^\circ$ und $(100) = 71^\circ$.

einem Zerfall der rhomboedrischen Domäne in Bereiche mit antiparallelen $\langle 100 \rangle$ Komponenten. Auch dieser Übergang ist reversibel.

Ein ähnlicher Kontrast ist für die Domänenkonfiguration vom Typ II, in der monoklinen Probe mit der Zusammensetzung $x = 0,46$, zu beobachten. Dieser Kontrast soll von sphärischen Bereichen mit 10 nm Durchmesser stammen, die Polarisierungen in $[112]$, $[121]$ und $[211]$ besitzen. Entsprechend dem Modell von Glazer [62] soll sich so im Mittel eine Polarisation in $[111]$ ergeben. Die einheitlichen Polarisierungen sollen sich jedoch entlang $[\bar{1}\bar{1}1]$ ordnen.

Theoretische Ansätze

Auch theoretische Berechnungen zu monoklinen Phasen in Perowskiten wurden durchgeführt mit dem Ziel, die Ursache für die monokline Struktur zu erklären. So erweiterten Vanderbilt und Cohen die Devonshire Theorie bis auf die achte Ordnung mit P als Ordnungsparameter [76]. Damit sind Energieflächen mit 24 Minima zu beschreiben, die drei Arten von monoklinen Phasen ermöglichen.

- M_A : (Cm) Die Polarisation liegt in $\langle uuv \rangle$ mit $v > u$
- M_B : (Cm) Die Polarisation liegt in $\langle uuv \rangle$ mit $v < u$
- M_C : (Pm) Die Polarisation liegt in $\langle 0uv \rangle$

Diese Theorie sagt voraus, dass bei Vorhandensein eines Tripelpunktes zwischen T , M und R der Phasenübergang $T \rightarrow M$ zweiter Ordnung ist, die anderen erster. Somit kann die Polarisation kontinuierlich von $[001]$ in die monokline Richtung $[uuv]$ rotieren, der Übergang zu $[111]$ ist aber diskontinuierlich. Dieser Rotationsmechanismus wird als Ursache für die hohen piezoelektrischen Koeffizienten betrachtet [73].

Mit einer Landau-Ginzburg-Devonshire Theorie sechster Ordnung kommen Rao *et al.* [93] aus. Da in PZT Ti und Zr komplett mischbar sind, sollten nach der Gibbschen Phasenregel Einphasengebiete durch Zweiphasengebiete getrennt sein [94]. An der Phasengrenze wird die kristalline Anisotropie jedoch gering und erlaubt somit eine Rotation der Polarisation mit geringen Energiebarrieren. Dadurch verringert sich auch die Domänenwandenergie [95] und könnte somit zur Miniaturisierung der Domänen führen [91] (vgl. Gleichung 2.2). Eine Minimierung der Gesamtenergie des Systems ergab eine nanoskalige Koexistenz tetragonaler (grün) und rhomboedrischer Phase (rot und blau in Abhängigkeit der z -Komponente). Das zweidimensionale Modell ist in Abbildung 2.14 dargestellt. So werden die elastostatische und elektrostatische Energie durch Brücken bildende Domänen der Minoritätsphase zwischen den Domänen der Majoritätsphase erniedrigt. Die Domänenwände in den zweidimensionalen Modellen liegen hauptsächlich in (250) und (350) Ebenen. Der Winkel zwischen den Polarisierungen solcher Domänenwände zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase beträgt dann 55° oder 125° . Ein ähnliches Modell hatte bereits Lucuta [96, 97] aufgrund der multiplen Aufspaltung

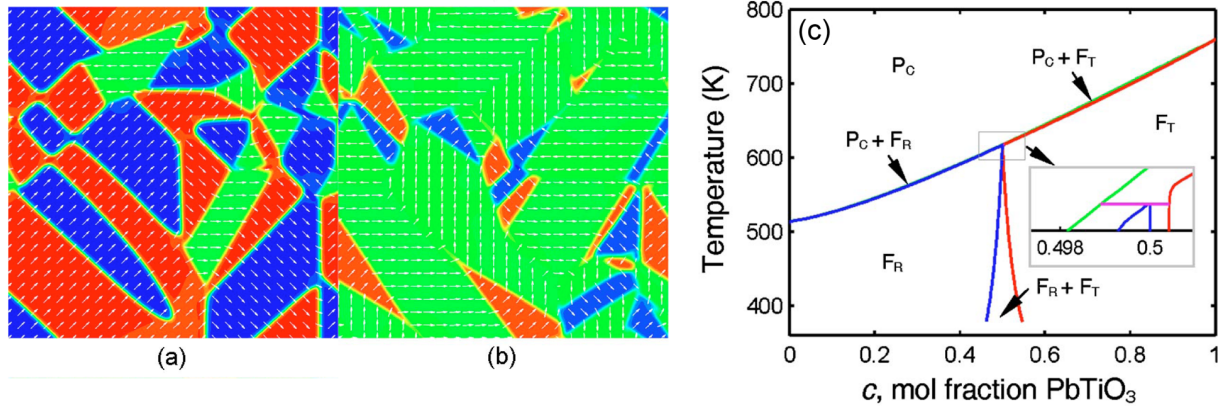


Abbildung 2.14: 2D-Simulation [93] mit (a) Domänen der tetragonalen Minoritätsphase zwischen rhomboedrischen Domänen für $x = 0,49$ (b) für $x = 0,5$ sind die Verhältnisse umgekehrt (c) berechnetes Phasendiagramm [94] mit Koexistenzbereichen.

von Reflexen in SAD-Beugungsbildern postuliert.

Ein anderer Ansatz das Mischsystem theoretisch zu beschreiben sind Superzellen. Bellaiche *et al.* [98, 99] berechneten die lokalen Moden *ab initio*. Dafür nahmen sie zwar ein Pseudopotential für das B-Kation an, ließen aber die Umgebung in die lokale Energie einfließen. Die Simulationen wurden für 50 K mit $12 \times 12 \times 12$ Superzellen berechnet. Die Zusammensetzung wurde von $x = 0,46$ bis $x = 0,51$ variiert. Die monokline Phase war im Bereich $0,475 < x < 0,49$ stabil. Ohne die Unordnung in der lokalen Energie wird dies nicht erreicht. Durch die Unordnung fluktuieren die Polarisationsvektoren in allen drei Phasen in Betrag und Richtung um die entsprechenden Pole $[001]$, $[uuv]$ und $[111]$ (vgl. Abbildung 2.15). Dies unterscheidet sich von der Idee, die monokline Pha-

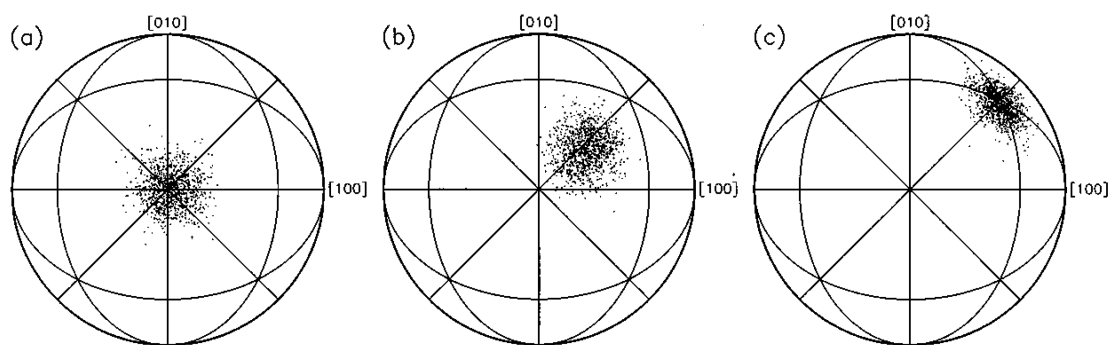


Abbildung 2.15: Von Bellaiche *et al.* [99] berechnete Orientierungen der lokalen ferroelektrischen Auslenkungen in PZT bei 50 K für (a) $x = 0,5$ (b) $x = 0,482$ and (c) $x = 0,47$

se entstände durch Ordnung einzelner schon in der tetragonalen und rhomboedrischen Phase vorhandenen monoklinen Polarisierungen.

Mit Dichte-Funktional-Theorie (DFT) berechnen Grinberg *et al.* [100] $4 \times 2 \times 1$ und $3 \times 2 \times 1$ Superzellen mit den Zusammensetzungen 50/50, 67/33 und 33/67 bei fixen Gitterkonstanten. Die Anordnung der B-Kationen wurde dabei vollständig permutiert. Die

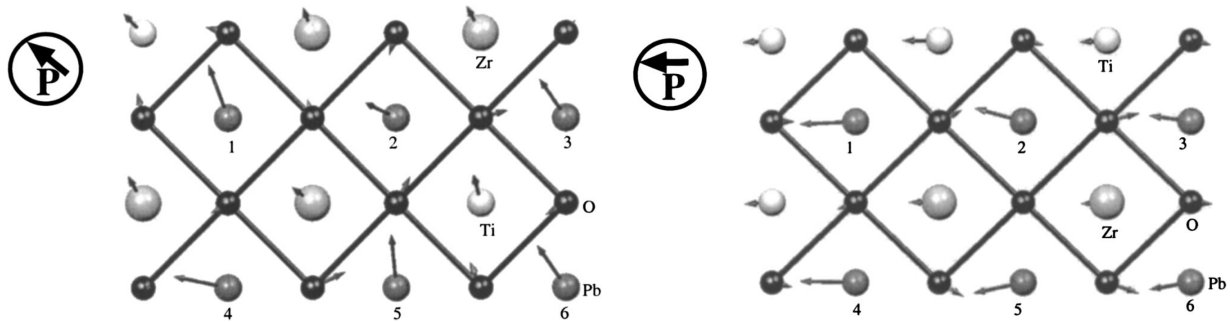


Abbildung 2.16: (links) In der Zr-reichen Superzelle sind die Auslenkungen insbesondere des Pb ungeordnet, mit einer gemittelten Polarisation in $[\bar{1}11]$. (rechts) In der Ti-reichen liegt die Gesamtpolarisation in $[\bar{1}00]$ und die Abweichungen von dieser Richtung sind gering.

Atompositionen wurden in dem Sinne relaxiert, dass die Valenzsumme sich den idealen Werten von 2 (Pb und O) bzw. 4 (Zr/Ti) nähert. Unrelaxiert in der hochsymmetrischen Struktur ist Ti mit 3,66 ungesättigt Zr mit 4,4 übersättigt. Dies wird zum einen durch das Volumen der ZrO_6 - und TiO_6 -Oktaeder mit $68-72 \text{ \AA}^3$ bzw. $62,5-66,5 \text{ \AA}^3$ ausgeglichen. Zudem entsteht eine kurze Ti-O Bindung mit kovalentem Charakter, während Zr eher zwei oder drei Zr-O Bindungen ausbildet. Es werden jedoch beide B-Kationen zwischen 0,2 und 0,3 \AA ausgelenkt, wobei die Zr-Auslenkung mit dem Ti-Gehalt zunimmt (im Widerspruch zu Corker [56] und Dmowski [43]). Pb wird mit 0,45 \AA noch stärker ausgelenkt, um im $Pb-O_{12}$ -Polyeder die Valenz von 2 zu erreichen. Diese Auslenkung ist aber weniger gerichtet. So verbreitern sich die Peaks der partiellen Pb-O PDF stark in der Zr-reichen Superzelle, während für die Ti-reiche Superzelle eine deutliche Aufspaltung in kurze, mittlere und lange Bindungen ähnlich zum $PbTiO_3$ erkennbar ist. Grund hierfür ist der Bruch der Symmetrie in der zweiten Schale der Pb-Umgebung. Die partielle Pb-Zr und Pb-Ti PDF zeigen einen deutlichen Unterschied. Pb versucht durch abweichende Auslenkungen kurze Pb-Zr Abstände zu vermeiden. Dies steht in Konkurrenz zur Dipol-Dipol Wechselwirkung, die eine gleichmäßige Auslenkung bevorzugt. Aus diesem Grund sind die ferroelektrischen Pb-Auslenkungen ungeordnet und ergeben eine mittlere Polarisation in $[111]$ -Richtung. Mit steigendem Ti-Gehalt nimmt dieser Konflikt ab und die Auslenkungen liegen nahezu parallel zu $[\bar{1}00]$. In der 50/50 Zusammensetzung können nicht alle Dipole in $[\bar{1}00]$ ausgerichtet sein und so entsteht eine monokline Polarisation zwischen $[111]$ und $[001]$.

Die allgemeinen Trends in Abhängigkeit der Zusammensetzung, auch die Oktaederverdrehung, werden gut reproduziert. Deutlich wird der Einfluß der lokalen Umgebung dargestellt. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Bellaiche *et al.* [98], die auch

um die einzelnen Pole gestreute Polarisationen erhalten. Zudem stimmen die Ergebnisse mit den Beobachtungen von Dmowski *et al.* [43] überein, die für Ti-reiches PZT eine Pb Auslenkung in $\langle 001 \rangle$ und für Zr-reiches PZT eine Pb Auslenkung in $\langle 110 \rangle$ finden. Im Bereich der morphotropen Phasengrenze herrscht die größte Unordnung.

2.4 Adaptive Phase

Der Großteil der zitierten Resultate wurden mit Röntgen- oder Neutronenbeugung erzielt. Für diese ist die Kohärenzlänge von ungefähr 100 nm zu beachten. Liegt die Breite der Nanodomänen unterhalb dieses Werts, können an zwei verschiedenen Nanodomänen gestreute Wellen interferieren. So entstehen Reflexe der „adaptiven“ Superzelle benachbarter Nanodomänen [35, 101]. Basierend auf der martensitischen Theorie, formulierten Jin *et al.* [91, 90] die Theorie für adaptive ferroelektrische Phasen über den Dehnungstensor. Die Gitterparameter der adaptiven Phase erhält man aus den, entsprechend ihres Volumenanteils, addierten Dehnungstensoren der beiden Domänen.

Die Überstruktureflexe besitzen nur Intensität, wenn sie in der Nähe der Hauptreflexe liegen. Kohärenz entsteht, wenn die aufgespaltenen Reflexe der Individuen überlappen. Dafür muss die Aufspaltung klein und die Reflexbreite groß sein. Das bedeutet die Verzerrung des Gitters muss klein sein, ebenso die Domänenbreite. Dann gewinnt der Überstruktureflex durch konstruktive Interferenz an Intensität, die Reflexe der einzelnen Domänen verlieren durch destruktive Interferenz an Intensität. Dies ist in Abbildung 2.17 (b) dargestellt [35]. Die Position dieses Reflexes hängt über das Hebelgesetz von den Phasenanteilen ω und $(1 - \omega)$ der beiden Varianten ab. Liegen in der Probe Bereiche mit und ohne Nanodomänen vor, überlagert sich der adaptive Reflex inkohärent mit den Reflexen der großen Domänen aus Abbildung 2.17 (a). Das Resultat ist in Abbildung 2.17 (c) dargestellt. Dieses Triplet kann fälschlicherweise als ein aufgrund von monokliner Metrik dreifach aufgespaltenen Reflex interpretiert werden.

2.4.1 Adaptive Phase vom Typ M_C

Eine adaptive Phase vom Typ M_C wird durch tetragonale 90° -Domänen hervorgerufen, aus denen sich die (Sub-) oder Mikrodomäne zusammensetzt. Der Dehnungstensor der Mikrodomäne setzt sich aus den Dehnungstensoren der beiden Domänen zusammen (vgl. Gleichung 2.3) [91]. Dabei sind $\epsilon_1 < 1$ und $\epsilon_3 > 1$ die tetragonalen Verzerrungskomponenten.

$$\langle \epsilon(\omega) \rangle = \begin{bmatrix} \epsilon_1 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)\omega & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 - (\epsilon_3 - \epsilon_1)\omega & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

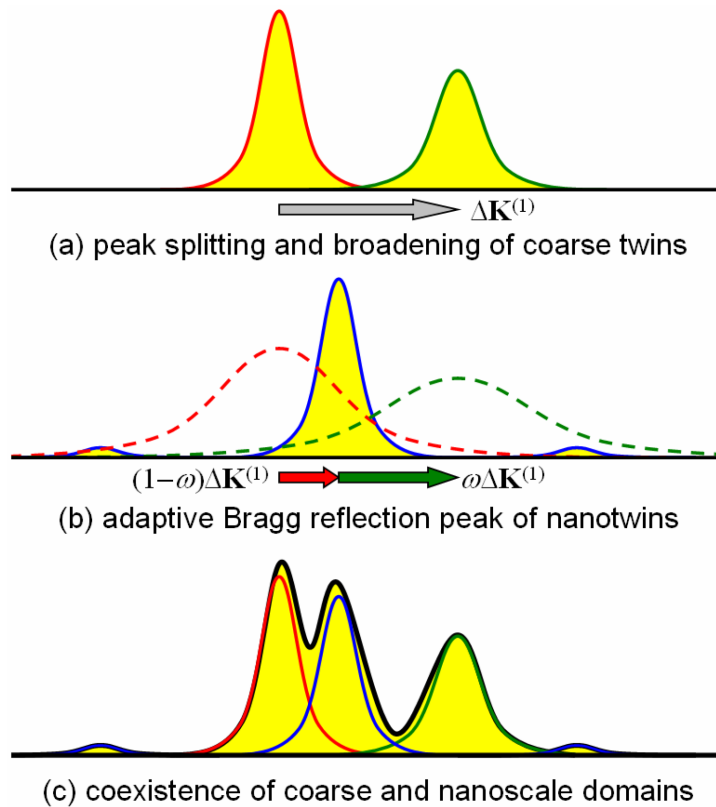


Abbildung 2.17: (a) Aufgespaltenes Reflexpaar durch Zwillingsbildung (b) Bei geringer Verzerrung und Domänenbreite überlappen die Reflexe der einzelnen Domänen. Es entsteht ein adaptiver Reflex und die ursprünglichen Reflexe verlieren durch destruktive Interferenz an Intensität. (c) Inkohärente Überlagerung von (a) und (b). [35]

Dies ergibt eine orthorhombische Verzerrung mit den Gitterparametern der adaptiven Phase:

$$a_{ad} = a_t + (c_t - a_t)\omega, \quad b_{ad} = c_t - (c_t - a_t)\omega \quad \text{und} \quad c_{ad} = a_t \quad (2.4)$$

Der monokline Winkel β entsteht durch die Abweichung von 90° durch das $\frac{c}{a}$ -Verhältnis. Im Domänenmodell (vgl. Abbildung 2.18) lässt sich dies anschaulich darstellen. Die 90° -Domänenwand liegt in (101). Diese transformiert die Polarisation $P_1 = P_t[001]$ von Domäne 1 in $P_2 = P_t[100]$. Die resultierende Polarisation liegt dann in $[u0v]$ entsprechend einer M_C -Phase. Die monokline Achse b_m ist identisch mit $[010]$ der gemeinsamen Achse beider Domänen und unterliegt nicht der adaptiven Reflektion. (010) ist gemeinsame Spiegelebene beider Domänen und somit auch der M_C -Phase. Die Rotation der Polarisation in der (010) Ebene kann somit über den Phasenanteil ω erklärt werden.

Die Beziehungen der Gitterparameter nach Gleichung 2.4 lassen sich auf die experimentell bestimmten [103] der M_C Phase von PMN-PT $[(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3]$ anwenden. PMN-PT ist ebenfalls ein Pb-haltiger Perowskit mit ferroelektrischen Eigenschaften. Im Phasendiagramm existiert ebenfalls eine morphotrope Phasengrenze, die

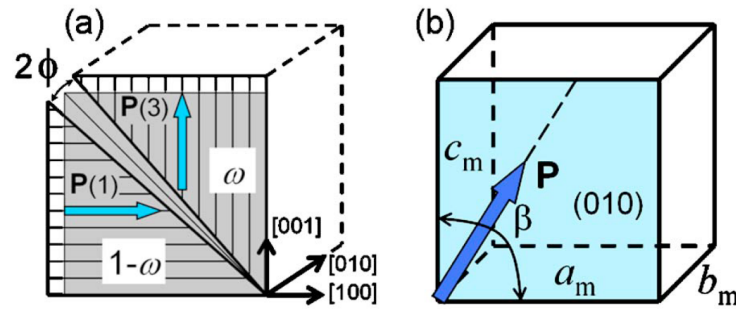


Abbildung 2.18: (a) Modell für tetragonale Nanodomänen (b) Die resultierende Polarisation der gemittelten Struktur liegt in der (010)-Ebene [102].

die tetragonale von der rhomboedrischen Phase trennt. Ähnlich zu PZT wurden im Bereich der MPB aufgrund von Röntgenbeugung erst eine monokline Phase vom Typ M_C und dann noch eine weitere vom Typ M_B vorgeschlagen [103, 104].

TEM Untersuchungen an einem [001]-orientiertem Einkristall der M_C Phase¹¹ zeigten eine hierarchische Domänenkonfiguration bestehend aus Nano-, Submikro- und Mikrodomänen, mit Breiten von 10 nm, 50 – 200 nm sowie einigen μm [105]. Diese sind in Abbildung 2.19 zu sehen. Die Nanodomänen besitzen Wände in $\{110\}$ -Ebenen, die Submikrodomänenwände liegen nahezu in $\{100\}$ -Ebenen. Die Mikrodomänen mit Symmetrie Pm mit einigen μm Breite sind auf den TEM-Aufnahmen nicht zu sehen, wurden aber mit dem Polarisationsmikroskop beobachtet [106].

Konvergente Beugung an einzelnen Nanodomänen mit einem Strahldurchmesser von 2,4 nm ergab eine $\{100\}$ -Spiegelebene in beiden Domänen. Diese Spiegelebene rotiert um 90° zwischen benachbarten Nanodomänen innerhalb einer Sub-Mikrodomäne. Daraus schlossen die Autoren auf tetragonale 90° -Nanodomänen, die nach der Theorie der adaptiven Phase [91, 102] eine monokline Struktur der Subdomäne, vom Typ M_C , ergeben. Tatsächlich liegen die Sub-Mikrodomänen mit $\geq 100\text{ nm}$ im bzw. knapp oberhalb der Kohärenzlänge von Röntgenstrahlung, und die Nanodomänen weit darunter. Jedoch ist anzumerken, dass die M_C -Phase auch eine $\{100\}$ -Spiegelebene besitzt und somit eine eindeutige Unterscheidung von der tetragonalen Symmetrie anhand dieser nicht möglich ist. Auch monokline $\{110\}$ -Domänenwände, für die in beiden Domänen die Spiegelebene parallel zum Strahl orientiert ist, sind denkbar [106].

¹¹ Die nominelle Zusammensetzung ist $x = 0,35$ und die aufgrund der Curie-Temperatur abgeschätzte $x = 0,33$.

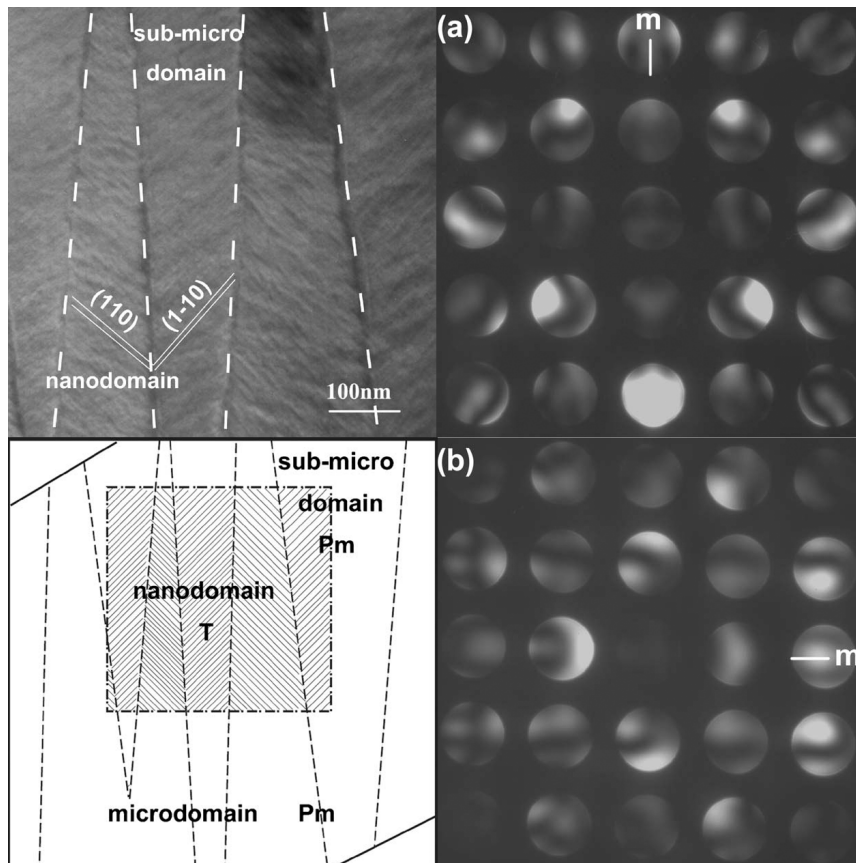


Abbildung 2.19: Hierarchische Domänenstruktur in PMN-0,33PT [105]. Die Submikrodomänen mit Wänden in {100} bestehen aus Nanodomänen mit Wänden in {110}-Ebenen. Die konvergenten Beugungsbilder zweier benachbarter Nanodomänen enthalten um 90° gegeneinander verdrehte {100}-Spiegelebenen.

2.4.2 Adaptive Phase vom Typ M_B

Auch die rhomboedrische Verzerrung lässt sich über einen Tensor \hat{A} darstellen.

$$\hat{A} = \frac{a_r}{3a_c} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_2 \\ \alpha_2 & \alpha_1 & \alpha_2 \\ \alpha_2 & \alpha_2 & \alpha_1 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Mit

$$\alpha_1 = \theta_1 + 2\theta_2, \quad \alpha_2 = \theta_1 - \theta_2, \quad \theta_1 = \sqrt{1 + 2\cos\alpha} \quad \text{und} \quad \theta_2 = \sqrt{1 - \cos\alpha} \quad (2.6)$$

Den Dehnungstensor der zweiten Variante erhält man durch Multiplikation mit dem entsprechenden kubischen Symmetrieelement. Rhomboedrische 71°-Domänenwände liegen

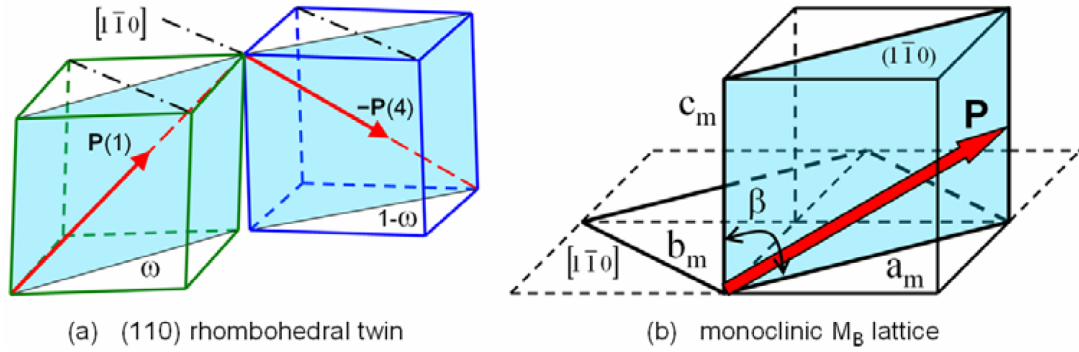


Abbildung 2.20: (a) Modell für rhomboedrische 71° Nanodomänen. (b) Die resultierende Polarisierung liegt in $\langle uuv \rangle$ mit $v < u$ (entsprechend M_B) [35].

in $\{110\}$ -Ebenen. Zwillingsoperation ist auch hier eine zweizählige Rotation um die Domänenwandnormale. Da zuerst die Zwillingsoperation durchgeführt wird und anschließend die Verzerrung, entsteht zwischen den Domänen ein Spalt mit dem Öffnungswinkel $2\phi \approx \sqrt{2} \cos \alpha$, der durch eine Rotation um $[1\bar{1}0]_r$ geschlossen werden muss. Dadurch sind die (001)-Ebenen gegeneinander verkippt und alle Reflexe mit $l \neq 0$ spalten in $[110]$ auf. Damit diese überlappen, muss

$$t < \frac{a_r}{|l| \sqrt{2} \cos \alpha} \quad (2.7)$$

sein. Mit Gitterkonstanten der rhomboedrischen Phase von PZT, $\alpha = 89,7$, $a_r = 4,08 \text{ \AA}$, ergibt das für den 002 Reflex eine Dicke t der Domänen $< 27,5 \text{ nm}$. Die Gitterparameter der adaptiven Phase, gewöhnlicherweise aus $(hh0)$, $(\bar{h}h0)$ und (001) Reflexen bestimmt, ergeben sich zu:

$$a_m \approx \sqrt{2} a_r \sqrt{1 + \cos \alpha} \quad b_m = \sqrt{2} a_r \sqrt{1 - \cos \alpha} \quad c_m \approx a_r \quad (2.8)$$

Nur c_m wird geringfügig durch den Phasenanteil ω beeinflusst. Die monokline b_m -Achse entspricht der rhomboedrischen $[1\bar{1}0]$ -Richtung und wird durch die Nanodomänen nicht beeinflusst. $(\bar{1}10)$ ist gemeinsame Spiegelebene beider Domänen. Die Polarisierung $P_1 = \frac{P_r}{\sqrt{3}} [111]$ wird durch die Zwillingsoperation zu $P_2 = \frac{P_r}{\sqrt{3}} [11\bar{1}]$. Die gemittelte Polarisierung ist dann $P = \frac{P_r}{\sqrt{3}} \cdot [1, 1, 2\omega - 1]$. Da ω im Bereich $0 < \omega < 1$ liegt, bleibt $P_z < P_x = P_y$ entsprechend einer M_B -Phase. Diese M_B -Phase wird in PMN-PT Einkristallen, gepolt in $[110]$ -Richtung, beobachtet [107]. Die adaptive Theorie liefert eine gute Erklärung für diese Beobachtung.

An einem PMN-0,32PT Einkristall beobachteten H. Wang *et al.* [65] dann die in Abbildung 2.21 dargestellte Domänenkonfiguration. Auch hier liegen die Sub-Mikrodomänenwände wieder in $\{100\}$ -Ebenen. Die Breite der Sub-Mikrodomänen liegt im Bereich von 50 bis 300 nm. Die Nanodomänen besitzen eine Breite von etwa 10 nm und sind durch Wände in $\{110\}$ -Ebenen getrennt. Das konvergente Beugungsbild einer

Nanodomäne zeigt eine $\{110\}$ -Spiegelebene senkrecht zu den Nanodomänenwänden. Diese Spiegelebene existiert sowohl in der rhomboedrischen als auch in der monoklinen Struktur vom Typ M_B . Mit beiden Strukturmodellen wurden hochauflösende TEM-Bilder (HRTEM) simuliert und mit einer experimentellen Defokus-Serie verglichen. Die größeren Übereinstimmungen wurden für das rhomboedrische Strukturmodell gefunden. Damit entspricht die Beobachtung dem von Y. U. Wang [101] aufgestellten Modell für eine adaptive Phase vom Typ M_B .

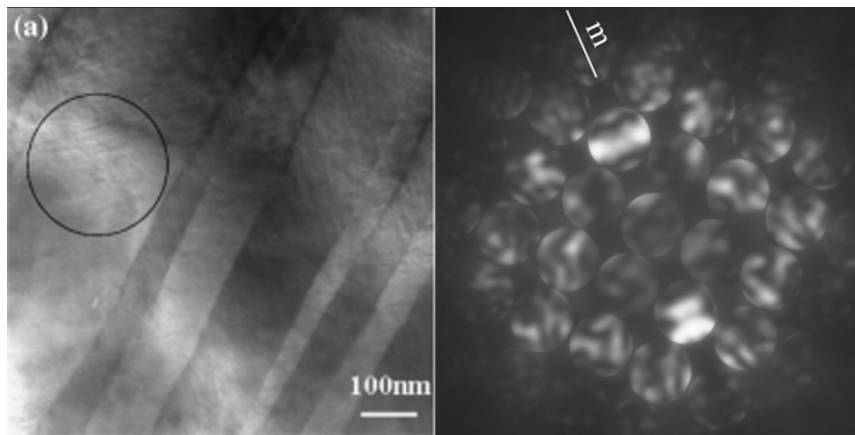


Abbildung 2.21: Hierarchische Domänenstruktur in PMN-0,32PT [65]. Nanodomänen mit Wänden in $\{110\}$ -Ebenen sind in Submikrodomänen mit Wänden in $\{100\}$ sehen. Das konvergente Beugungsbild zeigt eine $\{110\}$ -Spiegelebene senkrecht zu den Nanodomänenwänden.

2.4.3 Adaptive Phase vom Typ M_A

Nach der adaptiven Theorie rufen rhomboedrische 109° -Nanodomänen Reflexe einer monoklinen Phase vom Typ M_A hervor. Die Nanodomänenwände liegen in $\{100\}$ -Ebenen. Die zugehörige Zwillingsoperation ist wieder eine zweizählige Rotation um die Domänenwandnormale. Bei einer Wand in (001) wird $P_1 = \frac{P_r}{\sqrt{3}}[111]$ zu $P_2 = \frac{P_r}{\sqrt{3}}[\bar{1}\bar{1}1]$ transformiert, womit die gesamte Polarisierung in $P = \frac{P_r}{\sqrt{3}}[2\omega - 1, 2\omega - 1, 1]$ liegt. Dies entspricht $\langle uuv \rangle$ mit $v > u$ entsprechend M_A . Auch hier bleibt eine gemeinsame Spiegelebene für beide Domänen in (110) senkrecht zur Domänenwand erhalten.

Somit liegt die monokline Achse b_m auch hier in $[1\bar{1}0]$ und die Gitterparameter der adaptiven Phase entsprechen denen aus Gleichung 2.8. Diesmal hängt jedoch a_m vom Phasenanteil ω ab. Der Spalt zwischen den Domänen muss ebenfalls durch eine Rotation von $2\phi \approx \sqrt{2} \cos \alpha$ um b_m geschlossen werden. Da die (001) -Ebenen in beiden

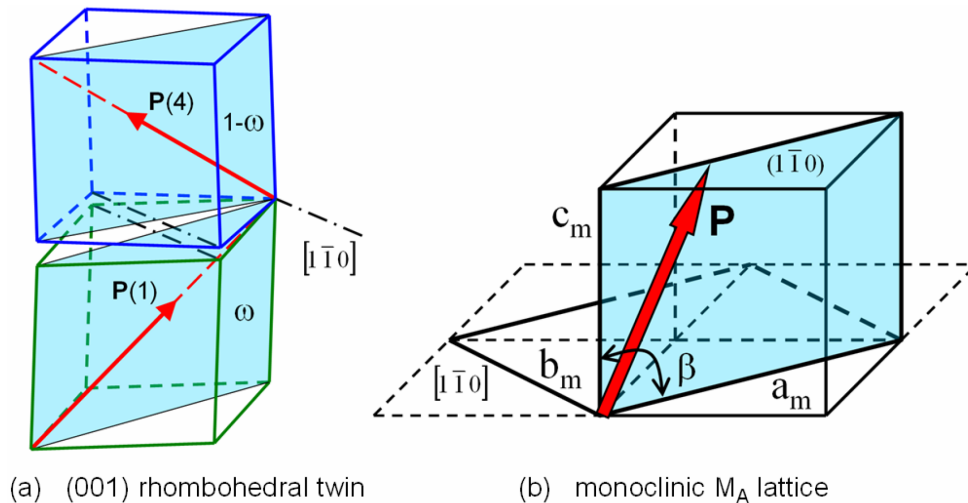


Abbildung 2.22: (a) Modell für rhomboedrische 109° Nanodomänen. (b) Die über beide Domänen gemittelte Struktur ist monoklin vom Typ M_A [35].

Domänen parallel sind, spalten die $hk0$ Reflexe in $[110]$ auf. Die Bedingung für kohärente Streuung für diesen Zwillingstyp ist:

$$t < \frac{a_r}{\cos \alpha |h + k|} \quad (2.9)$$

Das ergibt mit $\alpha = 89,7$, $a_r = 4,08 \text{ \AA}$ und für den 220 Reflex eine Dicke t der Domänen $< 20 \text{ nm}$.

Die von Asada und Koyama [15] beobachteten Nanodomänen Typ I in PZT 47/53 könnten auch als experimentelle Beobachtung von 109° -Nanodomänen interpretiert werden, die zu adaptiven Reflexen vom Typ M_A führen. Es wurden jedoch keine konvergenten Beugungsbilder aufgenommen. Eine Quantifizierung der $\langle 110 \rangle$ Komponente der Polarisation aus den Bildern ist nicht möglich.

2.5 Fragestellung

In diesem Kapitel wurden verschiedene Modelle in Bezug auf die lokale Symmetrie, die Symmetrie einzelner Domänen und die mittlere Symmetrie vorgestellt. Grundsätzliche Unterschiede der Ansätze werden hier noch einmal kurz zusammengefasst.

- Die adaptive Theorie [35] setzt voraus, dass die Symmetrie einzelner Nanodomänen höher ist als die gemittelte Symmetrie in den Mikrodomänen.
- Die Theorie von Glazer *et al.* [62] sieht die monokline Struktur als geordnet vor. Vor allem die rhomboedrische Phase besteht demnach aus „Domänen“ mit monokliner Symmetrie.

-
- Nach den theoretischen Berechnungen von Bellaiche *et al.* [98] und Grinberg *et al.* [100] unterliegen die lokalen Auslenkungen keiner Symmetrie, nur die gemittelte Polarisation lässt sich durch $R3m$, Cm und $P4mm$ beschreiben. Nach Grinberg zeigt die tetragonale Phase Tendenz zu geordneten Auslenkungen. Für monokline und die rhomboedrische Zusammensetzungen nimmt die Ordnung stark ab.

In dieser Arbeit sollen PZT-Keramiken mit konvergenter Elektronenbeugung untersucht werden, um die oben aufgeführten Modelle zu bestätigen oder zu widerlegen. Immer wieder wurde in Veröffentlichungen von TEM-Untersuchungen die Aufspaltung von ZOLZ-Reflexen durch Domänen in SAD Beugungsbildern erwähnt. Die detaillierte Beschreibung beschränkt sich auf $\langle 100 \rangle$ -Beugungsbilder von tetragonalem BaTiO_3 [13, 70]. Ansonsten wird nur von einer Aufspaltung senkrecht zur Domänenwand gesprochen [58]. Teilweise beziehen sich Autoren auch auf die Reflexaufspaltung für eine Unterscheidung der tetragonalen und der rhomboedrischen Phase [97, 108]. Eine detaillierte Beschreibung fehlt jedoch. Deshalb soll in dieser Arbeit geklärt werden, inwieweit die Reflexaufspaltung in SAD-Bildern geeignet ist, die verschiedenen Phasen voneinander zu unterscheiden. Zudem werden von Noheda *et al.* [1] und Glazer *et al.* [62] keine konkreten Formen der monoklinen Domänen genannt. Aus diesem Grund werden Domänenmodelle aufgestellt, die sich aus der Gruppe-Untergruppe Beziehung ergeben.

Teil II

Experimentelles



3 Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel schildert die Durchführung der einzelnen Schritte von der Materialsynthese bis zur Auswertung. Die Materialsynthese wurde extern durch Herrn Hans Kungl in der Arbeitsgruppe von Prof. Hoffmann am Institut für Keramik im Maschinenbau der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die Präparation von TEM-Proben erfolgte durch verschiedene Techniken an der Technischen Universität Darmstadt und der Tohoku Universität in Sendai Japan. An beiden Universitäten wurden auch die TEM-Experimente durchgeführt. Für die Simulation von konvergenten Beugungsbildern ist ein PC ausreichend. Die Verfeinerung von Strukturparametern erfordert mehr Rechenleistung und erfolgte an PC-Clustern des Terauchi-Labs der Tohoku Universität in Sendai, Japan. Die Startwerte für die Verfeinerung wurden mittels Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie von Herrn Manuel Hinterstein bestimmt.

3.1 Probenmaterial

Die Herstellung des Probenmaterials erfolgte über die Mischoxidroute. Eine genauere Beschreibung geben Hammer *et al.* [109]. Dafür wurden PbO, ZrO₂ und TiO₂ stöchiometrisch gemischt und mit ZrO₂ Kugeln unter Zugabe von Isopropanol gemahlen. Das homogenisierte Pulver wurde bei 850 °C in Al₂O₃-Tiegeln kalziniert. Anschließend wurde das kalzinierte Pulver uniaxial mit einem Druck von 17,7 MPa zu Pellets mit einem Durchmesser von 12 mm gepresst. Diese wurden kalt-isostatisch unter einem Druck von 400 MPa nachverdichtet und für 6 Stunden bei 1050 °C gesintert. Die Heizrate betrug dabei 2 °C/min.

3.2 TEM-Probenpräparation

Aufgrund der Zielsetzung, die Domänenstruktur innerhalb von PZT-Keramiken zu untersuchen, und um die Vergleichbarkeit mit Röntgenuntersuchungen an ganzen Pellets [72] zu gewährleisten, wurde beschlossen ionengeätzte Festkörperproben herzustellen. Das Präparationsverfahren für „gedimpelte“ Proben wurde schon in [38] beschrieben und wird hier nur kurz zusammengefasst. Zusätzlich wurde mit dem *Ion Slicer*[®] noch eine weitere Präparationsmethode angewandt, die etwas ausführlicher geschildert wird. Nur für PbTiO₃ wurden Pulverproben verwendet, da der Sinterkörper aufgrund der starken tetragonalen Verzerrung nicht stabil war. Das Material wurde im Achat Mörser zerkleinert, in Ethanol dispergiert und einige Tropfen mit einer Pinzette auf ein TEM-Netz mit

porösem Kohlenstofffilm aufgebracht, bis eine ausreichende Anzahl an Partikeln unter dem Stereomikroskop zu erkennen war.

3.2.1 Ionengeätzte Proben

Von den gesinterten Zylindern wurden Scheiben einer Dicke von 500 bis 1000 μm mit einer Diamant-Trennscheibe oder einer Diamant-Drahtsäge abgeschnitten. Diese wurden auf 100 bis 150 μm geschliffen und beidseitig mit 3 μm Diamantpaste poliert. Aus den polierten Scheiben wurden mittels Ultraschallbohrer die für das TEM verwendeten Proben mit 3 mm Durchmesser gefertigt.

Selbsttragende Proben

Mit dem Muldenschleifgerät („Dimpler“) der Firma Gatan wurde die Probendicke in der Mitte auf 15 bis 20 μm reduziert. Dazu wurde ebenfalls Diamantpaste mit 3 μm Körnung verwendet. Durch dieses Vorgehen bleibt am Rand der Scheiben die ursprüngliche Dicke erhalten, was den Proben mechanische Stabilität gibt. In der Mitte ist die Probe dünn genug, um sie durch Ionenätzen elektronentransparent zu machen. Die Dünnung erfolgte beidseitig in einer BAL-TEC RES 010 Ionenätzanlage. Anfangs wurde unter einem Winkel von 12,5° und bei einer Beschleunigungsspannung von 4,5 kV und einem Strom von 1,8 mA gedünnt. Gegen Ende wurde die Beschleunigungsspannung auf 3,5 kV verringert und eine Gegenspannung angelegt, um einen geringeren Winkel zu erreichen, mit dem die Ar-Ionen auf die Probe treffen. Dadurch wird die Dicke der geschädigten Schicht an der Oberfläche möglichst gering gehalten. Teilweise wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft, um ein Aufladen der Proben unter dem Elektronenstrahl zu verhindern. Diese Beschichtung kann sich jedoch negativ auf konvergente Beugungsbilder auswirken, da sich unter dem Strahl Kohlenstoff-Kontaminationen bilden können. Aus diesem Grunde wurden einige Experimente mit unbedampften Proben durchgeführt.

Dünnschliffe

Alternativ wurden die Scheiben mit dem Durchmesser von 3 mm bzw. kleinere Bruchstücke weiter herunter geschliffen und poliert, so dass ihre Dicke weniger als 20 μm betrug. Diese wurden auf Kupfernetze aufgeklebt und anschließend, wie oben beschrieben, ionengeätzt.

***Ion Slicer*[®]**

An der Tohoku Universität in Sendai wurde eine weitere Präparationsmethode, der *Ion Slicer*[®] [110], verwendet. Dieses Gerät basiert ebenfalls auf dem Ätzen mittels Ar⁺-Ionenstrahl und beinhaltet zusätzlich Elemente der mittlerweile verbreiteten Präparationstechnik mittels *Focused Ion Beam* (FIB). Eine schematische Darstellung des Dünnungsprozesses ist in Abbildung 3.1 [110] zu sehen. Dafür werden Proben mit den Maßen 2,5 mm × 0,5 mm × 0,1 mm benötigt, die mittels Drahtsäge und Dünnschleifen aus

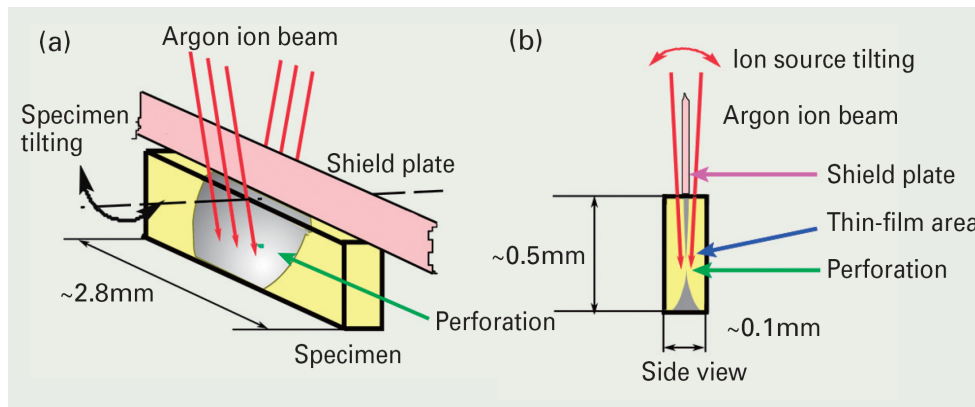


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Dünnschnittprozesses im *Ion Slicer*[®] [110].

dem Material präpariert werden. Diese werden auf einen Molybdän C-Ring geklebt. Im ersten Arbeitsschritt trifft der mit 6 kV beschleunigte und fokussierte Ionenstrahl auf die $100\ \mu\text{m}$ hohe Fläche der Probe. Diese Seite wird dabei mittig durch ein dünnes Stahlband geschützt und der Strahl pendelt zwischen $\pm 6^\circ$. Gleichzeitig pendelt die Probe senkrecht zum Strahl um $\pm 30^\circ$, so dass beidseitig ein keilförmiger Bereich abgetragen wird. Es entsteht ein dünner perforierter Bereich hinter der geschützten Kante. Zum Abschluss erfolgt noch ein kurzer zweiter Arbeitsschritt. Bei einer kleineren Beschleunigungsspannung um die 2 kV und kleinerem Einfallswinkel von etwa $\pm 2^\circ$ wird noch für wenige Minuten gedünnt, um die geschädigte Oberflächenschicht zu entfernen. Auf diese Weise wurden zusätzliche Proben mit den Zusammensetzungen 60/40, 55/45, 54/46 und 52/48 präpariert.

Das Gerät bietet noch eine zweite Möglichkeit, die nur für die Zusammensetzung 55/45 ausprobiert wurde. Ein etwa $0,5\text{ mm}$ dickes Probenstück wurde auf Silizium aufgeklebt und daraus eine Probe mit den Maßen $2,5\text{ mm} \times 0,5\text{ mm} \times 0,1\text{ mm}$ präpariert. Dann wurden mit 6 kV und einem Einfallswinkel von $\pm 2^\circ$ ausgehend von der PZT-Kante beidseitig durchgehende Täler entfernt. Anschließend wurde die Probe um 180° gedreht und weiter mit pendelndem Strahl gedünnt, so dass eine keilförmige PZT-Kante entstand. Auch hier wurde mit geringer Beschleunigungsspannung nachgedünnt.

3.3 TEM-Untersuchungen

Die Experimente wurden an mehreren Mikroskopen durchgeführt. Drei davon, das Philips CM12, das CM20 sowie das JEOL 3010, befinden sich am Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. Die anderen beiden, JEOL 2010 und JEOL 2010FEF [111], gehören zum Terauchi Laboratory an der Tohoku Universität Sendai, Japan. Die Mikroskope sind mit den verwendeten Parametern in Tabelle 3.1 aufgelistet. Sofern mehrere Beschleunigungsspannungen angegeben sind, wurde in der Regel für Abbildungen die höhere und für konvergente Beugung die geringere verwendet. Aus-

Mikroskop	HT [kV]	spot size [nm]	Kathode	E-filter	Medium
Philips CM12	120	20	LaB ₆	-	Film
Philips CM20	80;200	12,5	LaB ₆	-	Film
JEOL 3010	100;300	2;5;10	LaB ₆	(GIF)	Film
JEOL 2010	100;200	2;5;10	LaB ₆	-	Film/IP
JEOL 2010FEF	100	0,5;1	FEG	Ω	IP

Tabelle 3.1: In dieser Arbeit verwendete Mikroskope. Wenn verschiedene Parameter verwendet wurden, sind diese durch Semikolon getrennt dargestellt.

nahmen bilden Doppelbelichtungsaufnahmen zur Dokumentation der Strahlposition für die konvergenten Beugungsbilder, die mit derselben Beschleunigungsspannung wie das Beugungsbild aufgenommen wurden. Zudem wurden entlang von $\langle 111 \rangle$ -Zonenachsen teilweise auch mit 200 und 300 kV Beugungsbilder aufgenommen. Die *spot size* gibt den nominellen Strahldurchmesser und somit die laterale Abmessung der Sonde im CBED-Modus an. Für die Untersuchungen an PZT wurde meistens ein Strahldurchmesser von 10 nm bzw. 12,5 nm verwendet. Sofern ein anderer Wert verwendet wurde, wird dies im Text angegeben. Nur in Japan standen *Image Plates* (IP) der Firma Fuji als Aufnahmemedium zur Verfügung. Diese bieten bei einer Pixelgröße von 25 μm ein lineares Ansprechverhalten auf die Intensität über 5 Größenordnungen. Ansonsten wurden die Bilder auf Film aufgenommen.

Das JEOL 2010FEF [111] wurde für die Aufnahme von energiegefilterten Beugungsbildern, die höhere Laue Zonen enthalten, verwendet. Nur diese bieten die Möglichkeit anhand eines Datensatzes die Atompositionen, Debye-Waller Faktoren und Röntgenstrukturfaktoren zu verfeinern [22]. Der Strahldurchmesser an diesem Gerät ist von 0,5 bis 2,4 nm einstellbar. Aufgrund von Strahlschädigung wurde nur mit den beiden kleinsten Einstellungen von 0,5 und 1,0 nm gearbeitet.

Der am JEOL 3010 nach der Säule angeordnete *Gatan Imaging Filter* (GIF) und die daran angeschlossene CCD wurden aufgrund der zwanzigfachen Nachvergrößerung nicht verwendet.

3.4 Simulationen und Verfeinerungen mit MBFIT

3.4.1 Simulation

Die Simulation von konvergenten Beugungsbildern erfolgt mit dem Programm *MBFIT* von Tsuda [22]. *MBFIT* steht für *many-beam dynamical calculation and least-squares fitting*. Die Berechnung basiert auf der in Kapitel 1 beschriebenen Theorie. Das Eigenwertproblem wird numerisch gelöst. Die Ordnung der Beugungsmatrix wird mit Hilfe der *generalized Bethe-potential* Methode (GBP) reduziert [21]. Dabei werden die Strahlen in

„stark“ und „schwach“ angeregte unterteilt. Kriterium hierfür ist der Anregungsfehler s . So wurden Reflexe $s < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ exakt berechnet, Reflexe mit $0,03 \text{ \AA}^{-1} < s < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ mit GBP behandelt. Teilweise wurden die Werte für Simulationen auch auf $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ gesetzt. Für Zonenachsen vom Typ $\langle 100 \rangle$, bei denen die erste Laue-Zone nur schwach angeregt ist, wurden nur Reflexe bis zur ersten Laue-Zone einbezogen. Ansonsten wurden Reflexe bis zur zweiten Laue Zone berechnet, um deren Einfluss auf die Reflexe der nullten (ZOLZ) und ersten Laue-Zone (FOLZ) mit einzubeziehen.

3.4.2 Extraktion der CBED-Intensitäten

Für die Verfeinerung von Strukturparametern müssen die Intensitäten der in die Verfeinerung mit einbezogenen Reflexe aus den IP Daten extrahiert werden. Als Faustregel sollten nur Reflexe ausgewählt werden, deren maximale Intensität dreimal größer als die Standardabweichung σ_{exp} ist. Diese ergibt sich aus der Standardabweichung der *image plate* $\sigma_{IP} = \sqrt{I_{obs}}$ und dem Untergrundrauschen σ_{bg} zu $\sigma_{exp}^2 = \sigma_{IP}^2 + \sigma_{bg}^2$. Für die Bestimmung des Untergrundes wird ein Bereich, der größer als die Beugungsscheibe ist, extrahiert. Für die korrekte Extraktion der Intensitäten ist eine Simulation mit bekannten Gitterkonstanten nötig, die die exakten Reflexpositionen liefert. Aus der Abweichung der tatsächlichen Reflexpositionen berechnet das Programm die Bildverzerrung durch die elektromagnetischen Linsen und den Energiefilter. Dabei werden eine radiale Verzerrung, eine spirale Verzerrung und eine elliptische Verzerrung angenommen [22, 112].

$$\Delta r = C_r r^3 \quad (3.1)$$

$$\Delta s = C - s r^3 \quad (3.2)$$

$$\Delta e_x = C_{el} [r \cos t + \theta \cos \theta + r \sin t + \theta \sin \theta] \quad (3.3)$$

$$\Delta e_y = -C_{el} [-r \cos t + \theta \sin \theta + r \sin t + \theta \cos \theta] \quad (3.4)$$

Die extrahierten Daten werden dann entsprechend entzerrt.

3.4.3 Verfeinerung des Strukturmodells

Die Verfeinerung läuft wie allgemein üblich über die Summe der quadratischen Abweichungen S , die minimiert wird.

$$S = \sum_i w_i [I_i^{exp} - s I_i^{cal}(x)]^2 \quad (3.5)$$

Dabei ist I_i^{exp} die experimentelle Intensität, I_i^{cal} die berechnete, s der Skalenfaktor und $w_i = w_{LZ} / (\sigma_i^{exp})^2$ ein Wichtungsfaktor. Der Zweck dieses Wichtungsfaktors ist es HOLZ-Reflexe, deren Intensität in der Regel weniger als ein Hundertstel der Intensität von ZOLZ-Reflexen beträgt, stärker in die Verfeinerung mit einzubeziehen. HOLZ-Reflexe

sind wichtig für die Verfeinerung von Atompositionen und Debye-Waller Faktoren (siehe Abschnitt 1.4). Der Wichtungsfaktor wird bestimmt, so dass

$$\sum_{ZOLZ} w_i (I_i^{exp})^2 / \sum_{HOLZ} w_i (I_i^{exp})^2 = 0,1 \quad (3.6)$$

ist. Für HOLZ Reflexe wurde w_i auf 1,0 gesetzt, so dass w_i für ZOLZ Reflexe im Bereich von 0,01 lag. Für die Verfeinerung von Röntgenstrukturfaktoren niedriger Beugungsordnung wurde der Wichtungsfaktor um den Faktor 10 hochgesetzt.

Bevor jedoch Strukturparameter verfeinert werden können, muss der Startwert für die Probendicke und der zugehörige Skalenfaktor s bestimmt werden. Diese beiden Parameter werden immer mit verfeinert. Vor dem eigentlichen Start der Verfeinerung wurden die Reflexpositionen kontrolliert und gegebenenfalls manuell korrigiert. Dies wurde für HOLZ-Reflexe auch in späteren Schritten wiederholt.

3.4.4 Darstellung der Strukturdaten

Die Visualisierung von Strukturmodellen und volumetrischen Daten, wie z.B. die Elektronendichte, erfolgte mit dem Programm VESTA [113] bzw. dessen Vorgänger VICS-II.

3.5 Röntgen- und Neutronen- Pulverbeugung

Die Gitterkonstanten und die Startwerte für die Atompositionen und Temperaturfaktoren wurden mit einer synchronen Anpassung an Neutronen- und Synchrotrondaten bestimmt.

Für die Röntgenbeugung wurde das mit dem Achat Mörser zerkleinerte Pulver in eine 0,5 mm Quarzglas-Kapillare gefüllt. Das Diffraktogramm wurde an der *beamline* B2, HASYLAB/DESY in Hamburg mit einem positionsempfindlichen *image-plate* Detektor (OBI) [114] aufgenommen. Die Wellenlänge wurde mit einem LaB₆-Standard zu 0,5019 Å bestimmt.

Für die Neutronenbeugung wurde das gesamte Pellet verwendet. Die Messung erfolgte am SPODI Pulverdiffraktometer des Forschungsreaktor FRM-II in Garching und wurde mit einer Bank aus 80 positionsempfindlichen He³ Detektoren über einen Winkelbereich von 160° aufgenommen. Der Monochromator war auf eine Wellenlänge von 1,548 Å eingestellt.

Beide Messungen sowie die kombinierte Verfeinerung des Strukturmodells anhand beider Datensätze wurden von Herrn Manuel Hinterstein mit dem Programm GSAS [115] durchgeführt.

3.6 Berechnung der Reflexaufspaltung

Die Berechnung der, durch Domänen hervorgerufenen, Reflexaufspaltung in Elektronenbeugungsbildern wurde mit dem Programm MATLAB[®] durchgeführt. Die selbstgeschriebenen Programmcodes sind im Anhang A aufgeführt. Sie basieren auf einer Spiegelung der Gitterparameter an der Domänenwand oder auf einer Rotation um die Domänenwandnormale. Die Gittervektoren von Domäne 2 lassen sich durch eine Multiplikation der entsprechenden Spiegel- (S) oder Drehmatrize (R) [116] mit den Gittervektoren von Domäne 1 erzeugen. Dabei ist n der Normalenvektor der Spiegelebene bzw. der Einheitsvektor parallel zur Drehachse und ϕ der Rotationswinkel.

$$S = \begin{pmatrix} 1 - 2 \cdot n_1^2 & -2 \cdot n_2 \cdot n_1 & -2 \cdot n_3 \cdot n_1 \\ -2 \cdot n_1 \cdot n_2 & 1 - 2 \cdot n_2^2 & -2 \cdot n_3 \cdot n_2 \\ -2 \cdot n_1 \cdot n_3 & -2 \cdot n_2 \cdot n_3 & 1 - 2 \cdot n_3^2 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

$$R = \begin{pmatrix} \cos \phi + n_1^2 \cdot (1 - \cos \phi) & n_1 \cdot n_2 \cdot (1 - \cos \phi) - n_3 \cdot \sin \phi & n_1 \cdot n_3 \cdot (1 - \cos \phi) + n_2 \cdot \sin \phi \\ n_1 \cdot n_2 \cdot (1 - \cos \phi) + n_3 \cdot \sin \phi & \cos \phi + n_2^2 \cdot (1 - \cos \phi) & (1 - \cos \phi) \cdot n_2 \cdot n_3 - n_1 \cdot \sin \phi \\ n_1 \cdot n_3 \cdot (1 - \cos \phi) - n_2 \cdot \sin \phi & n_2 \cdot n_3 \cdot (1 - \cos \phi) + n_1 \cdot \sin \phi & \cos \phi + n_3^2 \cdot (1 - \cos \phi) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Da durch die Spiegelung aus einem Rechtssystem ein Linkssystem wird, muss dieses noch in ein Rechtssystem überführt werden. Für den Fall von zwei Domänen können die Abbildungsmatrizen R und S (Glg. 3.8 und Glg. 3.7) vereinfacht werden, in dem die Domänenwand parallel zur entsprechenden Ebene des Standardkoordinatensystems orientiert wird. Dann können Spiegelungen an (100) und (110) bzw. Rotationen um [100], [110] und [111] durchgeführt werden. Der Winkel, um den Domäne 1 dazu gedreht werden muss, entspricht dem Winkel δ in Abschnitt 2.3.4 bzw. dem Winkel ϕ in Abschnitt 2.4.2 und 2.4.3.

Für die rhomboedrischen Domänen bot sich die monokline Aufstellung an. Aus dem transformierten metrischen Tensor ergeben sich die monoklinen Gitterparameter der rhomboedrischen Zelle nach Glg. 3.9.

$$\begin{aligned} a_m &= a_r \cdot \sqrt{2 \cdot (1 + \cos \alpha)} \\ b_m &= a_r \cdot \sqrt{2 \cdot (1 - \cos \alpha)} \\ c_m &= a_r \\ \cos \beta &= \frac{\sqrt{2} \cdot \cos \alpha}{\sqrt{1 + \cos \alpha}} = \frac{-2a_r}{a_m} \cdot \cos \alpha \end{aligned} \quad (3.9)$$

Aus den Gittervektoren im Realraum werden die reziproken berechnet. Mit dem Programmteil im Anhang A.1.4 wird nur die nullte Laue Zone ausgewählt. Die Wahl der Zonenachse [uvw] erfolgt über die beiden ZOLZ Basisvektoren [h1 k1 l1] und [h2 k2 l2]. Diese müssen für das existierende Programm orthogonal gewählt werden. Eine Erweiterung auf beliebige ZOLZ-Basisvektoren ist aber prinzipiell möglich. Die Basisvektoren liegen im karthesischen Referenzkoordinatensystem. Das bedeutet die Zonenachsen

[uvw] beziehen sich auf dieses, und nicht auf die Richtung in einer der Domänen. Die Achsen der pseudokubischen Zelle sollten möglichst parallel zu den karthesischen gewählt werden, damit die entsprechenden Reflexe in der ZOLZ auftreten.

Der Öffnungswinkel des Spaltes in einer Mehrdomänenkonfiguration [71] lässt sich ebenfalls über S oder R berechnen. Innerhalb der Mikrodomäne wurde die Abweichung des Normalenvektors derselben Nanodomänenwand, einmal als Ebene der ersten Domäne und einmal als Ebene der letzten Domäne des Umlaufs, berechnet. Da sich die Domänenwand aus Bereichen verschiedener Nanodomänen zusammensetzt, ist auch diese nicht eben. Hier wird die Differenz der Mikrodomänenwandorientierung angegeben. Dies entspricht dem halben Öffnungswinkel des Spaltes, der entsteht, wenn in einem Bereich Mikrodomäne 1 und Mikrodomäne 2 lückenlos aneinander liegen.

Teil III

Ergebnisse



4 Domänenmodelle und Reflexaufspaltung

Der Begriff Domänen wurde für magnetische Domänen eingeführt und wurde dann weiter verwendet für ferroelektrische und ferroelastische Materialien. Da Ferroelektrika gleichzeitig Ferroelastika sind, ist eine Beschreibung von ferroelastischen Domänen ausreichend [117]. Zusätzlich können in Ferroelektrika noch 180° -Domänen entstehen. Diese sind aber merohedrische Zwillinge [118], erzeugen deshalb keine Reflexaufspaltung und werden in diesem Kapitel nicht behandelt.

4.1 Domänenwände

Domänen bilden sich durch die, mit dem ferroelektrischen Phasenübergang einhergehende, spontane Dehnung aus. Diese kann in unterschiedlichen Richtungen stattfinden. Wieviele Orientierungszustände (OS) möglich sind, wird durch die Gruppe-Untergruppe Beziehung (Abbildung 2.9) bestimmt. Die Domänen stehen in Zwillingsbeziehung zueinander und können durch Zwillingsoperationen ineinander überführt werden. Mögliche Operationen sind alle Symmetrielemente, die während des Phasenübergangs wegfallen. Somit gibt die Ordnung des Phasenübergangs die Anzahl der möglichen Domänen an. Ebenfalls aus Symmetrieüberlegungen erhält man die erlaubten Kontaktflächen. Dies sind alle Spiegelebenen der Übergruppe G , die nicht Spiegelebene der Untergruppe H sind [117]. Ist die Symmetrioperation eine zweizählige Rotation, so ist die Ebene senkrecht zur Drehachse auch eine erlaubte Kontaktfläche. Bei Rotationen $\neq 180$ können die Ebenen senkrecht zur Drehachse ebenfalls Kontaktflächen bilden. Die unterschiedliche Verzerrung kann aber zu Spannungen in der Kontaktfläche führen [118].

Für Ferroelektrika führt die Spiegelung an der Domänenwand zu einer *head to head*- bzw. *tail to tail*-Anordnung. Eine (zweizählige) Rotation um die Domänenwandnormale erzeugt Domänen in *head to tail*-Anordnung. In Ferroelastika sind aufgrund der Inversionssymmetrie beide Operationen äquivalent. Für die Berechnung der Aufspaltung von Reflexen spielt ebenfalls keine Rolle, welche der beiden Operationen durchgeführt wird.

4.2 Reflexaufspaltung

Im Folgenden wird die Aufspaltung in $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbildern diskutiert. Dafür wurden die entsprechenden Beugungsbilder mit MATLAB[®] berechnet. Die Indizierung der Zonenachsen, aber auch der Richtungen, in denen Reflexe aufspalten, bezieht sich auf das kubische Standardkoordinatensystem. Die Orientierung der Gittervektoren der Domänen, sowie der Domänenwand, im Standardkoordinatensystem ist neben den Beugungsbildern in Abbildung 4.1, 4.2 und 4.3 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die rhomboedrischen Domänen in monokliner Aufstellung berechnet wurden. In den Beugungsbildern ist zusätzlich der Domänenwandkontrast schematisch dargestellt. Eine Linie entspricht einer Domänenwand parallel zum Strahl (*edge on*), drei Linien entsprechen den δ -Streifen einer geneigten Domänenwand. Für diese ist der Winkel zwischen Zonenachse und Domänenwand angegeben.

Neben der graphischen Darstellung der Beugungsbilder wurde die Aufspaltung in Abhängigkeit der Gitterverzerrung berechnet. Dafür wurde die Aufspaltung s gemäß Gleichung 4.1 definiert.

$$s = \frac{|(\vec{g}_{hkl1} - \vec{g}_{hkl2}) - (\vec{g}_{hkl1} - \vec{g}_{hkl2}) \cdot [uvw]|}{|\vec{g}_{hkl}|} \quad (4.1)$$

Dabei ist $[uvw]$ der Einheitsvektor parallel zur Zonenachse. Damit ist s der auf die nullte Laue Zone projizierte Abstand zwischen den Reflexen g_{hkl1} und g_{hkl2} , dem Reflexpaar mit der größten Aufspaltung, normiert auf den Betrag eines der beiden Beugungsvektoren. Dafür muss für jede Zonenachse das Reflexpaar, das die größte Aufspaltung zeigt, explizit in der Indizierung der jeweiligen Domäne angegeben werden. Diese Reflexpaare sind in Abbildung 4.1, 4.2 und 4.3 indiziert, sowie in Tabelle A.1, A.2 und A.3 aufgelistet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 für die verschiedenen Domänen und Zonenachsen, aufgetragen. Das Maximum für $\frac{c}{a}$ von 1,065 entspricht dem $\frac{c}{a}$ -Verhältnis von PbTiO_3 . Das Limit von 89° für den rhomboedrischen Winkel α wurde willkürlich gewählt. Mit den beobachteten Werten, $\alpha \approx 89,69$ und $\frac{c}{a} = 1,02$, in rhomboedrischem bzw. tetragonalem PZT nahe der MPB lässt sich bestätigen, dass die tetragonale Aufspaltung etwa um den Faktor 2 größer ist als die rhomboedrische.

4.2.1 Reflexaufspaltung durch 90° -Domänen

Die Entstehung der Aufspaltung in $\langle 100 \rangle$ -Beugungsbildern von 90° -Domänen wurde schon im Abschnitt 2.3.4 und in [13, 70] beschrieben. Zusätzlich zeigt Abbildung 4.1 die Beugungsbilder der Zonenachsen $[0\bar{1}1]$, $[1\bar{1}1]$ und $[111]$. Die Richtung der Aufspaltung ist immer senkrecht zur Domänenwand. Von daher ist in Beugungsbildern mit Einstrahlrichtung senkrecht zur Domänenwand keine Aufspaltung zu beobachten.

Die Richtungen, in denen keine Aufspaltung zu beobachten ist, unterscheiden sich jedoch für verschiedene Zonenachsen. Für $[001]$, $[1\bar{1}1]$ und $[111]$ ist dies die Richtung

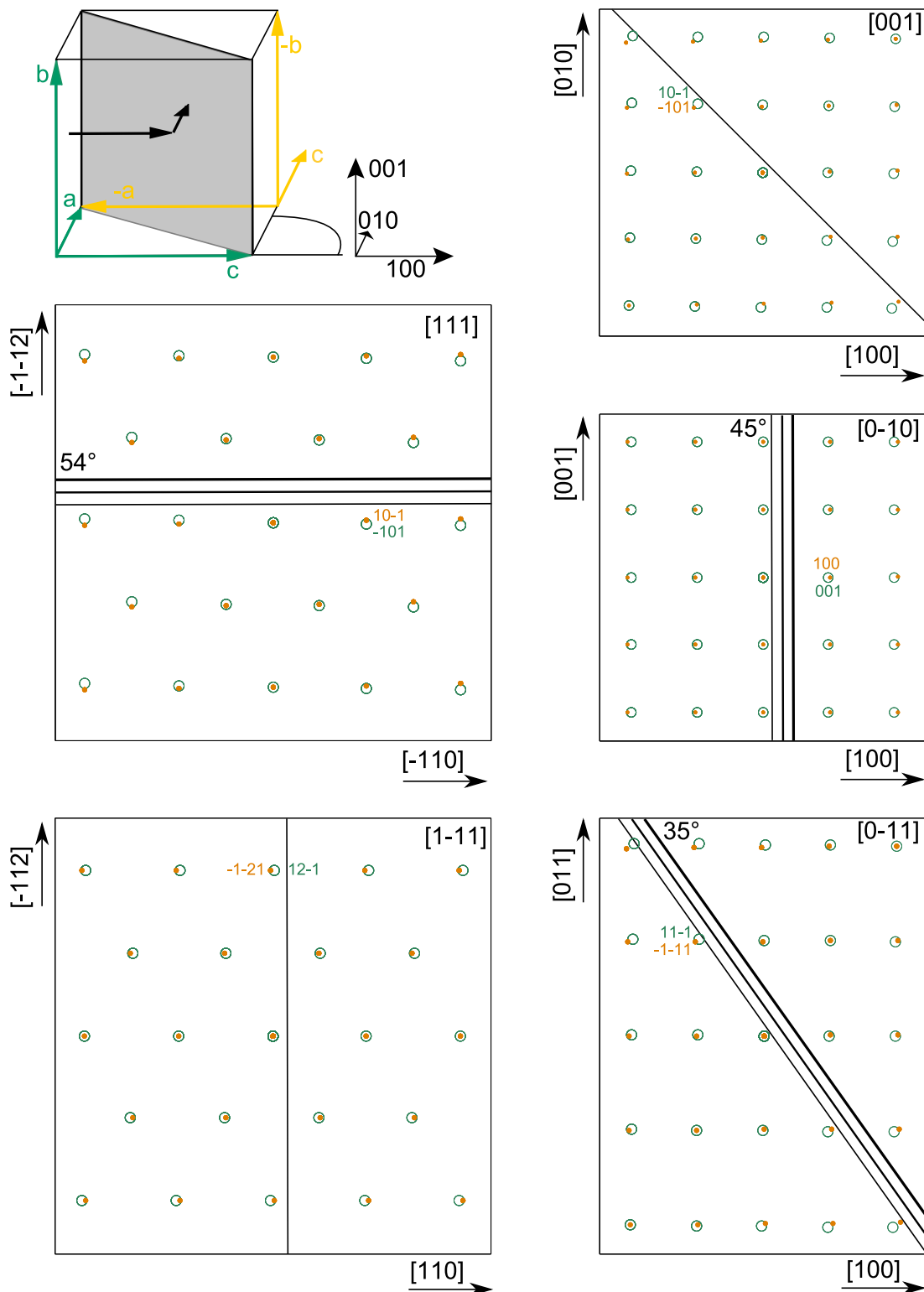


Abbildung 4.1: $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbilder mit einer 90° -Domänenwand in (110) , berechnet mit $\frac{c}{a} = 1,025$. Eine Linie stellt die Domänenwand parallel zum Strahl dar, mehrere Linien entsprechen einer geneigten Domänenwand. Grüne Kreise stellen die Reflexe von Domäne 1, orangene Punkte die von Domäne 2 dar, in Indizierung der jeweiligen Domäne. Die Orientierung der Gittervektoren ist der Skizze links oben zu entnehmen.

senkrecht zur Domänenwand. Für $[001]$ und $[1\bar{1}1]$ ist dies klar, da es sich dabei um die $hh0$ -Reflexe der Domänenwand handelt. Im $[111]$ -Beugungsbild sind es die $\bar{h}h2h$ -Reflexe senkrecht zu den δ -Streifen. Anders sieht es für die Zonenachsen $[0\bar{1}0]$ und $[0\bar{1}1]$ aus. In $[0\bar{1}1]$ spalten die $h\bar{h}h$ -Reflexe nicht auf. Diese liegen entlang einer Linie, die weder senkrecht noch parallel zur Domänenwand liegt. Für a-c Domänen spalten die $00l$ -Reflexe nicht auf, da sie von der gemeinsamen Spiegelebene beider Domänen hervorgerufen werden. Im $[1\bar{1}0]$ Beugungsbild mit der Domänenwand *edge on* ist keine Aufspaltung zu beobachten.

4.2.2 71°-Domänen ((110)-Domänenwand)

Eine 71°-Domänenwand ist, da sie ebenfalls in $\{110\}$ -Ebenen liegt, nicht alleine durch ihren Kontrast in der Abbildung von einer 90°-Domänenwand zu unterscheiden. In einigen Orientierungen können die beiden aber anhand ihrer Aufspaltung unterschieden werden. Die Aufspaltung wurde in Abschnitt 2.4.2 schon erwähnt. In monokliner Aufstellung der Zelle ist die Entstehung einfach zu erklären. Wenn c_m^1 parallel zur $[001]$ -Richtung des Referenzkoordinatensystems liegt, ist die $(001)_m$ -Ebene in Domäne 1 genau um $\beta - 90$ um $[1\bar{1}0]$ verkippt. Die Differenz in der Orientierung der (001) -Ebenen der beiden Domänen beträgt somit genau $2(\beta - 90)$. Die Richtung der Aufspaltung ist $[110]$ und dies erklärt, warum in $[1\bar{1}0]$ und $[1\bar{1}1]$ die Aufspaltung deutlich zu beobachten ist. In $[1\bar{1}0]$ ist für 90°-Domänen keine Aufspaltung zu beobachten. Dagegen spalten die Reflexe durch eine 71° Wand in $[001]$ nicht auf, die Richtung, die für 90°-Domänen die deutlichste Aufspaltung zeigt. Die Richtung, in der keine Aufspaltung auftritt, ist ein wichtiges Merkmal zur Unterscheidung von 90°- und 71°-Domänen. Im Gegensatz zu ac-Domänen zeigen 71°-Domänen im $[0\bar{1}0]$ -Beugungsbild keine Aufspaltung für $h00$ -Reflexe. Dies sind die auf der Linie senkrecht zur Verlaufsrichtung der Domänenwand. In $[0\bar{1}1]$ ist diese Richtung ebenfalls $[100]$. Im $[111]$ -Beugungsbild spalten für 71°-Domänen $\bar{h}h0$ -Reflexe nicht auf, während es für 90°-Domänen $\bar{h}h2h$ -Reflexe sind. Aus der $[1\bar{1}1]$ -Richtung sind 71°- und 90°-Domänen nicht zu unterscheiden.

4.2.3 109°-Domänen ((100)-Domänenwand)

Die 109°-Domänenwand unterscheidet sich von 71°- und 90°-Domänenwänden durch ihre Lage in $\{100\}$ -Ebenen. Die Reflexaufspaltung wurde bereits in Abschnitt 2.4.3 kurz erklärt. Zwillingsoperation ist eine zweizählige Rotation um die Domänenwandnormale in $[100]$ bzw. eine Spiegelung an (100) . In $[0\bar{1}0]$ mit der Domänenwand *edge on* spalten die $00l$ -Reflexe auf, da die (001) -Ebene in Domäne 1 nahezu um $(90 - \alpha)$ gegen den Uhrzeigersinn um $\approx [0\bar{1}0]$ gedreht wurde, in Domäne 2 im Uhrzeigersinn. Die stärkste Aufspaltung ist für $0kk$ -Reflexe im $[0\bar{1}1]$ Beugungsbild zu beobachten, da die

¹ Das tiefgestellte m kennzeichnet die monokline Indzierung

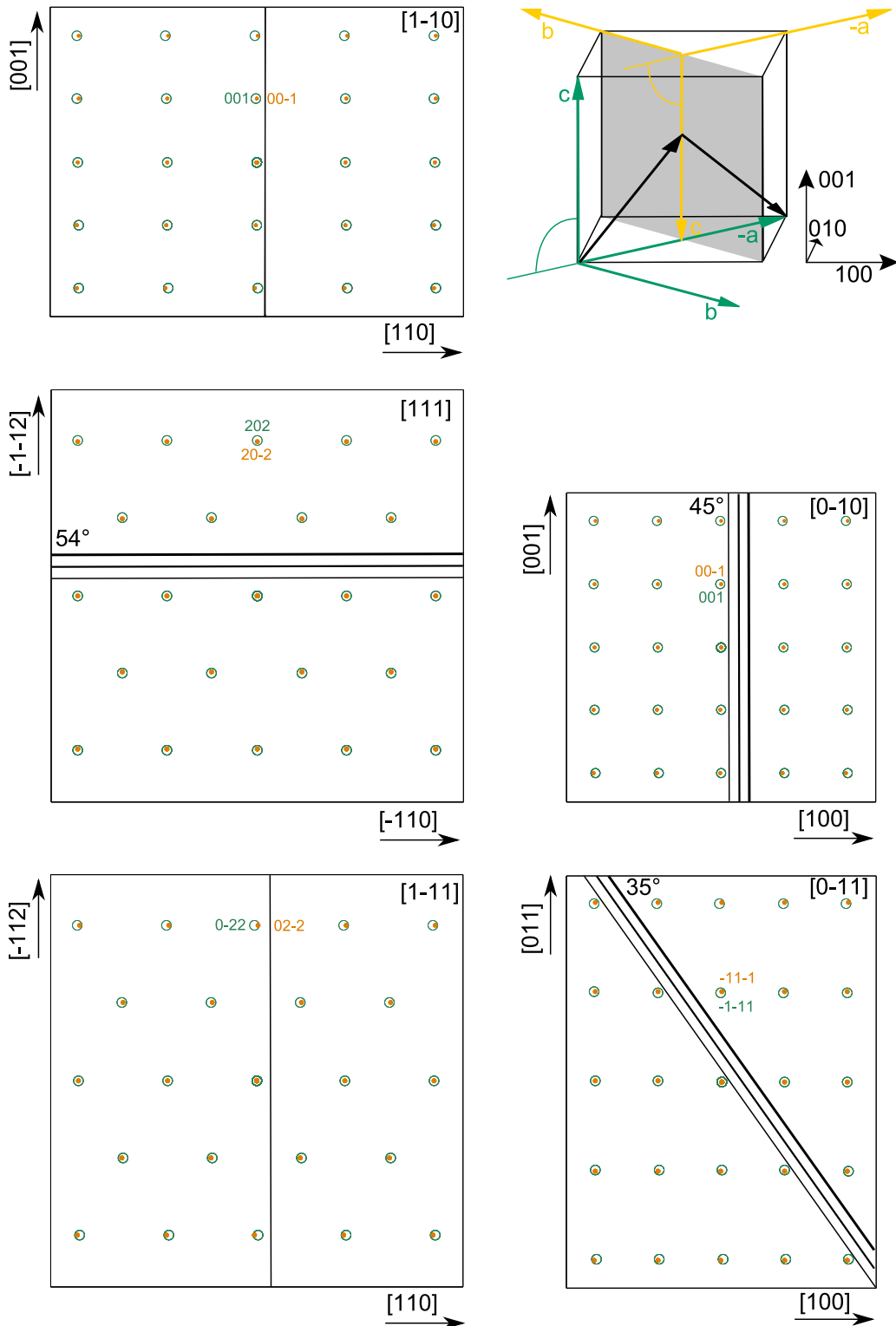


Abbildung 4.2: Beugungsbilder vom Typ $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ mit einer 71° -Domänenwand in der (110)-Ebene, berechnet mit $\alpha = 89,6^\circ$. Grüne Kreise stellen die Reflexe von Domäne 1, orangene Punkte die von Domäne 2 dar, in Indizierung der jeweiligen Domäne. Die Orientierung der Gittervektoren ist der Skizze rechts oben zu entnehmen.

Zonenachse senkrecht zur Verzerrungsrichtung in beiden Domänen liegt. Im [101] Beugungsbild spalten die $\bar{h}hh$ -Reflexe nicht, die $h00$ -Reflexe am stärksten auf.

Die Zonenachsen [111] und $[1\bar{1}1]$ unterscheiden sich nicht in ihrer Orientierung der Domänenwand. Beide Male ist sie um 35° gegenüber dem Strahl verkippt und die Domänenwand verläuft parallel zu $\langle 110 \rangle$. Auch zu einer $\{110\}$ -Domänenwand ist der Unterschied gering, nur der Neigungswinkel ist mit 35° geringer. Für eine Unterscheidung von geneigten (100)- und $\{110\}$ -Wänden muss die Probendicke bekannt sein.

Im [111] Beugungsbild spalten die $0\bar{k}k$ -Reflexe auf einer Linie parallel zur Domänenwand nicht auf, die $2\bar{h}hh$ -Reflexe senkrecht dazu am stärksten. Für $[1\bar{1}1]$ ist es genau umgekehrt. Die $2hh\bar{h}$ -Reflexe auf der Linie senkrecht zur Domänenwand spalten nicht auf, die $0kk$ -Reflexe parallel zur Wand am stärksten.

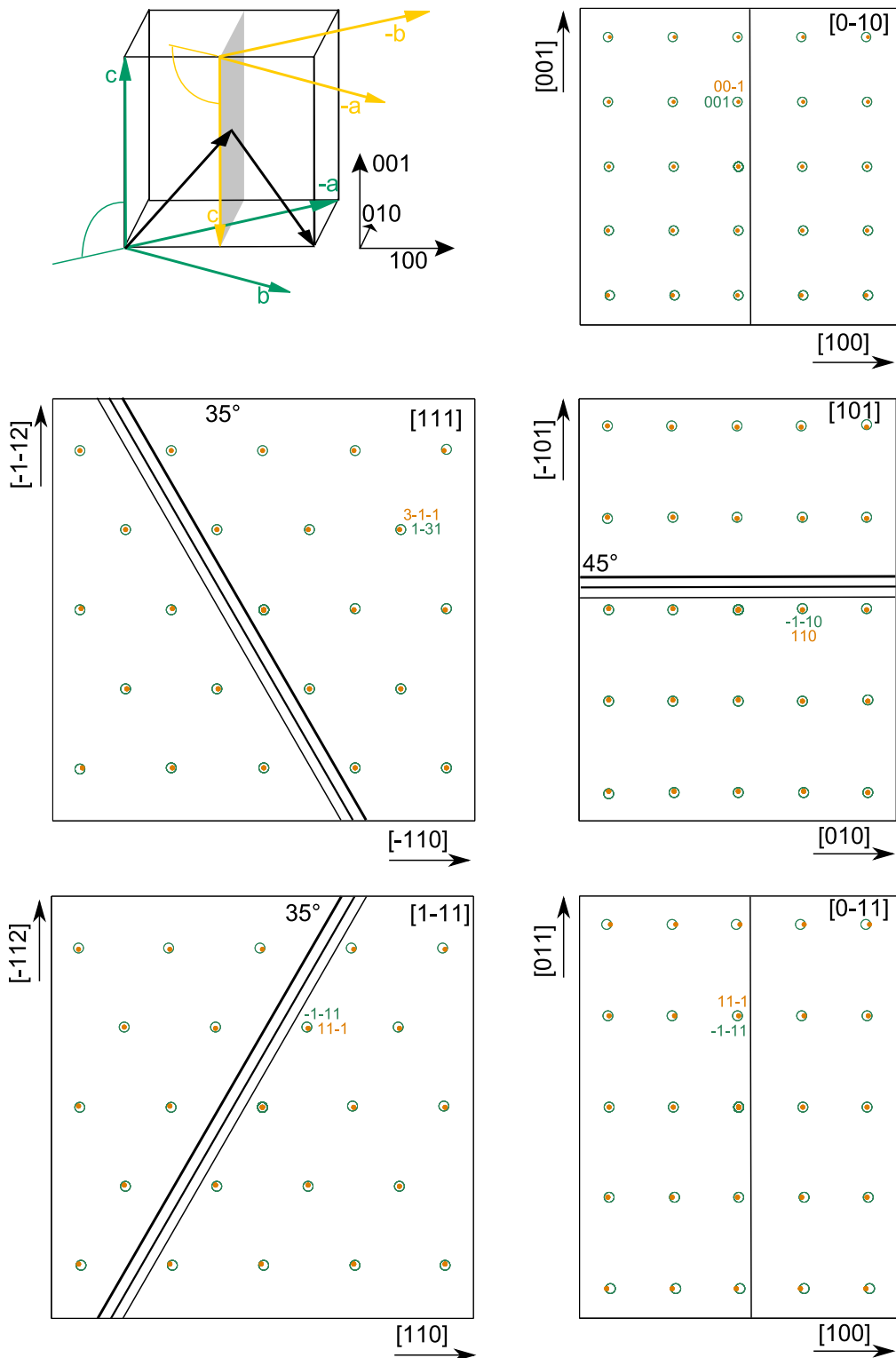


Abbildung 4.3: Beugungsbilder vom Typ $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ für eine 109° -Domänenwand in (100) , berechnet mit $\alpha = 89,6^\circ$. Grüne Kreise stellen die Reflexe von Domäne 1, orangene Punkte die von Domäne 2 dar, in Indizierung der jeweiligen Domäne. Die Orientierung der Gittervektoren ist der Skizze links oben zu entnehmen.

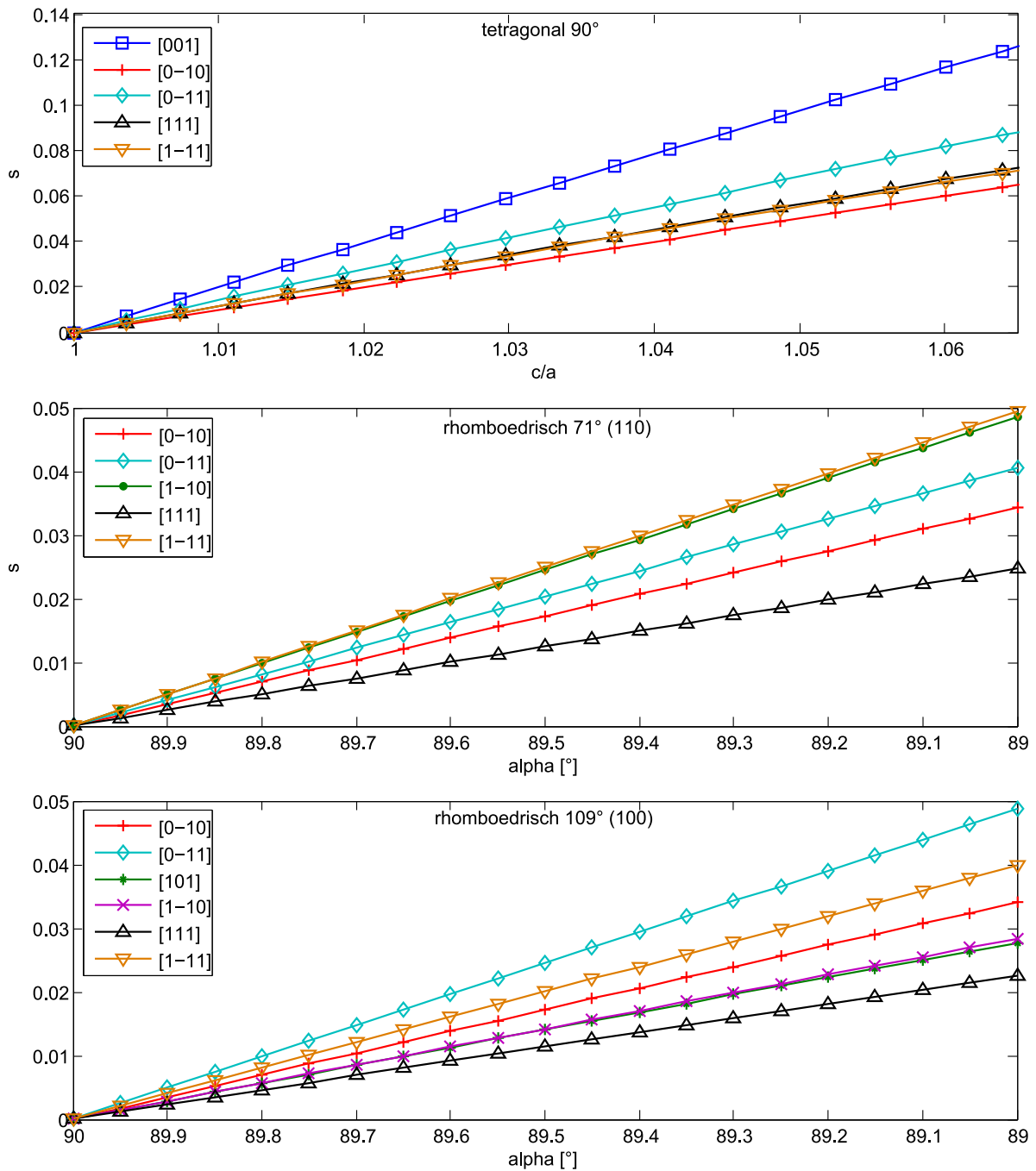


Abbildung 4.4: Reflexaufspaltung in $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Beugungsbildern für 90° -, 71° - und 109° -Domänen. Die Reflexpaare, mit denen die Aufspaltung berechnet wurde, sind in den Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.3 indiziert und in Tabelle A.1, A.2 und A.3 aufgeführt.

4.3 Monokline Domänen

Für monokline Symmetrie sind insgesamt 24 verschiedene Polarisationsrichtungen möglich. Unter der Annahme, die monokline Phase bildet sich ausgehend von $P4mm$ oder $R3m$, kann die Entstehung in Domänen, die sich innerhalb von tetragonalen bzw. rhomboedrischen Domänen bilden, gegliedert werden. Diese werden im folgenden als Nanodomänen bezeichnet. Die Nanodomänenmodelle wurden aus den Modellen von Erhart und Cao [119] sowie Bokov und Ye [106] abgeleitet.

4.3.1 $P4mm \rightarrow Cm$

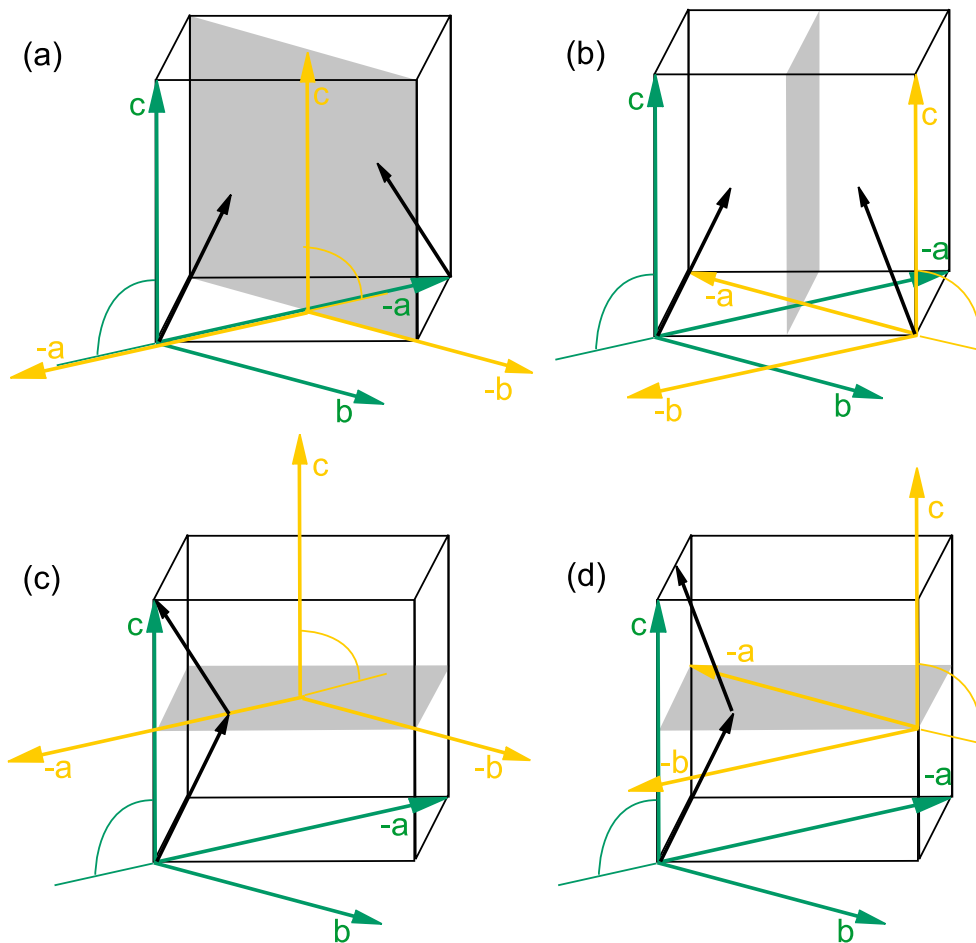


Abbildung 4.5: Monokline Domänen, wie sie in einer tetragonalen Domäne entstehen können. (a) (110)hh (head to head) (b) (100)hh (c) $[001]_2$ (d) $[001]_4$.

Abbildung 4.5 zeigt monokline Domänen, wie sie durch Verlust der Spiegelebene in (110) (a) der Spiegelebene in (100) bzw. (010) (b) und der zwei- (c) bzw. vierzähligen (d) Rotation in $[001]$ als Folge des Phasenübergangs $P4mm \rightarrow Cm$, entstehen können. (a), (b) und (c) sind von der Zwillingsoperation äquivalent zu rhomboedrischen Domänenwänden. So entspricht (a) einer (110)-head to head-Wand und (b) einer (100)-head to head-

Wand. (c) ist äquivalent zu (100)-*head to tail*- bzw. 109° -Domänen. Vergleicht man die Nanodomänen mit dem Modell zur adaptiven Phase, würde die Mittelung über beide Domänen sowohl für (a) als auch für (c) eine monokline Phase vom Typ M_A mit $P = [uvv]$ mit $u < v$ ergeben. Für Nanodomänen vom Typ (b) und (d) unterliegt die gemittelte Polarisierung keiner Symmetrie. Die beiden Domänen besitzen auch keine gemeinsame Spiegelebene, wie es für (a) und (c) der Fall ist. Zusätzlich ist die Kontaktfläche für (d) nicht spannungsfrei. Die a- und b-Achse sind durch die Rotation von 90° um c^* vertauscht. Für geringe Abweichungen von $\frac{a}{b} = 1,004$ ist dieser Typ dennoch denkbar [118].

4.3.2 Monokline Verzerrungen an einer 90° -Domänenwand

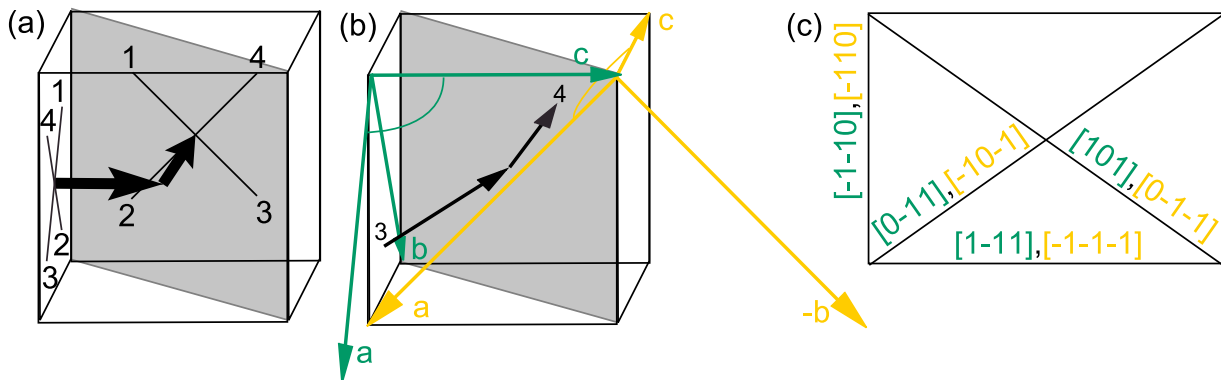


Abbildung 4.6: (a) Mögliche Anordnungen der Polarisierungen an einer ursprünglichen 90° -Domänenwand. (b) Orientierung der monoklinen Gittervektoren bei der Domänen am Beispiel 34 und in die monoklinen Gittervektoren in der Kontaktfläche (c).

Wenn sich innerhalb der tetragonalen Domänen monokline Nanodomänen ausbilden, treffen in der (110) Mikrodomänenwand Domänen mit unterschiedlicher Orientierung der c-Achse aufeinander. Dies ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. In Domäne 1 kann die Polarisierung in einer der vier $\langle vuu \rangle$ -Richtungen liegen, in Domäne 2 entsprechend der 90° -Domänenwand in einer der $\langle uvu \rangle$ -Richtungen. Somit sind insgesamt 16 verschiedene Anordnungen möglich. Die Benennung erfolgt nach Abbildung 4.6. Die erste Zahl bestimmt den Anfangspunkt von P_1 und die zweite Zahl den Endpunkt von P_2 . Somit sind die Kombinationen 11, 22, 33 und 44 durch eine zweizählige Rotation um $[110]$ zu beschreiben. Durch die horizontale Spiegelebene in (001) der ursprünglichen Domänenkonfiguration sind 11 und 22 bzw. 33 und 44 äquivalent. Das Gleiche gilt für die Kombinationen 14 und 23 sowie 24 und 33. Permutationen sind ebenfalls äquivalent. Dadurch verbleiben sechs unterschiedliche Anordnungen, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind.

Die Mikrodomänenwand ist immer eine Ebene vom Typ $\{111\}_m$ des monoklinen Git-

Domäne 1/Domäne 2	Bedingung für Kohärenz	rhomboedrische DW
11, 22	-	180°
33, 44	-	71°
12, 21	$b = \sqrt{a^2 - a \cdot a \cdot \cos \beta}$	-
34, 43	$b = \sqrt{a^2 + a \cdot a \cdot \cos \beta}$	0°
24, 42, 13, 31	$\beta = 90$	-
14, 41, 23, 32	$\beta = 90, a = b$	-

Tabelle 4.1: Mögliche Kombinationen von zusätzlichen $\langle 110 \rangle$ -Komponenten der Polarisation an einer 90°-Domänenwand. Die Bedingung für eine kohärente Kontaktfläche ist angegeben. In der letzten Spalte ist die entsprechende rhomboedrische Domänenwand angegeben, sofern diese existiert.

ters, deren Normalenvektor die Rotationsachse für die Zwillingsoperation darstellt. Für die Beschreibung der Domänenwände 12, 34, 31, und 32 ist zusätzlich zur Rotation um $[110]$ noch eine weitere Transformation notwendig, um die Gitterparameter von Domäne 2 zu erhalten. Dadurch ist die Kontaktfläche nicht notwendigerweise kohärent. Aus den in der Kontaktfläche liegenden Gittervektoren lässt sich die Bedingung für Kohärenz, wie in Abbildung 4.6 (c) am Beispiel 34 dargestellt, herleiten. Die entsprechenden Bedingungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Domänenwand 34 ist mit einer monoklinen Verzerrung mit $\beta > 90$ und $a > b$, wie sie für PZT vorgeschlagen wurde [1], kohärent. Die von Noheda *et al.* [1] bestimmten Gitterparameter erfüllen diese Bedingung jedoch nicht exakt. Für die Kombination 12 muss entweder $\beta < 90$ oder $a < b$ sein. Die Kontaktfläche von 31 ist nur mit orthorhombischer Verzerrung kohärent, die von 41 nur mit tetragonaler Verzerrung.

Für einige Kombinationen ist auch eine weitere Rotation der Polarisierungen in $\langle 111 \rangle$ denkbar. So würde mit $\langle 111 \rangle$ -Polarisationen, aus 11 eine rhomboedrische 180°, aus 33 eine 71°- und aus 34 eine 0°-Domänenwand werden.

4.3.3 Nanodomänen Konfiguration in tetragonalen Domänen

Bis jetzt wurden die einzelnen Domänenwände nur isoliert betrachtet. Durch die Ausbildung von Nanodomänen in bestehenden Mikrodomänen kommt es jedoch zu Spannungen, da die Domänen Konfiguration aus mindestens vier Domänen besteht. Diese können nicht lückenlos zusammengefügt werden [69, 71]. Als vergleichbare Größe für die Fehlpassung der verschiedenen Domänenkonfigurationen wird hier der Öffnungswinkel des verbleibenden Spaltes angegeben.

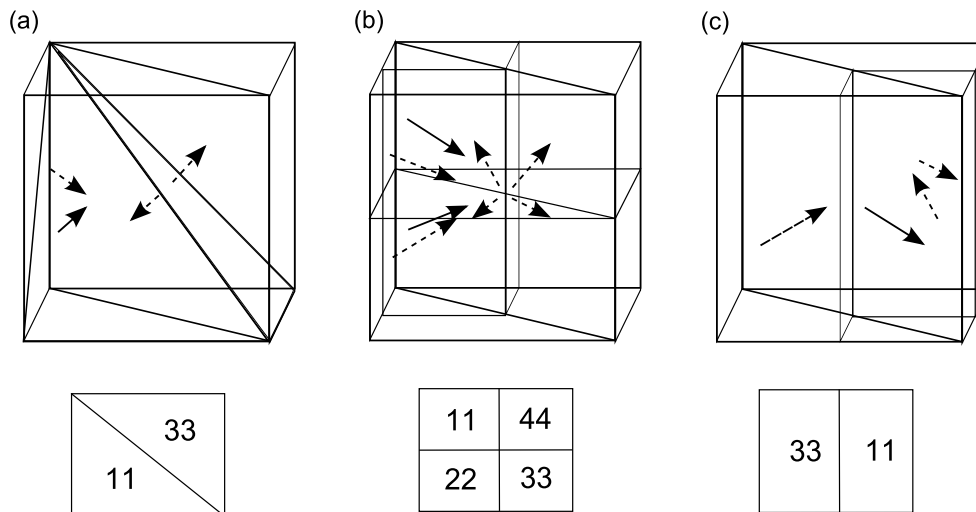


Abbildung 4.7: Mögliche monokline Nanodomänen in tetragonalen Domänen. Darunter ist dargestellt, aus welchen Bereichen sich die Mikrodomänenwand zusammensetzt.

{110}-Spiegelzwillinge

Mit {110}-Domänenwänden alleine können sich nur zwei Nanodomänen pro Mikrodomäne ausbilden. Die Zwillingsoperation der Mikrodomänenwand in (110) auf die (0 $\bar{1}1$)-Nanodomänenwand in Domäne 1 angewandt, ergibt eine (101)-Nanodomänenwand in Domäne 2 (Abbildung 4.7 (a)). Damit schneiden sich alle Domänenwände in $[\bar{1}11]$. Die Mikrodomänenwand in (110) besteht aus den Bereichen 11 und 33. Für rhomboedrische Verzerrung sind dies 180°- und 71°-Bereiche in der ursprünglichen tetragonalen 90°-Wand. Somit ist eine kontinuierliche Rotation der Polarisation von $\langle 001 \rangle$ nach $\langle 111 \rangle$ für diese Konfiguration denkbar.

Die Normalenvektoren der Ebenen, die die Mikrodomänenwand bilden, weichen leicht voneinander ab. Ein Vergleich der rhomboedrischen und monoklinen Strukturmodelle (vgl. Anhang B) ergibt für ein rhomboedrisches Gitter mit 0,53° sogar eine leicht geringere Fehlpassung als das monokline Gitter mit 0,57°.

	monoklin	rhomboedrisch
$(1\bar{1}1)_1/(\bar{1}11)_3$	0,572°	0,530°

Tabelle 4.2: Winkel in der Mikrodomänenwand in (110) erzeugt durch monokline ($a = 5,754, b = 5,731, c = 4,103$ und $\beta = 90,47$) und rhomboedrische ($\alpha = 89,69^\circ$) Nanodomänen mit einer Wand in (011) (vgl. Abbildung 4.7 (a)).

{100}-Spiegelzwillinge

Mit {100}-Spiegelzwillingen entsprechend Abbildung 4.5 (b) können sich innerhalb der Mikrodomäne vier Nanodomänen ausbilden (Abbildung 4.7 (b)). Diese Nanodomänenkonfiguration besitzt die Symmetrie $4mm$ [119]. Die Mikrodomänenwand besteht dann aus Bereichen 11, 22, 33 und 44. Damit unterliegen für die symmetrische Anordnung der Nanodomänen die Gitterparameter keiner Restriktion. Im Falle einer rhomboedrigen Verzerrung würden diese Bereiche in 180° - und 71° -Bereiche übergehen. Die Polarisierung der Mikrodomäne ist nicht an eine Ebene gebunden, sondern liegt für vergleichbare Phasenanteile aller Nanodomänen nahe [001] für Domäne 1. Da die Mikrodomänenwand aus vier Bereichen besteht, treten 6 Winkel auf, die in Tabelle 4.3 für monokline und in Tabelle 4.4 für rhomboedrische Gitterparameter angegeben sind. Auch innerhalb der Mikrodomäne entsteht beim Vorliegen von vier Domänen eine Fehlpassung. Diese wurde berechnet zwischen Nanodomäne 1 und 4 und liegt bei $0,91^\circ$ für das monokline Gitter und bei $1,23^\circ$ für das rhomboedrische Gitter. Auch die Unebenheit der Mikrodomänenwand ist für das rhomboedrische Gitter größer. Somit scheint eine monokline Verzerrung in dieser Konfiguration günstiger.

Auch eine Kombination von {100}- und {110}-Spiegelzwillingen wäre denkbar. Diese Domänenkonfiguration innerhalb der Mikrodomäne würde ebenfalls die Symmetrie $4mm$ besitzen [119].

	MDW1	MDW2	MDW3	MDW4
MDW1	0°	$0,14^\circ$	$0,36^\circ$	$0,73^\circ$
MDW2	$0,14^\circ$	0°	$0,33^\circ$	$0,86^\circ$
MDW3	$0,36^\circ$	$0,33^\circ$	0°	$0,79^\circ$
MDW4	$0,73^\circ$	$0,86^\circ$	$0,79^\circ$	0°

Tabelle 4.3: Winkel zwischen den Mikrodomänenwänden (MDW) in (110) für vier Nanodomänen mit Nanodomänenwänden in (001) und (010) entsprechend Abbildung 4.5 (b). Die Werte wurden mit den monoklinen Gitterparametern, $a = 5,754$, $b = 5,731$, $c = 4,103$ und $\beta = 90,47^\circ$ berechnet. Die Fehlpassung innerhalb der Mikrodomäne beträgt $0,91^\circ$.

{100}-Rotationszwillinge

Mit Nanodomänenwänden nur in (100) senkrecht zur tetragonalen Polarisierung können sich mit 90° -Rotationszwillingen alle vier möglichen $\langle vuu \rangle$ Polarisierungsrichtungen in einer Mikrodomäne ausbilden. Eine Fehlpassung innerhalb der Mikrodomäne entsteht so nicht. In den Nanodomänenwänden werden durch das $\frac{a}{b}$ -Verhältnis von 1,004 (monoklin) bzw. 1,0054 (rhomboedrisch) jedoch Spannungen verursacht. Bei 180° -Rotationen sind die Nanodomänenwände kohärent, es können dann aber nur zwei verschiedene

	MDW1	MDW2	MDW3	MDW4
MDW1	0°	0,07°	0,3°	0,93°
MDW2	0,07°	0°	0,3°	0,92°
MDW3	0,3°	0,3°	0°	0,87°
MDW4	0,93°	0,92°	0,87°	0°

Tabelle 4.4: Winkel zwischen den Mikrodomänenwänden (MDW) in (110) für vier Nanodomänen mit Nanodomänenwänden in (001) und (010) entsprechend Abbildung 4.5 (b). Die Werte wurden mit den rhomboedriscen Gitterparametern, $a = 4,079 \text{ \AA}$ und $\alpha = 89,69^\circ$ berechnet. Die Fehlpassung innerhalb der Mikrodomäne beträgt $1,23^\circ$.

Nanodomänen entstehen. Letztere Anordnung entspricht bei rhomboedrischer Verzerrung dem Nanodomänenmodell von Y. U. Wang zur Entstehung von Reflexen einer adaptiven Phase vom Typ M_A . Für monokline Verzerrung ist dies das von Asada und Koyama [15] vorgeschlagene Modell. Die $[001]_4$ -Nanodomänen mit der 90° -Rotation können auch den grauen Kontrast in den Dunkelfeldbildern erklären, da die zusätzliche Polarisationskomponente in einigen Domänen parallel zum Strahl orientiert ist. Dies würde keinen Kontrast in Dunkelfeldabbildungen erzeugen. Asada und Koyama [15] hatten aufgrund des fehlenden Kontrastes auf eine Koexistenz von monokliner und tetragonaler Phase innerhalb der Mikrodomäne geschlossen.

Die Mikrodomänenwand besteht für beide Fälle bei symmetrischer Anordnung der Nanodomänen aus Streifen vom Typ 11 und 33. Die Winkel zwischen Normalenvektoren der einzelnen Bereiche, die die Mikrodomänenwand bilden, ausgehend von 90° -Rotationszwillingen sind in Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6 für monokline bzw. rhomboedrische Nanodomänen angegeben. Die Winkel für den kohärenten Fall von 180° -Rotationszwillingen können ebenfalls den Tabellen entnommen werden. Das sind die Matrixelemente 13 bzw. 24. Für diese Nanodomänenkonfiguration besteht kein nennenswerter Unterschied zwischen den Modellen mit rhomboedrischer und monokliner Verzerrung.

	MDW1	MDW2	MDW3	MDW4
MDW1	0°	0,16°	0,34°	0,37°
MDW2	0,16°	0°	0,37	0,34°
MDW3	0,34°	0,37	0°	0,16°
MDW4	0,37°	0,34°	0,16°	0°

Tabelle 4.5: Winkel zwischen den Mikrodomänenwänden (MDW) in (110) für vier monokline Nanodomänen aufgrund einer vierzähligen Rotation um c^* in [100] (vgl. Abbildung 4.7 (c) mit zwei Nanodomänen.). Die Winkel für die zweizählige Rotation entsprechen den Winkeln zwischen MDW1 (Mikrodomänenwand 1) und MDW3 bzw. MDW2 und MDW4. Die Berechnung erfolgte mit den Gitterparametern $a = 5,754$, $b = 5,731$, $c = 4,103$ und $\beta = 90,47^\circ$.

	MDW1	MDW2	MDW3	MDW4
MDW1	0°	0,22°	0,3°	0,37°
MDW2	0,22°	0°	0,37	0,3°
MDW3	0,3°	0,37	0°	0,22°
MDW4	0,37°	0,30°	0,22°	0°

Tabelle 4.6: Entspricht Tabelle 4.5 mit einer rhomboedrischen Verzerrung von $\alpha = 89,69^\circ$ innerhalb der Nanodomänen.

4.3.4 $R3m \rightarrow Cm$

Beim Phasenübergang $R3m \rightarrow Cm$ gehen zwei der drei {110}-Spiegelebenen und die dreizählige Achse in deren Schnittlinie verloren. Die Ordnung des Übergangs ist 3 und so können sich drei verschiedene Domänen ausbilden. Zum einen Spiegelzwillinge in den {110}-Ebenen, wie sie in Abbildung 4.8 (a) dargestellt sind. Die resultierende Nanodomänenkonfiguration hat die Symmetrie $3m$ [119]. Die zweite Möglichkeit ist die Ausbildung von 120° Rotationszwillingen mit Kontaktflächen in (111) bzw. $(201)_m$ (Abbildung 4.8 (b)). Damit die Kontaktfläche kohärent ist, müssen die drei monoklinen Vektoren, die diese Ebene aufspannen, gleich lang sein.

$$|[1\bar{1}2]| = |[112]| = |[020]| \quad (4.2)$$

Daraus folgt:

$$\cos \beta = \frac{3 \cdot b^2 - a^2 - 4 \cdot c^2}{4 \cdot a \cdot c} \quad (4.3)$$

Das ist eine Bedingung für drei Parameter. Ist ein Parameter vorgegeben, sind die Abhängigkeiten der anderen beiden bestimmt. In Tabelle 4.7 sind die über Gleichung 4.3 berechneten Werte für β und b fett gedruckt dargestellt. Die übrigen drei Parameter

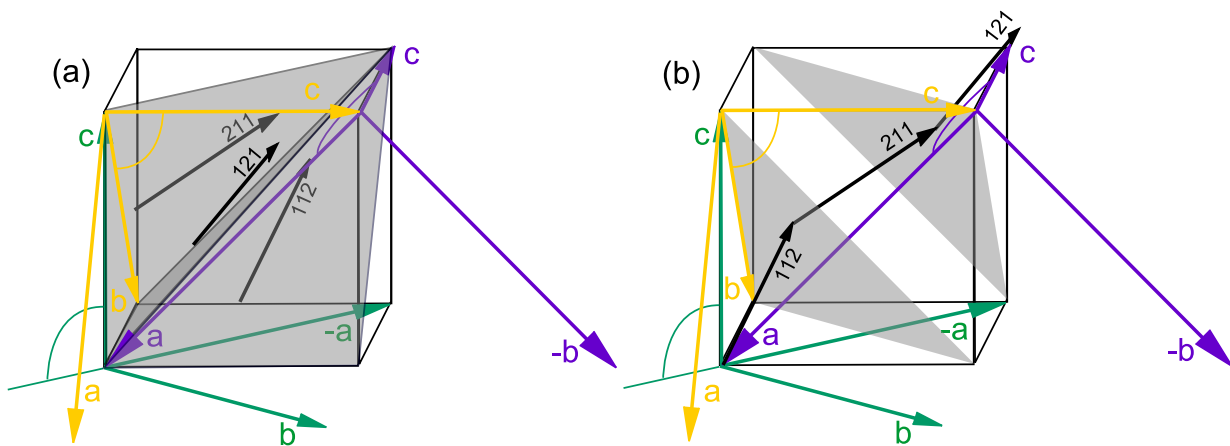


Abbildung 4.8: Monokline Domänen, wie sie in einer rhomboedrischen Domäne entstehen können. (a) {110}-Spiegelzwillinge (b) {111}-Rotationszwillinge.

wurden entsprechend Abschnitt 4.2 festgehalten. Es fällt auf, dass die mittels Röntgenbeugung bestimmten monoklinen Gitterparameter [4] ($a = 5,754$, $b = 5,731$, $c = 4,103$ und $\beta = 90,47^\circ$) diese Bedingung nicht erfüllen.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	beta [°]
(a)	5,754	5,731	4,103	91,16
(b)	5,754	5,764	4,103	90,47

Tabelle 4.7: Mögliche Gitterkonstanten in einer $(\bar{2}01)_m$ -Domänenwand. Der fett gedruckte Wert wurde über Gleichung 4.3 berechnet.

4.3.5 Monokline Nanodomänen in rhomboedrischen Mikrodomänen

Mit beiden Arten von Domänenwänden ließe sich das von Corker *et al.* [56] vorgeschlagene Modell mit einer gemittelten Polarisierung in [111] realisieren. Die diffuse Streuung in Elektronenbeugungsbildern wurde so interpretiert, dass die Domänen eine längliche Ausdehnung in $\langle 111 \rangle$ besitzen sollten [62]. Dies spricht für das Modell in Abbildung 4.8 (a). Das Modell (b) scheint auch durch die inkohärenten Domänenwände ungünstiger. Jedoch würde durch die Rotationszwillinge keine Fehlpassung innerhalb der Mikrodomäne entstehen. Für Spiegelzwillinge in {110} beträgt der Öffnungswinkel $0,85^\circ$ im Falle monokliner Nanodomänen und $1,53^\circ$ im Falle tetragonaler Nanodomänen mit $\frac{c}{a} = 1,02$. Diese Fehlpassung ist der Nachteil der Spiegelzwillinge. Zudem sind die Unebenheiten der (110)-Mikrodomänenwand (Tabelle 4.8) bzw. der (100)-Mikrodomänenwand (Tabelle 4.9) im Fall von Rotationszwillingen mit Wänden in {111}-geringer.

Die Gesamtkonfigurationen sind in Abbildung 4.9 (a) und (c) für 71° -Domänen bzw.

{110}	MDW1	MDW2	MDW3	[111]	MDW1	MDW2	MDW3
MDW1	0°	0,6°	0,98°	MDW1	0°	0,43°	0,43°
MDW1	0,6°	0°	1,2°	MDW1	0,43°	0°	0,17°
MDW1	0,98°	1,2°	0°	MDW1	0,43°	0,17°	0°

Tabelle 4.8: Winkel zwischen den Ebenen der einzelnen Nanodomänen, die eine 71°-Mikrodomänenwand (MDW) in $\approx (110)$ darstellen. (links) {110}-Spiegelzwillinge und (rechts) [111]-Rotationszwillinge. Monokline Gitterparameter: $a = 5,754$, $b = 5,731$, $c = 4,103$ und $\beta = 90,47$.

{110}	MDW1	MDW2	MDW3	{111}	MDW1	MDW2	MDW3
MDW1	0°	0,59°	0,84°	MDW1	0°	0,51°	0,23°
MDW1	0,59°	0°	0,59°	MDW1	0,51°	0°	0,51°
MDW1	0,84°	0,59°	0°	MDW1	0,23°	0,51°	0°

Tabelle 4.9: Wie Tabelle 4.8 doch diesmal für eine 109°-Mikrodomänenwand in (100).

(b) und (d) für 109°-Domänen dargestellt, einmal mit {110}-Nanodomänenwänden (a) und (b) und einmal für {111}-Nanodomänenwände (c) und (d). Die (110)-Mikrodomänenwand besteht aus den schon bekannten Bereichen 33 und (110)ht, wie sie infolge des Übergangs $P4mm \rightarrow Cm$ auftreten, diesmal nur in *head to tail* (ht)-Anordnung. Auch die Bereiche in der (100)-Wand sind schon bekannt. Es treten (100)ht- und $[100]_2$ -Bereiche auf.

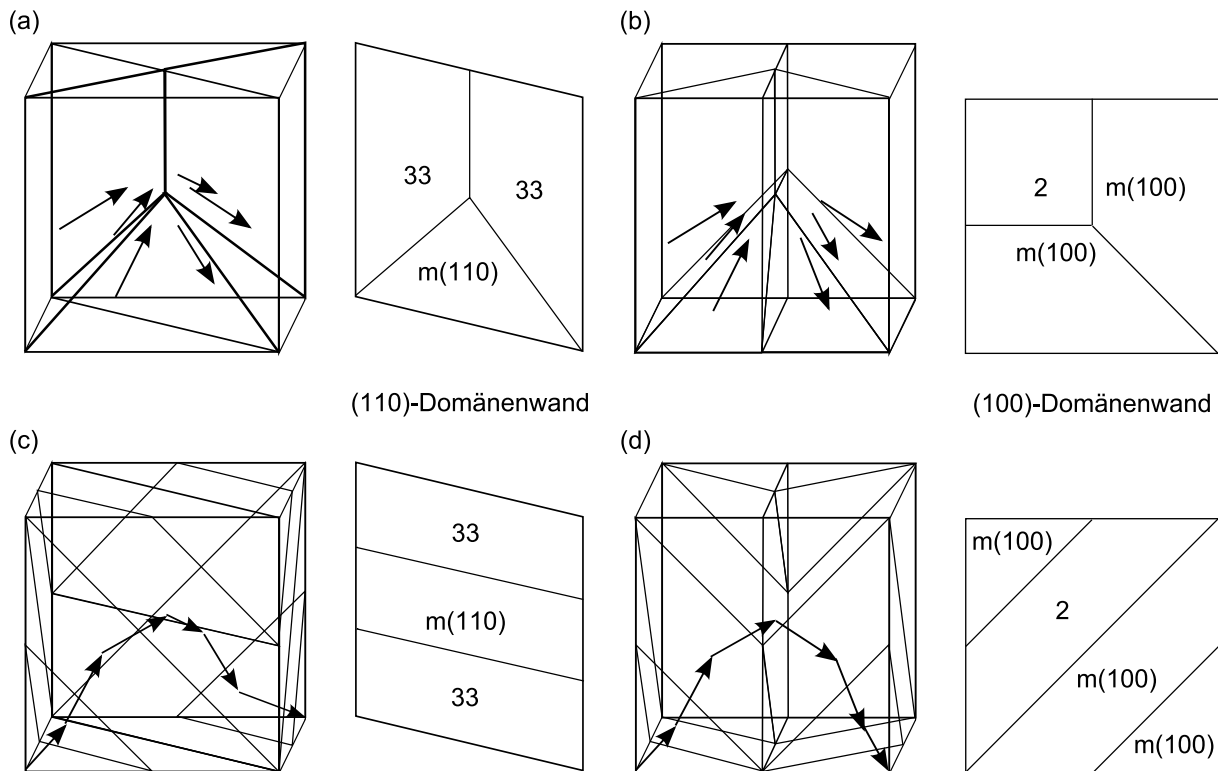


Abbildung 4.9: Modell für monokline Nanodomänen innerhalb rhomboedrischer 71° -Domänen (a) und (c) bzw. 109° -Domänen (b) und (d). Die 109° -Wand besteht aus Bereichen, die alle innerhalb einer tetragonalen Domäne erlaubte monokline Domänenwände sind. Bei der 71° -Wand kommen noch Bereiche hinzu, die durch die Ausbildung von Nanodomänen an einer 90° -Wand entstehen (vgl. Abschnitt 4.3.2).