

Die ferroelastische Phasenumwandlung von  
Verbindungen des Letovizit-Typs,  
 $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $x=0.0 - 0.3$

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich  
Geowissenschaften  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Lutz Schwalowsky**  
aus Kiel

Hamburg  
2000

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften  
der Universität Hamburg  
auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. U. Bismayer  
und Prof. Dr. O. Jarchow

Hamburg, den 1. Februar 2000

Professor Dr. U. Bismayer  
Dekan  
des Fachbereichs Geowissenschaften

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Phasenumwandlungen</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Kristallzüchtung</b>	<b>11</b>
4.1	Letovizit, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . . . . .	11
4.2	Rb-dotierte Kristalle, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . . . . .	12
4.2.1	Röntgenographische Analyse . . . . .	13
4.2.2	Chemische Analyse . . . . .	13
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>15</b>
5.1	Morphische Doppelbrechung . . . . .	15
5.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie . . . . .	16
5.3	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie . . . . .	16
5.4	Neutronenbeugung . . . . .	16
5.5	Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen . . . . .	17
5.6	IR-Spektroskopie . . . . .	17
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>19</b>
6.1	Morphische Doppelbrechung . . . . .	19
6.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie . . . . .	22
6.3	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie . . . . .	27
6.3.1	Letovizit . . . . .	27
6.3.2	Rb-dotierte Kristalle . . . . .	34
6.4	Neutronenbeugung . . . . .	40

---

6.5	Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen . . . . .	41
6.6	IR-Spektroskopie . . . . .	45
6.6.1	Letovizit . . . . .	46
6.6.2	Rb-dotierte Kristalle . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>53</b>
7.1	Letovizit . . . . .	53
7.1.1	Struktur . . . . .	53
7.1.2	Gruppentheoretische Überlegungen . . . . .	55
7.1.3	Kritisches Verhalten . . . . .	56
7.2	Rb-dotierte Kristalle . . . . .	60
7.3	Ordnungsparameter . . . . .	62
<b>A</b>	<b>Ergebnisse der chemischen Analysen</b>	<b>65</b>
<b>B</b>	<b>Strukturverfeinerung der Rb-dotierten Kristalle</b>	<b>67</b>
	Literaturverzeichnis	77
	Danksagung	85

# Kapitel 1

## Zusammenfassung

Letovizit, mit der chemischen Summenformel  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , gehört zu den ferroischen Substanzen  $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$  ( $\text{M}=\text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}$ ), deren Protonen und Polyederbaugruppen displaziven Effekten und Ordnungs/Unordnungs-Phänomenen unterliegen. Die in dieser Arbeit untersuchte improper ferroelastische Instabilität transformiert Letovizit bei 413 K von einer trigonalen, superionleitenden Paraphase ( $R\bar{3}m$ ) in eine monokline Ferrophase ( $A12/a1$ ). Röntgen-Strukturuntersuchungen zeigen für diese Phasenumwandlung sowohl displazive als auch Ordnungs/Unordnungs-Komponenten: Erstere basieren auf der Verschiebung von Tetraedern, letztere sind auf das Wasserstoff-Subsystem zurückzuführen und ursächlich verantwortlich für die strukturell und nicht defektbedingte hohe Leitfähigkeit in der Paraphase. Das kritische Verhalten der morphischen Doppelbrechung zeigt eine Verwandtschaft mit der Slater-Instabilität von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und belegt damit einen starken Protoneneinfluß auf die ferroelastische Deformation. Weitere spektroskopische und dielektrische Messungen bestätigen mit ihrem nicht-klassischen Temperaturverhalten deutlich den Einfluß beider Beiträge auf die Instabilität. Neutronenbeugungsexperimente belegen ferner die Existenz von monoklinen Precursor-Clustern innerhalb des Wasserstoff-Subsystems bis zu  $T=T_C+6$  K. Die eingesetzten Untersuchungsmethoden erlauben somit auf lokaler und makroskopischer Längenskala trotz des sehr komplexen Umwandlungsverhaltens eine Separation der verschiedenen Phänomene und lassen detaillierte Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen zu.

Eine gruppentheoretische Behandlung dieser Instabilität als *reiner* Zonenrandübergang wie beim isomorphen Bleiphosphat führt bei Letovizit zu einer

inkorrekten Behandlung der Ordnungs-/Unordnungs-Komponente. Ein selbstkonsistentes, thermodynamisches Modell läßt sich hier — in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen — nur unter Verwendung von *zwei* Ordnungsparametern ( $\eta_L$  und  $\eta_\Gamma$ ) formulieren. Die zugehörigen kritischen Punkte sind dabei der L- und der  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone der Paraphase.  $\eta_\Gamma$  transformiert entsprechend der irreduziblen Darstellung  $E_g$  und spiegelt die displazive Komponente wider. Der Unordnungsgrad des Wasserstoff-Subsystems ergibt sich hingegen als Funktion beider Ordnungsparameter, wobei  $\eta_L$  den stärkeren Einfluß hat. Erst die Kopplung beider Ordnungsparameter, die strukturell mit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen je zwei Sulfat-Tetraedern korreliert ist, führt zu dem in dieser Form beobachteten Phasenübergang 1. Ordnung. Der starke Einfluß dieser Bindung auf die physikalischen Eigenschaften bewirkt, daß Letovizit als hartes Ferroelastikum gilt und die Domänen erst kurz unterhalb der kritischen Temperatur durch äußeren Druck reorientiert werden können.

Die treibende Instabilität der gekoppelten Mechanismen ist die elastische Anomalie, die entsprechend  $E_g$  wie der Ordnungsparameter  $\eta_\Gamma$  transformiert. Der Ordnungs-/Unordnungsmechanismus und damit das Auftreten der Superprotonenleitung in der Paraphase begleiten die ferroelastische Deformation demzufolge nur als „Nebenprodukt“ der Symmetrieänderung.

Die Rb-dotierten Kristalle zeigen bei ihrer Synthese aus wässriger Lösung eine nicht-stöchiometrische, überproportionale Substitution von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch  $\text{Rb}^+$ -Ionen. Mit steigendem Dotierungsgrad erfolgt eine Annäherung an die Struktur von  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , womit eine Verringerung der ferroelastischen Deformation verbunden ist. Parallel dazu kommt es zu einer Verkleinerung des O–H···O'-Abstandes der Wasserstoffbrückenbindung zwischen je zwei Sulfat-Tetraedern und somit zu einer Erhöhung der zugehörigen Bindungsenergie. Beide Effekte konkurrieren im betrachteten Konzentrationsbereich  $0.0 \leq x \leq 0.3$  und renormieren die kritische Temperatur zu höheren Werten. Da die Phasenumwandlungstemperatur von reinem  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  jedoch deutlich unterhalb der von Letovizit liegt, gewinnt die ferroelastische Deformation mit steigendem Dotierungsgrad zunehmend an Einfluß. Eine intermediäre Phase zwischen den beiden Rb- bzw.  $\text{NH}_4$ -reichen Verbindungen kann folglich nicht ausgeschlossen werden.

# Kapitel 2

## Einleitung

Phasenübergänge sind ein aktuelles Forschungsgebiet in den Materialwissenschaften sowie in der experimentellen und theoretischen Physik, wo sie im Rahmen der Thermodynamik als kritische Phänomene behandelt werden. Viele Substanzen ändern bei einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten Druck ihre Struktur. Dieses ist häufig mit einem Wechsel des Aggregatzustandes verbunden, aber auch innerhalb der kondensierten Phase kommt es in der Regel zu strukturellen Phasenumwandlungen. Gerade der Einfluß dieser Instabilitäten auf die physikalischen Eigenschaften macht ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen insbesondere für die gezielte Synthese von Werkstoffen mit neuen Materialeigenschaften notwendig. Zu den technisch interessanten strukturellen Instabilitäten zählen neben den bekannteren ferromagnetischen und ferroelektrischen auch die ferroelastischen Phasenumwandlungen, wie sie beispielsweise bei wichtigen gesteinsbildenden Mineralen (z. B. Quarz, Feldspäte) zu beobachten sind. Ein Kristall ist ferroelastisch, wenn er in Abwesenheit von mechanischer Spannung zwei oder mehr stabile Orientierungszustände besitzt und durch Anwendung von mechanischer Spannung reproduzierbar von einem dieser Zustände in einen anderen überführt werden kann (Kittel, 1989). Die Domänenstruktur der Tieftemperaturphase leitet sich aus der Symmetrierelation bei der Phasenumwandlung ab (Sapriel, 1975). Vielfach kommen gekoppelt ferroelektrisch-ferroelastische Übergänge vor, z. B. bei  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Eines der wenigen reinen Ferroelastika ist das als Modellsubstanz geltende Bleiphosphat,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Zur quantitativen Beschreibung von Phasenübergängen führte Landau 1937 in einem phänomenologischen Ansatz eine zusätzliche thermodynamische Variable

ein, den *Ordnungsparameter*, der die Abweichung der Tieftemperaturphase (Ferrophase) von der Hochtemperaturphase (Paraphase) beschreibt. Vielfach liegen einer Phasenumwandlung mehrere unterschiedliche physikalische Mechanismen zugrunde. Der Ordnungsparameter weist entsprechend der Symmetrierniedrigung mehrere Komponenten auf und folgt primären oder sekundären kritischen Größen. Das kritische Verhalten derartiger Systeme ergibt sich aus der Kopplung der Komponenten (Salje, 1993). Durch Kopplungseffekte kann es zur Änderung des Ordnungsparameterverlaufs oder Ausbildung neuer Phasen kommen.

Der in dieser Arbeit untersuchte Letovizit zeigt bei 413 K eine ferroelastische Instabilität. Letovizit, mit der chemischen Formel  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , ist auf schwefelhaltigen Kohlenhalden als Verbrennungsprodukt\* anzutreffen (Sekanina, 1932). Entsprechend seiner physikalischen und strukturellen Eigenschaften gehört das Mineral zu den ferroischen Substanzen mit der allgemeinen chemischen Formel  $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$  ( $\text{M}=\text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}$ ), deren Polyederbaugruppen und Protonen displaziven Effekten und Ordnungs/Unordnungs-Phänomenen unterliegen (Merinov & Shuvalov, 1992; Ichikawa et al., 1994). Gemäß einer weitgehenden Isomorphie haben die Verbindungen dieses Typs bei Raumtemperatur in der Regel eine monokline Struktur in der Raumgruppe  $A12/a1$ . Oberhalb von Raumtemperatur erfolgt, teilweise unter Ausbildung einer trigonalen Zwischenphase, eine ferroelastische Phasenumwandlung in eine protonenleitende trigonale Paraphase mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ . Unterhalb von Raumtemperatur kommt es vielfach noch zu weiteren Phasenumwandlungen, die allerdings spezifisch für die jeweilige Substanz sind. Letovizit sticht hier durch eine besonders komplexe Sequenz von kontinuierlichen und diskontinuierlichen strukturellen Instabilitäten hervor (Gesi & Ozawa, 1977).

Bei der hier vorliegenden, zur Spezies  $\bar{3}mF2/m$  gehörenden Phasenumwandlung treten entsprechend den Pseudo-Symmetrieeen  $m$  und  $2$  zwei Arten von ferroelastischen Domänenwänden auf,  $W$  und  $W'$ -Wände (Sapriel, 1975). Die  $W$ -Wände sind dabei die Pseudo-Spiegelebenen  $(11\bar{3})$  und  $(1\bar{1}\bar{3})$  und trennen unterschiedliche ferroelastische Deformationszustände durch eine  $120^\circ$  Drehung um die pseudo-hexagonalen  $\vec{c}^*$ -Achse. Die  $W'$ -Wände andererseits sind durch die pseudo-zweizähligen Achsen  $[011]$  und  $[01\bar{1}]$  charakterisiert. Letovizit bildet ein derartiges Domänenmuster bei Erwärmung erst ca. 20 K unterhalb der Phasen-

---

\* z. B. bei Haldenbrand aufgrund von Selbstentzündung



umwandlungstemperatur aus. Eine Reorientierung der Domänen durch äußeren Druck ist ebenfalls erst in diesem Temperaturbereich möglich, weshalb Letovizit als *hartes Ferroelastikum* gilt. In Analogie zum isomorphen Bleiphosphat ist die ferroelastische Phasenumwandlung von Letovizit als *improper* charakterisiert, d. h. es handelt sich um einen Zonenrandübergang. Der kritische Punkt ist in diesem Fall der L-Punkt der Brillouin-Zone der Paraphase. Beim Übergang in die Ferrophase wird die Brillouin-Zone halbiert und der L-Punkt in das Zonenzentrum ( $\Gamma$ -Punkt) gefaltet. Für das kritische Verhalten resultiert hieraus eine in niedrigster Ordnung linear-quadratische Kopplung der ferroelastischen Deformation an den Ordnungsparameter (Bismayer & Salje, 1981; Bismayer et al., 1986).

Die hohe Protonenleitfähigkeit in der Paraphase ist bei dieser Substanzfamilie auf strukturell bedingte Ordnungs/Unordnungs-Komponenten des Wasserstoff-Subsystems in Verbindung mit der schichtförmige Struktur zurückzuführen (Merinov, 1996). Protonenleiter sind im Hinblick auf eine Verwendung als *festes Elektrolyt* in vielen elektrochemischen Bauteilen technisch interessant (Colomban, 1992). Insbesondere ihr Einsatz in Brennstoffzellen und Festkörper-Batterien steht dabei im Vordergrund. Ihr Anwendungsgebiet umfaßt aber auch Gas-Sensoren, Ultra-Kondensatoren und Festkörperanzeigen (*electrochromic display, ECD*), die gegenüber Flüssigkristallanzeigen (LCD) wesentlich verbesserte Abbildungseigenschaften aufweisen. Für das Verständnis des Leitungsmechanismus sind Systeme mit möglichst wenigen Leitungs-Protonen notwendig, wie die Substanzfamilie  $M_3H(AO_4)_2$  mit einem Leitungs-Proton pro Formeleinheit. Die große Anzahl an isomorphen Verbindungen erlaubt die systematische Untersuchung des Einflusses chemischer Substitutionen.

Obwohl die zahlreichen Phasenumwandlungen von Letovizit unterhalb von Raumtemperatur im Hinblick auf die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften ausgiebig erforscht sind (z. B. Gesi, 1980), gibt es nur wenige Arbeiten über den hier untersuchten Phasenübergang bei 413 K. Keine von diesen Untersuchungen beschäftigt sich jedoch mit dem komplexen Ordnungsparameterverhalten des Systems, das von der Kopplung der Displaziven mit der Ordnungs/Unordnungs-Komponente geprägt ist. Dieses kritische Verhalten gekoppelter Ordnungsparameter ist der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Mittels verschiedener Untersuchungsmethoden soll eine Separation der verschiedenen Phänomene erfolgen, um Einblicke in die zugrundeliegenden physikalischen Mecha-

nismen zu erhalten. Eine Dotierung mit Fremdkationen soll Aufschlüsse über Renormierungseffekte im Konzentrationsbereich  $0.0 \leq x \leq 0.3$  liefern. Hierfür wurden  $\text{Rb}^+$ -Ionen gewählt, die verglichen mit den substituierten  $\text{NH}_4^+$ -Ionen ca. 3% größer sind (Weast, 1990) und somit nur geringfügige strukturelle Änderungen erwarten lassen.

# Kapitel 3

## Phasenumwandlungen

Landau schlug 1937 einen phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung von Phasenumwandlungen vor und führte den Ordnungsparameter  $\eta$  ein. Hierbei handelt es sich um eine thermodynamische Zustandsvariable, die bei Annäherung an die kritische Temperatur  $T_C$  verschwindet

$$\eta \begin{cases} = 0 & \text{für } T \geq T_C \\ > 0 & \text{für } T < T_C \end{cases}$$

und die Abweichung der Tieftemperaturphase (Ferrophase) von der Hochtemperaturphase (Paraphase) anzeigt. Das Differential der Gibbs'schen Freien Enthalpie  $G$  lautet mit einem Term  $-h\eta$ , der den Ordnungsparameter zurückstellt:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN - hd\eta \quad . \quad (3.1)$$

Dabei steht  $h$  für das zum Ordnungsparameter „konjugierte“ externe Feld. Dieses ist beispielsweise bei Ferroelektrika ein elektrisches Feld und bei Ferroelastika ein gerichteter Druck, wobei der zugehörige Ordnungsparameter jeweils durch die spontane Polarisation  $P$  bzw. die spontane Deformation  $\epsilon$  gegeben ist. Bei displaziven strukturellen Phasenübergängen charakterisiert die Auslenkungsamplitude von Atomen aus speziellen Lagen den lokalen Ordnungsparameter. Nach Gleichung 3.1 ergibt sich allgemein

$$\eta = - \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_T \quad . \quad (3.2)$$

Bei Phasenübergängen 1. Ordnung sind sowohl der Ordnungsparameter als auch die Entropie

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_h \quad (3.3)$$

unstetig. Dementsprechend wird beim Sprung der Entropie um  $\Delta S$  die Wärmemenge  $\Delta Q = T\Delta S$  freigesetzt. Im Gegensatz dazu sind bei Phasenübergängen 2. Ordnung der Ordnungsparameter und die Entropie stetig, während mindestens eine der zweiten Ableitungen, die Suszeptibilität

$$\chi = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial h^2} \right)_T \quad (3.4)$$

oder die spezifische Wärme

$$c_h = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_h, \quad (3.5)$$

unstetig ist oder divergiert. Phasenübergänge höherer Ordnung sind dementsprechend durch Anomalien in den höheren Ableitungen definiert.

Landau (z. B. Landau & Lifschitz, 1987) formulierte für Phasenumwandlungen 2. Ordnung die Gibbs'sche Freie Enthalpie als Taylorreihe. Aus Symmetriegründen darf die Freie Energie  $F \equiv G(h=0)$  nur gerade Potenzen von  $\eta$  enthalten (Gebhardt & Krey, 1980). Unter Vernachlässigung inhomogener Ordnungsparameter ( $\nabla\eta = 0$ ) erhält man somit

$$G = \frac{1}{2} a\eta^2 + \frac{1}{4} b\eta^4 - h\eta \quad (3.6)$$

Der Ordnungsparameter  $\eta$  verläuft dabei derart, daß  $G$  im thermischen Gleichgewicht ein Minimum annimmt:  $(\partial G/\partial\eta)_T = 0$ . Im Landau-Ansatz wird lediglich von einer Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten  $a$  ausgegangen:  $a = a_0(T - T_C)$ , so daß man unter Vernachlässigung des externen Feldes ( $h = 0$ ) die Beziehung

$$\eta \sim |T - T_C|^\beta \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{2} \quad (3.7)$$

erhält.  $\beta$  wird dabei als *kritischer Exponent* des Ordnungsparameters bezeichnet. Durch Erweiterung von Gleichung 3.6 um einen Term 6. Ordnung mit positivem Koeffizienten ( $c > 0$ )

$$G = \frac{1}{2} a_0(T - T_0)\eta^2 + \frac{1}{4} b\eta^4 + \frac{1}{6} c\eta^6 - h\eta \quad (3.8)$$

läßt sich mit  $b = 0$  trikritisches Verhalten (Gl. 3.7:  $\beta = \frac{1}{4}$ ,  $T_0 \equiv T_C$ ) und mit  $b < 0$  ein Phasenübergang 1. Ordnung beschreiben (Gebhardt & Krey, 1980). In letzterem Fall erhält man für den Verlauf des Ordnungsparameters

$$\eta^2 \sim 1 + \sqrt{1 - \frac{3(T - T_0)}{4(T_C - T_0)}} \quad (3.9)$$

$T_0$  ist hierbei die niedrigste Temperatur, bei der eine Koexistenz der Para- und Ferrophase noch möglich ist. Eine Erweiterung von Gleichung 3.8 um höhere Potenzen ist nicht sinnvoll, da die Genauigkeit experimenteller Daten in der Regel nicht ausreicht, um mehr als drei Koeffizienten zu bestimmen.

Vom Ansatz her sind Gleichung 3.6 bzw. 3.8 lediglich in einem engen Temperaturbereich um die Phasenumwandlung herum gültig. In realen Systemen hat sich jedoch die Gültigkeit von Potenzansätzen

$$\eta \sim |T - T_C|^{\beta'} \quad (3.10)$$

in einem großen Temperaturbereich gezeigt (Giddy et al., 1989). Der effektive kritische Exponent  $\beta'$  kann dabei durchaus nicht-klassische Werte annehmen und schematisch gilt: Kleine Werte repräsentieren für dreidimensionale Systeme einen hohen Anteil von Ordnungs-/Unordnungscomponenten an der Phasenumwandlung, größere Werte ( $\beta' \approx 0.25-0.5$ ) spiegeln einen hohen Anteil displaziver Komponenten wider. Dieses nicht-klassische Verhalten kann im Landau-Modell mit einem temperaturabhängigen Koeffizienten  $b(T)$  korreliert werden (Giddy et al., 1989; Radescu et al., 1995). Mit dem einfachen Ansatz  $b(T) = b_0(T - T_1)$  haben Bastie et al. (1981) erfolgreich das Ordnungsparameterverhalten von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) beschrieben:

$$\eta^2 \sim \left[ \left( \frac{T - T_1}{2\tilde{T}} \right)^2 - \left( \frac{T - T_0}{\tilde{T}} \right) \right]^{1/2} - s \left( \frac{T - T_1}{2\tilde{T}} \right) \quad (3.11)$$

Hierbei sind  $\tilde{T} = a_0c/b_0^2$  und  $s = \text{sign } b_0$ . Eine Phasenumwandlung 1. Ordnung erhält man mit  $b_0 > 0$  und  $T_0 < T_1$  oder  $b_0 < 0$  und  $T_0 > T_1$ , wobei letzteres für KDP gilt. Das nicht-klassische makroskopische Verhalten wird vom mikroskopischen *Slater-Modell* mit der Ordnung der Protonen in Beziehung gesetzt (Slater, 1941; Motida & Ichikawa, 1989).

Bei den meisten realen Systemen ist die Beschreibung durch nur einen Ordnungsparameter unzureichend, da Kopplungen mit anderen Freiheitsgraden auftreten (Salje & Devarajan, 1986). Vielfach lassen sich diese zusätzlichen Freiheitsgrade wie Ordnungsparameter behandeln, auch wenn diese die Phasenumwandlung nicht treiben und ein anderes kritisches Verhalten zeigen können. Die beiden Spezies von Ordnungsparametern werden als *primär* und *sekundär* bezeichnet. Im Rahmen der Landau-Theorie wird die Art der Kopplung zwischen den verschiedenen Ordnungsparametern durch die Symmetrie des Systems bestimmt.

Im einfachsten Fall ist die Kopplung in niedrigster Ordnung bilinear, wie sie bei **proper** ferroelastischen Phasenübergängen auftritt. Hier zeigen beide Ordnungsparameter ein identisches Symmetrieverhalten. Eine Folge der Kopplung ist die Stabilisierung der Ferrophase und damit die Renormierung der kritischen Temperatur  $T_C$  zu höheren Werten hin. Kopplungen höherer Ordnung können in der Regel vernachlässigt werden, bei ferroischen Systemen jedoch auch zu drastischen Renormierungseffekten führen (Röwer et al., 1997).

Eine linear-quadratische Kopplung zwischen dem elastischen Feld und dem Ordnungsparameter ist bei allen strukturellen Phasenübergängen möglich. Es ist der niedrigste Grad der Kopplung, der bei **improper** ferroelastischen Phasenübergängen auftritt. In diesem Fall ist die spontane Deformation nicht die umwandlungstreibende Größe. Die Gibbs'sche Freie Enthalpie wird um Terme für die Kopplung ( $e\epsilon_s\eta^2$ ) und die elastische Energie ( $C\epsilon_s^2$ ) erweitert:

$$G = \frac{1}{2} a_0(T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} b \eta^4 + \frac{1}{6} c \eta^6 - h\eta + e\epsilon_s\eta^2 + C\epsilon_s^2 \quad . \quad (3.12)$$

Aus der Bedingung  $(\partial G/\partial \epsilon_s)_T = 0$  für einen spannungsfreien Kristall erhält man

$$\epsilon_s = -\frac{e}{2C}\eta^2 \quad (3.13)$$

und folglich für die Gibbs'sche Freie Enthalpie

$$G = \frac{1}{2} a_0(T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} \left( \underbrace{b - \frac{e^2}{C}}_{b^*} \right) \eta^4 + \frac{1}{6} c \eta^6 - h\eta \quad . \quad (3.14)$$

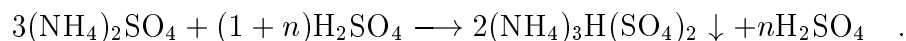
Da  $b$  zu kleineren Werten  $b^*$  hin renormiert wird, kann sich bei einer starken Kopplung ein Phasenübergang 1. Ordnung ergeben wo sonst einen Phasenübergang 2. Ordnung erwartet würde.

# Kapitel 4

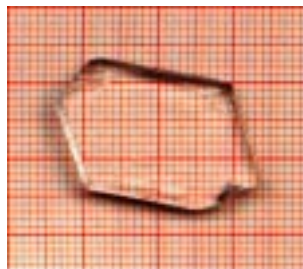
## Kristallzüchtung

### 4.1 Reiner Letovizit, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Die Züchtung von Letovizit,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , erfolgte durch langsames Verdunsten einer wässrigen Ammoniumsulfat-Lösung bei Schwefelsäure-Überschuß nach der Reaktionsgleichung



In einem temperaturgeregelten Trockenschrank wurde eine wässrige Lösung mit 40.6 Gew.-%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$  und 24 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4^\dagger$  bei 30 °C (Gesi, 1976) zur Übersättigung gebracht. Die Kristallisation erfolgte in Form transparenter, farbloser, pseudohexagonaler Plättchen mit gut ausgebildeten (001)-Flächen. Nach dem Entfernen der ausgefallenen Kristalle aus der Lösung wurden diese in destilliertes Wasser getaucht, um sie von ihrer Mutterlauge zu befreien, und anschließend getrocknet. Auf diese Weise konnten monodomänige Individuen mit Kantenlängen bis hin zu mehreren Zentimetern (Abb. 4.1) gezüchtet werden. Die Kristalle wurden für die jeweiligen Untersuchungs-



**Abbildung 4.1:** Monodomäniger Letovizit-Kristall mit einer Dicke von 4 mm und einer Kantenlänge von 1–2 cm.

---

\*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  *pro analysi* (Merck Art. 1217)

†  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95–97% *pro analysi* (Merck Art. 731)

methoden in ihrer Größe „maßgeschneidert“, um die mechanische Belastung bei der jeweiligen Probenpräparation zu minimieren und so eine Schädigung der ferroelastischen Kristalle durch äußeren Druck zu vermeiden. Dieses ließ sich durch Variation der Verdunstungsrate erreichen, die umgekehrt proportional zur Kristallitgröße ist.

In ihrer Morphologie unterscheiden sich Letovizitkristalle eindeutig von anderen Verbindungen im Phasendiagramm  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ , so daß eine einfache Identifikation mit optischen Mitteln möglich ist. Darüber hinaus wurden die gezüchteten Kristalle mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft. Bei allen Mischsulfaten außer Letovizit tritt für  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung im Bereich um  $2\theta \approx 21^\circ$  ein starker Reflex auf, der — auch aufgrund seines relativ hohen  $d$ -Wertes ( $d \approx 4.23 \text{ \AA}$ ) — deutlich von benachbarten Letovizit-Reflexen getrennt ist. Daher lassen sich hierdurch schon geringste Verunreinigungen mit anderen Mischsulfaten nachweisen. Die für die einzelnen Untersuchungen verwendeten Kristalle wurden unter einem Polarisations-Mikroskop auf ihre Qualität (Einschlüsse, Verspannungen, Domänenbau) hin untersucht.

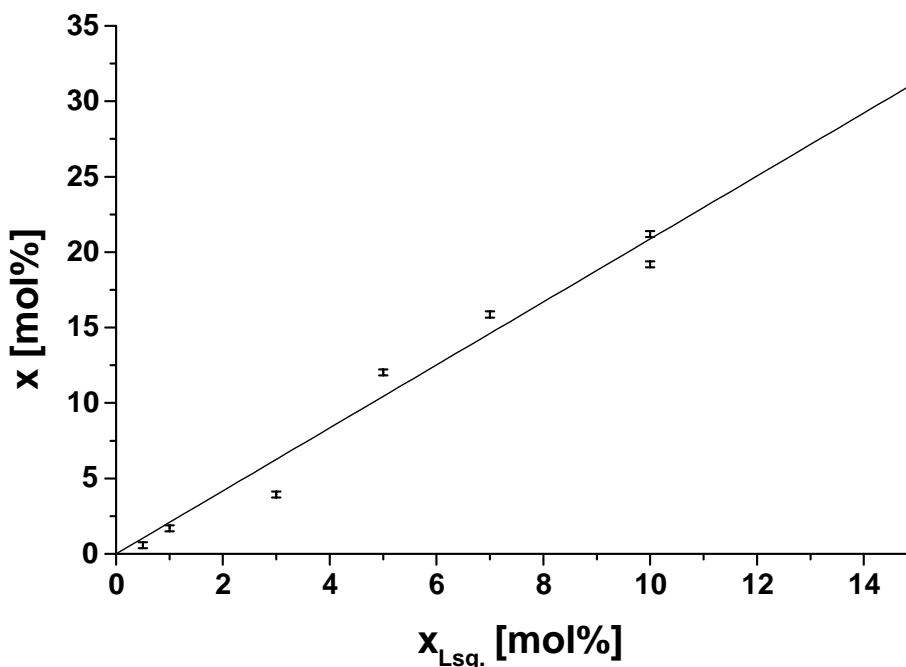
## 4.2 Rb-dotierte Kristalle, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Die Züchtung Rb-dotierter Kristalle erfolgte ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode. Für verschiedene Rb-Dotierungen wurde der wässrigen Lösung Rubidiumsulfat<sup>‡</sup> hinzugefügt, wobei das molare Verhältnis<sup>§</sup> zwischen den Sulfatsalzen und der Schwefelsäure jeweils konstant blieb. Bei mehreren Kristallen wurde deren Rb-Anteil  $x$  mittels röntgenographischer Strukturbestimmung (Kap. 4.2.1) und chemischer Analyse (Kap. 4.2.2) ermittelt: Die Rb-Ionen werden nicht-stöchiometrisch in den Kristall eingebaut, sondern im Vergleich zur wässrigen Lösung in erhöhter Konzentration. Um einer chemischen Inhomogenität aufgrund der Verarmung der wässrigen Lösung an  $\text{Rb}^+$ -Ionen entgegenzuwirken, wurden mit einem Lösungsansatz möglichst wenige Kristalle gezüchtet und die restliche Lösung nicht weiter verwendet.

<sup>‡</sup>  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  *Suprapur*<sup>®</sup> (Merck Art. 7623)

<sup>§</sup> Der molare Anteil von  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  an den Sulfatsalzen in der wässrigen Lösung wird mit  $x_{\text{Lsg}}$  und der Rb-Anteil in den Kristallen entsprechend der Strukturformel mit  $x$  bezeichnet.





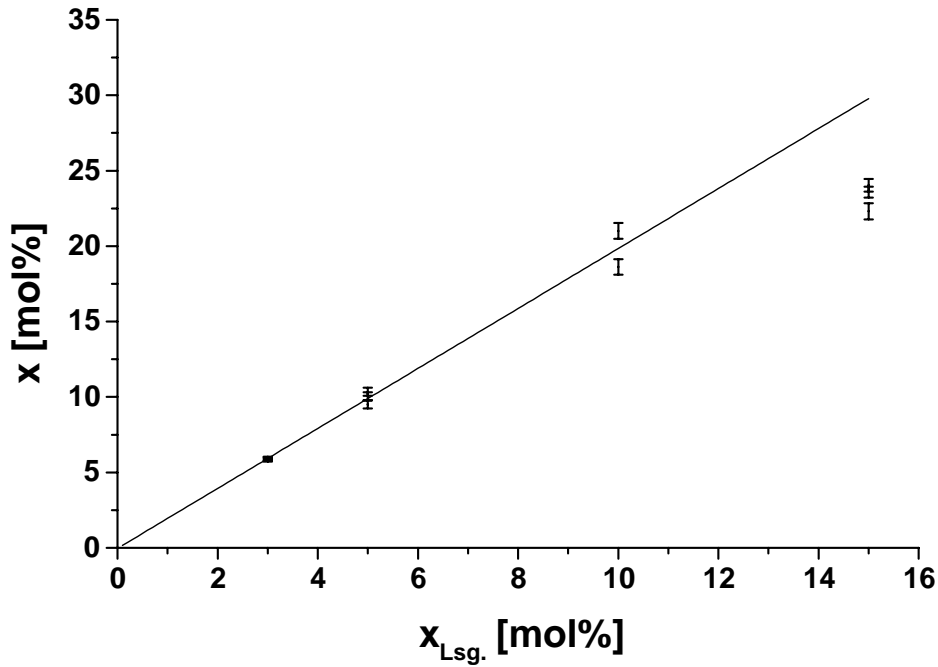
**Abbildung 4.2:** Zusammenhang zwischen Rb-Anteil im Kristall ( $x$ ) und in der wässrigen Lösung ( $x_{\text{Lsg.}}$ ).  $x$  wurde anhand von Röntgen-Strukturbestimmungen ermittelt. Für das mittlere Verhältnis erhält man  $\overline{x/x_{\text{Lsg.}}} = 2.09(4)$ .

#### 4.2.1 Röntgenographische Analyse

Von mehreren dotierten Kristallen wurden an einem CAD4-Einkristall-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius Datensätze mit  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlung ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) gesammelt (vgl. Kap. 6.3.2). Der Rb-Anteil wurde jeweils durch Strukturbestimmung mit dem Programm SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) ermittelt (Tab. 6.7). Bei einigen Dotierungsgraden wurden mehrere Kristalle aus verschiedenen Züchtungsansätzen untersucht. Für das mittlere Verhältnis der Rb-Konzentration im Kristall ( $x$ ) und in der wässrigen Lösung ( $x_{\text{Lsg.}}$ ) folgt aus einer linearen Regression (Abb. 4.2)  $\overline{x/x_{\text{Lsg.}}} = 2.09(4)$ .

#### 4.2.2 Chemische Analyse

Bei unterschiedlich dotierten Kristallen aus verschiedenen Züchtungsansätzen wurde der Rb-Anteil mittels chemischer Analysen quantifiziert: Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) an einer Flammen-AAS der Firma Perkin-Elmer (Mod. 1100) ergab die Rb-Konzentration ( $c_{\text{Rb}}$ ). Die Konzentration des Ammoniak-Stickstoffs



**Abbildung 4.3:** Zusammenhang zwischen Rb-Anteil im Kristall ( $x$ ) und in der wässrigen Lösung ( $x_{\text{Lsg.}}$ ).  $x$  wurde mittels chemischen Analysen bestimmt. Für das mittlere Verhältnis erhält man  $\overline{x/x_{\text{Lsg.}}} = 1.98(4)$ .

( $c_{\text{NH}_4-\text{N}}$ ) wurde auf photometrischen Wege nach dem Verfahren DIN 38 406–E5–1 (DIN 38 406–5, 1983) bestimmt. Aus diesen beiden Werten läßt sich der Rb-Anteil im Kristall ermitteln, ohne daß die Einwaage, die insbesondere bei hygroskopischen Kristallen sehr fehlerbehaftet ist, in die Rechnung eingeht:

$$x = \frac{c_{\text{Rb}}}{c_{\text{Rb}} + c_{\text{NH}_4-\text{N}} \cdot \frac{M_{\text{Rb}}}{M_{\text{N}}}} \quad (4.1)$$

Hierbei sind  $M_{\text{Rb}}$  und  $M_{\text{N}}$  die jeweiligen Atommassen. Die Analysenergebnisse (Tab. A.1) sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Für Rb-Konzentrationen in der wässrigen Lösung bis zu 10 mol% ergibt sich aus einer linearen Regression das mittlere Verhältnis  $\overline{x/x_{\text{Lsg.}}} = 1.98(4)$ . Dieser Wert stimmt mit dem aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten sehr gut überein. Da die untersuchten Kristalle größer waren als bei den röntgenographischen Analysen, ist die Verarmung der wässrigen Lösung an  $\text{Rb}^+$ -Ionen bei  $x_{\text{Lsg.}} = 15 \text{ mol}\%$  bereits deutlich erkennbar.

# Kapitel 5

## Experimentelle Methoden

### 5.1 Morphische Doppelbrechung

Die optische Doppelbrechung wurde parallel zur rhomboedrischen  $[111]$ -Richtung der Paraphase, also senkrecht zur Plättchenebene der Kristalle gemessen. Diese Richtung entspricht der optischen Achse der Paraphase, so daß entlang  $[111]_{\text{rh}}$  oberhalb der ferroelastischen Phasenumwandlung die optische Doppelbrechung verschwindet. In diesem Fall wird die ferroelastische Doppelbrechung als *morphische Doppelbrechung* (Salje, 1993) bezeichnet.

Die Messung wurde nach der klassischen Kompensations-Methode durchgeführt, bei welcher der Gangunterschied in der untersuchten Probe mit Hilfe eines Ehringhaus-Drehkompensators mit Kalzitplatte ausgeglichen wird. Zur temperaturabhängigen Messung wurde ein doppelwandiger, wassergekühlter Widerstandsofen mit Quarzglasfenstern auf dem Drehtisch eines Polarisationsmikroskops (Zeiss) montiert. Ein NiCr-Ni-Thermoelement in unmittelbarer Nähe des Kristalls diente der Temperaturregelung mit einem Eurotherm-Regler (Mod. 818). Dabei ließ sich eine Genauigkeit von  $\Delta T \approx \pm 0.1 \text{ K}$  erreichen. Aufgrund dieser im Vergleich zu den anderen Untersuchungsmethoden recht hohen Temperaturstabilität und Empfindlichkeit der Detektionsmethode wurde auf diesem Wege auch die Phasenübergangstemperatur  $T_C$  bei den verschiedenen Proben bestimmt.

Wegen der geringen Farbdispersion konnten die Messungen mit polychromatischem Licht durchgeführt werden. Die Kristalle wurden mit Diamantpasten unterschiedlicher Körnung poliert. Die zur Berechnung der absoluten Doppelbrechung notwendige Probendicke wurde mit einer Meßuhr (Fa. Mitoyo) bestimmt.

## 5.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Von undotiertem Letovizit wurden temperaturabhängig Röntgenpulveraufnahmen erstellt. Zum Einsatz kam dabei ein Philips XPert-Diffraktometer mit einem Heizzusatz von Anton Paar (Platin-Heizband). Der kleinste einstellbare Temperaturschritt beträgt  $\Delta T = 1$  K. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\bar{\lambda}=1.5418$  Å) durchgeführt.

## 5.3 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen erfolgten an einem CAD4-Einkristall-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Im  $\omega$ - $2\theta$ -Modus wurden unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung Datensätze bei Raumtemperatur und oberhalb von  $T_C$  bei 420 K aufgenommen. Für die Messungen bei Raumtemperatur wurden die Kristalle konventionell präpariert und durch einen dünnen UHU<sup>®</sup>-Überzug vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Um Pulverreflexe von üblichen Hochtemperaturklebern (z. B. Zirkonoxid) zu vermeiden, wurden die Kristalle für die Heizmessungen in Quarzglas-Kapillaren präpariert. Als Ofen wurde eine Gasstrom-Heizung von Böhm (1995) verwendet, mit der sich eine Temperaturstabilität von  $\Delta T \approx \pm 5$  K erreichen ließ. Die Kalibrierung fand *offline* statt, wobei die Temperatur anhand der Änderung der  $c$ -Gitterkonstanten eines Kalzit-Kristalls kalibriert wurde (Krishna Rao et al., 1968).

## 5.4 Neutronenbeugung

Mit dem Dreiachsen-Spektrometer UNIDAS (KFA Jülich, 1986) am Forschungsreaktor FRJ-2 in Jülich wurden Neutronenbeugungsmessungen an deuterierten Letovizit-Kristallen durchgeführt. Die Kristalle wurden in einem Helium-gefüllten Aluminiumzylinder auf einem Aluminiumblock montiert und mit ihrer  $\vec{a}^*\vec{b}^*$ -Ebene parallel zur Streuebene ausgerichtet. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 2.36$  Å wurde der monokline 120-Überstruktur-Reflex temperaturabhängig gemessen. Die Heizung erfolgte dabei über den Aluminiumblock und die He-Atmosphäre mit einer Genauigkeit von  $\Delta T \approx \pm 0.06$  K. Mehrere Thermoelemente innerhalb des Aluminiumzylinders dienten zur Temperaturregelung durch einen Eurotherm-Regler.

## 5.5 Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen

Am Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moskau wurden an undotierten Letovizit-Kristallen Messungen der Leitfähigkeit und der dielektrischen Konstanten im Temperaturintervall 290–500 K und im Frequenzbereich 30 Hz–200 MHz durchgeführt. Zur Verwendung kamen Wheatstone-Meßbrücken von Ando-Electric: TR-10C für niederfrequente und VM-431E für hochfrequente Messungen. Leitsilber diente zur Kontaktierung der Proben. Die untersuchten Kristalle hatten eine Größe von  $6 \times 6 \times 0.1 \text{ mm}^3$ .

## 5.6 IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopie wurde am Department of Earth Sciences der University of Cambridge mit einem Bruker 113v FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Im Bereich  $500\text{--}4500 \text{ cm}^{-1}$  wurden in zwei Polarisationsrichtungen ( $\vec{E} \parallel \vec{b}$  und  $\vec{E} \parallel \vec{a}$ ) Einkristall-Reflexionsspektren aufgenommen. Beide Polarisationsrichtungen liegen in der pseudohexagonalen Plättchenebene, also senkrecht zur rhomboedrischen [111]-Achse. Transmissionsmessungen an Pulverproben konnten nicht durchgeführt werden, da es mit den verwendbaren Matrixmaterialien KBr und CsI zum Ionenaustausch kam.

Pro Spektrum wurden jeweils 350 Scans bei einer instrumentellen Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufsummiert. Zum Einsatz kamen ein  $\text{N}_2(1)$ -gekühlter MCT-Detektor sowie ein KRS5 Drahtgitter-Polarisator. Die Kristalle hatten eine (001)-Fläche von ca.  $10\text{--}30 \text{ mm}^2$  und eine Dicke von 3–4 mm. Die Politur erfolgte mit einem Stoffvlies und Azeton.

Von Rb-dotierten Kristallen wurden lediglich Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen, bei reinem Letovizit geschah dies temperaturabhängig bis hin zur Phasenumwandlung. Der Ofen bestand aus einer auf die Rückseite des Kristalls geklebten Heizfolie. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Eurotherm-Regler (Mod. 815), wobei ein NiCr-Ni-Thermoelement die Probe berührte.



# Kapitel 6

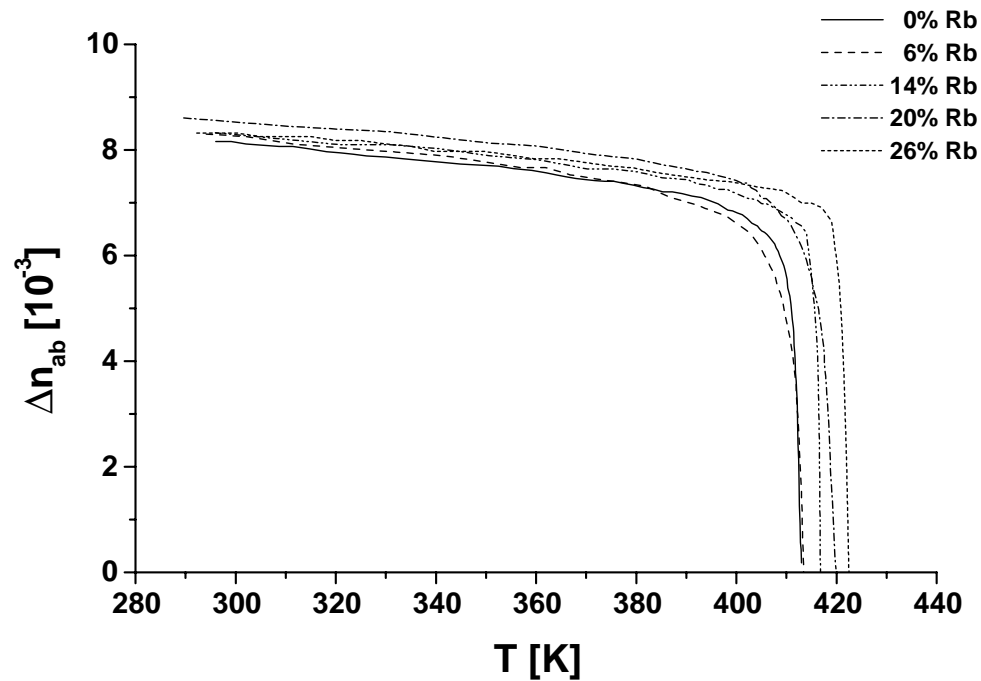
## Ergebnisse

### 6.1 Morphische Doppelbrechung

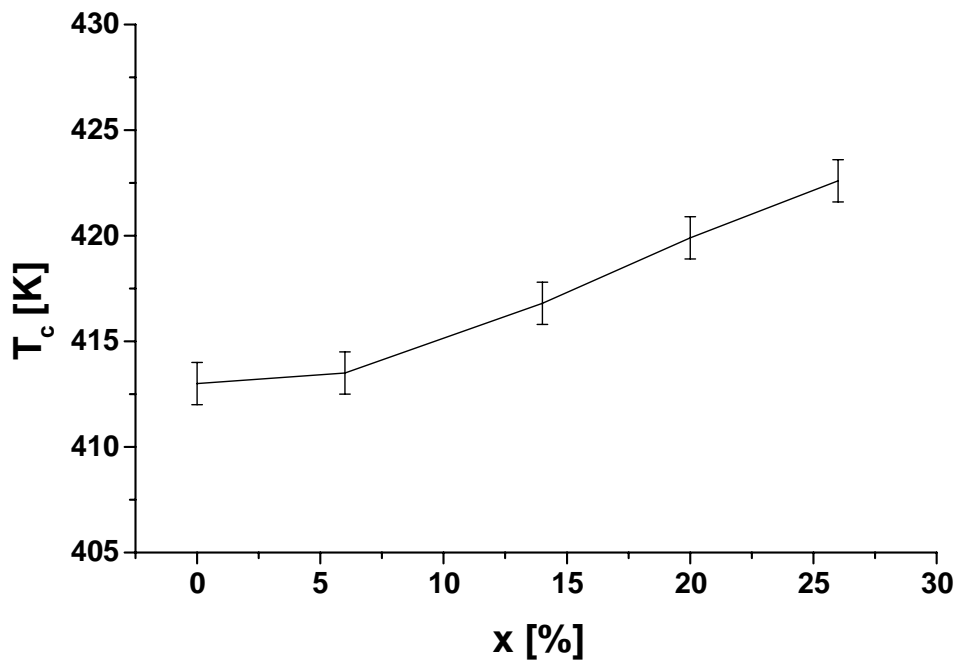
Die morphische Doppelbrechung wurde bei reinen und Rb-dotierten Kristallen parallel zur (pseudo)rhomboedrischen [111]-Richtung temperaturabhängig gemessen (Abb. 6.1). Innerhalb der Fehlergrenzen ist im Verlauf keine Diskontinuität bei  $T_C$  zu erkennen, wie dies bei einer Phasenumwandlung 1. Ordnung erwartet wird. Die Meßwerte bei Raumtemperatur zeigen keine korrelierbare Abhängigkeit vom Rb-Anteil, bei der Umwandlungstemperatur kommt es jedoch nach einem Plateau bei geringen Rb-Konzentrationen zu einer deutlichen Renormierung zu höheren Temperaturen (Abb. 6.2),

Für die undotierte Probe liefert eine Anpassung mit einem einfachen Potenzansatz  $\Delta n \sim |T - T_c|^{2\beta'}$  als effektiven kritischen Exponenten  $\beta' = 0.045(1)$  (Abb. 6.3). Dieser niedrige, deutlich nicht-klassische Wert spricht für einen starken Einfluß von Ordnungs/Unordnungsbeiträgen bei der Phasenumwandlung. In doppeltlogarithmischer Darstellung (Abb. 6.4) erkennt man zusätzlich bei ca. 411 K ein *cross-over*-Verhalten, das auf Fluktuationen in der Nähe der Phasenumwandlung zurückzuführen ist.

Bei den dotierten Proben zeigt sich mit dem mittleren effektiven kritischen Exponenten  $\beta' \approx 0.042(8)$  das gleiche kritische Verhalten, ohne daß eine Abhängigkeit vom Rb-Anteil ersichtlich ist. Kurz vor der Phasenumwandlung kommt es ebenfalls zu dem bei der undotierten Probe beobachteten *cross-over*-Verhalten. Der Einfluß der Rb-Dotierung zeigt sich somit lediglich in der Renormierung der kritischen Temperatur zu höheren Werten.

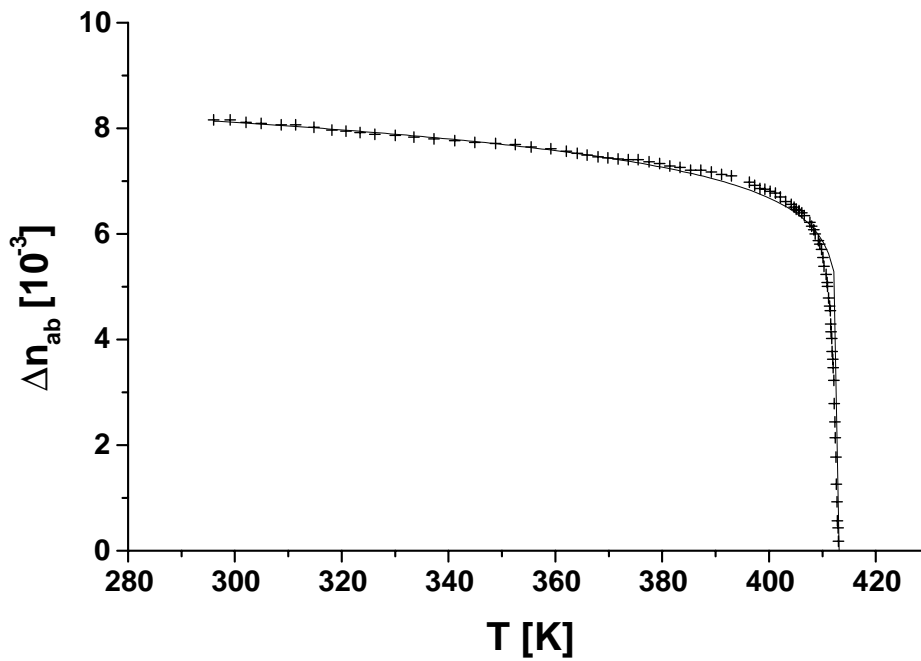


**Abbildung 6.1:** Temperaturabhängigkeit der morphische Doppelbrechung entlang der (pseudo)rhomboedrischen [111]-Richtung bei verschiedenen Rb-Konzentrationen.

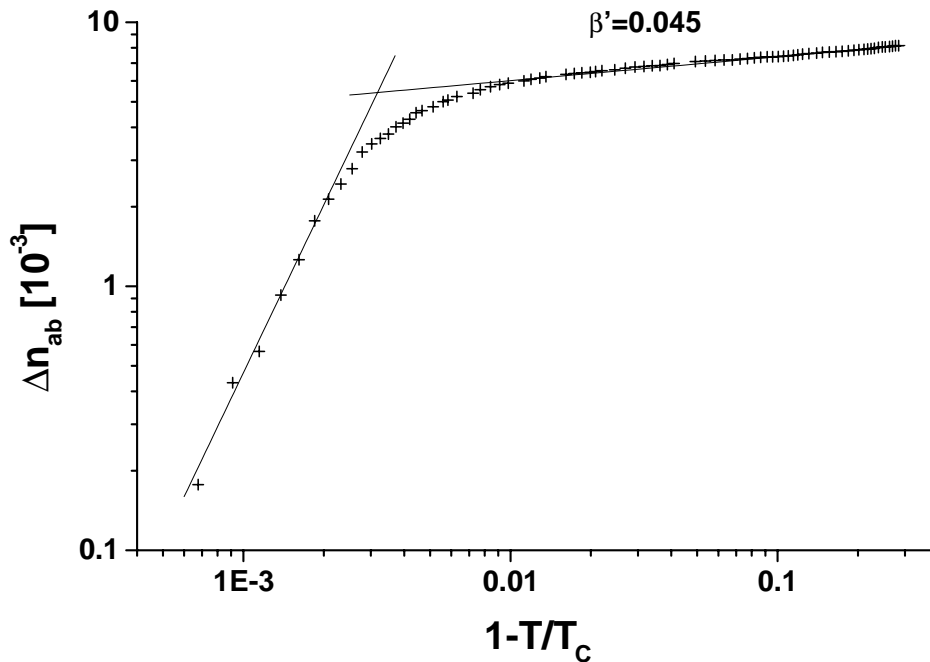


**Abbildung 6.2:** Phasenumwandlungstemperatur  $T_c$  in Abhängigkeit von der Rb-Konzentrationen  $x$ .





**Abbildung 6.3:** Morphische Doppelbrechung der undotierten Probe (+) und Anpassung (—) mit einem einfachen Potenzansatz  $\Delta n \sim |T - T_c|^{2\beta'}$  und effektivem kritischen Exponenten  $\beta' = 0.045$ .



**Abbildung 6.4:** Morphische Doppelbrechung der undotierten Probe (+) in doppeltlogarithmischer Darstellung. Bei  $T \approx 411$  K ist ein *cross-over*-Verhalten von  $\beta' = 0.045$  zu einem wesentlich größeren Wert zu erkennen.

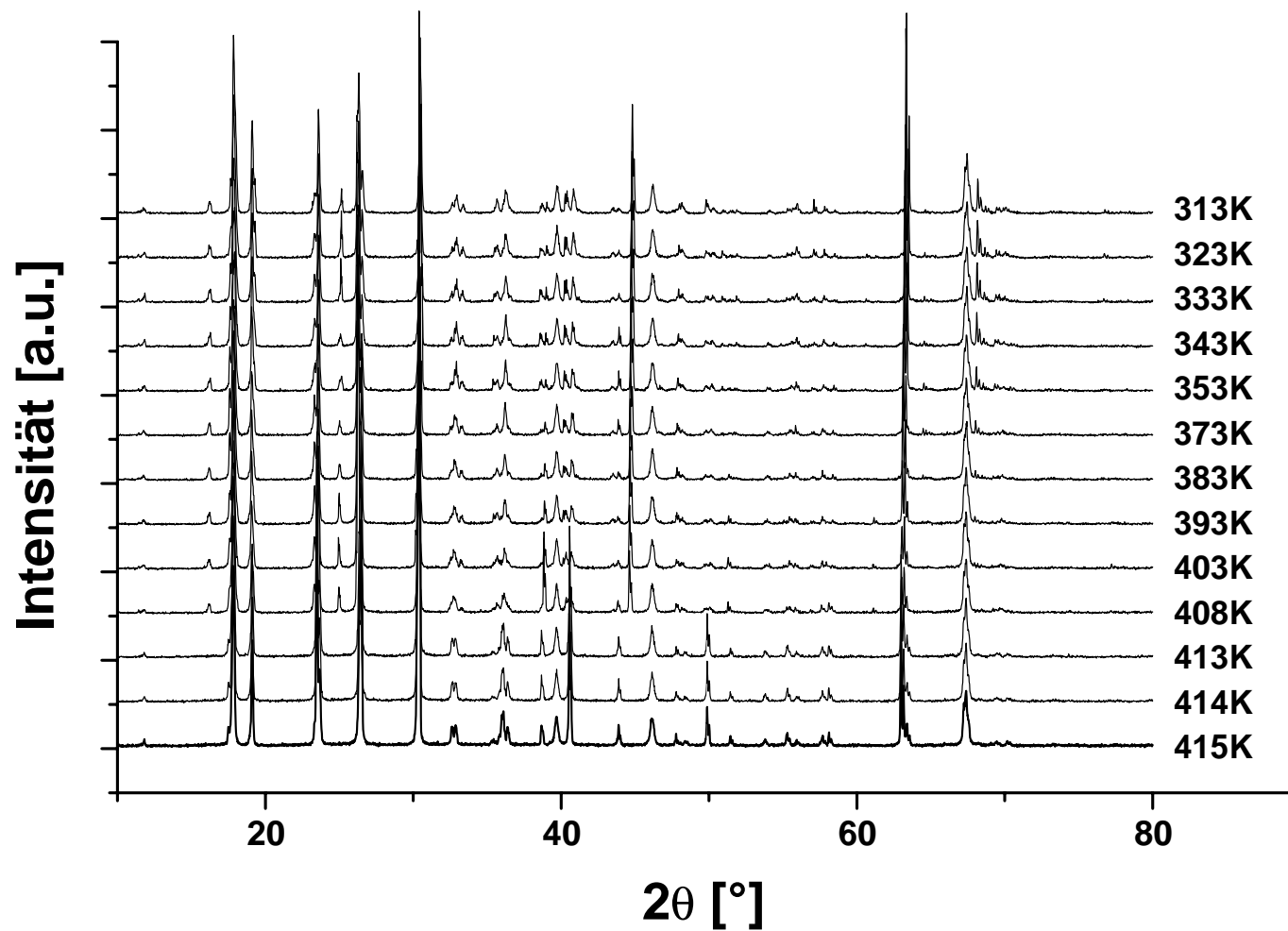
$T$ [K]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
313	10.173(2)	5.860(2)	15.401(3)	101.78(2)	898.8(3)
323	10.176(2)	5.864(2)	15.407(4)	101.81(2)	899.9(5)
333	10.188(3)	5.871(2)	15.419(5)	101.87(2)	902.5(6)
343	10.192(3)	5.872(2)	15.416(5)	101.91(2)	902.8(6)
353	10.195(2)	5.874(1)	15.423(3)	101.90(2)	903.8(4)
373	10.203(3)	5.878(2)	15.431(5)	101.91(3)	905.5(6)
383	10.212(2)	5.880(2)	15.434(3)	101.93(2)	906.6(4)
393	10.219(2)	5.880(1)	15.442(3)	101.97(1)	907.7(5)
403	10.222(3)	5.882(2)	15.443(5)	101.97(2)	908.3(7)
408	10.225(4)	5.883(2)	15.449(6)	101.99(3)	909.1(8)
413	10.224(4)	5.902(2)	15.429(7)	102.75(3)	908.0(8)
414	10.230(4)	5.906(2)	15.444(7)	102.75(3)	910.0(8)
415	10.234(4)	5.905(3)	15.439(6)	102.78(3)	909.8(9)

**Tabelle 6.1:** Gitterkonstanten und Zellvolumen von Letovizit bei verschiedenen Temperaturen (monokline Aufstellung  $A12/a1$ ).

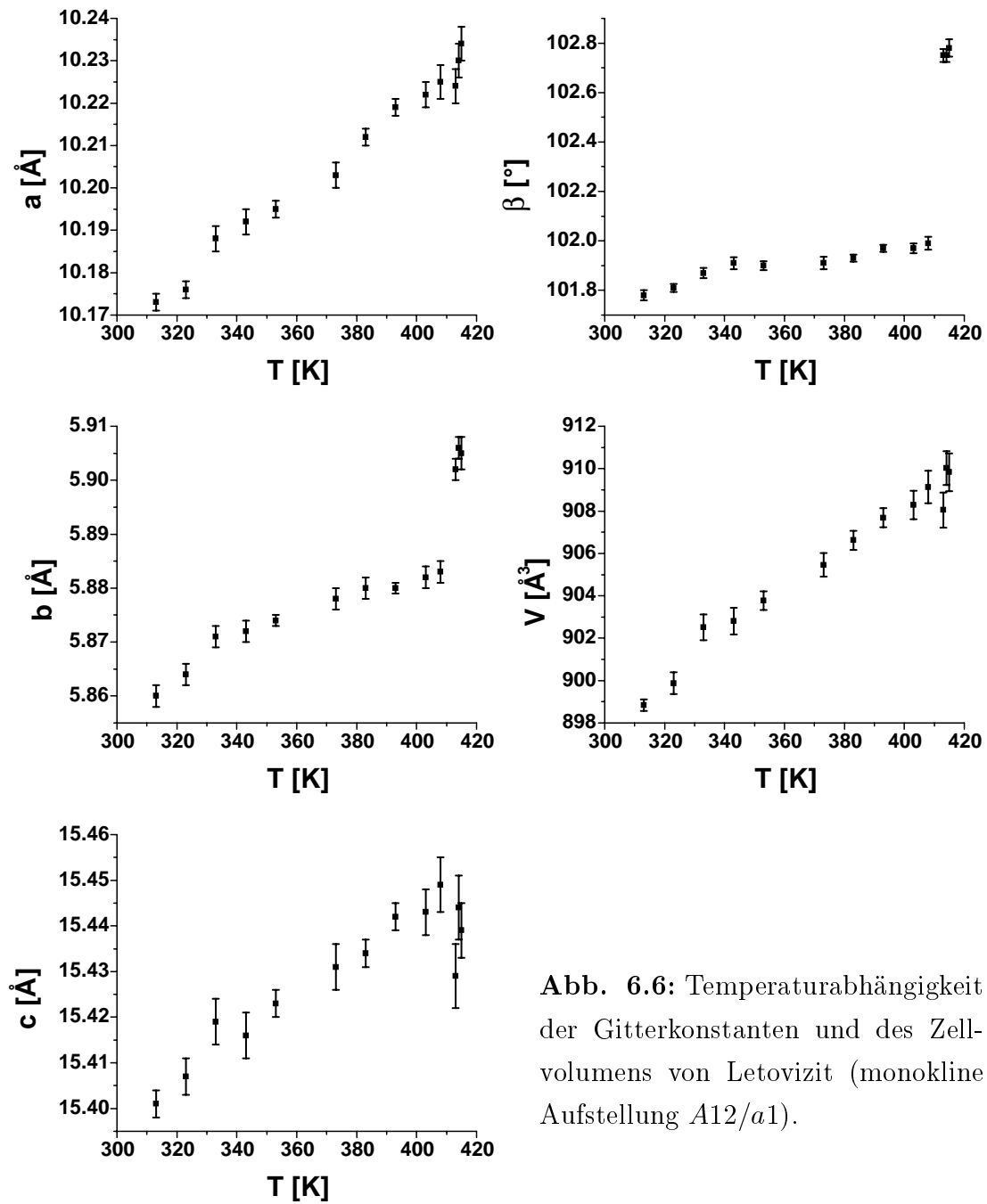
## 6.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Es wurden lediglich von undotiertem Letovizit temperaturabhängig Röntgen-Pulverdiffraktogramme angefertigt (Abb. 6.5). Der Säuregehalt von Letovizit nimmt bereits ab ca. 393 K vermutlich aufgrund des Ammoniak-Verlustes zu (Gmelin, 1936), und ca. 10 K oberhalb der Phasenumwandlung kommt es zur chemischen Zersetzung. Trotz dieser Instabilität gelang es, einige Messungen in der rhomboedrischen Paraphase durchzuführen.

Die Indizierung der Reflexe erfolgte anhand simulierter Pulverdiffraktogramme, die mit dem Programm LAZY PULVERIX (Yvon et al., 1977) auf Basis der Strukturbestimmung von Suzuki & Makita (1978) erstellt wurden. Mit dem Programm LCLSQ (Burnham, 1991) wurden anschließend die Gitterkonstanten aus jeweils ca. 20 Reflexlagen verfeinert (Tab. 6.1, Abb. 6.6). Lediglich bei der  $b$ -Gitterkonstante und dem monoklinen Winkel  $\beta$  erkennt man den für Phasenumwandlungen 1. Ordnung typischen Sprung bei  $T_C=413$  K. Im temperaturabhängigen Verlauf des Volumens ist jedoch wie bei  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  keine derart



**Abbildung 6.5:** Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Letovizit. Deutlich ist der Phasenübergang bei 413 K zu erkennen.



**Abb. 6.6:** Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten und des Zellvolumens von Letovizit (monokline Aufstellung  $A12/a1$ ).

deutliche Anomalie zu erkennen. Aufgrund der geringen Anzahl von Messungen in der Paraphase ist eine Extrapolation der Volumenentwicklung für die Ferrophase nicht möglich. Demzufolge sind auch keine Aussagen über den Verlauf des Volumenstrains möglich.

Der Phasenübergang  $R\bar{3}m \rightarrow A12/a1$  gehört zu der Spezies  $\bar{3}mF2/m$  (Aizu, 1969). Die zugehörigen Komponenten des ferroelastischen Deformationstensors sind  $\epsilon_{11}$  und  $\epsilon_{13}$  (Tolédano et al., 1975)

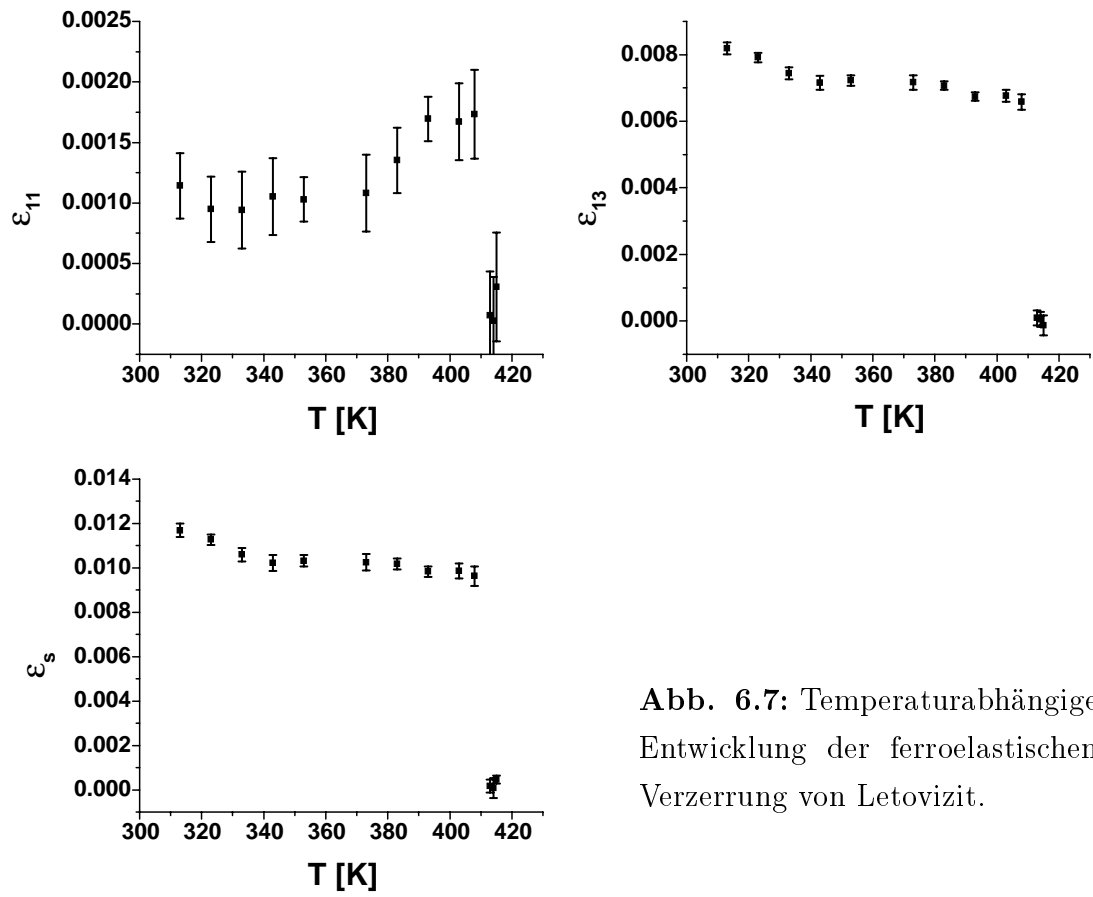
$$\epsilon_{11} = \frac{1}{2b} \left( \frac{a}{\sqrt{3}} - b \right) \quad (6.1a)$$

$$\epsilon_{13} = \frac{a + 3c \cos \beta}{6c \sin \beta} \quad (6.1b)$$

und für die skalare spontane Deformation gilt (Aizu, 1970)

$$\epsilon_s = \sqrt{2\epsilon_{11}^2 + 2\epsilon_{13}^2} \quad . \quad (6.1c)$$

Die temperaturabhängige Entwicklung der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Bei Letovizit ist diese ferroelastische Verzerrung äußerst gering, wie man schon bei Raumtemperatur an dem Verhältnis  $(a/b)^2 = 3.014(1)$  erkennen kann, das nur wenig von dem idealen Wert für die rhomboedrische Paraphase abweicht. Dementsprechend sind die Tensorkomponenten stark fehlerbehaftet, so daß die temperaturabhängige Entwicklung keine quantitative Schlüsse ermöglicht, jedoch eine Tendenz erkennen läßt, die der optischen Doppelbrechung qualitativ ähnlich ist. Eine Hauptfehlerquelle dürfte in der Probenpräparation liegen: Durch Mörsern werden zusätzliche Spannungen in dem ferroelastischen Material induziert, die die Ergebnisse der spontanen Deformation verfälschen (Röwer, 1997). Aus diesen Gründen wurde auf weitere Untersuchungen des „strains“ bei Rb-dotierten Proben verzichtet.



**Abb. 6.7:** Temperaturabhängige Entwicklung der ferroelastischen Verzerrung von Letovizit.

## 6.3 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

In früheren Arbeiten (z.B. Suzuki & Makita, 1978; Leclaire et al., 1985) ist für die Ferrophase eine monokline Struktur in der Raumgruppe  $A12/a1$  ( $= C12/c1$ ) ermittelt worden. Für die Paraphase hatte Gossner anhand polarisationsmikroskopischer Untersuchungen bereits 1904 auf eine trigonale Struktur geschlossen; die genaue Struktur war jedoch zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt. Lediglich in Analogie zu anderen Kristallen der Substanzfamilie  $M_3H(AO_4)_2$  wurde allgemein die Raumgruppe  $R\bar{3}m$  vermutet.

### 6.3.1 Letovizit

Von undotierten Letovizit-Einkristallen wurden Datensätze bei Raumtemperatur (monokline Ferrophase) und bei 420 K (trigonale Paraphase) gesammelt. Auch für die Messungen in der Paraphase wurde eine monokline,  $A$ -zentrierte Zelle zugrunde gelegt, um anhand der Intensität der symmetrieverbotenen monoklinen Überstrukturreflexe ( $h + k = 2n + 1$ ) die Existenz der Paraphase überprüfen zu können. Die Gitterkonstanten wurden jeweils anhand von 25 zentrierten Reflexen verfeinert. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen vorgenommen, für die Absorptionskorrektur wurde die Form des Kristalls mit 6 Flächen angenähert. Die experimentellen Parameter für beide Datensammlungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

#### 6.3.1.1 Ferrophase

Die Verfeinerung der Messung bei Raumtemperatur erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) in der Raumgruppe  $A12/a1$  ( $Z = 4$ ). Als Startwerte wurden für die schweren Atome die Atomlagen von Suzuki & Makita (1978) genommen, die Lagen der H-Atome wurden mittels Differenz-Fourier-Analyse bestimmt. Die Verfeinerung (Tab. 6.3, 6.4) konvergierte bei einem  $R$ -Wert von 3.4%. Lediglich bei den Lagen der H-Atome treten kleine Unterschiede zu früheren Verfeinerungen von Suzuki & Makita (1978) und Leclaire et al. (1985) auf.

Der schichtförmige Aufbau parallel zur pseudohexagonalen  $[001]$ -Ebene ist für die Letovizitstruktur charakteristisch (Abb. 6.8). Das H1-Atom verbindet zwei  $SO_4^{2-}$ -Tetraeder über eine Wasserstoffbrücke zu einem  $(SO_4HSO_4)^{3-}$ -Dimer. Aufgrund dieser Bindung sind die beteiligten Tetraeder in  $\bar{c}^*$ -Richtung leicht ver-

Temperatur	$T$ [K]	300	420
Raumgruppe		$A12/a1$	$A12/a1$
Gitterkonstanten	$a$ [Å]	10.169(1)	10.225(1)
	$b$ [Å]	5.8610(6)	5.9043(3)
	$c$ [Å]	15.433(1)	15.406(1)
	$\alpha$ [°]	90	90
	$\beta$ [°]	101.847(6)	102.784(4)
	$\gamma$ [°]	90	90
Zellvolumen	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	900.2(2)	680.3(1)
Zahl der gemessenen			
Einkristall-Reflexe		1868	1877
Zahl der Reflexe nach			
Mittelung		929	210
interner $R$ -Wert	[%]	3.2	3.4
$R$ -Wert	[%]	3.4	3.5

**Tabelle 6.2:** Gitterkonstanten und Meßparameter für Letovizit. Die hexagonalen Gitterkonstanten der Paraphase ( $T = 420$  K) wurden aus den in monokliner Aufstellung gemessenen Werten berechnet (Gl. 6.2).

zerzt. Leclaire et al. (1985) haben für H1 eine Splitlage eingeführt, wodurch sich der O1–H1-Abstand auf 0.94 Å verringert, einen für Wasserstoffbrückenbindungen plausiblen Wert. Die Splitlage wird durch ein Doppelmuldenpotential hervorgerufen, das charakteristisch für alle Substanzen der Familie  $M_3H(AO_4)_2$  ist (Baranov et al., 1989). Für die Stickstoff-Atome gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen: N1 befindet sich auf der zweizähligen Achse, d. h. das  $N(1)H_4^+$ -Tetraeder liegt in der durch die H1-Atome gebildeten Protonenschicht. Im Gegensatz dazu liegt N2 auf einer allgemeinen Lage, weshalb dieses in doppelter Anzahl in der Struktur vorkommt. Die  $N(2)H_4^+$ -Tetraeder befinden sich ober- und unterhalb der  $(SO_4HSO_4)^{3-}$ -Dimere und bilden eine eigene Schicht. Analog zum Bleiphosphat (Keppler, 1970) ist das  $N(1)H_4^+$ -Tetraeder zwölfmal von O-Atomen umgeben,  $N(2)H_4^+$  befindet sich in einer zehnfachen Koordinationssphäre von O-Atomen. Letzteres ist ein etwas weniger abgeplattetes Polyeder.



Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
S	0.0387(4)	0.2185(1)	0.88581(2)	357(4)	341(4)	276(3)	-1(2)	39(2)	-32(1)
N1	-0.25	0.2691(5)	0	388(13)	481(14)	322(10)	0	24(9)	0
N2	0.8467(2)	0.7248(4)	0.8012(1)	444(11)	439(11)	431(10)	-16(10)	54(8)	-70(7)
O1	0.0577(2)	0.1850(2)	0.9852(1)	572(8)	611(10)	252(6)	19(7)	29(5)	-38(5)
O2	0.8948(1)	0.2228(3)	0.8498(1)	354(8)	698(10)	417(7)	-13(6)	10(5)	72(6)
O3	0.1013(1)	0.4325(2)	0.8712(1)	633(8)	431(8)	474(6)	-160(8)	57(5)	-30(6)
O4	0.1017(1)	0.0276(2)	0.8510(1)	735(9)	446(8)	414(6)	173(8)	201(6)	-4(5)
H1	0	0	0	1700(200)					
H2	-0.190(3)	0.345(7)	0.029(2)	1100(100)					
H3	-0.270(5)	0.206(7)	0.034(4)	1400(200)					
H4	0.903(5)	0.646(7)	0.824(3)	1200(150)					
H5	0.879(4)	0.838(7)	0.811(3)	950(100)					
H6	0.798(6)	0.703(8)	0.819(4)	1500(200)					
H7	0.839(4)	0.704(5)	0.748(3)	900(100)					

**Tabelle 6.3:** Ergebnisse der Verfeinerung der Letovizitstruktur bei Raumtemperatur in der Raumgruppe  $A12/a1$  ( $R$ -Wert: 3.4%). Die isotropen Temperaturparameter der H-Atome sind unter  $U_{11}$  aufgeführt.

Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
S—O1	1.518(1)	O1—S—O2	107.31(8)	H2—N1—H2'	113(6)
O2	1.453(1)	O1—S—O3	107.51(8)	H2—N1—H3	100(5)
O3	1.445(1)	O1—S—O4	107.52(8)	H2—N1—H3'	114(5)
O4	1.446(1)	O2—S—O3	111.48(8)	H3—N1—H3'	118(7)
O1—H1	1.275(2)	O2—S—O4	111.07(9)		
O1'	2.549(3)	O3—S—O4	111.71(8)		
N1—H2	0.81(4)			H4—N2—H5	101(4)
H3	0.71(5)			H4—N2—H6	104(5)
N2—H4	0.76(5)			H4—N2—H7	106(4)
H5	0.75(4)			H5—N2—H6	116(5)
H6	0.63(6)			H5—N2—H7	107(3)
H7	0.82(4)			H6—N2—H7	120(5)

**Tabelle 6.4:** Abstände und Bindungswinkel der Letovizitstruktur bei Raumtemperatur.

### 6.3.1.2 Paraphase

Die Verfeinerung der Messung bei 420 K erfolgte zunächst in der Raumgruppe  $A12/a1$  ( $Z = 4$ ) mit Startparametern aus Tabelle 6.3 und wurde in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  ( $Z = 3$ ) fortgeführt, da sich die zusätzlichen Symmetrieelemente in den monoklinen Atomlagen widerspiegeln. Die Transformation zwischen den beiden Aufstellungen erfolgt dabei gemäß der Relation:

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}_{R\bar{3}m} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}_{A12/a1} . \quad (6.2)$$

Bis auf H2, das bezüglich der  $\bar{3}$ -Achse die Spitze des  $N(1)H_4^+$ -Tetraeders bildet, konnten die Lagen der anderen H-Atome bestimmt werden (Tab. 6.5, 6.6). Die Einführung der Splitlage für O1 führte zu einer signifikanten Verbesserung des  $R$ -Wertes von 4.7% auf 3.5%. Verglichen mit der Struktur der Ferrophase vollführen die  $SO_4^{2-}$ - und  $NH_4^+$ -Tetraeder eine leichte Rotation und Translation auf die  $\bar{3}$ -Achse zu, so daß sie in der Paraphase dann entlang dieser Achse ausgerichtet sind (Abb. 6.9). Beim  $SO_4^{2-}$ -Tetraeder kommt es daneben zu einer stärkeren

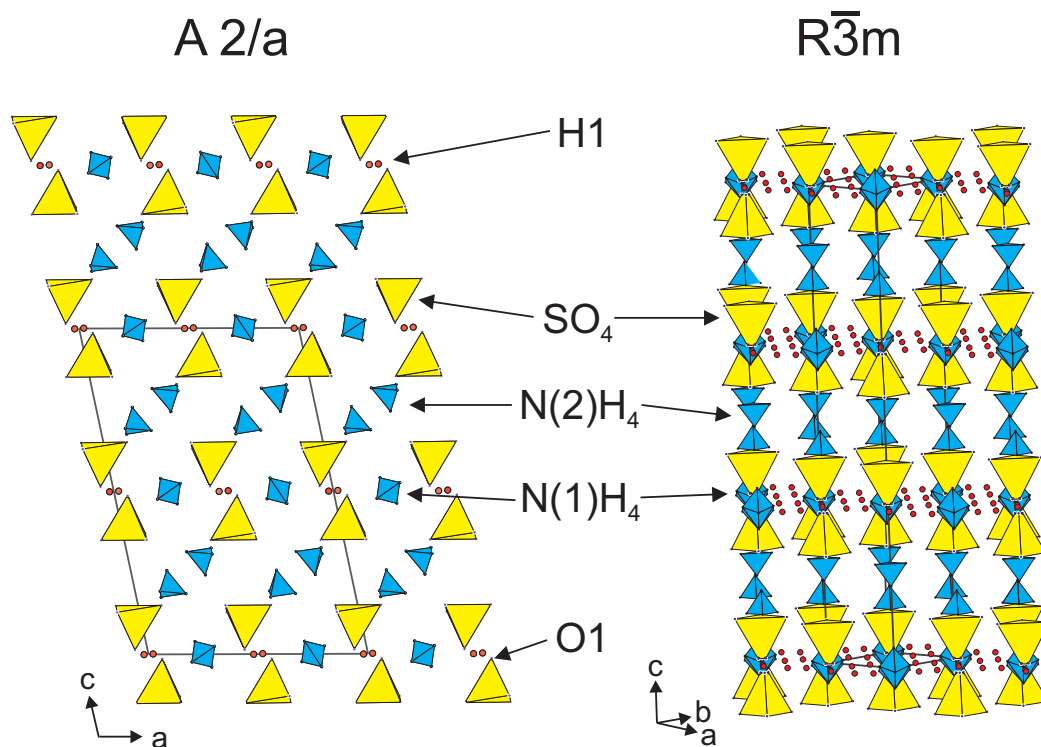
Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
S	0	0	0.40944(4)	647(8)	647(8)	483(7)	0	0	324(4)
N1	0	0	0	730(30)	730(30)	520(30)	0	0	370(10)
N2	0	0	0.1995(3)	720(20)	720(20)	800(30)	0	0	360(10)
O1	0.038(1)	-0.038(1)	0.3429(2)	1140(60)	1140(60)	460(40)	20(30)	-20(30)	300(100)
O2	-0.1351(2)	0.1351(2)	0.4294(1)	900(10)	900(10)	910(10)	17(5)	-17(5)	610(10)
H1	0.5	0	0	900(400)					
H3	0.061(6)	-0.061(6)	0.016(4)	1000(400)					
H4	0	0	0.16(8)	1700(500)					
H5	0.07(1)	-0.07(1)	0.221(2)	3300(700)					

**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der Verfeinerung der Letovizitstruktur bei  $T=420$  K in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  ( $R$ -Wert: 3.4%). Die isotropen Temperaturparameter der H-Atome sind unter  $U_{11}$  aufgeführt.

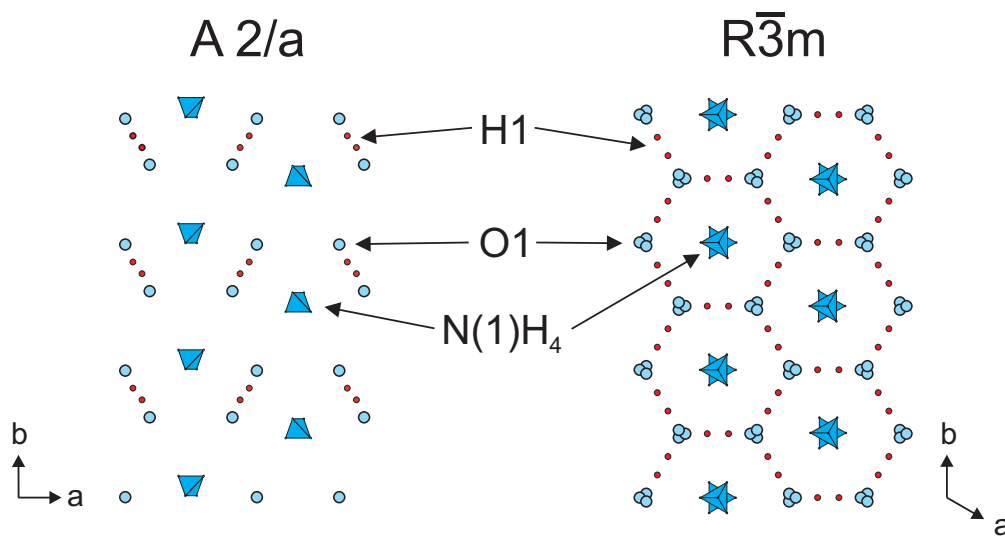
Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
S—O1	1.549(5)	O1—S—O2	100.4(2)	H2—N1—H3	—
O2	1.452(2)	O2—S—O2'	111.0(1)	H3—N1—H3'	99(8)
O1—H1	1.34(1)				
O1'	2.67(2)			H4—N2—H5	125(5)
O1''	0.67(2)			H5—N2—H5'	91(8)
N1—H2	—				
H3	0.79(7)				
N2—H4	0.9(2)				
H5	0.8(2)				

**Tabelle 6.6:** Abstände und Bindungswinkel der Letovizitstruktur bei  $T=420$  K.

Verzerrung und Vergrößerung des O1–O1'-Abstandes. Für das N(1)H<sub>4</sub><sup>+</sup>-Tetraeder ist die Phasenumwandlung mit einer zweifachen Fehlordnung der Liganden verbunden, neben dem O1-Atom ist eine dreifache Fehlordnung ebenfalls bei der O1–H1···O1'-Wasserstoffbrückenbindung zu beobachten.



**Abbildung 6.8:** Letovizit-Struktur der Ferrophase ( $A12/a1$ , links) und Paraphase ( $R\bar{3}m$ , rechts).



**Abbildung 6.9:** Protonen-Schicht in der Ferrophase ( $A12/a1$ , links) und Paraphase ( $R\bar{3}m$ , rechts). In der Paraphase kommt es zu Fehlordnung bei N(1)H<sub>4</sub>, O1 und der Wasserstoffbrückenbindung O1–H1···O1'.

### 6.3.2 Rb-dotierte Kristalle, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Von verschiedenen Rb-dotierten Einkristallen wurden bei Raumtemperatur Datensätze mittels Röntgenbeugungsexperimenten gesammelt. Die Gitterkonstanten wurden jeweils anhand von 25 zentrierten Reflexen verfeinert. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 6.7 aufgeführt. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen vorgenommen, für die Absorptionskorrektur wurde die Form der verschiedenen Kristalle mit 5–8 Flächen angenähert. Da der Absorptionskoeffizient  $\mu$  vom jeweiligen Rb-Anteil  $x$  abhängig ist, wurde dieser anhand von Verfeinerungen mit SHELX-97 ermittelt und anschließend ein neuer Verfeinerungszyklus gerechnet. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis keine signifikanten Änderungen in den Atomlagen mehr auftraten.

Der Verlauf der Gitterkonstanten und des Zellvolumens ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Im Rahmen der Meßfehler weist die Gitterkonstante  $a$  keine Abhängigkeit von der Rb-Konzentration auf, während es bei  $b$  und  $c$  zu einem deutlichen linearen Anstieg bzw. Abfall kommt. Der monokline Winkel  $\beta$  zeigt ebenfalls einen linearen Anstieg. Beim Zellvolumen resultiert erst bei größeren Rb-Konzentrationen ein erkennbarer linearer Abfall. Damit nähern sich die Werte mit zunehmendem Rb-Gehalt den Gitterkonstanten von reinem  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  an (Fortier et al., 1985). Mit steigender Rb-Konzentration kommt es zudem zu einer Verringerung der ferroelastischen Deformation, die auch bei reinem  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  nicht verschwindet. Da sowohl das Volumen als auch die ferroelastische Verzerrung wie die irreduzible Darstellung  $A_g$  transformieren, zeigen beide Größen, wie erwartet, qualitativ den gleichen Verlauf (Abb. 6.11).

Die Strukturverfeinerung erfolgte in der Raumgruppe  $A12/a1$  ( $Z = 4$ ). Als Startparameter dienten die Atomlagen aus Tabelle 6.3, wobei für die Rb-Atome anfänglich die Lagen der entsprechenden N-Atome vorgegeben wurden. Da es ausgehend von völlig freien Startparameter nicht gelang, die H-Atome auf eindeutigen Lagen zu verfeinern, wurden deren Startwerte fixiert. Die Temperaturparameter der Rb- und N-Atome wurden aneinander gekoppelt, um eine Verfeinerung der Besetzung der Lagen N1/Rb1 und N2/Rb2 zu ermöglichen (Anhang B). Die  $\text{Rb}^+$ -Ionen werden im Vergleich zur wässrigen Lösung nicht stöchiometrisch, sondern in ca. doppelter Konzentration eingebaut (Kap. 4.2.1). Dabei kommt es zur bevorzugten Besetzung der Rb1-Lage:  $x_{\text{Rb1}}/x_{\text{Rb2}} \approx 1.39$  (Abb. 6.13). Der geringe  $x_{\text{Rb1}}$ -Achsenabschnitt läßt hier einen systematischen Fehler vermuten.

Probe	Rb5	Rb10	Rb30	Rb50	Rb70	Rb100a	Rb100b	Rb150a	Rb150b	Rb150c
$x_{\text{Lsg.}}$ [%]	0.5	1	3	5	7	10	10	15	15	15
$x$ [%]	1.4(2)	1.7(2)	3.9(2)	12.0(2)	15.9(2)	21.2(2)	19.2(2)	31.7(2)	31.5(2)	30.4(2)
Gitterkonst.										
$a$ [Å]	10.163(1)	10.165(6)	10.174(1)	10.166(1)	10.167(1)	10.164(1)	10.167(1)	10.163(1)	10.164(2)	10.168(1)
$b$ [Å]	5.8596(2)	5.8611(3)	5.8625(7)	5.8629(2)	5.8632(3)	5.8651(4)	5.8645(4)	5.8676(3)	5.8676(3)	5.8675(3)
$c$ [Å]	15.421(1)	15.427(1)	15.421(2)	15.399(1)	15.394(1)	15.376(2)	15.384(1)	15.346(1)	15.351(2)	15.356(1)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
$\beta$ [°]	101.839(4)	101.833(4)	101.851(6)	101.872(5)	101.914(5)	101.960(4)	101.928(3)	102.032(3)	102.041(5)	102.016(4)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Zellvolumen	898.9(1)	899.6(1)	900.2(2)	898.1(1)	897.9(1)	896.7(2)	897.4(1)	895.0(1)	895.4(2)	896.1(1)
Zahl der gemessenen Einkristall-Reflexe	1857	1855	1866	1866	1851	1851	1865	1865	1789	1865
Zahl der Reflexe nach Mittelung	931	929	934	928	927	927	932	927	927	927
interner $R$ -Wert	2.1	4.1	3.2	2.4	2.4	1.9	2.6	2.2	1.7	2.4
$R$ -Wert	3.4	3.9	2.9	3.4	3.2	2.8	3.1	3.1	2.6	3.0

**Tabelle 6.7:** Gitterkonstanten, Messparameter und Rb-Anteile  $x_{\text{Lsg.}}$  und  $x$  für mehrere Rb-dotierte Kristalle.

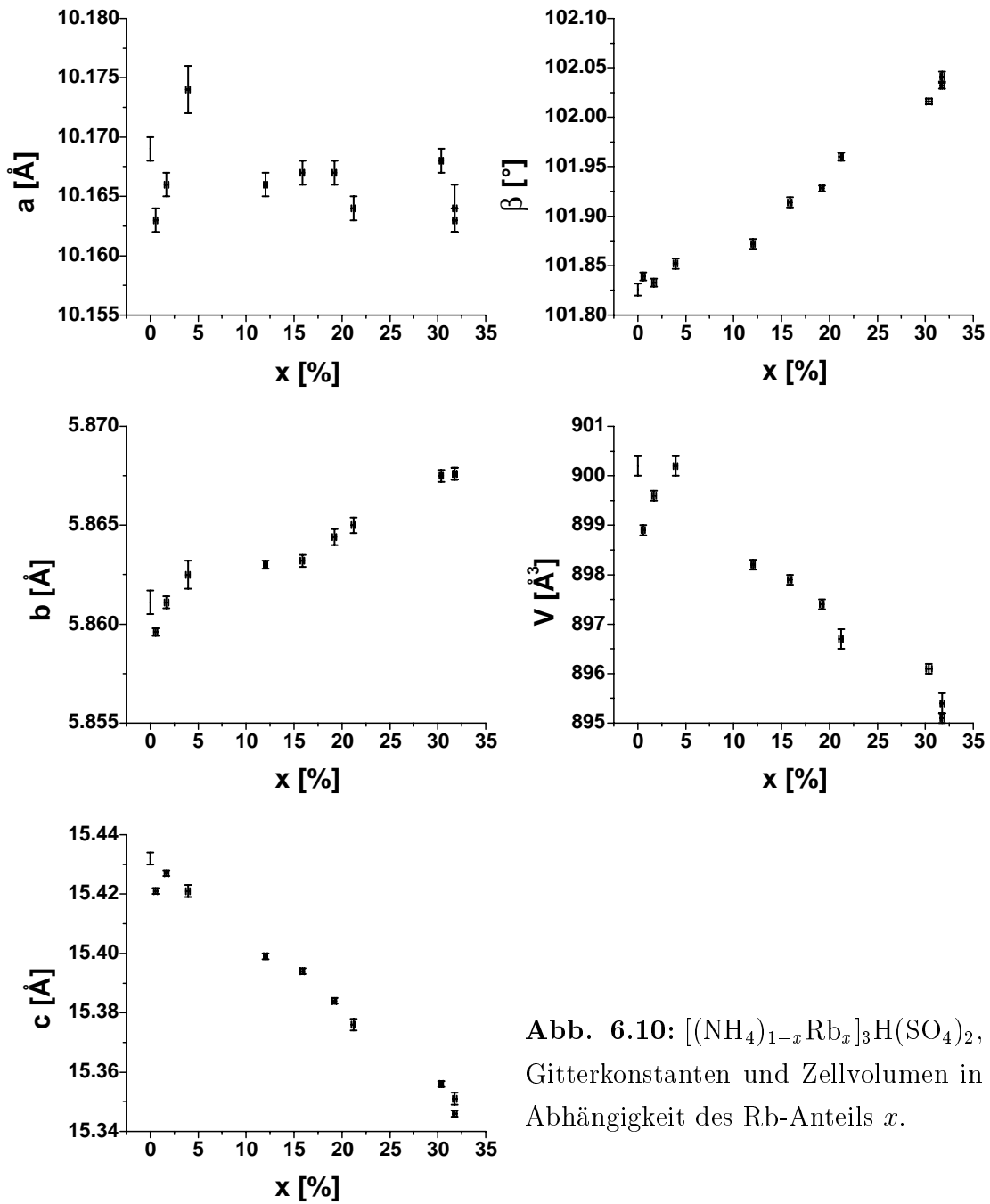
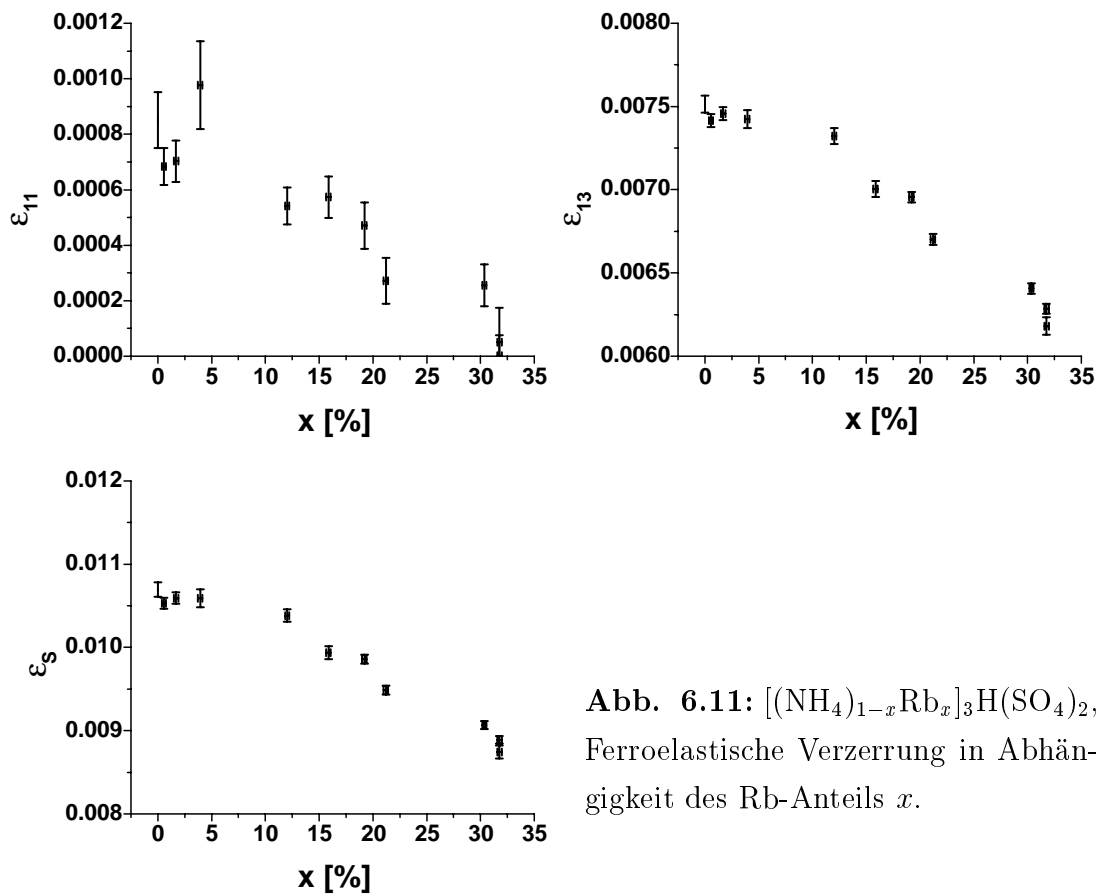


Abb. 6.10:  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , Gitterkonstanten und Zellvolumen in Abhängigkeit des Rb-Anteils  $x$ .

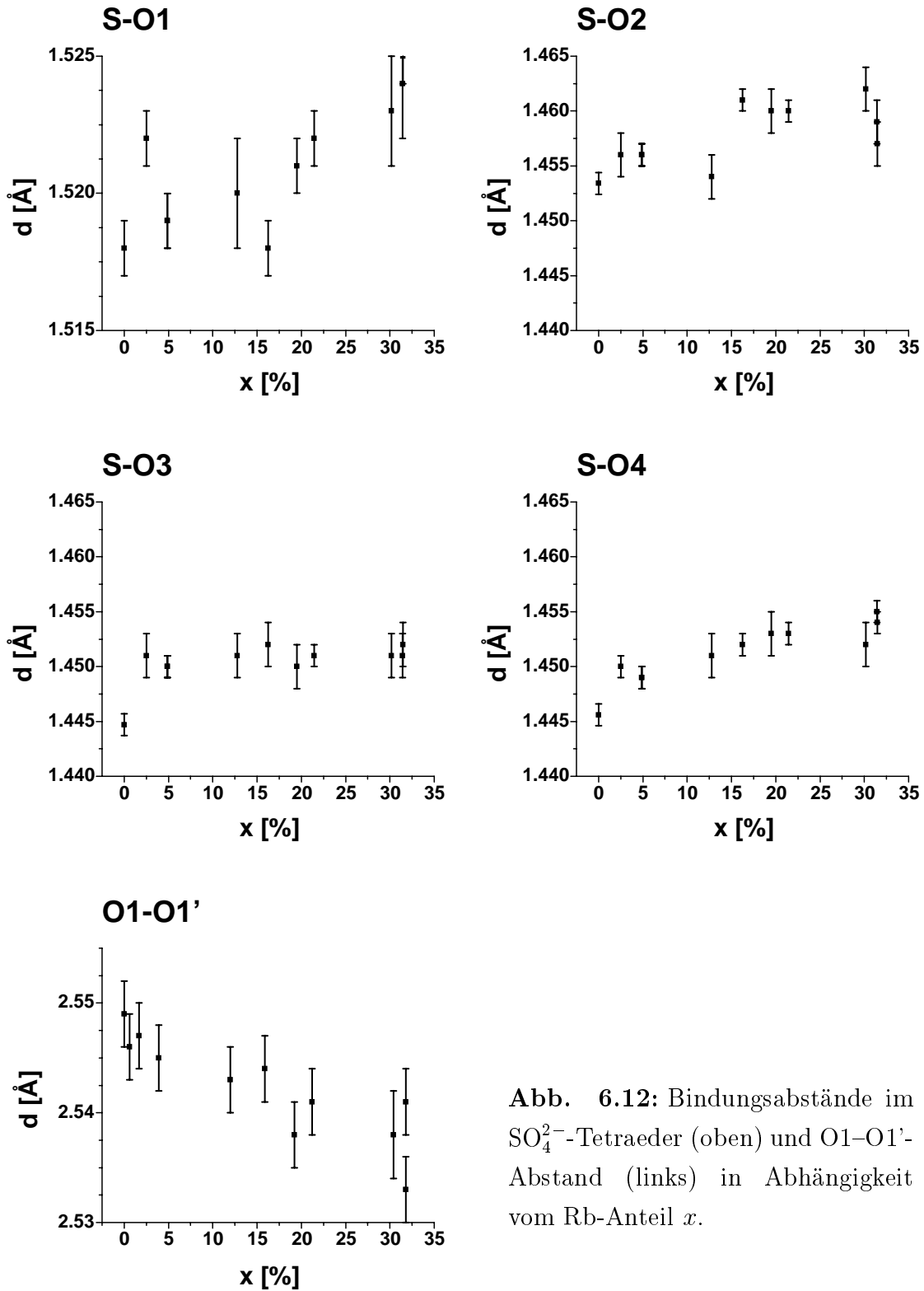




**Abb. 6.11:**  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , Ferroelastische Verzerrung in Abhängigkeit des Rb-Anteils  $x$ .

Bronowska et al. (1995) erklären dieses Verhalten durch einen erhöhten Energieaufwand für den Einbau des anisotropen  $\text{NH}_4^+$ -Ions in direkter Nachbarschaft der  $(\text{SO}_4\text{HSO}_4)^{3-}$ -Dimere (N1/Rb1-Lage) im Vergleich zum isotropen  $\text{Rb}^+$ -Ion.

Sowohl die Lagen der Rb- als auch der N-Atome zeigen keine deutliche Abhängigkeit vom Grad der Rb-Dotierung. Beim  $\text{SO}_4^{2+}$ -Tetraeder kommt es hingegen zu einer Bewegung auf die N2/Rb2-Lage und geringen Vergrößerung einiger Bindungsabstände (Abb. 6.12), woraufhin der O1–O1'-Abstand abnimmt. Wie beim undotierten Letovizit ist das  $\text{SO}_4^{2+}$ -Tetraeder leicht verzerrt. Das Volumen der N(1)-O-Koordinationssphäre bleibt mit  $V = 73.48(5) \text{ \AA}^3$  konstant, während das der N(2)-O-Koordinationssphäre aufgrund der Bewegung der  $\text{SO}_4^{2+}$ -Tetraeder mit steigendem Rb-Anteil linear abnimmt (Abb. 6.14). In Übereinstimmung mit der *Vergardschen Regel* ergibt eine Extrapolation für  $x = 100\%$  das Volumen der Rb(2)-O-Koordinationssphäre von  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Aus diesen Größenverhältnissen läßt sich ebenfalls auf eine bevorzugte Besetzung der N1/Rb1-Lage durch das geringfügig größere  $\text{Rb}^+$ -Ion schließen.



**Abb. 6.12:** Bindungsabstände im  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraeder (oben) und O1-O1'-Abstand (links) in Abhängigkeit vom Rb-Anteil  $x$ .

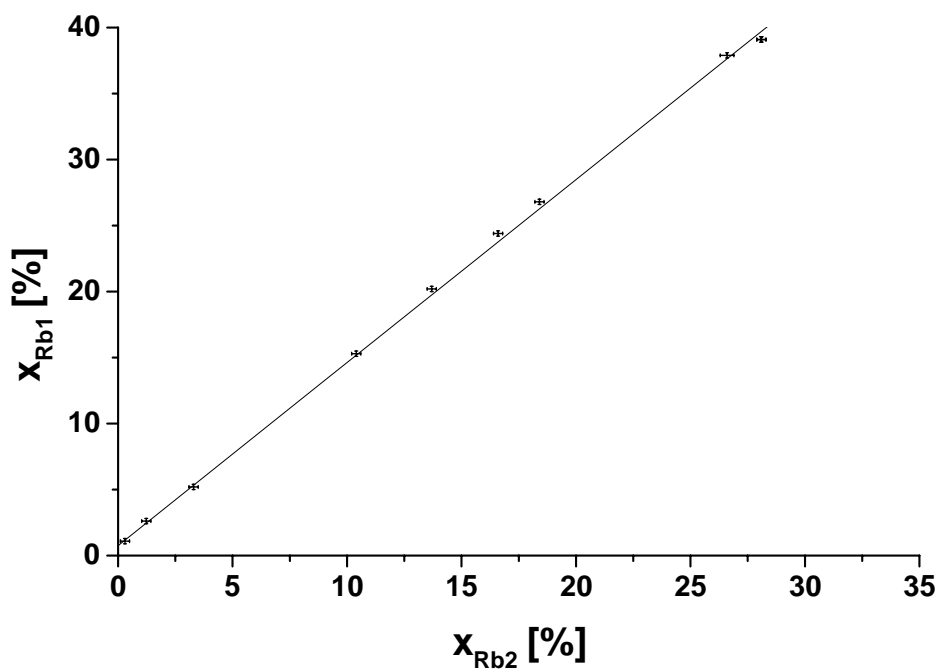


Abbildung 6.13: Verhältnis der Besetzung der Lagen Rb1 und Rb2.

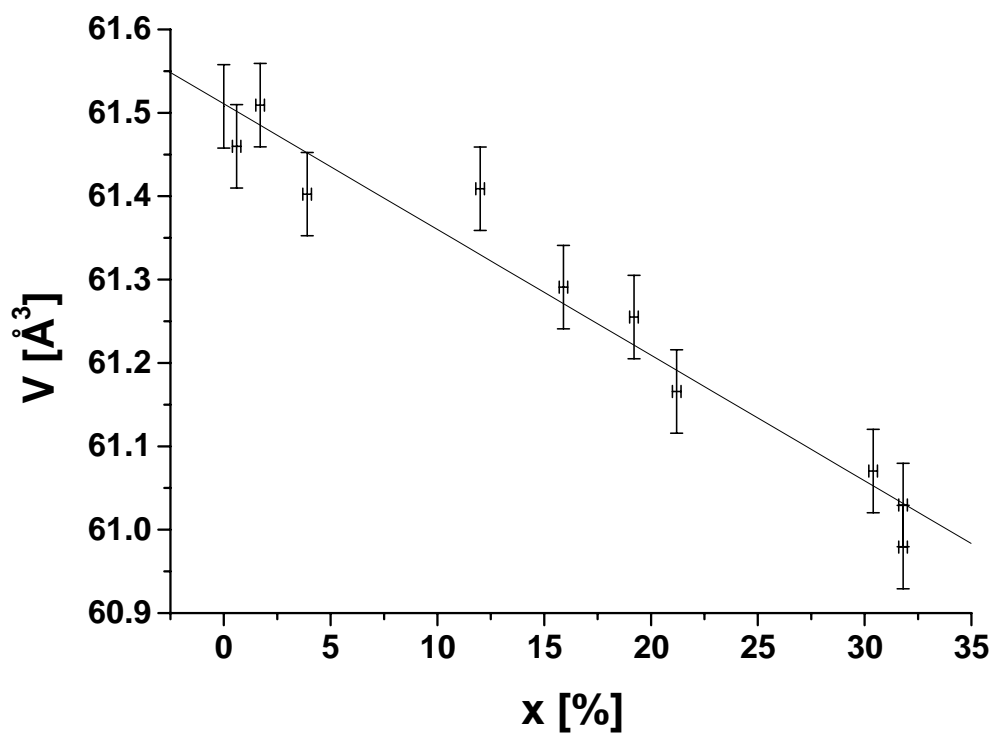
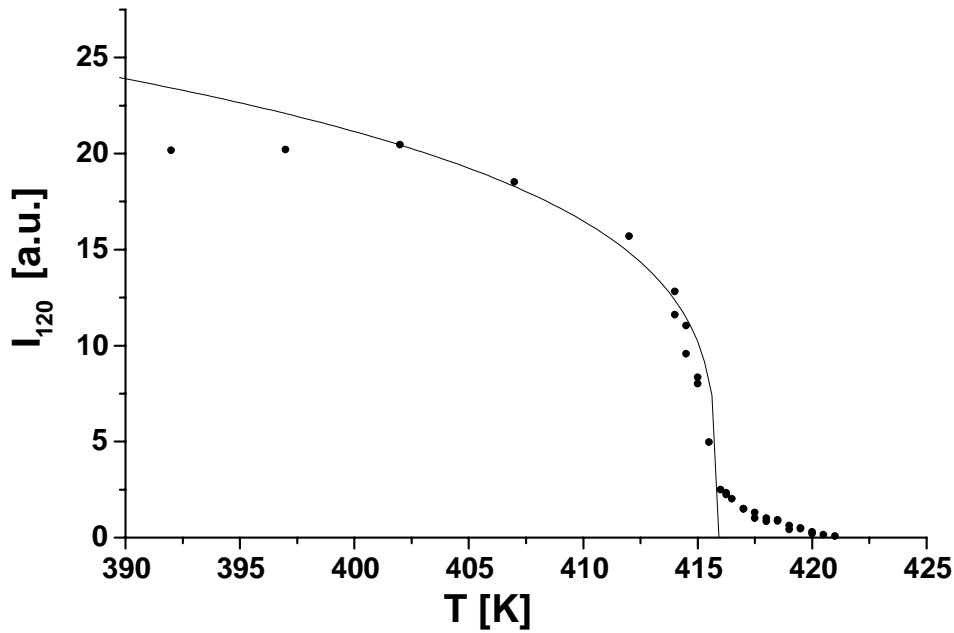


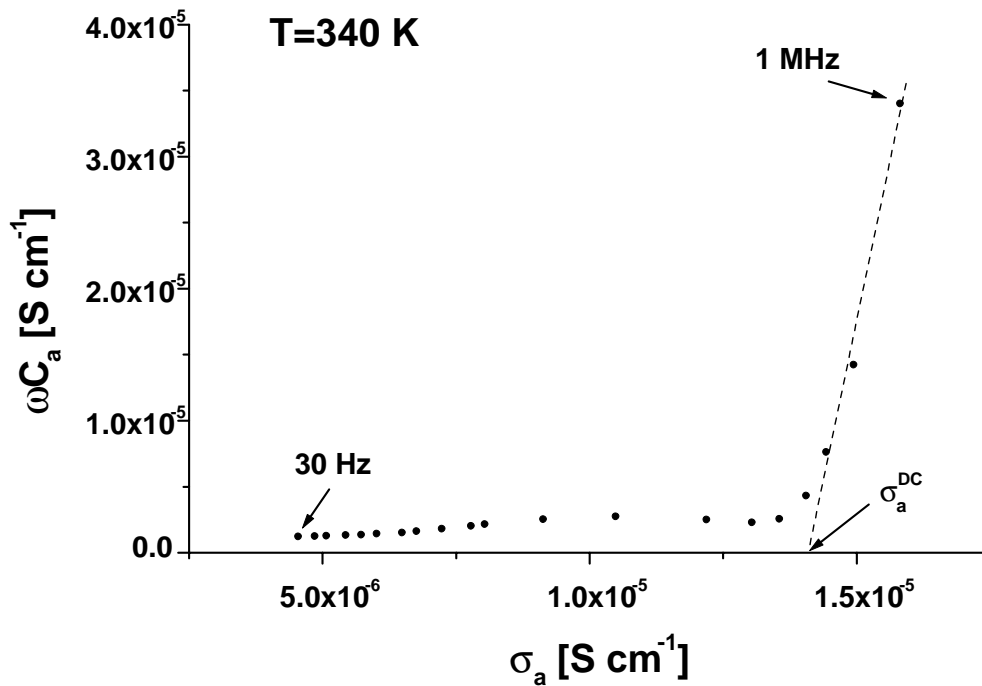
Abbildung 6.14: Volumen der N(2)-O-Koordinationssphäre in Abhängigkeit des Rb-Anteils.



**Abbildung 6.15:** Temperaturabhängiger Verlauf des  $120_{\text{mkl.}}$ -Überstrukturreflexes in der Nähe der Phasenumwandlung und Anpassung  $I_{120} \sim |T - T_c|^{2\beta'}$  mit  $\beta' = 0.13$ .

## 6.4 Neutronenbeugung

Mittels Neutronenbeugung wurde das Temperaturverhalten des in der Paraphase symmetrieverbotenen  $120_{\text{mkl.}}$ -Überstrukturreflexes untersucht (Abb. 6.15). Eine Diskontinuität, wie sie bei einem Phasenübergang 1. Ordnung erwartet wird, ist auch hier nicht zu erkennen. Verglichen mit der morphischen Doppelbrechung kommt es zu einem qualitativ deutlich unterschiedlichen Verlauf, der sich entsprechend einer Anpassung mit  $I_{120} \sim |T - T_c|^{2\beta'}$  in dem effektiven kritischen Exponenten  $\beta' = 0.13$  widerspiegelt. Bemerkenswert ist die deutliche Reflexintensität oberhalb des Phasenübergangs bis hin zu  $T = T_c + 6$  K. Dieses *Precursor*-Verhalten spricht für die Existenz monokliner Domänen auch jenseits der Phasenumwandlung in der paraelastischen Matrix. Da sich bei Röntgenbeugungs-Experimenten kein derartiges Verhalten zeigte, dürfte die höhere Symmetrie der Paraphase lediglich von dem Wasserstoff-Subsystem verletzt werden, das aufgrund des Streuquerschnittes im Neutronenstreuexperiment empfindlich nachzuweisen ist.



**Abbildung 6.16:** Frequenzabhängigkeit des komplexen Leitwertes von Letovizit bei 340 K parallel zur  $\vec{a}$ -Achse gemessen. Die DC-Leitfähigkeit ( $\omega = 0$ ) des Volumens  $\sigma_a^{\text{DC}}$  wurde durch Extrapolation für  $\omega = 0$  ermittelt (gestrichelte Linie).

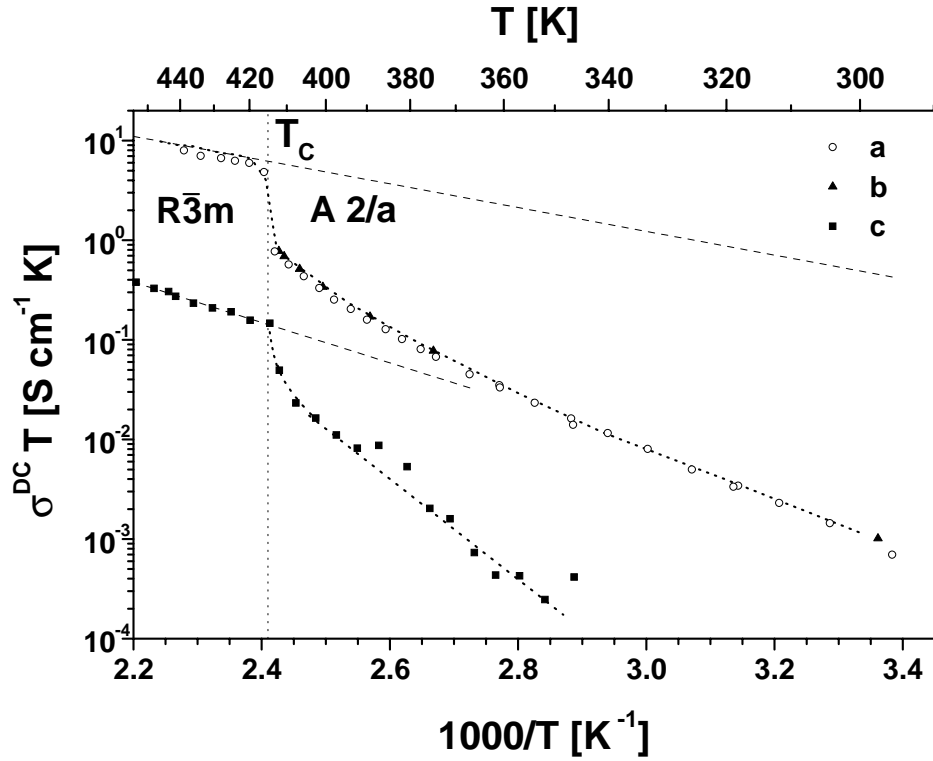
## 6.5 Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen

Messungen der Leitfähigkeit und der dielektrischen Konstanten wurden an undotierten Letovizit-Kristallen durchgeführt. Die DC-Leitfähigkeit ( $\omega = 0$ ) des Volumens  $\sigma^{\text{DC}}$  wurde aus dem frequenzabhängigen Verlauf des komplexen Leitwertes  $\sigma^*(\omega) = \sigma(\omega) + i\omega C(\omega)$  bestimmt. Dieser wird bei niedrigen Frequenzen von Polarisierungseffekten an den Elektrodengrenzflächen dominiert, während der hochfrequente Anteil die frequenzabhängige Leitfähigkeit des Volumens repräsentiert. Die DC-Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{DC}}$  wurde daher durch Extrapolation der Hochfrequenzdaten ermittelt (Abb. 6.16).

Abbildung 6.17 zeigt einen Arrhenius-Plot der thermischen Entwicklung der DC-Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{DC}}$  für verschiedene kristallographische Richtungen. Für die Ferro- und Paraphase sind die Aktivierungs-Enthalpie  $H^a$  und der Vorfaktor  $A$  im Arrhenius-Gesetz

$$\sigma^{\text{DC}} T = A \exp(-H^a/k_B T) \quad (6.3)$$

in Tabelle 6.8 angegeben. Die gefundenen Werte sind typisch für Superionenleiter



**Abbildung 6.17:** Arrhenius-Plot der Temperaturabhängigkeit der DC-Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{DC}}$  in verschiedenen kristallographischen Richtungen.

Phase	Achse	$H^a$ [eV]	$A$ [ $\text{S cm}^{-1} \text{K}$ ]
Ferrophase (Phase II)	$\vec{a}$	0.51	$1.1 \cdot 10^6$
	$\vec{b}$	0.52	$1.9 \cdot 10^6$
	$\vec{c}$	1.01	$7.1 \cdot 10^{10}$
Paraphase (Phase I)	$\vec{a}$	0.23	$4.7 \cdot 10^3$
	$\vec{b}$	0.23	$4.9 \cdot 10^3$
	$\vec{c}$	0.42	$1.3 \cdot 10^4$

**Tabelle 6.8:** Aktivierungs-Enthalpie  $H^a$  und Vorfaktor  $A$  des Arrhenius-Gesetzes für die Ferro- und Paraphase.

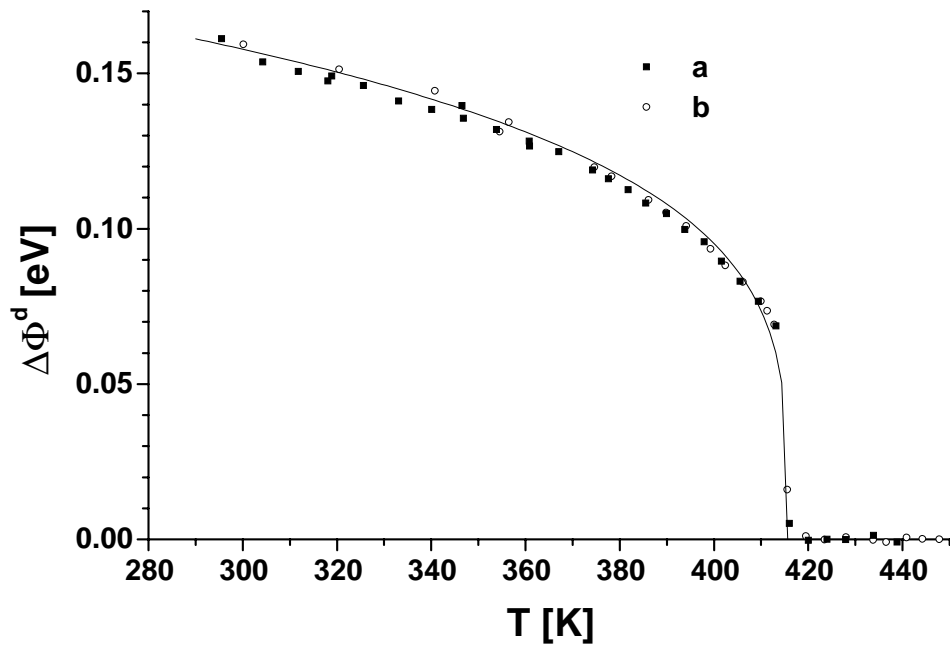
(Chandra, 1981; Colomban, 1992) und stimmen ausgezeichnet mit denen anderer Kristalle des Typs  $M_3H(AO_4)_2$  überein (Baranov et al., 1987).

Die ferroelastische Instabilität zeigt sich hier in einer deutlichen Diskontinuität in der Leitfähigkeit. Die starke Anisotropie  $\sigma_a^{\text{DC}} \simeq \sigma_b^{\text{DC}} \gg \sigma_c^{\text{DC}}$  sowohl in der Ferro- als auch in der Paraphase stimmt mit der 2D-Substruktur von Letovizit und der geringen ferroelastischen Deformation  $\epsilon_s \leq 10^{-2}$  überein. Es liegt daher nahe, die Erhöhung der Aktivierungs-Enthalpie in der Ferrophase mittels einer Exzess-Energie  $\Delta\Phi^d(\eta)$  zu beschreiben (Baranov et al., 1987), die die Abweichung der Leitfähigkeit von extrapolierten Werten der Paraphase widerspiegelt:

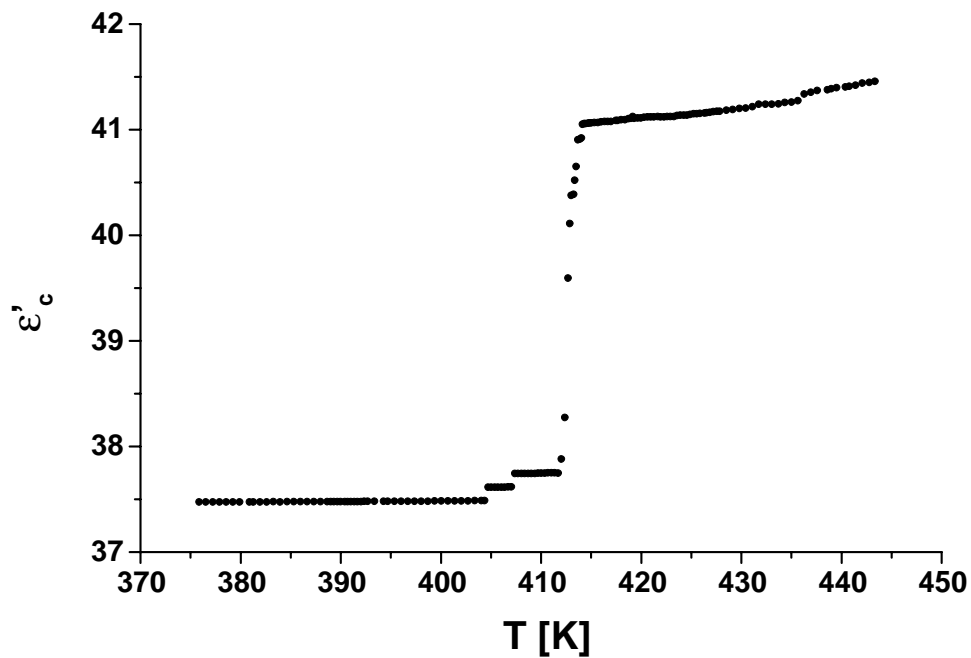
$$\sigma^{\text{DC}} T = A^I \exp[(-H^I - \Delta\Phi^d(\eta))/k_B T] \quad . \quad (6.4)$$

Hierbei sind  $A^I$  und  $H^I$  die jeweiligen Werte der Paraphase (Phase I). Die temperaturabhängige Entwicklung der Exzess-Energien  $\Delta\Phi_a^d$  und  $\Delta\Phi_b^d$  ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ist hier — wie bei der Doppelbrechung — keine Diskontinuität erkennbar, wie man sie bei einer Phasenumwandlung 1. Ordnung erwartet. Eine Anpassung mit einem einfachen Potenzansatz  $\Delta\Phi_a^d \simeq \Delta\Phi_b^d \sim |T - T_c|^{2\beta'}$  liefert als effektiven kritischen Exponenten den Wert  $\beta' = 0.13$ .

Die Messung der dielektrischen Konstanten erfolgte bei Frequenzen, die weit oberhalb der charakteristischen Frequenzen für langreichweitige Protonendiffusion liegen. Die Temperaturentwicklung des Realteils  $\epsilon'$  (Abb. 6.19) zeigt bei  $T_C$  eine scharfe Anomalie. Auch jenseits der Phasenumwandlung kommt es noch zu einem Anstieg der Kurve, der mit dem in Neutronenbeugungsexperimenten beobachteten Precursor-Effekt (Kap. 6.4) vergleichbar ist. Hier ergibt sich für den effektiven kritischen Exponenten  $\beta' = 0.04$ .



**Abbildung 6.18:** Temperaturabhängiger Verlauf der Exzess-Energien  $\Delta\Phi_a^d$  und  $\Delta\Phi_b^d$  und Anpassung  $\Delta\Phi^d \sim |T - T_c|^{2\beta'}$  mit  $\beta' = 0.13$ .



**Abbildung 6.19:** Temperaturabhängiger Verlauf des Realteils der dielektrischen Konstanten (bei 100 MHz gemessen).



## 6.6 IR-Spektroskopie

Das kollektive Anregungsspektrum einer Substanz läßt sich aus seiner Struktur ableiten (Fateley et al., 1972; Adams & Neumann, 1970). Entsprechend der Verfeinerung aus Kapitel 6.3.1 bzw. von Suzuki & Makita (1978) erhält man bei Letovizit inklusive dreier akustischer Moden für die Gesamtdarstellung 156 Anregungen:

$$\Gamma_{156} = 37A_g + 38B_g + 40A_u + 41B_u$$

Da der in dieser Arbeit gemessene Energiebereich für eine Kramers-Kronig-Transformation nicht aussagefähig ist, erfolgte eine Anpassung der reflektierten Intensität  $I_R$  unter Zugrundelegung einer klassischen Oszillator-Funktion (z. B. Gervais et al., 1972) für die komplexe dielektrische Konstante  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega \Gamma_j} \quad (6.5a)$$

$$I_R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2, \quad (6.5b)$$

wobei  $\omega_j$  die Wellenzahl,  $\Gamma_j$  die Dämpfungskonstante und  $\Delta\epsilon_j$  die Oszillator-Stärke des  $j$ -ten Oszillators und  $\epsilon_\infty$  die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante sind. Die Dämpfung  $\Gamma$  folgt der thermischen Verbreiterung  $\Gamma_0(T)$  mit einem zusätzlichen Term  $\Delta\Gamma(\eta)$ , der den Exzess-Anteil in der Nähe von Phasenumwandlungen beschreibt (Salje & Bismayer, 1997):

$$\Gamma = \underbrace{A_\Gamma + b_\Gamma T + c_\Gamma T^2}_{\Gamma_0(T)} + \Delta\Gamma(\eta) \quad (6.6)$$

Letzterer ist bei displaziven Phasenübergängen in der Regel sehr klein ( $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ), wird aber oft durch den Einfluß von Defekten bzw. nichtperiodischen Gitterschwingungen vergrößert.

Bei Phasenumwandlungen zeigt der Exzess-Anteil  $\Delta\Gamma$  das gleiche Ordnungsparameterverhalten wie die Änderung der Wellenzahl:

$$\Delta(\omega^2) \sim \Delta\Gamma \sim A\eta^2 + B\eta^4 \quad .$$

In der Regel resultiert eine schnelle Konvergenz der Potenzreihe mit  $A \gg B$ , so daß Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können:

$$\Delta(\omega^2) \sim \Delta\Gamma \sim \eta^2 \sim |T - T_C|^{2\beta'} \quad (6.7)$$

### 6.6.1 Letovizit

An Letovizit-Einkristallen wurden temperaturabhängig bis zur Phasenumwandlung in zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen ( $\vec{E} \parallel \vec{b}$  und  $\vec{E} \parallel \vec{a}$ ) Reflexionsspektren im Bereich 500–4500  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Beide Polarisationsrichtungen liegen in der pseudohexagonalen Plättchenebene, d. h. senkrecht zur pseudorhomboedrischen [111]-Achse. Der für Polyederschwingungen relevante Bereich bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  ist in den Abbildungen 6.20 und 6.21 dargestellt, die Zuordnung der Schwingungsmoden erfolgte nach Srivastava et al. (1988). Entlang beider Polarisationsrichtungen treten nur geringe temperaturabhängige Änderungen in den Spektren auf. Eine Anpassung innerhalb geringer Fehlertoleranzen war für die Moden bei 592  $\text{cm}^{-1}$  und 1403  $\text{cm}^{-1}$  möglich.

Die  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungsmode bei 1403  $\text{cm}^{-1}$  zeigt ein kritisches Verhalten, das sich mit dem effektiven kritischen Exponenten  $\beta' = 0.13$  beschreiben lässt (Abb. 6.22). Die Extrapolation der Dämpfungskonstante liefert mit  $\Gamma(T = 0 \text{ K}) \approx 14\text{--}22 \text{ cm}^{-1}$  einen Wert, der eine erhebliche Orientierungsunordnung der  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder erkennen lässt. Ein mit  $\beta' = 0.045$  deutlich abweichendes kritisches Verhalten zeigt die  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ -Schwingungsmode bei 592  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 6.23). Die geringe Dämpfung lässt hier nur wenige Unordnungsbeiträge vermuten.

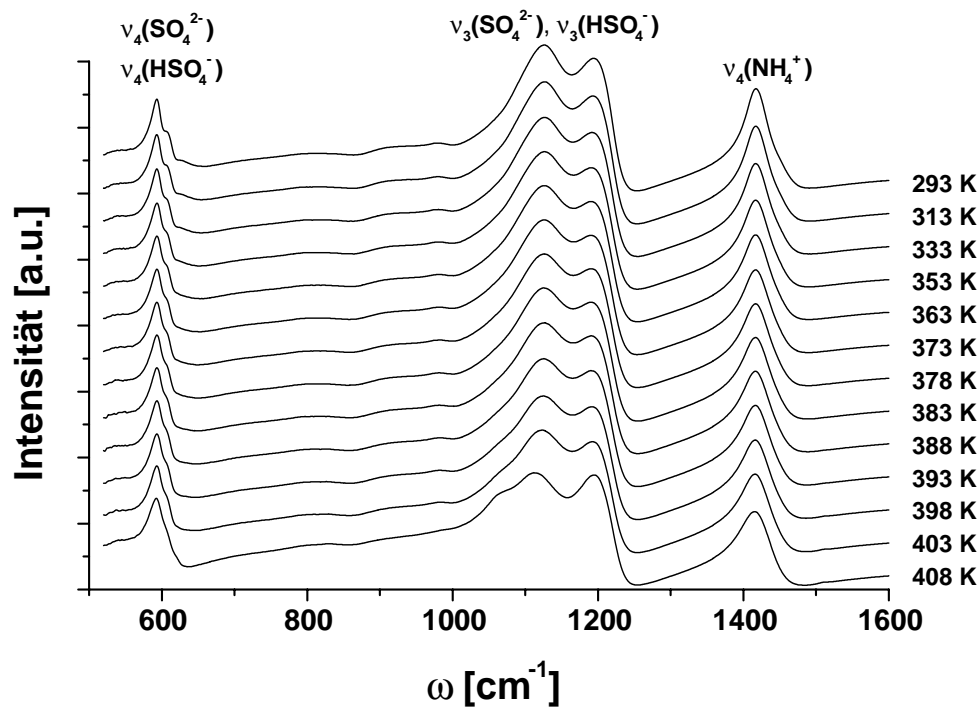


Abbildung 6.20: IR-Reflexionsspektrum von undotiertem Letovizit bei verschiedenen Temperaturen in der Polarisationsrichtung  $\vec{E} \parallel \vec{b}$ .

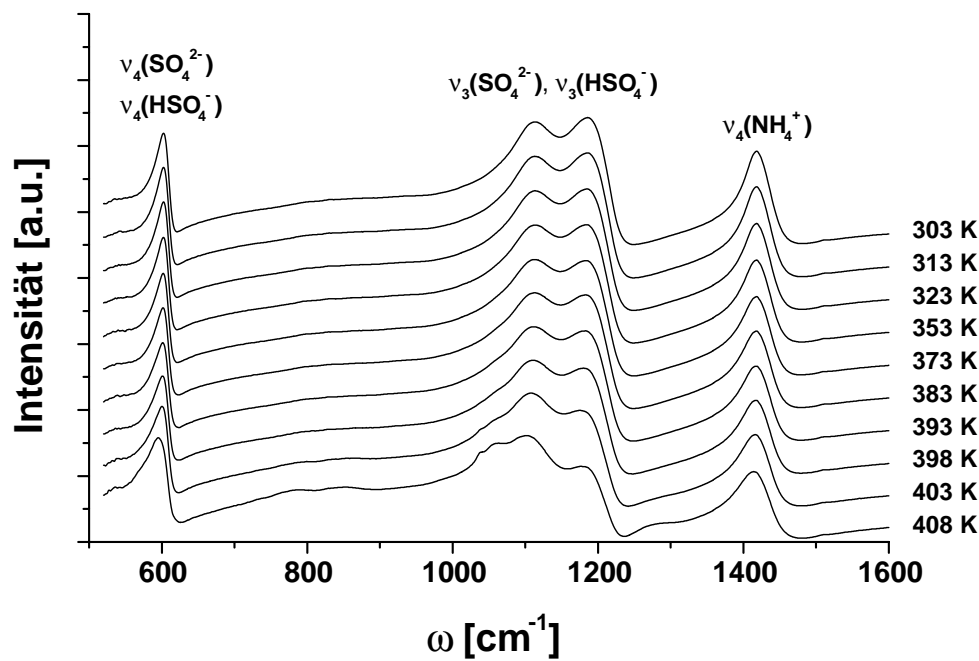
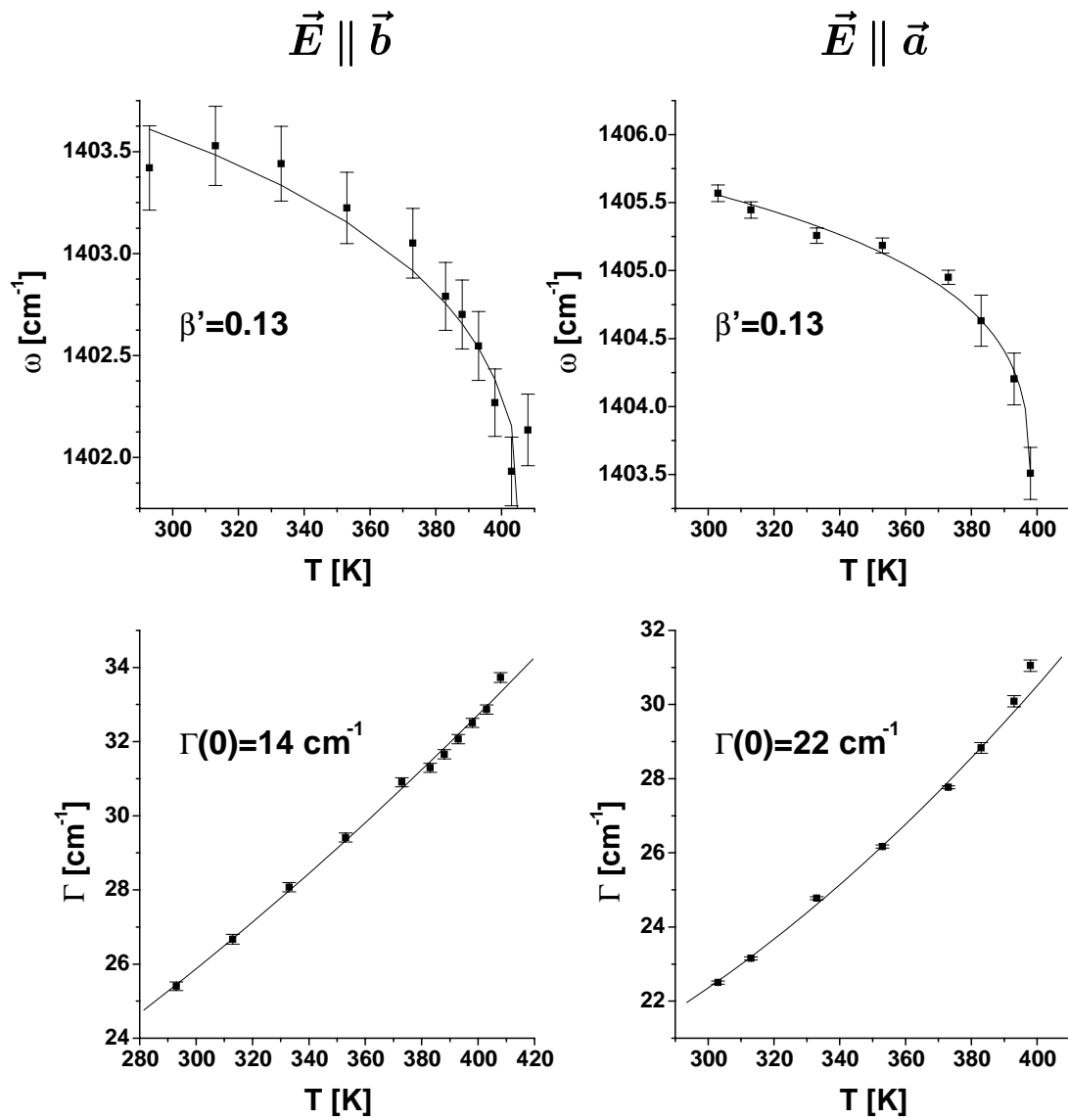
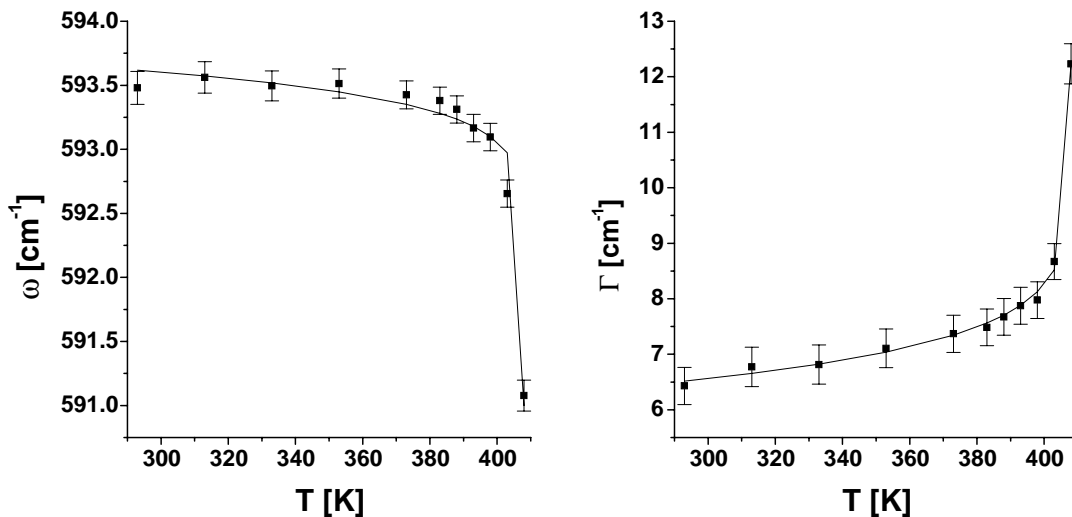


Abbildung 6.21: IR-Reflexionsspektrum von undotiertem Letovizit bei verschiedenen Temperaturen mit der Polarisationsrichtung  $\vec{E} \parallel \vec{a}$ . Bei 403 K ist die thermische Zersetzung des Kristalls bereits ansatzweise zu erkennen.



**Abbildung 6.22:** Wellenzahl  $\omega$  und Dämpfung  $\Gamma$  der  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungs-mode in verschiedenen Polarisationsrichtungen und Anpassung nach Gleichung 6.7 bzw. 6.6.



**Abbildung 6.23:** Wellenzahl  $\omega$  und Dämpfung  $\Gamma$  der  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ -Schwingungsmoden ( $\vec{E} \parallel \vec{b}$ ) und Anpassung  $\Delta(\omega^2) \sim \Delta\Gamma \sim |T - T_C|^{2\beta'}$  mit  $\beta' = 0.045$ .

### 6.6.2 Rb-dotierte Kristalle, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

An verschiedenen Rb-dotierten Einkristallen wurden bei Raumtemperatur in zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen ( $\vec{E} \parallel \vec{b}$  und  $\vec{E} \parallel \vec{a}$ ) Reflexionsspektren im Bereich  $500\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Der für Polyederschwingungen relevante Bereich bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  ist in den Abbildungen 6.25 und 6.24 dargestellt. Die Normierung der einzelnen Spektren gegeneinander erfolgte anhand der Intensität der  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ -Schwingungsmoden bei  $592\text{ cm}^{-1}$ . Für die Moden bei  $592\text{ cm}^{-1}$  und  $1403\text{ cm}^{-1}$  erfolgte eine Anpassung innerhalb geringer Fehlertoleranzen.

Wie zu erwarten sinkt die Intensität der  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungsmoden mit zunehmender Rb-Konzentration. Parallel dazu folgt aus einer statistischen Substitution der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch  $\text{Rb}^+$ -Ionen eine Zunahme der Besetzungsunordnung. Die hiermit verbundene Verbreiterung der Phononenzustandsdichte resultiert in der beobachteten, ansteigenden Dämpfung dieser Mode (Abb. 6.26). Eine Änderung der Wellenzahl ist hingegen nicht zu beobachten. Ein deutlicher Einfluß zeigt sich dagegen bei der  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ -Schwingungsmoden. Im Rahmen der Fehler kommt es hier zu einer linearen Abnahme der Wellenzahl mit steigendem Rb-Anteil (Abb. 6.27), vermutlich aufgrund wachsender Bindungsabstände (vgl. Abb. 6.12).

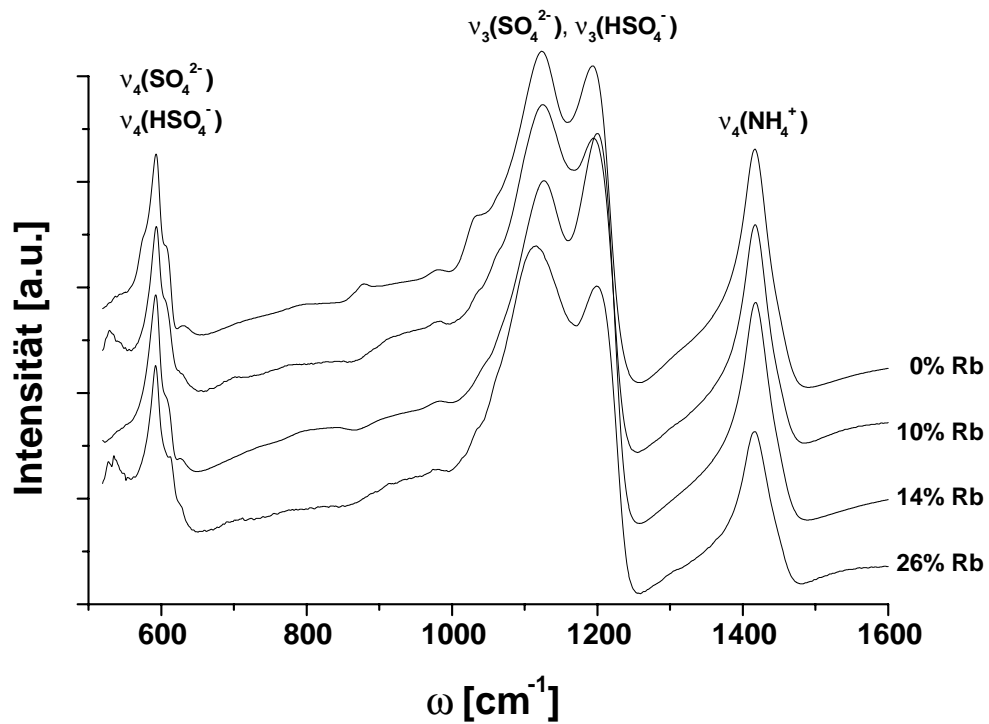


Abbildung 6.24: IR-Reflexionsspektrum bei verschiedenen Rb-Dotierungsgraden mit der Polarisationsrichtung  $\vec{E} \parallel \vec{b}$ .

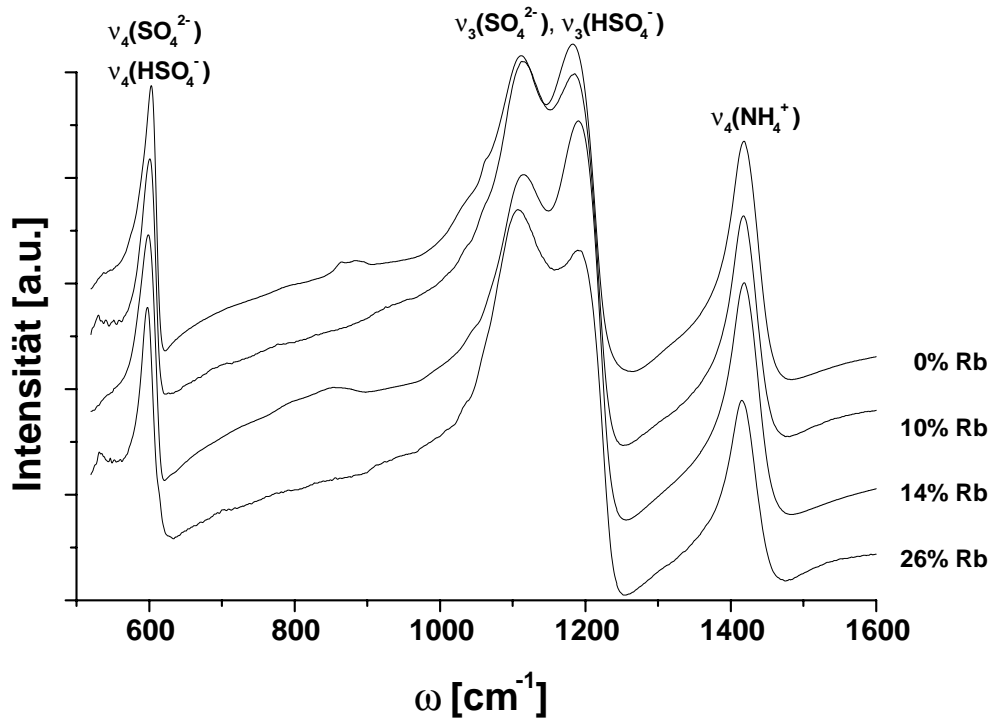


Abbildung 6.25: IR-Reflexionsspektrum bei verschiedenen Rb-Dotierungsgraden mit der Polarisationsrichtung  $\vec{E} \parallel \vec{a}$ .

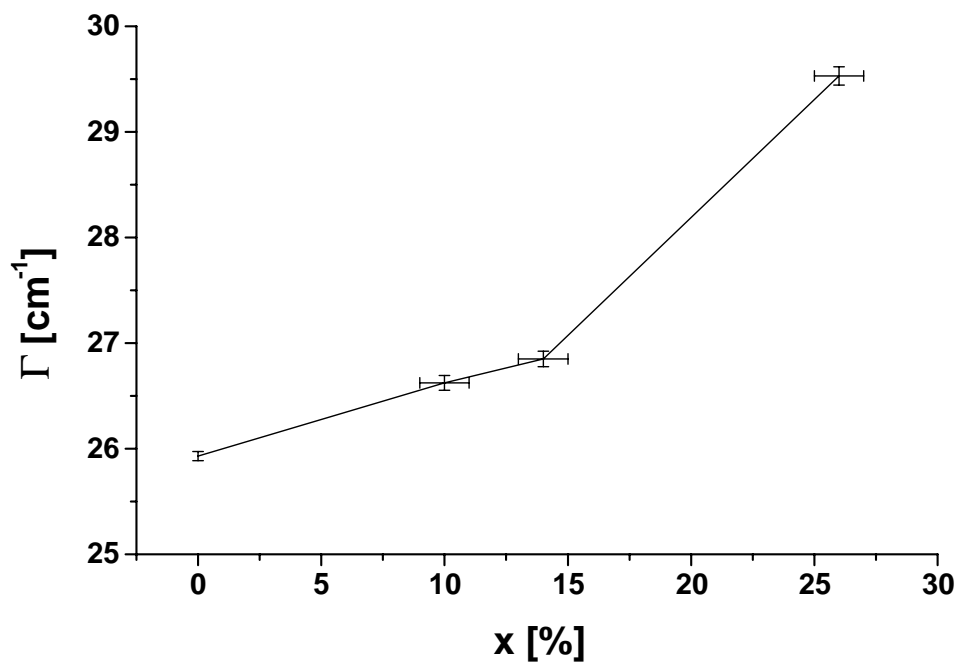


Abbildung 6.26: Änderung der Dämpfung  $\Gamma$  der  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungsmode bei  $1403\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Rb-Konzentration  $x$ .

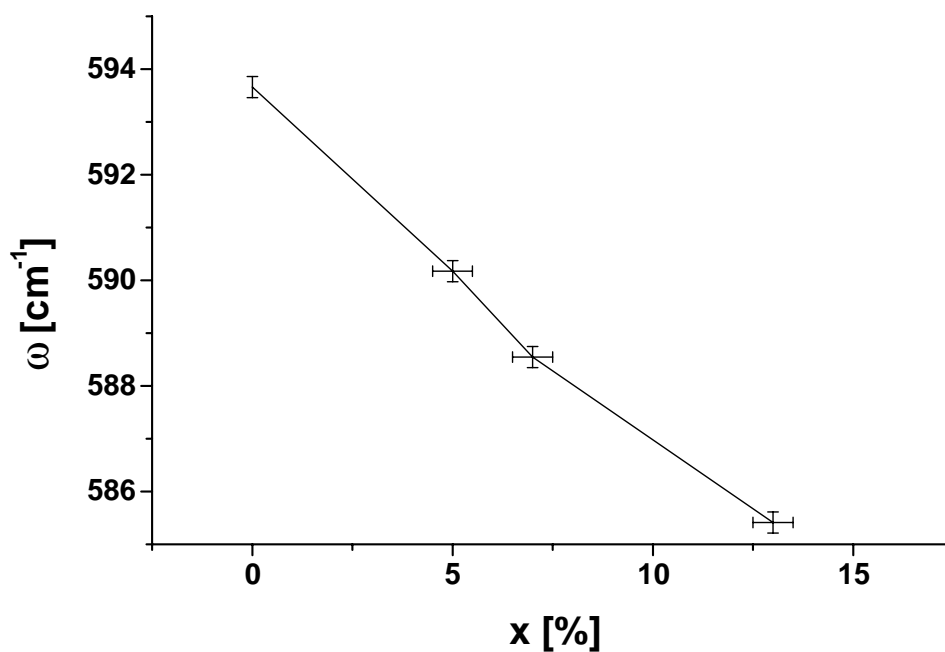


Abbildung 6.27: Änderung der Wellenzahl  $\omega$  der Schwingungsmode bei  $592\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Rb-Konzentration  $x$ .





# Kapitel 7

## Diskussion

Die ermittelten effektiven kritischen Exponenten lassen allein betrachtet im untersuchten System keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Ordnung der Transformation zu, sie geben jedoch Aufschluß über die Anteile und physikalischen Mechanismen von displaziven, Ordnungs/Unordnungs- und Renormierungseffekten. Die eingesetzten Untersuchungsmethoden erlauben trotz des sehr komplexen Umwandlungsverhaltens der Letovizit-Typen die Separation von Dislokationen auf lokaler und makroskopischer Längenskala.

Für reines Letovizit werden im folgenden, ausgehend von den strukturellen Änderungen bei der Phasenumwandlung und gruppentheoretischen Überlegungen, die Protonenleitung und das kritische Verhalten bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden diskutiert. Für die Rb-dotierten Kristalle wird der den Renormierungseffekten zugrunde liegende Mechanismus näher studiert. Abschließend erfolgt eine Korrelation dieser Ergebnisse mit einem Modell der ferroelastischen Phasenumwandlung, das auf zwei gekoppelten strukturellen Prozessen mit den zugehörigen Ordnungsparametern basiert.

### 7.1 Letovizit

#### 7.1.1 Struktur

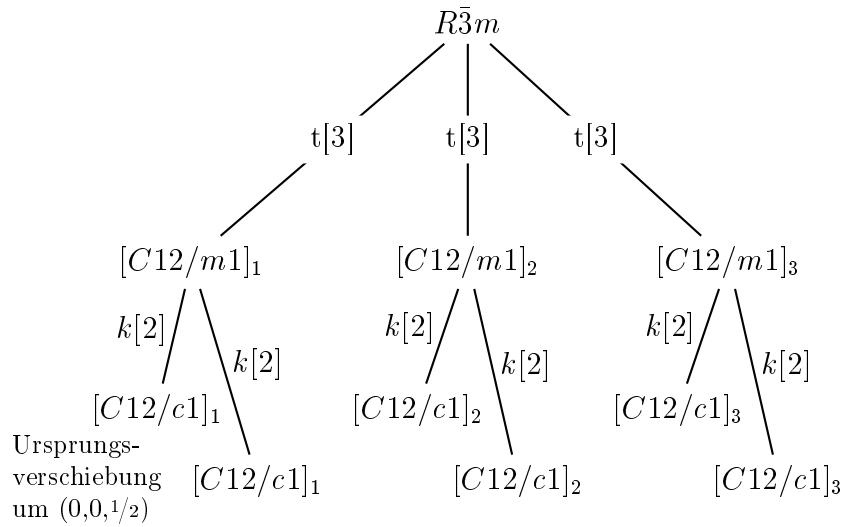
Für die Ferrophase konnte mittels röntgenographischer Strukturanalyse die Raumgruppe  $A12/a1$  ( $= C12/c1$ ) verifiziert werden (z.B. Suzuki & Makita, 1978). Für die Paraphase wurde die Raumgruppe  $R\bar{3}m$  ermittelt. Eine intermediäre

Zwischenphase, wie sie bei anderen Kristallen der Substanzfamilie  $M_3H(AO_4)_2$  auftritt (z. B. Łukaszewicz et al., 1993), konnte weder mittels Röntgenbeugung beobachtet werden, noch gab es entsprechende Hinweise durch die anderen angewandten Untersuchungsmethoden.

Anhand der Strukturbestimmungen für die Para- und Ferrophase wird deutlich, daß die ferroelastische Instabilität nicht nur displazive Komponenten wie beim strukturell verwandten Bleiphosphat sondern auch Ordnungs/Unordnungs-Komponenten aufweist. Die displaziven Komponenten basieren auf dem Rearrangement der  $SO_4^{2-}$ - und  $NH_4^+$ -Tetraeder. Diese Baugruppen bewegen sich auf die  $\bar{3}$ -Achse zu und vollführen eine geringe Rotation, so daß sie in der Paraphase entlang der  $\bar{3}$ -Achse positioniert sind (Abb. 6.9, S. 33).

In beiden Phasen werden je zwei  $SO_4^{2-}$ -Tetraeder über das H1-Atom zu einem  $(SO_4HSO_4)^{3-}$ -Dimer verknüpft. Bei Annäherung an die Paraphase erfolgt bei diesen Dimeren eine Vergrößerung des O1–H1···O1'-Abstandes, die eine Schwächung dieser Wasserstoffbrückenbindung zur Folge hat.

Der Ordnungs/Unordnungs-Beitrag der Phasenumwandlung rührt wie bei isotypen Verbindungen primär vom H1-Atom her (Merinov, 1996). In der Ferrophase kommt es bedingt durch ein Doppelmuldenpotential zwar zu einer zweifachen Fehlordnung des H1-Atoms, es sind jedoch alle Wasserstoffbrücken O1–H1···O1' mit einem H-Atom besetzt. In der Paraphase generiert die  $\bar{3}$ -Achse zu jeder dieser Wasserstoffbrückenbindungen zwei weitere, symmetrisch äquivalente Bindungen, so daß hieraus eine dreifache Fehlordnung resultiert. Das Zentrum der Bindung liegt dabei auf der  $9e$ -Wyckoff Position  $(1/2, 0, 0)$ . Unter Berücksichtigung des Doppelmuldenpotentials ergibt sich somit für H1 eine sechsfache Fehlordnung (Abb. 6.9, S. 33). Der Phasenübergang ist daher für das H1-Atom mit einer drastischen Erhöhung des Unordnungsbeitrages verbunden. Hiermit ist auch die dreifache Fehlordnung des O1-Atoms eng verknüpft. Je nachdem, welche der drei symmetrisch äquivalenten Wasserstoffbrücken dynamisch von H1 besetzt ist, nehmen die beiden beteiligten O-Atome (O1 und O1') jeweils Lagen ein, die den kürzesten O1–H1···O1'-Abstand (Merinov, 1997) und damit den energetisch günstigsten Zustand ergeben. Ein zusätzlicher Beitrag zur Unordnung in der Paraphase ist durch die zweifache Fehlordnung der Liganden des  $N(1)H_4^+$ -Tetraeders gegeben. Auch diese Fehlordnung liegt in der höheren Symmetrie begründet.

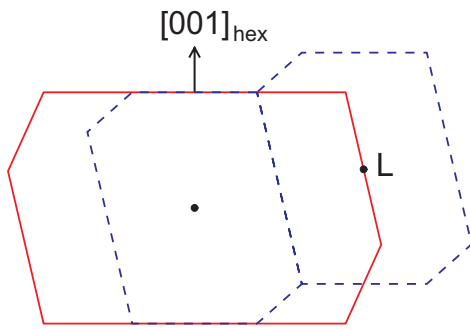


**Abbildung 7.1:** Obergruppe-Untergruppe-Relation für die ferroelastische Phasenumwandlung von Letovizit.

### 7.1.2 Gruppentheoretische Überlegungen\*

Für die untersuchte Phasenumwandlung folgt aus gruppentheoretischen Überlegungen analog zum isomorphen Bleiphosphat (Paulmann et al., 1997) eine Obergruppe-Untergruppe-Relation unter Einbeziehung der hypothetischen Zwischenphase  $C12/m1$  (Abb. 7.1). Dieser Symmetrieabbau wird nach Torrès (1975) durch die 3 Arme des  $k$ -Vektors  $L(1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2)$  beschrieben (Abb. 7.2). Hierbei kommt es zu einer Halbierung des Volumens der Brillouin-Zone, die Phasenumwandlung ist folglich *improper ferroelastisch*. Die drei maximalen translationengleichen Untergruppen  $[C12/m1]_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) ergeben sich aus den drei möglichen Orientierungen der zweizähligen Achse senkrecht zur  $\bar{3}$ -Achse der Paraphase. Die beiden maximalen klassengleichen Untergruppen  $C12/c1$  folgen aus einer Verdoppelung der  $\bar{c}$ -Achse; eine der Untergruppen erfährt zusätzlich eine Ursprungsverschiebung um  $(0, 0, 1/2)$ . Ein Vergleich der Strukturdaten zeigt, daß es bei Letovizit ebenso wie bei Bleiphosphat zur Auslenkung von Atomen auf der  $\bar{3}$ -Achse kommt: Das N(1)-Atom befindet sich in der Ferrophase auf der speziellen Wyckoff-Position  $4e$   $(0, y, 1/4)$ , die einen freien Parameter aufweist. Die mit dieser Lage verbundene displazive Mode ist charakteristisch für die Symmetriebrechung bei dieser Phasenumwandlung. Geringe Abweichungen von der

\* Entgegen der Verwendung der Raumgruppe  $A12/a1$  in den anderen Kapiteln wird bei den gruppentheoretischen Betrachtungen die Standardaufstellung  $C12/c1$  verwendet.



**Abb. 7.2:** Projektion der Brillouin-Zonen von Ferrophase  $C12/c1$  (---) und Paraphase  $R\bar{3}m$  (—) auf die  $[010]_{\text{hex}}$ -Ebene.

rhomboedrischen Symmetrie machen sich folglich in Beugungsexperimenten durch Überstruktureffekte bemerkbar (z. B.  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , Bismayer & Salje, 1981). Bei Verwendung von Röntgenstrahlung fallen diese bei Letovizit wegen der geringen Streukraft von Stickstoff deutlich schwächer aus als beim isotypen Bleiphosphat. Im Neutronenbeugungs-Experiment lassen sich dagegen sogar auch Symmetrieverletzungen von Wasserstoff-Atomen empfindlich nachweisen. Auf die im Neutronenbeugungsexperiment und bei der Messung der dielektrischen Konstanten beobachteten Precursor-Effekte wird weiter unten detailliert eingegangen.

### 7.1.3 Kritisches Verhalten

#### 7.1.3.1 Leitfähigkeit

Die ferroelastische Instabilität ist mit einer deutlichen Diskontinuität verknüpft und läßt sich mit einem effektiven kritischen Exponenten  $\beta' = 0.13$  beschreiben. Die starke Anisotropie entlang der unterschiedlichen kristallographischen Richtungen korreliert mit der schichtförmigen Struktur von Letovizit. Die geringe ferroelastische Deformation  $\epsilon_s \leq 10^{-2}$  erklärt dabei die in der Ferrophase annähernd isotrope Leitfähigkeit in der pseudo-hexagonalen  $[001]$ -Ebene. Für die Paraphase sind die ermittelten Werte der Aktivierungs-Enthalpie  $H^a$  und des Vorfaktors  $A$  im Arrhenius-Gesetz (Tab. 6.8, S. 42) typisch für Superionenleiter und stimmen ausgezeichnet mit denen anderer Kristalle des Typs  $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$  überein (Baranov et al., 1987). Dieses spricht für einen einheitlichen Mechanismus der Protonenleitfähigkeit, die bei den Kristallen dieser Substanzfamilie eng mit der ferroelastischen Phasenumwandlung korreliert ist.

Anhand der Struktur wird ersichtlich, daß die Protonenleitung in der Paraphase ihre Ursache in der dreifachen Fehlordnung des H1-Atoms bzw. der zugehö-

rigen Wasserstoffbrückenbindung hat. Hieraus resultiert eine geringe Aktivierungs-Enthalpie für die H1-Atome, die die hohe Protonenleitfähigkeit in der hexagonalen [001]-Ebene ermöglicht. Von den 9 symmetrisch äquivalenten Wasserstoffbrücken in der Paraphase stehen in der Ferrophase nur noch ein Drittel als reguläre Bindungen zur Verfügung. Damit ist jede Wasserstoffbrücke mit einem H1-Atom besetzt, und Protonenleitung ist hier keine strukturelle Eigenschaft mehr, sondern ausschließlich mit der Bildung von Defekten verbunden. Dieses äußert sich in einer wesentlich erhöhten Aktivierungs-Enthalpie und damit deutlich verringerten Protonenleitfähigkeit.

Während die Protonenleitung in der (pseudo)hexagonalen Ebene gut erklärt werden kann, gibt es noch kein konsistentes Modell für den Mechanismus in der dazu senkrechten Richtung. Die wesentliche Leitungs-komponente kann vermutlich nur ein Protonenaustausch zwischen den  $N(1)H_4^+$ - und  $N(2)H_4^+$ -Tetraedern sein. Hierbei ist eine Beteiligung der  $SO_4^{2-}$ -Tetraeder über  $N-H \cdots O$ -Bindungen (Suzuki & Makita, 1978) wahrscheinlich. Während es in der Ferrophase bei keiner der beteiligten Baugruppen zu Fehlordnung kommt, tritt diese in der Paraphase zumindest bei den Liganden des N1-Atoms auf, wodurch auch die deutlich erhöhte Leitfähigkeit begründet ist. Darüber hinaus bedarf es hier in beiden Phasen der Bildung von Defekten, um Protonenleitung zu ermöglichen. Dieses und der größere Abstand zwischen den beteiligten Baugruppen in  $\vec{c}^*$ -Richtung erklären die deutlich höhere Aktivierungs-Enthalpie im Vergleich zur (pseudo)hexagonalen Ebene. Nähere Aufschlüsse über den genauen Mechanismus, insbesondere über eine eventuelle Beteiligung der H1-Atome, könnten  $^1H$ -NOESY-Experimente liefern (Engelhardt et al., 1999), mit denen sich der Austausch von Wasserstoff-Atomen zwischen verschiedenen Baugruppen und auch der Wasserstoffbrückenbindung nachweisen ließe.

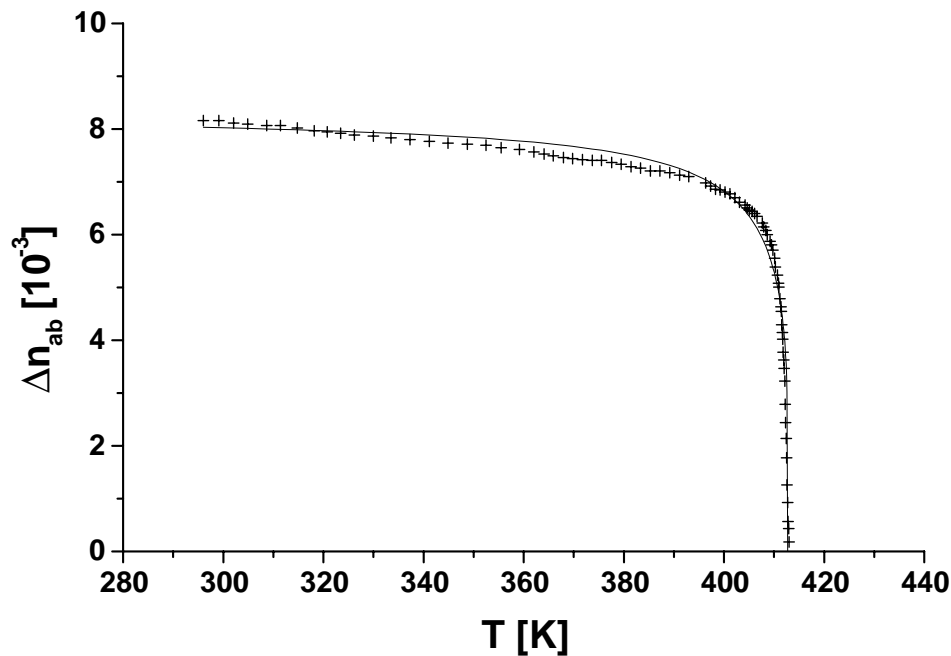
### 7.1.3.2 Morphische Doppelbrechung

Anhand der morphischen Doppelbrechung ist das kritische Verhalten des Systems auf makroskopischer Längenskala zugänglich. Die lineare Kopplung an die ferroelastische Deformation bewirkt, daß die Untersuchung der Doppelbrechung  $\Delta n$  insbesondere für die displazive Komponente der Phasenumwandlung sensitiv ist.

Aus dem temperaturabhängigen Verlauf von  $\Delta n$  wird bei den dotierten Proben deutlich, daß die Substitution von  $NH_4^+$  durch  $Rb^+$  eine schwach ausgeprägte

Renormierung der kritischen Temperatur zu höheren Werten bewirkt. Daher ist davon auszugehen, daß die morphische Doppelbrechung durch das Verhalten der  $(\text{SO}_4\text{HSO}_4)^{3-}$ -Dimere dominiert wird. Der temperaturabhängige Verlauf wird von einem nahezu linearen Abfall bis kurz unterhalb der Phasenumwandlung und einem drastischen Abfall im Temperaturbereich nahe  $T_C$  beherrscht. Beides schlägt sich in dem effektiven kritischen Exponenten  $\beta' = 0.045$  nieder. Dieser äußerst niedrige, nicht-klassische Wert spricht deutlich für einen an Unordnungseffekte gekoppelten Mechanismus der Phasenumwandlung. Der Prototyp für derartige thermische Anomalien ist die *Slater-Instabilität* bei  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Slater, 1941; Motida & Ichikawa, 1989). Das durch den Ordnungsgrad der Protonen dominierte Ordnungsparameterverhalten von KDP wurde von Bastie et al. (1981) erfolgreich mittels eines erweiterten Landau-Ansatzes beschrieben, der einen zusätzlichen temperaturabhängigen Koeffizienten berücksichtigt (vgl. Kap. 3). Es tritt zwar im Verlauf der morphischen Doppelbrechung keine ausgeprägte Diskontinuität auf, diese ist aber beispielsweise bei der Leitfähigkeit deutlich zu beobachten. Demzufolge ergibt sich für einen Phasenübergang 1. Ordnung ein Verlauf des Ordnungsparameters nach Gleichung 3.11, und aus einer Anpassung (Abb. 7.3) erhält man die Parameter  $T_0 = 415.8 \text{ K}$ ,  $T_1 = 411.8 \text{ K}$  und  $\tilde{T} = 8.1 \text{ K}$ .  $T_0$  und  $T_1$  grenzen dabei den Koexistenzbereich von Ferro- und Paraphase ein,  $\tilde{T} = a_0c/b_0^2$  ergibt sich aus den konstanten Vorfaktoren im Landau-Ansatz. Diese durchaus plausiblen Werte und die gute Anpassung insbesondere im Fluktuationbereich kurz unterhalb von  $T_C$  sprechen für eine enge Verwandtschaft der ferroelastischen Phasenumwandlung von Letovizit mit der Slater-Instabilität von KDP.

Parallel zu dem drastischen Abfall der Doppelbrechung ist eine Reorientierung der Domänen durch äußeren Druck (*domain switching*) ebenfalls erst bei Temperaturen kurz unterhalb von  $T_C$  möglich. Ein ursächlicher Zusammenhang mit den Wasserstoffbrückenbindungen in den  $(\text{SO}_4\text{HSO}_4)^{3-}$ -Dimeren liegt nahe. Aufgrund ihrer Bindungsstärke verhindern diese ein Umklappen der beteiligten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraeder und somit die Reorientierung der Domänen. Ermöglicht wird dieses erst durch die Vergrößerung des  $\text{O1-H1}\cdots\text{O1}'$ -Bindungsabstandes, was bei Annäherung an die Paraphase erfolgt. Der starke Einfluß dieses Abstandes auf die physikalischen Eigenschaften der Substanzfamilie  $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$  wird auch anhand der linearen Korrelation mit  $T_C$  deutlich (Ichikawa et al., 1993). Der starke Isotopen-Effekt der kritischen Temperatur und die geänderte Sequenz von Pha-



**Abbildung 7.3:** Morphischen Doppelbrechung der undotierten Probe (+) und Anpassung (—) mit einem erweiterten Landau-Ansatz (Gl. 3.11).

senumwandlungen bei der Substitution von Wasserstoff durch Deuterium (Gesi, 1980) haben ebenfalls hierin ihre Ursachen. Man spricht deshalb auch von einem *geometrischen* Isotopen-Effekt. Die Diskontinuität der  $b$ -Gitterkonstante am Phasenumwandelungspunkt läßt vermuten, daß sich der Abstand der O1–H1···O1'-Bindung, deren Hauptrichtung parallel zu  $\vec{b}$  verläuft, ebenfalls sprunghaft ändert.

### 7.1.3.3 IR-Spektroskopie

Anhand IR-spektroskopischer Messungen ist das kritische Verhalten von Letovizit auf atomarer Längenskala zugänglich. Hier finden sich nebeneinander die beiden effektiven kritischen Exponenten wieder, die in den übrigen Experimenten jeweils nur einzeln zu beobachten waren. Dabei ist auf mikroskopischer Längenskala eine eindeutige Zuordnung zu den einzelnen Baugruppen möglich: Der aus der morphischen Doppelbrechung bekannte Exponent  $\beta' = 0.045$  findet sich hier bei den  $\nu_4$ -Schwingungsmoden von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{HSO}_4^-$  wieder. Folglich korreliert dieses extrem nicht-klassische Verhalten sowohl auf mikroskopischer wie auch auf makroskopischer Längenskala mit dem displaziven Verhalten der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraeder unter Einbeziehung der Wasserstoffbrückenbindung. Die  $\nu_4$ -Schwingungsmode des

$\text{NH}_4^+$ -Tetraeders zeigt mit  $\beta' = 0.13$  ein deutlich abweichendes effektives kritisches Verhalten. Allein dieser nicht-klassische Wert spricht für einen hohen Anteil an Ordnungs/Unordnungskomponenten an der Phasenumwandlung, die mit dieser Untersuchungsmethode als signifikante Orientierungsunordnung der  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder bestimmt werden konnten.

#### 7.1.3.4 Neutronenbeugung

Ein effektives kritisches Verhalten mit  $\beta' = 0.13$  ist mittels Neutronenbeugung am 120-Überstrukturreflex ebenfalls zu finden. Der oberhalb des Umwandlungspunktes bis hin zu  $T_C + 6$  K deutlich sichtbare Precursor-Effekt ist ausschließlich durch Neutronenbeugung, nicht jedoch mit Röntgenbeugung zu beobachten. Daher kann dieser seinen Ursprung nur in der Auslenkung von Wasserstoff-Atomen aus hochsymmetrischen Lagen der Paraphase haben kann. In Analogie zum Bleiphosphat (z.B. Bismayer, 1990) läßt sich hier auf eine Auslenkung der  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder schließen, was die Bildung monokliner Precursor-Cluster noch oberhalb  $T_C$  nach sich zieht. Eine direkte Korrelation des gemessenen Intensitätsverlaufs mit dem Ordnungsgrad der Protonen liegt daher nahe.

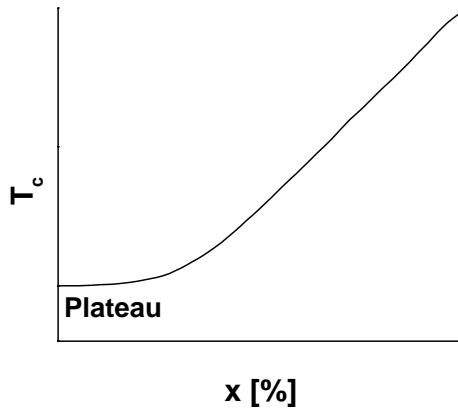
#### 7.1.3.5 Dielektrische Messungen

Die dielektrische Konstante zeigt im temperaturabhängigen Verlauf ein effektives kritisches Verhalten mit  $\beta' \approx 0.04$ . Untersuchungen von Osaka et al. (1980) sprechen dafür, daß dieses Verhalten stark vom O1–O1'-Abstand zwischen den  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraedern geprägt wird. Ein Einfluß der  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, so daß hier möglicherweise die ursächlichen Beiträge für den beobachteten Precursor-Effekt zu finden sind.

## 7.2 Rb-dotierte Kristalle

Mittels Röntgen-Strukturanalyse konnte bei allen untersuchten Rb-dotierten Kristallen die Raumgruppe  $A12/a1$  ( $= C12/c1$ ) bestätigt werden. Mit steigendem Dotierungsgrad zeigt sich eine Annäherung der Gitterkonstanten an die Werte von reinem  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  und parallel hierzu eine lineare Verringerung des O1–H1 $\cdots$ O1'-Abstandes. Der damit verknüpfte Anstieg in der Bindungsenergie





**Abb. 7.4:** Schematisches Diagramm zur Verdeutlichung des Plateau-Effektes bei geringen Defektkonzentrationen  $x$  (Salje, 1995).

der Wasserstoffbrücke spricht aus energetischer Sicht für eine Erhöhung der Phasenumwandlungstemperatur  $T_C$ . Dem steht die gleichzeitige Verringerung der ferroelastischen Deformation entgegen, von der man eher auf eine Verringerung von  $T_C$  schließen würde. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Rb-Verbindungen konkurrieren beide Effekte dahingehend, daß  $T_C$  zu höheren Werten renormiert wird. Zu stärkeren Dotierungsgraden hin muß hingegen der zweite Effekt an Einfluß gewinnen, da die Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  mit  $T_C=329$  K (Ichikawa, 1978) deutlich unterhalb der von Letovizit ( $T_C=413$  K) liegt. Eine intermediäre Phase zwischen den beiden Rb- bzw.  $\text{NH}_4$ -reichen Verbindungen kann nicht ausgeschlossen werden.

Das kritische Verhalten der Rb-dotierten Mischkristalle zeigt im Doppelbrechungsexperiment bei der Phasenumwandlungstemperatur eine deutliche Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. Dieses Verhalten läßt sich auf die Bildung von zufällig verteilten Defektaggregate zurückzuführen. Diese erzeugen ein lokales, inhomogenes Verzerrungsfeld, das ähnlich dem langreichweitigen, ferroelastischen Verzerrungsfeld an den Ordnungsparameter koppelt (Salje, 1993). Infolgedessen kommt es zu der beobachteten Renormierung der kritischen Temperatur  $T_C^*$ , für die im vorliegenden Falle einer bilinearen Kopplung der Felder gilt:

$$T_C^* = T_C - \int \left\{ \xi \frac{1}{r} e^{-r/r_c} \psi(\theta, \phi) \right\} dV \quad (7.1)$$

Hierbei sind  $T_C$  die kritische Temperatur der reinen Substanz,  $\xi$  die Kopplungskonstante,  $r_c$  die Korrelationslänge des Ordnungsparameters und  $\psi(\theta, \phi)$  die Orientierungsfunktion des Defektfeldes. Bei geringen Defektkonzentrationen zeigt sich noch keine Überlappung von Defektfeldern, so daß es aufgrund der fehlenden Wechselwirkung zwischen den Defekten zunächst nur zu einer schwachen,

nicht-linearen Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur von der Defektkonzentration kommt (Abb. 7.4). Dieser Plateau-Effekt (Salje, 1995) ist auch hier bei geringen Dotierungsgraden zu beobachten (Abb. 6.2, S. 20).

### 7.3 Ordnungsparameter

Anhand der vorliegenden experimentellen Ergebnisse wird die Verknüpfung der ferroelastischen Instabilität von Letovizit mit zwei unterschiedlichen effektiven kritischen Exponenten deutlich. Diese treten dabei sowohl auf makroskopischer wie auch auf mikroskopischer Längenskala auf:  $\beta' = 0.045$  ist mit dem kritischen Verhalten der morphischen Doppelbrechung, der Dielektrizitätskonstante sowie der  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ -Schwingungsmode korreliert. Diese drei Meßmethoden „sehen“ übereinstimmend das durch die O1–H1 $\cdots$ O1'-Bindung dominierte Verhalten der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraeder. Mit  $\beta' = 0.13$  läßt sich andererseits das kritische Verhalten der integrierten Intensität des 120-Überstrukturefflexes, der Leitfähigkeit sowie der  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungsmode beschreiben. Diesen drei Methoden ist gemein, daß sie den Einfluß von Protonen bzw. deren Unordnung widerspiegeln.

Ein entsprechendes, selbstkonsistentes thermodynamisches Modell wurde von Salejda & Dzhavadov (1990a,b) formuliert: Vom Standpunkt der Symmetrierniedrigung aus ist der Phasenübergang wie bei Bleiphosphat *improper ferroelastisch* und transformiert wie die irreduzible Darstellung des Wellenvektors  $G_{K_4=b_3/2}$  (L-Punkt). Anders als beim Bleiphosphat ist die Symmetrierniedrigung jedoch bei Letovizit mit einer Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Wasserstoff-Positionen verbunden. Gerade diese Ordnungs-/Unordnungs-Komponente wird im Rahmen eines reinen Zonenrandübergangs nicht für alle H1-Positionen korrekt behandelt. Eine korrekte Beschreibung ist jedoch gegeben, wenn der Phasenübergang durch irreduzible Darstellungen induziert wird, die sowohl dem Wellenvektor  $G_{K_4=b_3/2}$  als auch  $G_{K=0}$  ( $\Gamma$ -Punkt) entsprechen. Im Rahmen einer Molekularfeld-Näherung (Salejda & Dzhavadov, 1990b), in die die Ordnung des H1-Atoms korrekt eingeht, erhält man für die freie Energie  $F$  des Systems:

$$F_{\text{MFA}} = -T \ln \mathcal{Z} + \gamma_{\Gamma} \eta_{\Gamma}^2 + \gamma_{\text{L}} \eta_{\text{L}}^2$$

Die Zustandssumme  $\mathcal{Z}$  berücksichtigt die unterschiedlichen Konfigurationen der Protonen-Anordnungen und repräsentiert daher die kurzreichweitigen Proton-

Proton-Wechselwirkungen.  $\gamma_{\Gamma}$  und  $\gamma_{\text{L}}$  sind die mit den Ordnungsparametern  $\eta_{\Gamma}$  und  $\eta_{\text{L}}$  verknüpften Parameter des Molekularfeldes, die die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Protonen beschreiben. Die mittlere Besetzung der Wasserstoffbrückenbindungen ist hier eine Funktion der beiden Ordnungsparameter. Der Einfluß von  $\eta_{\text{L}}$  auf den Grad der Unordnung ist dabei wesentlich stärker als der von  $\eta_{\Gamma}$ . Daher reagieren die Leitfähigkeit, die integrierte Intensität des Überstruktureflexes und die  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungsmode empfindlich auf den temperaturabhängigen Verlauf des Ordnungsparameters  $\eta_{\text{L}}$ . Im Gegensatz dazu werden die morphische Doppelbrechung, die Dielektrizitätskonstante und die  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ -Schwingungsmode sehr gut durch die spontane Deformation beschrieben, welche entsprechend  $E_g$  wie der Ordnungsparameter  $\eta_{\Gamma}$  transformiert.  $\eta_{\Gamma}$  ist in diesem Modell der primäre und  $\eta_{\text{L}}$  der sekundäre Ordnungsparameter. Erst die Kopplung beider Ordnungsparameter, die strukturell als Wasserstoffbrückenbindung  $\text{O1-H1}\cdots\text{O1}'$  realisiert ist, führt zu dem in dieser Form beobachteten Phasenübergang 1. Ordnung (Salejda & Dzhavadov, 1990b, Abb. 1, 2).

Untersuchungen mittels  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie (Fechtelkord, 1999; Engelhardt et al., 1999) zeigen bereits ca. 15 K unterhalb von  $T_C$  für das  $\text{NH}_4^+$ -Signal eine deutliche Anomalie beim temperaturabhängigen Verlauf der Halbwertsbreite. Bei den aziden Protonen hingegen zeigt sich eine schwächer ausgeprägte Reaktion auf die Transformation erst direkt bei  $T_C$ . In Übereinstimmung mit obigem Modell ist die treibende Instabilität der gekoppelten Mechanismen daher vermutlich die elastische Anomalie. Der Ordnungs-/Unordnungsmechanismus und damit das Auftreten der Superprotonenleitung in der Paraphase begleiten die Deformation nur als „Nebenprodukt“ der Symmetrieänderung.



# Anhang A

## Ergebnisse der chemischen Analysen

$x_{\text{Lsg.}}$ [mol%]	Rb-Bestimmung		NH <sub>4</sub> -N-Bestimmung		$x$ [mol%]
	$c_{\text{Rb}}$ [ppm]	Verdünnung	$c_{\text{NH}_4\text{-N}}$ [ppm]	Verdünnung	
3	9.77(5)	25	0.64(1)	1000	5.9(1)
3	9.08(2)	25	0.60(1)	1000	5.8(1)
3	9.52(2)	25	0.62(1)	1000	5.9(1)
5	5.38(2)	50	0.40(1)	1000	10.0(3)
5	24.01(8)	2	0.37(1)	200	9.5(3)
5	5.78(2)	50	0.41(1)	1000	10.4(3)
10	9.93(4)	50	0.35(1)	1000	18.7(5)
10	25.8(1)	5	0.40(1)	200	21.0(5)
15	27.73(9)	5	0.40(1)	200	22.3(5)
15	8.55(3)	25	0.56(1)	200	24.0(4)
15	9.48(2)	25	0.63(1)	200	23.6(4)

**Tabelle A.1:** Ergebnisse der naßchemischen Analysen. Angegeben sind die in der verdünnten Lösung gemessenen Konzentrationen. Der Rb-Anteil im Kristall ( $x$ ) ist nach Gleichung 4.1 berechnet.



# Anhang B

## Strukturverfeinerung der Rb-dotierten Kristalle

Die Atomlagen und Temperaturparameter sind in den Tabellen B.2–B.6 aufgeführt. Bei den Rb-dotierten Kristallen konnten die H-Atome nicht auf physikalisch sinnvollen Positionen verfeinert werden. Diese wurden daher aus der Verfeinerung von reinem Letovizit übernommen (Tab. 6.3). Es gelang, die Besetzung der beiden Rb-Lagen vollständig zu verfeinern (Tab. B.1).

Probe	$x_{\text{Lsg.}}$ [%]	$x$ [%]	$x_{\text{Rb1}}$ [%]	$x_{\text{Rb2}}$ [%]
Rb5	0.5	0.6(2)	1.1(2)	0.3(2)
Rb10	1.0	1.7(2)	2.6(2)	1.2(2)
Rb30	3.0	3.9(2)	5.2(2)	3.3(2)
Rb50	5.0	12.0(2)	15.3(2)	10.4(2)
Rb70	7.0	15.9(2)	20.2(2)	13.7(2)
Rb100a	10.0	21.2(2)	26.8(2)	18.4(2)
Rb100b	10.0	19.2(2)	24.4(2)	16.6(2)
Rb150a	15.0	31.8(2)	39.1(2)	28.1(2)
Rb150b	15.0	31.8(2)	39.1(2)	28.1(2)
Rb150c	15.0	30.4(2)	37.9(2)	26.6(2)

**Tabelle B.1:** Rb-Konzentration in der wässrigen Lösung ( $x_{\text{Lsg.}}$ ), im Kristall ( $x$ ) sowie Besetzung der Lagen Rb1 und Rb2 ( $x_{\text{Rb1}}$  bzw.  $x_{\text{Rb2}}$ ).

Probe	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
Rb5	S	0.88580(2)	0.21846(7)	0.03864(4)	309(3)	256(3)	289(3)	0(1)	54(2)	-32(1)
	N1	0	0.2695(3)	-0.25	360(10)	370(10)	340(10)	0	36(8)	0
	Rb1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	N2	0.8011(1)	0.7245(3)	0.8469(2)	460(10)	320(10)	370(10)	-8(6)	62(7)	-74(6)
	Rb2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98573(8)	0.1851(3)	0.0576(2)	277(6)	530(10)	527(8)	22(6)	51(5)	-13(5)
	O2	0.8498(1)	0.2233(3)	0.8947(1)	445(8)	615(10)	307(7)	-15(6)	24(6)	71(6)
	O3	0.8712(1)	0.4336(2)	0.1015(1)	503(7)	345(7)	586(8)	-168(6)	66(6)	-26(6)
O4	0.8510(1)	0.0272(2)	0.1022(1)	447(7)	374(7)	670(10)	181(7)	209(6)	-11(6)	
Rb10	S	0.88578(2)	0.21847(6)	0.03866(4)	293(2)	276(2)	269(3)	5(5)	54(2)	-33(1)
	N1	0	0.2688(3)	-0.25	320(10)	400(10)	300(10)	0	27(7)	0
	Rb1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	N2	0.8013(1)	0.7252(2)	0.8468(1)	430(10)	351(8)	360(10)	4(5)	78(6)	-73(5)
	Rb2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98550(7)	0.1851(2)	0.0574(1)	271(6)	546(8)	496(8)	10(6)	40(5)	-22(4)
	O2	0.8497(1)	0.2237(2)	0.8946(1)	433(7)	638(8)	252(7)	-9(5)	17(5)	68(6)
	O3	0.87117(8)	0.4334(2)	0.1014(1)	498(7)	363(7)	541(8)	-167(6)	62(6)	-19(5)
O4	0.85098(8)	0.0270(2)	0.1019(1)	433(6)	380(6)	640(10)	185(6)	214(6)	-10(5)	

Tabelle B.2: Ergebnisse der Verfeinerung der Proben Rb5 und Rb10.



Probe	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
<b>Rb30</b>	S	0.88576(2)	0.21850(7)	0.03862(3)	294(2)	304(3)	291(3)	1(1)	51(1)	-33(1)
	N1	0	0.272(2)	-0.25	321(8)	410(15)	319(8)	0	40(5)	0
	Rb1	0	0.261(5)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.8005(5)	0.723(1)	0.8427(6)	430(15)	360(10)	290(25)	-23(15)	30(15)	-80(10)
	Rb2	0.807(2)	0.734(5)	0.863(3)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98538(7)	0.1849(2)	0.0574(1)	261(5)	573(8)	517(7)	20(6)	46(4)	-29(4)
	O2	0.84969(8)	0.2236(2)	0.8946(1)	430(6)	660(10)	285(6)	-13(5)	22(5)	64(5)
	O3	0.87117(7)	0.4330(2)	0.1017(1)	492(6)	391(7)	566(7)	-158(6)	64(5)	-33(5)
O4	0.85088(7)	0.0274(2)	0.1020(1)	431(6)	413(7)	651(7)	172(6)	205(5)	-16(5)	
<b>Rb50</b>	S	0.88563(3)	0.21867(8)	0.03839(4)	275(3)	272(4)	258(3)	0(1)	51(2)	-32(1)
	N1	0	0.269(3)	-0.25	271(6)	370(7)	277(6)	0	48(4)	0
	Rb1	0	0.265(2)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.800(1)	0.723(2)	0.846(1)	390(20)	320(10)	319(8)	-2(5)	65(10)	-82(8)
	Rb2	0.806(1)	0.730(2)	0.849(1)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98532(8)	0.1847(3)	0.0573(1)	240(6)	530(10)	488(8)	27(7)	36(5)	-36(6)
	O2	0.8496(1)	0.2245(3)	0.8945(1)	401(8)	590(10)	259(7)	-5(5)	9(6)	62(6)
	O3	0.8711(1)	0.4328(2)	0.1018(1)	472(7)	350(8)	515(7)	-148(6)	64(6)	-35(6)
O4	0.85080(8)	0.0270(2)	0.1012(1)	404(7)	360(8)	597(8)	152(6)	182(6)	-16(6)	

Tabelle B.3: Ergebnisse der Verfeinerung der Proben Rb30 und Rb50.

Probe	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
<b>Rb70</b>	S	0.88556(3)	0.21875(7)	0.03834(3)	237(3)	243(3)	240(3)	1(1)	44(2)	-32(1)
	N1	0	0.275(3)	-0.25	232(5)	340(10)	267(5)	0	42(3)	0
	Rb1	0	0.262(1)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.800(1)	0.725(2)	0.847(1)	360(10)	295(6)	304(5)	4(2)	64(6)	-72(6)
	Rb2	0.8059(6)	0.729(2)	0.8477(8)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98527(8)	0.1847(2)	0.0577(1)	210(6)	506(8)	466(7)	42(6)	29(5)	-41(5)
	O2	0.8493(1)	0.2246(2)	0.8937(1)	353(7)	566(8)	238(6)	-12(4)	12(5)	56(6)
	O3	0.87089(8)	0.4334(2)	0.1015(1)	434(7)	322(7)	486(6)	-144(5)	62(5)	-35(6)
O4	0.85050(8)	0.0266(2)	0.1009(1)	366(6)	329(7)	569(7)	151(6)	181(5)	-11(5)	
<b>Rb100a</b>	S	0.88552(3)	0.21887(6)	0.03820(3)	277(3)	273(2)	243(2)	1(1)	42(2)	-32(1)
	N1	0	0.277(3)	-0.25	274(4)	373(7)	274(4)	0	38(2)	0
	Rb1	0	0.2623(8)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.803(1)	0.727(2)	0.846(1)	421(6)	329(4)	301(5)	5(2)	57(3)	-68(2)
	Rb2	0.8043(5)	0.727(1)	0.8484(6)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98568(8)	0.1848(2)	0.0575(1)	242(7)	554(8)	454(6)	31(5)	28(5)	-36(5)
	O2	0.8494(1)	0.2253(2)	0.8936(1)	387(8)	580(7)	248(6)	-9(4)	13(5)	56(5)
	O3	0.8710(1)	0.4333(2)	0.1017(1)	476(7)	352(6)	487(6)	-142(5)	67(5)	-31(5)
O4	0.85036(8)	0.0263(2)	0.1004(1)	399(6)	366(6)	558(7)	138(5)	178(5)	-10(5)	

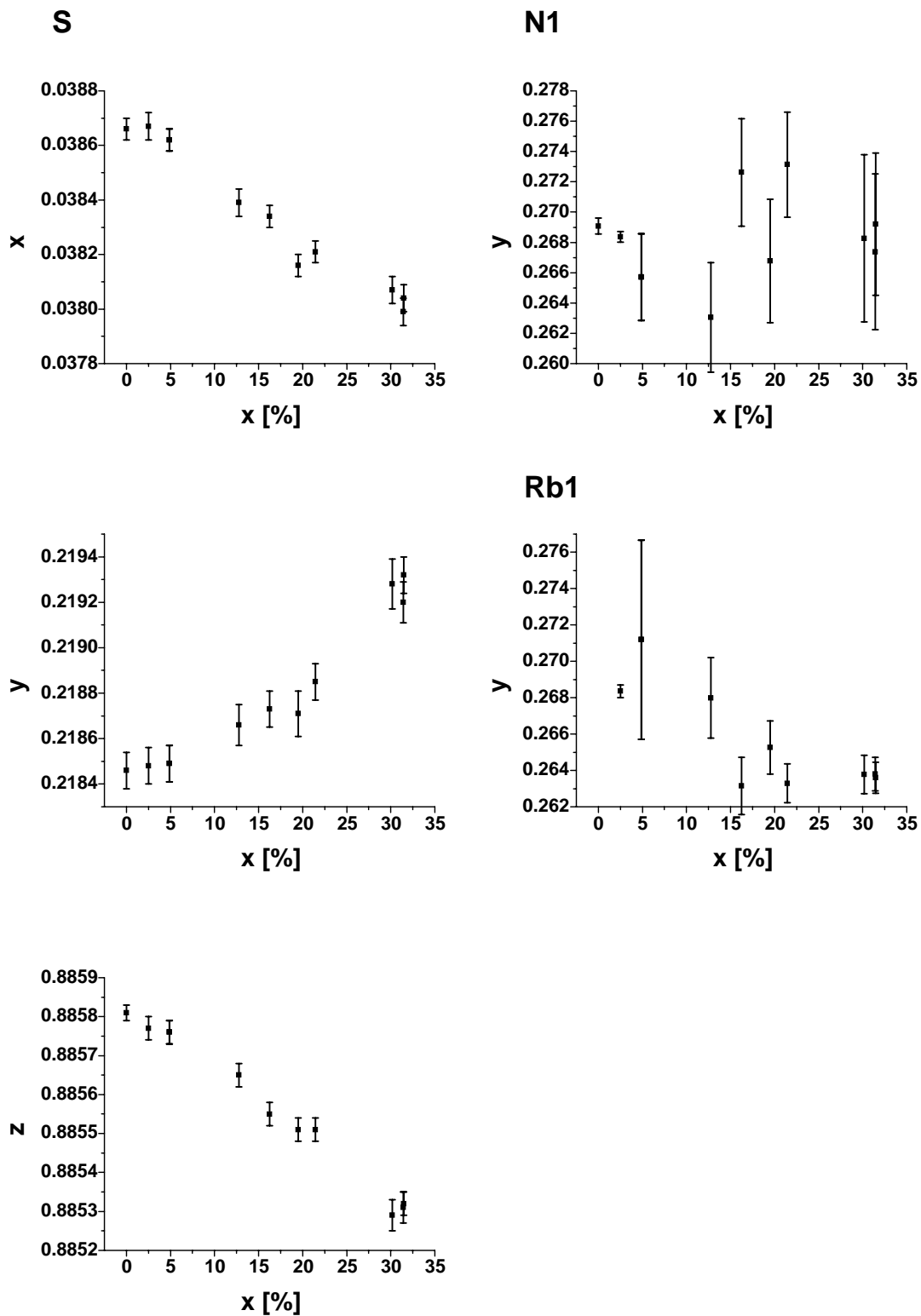
Tabelle B.4: Ergebnisse der Verfeinerung der Proben Rb70 und Rb100a.

Probe	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
<b>Rb100b</b>	S	0.8855(3)	0.2187(1)	0.03819(4)	270(3)	274(4)	258(3)	1(1)	52(2)	-33(1)
	N1	0	0.271(3)	-0.25	265(5)	380(7)	297(5)	0	52(3)	0
	Rb1	0	0.264(1)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.802(1)	0.726(2)	0.843(1)	415(8)	329(6)	315(8)	4(4)	64(6)	-67(4)
	Rb2	0.8046(6)	0.728(1)	0.8499(7)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98554(8)	0.1847(3)	0.0570(1)	246(7)	540(10)	471(7)	24(6)	38(5)	-36(6)
	O2	0.8496(1)	0.2252(3)	0.8937(1)	381(7)	570(10)	269(7)	-9(5)	18(5)	60(6)
	O3	0.8710(1)	0.4330(3)	0.1017(1)	469(7)	339(8)	504(7)	-144(6)	64(6)	-31(7)
O4	0.8504(1)	0.0262(3)	0.1007(1)	398(7)	360(10)	576(8)	144(6)	175(6)	-10(6)	
<b>Rb150a</b>	S	0.88536(3)	0.21922(7)	0.03801(4)	261(3)	262(3)	237(3)	5(1)	49(2)	-30(1)
	N1	0	0.272(4)	-0.25	249(3)	355(5)	259(3)	0	42(2)	0
	Rb1	0	0.2631(7)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.802(1)	0.728(3)	0.847(2)	402(6)	309(4)	288(4)	4(2)	61(3)	-68(2)
	Rb2	0.8049(4)	0.7276(8)	0.8478(4)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98569(8)	0.1842(2)	0.0570(1)	249(6)	526(8)	440(7)	41(6)	37(5)	-26(5)
	O2	0.8493(1)	0.2263(2)	0.8934(1)	378(7)	520(8)	225(6)	-6(5)	22(5)	50(5)
	O3	0.8707(1)	0.4330(2)	0.1022(1)	471(7)	328(7)	444(7)	-124(6)	63(5)	-36(6)
O4	0.84999(8)	0.0260(2)	0.0998(1)	378(6)	338(6)	514(7)	133(6)	161(5)	-18(5)	

Tabelle B.5: Ergebnisse der Verfeinerung der Proben Rb100b und Rb150a.

Probe	Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $10^{-4} \text{ \AA}^2$ ]
Rb150b	S	0.88534(3)	0.21931(7)	0.03804(4)	250(2)	244(2)	246(2)	5(1)	49(1)	-30(1)
	N1	0	0.277(4)	-0.25	244(3)	336(6)	270(3)	0	40(2)	0
	Rb1	0	0.2624(6)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.802(1)	0.729(3)	0.845(1)	394(5)	294(3)	296(4)	5(2)	57(3)	-66(2)
	Rb2	0.8049(4)	0.7272(8)	0.8483(4)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.98576(8)	0.1849(3)	0.0575(1)	219(6)	524(8)	456(7)	39(6)	40(5)	-28(5)
	O2	0.8495(1)	0.2265(2)	0.8937(1)	361(7)	508(8)	252(6)	-1(5)	24(5)	47(5)
	O3	0.8709(1)	0.4334(2)	0.1022(1)	453(7)	322(7)	467(7)	-132(6)	60(5)	-44(6)
O4	0.85004(8)	0.0260(2)	0.0999(1)	362(6)	327(6)	533(7)	134(6)	164(5)	-17(5)	
Rb150c	S	0.88532(4)	0.2193(1)	0.03809(5)	262(3)	266(4)	258(3)	4(2)	50(2)	-31(2)
	N1	0	0.271(5)	-0.25	257(4)	366(4)	281(3)	0	54(2)	0
	Rb1	0	0.263(1)	-0.25	"	"	"	"	"	"
	N2	0.800(1)	0.728(3)	0.847(2)	390(10)	307(5)	308(4)	4(2)	71(4)	-64(4)
	Rb2	0.8056(4)	0.727(1)	0.8478(5)	"	"	"	"	"	"
	O1	0.9855(1)	0.1843(3)	0.0572(2)	235(8)	540(10)	480(10)	32(8)	39(6)	-37(7)
	O2	0.8493(1)	0.2262(3)	0.8932(1)	370(10)	530(10)	241(8)	-2(6)	18(6)	45(7)
	O3	0.8708(1)	0.4330(3)	0.1024(2)	460(10)	340(10)	476(8)	-129(7)	55(7)	-36(8)
O4	0.8501(1)	0.0266(3)	0.1001(2)	381(8)	340(10)	530(10)	132(7)	162(7)	-12(7)	

Tabelle B.6: Ergebnisse der Verfeinerung der Proben Rb150b und Rb150c.



**Abbildung B.1:** Atomlagen von S, N1 und Rb1 in Abhängigkeit des Rb-Anteils. Da N1 und Rb1 auf einer speziellen Lage liegen ( $4e: 0, y, 1/4$ ), ist jeweils nur die  $y$ -Koordinate angegeben.

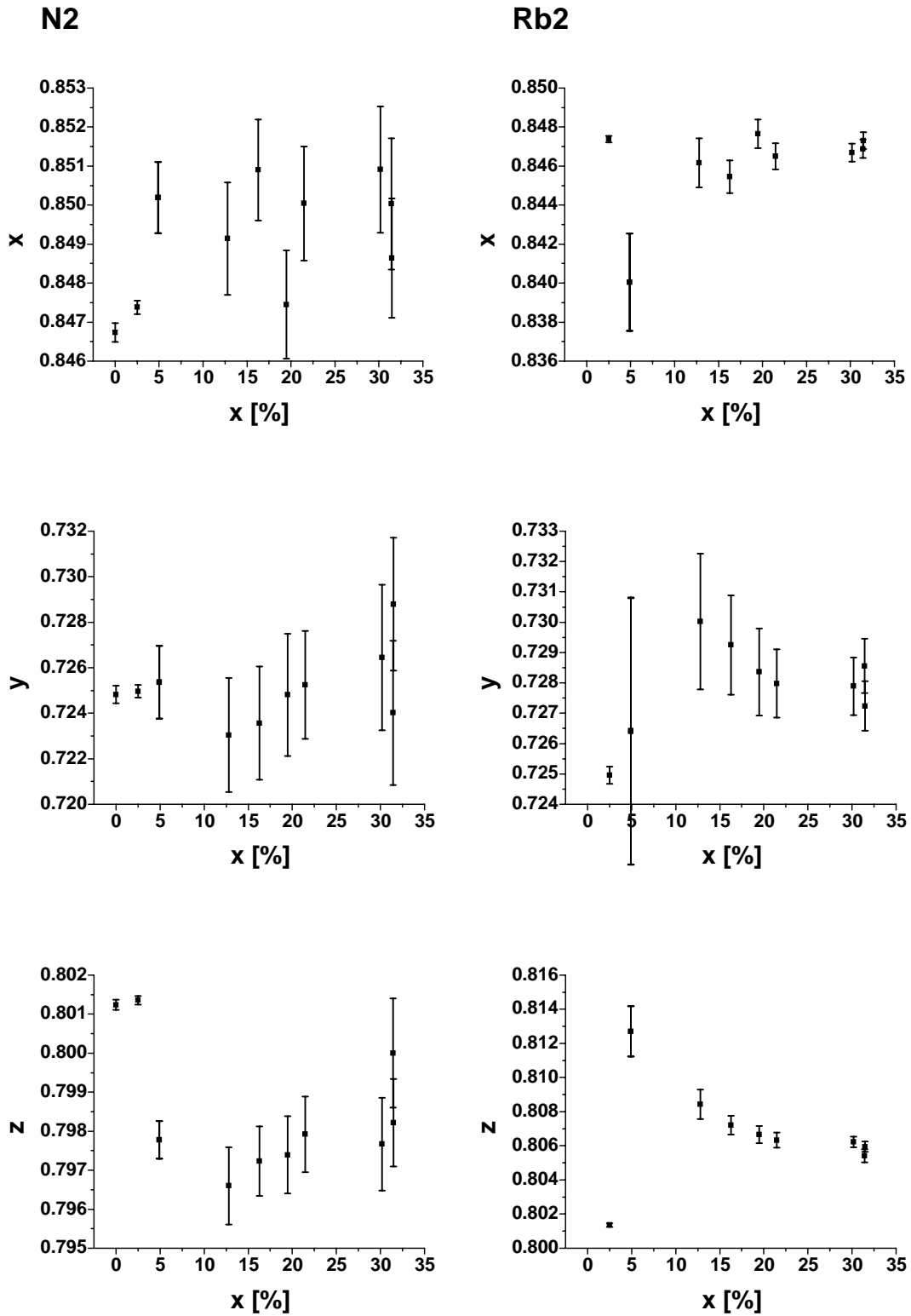


Abbildung B.2: Atomlagen von N2 und Rb2 in Abhängigkeit des Rb-Anteils.

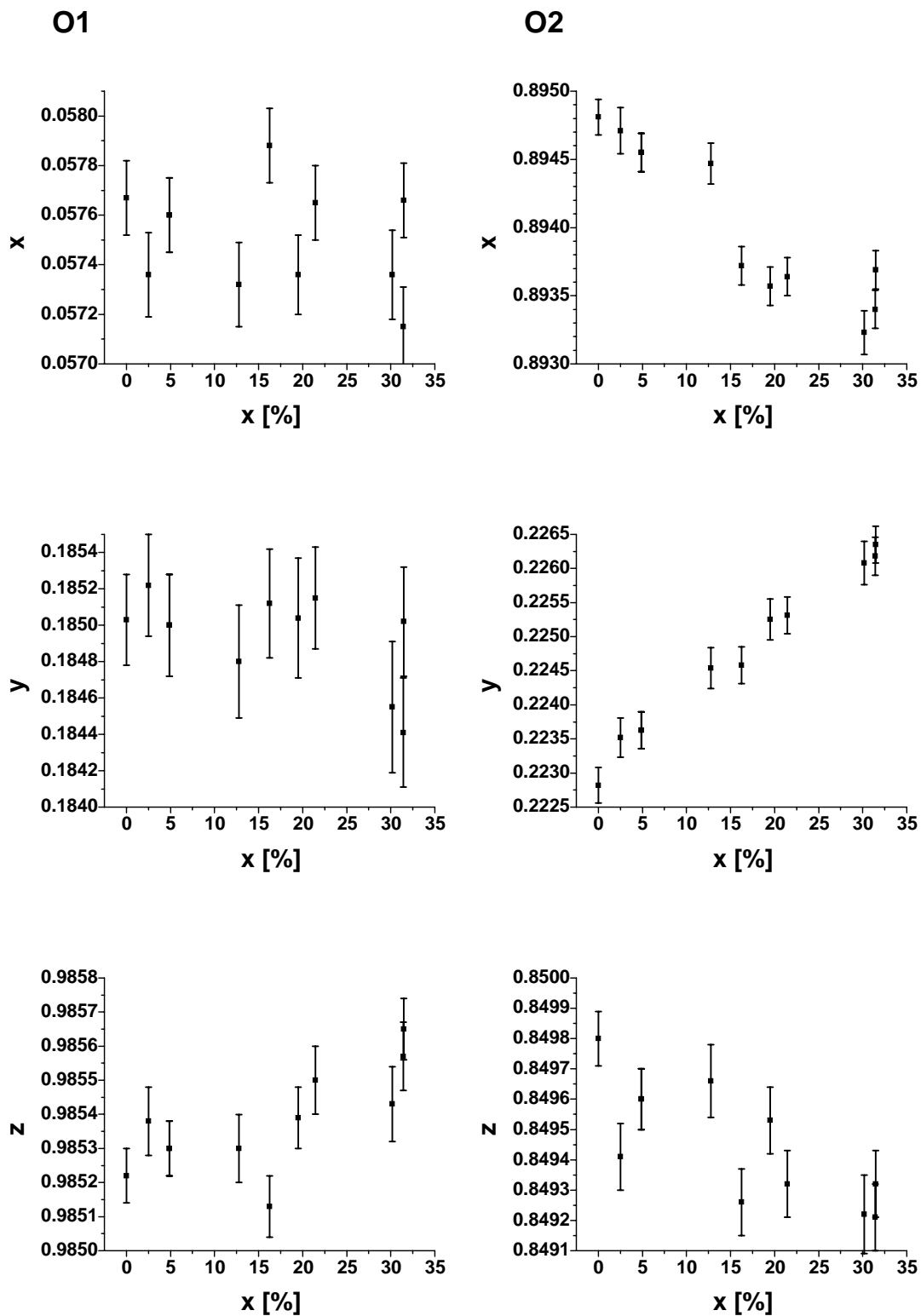


Abbildung B.3: Atomlagen von O1 und O2 in Abhängigkeit des Rb-Anteils.

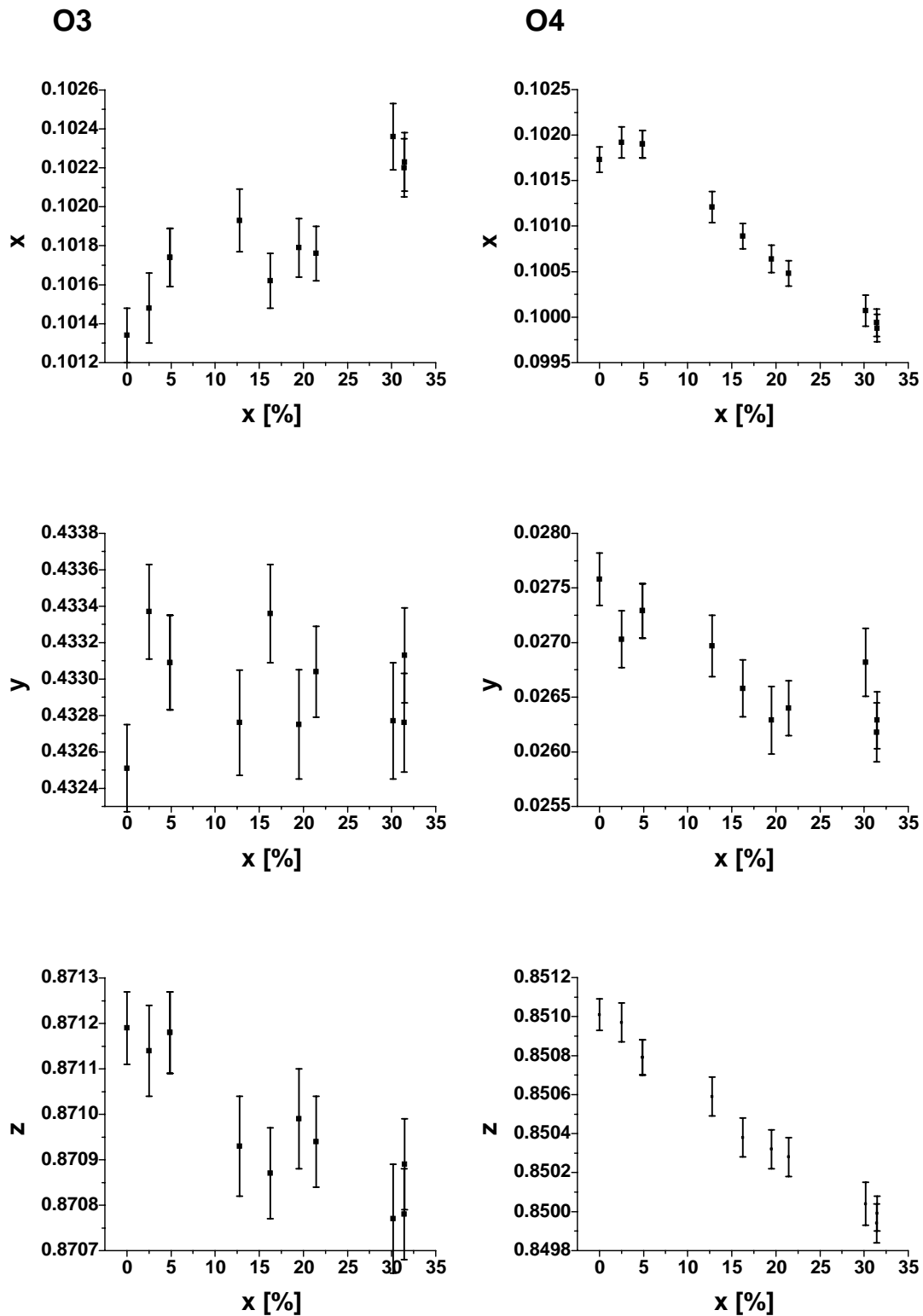


Abbildung B.4: Atomlagen von O3 und O4 in Abhängigkeit des Rb-Anteils.



# Literaturverzeichnis

- Adams, D. M. & D. C. Neumann (1970): *Tables for Factor Group and Point Group Analysis*. Beckman.
- Aizu, K. (1969): Possible species of “ferroelastic” crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**(2), 387.
- Aizu, K. (1970): Determination of the state parameters and formulation of spontaneous strain for ferroelastics. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**(3), 706.
- Baranov, A. I., I. P. Makarova, L. A. Muradyan, A. V. Tregubchenko, L. A. Shuvalov & V. I. Simonov (1987): Phase transitions and proton conductivity in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystals. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **32**(3), 400.
- Baranov, A. I., B. V. Merinov, A. V. Tregubchenko, V. P. Khiznichenko, L. A. Shuvalov & N. M. Shchagina (1989): Fast proton transport in crystals with a dynamically disordered hydrogen bond network. *Solid State Ionics*, **36**, 279.
- Bastie, P., M. Vallade, C. Vettier, C. M. E. Zeyen & H. Meister (1981): Neutron diffractometry investigation of the tricritical point of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . *J. Physique*, **42**, 445.
- Becker, R. (1985): *Theorie der Wärme*. Springer Verlag.
- Bismayer, U. (1990): Hard mode Raman spectroscopy and its application to ferroelastic and ferroelectric phase transitions. *Phase Transit.*, **27**, 211.
- Bismayer, U. & E. K. H. Salje (1981): Ferroelastic phases in  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ; X-ray and optical experiments. *Acta Cryst. A*, **37**, 145.

- Bismayer, U., E. K. H. Salje, A. M. Glazer & J. Cosier (1986): Effect of strain-induced order-parameter coupling on the ferroelastic behaviour of lead phosphate-arsenate. *Phase Transit.*, **6**, 129.
- Böhm, H. (1995): A heating device for four-circle diffractometers. *J. Appl. Cryst.*, **28**, 357.
- Bronowska, W., V. Videnova-Adrabinska & A. Pietraszko (1995): Structure analysis of  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  mixed crystals at 180 K. *Ferroelectrics*, **172**, 411.
- Bruce, A. D. (1980): Structural phase transitions. II. Static critical behaviour. *Advances in Physics*, **29**(1), 111.
- Bruce, A. D. & R. A. Cowley (1980): Structural phase transitions. III. Critical dynamics and quasi-elastic scattering. *Advances in Physics*, **29**(1), 218.
- Burnham, C. W. (1991): *LCLSQ - Least Squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters*.
- Chandra, S. (1981): *Superionic Solids: Principles and Applications*. North-Holland Publishing Company.
- Colomban, P., Herausgeber (1992): *Proton Conductors: solids, membranes, and gels; materials and devices*. Cambridge University Press.
- Cowley, R. A. (1980): Structural phase transitions. I. Landau theory. *Advances in Physics*, **29**(1), 1.
- DIN 38 406-5 (1983): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5)*. Deutsches Institut für Normung e. V.
- Engelhardt, A., L. Schwalowsky, M. Fechtelkord & U. Bismayer (1999): An NMR spectroscopic study of Letovicite: The local order parameter. *Z. Krist. Suppl. Issue*, **16**, 183.
- Fateley, W. G., F. R. Dolish, N. T. McDavitt & F. F. Bentley (1972): *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: Correlation Method*. Wiley.

- Fechtelkord, M. (1999): Private Mitteilung über  $^1\text{H}$ -MAS NMR-spektroskopische Messungen an Letovizit.
- Fortier, S., M. E. Fraser & R. D. Heyding (1985): Structure of trirubidium hydrogenbis(sulphate),  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Acta Cryst. C*, **41**, 1139.
- Gebhardt, W. & U. Krey (1980): *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Friedr. Vieweg & Sohn.
- Gervais, F., B. Piriou & F. Cabannes (1972): Anharmonicity of infrared vibration modes in beryl. *phys. stat. sol. (b)*, **51**, 701.
- Gesi, K. (1976): Dielectric study on the phase transitions in triammonium hydrogen disulphate  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *phys. stat. sol. (a)*, **33**, 479.
- Gesi, K. (1980): Dielectric study of the phase transitions in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  at low temperatures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(6), 1051.
- Gesi, K. & K. Ozawa (1977): Pressure-temperature phase diagram of triammonium hydrogen disulphate  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**(2), 570.
- Giddy, A. P., M. T. Dove & V. Heine (1989): What do Landau free energies really look like for structural phase transitions? *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 8327.
- Gmelin (1936): *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 23-24-25. Verlag Chemie, 8. Auflage.
- Gossner, B. (1904): Untersuchung polymorpher Körper. *Z. Krist.*, **38**, 110.
- Hahn, T., Herausgeber (1983): *International Tables for Crystallography*, Band A. D. Reidel Publishing Company.
- Ichikawa, M. (1978): Phase transitions in trirubidium hydrogen disulphate  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**(1), 355.
- Ichikawa, M., T. Gustafsson & I. Olovsson (1993): Linear relation between transition temperature and H-bond distance in  $\text{M}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -type crystals (M=K, Rb, Cs) with 0-dimensional H-bond network. *Solid State Commun.*, **87**(4), 349.

- Ichikawa, M., T. Gustafsson & I. Olovsson (1994): Structure and phase transition in  $M_3H(SeO_4)_2$ -type crystals. *Ferroelectrics*, **159**, 73.
- Keppler, U. (1970): Die Struktur der Tieftemperaturform des Bleiphosphates,  $Pb_3(PO_4)_2$ . *Z. Krist.*, **132**, 228.
- Kittel, C. (1989): *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg.
- Krishna Rao, K. V., S. V. Nagender Naidu & K. Satyanarayana Murthy (1968): Precision lattice parameters and thermal expansion of calcite. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 245.
- Landau, L. (1937a): Zur Theorie der Phasenumwandlungen (I). *Physikal. Zeitschr. der Sowjetunion*, **11**, 26.
- Landau, L. (1937b): Zur Theorie der Phasenumwandlungen (II). *Physikal. Zeitschr. der Sowjetunion*, **11**, 545.
- Landau, L. D. & E. M. Lifschitz (1987): *Statistische Physik, Teil 1*, Band 5 von *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Akademie-Verlag Berlin.
- Leclaire, A., M. Ledéseret & J. C. Monier (1985): Structure du disulphate acide de triammonium. Une redétermination. Relations des chaînes de liaisons hydrogène avec la morphologie et la conductivité électrique. *Acta Cryst. B*, **41**, 209.
- Lines, M. E. & A. M. Glass (1977): *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*. Clarendon Press.
- Łukaszewicz, K., A. Pietraszko & M. A. Augustyniak (1993): Structure of  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  in high-temperature phases I and II. *Acta Cryst. C*, **49**, 430.
- KFA Jülich (1986): *Experimentiereinrichtungen im Forschungsreaktor und im Neutronenleiterlabor*. Kernforschungsanlage Jülich GmbH.
- Merinov, B. V. (1996): Mechanism of proton transport in compounds having a dynamically disordered hydrogen bond network. *Solid State Ionics*, **84**, 89.
- Merinov, B. V. (1997): Localization of hydrogen atoms in protonic conductors with a dynamically disordered network of hydrogen bonds: Effect of anomalous manifestation of hydrogen atoms on electron density maps. *Crystallogr. Rep.*, **42**(6), 906.

- Merinov, B. V. & L. A. Shuvalov (1992): Structural aspects of proton conductivity. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **37**(2), 211.
- Motida, K. & M. Ichikawa (1989): Microscopic interpretation of the Slater model of phase transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -type crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**(8), 2810.
- Osaka, T., Y. Makita & K. Gesi (1980): Dielectric studies on the phase transitions of  $\{(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2\}_{1-x}\{(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2\}_x$  system – Ferroelectricity in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  -. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**(2), 593.
- Paulmann, C., U. Bismayer & M. Aroyo (1997): Precursors in lead phosphate-type ferroelastics: Diffuse x-ray scattering, group theory and modelling. *Phase Transit.*, **67**, 1.
- Plakida, N. M. & W. Salejda (1988): The improper ferroelastic phase transition in superionic  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystals. *phys. stat. sol. (b)*, **148**, 473.
- Radescu, S., I. Etxebarria & J. M. Pérez-Mato (1995): The Landau free energy of the three-dimensional  $\Phi^4$  model in wide temperature intervals. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 585.
- Röwer, R.-W. (1997): *Phasenumwandlungen in dotierten Ferroelastika des Bleiphosphat-Typs*. Dissertation, Universität Hannover.
- Röwer, R.-W., U. Bismayer, W. Morgenroth & B. Güttler (1997): Ferroelastic phase transition, domain pattern and metastability in diluted lead phosphate-type crystals. *Solid State Ionics*, **101–103**, 585.
- Salejda, W. & N. A. Dzhavadov (1990a): Phase transition in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -type crystals I. The symmetry analysis of proton ordering. *phys. stat. sol. (b)*, **158**, 119.
- Salejda, W. & N. A. Dzhavadov (1990b): Phase transition in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -type crystals II. The molecular field approximation. *phys. stat. sol. (b)*, **158**, 475.
- Salje, E. K. H. (1993): *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*. Cambridge University Press. Student edition.

- Salje, E. K. H. (1995): Chemical mixing and structural phase transitions: the plateau effect and oscillatory zoning near surfaces and interfaces. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 791.
- Salje, E. K. H. & U. Bismayer (1997): Hard mode spectroscopy: The concept and applications. *Phase Transit.*, **63**, 1.
- Salje, E. K. H. & V. Devarajan (1986): Phase transitions in systems with strain-induced coupling between two order parameters. *Phase Transit.*, **6**, 235.
- Sapriel, J. (1975): Domain-wall orientations in ferroelastics. *Phys. Rev. B*, **12**(11), 5128.
- Sekanina, J. (1932): Letovicit, ein neues Mineral und seine Begleiter. *Z. Krist.*, **83**, 117.
- Sheldrick, G. (1997): *The SHELX-97 Manual*.
- Slater, J. C. (1941): Theory of the transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . *J. Chem. Phys.*, **9**, 16.
- Srivastava, J. P., A. Kulshreshtha, W. Kullmann & H. Rauh (1988): A study of far-infrared reflectivity and Raman spectra of the phases of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 4669.
- Stasyuk, I. V., N. Pavlenko & B. Hilczer (1997): Proton ordering model of superionic phase transition in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  crystal. *Phase Transit.*, **62**(3), 135.
- Suzuki, S. & Y. Makita (1978): The crystal structure of triammonium hydrogen disulphate,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Acta Cryst. B*, **34**, 732.
- Tolédano, J. C., L. Pateau, J. Primot, J. Aubrée & D. Morin (1975): Étude dilatométrique de la transition ferroélastique de l'orthophosphate de plomb monocristallin. *Mat. Res. Bull.*, **10**, 103.
- Torrès, J. (1975): Symétrie du paramètre d'ordre de la transition de phase ferroélastique du phosphate du plomb. *phys. stat. sol. (b)*, **71**, 141.
- Weast, R. C., Herausgeber (1990): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., 70. Auflage.

---

Yvon, K., W. Jeitschko & E. Parthé (1977): LAZY PULVERIX, a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.*, **10**, 73.





# Danksagung

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. U. Bismayer herzlich für die Aufnahme in seine (ursprüngliche Ein-Mann-) Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Arbeit. Er stand mir mit Ideen, Rat und Tat zur Seite und war Dank moderner Kommunikationsmöglichkeiten nahezu überall erreichbar. Seine stete Diskussionsbereitschaft hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt Dr. C. Paulmann, der trotz vielfältiger anderer Aufgaben jederzeit ein offenes Ohr hatte und ebenfalls stets für Diskussionen zur Verfügung stand. Viele gemeinsam im Institut verbrachte Abende und Wochenenden haben ihn nicht davor zurückschrecken lassen, die Bürde des Korrekturlesens auf sich zu nehmen. Mit seinen Kenntnissen in Kristallzucht hat sich Dr. R.-W. Röwer quasi als *Geburtshelfer* hervorgetan. Für jegliche fachliche und „technische“ Unterstützung sei ihm ebenfalls recht herzlich gedankt.

Dr. K.-H. Klaska und Dr. G. Adiwidjaja danke ich für viele Anregungen und Tips bei der Probenpräparation sowie die Röntgen-Pulvermessungen. Für die anschließende Diskussionen sei ihnen ebenso gedankt wie Prof. Dr. O. Jarchow, der mir die verschiedenen Röntgenfilmverfahren näherbrachte. Die Messungen am Einkristalldiffraktometer hätten ohne Dr. Adiwidjaja nie das Licht der Welt erblickt. Insbesondere bei den Heizmessungen erwies er sich mit seinem experimentellen *Spieltrieb* als eine verwandte Seele. Ein Dankeschön ebenfalls an Herrn J. Ludwig für die chemischen Analysen.

Prof. Dr. G. Eckold\* und Herrn H. Mitlacher danke ich für die Hilfe bei den Neutronenbeugungsexperimenten am Forschungszentrum Jülich. Für die freundliche Aufnahme am Department of Earth Sciences der University of Cambridge und die Unterstützung bei den infrarotspektroskopischen Messungen gilt mein Dank Prof. Dr. E. Salje und Dr. M. Zhang. Die dielektrischen und Leitfähigkeits-

---

\* jetzt Universität Göttingen

messungen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. A. Baranov an der Russischen Akademie der Wissenschaften (RAS, Moskau) durchgeführt. Für zahlreiche Diskussionen möchte ich mich ebenfalls bei Dr. B. Merinov (RAS, Moskau) und Dr. M. Fechtelkord (Universität Hannover) bedanken.

Schließlich danke ich allen (Ex-)Mitgliedern der Arbeitsgruppe Bismayer sowie den Mitarbeitern des Mineralogisch-Petrographischen Institutes für die vielfältige Unterstützung. Auch meinen „neuen“ Kollegen möchte ich für das fortwährende Interesse an meiner *ungewöhnlichen Freizeitbeschäftigung* danken. Ein besonderer Dank geht an GuG, die mich von meinem ersten Tag in Hamburg an auf eine gewisse Art unter ihre Fittiche genommen haben, und *last but not least* an meine Mutter für die Unterstützung und die Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit.

Teile dieser Arbeit wurden finanziell durch das BMBF (05 647GUA 0) sowie das British Council im Rahmen des ARC-Programms unterstützt.