

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 KH_2PO_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 (η_L und η_Γ) formulieren. Die zugehörigen kritischen Punkte sind dabei der L- und der Γ -Punkt der Brillouin-Zone der Paraphase. η_Γ 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 η_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 η_Γ 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 NH_4^+ -Ionen durch 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. NH_4 -reichen Verbindungen kann folglich nicht ausgeschlossen werden.