

Einfluß von Dotierungen auf die Einkristallzüchtung und auf
ausgewählte Eigenschaften von KNbO_3

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Andrea Thöne

aus Düsseldorf

Weißnochnicht Druck

Köln 2001

Berichterstatter: Prof. Dr. M. Mühlberg
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Das Kaliumniobat	6
2.1	Kristallstruktur	6
2.2	Phasenbeziehungen	10
2.2.1	$\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$	10
2.2.2	Mischkristallsysteme, ausgehend von KNbO_3	11
2.3	Züchtung von KNbO_3	14
2.4	Farbeffekte in undotierten Kristallen	14
2.4.1	Einflußfaktoren auf die Blaufärbung	14
2.4.2	Eigenschaften der blauen Phase	16
2.4.3	Mögliche Ursachen	17
2.5	Dotierungen	18
2.6	Ausgewählte physikalische Eigenschaften	20
3	Phasenumwandlungen	22
3.1	Thermodynamische Einteilung von Phasenumwandlungen	22
3.2	Klassifizierung mit Hilfe der Landau-Theorie	24
3.2.1	Phasenumwandlungen 1. Ordnung	25
3.2.2	Phasenumwandlungen 2. Ordnung	26
3.3	Einteilung von Phasenumwandlungen nach strukturellen Gesichtspunkten	28
3.3.1	Zusammenhang zwischen thermodynamischer und struktureller Klassifizierung	29
3.3.2	Betrachtung von displaziven und Fehlordnungs-Umwandlungen	29
3.4	Phasenumwandlungen im KNbO_3	30
3.5	Domänen	35
3.6	Domänenwände	36
4	Züchtung von Kaliumniobat	38
4.1	Vorversuche	40
4.1.1	Dotierungen auf der B-Position	40
4.1.2	Dotierungen auf der A-Position	40
4.1.3	Gekoppelte Dotierungen auf der A- und der B-Position	42

4.2	Züchtung nach dem TSSG-Verfahren	43
4.2.1	Ofenaufbau	43
4.2.2	Züchtungsversuche	44
4.2.3	Einfluß der Keimorientierung	49
4.3	Domänenausbildung	49
4.4	Diskussion	50
5	Thermoanalyse	52
5.1	DTA (<i>Differential Thermal Analysis</i>)	52
5.1.1	Motivation	52
5.1.2	Theorie	53
5.1.3	Durchführung	54
5.1.4	Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen	55
5.1.5	Ergebnisse	57
5.2	DSC (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)	59
5.2.1	Motivation	59
5.2.2	Theorie	59
5.2.3	Ergebnisse	60
5.3	Diskussion	66
6	Farbeffekte	67
6.1	Undotiertes KNbO ₃	67
6.1.1	Absorptionsmessungen	68
6.1.2	Positronen-Annihilation (PAS)	70
6.1.3	EELS (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)	72
6.2	Dotiertes KNbO ₃	72
6.2.1	Dotierungen auf der B-Position	72
6.2.2	Dotierungen auf der A-Position	77
6.3	Diskussion	77
7	Hochauflösende Röntgenbeugung	79
7.1	Motivation	79
7.2	Theorie	79
7.3	Durchführung	83
7.4	Ergebnisse	83
7.4.1	Texturmessungen	83
7.4.2	Hochauflösende Röntgenbeugung	86
7.5	Diskussion	88
8	Mikrohärte	90
8.1	Theorie	90
8.2	Durchführung der Messungen	91
8.3	Ergebnisse	93
8.4	Diskussion	95

9 Zusammenfassung	96
10 Anhang	98
10.1 Durchgeführte Versuche	98
10.1.1 Verwendete Chemikalien	98
10.1.2 Undotiertes Kaliumniobat	99
10.1.3 Dotierungen auf der B-Position	100
10.1.4 Dotierungen auf der A-Position	102
10.1.5 Dotierungen auf der A- und der B-Position	102
10.1.6 Züchtungsversuche	103
10.2 DTA-Messungen	104
10.3 DSC-Messungen	105
10.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	107
10.4.1 Geschmolzene Proben	107
10.4.2 Gesinterte Proben	110
10.5 Temperaturprofil	114
10.5.1 Temperaturprofil (mit Tiegel)	114
10.5.2 Temperaturprofil (ohne Tiegel)	115
10.6 RFA-Analysen	116
10.6.1 Bestimmung des Molybdängehaltes	116
10.6.2 Bestimmung des Titangehaltes	117
10.6.3 Bestimmung des Vanadiumgehaltes	118
10.6.4 Bestimmung von Verunreinigungen	118
10.7 Pulver-SHG-Messungen	119
10.8 Computerprogramm zur Aufnahme der Wägedaten	119
Literaturverzeichnis	128
Danksagung	134
Erklärung	135
Kurzzusammenfassung	136
Abstract	137
Lebenslauf	138

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung der Materialgruppe der Perowskite ist ein großes und materialwissenschaftlich äußerst interessantes Forschungsgebiet. Repräsentanten dieser Gruppe mit der allgemeinen Zusammensetzung (ABO_3), benannt nach dem Mineral $CaTiO_3$, stellen nicht nur für die Grundlagenforschung sondern auch für die anwendungsbezogene Forschung ein wichtiges Arbeitsgebiet dar. In der Grundlagenforschung können die Perowskite als Modellsystem dienen, da sie eine geometrisch überschaubare Verbindung aus drei Elementen darstellen. Die Anwendungsgebiete offenbaren die Fülle an unterschiedlichen Eigenschaften, die die Perowskite besitzen. Zur Gruppe der Perowskite gehört beispielsweise das $BaTiO_3$, das als Kondensator oder in Lautsprechern und Mikrofonen als Umwandler von mechanischer in elektrische Energie (Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes) bzw. umgekehrt dient. Aus der Perowskitstruktur leiten sich viele der Hochtemperatur-Supraleiter ab, z.B. das bekannte $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) mit einer Sprungtemperatur von 92 K. $KNbO_3$ der Perowskit, der Grundlage dieser Arbeit sein soll, zeigt ebenfalls hochinteressante Effekte, die auch zur Anwendung kommen. $KNbO_3$ dient als effektiver Frequenzverdoppler von infrarotem Laserlicht in blaues Laserlicht. Dotiertes $KNbO_3$ kann zudem zur holographischen Speicherung verwendet werden. Die meisten Eigenschaften der Perowskite (bis auf die Hochtemperatur-Supraleitung, deren Mechanismus bis heute nicht vollständig geklärt ist) werden durch die strukturbildenden Sauerstoffoktaeder bestimmt. Wenn diese Oktaeder mit einem leicht beweglichen und polarisierbaren Kation besetzt sind, können Eigenschaften wie piezo- oder pyroelektrischer Effekt und nichtlinear optisches Verhalten auftreten. Trotzdem sind noch längst nicht alle Fragen geklärt. Bei der Anwendung des Kaliumniobats als Frequenzverdoppler tritt zum Beispiel das Problem auf, daß bei Beleuchtung der Probe mit blauem Licht die Absorption im IR-Bereich stark zunimmt. Dieser Effekt wird auch als BLIRA (engl. *Blue Light Induced Infrared Absorption*) bezeichnet. Zudem beeinträchtigt die ausgeprägte Domänenstruktur, welche durch die mehrfachen Phasenumwandlungen des Materials entsteht, die praktische Anwendung von $KNbO_3$. Ein weiteres bisher ungeklärtes Phänomen ist die Blaufärbung der ersten $KNbO_3$ -Kristalle aus einem Ansatz. Das Kaliumniobat stellt also eine ideales Forschungsobjekt dar, da Fragen der Grundlagenforschung, aber auch gezielt Anwendungsprobleme untersucht werden können.

In dieser Arbeit, die im Rahmen des Graduiertenkollegs *Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien* gefördert wurde, soll der Einfluß von **Dotierungen** auf

- die Einkristallzüchtung,
- die strukturelle Perfektion sowie Defekte,
- die Phasenumwandlungen
- und die kristallphysikalischen Eigenschaften des KNbO_3 bestimmt werden.

Als Einführung werden in komprimierter Form die Kristallstruktur, die Phasenbeziehungen, die angewandten Züchtungsverfahren, die ungeklärte Blaufärbung, bisher verwendete Dotierungen und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Kaliumniobats vorgestellt. Dann werden die verschiedenen Ansätze zum Verständnis von Phasenumwandlungen dargelegt. Das erste experimentelle Kapitel widmet sich der Probenherstellung. Zunächst wurden ausgewählte Elemente in Vorversuchen auf ihr Verhalten als Dotierung im KNbO_3 untersucht. Elemente, mit denen diese Vorversuche erfolgreich waren, wurden als Dotierung für die Züchtungsversuche nach dem TSSG (engl. *Top Seeded Solution Growth*) -Verfahren benutzt. Die so erhaltenen Proben wurden thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht, zudem wurde teilweise die Mikrohärtigkeit bestimmt. Bei einigen Proben wurde der Gehalt der Dotierung mit der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) ermittelt. Hochauflösende Röntgenbeugung wurde zur Untersuchung der strukturellen Perfektion und der Domänenstruktur herangezogen. Besondere Aufmerksamkeit wurde den blaugefärbten Kristallen zuteil: Mit verschiedenen analytischen Verfahren (Absorptionsmessungen, EELS (engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy*) und PAS (Positronen-Annihilation)) wurde dieses Phänomen untersucht. Kristallphysikalische Messungen, für die eindomänige Proben benötigt werden, konnten aufgrund der Probleme beim Polieren nicht durchgeführt werden.

Kapitel 2

Das Kaliumniobat

2.1 Kristallstruktur

Die kubische Hochtemperaturphase des KNbO_3 besitzt die ideale Perowskitstruktur. Die Ecken der Elementarzelle sind mit Niobatomen besetzt, das Zentrum von einem Kaliumatom, die Sauerstoffatome besetzen die Kantenmitten. Jedes Kaliumatom ist von zwölf Sauerstoffnachbarn umgeben, das Niobatome oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen.

Man kann diese Struktur (allgemein ABO_3) von einfacheren Strukturen ableiten:

- Von einem fcc-Gitter (kubisch flächenzentriert), welches mit Sauerstoffatomen besetzt ist, (Abb. 2.1) oder
- von der ReO_3 -Struktur (Abb. 2.2).

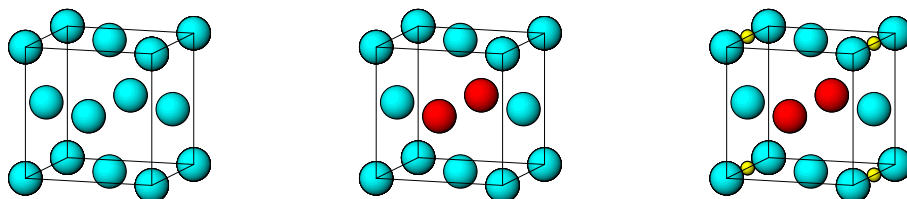


Abbildung 2.1: Herleitung der Perowskitstruktur ABO_3

Fall a) geht von einer kubisch dichtesten Packung von Sauerstoffatomen aus (Abb. 2.1 links), wovon zwei Atome auf gegenüberliegenden Würfelflächen gegen zwei A-Kationen ausgetauscht werden (Abb. 2.1 Mitte). Um Stabilität zu gewährleisten, müssen diese Kationen eine ähnliche Größe wie die Sauerstoffanionen haben. Ein Viertel der Oktaederlücken wird mit einem weiteren Kation (B) besetzt, die Ladung dieses Kations hängt

von den Ladungen der zwei Kationen auf den Würfelflächen ab (Abb. 2.1 rechts). Aus Gründen der Ladungsneutralität sind folgende Kombinationen möglich:

Ladung der A-Kationen auf den Würfelflächen	Ladung des Oktaeder-Kations B	Beispiele
1+	5+	KNbO ₃ , NaNbO ₃ , KTaO ₃
2+	4+	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , PbTiO ₃
3+	3+	YAlO ₃ , LaCrO ₃ , LaFeO ₃

Der Fall b) geht von der ReO₃-Struktur aus. Diese besteht aus eckenverknüpften Oktaedern, die auf den Ecken eines kubisch primitiven Gitters sitzen. Wird die innenzentrierte Würfelposition mit einem zusätzlichen Kation A besetzt und das sechswertige Rheniumion durch ein niedriger geladenes Kation B ersetzt, kommt man ebenfalls zur Perowskitstruktur (Abb. 2.2).

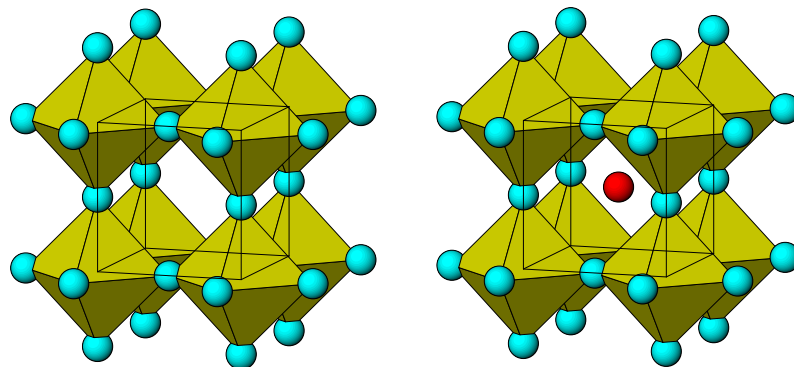


Abbildung 2.2: Links die ReO₃-Struktur, durch Modifizierung der Kationenladung in den Oktaedern und durch Einsetzen eines Zentralatoms gelangt man ebenfalls zur Perowskitstruktur (rechts).

Es ist auch möglich, den Ursprung der Elementarzelle zu verschieben. In Abbildung 2.3 sind beide Möglichkeiten dargestellt. Die zweite Darstellungsart ist günstiger, wenn man die Bewegung des Niobatoms aus dem Oktaederzentrum diskutiert, die zur Entstehung der ferroelektrischen Phasen führt.

Das KNbO₃ durchläuft 3 Phasenumwandlungen.

Formal kann man diese Umwandlungen so erklären, daß die Niobatome aus ihrer Position im Zentrum des Sauerstoffoktaeders ausgelenkt werden (siehe Abb. 2.4). Eine Liste der Atompositionen in den einzelnen Phasen ist in Tabelle 3.1, S. 32 angegeben.

Beim Übergang in die tetragonale Phase wird die kubische Elementarzelle entlang der

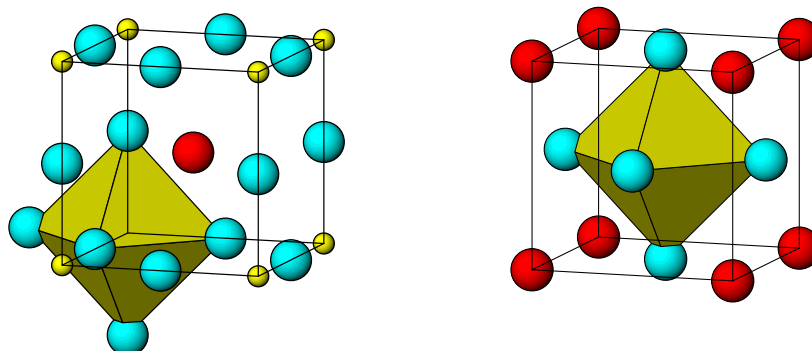


Abbildung 2.3: Perowskitstruktur. In den beiden Abbildungen wurde die Elementarzelle einmal so gewählt, daß sich im Ursprung ein Niobatom befindet (links), und einmal so, daß sich im Ursprung ein Kaliumatom befindet (rechts). Es ist jeweils nur ein Oktaeder dargestellt.

Kanten verlängert, wobei die anderen Kanten verkürzt werden. Bei der Phasenumwandlung in die orthorhombische Phase wird die Elementarzelle in Richtung einer der Flächendiagonalen der tetragonalen Zelle gedehnt. Diese Diagonale wird eine Seite der neuen orthorhombischen Elementarzelle. In der rhomboedrischen Phase erfolgt eine Dehnung in Richtung der Raumdiagonalen, die auch die Richtung der spontanen Polarisation darstellt. Diese Abfolge ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Phasenumwandlungsmechanismen im KNbO_3 findet sich in Abschnitt 3.4, S. 30.

kubisch Pm3m (Nr. 221)	tetragonal P4mm (Nr. 99)	orthorhombisch Amm2 (Nr. 38)	rhomboedrisch Rm3 (Nr. 160)
4,023 Å	a = 3.997 Å	a = 3.973 Å	a = 4.016 Å
	c = 4.063 Å	b = 5.695 Å	
		c = 5.721 Å	
bei T = 450°C	bei T = 270°C	bei T = 22°C	$\alpha = 89.83^\circ$ bei T = -43°C

Tabelle 2.1: Metrik-Daten nach Triebwasser, 1959 (kubisch) und Hewat, 1973

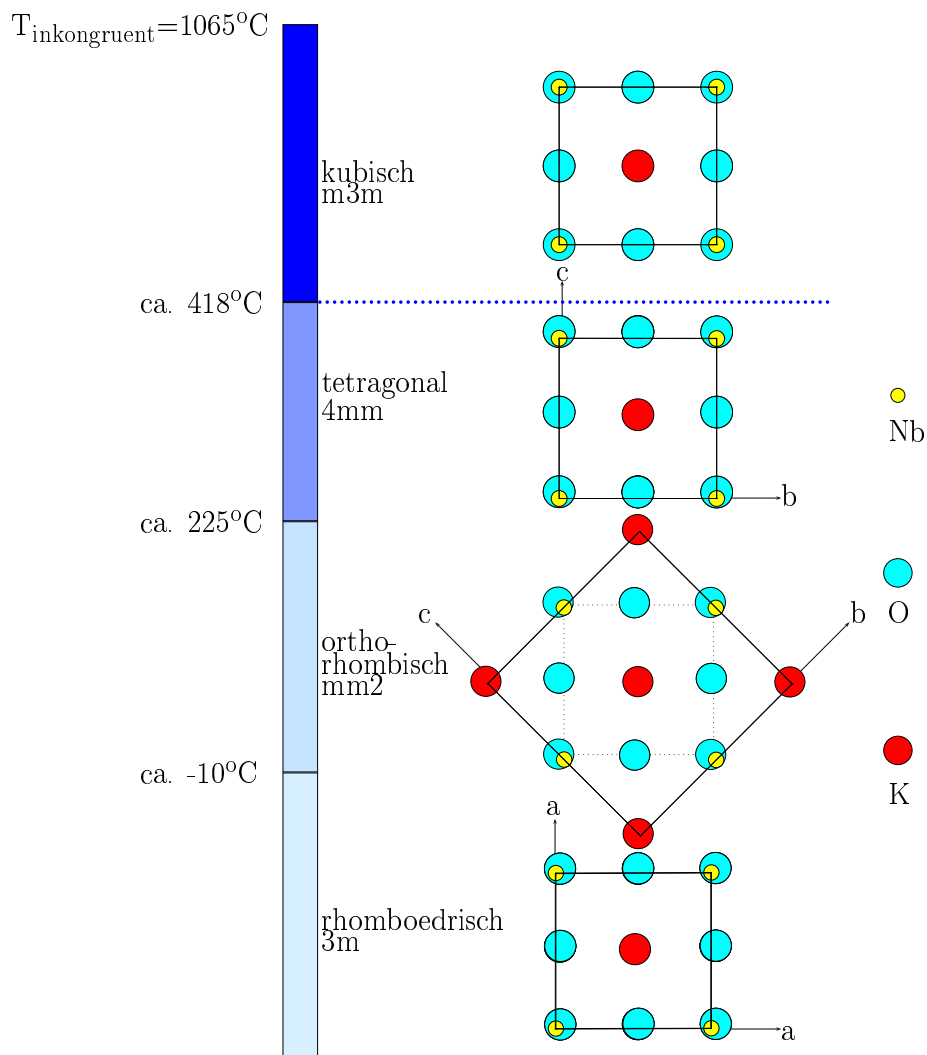


Abbildung 2.4: Phasenumwandlungen im KNbO_3

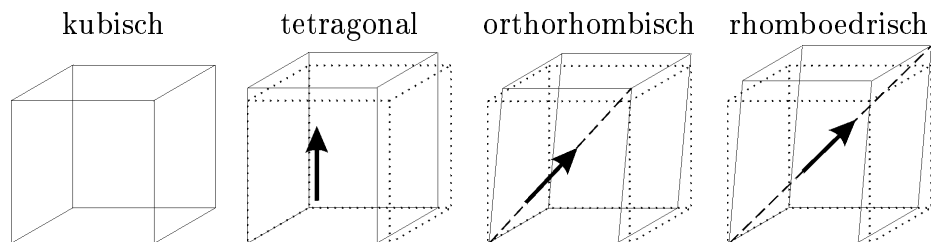


Abbildung 2.5: Schematische Abfolge der Deformationen der Perowskitstruktur während der Phasenumwandlungen. Die gepunktete Linie zeigt die ursprüngliche kubische Elementarzelle. Der Pfeil gibt die Richtung der spontanen Polarisierung an (nach Jona und Shirane, 1962).

Aufheizen			T _S [°C]	Autoren
T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]		
	225.4	431.4	1042	Durugkar und Kaptal, 1996
	218	429		Yanovskii, 1984
	221.3	429.8	1083	Beh et al., 1997
-10	225	418		Hewat, 1973
			1039	Reisman und Holtzberg, 1955
			1055	Fukuda und Uematsu, 1972
			1090	Flückiger und Arend, 1978

Tabelle 2.2: Temperaturen der Phasenumwandlungen T₁ (rhomboedrisch → orthorhombisch), T₂ (orthorhombisch → tetragonal), T₃ (tetragonal → kubisch) und Angaben zum inkongruenten Schmelzpunkt T_S.

2.2 Phasenbeziehungen

In diesem Abschnitt sollen die Phasendiagramme, welche mit dem KNbO₃ verknüpft sind, vorgestellt werden.

2.2.1 Nb₂O₅ – K₂O

In Abbildung 2.6 ist das Phasendiagramm für das System Nb₂O₅ – K₂O von Reisman und Holtzberg, 1955 dargestellt. Ab 75 mol% K₂O tragen Reisman und Holtzberg, 1955 stattdessen K₂CO₃ auf. Im strengen Sinne liegt hier also kein pseudo-binäres, sondern ein ternäres System vor.

Weitere Untersuchungen richteten ihr Augenmerk mehr auf die Nb₂O₅-reiche Seite des Phasendiagramms [Appendino et al., 1976, Roth et al., 1974], dabei wurden noch einige weitere Nb – K – O-Verbindungen gefunden. Eines dieser Phasendiagramme (Roth et al., 1974) wird ebenfalls in Abbildung 2.6 dargestellt. Es besteht keine völlige Klarheit über die Phasenbeziehungen in diesem System. Der K₂O-reichere Bereich wurde nur ein weiteres Mal genauer untersucht. Die dabei entstandene Darstellung ist ebenfalls in Abbildung 2.6 gezeigt. Man erkennt, daß die Temperaturen von Flückiger und Arend, 1978 deutlich höher liegen. Auch der Verlauf des Phasendiagramms ist anders. In dem nicht näher gekennzeichneten Eutektikum soll die Bildung einer neuen Phase beginnen. Deren d-Werte sind in der Veröffentlichung angegeben, allerdings kein Chemismus. Laut dieser Arbeit liegt der peritektische Punkt zwischen 50.5 und 51 mol% K₂O.

Von D'yakov et al., 1982 wird ein Existenzbereich für KNbO₃ angegeben, der nicht der Linie 50:50 entspricht. Dieses nichtstöchiometrische Feld reicht von 50.05 bis 50.2 mol% K₂O. Die Autoren stützen sich auf die von Fukuda und Uematsu, 1972 angegebenen Werte für die Liquiduslinie.

Einige Autoren geben Schmelzpunkte für das KNbO₃ an, machen aber keine Angaben

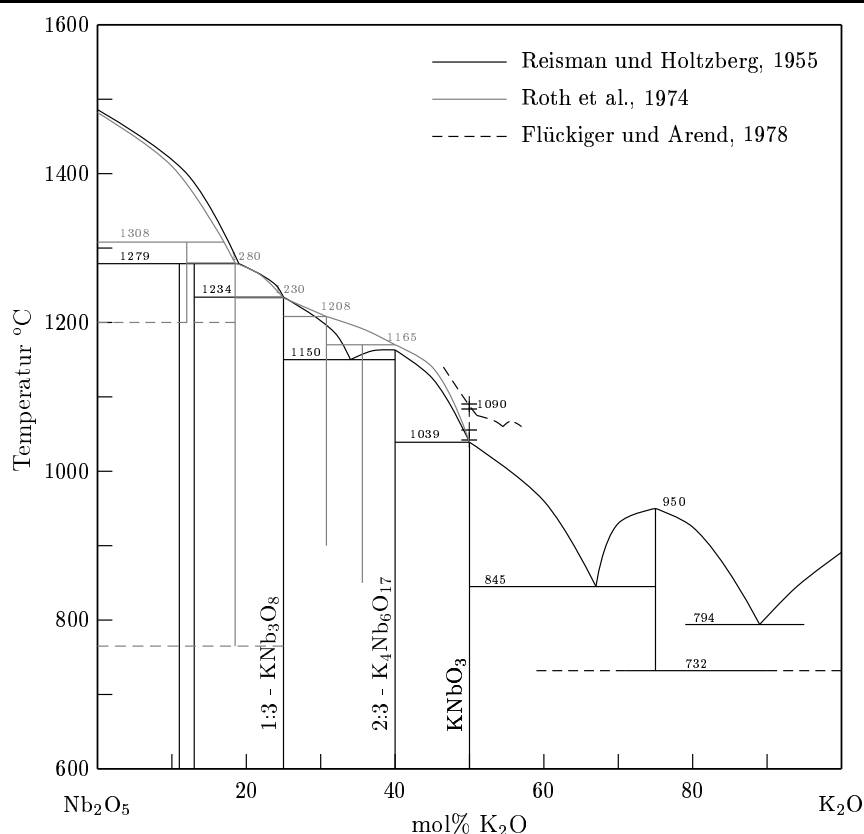


Abbildung 2.6: Phasendiagramm $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ nach Reisman und Holtzberg, 1955 (im Originalphasendiagramm ist ab 75 mol% K_2O stattdessen K_2CO_3 angegeben), Phasendiagramm $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{KNbO}_3$ nach Roth et al., 1974 und Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von 46.5 mol% K_2O und 57 mol% K_2O nach Flückiger und Arend, 1978. Die Kreuze bei KNbO_3 markieren die unterschiedlichen veröffentlichten Schmelzpunkte des KNbO_3 . Siehe dazu auch Tabelle 2.2.

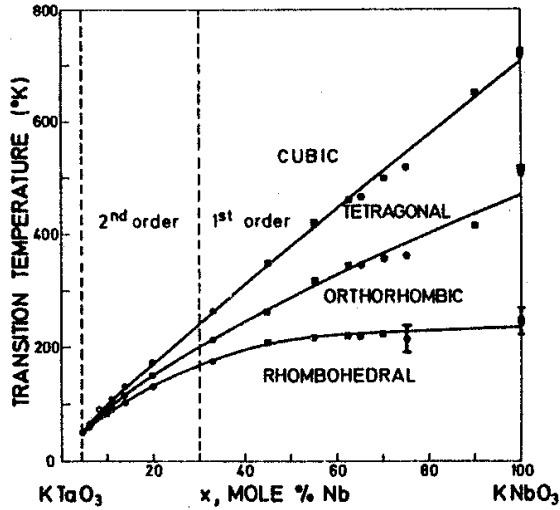
über das Phasendiagramm. Diese Werte kann man in Tabelle 2.2 mit denen von Reisman und Holtzberg, 1955 und Flückiger und Arend, 1978 vergleichen. Man erkennt sofort, daß hier große Abweichungen existieren. Auch bei der Angabe der Phasenumwandlungstemperaturen (ebenfalls Tab. 2.2) werden verschiedene Angaben gemacht, die nicht so stark streuen.

2.2.2 Mischkristallsysteme, ausgehend von KNbO_3

KNbO_3 und 1-5-Perowskite

KNbO_3 bildet eine lückenlose Mischkristallreihe mit KTaO_3 (Abb. 2.7) und NaNbO_3 (Abb. 2.8). Die im Periodensystem über Kalium bzw. unter Niob stehenden Elemente (Rubidium und Vanadium) werden nur in geringem Maße eingebaut (siehe Abschnitt 2.5 bzw. Anhang 10.6, S. 116).

a)



b)

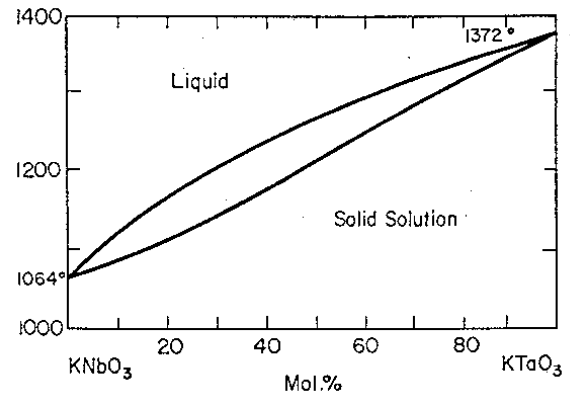


Abbildung 2.7: a) Phasenumwandlungstemperaturen im System KNbO₃ - KTaO₃ nach Perry et al., 1976 b) Phasenbeziehungen oberhalb von 1000°C im gleichen System nach Garn und Flaschen, 1957

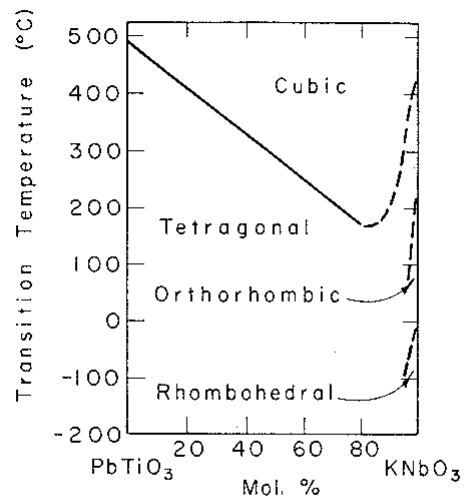
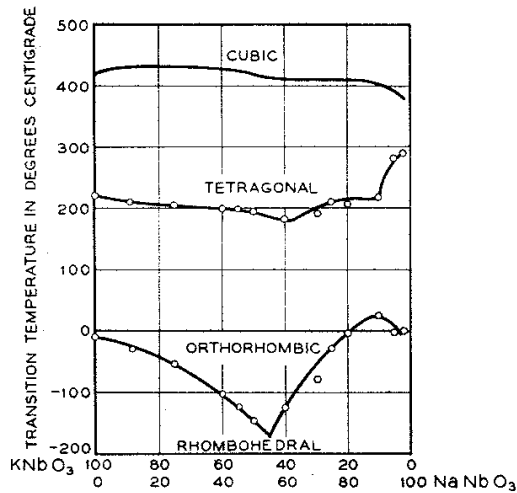


Abbildung 2.8: Phasenumwandlungstemperaturen im System KNbO₃ - NaNbO₃ nach Egerton und Dillon, 1959

Abbildung 2.9: Phasendiagramm im System PbTiO₃ und KNbO₃ nach Tien et al., 1962. Es soll eine komplette Mischkristallreihe zwischen PbTiO₃ und KNbO₃ existieren. Bei den Proben handelte es sich um Sinter-Proben.

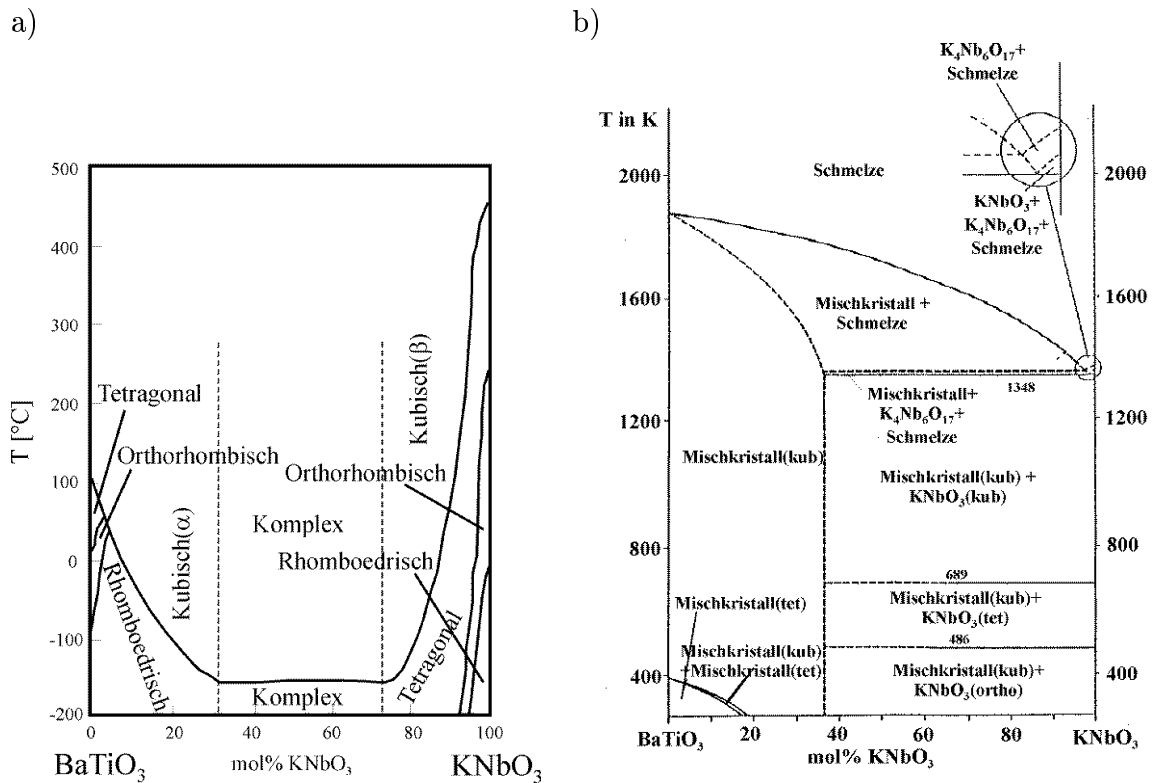


Abbildung 2.10: Phasendiagramme im System BaTiO_3 und KNbO_3 .

- a) nach Bratton und Tien, 1967. Es soll ein großer Bereich existieren, in dem BaTiO_3 in KNbO_3 eingebaut wird. Bei den Proben handelte es sich um gesintertes Material.
- b) nach Irle, 1989. Laut dieser Arbeit ist es nicht möglich BaTiO_3 in KNbO_3 einzubauen. Auf der anderen Seite kann man KNbO_3 in BaTiO_3 bis zu 33 mol% so einbauen, daß Mischkristalle entstehen. Diese Proben wurden ebenfalls gesintert.

KNbO_3 und 2-4-Perowskite

Es wurden dazu Phasendiagramme zwischen KNbO_3 und PbTiO_3 und BaTiO_3 untersucht.

Im System PbTiO_3 und KNbO_3 soll laut Tien et al., 1962 Mischbarkeit existieren. Allerdings ist der Verlauf auf der KNbO_3 reichen Seite unsicher. Es wurden keine Kristalle hergestellt, die Versuche wurden an gesinterten Proben durchgeführt (Abb. 2.9).

Für KNbO_3 und BaTiO_3 existieren zwei widersprüchliche Diagramme (siehe Abb. 2.10). Während die Autoren Bratton und Tien, 1967 eine komplette Mischbarkeit von KNbO_3 und BaTiO_3 feststellen, findet Irle, 1989 eine solche nur auf der BaTiO_3 -reichen Seite. Laut Irle, 1989 ist es möglich bis zu 33 mol% KNbO_3 in BaTiO_3 einzubauen. Auf der KNbO_3 -reichen Seite hingegen wird keine Mischbarkeit gefunden.

2.3 Züchtung von KNbO_3

Aufgrund seines inkongruenten Schmelzpunktes wird Kaliumniobat nach dem TSSG-Verfahren (*Top Seeded Solution Growth*) mit einem Überschuß K_2O gezüchtet. Dieses Verfahren zeichnet sich durch geringe (im Vergleich zum Czochralski-Verfahren) Temperaturgradienten oberhalb der Schmelze aus.

Die Schmelze wird von oben mit einem Keimkristall angeimpft; dann wird langsam die Temperatur gesenkt. Im Fall des KNbO_3 liegen diese Werte zwischen 0.05 und 60 K/h. Der Kristall wird gehoben (0 bis 6.5 mm/h) und gedreht (0 bis 120 min^{-1}).

Die Züchtungsparameter von zahlreichen Autoren sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.

2.4 Farbeffekte in undotierten Kristallen

KNbO_3 ist unter optimalen Züchtungsbedingungen farblos und transparent, nur solches Material kann für die optischen Anwendungen genutzt werden.

Unter bestimmten Bedingungen tritt allerdings eine partielle Blaufärbung auf, deren Herkunft bisher nicht befriedigend geklärt werden konnte. Diese Blaufärbung wird von zahlreichen Autoren erwähnt [Timofeeva und Popova, 1962, Shternberg et al., 1968, Fukuda und Uematsu, 1972, Fukuda et al., 1974, Wang et al., 1987, Mizell et al., 1988, Shen, 1990, Varnhorst et al., 1991, Ilangoan et al., 1999].

Man kann diese Färbung häufig bei zuerst erstarrtem Material beobachten. Oft findet ein abrupter Übergang zwischen blauem und farblosem Material statt, manchmal kommt es auch zu Zonierungen, bei denen sich blaues und farbloses Material abwechselt.

Wird der Züchtungsansatz mehrmals verwendet, sind die Kristalle ab dem 2. oder 3. Züchtungsprozeß farblos.

2.4.1 Einflußfaktoren auf die Blaufärbung

Ausgangszusammensetzung

Aufgrund seines inkongruenten Schmelzpunktes wird KNbO_3 mit einem Überschuß K_2O gezüchtet (siehe Abschnitt 2.3). Die Höhe des Überschußes hat einen großen Einfluß auf die Blaufärbung. In der Abbildung 2.11 ist die Farbe gegen die K_2O -Konzentration aufgetragen.

Homogenisierung

Zur Homogenisierung der Schmelze ist es möglich, das Ausgangsmaterial über einen längeren Zeitraum oberhalb seines Schmelzpunktes zu halten. Die gewählte Temperatur sowie die Länge des Homogenisierens spielen ebenfalls eine Rolle bei der Blaufärbung. In Tabelle 2.4 werden die Ergebnisse von Wang et al., 1987 und Fukuda und Uematsu, 1972 verglichen.

Züchtungsmethode	K ₂ O [mol%]	Homogen. temp. [°C]	Tiegelgröße [ml]	Translotion [mm/h]	Rotation [min ⁻¹]	Abkühlrate [K/h]	Atmosphäre	Keimorientierung kubisch	Volumen [mm ³]	Autor
TS+Ky	60	1070	50		57	3	Luft		25 × 25 × 25	Miller 1958
Ky	50		20			0.1-0.5			6.5 × 6.5 × 2	Triebwasser 1959
Flux	50	1250				60	Luft		10 × 10 × 10	Timofeeva 1962
Hydrothermal	52% KOH, ΔT=30°- 80° bei 400°C-600°C									
TS	54.95	1085	250	0.3-0.5	30-40	0.5	O ₂	[100]	10 × 10 × 20	Hurst 1971
Ky	52.5	1250	150	0-1	30-120	0.5-1	O ₂	[100]	40 × 40 × 15	Fukuda 1972
TSSG	51-56 opt. 53	1200	25-100	1		0.5-2		[100]	20 × 20 × 20	Gaffar 1976
TSSG	51.7	1150	35	0.3		0.3-0.1	K ₂ O	[110]		Flückiger 1978
TSSG	52-53		50	0.15-0.4	25	0.2-0.5		[110]	15 × 22 × 40	Xing 1986
TSSG	51.5		200	0.2	15	0.05-0.15		[110]	45 × 32 × 20	Hulliger 1993
TSSG	52.5							[110]		Lian 1996
TSSG	52.5		200	0-0.35	5-15	0.05-0.2		[110]		Zeng 1996

Tabelle 2.3: Übersicht über die Züchtungsparameter verschiedener Autoren. TS steht für *Top Seeding*-Verfahren, Ky für Kyropoulos-Verfahren.

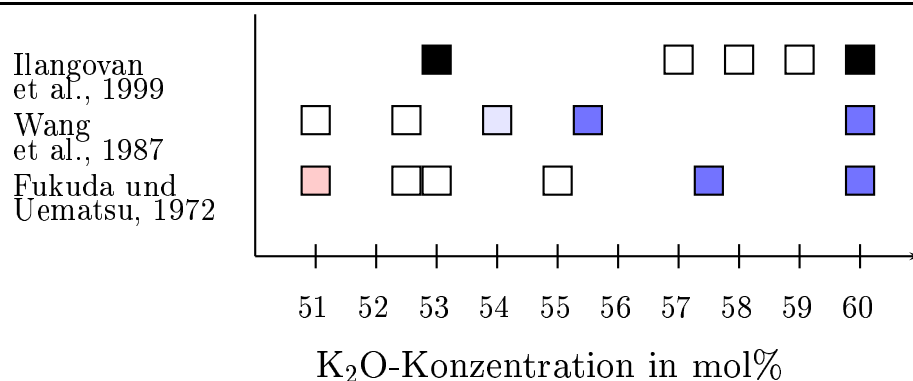


Abbildung 2.11: Dargestellt ist die Ausgangszusammensetzung der Schmelze (repräsentiert durch die K₂O-Konzentration) und die Farbe der entstandenen Kristalle.

Homogenisierungstemperatur [°C]	Homogenisierungszeit [h]	Ergebnis	Autor
1300	16	farblos	Fukuda und Uematsu, 1972
1200	30	farblos	Fukuda und Uematsu, 1972
1150	16	blaßblau/farblos	Fukuda und Uematsu, 1972
1080	16	blaßblau/farblos	Fukuda und Uematsu, 1972
1050		blau an der Schulter	Wang et al., 1987
1150		blau um den Keim	Wang et al., 1987
1200		farblos	Wang et al., 1987

Tabelle 2.4: In dieser Tabelle sind die Homogenisierungstemperatur und zum Teil die Homogenisierungszeit sowie die Farbe der resultierenden Kristalle angegeben. Die Schmelzen hatten eine einheitliche Zusammensetzung von 47,5 mol% Nb₂O₅ und 52,5 mol% K₂O.

2.4.2 Eigenschaften der blauen Phase

Leitfähigkeit

Die blauen Kristalle zeigen eine höhere Leitfähigkeit als die farblosen [Timofeeva und Popova, 1962, Fukuda und Uematsu, 1972]. Dies kann ein Hinweis auf freie Ladungsträger sein. Timofeeva und Popova, 1962 geben dazu Daten an, wobei zwischen hellgelbem, gelbem und schwarzem KNbO₃ unterschieden wird (siehe Tab. 2.5).

Dichte

Die Dichte ist geringer als im farblosen KNbO₃ [Wang et al., 1987] (siehe Tab. 2.6). Dies kann ein Hinweis auf strukturelle Defekte, z.B. Fehlstellen, sein.

Farbe des KNbO ₃	spez. Widerstand ρ [Ωm]
Timofeeva und Popova, 1962	
gelb	$2,6 \cdot 10^9$
hellgelb	$4,5 \cdot 10^8$
schwarz	$1,2 \cdot 10^5$
Yanovskii, 1984 bei T = 25°C	
farblos	$3,3 \cdot 10^{10}$

Tabelle 2.5: Spezifischer Widerstand von KNbO₃. Zum Vergleich: ρ von Eisen: $0,098 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ und ρ von Quarzglas: $5 \cdot 10^{16} \Omega\text{m}$ bei T = 18°C nach Gerthsen et al., 1989

Farbe des KNbO ₃	Dichte [g/cm^3]
Wang et al., 1987 bei T = 25°C	
farblos	4,622
blau am Keim	4,615
blaßblau	4,593
dunkelblau	4,585
Landolt-Börnstein, 1982	
farblos	4,590

Tabelle 2.6: Dichte von KNbO₃.

Absorption

Die Absorptions- bzw. Transmissionsmessungen von Shen, 1990, Fukuda und Uematsu, 1972 und Wang et al., 1987 an blauen und farblosen KNbO₃-Kristallen stimmen weitgehend überein. Die Arbeit von Varnhorst et al., 1991 weicht davon ab. Diese Autoren gehen davon aus, daß die blaue Farbe des KNbO₃ durch Rayleigh-Streuung an noch nicht identifizierten Partikeln entsteht. Das belegen sie durch ihre Meßmethode: In Abbildung 2.12 stellt die gestrichelte Linie die "normale" Absorptionmessung dar. Die gepunktete Linie ergibt sich, wenn man auch das Streulicht mit detektiert. Da dieser Verlauf dem des farblosen KNbO₃ ähnelt, nehmen die Autoren an, daß das Licht nicht von der Probe absorbiert, sondern gestreut wird.

2.4.3 Mögliche Ursachen

Die möglichen Ursachen für die Blaufärbung werden im folgenden vorgestellt. Eine Diskussion erfolgt im Kapitel 6.

Man kann die in der Literatur angeführten Gründe in zwei Gruppen gliedern: Zum einen der Einfluß chemischer Verunreinigungen (z.B. aus dem Ausgangsmaterial oder dem Tiegelmaterial), zum anderen verschiedene Arten von Defekten.

Verunreinigungen

Für Verunreinigungen spricht die Tatsache, daß das zuerst erstarrte Material blau ist. Je nach Einbaukoeffizient kann die verunreinigende Substanz zuerst oder zuletzt kristallisieren. Bei chemischen Analysen wurden keine Hinweise auf Verunreinigungen gefunden [Wang et al., 1987]. Möglicherweise liegt die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze, färbt aber trotzdem.

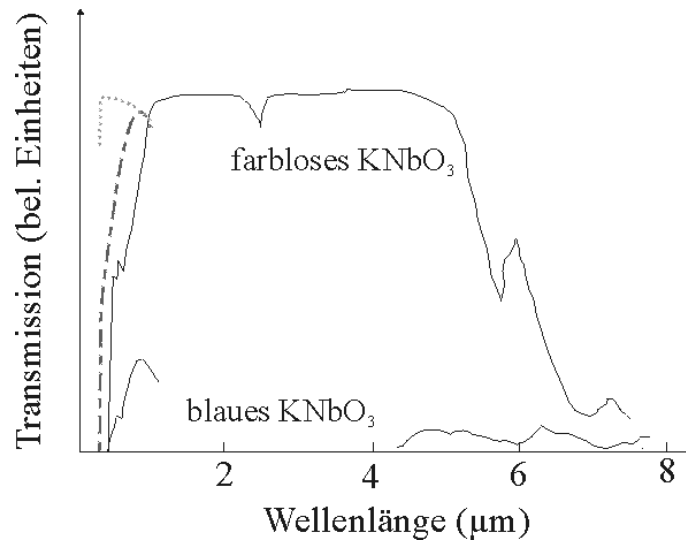


Abbildung 2.12: Dargestellt sind hier verschiedene Transmissionsmessungen am KNbO_3 . Die durchgezogenen Linien entsprechen den Angaben von Shen, 1990, Fukuda und Uematsu, 1972, Wang et al., 1987 für blaues und farbloses Material. Die gestrichelte und die gepunktete Kurve entsprechen den Messungen von Varnhorst et al., 1991. Sie stellen zwei unterschiedliche Meßmethoden dar. Zur Erläuterung siehe Text.

Defekte

Generell spricht die geringere Dichte und die erhöhte Leitfähigkeit der blauen Proben für Defekte.

Varnhorst et al., 1991 geben als Ursache für die Blaufärbung Rayleigh-Streuung an noch nicht identifizierten Partikeln an (siehe auch Abschnitt 2.4.2).

Wang et al., 1987 haben mit Positronen-Annihilation Farbzentren als Grund identifiziert. Das Farbzentrum soll K^+ auf einer Nb^{5+} -Position sein, zur Ladungskompensation liegt eine Sauerstoffleerstelle vor ($\text{K}^+ - \text{V}_\text{O}$). Allerdings wird in dieser Arbeit auch gezeigt, daß einige der Charakteristika von Farbzentren fehlen. So erzeugt Bestrahlung mit γ -Teilchen keine Verstärkung der Farbe, auch Tempern schwächt die Farbe nur leicht ab. Möglich wäre auch die Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^{4+} . Allerdings konnte mit ESR das paramagnetische Nb^{4+} in blauem KNbO_3 nicht gemessen werden [Wang et al., 1987]. Das könnte daran liegen, daß sich diamagnetische Nb^{4+} - Nb^{4+} Bipolaronen bilden [Varnhorst et al., 1991].

2.5 Dotierungen

Tabelle 2.7 gibt einen Überblick über bisher veröffentlichte Arbeiten, in denen dotierte KNbO_3 -Kristalle gezüchtet und verwendet wurden.

Dotierungs- substanz	zugesezte Menge ^a	Farbe	Untersuchungen
	Buse et al., 1994:		
RuO ₂	60 mol ppm i.S.	beige	Extinktion spez. Leitfähigkeit
Fe ₂ O ₃	3000 mol ppm i.S.	gelblich	Extinktion spez. Leitfähigkeit
	Busse et al., 1993:		
MgO	4470 mol ppm	k.A.	Absorption(IR) SHG-Effekt
	Flückiger und Arend, 1978:		
Fe ₂ O ₃	1500 mol ppm i.K.	bräunlich	Fe-Konz. im x
	Medrano et al., 1994:		
CuO	1000-3000 (?) ppm i.S.	grünlich	Absorption Photoleitfähigkeit
NiO	1000-3000 (?) ppm i.S.	dkl. grün	Absorption Photoleitfähigkeit
	Wang et al., 1987:		
Fe ₂ O ₃	2300 mol ppm i.S.	bräunlich	
Al ₂ O ₃	3530 mol ppm i.S.	blau	
SnO ₂	1190 mol ppm i.S.	farblos	
	Weber et al., 1996:		
CuO	90 mol ppm i.K.	grünlich	Absorption
	Possenriede et al., 1988:		
Ti ⁴⁺	1000 (?) ppm i.S.	k.A.	ESR
	Beh et al., 1997:		
Rb ⁺	1690 mol ppm i.K.	farblos	Gitterverspannungen Schmelzpunkt
	Durugkar und Kaptal, 1996:		
Sm ³⁺	9-20 (?) ppm i.K.	dkl. blau, opak	
	Weirauch und Tennery, 1967:		
Ag ⁺	bis 6 mol% i.S.	bläulich	
	Yanovskii, 1984:		
Mg ²⁺	bis 1000 mol ppm i.S.		Leitfähigkeit,
Al ³⁺	bis 1000 mol ppm i.S.		Phasenum-
Ti ⁴⁺	bis 1000 mol ppm i.S.		wandlungs-
V ⁵⁺	bis 1000 mol ppm i.S.		temperaturen,
La ³⁺	bis 1000 mol ppm i.S.		DK-
Ce ⁴⁺	bis 1000 mol ppm i.S.		Messungen

Tabelle 2.7: Überblick über die Elemente, welche als Dotierung für KNbO₃ verwendet worden sind. Die Angabe der Dotierungshöhe ist von den Autoren nicht immer erkennbar als *im Kristall* (i.K.) oder *in der Schmelze* (i.S.) gekennzeichnet worden.

^aMan beachte den Unterschied zwischen Gew. ppm und mol ppm, der genau analog zum Unterschied zwischen Gew.% und mol% ist. Die unterschiedlichen Angaben der Autoren wurden im mol ppm umgerechnet, um einen Vergleich zu erleichtern. Zudem ist die Angabe in mol ppm aussagekräftiger, da hier die unterschiedlichen Massen der Elemente nicht berücksichtigt werden.

Die Dotierungen sollten einerseits die photorefraktiven Eigenschaften fördern [Buse et al., 1994, Ding et al., 1995, Medrano et al., 1994], andererseits z.B. BLIIRA (*Blue Light Induced Infrared Absorption*) verringern [Busse et al., 1993, Holtmann et al., 1991].

2.6 Ausgewählte physikalische Eigenschaften

Dieser Abschnitt gibt einen kleinen Überblick über die physikalischen Eigenschaften des KNbO_3 , die das Material für Anwendungen wie Frequenzverdopplung oder die holographische Speicherung interessant machen. Zusätzlich werden einige Werte von LiNbO_3 als Vergleichssubstanzen angegeben.

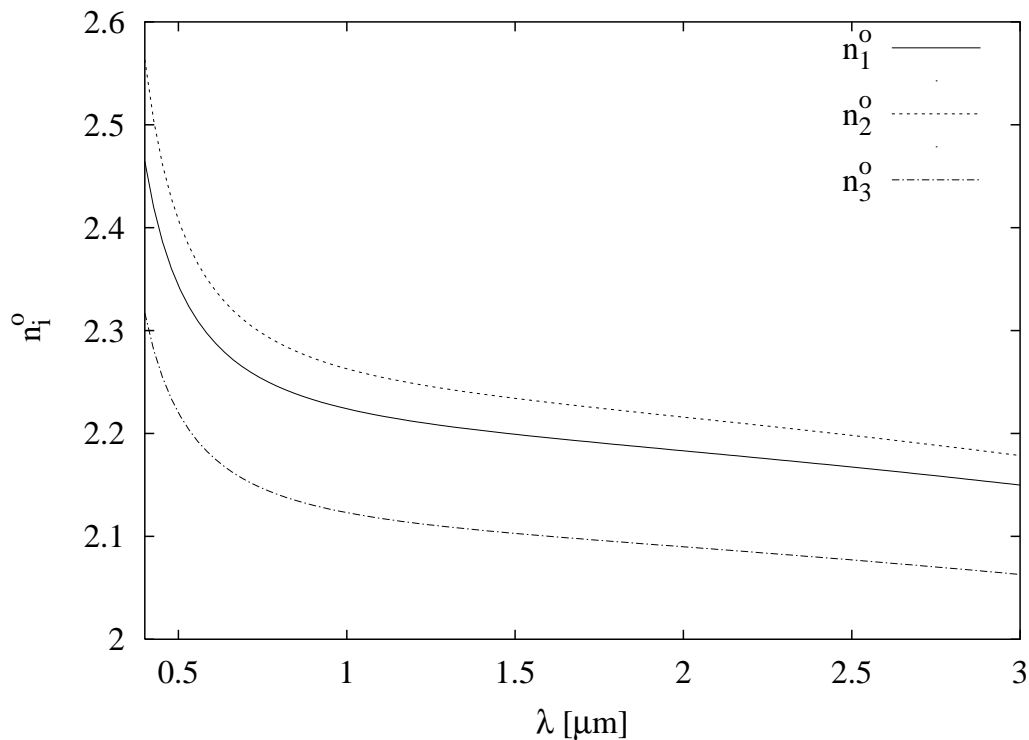


Abbildung 2.13: Darstellung der Brechwerte des KNbO_3 . Den Kurven liegen folgende Sellmeierfits zugrunde:

$$n_x^2 = 1 + \frac{1,33660410\lambda^2}{\lambda^2 - 0,066664629} + \frac{2,49710396\lambda^2}{\lambda^2 - 0,01666505} - 0,0257432\lambda^2;$$

$$n_y^2 = 1 + \frac{1,44121874\lambda^2}{\lambda^2 - 0,07439136} + \frac{2,54336918\lambda^2}{\lambda^2 - 0,01877036} - 0,02845018\lambda^2;$$

$$n_z^2 = 1 + \frac{1,04824955\lambda^2}{\lambda^2 - 0,06514225} + \frac{2,37108379\lambda^2}{\lambda^2 - 0,01433172} - 0,01943289\lambda^2$$

KNbO_3 ist zweiachsig negativ, der Achsenwinkel $2V_z$ beträgt $66,78^\circ$ bei $\lambda = 0,5321 \mu\text{m}$, alle Angaben nach Dmitriev et al., 1997.

Elektrooptische Konstanten: r_{ijk} bei $\lambda = 633$ nm:

KNbO ₃ [pm/V] Shen, 1990	LiNbO ₃ :Fe (PSG: 3m) [pm/V] Riehemann et al., 1997
$r_{333} = 64 \pm 5$	$r_{333} = 32$
$r_{113} = 28 \pm 2$	$r_{113} = 7,7$
$r_{223} = 1,3 \pm 0,5$	$r_{222} = 3,4$
$r_{322} = 380 \pm 50$	
$r_{311} = 105 \pm 13$	$r_{311} = 28,8$

Frequenzverdopplung (SHG):

Kaliumniobat ist unkritisch phasenanpassbar für $\lambda=1064$ nm [Uematsu, 1974].

Lithiumniobat ist ebenfalls unkritisch phasenanpassbar für $\lambda=1064$ nm [Schlarb und Betzler, 1993].

Nichtlinear optische Koeffizienten: d_{ijk}^{SHG} bei $\lambda = 1064$ nm:

KNbO ₃ [pm/V] Shen, 1990	LiNbO ₃ [pm/V] Xue und Zhang, 1997
$d_{333}^{\text{SHG}} = 27,4 \pm 0,3$	$d_{333}^{\text{SHG}} = -2,15$
$d_{113}^{\text{SHG}} = 18,3 \pm 0,3$	
$d_{223}^{\text{SHG}} = 15,8 \pm 0,3$	
$d_{322}^{\text{SHG}} = 17,1 \pm 0,3$	
$d_{311}^{\text{SHG}} = 16,5 \pm 0,3$	$d_{311}^{\text{SHG}} = -0,34$

Die Werte für KNbO₃ sind also höher als die entsprechenden für LiNbO₃. Dennoch wird LiNbO₃ zur Zeit bevorzugt, da es in größeren Kristallen und besserer optischer Qualität vorliegt. Die Qualität der KNbO₃-Kristalle wird zum einen durch die mehrfachen Phasenumwandlungen beeinträchtigt, zum anderen durch BLIIRA (*Blue Light Induced Infrared Absorption*), deren Ursache noch nicht geklärt werden konnte.

Dunkelleitfähigkeit und Photoleitfähigkeit von KNbO₃ nach Ewart et al., 1997:

Rh-dotiert bei $\lambda = 860$ nm	$\sigma_{\text{dark}} = 2,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-13} (\Omega\text{cm})^{-1}$ $\sigma_{\text{photo}} = 100 \pm 10 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\Omega\text{W}}$
Fe-dotiert bei $\lambda = 860$ nm	$\sigma_{\text{dark}} = 7,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-13} (\Omega\text{cm})^{-1}$ $\sigma_{\text{photo}} = 4,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}}{\Omega\text{W}}$

Kapitel 3

Phasenumwandlungen

Als Phasen bezeichnet man die physikalisch verschiedenen, chemisch homogenen und mechanisch trennbaren Teile eines Systems. Sie können kristallin, flüssig oder gasförmig sein [Matthes, 1990].

Unter einer Phasenumwandlung versteht man in den Materialwissenschaften eine Änderung der Struktur ohne Änderung des Chemismus. Zur Klassifizierung von Phasenumwandlungen stehen mehrere Kriterien zur Verfügung: z.B. thermodynamische, energetische oder strukturelle. Auf diese drei Gesichtspunkte soll im folgenden eingegangen werden.

3.1 Thermodynamische Einteilung von Phasenumwandlungen

Für die thermodynamische Betrachtung von Phasenübergängen ist die freie Enthalpie G von fundamentaler Bedeutung. Das Gleichgewicht einer Substanz, die aus mehreren Phasen besteht, wird unter gegebenen p - T Bedingungen durch die Minimierung der freien Enthalpie $G = G_1 + G_2$ bestimmt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt $dG = 0$. Der Gleichgewichtszustand entspricht einem Minimum der freien Enthalpie.

Die freie Enthalpie G ist die Energie, die man maximal aus einem System gewinnen kann. Die Enthalpie H stellt die Gesamtenergie dar. Das Produkt aus Temperatur und Entropie TS ist die Energie, die im System verbleiben muß, damit es nicht zerstört wird. Diesen Sachverhalt gibt Gleichung 3.1 wieder.

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (3.1)$$

mit	S Entropie
G freie Enthalpie	U innere Energie
H Enthalpie	p Druck
T Temperatur	V Volumen

Obigen Ausdruck kann man nach den verschiedenen Variablen partiell differenzieren und erhält:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,U=\text{konst}} = -S \quad (3.2)$$

oder

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,U=\text{konst}} = V \quad (3.3)$$

Bildet man die 2. Ableitung von (3.2) nach der Temperatur ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (3.4)$$

mit der Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck.

Ehrenfest, 1933 teilt Phasenumwandlungen nach dem Verlauf der freien Enthalpie H und deren Ableitungen nach T oder P am Umwandlungspunkt ein.

Bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung sind im Umwandlungspunkt die freie Enthalpie und ihre Ableitungen nach den Zustandsvariablen bis zur $(n-1)$ -ten Ordnung stetig. Die n -te Ableitung ist unstetig und somit strebt die $(n+1)$ -te Ableitung gegen unendlich.

Man spricht also von einer Phasenumwandlung 1. Ordnung, wenn

- $\Delta H \neq 0$, d.h. ein Wärmetönung existiert,
- sprunghafte Änderungen von Volumen ΔV und Entropie ΔS stattfinden und
- die spezifische Wärmekapazität c_p am Umwandlungspunkt gegen unendlich strebt.

Man bezeichnet eine Umwandlung als eine Phasenumwandlung 2. Ordnung, wenn

- keine Umwandlungswärme ΔH auftritt, d.h. $\Delta H = 0$,
- keine sprunghaften Änderungen des Volumens ΔV und der Entropie ΔS stattfinden und
- sich die spezifische Wärmekapazität c_p sprunghaft ändert.

Allerdings gibt es auch Fälle, in denen eine Klassifizierung nicht eindeutig möglich ist. Das ist z.B. dann der Fall, wenn ΔH bzw. ΔS oder ΔV sehr klein sind. In diesen

Änderung verschiedener thermodynamischer Größen für
Phasenumwandlungen

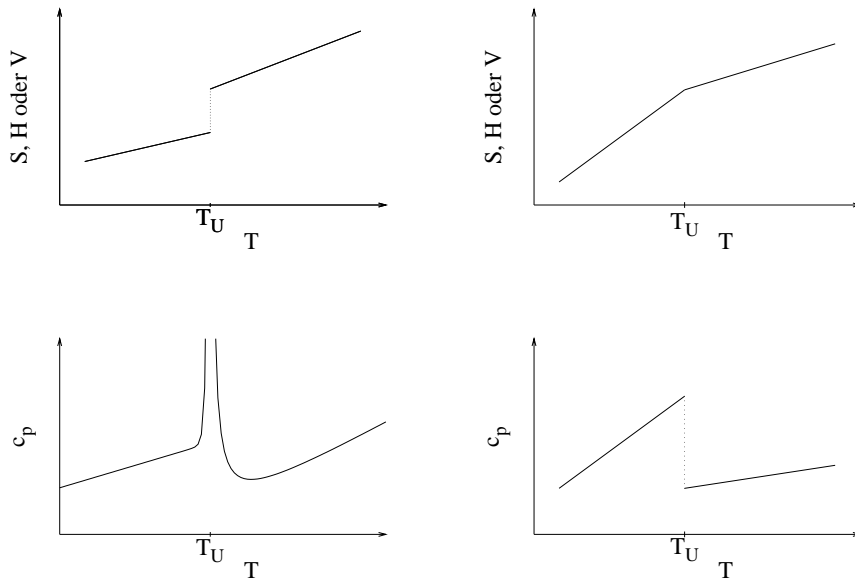


Abbildung 3.1: Schematischer Verlauf von S (Entropie), H (Enthalpie), V (Volumen) und c_p (Wärmekapazität) für die Phasenumwandlungen 1. und 2. Ordnung

Grenzfällen spricht man von einem Phasenübergang schwach 1. Ordnung bzw. stark 2. Ordnung [Haussühl, 1983].

Diese Art der Klassifizierung erlaubt also keine scharfe Definition, ist allerdings in der Praxis leicht anzuwenden.

3.2 Klassifizierung mit Hilfe der Landau-Theorie

Die Landau-Theorie ist im Prinzip eine Taylor-Entwicklung der freien Enthalpie. Sie wurde in erster Linie für Phasenumwandlungen 2. Ordnung entwickelt. Die folgende Darstellung ist stark vereinfacht und lehnt sich an die Nomenklatur von Dove, 1997 an.

Zuerst wird ein sogenannter Ordnungsparameter (η) eingeführt. Der Parameter steht für den Grad der Ordnung oder die Deformation der Tieftemperaturphase. In der Hochtemperaturphase ist $\eta=0$. In den Ordnungsparameter geht die Verrückung der Atome bei einer displaziven Phasenumwandlung ein, bzw. die Rotation von Baueinheiten (z.B. Übergang vom α - zum β - Quarz; bei dieser Phasenumwandlung drehen sich die SiO_4 -Tetraeder).

Die freie Enthalpie der Tieftemperaturphase kann geschrieben werden als:

$$G(\eta) = G_0 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \frac{1}{6}C\eta^6 \dots \quad (3.5)$$

Wobei A , B und C Funktionen einer Zustandsvariablen (z.B. der Temperatur) sind. $A(T)$ wird zum Beispiel in der einfachsten Betrachtung von Landau zu

$$A = a(T - T_c)$$

gesetzt.

Um die Symmetrie zu wahren ($G(\eta) = G(-\eta)$) läßt man die ungeraden Glieder wegfällen. Dabei handelt es sich um eine weitere Vereinfachung; es gibt aber Fälle, in denen die ungeraden und höheren Glieder berücksichtigt werden müssen. Zur weiteren Vereinfachung bricht man die Taylor-Entwicklung nach dem dritten Glied ab.

Diese Funktion für die freie Enthalpie nimmt ein Minimum an, wenn für die erste Ableitung nach dem Ordnungsparameter gilt: $\frac{dG}{d\eta} = 0$, und für die 2. Ableitung gilt $\frac{d^2G}{d\eta^2} > 0$ (Bedingung für ein Minimum).

3.2.1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung

Wählt man $B < 0$, müssen A und C größer null sein, damit die folgende Gleichung reelle Lösungen hat. Um festzustellen, wo die Funktion $G(\eta)$ Extremstellen (Minima, Maxima) hat, bildet man zunächst die 1. Ableitung nach η :

$$\frac{dG}{d\eta} = a(T - T_c)\eta + B\eta^3 + C\eta^5 \quad (3.6)$$

Diese Funktion hat Nullstellen bei:

$$\eta^2 = \frac{-B \pm \sqrt{4Ca(T - T_c) - B^2}}{2C} \quad \text{und} \quad \eta = 0 \quad (3.7)$$

Stellt man die Funktion $G(\eta)$ grafisch dar (siehe Abb. 3.2), zeigt sich, daß ein Sonderfall mit drei Minima auftritt, wenn die Nullstellen von $G(\eta)$ und $\frac{dG}{d\eta}$ zusammenfallen. Bei der zugehörigen Temperatur T_0 liegen zwei Phasen thermodynamisch stabil nebeneinander vor: Die Hochtemperaturphase mit $\eta = 0$ und die Tieftemperaturphase mit $\eta = \eta_0$.

Das bedeutet, daß bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung die Hoch- und die Tieftemperaturphase koexistieren können. Und zwar in einem Temperaturintervall, welches zwischen T_c und T_1 liegt. G_{T_c} ist die Kurve, für die $\eta = 0$ kein Minimum mehr ist. G_{T_1} ist die Funktion, für die nur noch $\eta = 0$ ein absolutes Minimum darstellt.

T_c ist in diesem Fall nicht die Temperatur bei der der Phasenübergang Hochtemperatur-/Tieftemperaturphase stattfindet, diese Temperatur ist T_0 . T_c wird auch als Curie-Temperatur bezeichnet. Bei T_c liegt nur noch die Tieftemperaturphase vor.

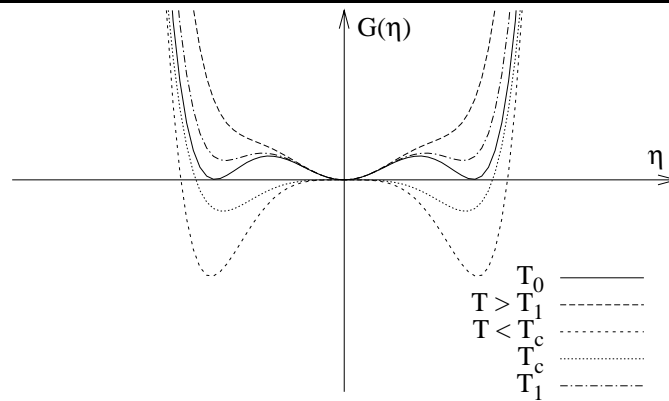


Abbildung 3.2: Darstellung der Funktion für die freie Enthalpie für Phasenumwandlungen 1. Ordnung. Zur Verdeutlichung der Temperaturintervalle und zum Unterschied zwischen Phasenumwandlung 1. und 2. Ordnung siehe Abbildung 3.4.

3.2.2 Phasenumwandlungen 2. Ordnung

In diesem Fall ist $B > 0$ und $C \approx 0$. Die Funktion hat das in Abbildung 3.3 dargestellte Aussehen. Die 1. Ableitung lautet:

$$\frac{dG}{d\eta} = a(T - T_c)\eta + B\eta^3 \quad (3.8)$$

Die Nullstellen dieser Ableitung liegen bei:

$$\eta = \sqrt{\frac{a}{B}(T_c - T)} \quad \text{und} \quad \eta = 0 \quad (3.9)$$

Es gibt keinen Übergangsbereich, in dem die Hoch- und die Tieftemperaturphase koexistieren können. Die Funktion kann nur 5 Extrempunkte haben (im Fall $T = T_0$ bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung hat die Funktion 7 Extremstellen).

Bei Phasenumwandlungen 2. Ordnung findet bei T_c der Übergang von der Hochtemperatur- in die Tieftemperaturphase statt.

In realen Systemen wird die Abhängigkeit $\eta \sim (T_c - T)^\beta$ mit $\beta = 0,5$ selten genau erfüllt. β hängt von der Dimensionalität von η ab. Diese Abhängigkeit wird in der Landau-Theorie nicht berücksichtigt. Treten bei der Phasenumwandlung verschiedene Mechanismen auf, koppeln deren Ordnungsparameter und werden von 0,5 abweichen. Das temperaturabhängige Verhalten, das η zeigt, spiegelt sich auch in anderen physikalischen Zusammenhängen (z.B. $c_p(T)$, $\chi(T)$, $d_{ijk}(T)$) wider.

Als Beispiel sollen hier einige Ergebnisse aus der Doktorarbeit Wirth, 1999 dienen. Bei der Bestimmung des piezoelektrischen Tensors von α -Quarz wurde auch die Temperatur-

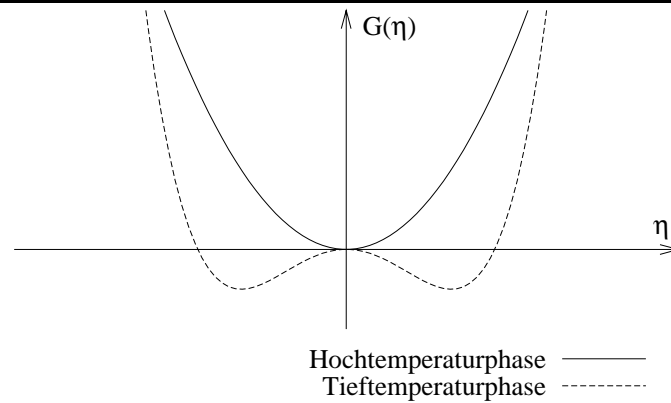


Abbildung 3.3: Darstellung der Funktion für die freie Enthalpie für Phasenumwandlungen 2. Ordnung. Zur Verdeutlichung der Temperaturintervalle und zum Unterschied zwischen Phasenumwandlung 1. und 2. Ordnung siehe Abbildung 3.4.

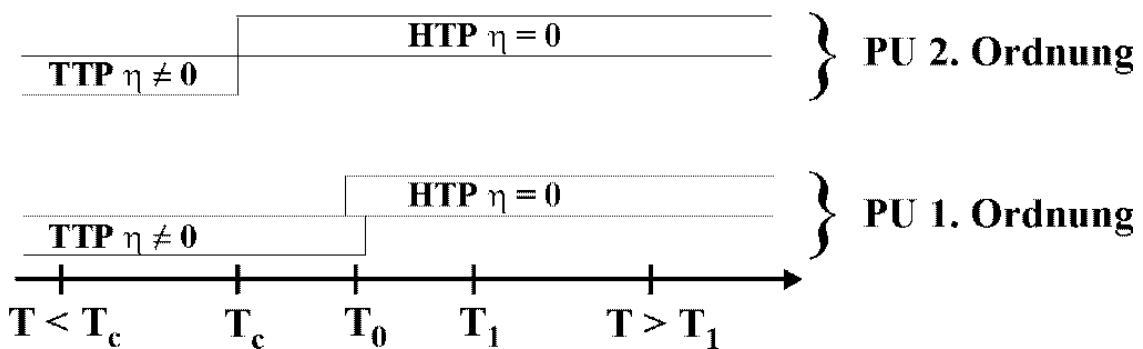


Abbildung 3.4: In dieser Abbildung werden die unterschiedlichen Existenzbereiche der Hochtemperaturphase (HTP) und der Tieftemperaturphase (TTP) bei Phasenumwandlungen (PU) 1. und 2. Ordnung verglichen.

abhängigkeit bestimmt. Es gilt $d_{111}(T) \sim (T_c - T)^e$. Nimmt man an, die Phasenumwandlung sei 2. Ordnung, erhält man für $e = 0,107$. Nimmt man eine Umwandlung 1. Ordnung an, erhält man $e = \frac{1}{6}$. Wie man sieht, weicht der Wert weit von 0,5 ab. Damit zeigen sich auch gleich die Grenzen der Landau-Theorie. Man kann zwar leicht Berechnungen durchführen, aber die Dimensionalität einer Phasenumwandlung geht nicht mit in die Theorie ein. Daher erhält man Ergebnisse, die von der Theorie abweichen.

3.3 Einteilung von Phasenumwandlungen nach strukturellen Gesichtspunkten

Eine weitere Möglichkeit Phasenumwandlungen einzuteilen, besteht darin, strukturelle Merkmale zusammenzufassen. Diese Art der Klassifizierung wurde von Buerger, 1951 aufgestellt:

- Umwandlung in 1. Koordinationssphäre: dilativ
rekonstruktiv
- Umwandlung in 2. Koordinationssphäre: displaziv, distortiv
rekonstruktiv
- Umwandlung durch Fehlordnung (Ordnung/Unordnung): rotatorisch
substitutionell
- Umwandlung durch Änderung des Bindungscharakters

Dem Punkt “Umwandlung durch Fehlordnung (Ordnung/ Unordnung)” kann zusätzlich das *eight-site*-Modell von Comès et al., 1970 zugeordnet werden.

Bei Umwandlungen in der 1. Koordinationssphäre können sich die Bindungslängen, also die Abstände der Atome, ändern (dilativ). Ein Beispiel dafür ist die Umwandlung von CsCl vom CsCl-Typ zum NaCl-Typ bei 479°C. Die Koordinationsverhältnisse werden von [8:8] zu [6:6]. Möglich ist auch das Aufbrechen von Bindungen und ein Neuaufbau der gesamten Struktur (rekonstruktiv), z.B. die Umwandlung Aragonit (Pnma) in Calcit (R $\bar{3}c$) bei 450°C. Dabei ändert sich die Koordination des Calciums.

Bei Umwandlungen in 2. Koordination finden die Änderungen in der 2. Koordinationssphäre statt (übernächste Nachbarn). Bei displaziven (z.B. α -Quarz P $3_1,21$ \rightarrow β -Quarz P $6_2,422$ bei 573°C) oder distortiven Umwandlungen ändern sich die Bindungswinkel zwischen den Atomen.

Unter dem Begriff der Fehlordnung (auch als Ordnungs-/Unordnungsumwandlung bezeichnet) faßt man unterschiedliche Mechanismen zusammen.

Bei rotatorischen Phasenumwandlungen muß eine Baugruppe rotieren. Z.B. durchläuft das NaCN bei 11°C eine Phasenumwandlung von Immm zu Fm $3m$, ausschlaggebend hierfür ist die Cyanidgruppe.

Das *eight-site*-Modell wurde von Comès et al., 1970 beschrieben. Es findet Anwendung auf die Perowskite ABO $_3$ im allgemeinen und auf BaTiO $_3$ und KNbO $_3$ im speziellen. Das zentrale, kleinere positiv geladene Ion B befindet sich nicht auf der ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) Lage der kubischen Zelle, sondern bewegt sich innerhalb eines Bereiches rund um diese Position. Mit der Abnahme der Temperatur verringert sich die Anzahl der symmetrisch erlaubten Positionen, und es ergeben sich unterschiedliche zeitlich gemittelte besetzte Lagen. Abbildungen und weitere Erläuterungen siehe Abschnitt 3.4 und Abbildung 3.6.

Bei substitutionellen Übergängen findet durch Diffusion ein Austausch von Atomen statt,

welche in der Hochtemperaturphase statistisch, ungeordnet verteilt und in der Tieftemperaturphase geordnet sind. Ein Beispiel dafür ist die Silicium- und Aluminiumverteilung in den Feldspäten.

Die Umwandlung von weißem in graues Zinn bei 13,2 °C ist ein Beispiel für eine Umwandlung mit Änderung des Bindungscharakters. Die weiße Hochtemperaturmodifikation hat metallischen Charakter, während die graue Tieftemperaturphase nichtmetallisch ist.

3.3.1 Zusammenhang zwischen thermodynamischer und struktureller Klassifizierung

Die thermodynamische und die strukturelle Einteilung stehen miteinander im Zusammenhang:

Die rekonstruktive Umwandlung ist eine Umwandlung 1. Ordnung.

Die displazive Umwandlung und die Umwandlung durch Fehlordnung sind Umwandlungen 2. Ordnung.

Es gibt allerdings auch Fälle, in denen eine Klassifizierung nicht so eindeutig ist.

Denkbar wäre eine Phasenumwandlung, die vom Mechanismus her 1. Ordnung ist, aber deren Umwandlungsenthalpie dennoch so klein ist, daß man von einer Umwandlung 2. Ordnung sprechen müßte.

Bei den Perowskiten tritt allerdings der umgekehrte Fall ein:

Der Mechanismus ist 2. Ordnung, dennoch entsteht bei den Phasenumwandlungen eine große Umwandlungsenthalpie.

3.3.2 Betrachtung von displaziven und Fehlordnungs-Umwandlungen

Da im Fall des KNbO_3 als Mechanismus für die Phasenumwandlungen verschiedene Modelle diskutiert werden, soll hier kurz näher auf die beiden Mechanismen der displaziven und der Ordnungs-/Unordnungsphasenübergänge eingegangen werden.

Im Modell von Dove, 1997 wird eine Atomsorte, z.B. das Niob im KNbO_3 , betrachtet. Die Kräfte und Wechselwirkungen aller anderen Atome im Kristall werden vereinfacht als Doppelmuldenpotential dargestellt (siehe Abb. 3.5). Die Federn repräsentieren die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen. Das Modell wird nur eindimensional dargestellt, läßt sich aber auf zwei oder drei Dimensionen erweitern. Das Doppelmuldenpotential ist die Ursache für jede Phasenumwandlung. Bei niedrigen Temperaturen sind in der Gleichgewichtsstruktur alle Atome statistisch auf das Doppelmuldenpotential verteilt. Bei hohen Temperaturen befinden sich alle Atome weit oberhalb des Ursprungs in thermischer Bewegung.

Mit Hilfe des Federmodells in Abbildung 3.5 kann man nach Dove, 1997 einfach entscheiden, ob eine displazive oder eine Ordnungs-/Unordnungsumwandlung stattfindet. Nur zwei Größen bestimmen im wesentlichen welche Art Übergang stattfindet: Die Tiefe der Potentialmulde, V_0 und die Stärke der Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen, W .

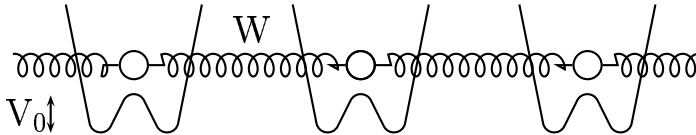


Abbildung 3.5: Darstellung des einfachen Modells, welches in zwei oder drei Dimensionen eine Phasenumwandlung durchläuft. Das Doppelmuldenpotential repräsentiert die Summe aller Kräfte im Kristall. Die Federn stellen die Kopplung zwischen benachbarten Atomen dar.

$\frac{|V_0|}{W} \gg 1$ Grenze für Fehlordnungsumwandlung

Die Potentialbarriere zwischen den beiden Mulden des Potentials ist viel höher als die Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen. Die Potentialmulden werden willkürlich gefüllt, die Atome sind statistisch verteilt.

Beim Abkühlen wird irgendwann die Wechselwirkung wichtig und benachbarte Atome beginnen dieselbe Seite der Potentiale zu besetzen.

$\frac{|V_0|}{W} \ll 1$ Grenze für displazive Umwandlung

In diesem Fall sind die Kräfte zwischen den Atomen viel stärker als die des Potentials. Bei hohen Temperaturen schwingen die Atome über dem Ursprung und die Form des Doppelmuldenpotentials hat keinen Einfluß. Beim Abkühlen wird die Form des Potentials wichtiger und die Atome verbringen mehr Zeit auf einer Seite.

Unterhalb von T_c liegt die mittlere Position aller Atome etwas oberhalb des Ursprungs auf derselben Seite.

3.4 Phasenumwandlungen im KNbO_3

Die kubische Hochtemperaturphase des KNbO_3 besitzt die ideale Perowskitstruktur. Die Ecken der Elementarzelle sind mit Kaliumatomen besetzt, das Zentrum von einem Niobatom, die Sauerstoffatome besetzen die Flächenmitten. Jedes Kalium ist von zwölf Sauerstoffnachbarn umgeben, das Niob oktaedrisch von sechs. Eine detaillierte

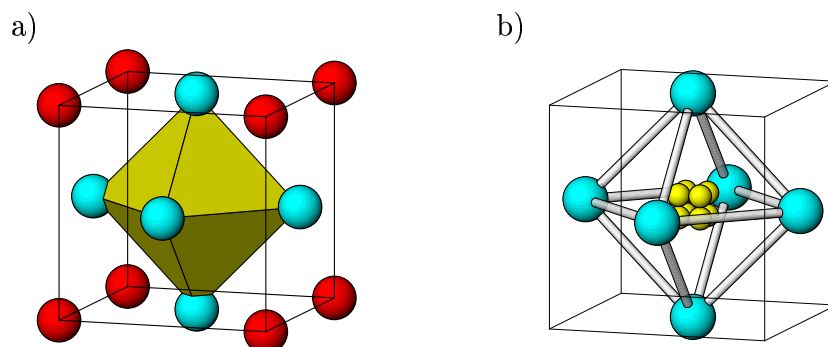


Abbildung 3.6: a) Mögliche Aufstellung der kubischen Elementarzelle des Kaliumniobates; im Ursprung befindet sich ein Kaliumatom. Auf diese Aufstellung beziehen sich die Beschreibungen in Abschnitt 3.4.

b) Nach dem *eight-site*-Modell von Comès et al., 1970 befindet sich das Niobatom nicht exakt auf der $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ -Position im Zentrum des Oktaeders, sondern kann in der kubischen Phase eine von acht symmetrieäquivalenten (xxx)-Positionen einnehmen. Nähere Beschreibung in Abschnitt 3.4 und Abbildung 3.7

Beschreibung ist in Abschnitt 2.1, S. 6 zu finden.

Das KNbO₃ durchläuft drei Phasenumwandlungen (siehe hierzu auch Tab. 2.2, S. 10). Der Mechanismus der Phasenumwandlung resultiert aus der Auslenkung der Niobatome aus ihren mittleren Lagen.

In Tabelle 3.1 ist eine Liste der Atompositionen in den einzelnen Phasen angegeben. Die Daten wurden durch Neutronenbeugungsexperimente ermittelt [Hewat, 1973]. Der Autor hat die Aufstellung allerdings so gewählt, daß die Niobposition fixiert ist und die anderen Atome ausgelenkt werden.

Nach der thermodynamischen Definition handelt es sich bei den Phasenumwandlungen im KNbO₃ um Umwandlungen 1. Ordnung: Bei den thermoanalytischen Messungen tritt bei allen Umwandlungen eine latente Wärme auf. Dennoch werden für den Umwandlungsmechanismus nur displazive oder Fehlordnungübergänge in der Literatur diskutiert, welche eigentlich nur bei Umwandlungen 2. Ordnung auftreten.

Die meisten Autoren berichten, daß es für beide Mechanismen (displaziv, Ordnung/Unordnung) Anzeichen gibt.

Comès et al., 1970 haben ein Modell für BaTiO₃ und KNbO₃ eingeführt, welches später als *eight-site*-Modell bezeichnet wurde. Bei Röntgenbeugungsexperimenten trat in der kubischen, tetragonalen und orthorhombischen Phase diffuse Streuung auf. In der rhomboedrischen Phase konnte keine diffuse Streuung detektiert werden. Daraus schlossen die Autoren, daß diese Phase die einzige Geordnete ist.

Das *eight-site*-Modell geht davon aus, daß sich in der kubischen Phase das Niob nicht auf der Position $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ befindet. Stattdessen ist es in Richtung [xxx] ausgelenkt. Im Kubischen gibt es acht symmetrieäquivalente (xxx)-Positionen. Diese acht Positionen spannen einen Würfel rund um die $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Position auf (siehe Abb. 3.7a). In jeder Elementarzelle

kubisch		
K	(000)	
Nb	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	
O	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$	
O	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$	
O	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	
tetragonal		
K	$(00\Delta(K))$	$\Delta(K)=0.023$
Nb	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}+\Delta(Nb))$	$\Delta(Nb)=0$
O	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\Delta(O_I))$	$\Delta(O_I)=0.040$
O	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}+\Delta(O_{II}))$	$\Delta(O_{II})=0.042$
O	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}+\Delta(O_{II}))$	$\Delta(O_{II})=0.042$
orthorhombisch		
K	$(00\Delta_z(K))$	$\Delta_z(K)=0.017$
Nb	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}+\Delta_z(Nb))$	$\Delta_z(Nb)=0$
O _I	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\Delta_z(O_I))$	$\Delta_z(O_I)=0.021$
O _{II}	$(\frac{1}{2}\frac{1}{4} + \Delta_y(O_{II})\frac{1}{4}+\Delta_z(O_{II}))$	$\Delta_z(O_{II})=0.035$
O _{III}	$(\frac{1}{2}\frac{3}{4} - \Delta_y(O_{II})\frac{1}{4} + \Delta_z(O_{II}))$	$\Delta_y(O_{II})=0.004$
K	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}+\Delta_z(K))$	$\Delta_z(K)=0.017$
Nb	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\Delta_z(Nb))$	$\Delta_z(Nb)=0$
O _I	$(0\frac{1}{2}\Delta_z(O_I))$	$\Delta_z(O_I)=0.021$
O _{II}	$(\frac{1}{2}\frac{3}{4} + \Delta_y(O_{II})\frac{3}{4}+\Delta_z(O_{II}))$	$\Delta_z(O_{II})=0.035$
O _{III}	$(\frac{1}{2}\frac{1}{4} - \Delta_y(O_{II})\frac{3}{4} + \Delta_z(O_{II}))$	$\Delta_y(O_{II})=0.004$
rhomboedrisch		
K	$(\Delta_z(K)\Delta_z(K)\Delta_z(K))$	$\Delta_z(K)=0.0112$
Nb	$(\frac{1}{2} + \Delta_z(Nb)\frac{1}{2} + \Delta_z(Nb)\frac{1}{2} + \Delta_z(Nb))$	$\Delta_z(Nb)=0$
O _I	$(\frac{1}{2} + \Delta_x(O_I)\frac{1}{2} + \Delta_x(O_I)\Delta_z(O_I))$	$\Delta_x(O_I)=0.0295$
O _{II}	$(\frac{1}{2} + \Delta_x(O_I)\frac{1}{2}\Delta_z(O_I)\frac{1}{2}\Delta_x(O_I))$	$\Delta_z(O_I)=0.0308$
O _{III}	$(\Delta_z(O_I)\frac{1}{2} + \Delta_x(O_I)\frac{1}{2} + \Delta_x(O_I))$	

Tabelle 3.1: Atompositionen der Atome in den einzelnen Phasen des KNbO₃. Daten nach Hewat, 1973. Die Aufstellung ist so gewählt, daß sich in der kubischen Elementarzelle ein Kaliumatom im Ursprung befindet (siehe auch Abb. 3.6).

kann eine andere Ecke mit je einem Niobatom besetzt werden. Daraus entsteht im Mittel der Eindruck, daß sich das Niob genau auf der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Position befindet.

Bei den folgenden Beschreibungen der tetragonalen, orthorhombischen und rhomboedrischen Phase wird die kubische Nomenklatur für die Beschreibung des gedachten Würfels und die Richtungen in der Elementarzelle beibehalten. Das dient der Übersicht und der Vergleichbarkeit. Die kubischen Richtungs- und Positionsangaben werden mit einem hochgestellten Index k markiert.

Beim Übergang in die tetragonale Phase nimmt die Symmetrie ab. Nun sind nur noch vier Ecken des gedachten Würfels symmetrieäquivalent (siehe Abb. 3.7b). In jeder Elementarzelle kann eine der vier Positionen mit Niob besetzt werden. Im Mittel erscheint das Niob nun nicht mehr auf $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})^k$ sondern auf $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})^k + (x00)^k$ zu sitzen.

In der orthorhombischen Phase sind aufgrund der Symmetriereduktion nur noch zwei Ecken des gedachten Würfels symmetrieäquivalent. Werden die Positionen abwechselnd besetzt, scheint das Niob nun entlang $[110]^k$ ausgelenkt zu sein (siehe Abb. 3.7c).

In der rhomboedrischen Phase schließlich sind alle gedachten Würfecken symmetrisch unterschiedlich. Das Niob besetzt also in allen Elementarzellen die gleiche Ecke des Würfels. Seine Koordinaten sind nicht $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})^k$ sondern $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})^k + (xxx)^k$.

Wie schon oben ausgeführt, beschreibt dieses Modell einen Ordnung/Unordnungs-Phasenübergang. In Abbildung 3.7 sind die Verhältnisse in den einzelnen Phasen skizziert. Zunächst wurde das *eight-site*-Modell mit EXAFS-Messungen (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [DeMathan et al., 1993, Shuvaeva und Antipin, 1995] bestätigt.

Mit inelastischer Neutronen-Streuung [Hewat, 1973, Currat et al., 1974] oder mit Raman-Spektroskopie [Quittet et al., 1976] hingegen wurde später auch das *soft-mode*-Verhalten der Phononen beobachtet. Dies weist auf einen displaziven Phasenumwandlungsmechanismus hin.

Fontana et al., 1988 machten mit Hilfe von hochaufgelösten Raman- und IR-Messungen die Aussage, daß die Umwandlungen kubisch-tetragonal sowie tetragonal-orthorhombisch nach einem Ordnungs-/Unordnungsmechanismus ablaufen, und die Umwandlung orthorhombisch-rhomboedrisch von displaziver Natur ist. Gestützt wird diese Aussage durch eine Energieberechnung für einen theoretischen Übergang kubisch-rhomboedrisch, dessen Temperatur im gleichen Bereich liegt wie die tatsächliche Umwandlung orthorhombisch-rhomboedrisch.

Auch mit EXAFS-Messungen wurde mittlerweile bestätigt, daß zwei Umwandlungsmechanismen an den Phasenumwandlungen beteiligt sind: der Übergang rhomboedrisch-orthorhombisch ist displaziv, der Übergang tetragonal-kubisch vom Typ Ordnung/Unordnung [Shuvaeva et al., 1998].

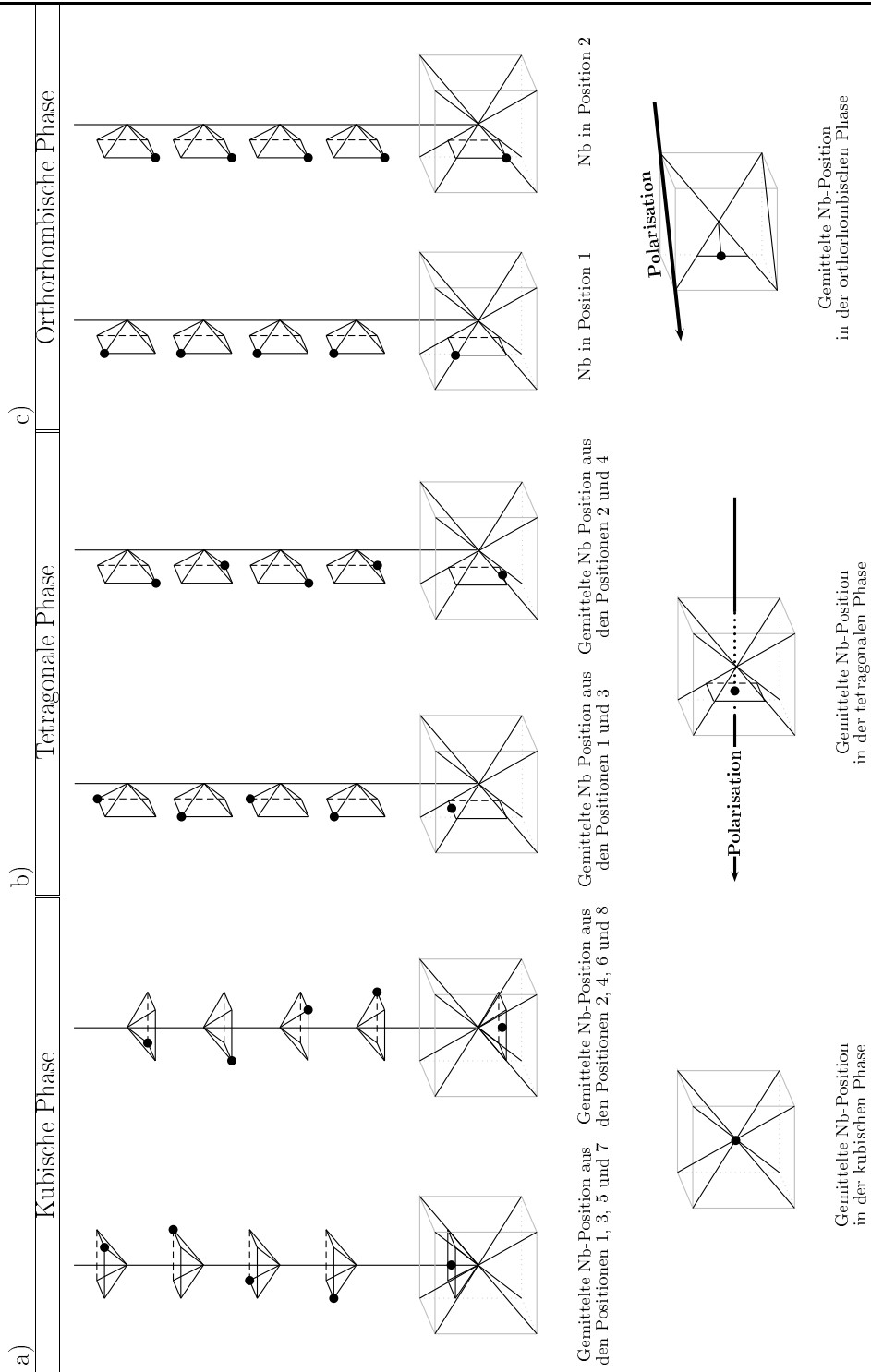


Abbildung 3.7: Darstellung der drei Phasen des KNbO₃ oder BaTiO₃ in denen nach Comès et al., 1970 Niob bzw. Titan in Richtung [111] ausgelenkt ist (*eight-site-Modell*). In der rhomboedrischen Phase kann in allen Elementarzellen nur noch eine der ehemals 8 (xxx)-Positionen von Niob bzw. Titan besetzt werden. Grau ist die kubische Elementarzelle markiert. Alle Indizierungen beziehen sich auf die kubische Hochtemperaturphase. Die Auslenkung ist stark übertrieben dargestellt, tatsächlich ist sie geringer als 1 Å.

3.5 Domänen

Aufgrund der Phasenumwandlungen im KNbO_3 entsteht bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Domänenstruktur im Kristall. Um diese besser verstehen zu können, muß kurz auf dieses Thema eingegangen werden.

Nach Janovec, 1972 können Domänen wie folgt definiert werden:

Die homogene Hochsymmetriephase teilt sich bei der Phasenumwandlung in ein heterogenes Aggregat auf, welches aus homogenen Bereichen niedriger Symmetrie mit wohldefinierten räumlichen Relationen besteht. Diese Bereiche werden Domänen (besonders in Ferroelastika und Ferroelektrika) oder Zwillingskomponenten (z.B. im Quarz) genannt. Das gesamte Phänomen kann als Domänenstrukturbildung oder Transformationverzwiligung bezeichnet werden.

Als Definition für die Begriffe Ferroelektrikum und Ferroelastikum gilt:

Man bezeichnet eine Kristall als ferroelektrisch (ferroelastisch), wenn er in Abwesenheit eines elektrischen Feldes (mechanischer Spannung) 2 oder mehr Orientierungszustände besitzt, die durch ein elektrisches Feld (mechanische Spannung) ineinander überführt werden können. Die Beschreibung der Ferroelastika stammt von Aizu, 1969 bzw. Aizu, 1970 und ist analog zur Beschreibung der Ferroelektrika (z.B. in Lines und Glass, 1977).

Ferroelektrizität ist ein Spezialfall der Pyroelektrizität und kann nur in polaren Punktsymmetriegruppen (1, m, 2, 222, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm) auftreten.

Ferroelastizität kann auch in nicht polaren Punktsymmetriegruppen existieren. Es muß allerdings ein Systemwechsel stattfinden, z.B. von der orthorhombischen Paraphase zur triklinen ferroelastischen Phase.

Zu der ferroelektrischen oder ferroelastischen Phase gibt es meist eine höhersymmetrische, so genannte prototypische Phase, die nicht ferroelektrisch oder ferroelastisch ist. Es muß eine Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen den Phasen bestehen, daher beobachtet man diese Art von Phasenumwandlungen häufig bei displaziven oder Fehlordnungsübergängen, da die Unterschiede zwischen den einzelnen Phasen oft nur in geringfügigen Verrückungen von Atomen bestehen. Fallen bei einer Phasenumwandlung Symmetrieelemente weg, ist eine ferroelektrische und/oder ferroelastische Anordnung möglich, d.h. es bildet sich eine spontane elektrische Polarisation \vec{P}_s und/oder eine spontane Deformation ϵ_s aus.

Aizu, 1969 hat alle möglichen Phasenübergänge zwischen prototypischen und Phasen mit niedrigerer Symmetrie mit gruppentheoretischen Mitteln betrachtet. Dabei hat er 94 ferroelastische und 88 ferroelektrische Spezies gefunden, davon sind 42 Spezies ferroelastisch und ferroelektrisch; gleichzeitig hat er die maximal mögliche Domänenanzahl ermittelt.

Kristalle gehören zur selben Aizu-Spezies, wenn die Punktgruppe der Ferrophase, die Punktgruppe der prototypischen Phase und die geometrische Beziehung zwischen den Elementen der ferroelektrischen oder ferroelastischen Phase und den Elementen der pro-

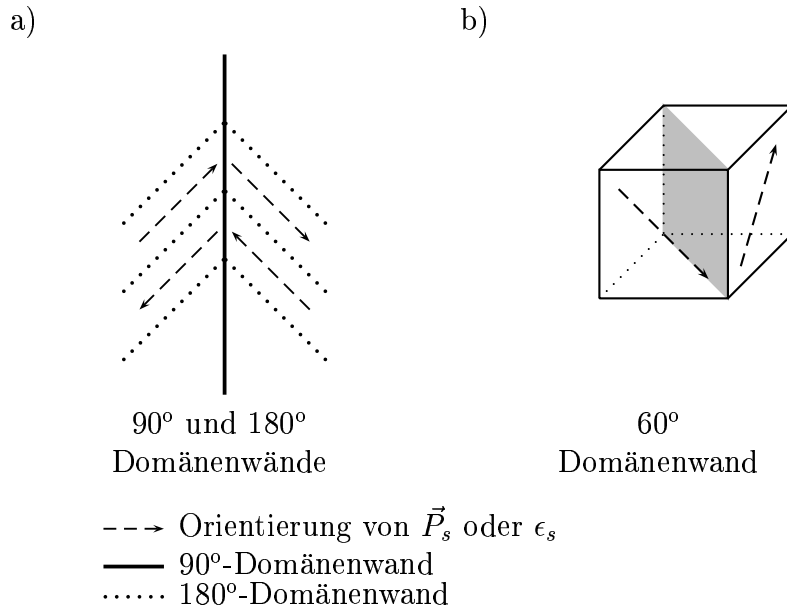


Abbildung 3.8: Zur Erläuterung des Begriffs Domänenwand.

In a) sind 90° und 180°-Domänenwände gezeigt, in b) ist grau eine 60°-Domänenwand markiert.

totypischen Phase¹ übereinstimmen.

Für KNbO_3 gilt [Aizu, 1970]:

$m3mFmm2$: zwölf Domänenorientierungen, das Material ist in der orthorhombischen Raumtemperaturphase ferroelastisch und ferroelektrisch.

3.6 Domänenwände

Die Domänen, in denen \vec{P}_s und/oder ϵ_s unterschiedlich orientiert sind, werden durch Domänenwände getrennt.

Es gibt 60°, 90° und 180°-Domänenwände. Die Bezeichnung gibt an, um wieviel Grad die Orientierung der einen Domäne im Bezug zur benachbarten Domäne gedreht ist. In Abbildung 3.8 sind die möglichen Anordnungen dargestellt.

Sapriel, 1975 (a) und Fousek und Janovec, 1969 (b) haben die möglichen Orientierungen für rein ferroelastische (a) und rein ferroelektrische (b) Domänenwände ermittelt.

Generell wird die Anordnung der Domänen nach dem Prinzip der Energieminimierung

¹Das bezieht sich darauf, daß z.B. die 2-zählige Achse der Tieftemperaturphase der Spezies $\bar{4}2mF2$ parallel zu der ehemaligen $\bar{4}$ -Achse verlaufen kann oder senkrecht dazu. Um das zu unterscheiden erhalten die Symbole für die Spezies noch einen Zusatz: p für *principal* oder s für *side*. Das Symbol für den zuerst beschriebene Fall lautet $\bar{4}2mF2(p)$ für den anderen Fall $\bar{4}2mF2(s)$. Nur wenn auch hierfür Gleichheit gewährt ist, gehören die Kristalle zur gleichen Spezies.

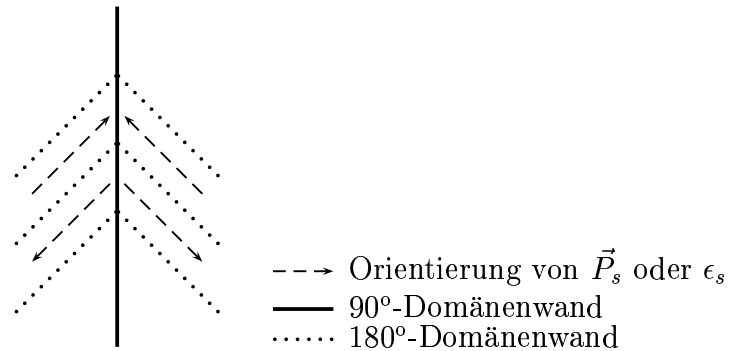


Abbildung 3.9: Energetisch ungünstige Anordnung von Domänenwänden, oben *head-to-head*, unten *tail-to-tail*. Erläuterung siehe Text.

stattfinden.

Das bedeutet im ferroelastischen Fall, daß die Domänengrenzen so orientiert werden, daß Deformationsfreiheit vorliegt. Sapriel, 1975 findet in rein ferroelastischen Materialien so genannte W und W' Wände. Die Indizes der W Wände in der ferroelastischen Phase sind kristallographisch fixiert und ausgezeichnet. Die W' Wände können aus dem Tensor ϵ_s berechnet werden.

Im rein ferroelektrischen Fall finden Fousek und Janovec, 1969 W_∞ , W_f und S Wände. W_∞ Wände besitzen eine willkürliche Orientierung, W_f sind kristallographisch ausgezeichnete Ebenen und S Wände sind von \vec{P}_s abhängig. Aus der Symmetrie der paraelektrischen Phase kann die mögliche Orientierung der Wände abgeleitet werden.

Im ferroelektrischen Fall ist es energetisch günstiger, wenn ungeladene Domänenwände vorliegen, daher kommt es meist zu einer *head-to-tail*² Ordnung. In Abbildung 3.9 sind energetisch ungünstige Domänenwände gezeigt. Bei ferroelektrischen Domänen muß Polarisationsfreiheit herrschen.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes (Polen) können die ferroelektrischen Domänen orientiert werden. Dabei wird der Polarisationsvektor aller Domänen in die gleiche Richtung geklappt. Nur so kann man homogene Kristalle erhalten, die für praktische Anwendungen geeignet sind.

²Diese Bezeichnung kommt daher, daß man die Polarisationsrichtung der ferroelektrischen Domänen häufig mit Pfeilen symbolisiert. Bei dieser Anordnung bleibt die Neutralität der Domänenwand gewahrt. Im Gegensatz zu einer *head-to-head* oder *tail-to-tail* Geometrie.

Kapitel 4

Züchtung von Kaliumniobat

Wie schon in der Einleitung dargelegt, war Ziel der vorliegenden Arbeit, den Einfluß von Dotierungen auf verschiedene Eigenschaften des KNbO_3 zu untersuchen.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Elemente, die als Dotierung in Frage kamen. Auswahlkriterium war in erster Linie der Ionenradius, der dem von K^+ bzw. Nb^{5+} möglichst ähnlich sein sollte, d.h. $r_A/r_K \sim 1$ bzw. $r_B/r_{\text{Nb}} \sim 1$. Verwendet man nur geringe Zusätze (was durch die Bezeichnung "Dotierung" impliziert wird), kann man annehmen, daß die Wertigkeit eine untergeordnete Rolle spielt. Die Kompensation kann durch Fehlstellen erfolgen, wodurch allerdings die Zahl der Defekte im Kristall erhöht wird.

Wie Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, besteht die Möglichkeit, auf der A-Position, der B-Position und gekoppelt auf A- und B-Position Dotierungen einzubringen.

Die Züchtungsversuche gliedern sich in zwei Gruppen:

1. Bei der ersten Gruppe handelt es sich um Vorversuche in kleinen Tiegel. Die Kristallite in diesen Versuchen wurden durch spontane Kristallisation gebildet.
2. Mit Hilfe dieser Vorversuche wurden die Elemente für die zweite Versuchsgruppe *Züchtung nach dem TSSG-Verfahren* ausgesucht.

A	Ionen- radius [Å]	B	Ionen- radius [Å]	Ergebnis	Farbe
Zum Vergleich					
K ⁺	[12] 1.64	Nb ⁵⁺	[6] 0.64		
Dotierungen auf der A-Position					
Sr ²⁺	[12] 1.44				blau
Ag ⁺	[8] 1.28			◇	blau
Ba ²⁺	[12] 1.61				blau
La ³⁺	[12] 1.36				blau
Dotierungen auf der B-Position					
		Ti ⁴⁺	[6] 0.605	◇	farblos
		V ⁵⁺	[6] 0.54	◇	blau
		Ga ³⁺	[6] 0.62	◇	blau
		Zr ⁴⁺	[6] 0.72	◇	rosa
		Mo ⁶⁺	[6] 0.59	◇	blau
		Sb ⁵⁺	[6] 0.60	◇	schwarz
		Te ⁴⁺	[6] 0.97	◇	schwarz
		Ta ⁵⁺	[6] 0.64	◇	blau
		W ⁶⁺	[6] 0.60	◇	blau
Gekoppelte Dotierungen auf der A- und der B-Position					
Ca ²⁺	[12] 1.34	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
Sr ²⁺	[12] 1.44	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
Ba ²⁺	[12] 1.61	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
Ba ²⁺	[12] 1.61	Zr ⁴⁺	[6] 0.72		blau
Pb ²⁺	[12] 1.49	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
La ³⁺	[12] 1.36	Ga ³⁺	[6] 0.62		blau/rosa

Tabelle 4.1: Links: Ionenradien der verwendeten Dotierungselemente (nach Shannon, 1976) mit der entsprechenden Koordination (für Silber existiert nur eine Angabe in achtfacher Koordination).

Rechts: Ergebnisse der Versuche: ◇ quadratischer Habitus, || nadeliger Habitus.

Kation auf B	Durchschnittliche Größe der Kristallite [mm]	Beschreibung
Ti ⁴⁺	5	farblos, klar, erkennbare Domänen
V ⁵⁺	1,7	blau, trüb, metallisch
Ga ³⁺	4	blau, trüb
Zr ⁴⁺	4	rosa, milchig, trüb
Mo ⁶⁺	4	blau, klar, erkennbare Domänen
Sb ⁵⁺	2	grau, klar, erkennbare Domänen
Te ⁴⁺	1,8	schwarz, trüb, metallisch
W ⁶⁺	2	blau, klar, erkennbare Domänen

Tabelle 4.2: Übersicht über die erhaltenen Kristalle aus den Vorversuchen *Dotierungen auf der B-Position*.

4.1 Vorversuche

4.1.1 Dotierungen auf der B-Position

Um die Proben herzustellen, wurde das Ausgangsmaterial (Nb₂O₅ bzw. zusätzlich andere Oxide) mit einem Überschuß an K₂CO₃ eingewogen. Das Probengewicht betrug zwischen 2 und 6 g. Eine genaue Liste aller Versuche findet sich im Anhang 10.1.3, S. 100. Das Pulver wurde in der Achat-Reibschale homogenisiert, bei 1100°C 3 h in einem 20 ml Platintiegel aufgeschmolzen und mit ca. 22 K/h abgekühlt. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten die Proben mit dem typischen quadratischen Habitus.

Alle Versuche, das Niob teilweise durch andere Kationen zu ersetzen, waren erfolgreich. Die Ergebnisse unterscheiden sich allerdings in der Qualität der erhaltenen Kristallite. Einige waren durchsichtig und klar (Ti⁴⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, Sb⁵⁺, siehe Abb. 4.1), andere undurchsichtig und trüb (Te⁴⁺, Ga³⁺, Zr⁴⁺, V⁵⁺ siehe Abb. 4.2). Die Elemente, mit denen diese Vorversuche besonders erfolgreich waren (Ti⁴⁺, Mo⁶⁺, Sb⁵⁺) wurden für die Züchtung nach dem TSSG-Verfahren verwendet.

4.1.2 Dotierungen auf der A-Position

Es zeigte sich, daß auf Position A kein Dotierungselement mit einer Wertigkeit > 1+ eingebracht werden kann. Die Kristallite, die sich in diesen Versuchen bildeten, waren nadelförmig, z.T. skelettartig und blau gefärbt (siehe Abb. 4.3, oben rechts).

Der Versuch mit Ag⁺ hingegen, der bereits in der Literatur (Weirauch und Tennery, 1967) erwähnt wird, ergab Kristalle mit quadratischem Habitus (siehe Abb. 4.3, oben links). Bei Zugabe von 1 mol% waren die Kristallite farblos und nur leicht trüb, ab 2 mol% wurden sie bläulich und trüber. Da das verwendete Ag₂O das Tiegelmaterial stark angriff, wurden keine Kristalle nach dem TSSG-Verfahren hergestellt.

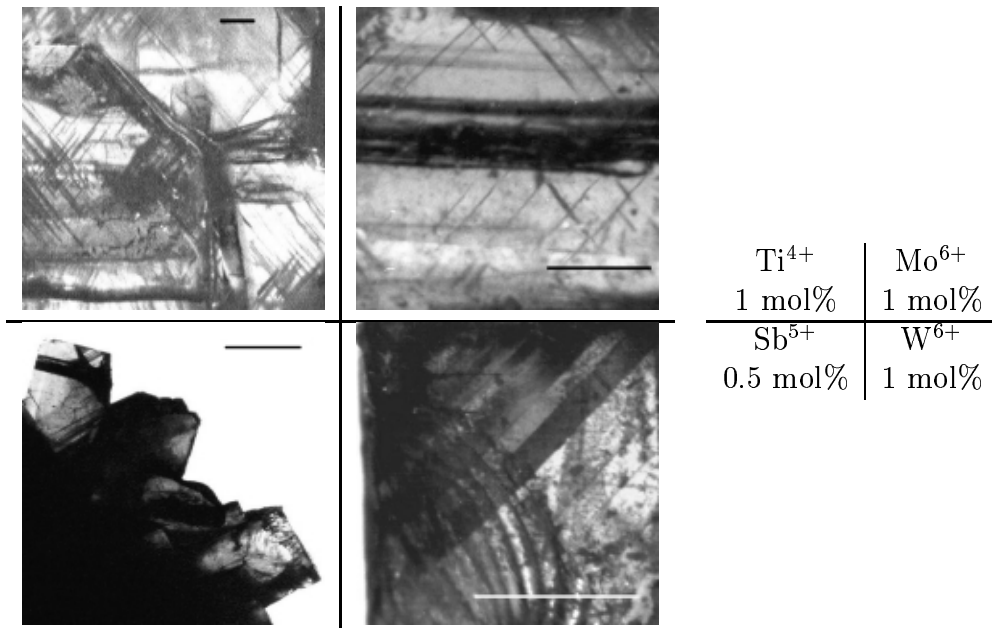


Abbildung 4.1: Durchlichtfotos von Kristallen aus Vorversuchen zur *Dotierungen auf der B-Position*. Man kann deutlich Domänen erkennen. Die Kristalle sind klar und von guter Qualität. Die Markierung stellt 1 mm dar.

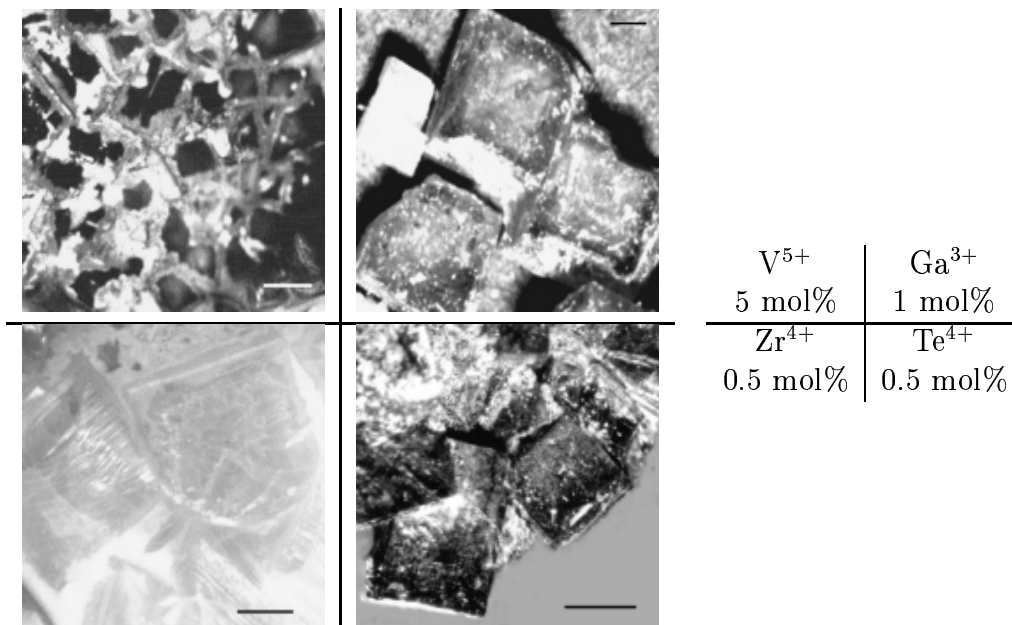


Abbildung 4.2: Auflichtfotos von Kristallen aus Vorversuchen zur *Dotierungen auf der B-Position*. Diese Kristallite sind undurchsichtig und trüb, dennoch zeigen sie einen kubischen Habitus. Die Markierung stellt 1 mm dar.

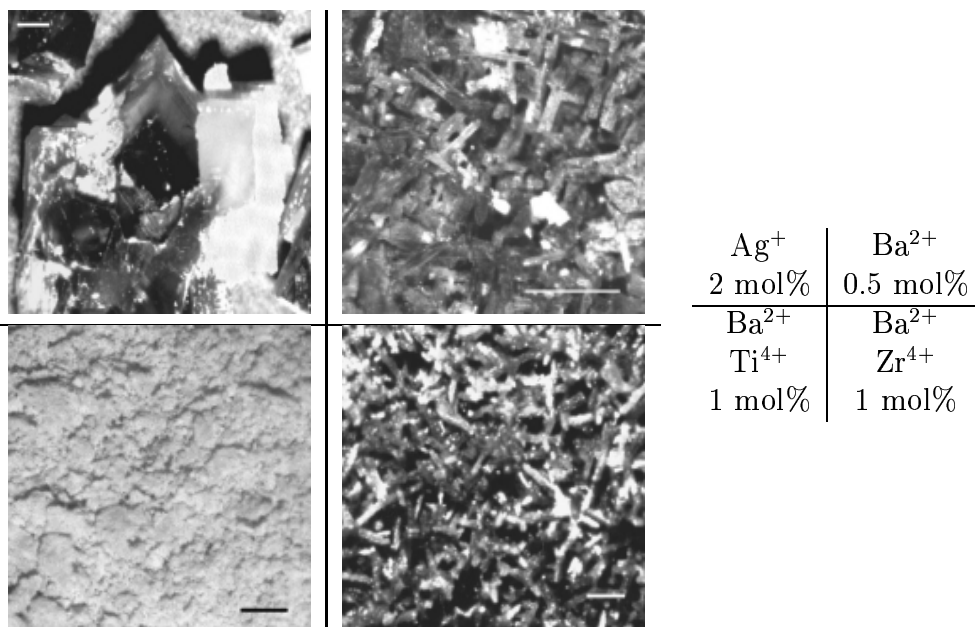


Abbildung 4.3: Oberer Reihe: Ausgewählte Ergebnisse der Vorversuche zur *Dotierungen auf der A-Position*. Nur die Versuche mit Ag⁺ lieferten das gewünschte Ergebnis. Untere Reihe: Ausgewählte Ergebnisse der Vorversuche *Gekoppelte Dotierungen auf der A- und der B-Position*. Hier zeigte keiner der Versuche die gewünschten quadratischen Kristallite. Die Markierung stellt 1 mm dar.

Die Proben wurden wie unter Abschnitt 4.1.1 beschrieben hergestellt. Die Erdalkalien wurden ebenfalls als Carbonate eingesetzt, teilweise im Überschuß. Detaillierte Listen sind in Anhang 10.1.4, S. 102 dargestellt.

4.1.3 Gekoppelte Dotierungen auf der A- und der B-Position

Zur Durchführung dieser Versuche wurden Ionenpaare ausgewählt, die vom Radius her zur Perowskitstruktur passen. Zudem sollte die Gesamtladung sechsfach positiv sein, um der Summe der Wertigkeiten von K⁺ und Nb⁵⁺ zu entsprechen, wie Sr²⁺ und Ti⁴⁺ oder La³⁺ und Ga³⁺. Um Literaturangaben zu überprüfen (Bratton und Tien, 1967, Tien et al., 1962, Irle, 1989) wurden Ba²⁺ und Ti⁴⁺ sowie Pb²⁺ und Ti⁴⁺ verwendet (siehe Anhang 10.1.5, S. 102).

Die hier erhaltenen Ergebnisse decken sich mit denen von Irle, 1989. Es ist nicht möglich, die in der Tabelle 4.1 unter *Gekoppelte Dotierungen auf der A- und der B-Position* aufgezählten Elemente in KNbO₃ einzubauen, ohne das Aussehen der Kristallite dadurch entscheidend zu verändern. Die Kristalle sind nadelig und schlecht ausgebildet (siehe Abb. 4.3, untere Reihe).

4.2 Züchtung nach dem TSSG-Verfahren

4.2.1 Ofenaufbau

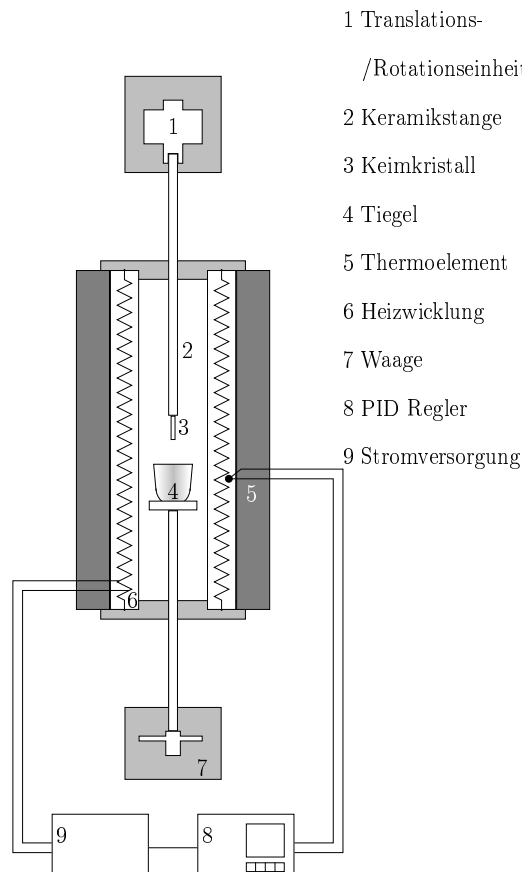


Abbildung 4.4: Prinzipskizze der verwendeten TSSG-Anlage

Da KNbO_3 inkongruent schmilzt, muß die Züchtung aus einem Lösungsmittel erfolgen. Dazu dient in diesem Fall ein Überschuß an K_2O bzw. K_2CO_3 . Der geeignete Überschuss beträgt zwischen 2,5 und 5 mol%. Unter diesen Bedingungen eignet sich das TSSG-Verfahren gut.

Dieses Verfahren unterscheidet sich vom ähnlichen Czochralski-Verfahren z.B. durch das langsame Abkühlen des gesamten Ofens während der Züchtung. Beim Czochralski-Verfahren wird die Temperatur an der Züchtungsfront konstant gehalten, da mit diesem Verfahren kongruent schmelzende Verbindungen gezüchtet werden. Zur Abführung der Wärme dienen nur Keim und Züchtungsstange. Zusätzlich ist beim TSSG-Verfahren der Temperaturgradient (ca. 2-3 K/cm) über der Schmelze wesentlich geringer als beim

Czochralski-Verfahren (≥ 30 K/cm).

Der verwendete Ofen ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Temperaturprofil ist in Anhang 10.5, S. 114 angegeben.

An einer Keramikstange (2), die mit einem Messinghalter an der Translations-/Rotations-einheit (1) befestigt ist, befindet sich eine Platinhülse, in die der Keimkristall (3) eingeschoben wird. Der Keimkristall wird zusätzlich mit einem Platindraht gesichert. Der Platintiegel (4) steht auf einem Wägeteller, der über ein Keramikrohr mit der Waage (7) verbunden ist. Mit Hilfe der Waage wird die Gewichtsabnahme der Schmelze während der Züchtung registriert. Die Ablesbarkeit der Waage (Mettler PM 4000) beträgt 0,01 g. Zusätzlich wurde die Aufnahme der Wägedaten durch einen Computer ermöglicht. (Das dazu geschriebene Programm findet sich in Anhang 10.8, S. 119.)

Ein Thermoelement (5) mißt die Temperatur an der Heizwicklung und leitet die Daten weiter an einen Programmregler (8) (Eurotherm). Der Regler steuert über einen Trafo (9) die Ofenheizung (6), die aus einer Kanthal A1-Wicklung besteht.

Mit diesem schon vorher bestehenden Aufbau, der leicht modifiziert wurde, um dem veränderten Temperaturbereich¹ Rechnung zu tragen, ist eine definierte Abkühlrate (zwischen 0,00625 und 100 K/h), eine definierte Rotation (zwischen 0 und 99 min^{-1}) und ein definierter Hub (zwischen 0 und 100 mm/d) des Kristalls möglich.

Zusätzlich wurde in einer der Versuchsreihen eine Kühlung des Keims vorgenommen. Über die Translations-/Rotationseinheit (1) kann Druckluft in die Ziehstange (2) eingeblasen werden. Um die Luft nach oben wieder abzuführen wurde ein Doppelrohr mit Schlitz im äußeren Rohr verwendet.

4.2.2 Züchtungsversuche

Die wichtigsten Züchtungsparameter der einzelnen Versuche sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Wenn nicht anders angegeben, wurde immer ein 50 ml Platintiegel zur Züchtung verwendet.

Versuche mit undotiertem KNbO_3

Parallel zu den Vorversuchen wurde zunächst undotiertes KNbO_3 gezüchtet. Dabei traten die Probleme, die in Kapitel 2.4 genannt wurden, ebenfalls auf. An erster Stelle ist dabei die Blaufärbung der Kristalle zu nennen. Der erste Kristall aus einem frischen Ansatz zeigt eine Blaufärbung; verwendet man den Ansatz für weitere Versuche werden alle folgenden Kristalle farblos. Zusätzlich war es problematisch, die richtige Starttemperatur zur Einleitung des Wachstums zu finden, da durch Abdampfverluste von K_2O die Zusammensetzung der mehrfach verwendeten Ansätze einer Verschiebung unterlag. Häufig kam es zum spontanen Erstarren der Schmelze rund um den Keim.

Nachdem es gelungen war, einen farblosen Kristall (aus einem bereits verwendeten Ansatz, siehe Abb. 4.5) herzustellen, wurde diese Versuchsreihe beendet.

¹Der Ofen wurde vorher in einem Temperaturbereich zwischen 600 und 770°C zur Züchtung von Bor-Sillenit [Burianek, 1998] verwendet.

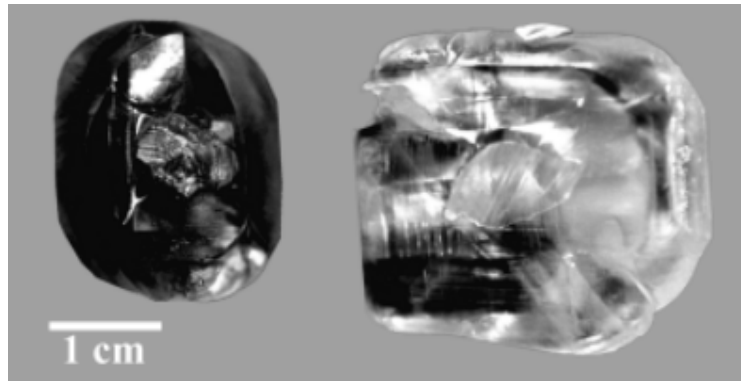


Abbildung 4.5: Undotierte KNbO₃-Kristalle aus dem gleichen Ansatz. Der linke Kristall zeigt die typische Blaufärbung, der rechte ist farblos. Er wurde nach dem blauen Kristall gezüchtet. Die Keimorientierung war in beiden Fällen [110]^{kubisch}.

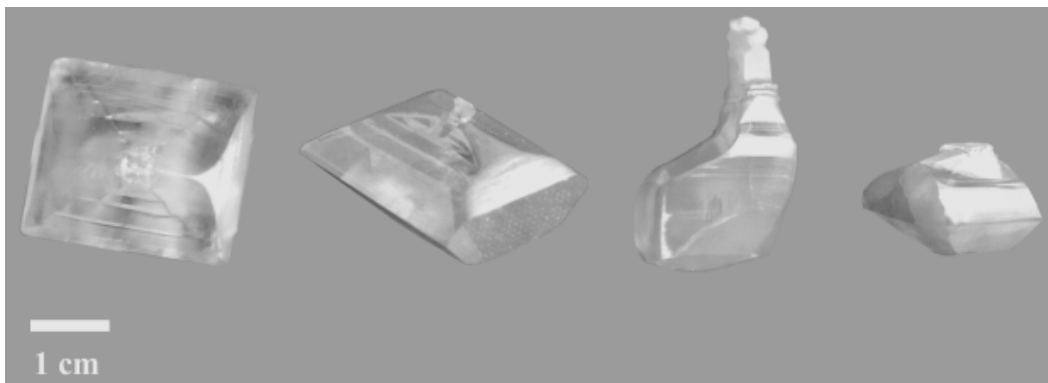


Abbildung 4.6: KNbO₃-Kristalle, dotiert mit TiO₂. Dotierungshöhe von links nach rechts: 1; 1,5; 2 und 4 mol% TiO₂. Die Keimorientierung war in allen Fällen [110]^{kubisch}.

Versuche mit Ti⁴⁺ dotiertem KNbO₃

Um mit den eigentlichen Versuchen zur Züchtung von dotiertem Material zu beginnen, wurde aufgrund der positiven Vorversuche Ti⁴⁺ als Dotierung gewählt. In der Versuchsreihe wurden mit 1; 1,5; 2 und 4 mol% TiO₂ im Ausgangsmaterial dotierte Kristalle gezüchtet. Nur der Kristall mit der niedrigsten Konzentration TiO₂ zeigt noch eine schwache Blaufärbung. Die anderen Kristalle sind farblos bis gelblich (siehe Abb. 4.6).

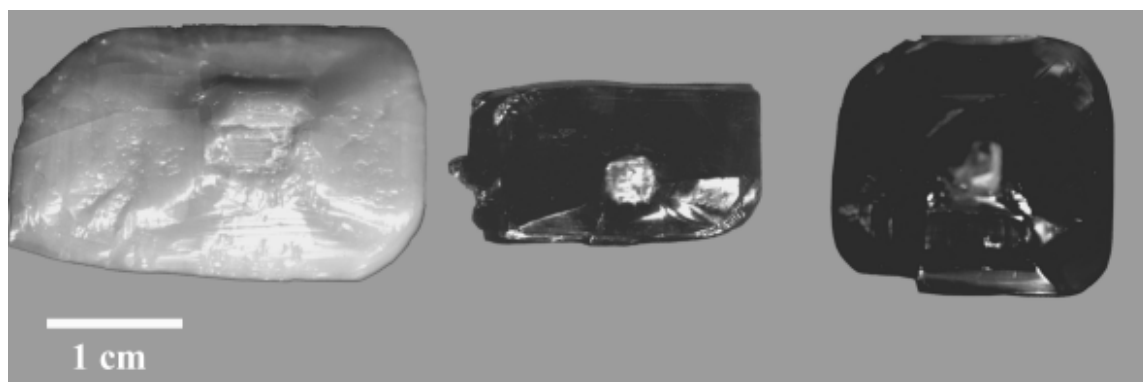


Abbildung 4.7: Dotierte KNbO₃-Kristalle, von links nach rechts die Dotierungselemente: Zr⁴⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺ $x_1 = 1 \text{ mol\%}$. Der rechte Kristall wurde mit einem [100]^{kubisch}-Keim hergestellt; alle anderen mit einem der Orientierung [110]^{kubisch}.

Versuche mit Sb⁵⁺, Mo⁶⁺, Ta⁵⁺ und Zr⁴⁺ als Dotierung

Die Vorversuche mit Sb⁵⁺ und Mo⁶⁺ lieferten klare, aber gefärbte Kristalle. Dennoch wurden Züchtungsversuche durchgeführt. Da Antimon das Tiegelmateriale angriff, wurde nur aus einem kleinen 20 ml Gefäß gezüchtet, um nicht einen großen, teuren 50 ml Tiegel zu zerstören. Das Ergebnis des Versuchs war ein kleiner Kristall (ca. 2 g). Dieser Kristall zeigt kleine (100)-Flächen und ist opak (schwarz).

Der mit Molybdän dotierte Kristall zeigt ebenfalls kleine (100)-Flächen und ist klar und transparent, im oberen Bereich blau mit einem scharfen Übergang ins farblose.

Tantal wurde für die Züchtung verwendet, weil aus der Literatur bekannt ist (z.B. Garn und Flaschen, 1957), daß KNbO₃ und KTaO₃ eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Der Kristall zeigt zwar scharfe Umrisse, aber nur an einer Seite eine kleine (100)-Fläche, zudem ist er sehr stark blau gefärbt. Diese Färbung ist für KNb_{1-x}Ta_xO₃ nicht ungewöhnlich [Tsukioka et al., 1986].

Zirkon wurde verwendet, um zu überprüfen, ob in Analogie zum Titan (gleiche Nebengruppe im Periodensystem) Kristalle von guter Qualität entstehen. Dies war nicht der Fall. Es bildeten sich keine Flächen aus, und der Kristall ist opak (rosa).

Die Kristalle, bis auf den mit Antimon, sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Versuche mit Kühlung des Keims

Um die Ergebnisse weiter zu verbessern, sollte die Dicke der Kristalle erhöht werden (siehe Abschnitt 4.2.3). Dazu sollte der Keim mit Druckluft gekühlt werden.

Aufgrund der erfolgreichen Versuche mit Ti⁴⁺ wurde ein Ansatz mit 2 mol% TiO₂ im Ausgangsmaterial gewählt. Durch die Kühlung des Keims ergab sich keine Verbesserung. Die Kristalle wurden mit verstärkter Kühlung (Erhöhung der Durchflußmenge) trüb und undurchsichtig (siehe Abb. 4.8).



Abbildung 4.8: $\text{KNbO}_3:\text{Ti}$, von links nach rechts wurde die Keimkühlung verstärkt. Die Orientierung des Keimkristalls war $[100]^{\text{kubisch}}$.

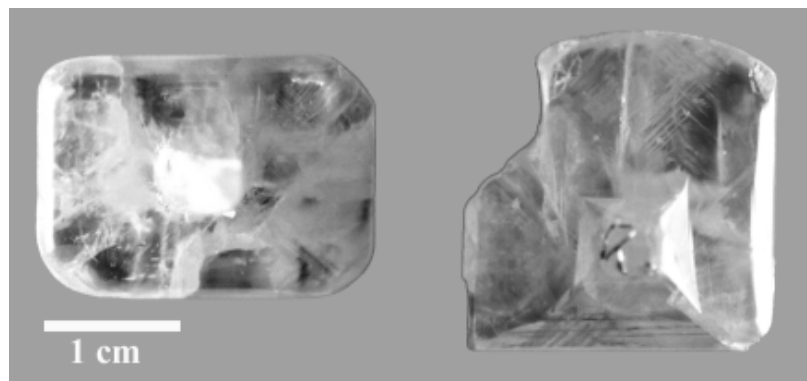


Abbildung 4.9: $\text{KNbO}_3:\text{Ti}$ mit $[10\ 0]^{\text{kubisch}}$ -Keim:
Abkühlrate: links 0,00625 K/h; rechts 0,025 K/h

Versuche mit höherer Abkühlrate

In der abschließenden Versuchsreihe wurde der Einfluß der Abkühl- und der Translationsrate untersucht. Das Ziel war ebenfalls die Dicke der Kristalle zu erhöhen (siehe Abschnitt 4.2.3). Auch hier wurde wieder mit 2 mol% Titandioxid dotiertes Material verwendet. Zwar erzielte man durch die schnellere Abkühlung eine größere Kristallisationsrate, doch mit zunehmender Züchtungsdauer wurde die Schmelzoberfläche mit spontan gewachsenen Kristalliten bedeckt. Dies erschwerte die Keimrotation bzw. verhinderte sie. Das erwünschte stärkere Wachstum nach “unten” stellte sich nicht ein (siehe Abb. 4.9).

Nr.	x_1 [mol%]	x_s [ppm]	Keim- orientierung kubisch	K_2O Gehalt [mol%]	Abkühl- rate [K/h]	Translation [mm/d]	Rotation [min ⁻¹]
Versuche mit undotiertem $KNbO_3$							
41a	0	0	[110]	55	0,0125	1	16
41b	0	0	[110]	55	0,0125	1	16
Versuche mit Ti^{4+} dotiertem $KNbO_3$							
27.5	1,5 TiO_2	252	[110]	52,5	0,0125	1	16
30	4 TiO_2	608	[110]	52,5	0,0125	1	16
33	2 TiO_2	294	[110]	52,5	0,0125	1	16
39	1 TiO_2	156	[110]	55	0,0125	1	16
Versuche mit Sb^{5+} , Mo^{6+} , Ta^{5+} und Zr^{4+} als Dotierung							
40	0,5 Sb_2O_5		[110]	55	0,0125	1	16
45	1 ZrO_2		[110]	55	0,05	1	16
48	1 Ta_2O_5		[110]	55			
50	1 MoO_3	30	[100]	55	0,0125	1	16
Versuche mit Kühlung des Keims							
53a	2 TiO_2		[100]	55	0,0125	1	16
53b	2 TiO_2		[100]	55	0,00625	1	16
54	2 TiO_2		[100]	55	0,0125	1,5	16
Versuche mit höherer Abkühlrate							
57a	2 TiO_2	242	[100]	55	0,00625	1	16
57b	2 TiO_2	226	[100]	55	0,025	1	16
57c	2 TiO_2	354	[100]	55	0,025	4,5	16

Tabelle 4.3: In dieser Tabelle sind die Züchtungsparameter zusammengefaßt. Die Gehalte an Ti^{4+} und Mo^{6+} in den Kristallen wurde mit der RFA bestimmt (siehe dazu Anhang 10.6, S. 116). Mit a, b, c gekennzeichnete Kristalle wurden aus dem gleichen, mehrfach verwendeten Ansatz gezüchtet.

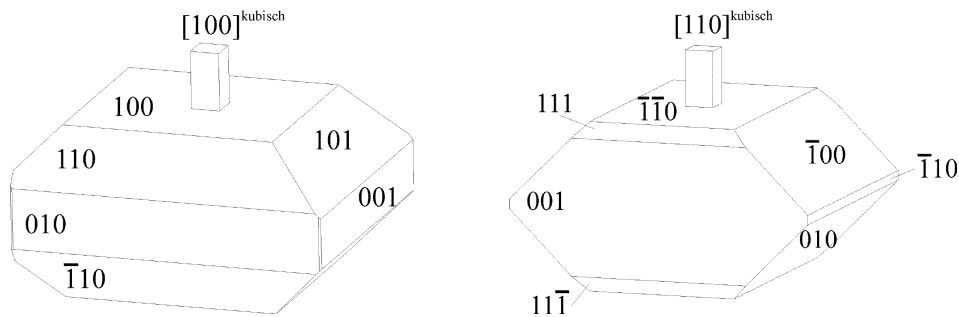


Abbildung 4.10: Links Kristallform für Züchtung mit $[100]_{\text{kubisch}}$ -Keim, rechts für Züchtung mit $[110]_{\text{kubisch}}$ -Keim.

4.2.3 Einfluß der Keimorientierung

Die Form der Kristalle hängt von der Orientierung des Keimkristalls ab. In dieser Arbeit wurden nur die Orientierungen $[100]_{\text{kubisch}}$ und $[110]_{\text{kubisch}}$ verwendet. Die resultierende Kristallform ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Füllhöhe des Tiegels entscheidet, ob die Flächen, die gebildet werden, komplett entstehen. Je voller der Tiegel ist, desto größer werden die Flächen. So ist die untere $(100)_{\text{kubisch}}$ -Fläche des Kristalls 53a komplett ausgebildet (die Füllhöhe betrug ca. 3,5 cm), während die gleiche Fläche des Kristalls 50 nur am Rand ausgebildet ist und sich im mittleren Bereich der Probe nach innen wölbt (Füllhöhe ca. 2,5 cm). Die Dicke der Kristalle betrug nie mehr als 1,5 cm. Versuche, die Dicke durch Kühlung oder schnelleren Hub zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Verantwortlich hierfür sind sicherlich die thermischen Bedingungen im Ofen. Durch Veränderung der Tiegelposition (nur durch Umbau möglich) und eine andere Tiegelgeometrie (z.B. zylindrische Tiegel statt der verwendeten konischen) ließen sich hier eventuell noch Verbesserungen erzielen.

Keiner der Kristalle, die mit einem Keim der Orientierung $[110]_{\text{kubisch}}$ gezüchtet wurden, bildeten die $(100)_{\text{kubisch}}$ -Flächen so aus, daß sie an der Unterseite des Kristalls zusammenstoßen. Zwischen diesen Flächen liegt immer ein gestufter, nicht gut kristallisierter Bereich. Hier wurde die Füllhöhe der Tiegel nicht variiert, möglicherweise wäre bei volleren Tiegel auch diese Spitze ausgebildet worden.

4.3 Domänenausbildung

Um physikalische Messungen durchzuführen (z.B. Bestimmung der Änderung der Doppelbrechung, Bestimmung von Brechwerten) benötigt man meist eindomänige Proben. Die gezüchteten Kristalle besitzen allerdings zahlreiche Domänen unterschiedlicher Orientierung. Um diese zu entfernen bzw. geeignet auszurichten, kann man bei erhöhter Temperatur ein elektrisches Feld anlegen. Am aussichtsreichsten ist dieses Vorgehen, wenn man das elektrische Feld senkrecht zur polaren c-Achse anlegt. Morphologisch ist diese Richtung allerdings nicht zu bestimmen, da der Kristall kubische Symmetrie zeigt.

Es ist möglich, die c-Achse durch Ätzversuche zu ermitteln. Einer der Titan-dotierten Kristalle wurde auf diese Art von Herrn Dr. Rytz untersucht. Die Orientierung war besonders schwierig, weil die benötigten $(100)^k$ -Flächen zu klein waren [Rytz, 2000].

Aus der Literatur [Shen, 1986] sind folgende Angaben zur Polung bekannt:

Mit Graphitelektroden wird bei 198°C ein Feld von 400 V/cm bis 900 V/cm angelegt, senkrecht zum elektrischen Feld wird ein Druck von 4,4 bar ausgeübt.

Die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurden teilweise mit Leitsilber und teilweise mit Graphit als Beschichtung auf den Kristallen durchgeführt. Es wurden zwischen 500 V/cm und 2000 V/cm Spannung bei einer Temperatur von 150°C angelegt. Die Probe konnte nicht mit Druck belastet werden.

Der orientierte Kristall sollte mit einem Aufbau der Arbeitsgruppe Woike, der zur Polung von Strontiumbariumniobat dient (zur Beschreibung siehe Granzow, 1999, S. 25), gepolt werden. Diese Versuche schlugen fehl. Deshalb wurde ein Aufbau (zur Beschreibung siehe Wirth, 1999, S. 52f.), der eigentlich zur Messung der elektrooptischen Konstanten dient, verwendet. Auch hier war keine Polung erkennbar.

Möglicherweise wird durch die Dotierung ein Polen der Probe erschwert oder ganz verhindert. Die Dotierung stellt eine *Verunreinigung* dar; zusätzlich werden Defekte durch die Ladungskompensation der Dotierungselemente, die nicht die gleiche Ladung wie das Niob haben, erzeugt. Dadurch können Domänen "gepinnt" -d.h. an ihre Umgebung fixiert werden. Möglich ist allerdings auch, daß mit geeigneteren Methoden ein Polen dieser Proben durchführbar ist. Zusammenfassend muß man feststellen, daß es mit den hier hergestellten Proben nicht möglich ist, kristallphysikalische Messungen durchzuführen, für die man eindomänige Proben braucht.

4.4 Diskussion

In den Vorversuchen zeigte sich deutlich, daß die oft als sehr variabel beschriebene (z.B. Landolt-Börnstein, 1982, Hazen, 1988) Perowskitstruktur im speziellen Fall des Kaliumniobats auf der A-Position nur eine Dotierung mit einwertigen Kationen erlaubt. Auf der B-Position sind zahlreiche Dotierungen verschiedenster Oxidationsstufen möglich, bei näherer Betrachtung (siehe auch Kapitel 6, S. 67 und Anhang 10.6, S. 116) zeigt sich allerdings, daß nur geringe Mengen dieser Dotierungen eingebaut werden (Untersuchungen wurden bei Titan, Molybdän und Vanadium durchgeführt). Aus der Literatur sind ebenfalls keine Beispiele bekannt, wo mehr als 1500 mol ppm (Fe_2O_3 : Flückiger und Arend, 1978) auf der Niobposition bzw. mehr als 1690 mol ppm (Rb^+ : Beh et al., 1997) auf der Kaliumposition im Kristall nachgewiesen werden konnten (abgesehen von den Fällen in denen eine Mischkristallreihe existiert). Eine gekoppelte Substitution auf der A- und B-Position durch ein zwei- und ein vierwertiges Kation, wie sie in der Literatur beschrieben wird [Bratton und Tien, 1967, Tien et al., 1962], ist nicht möglich. Die Autoren dieser Arbeiten untersuchten Sinterproben und erhielten so möglicherweise falsche Ergebnisse. In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, daß bei Versuchen, in denen Erdalkalien und Seltene Erden verwendet wurden, die Perowskitstruktur offenbar nicht

aufrecht erhalten werden kann. Der Habitus der Kristalle war nadelig oder es entstanden sogar amorph anmutende Strukturen. Der Grund dafür liegt vermutlich darin, daß die Struktur keinen lokalen Ladungsausgleich durchführen kann, wenn sich in der Nachbarschaft des fünfwertigen Niobs ein zweiwertiges Erdalkalielelement aufhält (die Ladung verdoppelt sich bei einem Wechsel von K^+ zu M^{2+}). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Kationen in erster Linie nach ihrem Ionenradius für die Versuche ausgewählt wurden. Dabei sieht man die Ionen als starre Kugeln an und vernachlässigt bei dieser stark vereinfachten Betrachtung elektronische Struktur und Ladung. Beim Vergleich von $KNbO_3$ und $KTaO_3$ wird es deutlich: Die Ionenradien des Nb^{5+} ([6] 0,64 Å) und des Ta^{5+} ([6] 0,64 Å) (Werte nach Shannon, 1976) werden mit dem gleichen Wert beziffert. Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen hingegen sind sehr unterschiedlich. Zwar besitzen beide Verbindungen bei hohen Temperaturen die kubische Perowskitstruktur, aber das $KNbO_3$ durchläuft bis 0 K drei Phasenumwandlungen, das $KTaO_3$ bleibt kubisch. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß sich das Ta^{5+} genau im Zentrum des koordinierenden Sauerstoffoktaeders befindet, Nb^{5+} hingegen nicht. Exner et al., 1995 geben als Grund für das Verrücken des Nb^{5+} aus dem Oktaederzentrum das empfindliche Gleichgewicht zwischen langreichweitigen Coulombpotentialen, kurzreichweitigen Wechselwirkungen und elektronische Polarisierungseffekte an. Letztendlich sind also die Unterschiede in den elektronischen Strukturen von Nb^{5+} und Ta^{5+} entscheidend für das unterschiedliche Verhalten.

Es gibt Berechnungen zu den möglichen Defekten im $KTaO_3$ [Exner et al., 1995]. Bringt man nach diesen Berechnungen ein dreiwertiges Kation in die Struktur ein, wird der Ladungsausgleich durch Selbstkompensation (engl. *self-compensation*) stattfinden, d.h., die dreiwertige Dotierung wird sich auf der A- und der B-Position befinden. Überträgt man diese Situation auf das $KNbO_3$, wird eine Dotierung mit einem Kation wie La^{3+} nicht möglich sein, weil die B-Position für dieses Kation zu klein ist.

Es konnten große, klare $KNbO_3$ -Einkristalle mit verschiedenen Dotierungen gezüchtet werden. Die Zugabe von Ti^{4+} verbessert die Wachstumseigenschaften des $KNbO_3$: Es tritt auch bei den ersten Kristallen keine Blaufärbung auf; die Kristalle wachsen schnell und problemlos an den Keimkristall an und die Kristalle werden -bei gleichen Bedingungen im Ofen- größer. Pulver SHG-Messungen (siehe Anhang 10.7, S. 119) zeigten, daß die frequenzverdoppelnden Eigenschaften durch die Dotierung mit Titan nicht gemindert werden. Durch die Zugabe von Ti^{4+} wird allerdings das Polen erschwert bzw. ganz verhindert. Ti^{4+} kompensiert offenbar die Gründe für die Blaufärbung (siehe Abschnitt 6.2, S. 72). Von den anderen Elementen, die zur Züchtung verwendet wurden (Sb^{5+} , Mo^{6+} , Ta^{5+} , Zr^{4+}), zeigt nur Zr^{4+} ebenfalls diese Eigenschaft, dafür ist der gezüchtete Kristall von sehr schlechter Qualität. Er besteht aus vielen zusammengewachsenen Aggregaten und ist opak.

Das Aussehen des Sb^{5+} -dotierten Kristalls (schwarz, metallisch) läßt auf einen massiven Einfluß dieser Dotierung schließen. Weitere Untersuchungen können darüber Aufschluß geben, ob hier z.B. Veränderungen in der Leitfähigkeit und dem Absorptionsverhalten vorliegen.

Kapitel 5

Thermoanalyse

In diesem Abschnitt werden die eingesetzten thermoanalytischen Methoden vorgestellt:

1. die DTA-Methode (*Differential Thermal Analysis*), mit der man Messungen von ΔT zweier Proben unter identischem T-t-Programm durchführen kann und daraus Reaktions- und Phasenumwandlungstemperaturen bestimmen kann; zudem ist eine halbquantitative Abschätzung der Reaktionswärme möglich.

2. die DSC-Methode (*Differential Scanning Calorimetry*) nach dem Leistungskompensationsprinzip, mit der man ΔP (Heizleistung) zweier Proben, das zur Aufrechterhaltung von $\Delta T=0$ beider Proben erforderlich ist, messen kann; damit ist eine quantitative Bestimmung der Reaktionsenthalpie/Phasenumwandlungsenthalpie möglich.

Zunächst wird auf Theorie und Geräteaufbau eingegangen, dann werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen dargestellt.

5.1 DTA (*Differential Thermal Analysis*)

5.1.1 Motivation

Für die Züchtung großer KNbO_3 -Einkristalle ist eine genaue Kenntnis des binären Phasensystems $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, insbesondere die Lage des Peritektikums und der Verlauf der Liquiduslinie, von Interesse.

Wie im Kapitel 2 beschrieben, differieren die Angaben in der Literatur stark, daher war eine Neuuntersuchung des Phasendiagramms im Bereich des KNbO_3 notwendig (siehe auch Abb. 5.2 und Tab. 5.2).

Da die Züchtung von Kaliumniobat aus Schmelzen mit K_2O -Überschuß erfolgt, ist für die Optimierung der Züchtung die Untersuchung der K_2O -reicheren Nachbarschaft der Verbindung KNbO_3 ausreichend.

5.1.2 Theorie

Bei der Differential-Thermoanalyse wird die Temperaturdifferenz zwischen der zu messenden Probe und einer inerten Vergleichsprobe während des Ablaufs eines Temperaturprogrammes (i.A. $\frac{dT}{dt} = \text{const}$) erfaßt. Läuft keine Reaktion ab, ist das Meßsignal $\Delta T=0$. Im Falle einer wärmegetönten Reaktion der Probe entsteht über den zeitlichen Verlauf der Reaktion eine Temperaturdifferenz (positiv oder negativ, entsprechend exothermer oder endothermer Reaktion) $\Delta T \neq 0$, welche in Form eines Ausschlags (engl. *Peak*) aufgezeichnet wird.

Die Fläche unter dem *Peak* ist proportional zur umgesetzten Wärmemenge. Da der Wärmewiderstand zwischen Meßpunkt und Probe meßgeometriebedingt nicht mit der nötigen Genauigkeit kalibriert werden kann, ist eine quantitative Bestimmung der Reaktionswärme hier nicht möglich. Die Auswertung der Lage des Ausschlags jedoch erlaubt eine genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur [Gäumann, 1966].

Alle Messungen wurden mit einer DTA 7 der Firma Perkin Elmer ausgeführt.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

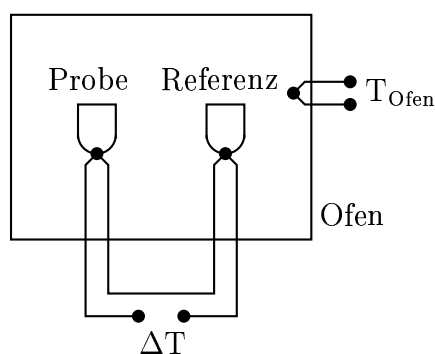


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des verwendeten DTA-Meßaufbaus.

Es handelt sich bei diesem Meßaufbau um ein System mit freistehenden Tiegeln. Der Probenraum wird während der Messung mit Argon gespült, um eine Oxidation der Proben und eine Kontamination des Probenraumes zu verhindern. Die Meßtiegel sind aus Platin, das sich gegenüber den meisten oxidischen Substanzen unter Argonatmosphäre inert verhält. Die Temperatur wird am Boden der Tiegel mit Thermoelementen gemessen. Die Ofentemperatur wird unabhängig davon mit einem dritten Thermoelement erfaßt.

An die Referenzsubstanz werden die folgenden Anforderungen gestellt:

Die Substanz darf im beobachteten Temperaturbereich keine thermischen Anomalien aufweisen, sie sollte möglichst nicht mit Tiegel- oder Probenmaterial reagieren und eine vergleichbare Wärmekapazität wie die Probe aufweisen.

Als Referenzsubstanz wurde Aluminiumoxidpulver (Al_2O_3) verwendet.

Für die Messung wird der Probentiegel zu ca. 2/3 mit Probenmaterial gefüllt; darauf wird eine Schicht Al_2O_3 aufgebracht. Der Referenztiegel wird bis zur gleichen Füllhöhe

nur mit Al_2O_3 gefüllt. Dadurch wird weitgehend thermische Symmetrie erreicht.

Das Meßprogramm ($\frac{dT}{dt} = \text{const}$) wird PC-gesteuert. Die Auswertung erfolgt ebenfalls mit Hilfe des Computers.

Die Auswertung der Heiz- (bzw. Kühl-) Kurven liefert mehrere Informationen:

- die Temperatur, bei der ein Vorgang mit Wärmetönung abläuft
- die Kurvenform erlaubt evtl. Rückschlüsse auf die Art der Reaktion;
- die Größe der *Peak*-Fläche.

Die Fläche eines Ausschlags ist direkt proportional zur umgesetzten Wärmemenge. Diese Tatsache kann man nutzen, um z.B. die Lage eines Eutektikums genau zu bestimmen. Genau im Eutektikum ist die umgesetzte Wärmemenge am größten, rechts bzw. links daneben nimmt sie linear ab.

Trägt man die normierte Fläche gegen die Konzentration auf, kann man graphisch die Position des Eutektikums im Phasendiagramm bestimmen. Für die Flächenauswertung werden also mehrere Messungen miteinander verglichen, deren Parameter identisch sein sollten: gleicher apparativer Aufbau, gleiche Probenmenge und gleiches Meßprogramm. Eine solche Auswertung wurde auch im Phasendiagramm $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ durchgeführt (siehe Abschnitt 5.1.5). Allerdings kann im verwendeten Meßmodus nicht die Fläche des Ausschlags angegeben werden. Die Fläche wird direkt mit dem Probengewicht in die Reaktionsenthalpie (ΔH) umgerechnet. Daher wird in Abbildung 5.4 ΔH gegen die K_2O -Konzentration aufgetragen.

5.1.3 Durchführung

Im Zusammensetzungsbereich $47,5 \text{ mol\% K}_2\text{O} \leq x \leq 70 \text{ mol\% K}_2\text{O}$ wurden mit einer Schrittweite von 0,5 mol% Proben mit einer Masse von jeweils 4 g präpariert: Den Stöchiometrien entsprechende Pulvermischungen der Ausgangskomponenten K_2CO_3 (Riedel-de Haën, 99%) und Nb_2O_5 (Starck, 99,999 % Reinheit) wurden in einer Achat-Reibschale sorgfältig homogenisiert und in Platintiegeln im Muffelofen bei 850°C über 24 bis 48 h gesintert. Proben der Zusammensetzung 52, 55, 58, 66 und 70 mol% K_2O wurden nicht nur als Sinterproben präpariert, sondern auch bei 1100°C aufgeschmolzen und mit 22,5 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Sinterproben wurden nach dem ersten Sinterprozeß erneut aufgemahlen, homogenisiert und einem zweiten Sinterzyklus bei 850°C über 24 bis 48 h unterzogen. Nach ihrer Präparation wurden alle Proben pulverisiert und in der DTA gemessen. Die Heizrate der DTA-Messungen war in allen Fällen 10 K/min. Die Proben mit einem K_2O -Gehalt $> 52 \text{ mol\%}$ sind stark hygroskopisch. Die erhaltenen Meßkurven sind nicht eindeutig interpretierbar, daher wird sich die Darstellung hier auf Messungen bis 60 mol% K_2O beschränken.

K ₂ O-Gehalt mol%	Reisman und Holtzberg 1955	Flückiger und Arend 1978	diese Arbeit
47-50	KNbO ₃ K ₄ Nb ₆ O ₁₇	3-156 KNbO ₃ 21-1295 K ₄ Nb ₆ O ₁₇	32-822 KNbO ₃ 21-1295 K ₄ Nb ₆ O ₁₇
50-54,5	KNbO ₃ K ₂ CO ₃	3-156 KNbO ₃ 8-351 K ₂ O	32-822 KNbO ₃ 11-655 K ₂ CO ₃ · 1, 5H ₂ O
54,5-75	KNbO ₃ K ₂ CO ₃	3-156 KNbO ₃ 8-351 K ₂ O "Flückiger-Phase"	32-822 KNbO ₃ 11-655 K ₂ CO ₃ · 1, 5H ₂ O
75-100	KNbO ₃ K ₂ CO ₃		

Tabelle 5.1: Vergleich der pulverdiffraktometrischen Messungen im System Nb₂O₅-K₂O ab einem Gehalt von 47 mol% K₂O. Die Zahlen vor den Formeln geben die JCPDS Datenbank Nummern an. Die Werte von Flückiger und Arend, 1978 weichen stark ab. Die Autoren beschreiben eine neue, unbekannte Phase (hier mit "Flückiger-Phase" bezeichnet). Für diese Phase werden d-Werte, aber kein Chemismus angegeben. Im Anhang 10.4, S. 107 ist ein Vergleich zwischen der "Flückiger-Phase" und 11-655 K₂CO₃ · 1, 5H₂O aufgetragen. Die Phasen ähneln sich sehr stark, was die Vermutung nahelegt, daß es sich bei der neuen Phase um hydratisiertes Kaliumcarbonat handelt.

5.1.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen

Ergänzt wurde die thermoanalytische Untersuchung durch pulverdiffraktometrische Phasenanalysen. (Eine detailliertere Übersicht der Ergebnisse der Röntgenmessungen ist Anhang 10.4, S. 107 zu entnehmen.)

Dabei zeigte sich, daß zwischen 47 mol% und 50 mol% K₂O KNbO₃ sowie K₄Nb₆O₁₇ vorliegt. Ab 50 mol% K₂O besteht die Probe aus KNbO₃ und K₂CO₃ · 1, 5H₂O, wobei es keine signifikanten Unterschiede zwischen den gesinterten und den aufgeschmolzenen Proben gab.

Das bedeutet, daß das Phasendiagramm nicht mehr als quasi-binärer Schnitt Nb₂O₅ – K₂O betrachtet werden kann. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.1 mit denen von Reisman und Holtzberg, 1955 und Flückiger und Arend, 1978 verglichen.

Das Carbonat stammt aus der unvollständigen Calcinierung der Ausgangssubstanz K₂CO₃. Das Hydrogencarbonat bildet sich sekundär beim Abkühlen der Probe oder beim Lagern. Das stark hygroskopische Material reagiert mit dem Wasser aus der Luft.

Exotherme Ausschläge, die in den DTA-Messungen ab 59 mol% K₂O auftreten, könnten aber auch auf das Entstehen einer metastabilen Phase hinweisen. Reisman und Holtzberg, 1955 haben in ihrem Phasendiagramm eine metastabile Phase der Zusammensetzung K₃NbO₄ eingetragen. Da die Proben aufgrund ihrer stark ausgeprägten hygroskopischen Eigenschaften extrem schwierig zu präparieren sind, konnte diese Frage nicht geklärt werden.

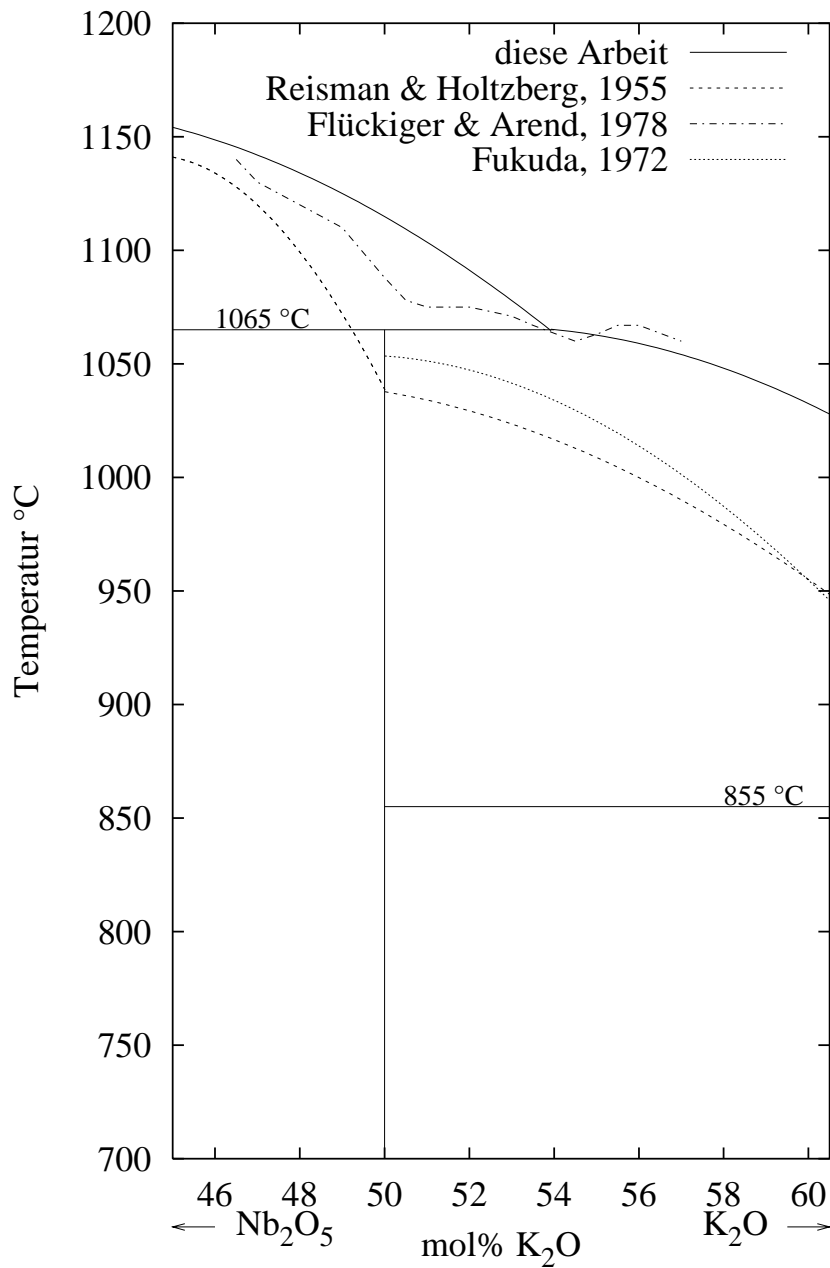


Abbildung 5.2: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$, man erkennt deutlich die tiefer liegenden Meßpunkte von Reisman und Holtzberg, 1955, sowie den nach rechts verschobenen peritektischen Punkt. Die DTA-Messungen, aus denen das Phasendiagramm dieser Arbeit ermittelt wurde, erfolgten alle mit den gleichen Meßparametern. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min. Reisman und Holtzberg, 1955 verwendeten 2 bis 20 K/min. Die anderen Autoren machen keine Angaben (siehe Tab. 5.2).

Schmelzpunkt °C	Methode	Heizrate [K/min]	Autor
1039	DTA	2-3 bis zu 20	Reisman und Holtzberg, 1955
1055	keine Angabe	keine Angabe	Fukuda und Uematsu, 1972
1090	DTA	keine Angabe	Flückiger und Arend, 1978
1042	DTA	15	Durugkar und Kaptal, 1996
1083	DTA	20	Beh et al., 1997
1065	DTA	10	diese Arbeit

Tabelle 5.2: Vergleich des gefundenen inkongruenten Schmelzpunkts für KNbO_3 .

5.1.5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen führten zu dem Phasendiagramm, welches in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Der Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ stellt den Bereich zwischen 45 und 60 mol% K_2O dar. Zusätzlich sind in die Abbildung auch die Ergebnisse von Reisman und Holtzberg, 1955, Flückiger und Arend, 1978 und Fukuda und Uematsu, 1972 eingetragen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterscheiden sich von den anderen Messungen durch die z.T. höher liegenden Temperaturen und durch den weiter zum K_2O verschobenen peritektischen Punkt.

Der Verlauf der Liquiduslinie im Bereich zwischen 50 mol% und 54 mol% K_2O ist schwierig zu bestimmen. In Abbildung 5.3 ist eine DTA-Messkurve für die Zusammensetzung 50 mol% K_2O und 50 mol% Nb_2O_5 gezeigt. Man erkennt hier, wie gering die Wärmetönung des thermischen Effektes, der der Liquiduslinie zugeordnet werden kann, ist. Dieses Signal wird zunehmend schwerer zu ermitteln, wenn die K_2O -Konzentration zunimmt, weil es von dem starken *Peak* des Peritektikums überdeckt wird.

Der Verlauf der Liquiduslinie in diesem Bereich stützt sich also auf schwache Meßsignale; daher ist dieser Bereich mit einem größeren Fehler behaftet als der Rest des Phasendiagramms.

Die Liquiduskurven wurden mit Hilfe einer Exponentialfunktion der Form

$$f(x) = a \cdot \exp(b \cdot (x - c)^2) \quad (5.1)$$

angepaßt. Eine Darstellung des Phasendiagramms mit den Meßpunkten findet sich im Anhang 10.2, S. 104.

In Tabelle 5.2 sind die Angaben für den Schmelzpunkt des KNbO_3 von verschiedenen Autoren aufgelistet; darin erkennt man die starken Schwankungen der Angaben.

Mit der in der Theorie (siehe Abschnitt 5.1.2) beschriebenen Methode zur Ermittlung des Eutektikums ergab sich ein Wert von 70,9 mol% K_2O (siehe Abb. 5.4). Bei Reisman und Holtzberg, 1955 liegt das Eutektikum bei 67 mol% K_2O . Trotz dieser Ähnlichkeit sind die Angaben der vorliegenden Arbeit mit einem großen Fehler behaftet, da es nur zwei Meßpunkte gibt um die Gerade über 69 mol% K_2O anzupassen.

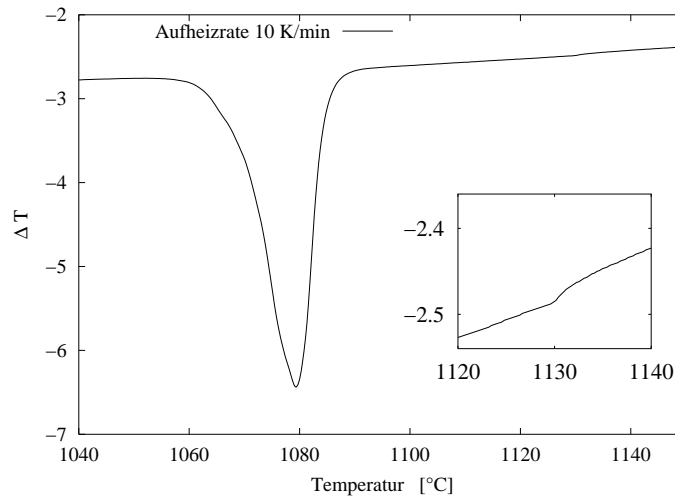


Abbildung 5.3: DTA Meßkurve der Zusammensetzung $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ 1:1, in der kleineren Abbildung das schwache Signal der Liquiduskurve.

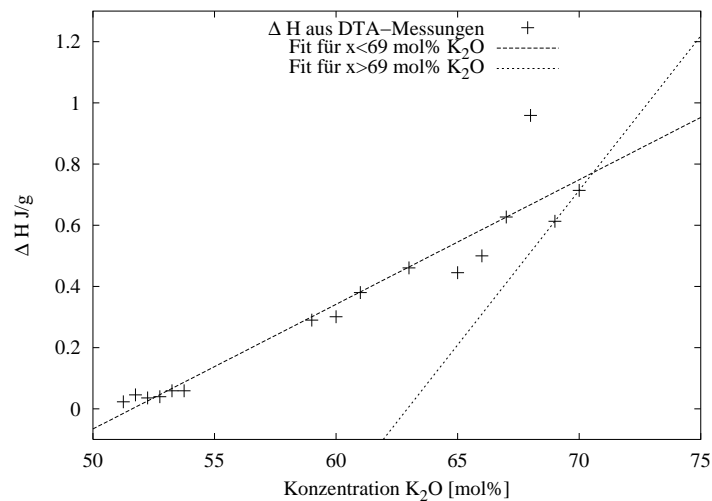


Abbildung 5.4: Zur Ermittlung der Lage des Eutektikums wird die Fläche des zugehörigen Ausschlags (bzw. das durch den Computer berechnete ΔH) gegen die K_2O -Konzentration aufgetragen. An der Stelle, an der sich die angepaßten Geraden schneiden, liegt das Eutektikum.

Für $x < 69 \text{ mol}\%$:

$$f_1(x) = 0,041 \cdot x - 2,102 \quad \Delta m = \pm 0,004 \quad \Delta b = \pm 0,231$$

Für $x > 69 \text{ mol}\%$:

$$f_2(x) = 0,101 \cdot x - 6,356 \quad \text{Keine Fehlerangabe, da die Gerade nur aus zwei Meßpunkten ermittelt wurde.}$$

5.2 DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

Bei dem verwendeten Meßgerät handelt es sich um eine dynamische Leistungskompensations-DSC von Perkin Elmer (DSC 7).

5.2.1 Motivation

Es ist anzunehmen, daß sich die Phasenumwandlungstemperaturen mit Zugabe von Fremdatomen ändern. Liegt z.B. ein Mischkristallsystem vor, wird die Schmelztemperatur mit Zugabe einer anderen Phase sinken oder steigen. Auch die Phasenumwandlungstemperatur wird sich dann ändern. Wenn ein eutektisches System vorliegt, kann die Schmelztemperatur nur fallen. Besteht zwischen den zwei Komponenten keine Mischbarkeit, sollte die Phasenumwandlungstemperatur konstant bleiben.

Dennoch ist es möglich, daß in einem kleinen Intervall Mischbarkeit besteht. Dann wird sich die Phasenumwandlungstemperatur ändern.

Betrachtet man die Vorgänge auf der Skala der Elementarzelle, findet man den Grund für die Änderung der Phasenumwandlungstemperatur im KNbO_3 . Ausschlaggebend für die Phasenumwandlung im KNbO_3 sind die Niobatome (siehe auch Abschnitt 2, S. 6). Befinden sich an dieser Position nun partiell andere Kationen, wird das auch einen Einfluß auf die Phasenumwandlung haben. Dieser Einfluß kann sich z.B. durch eine Änderung der Phasenumwandlungstemperatur äußern. Es ist allerdings möglich, daß die Temperaturänderung nicht groß genug ist, um sie zu messen.

Die Schmelztemperatur kann nur mit der DTA ermittelt werden, weil die Temperatur für eine Messung mit der DSC zu hoch liegt. Die DTA ist aber nicht präzise genug, um Temperaturänderungen um wenige Grad genau zu ermitteln.

5.2.2 Theorie

Die wesentliche Voraussetzung für kalorimetrische Messungen von Materialien ist die Schaffung eines kalibrierbaren Wärmewegs von der Probe zum Meßpunkt. In der hier verwendeten DSC wird dies erreicht, indem völlig identische äußere Bedingungen für eine Probe und eine Vergleichsprobe geschaffen werden. Zwei gleiche, fest verschlossene Probenbehälter aus Aluminium mit planarem Boden, die auf keinen Fall deformiert sein dürfen, nehmen die Probe auf. Der Referenztiegel bleibt leer. Es muß ein reproduzierbarer, definierter enger thermischer Kontakt zwischen Probe und Meßpunkt bestehen.

Die Probenbehälter für Probe und Referenz befinden sich während der Messung in zwei voneinander getrennten, individuell heiz- und regelbaren, zylindrischen Platinöfen, deren planare Böden die Meßpunkte zweier Thermoelemente darstellen. Die beiden Öfen, jeweils mit einem Deckel versehen, befinden sich in einem temperierbaren Metallblock, der für definierte, homogene Umgebungsbedingungen sorgt. Beide Öfen werden mit einem schwachen Stickstoffstrom gespült. Für eine DSC-Messung werden beide Öfen (mit Pro-

be und Leertiegel als Referenz) individuell mit $\frac{dT}{dt} = \text{const}$ so beheizt, daß $\Delta T = 0$ für beide Öfen gilt. Im Falle einer Änderung des thermodynamischen Zustandes der Probe (Änderung der Wärmekapazität, Aufnahme oder Abgabe von Umwandlungswärme etc.) wird die Heizleistung des Probenofens zur Aufrechterhaltung von $\Delta T = 0$ verändert. Diese Heizleistungsänderung ist das aufgezeichnete DSC-Signal, welches im Fall einer wärmegetönten Reaktion direkt der Reaktionsenthalpie pro Gramm entspricht.

Die Auswertung der Meßkurven erfolgt mit dem PC nach den gleichen Gesichtspunkten wie bei der DTA.

Es besteht die Möglichkeit Pulver- und Einkristallproben zu messen. Einkristallproben sind vorzuziehen, da in Pulvern eventuell die Phasenumwandlung -aufgrund unterschiedlicher Korngrößen- nicht gleichmäßig stattfindet. Dadurch kann es zu einer Verbreiterung der *Peaks* kommen.

Eine Verbreiterung der *Peaks* kann aber auch durch Domänen in Einkristallproben verursacht werden. Da zusätzlich zur Veränderung der Struktur auch Domänen neugebildet werden müssen, kann auch hier eine zeitliche Verschmierung der Phasenumwandlung stattfinden. Möglicherweise werden die Domänen an Defekten oder der Oberfläche des Kristalls gepinnt; das verzögert zusätzlich die Neuf ormation der Domänen.

5.2.3 Ergebnisse

Messungen an undotiertem KNbO_3

Auch für die Phasenumwandlungen (zu den Phasenumwandlungen siehe Abschnitt 3.4, S. 30) existieren unterschiedliche Literaturangaben. In der folgenden Tabelle 5.3 sind einige Daten aufgelistet; in der untersten Zeile die Daten dieser Arbeit.

Die Meßergebnisse hängen von verschiedenen Faktoren ab. Großen Einfluß hat die Geschwindigkeit, mit der die Proben geheizt werden. Die Probenbeschaffenheit ist ebenfalls wichtig. Pulver- und Einkristallmessungen unterscheiden sich beispielsweise.

Bei Pulvermessungen müßte streng genommen immer die gleiche Korngröße verwendet werden um Daten zu vergleichen. Man müßte die Proben sieben und nur eine bestimmte Kornfraktion verwenden. Um diese Probleme zu umgehen, werden in dieser Arbeit nur Einkristallmessungen dargestellt.

Das verwendete undotierte, farblose KNbO_3 wurde von der Fa. FEE Idar-Oberstein zur Verfügung gestellt. Dieses Material wurde auch als Keim eingesetzt und dient hier als Referenz.

Messungen an dotiertem KNbO_3

Es wurden nur Messungen an Kristallen durchgeführt. Kristallite aus den Vorversuchen (siehe Abschnitt 4.1, S. 40) wurden nicht verwendet, weil ihnen zuviel Lösungsmittel anhaftet. Das würde die Meßergebnisse verfälschen.

Aufheizen			Methode	Heizrate [K/min]	Autor
T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]			
	225,4	431,4	DTA	15	Durugkar und Kaptal, 1996 Yanovskii, 1984
	218	429	k.A.		
	221,3	429,8	DTA	20	Beh et al., 1997 Hewat, 1973
-10	225	418	temp. abhängige Neutronen-Beugung		
-10	216	435	k.A.		Shen, 1990
-27	222	434	DSC	10	diese Arbeit
Abkühlen					
T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]			
-50	200	430	k.A.		Shen, 1990
-62	200	422	DSC	10	diese Arbeit

Tabelle 5.3: Temperaturen der Phasenumwandlungen T₁ (rhomboedrisch → orthorhombisch), T₂ (orthorhombisch → tetragonal), T₃ (tetragonal → kubisch) von verschiedenen Autoren. Die Ergebnisse sind aufgrund der unterschiedlichen Methoden und Heizraten nur bedingt vergleichbar.

Probe	Dotierung	zugegeben mol%	im Kristall [ppm]	Aufheizen		
				T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]
IO	keine	0	42	-27	222	434
39	Ti ⁴⁺	1	156	-19	220	433
57b	Ti ⁴⁺	2	226	-15	217	429
57a	Ti ⁴⁺	2	242	-21	218	430
27.5	Ti ⁴⁺	1,5	252	-17	219	434
33	Ti ⁴⁺	2	294	-14	216	431
57c	Ti ⁴⁺	2	354	-10	217	427
30	Ti ⁴⁺	4	608	-30	213	425
38/40	Sb ⁵⁺	0,5		-40	190	418
48	Ta ⁵⁺	1		-32	193	400
50	Mo ⁶⁺	1	30	-29	215	429

Tabelle 5.4: Temperaturen der Phasenumwandlungen T₁ (rhomboedrisch → orthorhombisch), T₂ (orthorhombisch → tetragonal), T₃ (tetragonal → kubisch) beim Aufheizen. Die Heizrate betrug 10 K/min.

Probe	Dotierung	zugegeben mol%	im Kristall [ppm]	Abkühlen		
				T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]
IO	keine	0	42	-62	200	422
39	Ti ⁴⁺	1	156	-62	202	422
57b	Ti ⁴⁺	2	226	-68	199	420
57a	Ti ⁴⁺	2	242	-69	200	420
27.5	Ti ⁴⁺	1,5	252	-71	200	421
33	Ti ⁴⁺	2	294	-71	200	421
57c	Ti ⁴⁺	2	354	-73	200	419
30	Ti ⁴⁺	4	608	-81	198	417
38/40	Sb ⁵⁺	0,5		-64	186	411
48	Ta ⁵⁺	1		-48	188	396
50	Mo ⁶⁺	1	30	-55	205	421

Tabelle 5.5: Temperaturen der Phasenumwandlungen T₁ (rhomboedrisch → orthorhombisch), T₂ (orthorhombisch → tetragonal), T₃ (tetragonal → kubisch) beim Abkühlen. Die Heizrate betrug 10 K/min.

T ₁ rhomboedrisch → orthorhombisch	
Aufheizen:	-0,004 K/ppm Abnahme der PUT
Abkühlen:	-0,034 K/ppm Abnahme der PUT
T ₂ orthorhombisch → tetragonal	
Aufheizen:	-0,015 K/ppm Abnahme der PUT
Abkühlen:	-0,004 K/ppm Abnahme der PUT
T ₃ tetragonal → kubisch	
Aufheizen:	-0,016 K/ppm Abnahme der PUT
Abkühlen:	-0,009 K/ppm Abnahme der PUT

Tabelle 5.6: Änderung der Phasenumwandlungstemperatur (PUT) mit dem Ti⁴⁺-Gehalt der Kristalle in ppm.

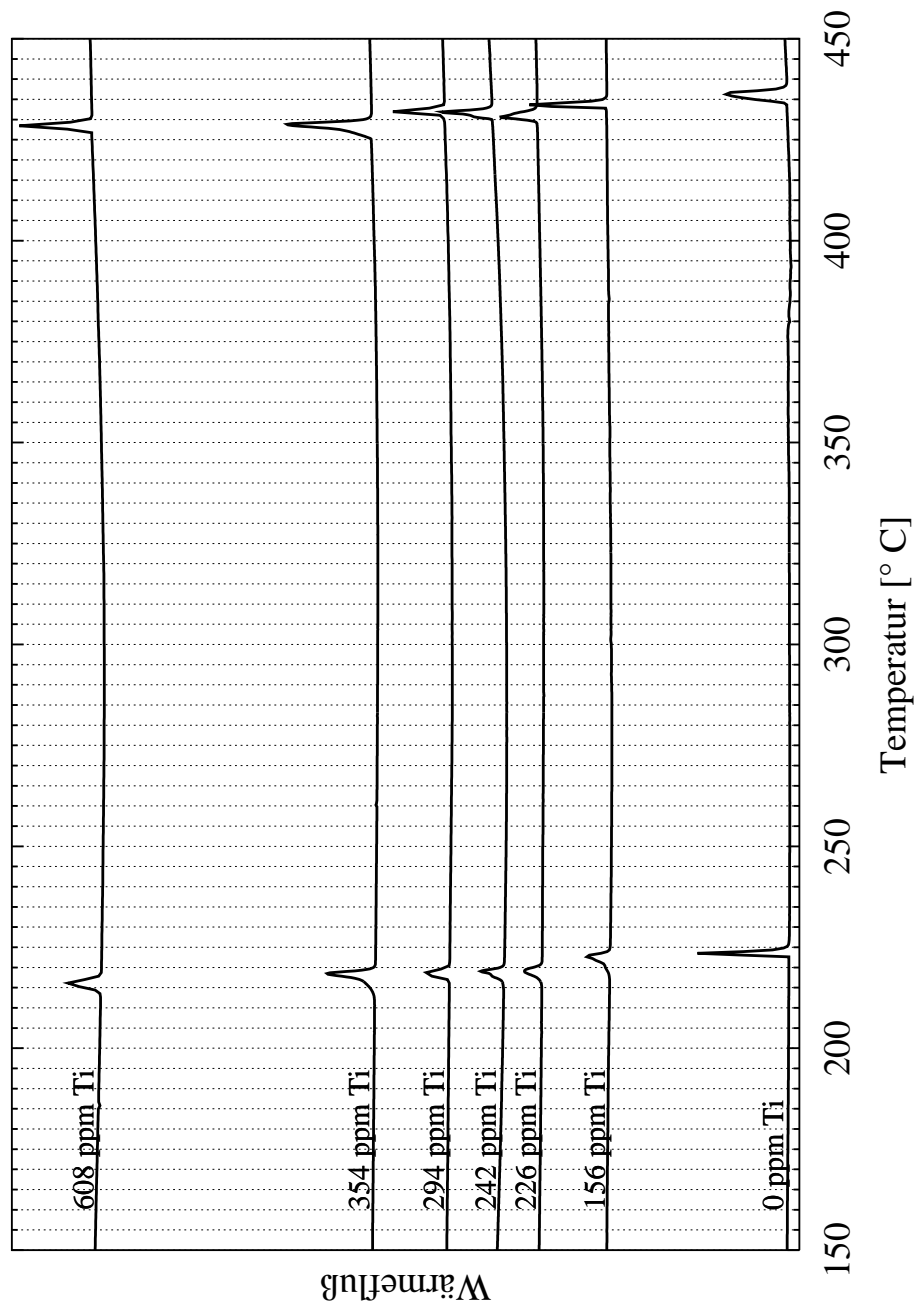


Abbildung 5.5: Aufheizkurven der Hochtemperaturmessungen für verschieden hohe Titan-Dotierungen. Die entsprechenden Tieftemperaturmessungen finden sich im Anhang 10.3, S.105.

Die Kurven wurden entsprechend ihres Titangehaltes auf der y-Achse verschoben.

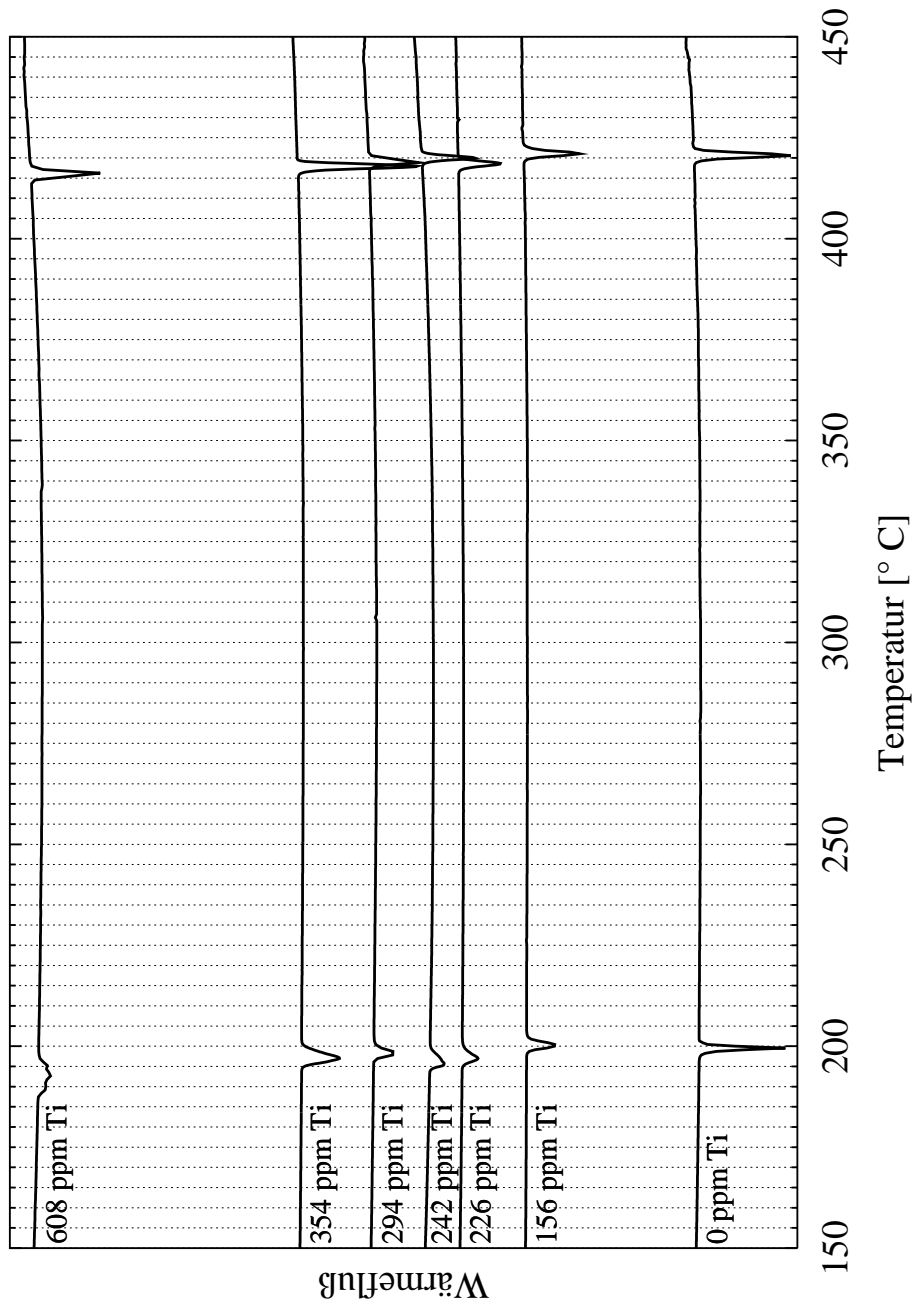


Abbildung 5.6: Abkühlkurven der Hochtemperaturmessungen für verschieden hohe Titan-Dotierungen. Die entsprechenden Tieftemperaturmessungen finden sich im Anhang 10.3, S.105.

Die Kurven wurden entsprechend ihres Titangehaltes auf der y-Achse verschoben.

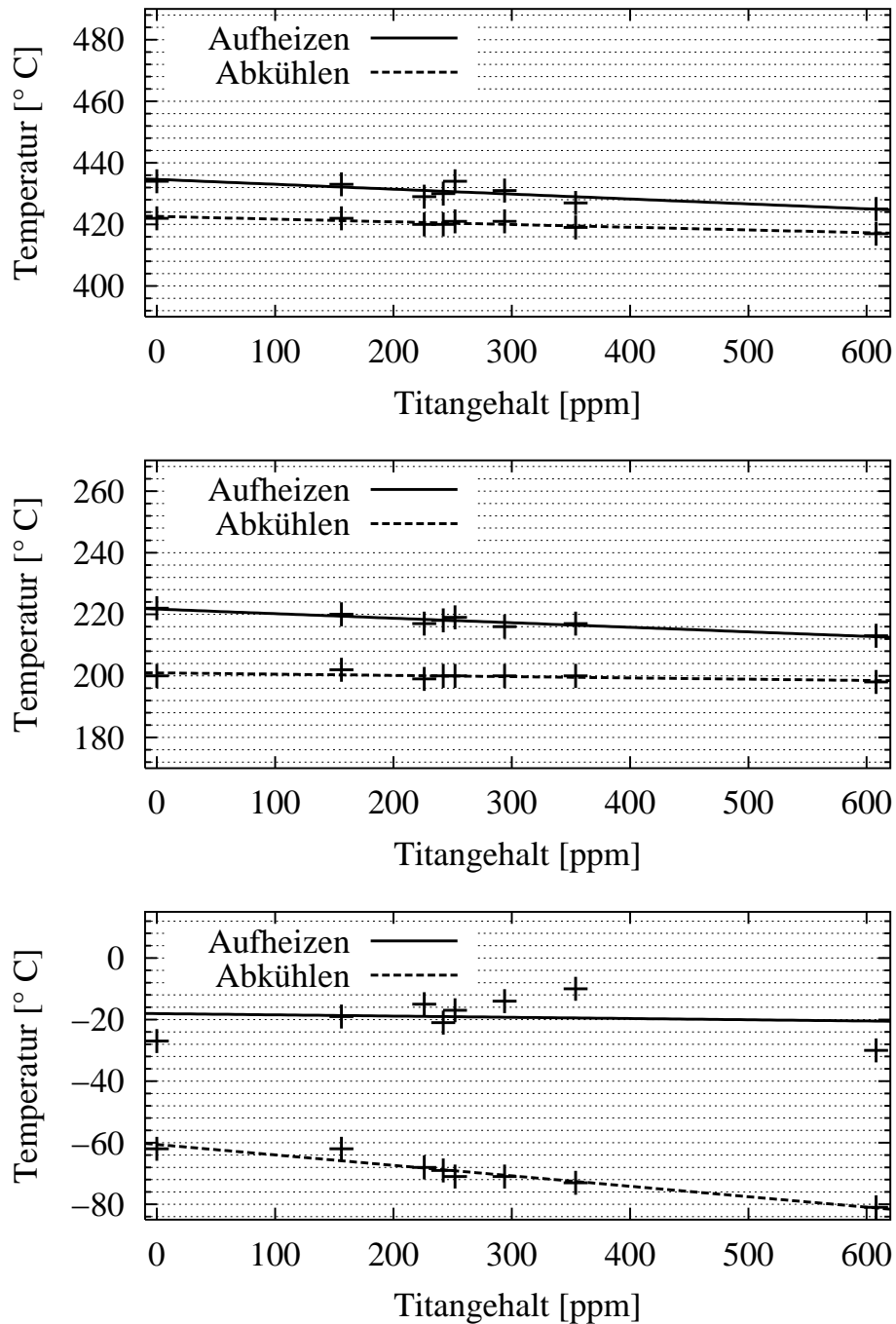


Abbildung 5.7: Zusammenhang zwischen Titangehalt und Temperaturänderung. In Tabelle 5.6 ist die Änderung der Phasenumwandlungstemperatur in Kelvin pro ppm aus den angepaßten Geraden angegeben.

Trägt man die Phasenumwandlungstemperatur der Titan-dotierten Proben gegen deren Dotierungshöhe auf, erkennt man jeweils klare Trends: die Umwandlungstemperaturen nehmen ab. In Abbildung 5.7 und Tabelle 5.6 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt.

5.3 Diskussion

Die erneute Untersuchung des Phasendiagramms $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ im Bereich von 47,5 bis 60 mol% K_2O zeigt an, daß der peritektische Punkt bei ca. 53,7 mol% K_2O liegt. Darin besteht der größte Unterschied zu den Literaturdaten (zum Vergleich: 50 mol% nach Reisman und Holtzberg, 1955; $50,75 \pm 0,25$ mol% nach Flückiger und Arend, 1978). Die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Liquiduslinie führen vermutlich zu diesen widersprüchlichen Daten. Das Ergebnis dieser Arbeit bedeutet, daß man Kristalle guter Qualität nur aus einer Schmelzlösung züchten kann, die mehr als 53,7 mol% K_2O enthält. Aus der Literatur sind aber zahlreiche erfolgreiche Züchtungsversuche mit K_2O -Konzentrationen $< 53,7$ mol% bekannt (zum Überblick siehe Tab. 2.3, S. 15). Auch in dieser Arbeit wurden Kristalle mit einer K_2O -Konzentration von 52,5 mol% gezüchtet (siehe Tab. 4.3, S. 48). Das bedeutet, daß der peritektische Punkt bei einer niedrigeren K_2O -Konzentration liegen muß. Allerdings wurden die meisten Züchtungsversuche dieser Arbeit mit einem höheren K_2O -Gehalt (55 mol%) durchgeführt, nur solche, bei denen ebenfalls Dotierungen eingesetzt wurden, wurden mit einem K_2O -Gehalt von 52,5 mol% durchgeführt.

Die Temperaturen, die bei den DTA-Untersuchungen ermittelt wurden, weichen von den Angaben in der Literatur ab; diese Abweichungen erklären sich aber durch unterschiedliche Meßmethoden bzw. Heizraten.

Die thermoanalytischen Messungen der dotierten Proben zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen Dotierungsgehalt und Änderung der Phasenumwandlungstemperatur. In allen Fällen nimmt die Phasenumwandlungstemperatur ab. Das deutet an, daß überall eine begrenzte Mischbarkeit vorliegt. Es existieren keine Angaben über die Phasenbeziehungen zwischen KNbO_3 und $\text{K}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ bzw. KSbO_3 bzw. $\text{K}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$. Wenn KNbO_3 mit der jeweils anderen Verbindung ein eutektisches System ohne jede Mischbarkeit bilden würde, würde kein Material in das KNbO_3 eingebaut und die Phasenumwandlungstemperatur konstant bleiben.

Die Ergebnisse für den Ta^{5+} -dotierten KNbO_3 -Kristall stimmen ungefähr mit den aus dem Phasendiagramm (Abb. 2.7, S. 12) ermittelten Temperaturen überein.

Kapitel 6

Farbeffekte

6.1 Undotiertes KNbO_3

In Kapitel 2 wurde bereits auf die Problematik des blau gefärbten KNbO_3 eingegangen. Bei den für die vorliegende Arbeit gezüchteten Kristallen trat dieses Phänomen ebenfalls auf.

Eine Systematik ist dabei nicht erkennbar: Die Färbung trat in $[110]$ -Richtung aber auch in $[100]$ -Richtung auf. Teilweise waren ganze Bereiche homogen gefärbt. Das einzige gemeinsame Merkmal ist der scharfe Übergang, der zwischen blauen und farblosen Bereichen vorliegt. Mehrere Beispiele sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

Die schon im Kapitel 2 angerissenen Fragen sollen hier eingehender untersucht werden. Um zu überprüfen, ob Verunreinigungen die Ursache für die Blaufärbung sind, wurden RFA-Messungen durchgeführt. Allerdings liegt die Nachweisgrenze bei dieser Methode relativ hoch. Es wurden keine Elemente außer Niob und Kalium gefunden (Meßprotokoll im Anhang 10.6, S. 116).

Die Beobachtungen von Varnhorst et al., 1991 decken sich in keiner Weise mit denen dieser Arbeit. Varnhorst et al., 1991 führen an, daß die blauen Kristalle bei Durchsicht orange sind und nur bei Aufsicht blau. Die Autoren erklären diese Beobachtung mit Rayleigh-Streuung. Die Verluste in der Absorptionsmessung an blauem Material (siehe Abschnitt 2.4.2, S. 17) erklären sich vermutlich durch die Domänen (die Probe war ungepolt), an denen das Licht gestreut wird.

Um die Aussagen von Wang et al., 1987 zu überprüfen, daß Farbzentren der Grund für die Blaufärbung sind, wurden Positronen-Annihilationsmessungen an der Universität Halle durchgeführt. Diese Messungen sind noch nicht abgeschlossen, aber es läßt sich ein Trend erkennen, der das Gegenteil der Ergebnisse von Wang et al., 1987 zeigt. Die Dichte von Defekten, die mit der Positronen-Annihilation detektierbar sind, ist im farblosen Material höher als im blauen (siehe Abschnitt 6.1.2). Messungen der Kristalldichte stehen allerdings in Einklang mit den Daten von Wang et al., 1987. Die Dichte von teilweise blauem KNbO_3 beträgt $4,619 \text{ g/cm}^3$, die von farblosen Kristallen $4,623 \text{ g/cm}^3$. Diese Werte entsprechen denen von Wang et al., 1987 recht gut (vergleiche Tab. 2.6, S. 17).

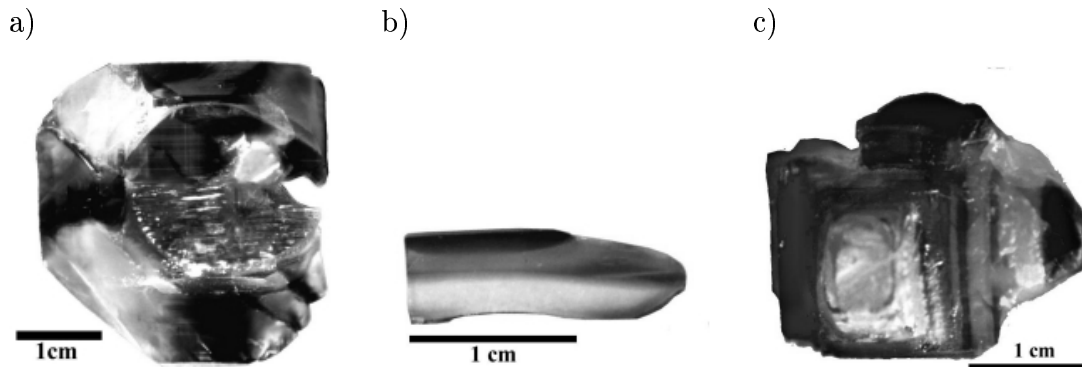


Abbildung 6.1: Beispiele für blaugefärbte Kristalle:

- a) Die Züchtungsbedingungen für diesen Kristall waren: 52,5 mol% K_2O , der Keim hat die kubische [110]-Orientierung. Die [100]-Richtung ist blau gefärbt, die [110]-Richtung ist farblos.
- b) Die Züchtungsbedingungen für diesen Kristall waren: 55 mol% K_2O , der Keim hat die kubische [100]-Orientierung. Die Abbildung ist ein Querschnitt durch den Kristall. Der obere, zuerst gewachsene Bereich ist blau, der untere ist farblos und klar.
- c) Die Züchtungsbedingungen für diesen Kristall waren: 52,5 mol% K_2O , der Keim hat die kubische [110]-Orientierung. Hier erkennt man eine Bänderung. Rund um den Keim wechseln sich blaue und farblose Streifen ab.

Für die in dieser Arbeit favorisierte Annahme der Bildung von Nb^{4+} durch Reduktion von Nb^{5+} finden sich keine Beweise, nur Hinweise. Warum diese Erklärung favorisiert wird, wird in Abschnitt 6.2 verdeutlicht. Um Nb^{4+} nachzuweisen, wurden Absorptionsmessungen (siehe Abschnitt 6.1.1) und EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, siehe Abschnitt 6.1.3) durchgeführt.

6.1.1 Absorptionsmessungen

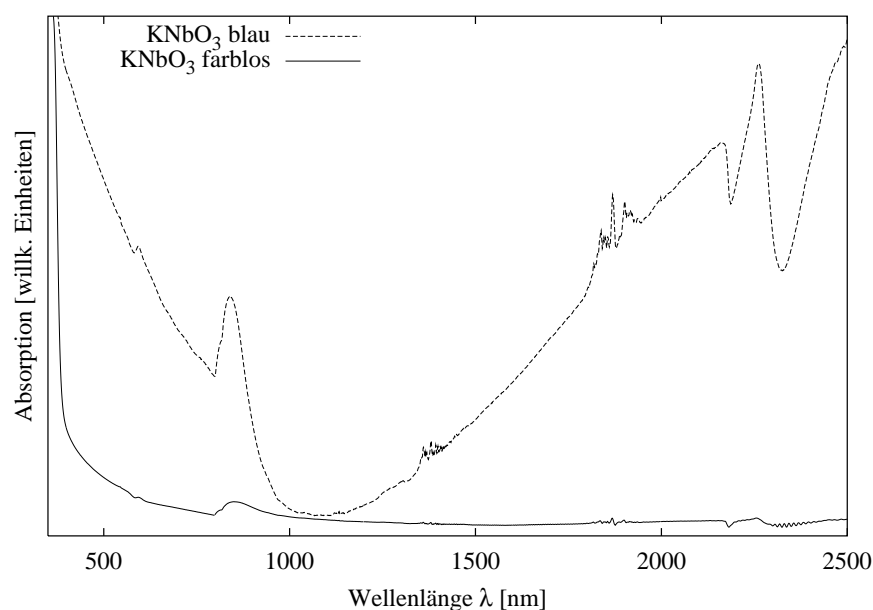
Absorptionsmessungen sind oft ein geeignetes Mittel um Fragen der Farbgebung zu klären. Daher wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln von Frau Dr. Wickleder zahlreiche Messungen an verschiedenen Proben durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem CARY 5E von der Fa. Varian. Der Meßbereich lag zwischen 200 nm und 3000 nm.

In Abbildung 6.2 sind zwei Messungen für farbloses und blaues $KNbO_3$ gezeigt.

Die Absorptionskurve des blauen $KNbO_3$ in Abbildung 6.2a fällt zuerst ab, allerdings nicht so steil wie die des farblosen $KNbO_3$. Dann steigt die Kurve ab ca. 1050 nm wieder an. In diesem Bereich ist das farblose $KNbO_3$ transparent. Diese Kurvenform entspricht nicht den elementtypischen Absorptionsbanden, die man erwarten könnte.

Der Verlauf für das blaue $KNbO_3$ ähnelt dem des blauen $KTa_{0,87}Nb_{0,13}O_3$, (siehe Abb. 6.3). Dort liegt das Maximum der Absorption bei 1500 nm, beim blauen $KNbO_3$ liegt es

a)



b)

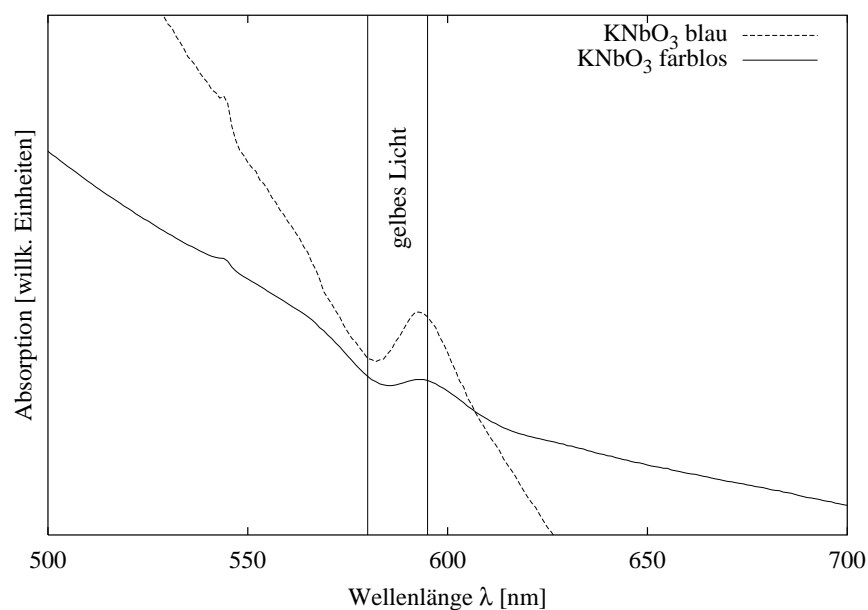


Abbildung 6.2: a) Vergleich zwischen einer Absorptionsmessung an farblosem, transparentem KNbO₃ und blauem KNbO₃. Ab ca. 400 nm ist das farblose Material transparent bis in den IR-Bereich. Bei der blauen Probe kommt es ab 1050 nm zu einem Anstieg der Absorption. Es gibt jedoch keine elementtypischen Absorptionsbanden. Dieses Verhalten ähnelt stark dem des KNb_{1-x}Ta_xO₃ (Tsukioka et al., 1986), wo es ebenfalls zu einer Blaufärbung der Kristalle kommt (siehe Abb. 6.3).

b) Vergrößerung und Vergleich des Bereichs in dem Banden liegen sollten, die eine blaue Farbe verursachen. Die Peaks bei 545 nm und 594 nm tauchen in farblosen und blauen Proben auf. Möglicherweise werden sie durch die Domänen erzeugt.

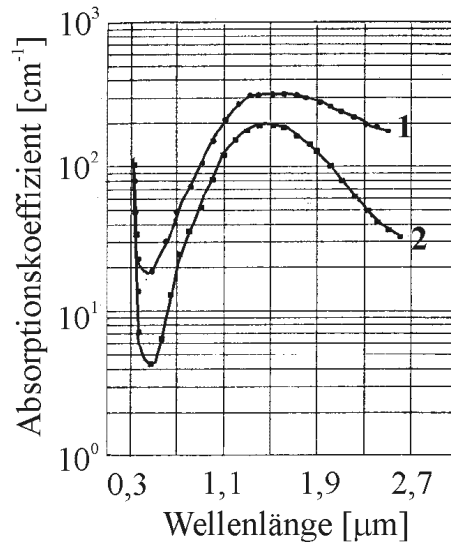


Abbildung 6.3: Absorptionsmessungen an blauem (1) und blaßblauem (2) $\text{KTa}_{0,87}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_3$, nach Tsukioka et al., 1986

bei ca. 2500 nm. Allerdings ist die exakte Lage aufgrund der gerätebedingten Ausschläge schwer zu bestimmen.

Die Blaufärbung von $\text{KTa}_{0,87}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_3$ ist auf Ta^{4+} zurückzuführen. Mit der ESR (Elektronen Spin Resonanz) konnten diese Ionen nachgewiesen werden [Hesse, 2000]. Im KNbO_3 ist allerdings mit der ESR kein Nb^{4+} nachweisbar. Es könnte dennoch vorhanden sein, wenn sich diamagnetische $\text{Nb}^{4+}\text{-Nb}^{4+}$ Bipolaronen¹ bilden [Varnhorst et al., 1991].

Schon geringe Mengen von Nb^{4+} auf Nb^{5+} Plätzen würden eine Elektronenfluktuation zwischen den Kationen verschiedener Valenzen verursachen. Darüberhinaus kann man in solchen Systemen Intervallence-Charge-Transfer-Übergänge detektieren. Ein solcher Übergang im gelben Bereich des elektromagnetischen Spektrums würde eine Blaufärbung verursachen. d-d-Übergänge von Nb^{4+} konnten nicht detektiert werden. Bei geringer Konzentration ist eine Detektion dieser Übergänge auch nicht zu erwarten. Um die Frage weiter zu verfolgen, sollten Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Auch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen würden bei der Klärung helfen.

6.1.2 Positronen-Annihilation (PAS)

Das Positron ist das Antiteilchen des Elektrons. Es besitzt eine einfach positive Ladung. Wenn es auf ein Elektron trifft, annihilieren (vernichten) sich die beiden Teilchen gegen-

¹Polaron: Kombination aus freiem Elektron und Verzerrungsfeld in einem Isolator [Kittel, 1993]

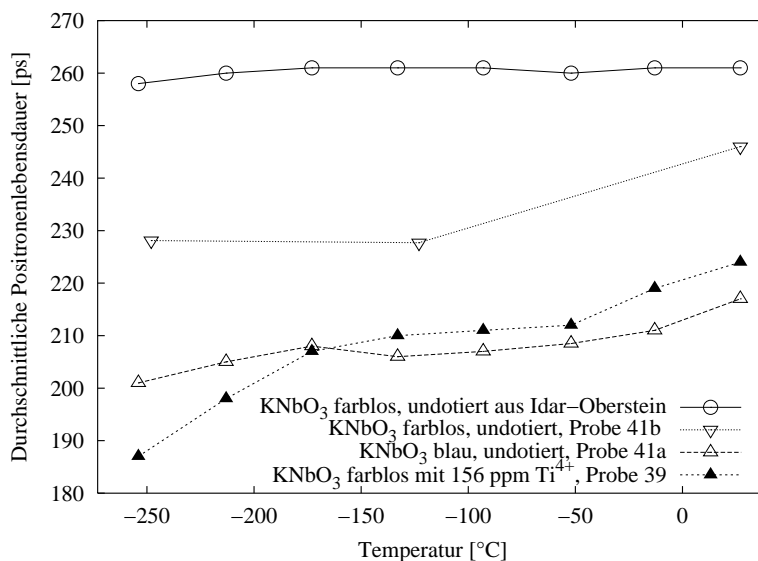


Abbildung 6.4: Messungen zur Lebensdauer eines Positrons in verschiedenen KNbO₃-Proben.

seitig und es entstehen zwei Photonen mit einer charakteristischen Energie von 511 keV. Als Quelle für Positronen wird häufig ein radioaktives Natriumisotop (²²Na) verwendet. Bringt man Positronen in eine Probe hinein, welche Kationenleerstellen besitzt, werden einige Positronen in den Kationenleerstellen -aufgrund der fehlenden Abstoßung durch ein positives Ion- eingefangen. Die Lebensdauer der eingefangenen Positronen ist höher als die von nicht eingefangenen, weil sich in den Kationenleerstellen weniger Elektronen als an anderen Stellen im Kristallgitter befinden. Die Lebensdauer bestimmt man, indem man das charakteristische Photon detektiert, das bei der Vernichtung der Positronen entsteht. Mit Hilfe der Positronen-Annihilation kann man also besonders gut Kationenleerstellen ermitteln. Eine hohe Lebensdauer der Positronen deutet eine hohe Dichte von Kationenleerstellen an. Es gibt allerdings auch störende oder sich überlagernde Effekte, wenn beispielsweise nicht nur eine Sorte Leerstellen in der Probe vorhanden ist.

Die Messungen wurden von Herrn Dr. Krause-Rehberg im Fachbereich Physik der Universität Halle durchgeführt. Bei einer Vergleichsmessung zwischen farbllosem, undotiertem KNbO₃ (FEE, Idar-Oberstein), farbllosem KNbO₃:Ti und blauem, undotiertem KNbO₃ ergab sich der in Abbildung 6.4 dargestellte Verlauf. Auffällig ist, daß sich der Verlauf von Ti⁴⁺-dotiertem und blauem, möglicherweise Nb⁴⁺-dotiertem KNbO₃ ähneln. Weiterhin fällt auf, daß das farblose Material der Fa. FEE aus Idar-Oberstein, welches als Referenz und Keimkristall diente, mehr PAS-aktive Defekte besitzt, als das in dieser Arbeit gezüchtete.

Diese Messung widerspricht den Messungen von Wang et al., 1987, weil dort mit der Positronen-Annihilation in den blauen Proben eine höhere Defektdichte gefunden wird als in den farblosen. Bei den in Halle durchgeführten Messungen zeigt sich genau das Gegenteil.

6.1.3 EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*)

Diese Messungen wurden an einem Durchstrahlungselektronenmikroskop (TEM) der Fa. Hitachi H110 in der AG Kristallographie des Instituts für Physik der Humboldt Universität zu Berlin von Herrn Dr. Kirmse durchgeführt.

Das EELS-Spektrometer (GIF, *Gatan imaging filter*) ist unterhalb des Elektronenmikroskops angebracht. Die EELS nutzt die inelastische Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probenatomen aus. Die monoenergetischen Primärelektronen können durch verschiedene Mechanismen bei der Transmission Energie verlieren. Einige dieser Anregungsmechanismen sind elementspezifisch, so daß eine qualitative Elementaranalyse möglich wird. Trägt man die Intensität der Transmission gegen die jeweilige Energie auf, erhält man ein Verlustspektrum, aus dessen Beschaffenheit man Rückschlüsse auf Bindungsverhältnisse und lokale atomare Strukturen ziehen kann. Ein sehr starkes Signal entsteht durch die Plasmonenverluste. Plasmonen sind die angeregten, kollektiven Schwingungen des Elektronengases in der Probe; die Stärke ihres Signals beträgt meist mehrere Elektronenvolt. Neben den Plasmonenverlusten und den Verlusten der Bandübergänge treten scharfe Ionisationskanten der einzelnen Schalen auf.

Die Kante des Nb^{4+} liegt allerdings so, daß sie durch den Plasmonen-*Peak* verdeckt wird. Aus diesem Grund wurde die Sauerstoffkante näher untersucht. Durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse, die bei einer Bindung zwischen Nb^{4+} -O statt Nb^{5+} -O auftreten, ändert sich in geringem Maße die Feinstruktur der Sauerstoffkante. Beim Vergleich einer farblosen mit einer blauen Probe zeigte sich allerdings kein Unterschied, möglicherweise ist dieser zu gering, um detektiert zu werden.

6.2 Dotiertes KNbO_3

In diesem Abschnitt werden die Ursachen der Färbung von dotiertem KNbO_3 untersucht. In einigen Fällen erschließt sich die Farbe direkt aus der Dotierung. Es ist nicht erstaunlich, daß mit Ni^{2+} dotierte Kristalle grün sind [Medrano et al., 1994]. Dabei handelt es sich um die Farbe, die Ni^{2+} in oktaedrischer Koordination hervorruft (blau ist auch möglich, je nach Art der Liganden) [Hollemann und Wiberg, 1985].

Wie zu erwarten ist, sind Ti^{4+} -dotierte Kristalle farblos, da Ti^{4+} eine d^0 -Elektronenkonfiguration besitzt. Allerdings unterdrückt die Zugabe von Ti^{4+} die Blaufärbung. Auch Mo^{6+} besitzt keine d-d-Übergänge, so daß $\text{KNbO}_3:\text{Mo}$ nur teilweise eine blaue Färbung zeigt. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Vorversuche aufgelistet. Für detailliertere Informationen zur Probenherstellung siehe Kapitel 4.

6.2.1 Dotierungen auf der B-Position

Alle Versuche, auf dieser Position partiell andere Ionen einzubauen (siehe Tab. 6.1), waren erfolgreich.

$\text{KNbO}_3:\text{Ti}$ und $\text{KNbO}_3:\text{Mo}$ sollen hier im Hinblick auf ihre Färbung ausführlicher beschrieben werden.

A	Ionen- radius [Å]	B	Ionen- radius [Å]	Ergebnis	Farbe
Zum Vergleich					
K ⁺	[12] 1.64	Nb ⁵⁺	[6] 0.64		
Dotierungen auf der A-Position					
Sr ²⁺	[12] 1.44				blau
Ag ⁺	[8] 1.28			◇	blau
Ba ²⁺	[12] 1.61				blau
La ³⁺	[12] 1.36				blau
Dotierungen auf der B-Position					
		Ti ⁴⁺	[6] 0.605	◇	farblos
		V ⁵⁺	[6] 0.54	◇	blau
		Ga ³⁺	[6] 0.62	◇	blau
		Zr ⁴⁺	[6] 0.72	◇	rosa
		Mo ⁶⁺	[6] 0.59	◇	blau
		Sb ⁵⁺	[6] 0.60	◇	schwarz
		Te ⁴⁺	[6] 0.97	◇	schwarz
		Ta ⁵⁺	[6] 0.64	◇	blau
		W ⁶⁺	[6] 0.60	◇	blau
Gekoppelte Dotierungen auf der A- und der B-Position					
Ca ²⁺	[12] 1.34	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
Sr ²⁺	[12] 1.44	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
Ba ²⁺	[12] 1.61	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
Ba ²⁺	[12] 1.61	Zr ⁴⁺	[6] 0.72		blau
Pb ²⁺	[12] 1.49	Ti ⁴⁺	[6] 0.605		blau
La ³⁺	[12] 1.36	Ga ³⁺	[6] 0.62		blau/rosa

Tabelle 6.1: Links: Ionenradien der verwendeten Dotierungselemente (nach Shannon, 1976) mit der entsprechenden Koordination (für Silber existiert nur eine Angabe in achtfacher Koordination).

Rechts: Ergebnisse der Versuche: ◇ quadratischer Habitus, || nadeliger Habitus. Zusätzlich ist die Farbe der Kristallite angegeben. Für weitere Erläuterungen siehe Kapitel 4.

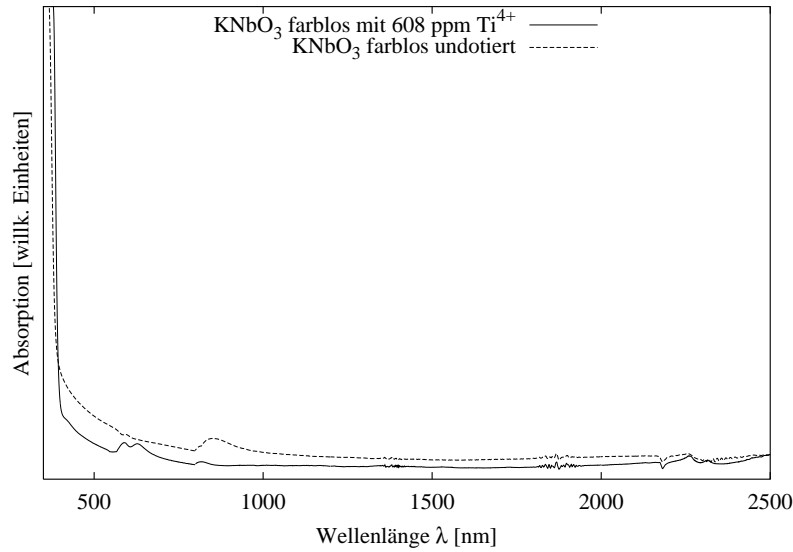


Abbildung 6.5: Absorptionsmessung an Probe 30 mit 608 ppm Ti^{4+} .

Dotierung mit Ti^{4+}

Die Titan-dotierten Kristalle sind farblos bis leicht gelblich; lediglich der Kristall mit der geringsten TiO_2 -Zugabe weist eine leichte Blaufärbung auf. Die gelbe Farbe kann durch Ti^{4+} -O Charge-Transfer-Übergänge im blauen Spektralbereich erklärt werden.

Die Ti^{4+} -Konzentrationen wurden mit Hilfe der RFA gemessen und sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Das Absorptionsspektrum (Abb. 6.5) ist identisch mit dem des undotierten, farblosen KNbO_3 .

Probe	Zugegebene Menge TiO_2 [mol%]	Ti^{4+} -Konzentration im Kristall [ppm]
39	1	156
57b	2	226
57a	2	242
27.5	1,5	252
33	2	294
57c	2	354
30	4	608

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Bestimmung der Ti^{4+} -Konzentration in den Kristallen. Zur Bestimmung dieser Werte siehe Anhang 10.6, S. 116.

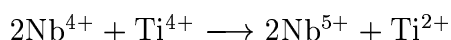
Probe	Zugegebene Menge MoO ₃ [mol%]	Mo ⁶⁺ -Konzentration im Kristall [ppm]
Idar-Oberstein	0	10±6
50 obere blaue Schicht	1	16±9
50 untere farblose Schicht	1	30±18

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Bestimmung der Mo⁶⁺-Konzentration. Die Probe aus Idar-Oberstein ist undotiert und dient als Referenz. Probe 50 zeigt einen scharfen Farbwechsel zwischen blau und farblos; in beiden Bereichen wurde die Mo⁶⁺-Konzentration bestimmt. Zur Ermittlung dieser Werte siehe Anhang 10.6, S. 116.

Die Zugabe von Ti⁴⁺ verhindert die Blaufärbung der Kristalle. Um die möglichen Gründe zu erläutern muß man mehrere Annahmen machen:

1. Im Ausgangsmaterial ist neben Nb⁵⁺ auch Nb⁴⁺ enthalten².
2. Im Ausgangsmaterial K₂CO₃ sind in Spuren auch zweiwertige Erdalkalien enthalten, die durch Einbau auf der A-Position zur Ladungsneutralität führen.

Wenn dies zutrifft, besetzt das Ti⁴⁺ in den dotierten Proben bevorzugt die Plätze, die in undotierten Proben mit Nb⁴⁺ besetzt werden. Die Erdalkalien in der Nachbarschaft des vierwertigen Kations können dieses durch Ladungskompensation stabilisieren. Möglich ist aber auch, daß das Ti⁴⁺ das Nb⁴⁺ zu farblosem Nb⁵⁺ oxidiert, gemäß:



Dotierung mit Mo⁶⁺

Der Kristall zeigt den typischen scharfen Farbwechsel (wie in Abb. 6.1b): Im oberen, zuerst gewachsenen Bereich ist der Kristall blau, im unteren farblos. Beide Bereiche sind transparent und klar. Man erkennt einzelne Domänenwände.

Die Mo⁶⁺-Konzentration in beiden Schichten wurde bestimmt (siehe Tab. 6.3). Innerhalb der Fehlergrenzen wurde nicht mehr Molybdän in die Probe eingebaut, als auch in einer nominell undotierten Probe vorhanden ist. Damit läßt sich die Absorptionsmessung (siehe Abb. 6.6), die der des blauen KNbO₃ stark ähnelt, erklären: Der Kristall verhält sich wie undotiertes blaues KNbO₃.

Andere Elemente

Die folgenden dotierten Kristalle werden gemeinsam abgehandelt, weil hier aufgrund der schlechteren Qualität der Proben keine Absorptionsmessungen durchgeführt wurden.

Blaue Kristalle Auch KNbO₃:W⁶⁺ zeigt eine partielle Blaufärbung. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit zwischen Molybdän und Wolfram, kann man davon ausgehen, daß sich W⁶⁺ wie Mo⁶⁺ verhält. Das bedeutet in diesem Fall, daß W⁶⁺ nur in

²Diese Annahme wird durch Meyer, 1970 bestätigt.

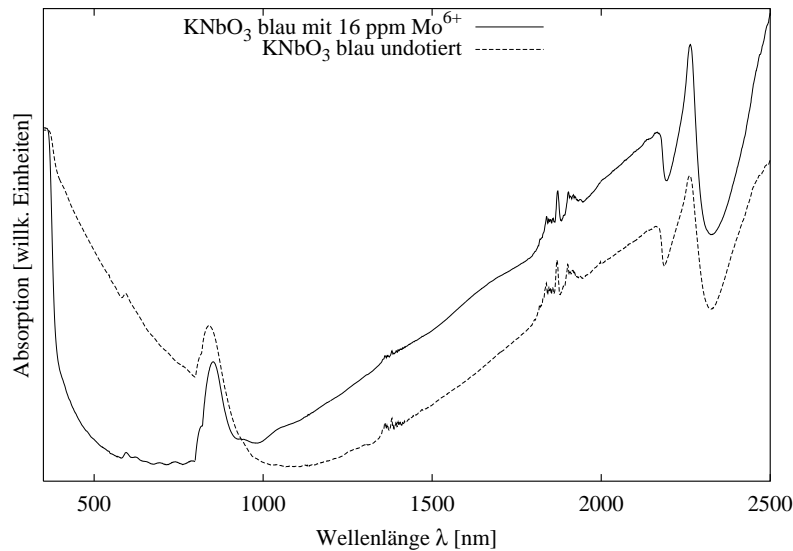


Abbildung 6.6: Absorptionsmessung an Probe 50, oberer blauer Teil, mit 16 ppm Mo⁶⁺.

geringer Konzentration in das KNbO₃ eingebaut wird, und die Färbung die gleiche Ursache hat wie im undotierten Material.

KNbO₃ Kristalle, dotiert mit V⁵⁺ und Ta⁵⁺, sind ebenfalls blau. Aus der Literatur sind blaue Mischkristalle zwischen KNbO₃ und KTaO₃ bekannt [Tsukioka et al., 1986] (siehe auch Abschnitt 6.1.1); die Färbung wird auf Ta⁴⁺, also auf Polaronen zurückgeführt [Hesse, 2000]. Es existiert eine komplette Mischkristallreihe zwischen KNbO₃ und KTaO₃. Der V⁵⁺-Gehalt in KNb_{0,8}V_{0,2}O₃ (Schmelzzusammensetzung) wurde mit der RFA bestimmt. Er betrug 875 ppm. Der Einbau ist also verhältnismäßig gering. Dennoch wird hier die blaue Farbe wahrscheinlich -analog zum Tantal- durch V⁴⁺ verursacht.

Bei diesen beiden Elementen ist offen, ob bereits im Ausgangsmaterial Ta⁴⁺ bzw. V⁴⁺ enthalten ist, oder ob im Ausgangsmaterial Nb⁴⁺ vorliegt, welches von Ta⁵⁺ bzw. V⁵⁺ oxidiert wird.

Für die Blaufärbung von KNbO₃:Ga³⁺ gibt es zwei mögliche Erklärungen: entweder wird Ga³⁺ nicht eingebaut, oder es wird eingebaut, verändert aber das Verhalten des KNbO₃ nicht. Da Gallium in keiner Oxidationsstufe eine Blaufärbung hervorruft, ist die Blaufärbung hier vermutlich die "normale" Färbung des KNbO₃.

Schwarze Kristalle KNbO₃:Sb⁵⁺ und KNbO₃:Te⁴⁺ zeigen ein schwarzes, metallisches Aussehen, wodurch dieses Aussehen verursacht wird, ist unklar. Zwar zeigt Te⁴⁺ einen s-p-Übergang im sichtbaren Bereich, jedoch ist die schwarze Farbe dadurch nicht zu erklären. Nb⁴⁺ könnte als Reduktionsmittel wirken und Sb⁵⁺ zu elementarem Antimon reduzieren, bzw. Te⁴⁺ zu elementarem Tellur. Dazu müßte jedoch eine größerer Konzentration von Nb⁴⁺ vorhanden sein. Wahrscheinlicher ist, daß das Tiegelmaterial (Platin)

reduzierend wirkt. Dafür sprechen auch die beobachteten Schäden an den Tiegeln.

6.2.2 Dotierungen auf der A-Position

$K_{1-x}Ag_xNbO_3$, mit $0 < x < 0.03$, zeigt als einzige Probe den gewünschten kubischen Habitus, wie man Tabelle 6.1 entnehmen kann. Allerdings war dies die einzige Probe, die mit einem einwertigen Ion dotiert wurde.

Offenbar spielt auf dieser Position -anders als auf der B-Position- die Ladung eine entscheidende Rolle.

Weiterhin fällt auf, daß alle Proben mit Substitution auf der A-Position blau gefärbt sind (siehe Tab. 6.1).

Dieser Sachverhalt weist wiederum auf das Vorhandensein von Nb^{4+} -Ionen als Ursache der Blaufärbung hin. Für einen Ladungsausgleich ist es notwendig, daß sich ein zweiwertiges Kation auf der A-Position in der Nähe eines Nb^{4+} auf der B-Position befindet. Dotierung mit M^{2+} ($M = Sr, Ba, Ca, Pb$), aber auch mit M^{3+} ($M = La$) stabilisiert damit Nb^{4+} .

6.3 Diskussion

Die Färbung von Kaliumniobat reagiert sehr empfindlich auf den Einbau von Dotierungen. Bei der Suche nach der Ursache der Färbung stößt man auf das Problem, daß man zwar die meisten Elemente z.B. mit Hilfe der RFA bestimmen kann, wenn ihre Konzentration hoch genug ist, aber keine Aussage über den Oxidationszustand erhält, der oft die Farben erst verursacht.

Die Versuche mit dotierten Proben erlauben auch einen Einblick in die Ursachen der Blaufärbung des undotierten Materials. Die farblosen Titan-dotierten Proben erhärten die Vermutungen über die Ursache der Färbung des undotierten $KNbO_3$. Zwar konnte der Grund für die Blaufärbung des Materials nicht restlos geklärt werden, aber alle Untersuchungen weisen auf einen Intervallenz-Charge-Transfer-Übergang durch Nb^{5+}/Nb^{4+} als Ursache hin. Weitergehende Untersuchungen sind jedoch erforderlich, um den Beweis für diese These zu erbringen.

Sehr interessant sind die vorläufigen Untersuchungsergebnisse der PAS-Messungen. Es gibt Berechnungen [Kotomin et al., 1999], nach denen als Defekt im $KNbO_3$ ein Lochpolaron sehr wahrscheinlich ist. Das Lochpolaron ist eine bewegliches Loch, welches in einer Kationenleerstelle eingefangen wird und eines der umgebenden Sauerstoffanionen formal zu einem "O⁻" oxidiert. Dieser Defekt ist möglicherweise [Kotomin et al., 1999] der Grund für BLIIRA. Dieser Effekt, der die praktische Anwendung des $KNbO_3$ als Frequenzverdoppler stark einschränkt, tritt auf, wenn die Probe mit blauem Laserlicht bestrahlt wird. Bei der Bestrahlung erhöht sich die Absorption im IR-Bereich. Da $KNbO_3$ als Frequenzverdoppler von IR-Licht (860 nm) zu blauem Licht (430 nm) geeignet ist, ist der obengenannte Effekt sehr störend. Sollten die Lochpolaronen die Ursache

für diesen Effekt sein, werden sie durch blaues Licht angeregt, verlassen den Ort ihres Einfangs und bewegen sich durch den Kristall, wodurch die erhöhte Absorption verursacht wird. Die Zahl der detektierten Leerstellen würde ansteigen, wenn die Probe bei der Messung mit blauem Licht bestrahlt wird, weil die Lochpolaronen die Leerstellen, in denen sie vorher gefangen waren, nun verlassen. Die PAS könnte also einen wichtigen Beitrag zur Klärung dieses anwendungsbezogenen Problems liefern. Möglicherweise läßt sich durch Zugabe von Dotierungen BLIIRA verhindern: Erste PAS-Experimente an einer Titan-dotierten Probe zeigen keinen Unterschiede zwischen Messungen mit und ohne Beleuchtung.

Trotz dieser Aussichten muß die PAS sehr kritisch betrachtet werden, weil noch sehr wenig Erfahrungen auf dem Gebiet der Defektuntersuchung in oxidischen Materialien gemacht wurden. Bisher fand diese Methode hauptsächlich Anwendung bei der Untersuchung von Defekten in Halbleitern. Weitere sorgfältige Analysen und Berechnungen sind nötig, um solche Effekte wie BLIIRA zu klären.

Kapitel 7

Hochauflösende Röntgenbeugung

7.1 Motivation

Mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung (engl. HRXRD *High Resolution X-ray Diffraction*) sollten zunächst nur Rocking-Kurven zur Charakterisierung der Kristallqualität aufgenommen werden. Die Halbwertsbreite einer Rocking-Kurve zeigt an, ob die Orientierung der untersuchten Netzebene im ganzen Kristall gleich ist, oder ob Verkipnungen oder andere Phasen vorliegen (siehe dazu auch Abb. 7.1). Je kleiner die Halbwertsbreite, desto strukturell perfekter ist der Kristall. Zudem kann man mit der hier verwendeten Meßmethode (Bond-Methode, [Bond, 1960], Abb. 7.3) die Gitterkonstanten einer Substanz sehr genau bestimmen.

Bei Probemessungen zur Texturanalyse zeigte sich, daß in Korrelation mit den Rocking-Kurven eine Betrachtung der Domänenstruktur möglich ist.

Es wurden also zwei verschiedene Meßmethoden angewendet:

- Texturmessungen und
- Hochauflösende Röntgenmessungen (Rocking-Kurven, Messungen nach der Bond-Methode).

7.2 Theorie

Bei den Texturmessungen wird die Bragg-Bedingung für einen bestimmten, erlaubten Reflex eingestellt. Wenn dieser Reflex mit der Orientierung der Fläche übereinstimmt, befindet er sich im Zentrum der entstehenden Polfigur. Die Probe wird kontinuierlich gedreht und in Schritten von 2° verkippt (die maximal mögliche Verkippfung beträgt 86°). Die Verkippfung und die Rotation wird so kompensiert, daß die Probe keine Präzessionsbewegung ausführt (siehe Abb. 7.2).

Diese Meßmethode wurde auf zweierlei Weise genutzt:

1. Zur Bestimmung der Flächenorientierung. Mit einfacher Bragg-Beugung wäre das auch möglich, aber die Texturmessung erlaubt zusätzlich durch eine Interpretation der Intensität die Aussage, ob die entsprechenden Flächenpole stark oder nur untergeordnet

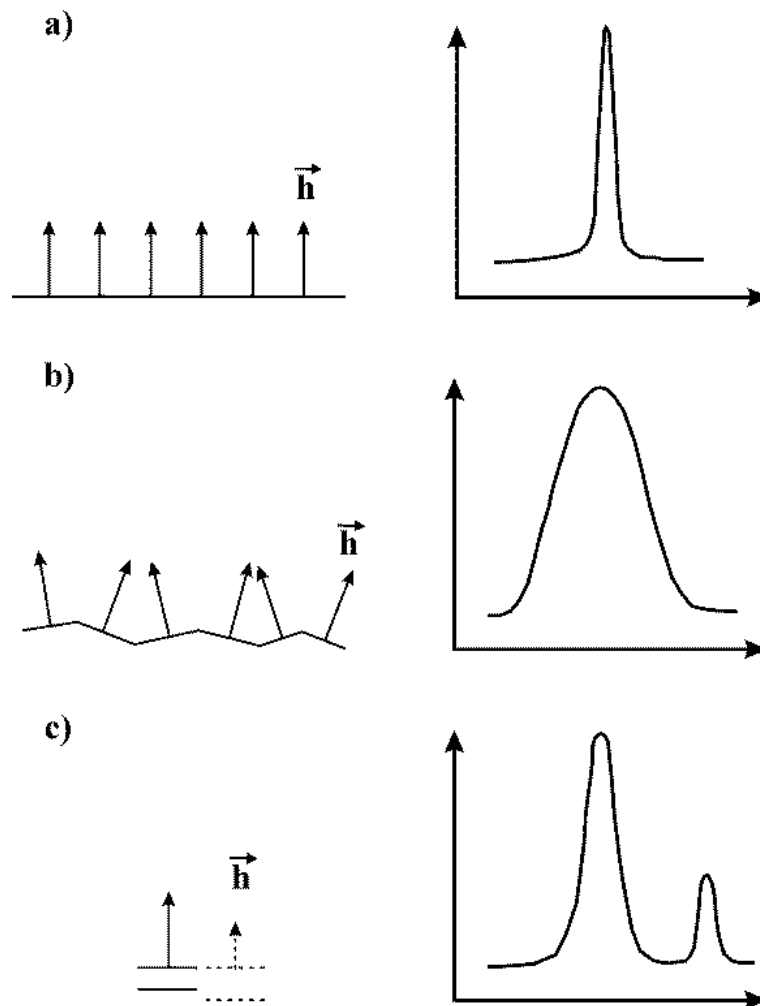


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Ursachen, die zu modifizierten Rocking-Kurven führen.

Der Fall a) gibt ideale Bedingungen an: Die Netzebenen sind alle gleich orientiert und haben denselben Abstand. Das führt zu einer schmalen Rocking-Kurve, die im Prinzip nur apparativ bedingt ist.

Im Fall b) sind die Netzebenen verkippt. Die Rocking-Kurve ist stark verbreitert.

Im Fall c) liegen zwei chemisch geringfügig unterschiedliche Phasen vor, die Netzebenen sind parallel, aber ihre Abstände sind unterschiedlich; daher sind die reziproken Gittervektoren unterschiedlich lang. Dadurch entsteht ein Doppelpeak.

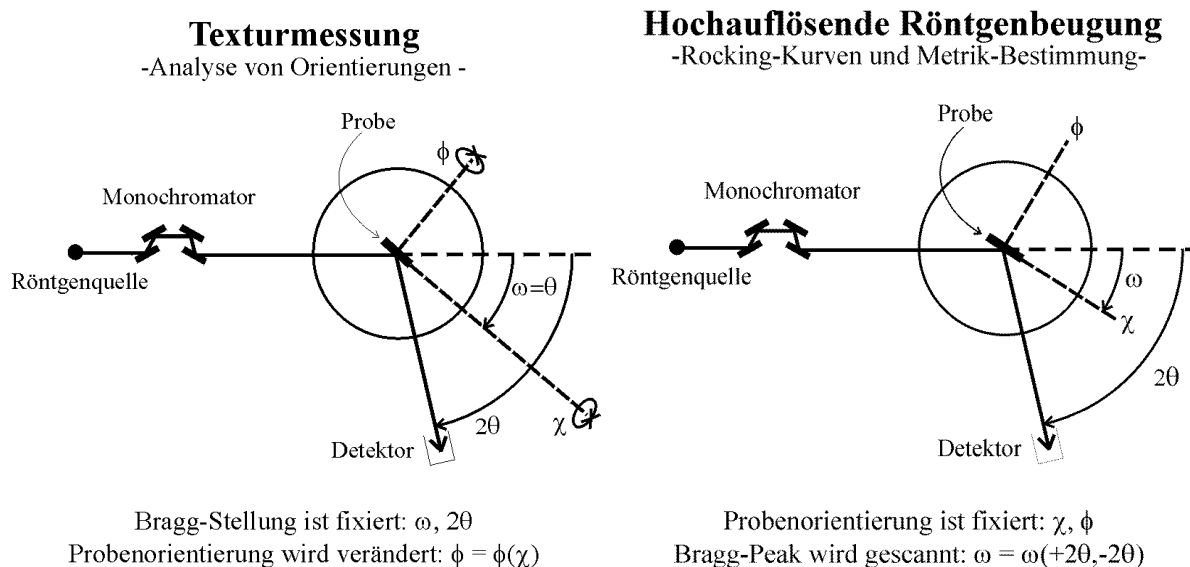


Abbildung 7.2: Übersicht über die beiden unterschiedlichen Meßmethoden

Indizes	2 Θ -Winkel
011	22,00
100	22,35
044	99,52
400	101,67

Tabelle 7.1: Aufgrund der pseudo-kubischen Metrik des KNbO_3 liegen einige 2Θ -Winkel sehr nahe beieinander, wodurch eine Fehlorientierung möglich ist, wenn man nur die Bragg-Winkel bestimmter Reflexe mißt.

vorhanden sind. Durch die größere Meßfläche ist die Hintergrundintensität und damit auch die Peakintensität besser abzuschätzen als bei normalen Bragg-Messungen.

2. Zusätzlich können andere Flächenpole durch die Verkippung um den Winkel χ ebenfalls beobachtet werden. Dadurch würden auch bestimmte Arten von Domänen auffallen, wenn Flächenpole z.B. häufiger auftreten, als sie aufgrund der Symmetrie sollten. Man erhält, wenn man alle 2Θ -Positionen mißt, eine stereographische Projektion der untersuchten Fläche. Damit kann eine Verwechslung von Reflexen, wie sie bei Kaliumniobat möglich ist (siehe Tab. 7.1), vermieden werden.

Zur Bestimmung der Rocking-Kurven wird mit hoher Auflösung (Drehung um $\Delta\omega$) ein bestimmter Reflex aufgenommen. Durch eine symmetrische Anordnung von Kristall und Zählrohr wird durch geringes Verkippen des Kristalls der Beugungswinkel in plus- 2Θ - und minus- 2Θ -Richtung gemessen. Mit Hilfe dieser Methode (Bond-Methode [Bond, 1960], Abb. 7.3 und 7.2) erzielt man eine sehr hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterkonstanten.

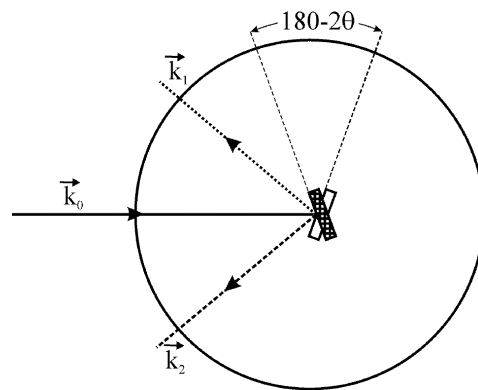


Abbildung 7.3: Prinzip der Bond-Methode, nach Bond, 1960. Durch die symmetrische Anordnung und Messung in plus- 2θ - und minus- 2θ -Richtung heben sich verschiedene apparativ bedingte Fehler auf und man erreicht eine hohe Genauigkeit.

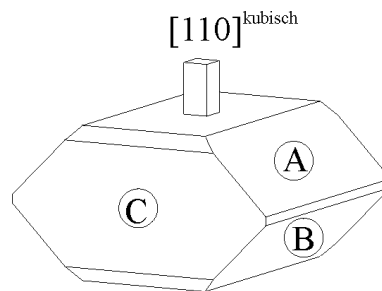


Abbildung 7.4: Darstellung des $\text{KNbO}_3\text{:Ti}$ -Kristalls (Probe 27.5), die untersuchten Flächen wurden mit A, B und C gekennzeichnet. Die kubische und die ermittelte orthorhombische Indizierung sind aus Tabelle 7.2 ersichtlich.

interne Bezeichnung	kubische Indizes	orthorhombische Indizes
A	$(\bar{1}00)$	(100)
B	(010)	(011)
C	(001)	$(01\bar{1})$

Tabelle 7.2: Durch Rocking-Kurven und Texturmessungen ermittelte Indizierung der Flächen A, B und C.

Röntgenoptik	
Monochromator-	4-fach Primär Monochromator
Kollimator-Typ:	Ge(220) channel cut
Dispersion $\Delta\lambda/\lambda$:	10^{-5}
Divergenz $\Delta\Theta$:	12" Ge(220)
Wellenlänge:	CuK $_{\alpha 1}$, $\lambda=1.540666 \text{ \AA}$
Goniometer	
Minimale Schrittweite :	$\Delta\omega, \Delta 2\Theta$: 0.0002 deg
Genauigkeit:	2Θ : 0.005 deg ω : 0.0003 deg

Tabelle 7.3: Charakteristische Parameter des Röntgensystems und des Goniometers.

7.3 Durchführung

Drei unbearbeitete Wachstumsflächen (willkürlich als A, B und C bezeichnet) eines Titan-dotierten KNbO₃ Kristalls (Probe 27.5, siehe Abb. 7.4) wurden mit Hilfe von Rocking-Kurven und Texturmessungen untersucht. Die Messungen wurden im Deutschen Luft- und Raumfahrt Zentrum (DLR) in Köln-Porz in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Hildmann durchgeführt. Der Kristall wurde mit Wachs auf einem Halter montiert und in den Röntgenstrahl gebracht. Bei dem verwendeten Diffraktometer handelt es sich um ein D 5000 HR (Siemens) mit Eulerwiege, um $2\theta, \omega, \chi$ und ϕ Rotationen zu ermöglichen. Weitere wichtige Parameter des Meßgerätes sind Tabelle 7.3 zu entnehmen. Bei den Texturmessungen wurde der Winkel ϕ kontinuierlich geändert, entsprechend lag der Drehwinkel zwischen 0° und 360°. χ hingegen wurde in Schritten von 2° von 0° bis 86° variiert. Die hochauflösende Röntgenbeugung wurde bei fixiertem $2\theta_{\text{peak}}$ -Winkel und mit offener Blende (6 mm) durchgeführt. Die endgültigen Rocking-Kurven wurden dann mit einer Schrittweite von $\Delta\omega = 0.0002^\circ$ aufgenommen.

7.4 Ergebnisse

7.4.1 Texturmessungen

Die Polfiguren, die auf den Flächen A, B und C für den Reflex 044 gemessen wurden, sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Figuren auf den Flächen B und C gleich sind und einen scharfen Peak im Zentrum bilden. Da die Einstellung dem Beugungswinkel 044 entspricht, werden die Flächen B und C als $\{011\}^\circ$ indiziert. Die 044-Polfigur auf Fläche A bildet nur einen schwachen Peak im Zentrum (siehe Abb. 7.5), vernachlässigbar im Vergleich zu den Flächen B und C.

Die Fläche A ist also offenbar von einer anderen Art als B und C, daher sollte eigentlich gar keine Intensität vorhanden sein. Die Ursache für die schwache Intensität ist, daß die

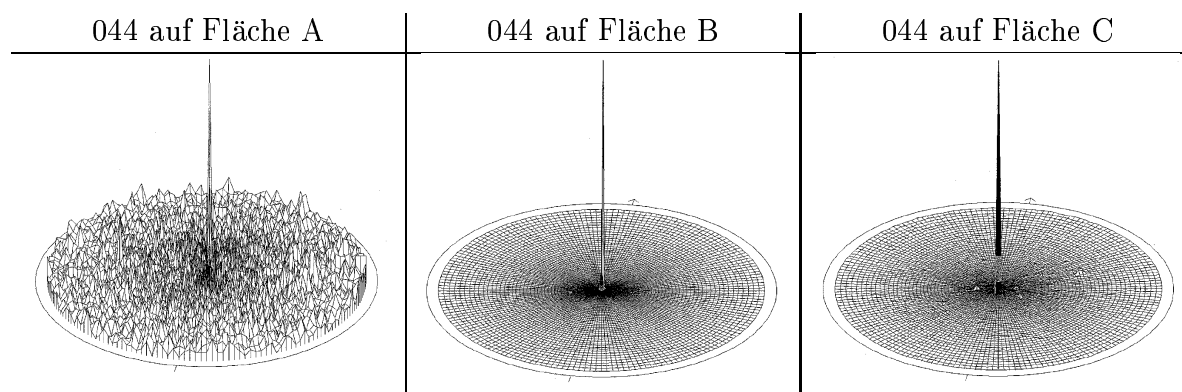


Abbildung 7.5: Die Intensität des Reflexes 044 im Zentrum der Polfigur beträgt auf A 23%, auf B 100% und auf C 100%.

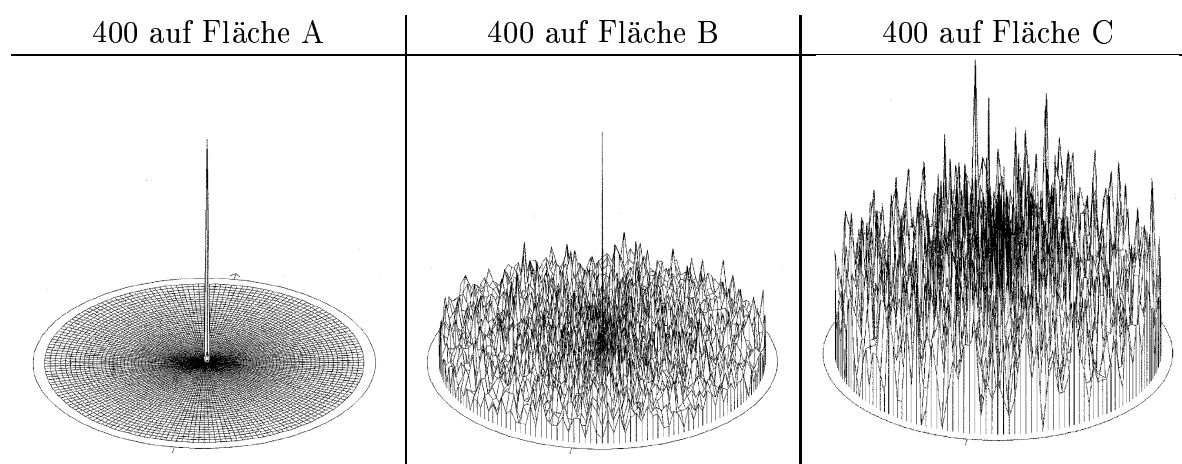


Abbildung 7.6: Die Intensität des Reflexes 400 im Zentrum der Polfigur beträgt auf A 100%, auf B 0% und auf C 0%.

Polfigur an der Kante zu Fläche B gemessen werden mußte. Um zu klären, um welche Fläche es sich handelt, wurden 400-Polfiguren auf den Flächen A, B und C bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Hier erkennt man, daß auf den Flächen B und C keine Intensität vorhanden ist. Auf der Fläche A hingegen ist ein deutlicher Peak erkennbar. Daher wird die Fläche A als $\{100\}^\circ$ indiziert.

Betrachtet man die Polfiguren für $0k0$ und $00l$ Reflexe, erkennt man eine Besonderheit des Kaliumniobats: Aufgrund der Metrik, die nur geringfügig von der kubischen abweicht, liegen viele Reflexe (siehe Tab. 7.1) nahe beieinander, so daß sehr komplizierte Polfiguren entstehen. Das wird in Abbildung 7.7 und 7.8 deutlich: Abhängig von der verwendeten Blende und von geringfügigen Änderungen des Winkels 2θ werden verschiedene Pole erfaßt.

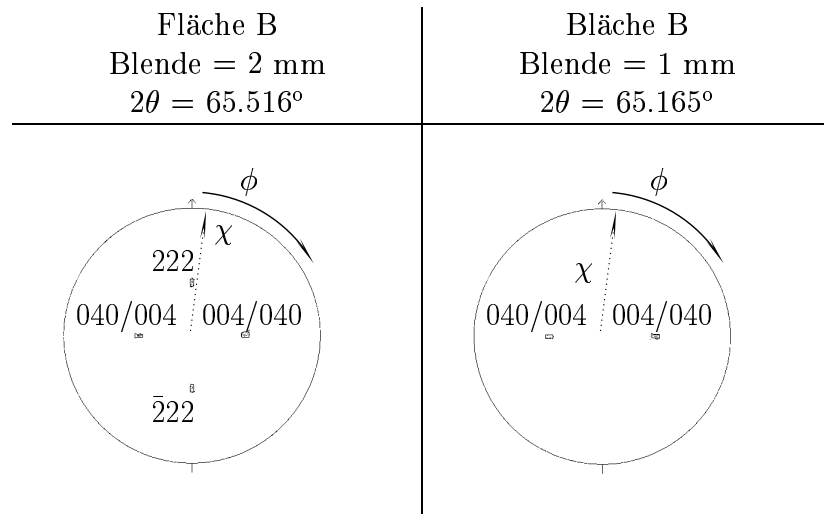


Abbildung 7.7: Verwendet man eine Blende mit 2 mm Durchmesser werden die Pole von $\{004\}/\{040\}$ bei $\phi = \pm 90^\circ$ und $\chi \approx 45^\circ$ zusammen mit den Polen von $\{222\}$ bei $\phi = 0^\circ, 180^\circ$ und $\chi \approx 45^\circ$ beobachtet. Bei Verwendung einer Blende mit 1 mm Durchmesser werden die Pole von $\{222\}$ nicht mehr registriert. Hätte man diese zweite Messung mit der kleineren Blende nicht durchgeführt, hätte man die Pole von $\{222\}$ für durch Domänen verursachte $\{004\}/\{040\}$ -Pole halten können.

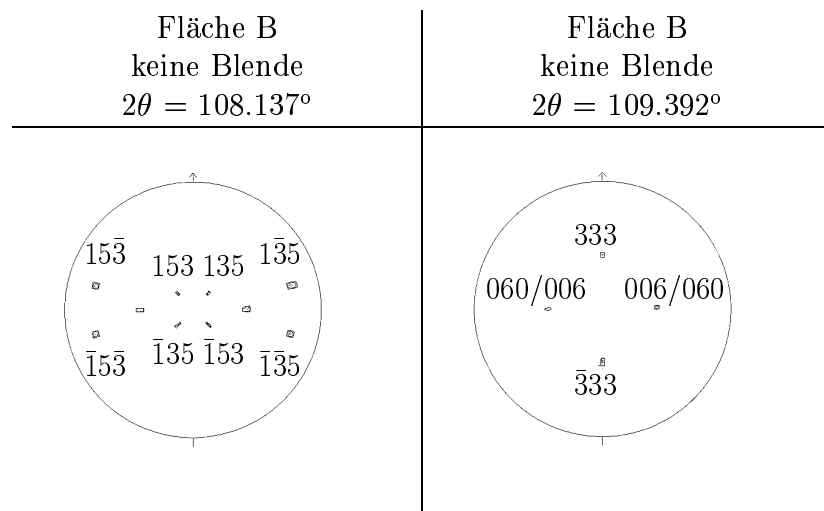


Abbildung 7.8: Die Polfiguren von $\{006\}/\{060\}$ können bei $\phi = \pm 90^\circ$ und $\chi \approx 45^\circ$ beobachtet werden (in der linken Abbildung nicht indiziert). Wenn 2θ leicht geändert wird, erscheint $\{333\}$ bei $\phi = 0^\circ, 180^\circ$ und $\chi \approx 45^\circ$, $\{153\}$ verschwindet.

Bei der Auswertung dieser Polfiguren (Abb. 7.7 und 7.8) fällt ins Auge, daß keine Domänen sichtbar sind. Alle auftretenden Pole sind die eines homogenen, einkristallinen Kristalls. Erst bei der Betrachtung der Rocking-Kurven (Abb. 7.11) zeigt sich, daß die Reflexe $0k0$ und $00l$ aufgespalten sind. Allein darin äußert sich die Anwesenheit von Domänen.

7.4.2 Hochoflösende Röntgenbeugung

Alle Reflexe, die in den Texturmessungen untersucht wurden, wurden ebenfalls mit hochauflösenden Messungen untersucht, um die Aufspaltung von Reflexen (verursacht durch die Domänenbildung) zu detektieren. Es gibt zwei Gruppen von Reflexen: Nicht aufgespaltene und zweifach aufgespaltene. In Tabelle 7.4 sind diese Reflexe aufgelistet. Die Halbwertsbreite aller Reflexe ist schmal, einige Werte sind in Tabelle 7.5 eingetragen.

	nicht aufgespalten	zweifach aufgespalten
Fläche A	$h00 : h=1,\dots,4$	
Fläche B	$0ll : l=1,\dots,5$	$0k0 : k=1,\dots,6$
	$hhh : h=1,2,3$	$00l : l=1,\dots,6$
Fläche C	$0ll : l=1,\dots,5$	$0k0 : k=1,\dots,6$
	$hhh : h=1,2,3$	$00l : l=1,\dots,6$

Tabelle 7.4: Übersicht über aufgespaltene und nicht aufgespaltene Reflexe.

Flächen B und C

Reflexe vom Typ $0ll$ (in Abb. 7.5 im Zentrum der Polfigur) sind nicht aufgespalten und zeigen schmale Halbwertsbreiten (siehe Tab. 7.5 und Abb. 7.9). Mit der Bond-Methode erhält man für $d_{011}=4,036216(1)$ Å.

Reflex	FWHM [arc sec]	Reflex	FWHM [arc sec]
011	18		
022	20	222	19
044	25	333	30
055	52		

Tabelle 7.5: Werte für die Halbwertsbreiten (engl. FWHM: *Full Width At Half Maximum*) verschiedener Reflexe

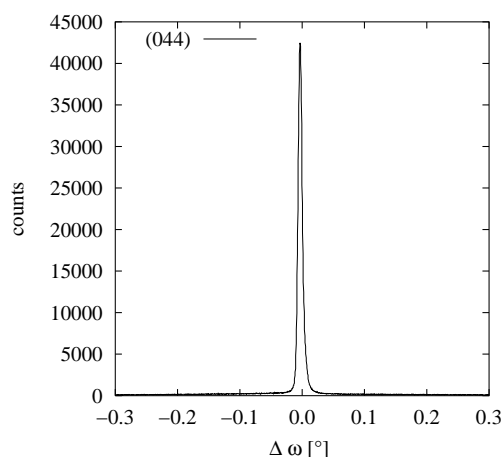


Abbildung 7.9: Rocking-Kurve des Reflexes 044 auf Fläche B

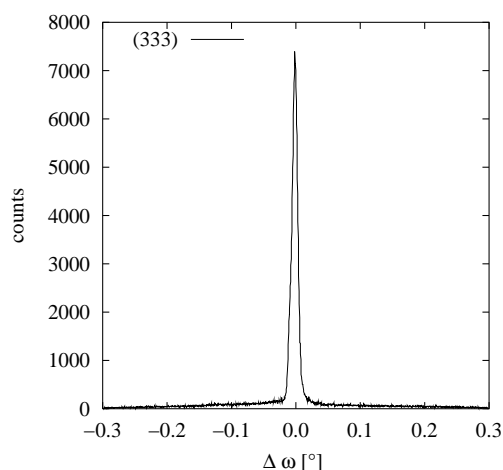


Abbildung 7.10: Rocking-Kurve des Reflexes 333 auf Fläche B

Reflexe vom Typ lll (die sich bei $\varphi \approx 0^\circ, 180^\circ$ und $\chi \approx 45^\circ$ in Abb. 7.8 und 7.7 befinden) sind ebenfalls nicht aufgespalten und zeigen schmale Halbwertsbreiten (siehe Tab. 7.5 und Abb. 7.10). Für d_{111} erhält man $2.8306(5) \text{ \AA}$.

Die Reflexe vom Typ $0k0$ und $00l$ sind in zwei einzelne Peaks aufgespalten. In den Polfiguren ist diese Aufspaltung nicht sichtbar, weil die Auflösung dieser Meßmethode geringer ist. Mißt man diese Reflexpaare auf der $+2\theta$ - und -2θ -Position gemäß der Bond-Methode, kann man die Reflexe klar als $0k0$ und $00l$ Reflex indizieren. So erhält man Werte für die Gitterparameter b° und c° .

Fläche A

Die Reflexe vom Typ $h00$ sind nicht aufgespalten und man kann hieraus Werte für den orthorhombischen Gitterparameter a ermitteln.

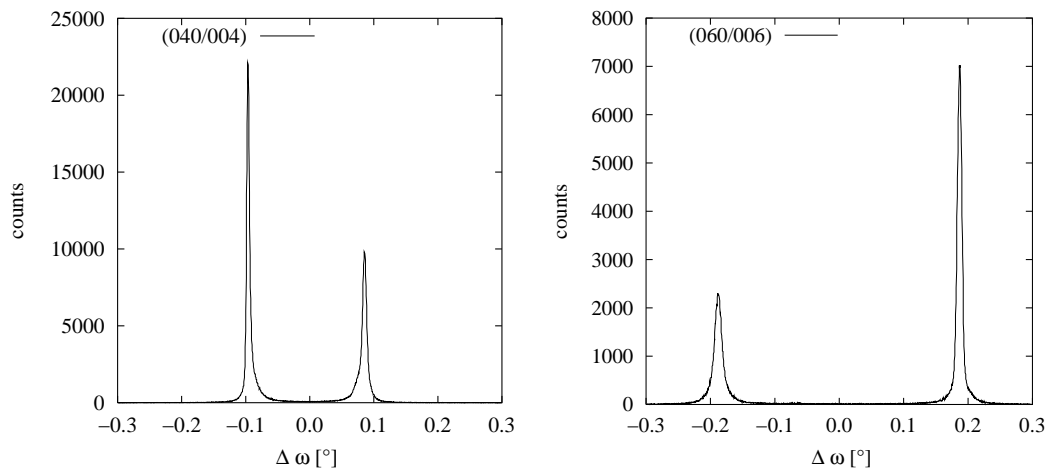


Abbildung 7.11: Rocking-Kurven der aufgespaltenen Reflexe 040/004 und 060/006 auf Fläche B. Die Aufspaltung wird durch die Bildung von Domänen verursacht.

Somit lauten die Gitterparameter des Titan-dotierten KNbO_3 bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $\text{Amm}2$:

- $a = 3.9726(5)\text{\AA}$
- $b = 5.6946(5)\text{\AA}$
- $c = 5.7219(5)\text{\AA}$

Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen diesen Meßwerten und denen für undotiertes KNbO_3 [Hewat, 1973].

7.5 Diskussion

Mit Hilfe dieser beiden Methoden (Texturmessungen und hochauflösende Röntgenbeugung) konnte die Domänenstruktur eines der mit Titan dotierten KNbO_3 Kristalle aufgeklärt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.12 zusammengefaßt. Die Untersuchungen zeigen an, daß die orthorhombische a-Achse während der Umwandlung vom kubischen ins tetragonale und ins orthorhombische Raumtemperatursystem im gesamten Volumen des Kristalls beibehalten wird. Es konnte gezeigt werden, daß die a-Achse nur auf der Fläche A senkrecht steht; zu den Flächen B und C ist sie parallel.

Nach der Phasenumwandlung tetragonal-orthorhombisch bilden Linearkombinationen aus b^t-c^t und b^t+c^t die zwei orthorhombischen Achsen b^o und c^o .

Von den zwölf möglichen Domänen können sechs mit Röntgenmethoden detektiert werden. Im untersuchten Kristall wurden aber nur zwei unterschiedliche Domänen gefunden. Das bedeutet $2/3$ der möglichen Domänenorientierungen werden nicht realisiert.

Es wird angenommen, daß das eingeschränkte Domänenmuster mit dem Kristallzuchtungsprozeß in enger Verbindung steht (z.B. über die Keimorientierung). Während des Abkühlens beginnt die Phasenumwandlung am Keim (wie beim Kristallzuchtungsprozeß),

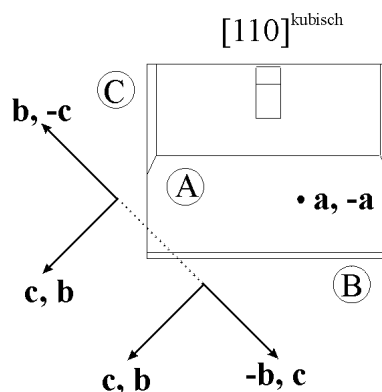


Abbildung 7.12: Blick auf die Fläche A des untersuchten Kristalls, parallel zur Achse a . Die Flächen B und C sind senkrecht zur Projektionsebene; die Achsen b und c liegen in der Projektionsebene. Die eingezeichneten Domänen sind die einzigen, die sich detektieren ließen.

weil dort die niedrigste Temperatur herrscht. Zudem ist der Kristall während des Abkühlens auch mechanischen Einflüssen durch die Gravitation ausgesetzt, weil die gesamte Masse des Kristalls auf dem Keimkristall lastet. Dadurch entstehen inhomogene Spannungen (z.B. Scherspannung) im Kristall. Aufgrund der ferroelastischen Eigenschaften des Materials können durch diese gerichteten Spannungen möglicherweise bestimmte Domänen bevorzugt gebildet werden.

Da die Orientierung der Proben für die Polung extrem wichtig aber auch schwierig ist¹, kann diese Methode (wo sie zur Verfügung steht) eine große Hilfe sein. Die Richtung der c -Achse kann bei der untersuchten Probe auf vier Möglichkeiten eingegrenzt werden.

¹Meistens wird die Orientierung durch Ätzversuche ermittelt.

Kapitel 8

Mikrohärte

8.1 Theorie

Die Bestimmung der Mikrohärte durch spezielle Geräte ist besonders im Bereich der Halbleiter und Metalle sehr verbreitet.

Man muß dabei bedenken, daß die Definition von "Härte" nicht ganz eindeutig ist. Eine allgemeine Definition lautet nach Mott, 1957: *Die Härte ist ein Maß des Widerstandes gegenüber ständiger Verformung und Beschädigung.* Generell kann man sagen, daß die genaue Definition von der Meßmethode abhängt, mit der der Härtegrad ermittelt wird. Oft geht elastische und plastische Verformung ein, so daß die Elastizitätsgrenze, der Elastizitätsmodul, die Streckgrenze, die Zugfestigkeit und die Sprödigkeit auch das Meßergebnis beeinflussen. Bei Eindringversuchen z.B. erhöht das Eindringen des Prüfkörpers den Widerstand des Materials gegenüber weiterem Eindringen, so daß man nur den Widerstand des Werkstoffs gegenüber dem Eindringen bis zu einer bestimmten Tiefe bestimmen kann. [Mott, 1957]

Es gibt viele verschiedene Methoden zur Härteprüfung. Hier soll aber nur auf Methoden der Mikrohärteprüfung eingegangen werden.

Zu diesen Methoden gehören die statischen Eindringmethoden, bei denen ein Körper in Form einer Kugel (Brinell-Härte), eines Diamantkegels (Knoop-Härte) oder einer Diamantpyramide (Vickers-Härte) mit einer konstanten, langsamen und gleichmäßig auf ihren Höchstwert gesteigerten Belastung in einen Werkstoff eindringt. Die Härtezahl wird aus der aufgebrachten Prüfkraft und der Fläche oder Tiefe des erzeugten Prüfeindrucks ermittelt.

Typische Einsatzgebiete der Mikrohärteprüfung liegen im Bereich der Metalle und Legierungen. Untersuchung von Oberflächeneigenschaften, um den Einfluß von mechanischen, thermischen oder chemischen Behandlungen zu untersuchen, können hier als Beispiel genannt werden. Auch beim Studium von Zustandsdiagrammen kann die Mikrohärte wichtige Aussagen machen.

In einem Mischkristallsystem nimmt die Härte zu, wenn man zu einer der Randphasen die jeweils andere Randphase hinzugibt. Man spricht hier von einer Mischkristallhärtung. Als Beispiel kann die Verbindung Platin-Rhodium dienen. Die Steifheit eines Pt-Rh

Drahtes ist höher als die eines reinen Pt-Drahtes. Aus der Schmuckherstellung ist bekannt, daß eine Verbindung aus Gold und Silber mechanisch widerstandsfähiger als die reinen Ausgangsstoffe ist.

Im Bereich der nichtmetallischen Werkstoffe kann die Mikrohärtetechnik auch angewendet werden; allerdings treten hier einige zusätzliche Probleme auf, wie die Sprödigkeit der Werkstoffe oder die Schwierigkeit die Eindrücke in transparentem Material zu vermessen. Minerale können Fehler, Spalten oder Einschlüsse enthalten. Zusätzlich hat man bei Mineralen einen sehr weiten Härtebereich. Wenn man die Mohs-Härteskala betrachtet, liegen natürlich die Härte von Talk und Diamant sehr weit auseinander.

Ein weiteres großes Problem ist das anisotrope Verhalten der Härte. Auf unterschiedlichen Flächen werden unterschiedliche Härten ermittelt. Auch das Drehen des Prüfkörpers kann stark die Abdruckform verändern.

Es gibt zahlreiche weitere Fehlerquellen, die sowohl bei metallischen als auch nichtmetallischen Werkstoffen auftreten. Dazu gehören:

1. Art der Flächenvorbereitung
2. Orientierung des Materials
3. Örtliche Härteänderungen
4. Elastische Rückverformung
5. Anzahl der Eindrücke

Die Härteeigenschaften stehen mit der Kristallstruktur des Werkstoffs bzw. mit dessen Atomanordnung im Zusammenhang. Maßgeblich wird die Härte allerdings durch Gitterdefekte (z.B. Versetzungen) bestimmt [Haussühl, 1983, Fissel und Schenk, 1992].

Damit kann man auch die sogenannte Mischkristallhärtung erklären:

In Mischkristallreihen nimmt der kritische Stress für die Bewegung von Versetzungen zu, d.h. die Mobilität der Versetzungen nimmt im Vergleich zur Randphase ab. Dadurch ergibt sich ein Ansteigen der Härte. Überwiegt schließlich die andere Randphase, nimmt die Härte wieder ab.

8.2 Durchführung der Messungen

Die ca. 1 mm dicken Proben wurden vor der Untersuchung beidseitig poliert. Die Messungen wurden mit dem Mikrohärtetester MHT-10 der Firma Paar Physica durchgeführt. Der Mikrohärtetester ist auf ein Mikroskop der Firma Zeiss montiert (siehe Abb. 8.1). Das verwendete Meßverfahren arbeitet nach der Vickers-Methode. Es wurden zwischen drei und fünf Abdrücken pro Probe gemacht, teilweise wurden Proben mehrfach vermessen. Das Drehen der Probe -um eventuelle Anisotropien auszuschließen- war nur um 90° möglich. Andernfalls waren die Abdrücke so von Rissen umgeben, daß sie nicht mehr ausgewertet werden konnten. Das liegt an den Domänensystemen in den Proben; die besten Abdrücke erhielt man, wenn die eine der Diagonalen der Vickers-Pyramide parallel zu den Domänenwänden war. Die Bilder der Abdrücke wurden mit einer am Mikroskop

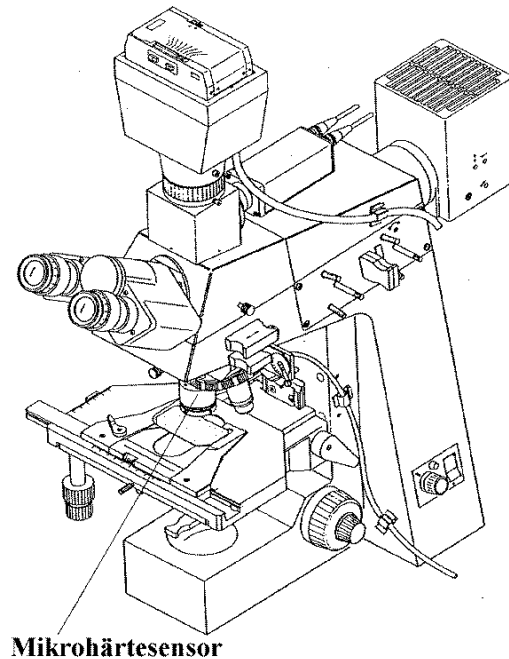


Abbildung 8.1: Der Mikrohärtesensor ist auf den Objektivrevolver eines Mikroskops (Axioplan 2 der Fa. Zeiss) montiert, Abbildung nach Anton Paar, 1996.

montierten Kamera aufgenommen und mit Hilfe eines Grafikprogrammes ausgemessen. Die Berechnung der Härte aus der Länge der Diagonalen (d_1 , d_2) erfolgte nach der Formel:

$$HV = 1,8544 \cdot 10^3 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (8.1)$$

mit

$d[\mu\text{m}] = (d_1 + d_2)/2$ und Prüfkraft (F) in [p] oder [gf]

Als Referenz wurde ein (Zn,Cd)Te Kristall mitgemessen.

Wie schon an anderer Stelle bemerkt wurde, ist es problematisch, die Proben zu orientieren. Eine gewachsene kubische (100)-Fläche kann in der orthorhombischen Aufstellung eine (100)^o- oder eine (011)^o-Fläche sein. Die Atompositionen in der orthorhombischen Phase weichen nur wenig von den kubischen Positionen ab. Daher sollten diese Flächen, selbst wenn es sich mal um eine (100)^o und mal um eine (011)^o-Fläche handelt, nur eine vernachlässigbar-geringe Anisotropie aufweisen. Das gilt natürlich nur, wenn man immer Flächen zur Messung verwendet, die parallel zu den ehemals kubischen (100)-Flächen sind. Für Ebenen parallel zu den ehemaligen (110)^k-Flächen gilt das gleiche. Bei den im folgenden dargestellten Messungen wurde sicher gestellt, daß gleichartige Flächen verglichen werden.

8.3 Ergebnisse

Die Messungen auf Flächen, die der kubischen (100)-Fläche entsprechen, ergaben die Werte im oberen Teil von Tabelle 8.1. Die Ergebnisse auf den kubischen (110)-Flächen sind im mittleren Teil von Tabelle 8.1 angegeben.

Probe	Dotierung	Mikrohärte $g/\mu\text{m}^2$ bzw. kg/mm^2
Messungen auf (100) ^k -Flächen		
Idar-Oberstein	keine, farblos	419
50A	10 ppm Mo	383
50B	10 ppm Mo	401
57b	226 ppm Ti	383
57a	242 ppm Ti	396
30	608 ppm Ti	542
Messungen auf (110) ^k -Flächen		
Idar-Oberstein	keine, farblos	572
41	keine, farblos	489
24	keine, blau	418
27.5	252 ppm Ti	545
30	608 ppm Ti	592
Literaturdaten nach Ilangoan et al., 1999		
KNbO ₃	undotiert, farblos	640
KNbO ₃	undotiert, schwarz	420

Tabelle 8.1: Ergebnisse der Messungen auf (100)^k- und (110)^k-Flächen. Bei den Proben 50A und 50B handelt es sich um denselben Kristall. Die Proben wurden nur einmal parallel zur Oberfläche (50A) und einmal senkrecht dazu präpariert (50B). Bei den Proben 57a und 57b handelt es sich um unterschiedliche Kristalle.

Offensichtlich sind die Proben der ehemals kubischen (110)^k-Flächen härter als die der ehemals kubischen (100)^k-Flächen, vermutlich aufgrund ihrer höheren Besetzungsdichte. Die Messungen sind mit einem sehr großen Fehler behaftet, er beträgt ca. 15%. Der Grund sind Probleme bei der Auswertung. Die Abdrücke besitzen oft keine gut erkennbaren Begrenzungen (siehe Abb. 8.2). Zudem hängt die scheinbare Größe des Abdrucks davon ab, ob das Mikroskop auf den Eindruck oder die Umgebung fokussiert ist. Das läßt sich nicht bei allen Messungen gleich handhaben. Hier liegt sicher das Hauptproblem bei dieser Meßmethode. Sie eignet sich schlecht für spröde Materialien. Es entstehen im KNbO₃ ausgeprägte Risse und Deformationen, die eine Auswertung erschweren. Im (Zn,Cd)Te, welches als Referenzsubstanz verwendet wurde, ist die Messung wesentlich besser auszuwerten; das Material ist opak (Deformationen im Material sind daher nicht zu sehen) und es verhält sich duktil.

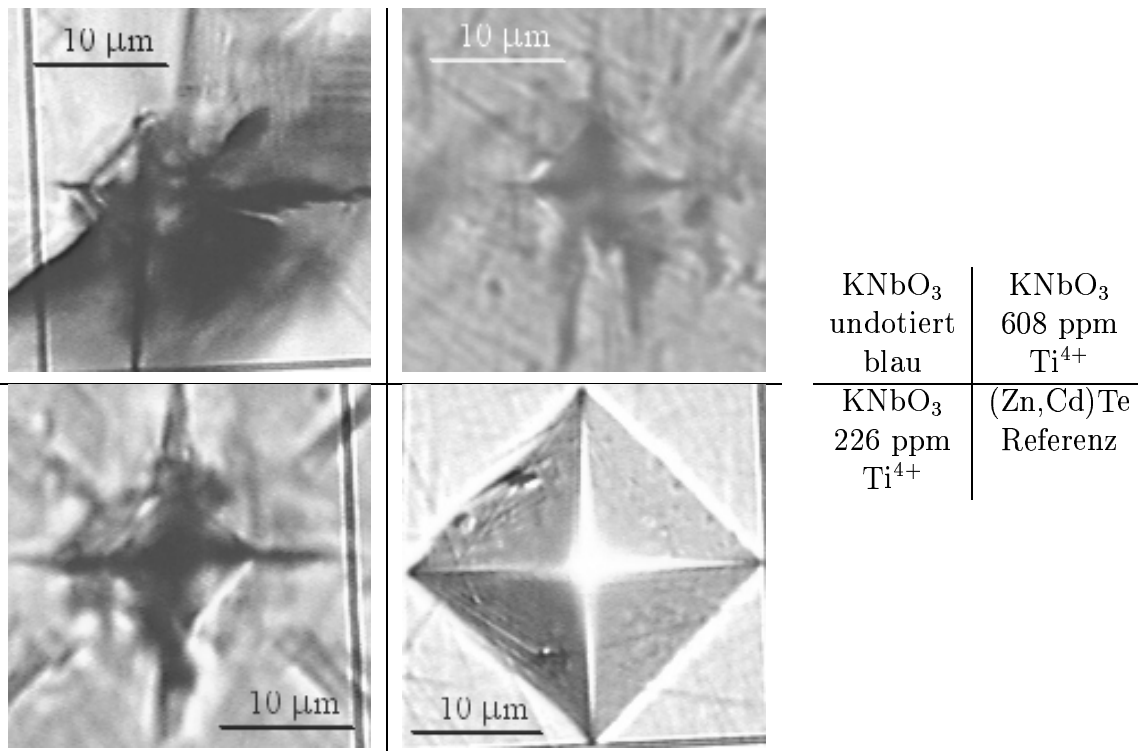


Abbildung 8.2: Beispiele für Mikrohärteabdrücke am KNbO₃, die Vergrößerung dieser Abbildungen ist 50-fach.

Bei einer Interpretation der gemessenen Daten sind diese Probleme zu berücksichtigen. Dennoch läßt sich zu den Messungen auf den (100)^k-Flächen sagen, daß offenbar die Härte mit steigendem Titangehalt zunimmt. Die Proben aus Idar-Oberstein scheinen etwas härter zu sein, als die selbstgezüchteten (siehe Tab. 8.1). Auch die Messungen auf den (110)^k-Flächen zeigen den Härteanstieg mit zunehmendem Titangehalt. In Abbildung 8.3 sind diese Zusammenhänge zwischen Titangehalt und Härte grafisch dargestellt. Geht man davon aus, daß keine Mischkristallreihe zwischen KNbO₃ und einer titanhaltigen Verbindung besteht (was bisher auch nicht bekannt ist), gibt es offenbar nicht nur Mischkristallhärtung sondern auch Härtung durch Verunreinigungen. Also spricht die geringe Härte des blauen Kaliumniobates (siehe Tab. 8.1) gegen Verunreinigungen als Ursache für die Blaufärbung. Vermutlich verringern hier intrinsische Defekte die Härte.

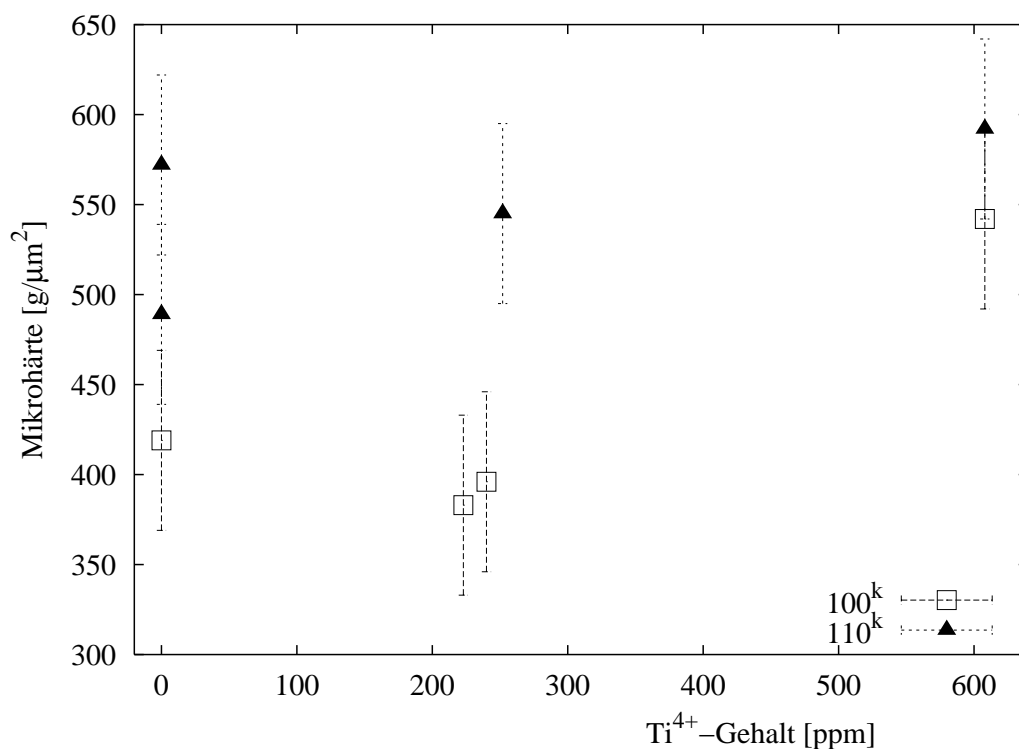


Abbildung 8.3: Abhängigkeit der Probenhärte vom Titangehalt.

8.4 Diskussion

Die Methode eignet sich zur genauen Ermittlung der Härte in KNbO_3 nur bedingt. Aufgrund der genannten Probleme kann man den Grad der Härte sowie einige Tendenzen abschätzen. Die geringe Härte des blauen KNbO_3 spricht für intrinsische Defekte, Verunreinigungen würden vermutlich die Härte der Proben erhöhen.

Die Literaturangaben [Ilangovan et al., 1999] stimmen innerhalb der Fehlergrenzen nur für blaues Kaliumniobat überein (siehe Tab. 8.1). In der zitierten Arbeit werden leider keine Angaben über Präparation und Orientierung gemacht; dadurch wird der Vergleich erschwert.

Generell erscheint diese Methode der Mikrohärteprüfung für transparente Materialien wenig geeignet, bei Halbleitern und Metallen hingegen liefert sie wertvolle und gut auszuwertende Ergebnisse.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden große dotierte und undotierte KNbO_3 -Einkristalle gezüchtet. Die Größe lag durchschnittlich bei ca. $18 \times 18 \times 10 \text{ mm}^3$ und das Gewicht bei maximal 18 g. Viele dieser Kristalle waren von guter Qualität, sie waren transparent und hatten nur wenig Risse. Als Dotierungen wurden Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{6+} , Sb^{5+} und Ta^{5+} eingesetzt. Die besten Kristalle konnten mit Ti^{4+} als Dotierung gezüchtet werden. Die in der Literatur beschriebene Beobachtung [Timofeeva und Popova, 1962, Shternberg et al., 1968, Fukuda und Uematsu, 1972, Fukuda et al., 1974, Wang et al., 1987, Mizell et al., 1988, Shen, 1990, Varnhorst et al., 1991, Ilangoan et al., 1999], daß zuerst gezüchtete undotierte Kristalle eine Blaufärbung aufweisen, konnte auch hier gemacht werden. Mit Ti^{4+} -dotierte Kristalle weisen diese Färbung nicht auf, zudem wachsen sie schneller und problemloser an den Keimkristall an als undotierte. Bei gleichen äußeren Bedingungen werden sie größer als reines Kaliumniobat. Die Versuche zur Polung der Ti^{4+} -dotierten Kristalle schlugen allerdings fehl.

Im Rahmen der Züchtungsversuche wurde im System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ der Bereich von 47,5 mol% K_2O bis 60 mol% K_2O thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht. Die bisher vorhandenen Angaben [Reisman und Holtzberg, 1955, Roth et al., 1974, Appendino et al., 1976, Flückiger und Arend, 1978] sind widerspruchsvoll. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für den peritektischen Punkt (53,7 mol% K_2O) erscheint allerdings zu hoch, da erfolgreiche Züchtungsversuche mit 52,5 mol% K_2O aus der Literatur (siehe Tab. 2.3, S. 15) bekannt sind.

Die aus den Züchtungsversuchen erhaltenen Kristalle wurden thermoanalytisch auf eine Änderung der Phasenumwandlungstemperatur untersucht. Dabei zeigte sich bei allen Proben eine Abnahme dieser Temperatur und bei den Titan-dotierten Kristallen offenbarte sich eine lineare Abhängigkeit von der Ti^{4+} -Konzentration. Diese Abhängigkeit liegt im Bereich zwischen -0,004 und -0,034 K/ppm.

Mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung konnte die Domänenstruktur eines Titan-dotierten Kristalles aufgeklärt werden. Von den zwölf möglichen Domänen können sechs

mit Röntgenmethoden detektiert werden. Im untersuchten Kristall wurden aber nur zwei unterschiedliche Domänen gefunden. Das bedeutet 2/3 der möglichen Domänenorientierungen werden nicht realisiert.

Die Mikrohärteprüfung zeigt bei den Titan-dotierten Kristallen einen Anstieg der Härte um ca. 0,04% pro ppm. Die undotierten blauen Proben sind "weicher" als die undotierten farblosen. Diese Tatsache weist auf eine intrinsische Ursache für die Blaufärbung hin, denn eine Verunreinigung würde die Härte vermutlich steigern.

In den umfangreichen Vorversuchen zur Einkristallzüchtung wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente auf ihr Dotierungsverhalten im Kaliumniobat überprüft. Dabei zeigte sich, daß alle Elemente, die auf der Niobposition eingebaut werden sollten, den Habitus der Kristalle nicht beeinflussen. Es entstanden Kristallite mit dem typischen kubischen Aussehen. Auf die Farbe der Kristallite haben die Dotierungen hingegen einen großen Einfluß: die meisten führen zu einer Verstärkung der Blaufärbung, die auch die undotierten Kristalle zeigen. Exemplarisch wurde bei einigen Kristallen die Dotierungsmenge bestimmt, sie betrug maximal 875 ppm (Vanadium), bei den anderen Dotierungen lag die eingebaute Menge noch darunter. Aus der Literatur sind ebenfalls keine Beispiele bekannt, wo mehr als 1500 mol ppm (Fe_2O_3 : Flückiger und Arend, 1978) auf der Niobposition bzw. mehr als 1690 mol ppm (Rb^+ : Beh et al., 1997) auf der Kaliumposition im Kristall nachgewiesen werden konnten (abgesehen von den Fällen in denen eine Mischkristallreihe existiert).

Die Elemente, die auf der Kaliumposition eingebaut werden sollten und eine Ladung besaßen, die größer als einfach positiv war, beeinflussten den Kristallithabitus massiv: Die Proben waren nadelig oder wirkten zum Teil amorph. Der Versuch Ag^+ in die Proben einzubringen dagegen war erfolgreich. Die Höhe der Dotierung in den Kristalliten wurde nicht bestimmt.

Es wurden verschiedene Meßmethoden angewandt um den Grund für die Blaufärbung zu finden. Alle Untersuchungen weisen auf einen Intervalence-Charge-Transfer-Übergang von $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ als Ursache hin. Weitergehende Untersuchungen (z.B. Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen) sind allerdings zur völligen Klärung dieser Frage nötig.

Kapitel 10

Anhang

10.1 Durchgeführte Versuche

10.1.1 Verwendete Chemikalien

Ag₂O Alfa 99+%

BaCO₃ Merck min. 99%

CaCO₃ Fluka > 99%

Ga₂O₃ Alfa Aesar 99,999%

K₂CO₃ Riedel-de Haën 99%

La₂O₃ aus alten Beständen

Li₂CO₃ Merck min. 99%

MoO₃ aus alten Beständen

Nb₂O₅ Starck 99,999%

Sb₂O₅ Alfa 99,999%

SrCO₃ Alfa 99%

Ta₂O₅ Ciba > 99,9%

TeO₂ aus Te 99,99%

TiO₂ Kronos keine Angaben

V₂O₅ Riedel-de Haën 99,5%

WO₃ Merck keine Angaben

ZrO₂ Riedel-de Haën 99%

10.1.2 Undotiertes Kaliumniobat

Nr.	Verbindung	K ₂ O-Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
1.1	KNbO ₃	51,5	1080	14,3
1.2	KNbO ₃	52,5	1080	14,3
2.1	KNbO ₃	51,5	1080	14,3
2.2	KNbO ₃	52,5	1080	14,3
2.3	KNbO ₃	52	1080	14,3
2.4	KNbO ₃	53	1080	14,3
11.1	KNbO ₃	50	820	
11.2	KNbO ₃	52,5	820	
11.3	KNbO ₃	55	820	
11.4	KNbO ₃	57,5	820	
12.1	KNbO ₃	51	850	
12.2	KNbO ₃	52	850	
12.3	KNbO ₃	53	850	
12.4	KNbO ₃	54	850	
12.5	KNbO ₃	56	850	
15.1	KNbO ₃	51,5	850	
15.2	KNbO ₃	53,5	850	
15.3	KNbO ₃	54,5	850	
15.4	KNbO ₃	56,5	850	
15.5	KNbO ₃	57	850	
16.1	KNbO ₃	53,5	850	
16.2	KNbO ₃	54,5	850	
16.3	KNbO ₃	56,5	850	
16.4	KNbO ₃	57	850	
16.5	KNbO ₃	58	850	
16.6	KNbO ₃	59	850	
32.1	KNbO ₃	50,5	850	
32.2	KNbO ₃	51,25	850	
32.3	KNbO ₃	51,75	850	
32.4	KNbO ₃	52,25	850	
32.5	KNbO ₃	52,75	850	
32.6	KNbO ₃	53,25	850	
32.7	KNbO ₃	53,75	850	
34.1	KNbO ₃	52,5	1100	20
34.4	KNbO ₃	55	1100	20
43.1	KNbO ₃	47	900	
43.2	KNbO ₃	48	900	
43.3	KNbO ₃	49	900	
43.4	KNbO ₃	59	750	

Nr.	Verbindung	K ₂ O-Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
43.5	KNbO ₃	60	750	
43.6	KNbO ₃	61	750	
44.1	KNbO ₃	63	750	
44.2	KNbO ₃	65	750	
44.3	KNbO ₃	66	750	
44.4	KNbO ₃	67	750	
44.5	KNbO ₃	68	750	
44.6	KNbO ₃	69	750	
44.7	KNbO ₃	70	750	
47.1	KNbO ₃	50	1100	22,5
47.2	KNbO ₃	55	1100	22,5
47.3	KNbO ₃	60	1100	22,5
47.4	KNbO ₃	65	1100	22,5
47.5	KNbO ₃	70	1100	22,5
58.1	KNbO ₃	52	850	
58.2	KNbO ₃	55	850	
58.3	KNbO ₃	58	850	
58.4	KNbO ₃	52	1100	22,5
58.5	KNbO ₃	55	1100	22,5
58.6	KNbO ₃	58	1100	22,5
59.1	KNbO ₃	55	850	
59.2	KNbO ₃	60	850	
59.3	KNbO ₃	65	850	
59.4	KNbO ₃	70	850	
59.5	KNbO ₃	75	850	
60.1	KNbO ₃	75	850	
60.2	KNbO ₃	76	850	

10.1.3 Dotierungen auf der B-Position

Nr.	Verbindung	x	K ₂ O-Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
Antimon dotiertes KNbO ₃					
21.1	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,01	50	1100	38,5
23.5	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,005	50	1100	8
26.1	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,005	52,5	1100	7
26.2	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,0025	52,5	1100	7
37.1	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,01	52,5	1100	12
37.2	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,02	52,5	1100	12

Nr.	Verbindung	x	K ₂ O-Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
Titan und Zirkon dotiertes KNbO ₃					
3.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,03	51,5	1080	36,8
3.2	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,07	51,5	1080	36,8
3.3	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,12	51,5	1080	36,8
19.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	50	1100	20
19.2	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	50	1100	20
23.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,001	50	1100	8
25.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,005	51,5	1100	7
25.2	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,015	51,5	1100	7
25.3	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,025	51,5	1100	7
25.4	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,035	51,5	1100	7
27.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	51,5	1100	7
27.2	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	51,5	1100	7
27.3	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,03	51,5	1100	7
27.4	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,04	51,5	1100	7
56.3	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,05	55	1100	22,3
56.4	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,1	55	1100	22,3
18.2	K _{1+x} Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,02	50	1100	50
23.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,002	50	1100	8
26.3	K _{1+x} Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,01	52,5	1100	7
26.4	K _{1+x} Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,01	52,5	1100	7
Vanadium dotiertes KNbO ₃					
6.1	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,03	51,5	1100	38,5
6.2	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,07	51,5	1100	38,5
6.3	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,12	51,5	1100	38,5
7.1	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,025	51,5	1100	83
7.2	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,05	51,5	1100	83
7.3	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,075	51,5	1100	83
8.1	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,1	51,5	1100	83
8.2	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,15	51,5	1100	83
8.3	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,2	51,5	1100	83
17.2	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,4	51,5	950	50
51.5	KNb _{1-x} V _x O ₃	0,01	52,5	1100	8
sonstige Dotierungen					
49.1	K _{1-x} Nb _{1-x} W _x O ₃	0,01	55	1100	15
49.2	K _{1-x} Nb _{1-x} Mo _x O ₃	0,01	55	1100	15
52.1	K _{1+x} Nb _{1-x} Te _x O ₃	0,005	52,5	1100	10
55.2	K _{1+2x} Nb _{1-x} Ga _x O ₃	0,01	55	1100	24

10.1.4 Dotierungen auf der A-Position

Nr.	Verbindung	x	K ₂ O-Gehalt [mol%]	MO ^a -Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
51.2	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-2x} O ₃	0,005	52,5	50	1100	8
51.3	K _{1-x} Ca _x Nb _{1-2x} O ₃	0,005	52,5	50	1100	8
52.1	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-2x} O ₃	0,005	52,5	50	1100	10
52.2	K _{1-x} Sr _x Nb _{1-2x} O ₃	0,005	52,5	50	1100	10
52.3	K _{1-x} La _x Nb _{1-4x} O ₃	0,005	52,5	50	1100	10
35.1	K _{1-x} Li _x NbO ₃	0,1	52,5	52,5	1100	10
35.2	K _{1-x} Li _x NbO ₃	0,2	52,5	52,5	1100	10
35.3	K _{1-x} Li _x NbO ₃	0,3	52,5	52,5	1100	10
36.1	K _{1-x} Li _x NbO ₃	0,35	52,5	52,5	1100	10
36.2	K _{1-x} Li _x NbO ₃	0,4	52,5	52,5	1100	10
36.3	K _{1-x} Li _x NbO ₃	0,45	52,5	52,5	1100	10
55.1	K _{1-x} Ag _x NbO ₃	0,01	55	50	1100	24
56.1	K _{1-x} Ag _x NbO ₃	0,02	55	50	1100	22,3
56.2	K _{1-x} Ag _x NbO ₃	0,03	55	50	1100	22,3

^a MO steht für Erdalkalioxid

10.1.5 Dotierungen auf der A- und der B-Position

Nr.	Verbindung	x	K ₂ O-Gehalt [mol%]	MO ^a -Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
5.1	K _{1-x} Ca _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,03	51,5		1200	23
5.2	K _{1-x} Ca _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,07	51,5		1200	23
5.3	K _{1-x} Ca _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,12	51,5		1200	23
9.1	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,03	51,5	51,5	1200	34
9.2	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,07	51,5	51,5	1200	34
9.3	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,12	51,5	51,5	1200	34
13.1	K _{1-x} Ca _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	52	52	1100	54
13.2	K _{1-x} Ca _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	52	52	1100	54
13.3	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	52	52	1100	54

^a MO steht für Erdalkalioxid

Nr.	Verbindung	x	K ₂ O-Gehalt [mol%]	MO ^a -Gehalt [mol%]	max. Temp. [°C]	Abkühlrate [K/h]
14.1	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,008	52	52	1100	90
17.1	K _{1-x} Pb _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	52	52	1100	50
18.1	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,02	50	50	1100	50
19.3	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,005	50	50	1100	20
23.6	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,005	50	50	1100	8
34.2	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,005	52,5	50	1100	20
34.3	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	52,5	50	1100	20
34.5	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,005	55	50	1100	20
34.6	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	55	50	1100	20
37.4	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,005	52,5	50	1100	20
37.5	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,01	52,5	50	1100	20
42	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,005	52,5	50	1100	7
51.1	K _{1-x} Ba _x Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,01	52,5	50	1100	8
55.3	K _{1-x} La _x Nb _{1-x} Ga _x O ₃	0,01	55	50	1100	24

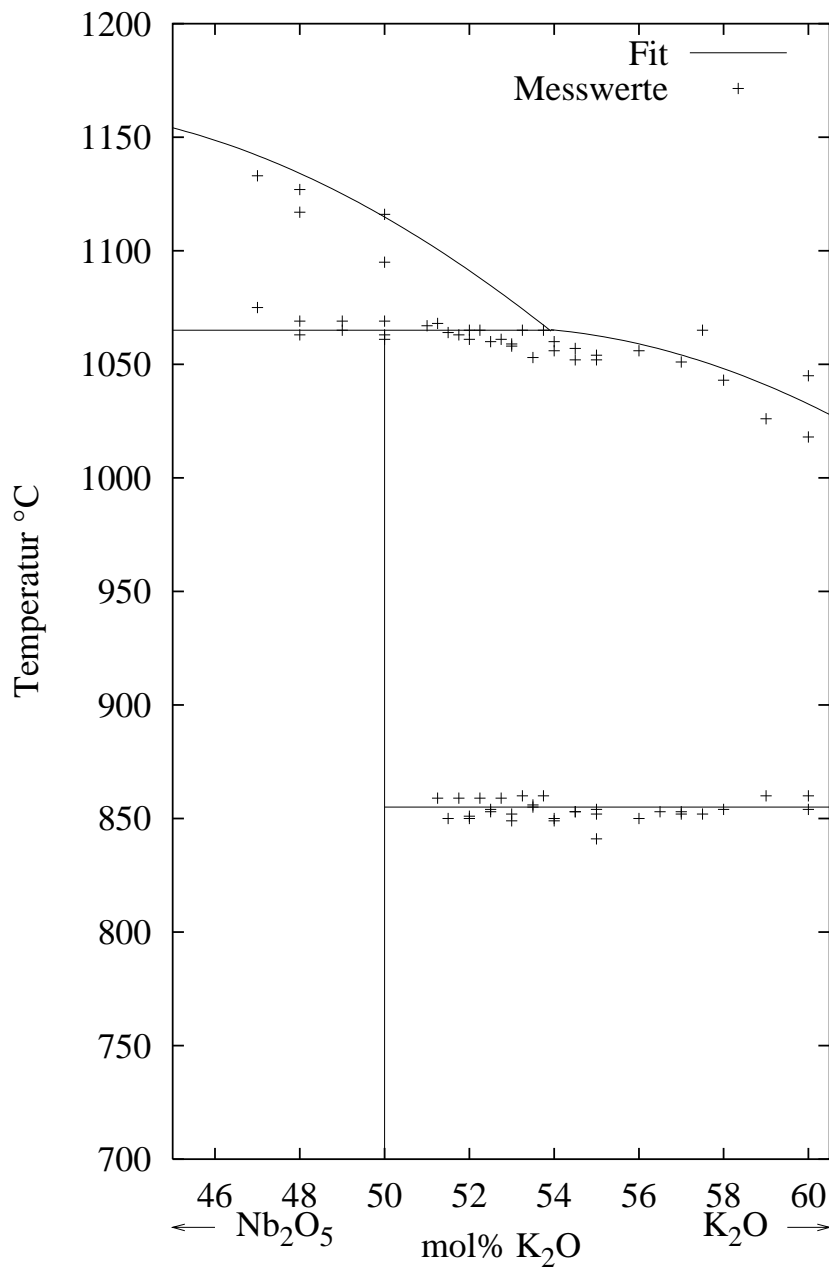
^a MO steht für Erdalkalioxid

10.1.6 Züchtungsversuche

Nr.	Verbindung	x	K ₂ O-Gehalt [mol%]	Einwaage [g]
4	KNbO ₃	0	51,5	40
10.1	KNbO ₃	0	52,5	40
20	KNbO ₃	0	52,5	100
24	KNbO ₃	0	52,5	120
27.5	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,015	52,5	80
29	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,005	52,5	80
30	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,04	52,5	135
33	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	52,5	120
38	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,005	52,5	20
39	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,01	52,5	100
40	KNb _{1-x} Sb _x O ₃	0,005	52,5	20
41	KNbO ₃	0	55	100
45	K _{1+x} Nb _{1-x} Zr _x O ₃	0,01	55	100
48	KNb _{1-x} Ta _x O ₃	0,01	55	103
50	K _{1-x} Nb _{1-x} Mo _x O ₃	0,01	55	150
53	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	55	300
54	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	55	150
57	K _{1+x} Nb _{1-x} Ti _x O ₃	0,02	55	300

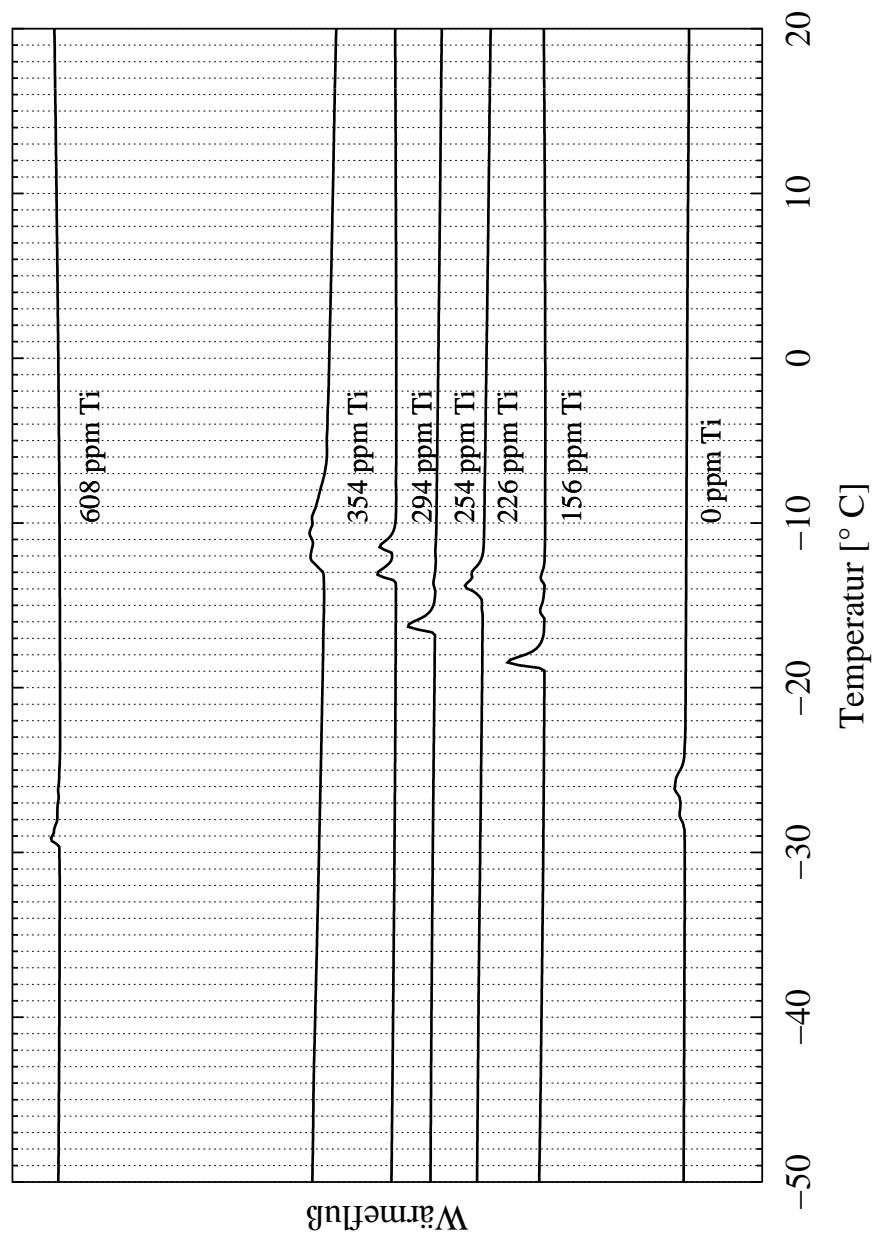
10.2 DTA-Messungen

Die Werte, die sich aus der Bestimmung der *onsets* der DTA-Messungen ergaben, sind als Kreuze dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine exponentielle Anpassung der Form $f(x) = a \cdot \exp(b \cdot (x - c)^2)$; wobei für $x < 53,8$ mol% K_2O gilt:
 $a = 1163,7$ (0,3%), $b = -0,00054$ (15%), $c = 41,09$ (2%); für $x > 53,8$ mol% K_2O gilt:
 $a = 1159,5$ (0,2%), $b = -0,00058$ (42%), $c = 52,5$ (3%) (in Klammern Fehler der Anpassung)

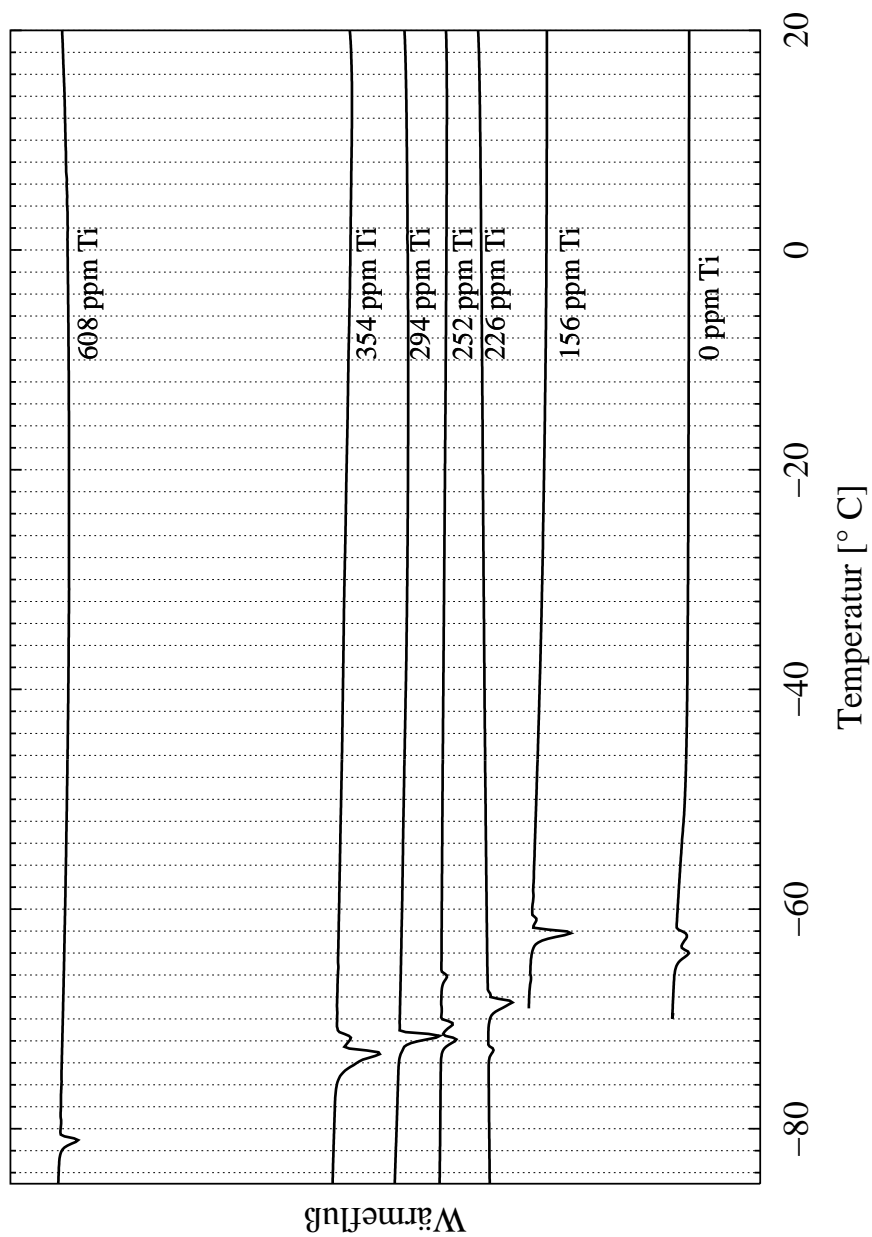


10.3 DSC-Messungen

Aufheizkurven der Tieftemperaturmessungen für verschieden hohe Titan-Dotierungen. Die Heizrate betrug 10 K/min. Die Kurven wurden entsprechend ihres Titangehaltes auf der y-Achse verschoben.



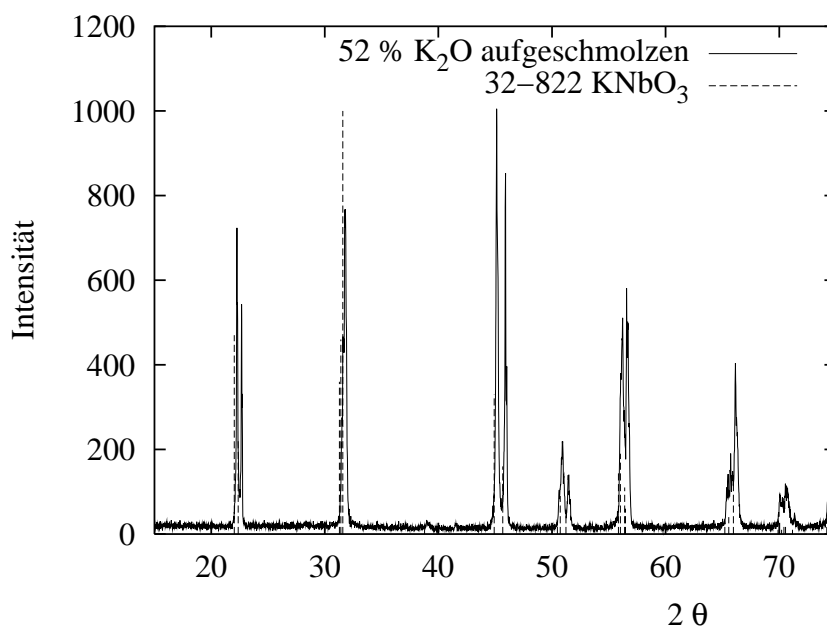
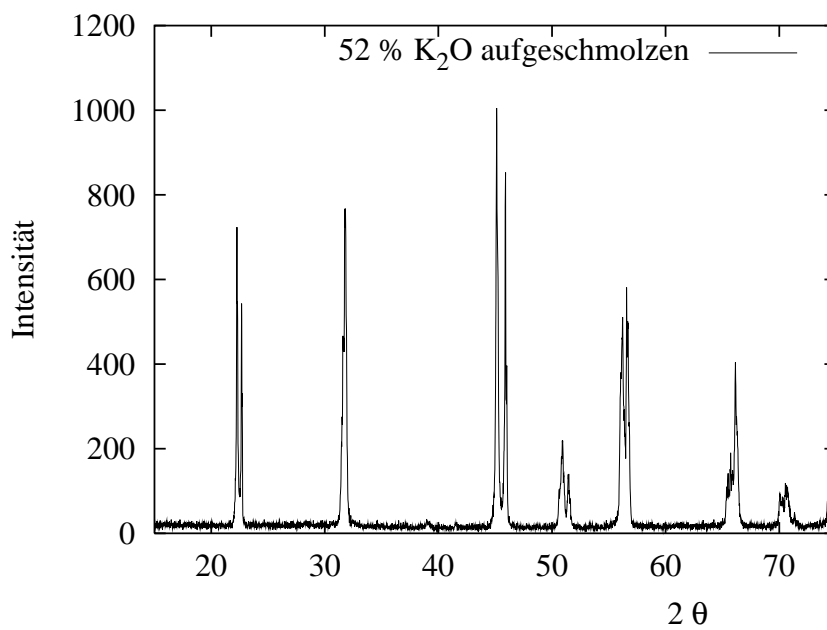
Abkühlkurven der Tieftemperaturmessungen für verschieden hohe Titan-Dotierungen. Die Heizrate betrug 10 K/min. Die Kurven wurden entsprechend ihres Titangehaltes auf der y-Achse verschoben.



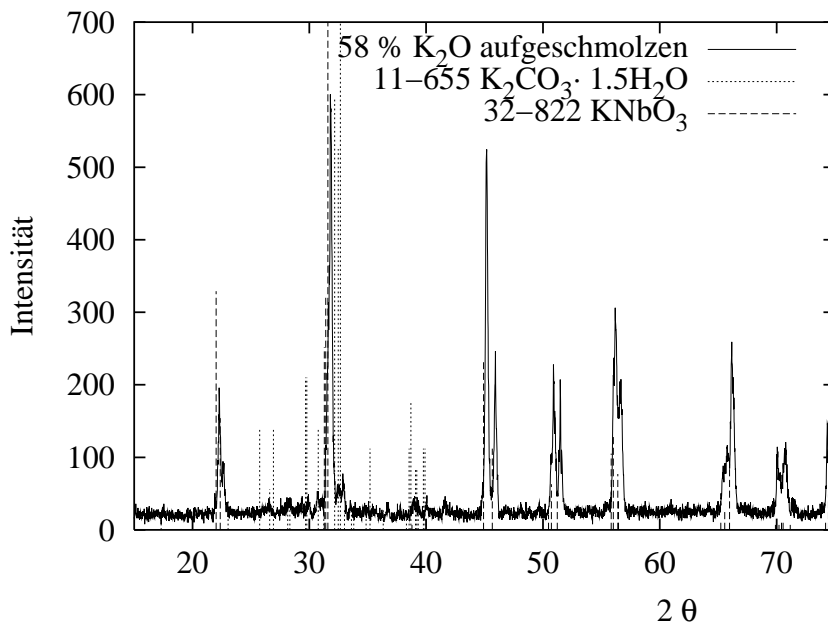
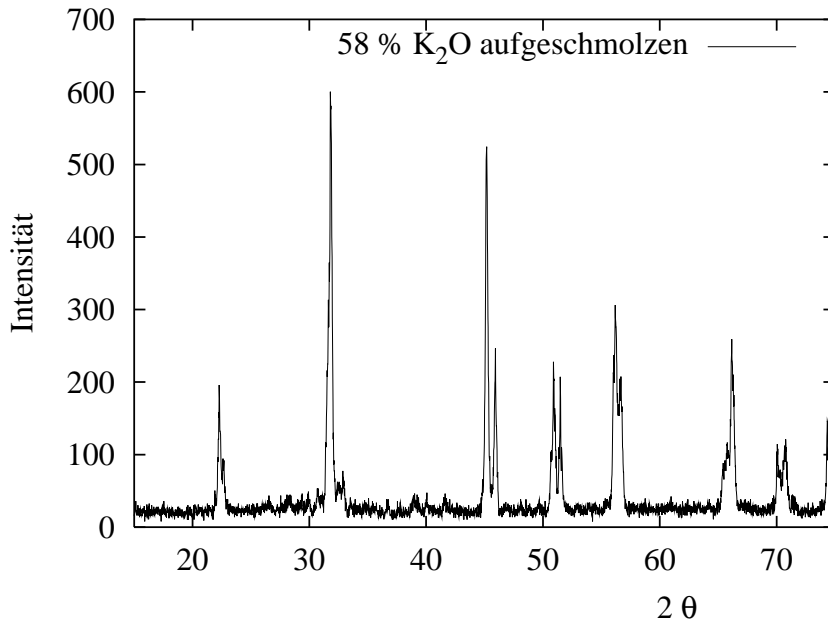
10.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

10.4.1 Geschmolzene Proben

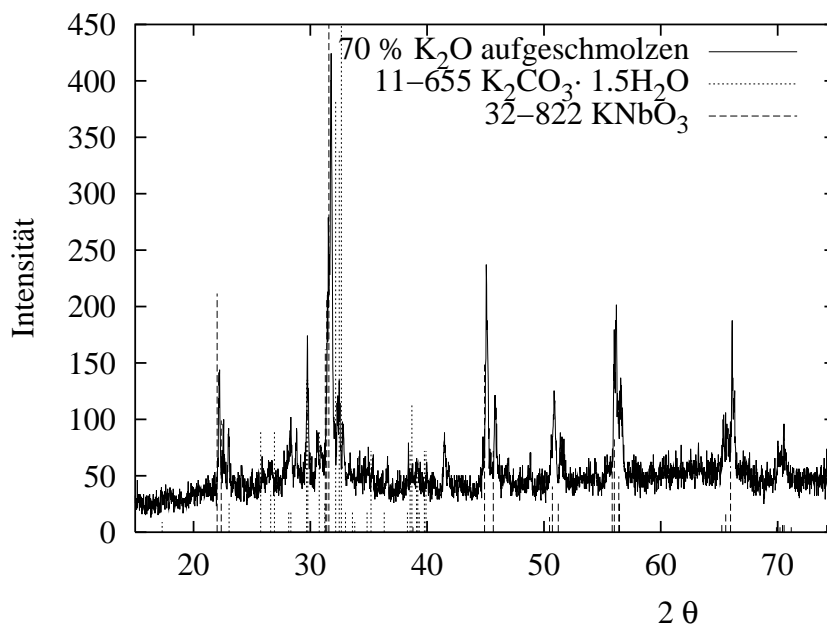
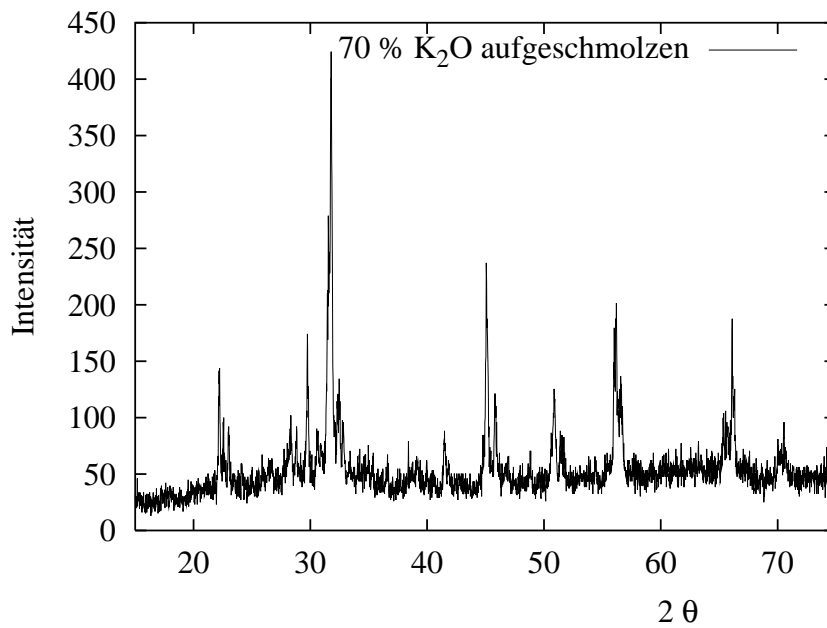
Bei 1100°C aufgeschmolzene und mit 22,5 K/h abgekühlte Proben. In der unteren Abbildung sind die vorhandenen Phasen markiert.



Bei 1100°C aufgeschmolzene und mit 22,5 K/h abgekühlte Proben. In der unteren Abbildung sind die vorhandenen Phasen markiert.

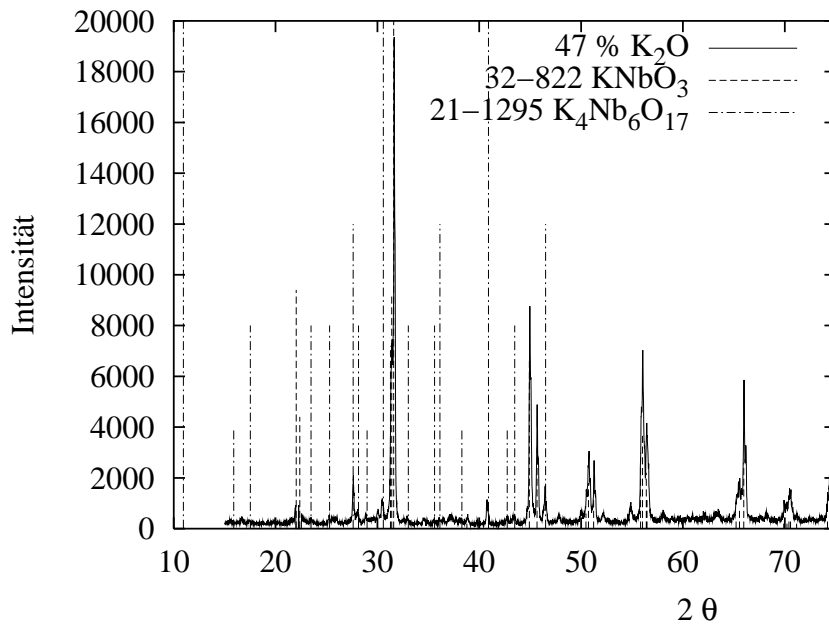
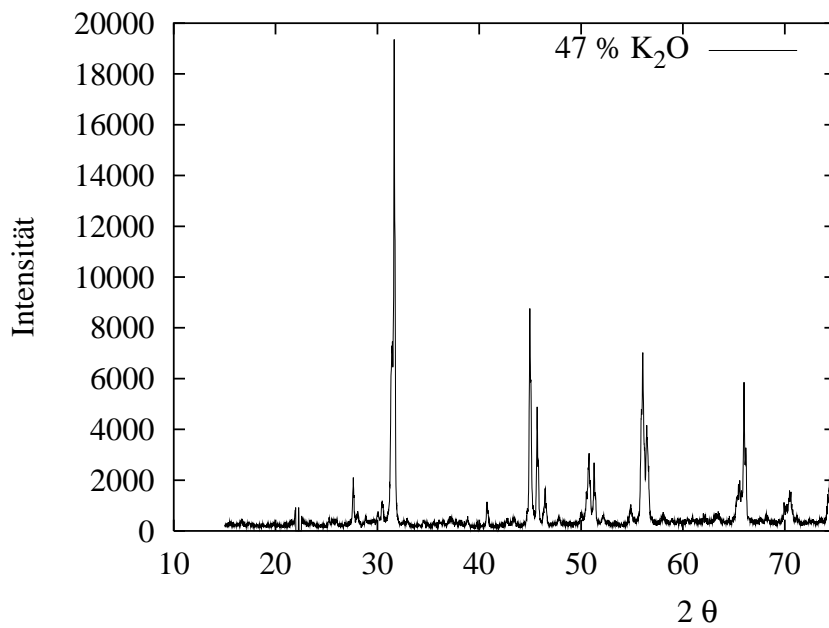


Bei 1100°C aufgeschmolzene und mit 22,5 K/h abgekühlte Proben. In der unteren Abbildung sind die vorhandenen Phasen markiert.

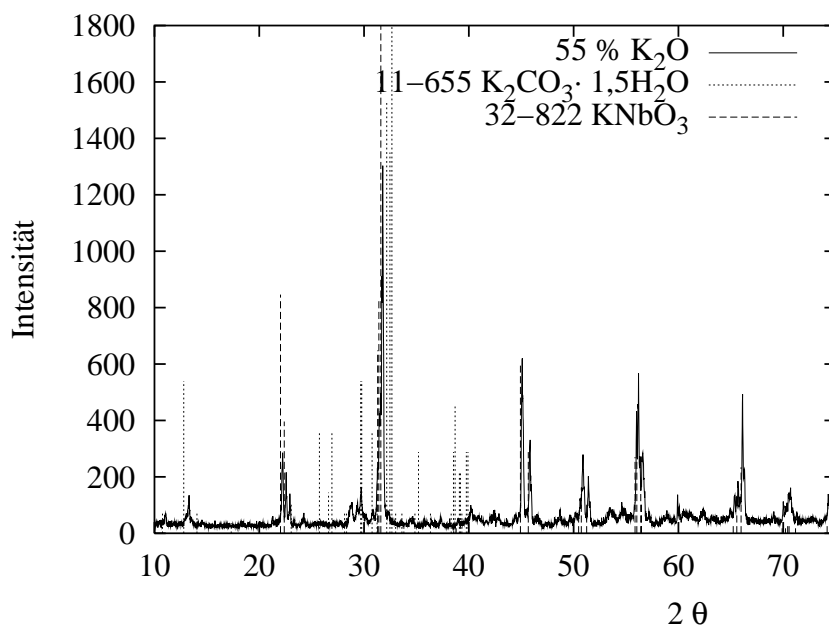
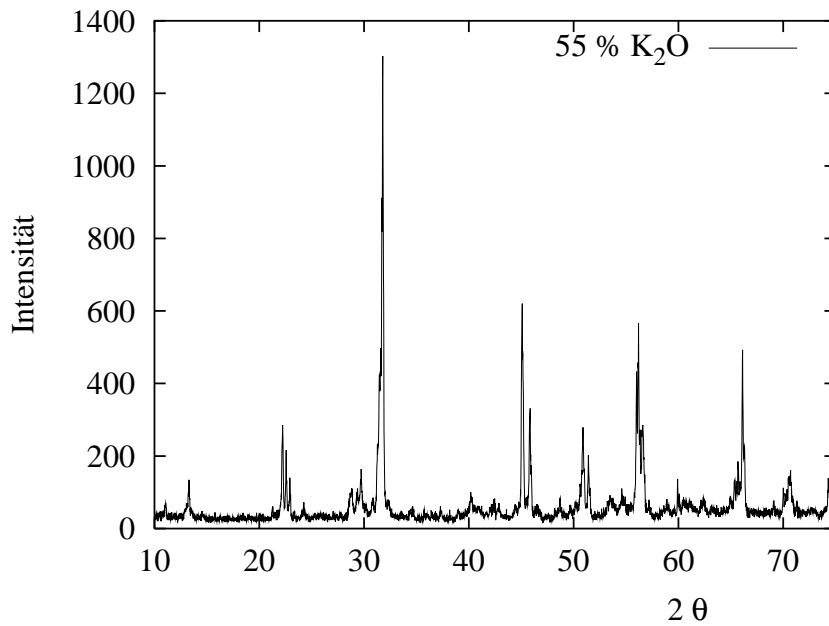


10.4.2 Gesinterte Proben

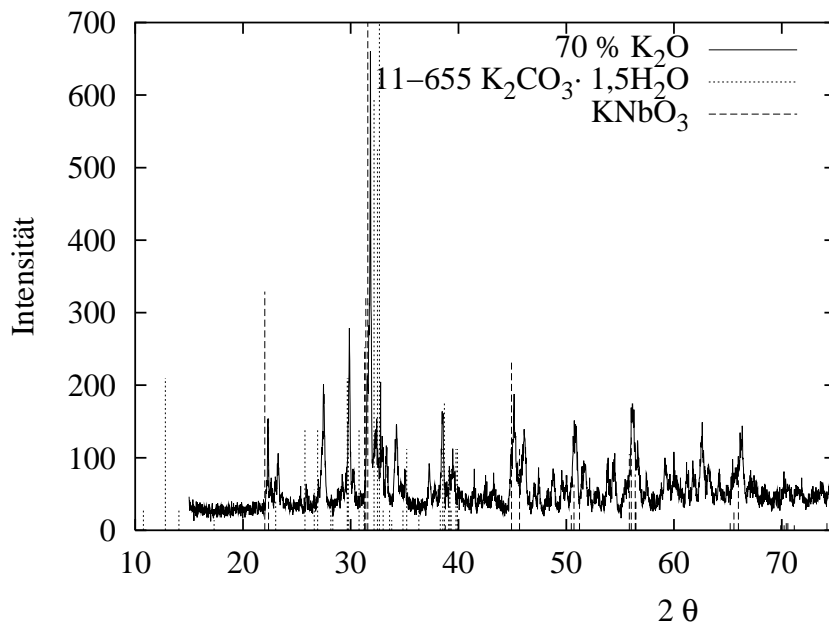
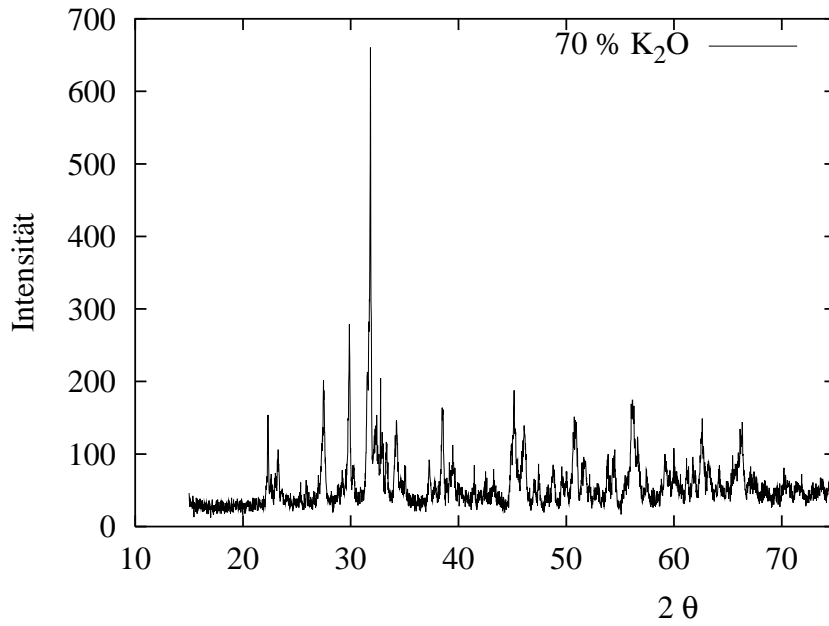
Bei 850°C über 48 h gesinterte Proben. In der unteren Abbildung sind die vorhandenen Phasen markiert.



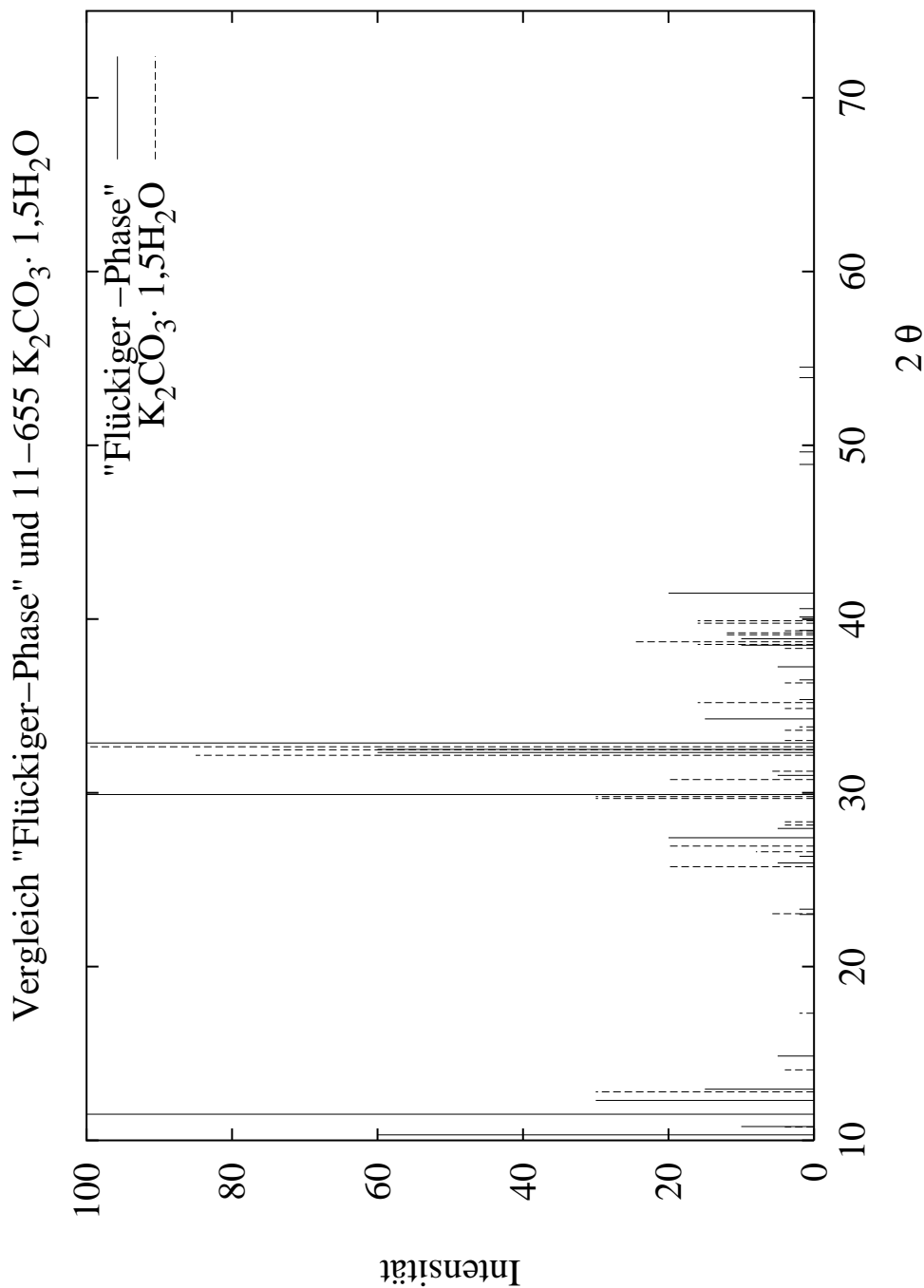
Bei 850°C über 48 h gesinterte Proben. In der unteren Abbildung sind die vorhandenen Phasen markiert.



Bei 850°C über 48 h gesinterte Proben. In der unteren Abbildung sind die vorhandenen Phasen markiert.



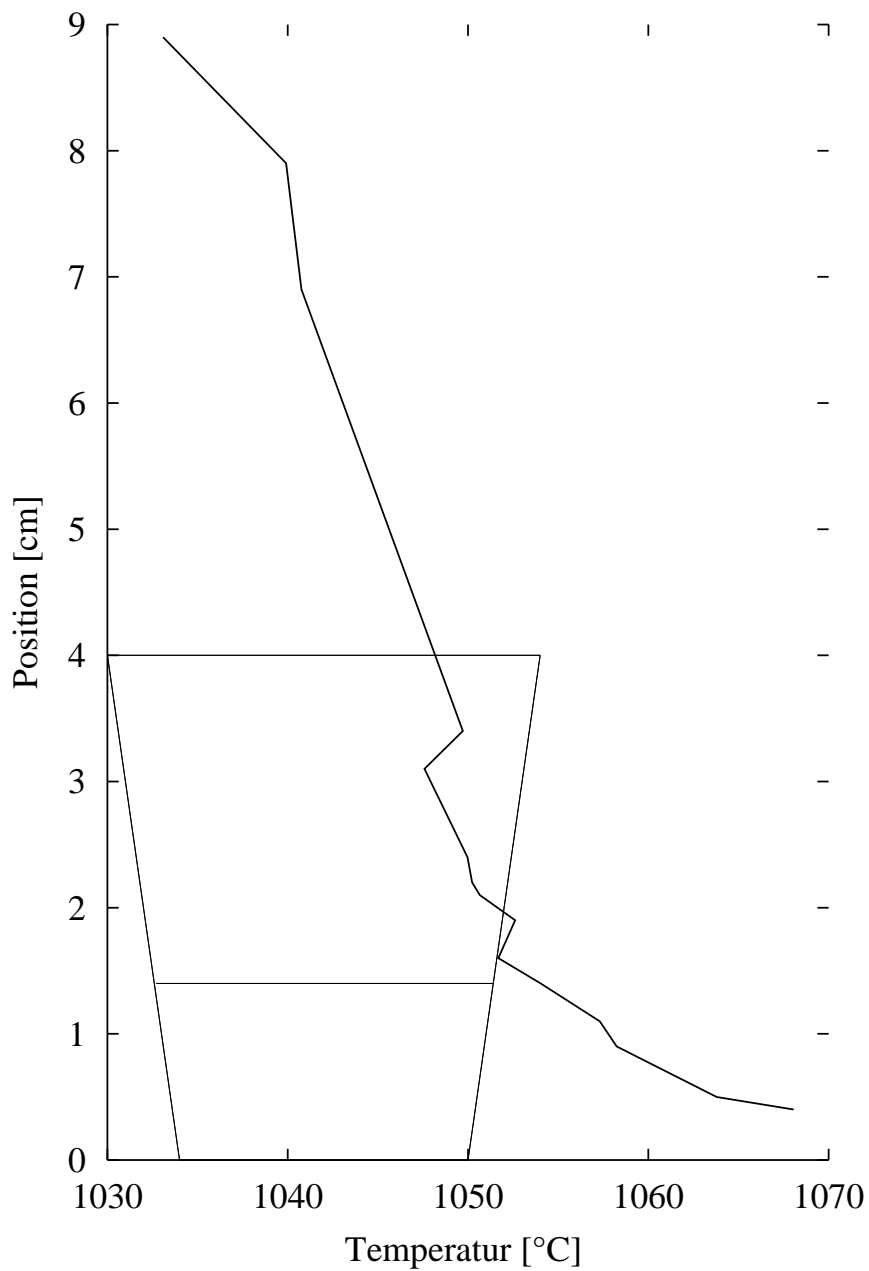
Vergleich des Diffraktogramms der sogenannten "Flückiger-Phase" und des Diffraktogramms von 11-655 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Die Ähnlichkeiten sind deutlich, nur im Bereich für hohe 2Θ -Werte gibt es Abweichungen. Die Werte für 11-655 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ sind nur bis $2\Theta = 40^\circ$ angegeben.



10.5 Temperaturprofil

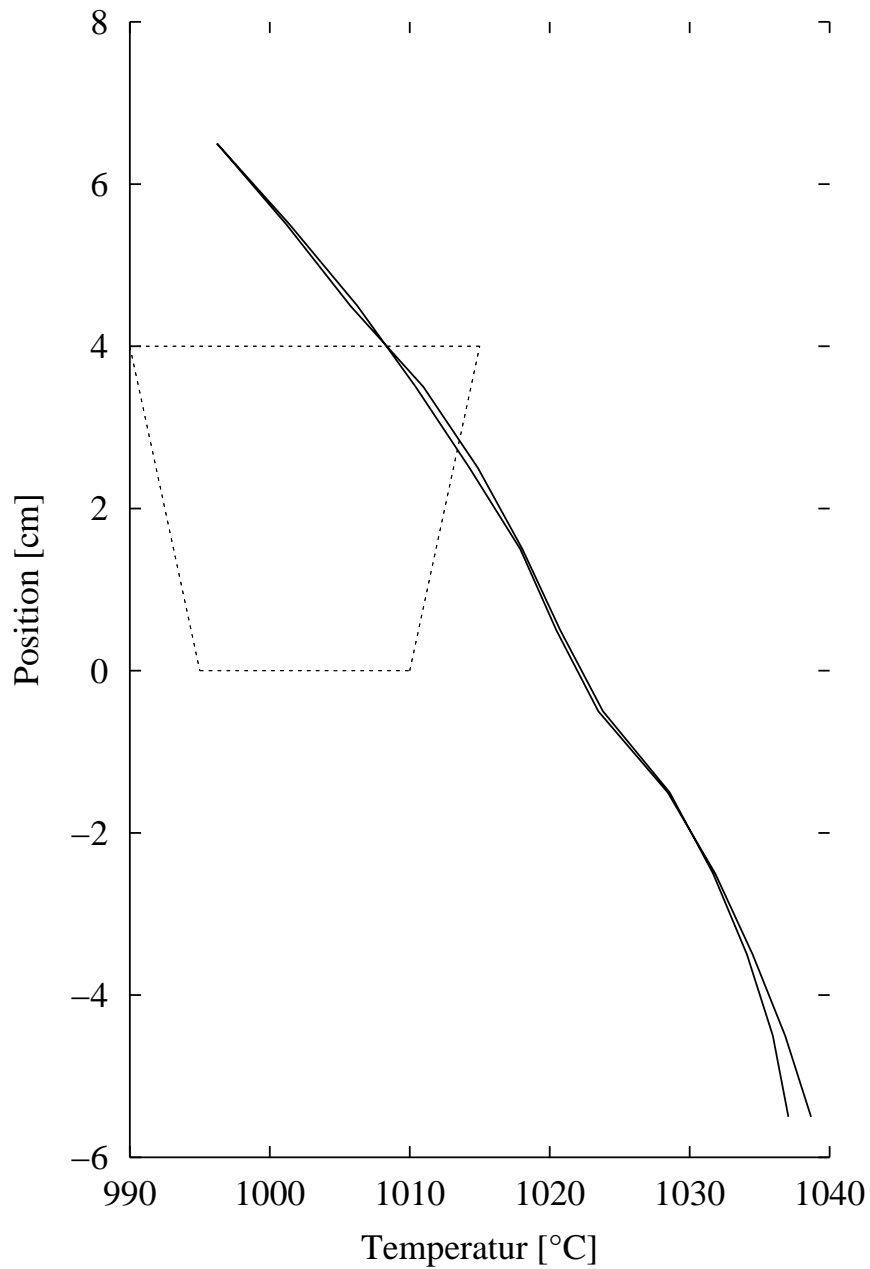
10.5.1 Temperaturprofil (mit Tiegel)

Messung des Ofenprofils bei 1020°C mit einem PtRh13 Thermoelement. Im Tiegel befanden sich 1,5 cm Schmelze.



10.5.2 Temperaturprofil (ohne Tiegel)

Messung des Ofenprofils bei 1000°C mit einem NiCrNi Thermoelement. Der Ofen war leer, die Tiegelposition ist markiert.



10.6 RFA-Analysen

Die Messungen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden mit verschiedenen Meßparametern von Herrn Dipl.-Min. Wolf durchgeführt.

Zunächst wurden von allen Proben Schmelztabletten hergestellt. Dazu wurde das Probenmaterial mit $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ vermennt, aufgeschmolzen und schnell zu einem Glas abgekühlt. Zur Bestimmung des Molybdängehaltes mußte eine Eichreihe (Standard-Additions-Methode) erstellt werden, da in dem vorhandenen Meßprogramm Molybdän nicht mitbestimmt wurde.

Das Element Titan konnte zunächst mit einem Programm bestimmt werden, das Herr Wolf in seiner Doktorarbeit [Wolf, 2001] zur Messung an Meteoriten erstellt hat. Nach einem Ausfall der RFA mußten weitere Titanbestimmungen aus den ersten Messungen abgeleitet werden.

Der Vanadiumgehalt wurde mit einem Standardprogramm zur Gesteinsanalyse bestimmt. Zur Bestimmung von Verunreinigungen wurde über einen weiten Wellenlängenbereich nach charakteristischen Elementpeaks gesucht.

10.6.1 Bestimmung des Molybdängehaltes

Für die Eichreihe wurden folgende Werte ermittelt:

Einwaage [ppm]	Zählrate [cps]
0	0,0346
200	0,393
400	0,778
(600	1,1236)
800	1,5613
1000	1,9487

Der Wert in Klammer wurde für die Eichgerade nicht berücksichtigt.

Nach der Geradenanpassung erhält man als Eichgerade:

$$f(x) = m \cdot x + b$$

mit $m = 0,00192$ (0,8%) und $b = 0,019$ [cps] (50%)

In Klammern der relative Fehler.

Die Eichtabletten wurden aus 100 mg KNbO_3 (Idar-Oberstein), 3600 mg Lithiumtetraborat und Eichlösung hergestellt. Daher befindet sich in den Schmelztabletten nicht nur die entsprechend abgemessene Menge Molybdän, sondern auch ein unbekannter Anteil, der dem Gehalt Molybdän im nominell undotierten KNbO_3 entspricht. Dieser Gehalt kann aus dem Schnittpunkt der x-Achse und der Eichgeraden abgelesen werden.

Somit enthält die Probe aus Idar-Oberstein 10 ± 6 ppm Mo^{6+} .

Die neue Eichgerade lautet:

$$f(x) = m \cdot x$$

mit $m = 0,00192$ (0,8%)

Es wurden Proben aus dem blauen und dem farblosen Bereich der Probe präpariert. Mit Hilfe der Eichgeraden ergeben sich folgende Mo^{6+} -Gehalte:

$[\text{Mo}^{6+}]$ in der Probe 50, blauer Teil: 16 ± 9 ppm

$[\text{Mo}^{6+}]$ in der Probe 50, weißer Teil: 30 ± 18 ppm

10.6.2 Bestimmung des Titangehaltes

Messung mit dem Programm von Dipl. Min. Wolf (s. auch Wolf, 2001).

Element	Proben				
	IO	39	27.5	33	30
Fe_2O_3 in Gew.%	0,05	0,031	0,037	0,035	0,123
MnO in Gew.%	0,003	0,002	0,004	0,004	0,003
TiO_2 in Gew.%	0,007	0,026	0,042	0,049	0,102
CaO in Gew.%	0,007	-	0,003	0,003	0,021
P_2O_5 in Gew.%	0,040	0,037	0,037	0,035	0,035
SiO_2 in Gew.%	0,019	-	0,001	-	-
Al_2O_3 in Gew.%	0,080	0,035	0,042	0,050	0,093
MgO in Gew.%	0,078	0,042	0,048	0,041	0,073

Damit ergeben sich nach der Umrechnung in Ti^{4+} folgende Gehalte in ppm:

Element	Proben				
	IO	39	27.5	33	30
Ti^{4+} in ppm	42	156	252	294	608

Bei einer späteren Messung mit den oben ermittelten Werten als Ausgangsdaten ergibt sich folgende "Eichgerade":

$$f(x) = m \cdot x + b$$

mit $m = 0,00023$ (1%) und $b = -0,0042$ [cps] (24%)

In Klammern der absolute Fehler. Somit ergibt sich für die neuen Meßwerte:

57a 242 ± 7 ppm

57b 226 ± 7 ppm

57c 354 ± 9 ppm

10.6.3 Bestimmung des Vanadiumgehaltes

Die Vanadiumkonzentration wurde nur in einer einzigen Probe aus den Vorversuchen bestimmt. Das Programm zur Bestimmung von Spurenelementen in Gesteinen liefert folgende Werte:

Element	Gehalt in der Probe [ppm]
Sc	110
V	875
Co	-
Ni	-
Zn	-
Ga	-
Rb	-
Sr	-
Y	-
Zr	37025
Nb	374655
Mo	-
Ba	-
La	-
La	-
Ce	-
Nd	-

Woher der hohe Zirkonwert kommt ist ungeklärt. Möglicherweise handelt es sich um eine Verschmutzung des Tiegels, mit dem die RFA-Proben hergestellt wurden. Der Niobwert ist etwas zu niedrig. Er sollte bei der eingewogenen Zusammensetzung $\text{KNb}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_3$ 433000 ppm betragen. Es wurden keine weiteren Messungen durchgeführt, weil der Vanadiumwert durchaus realistisch erscheint. Zwischen KNbO_3 und KVO_3 existiert nach den hier durchgeführten Versuchen offenbar ein eutektisches System. Die Messung sollte überprüfen, ob dennoch ein größerer Anteil Vanadium in KNbO_3 eingebaut wird. Diese Frage kann verneint werden.

10.6.4 Bestimmung von Verunreinigungen

Um zu überprüfen ob Verunreinigungen der Grund für die Blaufärbung mancher KNbO_3 -Kristalle sind, wurden eine blaue und zum Vergleich eine farblose Probe untersucht.

Bei einer Messung zwischen 0 und 2,4 nm ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben; es wurden Niob, Kalium, Sauerstoff, Rhodium und Silicium detektiert. Die Röntgenröhre des Gerätes besteht aus Rhodium, daher stammen die Signale. Siliciumverunreinigungen sind erst bei der Präparation für die RFA-Messungen durch die Achat-Reibschale in die Probe gelangt.

10.7 Pulver-SHG-Messungen

Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Min. C. Poetsch durchgeführt. Zur Messung wurde ein Nd-YAP-Laser der Fa. Solar mit einer Wellenlänge von 1079,5 nm verwendet.

Probe	Dotierung	[counts]	[counts]	[counts]
39	156 ppm Ti ⁴⁺	156938	137355	108653
27.5	252 ppm Ti ⁴⁺	160985	184811	146623
33	294 ppm Ti ⁴⁺	160414	120121	157895
30	608 ppm Ti ⁴⁺	65527	130640	130782
50	30 ppm Mo ⁶⁺	102253	180820	85936
IO		184515	182972	180973

Diese Meßergebnisse sagen trotz ihrer starken Schwankungen aus, daß die Titan-Dotierung den SHG-Effekt des Kaliumniobats nicht abschwächt. Er liegt auch in den dotierten Proben in der gleichen Größenordnung wie in der undotierten Referenzprobe (IO).

10.8 Computerprogramm zur Aufnahme der Wägedaten

Das Programm erstellt eine Datei mit der Endung ".txt", in der Gewicht, Uhrzeit und eine mitlaufende Nummer angegeben werden. Zusätzlich wird während der Züchtung auf dem Bildschirm grafisch Gewicht gegen Zeit gezeigt. Die Programmierung wurde in qbasic durchgeführt.

```
1 '*Hauptprogramm zur Aufnahme der Wägedaten
2 '*-----*
3 'deklaration der Funktionen und Prozeduren
4 DECLARE SUB fenster (lo1%, lo2%, ru1%, ru2%, art$)
5 'es gibt auch noch ein verstecktes Sub zu den Fenstern
6 'Variablendeklaration (Fensterarten)
7 DIM art1$, art2$, art3$
8 DIM janein$ 'Frage ob das Programmstarten soll
9 DIM datei$ 'Name der Datei, die erzeugt wird, Vorsicht altes wird überschrieben
10 DIM c% 'Häufigkeit der Messung in s
11 DIM d% 'Länge der Messung in h
12 DIM i%
13 DIM j%
14 DIM h% 'Zählvariablen
15 DIM tx% 'dort muss die Zeit auf der x-Achse geplottet werden (Umrechnung)
```

```
16 DIM gr! 'Gewicht in g Hilfsvariable um den Plott zu testen
17 DIM gy! 'dort mus das Gewicht auf der y-Achse geplottet werden (Umrechnung)
18 DIM a% 'Hilfsstriche zur Einteilung der y-Achse
19 DIM b% 'Hilfsstriche zur Einteilung der x-Achse
20
21
22 'Fensterarten definieren
23 art1$ =
24 art2$ =
25 art3$ =
26
27 'Fenster aufrufen
28 CALL fenster(1, 1, 23, 80, art1$)
29 CALL fenster(3, 3, 20, 77, art2$)
30 CALL fenster(5, 5, 18, 75, art3$)
31
32
33 'Startbild
34 LOCATE 10, 15
35 COLOR 1, 15
36 PRINT 'Willkommen beim Programm zur Aufnahme der Wägedaten'
37 LOCATE 12, 35
38 PRINT 'Version 0.9'
39 LOCATE 14, 30
40 INPUT 'Enter? <ja/nein>'; janein$
41 IF janein$ = 'j' THEN
42 GOTO Start
43 END IF
44 IF janein$ <> 'j' THEN
45 GOTO Ende
46 END IF
47
48
49 'Benamsen der Datei und Häufigkeit der Messung
50 Start:
51 CLS
52 '2.Fenster aufrufen
53 CALL fenster(1, 1, 23, 80, art1$)
54 CALL fenster(3, 3, 20, 77, art2$)
55 CALL fenster(5, 5, 18, 75, art3$)
56 LOCATE 8, 25
57 INPUT 'Name der Datei, ohne Endung'; datei$
58 datei$ = datei$ + '.txt'
```

```
59 LOCATE 10, 20
60 INPUT 'Wie oft sollen Werte gemessen werden (in sec)', c%
61 LOCATE 12, 18
62 INPUT 'Wieviele Stunden wird die Messung dauern (max. 290 h)', d%
63
64
65 '3.Fenster aufrufen
66 CLS
67 CALL fenster(1, 1, 23, 80, art1$)
68 CALL fenster(3, 3, 20, 77, art2$)
69 CALL fenster(5, 5, 18, 75, art3$)
70
71
72 'Frage ob alle Parametre eingelesen werden muessen
73 LOCATE 10, 15
74 COLOR 1, 15
75 INPUT 'Hochnotpeinliche Befragung? <ja/nein>'; janein$
76 IF janein$ = 'j' THEN
77 GOTO Parameter
78 END IF
79 IF janein$ <> 'j' THEN
80 GOTO DateiOeffnen 'bzw. Messfenster
81 END IF
82
83 Parameter:
84 CLS
85 '4.Fenster
86 'Zuechtungsparameter, werden an den Anfang der Datei geschrieben
87 CALL fenster(1, 1, 23, 80, art1$)
88 CALL fenster(2, 2, 22, 79, art2$)
89 CALL fenster(3, 3, 21, 78, art3$)
90 LOCATE 4, 25
91 INPUT 'Versuchs-Nr'; nr$
92 LOCATE 6, 25
93 INPUT 'Dotierungshoehe'; dot$
94 LOCATE 8, 25
95 INPUT 'Dotierungselement'; ele$
96 LOCATE 10, 25
97 INPUT 'Starttemp.'; ts!
98 LOCATE 12, 25
99 INPUT 'Endtemp.'; te!
100 LOCATE 14, 25
101 INPUT 'Dauer'; dauer%
```

```
102 rampe! = (ts! - te!) / dauer%
103 LOCATE 16, 22
104 INPUT 'Einstellung des Drehpotis'; drehpoti!
105 LOCATE 18, 22
106 INPUT 'Einstellung des Zugpotis'; Zugpoti!
107
108 DateiOeffnen:
109 OPEN datei$ FOR APPEND AS #1
110 PRINT #1, '# Versuch Nr. ' + nr$
111 PRINT #1, '# KNb03 dotiert mit ' + dot$ + '%' + ele$
112 PRINT #1, '# von' + STR$(ts!) + ' Grad C in' + STR$(dauer%) + ' h auf
' + STR$(te!) + ' Grad C'
113 PRINT #1, '# d.h. Abkuehlung mit ' + STR$(rampe!) + ' Grad pro Stunde'
114 PRINT #1, '# Drehpotentiometer steht auf ' + STR$(drehpoti!)
115 PRINT #1, '# Zugpotentiometer steht auf' + STR$(Zugpoti!)
116 PRINT #1, '# Computerparameter'
117 PRINT #1, '# Haeufigkeit mit der Messpunkte aufgenommen werden: alle ' +
STR$(c%) + ' sec'
119 verdau! = c% * d% / 3600
120 PRINT #1, '# d.h. ' + STR$(verdau!) + ' h'
121 PRINT #1, '#*****'
122 PRINT #1, '#Gewicht, h, Uhrzeit'
123 PRINT #1, '#*****'
124 GOTO TestPlot
125
126 MessFenster:
127 SCREEN 7
128 COLOR 15, 1
129
130 LINE (10, 0)-(10, 180)
131 LINE (10, 180)-(300, 180)
132 LOCATE 24, 30
133 PRINT 'Zeit in h'
134 LOCATE 23, 7.5
135 PRINT '50'
136 LOCATE 23, 13
137 PRINT '100'
138 LOCATE 23, 19.5
139 PRINT '150'
140 LOCATE 23, 26.5
141 PRINT '200'
142 LOCATE 2, 1
143 PRINT 'Gewicht in g'
```

```
144 LOCATE 3.25, 1
145 PRINT ''15''
146 LOCATE 9.5, 1
147 PRINT ''10''
148 LOCATE 16, 1
149 PRINT ''5''
150
151 FOR j% = 1 TO 29
152 GOSUB xyScala
153 NEXT j%
154
155
156
157 'unendlich Zeitschleife
158 ON TIMER(c%) GOSUB Messung
159 TIMER ON
160 StartZeit = TIMER
161 WHILE VergangeZeitT < 10
162 VergangeneZeit = TIMER - StartZeit
163 WEND
164 END
165
166
167 Messung:
168 OPEN datei$ FOR APPEND AS #2
169 OPEN ''COM2:2400,E,7,1,CS,CD,DS,RS,LF'' FOR RANDOM AS #1
170 PRINT #1, ''S''
171 INPUT #1, wert$
172 I% = I% + 1
173 WRITE #2, wert$, I%, TIME$
174 CLOSE #1
175 CLOSE #2
176 OPEN ''COM2:2400,E,7,1,CS,CD,DS,RS,LF'' FOR RANDOM AS #1
177 PRINT #1, ''S''
178 INPUT #1, wert$
179 CLOSE #1
180 gr! = VAL(MID$(wert$, 2, 10))
181
182 FOR h% = 1 TO d% STEP 1
183 tx% = h% + 10
184 gy! = 172.5 + gr! * 10
185 PSET (tx%, gy!)
186 NEXT h%
```

```
187
188 RETURN
189
190
191 yScala:
192 'Einzeichnen der KOS-Einteilung
193 a% = (172.5 - 10 * j%)
194 PSET (9, a%)
195 b% = (10 + 10 * j%)
196 PSET (b%, 173)
197 RETURN
198
199
200 RETURN
201
202 TestPlot:
203 'Programmteil, das ein KOS darstellt in das dann
204 'noch die Meápunkte eingebracht werden muessen
205 'dieser Teil sollte vielleicht als ''sub'' eingebaut werden.
206 'das KOS ist etwas seltsam: die linke untere Ecke (luE, der
207 'Ursprung quasi) ist 10/172.5,
208 'loE: 10/12.5,
209 'roE: 300/12.5,
210 'ruE: 300/172.5
211
212 SCREEN 7
213 COLOR 15, 1
214
215 LINE (10, 0)-(10, 180)
216 LINE (10, 180)-(300, 180)
217 LOCATE 24, 30
218 PRINT ''Zeit in h''
219 LOCATE 23, 7.5
220 PRINT ''50''
221 LOCATE 23, 13
222 PRINT ''100''
223 LOCATE 23, 19.5
224 PRINT ''150''
225 LOCATE 23, 26.5
226 PRINT ''200''
227 LOCATE 2, 1
228 PRINT ''Gewicht in g''
229 LOCATE 3.25, 1
```

```
230 PRINT '15'
231 LOCATE 9.5, 1
232 PRINT '10'
233 LOCATE 16, 1
234 PRINT '5'
235
236 FOR I% = 1 TO 29
237 GOSUB xyScala
238 NEXT I%
239
240 FOR h% = 1 TO d% STEP 1
241 INPUT 'Gewicht in g'; gr!
242 tx% = h% + 10
243 gy! = 172.5 - gr! * 10
244 PSET (tx%, gy!)
245 NEXT h%
246
247 END
248
249
250 xyScala:
251 'Einzeichnen der KOS-Einteilung
252 a% = (172.5 - 10 * I%)
253 PSET (9, a%)
254 b% = (10 + 10 * I%)
255 PSET (b%, 173)
256 RETURN
257
258
259
260
261 Ende:
262 BEEP
263 CLS
264 LOCATE 15, 35
265 PRINT 'This is the end!''
266 END
267 'Programmende
268
269 SUB fenster (lo1
270 '* Zeichnen eines Fensters
271
272 'lokale Hilfsvariable
```

```
273 DIM I%
274 DIM fuell$ 'Zeichenkette zur Speicherung der Füllzeichen
275
276 'fuell$ mit linker Fensterbegrenzung bestücken
277 fuell$ = MID$(art$, 4, 1)
278
279 'fuell$ mit Füllzeichen bestücken
280 FOR I% = 1 TO ru2% - lo2% - 1
281 fuell$ = fuell$ + MID$(art$, 5, 1)
282 NEXT I%
283
284 'fuell$ mit rechter Fensterbegrenzung bestücken
285 fuell$ = fuell$ + MID$(art$, 6, 1)
286 'linke obere Ecke positionieren
287 LOCATE lo1%, lo2%
288 PRINT MID$(art$, 1, 1);
289
290 'oberen strich ausgeben
291 FOR I% = lo2% + 1 TO ru2% - 1
292 PRINT MID$(art$, 2, 1);
293 NEXT I%
294
295 'rechte obere Ecke ausgeben
296 PRINT MID$(art$, 3, 1);
297
298 'senkrechte Linie ziehen und Füllstriche ausgeben
299 FOR I% = 1 TO ru1% - lo1% - 1
300 'Positionieren
301 LOCATE lo1% + I%, lo2%
302 PRINT fuell$;
303 NEXT I%
304
305 'auf die linke untere Ecke positionieren
306 LOCATE ru1%, lo2%
307 'linke untere Ecke ausgeben
308 PRINT MID$(art$, 7, 1);
309
310 'unteren Strich ausgeben
311 FOR I% = lo2% + 1 TO ru2% - 1
312 PRINT MID$(art$, 8, 1);
313 NEXT I%
314
315 'rechte untere Ecke ausgeben
```



```
316 PRINT MID$(art$, 9, 1)
317 'fertig
318
319
320 END SUB
```

Literaturverzeichnis

- Aizu, K. (1969). Possible species of “ferroelastic” crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals. *J. Phys. Soc. Jap.*, 27:706–716.
- Aizu, K. (1970). Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals. *Phys. Rev.*, B 2:754–772.
- Anton Paar (1996). *MHT-10 Mikrohärtetester mit Videomeßeinrichtung, Betriebsanleitung*. Paar Physica, Anton Paar GmbH, Kärtner Straße 322, A-8054 Graz.
- Appendino, P., Montorsi, M., und Vallino, M. (1976). The niobium oxide-potassium metaniobate system. *Annali di Chimica*, 66:417–427.
- Beh, C. Y., Chong, T. C., Kumagai, H., und Hirano, M. (1997). Top seeded solution growth of Rb-doped KNbO₃ single crystals. *J. Cryst. Growth*, 171:501–505.
- Bond, W. L. (1960). Precision lattice constant determination. *Acta Cryst.*, 13:814.
- Bratton, R. J. und Tien, T. Y. (1967). Phase transitions in the system BaTiO₃-KNbO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50:90–93.
- Buerger, M. J. (1951). *Crystallographic aspects of phase transitions. In: Phase transformations in solids*. John Wiley & Sons, New York.
- Burianek, M. (1998). *Einkristallzüchtung und Charakterisierung der peritektisch schmelzenden Verbindung Bi₂₄B₂O₃₉ (Bor – Sillenit)*. Doktorarbeit, Universität zu Köln.
- Buse, K., Hesse, H., VanStevendaal, U., Loheide, S., Sabbert, D., und Krätzig, E. (1994). Photorefractive properties of ruthenium-doped potassium niobate. *Appl. Phys.*, A 59:563–567.
- Busse, L. E., Goldberg, L., Surette, M. R., und Mizel, G. (1993). Absorption losses in MgO-doped potassium niobate. *J. Appl. Phys.*, 75:1102–1110.
- Comès, R., Lambert, M., und Guinier, A. (1970). Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques). *Acta Cryst.*, A 26:244–254.

- Currat, R., Comés, R., Dorner, B., und Wiesendanger, E. (1974). Inelastic neutron scattering in orthorhombic KNbO_3 . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7:2521–2539.
- DeMathan, N., Prouzett, E., Husson, E., und Dexpert, H. (1993). A low-temperature extended X-ray absorption study of the local order in simple and complex perovskites: I. potassium niobate. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5:1261–1270.
- Ding, Y., Zhang, Z. G., Eichler, H. J., Shen, D. Z., Ma, X. Y., und Chen, J. Y. (1995). Mirrorless self-pumped phase conjugation in $\text{KNbO}_3\text{:Mn}$ and $\text{KNbO}_3\text{:Co}$. *Optics Letters*, 20:686–688.
- Dmitriev, V. G., Gurzadyan, G. G., und Nikogosyan, D. N. (1997). *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Dove, M. T. (1997). Theory of displacive phase transitions in minerals. *Am. Mineralogist*, 82:213–244.
- Durugkar, P. D. und Kaptal, A. G. (1996). Growth and characterization of pure, and doped crystals of potassium niobate. *J. Cryst. Growth*, 162:161–166.
- D'yakov, V. A., Zvirgds, Y. A., Kaposinsch, P. P., und Zwirgde, Y. V. (1982). *Latvijas PSR Zinat. Akad. Vestis Fiz. Teh. Zinat Ser.*, 2:36–39.
- Egerton, L. und Dillon, D. M. (1959). Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42:438–442.
- Ehrenfest, P. (1933). Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinne, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials. *Proc. Kon. Amsterdam Acad.*, 36:153–171.
- Ewart, M., Ryf, R., Medrano, C., Wüest, H., Zgonik, M., und Günter, P. (1997). High photorefractive sensitivity at 860 nm in reduced rhodium doped KNbO_3 . *Optics Letters*, internet.
- Exner, M., Donnerberg, H., Catlow, C. R. A., und Schirmer, O. F. (1995). Computer simulations of defects in KTaO_3 . *Phys. Rev*, 52:3930–39940.
- Fissel, A. und Schenk, M. (1992). Deformation characteristics and real structure around indents on $\{111\}_A$ -surfaces of II-VI solid solutions. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 3:147–156.
- Flückiger, U. und Arend, H. (1978). On the preparation of pure, doped and reduced KNbO_3 single crystals. *J. Cryst. Growth*, 43:406–416.
- Fontana, M. D., Ridah, A., Kugel, G. E., und Carabatos-Nedelec, C. (1988). The intrinsic central peak at the structural phase transitions in KNbO_3 . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21:5853–5879.

- Fousek, J. und Janovec, V. (1969). The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals. *J. Appl. Phys.*, 40:135–142.
- Fukuda, T., Hirano, H., Uematsu, Y., und Ito, T. (1974). Dielectric constant of orthorhombic KNbO_3 single domain crystal. *Japan. J. Appl. Phys.*, 13:1021–1022.
- Fukuda, T. und Uematsu, Y. (1972). Preparation of KNbO_3 single crystal for optical applications. *Jap. J. Applied Physics*, 11:163–169.
- Gaffar, M. A., Koptsik, V. A., und Yanovskii, V. K. (1976). Growth of potassium niobate crystals of optical quality from solution in the melt. *Soviet Physics-Crystallographie*, 21:353–354.
- Garn, P. D. und Flaschen, S. S. (1957). *Anal. Chem.*, 29:275.
- Gäumann, A. (1966). Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm. *Chimia*, 20:82–88.
- Gerthsen, C., Kneser, H. O., und Vogel, H. (1989). *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Granzow, T. (1999). *Dynamik und Pinning der ferroelektrischen Domänen im Relaxor-Ferroelektrikum $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$* . Diplomarbeit, Universität zu Köln.
- Haussühl, S. (1983). *Kristallphysik*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Hazen, R. M. (1988). Perovskite. *Spektrum der Wissenschaft*, 8:42–50.
- Hesse, H. (2000). *persönliche Mitteilung*.
- Hewat, A. W. (1973). Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhomboedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder refinement of the structure. *J. Phys. C Solid State Physics*, 6:2559–2571.
- Holleman, A. F. und Wiberg, E. (1985). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- Holtmann, L., Buse, K., Kuper, G., Groll, A., Hesse, H., und Krätzig, E. (1991). Photoconductivity and light-induced absorption in $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$. *Appl. Phys. A*, 53:81–86.
- Hulliger, J., Gutmann, R., und Wüest, H. (1993). Growth of large size KNbO_3 crystals and epitaxial layers of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *J. Cryst. Growth*, 128:897–902.
- Hurst, J. J. und Linz, A. (1971). Crystal growth and neutron characterization of potassium niobate. *Mat. Res. Bull.*, 6:163–168.
- Ilangoan, R., Balakumar, S., und Subramanian, C. (1999). Growth and characterisation of KNbO_2 single crystals. *Material Science and Technology*, 15:132–136.

- Irlé, E. (1989). *Untersuchungen an ternären und quaternären Niobat- und Tantalat-Systemen*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück.
- Janovec, V. (1972). Group analysis of domains and domain pairs. *Czech. J. Phys.*, B 22:974–994.
- Jona, F. und Shirane, G. (1962). *Ferroelectric crystals*. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris.
- Kittel, C. (1993). *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- Kotomin, E. A., Eglitis, R. I., Postnikov, A. V., Borstel, G., und Christensen, N. E. (1999). First-principle and semiempirical calculations for bound-hole polarons in KNbO_3 . *Phys. Rev. B*, 60:1–5.
- Landolt-Börnstein (1982). *Group III: Crystals and solid state physics. New Series 16: Ferroelectrics and related substances: Oxides*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Lian, L., Chong, T. C., Kumagai, H., Hirano, M., Taijing, C., und Ng, S. C. (1996). Temperature evolution of domains in potassium niobate single crystals. *J. Appl. Phys.*, 80:376–381.
- Lines, M. E. und Glass, A. M. (1977). *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, Oxford.
- Matthes, S. (1990). *Mineralogie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest.
- Medrano, C., Zgonik, M., Sonderer, N., Beyeler, C., Krucker, S., Seglins, J., Wüest, H., und Günter, P. (1994). Photorefractive effect in Cu- and Ni-doped KNbO_3 in the visible and near infrared. *J. Appl. Phys.*, 76:5640–5645.
- Meyer, R. J. (1970). *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.
- Miller, C. E. (1958). Method for growing single crystals of potassium niobate. *J. Appl. Phys.*, 29:233–234.
- Mizell, G. J., Fay, W. R., und Shimoji, Y. (1988). Advances in the production of KNbO_3 crystals. *SPIE Ceramics and inorganic crystals for optics, electro-optics and nonlinear conversion*, 968:88–92.
- Mott, B. W. (1957). *Die Mikrohärtprüfung*. Berliner Union, Stuttgart.

- Perry, C. H., Hayes, R. R., und Tornberg, N. E. (1976). Ferroelectric soft modes and antiresonance behavior in $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ mixed crystals. In Balkanki, M., Leite, R. C. C., und Porto, S. P. S., editors, *Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids (Campinas 1975)*, pages 812–816, Flammarion Sciences, Paris.
- Possenriede, E., Hellermann, B., und Schirmer, O. F. (1988). O-trapped holes in acceptor doped KNbO_3 . *Solid State Communications*, 65:31–33.
- Quittet, A. M., Bell, M., Krauzmann, M., und Raccach, P. M. (1976). Anomalous scattering and asymmetrical line shapes in raman spectra of orthorhombic KNbO_3 . *Phys. Rev. B*, 14:5068–5072.
- Reisman, A. und Holtzberg, F. (1955). Phase equilibria in the system $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ by the method of differential thermal analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:2115–2119.
- Riehemann, S., von Bally, G., Sturmman, B. I., und Odoulov, S. G. (1997). Reflection holograms in iron-doped lithium niobate. *Appl. Phys.*, B65:535–539.
- Roth, R. S., Parker, H. S., Brower, W. S., und Minor, D. B. (1974). Techn. report cr 134599. Technical report, NASA.
- Rytz, D. (2000). *persönliche Mitteilung*.
- Sapriel, J. (1975). Domain-wall orientations in ferroelastics. *Phys. Rev.*, B 12:5128–5140.
- Schlarb, U. und Betzler, K. (1993). Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit. *Phys. Rev.*, B48:15613–15620.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32:751–758.
- Shen, D. Z. (1986). On the preparation of large, single domain KNbO_3 crystals. *Mat. Res. Bull.*, 21:1375–1382.
- Shen, D. Z. (1990). Recent developments in the growth and nonlinear optical applications of KNbO_3 crystals. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 20:161–174.
- Shternberg, A. A., Lapske, Y. E., und Kuznetsov, V. A. (1968). Hydrothermal synthesis of potassium niobate and potassium tantalate. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 12:838–839.
- Shuvaeva, V. A. und Antipin, M. Y. (1995). Structural disorder in KNbO_3 crystal from x-ray diffraction and EXAFS spectroscopy. *Cryst. Reports*, 40:466–471.
- Shuvaeva, V. A., Yanagi, K., Yagi, K., Sakaue, E., und Terauchi, H. (1998). Local structure and nature of phase transitions in KNbO_3 . *Solid State Com.*, 106:335–339.

- Tien, T.-Y., Subbarao, E. C., und Hrizo, J. (1962). Ferroelectric phase transitions in the system $\text{PbTiO}_3\text{-KNbO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45:572–575.
- Timofeeva, V. A. und Popova, A. S. (1962). Some peculiarities of growth of single crystals of potassium niobate and tantalate. *Soviet Physics-Crystallographie*, 7:233–236.
- Triebwasser, S. (1959). Study of ferroelectric transitions of solid-solution single crystals of $\text{KNbO}_3 - \text{KTaO}_3$. *Physical Review*, 114:63–70.
- Tsukioka, M., Nagata, E., Ehara, S., und Tanaka, J. (1986). On optical absorption in semiconducting $\text{KTa}_{0.87}\text{Nb}_{0.13}\text{O}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 25:918–919.
- Uematsu, Y. (1974). Nonlinear optical properties of KNbO_3 single crystal in the orthorhombic phase. *Japan. J. Appl. Phys.*, 13:1362–1368.
- Varnhorst, T., Schirmer, O. F., und Hesse, H. (1991). Blue coloration of KNbO_3 caused by scattering. *J. Cryst. Growth*, 108:429–432.
- Wang, W., Zou, Q., und Geng, Z. (1987). Investigation of the colour of KNbO_3 single crystals grown by the radio-frequency heating czochralski technique. *J. Cryst. Growth*, 83:62–68.
- Weber, M., VanStevendaal, U., Buse, K., Zhang, Z. G., Yin, A. M., Fu, P. M., Ding, Y., und Eichler, H. J. (1996). Light-induced charge transport properties of potassium niobate crystals doped with nickel. *Phys. State Sol., A* 156:433–439.
- Weirauch, D. F. und Tennerly, V. J. (1967). Electric, x-ray and thermal expansion studies in the system $\text{KNbO}_3\text{-AgNbO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50:671–672.
- Wirth, V. (1999). *Temperaturabhängige elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen an Kristallen mit ferroischen Phasenumwandlungen*. Doktorarbeit, Universität zu Köln.
- Wolf, D. (2001). *Die Bestimmung von solaren Häufigkeiten von Phosphor und Titan und die chemische Zusammensetzung von Stein-Meteoriten*. Doktorarbeit, Universität zu Köln.
- Xing, W., Looser, H., Wüest, H., und Arend, H. (1986). Progress in KNbO_3 crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 78:431–437.
- Xue, D. und Zhang, S. (1997). Comparison of non-linear optical susceptibilities of KNbO_3 and LiNbO_3 . *J. Phys. Chem. Solids*, 58:1399–1402.
- Yanovskii, V. K. (1984). Phase transitions and properties of doped KNbO_3 crystals. *Phys. Status Solidi, A* 81:399–406.
- Zeng, H. C., Chong, T. C., Lim, L. C., Kumagai, H., und Hirano, M. (1996). Effects of meniscus on the directional growth of potassium niobate single crystals. *J. Cryst. Growth*, 160:289–295.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg danke ich für die Vergabe des interessanten Themas und die unermüdlichen Betreuung dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. L. Bohatý bedanke ich mich für das Interesse am Fortgang dieser Arbeit, die stete Diskussionsbereitschaft und die Tips zur Präparation.

Für die technische Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen im Bereich der Züchtung bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Burianek. Frau Dr. P. Becker danke ich für die Anleitung bei der Bedienung der thermoanalytischen Geräte und die Diskussion der Ergebnisse. Herrn Dipl.-Min. C. Poetsch gilt mein Dank für die Durchführung der Pulver-SHG-Messungen. Bei Frau Dr. C. Wickleder aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln möchte ich mich ganz herzlich für die Absorptionsmessung und die Hilfestellung bei deren Interpretation bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen Herrn Dr. P. Held, Herrn Dr. H. Hellwig, Herrn Dipl.-Min. J. Stade und Herrn Dr. V. Wirth, die durch Diskussionen, Ratschläge und vorallem Ermutigungen in Computerdingen nicht unwesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Dipl.-Phys. U. Dörfler und Herrn Dipl.-Phys. T. Granzow aus der Arbeitsgruppe Woike danke ich herzlich für die Hilfe bei den Polungsversuchen. Bei Herrn Dipl.-Min. D. Wolf aus dem Instiut für Mineralogie und Geochemie der Universität zu Köln bedanke ich mich für die Durchführung der RFA-Messungen und die vielen anregenden Diskussionen.

Der Labormannschaft, Frau M. Möllering, Frau H. Sandler und Frau S. Seidel, und der Mineralogen-Werkstatt danke ich ebenfalls herzlich.

Allen Kollegen der beiden Kölner Institute danke ich für das gute Betriebsklima und die reibungslose Zusammenarbeit.

Herrn Dr. B. O. Hildmann danke ich für die vielen Stunden im DLR Köln-Porz und die Durchführung der hochauflösenden Röntgenmessungen.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. R. Krause-Rehberg und seine Arbeitsgruppe aus dem Fachbereich Physik der Universität Halle für die PAS-Messungen.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. H. Kirmse, Frau Dr. I. Hähnert und Herrn Sölle aus der AG Kristallographie des Instituts für Physik der Humboldt Universität zu Berlin für die Messungen am Elektronenmikroskop und die Präparation einiger Proben.

Herrn Dr. H. Hesse aus dem Fachbereich Physik der Universität Osnabrück und Herrn Dr. D. Rytz von der Fa. FEE in Idar-Oberstein bin ich ganz besonders zu Dank verpflichtet, durch die Arbeitsbesuche, die Diskussionen über die Züchtung von KNbO_3 und die Bereitstellung von Keimmaterial ist diese Arbeit in vielen Bereichen erst möglich geworden.

Bei meinen Eltern, meiner Großtante, meinem Lebensgefährten Herrn W. Mettendorff, Frau Dipl.-Geol. S. Aarburg, Frau S. van Raay, Herrn Dipl.-Geol. V. Schillak, Herrn C. Schusters und Herrn Dipl.-Min. F. Weiser bedanke ich mich ganz herzlich für die Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit und auch für gelegentliche Ablenkung.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit -einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie -abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen- noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Mühlberg betreut worden.

Teilpublikationen:

Thöne, A., Hildmann, B. O., Mühlberg, M.
Einfluß von Dotierungen auf Phasenumwandlungen insbesondere im KNbO_3
Z. Kristallogr. Suppl. 16 (1999) 117

Thöne, A., Hildmann, B. O., Mühlberg, M.
Untersuchung der Domänenstruktur im KNbO_3 mittels HRXRD
Z. Kristallogr. Suppl. 17 (2000) 218

Thöne, A., Hildmann, B. O., Mühlberg, M.
Domain Structure in as-grown $\text{KNbO}_3:\text{Ti}$ analysed by HRXRD
eingereicht bei Journal of Applied Crystallography

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit, die im Rahmen des Graduiertenkollegs *Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien* gefördert wurde, wurde der Einfluß von **Dotierungen** auf

- die Einkristallzüchtung,
- die strukturelle Perfektion sowie Defekte,
- die Phasenumwandlungen
- und kristallphysikalischen Eigenschaften

des KNbO_3 bestimmt.

Dazu wurden große dotierte und undotierte KNbO_3 -Einkristalle (ca. $3,4 \text{ cm}^3$ bis 18 g) gezüchtet. Viele dieser Kristalle waren von guter Qualität, sie waren transparent und hatten nur wenige Risse. Als Dotierungen wurden Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{6+} , Sb^{5+} und Ta^{5+} eingesetzt. Die besten Kristalle konnten mit Ti^{4+} als Dotierung gezüchtet werden. Die in der Literatur beschriebene Beobachtung, daß zuerst gezüchtete undotierte Kristalle eine Blaufärbung aufweisen, konnte auch hier gemacht werden. Mit Ti^{4+} -dotierte Kristalle weisen diese Färbung nicht auf, zudem wachsen sie schneller und problemloser an den Keimkristall an als undotierte.

Versuche Im Rahmen der Züchtungsversuche wurde im System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ der Bereich von 47,5 bis 60 mol% K_2O thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für den peritektischen Punkt (53,7 mol% K_2O) erscheint allerdings zu hoch.

Die aus den Züchtungsversuchen erhaltenen Kristalle wurden thermoanalytisch auf eine Änderung der Phasenumwandlungstemperatur untersucht. Dabei zeigte sich bei allen Proben eine Abnahme dieser Temperatur und bei den Titan-dotierten Kristallen offenbarte sich eine lineare Abhängigkeit von der Ti^{4+} -Konzentration.

Mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung konnte die Domänenstruktur eines Titan-dotierten Kristalles aufgeklärt werden.

Die Mikrohärteprüfung zeigt bei den Titan-dotierten Kristallen einen Anstieg der Härte um ca. 0,04% pro ppm.

In den umfangreichen Vorversuchen zur Einkristallzüchtung wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente auf ihr Dotierungsverhalten im Kaliumniobat überprüft. Dabei zeigte sich, daß alle Elemente, die auf der Niobposition eingebaut werden sollten, den Habitus der Kristalle nicht beeinflussen. Es entstanden Kristallite mit dem typischen kubischen Aussehen. Auf die Farbe der Kristallite haben die Dotierungen hingegen einen großen Einfluß: die meisten führen zu einer Verstärkung der Blaufärbung, die auch die undotierten Kristalle zeigen. Die Elemente, die auf der Kaliumposition eingebaut werden sollten und eine Ladung besaßen, die größer als einfach positiv war, beeinflussten den Kristallithabitus massiv: Die Proben waren nadelig oder wirkten zum Teil amorph. Der Versuch Ag^+ in die Proben einzubringen dagegen war erfolgreich.

Es wurden verschiedene Meßmethoden angewandt um den Grund für die Blaufärbung zu finden. Alle Untersuchungen weisen auf einen Intervalence-Charge-Transfer-Übergang von $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ als Ursache hin.

Abstract

This work which was supported by Graduiertenkolleg *Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien* investigated the influence of dopants on

- crystal growth,
 - structural perfection and defects,
 - phase transitions
 - and physical crystal properties
- of KNbO_3 .

Large doped and undoped KNbO_3 -single crystals (about $3,4 \text{ cm}^3$, up to 18 g) have been grown. Most of these crystals were of good quality, transparent and with few cracks. Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{6+} , Sb^{5+} and Ta^{5+} were used as dopants. Best growth results were achieved by using Ti^{4+} as dopant. The well known fact that first grown crystals show a blue coloration could be observed. Ti^{4+} -doped crystals do not show this coloration and revealed to have less difficulty in starting the growth process. Poling of these crystals was not possible.

The system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ was thermoanalytically re-investigated in the range $47,5 \text{ mol}\% \leq x \leq 60 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{O}$ to optimize the growth conditions. The found peritectic point (53,7 mol% K_2O) is to high.

The grown crystals were thermoanalytically investigated and a change in the phase transition temperature was found. This change depends linear on the titanium content of the samples, the temperature decreases between -0,004 and -0,034 K/ppm.

By using high resolution X-ray diffraction it was possible to analyse the domain structure of a titanium-doped single crystal.

Microhardness measurements show an increasing hardness of titanium-doped crystals (about 0,04% per ppm).

Many different doping elements were tested before starting any of the growth experiments.

The elements introduced on the niobium position did not change the habitus of the crystals, only characteristics such as color were visibly affected. Most of the dopants increased the blue coloration.

The elements introduced on the potassium position changed the habitus of the crystals: They became needle-like or even amorphous. Only Ag^+ as dopant led to cubic shaped crystals.

Different analytical methods were employed to find the reason for the blue coloration of the undoped crystals. The results of these measurements revealed that it is most likely due to the intervalence-charge-transfer-transitions of $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$.

Lebenslauf

Name: Andrea Thöne
Geburtsdatum: 22.09.71
Geburtsort: Düsseldorf
Mutter: Ursula Thöne geb. Larsen
Vater: Hans Lothar Heinrich Thöne
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1978 bis 1991 Gemeinschaftsgrundschule Vennhauser Allee/Düsseldorf
Marie-Curie-Gymnasium/Düsseldorf

Hochschulbildung

1991 bis 1998 Studium der Mineralogie an der Universität zu Köln
Jan. 1994 Diplom-Vorprüfung in Mineralogie
Jan. 1997 Diplom-Prüfung in Mineralogie
Feb. 1997 bis Jan. 1998 Diplomarbeit bei Prof. Bohatý mit dem Thema:
"Untersuchungen zur Kristallchemie des ternären
Bismutzinkborates $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ "
Apr. 1998 bis Jun. 2001 Doktorarbeit bei Prof. Mühlberg mit Titel:
"Einfluß von Dotierungen auf die Einkristallzüchtung und auf
ausgewählte Eigenschaften von KNbO_3 "

Berufstätigkeit

6/94-12/97 Studentische Hilfskraft der Universität zu Köln
4/98-6/00 Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft
(Graduierten Kolleg: *Klassifizierung von Phasenumwandlungen
kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer
Anomalien*)
7/00-6/01 Wissenschaftliche Hilfskraft der Universität zu Köln