

weiterer Störungen weitgehend auszuschalten und tatsächlich die Diffusionsverbreiterung quantitativ zu erfassen. Die Messungen ergeben in  $a$ -Richtung eine Elektronen-Diffusionskonstante von  $D = 0,06 \text{ cm}^2/\text{sec}$ , die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem aus der Beweglichkeit errechneten Wert von  $D = 0,044 \text{ cm}^2/\text{sec}$  übereinstimmt.

Da flache Haftstellen die Beweglichkeit verringern, die Diffusionskonstante bei der angegebenen Meßtechnik jedoch (scheinbar) vergrößern, kann die Übereinstimmung auch als Beweis dafür angesehen werden, daß die Elektronen wirklich frei sind.

Die Ergebnisse könnten von der Meßtechnik her noch in folgender Weise verbessert werden:

1. Mittelung mehrerer Messungen in einem Vielkanalanalysator.
2. Messungen an dünneren Kristallen mit größerer Fläche (wobei die Dicke jedoch groß gegen die Eindringtiefe des Anregungslichts bleiben muß).
3. Optischer Nachweis des Ankommens der Ladungsträger an der Gegenelektrode durch Rekombinationslumineszenz in einer geeigneten Aufdampfschicht.

Die Autoren KARL und SEEGER danken Herrn Prof. Dr. F. MATOSSI, die Autoren KARL und SCHMID Herrn Prof. Dr. H. C. WOLF für die freundliche und wohlwollende Unterstützung der Arbeiten. Die Fraunhofergesellschaft München und die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben wertvolle finanzielle Förderung geleistet. Herr Dipl.-Phys. K. W. BENZ führte dankenswerterweise die Messungen der Lebensdauer der Triplett-Excitonen durch.

## Brillouin-Streuung in Strontiumtitanat-Einkristallen im Temperaturbereich 5 °K bis 300 °K

A. LAUBEREAU und R. ZUREK \*

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 25 a, 391–401 [1970]; eingegangen am 18. Dezember 1969)

Brillouin-Streuexperimente in  $\text{SrTiO}_3$  im Bereich der Phasenumwandlung von der kubischen zur tetragonalen Struktur werden mit Hilfe eines Modells für den Phasenübergang gedeutet, das Ergebnisse liefert, die der Theorie von Landau und Khalatnikow entsprechen. Die Phasenänderung wird als Übergang 2. Ordnung betrachtet, bei dem die beobachteten akustischen Effekte unterhalb der Umwandlungstemperatur auftreten. Als Temperatur des Phasenüberganges wird der Wert  $107 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{K}$  ermittelt. Die Größe der Stufe in den Brillouin-Verschiebungen konnte aus Literaturdaten, wie Änderungen der Gitterparameter, Drehwinkel der Sauerstoffoktaeder, soft-mode-Frequenzen, vorhergesagt werden. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist zufriedenstellend. Die Messungen legen eine verhältnismäßig geordnete Domänenstruktur der untersuchten Kristallproben in der Tieftemperaturphase nahe mit einer Domänenorientierung entlang den Achsenrichtungen der kubischen Phase und überwiegend antiparallel ausgerichteten tetragonalen Domänenachsen. Die beim Anwenden einer äußeren Spannung im Brillouin-Spektrum beobachteten Änderungen werden als Umorientierung der Domänenachsen gedeutet.

### A. Einleitung

Strontiumtitanat weist einen nicht ferroelektrischen Phasenübergang bei etwa  $110 \text{ }^\circ\text{K}$  auf. Von der kubischen Perowskitstruktur oberhalb der Um-

wandlungstemperatur erfolgt ein Übergang zur tetragonalen Struktur<sup>1, 2</sup>. Während sich die Gitterparameter in der Nachbarschaft der Umwandlungstemperatur nur sehr wenig ändern<sup>3, 4</sup>, sind mit dem Phasenübergang auffällige Änderungen in den akusti-

Sonderdruckanforderungen an A. LAUBEREAU, Physik-Department der Technischen Hochschule, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

\* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule genehmigten Dissertation über „Die Untersuchung der Brillouin-Streuung in Strontiumtitanat-Einkristallen im Temperaturbereich 5 °K bis 300 °K“ des Dipl.-Ing. RUDOLF ZUREK.

<sup>1</sup> K. A. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **31**, 173 [1958]; Phys. Rev. Letters **2**, 341 [1959].

<sup>2</sup> L. RIMAI u. G. DE MARS, Phys. Rev. **127**, 709 [1962].

<sup>3</sup> F. W. LYITTLE, J. Appl. Phys. **35**, 2212 [1964].

<sup>4</sup> B. ALEFELD, Z. Physik **222**, 155 [1969].



stischen Eigenschaften<sup>5-8</sup>, dem Raman-Spektrum<sup>9, 10</sup> und der Elektronenspinresonanz<sup>2, 11, 12</sup> verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen an akustischen Phononen im Bereich bis zu tiefen Temperaturen berichtet. Neben longitudinalen Phononen wurden hauptsächlich transversale Phononen untersucht. Der Phasenübergang bei 110 °K war dabei Gegenstand des besonderen Interesses.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Brillouin-Streuung durchgeführt. Diese optische Methode dient der Untersuchung von akustischen Phononen im Frequenzbereich von der Größenordnung 10<sup>10</sup> Hz. Dabei ist der gesamte Temperaturbereich der Untersuchung zugänglich, während Ultraschallmessungen in SrTiO<sub>3</sub> unterhalb von etwa 105 °K im allgemeinen wegen der Domänenstruktur nicht durchführbar sind<sup>5</sup>. Einen weiteren Vorteil der optischen Methode stellt das kleine Streuvolumen von der Größenordnung 10<sup>-5</sup> cm<sup>-3</sup> dar, so daß nur kleine Kristallgebiete weitgehend ohne den Einfluß störender Temperaturgradienten untersucht werden.

## B. Theorie

### 1. Brillouin-Streuung

Lichtstreuung an akustischen Phononen liefert Informationen über wichtige Materialkonstanten. Im folgenden werden einige Beziehungen kurz aufgeführt, die dem Verständnis der hier berichteten Messungen dienen können.

Das Spektrum des gestreuten Lichtes besteht aus dem bekannten Brillouin-Dublett. Die Linien sind gegenüber der eingestrahlten Lichtfrequenz um einen Betrag  $\omega$  verschoben, der mit der Kreisfrequenz der untersuchten Schallwellen übereinstimmt:

$$\omega = 2 \pi K v = \frac{4 \pi n v}{\lambda_0} \sin(\Theta/2)$$

<sup>5</sup> R. O. BELL u. G. RUPPRECHT, Phys. Rev. **129**, 90 [1963].

<sup>6</sup> W. KAISER u. R. ZUREK, Phys. Letters **23**, 668 [1966].

<sup>7</sup> R. ZUREK, Dissertation, TH München 1968.

<sup>8</sup> B. BERRE, K. FOSSHEIM u. K. A. MÜLLER, Phys. Rev. Letters **23**, 589 [1969].

<sup>9</sup> R. F. SCHAUFELE u. M. J. WEBER, J. Chem. Phys. **46**, 2859 [1967]. — D. C. O'SHEA, R. V. KOLLURI u. H. Z. CUMMINS, Solid State Commun. **5**, 387 [1967]. — N. G. NILSEN u. J. G. SKINNER, J. Chem. Phys. **48**, 2240 [1968].

<sup>10</sup> P. A. FLEURY, J. F. SCOTT u. J. M. WORLOCK, Phys. Rev. Letters **21**, 16 [1968].

<sup>11</sup> H. UNOKI u. T. SAKUDO, J. Phys. Soc. Japan **23**, 546 [1967].

( $K$  Betrag des Streuvektors,  $n$  Brechungsindex,  $\lambda_0$  eingestrahlte Wellenlänge,  $\Theta$  Streuwinkel,  $v$  Schallgeschwindigkeit).

Mit Hilfe von sichtbarem Licht lassen sich Schallfrequenzen (Kreisfrequenzen) von der Größenordnung 10<sup>11</sup> s<sup>-1</sup> untersuchen. Entsprechend den drei akustischen Phononenästen beobachtet man im Festkörper drei Brillouin-Dublette. Dabei hängt die dem jeweiligen Ast entsprechende Schallgeschwindigkeit im allgemeinen noch von der Ausbreitungsrichtung des Schalles im Kristall ab.

Die Brillouin-Linien haben in guter Näherung Lorentz-Form, deren Halbwertsbreite  $\delta\omega$  durch die Phononenlebensdauer  $\tau_p$  gegeben ist:

$$\delta\omega = \tau_p^{-1}.$$

Die Linienbreiten von Flüssigkeiten lassen sich aus spontanen und stimulierten Streudaten ermitteln<sup>13</sup>. Im Festkörper sind solche Messungen nur in einigen wenigen Fällen durchgeführt worden<sup>14</sup>. Die Streuintensität hängt von den elastooptischen Konstanten und den Polarisationsrichtungen des eingestrahlten und des gestreuten Lichtes ab. Der Fall der kubischen Symmetrie, der bei Strontiumtitanat oberhalb des Phasenüberganges bei 110 °K vorliegt, wird in Ref.<sup>15</sup> diskutiert.

Der Zusammenhang zwischen den Schallfrequenzen und den elastischen Konstanten  $c_{ijlm}$  eines Kristalls wird durch die Bewegungsgleichungen für die jeweiligen elastischen Auslenkungen bestimmt<sup>16</sup>.

Für einen kubischen Kristall und bei einer Schallausbreitung mit dem Wellenvektor  $K$  entlang einer der kubischen Achsen erhält man für longitudinale Phononen:

$$\omega_1 = K(c_{11}/\rho)^{1/2},$$

während der zweifach entartete transversale Phononenast eine Brillouin-Verschiebung liefert von:

$$\omega_t = K(c_{44}/\rho)^{1/2}.$$

<sup>12</sup> K. A. MÜLLER, W. BERLINGER u. F. WALDNER, Phys. Rev. Letters **21**, 814 [1968].

<sup>13</sup> R. Y. CHIAO u. P. A. FLEURY, "Brillouin Scattering and the Dispersion of Hypersonic Waves" in Physics of Quantum Electronics, P. L. KELLEY, B. LAX u. P. E. TANNENWALD, Eds. McGraw-Hill, New York 1966, S. 241—252. — A. LAUBEREAU, W. ENGLISCH u. W. KAISER, IEEE J. Quant. Electr. QE-5, 410 [1969].

<sup>14</sup> G. E. DURAND u. A. S. PINE, IEEE J. Quant. Electr. QE-4, 523 [1968].

<sup>15</sup> G. B. BENEDEK u. K. FRITSCH, Phys. Rev. **149**, 647 [1966].

## 2. Der Phasenübergang von Strontiumtitanat bei $110^\circ\text{K}$

Die Ergebnisse von Untersuchungen der Elektronenspinresonanz, der Raman- und Neutronenstreuung haben das Verständnis für die Natur des Phasenüberganges bei  $110^\circ\text{K}$  vertieft. UNOKI und SAKUDO<sup>11</sup> haben zuerst darauf hingewiesen, daß die Symmetrieveränderung verbunden ist mit einer Veränderung der Sauerstoffoktaeder in der ursprünglich kubischen Einheitszelle des Strontiumtitanat. Oberhalb der Umwandlungstemperatur wurde ein dreifach entartetes Phonon  $F_{2u}$  gefunden, das in der Nachbarschaft des Phasenüberganges am Rand der 1. Brillouin-Zone „aufweicht“ (*soft phonon*)<sup>10</sup>, wie die Messungen der inelastischen Neutronenstreuung von SHIRANE und YAMADA<sup>17</sup> zeigen. Am Umwandlungspunkt verdoppelt sich die Einheitszelle. Das temperaturabhängige Phonon liegt nunmehr in der Mitte der Brillouin-Zone. Die Entartung ist teilweise aufgehoben, so daß zwei temperaturabhängige Phononäste auftreten, die im Raman-Spektrum von FLEURY, SCOTT und WORLOCK nachgewiesen wurden<sup>10</sup>.

Mit Hilfe eines einfachen Modells konnten THOMAS und MÜLLER<sup>18</sup> die temperaturabhängigen Phononäste den Rotationsschwingungen der Sauerstoffoktaeder zuordnen. Diese Autoren benutzten einen Ausdruck für die innere Energie als Ausgangspunkt der Berechnung der Frequenzen der temperaturabhängigen optischen Phononen. Die akustischen Eigenschaften in der Nachbarschaft des Phasenüberganges lassen sich in diesem Modell berechnen, wenn man die Kopplung der elastischen Auslenkung an die Drehwinkel des Sauerstoffoktaeders berücksichtigt<sup>19</sup>. Eine solche Darstellung soll hier kurz aufgeführt werden<sup>20</sup>. Ausgangspunkt der Rechnung ist der folgende Energieausdruck:

$$E - E_0 = \frac{1}{2} a \sum \Phi_i^2 + \frac{1}{4} \sum b_{ij} \Phi_i^2 \Phi_j^2 + \frac{1}{2} \sum c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \frac{1}{2} \sum \beta_{ijkl} \epsilon_{ij} \Phi_k \Phi_l; \quad (1)$$

$$(i, j, k, l = 1, 2, 3)$$

( $\Phi_i$  Drehwinkel,  $\epsilon_{ij}$  elastische Dehnung,  $c_{ijkl}$  elastische Konstante,  $\beta_{ijkl}$  Kopplungskonstante).

Die beiden ersten Terme auf der rechten Seite von obiger Gleichung geben die Energie der Sauerstoffoktaeder als Funktion der Drehwinkel bis in vierter Ordnung. Weiterhin gehen Ausdrücke ein für die elastische Energie und die Wechselwirkungsenergie durch die Kopplung der elastischen Auslenkungen an die Drehung der Sauerstoffoktaeder. Die obige Gleichung läßt sich auffassen als Ausdruck für die thermodynamische Energie, wobei nach den drei räumlichen Drehwinkeln der Sauerstoffoktaeder entwickelt wird. Ein Vergleich mit der Theorie von LANDAU<sup>21</sup> für Phasenübergänge zweiter Ordnung zeigt, daß die Drehwinkel  $\Phi_i$  als Ordnungsparameter dienen. Die Phasenänderung im  $\text{SrTiO}_3$  wird als Übergang 2. Ordnung gedeutet.

Für das im folgenden diskutierte Modell wird Gl. (1) benutzt als Ausdruck für die potentielle Energie der Drehschwingungen der Sauerstoffoktaeder. Das Modell liefert die Temperaturabhängigkeit der soft-phonon-Frequenzen, sowie einige weitere Eigenschaften des  $\text{SrTiO}_3$ , die an die Drehschwingungen der Sauerstoffoktaeder anpassen. In unserem Fall interessiert besonders der Zusammenhang mit den akustischen Phononen. Der Vergleich der rechnerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten wird im Abschnitt E. durchgeführt.

Die Phasenänderung wird von Gl. (1) beschrieben mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit des Parameters  $a$ . Wie LANDAU gezeigt hat<sup>21</sup>, nimmt man in 1. Näherung an:  $a = a_0(T - T_a)$ . Aus Stabilitätsgründen gilt  $a_0 > 0$ . Die Temperaturabhängigkeit der übrigen Modellparameter wird vernachlässigt. Wegen der kubischen Symmetrie in der Hochtemperaturphase weisen die Tensoren in der obigen Gleichung die entsprechenden Symmetrieeigenschaften auf. Der Elastizitätstensor besitzt drei unabhängige Komponenten; entsprechend setzt sich der Tensor der Kopplungskonstanten aus den Parametern  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{12}$  und  $\beta_{44}$  zusammen. Die Elemente  $b_{ij}$  werden aus den gleichen Symmetriegründen von den Konstanten  $b_1$  und  $b_2$  dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit werden die akustischen Eigenschaften von  $\text{SrTiO}_3$  in der tetragonalen Phase

<sup>16</sup> L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. 7 (deutsche Übersetzung), Akademie-Verlag, Berlin 1966.

<sup>17</sup> G. SHIRANE u. Y. YAMADA, Phys. Rev. **177**, 858 [1969].

<sup>18</sup> H. THOMAS u. K. A. MÜLLER, Phys. Rev. Letters **21**, 1256 [1968].

<sup>19</sup> J. C. SLONCEWSKI u. H. THOMAS, im Druck.

<sup>20</sup> Eine ausführliche Theorie des Phasenüberganges, die auf dem gleichen physikalischen Bild beruht, wurde von PYTTE und FEDER gegeben. — E. PYTTE u. J. FEDER, im Druck. — J. FEDER u. E. PYTTE, im Druck.

<sup>21</sup> L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 5 (deutsche Übersetzung), Akademie-Verlag, Berlin 1966.

untersucht, so daß sich die folgende Betrachtung auf den Temperaturbereich  $T < T_a$  beschränkt.

Beim Übergang in die Tieftemperaturphase wechselt der Parameter  $a$  das Vorzeichen. Für jede Temperatur stellt sich eine neue Gleichgewichtslage ein mit einem temperaturabhängigen statischen Drehwinkel  $\Phi_0$  der Sauerstoffoktaeder um die tetragonale Achse und mit den temperaturabhängigen relativen Änderungen der Gitterparameter  $\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_c$ . Wählt man die  $z$ -Achse als tetragonale Achse und entwickelt man um die Gleichgewichtslage, so erhält man den folgenden Energieausdruck ( $\Phi_i$  und  $\varepsilon_{ij}$  bedeuten nunmehr die Abweichung von der Gleichgewichtslage):

$$E - E_0' = \frac{1}{2} \sum a_i \Phi_i^2 + \frac{1}{2} \sum c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \Phi_0 \sum \beta_{ijk3} \varepsilon_{ij} \Phi_k; \quad (2)$$

dabei gilt:

$$a_1 = a_2 = (b_2 - b_1) \Phi_0^2; \quad a_3 = 2 b_1 \Phi_0^2.$$

Aus den Gleichgewichtsbedingungen erhält man den statischen Drehwinkel  $\Phi_0$  um die tetragonale Achse und die Änderung der Gitterparameter beim Übergang von kubischer zu tetragonalen Symmetrie:

$$\begin{aligned} \Phi_0^2 = a_0(T_a - T) & \{ b_1 + \frac{1}{2} [\beta_{11}^2 (c_{11} + c_{12}) \\ & + 2 \beta_{12}^2 c_{11} - 4 \beta_{11} \beta_{12} c_{12}] \\ & \cdot (c_{11}^2 + c_{11} c_{12} - 2 c_{12}^2)^{-1} \}^{-1}; \quad (3) \\ \varepsilon_a = \frac{1}{2} & (c_{12} \beta_{11} - c_{11} \beta_{12}) (c_{11}^2 + c_{11} c_{12} - 2 c_{12}^2)^{-1} \Phi_0^2, \\ \varepsilon_c = -\frac{1}{2} & (c_{11} \beta_{11} + c_{12} \beta_{11} - 2 \beta_{12} c_{12}) \\ & \cdot (c_{11}^2 + c_{12} c_{11} - 2 c_{12}^2)^{-1} \Phi_0^2. \end{aligned}$$

Aus den experimentellen Werten für die Größen  $\Phi_0$ ,  $\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_c$  lassen sich mit Hilfe von Gl. (3) die Kopplungskonstanten  $\beta_{11}$  und  $\beta_{12}$  ermitteln, wie im Abschnitt E.3. erläutert wird.

Für die Drehschwingungen der Sauerstoffoktaeder kann man Bewegungsgleichungen angeben, in die phänomenologische Dämpfungskonstante  $\lambda_k$  eingeführt sind:

$$\ddot{\Phi}_k + \lambda_k \dot{\Phi}_k + \frac{1}{M} \cdot \frac{\partial E}{\partial \Phi_k} = 0. \quad (4)$$

$M$  ist das Trägheitsmoment pro Volumeneinheit der Sauerstoffoktaeder. Im Fall geringer Dämpfung und schwacher Kopplung zwischen den elastischen Auslenkungen und dem Sauerstoffoktaeder erhält man das Ergebnis von Thomas und Müller für die Frequenz der temperaturabhängigen Phononenäste:

$$\begin{aligned} \omega_k^2 & \approx a_k/M \sim T_a - T \quad (T < T_a; \quad k = 1, 2, 3), \\ \omega_T^2 & \approx a_0/M \sim T - T_a \quad (T > T_a). \end{aligned} \quad (5)$$

Die Parameter  $a_k$  wurden weiter oben eingeführt. Im Abschnitt E.2. werden mit Hilfe von Gl. (5) die Parameter  $b_1$  und  $b_2$  näherungsweise bestimmt, die in die Konstanten  $a_k$  eingehen.

Die elastischen Eigenfrequenzen des gekoppelten Systems von Drehschwingungen und elastischen Auslenkungen werden bestimmt mit Hilfe eines effektiven Elastizitätstensors  $\hat{c}_{ijkl}$ , der durch den folgenden Ausdruck gegeben wird:

$$\begin{aligned} \hat{c}_{ijkl} = c_{ijkl} - \Phi_0^2 \sum_m \beta_{ijm3} \beta_{klm3} \\ \cdot (a_m - M \hat{\omega}^2 - i \lambda_m M \hat{\omega})^{-1}. \end{aligned}$$

Dabei ist  $\hat{\omega}$  die komplexe akustische Frequenz. Entsprechend der tetragonalen Symmetrie hat der Tensor  $\hat{c}_{ijkl}$  sechs unabhängige Komponenten. Der Imaginärteil ergibt eine zusätzliche akustische Dämpfung infolge der Kopplung an die Drehschwingungen der Sauerstoffoktaeder. Von besonderem Interesse für die im folgenden diskutierten Untersuchungen ist der Temperaturbereich unterhalb der Umwandlungs temperatur in nicht allzu großer Nachbarschaft der Phasenumwandlung. In diesem Bereich ist die Frequenz der soft-phonon-Äste wesentlich größer als die Frequenz der akustischen Phononen, die mit der Brillouin-Streuung untersucht werden. Als näherungsweisen Ausdruck für die Schallfrequenz  $\omega$  und die inverse Lebensdauer  $\Gamma$  der Schallwelle erhält man dann die folgenden Gleichungen:

$$\omega^2 \approx \omega_0^2 - \Delta (1 + \Gamma \tau/2) (1 + \omega_0^2 \tau^2)^{-1}, \quad (6a)$$

$$2 \Gamma \approx \Delta \tau (1 + \omega_0^2 \tau^2)^{-1}. \quad (6b)$$

$\omega_0$  ist die Schallfrequenz oberhalb der Umwandlungstemperatur.  $\Delta$  stellt die totale Änderung der Schallfrequenz dar.  $\tau$  ist eine temperaturabhängige Relaxationszeit. Die Parameter  $\Delta$  und  $\tau$  beschreiben die akustischen Eigenschaften am Phasenumwandlungspunkt und hängen von den mit Gl. (1) einge führten Modellparametern ab. In Tab. 1 sind  $\Delta$  und  $\tau$  für einige Ausbreitungsrichtungen und Polarisationsrichtungen des Schalls angegeben. Entsprechend den aufgeführten Werten für  $\Delta$  weisen longitudinale Schallwellen eine unterschiedliche Schallgeschwindigkeit auf bei Ausbreitungsrichtung parallel bzw. senkrecht zur tetragonalen Achse. Aus der Tabelle geht weiter hervor, daß unterhalb der Umwandlungs temperatur die Entartung der transversalen Phononen in der Mehrzahl der Fälle aufgehoben ist. TAN Phononen, deren Ausbreitungs- bzw. Polarisationsrichtung in der  $x$ - oder  $y$ -Richtung liegen, sind ent

$\omega_0^2$	Ausbrei- tung	Polarisa- tion	$\Delta$	$\tau$
$K^2 c_{11}/\varrho$	(100)	(100)	$K^2 \beta_{12}^2 (2 b_1 \varrho)^{-1}$	$\lambda_3 \omega_3^{-2}$
	(010)	(010)		
(long.)	(001)	(001)	$K^2 \beta_{11}^2 (2 b_1 \varrho)^{-1}$	$\lambda_3 \omega_3^{-2}$
$K^2 c_{44}/\varrho$ (trans.)	(100)	(100)		
	(010)	(001)	$K^2 \beta_{44}^2 [(b_2 - b_1) \varrho]^{-1}$	$\lambda_1 \omega_1^{-2}$
	(001)	(100)		
	(010)	(010)		
	(100)	(010)	0	0
	(010)	(100)		

Tab. 1. Akustische Parameter des Phasenüberganges für verschiedene Ausbreitungsrichtungen und Polarisation.

artet und werden vom Phasenübergang nicht beeinflußt. Die Relaxationszeit hängt ab von der Dämpfung  $\lambda_k$  und der Frequenz  $\omega_k$  der Drehschwingungen (soft phonon). Für  $\lambda_k = \text{const}$  erhält man wegen  $\omega_k^2 \sim (T_a - T)$  als Temperaturabhängigkeit

$$\tau = A (T_a - T)^{-1} \quad (7)$$

mit der Proportionalitätskonstanten  $A$ .

Die obigen Gleichungen geben die Temperaturabhängigkeit der akustischen Eigenschaften in der Nachbarschaft der Phasenumwandlung an. Unterhalb des Umwandlungspunktes weist die Brillouin-Verschiebung bzw. die Schallgeschwindigkeit einen stufenförmigen Verlauf mit zusätzlicher Schallabsorption auf. Etwa auf halber Stufenhöhe tritt maximale akustische Dämpfung auf. Die Gl. (6 a) und (6 b) werden im Abschnitt E.2. näher diskutiert.

Die von den Gl. (6 a, b) und (7) beschriebene Temperaturabhängigkeit der Dispersion und Absorption bei der Phasenumwandlung liefert entsprechend die phänomenologische Theorie von LANDAU und KHALATNIKOW<sup>22</sup>, wobei formale Parameter analog den Konstanten  $\Delta$  und  $\tau$  eingehen. Der Vorteil des hier erläuterten Modells liegt in der Möglichkeit, die akustischen Parameter aus dem Zusammenhang mit den Modellparametern mit Hilfe von ganz unterschiedlichen experimentellen Ergebnissen zu ermitteln.

### C. Experiment

Die Messungen wurden mit einem He-Ne-Laser ausgeführt, der eine Ausgangsleistung von 60 mW lieferte. Mit einem druckgesteuerten Fabry-Perot-Interferometer

wurde das gestreute Licht frequenzanalysiert und über ein phasenempfindliches Verstärkersystem registriert. Wegen der großen Ausgangsleistung war im Laser eine große Zahl von longitudinalen Moden angeregt, die zu einer instrumentellen Linienbreite von 1,5 GHz führte. Untersucht wurde die Brillouin-Streuung an verschiedenen Kristallproben bei einem Streuwinkel von  $90^\circ$  und  $45^\circ$ . Um einen störenden Untergrund durch Streuung an den Kristalloberflächen und an Gitterfehlern im Kristall möglichst zu unterdrücken, war der Laser in der Streuebene polarisiert und wurde das gestreute Licht hinter einem Polarisator gemessen. Zur Beobachtung von Brillouin-Streuung an transversalen Phononen wurde eine Stellung des Polarisationsvektors senkrecht zur Streuebene gewählt, während für Messungen an longitudinalen Phononen der Polarisationsvektor parallel zur Streuebene gedreht wurde. Im letzteren Fall trat ein wesentlich höherer Streuuntergrund auf, so daß longitudinale Phononen nicht bei sehr tiefen Temperaturen untersucht werden konnten.

Die Kristallorientierung der Proben wurde mit Röntgen-Streuung untersucht. Die Kristalle waren so geschnitten, daß eine Schallausbreitung in der (100)-Richtung beobachtet werden konnte, während die Streuebene parallel zur  $xy$ -Ebene lag. Die Kristalle wurden in  $z$ -Richtung gezogen<sup>22a</sup>.

Die gute thermische Leitfähigkeit von Strontiumtitanat begünstigte eine gleichmäßige Temperaturverteilung in den Proben. Oberhalb von  $77^\circ\text{K}$  wurden die Temperaturen mit einer relativen Genauigkeit von  $0,1^\circ$  gemessen, während die absolute Temperaturskala etwa auf ein halbes Grad genau ist. Unterhalb von  $50^\circ\text{K}$  ist mit einem Meßfehler von  $\pm 2^\circ$  zu rechnen.

### D. Experimentelle Ergebnisse

Messungen wurden im Temperaturgebiet von  $5^\circ$  bis  $300^\circ\text{K}$  ausgeführt. Die Ergebnisse bei Zimmertemperatur sind aus Tab. 2 ersichtlich. Aufgeführt wird die Brillouin-Verschiebung der TA- und LA-Brillouin-Dubletts bei einem Streuwinkel von  $90^\circ$

	Brillouin- Verschiebung	Schallge- schwindigkeit	Elastizitätskonstante
	$\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^5 \text{ cm s}^{-1}$	$10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}$
	$2 \pi c$		
LA	1,40 $\pm 0,01$	7,91	3,21 a 3 b 3,18 c $c_{11}$
TA	0,866 $\pm 0,003$	4,90	1,23 a 1,19 b 1,23 c $c_{44}$

a diese Arbeit;

b POINDEXTER u. GIARDINI<sup>23</sup>;

c BELL u. RUPPRECHT<sup>5</sup>.

Tab. 2. Brillouin-Daten für akustische Phononen in der (100)-Richtung bei  $300^\circ\text{K}$ .

<sup>22a</sup> Die Kristalle wurden von der National Lead Company hergestellt.

<sup>23</sup> E. POINDEXTER u. A. A. GIARDINI, Phys. Rev. **110**, 1069 [1958].

<sup>22</sup> L. D. LANDAU u. I. M. KHALATNIKOW, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **96**, 496 [1954]; übersetzt in: Collected Papers of Landau, ed. D. TER HAAR, Pergamon Press, Oxford 1965.

und Schallausbreitung in (100)-Richtung. Der Vergleich der gemessenen Werte für die elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{44}$  mit den gleichfalls angegebenen Resultaten anderer Autoren zeigt gute Übereinstimmung.

### 1. Messungen bei tiefen Temperaturen im Bereich $T < T_a$

Der Temperaturverlauf der Brillouin-Verschiebung an TA-Phononen ist in Abb. 1 dargestellt. Unterhalb von  $110\text{ }^{\circ}\text{K}$  tritt eine auffällige Stufe in

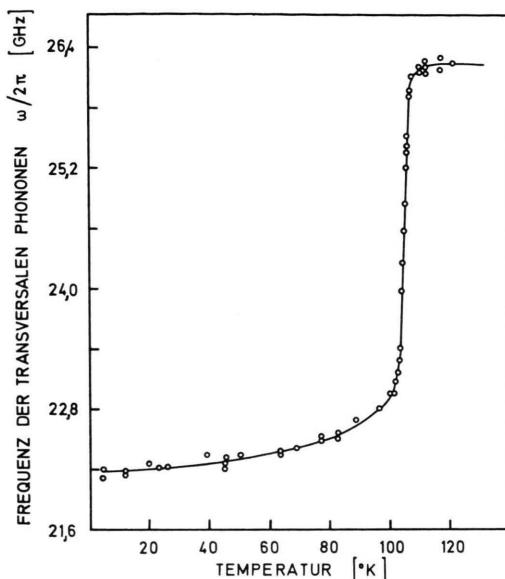


Abb. 1. Frequenz der transversal-akustischen Phononen in  $\text{SrTiO}_3$  als Funktion der Temperatur; Ausbreitungsrichtung parallel zur (100)-Richtung der kubischen Phase. Polarisation der Phononen senkrecht zur Streuebene [(001)-Richtung]; Streuwinkel  $90^{\circ}$ ; experimentelle Kurve.

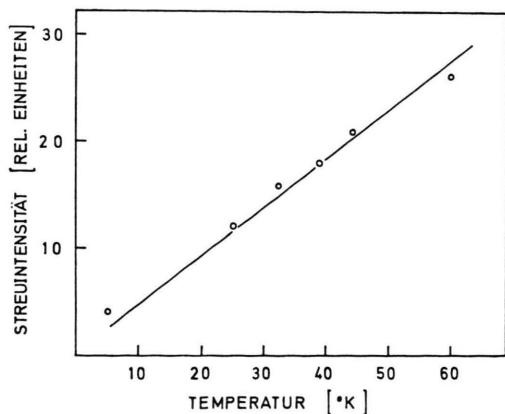


Abb. 2. Intensität der Brillouin-Streuung an TA-Phononen als Funktion der Temperatur; der lineare Verlauf entspricht der Theorie.

der Schallfrequenz und entsprechend in der Schallgeschwindigkeit auf. Innerhalb von wenigen Grad verringert sich die Frequenz der akustischen Phononen um 12%. Diese Stufe zeigt den bekannten Phasenübergang im Strontiumtitanat an. Im Bereich tieferer Temperaturen bis zu  $5\text{ }^{\circ}\text{K}$  fällt die Brillouin-Verschiebung allmählich ab. Ein Hinweis auf weitere Phasenübergänge, wie er bei Röntgen-Untersuchungen<sup>3</sup> gefunden wurde, läßt sich den Brillouin-Spektren nicht entnehmen.

Unterhalb von  $70\text{ }^{\circ}\text{K}$  nimmt die Intensität des an den thermischen Phononen gestreuten Lichtes proportional mit der Temperatur ab, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist. Dieses Verhalten läßt sich verstehen, da die Streuintensität von der Besetzungswahrscheinlichkeit der thermischen Phononen abhängt, die dieses Temperaturverhalten aufweist<sup>15</sup>:

$$I_{\text{St}} \sim \bar{n} \sim k T / \hbar \omega.$$

Legt man bei tiefen Temperaturen ein äußeres elektrisches Feld an, so nimmt die Frequenz der ferroelektrischen soft mode zu<sup>24</sup>. Gleichzeitig nimmt die Dielektrizitätskonstante ab<sup>25</sup>.

Um den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die akustischen Phononen zu studieren, wurden bei  $22\text{ }^{\circ}\text{K}$  elektrische Feldstärken bis zu  $16\text{ kV/cm}$  senkrecht zur Streuebene angelegt. Eine Frequenzänderung der TA-Phononen konnte bei einer Meßgenauigkeit von einigen Prozent in diesem Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Auch im Temperaturbereich des Phasenüberganges bei  $110\text{ }^{\circ}\text{K}$  wurde das TA-Brillouin-Spektrum durch ein äußeres elektrisches Feld nicht nachweisbar beeinflußt.

### 2. Der Phasenübergang bei $110\text{ }^{\circ}\text{K}$

Die Frequenz der akustischen Phononen, die sich in der (100)-Richtung der kubischen Phase ausbreiten, wurde mit hoher Temperaturauflösung gemessen. Die Streuung an TA-Phononen wurde unter zwei Streuwinkel ( $45^{\circ}$  und  $90^{\circ}$ ) untersucht. Die Ergebnisse lassen sich Abb. 3 entnehmen. Die Schallgeschwindigkeit ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. In der Nachbarschaft des Phasenumwandlungspunktes hängt die Schallgeschwindigkeit sowohl von der Größe des Wellenvektors bzw. des Streuvektors und von der Temperatur ab. Es ist darauf hinzuweisen, daß eine Aussage über die

<sup>24</sup> J. M. WORLOCK u. P. A. FLEURY, Phys. Rev. Letters **19**, 1176 [1967].

<sup>25</sup> D. ITSCHNER, Dissertation, ETH Zürich 1965.

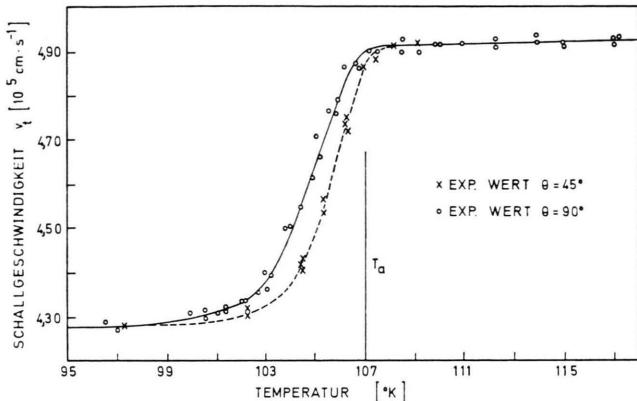


Abb. 3. Schallgeschwindigkeit von TA-Phononen in der (100)-Richtung der kubischen Phase und mit Polarisation senkrecht zur Streuebene als Funktion der Temperatur in der Nachbarschaft der Phasenumwandlung; Streuwinkel  $45^\circ$  und  $90^\circ$ ; experimentelle Kurven.

Schallausbreitung bezüglich der kristallographischen Richtung in der Tieftemperaturphase erst bei Kenntnis der Domänenstruktur möglich ist. Einen wichtigen Hinweis hierzu liefert der experimentelle Befund, daß bei den gewählten kristallographischen Richtungen unabhängig von der Kristallprobe und dem untersuchten Streuvolumen nur ein transversaler Phononenast beobachtet wird.

Die Frequenz der longitudinalen Phononen weist ein ähnliches Temperaturverhalten auf wie im Fall der transversalen Phononen. In der Nachbarschaft des Phasenüberganges tritt eine Stufe in der Brillouin-Verschiebung von etwa 4% auf.

Neben der Schalldispersion wird eine auffällige Linienverbreiterung im Gebiet des Phasenüberganges beobachtet. Abb. 4 zeigt die experimentellen Linienprofile für drei verschiedene Temperaturen bei  $90^\circ$ -Streuung an TA-Phononen. Neben der Verschiebung der Linienposition läßt sich die Linienverbreiterung deutlich erkennen.

Das Temperaturverhalten der Brillouin-Linienbreite wird in Abb. 5 für zwei Streuwinkel dargestellt. Die natürliche Brillouin-Linienbreite wurde durch einfache Subtraktion von experimenteller und instrumenteller Linienbreite ermittelt. Diese Entfaltungsmethode erscheint in Anbetracht der beschränkten Genauigkeit der Linienbreitemessung als ausreichend.

### 3. Einfluß eines axialen Druckes

Das Brillouin-Spektrum der transversalen Phononen wurde in der Nachbarschaft des Phasenüber-

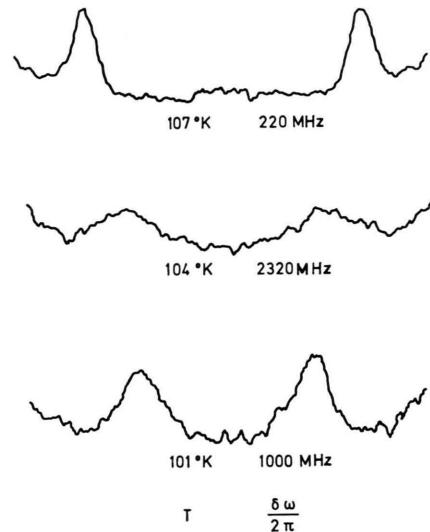


Abb. 4. Stokes- und Anti-Stokes-Linie von zwei aufeinanderfolgenden Ordnungen im Brillouin-Spektrum von  $\text{SrTiO}_3$  für einige Temperaturwerte in der Nachbarschaft des Phasenüberganges; gemessene Werte der natürlichen Brillouin-Linienbreite.

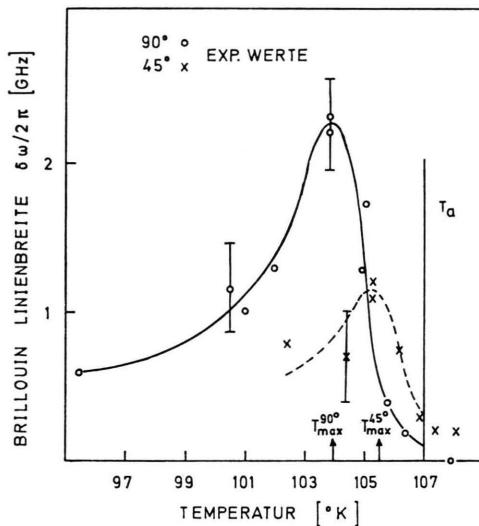


Abb. 5. Natürliche Brillouin-Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich der Phasenumwandlung in  $\text{SrTiO}_3$  für die Streuwinkel  $90^\circ$  und  $45^\circ$ . Streuung an TA-Phononen in der (100)-Richtung, bezogen auf die kubische Phase, Polarisation der Phononen senkrecht zur Streuebene; experimentelle Kurven.

ganges von äußeren Spannungen von der Größenordnung  $100 \text{ kp/cm}^2$  beeinflußt, die parallel der (110)-Richtung, bezogen auf die kubische Phase, angelegt wurden. Abb. 6 stellt die Frequenz der TA-Brillouin-Verschiebung als Funktion der Temperatur für drei axiale Druckwerte dar. Für Werte

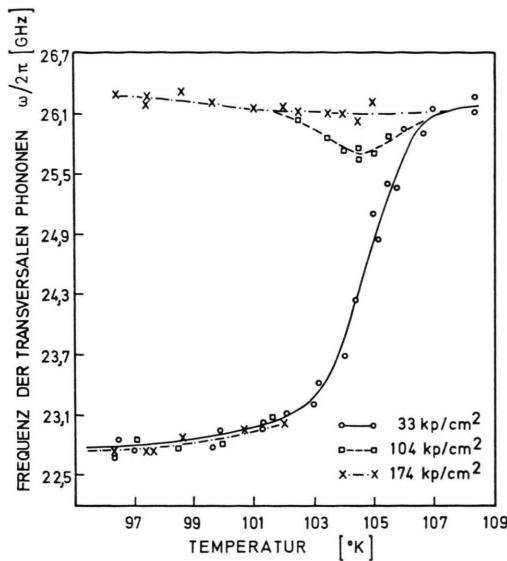


Abb. 6. Frequenz der unter einem Streuwinkel von  $90^\circ$  gemessenen TA-Phonen in  $\text{SrTiO}_3$  in der Nachbarschaft der Phasenumwandlung als Funktion der Temperatur; Abhängigkeit von einem äußeren axialen Druck, angelegt in der (110)-Richtung, bezogen auf die kubische Phase; experimentelle Kurven; Ausbreitungsrichtung der Phononen in (100)-Richtung, Polarisation in (001)-Richtung, bezogen auf die kubische Phase.

$\leq 33 \text{ kp/cm}^2$  beobachtet man die gleiche Stufe in der Schallfrequenz, die bereits weiter oben diskutiert wurde. Bei einem axialen Druck von etwa  $100 \text{ kp/cm}^2$  und mit abnehmender Temperatur nimmt die Brillouin-Frequenz zuerst ab und dann wieder bis zum ursprünglichen Wert zu. Unterhalb von etwa  $103^\circ\text{K}$  tritt ein zweiter Phononenast auf, dessen Frequenz mit der Brillouin-Verschiebung im druckfreien Fall übereinstimmt. Dabei nimmt mit abnehmender Temperatur die Brillouin-Intensität des unteren Astes zu, während gleichzeitig die Intensität der oberen Brillouin-Frequenz zurückgeht (die gestrichelte Linie ist in der Abbildung nicht eingezeichnet). Bei höheren Druckwerten (z. B.  $174 \text{ kp/cm}^2$ ) wird die obere Brillouin-Frequenz vom Phasenübergang nicht beeinflußt. Unterhalb von  $102^\circ\text{K}$  tritt wiederum die zweite TA-Brillouin-Linie auf.

## E. Diskussion

### 1. Domänenstruktur

Eine Reihe von Autoren haben über eine mehr oder weniger komplizierte Domänenstruktur in  $\text{SrTiO}_3$  unterhalb der Umwandlungstemperatur bei

$110^\circ\text{K}$  berichtet <sup>3, 25, 26</sup>. Die Abhängigkeit des Brillouin-Spektrums von einer äußeren Spannung läßt sich zwanglos als Domäneneffekt verstehen. Diese Deutung trägt dem Temperaturverhalten sowohl der gemessenen Brillouin-Verschiebungen wie auch der beobachteten Brillouin-Intensität Rechnung. Da beim Druckexperiment nur zwei bestimmte, genau reproduzierbare TA-Brillouin-Frequenzen auftreten, legen die Untersuchungen nahe, daß die Domänen nicht in beliebigen Richtungen orientiert sind, sondern parallel zu den ursprünglichen kubischen Achsen des Einkristalls. Dabei wird die Ausrichtung der tetragonalen Achse offensichtlich von äußeren Spannungen beeinflußt <sup>3</sup>. Ohne einen äußeren axialen Druck sind die Domänenachsen in den untersuchten Kristallproben in hohem Maße antiparallel ausgerichtet; und zwar legen die Untersuchungen nahe, daß die *c*-Achsen in unseren Proben parallel zur Ausbreitungsrichtung der beobachteten Phononen orientiert sind. Nur eine TA-Brillouin-Verschiebung, die im Bereich der Phasenumwandlung einen stufenförmigen Verlauf aufweist, tritt im Brillouin-Spektrum auf. Eine äußere Spannung bewirkt ein Umorientieren der Domänen. Die *c*-Achsen klappen zumindest teilweise um  $90^\circ$  um. Auf diese Weise läßt sich auch Brillouin-Streuung an Phononen beobachten, die sich entlang den beiden anderen Achsenrichtungen ausbreiten, so daß zwei verschiedene TA-Frequenzen gleichzeitig gemessen werden können. Dabei weist in Übereinstimmung mit dem im Abschnitt B.2. erläuterten Modell (vgl. Tab. 1) der eine TA-Ast in der Nachbarschaft der Umwandlungs-temperatur keine Frequenzverschiebung auf, während der 2. Ast einen stufenförmigen Verlauf zeigt.

Die hier diskutierten Kristalle waren in (100)-Richtung gezogen und wiesen praktisch keine Doppelbrechung auf, was auf geringe innere Spannungen hinweist. Bei früheren Messungen <sup>6</sup> wurde dagegen ein in (110)-Richtung gezogener Kristall benutzt, dessen Untersuchung in zwei Punkten unterschiedliche Ergebnisse brachte. Zum einen wurde, wie eine Untersuchung der Kristallorientierung durch Röntgen-Streuung zeigte, die Schallausbreitung nicht genau in der (100)-Richtung beobachtet, so daß die gemessenen Werte für die Brillouin-Verschiebungen von den hier berichteten Werten abweichen. Zum anderen zeigt diese Probe merkliche Spannungsdoppelbrechung, was auf große innere

<sup>26</sup> E. SAWAGUCHI, A. KIKUCHI u. Y. KODERA, J. Phys. Soc. Japan **18**, 459 [1963].

Spannungen hinweist. Unsere weiter oben diskutierten Druckuntersuchungen legen nun nahe, wegen der inneren Spannungen in dem Kristall in der Tieftemperaturphase eine komplizierte Domänenstruktur anzunehmen. Diese Vermutung wie auch die unterschiedliche Ausbreitungsrichtung der Phononen lassen verstehen, daß das Brillouin-Spektrum der Probe bereits ohne eine angelegte äußere Spannung zwei TA-Frequenzen aufweist. Eine Bemerkung sei noch angefügt über die frühere Beobachtung der frequenzunverschobenen Streuung in dem erwähnten Kristall. Eine genaue Analyse im Vergleich mit den neuen Proben hat deutlich gezeigt, daß der Effekt mit dem Auftreten der Domänen am Phasenumwandlungspunkt verbunden ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß ein ähnliches Streuphenomen in Quarz beim Übergang  $\alpha, \beta$ -Quarz gleichfalls als Domäneneffekt gedeutet wurde<sup>27</sup>.

## 2. Schalldispersion und Schallabsorption

Die Brillouin-Verschiebung und die Brillouin-Linienbreite werden in der Nachbarschaft der Umwandlungstemperatur von den Gln. (6 a, b) im Abschnitt B.2 beschrieben, in die eine temperaturabhängige Relaxationszeit eingeht. Die normierte Änderung des Quadrats der Brillouin-Frequenz läßt sich nach Gl. (6 a) wie folgt beschreiben:

$$(\omega_0^2 - \omega^2)/\Delta = (1 + \Gamma \tau/2) (1 + \omega_0^2 \tau^2)^{-1}, \quad (6 \text{ a}')$$

wobei nach Gl. (7) gilt:  $\tau = A(T_a - T)^{-1}$ .  $\Gamma$  wird durch Gl. (6 b) bestimmt. Der von Gl. (6 a') beschriebene Temperaturverlauf ist in Abb. 7 dargestellt. Durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse der  $90^\circ$ -Messung wurden die Parameter  $A$ ,  $T_a$  und  $\Delta$  bestimmt. Mit den Werten  $A = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ s} \cdot \text{Grad}$ ,  $\Delta = 0,26 \omega_0^2$  und  $T_a = 107 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{K}$  läßt sich das gemessene Temperaturverhalten gut beschreiben, wie Abb. 7 erkennen läßt. Gleichzeitig liefern diese Werte auch den unter einem Streuwinkel von  $45^\circ$  gemessenen Temperaturverlauf der TA-Brillouin-Verschiebung. Abb. 7 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen der gerechneten Kurve und den Meßpunkten der  $45^\circ$ -Messung. Die beobachtete Abhängigkeit der Dispersionsstufe vom Streuwinkel wird demnach von den Gln. (6 a', b) zufriedenstellend wiedergegeben. Die durch die Anpassung der theoretischen Kurven an das Experiment ermittelte Umwandlungstemperatur stimmt gut mit

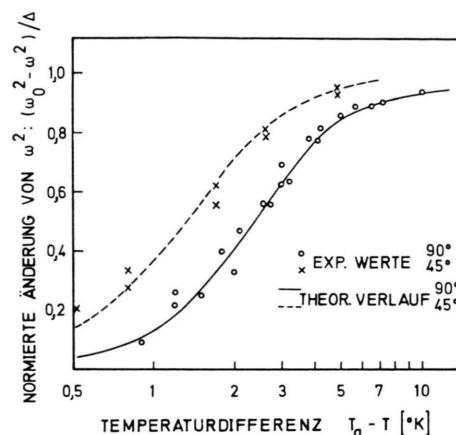


Abb. 7. Die auf die Stufenhöhe 1 normierte Änderung des Quadrats der TA-Brillouin-Verschiebung in  $\text{SrTiO}_3$  als Funktion der Temperaturdifferenz zur Umwandlungstemperatur. Die durchgezogene Linie ist die den  $90^\circ$ -Meßwerten angepaßte theoretische Kurve; aus den Daten der  $90^\circ$ -Messung wurde der Verlauf für die  $45^\circ$ -Messung berechnet (gestrichelte Kurve).

dem Wert von  $108 \text{ }^\circ\text{K}$  überein, der von Ref. <sup>15</sup> gegeben wird. Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Brillouin-Frequenz erhält man neben der gleichen Umwandlungstemperatur die Werte  $A = 1 \cdot 10^{11} \text{ s} \cdot \text{Grad}$  und  $\Delta = 0,08 \omega_0^2$ .

Zwischen den Linienbreitemessungen und den Ergebnissen nach Gl. (6 b) läßt sich wegen der beschränkten Meßgenauigkeit nur ein ungefährer Vergleich anstellen. Im Einklang mit Gl. (6 b) nimmt die Linienbreite mit abnehmender Temperatur zunächst bis zu einem maximalen Wert zu und fällt dann wieder ab, wie aus Abb. 5 hervorgeht. Mit Hilfe der Parameter, die aus der Brillouin-Frequenzmessung ermittelt werden, lassen sich die maximale Linienbreite  $\delta\omega_{\max}$  und die dazugehörige Temperatur  $T_{\max}$  berechnen. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 3 aufgeführt und stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Ein Vergleich der angegebenen Werte für die beiden Streuwinkel zeigt übereinstimmend für die theoretischen und experimentellen Ergebnisse, daß für  $\Theta = 45^\circ$  die

$\Theta$	theoretisch		experimentell	
	$T_{\max}$ [ $^\circ\text{K}$ ]	$\delta\omega_{\max}/2\pi$ [GHz]	$T_{\max}$ [ $^\circ\text{K}$ ]	$\delta\omega_{\max}/2\pi$ [GHz]
$90^\circ$	104,4	3,3	104,0	2,2
$45^\circ$	105,1	1,3	105,5	1,0

Tab. 3. Gemessene und aus der Schalldispersion berechnete maximale Brillouin-Linienbreite am Phasenübergang.

<sup>27</sup> S. M. SHAPIRO u. H. Z. CUMMINS, Phys. Rev. Letters **21**, 1578 [1968].

maximale Linienbreite verringert und näher an die Umwandlungstemperatur verschoben ist. Die Übereinstimmung der Ergebnisse für die Schalldispersions- und Absorptionsmessung lässt annehmen, daß die Streuung der Phononen an den Domänenwänden keinen wesentlichen Beitrag zur gemessenen natürlichen Brillouin-Linienbreite liefert. Diese Aussage stützt sich weiterhin auf berichtete Werte für die Domänengröße<sup>3, 26</sup>, die darauf schließen lassen, daß die freie Phononenweglänge im Bereich maximaler Linienverbreiterung um ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als die Ausdehnung der Domänen.

### 3. Gültigkeit des Modells für den Phasenübergang

Im Abschnitt B wurde die Interpretation unserer Ausgangsgleichung (1) diskutiert. Die Drehwinkel der Sauerstoffoktaeder werden als Ordnungsparameter aufgefaßt. Die Drehschwingungen liefern die soft-phonon-Frequenzen. Durch Wechselwirkungsterme sind die elastischen und akustischen Eigenschaften an das Verhalten der Sauerstoffoktaeder gekoppelt. Das Modell stellt einen Zusammenhang her zwischen verschiedenartigen experimentellen Ergebnissen wie dem statischen Drehwinkel der Sauerstoffoktaeder, den soft-mode-Frequenzen, den Gitterkonstanten und den Ergebnissen für die akustischen Phononen. Zur Berechnung der Modellparameter werden dabei die Ergebnisse von einigen Autoren benutzt, wie sich Tab. 4 entnehmen läßt. Die ermittelten Parameter sind in Tab. 5 aufgeführt. Mit den Gln. (3) werden die Kopplungsparameter  $\beta_{11}$  und  $\beta_{12}$  aus den Änderungen der Gitterkonstanten durch die Phasenumwandlung bestimmt. Es gehen dabei

	[ $\cdot 10^{13}$ erg cm $^{-3}$ ]	[ $\cdot 10^{12}$ dyn cm $^{-2}$ ]
$a_0$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$\beta_{11}$ -4,0
$b_1$	2,6	$\beta_{12}$ 1,1
$b_2$	3,5	$(\beta_{44})$ 1,7)

Tab. 5. Berechnete Modellparameter für den Phasenübergang.

Werte	Ref.	Werte	Ref.
$n = 2,387$		<sup>28</sup>	$c_0 = 3,90 \cdot 10^{-8}$ cm
$\varrho = 5,13$ g cm $^{-3}$	a		<sup>3</sup>
$c_{11} = 3,30 \cdot 10^{12}$ dyn cm $^{-2}$	b	$\varepsilon_c \approx 9,6 \cdot 10^{-6} (T_a - T)$	<sup>4</sup>
$c_{44} = 1,26 \cdot 10^{12}$ dyn cm $^{-2}$	b	$\varepsilon_a \approx -3,8 \cdot 10^{-6} (T_a - T)$	<sup>4</sup>
$c_{12} = 1,05 \cdot 10^{12}$ dyn cm $^{-2}$	<sup>5</sup>	$\omega_1 \approx 3,9 \cdot 10^{11} (T_a - T)^{1/2}$ s $^{-1}$	<sup>10</sup>
$M = 7,0 \cdot 10^{-16}$ g cm $^{-1}$	c	$\omega_3 \approx 1,3 \cdot 10^{12} (T_a - T)^{1/2}$ s $^{-1}$	<sup>10</sup>
$\Phi_0 \approx 3,4 \cdot 10^{-3} (T_a - T)^{1/2}$	<sup>11, 12</sup>	$\omega_T \approx 7,4 \cdot 10^{11} (T - T_a)^{1/2}$ s $^{-1}$	<sup>17</sup>

<sup>28</sup> A. A. GIARDINI, J. Opt. Soc. Am. **47**, 726 [1957].

korrigierte Werte ein, die den Anteil der Temperaturabhängigkeit berücksichtigen, der nicht von der Kopplung an die Drehung der Sauerstoffoktaeder herrührt. Aus den soft-phonon-Frequenzen und dem statischen Drehwinkel  $\Phi_0$  erhält man mit Hilfe der Gln. (3) und (5) die Parameter  $a_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ . Der Vollständigkeit wegen ist ein Wert für  $\beta_{44}$  in der Tabelle aufgeführt, dessen Berechnung weiter unten erläutert wird.

Die Modellparameter aus Tab. 5 werden dazu benutzt, um mit Hilfe von Tab. 1 und Gl. (5) Werte für den Parameter  $\Delta$  zu berechnen, der die Stufe in der Schallfrequenz beschreibt. Tab. 6 stellt die experimentellen und rechnerischen Ergebnisse für akustische Phononen verschiedener Polarisierung und

Ausbreitung	theor. $\Delta/\omega_0^2$	experimentell	
		$\Delta/\omega_0^2$	$\tau \cdot (T_a - T)$ [s · Grad]
long. (001)	0,09	0,08	$1 \cdot 10^{-11}$
	0,006	—	—
transv. (100)	—	0,26	$1,6 \cdot 10^{-11}$
	0	0	—

Tab. 6. Abgeschätzte und gemessene Werte für die Dispersionsstufe am Phasenübergang.

Ausbreitungsrichtung einander gegenüber. Man erkennt, daß das Modell für den Phasenübergang die experimentell bestätigte Größenordnung des Dispersionseffektes vorhersagt. Von den beiden angegebenen LA-Brillouin-Frequenzen wurde entsprechend der weiter oben diskutierten Domänenstruktur nur ein Frequenzwert beobachtet, der sich longitudinalen Phononen mit Ausbreitungsrichtung parallel zur tetragonalen Achse zuordnen läßt. Von den TA-Brillouin-Verschiebungen wird ein Frequenzwert übereinstimmend mit der Theorie vom Phasenübergang nicht beeinflußt. Die Stufe in der Brillouin-Verschiebung des zweiten Phononenastes läßt sich aus dem hier diskutierten Modell des Phasenüber-

a Research Laboratory, National Lead Company, Titanium Division.

b diese Arbeit.

c berechnet.

d Die Werte sind korrigiert mit dem Wert für die relative thermische Längenänderung von  $-7,2 \cdot 10^{-6}$  Grad $^{-1}$  der kubischen Phase.

Tab. 4. In der Rechnung benutzte experimentelle Daten und Materialkonstanten.

ganges nicht ohne weiteres angeben, da die entsprechende Kopplungskonstante  $\beta_{44}$  sich aus vorhandenen nichtakustischen experimentellen Daten nicht ermitteln läßt. Geht man von der gemessenen Stufe in der TA-Brillouin-Verschiebung aus und berechnet daraus mit Hilfe von Tab. 1 die Kopplungskonstante  $\beta_{44}$ , so erhält man den in Tab. 5 angegebenen Wert, der größtenteils mit den beiden anderen Kopplungsparametern übereinstimmt. Dieses Ergebnis erscheint vernünftig und läßt darauf schließen, daß auch die Stufe in der Frequenz der transversal akustischen Phononen mit Hilfe des hier diskutierten Modells für den Phasenübergang in  $\text{SrTiO}_3$  gedeutet werden kann.

Das physikalische Bild der Kopplung der Drehschwingungen der Sauerstoffoktaeder an Schallwellen stellt einen Zusammenhang her zwischen der Dämpfung der Drehschwingungen, die von den Schallwellen erzwungen werden und der Relaxationszeit  $\tau$ , die bei der Schallabsorption und der Steilheit der Dispersionsstufe eingeht. Nimmt man an, daß die Dämpfungskonstanten  $\lambda_k$  nicht von der Frequenz abhängen, so kann man experimentelle Werte für die Dämpfung bei soft-phononen-Frequenzen – etwa aus der Messung der Raman-Linienbreite – mit den gemessenen Relaxationszeiten vergleichen.

Man findet jedoch keine befriedigende Übereinstimmung, was darauf hinweist, daß die genannte Annahme offenbar nicht zutrifft.

Die hier berichteten Brillouin-Streudaten lassen sich mit den Ultraschallmessungen vergleichen<sup>5</sup>, wobei berücksichtigt werden muß, daß unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur wegen der Domänenstruktur die Ultraschallmethode im allgemeinen keine zuverlässigen Resultate liefert. Bei Schallausbreitung in der (111)-Richtung sollten die Domänen jedoch keinen Einfluß auf die Messung der Schallgeschwindigkeit ausüben, falls sie parallel zu den ursprünglichen kubischen Achsenrichtungen orientiert sind bei beliebiger Ausrichtung der tetragonalen Achsen. Entsprechend dieser Überlegung läßt sich feststellen, daß die hier berichteten Brillouin-Streudaten mit den Messungen von Ref. <sup>5</sup> für den speziellen Fall einer Ultraschallmessung in der (111)-Richtung konsistent sind.

Die Verfasser danken Herrn Dr. H. THOMAS für eine ausführliche Korrespondenz über die theoretische Behandlung des Phasenüberganges in  $\text{SrTiO}_3$  bei 110 °K. Weiterhin haben sie von Unterhaltungen mit den Herren Dr. E. PYTTE und Dr. J. C. SLONCZEWSKI profitiert. Für zahlreiche Diskussionen und für die Anregung und Förderung dieser Arbeit danken die Verfasser besonders Herrn Prof. Dr. W. KAISER.