

**Darstellung und Charakterisierung der
neuartigen tetragonalen Bronzen
 $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Barbara Joschko
aus Mannheim

Köln 2007

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

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kristallchemische Beschreibung der tetragonalen Bronzen	5
3	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)	9
3.1	Einkristallzüchtung	9
3.1.1	Züchtung von CBN nach dem Czochralski-Verfahren	9
3.1.2	Probleme bei der Kristallzüchtung und Kristalldefekte	13
3.1.2.1	Züchtung an der Einsatzgrenze der Pt-Tiegel	13
3.1.2.2	Blaufärbung der CBN-Kristalle	14
3.1.2.3	„Ghost seed“ und Versetzungen	14
3.1.2.4	Synchrotrontopographie	18
3.2	Phasenanalytische Untersuchungen im System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6	24
3.2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse an CBN-Einkristallen	24
3.2.2	Differenz-Thermoanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie an Sinterproben	32
3.3	Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften vom Ca-Gehalt	37
3.3.1	Bestimmung der Phasenübergangstemperatur	37
3.3.2	Bestimmung der Gitterkonstanten	40
3.3.3	Dichtebestimmung	44
3.3.4	Bestimmung der Brechwerte	46
3.4	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Kapazität	52
4	$\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN)	58
4.1	Phasenanalytische Untersuchungen	58
4.2	Züchtung von CSBN nach dem Czochralski-Verfahren	60
4.3	Röntgenfluoreszenzanalyse an CSBN-Einkristallen	62
4.4	Detektion des Phasenübergangs	64

5	Zusammenfassung	66
	Anhang	70
	Literaturverzeichnis	74
	Danksagung	79
	Kurzzusammenfassung	82
	Abstract	83
	Erklärung	84
	Lebenslauf	85

1 Einleitung

Ferroelektrische Kristalle finden bereits seit vielen Jahren Anwendung in der Technik, da sie u.a. folgende wichtige Eigenschaften aufweisen können.:

- Piezoelektrizität
- Pyroelektrizität
- sehr große dielektrische Konstanten
- elektrooptischer Effekt
- Photorefraktivität
- optische Frequenzverdopplung

Die Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes, bei dem eine Deformation des Kristalls zur Ausbildung von Ladungen führt, findet u.a. Anwendung bei der Detektion von Unwuchten an rotierenden Maschinenteilen (Sensor), als Zündelement im Feuerzeug oder als Schallempfänger in Mikrofonen und Tonabnehmern.

Der inverse piezoelektrischen Effekt, bei dem durch Anlegen einer elektrischen Spannung der Kristall deformiert wird, wird ausgenutzt zur Mikro- und Nanopositionierung (Rastersondenmikroskop), in Mikropumpen oder in Ultraschallgeneratoren zum Bohren, zur Zahnsteinentfernung oder in chirurgischen Instrumenten.

Eine Anwendung, die ebenfalls auf dem Piezoeffekt beruht und für die man einkristallines Material (LiNbO_3) benötigt, sind SAW- (Surface Acoustic Wave) Filter. Diese Bandpassfilter mit einer geringen Bandbreite von wenigen MHz finden vor allem in der mobilen Datenübertragung Anwendung.

Die zur technischen Anwendung des Piezoeffektes am häufigsten benutzte Substanz ist die PZT-Keramik ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). Diese Substanz findet Anwendung in der Datenspeicherung und -verarbeitung in Form ferroelektrischer Direktzugriffsspeicher (ferroelectric random-access memory, FE-RAM). Hierbei wird die ferroelektrische Hysterese ausgenutzt: Auch nach Abschalten des polarisierenden Feldes behalten ferroelektrische Substanzen einen Teil der Polarisation bei (Remanenz). Der Inhalt der Speicherzellen bleibt hier (im Gegensatz zu herkömmlichen elektrischen RAMs) auch ohne Stromversorgung erhalten. Die Bits bestehen hier aus Bereichen von positiver oder negativer Polarisation.

Die hohen dielektrischen Konstanten der Ferroelektrika von 100 bis einige 1000 (im Bereich des ferroelektrischen Phasenübergangs) ermöglichen die Anwendung als kleinste Kondensatoren mit hoher Kapazität in D-RAM-Speicherzellen.

Der pyroelektrische Effekt (Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation) wird in Infrarotdetektoren ausgenutzt (LiNbO_3 , LiTaO_3).

In photorefraktiven Kristallen führt eine Bestrahlung mit Laserlicht zu einer Ladungsumverteilung. Es bauen sich Raumladungsfelder auf, die über den elektrooptischen Effekt den Brechungsindex modulieren.

Für die Anwendung als holographische Datenspeicher werden photorefraktive Einkristalle höchster Qualität benötigt. Bei der holographischen Datenspeicherung werden zwei kohärente Laserstrahlen im photorefraktiven Speichermaterial zur Interferenz gebracht. Einer der beiden Strahlen trägt durch Reflektion an dem zu speichernden Objekt die Information (Objektstrahl), der zweite Strahl dient der Referenz. Das Interferenzbild, ein Muster aus dunklen und hellen Bereichen, wird im Kristall in Form von Brechwertänderungen (Photorefraktivität) gespeichert (Hologramm). Durch Beleuchtung des Hologramms mit der Referenzwelle kann das Objekt rekonstruiert werden. Durch Ausnutzung des gesamten Volumens des Kristalls kann die Speicherkapazität stark erhöht werden (LiNbO_3 , LiTaO_3).

Die Verdopplung der Frequenz eines in einen Kristall einfallenden Laserstrahls findet Anwendung z.B. im grünen Laser-Pointer. Aus der Infrarotstrahlung eines Nd:YVO₄- oder eines Nd:YAG-Lasers entsteht in einem Kaliumtitanylphosphat-Kristall (KTP) grünes Licht.

Die Vertreter der tetragonalen Bronzen, die ebenfalls der Gruppe der Ferroelektrika angehören, besitzen sehr hohe dielektrische, piezoelektrische und elektromechanische Kopplungs-Koeffizienten. [Neurgaonkar et al., 1984]. Die tetragonale Bronze $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) findet bereits Anwendung in pyroelektrischen Detektoren und in holographischen Datenspeichern [Lines / Glass, 1977] und [Xu, 1991]. Die Phasenübergangstemperatur, bei der die kongruent schmelzende Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-61) von der ferroelektrischen in die paraelektrische Phase übergeht, liegt jedoch mit ca. 80° C [David et al., 2004] relativ niedrig, was die Anwendbarkeit als optische und elektronische Bauteile bei höheren Temperaturen einschränkt.

Die ersten Untersuchungen der tetragonalen Bronze $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x \approx 0,2 \dots 0,4$) (CBN) fanden am Ende der 50er Jahre statt. Die Autoren [Smolenskii et al., 1959; Ismailzade, 1960] untersuchten an Sinterproben verschiedener Zusammensetzung die Phasenübergangstemperatur mittels temperaturabhängiger Messungen der dielektrischen Permeabilität und mittels temperaturabhängiger Bestimmung der Gitterkonstanten. Insbesondere die temperaturabhängigen Messungen der dielektrischen Permeabilität brachten den ferroelektrischen Charakter des Phasenübergangs zutage.

Es ist wahrscheinlich Problemen bei der Einkristallzüchtung zuzuschreiben, dass das Interesse an CBN verloren ging. Erst im Jahr 2002, nachdem im hiesigen Institut für Kristallographie (Universität zu Köln) die Züchtung eines großen, rissfreien $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Kristalls (CBN-28) gelang [Eber et al., 2002], wurde die Forschung an dieser interessanten Verbindung wieder aufgenommen. Auch am Einkristall offenbarte sich der ferroelektrische Charakter durch temperaturabhängige Kapazitätsmessungen. Insbesondere gelang erstmalig die Strukturbestimmung eines Kristalls [Eber et al., 2003] der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN-25), welche die Isotypie mit der bereits gut untersuchten tetragonalen Bronze $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x \approx 0,2 \dots 0,8$) (SBN) zeigte. In derselben Arbeit wurde der ferroelektrische Phasenübergang an einem Kristall der Zusammensetzung CBN-28 mittels temperaturabhängiger Messung der Doppelbrechung bei 265°C bestimmt. Diese Temperatur liegt um rund 180 K höher als die Phasenübergangstemperatur von SBN-61, was den Anwendungsbereich hin zu höheren Temperaturen stark erweitert. Die temperaturabhängige Messung der Doppelbrechung zeigte nach [Eber et al., 2003] einen relaxorartigen Charakter des ferroelektrischen Phasenübergangs im CBN.

In einer weiteren Arbeit [Lu et al., 2006] wurden in CBN-28 ferroelektrische Domänen mit einem typischen Durchmesser von 50-500 nm und in hoher Dichte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen.

Erste Messungen an gepolten Proben hinsichtlich der Größe des piezoelektrischen Koeffizienten d_{333} zeigen bei Raumtemperatur beachtliche Werte von ca. 55 pm/V [Ochrombel, 2006]. Inzwischen gelang auch die Abscheidung von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ als dünne Schichten mittels „pulsed laser deposition“ [Jia et al., 2006; Mi et al., 2006].

Bisher wurde in der Literatur [Eber et al., 2002; Song et al. 2005] lediglich die Züchtung großer CBN-Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ beschrieben, obwohl bereits lange bekannt war [Smolenskii et al., 1959; Ismailzade, 1960], dass sich das Existenzgebiet von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ von $x = 0,2$ bis $x = 0,4$ erstreckt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun erstmalig CBN-Einkristalle mit anderer Zusammensetzung nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet werden. Das Bestreben lag darin, mit Hilfe der gezüchteten Einkristalle die bisher unbekanntenen Phasenbeziehungen in dem binären System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 aufzuklären.

Da viele Eigenschaften (pyroelektrische-, piezoelektrische-, elektrooptische-, dielektrische Koeffizienten, Gitterkonstanten, Curie-Temperatur, Brechwerte, Dichte, u.s.w.) stark mit der chemischen Zusammensetzung des Kristalls variieren können, wäre es also wünschenswert, dass große Einkristalle mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zur Verfügung stehen.

Die CBN-Einkristalle, die bisher für Untersuchungen zur Verfügung standen, besaßen einen optisch stark gestörten Bereich, der den Umriss des Impfkristalls besitzt und sich durch den gesamten Kristall fortpflanzt. Dieser sogenannte „ghost seed“ macht sich zwischen gekreuzten Polarisatoren durch Spannungsdoppelbrechung (weiße und bunte Höfe) bemerkbar. Gerade für kristallographische Untersuchungen muss aber eine Spannungsdoppelbrechungsfreiheit der untersuchten Proben gewährleistet sein. In dieser Arbeit sollte deshalb die Natur des „ghost seed“ geklärt und ein Weg zur Züchtung optisch homogener, „ghost seed“ freier CBN-Einkristalle gefunden werden.

Über die Verbindung $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN) ist bisher sehr wenig bekannt [Kopylov *et al.*, 1982]. Die Autoren berichten über hohe elektrooptische Koeffizienten und einen breiten (diffusen) ferroelektrischen Phasenübergang, der mit zunehmendem Ba-Gehalt schmaler wird ohne jedoch nähere Angaben über die Züchtung der untersuchten Einkristalle zu machen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten deshalb erste Versuche zur Züchtung großer und optisch homogener CSBN-Einkristalle durchgeführt werden.

2 Kristallchemische Beschreibung der tetragonalen Bronzen

Der Name „tetragonale Bronze“ leitet sich ab von der metallisch glänzenden und elektrisch leitenden, nichtstöchiometrischen Wolframbronze Na_xWO_3 ($x = 0,32\dots 0,93$) [Evans, 1976; Bach und Liebertz, 1977]. Diese Verbindung kristallisiert in der Perowskitstruktur $\text{A}^{[12]}\text{B}^{[6]}\text{O}_3$. In dieser Struktur bilden die großen A-Kationen zusammen mit den Sauerstoff-Anionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die kleinen B-Kationen sitzen in den von den Sauerstoff-Atomen gebildeten Oktaeder-Lücken (**Abb. 2.1**).

Es gibt zahlreiche chemische Verbindungen, die in der Perowskit-Struktur kristallisieren. Bedingung hierfür ist, dass die Summe der Ladungen der A- und B-Kationen gleich 6 ist (► Ladungsneutralität) und, dass der A-Kationen-Radius vergleichbar ist mit dem Radius der Sauerstoff-Ionen (► dichteste Kugelpackung). Das B-Kation muss von seiner Größe her in die von den Sauerstoff-Atomen gebildeten Oktaederlücken passen.

Die (**Abb. 2.1**) zeigt die „ideale“, kubische Perowskitstruktur anhand der Verbindung SrTiO_3 . Die Struktur besteht aus $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern, die über alle Ecken mit benachbarten Oktaedern verknüpft sind. Die Sr-Atome besetzen die von den nächsten Sauerstoffnachbarn 12-fach koordinierten Lücken.

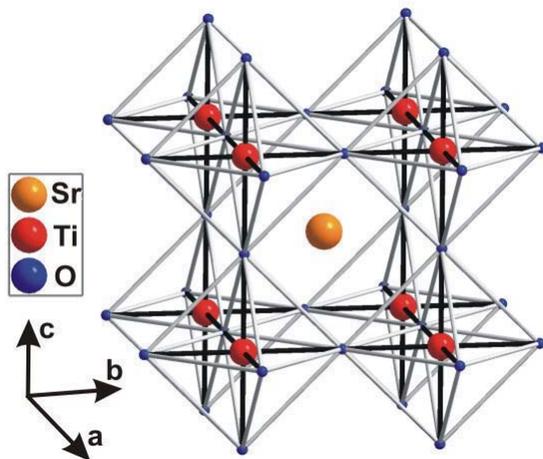


Abb. 2.1 Kristallstruktur von $\text{Sr}^{[12]}\text{Ti}^{[6]}\text{O}_3$ [Yamanaka et al. 2002; ICSD-Nr. 94573]

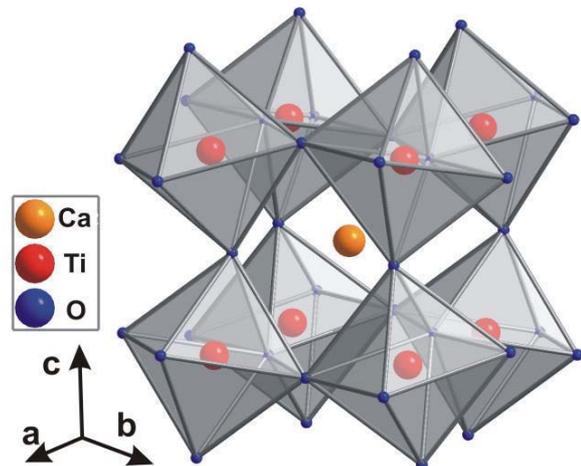


Abb. 2.2 Kristallstruktur von $\text{Ca}^{[12]}\text{Ti}^{[6]}\text{O}_3$ [Yamanaka et al. 2002; ICSD-Nr. 94568]

Namengebend für die Perowskit-Struktur ist das Mineral Perowskit (CaTiO_3) (**Abb. 2.2**). Diese Verbindung besitzt bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck allerdings keine kubische, sondern eine orthorhombische Symmetrie, da die Bindungswinkel der O-Ti-O-Bindungen nicht mehr (wie im idealen Perowskit) 180° betragen. Dies führt zu einer

Verkippung der $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder aus der (001)-Ebene heraus und zu einer Rotation der Oktaeder um die c-Achse [Yamanaka et al., 2002].

Die bei RT stabile Modifikation der Wolframbronze $\text{Na}_{0,74}\text{WO}_3$ ist tetragonal [Darlington et al., 2003; ICSD-Nr. 281377]. Wie oben bereits erwähnt besitzt $\text{Na}_{0,74}\text{WO}_3$ Perowskitstruktur. Die a- und c-Gitterkonstanten weichen nur geringfügig voneinander ab. Die Verkippung der $[\text{WO}_6]$ -Oktaeder aus (001) heraus, sowie die Drehung der Oktaeder um die c-Achse sind daher äußerst schwach ausgeprägt.

Anders als die Wolframbronzen enthalten die tetragonalen Bronzen meist kein Wolfram und sind nur schwach absorbierend. Ihre Zusammensetzung ist äußerst variabel und lässt sich mit folgender allgemeinen Formel beschreiben:



bzw.:



In der Struktur der tetragonalen Bronze existieren, wie in der Perowskitstruktur $[\text{RO}_6]$ -Oktaeder, die über alle Ecken mit benachbarten Oktaedern verknüpft sind (**Abb. 2.3** und **Abb. 2.4**). Dabei bilden sich Ringe aus jeweils 4, 5 und 3 Oktaedern (**Abb. 2.3**), die von den Kationen $\text{A}^{[12]}$, $\text{B}^{[15]}$ und $\text{C}^{[9]}$ besetzt werden.

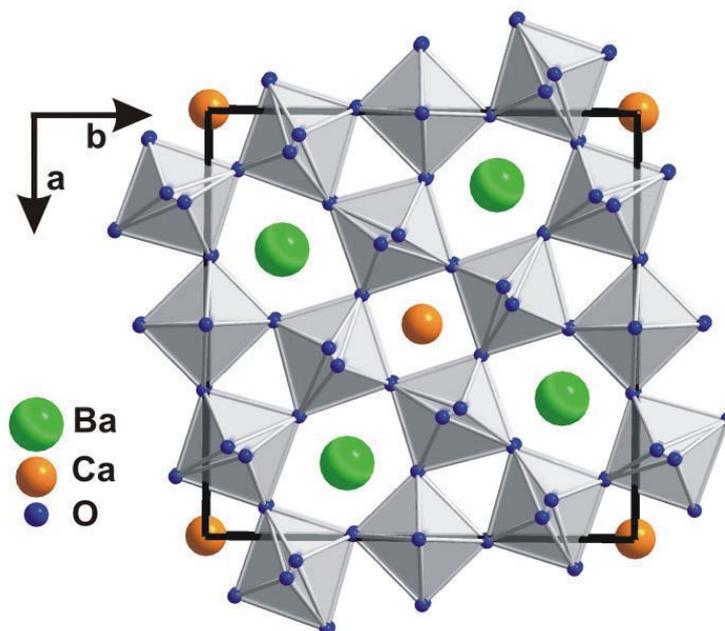


Abb. 2.3 Mögliche Positionen von Ba, Ca und O in der Kristallstruktur der tetragonalen Bronze $\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN-25); nach [Eber et al., 2003; ICSD-Nr. 96916]; Blick entlang der c-Achse

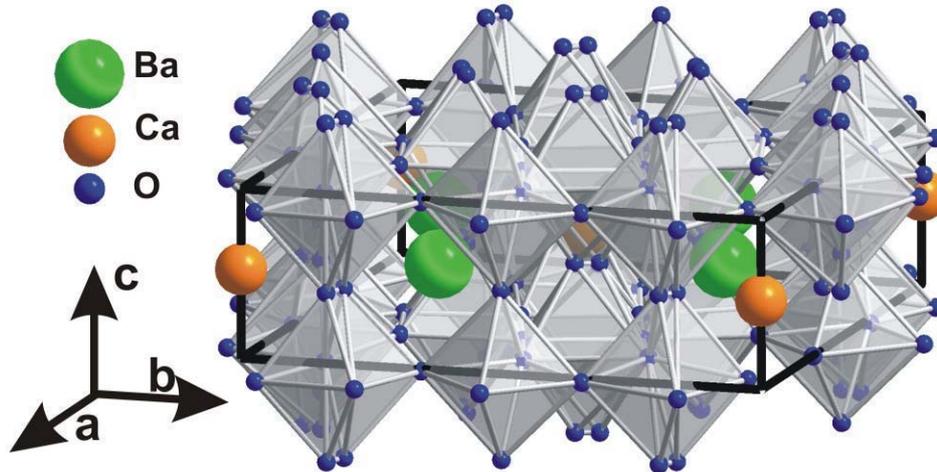


Abb. 2.4 Mögliche Positionen von Ba, Ca und O in der Kristallstruktur der tetragonalen Bronze $\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN-25); nach [Eßer et al., 2003; ICSD-Nr. 96916]; Aufspaltung der Sauerstoffpositionen in den Oktaedern

Position	Kationen
$A^{[12]}$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$ $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ $\text{SEE}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$
$B^{[15]}$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+$ $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ $\text{SEE}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$
$C^{[9]}$	Li^+, Na^+ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ Nb^{4+} Nb^{5+}
$R^{[6]}$	Li^+ $\text{Mg}^{2+}, \text{V}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ $\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ $\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{5+}$ $\text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$

Die Maximalwerte von x , y und z betragen entsprechend der jeweiligen Lückenzahl pro Elementarzelle: 2, 4 und 4 (für $Z = 1$).

Die Besetzungsmöglichkeiten der verschiedenen Lücken ist in **Tab. 2.1** dargestellt.

Tab. 2.1 Mögliche Besetzung der Kationenpositionen in der Struktur der tetragonalen Bronze $A_x^{[12]}B_y^{[15]}C_z^{[9]}R_{10}^{[6]}O_{30}$ nach [Eßer, 2002]: Auswahl aus [Bach et al., 1977; Ravez et al., 1976]

Nach dem Grad der Besetzung der drei zur Verfügung stehenden Lücken unterscheidet man [Bach et al., 1977] bei den tetragonalen Bronzen folgende Typen (**Tab. 2.2**):

Bronzetyp	Lückentyp	$A^{[12]}$	$B^{[15]}$	$C^{[9]}$	Beispiel
	Maximalbesetzung	2	4	4	
geschlossen		X	X	X	$K_2K_4Li_4Nb_{10}O_{30}$ (KLN)
teilgeschlossen		X	X	—	$Na_2Ba_4[-]_4Nb_{10}O_{30}$ (BNN)
offen	teilweise besetzt			—	$(Sr,Ba)_5[-]_4Nb_{10}O_{30}$ (SBN) $(Ca,Ba)_5[-]_4Nb_{10}O_{30}$ (CBN)

Tab. 2.2 Die drei Typen der tetragonalen Bronze $A_x^{[12]}B_y^{[15]}C_z^{[9]}R_{10}^{[6]}O_{30}$ nach [Eßer, 2002]

Die in dieser Arbeit untersuchte tetragonale Bronze $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN) besitzt die Raumgruppe $P4bm$ [Eßer et al., 2003] und ist isotyp mit der bereits gut untersuchten tetragonalen Bronze $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) (Tab. 2.2). Die kleineren Ca-Ionen besetzen ausschließlich die [12]-koordinierten Lücken der tetragonalen Bronze-Struktur, während im isotypen SBN die Sr-Ionen mit ihrer zwischen Ca^{2+} und Ba^{2+} liegenden Größe, sowohl die A- als auch die B-Positionen der tetragonalen Bronze-Struktur besetzen [Jamieson et al., 1968; Chernaya et al., 1998]. Die großen Ba-Ionen findet man, wie in der isotypen Verbindung SBN, ausschließlich in den größeren [15]-koordinierten Lücken.

In einigen $[NbO_6]$ -Oktaedern existieren aufgesplittete Sauerstoffpositionen um die zentrale Position der Oktaederspitze [Eßer et al., 2003]. Abb. 2.4 zeigt die beiden möglichen Sauerstoffpositionen: In den unteren Oktaedern besetzen die Sauerstoffe jeweils eine der beiden möglichen Lagen. In den darüber liegenden Oktaedern besetzen die Sauerstoffe die andere Lage. Dies führt zu der für die tetragonalen Bronzen typischen Oktaederverkippung und Verdoppelung der c-Achse.

Neueren Untersuchungen [Lu et al., 2006], mittels hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) und Elektronenbeugung zufolge, besitzen Kristalle der Zusammensetzung $Ca_{0,28}Ba_{0,72}Nb_2O_6$ eine inkommensurabel modulierte Struktur deren Ursprung in einer Rotation und Verkippung der $[NbO_6]$ -Oktaeder liegt. Auch im isotypen SBN existiert eine inkommensurable Modulation der Struktur, deren Ursprung ebenfalls in der Rotation und Verkippung der NbO_6 -Oktaeder liegt [Schaniel et al., 2004; Woike et al., 2003; Schneck et al., 1981].

Sowohl das Relaxorverhalten [David et al., 2004; Podlozhenov et al., 2006] (Kap. 3.4) als auch die inkommensurable Modulation der Kristallstruktur von SBN [Schaniel et al., 2004; Woike et al., 2003] steigen mit zunehmendem Sr-Gehalt in der [15]-koordinierten Lücke an.

3 Calcium-Barium-Niobat (CBN)

3.1 Einkristallzüchtung

Die erste Züchtung großer Einkristalle der Substanz $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) wurde von Herrn Dr. M. Burianek (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) durchgeführt [Eber et al., 2002]. Jedoch wurden hier, wie auch in einer späteren Arbeit [Song et al., 2005] lediglich Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gezüchtet, obwohl bereits bekannt war [Smolenskii et al., 1959; Ismailzade, 1960], dass sich das Existenzgebiet von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ von $x = 0,2$ bis $x = 0,4$ erstreckt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun erstmalig auch CBN-Einkristalle anderer Zusammensetzung nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet werden. Das Bestreben lag darin, mit Hilfe der gezüchteten Einkristalle die bisher unbekanntenen Phasenbeziehungen in dem binären System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 aufzuklären.

Ein weiterer Grund CBN-Kristalle verschiedener Zusammensetzung zu züchten lag darin, dass viele Eigenschaften (pyroelektrische-, piezoelektrische-, elektrooptische-, dielektrische Koeffizienten, Gitterkonstanten, Curie-Temperatur, Brechwerte, Dichte, u.s.w.) stark mit der chemischen Zusammensetzung des Kristalls variieren können. Die Kenntnis dieser Variationen kann den technischen Anwendungsbereich stark erweitern.

3.1.1 Züchtung nach dem Czochralski-Verfahren

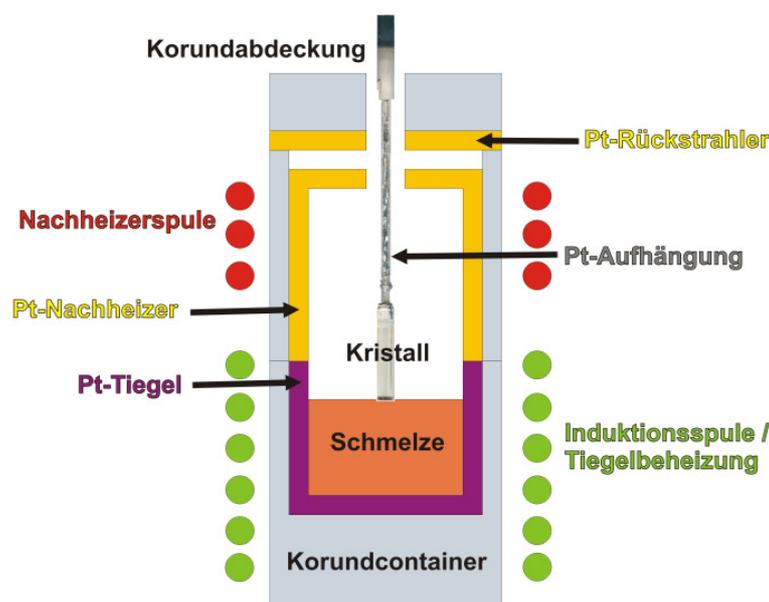


Abb. 3.1 Schematische Darstellung des Czochralski-Verfahrens mit Anpassungen an die Züchtung von CBN.

Abb. 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Züchtungsexperimente:

Der Platintiegel, der die Schmelze enthält, befindet sich (zur thermischen Isolierung) eingebettet in einem mit Korundkugeln angefüllten Korundcontainer. Dieser steht innerhalb einer Induktionsspule (**Abb. 3.2**), an welche eine Wechselspannung angelegt wird. Die Spule induziert Wechselströme im Pt-Tiegel, der dadurch aufgeheizt wird und die Ausgangssubstanz aufschmilzt.

Ein Impfkristall ist mit einer Pt-Aufhängung an einer Ziehstange befestigt. Der Impfkristall wird auf die Schmelze aufgesetzt und unter Rotation nach oben gezogen. Die an den Impfkristall kristallisierte Substanz wächst nicht in die Schmelze hinein, sondern ihre Wachstumsfront verläuft immer in Höhe der Schmelzoberfläche. Unter Beibehaltung der Ziehgeschwindigkeit wird durch eine Regelung der Temperatur (Regelung des Spulenstroms) der Durchmesser des wachsenden Kristalls konstant gehalten. Dies geschieht über eine Messung der Massenänderung des Kristalls pro Zeiteinheit während des Züchtungsprozesses: Der Korundcontainer befindet sich auf einer Waage, die das Messsignal liefert.

Die Nachheizerspule (**Abb. 3.2**) erwärmt den Pt-Nachheizer, damit der axiale Temperaturgradient so gering wie möglich gehalten wird.



Abb. 3.2 Rezipient der Czochralski-Anlage mit Induktionsspule (Tiegelbeheizung) und Nachheizerspule



Abb. 3.3 Czochralski-Anlage: CYBERSTAR
Typ: Oxypuller

Abb. 3.3 zeigt die Czochralski-Anlage: Links befindet sich der Rezipient mit der Ziehstange (Fa. CYBERSTAR; Typ: Oxypuller 05-03). Der blaue Schlauch stellt die Wasserversorgung zur Kühlung des Rezipienten sicher. In der Mitte des Bildes ist der Hochfrequenzgenerator

zu sehen. (Hüttinger TIG 20/100), welcher die Spule mit Wechselspannung versorgt. Rechts im Bild der **Abb. 3.3** befindet sich der Rechner zur automatischen und manuellen Steuerung der Anlage.

Die Ausgangssubstanzen BaCO_3 (gefällt rein, Merck), CaCO_3 (purum p.a., Fluka) und Nb_2O_5 (Single crystal grade, Starck) wurden zunächst drei Tage im Trockenschrank (bei 100°C) gelagert, um eventuell vorhandene Feuchtigkeit zu eliminieren. Es wurden ca. 200 g der Ausgangssubstanzen im Verhältnis der gewünschten Schmelzzusammensetzung eingewogen, 12 h bei 1000°C im Pt-Tiegel gesintert, im Achatmörser homogenisiert und danach bei 1400°C gesintert (Ofentyp: Nabertherm HAT 02/16). So konnte sichergestellt werden, dass die Reaktion



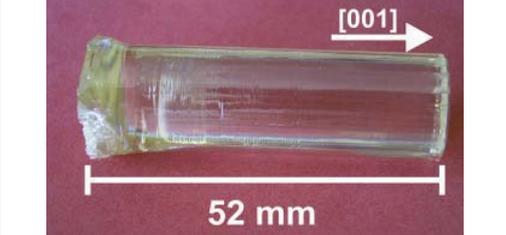
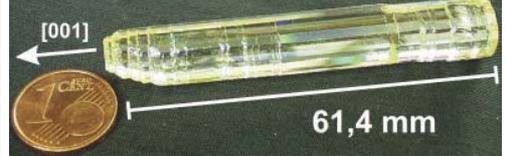
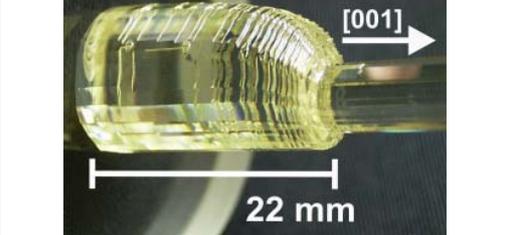
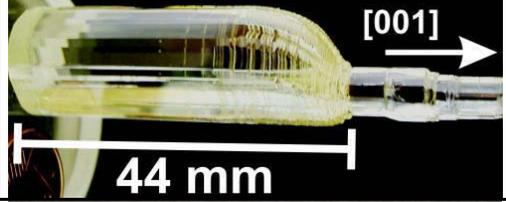
vollständig ablief.

In **Tab. 3.1** sind die für die Züchtung der Substanz $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,2 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,4$) wichtigen Parameter aufgelistet:

Tiegelmaterial	Pt (DPH); Ø: 40 mm; Wandstärke: 1,5 mm
Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen	$x_{\text{Ca}} = 0,22; 0,25; 0,28; 0,30; 0,35$
Masse der Ausgangsschmelze	$m_{\text{Schmelze}} \approx 200 \text{ g}$
Bereich der Schmelztemperaturen	$1465 - 1470^\circ\text{C}$
Arbeitsbereich des HF-Generators	16,8 kHz
Translationsrate	0,75 mm/h
Rotationsrate	20 min^{-1}
Abkühlrate nach Versuchende	20-30 K/h
geschätzter axialer Temperaturgradient	$\approx 10 - 20 \text{ K/cm}$ (durch Nachheizerspule und Pt-Nachheizer sowie Pt-Rückstrahler und Saphir-Einblickfenster)
Impfkristalle	CBN, Orientierung: [001], Ø: 3 – 4 mm
Länge der Kristalle	30 – 80 mm
Durchmesser der Kristalle	8 – 15 mm
Masse der Kristalle	20 – 60 g
Farbe der Kristalle	farblos
Vorhandene {hk0}-Formen	{210}, {110}, {100} und {310}

Tab. 3.1 Züchtungsparameter für $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,2 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,4$)

Die Züchtung der Kristalle wurde von Herrn Dr. M. Burianek (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) durchgeführt [Burianek et al., 2007]. Eine Auswahl der gezüchteten Kristalle ist in **Tab. 3.2** abgebildet. Es handelt sich dabei um diejenigen Kristalle, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Probe	Abbildung	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ x in Schmelze / Kristall*	Masse [g]	Durchmesser [mm]
CBN-25,7-1		0,22 / 0,257 (2)	20,9	10
CBN-25,7-2		0,22 / 0,257 (2)	47,9	15
CBN-27,0		0,25 / 0,270 (2)	23,8	10
CBN-27,9-1		0,28 / 0,279 (2)	18,0	12
CBN-27,9-2		0,28 / 0,279 (2)	41,3	15
CBN-28,8		0,30 / 0,288 (2)	34,6	12
CBN-31,1		0,35 / 0,311 (2)	21,1	10

Tab. 3.2 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben
*Kristallzusammensetzung siehe **Kap. 3.2.1**

3.1.2 Probleme bei der Kristallzuchtung und Kristalldefekte

3.1.2.1 Züchtung an der Einsatzgrenze der Pt-Tiegel

Aufgrund der hohen Schmelztemperatur von CBN ($\approx 1470\text{ °C}$) fand die Züchtung an der Einsatzgrenze der Pt-Tiegel (1600 °C [Wilke, Bohm 1988]) statt. Vom Tiegel stammendes Platin scheidet sich orientiert auf den sich oberhalb der Schmelze befindenden Flächen des wachsenden Kristalls ab. Auch auf dem Tiegeleinbettungsmaterial (Korundkugeln) und an der Innenwand des Korundcontainers scheidet sich ein Pt-Film ab, welcher allerdings mit einem Tuch abgerieben werden kann. Die Pt-Partikel auf den Kristallflächen lassen sich nur durch Abschleifen entfernen.

Als Transportmechanismus kommt die Bildung und Zersetzung von flüchtigem Platin(IV)-oxid gemäß $\text{Pt} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{PtO}_2$ infrage [Schäfer, 1962]. Das Aufwachsen von Platin erfolgt auf allen Kristallflächen, jedoch wachsen größere Pt-Kristallite nur auf {210} (**Abb. 3.4**).

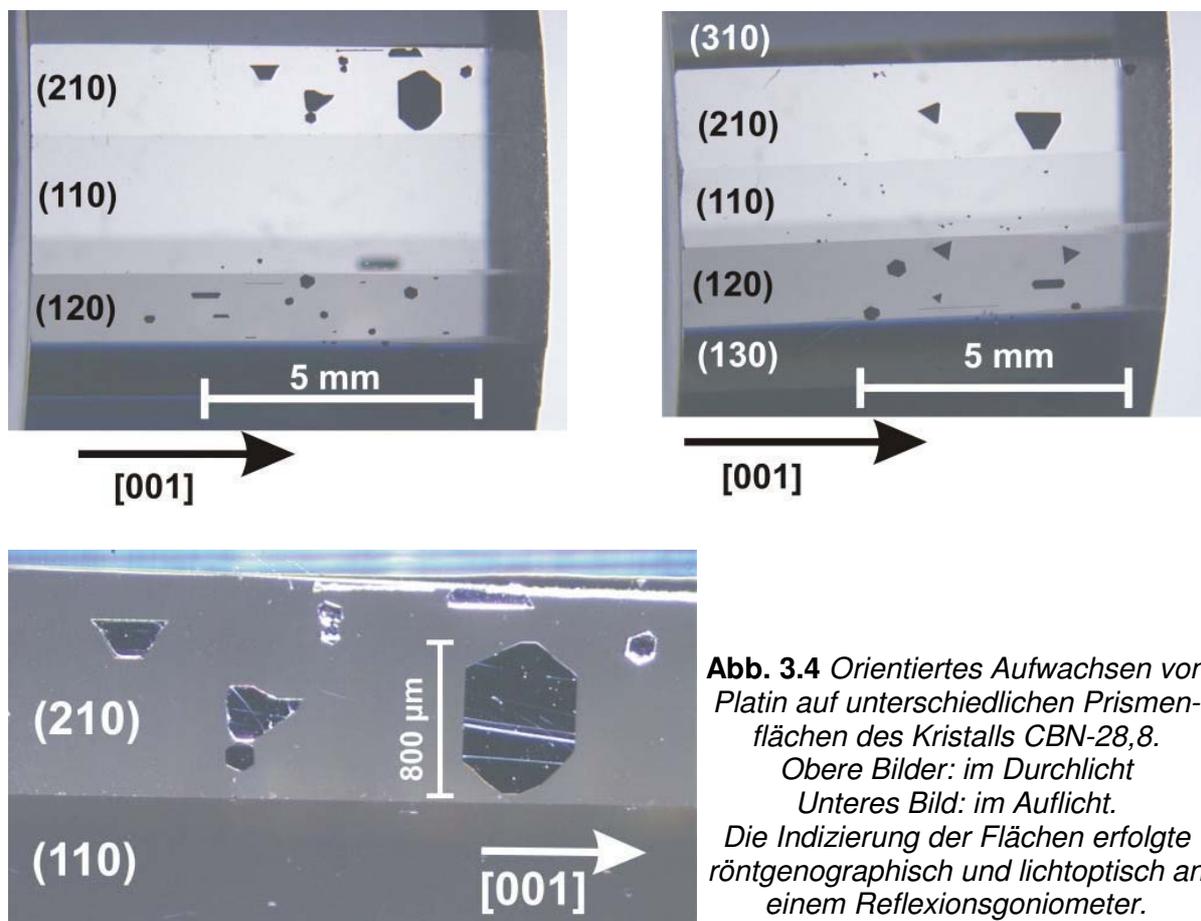


Abb. 3.4 Orientiertes Aufwachsen von Platin auf unterschiedlichen Prismenflächen des Kristalls CBN-28,8. Obere Bilder: im Durchlicht
Unteres Bild: im Auflicht.
Die Indizierung der Flächen erfolgte röntgenographisch und lichtoptisch an einem Reflexionsgoniometer.

Platin kristallisiert in der kubischen Punktsymmetriegruppe $4/m\bar{3}2/m$. Die Aufwuchsformen sind Dreiecke bzw. Sechsecke (Oktaederschnitte), d.h. $\{111\}_{\text{Pt}} \parallel \{hk0\}_{\text{CBN}}$. Die größten epitaktischen Abscheidungen befinden sich auf den Flächen $\{210\}$ und $\{100\}$ und erreichen Durchmesser bis zu einem Millimeter. Auf den Flächen $\{110\}$ und $\{310\}$ befinden sich Platinabscheidungen mit einem Durchmesser von nur 20 μm .

Auch von der isotypen Substanz $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) ist bekannt [Bohm et al., 1972], dass bei der Einkristallzüchtung aus Platintiegeln eine Epitaxie von Platinpartikeln auf $\{hk0\}$ stattfindet. Dabei erfolgt die bevorzugte Abscheidung auf einer bestimmten Fläche in Abhängigkeit vom Bariumgehalt der Kristalle.

3.1.2.2 Blaufärbung der CBN-Kristalle



Abb. 3.5 Durch hohe Abkühlrate undurchsichtig und dunkel gefärbter CBN-Kristall

Bei einer Abkühlung der Kristalle mit einer Rate >150 K/h erhält man blaue Kristalle (**Abb. 3.5**). Nach Tempern an Luft für 6 h bei 1000°C werden die Kristalle farblos und transparent.

Song [Song et al., 2005] erhält trotz langsamer Abkühlung (30 K/h) dunkle und undurchsichtige Kristalle von CBN-28 bei der Czochralski-Züchtung unter N_2 -Atmosphäre bei Verwendung von Ir als Tiegelmateriale. Nach Temperung in Luft werden die Kristalle gelb und transparent [Song et al., 2005]. Ursache der dunklen Färbung ist vermutlich ein Defizit an Sauerstoff [Reiche et al., 1980].

3.1.2.3 „Ghost seed“ und Versetzungen

Die CBN-Einkristalle, die bisher für Untersuchungen zur Verfügung standen, besaßen einen optisch stark gestörten Bereich [Eber et al., 2003], der den Umriss des Impfkristalls besitzt und sich durch den gesamten Kristall fortpflanzt. Dieser sogenannte „ghost seed“ macht sich zwischen gekreuzten Polarisatoren durch Spannungsdoppelbrechung (weiße und bunte Höfe) im Bereich der Störung bemerkbar (**Abb. 3.6 a.**). Gerade für kristallographische Untersuchungen muss aber eine Spannungsdoppelbrechungsfreiheit der untersuchten Proben gewährleistet sein. In dieser Arbeit sollte deshalb die Natur des „ghost seed“ geklärt und ein Weg zur Züchtung optisch homogener, „ghost seed“ freier CBN-Einkristalle gefunden werden.

Abb. 3.6 a.) zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines (001)-Schnittes ($d \approx 800 \mu\text{m}$) der Probe CBN-28,8 zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Da der Kristall dem tetragonalen System angehört, müsste diese Schnittlage vollständig ausgelöscht (homogen schwarz) erscheinen [Müller und Raith, 1973; Puhan, 1994]. Stattdessen erkennt man deutlich den quadratischen Umriss des „ghost seed“. Er besteht, wie in **Kap. 3.1.2.4** gezeigt werden wird, aus geradlinigen Versetzungen, welche das sonst homogene Kristallgitter stören. **Abb. 3.6 b.)** zeigt dieselbe Platte nach 36 stündigem Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur. Man erkennt, dass Reihen und Ansammlungen von Ätzgrübchen (kleine, dunkle Punkte) den „ghost seed“ nachzeichnen. Die Ätzgrübchen markieren den Austritt der Versetzungen aus der Oberfläche der Probe (**Kap. 3.1.2.4**). Die Ursache dieser Versetzungen liegt wahrscheinlich in den thermischen Spannungen, die der Impfkristall beim Aufsetzen auf die Schmelzoberfläche erleidet.

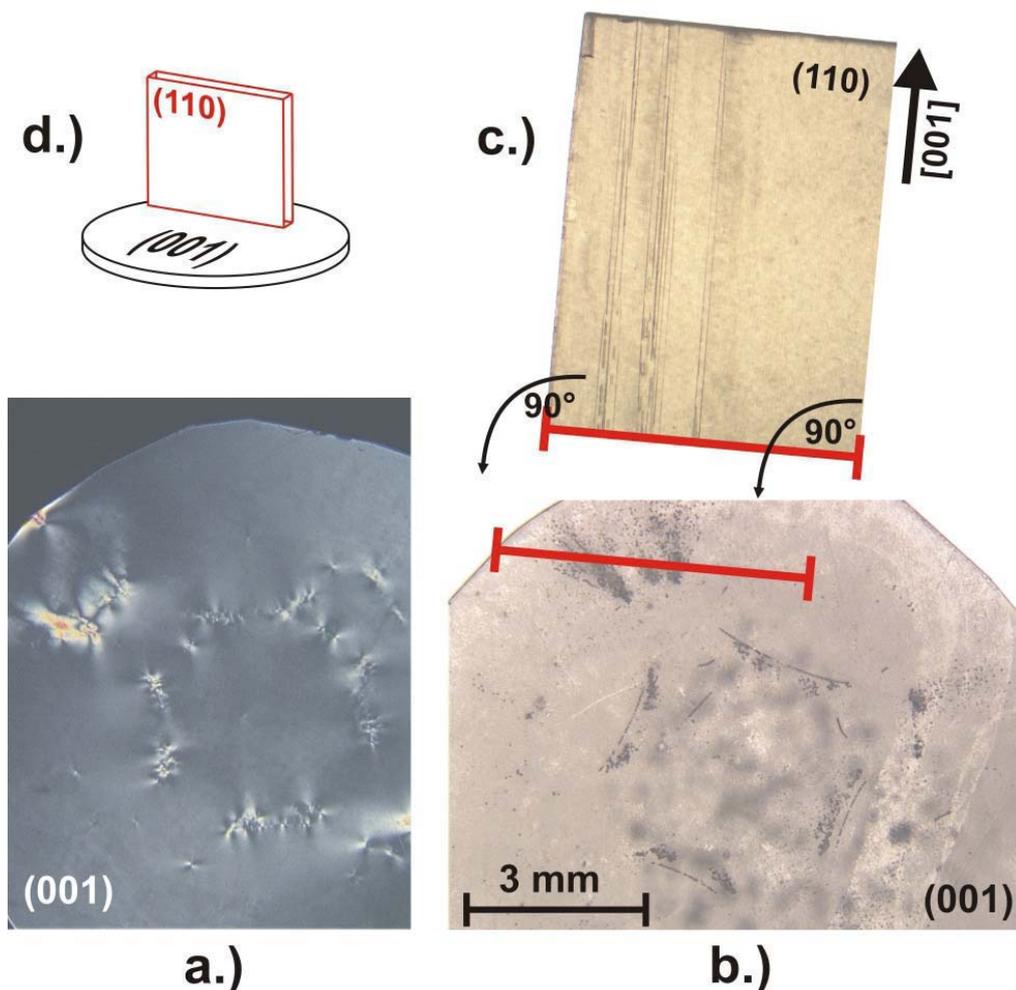


Abb. 3.6 Probe: CBN-28,8 **a.)**: (001)-Schnitt ($d \approx 800 \mu\text{m}$) zwischen gekreuzten Polarisatoren. **b.)**: Derselbe Kristallschnitt wie in **a.)**, nach 36 stündigem Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur (durchlichtmikroskopische Aufnahme). **c.)**: (110)-Schnitt nach 36 h Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur (durchlichtmikroskopische Aufnahme) **d.)**: schematische, nicht maßstabtreue Zeichnung der räumlichen Lage der Schnitte (110) und (001).

Zur Reduktion des bei induktiver Beheizung auftretenden, großen axialen Temperaturgradienten von $\approx 30\text{-}40\text{ K/cm}$ wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

- Oberhalb der Spule, die den Tiegel beheizte, befand sich eine weitere Spule (Nachheizerspule), welche einen Nachheizer aus Platin erwärmte (**Abb. 3.1 und Abb. 3.2**).
- Oberhalb des Pt-Nachheizers befand sich ein Pt-Blech, das als Rückstrahler fungierte (**Abb. 3.1**).
- Die Einblicköffnung im Korundcontainer (**Abb. 3.2**) wurde durch ein Saphirfenster verschlossen.

Der axiale Temperaturgradient konnte durch diese Maßnahmen auf ca. $10\text{-}20\text{ K/cm}$ reduziert werden [Reiche et al., 1985; Podlojenov, 2003], was allerdings immer noch nicht ausreichte, um das Auftreten des „ghost seed“ zu verhindern.

Polarisationsmikroskopisch sind in (hk0)-Schnitten von CBN keine Defekte erkennbar. Nach 36 h Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur offenbaren sich jedoch auch in diesen Schnitten die gestörten Kristallbereiche (dunkle Linien in **Abb. 3.6 c.**)).

Die (110)-Platte der **Abb. 3.6 c.)** steht senkrecht auf der (001)-Platte der **Abb. 3.6 b.)**, wobei die beiden roten Linien deckungsgleich verlaufen. Dieser Sachverhalt ist in **Abb. 3.6 b.)** schematisch dargestellt. Man erkennt, dass die gestörten Kristallbereiche der (110)-Platte (dunkle Linien) mit den gestörten Bereichen in (001) (dunkle Punkte) zusammenfallen. In **Abb. 3.7 b.)** sind diese Bereiche vergrößert dargestellt. An den Stellen, an denen sich Versetzungen parallel zur [001]-Richtung häufen, erfolgt die Abtragung des Kristallgitters durch die Flusssäure schneller, so dass sich Kanäle parallel [001] ausbilden.

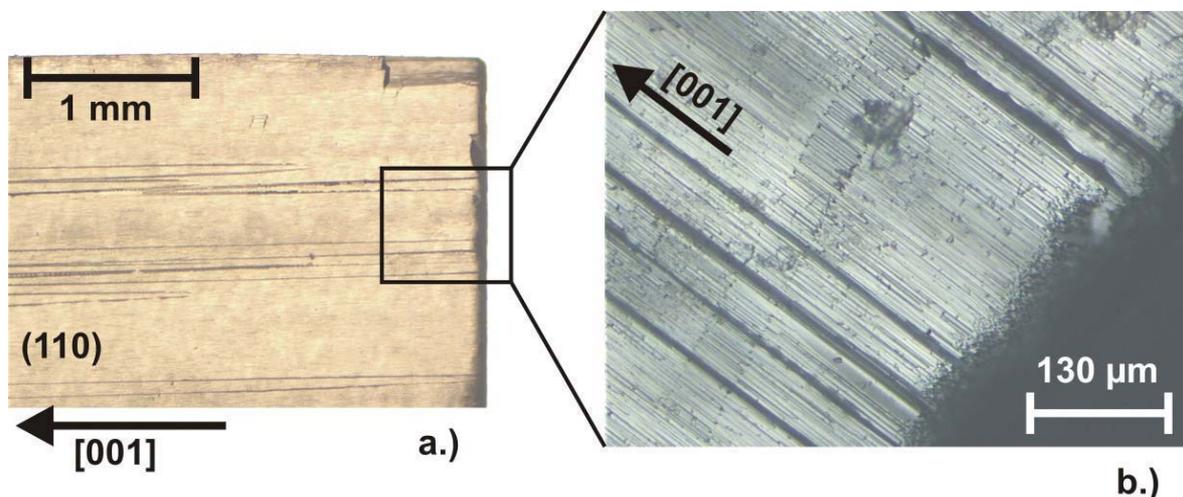


Abb. 3.7 Probe: CBN-28,8 a.) und b.): Vergrößerung von **Abb. 3.6 c.)**

Mit denselben Methoden, die Reiche und Mitarbeiter [Reiche et al., 1980] für die Czochralski-Züchtung von SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) beschrieben, gelang es auch bei der Züchtung von CBN den „ghost seed“ zu vermeiden:

Der Durchmesser des anwachsenden Kristalls („Hals“) musste hierbei gegenüber dem Durchmesser des Impfkristalls um 1-3 mm verringert werden (**Abb. 3.8**). Die durch die thermischen Spannungen beim Aufsetzen des Impfkristalls auf die Schmelzoberfläche entstehenden Versetzungen, die den „ghost seed“ bilden, wurden so eliminiert. Nach einer darauf folgenden Verbreiterung des anwachsenden Kristalls war der Rand des Impfkristalls („ghost seed“) nicht mehr vorhanden (**Abb. 3.9**).

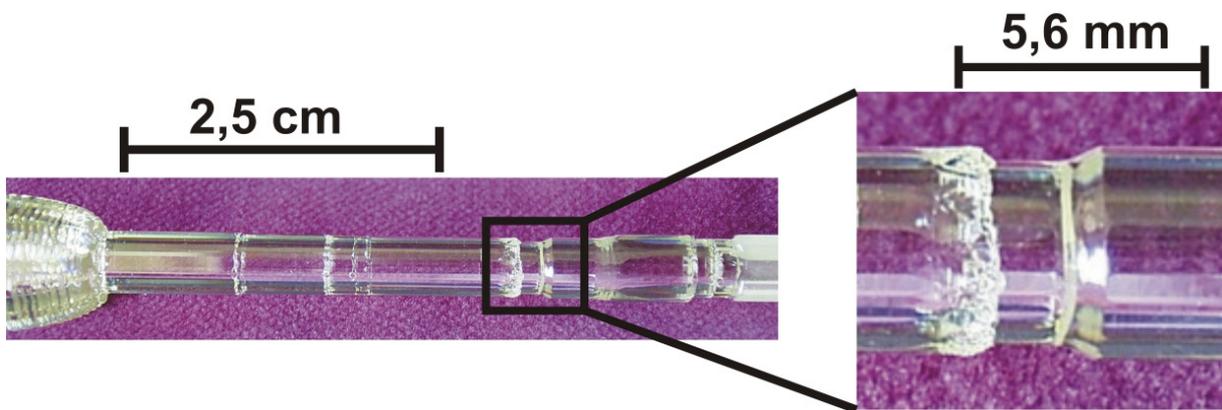


Abb. 3.8 Probe: CBN-27,9-1: Verjüngung des anwachsenden „Hals“ und anschließende Verbreiterung

Abb. 3.9 a.) zeigt den Querschnitt des zur Züchtung der Probe CBN-27,9-1 verwendeten Impfkristalls nach 36 stündigem Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur. Zu erkennen sind Kristalldefekte in Form von Ätzgrübchen (Anhäufung dunkler Punkte innerhalb der beiden rot markierten Bereiche).

Die **Abb. 3.9 b.)** zeigt einen (001)-Schnitt aus dem Endbereich des gezüchteten Kristalls. Auch diese Probe wurde einer 36 stündigen Ätzung in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur unterworfen. Die Defekte des Impfkristalls haben sich in den wachsenden Kristall fortgepflanzt (rote Markierung). Der Umriss des „ghost seed“, also der Umriss des Impfkristalls ist jedoch weder auf dieser Abbildung noch auf **Abb. 3.9 c.)** (derselbe Schnitt ungeätzt zwischen gekreuzten Polarisatoren) zu erkennen. Auch zeigt **Abb. 3.9 c.)** keine Spannungsdoppelbrechung mehr.

Für die erfolgreiche Züchtung polarisationsoptisch homogener Kristalle muss also einerseits darauf geachtet werden, dass der für die Züchtung verwendete Impfkristall möglichst versetzungsarm ist. Andererseits ist eine Verjüngung des Impfkristalls (Reduzierung des Durchmessers um 1-3 mm) unerlässlich zur Vermeidung des „ghost seed“.

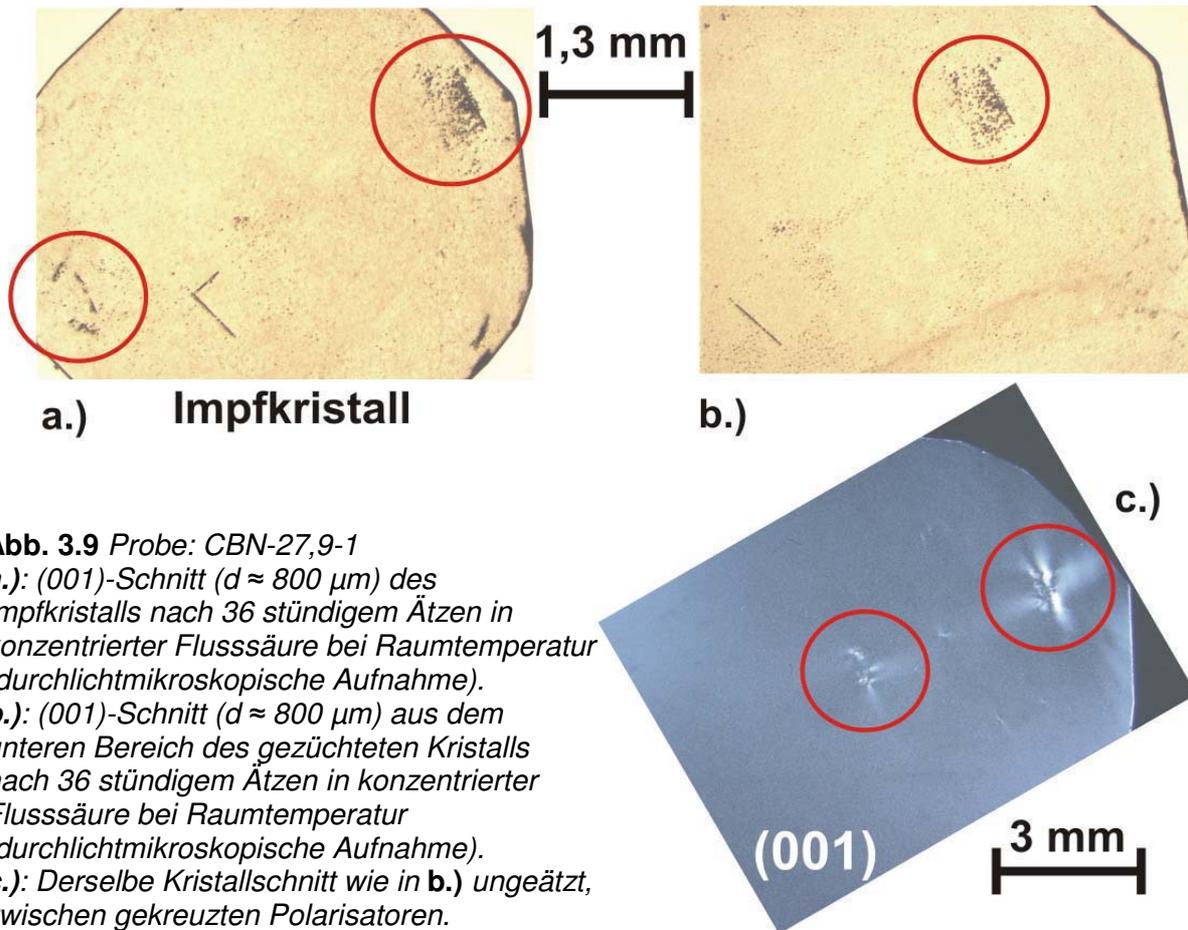


Abb. 3.9 Probe: CBN-27,9-1

a.): (001)-Schnitt ($d \approx 800 \mu\text{m}$) des Impfkristalls nach 36 stündigem Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur (durchlichtmikroskopische Aufnahme).

b.): (001)-Schnitt ($d \approx 800 \mu\text{m}$) aus dem unteren Bereich des gezüchteten Kristalls nach 36 stündigem Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur (durchlichtmikroskopische Aufnahme).

c.): Derselbe Kristallschnitt wie in **b.)** ungeätzt, zwischen gekreuzten Polarisatoren.

3.1.2.4 Synchrotron-Topographie

Mit Hilfe röntgentopographischer Methoden ist es möglich, Baufehler in Kristallen (Einschlüsse, Versetzungen, Stapelfehler, Striations) zu detektieren. Baufehler verzerren und verkippen das dreidimensional periodische Kristallgitter und zeigen sich als Orientierungskontrast auf dem Röntgenfilm.

In **Abb. 3.10** ist das Verfahren der Weißstrahl-Synchrotron-Topographie schematisch dargestellt: Der breite Primärstrahl, bestehend aus vielen verschiedenen Wellenlängen („weiße“ Strahlung), trifft auf die Kristallplatte. Aus dem weißen Röntgenspektrum der Synchrotronstrahlung gelangen diejenigen Wellenlängen zur Beugung, die für bestimmte Netzebenenscharen im Kristall die Beugungsbedingung nach Bragg (**Kap. 3.3.2**) erfüllen. Verkippte oder verzerrte Gitterbereiche erfüllen nicht die Bragg-Bedingung, belichten nicht den Röntgenfilm und sind somit als Kontrast auf dem Topogramm erkennbar.

Die einzelnen Reflexe (Topogramme) werden mit einem optischen Mikroskop betrachtet. Eine Digitalkamera (1300x1023 Pixel) zeichnet die Topogramme auf.

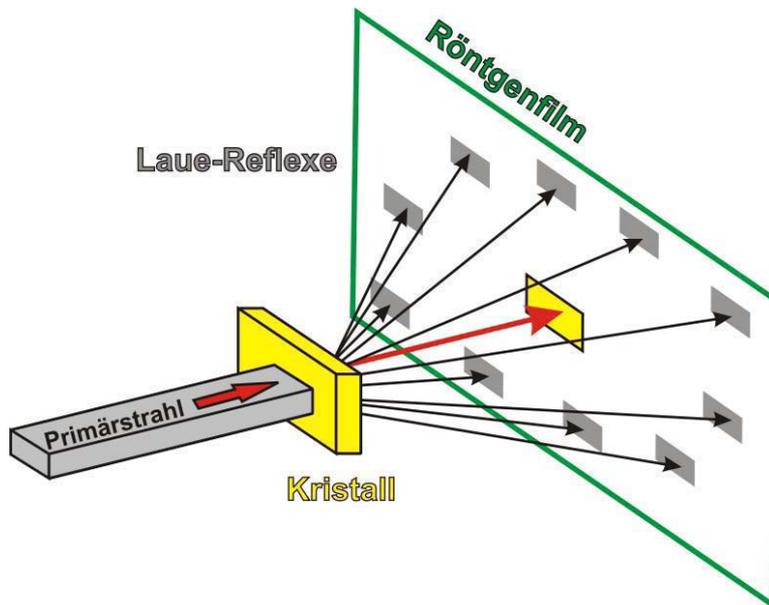


Abb. 3.10 Schematische Darstellung der Weißstrahl-Synchrotron-Topographie

Die weiße Röntgenstrahlung erzeugt Laue-Muster. Dadurch erhält man von ein und demselben Probenort viele Topogramme mit unterschiedlichen Beugungsvektoren.

Aufgrund der hohen Parallelität und Kohärenz des Synchrotronstrahls werden innerhalb eines Laue-Reflexes lokale Verspannungen (z.B. um eine Versetzung) als Kontrast abgebildet. Jeder Beugungsreflex beinhaltet daher ein komplettes Topogramm für den jeweiligen Beugungsvektor.

Die hohe Intensität und die Größe des Synchrotron-Strahls ermöglicht die Belichtung von mehreren mm^2 einer Probe gleichzeitig.

Die topographischen Aufnahmen wurden am Ångström Karlsruhe (ANKA) von Herrn Dr. A.N. Danilewsky (Kristallographisches Institut / Universität Freiburg) durchgeführt [Danilewsky et al., 2005]. Der genaue Aufbau des Experiments entsprach dem in [Danilewsky et al., 2003; Simon et al., 2003] beschriebenen.

Folgende Kristallschnitte wurden hinsichtlich vorhandener Baufehler untersucht:

Probe CBN-27,9-2: Schnitt (001); $\varnothing = 15 \text{ mm}$; Dicke = 1,3 mm

Probe CBN-27,9-2: Schnitt (hk0); $15 \times 11 \text{ mm}^2$; Dicke = 1,3 mm

In **Abb. 3.11 a.)** ist die Höhe der Lage der untersuchten Schnitte innerhalb des Kristalls dargestellt. Die **Abb. 3.11 b.)** zeigt lediglich einen Teilbereich des untersuchten (001)-Schnittes ($\varnothing = 15 \text{ mm}$).

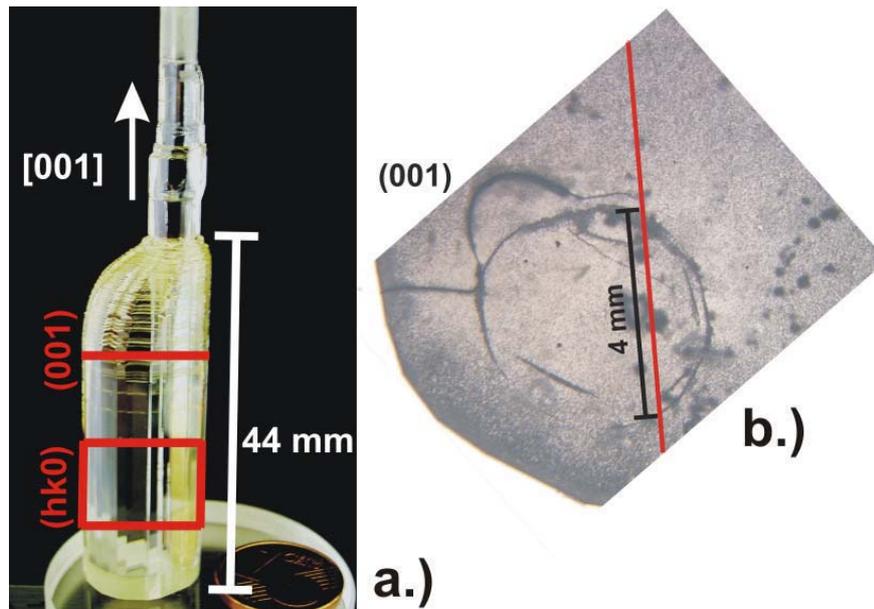


Abb. 3.11 a.): Bereiche des Kristalls CBN-27,9-2, aus denen die (001)- und (hk0)-Schnitte für die synchrotrontopographische Untersuchung entnommen wurden. **b.):** Der (001)-Schnitt nach 24 h Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur. Die rote Linie markiert die Spur des (hk0)-Schnittes.

In **Abb. 3.12** ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der (001)-Platte des untersuchten Kristalls dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt die Kristallplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren. Deutlich zu erkennen ist die Spannungsdoppelbrechung, die durch den „ghost seed“ (**Kap. 3.1.2.3**) hervorgerufen wird. Die linke Abbildung zeigt dieselbe Platte nach 24 h Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur: Kreisförmig zeigt sich der „ghost seed“. Die hakenförmige Linie außerhalb des „ghost seed“-Randes ist ein Riss, der während des Kristallwachstums entstand.

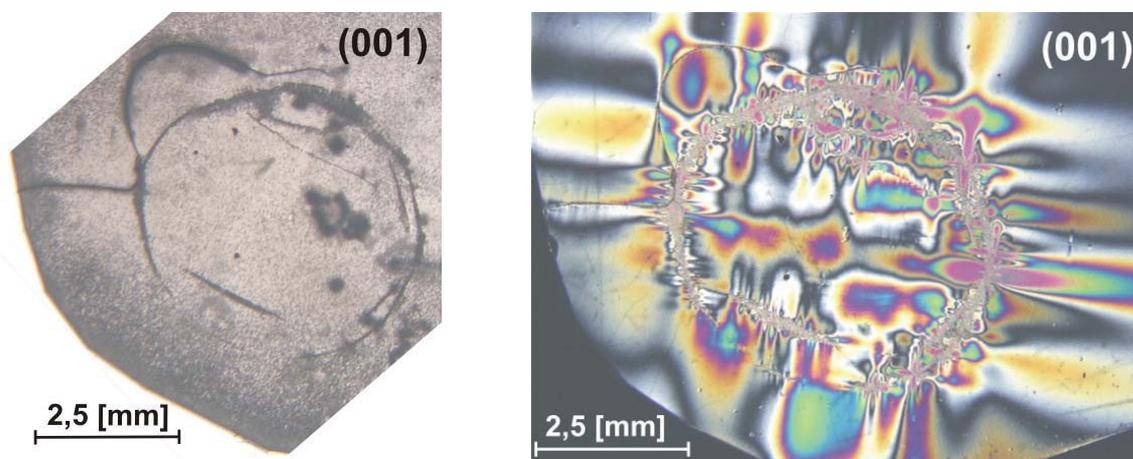
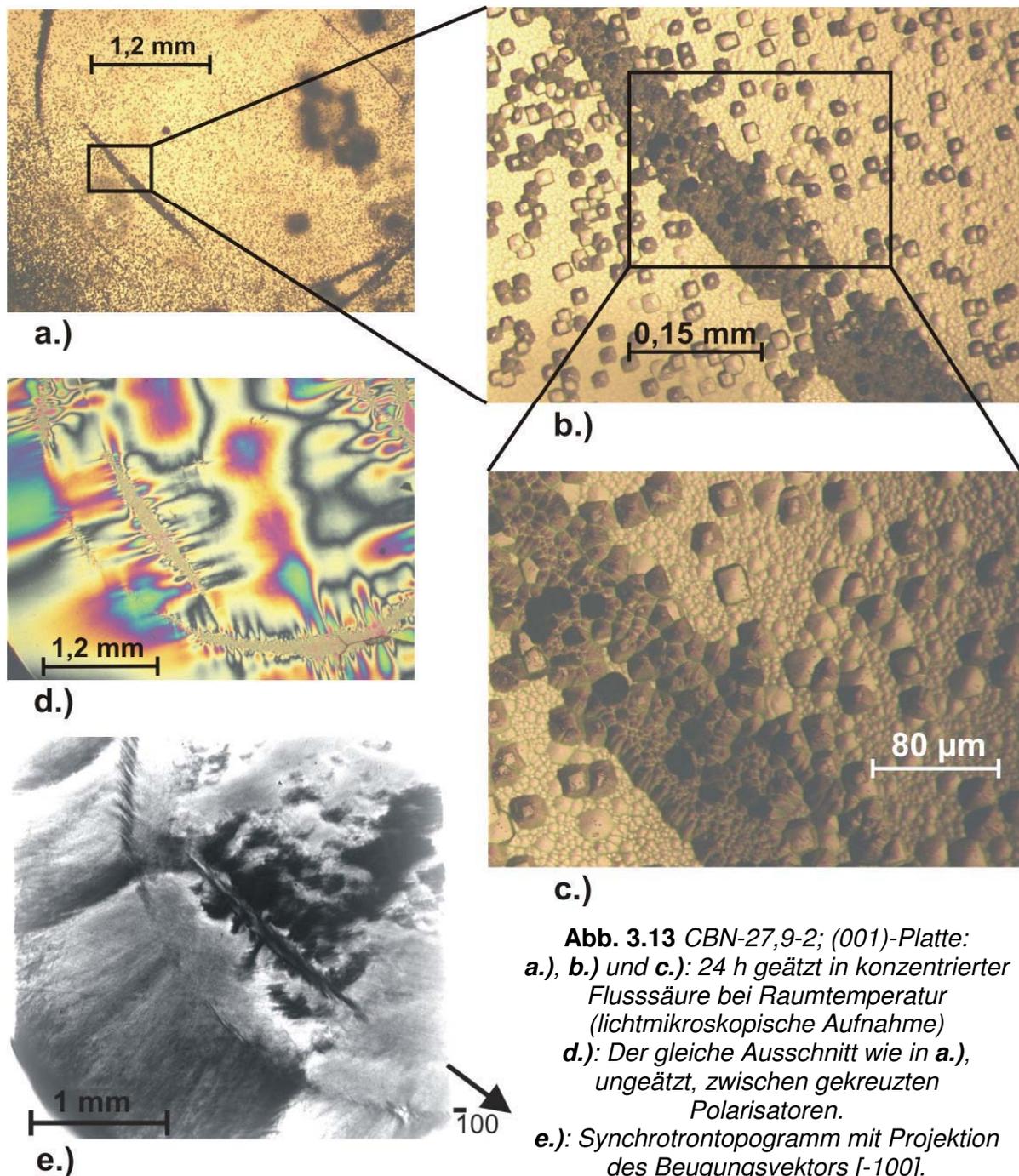


Abb. 3.12 CBN-27,9-2: Übersicht (001)-Platte:
 Links: 24 h geätzt in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur.
 Rechts: Ungeätzt, zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Der „ghost seed“ besteht aus geradlinigen Versetzungen. Dies zeigt sich aus **Abb. 3.13 e.)** und **Abb. 3.14 e.)** (kurze, schräge schwarze Linien, die den Umriss des Impfkristalls nachzeichnen). Auch die dicke gerade Linie (**Abb. 3.13 e.)**) innerhalb des „ghost seed“ besteht aus diesen Versetzungen, welche senkrecht aus der (001)-Fläche austreten. Dem Betrachter erscheinen sie schräg austretend, da er schräg (in Richtung der Projektion des Beugungsvektors $[-100]$) durch die Kristallscheibe blickt.

Weiterhin zeigen sich kreisförmige Versetzungen (Versetzungsschleifen) auf dem Synchrotrontopogramm innerhalb des „ghost seed“ (**Abb. 3.13 e.)** und **Abb. 3.14 e., f.)**). Es existieren keine Versetzungen außerhalb des „ghost seed“.



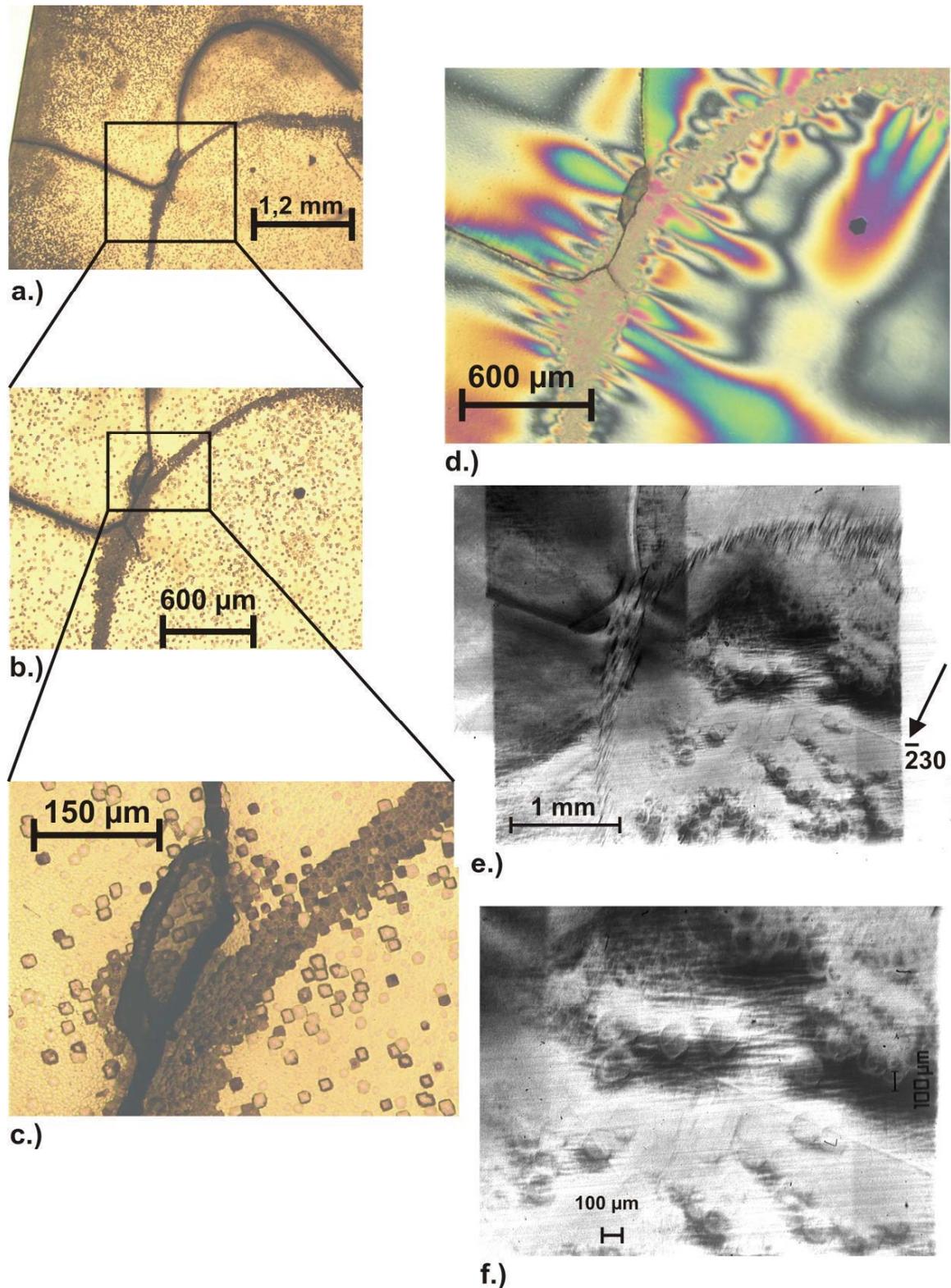


Abb. 3.14 CBN-27,9-2; (001)-Platte:
a.), b.) und c.): 24 h geätzt in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur (lichtmikroskopische Aufnahme)
d.): Der gleiche Ausschnitt wie in b.), ungeätzt, zwischen gekreuzten Polarisatoren.
e.) und f.): Synchrotrontopogramme mit Projektion des Beugungsvektors [-230].
Abbildung f.) zeigt vergrößert einen Ausschnitt aus e.).

Betrachtet man den (hk0)-Schnitt, so erkennt man, nach 24 h Ätzen in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur, eine Streifung entlang [001] (**Abb. 3.15 linkes Bild**). Diese Streifung wird durch eine verstärkte Abtragung der Oberfläche durch das Ätzmittel im Bereich des „ghost seed“ hervorgerufen (**Kap. 3.1.2.3**). Die synchrotrontopographische Aufnahme (**Abb. 3.15 rechtes Bild**) zeigt ebenfalls entlang [001] eine Streifung. Hierbei handelt es sich um Versetzungsbündel. Die auf dem (hk0)-Schnitt von den „Bündeln“ eingenommene Breite beträgt 4 mm, entspricht damit dem Durchmesser des „ghost seed“ und läuft durch diesen hindurch (**Abb. 3.11 b.**). Auf dem unteren Teil des Topogramms sind keine Versetzungsbündel vorhanden. Hier beginnt der „ungestörte“ Bereich des Kristalls (vgl. **Abb. 3.11 b.**). Anm.: Die **Abb. 3.15** zeigt nur einen kleinen Teilbereich des wesentlich größeren (15 x 11 mm²) (hk0)-Schnittes.

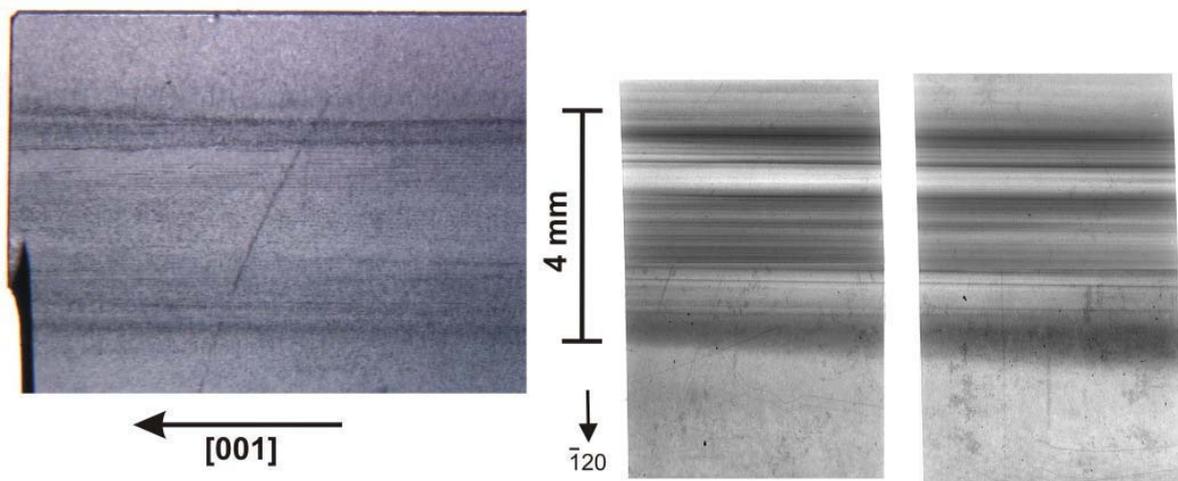


Abb. 3.15 (hk0)-Schnitt der Probe CBN-27,7-2;
 Linke Abbildung: lichtmikroskopische Aufnahme eines Teilbereichs des (hk0)-Schnittes (24 h geätzt in konzentrierter Flusssäure bei Raumtemperatur).
 Rechte Abbildung: Zwei Synchrotrontopogramme nebeneinander gelegt (direkter Anschluss). Die von den Versetzungsbündeln überzogene Breite korreliert mit der Breite der Störungen in der linken Abbildung.

3.2 Phasenanalytische Untersuchungen im System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6

Für die Züchtung eines $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Einkristalls, der einen definierten x_{Ca} -Wert besitzen soll, ist es wichtig, die Verteilungskoeffizienten (k_{Ca} und k_{Ba}) für Ca und Ba zu kennen. Der Verteilungskoeffizient gibt an, ob sich das Element im Kristall gegenüber der Ausgangszusammensetzung der Schmelze an- oder abreichert:

$$k_{\text{Element}} = \frac{x(\text{Element})_{\text{sol}}}{x(\text{Element})_{\text{liq}}} \quad (3.1)$$

k_{Element} : Verteilungskoeffizient des Elements
 $x(\text{Element})_{\text{sol}}$: Konzentration des Element im Kristall
 $x(\text{Element})_{\text{liq}}$: Konzentration des Elements in der Schmelze

Man muss wissen, welche Kristallzusammensetzung man aus einer bestimmten Schmelzzusammensetzung erhält.

Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Züchtung kongruent schmelzender Kristalle. Hier besitzt der Kristall dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangsschmelze. Der Verteilungskoeffizient der beteiligten Elemente ist Eins. Kristalle, die kongruent schmelzen, besitzen die größte chemische Homogenität. Verspannungen durch Konzentrationsschwankungen sind hier am wenigsten ausgeprägt.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Ca und Ba in der tetragonalen Broze $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, welche in dem System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 eine Phasenbreite von $0,2 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,4$ besitzt, und zur Bestimmung der kongruent schmelzenden Zusammensetzung in diesem System wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (**Kap. 3.2.1**) herangezogen. Mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse (DTA) an Sinterproben und einer Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) konnte das Phasendiagramm des Systems BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 erstellt werden (**Kap 3.2.2**).

3.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse an CBN-Einkristallen

Zur Bestimmung des Ca-, Ba- und Nb-Gehalts in den gezüchteten Kristallen wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) herangezogen.

Es wird zunächst die Funktionsweise der RFA-Apparatur beschrieben:

In einer Röntgenröhre emittiert eine Glühkathode Elektronen, welche in einem starken elektrischen Feld beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf die Rh-Anode werden die Elektronen im Coulombfeld der Atome der Anode abgebremst und emittieren dabei kontinuierliche Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung). Die Energie dieses Bremspektrums verteilt sich über einen breiten Frequenzbereich. Ist die Energie der beschleunigten Elektronen groß genug, so werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome der Anode herausgeschlagen. Diese Lücken werden durch Elektronen der äußeren Schalen wieder aufgefüllt. Dabei wird Energie in Form von sogenannter charakteristischer Röntgenstrahlung frei. Diese Strahlung, die genau einem bestimmten Energiewert entspricht, ist monochromatisch. „Charakteristisch“ bedeutet hierbei, dass diese Strahlung elementspezifisch ist.

Für ein und denselben Übergang gilt nach *Moseley* für unterschiedliche Elemente:

$$V_{\text{charak.}} \sim Z^2 \quad (3.2)$$

V_{charak} = emittierte charakteristische Frequenz eines Übergangs
 Z = Ordnungszahl des Elements

Die Röntgenstrahlung verlässt die Röhre durch ein Berylliumfenster, welches die Strahlung nur schwach absorbiert. Hinter dem Austrittsfenster befindet sich ein optionaler Primärstrahlfilter, mit dem die charakteristischen Linien des Anodenmaterials herausgefiltert werden können.

Die Röntgenstrahlung aus der Röhre trifft auf die Probe. Die Elemente der Probe werden zu einer Fluoreszenz angeregt, wenn die Energie der Röhrenstrahlung ausreicht, um ein Elektron aus einem tiefliegenden Energieniveau herauszuschlagen.

Der Durchmesser der Kanalmaske reguliert die Intensität der von der Probe kommenden Strahlung und damit das Verhältnis von Peak zu Untergrund.

Beim Durchlaufen des Kollimators (parallel angeordnete Wolframbleche) wird die Divergenz des von der Probe kommenden Strahlenbündels verringert. Dies ist wichtig, damit die auf den Analysatorkristall auftreffenden Strahlen alle denselben Einfallswinkel besitzen. Die Abstände der Bleche können variiert werden (0,15; 0,3 oder 0,7 mm). Da mit abnehmendem Abstand der Bleche die Intensität der Strahlung abnimmt, wird man bei kleinen Konzentrationen des zu messenden Elements in der Probe lieber einen größeren Abstand wählen.

Nach *Bragg* beugt ein Analysatorkristall, der einen bestimmten Netzebenenabstand d besitzt, alle Röntgenphotonen, die dieselbe Wellenlänge λ aufweisen, unter demselben Winkel θ :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

(n = Beugungsordnung = ganze Zahl).

So erreicht man, dass immer nur die Photonen mit einer bestimmten Wellenlänge, welche zu einem bestimmten Elektronenübergang gehört, in den Detektor gelangen. Anm.: Zur Abtrennung störender Strahlung der höheren Beugungsordnungen, siehe weiter unten.

Im Detektor wird die Intensität der ankommenden Photonen gemessen. Im Gasdurchflusszähler ionisieren die einfallenden Röntgenphotonen das Zählrohrgas. Eine am Detektor anliegende Spannung sorgt dafür, dass die so entstandenen Elektronen zu dem positiv geladenen Anodendraht beschleunigt werden. Dabei ionisieren diese Elektronen noch weitere Gasmoleküle. Beim Auftreffen auf den Anodendraht verursachen die Elektronen einen kurzzeitigen Spannungsabfall, der als Impuls gezählt wird. Diese Impulse pro Sekunde, counts per second [cps], werden als Intensität der Röntgenstrahlung bezeichnet.

- Je mehr Spannungsabfälle registriert werden, desto höher ist die Intensität der registrierten Strahlung und damit auch die Konzentration des emittierenden Elements.
- Je höher der Spannungsabfall, desto größer ist die Energie der einfallenden Strahlung.

Letzteres kommt daher, dass energiereichere Strahlung mehr Gasatome zu ionisieren vermag als energieärmere und die Anzahl der auf den Anodendraht auftreffenden Elektronen proportional zur Höhe des Spannungsabfalls ist (Proportionalzähler). Wird der Detektor so eingestellt, dass er nur die Strahlung registriert, deren Energie der Strahlung entspricht, die gemessen werden soll, so wird die Strahlung der höheren Beugungsordnungen abgetrennt, da sich deren Energie um 2λ , 3λ , 4λ , von Derjenigen erster Ordnung unterscheidet. Hierzu stellt man den Detektor so ein, dass er nur dann einen Impuls registriert, wenn der Spannungsabfall in einem bestimmten Spannungsbereich und daher die diesen Spannungsabfall auslösende Strahlung in einem bestimmten Energie- und Wellenlängenbereich liegt (Diskriminator). Hiermit werden auch andere Störsignale (niederenergetisches Rauschen der Elektronik, atmosphärische Höhenstrahlung) unterdrückt.

Tab. 3.3 listet die einzelnen Messparameter auf:

Element	Linie	U [kV]	I [mA]	Filter	Koll.	Krist.	Detektor
Ca	K_α	30	90	ohne	0,3	LiF200	FL
Ba	L_α	40	70	ohne	0,15	LiF200	FL
Nb	L_α	25	110	ohne	0,15	Ge111	FL
Erläuterungen: U = Anregungsspannung; I = Anregungsstromstärke; Filter = Primärstrahlfilter; Koll. = Primärkollimator; Krist. = Analysatorkristall; FL = Durchflusszähler							

Tab. 3.3 Messparameter RFA

Die RFA ist eine vergleichende Untersuchungsmethode. Um von der gemessenen Intensität der Röntgenstrahlung auf die in der Probe vorhandene Menge des Elements zu schließen, ist die Aufnahme einer Kalibriergerade notwendig. Dazu misst man Eichproben bekannter Zusammensetzung und stellt der gemessenen Intensität der Röntgenstrahlung die bekannte Konzentration der gemessenen Elemente gegenüber.

Die Präparation der Eichproben erfolgte aus den Ausgangssubstanzen BaCO_3 (gefällt rein, Merck), CaCO_3 (purum p.a., Fluka) und Nb_2O_5 (Single crystal grade, Starck)

Die Ausgangssubstanzen wurden 3 Tage im Trockenschrank bei 100°C gelagert, um Wägefehler durch vorhandene Feuchtigkeit zu vermeiden.

Es wurden jeweils 600 mg der Ausgangssubstanzen mit $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3600 mg) im Verhältnis 1:6 verdünnt und 12 min. im Pt-Tiegel bei 1200 bis 1300°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Zugabe von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dient einerseits der Erniedrigung der Schmelztemperatur (CBN schmilzt bei 1470°C) und andererseits der Verdünnung der Probe ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist ein schwacher Absorber). So können die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Probe soweit abgeschwächt werden, dass die Fluoreszenzintensitäten der Spektrallinien der Analyten annähernd proportional zu ihren Konzentrationen in der Probe werden.

Die Schmelze wurde in eine Kokille abgegossen und im Luftstrom abgeschreckt. Die so entstandenen Schmelztabletten wurden mit einem Spektrometer vom Typ Philips PW 2400 vermessen. Anregungsquelle war eine Endfenster-Röntgenröhre mit Rh-Anode. Die Durchführung der Messung erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Th. Schönbeck (Institut für Mineralogie / Universität zu Köln).

Tab. A.1, A.2 und A.3 (Anhang) zeigen das Ergebnis der Kalibrierung: Es wurden 13 Proben in Form von Schmelztabletten angefertigt. Die Zusammensetzung der Eichproben erstreckte sich über den Bereich von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $0 \leq x_{\text{Ca}} \leq 1$. Für den interessierenden Bereich von $\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ bis $\text{Ca}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wurden jeweils zwei Eichproben derselben Zusammensetzung hergestellt, um die Auswirkung des präparativen Fehlers auf die Kalibrierung (**Anhang: Tab A.2 und Tab. A.3**) so gering wie möglich zu halten.

Die Differenz zwischen Sollwert und Istwert ist ein Maß für die Abweichung der jeweiligen Eichprobe von der Eichgeraden und stellt den präparativen Fehler dar. Alle Eichproben wurden zweimal vermessen (Ist 1 und Ist 2), um die Wiederholgenauigkeit der Messungen zu bestimmen (**Anhang: Tab A.1**). **Tab. 3.4** zeigt den jeweils größten Fehler der beiden Fehlertypen für die Analyten CaO , BaO und Nb_2O_5 .

Man erkennt, dass der größte Fehler bei der RFA in der Präparation der Eichproben liegt (Wägefehler, Verluste beim Aufschmelzen). Mit diesem Fehler sind die Ergebnisse der RFA (**Tab. 3.5 und Tab. 3.6**) behaftet.

	präparativer Fehler (RSD) (relative Standardabweichung)	analytischer Fehler (RSD) (relative Standardabweichung)
CaO	0,73 %	0,32 %
BaO	0,34 %	0,34 %
Nb ₂ O ₅	0,28 %	0,16 %

Tab. 3.4 Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse auftretende Fehler (relativ)

Zur Analyse wurden Bereiche aus den jeweils oberen Vierteln der gezüchteten Kristalle verwendet, um eine Verfälschung der Analyseergebnisse auf Grund einer eventuell stark vorhandenen Änderung der Zusammensetzung (Segregation) der Kristalle in Abhängigkeit der Massenabnahme der Schmelze während der Kristallzüchtung zu vermeiden. Die Kristallstücke wurden im Achatmörser feinst zerrieben und homogenisiert. Der Schmelzaufschluss der Proben (600 mg) erfolgte auch hier mit $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3600 mg) im Verhältnis 1:6.

Tab. 3.5 zeigt die Ergebnisse der RFA. In **Tab. 3.6** sind die Kristallzusammensetzungen gegenüber den zugehörigen Schmelzzusammensetzungen und die Verteilungskoeffizienten von Ca (k_{Ca}) dargestellt.

In **Abb. 3.16** sind die Analyseergebnisse aus **Tab. 3.5** graphisch dargestellt: Aufgetragen ist x_{Ca} für $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ in den gezüchteten Kristallen gegen x_{Ca} in der Ausgangsschmelze. Zu sehen ist der Verlauf der Regressionsgeraden der Analyseergebnisse im Vergleich zum Verlauf der Geraden mit $k_{\text{Ca}} = x(\text{Ca})_{\text{sol}}/x(\text{Ca})_{\text{liq}} = 1$. k_{Ca} ist der Verteilungskoeffizient der Ca-Komponente und gibt an ob sich Ca im Kristall gegenüber der Ausgangsschmelze an- oder abreichert.

Am Schnittpunkt der beiden Geraden, bei $x_{\text{Ca}} = 0,281(2)$, liegt die kongruent schmelzende Zusammensetzung. Hier findet keine An- oder Abreicherung von Ca im Kristall gegenüber der Schmelzzusammensetzung statt. Für die Kristallzüchtung ist dieser Punkt von besonderem Interesse, da Kristalle dieser Zusammensetzung die größte chemische Homogenität aufweisen. Links des Schnittpunktes findet bei der Kristallzüchtung eine Anreicherung von Ca im Kristall und eine Verarmung der Ca-Komponente in der Schmelze statt. Stattdessen reichert sich Ba in der Schmelze an. Rechts des Schnittpunktes reichert sich bei der Kristallzüchtung zunächst Ba im Kristall an, während Ca in der Schmelze zurückbleibt.

Abb. 3.17 zeigt die analogen Verhältnisse bei der Betrachtung der Abhängigkeit des Ba-Gehalts im Kristall vom Ba-Gehalt der Ausgangsschmelze. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Geraden $k_{\text{Ba}} = x(\text{Ba})_{\text{sol}}/x(\text{Ba})_{\text{liq}} = 1$ liegt bei $x_{\text{Ba}} = 0,716(2)$.

Die Zusammensetzung der kongruent schmelzenden Phase ist somit:



Kristall	Messwert [Gew%]	chem. Formel auf 6 O-Atome (berechnet)
CBN-25,7-1	CaO: 3,65 (3) BaO: 28,79 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,38 (19) Σ: 99,82	Ca: 0,257 (2) Ba: 0,741 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,998 (4)
CBN-27,0 a	CaO: 3,84 (3) BaO: 28,36 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,46 (19) Σ: 99,66	Ca: 0,270 (2) Ba: 0,729 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,999 (4)
CBN-27,0 b	CaO: 3,82 (3) BaO: 28,42 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,40 (19) Σ: 99,64	Ca: 0,268 (2) Ba: 0,731 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,999 (4)
CBN-27,0 c	CaO: 3,85 (3) BaO: 28,53 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,59 (19) Σ: 99,98	Ca: 0,270 (2) Ba: 0,732 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 1,002 (4)
CBN-27,9-1	CaO: 3,98 (3) BaO: 28,08 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,60 (19) Σ: 99,66	Ca: 0,279 (2) Ba: 0,720 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,999 (4)
CBN-27,9-2 a	CaO: 3,98 (3) BaO: 28,15 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,55 (19) Σ: 99,68	Ca: 0,279 (2) Ba: 0,722 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 1,001 (4)
CBN-27,9-2 b	CaO: 3,97 (3) BaO: 28,08 (10) Nb ₂ O ₅ : 67,58 (19) Σ: 99,62	Ca: 0,279 (2) Ba: 0,720 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,999 (4)
CBN-28,8 a	CaO: 4,11 (3) BaO: 27,83 (9) Nb ₂ O ₅ : 67,83 (19) Σ: 99,77	Ca: 0,287 (2) Ba: 0,711 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,998 (4)
CBN-28,8 b	CaO: 4,14 (3) BaO: 27,97 (9) Nb ₂ O ₅ : 68,26 (19) Σ: 100,36	Ca: 0,288 (2) Ba: 0,711 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,999 (4)
CBN-31,1 a	CaO: 4,47 (3) BaO: 27,13 (9) Nb ₂ O ₅ : 68,10 (19) Σ: 99,70	Ca: 0,311 (2) Ba: 0,690 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 1,001 (4)
CBN-31,1 b	CaO: 4,47 (3) BaO: 27,33 (9) Nb ₂ O ₅ : 68,33 (19) Σ: 100,13	Ca: 0,310 (2) Ba: 0,692 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 1,002 (4)

a, b und c bezeichnen unterschiedliche Proben aus dem oberen Viertel eines Kristalls.

Tab. 3.5 Einzelergebnisse der RFA

Zusammensetzung		$k_{\text{Ca}} = \frac{x_{\text{Ca}}^{\text{sol}}}{x_{\text{Ca}}^{\text{liq}}}$
Schmelze	Kristall	
$\text{Ca}_{0,22}\text{Ba}_{0,78}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_{0,257(2)}\text{Ba}_{0,741(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$	1,17
$\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_{0,270(2)}\text{Ba}_{0,729(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$	1,08
$\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_{0,279(2)}\text{Ba}_{0,722(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$	1
$\text{Ca}_{0,30}\text{Ba}_{0,70}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_{0,288(2)}\text{Ba}_{0,711(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$	0,96
$\text{Ca}_{0,35}\text{Ba}_{0,65}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_{0,311(2)}\text{Ba}_{0,690(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$	0,89

Tab. 3.6 Gegenüberstellung:
Zusammensetzung der Ausgangsschmelze / Zusammensetzung des Kristalls
und Verteilungskoeffizient k_{Ca} von Ca

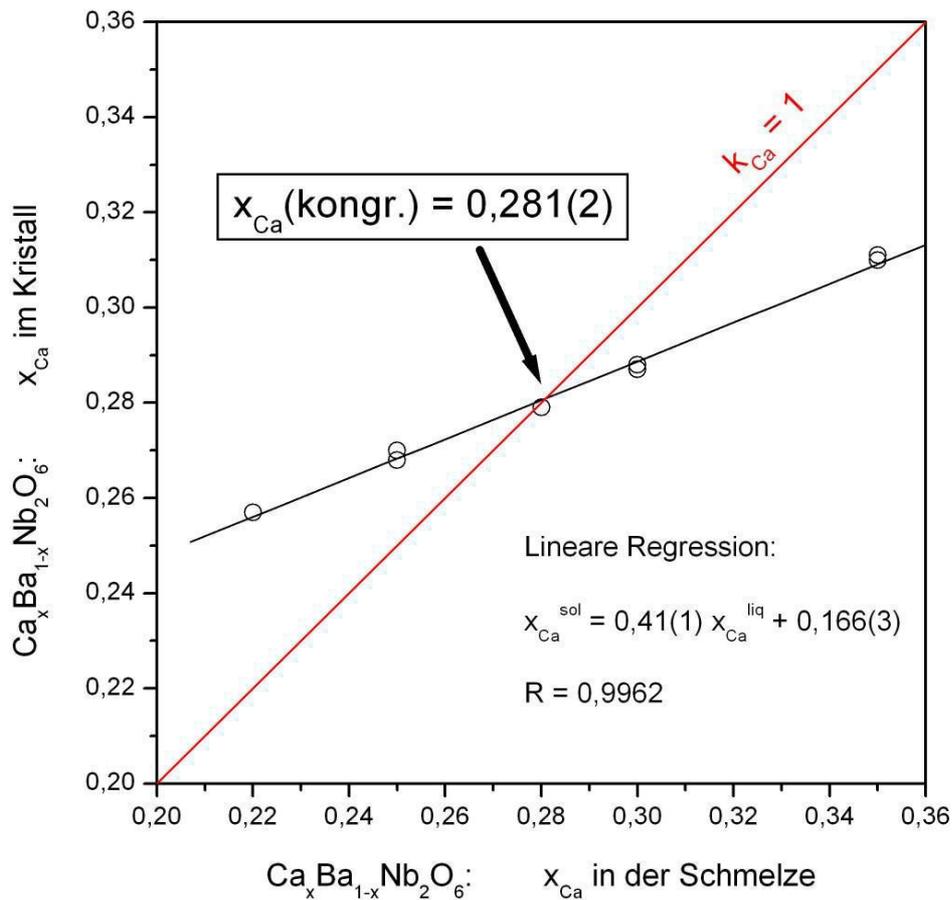


Abb. 3.16 Graphische Darstellung der RFA-Ergebnisse: Ca-Gehalt im Kristall
in Abhängigkeit des Ca-Gehalts der Schmelze

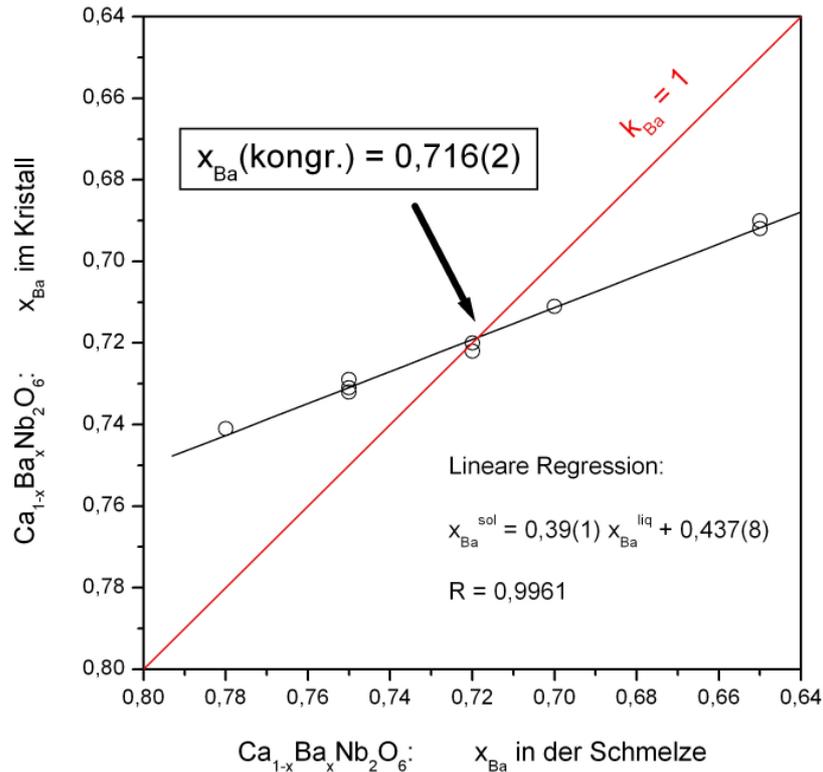


Abb. 3.17 Graphische Darstellung der RFA-Ergebnisse: Ba-Gehalt im Kristall in Abhängigkeit des Ba-Gehalts der Schmelze

Zur Untersuchung einer eventuell vorhandenen Änderung der Zusammensetzung (Segregation) der Kristalle in Abhängigkeit der Massenabnahme der Schmelze während der Kristallzucht wurden Segmente (**Abb. 3.18** und **Abb. 3.19**) der Kristalle CBN-25,7-1 und CBN-25,7-2 der RFA unterzogen.

Die Ausgangsschmelze bei der Kristallzucht bestand aus 200 g der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,22}\text{Ba}_{0,78}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Nach der Zucht des Kristalls CBN-25,7-1 ($m = 20,9$ g) wurde aus der restlichen Schmelze (keine Kompensation!) der Kristall CBN-25,7-2 ($m = 47,9$ g) gezogen. Es wurde also insgesamt rund 1/3 der Masse der Ausgangsschmelze zur Zucht benötigt. Die Ergebnisse der Segregationsanalyse sind in **Tab. 3.7** dargestellt.

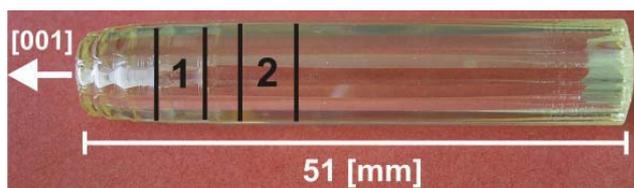


Abb. 18 CBN-25,7-1: $m = 20,9$ [g]; Bereich 1 und 2 wurden mittels RFA analysiert.

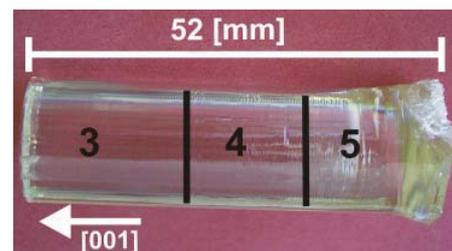


Abb. 3.19 CBN-25,7-2: $m = 47,9$ [g]; Bereich 3, 4 und 5 wurden mittels RFA analysiert.

Bereich	Dem Tiegel entnommene Masse in Bruchteilen der Ausgangsmasse $200 \text{ g Ca}_{0,22}\text{Ba}_{0,78}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Messwert [Gew%]	chem. Formel auf 6 O-Atome (berechnet)
1	1/50	CaO: 3,65 (3) BaO: 28,79 (10) Nb₂O₅: 67,38 (19) Σ: 99,82	Ca: 0,257 (2) Ba: 0,741 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,998 (4)
2	1/25	CaO: 3,63 (3) BaO: 28,83 (10) Nb₂O₅: 67,42 (19) Σ: 99,88	Ca: 0,255 (2) Ba: 0,742 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,997 (4)
3	1/10	CaO: 3,63 (3) BaO: 29,04 (10) Nb₂O₅: 67,47 (19) Σ: 100,13	Ca: 0,255 (2) Ba: 0,746 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 1,001 (4)
4	1/5	CaO: 3,50 (3) BaO: 29,09 (10) Nb₂O₅: 67,49 (19) Σ: 100,17	Ca: 0,252 (2) Ba: 0,747 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 0,999 (4)
5	1/3	CaO: 3,56 (3) BaO: 29,12 (10) Nb₂O₅: 67,31 (19) Σ: 99,99	Ca: 0,251 (2) Ba: 0,750 (2) Nb: 2,000 (6) Σ (Ca+Ba): 1,001 (4)

Tab. 3.7 Änderung der Kristallzusammensetzung in Abhängigkeit der dem Tiegel entnommenen Schmelzmasse

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass sich eine leichte Segregation im Kristall erst bemerkbar macht, wenn ca. 1/5, d.h. 20% der Ausgangsschmelze dem Tiegel entnommen wird.

3.2.2 Differenz-Thermoanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie an Sinterproben

Die Schmelztemperatur der Substanz $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wurde mittels Differenz-Thermoanalyse untersucht.

Bei diesem Verfahren wird die Probe und eine in dem überfahrenen Temperaturbereich inerte Referenz einem identischen Temperatur/Zeit-Programm unterworfen. Macht die Probe bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlungsreaktion durch, so bleibt ihre Temperatur solange konstant bis diese Reaktion abgeschlossen ist während die Temperatur der Referenz weiter ansteigt. Das Messsignal (der Peak), die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, wird durch zwei entgegengesetzt geschaltete Thermolemente

registriert. Eines der Thermoelemente befindet sich am Fuß des Probeniegels. Das Andere Thermoelement befindet sich am Fuß des Referenzprobeniegels (**Abb. 3.20**).

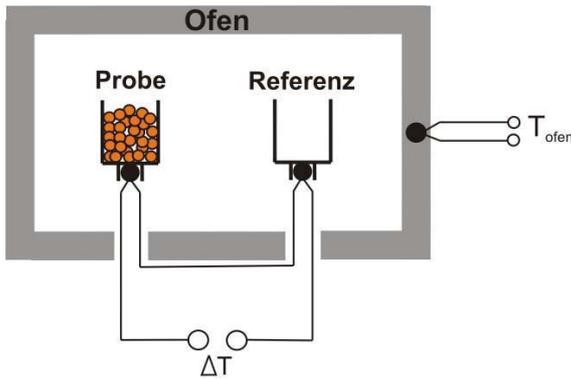


Abb. 3.20 DTA-Messsystem mit freistehenden Tiegeln

Die DTA-Messungen wurden mit einer Apparatur der Firma NETZSCH (STA 449 C Jupiter) von Herrn Dr. D. Klimm (Institut für Kristallzüchtung / Berlin) durchgeführt.

Jede Probe wurde drei Heiz- bzw. Abkühlzyklen in einem DTA/TG-Proben-träger mit Pt90Rh10–Pt100–Thermoelementen und einem Pt95Au5–Tiegel unterworfen. Die Heizrate betrug ± 5 K/min zwischen 1000°C und 1550°C . Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgte anhand der Schmelzpunkte von Zn, Au und Ni und anhand des Phasenumwandlungspunktes von BaCO_3 . Aufheizzyklus 1 und 2 wurden in Ar-Atmosphäre (99,999% Reinheit und 20 ml/min Strömungsgeschwindigkeit) durchgeführt. Nach dem zweiten Heizzyklus wurde der Ar-Fluss bei 1550°C gestoppt und für die 3. Messung durch Luft ersetzt.

Die Präparation der Proben erfolgte aus den Ausgangssubstanzen CaCO_3 (Fluka, purum p. a.), BaCO_3 (Merck, gefällt rein) und Nb_2O_5 (H.C. Starck, single crystal grade).

Die Ausgangssubstanzen wurden zunächst 3 Tage im Trockenschrank bei 100°C gelagert, um Wägefehler durch eventuell vorhandene Feuchtigkeit zu vermeiden. 5 g der Substanzen wurde zur Präparation jeder Probe eingewogen. Der Fehler der Einwaage betrug $\pm 0,001$ g.

Es wurden Zusammensetzungen $\text{Ca}_x\text{B}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,00 \leq x_{\text{Ca}} \leq 1,00$) im Abstand von $\Delta x = 0,05$ hergestellt. Die Proben wurden in Pt-Tiegeln bei jeweils 800 , 1100 , 1200 , 1300 , und 1400°C gesintert (Ofentyp: Nabertherm HAT 02/16). Die Dauer jedes Sintergangs betrug 24 h. Nach jedem Sintergang wurden die Proben im Achatmörser homogenisiert.

Alle Proben wurden nach den 1200 , 1300 und 1400°C – Sintergängen einer Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) (Spektrometertyp: Philips PW 1800) unterzogen. Hierzu wurden die Pulverdiagramme mit der PDF-Datenbank verglichen.

Es wurden jeweils 13–14 mg von jeder Probe nach dem 1400°C - Sintergang entfernt und mittels DTA hinsichtlich der Schmelztemperatur untersucht. Von den Reaktionspeaks wurden

die extrapolierten *onset*-Temperaturen (Schnittpunkt zwischen der Wendetangente der Peakflanke und der Tangente an die Basislinie vor dem Peak) bestimmt.

CaNb₂O₆ – Gehalt [Mol%]	<i>onset</i> Aufheizzyklus 1 T_m [°C]	<i>onset</i> Aufheizzyklus 2 T_m [°C]	<i>onset</i> Aufheizzyklus 3 T_m [°C]	<i>onset</i>-Mittel; <i>Liquidus</i> (interpoliert) T_m [°C] ± 2 K
0	1457	1459	1458	1458
5	1448	1446	1446	1447
10	1445	1444	1442	1444
10				1454
15	1458	1459	1459	1459
20	1465	1467	1467	1466
25	1468	1470	1469	1469
30	1468	1469	1469	1469
35	1466	1468	1468	1467
40	1463	1462	1464	1463
45	1445	1442	1439	1442
45				1458
50	1452	1449	1449	1450
55	1452	1452	1451	1452
55				1467
60	1452	1450	1451	1451
60				1480
65	1450	1449	1449	1449
65				1491
70	1450	1449	1449	1449
70				1503
75	1451	1450	1452	1451
75				1513
80	1449	1449	1449	1449
80				1530
85	1450	1452	1449	1450
85				1540
90	1450	1450	1450	1450
90				1550
95	1449	1450	1451	1450
95				1552
100	1552	1552	1551	1552

Anm.: **rot**: Interpolierte Liquidus-Temperatur

Tab. 3.8 Onset-Schmelztemperaturen in CBN-Sinterproben

Das Ergebnis der drei Aufheizzyklen ist in **Tab. 3.8** dargestellt: In der Tabelle rot dargestellte *Liquidus*-Temperaturen sind interpoliert. Sie gehören jeweils zu dem zweiten von zwei aufeinanderfolgenden DTA-Signalen (**Abb. 3.21** 10 Mol%- CaNb_2O_6 und **Abb. 3.22** 75, 80, 85 und 90 Mol% CaNb_2O_6). Das DTA-Signal bei 5 Mol% CaNb_2O_6 zeigt genau einen Schmelzpeak. Hier schmilzt das eutektische Gemisch aus CBN + BN auf (**Abb. 3.21** und **Abb. 3.23**). Bei 10 Mol% CaNb_2O_6 existieren zwei Schmelzpeaks. Hier schmilzt zunächst das eutektische Gemisch aus CBN + BN auf, und direkt im Anschluss schmilzt CBN. Um das Aufschmelzen von CBN bei 10 Mol% CaNb_2O_6 im Phasendiagramm darzustellen, wurde die zugehörige *Liquidus*-Temperatur interpoliert.

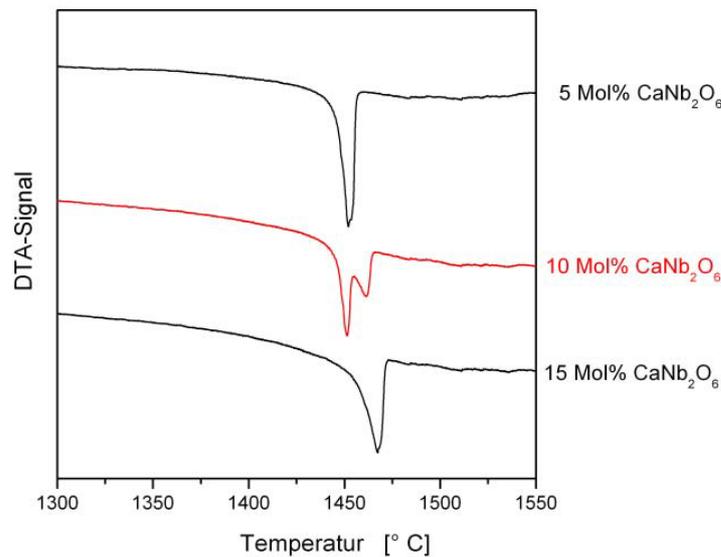


Abb. 3.21 DTA-Signale der Proben mit jeweils 5, 10 und 15 Mol% CaNb_2O_6

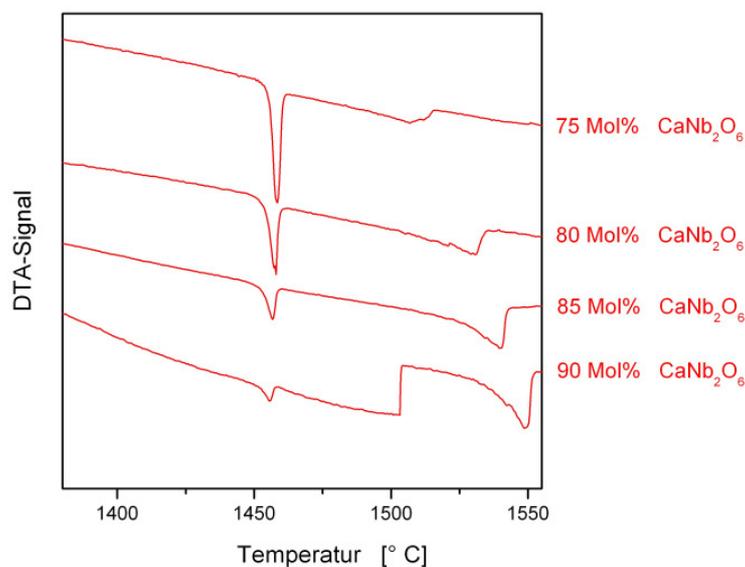


Abb. 3.22 DTA-Signale der Proben mit jeweils 75, 80, 85 und 90 Mol% CaNb_2O_6

Mit Hilfe der *onset*-Temperaturen aus der DTA lässt sich das Phasendiagramm des Systems BaNb_2O_6 – CaNb_2O_6 konstruieren (**Abb. 3.23**). Es handelt sich um ein Zweikomponentensystem, das zwei Eutektika enthält (bei ca. 5, bzw. 50 Mol% CaNb_2O_6). In dem System existiert die Phase $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) mit einer Existenzbreite von $0,15 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,40$. Die chemische Formel der kongruent schmelzenden Zusammensetzung lautet: $\text{Ca}_{0,281(2)}\text{Ba}_{0,716(2)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (**Kap. 3.2.1**).

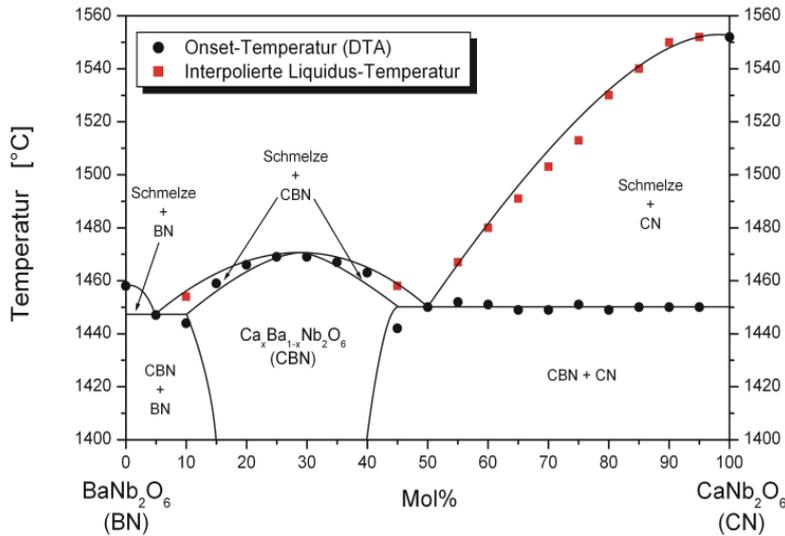


Abb. 3.23
Phasendiagramm
des Systems
 BaNb_2O_6 – CaNb_2O_6

Mit Hilfe der XRD-Analyse konnte das Existenzgebiet der Verbindung CBN in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bestimmt werden (**Abb. 3.24**). In dem Diagramm abgebildet sind die in den jeweiligen Sinterproben gefundenen Phasen. Das Existenzgebiet von CBN (15-40 Mol% CaNb_2O_6 -Komponente) engt sich zu niedrigeren Temperaturen auf den Bereich von 17 bis 33 Mol% CaNb_2O_6 -Komponente ein und zeigt damit retrograde Löslichkeitskurven.

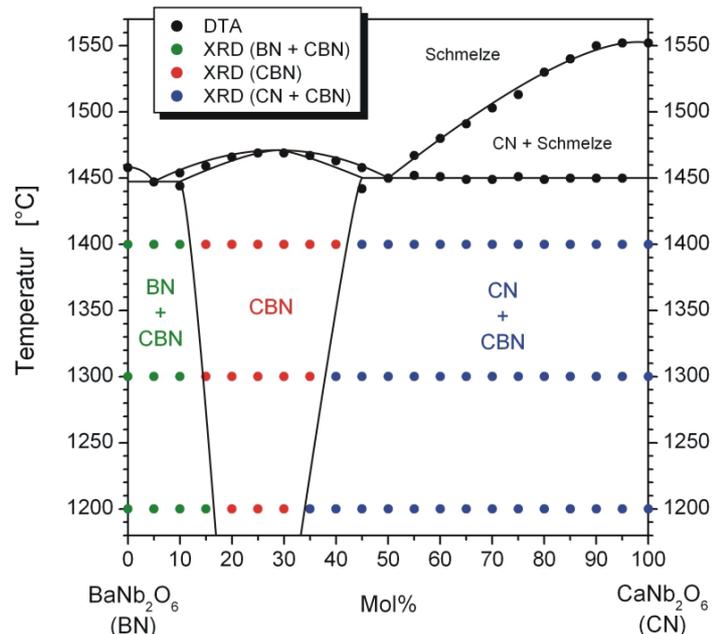


Abb. 3.24 Ergebnis der
Phasenanalyse mittels Röntgen-
pulverdiffraktometrie (XRD)

3.3 Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften vom Ca-Gehalt

3.3.1 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur

Die hohen dielektrischen Konstanten der Ferroelektrika von 100 bis einige 1000 (im Bereich des ferroelektrischen Phasenübergangs) ermöglichen die Anwendung als kleinste Kondensatoren mit hoher Kapazität in D-RAM-Speicherzellen. Hierzu ist es erforderlich, das Material so nahe wie möglich am Phasenübergang zu nutzen. Es ist also wünschenswert die Phasenübergangstemperatur T_C in Abhängigkeit von der Kristallzusammensetzung zu kennen.

Eine erste Untersuchung hinsichtlich der ferroelektrischen Phasenübergangstemperatur T_C im System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 geht auf [Smolenskii et al., 1959] zurück. Die Autoren beobachteten eine lineare Abhängigkeit zwischen T_C und dem Ca-Gehalt an polykristallinen Sinterproben im Bereich von ungefähr 20 bis 40 Mol% CaNb_2O_6 -Gehalt mittels temperaturabhängiger Messungen der dielektrischen Permeabilität. Bis zum heutigen Zeitpunkt konnten jedoch aufgrund fehlenden Materials keine Untersuchungen von T_C in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt an Einkristallen erfolgen. Mit Hilfe der Leistungskompensations-DSC (differential scanning calorimetry) konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Phasenübergangstemperaturen T_C in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt an Einkristallen bestimmt werden [Hildmann et al., 2006].

Das Verfahren der Leistungskompensations-DSC beruht darauf, dass Probe und Referenz einem identischen T/t-Programm unterworfen werden. Es existieren eine getrennte Heizung und getrennte Temperaturmessung für Probe und Referenz. Wird durch eine Umwandlungsreaktion in der Probe Reaktionsenthalpie frei, so bleibt die Temperatur der Probe solange konstant, bis die Umwandlung abgeschlossen ist, während die Temperatur der Referenz weiter ansteigt. Über eine Regelung der Heizleistung wird dieser Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz sofort kompensiert. Das Messsignal ist die Differenz der Heizleistung zwischen Probe und Referenz.

Die kalorimetrischen Messungen wurden von Herrn Dr. B.O. Hildmann und Herrn Dr. G.P. Görler (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt / Köln-Porz) durchgeführt [Hildmann et al., 2006]. Apparatur: DSC-2C, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, Deutschland.

Die Proben ($d \approx 1,7$ mm; $\varnothing = 7,5$ mm; $m \approx 400$ mg) bestanden aus zylinderförmigen (001)–Präparaten.

Mit Hilfe von Saphir als Referenzsubstanz wurden die DSC–Signale in $C_p(T)$ –Funktionen [J/g·K] umgewandelt. Der $C_p(T)$ –Verlauf für Saphir war gut bekannt [NBS–Certificate, 1982], [Ditmars et al., 1982].

Abb. 3.25 zeigt das DSC–Signal der Probe CBN-27,0 in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt ist das Signal abzüglich der Grundlinie (Messung: Leertiegel/Leertiegel). Es handelt sich um einen Phasenübergang stark 2. Ordnung (λ –Umwandlung) [Haussühl, 1983]. **Abb. 3.35 (b)** zeigt, dass es sich um einen reversiblen Übergang handelt.

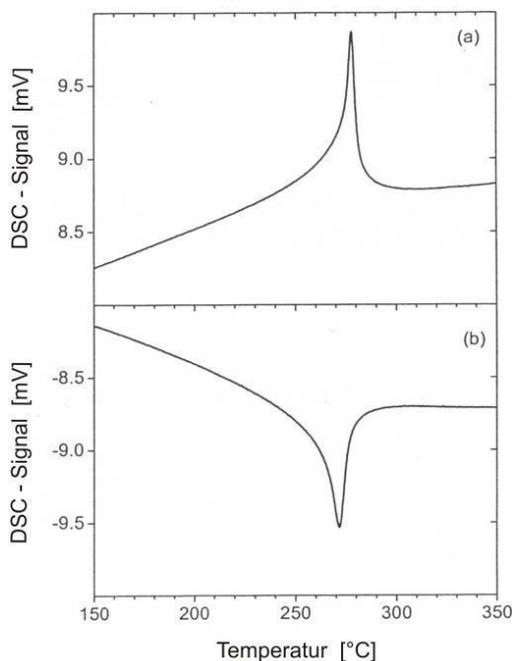


Abb. 3.25 DSC–Signal der Probe CBN-27,0
(a) Aufheizen mit 10 [K/min]
(b) Abkühlen mit 10 [K/min]

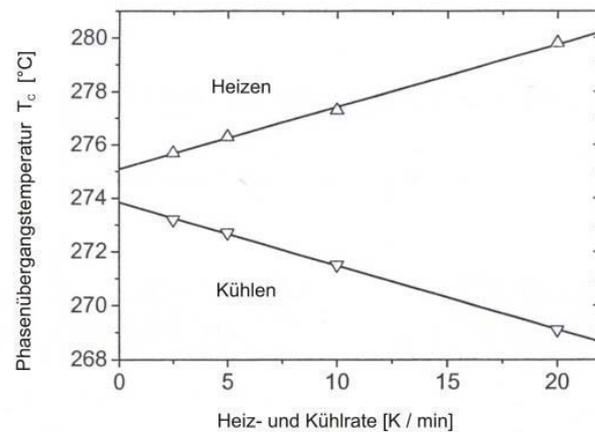


Abb. 3.26 Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur der Probe CBN-27,0 von der Heizrate

Beim Abkühlen der Probe zeigen sich gegenüber dem Aufheizen kleine Unterschiede bezüglich der Peakform und der Phasenübergangstemperatur (Peakmaximum). Um zu überprüfen, ob diese Unterschiede durch thermische Gradienten in der dicken Probe verursacht werden, wurden die DSC–Messungen bei verschiedenen Heiz- bzw. Kühlraten durchgeführt.

Abb. 3.26 zeigt, dass die größte Verschiebung der Phasenübergangstemperatur (T_c) durch dynamische thermische Gradienten in der Probe hervorgerufen wird. Bei Extrapolation der Heiz- und Kühlrate auf 0 K/min zeigt sich eine Restdifferenz der T_c von ca. 1,5 K, welche als Artefakt der Messapparatur und des Messprinzips angesehen werden kann [Sarge et al., 2000].

Die $C_p(T)$ -Kurven der Proben in der Umgebung des Phasenüberganges sind in **Abb. 3.27** dargestellt. Die Abbildung zeigt eine starke Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur vom Ca-Gehalt in der Probe. In ausreichender Entfernung vom Phasenübergang fallen die Kurven der verschiedenen Proben wieder zusammen.

Eine Normierung der C_p -Werte von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung auf deren Molekulargewichte ist hier nicht nötig, da sich diese um weniger als 0,8 % unterscheiden.

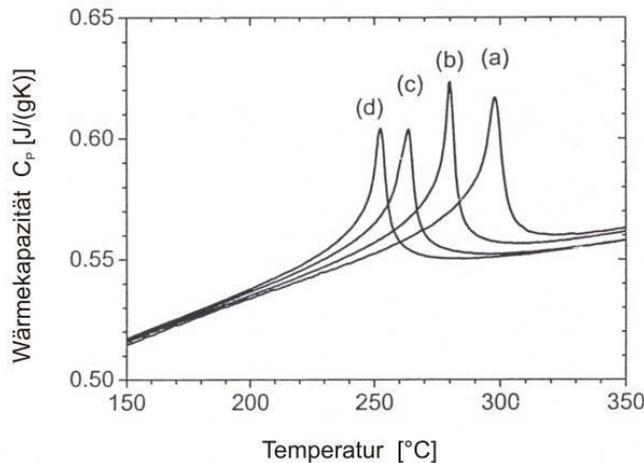


Abb. 3.27 Wärmekapazität der CBN-Proben in der Umgebung der Phasenübergangstemperatur (Heizrate: 10 K/min)
 (a) CBN-25,7-1
 (b) CBN-27,0
 (c) CBN-27,9-1
 (d) CBN-28,8

Abb. 3.28 zeigt die auf eine Heizrate von 0 K/min extrapolierten Phasenübergangstemperaturen (Peakmaximum) der Proben in Abhängigkeit von ihrem Ca-Gehalt. Da ein linearer Zusammenhang zwischen Phasenübergangstemperatur T_C und dem Ca-Gehalt in der Verbindung existiert ($T_C = -1500 \cdot x + 679$), ist man in der Lage mittels C_p -Messungen die chemische Zusammensetzung von CBN-Kristallen zu bestimmen.

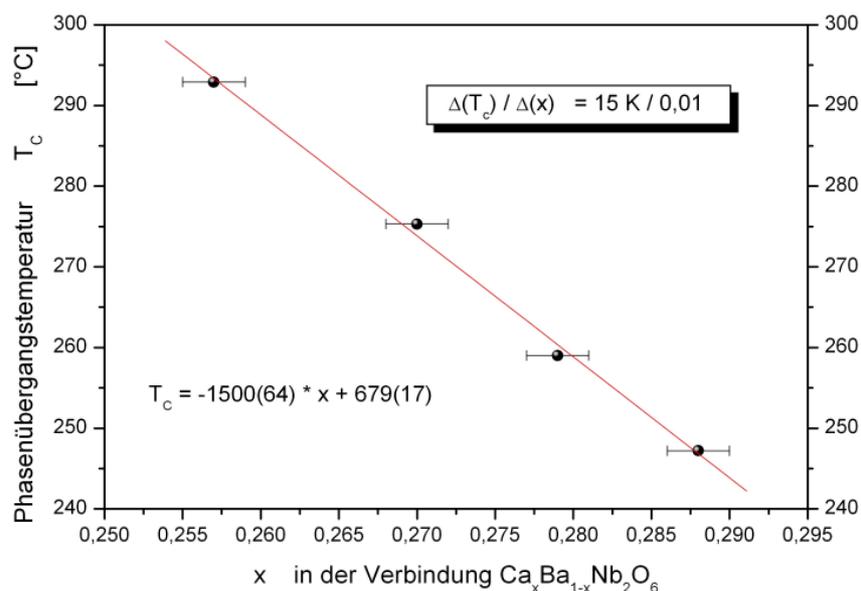


Abb. 3.28 Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur vom Ca-Gehalt

Aus **Tab. 3.9** entnimmt man, dass eine Erhöhung des Ca-Gehaltes um $\Delta x = 0,01$ zu einer Absenkung der Phasenübergangstemperatur um ca. 15 K führt. Geht man von einem der Kristallzüchtung zugänglichen Bereich von $0,25 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,32$ aus, so lässt sich T_C um rund 100 K variieren.

Nach [Smolenskii et al., 1959] ändert sich die Phasenübergangstemperatur bei Erhöhung des Ca-Gehaltes um $\Delta x_{\text{Ca}} = 0,01$ um -5,8 K. Dieser Wert, der auf Messungen der dielektrischen Permeabilität an Sinterproben basiert, ist um den Faktor 2,6 niedriger als der in dieser Arbeit bestimmte.

Probe	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ x im Kristall	Masse m [mg]	Phasenübergangstemperatur T_C [°C]
CBN-25,7-1	0,257(2)	442,68	292,9
CBN-27,0	0,270(2)	397,33	275,3
CBN-27,9-1	0,279(2)	395,70	259,0
CBN-28,8	0,288(2)	422,38	247,2

Tab. 3.9 Phasenübergangstemperaturen der verschiedenen Kristallzusammensetzungen

3.3.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Ein erster Versuch zur Bestimmung der Gitterparameter der Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wurde für $x_{\text{Ca}} = 0,25$ und $x_{\text{Ca}} = 0,4$ an polykristallinen Sinterproben mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt [Ismailzade, 1960]. Die Proben sollten demnach in ihrer ferroelektrischen Phase dem orthorhombischen Kristallsystem angehören und ein b/a-Verhältnis nahe 1 besitzen. [Eber et al.2003] stellten jedoch anhand der Einkristallstrukturbestimmung an einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN-25) fest, dass die ferroelektrische Phase die Raumgruppe P4bm besitzt und somit dem tetragonalen Kristallsystem angehört.

Am deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln-Porz konnten erstmals die Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt an Einkristallproben bestimmt werden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten, die von Herrn I. Kerkamm (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) durchgeführt wurde, erfolgte mittels „powder X-ray diffraction“ (XRD) durch Rietveldanalyse (Whole-Pattern-Structure Refinement) nach dem „Fundamental Parameter Approach“ [Bruker AXS GmbH, 2000]. Die Messungen wurden an einem Siemens D5000 Diffraktometer (Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. **Tab. 3.10** zeigt die verwendeten Standardeinstellungen des Diffraktometers:

Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ – Röntgenstrahlung
Betriebsspannung	40 [kV]
Betriebsstromstärke	40 [mA]
Monochromator	sekundärer Graphitmonochromator
Detektor	Szintillationszähler
Divergenzblende	automatisch; bestrahlte Fläche 15 [mm] x 20 [mm]
Austrittsblende	0,2 [mm]
Sollerblenden	2,3°
2 Θ – Messbereich	20 – 140°
Schrittweite 2 Θ	0,02°
Messzeit / Schritt	5 [s]

Tab. 3.10
 Standardeinstellungen des
 Siemens D5000
 Diffraktometers

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Einkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung im Achatmörser pulverisiert. Die Korngröße betrug 1–10 μm .

In **Abb. 3.29** ist der Strahlengang im Diffraktometer schematisch dargestellt: Das von der Röntgenquelle kommende Strahlenbündel passiert die Sollerblende (Stapel dünner Bleche, die ungefähr 10 Blechdicken voneinander entfernt sind), wobei seine seitliche Divergenz auf $\pm 2,3^\circ$ verringert wird. Der Mittelpunktstrahl des Strahlenbündels (rot) trifft unter dem Winkel Θ auf die Probenoberfläche. Alle Kriställchen, für die die Beugungsbedingung (3.4) erfüllt ist, reflektieren diesen Strahl ebenfalls unter dem Winkel Θ .

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (3.4)$$

d = Netzebenenabstand [\AA]

2Θ = Beugungswinkel [$^\circ$]

n = Beugungsordnung

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]

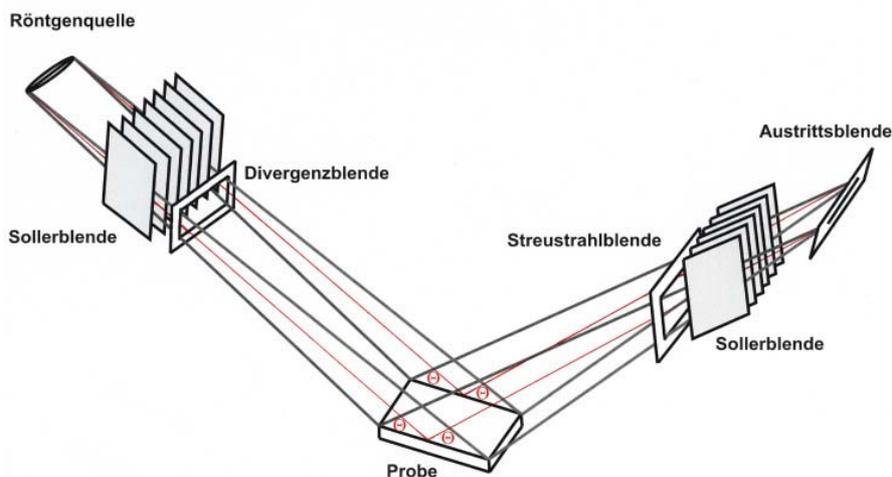


Abb. 3.29 Strahlengang im Diffraktometer

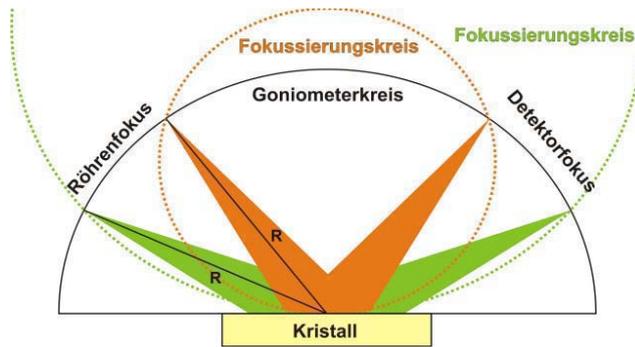


Abb. 3.30 Ausbildung des Fokussierungskreises in der Bragg-Brentano-Anordnung bei zwei unterschiedlichen Beugungswinkeln

Die Fokussierung des Röntgenstrahls auf die Probe erfolgt mittels *Bragg-Brentano-Geometrie* (**Abb. 3.30**): Detektor und Röntgenröhre bewegen sich im Goniometer auf dem Goniometerkreis mit dem Radius R derart, dass Röhrenfokus, Probenoberfläche und Detektorfokus sich zu jeder Zeit auf einem Kreisbogen (Fokussierungskreis) befinden. Der Radius des Fokussierungskreises verkleinert sich mit zunehmendem 2Θ -Winkel. Aus **Abb. 3.30** erkennt man, dass die bestrahlte Fläche mit höherem Beugungswinkel abnimmt. Eine Divergenzblende hält die bestrahlte Fläche über den gesamten überfahrenen Winkelbereich $2\Theta = 20^\circ - 140^\circ$ auf $15 \times 20 \text{ mm}$ konstant. Eine Streustrahlblende ist bei den Messungen nicht eingesetzt worden. Abweichend zur **Abb. 3.29** befinden sich hinter der Austrittsblende noch ein sekundärer Graphitmonochromator und eine Detektorblende mit 2 mm Breite.

Tab. 3.11 zeigt die Ergebnisse der XRD-Analyse:

Probe	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ x im Kristall	a [Å]	c [Å]	V_{EZ} [Å ³]
CBN-25,7-1	0,257 (2)	12,4478 (1)	3,96220 (5)	613,93 (1)
CBN-27,0	0,270 (2)	12,4478 (1)	3,95921 (6)	613,47 (1)
CBN-27,9-1	0,279 (2)	12,4502 (2)	3,95657 (6)	613,30 (2)
CBN-28,8	0,288 (2)	12,4488 (1)	3,95481 (5)	612,89 (1)
CBN-31,1	0,311 (2)	12,4484 (2)	3,95078 (6)	612,22 (2)

Tab. 3.11 Ergebnis der XRD-Analyse

In **Abb. 3.31** ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und c vom Ca-Gehalt des Kristalls dargestellt. Für beide Datensätze wurde eine *Lineare Regression* durchgeführt. Die c -Gitterkonstante nimmt mit zunehmendem Ca-Gehalt ab, während die dreimal größere a -Gitterkonstante keine Abhängigkeit vom Ca-Gehalt aufweist. Die Abnahme der c -Gitterkonstante und des Zellvolumens (**Abb. 3.32**) mit steigendem Ca-Gehalt ist verständlich, da der Ionenradius von Ca kleiner ist als der Ionenradius von Ba.

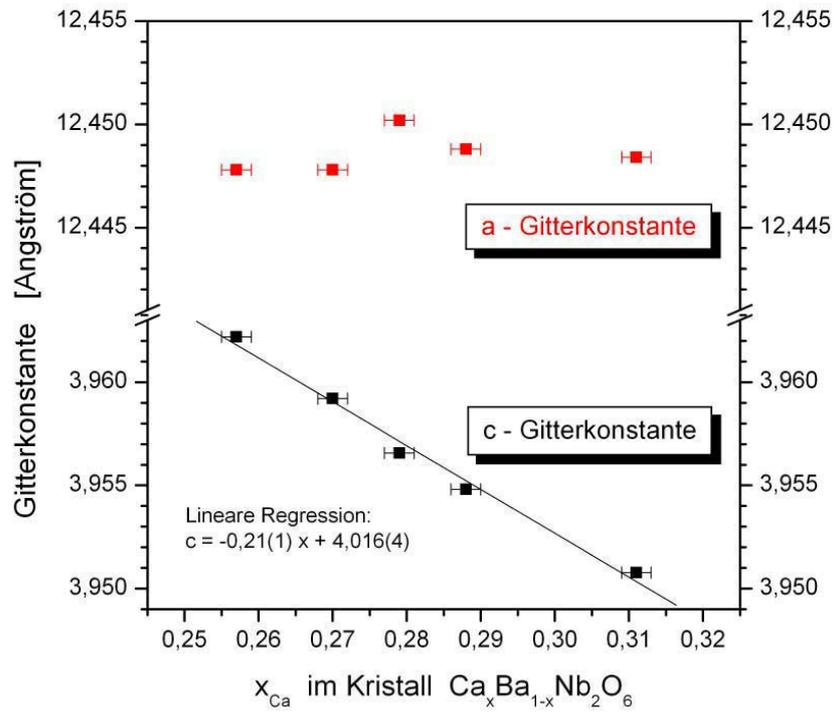


Abb. 3.31 Variation der Gitterkonstanten a und c in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt im Kristall

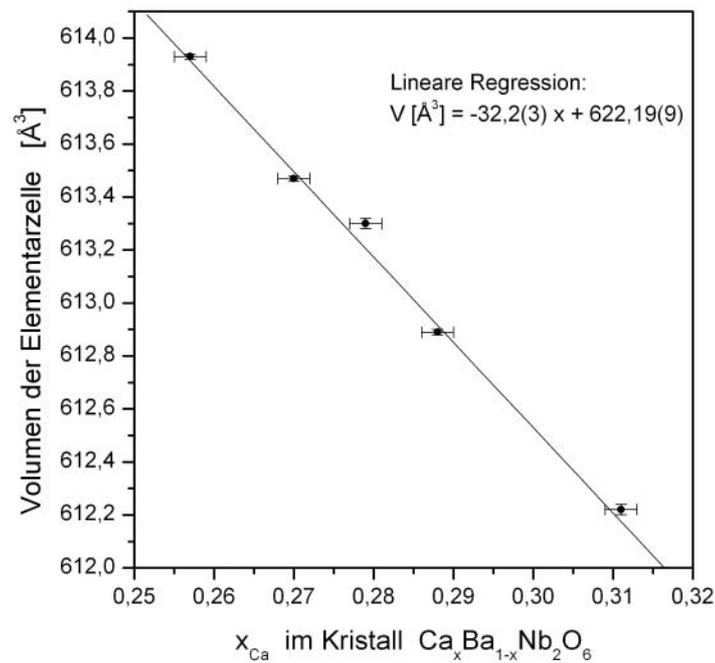


Abb. 3.32 Variation des Zellvolumens in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt im Kristall

3.3.3 Dichtebestimmung

Ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper (Kristall) erfährt eine resultierende Kraft nach oben; den Auftrieb. Dieser Auftrieb ist nach dem Prinzip des Archimedes gleich der Gewichtskraft der von ihm verdrängten Flüssigkeit. Aus dieser Tatsache lässt sich Gleichung (3.5) ableiten, mit deren Hilfe die Dichte des Festkörpers bestimmt werden kann.

$$\rho_{FK} = \frac{m_{FK}(\text{Luft}) \cdot \rho_{H_2O}}{A} \quad (3.5)$$

ρ_{FK} : Dichte des Festkörpers [g/cm^3]

ρ_{H_2O} : Dichte von H_2O [g/cm^3]

$m_{FK}(\text{Luft})$: Masse des Festkörpers in Luft [g]

A : „Auftrieb“ des Festkörpers in H_2O [g]

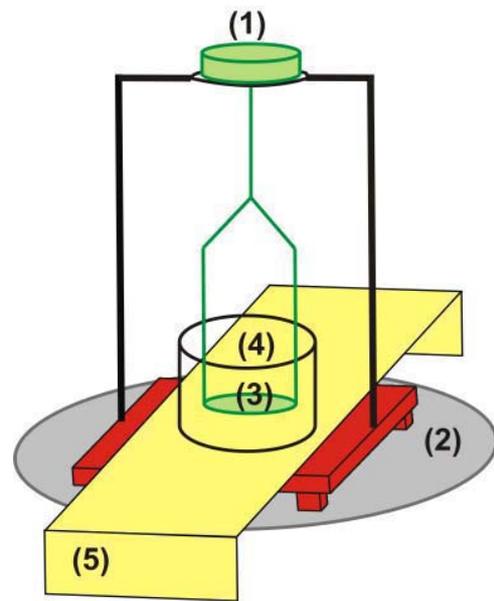


Abb. 3.33 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte wurde mit dem Dichtebestimmungsset SARTORIUS YDK 01 in Kombination mit einer Waage (SARTORIUS, Typ LC 620) durchgeführt (**Abb. 3.33**). Es wurde die Masse des Kristalls in Luft und sein Auftrieb ($m_{FK}(\text{Luft}) - m_{FK}(\text{H}_2\text{O})$) in H_2O gemessen. Zur Bestimmung der Masse des Festkörpers in Luft wird die Probe auf die Gestellwaagschale (1) gelegt. Diese ist direkt auf der Waage (2) montiert. Der Auftrieb der Probe wird im Tauchkorb (3) bestimmt. Das mit Wasser gefüllte Glasgefäß (4) steht auf einer Brücke (5). Unter Berücksichtigung diverser Korrekturfaktoren (Temperaturabhängigkeit der Dichte von H_2O , Auftrieb der Probe in Luft, Eintauchtiefe der Drähte des Tauchkorbes, Adhäsion der Flüssigkeit an den Drähten) berechnet man die Dichte nach folgender Formel:

$$\rho_{FK} = \frac{m_{FK}(\text{Luft}) \cdot \rho_{H_2O}}{0,99983 \cdot A} + 0,0012 \quad (3.6)$$

Die Dichte jeder Probe wurde zehnmal bestimmt. Die **Tab. 3.12** zeigt die gemittelten Dichtewerte jeder Probe. Zum Vergleich dargestellt in der Tabelle sind die nach (3.7) berechneten Dichten.

$$\rho^{\text{cal}} = \frac{Z \cdot M}{V_{\text{EZ}} \cdot N_{\text{A}}} \quad (3.7)$$

ρ^{cal} : Dichte der Probe [g/cm^3]
 Z: Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
 M: Molekulargewicht der chem. Verbindung [g/mol]
 V_{EZ} : Volumen der Elementarzelle [cm^3]
 N_{A} : Avogadrokonstante = $6,023 \cdot 10^{23}$ [mol^{-1}]

Probe	Ca-Gehalt [Mol%]	ρ_{FK} [g/cm^3] (Mittelwert aus 10 Messungen)	ρ^{cal} [g/cm^3] (berechnet)	V_{EZ} [\AA^3]
CBN-25,7-1	25,7 (2)	5,331 (5)	5,330	613,93 (1)
CBN-27,0	27,0 (2)	5,321 (5)	5,317	613,47 (1)
CBN-27,9-1	27,9 (2)	5,308 (5)	5,307	613,30 (2)
CBN-28,8	28,8 (2)	5,302 (5)	5,299	612,89 (1)
CBN-31,1	31,1 (2)	5,280 (5)	5,274	612,22 (2)

Tab. 3.12 Dichtewerte (gemessen und berechnet) in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt in der Probe. Volumen der Elementarzelle berechnet aus den Gitterkonstanten (**Kap. 3.3.2**)

Abb. 3.34 stellt diesen Sachverhalt graphisch dar. Die experimentell bestimmten Dichtewerte liegen leicht höher als die theoretisch bestimmten, wobei das Maximum der Abweichung bei $+0,006 \text{ g}/\text{cm}^3$ liegt.

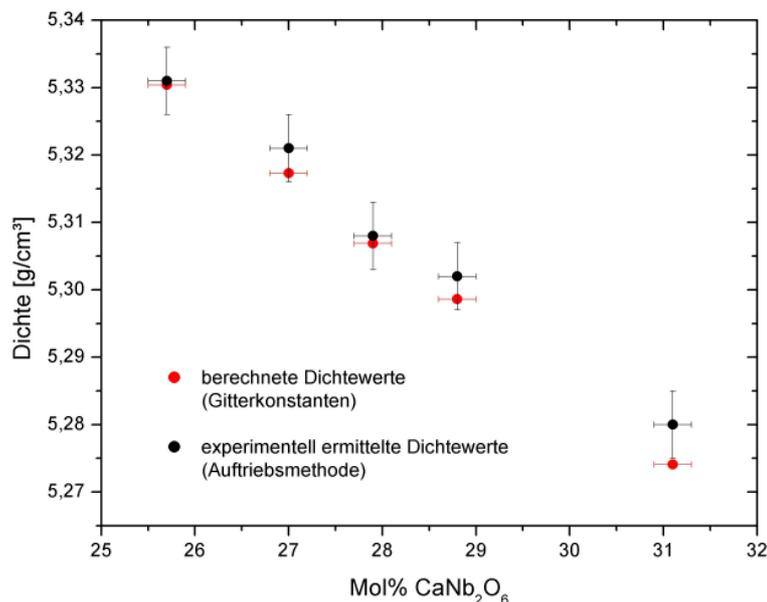


Abb. 3.34 Dichtewerte (gemessen und berechnet) in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt der Probe

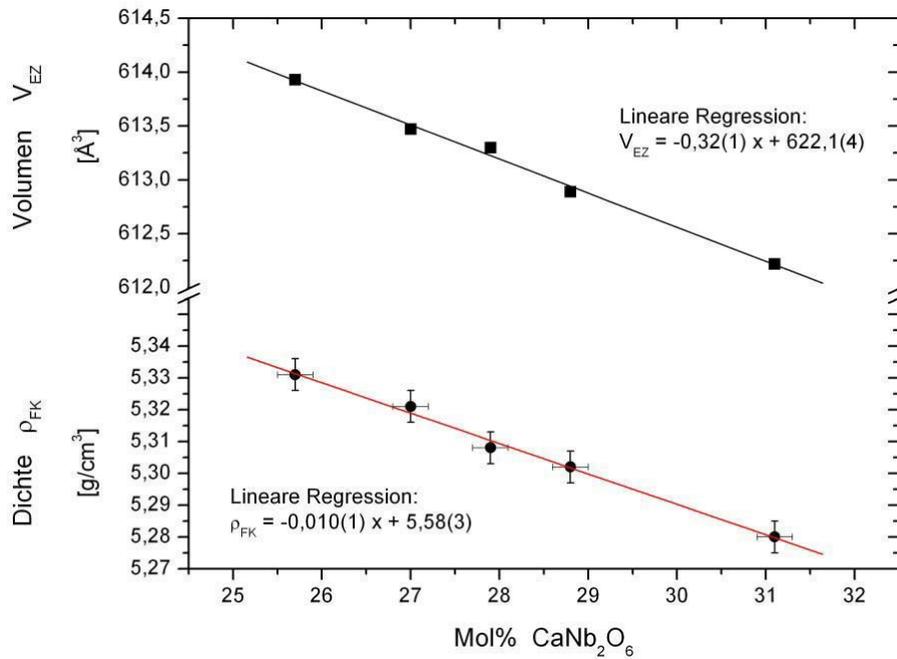
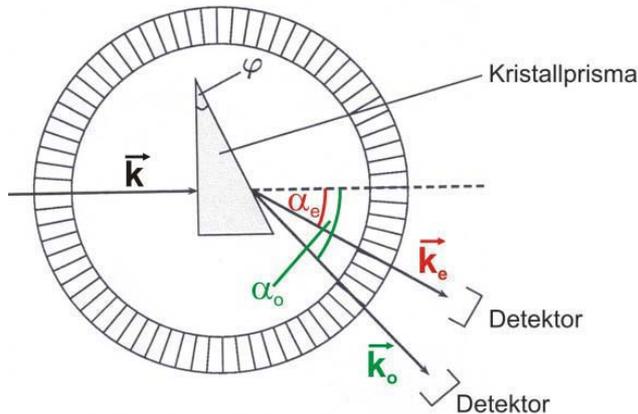


Abb. 3.35 Lineare Abhängigkeit der experimentell ermittelten Dichte vom Ca-Gehalt in der Probe im Vergleich zur linearen Abhängigkeit des Volumens der Elementarzelle vom Ca-Gehalt.

Abb. 3.35 zeigt, dass die Dichte mit zunehmendem Ca-Gehalt trotz Abnahme des Volumens der Elementarzelle abnimmt. Dies wird verursacht durch den Einfluss des abnehmenden Molekulargewichts (3.7), welcher den Einfluss der Abnahme des Zellvolumens um mehr als das Vierfache übersteigt.

3.3.4 Bestimmung der Brechwerte

Die Kenntnis der Brechwerte und ihrer Dispersion stellt die wichtigste Voraussetzung für die Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften eines Kristalls dar. Bis heute wurden lediglich Brechwerte und Dispersion der Substanz $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0,28$; CBN-28) bestimmt [Eber et al., 2003]. Heute liegen Einkristalle mit der zur Brechwertbestimmung nötigen optischen Homogenität auch mit anderen x_{Ca} -Werten vor. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, Brechwerte und Dispersion der Kristalle mit $x_{\text{Ca}} = 0,257$; $0,288$ und $0,311$ zu bestimmen.



Da die theoretischen Grundlagen der linearen Kristalloptik sehr umfangreich sind, sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur [Born, 1965; Born und Wolf, 1980; Haussühl, 1983] verwiesen.

Abb. 3.36 Verfahren zur Brechwertbestimmung (Methode der senkrechten Inzidenz)

Da die CBN-Kristalle dem tetragonalen Kristallsystem angehören, existieren lediglich zwei Hauptbrechwerte (n_o und n_e). Die Brechwerte n_o und n_e wurden an Prismen der Kristalle CBN-25,7-1, CBN-28,8 und CBN-31,1 mittels der „Methode der senkrechten Inzidenz“ bestimmt.

Bei dieser Methode trifft eine monochromatische Lichtwelle (Licht einer Spektrallampe) mit der Wellennormalen \vec{k} senkrecht auf die Eintrittsfläche (hk0) des Prismas. (**Abb. 3.36**). Beim Eintritt in das Prisma entstehen zwei Wellen (\vec{k}_o und \vec{k}_e), die sich im Kristall in derselben Richtung (nämlich in \vec{k} -Richtung) fortpflanzen, aber verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Beim Austritt aus dem Prisma werden die beiden Wellen mit unterschiedlichen Winkeln (α_o und α_e) gegenüber der Eintrittsrichtung \vec{k} abgelenkt. Aus den beiden Ablenkwinkeln lassen sich die zu den beiden Wellen gehörenden Brechwerte n_o und n_e berechnen (**3.8**).

Dabei bezeichnet n_o den Brechungsindex derjenigen Welle \vec{k}_o , deren Schwingungsvektor senkrecht zur optischen Achse (kristallographische c-Achse) orientiert ist. n_e bezeichnet den Brechungsindex derjenigen Welle \vec{k}_e , deren Schwingungsvektor parallel zur optischen Achse orientiert ist. Aus einem Prisma mit einer (hk0)-Eintrittsfläche lassen sich, im tetragonalen Kristallsystem, beide Hauptbrechwerte bestimmen:

$$n_{o,e}^{\text{mess}} = \frac{\sin(\alpha_{o,e} + \varphi)}{\sin \varphi} \quad (3.8)$$

Die gemessenen Brechwerte (n^{mess}) müssen hinsichtlich des Brechwertes von Luft (n^{\perp}) und seiner Dispersion (Wellenlängenabhängigkeit) korrigiert werden. Dies geschieht mit Hilfe der Edlen-Formel [Edlen, 1966] (**3.10**). Man erhält die auf das Vakuum bezogenen Brechwerte:

$$n(\lambda) = n^{\text{mess}}(\lambda) \cdot n^L(\lambda) \quad (3.9)$$

$$n^L(\lambda) = 1,000083421 + \frac{2,40603 \cdot 10^{-2}}{130 - \lambda^{-2}} + \frac{1,5997 \cdot 10^{-4}}{38,9 - \lambda^{-2}} \quad (3.10)$$

λ : Wellenlänge des Lichts [μm]

Die Brechwerte der Kristalle wurden für diskrete Wellenlängen (sichtbares Licht bis Infrarot) gemessen. Die Messwerte wurden mit der modifizierten *Sellmeier-Gleichung* (3.11) interpoliert:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D \cdot \lambda^2 \quad (3.11)$$

A, B, C und D: Sellmeierkoeffizienten

Die Genauigkeit der Anpassung der gemessenen Brechwerte an die Dispersionsgleichung wird durch den Faktor σ^2 erfasst:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N - F} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.12)$$

N : Anzahl der Messpunkte

F : Anzahl der Sellmeierkoeffizienten

x_i : i-ter Messwert

\bar{x} : berechnete Werte

Die Prismen wurden aus denjenigen Kristallbereichen herauspräpariert, die keine Spannungsdoppelbrechung zeigten.

Die Brechwertbestimmung wurde von Herrn Dr. L. Bayarjargal (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) durchgeführt. Bei der Apparatur zur Brechwertbestimmung handelte es sich um ein Goniometer-Spektrometer II der Firma MÖLLER-WEDEL, Deutschland. Als Lichtquelle dienten Hg-, Cd-, Cs- und He- Spektrallampen.

Tab. 3.13 und **Tab. 3.14** zeigen die mittels der *Edlen-Formel* (3.10) korrigierten Brechwerte $n_{e,o}(\lambda)$, die Doppelbrechung ($\Delta n = n_o - n_e$) der Kristalle und die Koeffizienten der *Sellmeier-Gleichung* (3.11). **Abb. 3.37**, **Abb. 3.38** und **Abb. 3.39** zeigen eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse. Es ist eine deutliche Abhängigkeit des Brechungsindex n_e von der Kristallzusammensetzung (für jeweils eine bestimmte Wellenlänge λ) zu erkennen (**Abb. 3.37**). In der Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ steigt n_e mit zunehmendem Ca-Gehalt (bzw. sinkendem Ba-Gehalt) an. Der Brechungsindex n_o (**Abb. 3.38**) ist dagegen nahezu

unabhängig vom Ca-Gehalt in der Verbindung. Die Doppelbrechung ($\Delta n = n_o - n_e$) sinkt mit steigendem Ca-Gehalt (**Abb. 3.39**).

Probe	CBN-25,7-1			CBN-28,8			CBN-31,1		
	Brechwerte		Doppelbrechung	Brechwerte		Doppelbrechung	Brechwerte		Doppelbrechung
λ [nm]	n_o	n_e	Δn	n_o	n_e	Δn	n_o	n_e	Δn
404,66	2,49769	2,38878	0,10891	2,50071	2,39960	0,10111	2,50187	2,40550	0,09637
435,58	2,44780	2,34965	0,09815	2,44967	2,35917	0,0905	2,45070	2,36433	0,08637
479,99	2,39910	2,31132	0,08778	2,40076	2,31980	0,08096	2,40163	2,32420	0,07741
546,07	2,35320	2,27465	0,07855	2,35460	2,28226	0,07234	2,35529	2,28571	0,06958
587,65	2,33400	2,25871	0,07529	2,33513	2,26599	0,06914	2,33561	2,26934	0,06627
643,85	2,31397	2,24266	0,07131	2,31510	2,24932	0,06578	2,31560	2,25274	0,06286
852,11	2,27394	2,20971	0,06423	2,27495	2,21579	0,05916	2,27532	2,21857	0,05675
1013,98	2,25828	2,19663	0,06165	2,25921	2,20252	0,05669	2,25953	2,20524	0,05429
1083,03	2,25338	2,19274	0,06064	2,25444	2,19849	0,05595	2,25467	2,20110	0,05357

Tab. 3.13 Brechwerte und Doppelbrechung der Proben CBN-25,7-1, CBN-28,8 und CBN-31,1

Probe		Sellmeierkoeffizienten [Bayarjargal, 2006]				σ^2
		A	B	C	D	
CBN-25,7-1	n_o	4,995828	0,132968	0,0572	0,032006	$5,43498E^{-7}$
	n_e	4,741191	0,108383	0,0519	0,025822	$2,74998E^{-7}$
CBN-28,8	n_o	5,002537	0,132192	0,0585	0,033502	$7,39895E^{-7}$
	n_e	4,768264	0,109629	0,0535	0,028525	$6,47742E^{-7}$
CBN-31,1	n_o	5,002601	0,132992	0,0584	0,033043	$4,00932E^{-7}$
	n_e	4,775409	0,11181	0,0536	0,026194	$2,15365E^{-7}$

Tab. 3.14 Sellmeierkoeffizienten der Proben CBN-25,7-1, CBN-28,8 und CBN-31,1

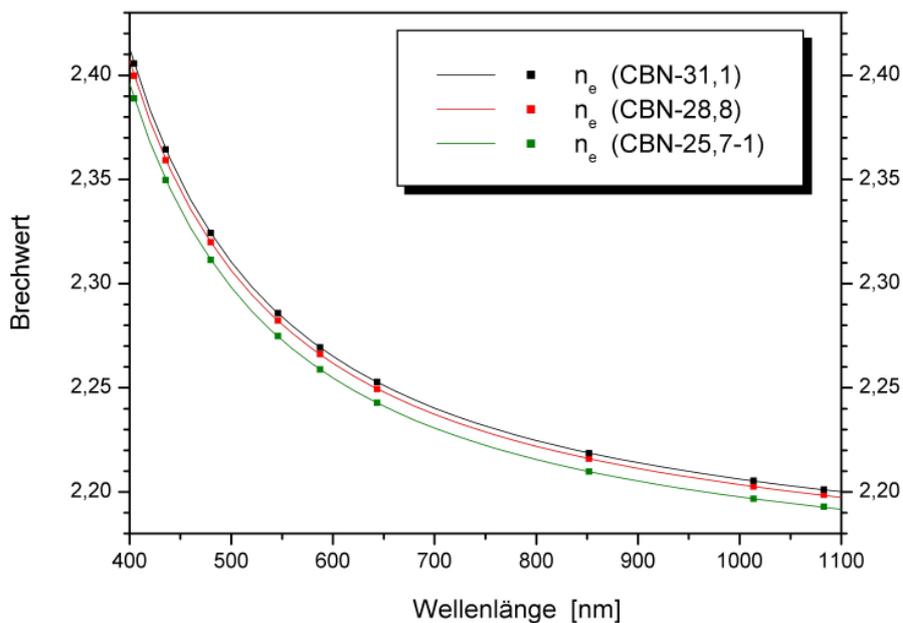


Abb. 3.37 Brechwerte n_e von CBN als Funktion der Wellenlänge und der Konzentration: Quadrate = Messwerte; Linien = Sellmeier Fitfunktion

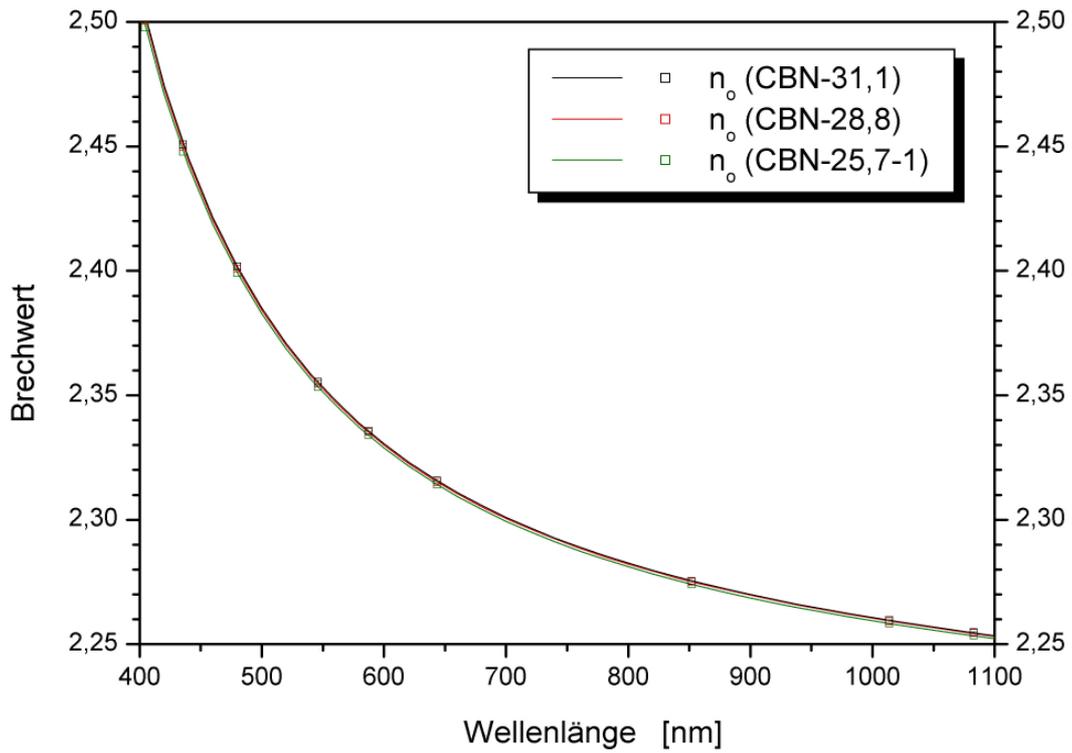


Abb. 3.38 Brechwerte n_o von CBN als Funktion der Wellenlänge und der Konzentration: Quadrate = Messwerte; Linien = Sellmeier Fitfunktion

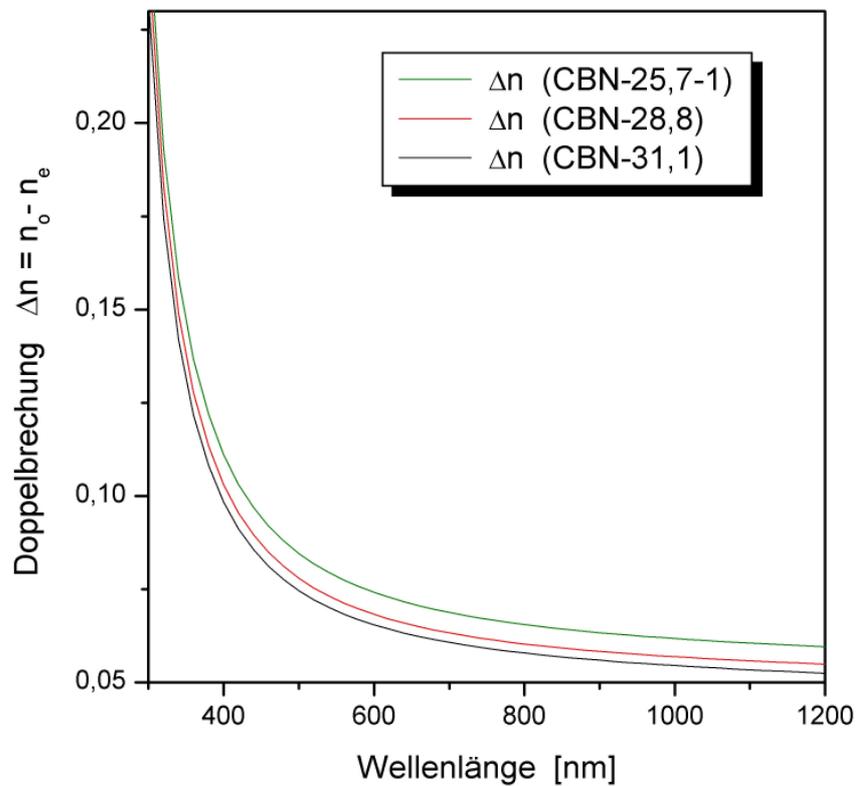


Abb. 3.39 Doppelbrechung ($\Delta n = n_o - n_e$) von CBN als Funktion der Wellenlänge und der Konzentration

Betrachtet man die Abhängigkeit des Brechwertes n_e vom Ca-Gehalt im Kristall für eine Wellenlänge von $\lambda = 587,65 \text{ nm}$ (**Abb. 3.40**), so zeichnet sich auch hier wieder eine lineare Abhängigkeit ab.

Geht man von einem der Kristallzuchtung zugänglichen Bereich von $0,25 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,32$ aus, so lässt sich n_e innerhalb dieses Bereiches um den Wert 0,014 variieren.

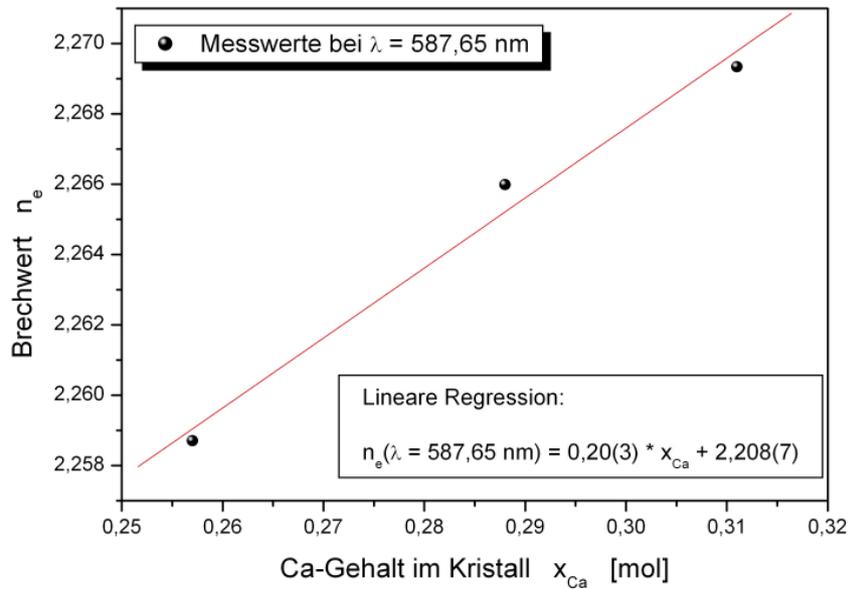


Abb. 3.40 Brechwert n_e als Funktion des Ca-Gehalts im Kristall; bei der Wellenlänge $\lambda = 587,65 \text{ nm}$

3.4 Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Kapazität

Die hohen dielektrischen Konstanten der Ferroelektrika von 100 bis einige 1000 (im Bereich des ferroelektrischen Phasenübergangs) ermöglichen die Anwendung als kleinste Kondensatoren mit hoher Kapazität in D-RAM-Speicherzellen. Hierzu ist es erforderlich, das Material so nahe wie möglich am Phasenübergang zu nutzen. Die sogenannten Relaxor-Ferroelektrika, zu denen die dem CBN isotype Substanz SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) gehört, eignen sich besonders gut für oben genannte Anwendungen, da die dielektrischen Koeffizienten beim Übergang in die paraelektrische Phase keinen scharfen Peak (Polstelle), sondern ein breites und frequenzabhängiges Maximum aufweisen. Es gibt somit einen temperaturunabhängigen Arbeitsbereich für eine bestimmte Frequenz.

Relaxorferroelektrika kristallisieren häufig im Strukturtyp der Perowskite [Ye, 1998; Chen et al., 1996] oder der tetragonalen Bronzen [Lines / Glass, 1977; Bhalla et al., 1990]. In diesen Strukturen existiert Ladungsunordnung aufgrund chemischer Substitution (**Kap.2**). Es wird angenommen, dass die Ladungsunordnung für zufällig verteilte kristall-interne elektrische Felder verantwortlich ist [Westphal et al., 1992; Kleemann, 2006]. Diese internen elektrischen Felder stabilisieren einzelne polare Bereiche (polare Cluster) in der paraelektrischen Phase. Die polaren Cluster mit einer Größenordnung im Nanometerbereich, existieren noch weit oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_C [Burns et al., 1983; Lehnen et al., 2001] und rufen physikalische Effekte hervor, die für azentrische Kristalle charakteristisch sind [Granzow, 2003]. Polare Cluster mit einem Durchmesser von ca. 100 nm wurden bei einer Temperatur, die 30 K oberhalb T_C liegt, mittels „piezoresponse force microscopy“ (PFM) in Ce^{3+} -dotiertem $\text{Sr}_{61}\text{Ba}_{39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ entdeckt [Kleemann et al., 2006]. Beim Abkühlen der Probe unter T_C vergrößern sich die polaren Cluster zu Nanodomänen [Lehnen et al., 2001]. Die weite Größenverteilung der polaren Cluster könnte für die beobachtete Frequenzdispersion der dielektrischen Suszeptibilität verantwortlich sein [Banys et al., 2005].

Um erste Abschätzungen hinsichtlich des Relaxorverhaltens von CBN vorzunehmen, wurden frequenz- und temperaturabhängige Messungen der Kapazität an der Probe CBN-31,1 durchgeführt.

Die auf dem Prinzip der 2-Terminal-Methode basierende Messapparatur wurde im Rahmen dreier Diplomarbeiten [Kläser, 1994; Marx, 1996 und Schmid-Rausch, 2003] aufgebaut (Abb. 3.41). Die Apparatur dient lediglich der relativen Bestimmung der Kapazität, da Randeffekte der Probe nicht berücksichtigt werden. (Die elektrischen Feldlinien des angelegten Wechselfeldes verlaufen auch um den Rand der Probe herum, was einen Fehler von ca. 20% bei der Kapazitätsbestimmung verursacht [Jodlauk, 2006]).

Die Messzelle besteht aus einem Kieselglasrohr, einem Probenhalter in Form einer Kieselglasplatte und einer aus Kanthaldraht gewickelten Heizspirale, welche die Temperierung des Stickstoffstroms regelt. Die Steuerung der Heizspirale erfolgt durch ein rechnergesteuertes Transistorgerät (Heinzinger TNs 70-1400). Der Stickstoffverdampfer wird manuell über ein Netzgerät (EA 7030-100) gesteuert. An den Probenhalter ist ein Kieselglasrohr angeschmolzen, durch das die Messdrähte und das Thermoelement in dünnen Keramikrohren geführt werden. Das NiCr-Ni-Thermoelement (Typ K), das sich unterhalb der Platte des Probenhalters befindet, ist mit einem Digitalmultimeter (Advantest TR 4868) zur Temperaturmessung verbunden. Als Elektrode fungiert ein ca. 1 cm^2 großes Goldplättchen, das auf der Kieselglasplatte angebracht ist. Ein Golddraht stellt den Kontakt der Elektrode zur Messbrücke her.

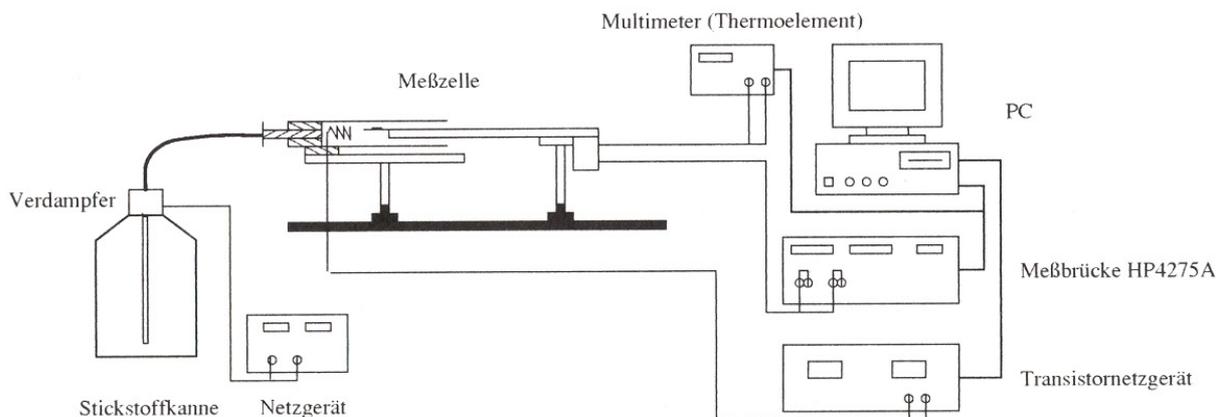


Abb. 3.41 Blockschaltbild der Messapparatur für die Messung der temperatur- und frequenzabhängigen Kapazität [Stade, 1999]

Aus dem Kristall CBN-31,1 wurde ein (001)-Schnitt ($6,1 \times 5,5 \text{ mm}^2$, Dicke = $1,7 \text{ mm}$) herauspräpariert. (Anm.: Der Kristall wurde nach beendeter Züchtung mit $20\text{-}30 \text{ K/h}$ abgekühlt. Es erfolgte keine weitere Temperung.)

Der Schnitt wurde vor der Kapazitätsmessung nicht gepolt. Nach dem Schleifen der (001)-Platte mit Korund (Korngröße $5 \mu\text{m}$) erfolgte eine beidseitige Beschichtung mit Gold.

Die Probe wurde auf das Goldplättchen gelegt, wobei ihre Oberseite mit einem Golddraht, der durch eine Feder arretiert wurde, kontaktiert wurde. Die Messzelle wurde mittels einer Mineralwollmatte thermisch isoliert.

Mit der Messbrücke (HP 4275A) wurden Kapazität und Verlustfaktor der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ($\Delta T = \pm 2^\circ \text{C}$ [Marx, 1996]) für vier Frequenzen (10, 20, 40 und 100 kHz) bestimmt. Die angelegte Wechselspannung betrug 2 V. Die Messung wurde von Herrn S. Jodlauk (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) durchgeführt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5 K/min von Raumtemperatur auf 550°C aufgeheizt und mit derselben Heizrate zurück auf Raumtemperatur gekühlt. Die Kapazitäten und die Verlustfaktoren wurden simultan aufgenommen.

Die Heiz- und Kühlkurven (**Abb. 3.42** und **Abb. 3.44**) zeigen bei ca. 220°C die für Ferroelektrika typische dielektrische Anomalie am Phasenübergang. Hier geht die Probe von der ferroelektrischen Tieftemperaturphase in die paraelektrische Hochtemperaturphase über. Begleitet wird die dielektrische Anomalie von einem Verlustpeak (**Abb. 3.43** und **Abb. 3.45**). Beim Aufheizen der Probe liegt das Maximum der dielektrischen Anomalie, unabhängig von der Frequenz, bei $222 \pm 2^\circ \text{C}$ und somit rund 10°C höher als die durch C_p -Messungen (**Kap. 3.3.1**) bestimmte Phasenübergangstemperatur.

Beim Abkühlen der Probe fällt auf, dass die Maxima der Kapazitäten um den Faktor 30 niedriger sind als beim Aufheizen. Die Ursache für diesen starken Abfall konnte noch nicht geklärt werden, zumal beim erneuten Start des Heizens wieder 60% der Ausgangskapazität vorhanden waren. Das Maximum der dielektrischen Anomalie verschiebt sich in Abhängigkeit von der Frequenz lediglich um 1 K systematisch von $220 \pm 2^\circ \text{C}$ für 10 kHz auf $221 \pm 2^\circ \text{C}$ für 100 kHz. Vergleicht man diese Resultat allerdings mit frequenz- und temperaturabhängigen dielektrischen Messungen an ungepoltem und undotiertem SBN-61 [Dec et al., 2000], so stellt man fest, dass sich auch hier das Maximum der dielektrischen Anomalie im Frequenzbereich von 10 kHz bis 100 kHz lediglich um knapp 3 K verschiebt. Erst bei Betrachtung des größeren Frequenzbereichs von 100 Hz bis 1 MHz verschiebt sich das Maximum der dielektrischen Anomalie um rund 12 K. Eine Ausdehnung des Messbereichs von 100 Hz bis 10 MHz wäre demnach hilfreich bei der Frage, wie stark frequenzabhängig die Lage des Peakmaximums ist.

Interessant wäre es, frequenz- und temperaturabhängige Kapazitätsmessungen an einer gepolten Probe durchzuführen, um zu überprüfen, ob die Peaktemperatur bei einem anderen Wert als bei der ungepolten Probe liegt. Frequenz- und temperaturabhängige Messungen der dielektrischen Suszeptibilität sowohl an undotiertem als auch an Ce- oder Co- dotiertem

SBN-61 ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) zeigen keine oder lediglich eine geringe (maximal 5°C) Abhängigkeit der Peaktemperatur vom Polungsgrad [Banys et al., 2005; Dec et al., 2000].

Ein Vergleich der Breite der dielektrischen Anomalie in der Heizkurve auf $\frac{3}{4}$ der Peakhöhe ($\Delta T_{3/4}$) der ungepolten Probe CBN-31,1 mit der Breite der dielektrischen Anomalie in der Heizkurve auf $\frac{3}{4}$ der Peakhöhe ($\Delta T_{3/4}$) einer ungepolten Probe von SBN-61 [Dec et al., 2000] zeigt folgendes Ergebnis:

Frequenz [kHz]	$\Delta T_{3/4}$ [K] ± 2 CBN-31,1 (ungepolt)	$\Delta T_{3/4}$ [K] ± 2 SBN-61 (ungepolt)
10	9	15
100	12	23

SBN-61 weist somit fast doppelt so breite Peakmaxima auf, wie CBN-31,1. Die Relaxoreigenschaften scheinen in CBN-31,1 wesentlich schwächer ausgeprägt zu sein als in SBN-61. Dieses Ergebnis erscheint plausibel, da das Relaxorverhalten in SBN mit zunehmendem Sr-Gehalt in der [15]-koordinierten Lücke ansteigt [David et al., 2004; Podlozhenov et al., 2006]. Die „Unordnung“ auf dieser Position wird somit größer. In CBN besetzt das Ca-Ion (im Gegensatz zum Sr-Ion in SBN) lediglich die [12]-koordinierte Lücke [Eßer et al., 2003]. Die [15]-koordinierte Lücke wird ausschließlich vom Ba-Ion besetzt (**Kap.2**). Die „Unordnung“ auf dieser Position ist also wesentlich geringer als in SBN.

Überprüfen könnte man dieses Ergebnis durch Kapazitätsmessungen an einer Ce-dotierten Probe CBN-31,1. In SBN wird Ce^{3+} anstelle von Sr^{2+} eingebaut [Woike et al., 1997; Woike et al., 2001], besetzt also sowohl die [12]- als auch die [15]-koordinierte Lücke. Frequenz- und temperaturabhängige Messungen der dielektrischen Suszeptibilität an ungepolten SBN-61:Ce-Proben [Dec et al., 2000] haben gezeigt, dass sowohl die Peakbreite als auch die Verschiebung der Peakmaxima im Vergleich zu undotierten Proben von SBN-61 deutlich zunehmen. Dotierung mit Ce^{3+} könnte auch in CBN die Ladungsunordnung auf der [15]-koordinierten Position und die damit verbundenen Relaxoreigenschaften erhöhen.

Beim Aufheizen der Probe CBN-31,1 machen sich im Temperaturbereich von $30\text{-}150^\circ\text{C}$ dielektrische Verluste bemerkbar (**Abb. 3.43**), die durch eine Relaxation von Sauerstoffleerstellen hervorgerufen sein könnten [Qi et al., 2005]. Beim Abkühlen der Probe (**Abb. 2.45**) wird diese Relaxation von dem im Vergleich zur Heizkurve wesentlich breiteren Phasenumwandlungs-Verlustpeak überdeckt.

Im Temperaturbereich von $250\text{-}300^\circ\text{C}$ steigt der Verlustfaktor stark an, was auf den Beitrag der Ionenleitfähigkeit zurückzuführen ist.

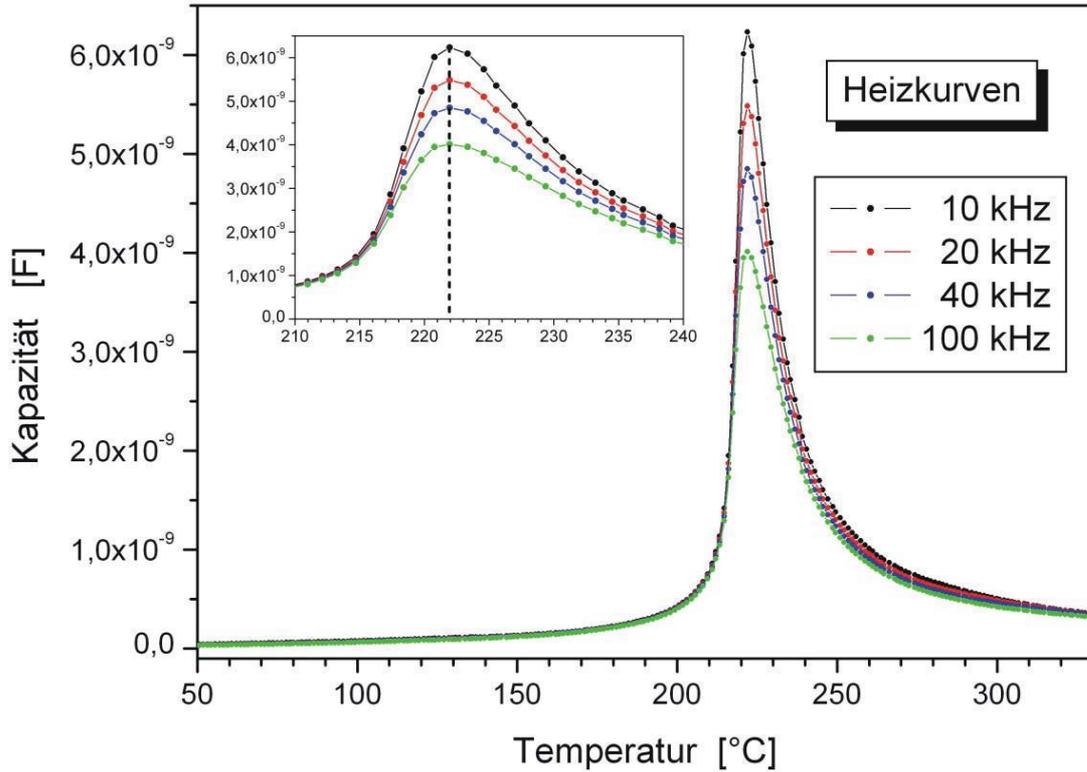


Abb. 3.42 Probe: CBN-31,1; Frequenzabhängigkeit der Kapazität einer (001)-Platte beim Heizen; die eingefügte Graphik zeigt die Peakmaxima in einem engen Temperaturbereich.

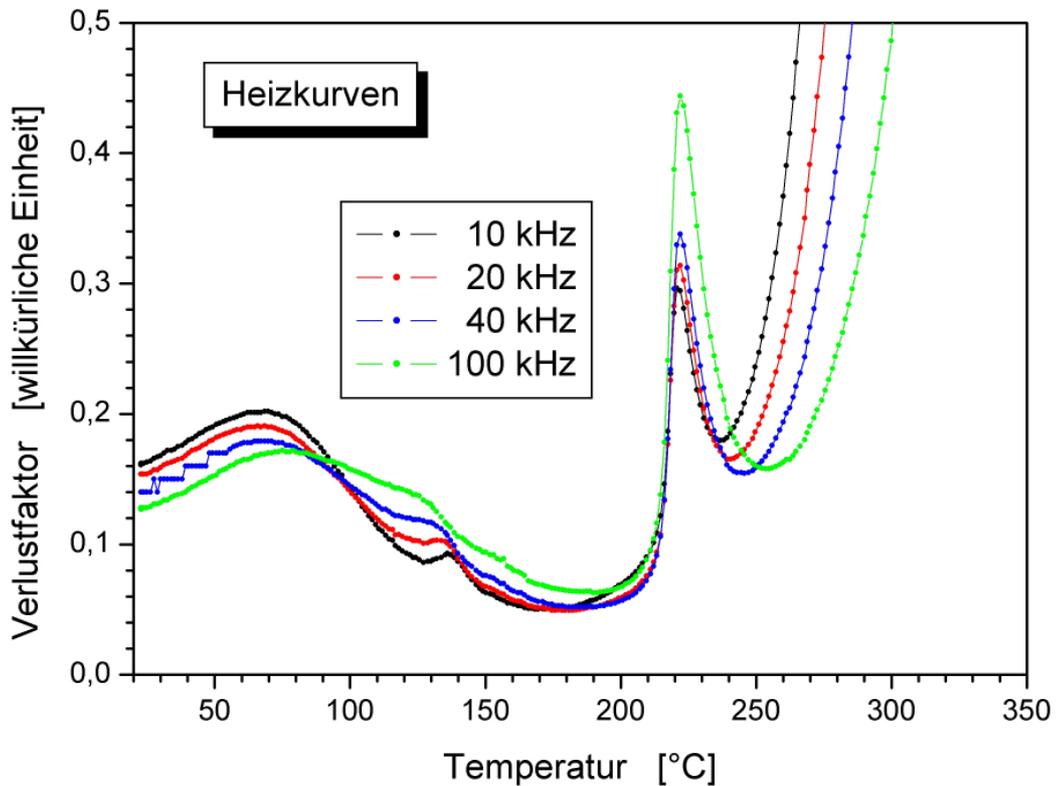


Abb. 3.43 Probe: CBN-31,1; Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustes einer (001)-Platte beim Heizen

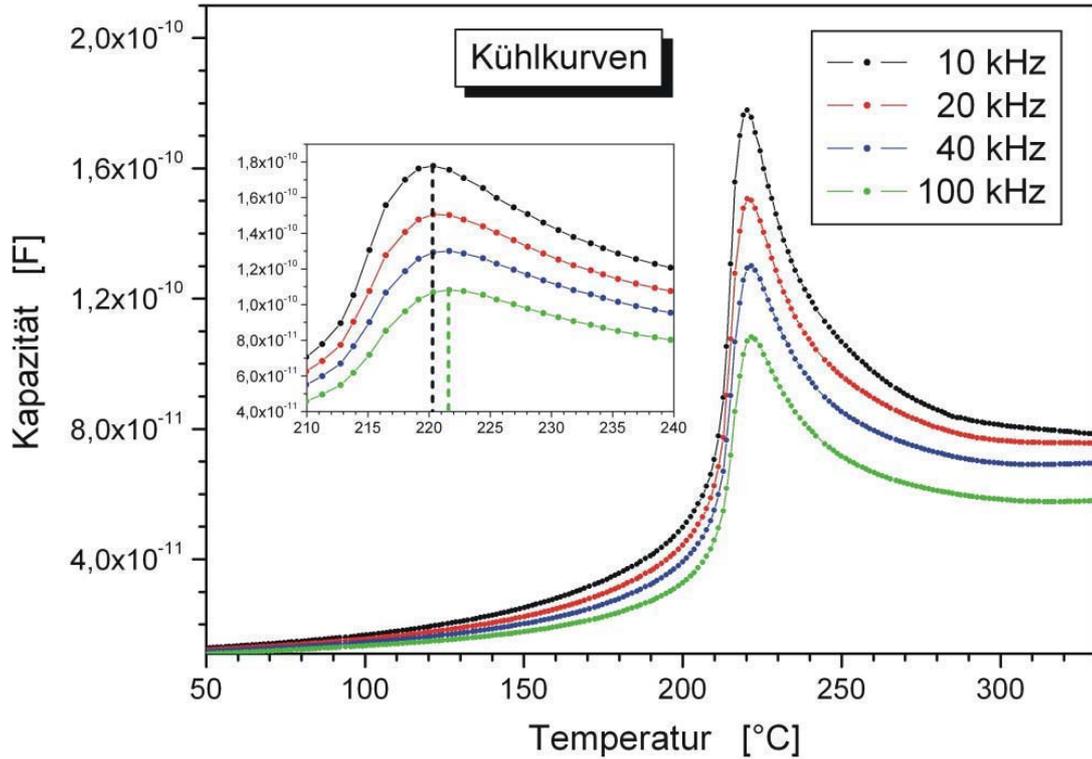


Abb. 3.44 Probe: CBN-31,1; Frequenzabhängigkeit der Kapazität einer (001)-Platte beim Kühlen; die eingefügte Graphik zeigt die Peakmaxima in einem engen Temperaturbereich.

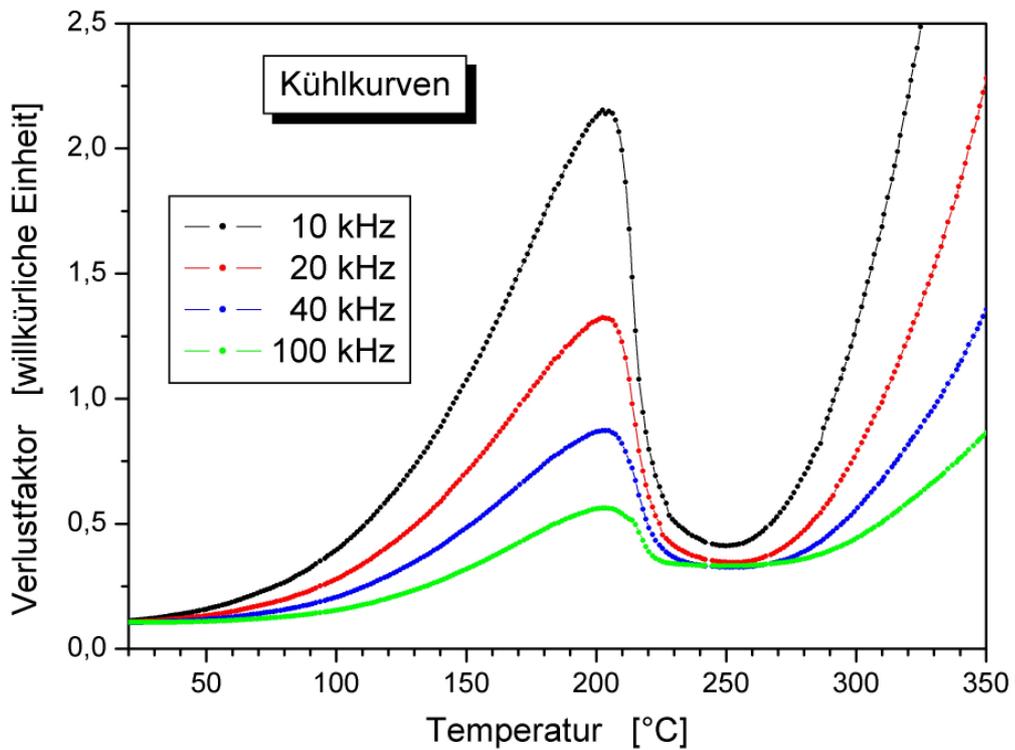


Abb. 3.45 Probe: CBN-31,1; Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustes einer (001)-Platte beim Kühlen.

4 $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN)

4.1 Phasenanalytische Untersuchungen

In der Literatur findet man bisher nur wenige Hinweise auf die Existenz von tetragonalen Bronzen der Zusammensetzung $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN), [Kopylov et al., 1982]. Die Autoren berichten über hohe elektrooptische Koeffizienten ($r_{333}(\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6) = 220$ pm/V bei 25° C; $r_{333}(\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,30}\text{Nb}_2\text{O}_6) = 330$ pm/V bei 25° C) und einen breiten (diffusen) ferroelektrischen Phasenübergang in CSBN-Einkristallen, der mit zunehmendem Ba-Gehalt schmaler wird. Die in **Abb. 4.1** mit einem schwarzen Stern markierten Kristallzusammensetzungen entsprechen den von [Kopylov et al., 1982] untersuchten.

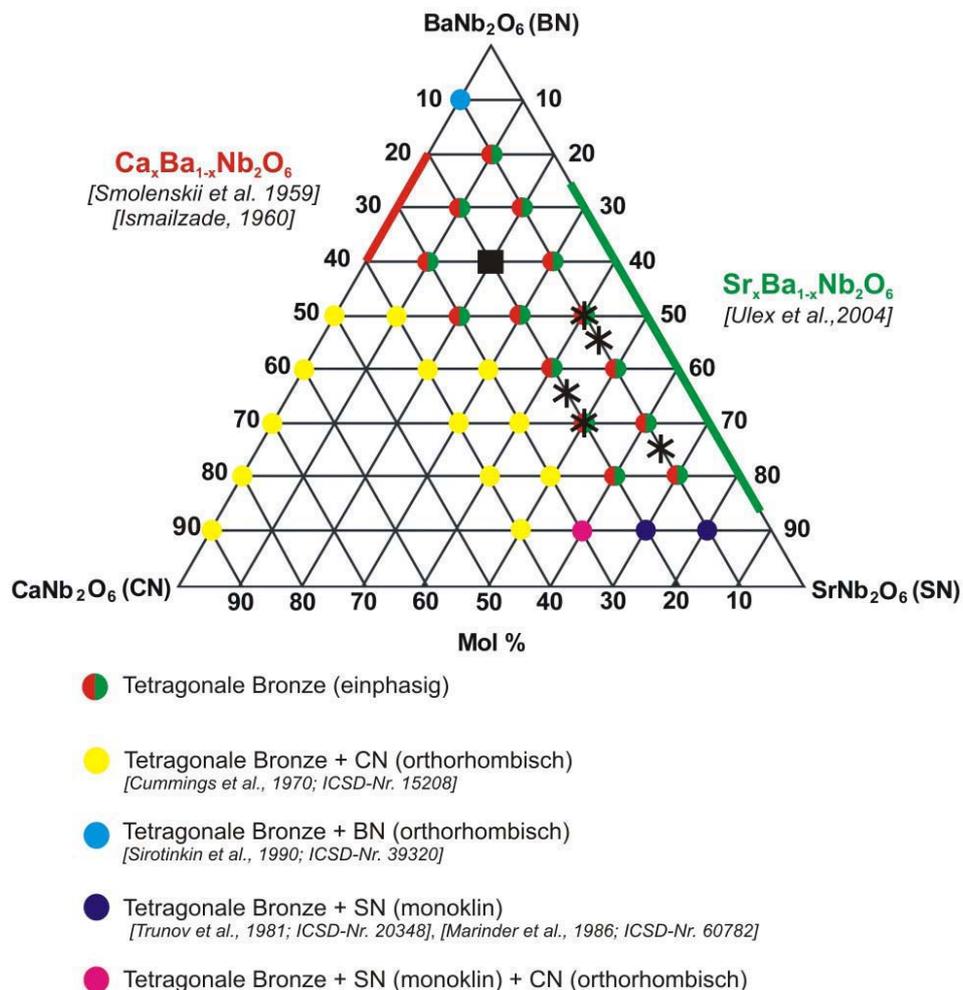


Abb. 4.1 Ternäres Phasenfeld der Komponenten CaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 und BaNb_2O_6 : Die schwarzen Sterne markieren die Kristallzusammensetzungen, die von den Autoren [Kopylov et al., 1982] untersucht wurden. Das schwarze Quadrat markiert die Zusammensetzung der in dieser Arbeit gezüchteten Kristalle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst phasenanalytische Untersuchungen im Dreistoffsystem CaNb_2O_6 – SrNb_2O_6 – BaNb_2O_6 vorgenommen, um den möglichen Kristallisationsbereich (und damit den möglichen Züchtungsbereich) der tetragonalen Bronzen einzugrenzen. Hierzu wurden Sinterproben der in **Abb. 4.1** mit einem Kreis markierten Zusammensetzungen angefertigt.

Die Ausgangssubstanzen, BaCO_3 (gefällt rein, Merck), SrCO_3 ((purum p.a.,Fluka), CaCO_3 (purum p.a.,Fluka) und Nb_2O_5 (Single crystal grade, Starck), wurden zunächst drei Tage im Trockenschrank (bei 100°C) gelagert, um eventuell vorhandene Feuchtigkeit zu eliminieren. Es wurden jeweils 5 g der Ausgangssubstanzen im Verhältnis der erwünschten Zusammensetzung eingewogen, 12 h bei 1000°C im Pt-Tiegel gesintert, im Achatmörser homogenisiert und danach für 12 h bei 1400°C gesintert (Ofentyp: Nabertherm HAT 02/16). So konnte sichergestellt werden, dass die Reaktion



vollständig ablief. Die Sinterproben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) (Spektrometertyp: Philips PW 1800) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht.

Die Ergebnisse sind in **Abb. 4.1** dargestellt. Die Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,40}\text{Sr}_{0,10}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ liegt bereits im 2-Phasen-Bereich von tetragonaler Bronze und CaNb_2O_6 . Eine tetragonale Bronze der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,40}\text{Sr}_{0,10}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ scheint nicht stabil zu sein. Offensichtlich konkurriert hier Sr mit Ca um die [12]-koordinierte Position in der Struktur. Die Autoren [Podlozhenov et al., 2006] fanden heraus, dass innerhalb des gesamten Existenzbereiches der Verbindung SBN die Besetzungsdichte von Sr auf der [12]-koordinierte Position der Struktur nahezu konstant bei 66 bis 72% bleibt. Im SBN besetzt Sr somit zunächst lieber die [12]-koordinierte Position. Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Sr-Ionen die Ca-Ionen von der [12]-koordinierten Position in der Struktur der tetragonalen Bronze verdrängen. Da die Ca-Ionen aber ausschließlich die [12]-koordinierte Position besetzen [Eßer, 2002], bleibt überschüssiges CaNb_2O_6 nach dem Sintern zurück. Dieses Ergebnis wird in **Kap. 4.3** noch untermauert.

Zur Züchtung von CSBN-Einkristallen wurde die Schmelzausgangszusammensetzung $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gewählt. Diese liegt im Einphasengebiet der tetragonalen Bronzen.

Mittels Differenz-Thermoanalyse (**Kap. 3.2.2**) wurde die *onset*-Schmelztemperatur dieser Zusammensetzung auf $1478(2)^\circ\text{C}$ bestimmt.

4.2 Züchtung von CSBN nach dem Czochralski-Verfahren

Der Aufbau des Züchtungsexperiments entsprach dem Aufbau aus **Kap. 3.1.1**. Zu den Ausgangssubstanzen und deren Behandlung siehe **Kap. 3.1.1**. Die Züchtungsparameter sind in **Tab. 4.1** aufgelistet.

Abb. 4.2 zeigt drei der nach dem Czochralski-Verfahren gezüchteten $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,225(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Einkristalle.

Tiegelmaterial	Pt (DPH); Ø: 40 mm; Wandstärke: 1,5 mm
Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen	$\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$
Masse der Ausgangsschmelze	$m_{\text{Schmelze}} = 200 \text{ g}$
Schmelztemperatur	$\approx 1478^\circ \text{C}$
Arbeitsbereich des HF-Generators	16,8 kHz
Translationsrate	0,75 mm/h
Rotationsrate	20 min^{-1}
Abkühlrate nach Versuchende	20-30 K/h
geschätzter axialer Temperaturgradient	$\approx 10 - 20 \text{ K/cm}$ (durch Nachheizerspule und Pt-Nachheizer sowie Pt-Rückstrahler und Saphir-Einblickfenster)
Impfkristalle	CBN und CSBN, Orientierung: [001], Ø: 3 – 4 mm
Länge der Kristalle	30 – 60 mm
Durchmesser der Kristalle	10 – 13 mm
Masse der Kristalle	17 – 35 g
Farbe der Kristalle	farblos
Vorhandene {hk0}-Formen	{210}, {110}, {100} und {310}

Tab. 4.1 Züchtungsparameter für CSBN

Abb. 4.3 zeigt den Querschnitt des Kristalls aus **Abb. 4.2 a.)**. In der Abbildung ist zu erkennen, dass der Kristall nicht vollständig einkristallin gewachsen ist (rechte untere Ecke der Abbildung). Die ca. einen halben Millimeter großen Kristallkörner besitzen eine andere Orientierung als der übrige (001)-Schnitt.

Desweiteren ist auch bei diesem Kristall der „ghost-seed“ in (001)-Schnittlagen zu erkennen.

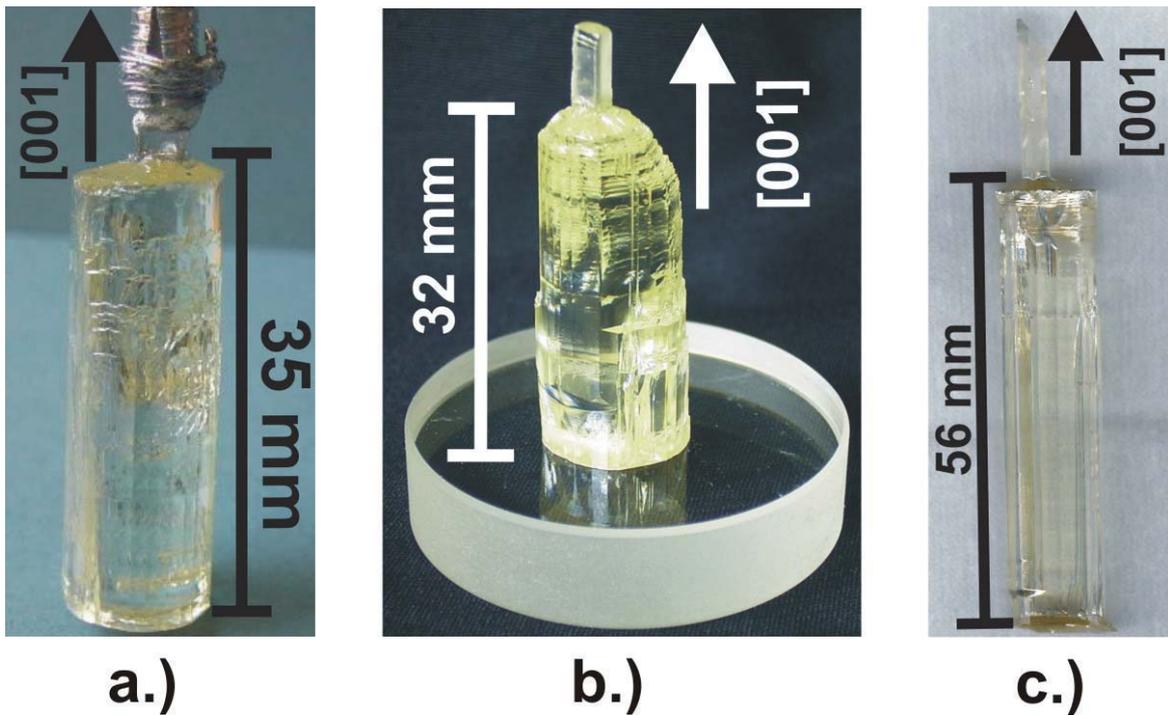


Abb. 4.2 a.), b.), c.): $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,225(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Einkristalle, gezüchtet nach dem Czochralski-Verfahren

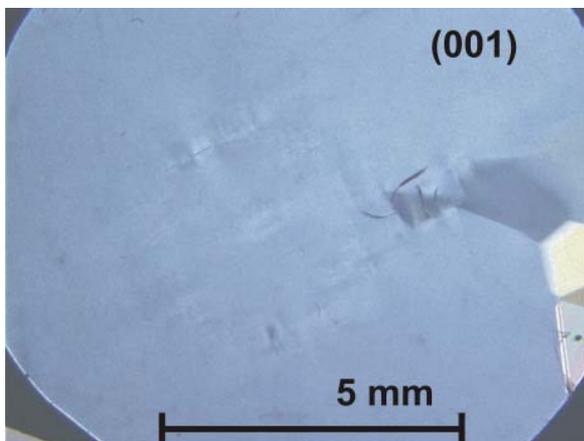


Abb. 4.3 (001)-Schnitt ($d = 700 \mu\text{m}$) eines $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,225(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Einkristalls zwischen gekreuzten Polarisatoren

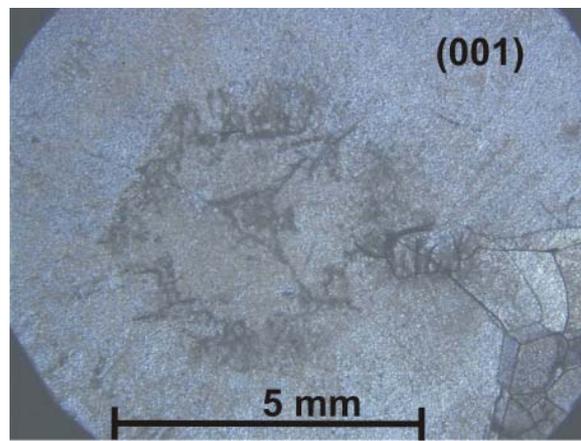


Abb. 4.4 (001)-Schnitt ($d = 700 \mu\text{m}$) eines $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,225(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Einkristalls; geätzt in konzentrierter Flusssäure für 48 bei Zimmertemperatur

Die Dichte der $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,225(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Einkristalle wurde nach der Auftriebsmethode (Kap. 3.3.3) bestimmt und beträgt $5,304(8) \text{ g/cm}^3$.

4.3 Röntgenfluoreszenzanalyse an CSBN-Einkristallen

Die Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalyse der CSBN-Einkristalle erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn M. Gellissen (Institut für Mineralogie / Universität zu Köln) analog der Analyse der CBN-Kristalle (**Kap. 3.2.1**).

Die Präparation der Eichproben erfolgte aus den Ausgangssubstanzen BaCO_3 (gefällt rein, Merck), SrCO_3 ((purum p.a., Fluka), CaCO_3 (purum p.a., Fluka) und Nb_2O_5 (Single crystal grade, Starck).

Die Behandlung der Ausgangssubstanzen und die Präparation der Eichproben erfolgte wie in **Kap. 3.2.1** beschrieben. **Abb. 4.5** zeigt die Zusammensetzung der Eichproben (schwarze, dicke Linie).

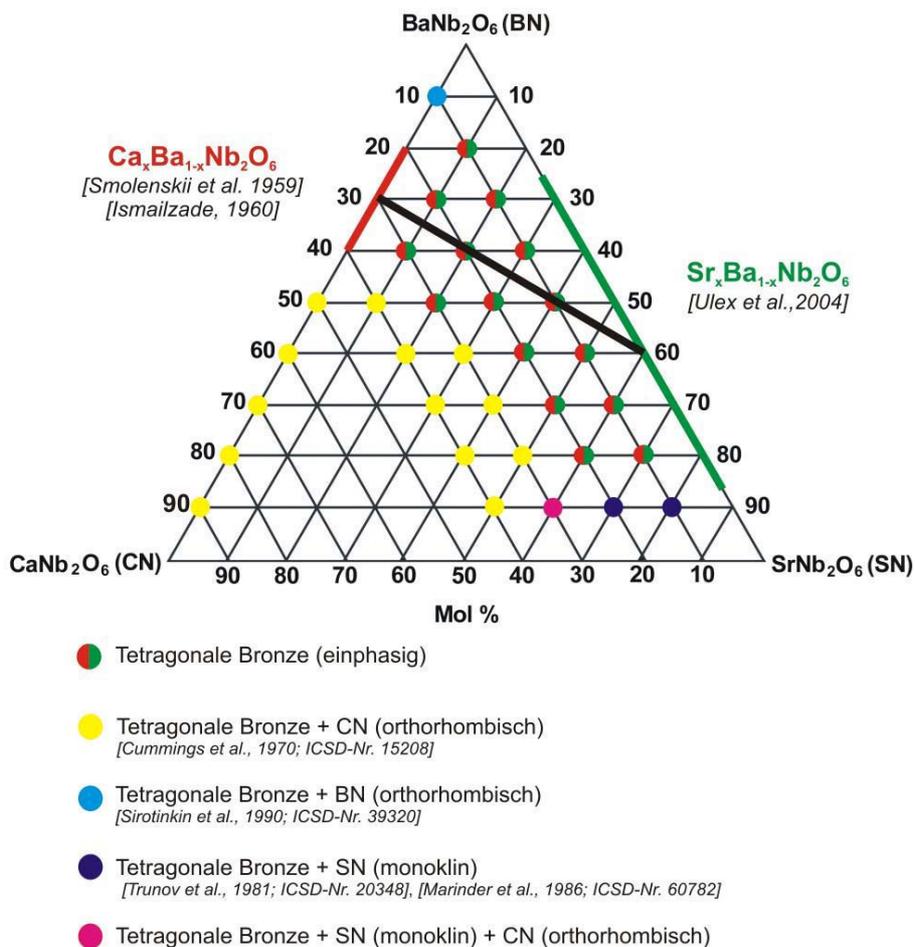


Abb. 4.5 Zusammensetzung der Eichproben (schwarze, dicke Linie)

Tab. 4.2 listet die Messparameter auf. **Tab. A.4 (Anhang)** zeigt das Ergebnis der Kalibrierung.

Auf eine zweifache Durchmessung der Eichproben zur Bestimmung des analytischen Fehlers wurde verzichtet, da der präparative Fehler den analytischen Fehler übersteigt (**Kap. 3.2.1**). Es wurden 14 Proben in Form von Schmelztabletten angefertigt. Jeweils zwei der Eichproben besaßen dieselbe Zusammensetzung, um die Auswirkung des präparativen Fehlers auf die Kalibrierung so gering wie möglich zu halten. Die Differenz zwischen Sollwert und Istwert ist ein Maß für die Abweichung der jeweiligen Eichprobe von der Eichgeraden und stellt den präparativen Fehler dar.

Tab. 4.3 zeigt den jeweils größten präparativen Fehler für die Analyten CaO, SrO, BaO und Nb_2O_5 . Der Fehler (RSD) bei der Bestimmung des CaO-Gehaltes der CSBN-Kristalle ist rund 15x so hoch wie der Fehler bei der Bestimmung des CaO-Gehaltes der CBN-Kristalle. Der Fehler bei der Bestimmung des Gehaltes an Nb_2O_6 ist dagegen rund 8x kleiner als der Fehler bei der Analyse der CBN-Proben.

Elem.	Linie	U [kV]	I [mA]	Filter	Koll.	Krist.	Detektor
Ca	K_α	30	90	ohne	0,3	LiF200	FL
Sr	L_α	25	120	ohne	0,7	PE002	FL
Ba	L_α	40	70	ohne	0,15	LiF200	FL
Nb	L_α	25	110	ohne	0,15	Ge111	FL

Erläuterungen:
 Elem. = Element; U = Anregungsspannung; I = Anregungsstromstärke; Filter = Primärstrahlfilter; Koll. = Primärkollimator; Krist. = Analysatorkristall; FL = Ar-Durchflusszähler

Tab. 4.2 Messparameter RFA

	präparativer Fehler RSD (relative Standardabweichung)
CaO	10,69 %
SrO	2,63 %
BaO	1,64 %
Nb_2O_5	0,037 %

Tab. 4.3 Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse auftretende Fehler (relativ)

Die Analyseproben wurden dem oberen Viertel eines Kristalls, der aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gezüchtet wurde, entnommen. Zur Überprüfung der Genauigkeit der Messung wurden dem Kristall zwei Proben von derselben Stelle (oberes Viertel des Kristalls) entnommen. **Tab. 4.4** zeigt das Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse. Die beiden Proben zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Ba wird in derselben Konzentration (0,60 Mol) in den Kristall eingebaut, in der es in der Ausgangsschmelze vorhanden ist. Dagegen verarmt der Kristall (0,18 Mol) gegenüber der Schmelzzusammen-

setzung (0,20 Mol) an Ca-Komponente. Sr reichert sich im Kristall (0,23 Mol) gegenüber der Ausgangszusammensetzung der Schmelze (0,20 Mol) an. Dieses Ergebnis untermauert die in **Kap. 4.1** aufgestellte These, dass die Sr-Ionen die Ca-Ionen aus der [12]-koordinierten Position der Struktur der tetragonalen Bronze verdrängen. Eine Einkristallstrukturanalyse könnte Aufschluss über die Verteilung der Sr-Ionen auf die zur Verfügung stehenden [12]- und [15]-koordinierten Positionen der tetragonalen Bronze-Struktur geben.

Schmelz-Zusammensetzung	Messwert 1 [Gew%]	chem. Formel 1 (auf 6 O-Atome berechnet)	Messwert 2 [Gew%]	chem. Formel 2 (auf 6 O-Atome berechnet)
$\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	CaO: 2,53 (27) SrO: 5,97 (15) BaO: 23,36 (38) Nb₂O₅: 68,24 (3) Σ: 100,094	Ca: 0,176 (19) Sr: 0,225 (6) Ba: 0,594 (10) Nb: 2,0021 (7) Σ (Ca+Sr): 0,401 (21) Σ (Ca+Sr+Ba): 0,995 (26)	CaO: 2,52 (27) SrO: 6,01 (15) BaO: 23,46 (38) Nb₂O₅: 68,23 (3) Σ: 100,229	Ca: 0,175 (19) Sr: 0,226 (6) Ba: 0,596 (10) Nb: 2,0010 (7) Σ (Ca+Sr): 0,401 (21) Σ (Ca+Sr+Ba): 0,997 (26)

Tab. 4.4 Ergebnis der Röntgenfluoreszenzanalyse: Messwert 1 bzw. 2 bezeichnen verschiedene Proben von derselben Stelle im Kristall

4.4 Detektion des Phasenübergangs

Die Detektion des ferroelektrischen Phasenübergangs erfolgte mittels Leistungskompensations-DSC (Funktionsweise: **Kap. 3.3.1**) in Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. P. Becker (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln).

Für die Messung wurden 103(1) mg eines Kristalls der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,226(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ im Achatmörser pulverisiert, in einer Leistungskompensations-DSC (PERKIN-ELMER DSC 7) mit 5 K/min von Zimmertemperatur auf 280° C aufgeheizt und mit derselben Heizrate auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Abb. 4.6 zeigt das Messsignal (die Differenz der Heizleistung zwischen Probe und Referenz) beim Überfahren des Temperaturbereichs. Der „onset“ der Phasenübergangstemperatur (T_c) liegt beim Aufheizen bei 180(2)° C. Beim Abkühlen liegt die *onset*-Temperatur des Phasenübergangs bei 192(2)° C.

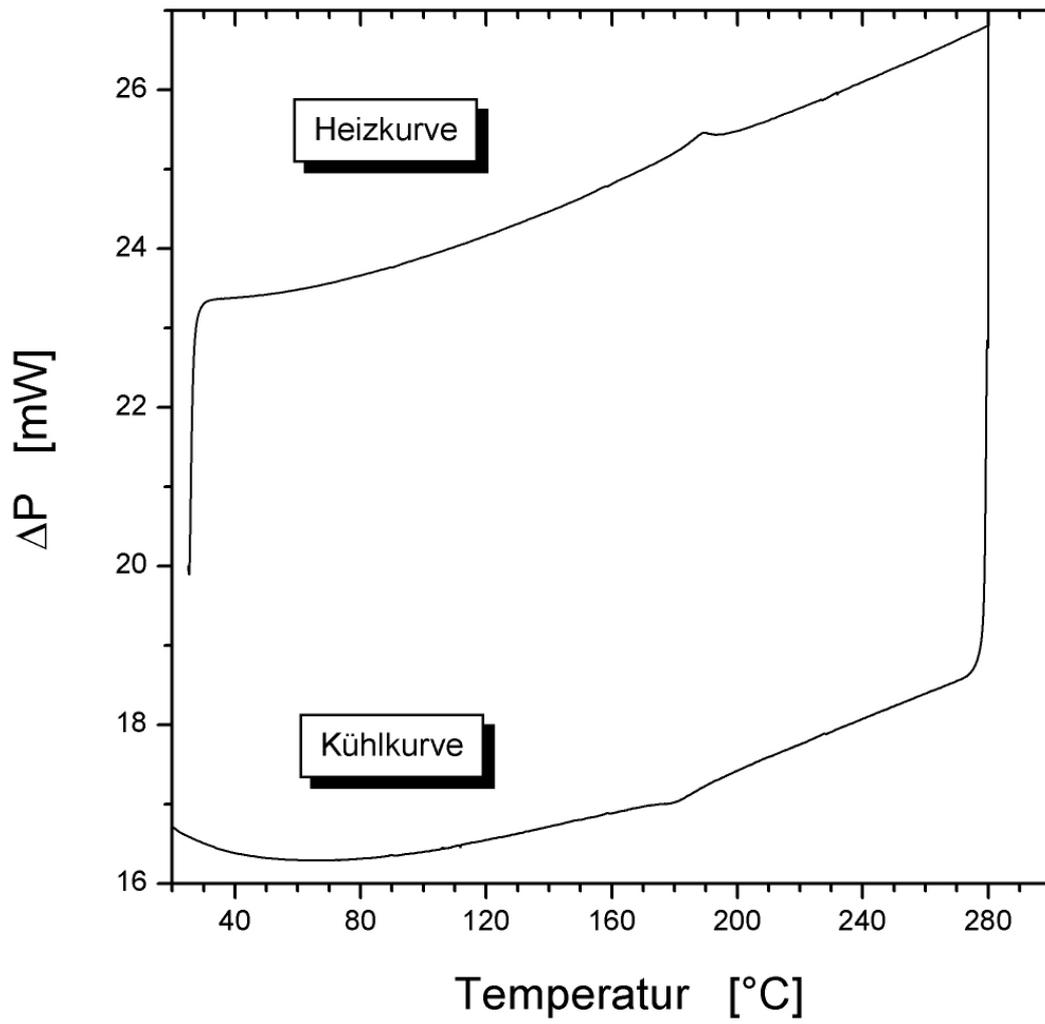


Abb. 4.6 Heizleistungsdifferenz ΔP zwischen Probe und Referenz (Leertiegel) in Abhängigkeit von der Temperatur

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs 549 (Azentrische Kristalle) durchgeführt. Sie beschäftigt sich mit weiterführenden materialwissenschaftlichen Untersuchungen an den neuartigen, ferroelektrischen tetragonalen Bronzen $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) und $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN).

Nachdem bisher in der Literatur [Eber et al., 2002; Song et al. 2005] lediglich die Züchtung großer CBN-Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ beschrieben wurde, obwohl bereits lange bekannt war [Smolenskii et al., 1959; Ismailzade, 1960], dass sich das Existenzgebiet von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ von $x_{\text{Ca}} = 0,2$ bis $x_{\text{Ca}} = 0,4$ erstreckt, sollten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig auch CBN-Einkristalle anderer Zusammensetzung nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet werden. Das Bestreben lag darin, mit Hilfe der gezüchteten Einkristalle die bisher unbekanntenen Phasenbeziehungen in dem binären System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 aufzuklären.

Da viele Eigenschaften (pyroelektrische-, piezoelektrische-, elektrooptische-, dielektrische Koeffizienten, Gitterkonstanten, Curie-Temperatur, Brechwerte, Dichte, u.s.w.) stark mit der chemischen Zusammensetzung des Kristalls variieren können, wäre es also wünschenswert, dass große Einkristalle mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zur Verfügung stehen.

Die CBN-Einkristalle, die bisher für Untersuchungen zur Verfügung standen, besaßen einen optisch stark gestörten Bereich, der den Umriss des Impfkristalls besitzt und sich durch den gesamten Kristall fortpflanzt. Dieser sogenannte „ghost seed“ macht sich zwischen gekreuzten Polarisatoren durch Spannungsdoppelbrechung (weiße und bunte Höfe) bemerkbar. Gerade für kristallographische Untersuchungen muss aber eine Spannungsdoppelbrechungsfreiheit der untersuchten Proben gewährleistet sein. In dieser Arbeit sollte deshalb die Natur des „ghost seed“ geklärt und ein Weg zur Züchtung optisch homogener, „ghost seed“ freier CBN-Einkristalle gefunden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Einkristalle der Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,2 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,4$) gezüchtet [Burianek et al., 2007], die einen anderen Ca-Gehalt aufwiesen, als den aus der Literatur [Eber et al., 2002; Song et al. 2005] bisher bekannten Wert von $x_{\text{Ca}} = 0,28$.

Die Kristallzüchtung erfolgte nach dem Czochralski-Verfahren und erbrachte große, farblose, rissfreie und lichtmikroskopisch homogene Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,257(2)}\text{Ba}_{0,741(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-25,7), $\text{Ca}_{0,270(2)}\text{Ba}_{0,729(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$, (CBN-27,0), $\text{Ca}_{0,279(2)}\text{Ba}_{0,722(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-27,9), $\text{Ca}_{0,288(2)}\text{Ba}_{0,711(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-28,8) und

$\text{Ca}_{0,311(2)}\text{Ba}_{0,690(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-31,1). Die hochpräzise chemische Analyse der Kristalle erfolgte dabei mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die Kristalle wiesen eine Länge von 30-80 mm und einen Durchmesser von 8-15 mm auf.

Mit Hilfe von Ätzversuchen und synchrotrontopographischen Aufnahmen konnte erstmals gezeigt werden, dass der „ghost seed“ aus geradlinigen Versetzungen besteht, welche das sonst homogene Kristallgitter stören. Durch Verringerung des Durchmessers des anwachsenden Kristalls („Hals“) gegenüber dem Durchmesser des Impfkristalls um 1-3 mm und anschließende Verbreiterung konnte der „ghost seed“ erfolgreich eliminiert werden.

Das Phasendiagramm des Zweikomponentensystems BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 wurde auf folgende Weise bestimmt:

Es wurden Sinterproben der Zusammensetzungen $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,00 \leq x_{\text{Ca}} \leq 1,00$) im Abstand von $\Delta x_{\text{Ca}} = 0,05$ mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) hinsichtlich ihres Schmelzpunktes und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht.

Für den Bereich von $0,20 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,40$ im Phasendiagramm standen zur Untersuchung die oben genannten Einkristalle zur Verfügung. Durch die Gegenüberstellung der Ausgangszusammensetzung der Schmelze und der Zusammensetzung des aus ihr gezüchteten Kristalls konnte mittels einer graphischen Analyse erstmals die kongruent schmelzende Zusammensetzung bestimmt werden.

Bei dem System BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 handelt es sich um ein Zweikomponentensystem, das zwei Eutektika (bei ca. 5 und 50 Mol% CaNb_2O_6 -Komponente) enthält. Die in diesem System existierende Phase $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ besitzt bei Temperaturen $> 1400^\circ \text{C}$ eine große Existenzbreite von $0,15 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,40$, welche sich zu niedrigeren Temperaturen (ca. 1200°C) auf $0,17 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,33$ einengt. Die chemische Formel der kongruent schmelzenden Zusammensetzung lautet $\text{Ca}_{0,281(2)}\text{Ba}_{0,716(3)}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Dank der gelungenen Züchtung großer, homogener Einkristalle verschiedener Zusammensetzung, konnte die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften vom Ca-Gehalt bestimmt werden:

Erstmalig konnte die Phasenübergangstemperatur T_C , bei der die ferroelektrische Phase in die paraelektrische Phase übergeht, in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt in der Verbindung an einkristallinen Proben mittels Leistungskompensations-DSC (differential scanning calorimetry) bestimmt werden. Bei den Messungen zeigte sich, dass es sich bei dem Phasenübergang um einen sogenannten λ -Übergang, also einen Phasenübergang

2. Ordnung, handelt. Eine Erhöhung des Ca-Gehaltes um $\Delta x_{\text{Ca}} = 0,01$ in der tetragonalen Bronze $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ führt zu einer Absenkung der Phasenübergangstemperatur um ca. 15 K. Geht man von einem der Kristallzüchtung zugänglichen Bereich von $0,25 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,32$ aus, so lässt sich T_{C} um rund 100 K von 304°C bis 199°C variieren.

Die Bestimmung der Gitterparameter a und c in Abhängigkeit des Ca-Gehalts erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an pulverisierten Einkristallproben und ergab für $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ eine Abnahme von c um $0,002 \text{ \AA}$ bei einer Zunahme von x_{Ca} um $0,01$. Die dreimal größere a -Gitterkonstante blieb bei Variation von x_{Ca} konstant.

Ebenfalls linear verläuft die Abhängigkeit der Dichte der Kristalle vom Ca-Gehalt, die durch die Auftriebsmethode bestimmt wurde. Im untersuchten Bereich von $x_{\text{Ca}} = 0,257$ bis $x_{\text{Ca}} = 0,311$ fällt die Dichte von $5,331(5)$ auf $5,280(5) \text{ g/cm}^3$, was durch die Abnahme des Molekulargewicht der Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ bei Zunahme des Ca/Ba-Verhältnisses verursacht wird.

Die Kenntnis der Brechwerte und ihrer Dispersion stellt die wichtigste Voraussetzung für die Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften eines Kristalls dar. Bis heute wurden lediglich Brechwerte und Dispersion der Substanz $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x_{\text{Ca}} = 0,28$; CBN-28) bestimmt [Eber et al., 2003]. Heute liegen Einkristalle mit der zur Brechwertbestimmung nötigen optischen Homogenität auch mit anderen x_{Ca} -Werten vor. Brechwerte und Dispersion der Kristalle mit $x_{\text{Ca}} = 0,257$; $0,288$ und $0,311$ wurden bestimmt. In der Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ steigt n_e mit zunehmendem Ca-Gehalt. Betrachtet man die Abhängigkeit des Brechwertes n_e vom Ca-Gehalt im Kristall für eine Wellenlänge von $\lambda = 587,65 \text{ nm}$, so deutet sich auch hier wieder eine lineare Proportionalität an. Geht man von einem der Kristallzüchtung zugänglichen Bereich von $0,25 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,32$ aus, so lässt sich n_e innerhalb dieses Bereiches um den Wert $0,014$ variieren. Der Brechungsindex n_o ist dagegen nahezu unabhängig vom Ca-Gehalt in der Verbindung. Die Doppelbrechung ($\Delta n = n_o - n_e$) sinkt mit steigendem Ca-Gehalt.

Die hohen dielektrischen Konstanten der Ferroelektrika von 100 bis einige 1000 (im Bereich des ferroelektrischen Phasenübergangs) ermöglichen die Anwendung als kleinste Kondensatoren mit hoher Kapazität in D-RAM-Speicherzellen. Hierzu ist es erforderlich, das Material so nahe wie möglich am Phasenübergang zu nutzen. Die sogenannten Relaxor-Ferroelektrika, zu denen die dem CBN isotype Substanz SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) gehört, eignen sich besonders gut für oben genannte Anwendungen, da die dielektrischen Koeffizienten beim Übergang in die paraelektrische Phase ein breites und frequenzabhängiges Maximum

aufweisen. Es gibt somit einen temperaturunabhängigen Arbeitsbereich für eine bestimmte Frequenz. Um erste Abschätzungen hinsichtlich des Relaxorverhaltens von CBN vorzunehmen, wurden frequenz- und temperaturabhängige Messungen der Kapazität an einer (001)-Platte der Probe CBN-31,1 durchgeführt. Die Lage des Maximums der dielektrischen Anomalie zeigte sich in dem kleinen Frequenzbereich von 10 – 100 kHz unabhängig von der Frequenz. Außerdem waren die Breiten der dielektrischen Anomalien gering, so dass der Relaxorcharakter in CBN-31 eher schwach ausgeprägt erscheint.

Über die Verbindung $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN) ist bisher sehr wenig bekannt [Kopylov *et al.*, 1982]. Die Autoren berichten über hohe elektrooptische Koeffizienten und einen breiten (diffusen) ferroelektrischen Phasenübergang, der mit zunehmendem Ba-Gehalt schmaler wird ohne jedoch nähere Angaben über die Züchtung der untersuchten Einkristalle zu machen.

Deshalb wurden erste Versuche zur Züchtung großer und optisch homogener CSBN-Einkristalle durchgeführt. Hierfür wurden zunächst phasenanalytische Untersuchungen im Dreistoffsystem CaNb_2O_6 – SrNb_2O_6 – BaNb_2O_6 vorgenommen, um den möglichen Kristallisationsbereich (und damit den möglichen Züchtungsbereich) der tetragonalen Bronzen einzugrenzen. Zur Züchtung von CSBN-Einkristallen wurde die Schmelzausgangszusammensetzung $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gewählt. Diese liegt im Einphasengebiet der tetragonalen Bronzen. Die Züchtung nach dem Czochralski-Verfahren erbrachte große, farblose, rissfreie und lichtmikroskopisch homogene Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,226(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Die Phasenübergangstemperatur T_C wurde mittels Leistungskompensations-DSC bestimmt und ergab einen Wert von $180(2)^\circ\text{C}$.

Anhang

Eich- probe	Zusammensetzung	Soll [Gew%]	Ist 1 [Gew%]	Ist 2 [Gew%]	Ist 1 – Ist 2 I (absolut) [Gew%]	Ist 1 – Ist 2 (relativ) [%]
1	BaNb ₂ O ₆	CaO: 0,000 BaO: 36,582 Nb ₂ O ₅ : 63,418	CaO: 0,00 BaO: 36,49 Nb ₂ O ₅ : 63,37 Σ: 99,85	CaO: 0,00 BaO: 36,57 Nb ₂ O ₅ : 63,39 Σ: 99,95	CaO: 0,00 BaO: 0,08 Nb ₂ O ₅ : 0,02	CaO: 0,00 BaO: 0,22 Nb ₂ O ₅ : 0,03
2	Ca _{0,1} Ba _{0,9} Nb ₂ O ₆	CaO: 1,370 BaO: 33,705 Nb ₂ O ₅ : 64,925	CaO: 1,36 BaO: 33,71 Nb ₂ O ₅ : 64,76 Σ: 99,82	CaO: 1,36 BaO: 33,81 Nb ₂ O ₅ : 64,75 Σ: 99,92	CaO: 0,00 BaO: 0,10 Nb ₂ O ₅ : 0,01	CaO: 0,00 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,02
25a	Ca _{0,22} Ba _{0,78} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,102 BaO: 30,068 Nb ₂ O ₅ : 66,830	CaO: 3,09 BaO: 30,08 Nb ₂ O ₅ : 66,90 Σ: 100,07	CaO: 3,10 BaO: 30,14 Nb ₂ O ₅ : 66,90 Σ: 100,14	CaO: 0,01 BaO: 0,06 Nb ₂ O ₅ : 0,00	CaO: 0,32 BaO: 0,20 Nb ₂ O ₅ : 0,00
25b			CaO: 3,10 BaO: 30,15 Nb ₂ O ₅ : 66,88 Σ: 100,14	CaO: 3,10 BaO: 30,10 Nb ₂ O ₅ : 66,85 Σ: 100,06	CaO: 0,00 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,03	CaO: 0,00 BaO: 0,17 Nb ₂ O ₅ : 0,05
3a	Ca _{0,25} Ba _{0,75} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,551 BaO: 29,126 Nb ₂ O ₅ : 67,324	CaO: 3,55 BaO: 29,21 Nb ₂ O ₅ : 67,41 Σ: 100,17	CaO: 3,56 BaO: 29,16 Nb ₂ O ₅ : 67,44 Σ: 100,15	CaO: 0,01 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,03	CaO: 0,28 BaO: 0,17 Nb ₂ O ₅ : 0,05
3b			CaO: 3,54 BaO: 29,16 Nb ₂ O ₅ : 67,29 Σ: 99,99	CaO: 3,55 BaO: 29,11 Nb ₂ O ₅ : 67,31 Σ: 99,97	CaO: 0,01 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,02	CaO: 0,28 BaO: 0,17 Nb ₂ O ₅ : 0,03
4a	Ca _{0,28} Ba _{0,72} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,006 BaO: 28,169 Nb ₂ O ₅ : 67,825	CaO: 4,03 BaO: 28,14 Nb ₂ O ₅ : 67,66 Σ: 99,83	CaO: 4,03 BaO: 28,20 Nb ₂ O ₅ : 67,66 Σ: 99,89	CaO: 0,00 BaO: 0,06 Nb ₂ O ₅ : 0,00	CaO: 0,00 BaO: 0,21 Nb ₂ O ₅ : 0,00
4b			CaO: 4,00 BaO: 28,22 Nb ₂ O ₅ : 67,91 Σ: 100,13	CaO: 4,01 BaO: 28,19 Nb ₂ O ₅ : 67,80 Σ: 100,00	CaO: 0,01 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,11	CaO: 0,25 BaO: 0,11 Nb ₂ O ₅ : 0,16
45a	Ca _{0,32} Ba _{0,68} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,625 BaO: 26,870 Nb ₂ O ₅ : 68,505	CaO: 4,64 BaO: 26,82 Nb ₂ O ₅ : 68,45 Σ: 99,90	CaO: 4,63 BaO: 26,82 Nb ₂ O ₅ : 68,41 Σ: 99,86	CaO: 0,01 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,04	CaO: 0,22 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,06
45b			CaO: 4,61 BaO: 26,89 Nb ₂ O ₅ : 68,42 Σ: 99,93	CaO: 4,62 BaO: 26,89 Nb ₂ O ₅ : 68,51 Σ: 100,02	CaO: 0,01 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,09	CaO: 0,22 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,13
5a	Ca _{0,5} Ba _{0,5} Nb ₂ O ₆	CaO: 7,568 BaO: 20,691 Nb ₂ O ₅ : 71,741	CaO: 7,55 BaO: 20,69 Nb ₂ O ₅ : 71,83 Σ: 100,07	CaO: 7,54 BaO: 20,76 Nb ₂ O ₅ : 71,87 Σ: 100,17	CaO: 0,01 BaO: 0,07 Nb ₂ O ₅ : 0,05	CaO: 0,13 BaO: 0,34 Nb ₂ O ₅ : 0,07
5b			CaO: 7,52 BaO: 20,68 Nb ₂ O ₅ : 71,88 Σ: 100,09	CaO: 7,53 BaO: 20,67 Nb ₂ O ₅ : 71,91 Σ: 100,11	CaO: 0,01 BaO: 0,01 Nb ₂ O ₅ : 0,03	CaO: 0,13 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,04
6	CaNb ₂ O ₆	CaO: 17,421 BaO: 0,000 Nb ₂ O ₅ : 82,579	CaO: 17,43 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 82,63 Σ: 100,07	CaO: 17,44 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 82,65 Σ: 100,10	CaO: 0,01 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,02	CaO: 0,06 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,02

Tab. A.1 RFA (CBN): Abweichung des Istwert 1 vom Istwert 2 (analytischer Fehler)

Eichprobe	Zusammensetzung	Soll [Gew%]	Ist 1 [Gew%]	I Soll - Ist 1 I absolut [Gew%]	Soll - Ist 1 relativ [%]
1	BaNb ₂ O ₆	CaO: 0,00 BaO: 36,58 Nb ₂ O ₅ : 63,42	CaO: 0,00 BaO: 36,49 Nb ₂ O ₅ : 63,37 Σ: 99,85	CaO: 0,00 BaO: 0,09 Nb ₂ O ₅ : 0,05	CaO: 0,00 BaO: 0,25 Nb ₂ O ₅ : 0,08
2	Ca _{0,1} Ba _{0,9} Nb ₂ O ₆	CaO: 1,37 BaO: 33,71 Nb ₂ O ₅ : 64,93	CaO: 1,36 BaO: 33,71 Nb ₂ O ₅ : 64,76 Σ: 99,80	CaO: 0,01 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,17	CaO: 0,73 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,26
25a	Ca _{0,22} Ba _{0,78} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,10 BaO: 30,07 Nb ₂ O ₅ : 66,83	CaO: 3,09 BaO: 30,08 Nb ₂ O ₅ : 66,90 Σ: 100,07	CaO: 0,01 BaO: 0,01 Nb ₂ O ₅ : 0,07	CaO: 0,32 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,10
25b			CaO: 3,10 BaO: 30,15 Nb ₂ O ₅ : 66,88 Σ: 100,14	CaO: 0,00 BaO: 0,08 Nb ₂ O ₅ : 0,05	CaO: 0,00 BaO: 0,27 Nb ₂ O ₅ : 0,07
3a	Ca _{0,25} Ba _{0,75} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,55 BaO: 29,13 Nb ₂ O ₅ : 67,32	CaO: 3,55 BaO: 29,21 Nb ₂ O ₅ : 67,41 Σ: 100,17	CaO: 0,00 BaO: 0,08 Nb ₂ O ₅ : 0,09	CaO: 0,00 BaO: 0,27 Nb ₂ O ₅ : 0,13
3b			CaO: 3,54 BaO: 29,16 Nb ₂ O ₅ : 67,29 Σ: 99,99	CaO: 0,01 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,03 Σ: 0,01	CaO: 0,28 BaO: 0,10 Nb ₂ O ₅ : 0,04
4a	Ca _{0,28} Ba _{0,72} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,01 BaO: 28,17 Nb ₂ O ₅ : 67,83	CaO: 4,03 BaO: 28,14 Nb ₂ O ₅ : 67,66 Σ: 99,83	CaO: 0,02 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,17	CaO: 0,50 BaO: 0,11 Nb ₂ O ₅ : 0,25
4b			CaO: 4,00 BaO: 28,22 Nb ₂ O ₅ : 67,91 Σ: 100,13	CaO: 0,01 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,08	CaO: 0,25 BaO: 0,18 Nb ₂ O ₅ : 0,12
45a	Ca _{0,32} Ba _{0,68} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,63 BaO: 26,87 Nb ₂ O ₅ : 68,51	CaO: 4,64 BaO: 26,82 Nb ₂ O ₅ : 68,45 Σ: 99,90	CaO: 0,01 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,06	CaO: 0,22 BaO: 0,19 Nb ₂ O ₅ : 0,09
45b			CaO: 4,61 BaO: 26,89 Nb ₂ O ₅ : 68,42 Σ: 99,93	CaO: 0,02 BaO: 0,02 Nb ₂ O ₅ : 0,09	CaO: 0,43 BaO: 0,07 Nb ₂ O ₅ : 0,13
5a	Ca _{0,5} Ba _{0,5} Nb ₂ O ₆	CaO: 7,57 BaO: 20,69 Nb ₂ O ₅ : 71,74	CaO: 7,55 BaO: 20,69 Nb ₂ O ₅ : 71,83 Σ: 100,07	CaO: 0,02 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,09	CaO: 0,26 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,13
5b			CaO: 7,52 BaO: 20,68 Nb ₂ O ₅ : 71,88 Σ: 100,09	CaO: 0,05 BaO: 0,01 Nb ₂ O ₅ : 0,14	CaO: 0,66 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,20
6	CaNb ₂ O ₆	CaO: 17,42 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 82,58	CaO: 17,43 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 82,63 Σ: 100,07	CaO: 0,01 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,05	CaO: 0,06 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,06

Tab. A.2 RFA (CBN): Abweichung des Istwert 1 vom Sollwert (präparativer Fehler)

Eichprobe	Zusammensetzung	Soll [Gew%]	Ist 2 [Gew%]	I Soll - Ist 2 I absolut [Gew%]	Soll - Ist 2 relativ [%]
1	BaNb ₂ O ₆	CaO: 0,00 BaO: 36,58 Nb ₂ O ₅ : 63,42	CaO: 0,00 BaO: 36,57 Nb ₂ O ₅ : 63,39 Σ: 99,95	CaO: 0,00 BaO: 0,01 Nb ₂ O ₅ : 0,03	CaO: 0,00 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,05
2	Ca _{0,1} Ba _{0,9} Nb ₂ O ₆	CaO: 1,37 BaO: 33,71 Nb ₂ O ₅ : 64,93	CaO: 1,36 BaO: 33,81 Nb ₂ O ₅ : 64,75 Σ: 99,92	CaO: 0,01 BaO: 0,10 Nb ₂ O ₅ : 0,18	CaO: 0,73 BaO: 0,30 Nb ₂ O ₅ : 0,28
25a	Ca _{0,22} Ba _{0,78} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,10 BaO: 30,07 Nb ₂ O ₅ : 66,83	CaO: 3,10 BaO: 30,14 Nb ₂ O ₅ : 66,90 Σ: 100,14	CaO: 0,00 BaO: 0,07 Nb ₂ O ₅ : 0,07	CaO: 0,00 BaO: 0,23 Nb ₂ O ₅ : 0,15
25b			CaO: 3,10 BaO: 30,10 Nb ₂ O ₅ : 66,85 Σ: 100,06	CaO: 0,00 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,02	CaO: 0,00 BaO: 0,10 Nb ₂ O ₅ : 0,03
3a	Ca _{0,25} Ba _{0,75} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,55 BaO: 29,13 Nb ₂ O ₅ : 67,32	CaO: 3,56 BaO: 29,16 Nb ₂ O ₅ : 67,44 Σ: 100,15	CaO: 0,01 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,12	CaO: 0,28 BaO: 0,10 Nb ₂ O ₅ : 0,18
3b			CaO: 3,55 BaO: 29,11 Nb ₂ O ₅ : 67,31 Σ: 99,97	CaO: 0,00 BaO: 0,02 Nb ₂ O ₅ : 0,01	CaO: 0,00 BaO: 0,07 Nb ₂ O ₅ : 0,01
4a	Ca _{0,28} Ba _{0,72} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,01 BaO: 28,17 Nb ₂ O ₅ : 67,83	CaO: 4,03 BaO: 28,20 Nb ₂ O ₅ : 67,66 Σ: 99,89	CaO: 0,02 BaO: 0,03 Nb ₂ O ₅ : 0,17	CaO: 0,50 BaO: 0,11 Nb ₂ O ₅ : 0,25
4b			CaO: 4,01 BaO: 28,19 Nb ₂ O ₅ : 67,80 Σ: 100,00	CaO: 0,00 BaO: 0,02 Nb ₂ O ₅ : 0,03	CaO: 0,00 BaO: 0,07 Nb ₂ O ₅ : 0,04
45a	Ca _{0,32} Ba _{0,68} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,63 BaO: 26,87 Nb ₂ O ₅ : 68,51	CaO: 4,63 BaO: 26,82 Nb ₂ O ₅ : 68,41 Σ: 99,86	CaO: 0,00 BaO: 0,05 Nb ₂ O ₅ : 0,10	CaO: 0,00 BaO: 0,19 Nb ₂ O ₅ : 0,15
45b			CaO: 4,62 BaO: 26,89 Nb ₂ O ₅ : 68,51 Σ: 100,02	CaO: 0,01 BaO: 0,02 Nb ₂ O ₅ : 0,00	CaO: 0,22 BaO: 0,26 Nb ₂ O ₅ : 0,00
5a	Ca _{0,5} Ba _{0,5} Nb ₂ O ₆	CaO: 7,57 BaO: 20,69 Nb ₂ O ₅ : 71,74	CaO: 7,54 BaO: 20,76 Nb ₂ O ₅ : 71,87 Σ: 100,17	CaO: 0,03 BaO: 0,07 Nb ₂ O ₅ : 0,13	CaO: 0,40 BaO: 0,34 Nb ₂ O ₅ : 0,18
5b			CaO: 7,53 BaO: 20,67 Nb ₂ O ₅ : 71,91 Σ: 100,11	CaO: 0,04 BaO: 0,02 Nb ₂ O ₅ : 0,17	CaO: 0,53 BaO: 0,10 Nb ₂ O ₅ : 0,24
6	CaNb ₂ O ₆	CaO: 17,42 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 82,58	CaO: 17,44 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 82,65 Σ: 100,10	CaO: 0,02 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,07	CaO: 0,11 BaO: 0,00 Nb ₂ O ₅ : 0,08

Tab. A.3 RFA (CBN): Abweichung des Istwert 2 vom Sollwert (präparativer Fehler)

Eichprobe	Zusammensetzung	Soll [Gew%]	Ist [Gew%]	I Soll – Ist I absolut [Gew%]	Soll - Ist relativ [%]
1a	Ca _{0,30} Ba _{0,70} Nb ₂ O ₆	CaO: 4,314 SrO: 0,000 BaO: 27,523 Nb ₂ O ₅ : 68,163	CaO: 4,430 SrO: 0,010 BaO: 27,460 Nb ₂ O ₅ : 68,173 Σ: 100,073	CaO: 0,116 SrO: 0,010 BaO: 0,063 Nb ₂ O ₅ : 0,010	CaO: 2,619 SrO: - BaO: 0,229 Nb ₂ O ₅ : 0,015
1b		CaO: 4,440 SrO: 0,000 BaO: 27,460 Nb ₂ O ₅ : 68,167 Σ: 100,067	CaO: 0,126 SrO: 0,000 BaO: 0,063 Nb ₂ O ₅ : 0,004	CaO: 2,864 SrO: 0,000 BaO: 0,229 Nb ₂ O ₅ : 0,006	
2a	Ca _{0,25} Sr _{0,10} Ba _{0,65} Nb ₂ O ₆	CaO: 3,596 SrO: 2,658 BaO: 25,564 Nb ₂ O ₅ : 68,182	CaO: 3,720 SrO: 2,590 BaO: 25,750 Nb ₂ O ₅ : 68,178 Σ: 100,230	CaO: 0,124 SrO: 0,068 BaO: 0,186 Nb ₂ O ₅ : 0,004	CaO: 3,333 SrO: 2,625 BaO: 0,722 Nb ₂ O ₅ : 0,006
2b		CaO: 3,720 SrO: 2,680 BaO: 25,430 Nb ₂ O ₅ : 68,176 Σ: 100,002	CaO: 0,124 SrO: 0,022 BaO: 0,134 Nb ₂ O ₅ : 0,006	CaO: 3,333 SrO: 0,821 BaO: 0,527 Nb ₂ O ₅ : 0,009	
3a	Ca _{0,20} Sr _{0,20} Ba _{0,60} Nb ₂ O ₆	CaO: 2,878 SrO: 5,317 BaO: 23,604 Nb ₂ O ₅ : 68,201	CaO: 2,830 SrO: 5,250 BaO: 23,590 Nb ₂ O ₅ : 68,206 Σ: 99,759	CaO: 0,048 SrO: 0,067 BaO: 0,014 Nb ₂ O ₅ : 0,005	CaO: 1,696 SrO: 2,521 BaO: 0,059 Nb ₂ O ₅ : 0,007
3b		CaO: 2,600 SrO: 5,410 BaO: 23,750 Nb ₂ O ₅ : 68,211 Σ: 99,971	CaO: 0,278 SrO: 0,093 BaO: 0,146 Nb ₂ O ₅ : 0,010	CaO: 10,692 SrO: 1,719 BaO: 0,615 Nb ₂ O ₅ : 0,015	
4a	Ca _{0,15} Sr _{0,30} Ba _{0,55} Nb ₂ O ₆	CaO: 2,159 SrO: 7,978 BaO: 21,343 Nb ₂ O ₅ : 68,220	CaO: 2,130 SrO: 7,890 BaO: 21,730 Nb ₂ O ₅ : 68,225 Σ: 99,975	CaO: 0,029 SrO: 0,088 BaO: 0,387 Nb ₂ O ₅ : 0,005	CaO: 1,362 SrO: 1,115 BaO: 1,781 Nb ₂ O ₅ : 0,007
4b		CaO: 2,120 SrO: 7,930 BaO: 21,440 Nb ₂ O ₅ : 68,220 Σ: 99,710	CaO: 0,039 SrO: 0,048 BaO: 0,097 Nb ₂ O ₅ : 0,000	CaO: 1,640 SrO: 0,605 BaO: 0,452 Nb ₂ O ₅ : 0,000	
5a	Ca _{0,10} Sr _{0,40} Ba _{0,50} Nb ₂ O ₆	CaO: 1,440 SrO: 10,640 BaO: 19,681 Nb ₂ O ₅ : 68,239	CaO: 1,330 SrO: 10,580 BaO: 19,670 Nb ₂ O ₅ : 68,230 Σ: 99,810	CaO: 0,110 SrO: 0,060 BaO: 0,011 Nb ₂ O ₅ : 0,009	CaO: 8,271 SrO: 0,567 BaO: 0,056 Nb ₂ O ₅ : 0,013
5b		CaO: 1,440 SrO: 10,640 BaO: 19,570 Nb ₂ O ₅ : 68,214 Σ: 99,864	CaO: 0,000 SrO: 0,000 BaO: 0,110 Nb ₂ O ₅ : 0,025	CaO: 0,000 SrO: 0,000 BaO: 0,562 Nb ₂ O ₅ : 0,037	
6a	Ca _{0,05} Sr _{0,50} Ba _{0,45} Nb ₂ O ₆	CaO: 0,720 SrO: 13,304 BaO: 17,718 Nb ₂ O ₅ : 68,258	CaO: 0,720 SrO: 13,310 BaO: 17,810 Nb ₂ O ₅ : 68,257 Σ: 100,097	CaO: 0,000 SrO: 0,006 BaO: 0,092 Nb ₂ O ₅ : 0,001	CaO: 0,000 SrO: 0,045 BaO: 0,517 Nb ₂ O ₅ : 0,001
6b		CaO: 0,660 SrO: 13,340 BaO: 17,890 Nb ₂ O ₅ : 68,276 Σ: 100,166	CaO: 0,060 SrO: 0,036 BaO: 0,172 Nb ₂ O ₅ : 0,018	CaO: 9,091 SrO: 0,270 BaO: 0,961 Nb ₂ O ₅ : 0,026	
7a	Sr _{0,60} Ba _{0,40} Nb ₂ O ₆	CaO: 0,000 SrO: 15,970 BaO: 15,754 Nb ₂ O ₅ : 68,277	CaO: 0,010 SrO: 16,050 BaO: 15,500 Nb ₂ O ₅ : 68,273 Σ: 99,923	CaO: 0,010 SrO: 0,080 BaO: 0,254 Nb ₂ O ₅ : 0,004	CaO: - SrO: 0,498 BaO: 1,639 Nb ₂ O ₅ : 0,006
7b		CaO: 0,010 SrO: 16,040 BaO: 15,900 Nb ₂ O ₅ : 68,265 Σ: 100,215	CaO: 0,010 SrO: 0,070 BaO: 0,146 Nb ₂ O ₅ : 0,012	CaO: - SrO: 0,436 BaO: 0,918 Nb ₂ O ₅ : 0,018	

Tab. A.4 RFA (CSBN): Abweichung des Istwert vom Sollwert (präparativer Fehler)

Literaturverzeichnis

- Ang C., Yu Z., Cross L.E.** „Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO₃“. *Phys. Rev. B* **62** (2000) 228-236.
- Bach H., Liebertz J.** „Kristallchemie der tetragonalen Bronzen“. *Fortschritte der Mineralogie* **55** (1977) 59-78.
- Banys J., Macutkevic J., Grigalaitis R., Kleemann W.** „Dynamics of nanoscale polar regions and critical behavior of the uniaxial relaxor Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆:Co“. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024106.
- Bayarjargal L.** Private Mitteilung *Institut für Kristallographie, Universität zu Köln* (2006).
- Bhalla A.S., Guo R., Cross L.E., Burns G., Dacol F.H., Neurgaonkar R.R.** „Study of the glassy polarization phase in the tungsten bronze family by measurements of strain optical indices and polarization“. *Ferroelectrics* **106** (1990) 161-162.
- Bohm J., Stähr S., Wilke K.-Th.** „Epitaxie von Platin auf Strontiumbariumniobat“. *Kristall und Technik* **7** (1972) 179-182.
- Born M.** „Optik. Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie“. *Springer Verlag, Berlin* **2. Auflage** (1965).
- Born M, Wolf E.** „Principles of optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light“. *Pergamon Press, Oxford* **6. Edition** (1980).
- Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. DIFFRAC^{plus} TOPAS:** „General profile and structure analysis software for powder diffraction data“. **2. edition** (Juni 2000).
- Burianek M., Joschko B., Kerkamm I., Schoenbeck T., Klimm D., Muehlberg M.** „Crystal growth and characterization of Ca_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (CBN) in the composition range of 0.22 ≤ x_{Ca} ≤ 0.35“. *J. Crystal Growth* **299** (2007) 413-417.
- Burns G., Dacol F.H.** „Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃“. *Solid State Commun.* **48** (1983) 853-856.
- Burns G., Dacol F.H.** „Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior“. *Phys. Rev. B.* **28** (1983) 2527-2530.
- Buixaderas E., Savinov M., Kempa M., Veljko S., Kamba S., Petzelt J., Pankrath R., Kapphan S.** „Infrared and dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆“. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 653-666.
- Chen I., Li P., Wang Y.** „Structural origin of relaxor perovskites“. *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 1525-1536.
- Chernaya T.S., Maksimov B.A., Verin I.A., Ivleva L.I., Simonov V.I.** „Refinement of the Single-Crystal Structure of Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆:Ce“. *Crystallography Reports* **43 (6)** (1998) 1044-1048.
- Cummings J.P., Simonsen S.H.** „The crystal structure of calcium niobate“. *Am. Mineral.* **55** (1970) 90-97.

- Danilewsky A.N., Simon R., Fauler A., Fiederle M., Benz K.W.** „White beam X-ray topography at the synchrotron light source ANKA, Research Centre Karlsruhe“. *Nucl. Instr. and Meth. Res. B* **199** (2003) 71-74.
- Danilewsky A.N., Burianek M., Mühlberg M., Simon R.** „Synchrotron-Topographie an tetragonalen Wolframbronzen“. *Z. Kristallogr. Suppl.* **22** (2005) 113.
- Darlington C.N.W., Hriljac J.A., Knight K.S.** „Structures of $\text{Na}_{0,74}\text{WO}_3$ “. *Acta Cryst.* **B59** (2003) 584-587.
- David C., Granzow T., Tunyagi A., Wöhlecke M., Woike Th., Betzler K., Ulex M.** „Composition dependence of the phase transition temperature in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ “. *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (8) (2004) R49-R52.
- Dec J., Kleemann W., Woike Th., Pankrath R.** „Phase transitions in $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$: I. Susceptibility of clusters and domains“. *Eur. Phys. J. B* **14** (2000) 627-632.
- Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S., Bernstein G., West E.D.** „Enthalpy and heat-capacity standard reference material – Synthetic sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) from 10 to 2250 K“. *J. Res NBS* **87** (2) (1982) 159-163.
- Edlen B.** „The refractive index of air“. *Metrologia* **2** (1966) 71-80.
- Eßer M.** „Synthese, Phasenanalyse, Einkristallzüchtung und Charakterisierung der neuartigen tetragonalen Bronze Calcium-Barium-Niobat (CBN)“. *Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität zu Köln* (2002).
- Eßer M., Burianek M., Klimm D., Mühlberg M.** „Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.28$; CBN-28)“. *J. Crystal Growth* **240** (2002) 1-5.
- Eßer M., Burianek M., Held P., Stade J., Bulut S., Wickleder C., Mühlberg M.** „Optical characterization and crystal structure of the novel bronze type $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.28$; CBN-28)“. *Cryst. Res. Technol.* **38** (6) (2003) 457-464.
- Evans R.C.** „Einführung in die Kristallchemie“. *Walter de Gruyter – Berlin – New York* (1976).
- Haussühl S.** „Kristallphysik“. *Weinheim: Physik-Verlag; Weinheim: Verlag Chemie (Taschentext)* (1983).
- Hildmann B.O., Görler G.P., Mühlberg M., Eßer M., Burianek M., Joschko B.** „Calorimetric Investigations on the Ferroelectric Curie Point of Mixed Calcium Barium Niobate Single Crystals“. *to be published*.
- Ismailzade I.G.** „An X-Ray Study of the $\text{BaNb}_2\text{O}_6 - \text{CaNb}_2\text{O}_6$ and $\text{BaNb}_2\text{O}_6 - \text{SrNb}_2\text{O}_6$ Systems“. *Soviet Physics-Crystallography* **5** (2) (1960) 249-252.
- Jamanaka T., Hirai N., Komatsu Y.** „Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure“. *American Mineralogist* **87** (2002) 1183-1189.
- Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L.** „Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $\text{Ba}_{0,27}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$ “. *J. Chem. Phys.* **48** (11) (1968) 5048-5057.
- Jia C.L., Schubert J., Heeg T., Mi S.B., Chen H.Y., Joschko B., Burianek M., Mühlberg M.** „Tailoring the orientations of complex niobate films on perovskite substrates“. *Acta Materialia* **54** (9) (2006) 2383-2391.

- Jodlauk S.** Private Mitteilung *Institut für Kristallographie, Universität zu Köln* (2006).
- Kläser B.** „Dielektrische Untersuchungen der ferroischen Phasenumwandlungen in $K_3Nb_3B_2O_{12}$, $K_2MgW(OPO_4)_2$ und $(NH_4)_9A(S_2O_3)_4Cl_2$ ($A = Cu, Ag$)“. *Diplomarbeit, Institut für Kristallographie, Universität zu Köln* (1994).
- Kleber I., Bautsch H.J., Bohm J.** „Einführung in die Kristallographie“. *Verlag Technik GmbH Berlin* **17. Auflage** (1990) 349.
- Kleemann W.** „The relaxor enigma – charge disorder and random fields in ferroelectrics“. *J. mat. sci.* **41** (2006) 129-136.
- Kleemann W., Dec J., Shvartsman V.V, Kutnjak Z., Braun Th.** „Two-Dimensional Ising Model Criticality in a Three-Dimensional Uniaxial Relaxor Ferroelectric with Frozen Polar Nanoregions“. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 065702.
- Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B.** „Electret state of ferroelectric $Sr_{0,65}Ba_{0,25}Ca_{0,1}Nb_2O_6$ with a broad phase transition“. *Sov. Phys. Solid State* **24** (1982) 678-679.
- Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B.** „Electrooptic properties of $(Sr, Ba, Ca)Nb_2O_6$ single-crystal ferroelectrets with broad phase transitions“. *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **27 (4)** (1982) 516-517.
- Lehnen P., Kleemann W., Woike Th., Pankrath R.** „Ferroelectric nanodomains in the uniaxial relaxor system $Sr_{0,61-x}Ba_{0,39}Nb_2O_6:Ce_x^{3+}$ “. *Phys. Rev. B* **64** (2001) 224109.
- Lines M.E., Glass A.M.** „Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials“. *Clarendon Press, Oxford* (1977).
- Lu C.J., Nie C.J., Duan X.F., Li J.Q., Zhang H.J., Wang J.Y.** „180° domain structure and its evolution in $Ca_{0,28}Ba_{0,72}Nb_2O_6$ ferroelectric single crystals of tungsten bronzes structure“. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 201906.
- Lu C.J., Qi Y.J., Li J.Q., Zhang H.J., Wang J.Y.** „Incommensurate modulation structure in ferroelectric $Ca_{0,28}Ba_{0,72}Nb_2O_6$ single crystals of tungsten bronze structure“. *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 191901.
- Marinder B.O., Wang P.L., Werner P.E.** „Powder diffraction studies of $SrNb_2O_6$ and $SrNb_6O_{16}$ “. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **40** (1986) 467-475.
- Marx C.** „Temperaturabhängige dielektrische Untersuchungen einiger neuer Amidosulfate, Borate und komplexer Thiosulfate“. *Diplomarbeit, Köln* (1996).
- Mi S.B., Ha C.L., Urban K., Heeg T., Schubert J.** „Growth of $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ thin films on MgO (100) by pulsed laser deposition“. *J. Crystal Growth* **291 (1)** (2006) 243-248.
- Müller G., Raith M.** „Methoden der Dünnschliffmikroskopie“. *Clausthaler Tektonische Hefte* **14** (1973).
- NBS–Certificate:** „Standard Reference Material 720: Synthetic Sapphire ($\alpha-Al_2O_3$)“. Washington, D.C. (1982).
- Neurgaonkar R.R., Oliver J.R.** „Ferroelectric Properties of Tetragonal Tungsten Bronze Single Crystals“. *Ferroelectrics* **56** (1984) 31-36.

Ochrombel P. Private Mitteilung *Institut für Kristallographie, Universität zu Köln* (2006).

Podlojenov, S. „Beiträge zur Kristallzüchtung und Charakterisierung der ferroelektrischen tetragonalen Wolframbronze Kalium-Lithium-Niobat ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$ -KLN)“. *Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität zu Köln* (2003).

Podlozhenov S., Graetsch H.A., Schneider J., Ulex M., Wöhleke M., Betzler K. „Structure of strontium barium niobate $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) in the composition range $0.32 \leq x \leq 0.82$ “. *Acta Cryst.* **B62** (2006) 960-965.

Puhan D. „Anleitung zur Dünnschliffmikroskopie“. *Ferdinand Enke Verlag Stuttgart* (1994).

Qi Y.J., Lu C.J., Zhu J., Chen X.B., Song H.L., Zhang H.J., Xu X.G. „Ferroelectric and dielectric properties of $Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb_2O_6$ single crystals of tungsten bronze structure“. *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 082904.

Ravez J., Perron-Simon A., Hagemuller P. „Les Phases De Structure „Bronzes De Tungstène Quadratiques“: Règles Cristalochimiques, Relations Entre Propriétés Ferroélectriques Et Distorsions Structurales“. *Ann. Chim. t. I(5)* (1976) 251-268.

Reiche P., Schalge R., Bohm J., Schultze D. „Growth of Defect-free $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN) Crystals“. *Kristall und Technik* **15 (1)** (1980) 23-28.

Reiche P., Hermoneit B., Schultze D. „A modified heater system for RF-Czochralski equipments“. *Cryst. Res. Technology* **20** (1985) 845-849.

Sarge S.M., Höhne G.W.H., Cammenga H.K., Eysel W., Gmelin E. „Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode“. *Thermochim. Acta* **361** (2000) 1-2.

Schäfer H. „Chemische Transportreaktionen“. *Weinheim/Bergstr.* (1962) 39, 40, 74.

Schaniel D., Woike Th., Schefer J., Imlau M., Wöhlecke M., Podlozhenov S., Petříček V., Fertey P. „Modulated structure of $Sr_{0.34}Ba_{0.66}Nb_2O_6$ “. Swiss Spallation Neutron Source *SINQ – experimental reports Proposal-number: II-04 S4* (2004).

Schmid-Rausch K. „Dielektrische und polarisationsoptische Eigenschaften ausgewählter elektrooptischer Kristalle“. *Diplomarbeit, Institut für Kristallographie, Universität zu Köln* (2003).

Schneck J., Toledano J.C., Whatmore R., Ainger F.W. „Incommensurate phases in ferroelectric tetragonal tungsten bronzes“. *Ferroelectrics* **36** (1981) 327-330.

Simon R., Danilewsky A.N. „The experimental station for white beam X-ray topography at the synchrotron light source ANKA, Karlsruhe“. *Nucl. Instr. and Meth. Res. B* **199** (2003) 550-553.

Sirotinkin V.P., Sirotinkin S.P. „Structure of high temperature modification of $BaNb_2O_6$ “. *Zh. Neorg. Khim.* **35** (1990) 2189-2191.

Smolenskii G.A., Ksendzov Ya.I., Agranovskaya A.I., Popov S.N. „Dielectric polarization of solid solutions of the metaniobates of di- and trivalent metals“. *Fiz. Tverd. Tela Sb. Statei* **2** (1959) 244-250.

Song H., Zhang H., Xu X., Hu X., Cheng X., Wang J., Jiang M. „Growth and properties of $Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb_2O_6$ single crystals“. *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 643-649.

- Stade J.** „Dielektrische, optische und thermoanalytische Untersuchungen von Lithium- und Cäsiumamidosulfat ($\text{Li}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$ und $\text{Cs}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$)“. *Diplomarbeit, Institut für Kristallographie, Universität zu Köln* (1999).
- Stein W.D.** Private Mitteilung *II. physikalisches Institut, Universität zu Köln* (2006).
- Tuomi T., Naukkarinen K., Rabe P.** „Use of Synchrotron Radiation in X-Ray Diffraction Topography“. *Phys. Stat. Sol.(a)* **25** (1974) 93-106.
- Trunov V.K., Averina I.M., Velikodnyi Y.A.** „Refinement of the crystal structure of SrNb_2O_6 “. *Kristallografiya* **26** (1981) 390-391.
- Ulex M., Pankrath R., Betzler K.** „Growth of strontium barium niobate: the liquidus-solidus phase diagram“. *J. Crystal Growth* **271** (2004) 128-133.
- Westphal V., Kleemann W., Glinchuk M.D.** „Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ “. *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 847.
- Wilke K.-Th., Bohm J.** „Kristallzüchtung“. *Verlag Harri Deutsch –Thun- Frankfurt/Main* (1988) 767, 773.
- Woike Th., Weckwerth G., Palme H., Pankrath R.** „Instrumental neutron activation analysis and absorption spectroscopy of photorefractive $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ single crystals doped with Cerium“. *Solid State Comm.* **102** (1997) 743-747.
- Woike Th., Dörfler U., Tsankov L., Weckwerth G., Wolf D., Wöhlecke M., Granzow T, Pankrath R., Imlau M., Kleemann W.** „Photorefractive properties of Cr-doped $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ related to crystal purity and doping concentration“. *Appl. Phys. B* **72** (2001) 661-666.
- Woike Th., Petříček V., Dušek M., Hansen N.K., Fertey P., Lecomte C., Arakcheeva A., Chapuis G., Imlau M., Pankrath R.** „The modulated structure of $\text{Ba}_{0,39}\text{Sr}_{0,61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ I. Harmonic solution“. *Acta Cryst.* **B59** (2003) 28-35.
- Xu Y.** „Ferroelectric Materials and Their Applications“. *North Holland, Amsterdam* (1991).
- Yamanaka T., Hirai N., Komatsu Y.** „Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure“. *American Mineralogist* **87** (2002) 1183-1189.
- Ye Z.-G.** „Relaxor ferroelectric complex perovskites: Structure, properties and phase transitions“. *Key Engineering Materials* **155-156** (1998) 81-122.

Software:

DIAMOND Version 2.0f, Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen

STOE WinXPOW Version 2.10, Programm zur grafischen Darstellung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen

ORIGIN Version 6.1, Messwert- und Datenanalyseprogramm

Danksagung

Herrn **Prof. Dr. M. Mühlberg** (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) danke ich für die Vergabe dieses interessanten und äußerst vielseitigen Themas, für die umfangreiche Betreuung bei der Arbeit und für seine ständige Diskussionsbereitschaft. Seine mannigfaltigen Kontakte zu diversen Forschungseinrichtungen ermöglichten mir Einblicke in viele unterschiedliche Arbeitsgebiete der Kristallographie.

Folgenden Menschen danke ich sehr für ihren experimentellen Beitrag zu dieser Arbeit und für ihre ständige und freundliche Diskussionsbereitschaft:

Herr **Dr. M. Burianek** (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) verbrachte sehr viel Zeit mit der Czochralski-Züchtung der Kristalle und stand mir bei meinen eigenen Züchtungsversuchen immer mit Rat und Tat zur Seite.

Herr **Dr. D. Klimm** (Institut für Kristallzüchtung / Berlin) führte die äußerst zeiaufwändigen Differenz-Thermoanalysen (DTA) durch und gab mir freundliche Erläuterungen hinsichtlich des Messverfahrens und der Interpretation.

Herr **Dr. A.N. Danilewsky** (Kristallographisches Institut / Universität Freiburg) führte am ANKA (Ångström Karlsruhe) die röntgentopographischen Aufnahmen durch und wertete sie aus. Ich danke ihm für die Korrektur des Kapitels 3.1.2.4 und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herr **Dr. B.O. Hildmann** und Herr **Dr. G.P. Görler** (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt / Köln-Porz (DLR)) führten die kalorimetrischen Messungen an den CBN-Proben durch und werteten diese aus.

Herr **Dr. Th. Schönbeck** (Institut für Mineralogie / Universität zu Köln) führte die Röntgenfluoreszenzanalyse an den CBN-Proben durch.

Herr **Dr. L. Bayarjargal** (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) führte die Brechwertbestimmung durch und wertete die Daten aus.

Herr **S. Jodlauk** (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) führte die frequenz- und temperaturabhängigen Kapazitätsmessungen durch und diskutierte mit mir die Ergebnisse.

Herr **I. Kerkamm** (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) führte am DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) in Köln-Porz die Bestimmung der Gitterkonstanten der CBN-Proben durch.

Herr **M. Gellissen** (Institut für Mineralogie / Universität zu Köln) führte die Röntgenfluoreszenzanalyse an den CSBN-Proben durch.

Frau **Prof. Dr. P. Becker** (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) führte die Leistungskompensations-DSC-Messung der CSBN-Probe durch. Ihr alles umfassendes Skript „Thermische Analyse“ hat mir bei meiner Arbeit sehr weitergeholfen.

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) danke ich sehr für die wertvollen Tipps bezüglich dieser Arbeit, für seine äußerst interessanten Vorlesungen während meiner gesamten Studienzzeit und für eine zu diesen Vorlesungen gehörende Ansammlung an Skripten, die den Inhalt jedes Lehrbuches bei weitem übertreffen.

Herrn Dr. P. Held und Herrn G. Pillunat (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) danke ich für die riesengroße Unterstützung im EDV-Bereich.

Ich bedanke mich bei Frau A. Gölden und bei Frau A. Katzemich (Institut für Mineralogie / Universität zu Köln) für ihre ständige Hilfsbereitschaft beim anfertigen der Schmelztabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse.

Für die Beschaffung diverser Artikel aus Fachzeitschriften möchte ich mich bei Frau S. Seidel (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) herzlich bedanken.

Frau M. Möllering und Frau N. Gelewsky (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) danke ich sehr für ihre ständige Hilfsbereitschaft bei allen möglichen organisatorischen Fragen und Laborangelegenheiten.

Den Herren aus der Werkstatt und aus dem Schleiflabor (Institut für Mineralogie / Universität zu Köln) danke ich für die Anfertigung zahlreicher Konstruktionen für die Kristallzüchtung und für das Polieren der Präparate für die Synchrotrontopographie.

Herrn J. Sölle (AG Kristallographie des Instituts für Physik / Humboldt-Universität zu Berlin) danke ich für das Polieren der CBN-Prismen.

Herrn Dr. M. Eßer (Institut für Kristallographie / Universität zu Köln) danke ich sehr für seine große Hilfe vor allem zu Beginn dieser Arbeit und für seine ständige Gesprächsbereitschaft und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen Roland Emmerich, René Ochrombel, Markus Eßer, Katja Schmid-Rausch, Lkhamsuren Bayarjargal, Sven Jodlauk, Christian Reimann, Julio Monteagudo, Thorsten Göbel und Mandy Zimmermann danke ich für eine stets nette „Zimmeratmosphäre“ und für viele anregende Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die diese Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs 549 (Azentrische Kristalle) finanziell förderte, sei ganz herzlich gedankt.

Ich danke meiner Familie, die mich während meines gesamten Studiums und in der Phase meiner Doktorarbeit stets unterstützt und aufgemuntert hat.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs 549 (Azentrische Kristalle) durchgeführt. Sie beschäftigt sich mit weiterführenden materialwissenschaftlichen Untersuchungen an den neuartigen, ferroelektrischen tetragonalen Bronzen $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) und $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN).

Mit Hilfe des Czochralski-Verfahrens wurden erstmals große und rissfreie Einkristalle der Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,2 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,4$) gezüchtet, die einen anderen Ca-Gehalt aufwiesen, als den aus der Literatur bisher bekannten Wert von $x_{\text{Ca}} = 0,28$. Die hochpräzise chemische Analyse der Kristalle erfolgte dabei mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und ergab folgende Kristallzusammensetzungen:

$\text{Ca}_{0,257(2)}\text{Ba}_{0,741(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-25,7), $\text{Ca}_{0,270(2)}\text{Ba}_{0,729(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$, (CBN-27,0), $\text{Ca}_{0,279(2)}\text{Ba}_{0,722(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-27,9), $\text{Ca}_{0,288(2)}\text{Ba}_{0,711(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-28,8) und $\text{Ca}_{0,311(2)}\text{Ba}_{0,690(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-31,1).

Die Einkristalle besaßen einen polarisationsoptisch stark gestörten Bereich, den sogenannten „ghost seed“. Dieser besitzt den Umriss des Impfkristalls und pflanzt sich durch den gesamten Kristall fort. Mit Hilfe von Ätzversuchen und synchrotrontopographischen Aufnahmen konnte erstmals gezeigt werden, dass der „ghost seed“ aus geradlinigen Versetzungen besteht, welche das sonst homogene Kristallgitter stören. Durch Verringerung des Durchmessers des anwachsenden Kristalls („Hals“) gegenüber dem Durchmesser des Impfkristalls um 1-3 mm und anschließende Verbreiterung konnte der „ghost seed“ erfolgreich eliminiert werden.

Das Phasendiagramm des Zweikomponentensystems BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 konnte erstmals bestimmt werden. Hierzu wurden Sinterproben der Zusammensetzungen $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,00 \leq x_{\text{Ca}} \leq 1,00$) im Abstand von $\Delta x_{\text{Ca}} = 0,05$ mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) hinsichtlich ihres Schmelzpunktes und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht. Für den Bereich von $0,20 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,40$ im Phasendiagramm standen zur Untersuchung die oben genannten Einkristalle zur Verfügung. Durch die Gegenüberstellung der Ausgangszusammensetzung der Schmelze und der Zusammensetzung des aus ihr gezüchteten Kristalls, konnte mittels einer graphischen Analyse erstmals die kongruent schmelzende Zusammensetzung bei $x_{\text{Ca}} = 0,281(2)$ bestimmt werden.

Die Abhängigkeiten einiger physikalischer Eigenschaften wie Phasenübergangstemperatur T_C , Gitterkonstanten, Dichte und Brechwerte, vom Ca-Gehalt erwiesen sich in allen Fällen als linear und deutlich.

Geht man von einem der Kristallzüchtung zugänglichen Bereich von $0,25 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,32$ aus, so lässt sich T_C um rund 100 K von 304°C bis 199°C variieren.

Bei frequenz- und temperaturabhängigen Messungen der Kapazität an einer (001)-Platte der Probe CBN-31,1 erwiesen sich die Maxima der dielektrischen Anomalie als schmal. Sie verschieben sich mit höheren Frequenzen nicht zu höheren Temperaturen. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Relaxorcharakter in dieser Substanz eher schwach ausgeprägt ist.

Desweiteren gelang, nach vorausgegangenen phasenanalytischen Untersuchungen im Dreistoffsystem CaNb_2O_6 - SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 , die Züchtung großer und optisch homogener Einkristalle der tetragonalen Bronze $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,226(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Die Phasenübergangstemperatur T_C wurde mittels Leistungskompensations-DSC bestimmt und ergab einen Wert von $180(2)^\circ\text{C}$.

Abstract

The present work was made within the framework of the *Graduiertenkolleg 549 (non-centrosymmetric crystals)*. The subject matter was the continuative material research in the novel, ferroelectric tetragonal bronzes $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) and $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CSBN).

Using the Czochralski method, for the first time single crystals of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,2 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,4$) have been grown, which show a Ca-content different then $x_{\text{Ca}} = 0,28$ which was commonly known from literature. The highly accurate chemical analysis of the crystals was performed by X-ray fluorescence analysis (XRF) and yielded the following crystal compositions:

$\text{Ca}_{0,257(2)}\text{Ba}_{0,741(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-25,7), $\text{Ca}_{0,270(2)}\text{Ba}_{0,729(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$, (CBN-27,0),
 $\text{Ca}_{0,279(2)}\text{Ba}_{0,722(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-27,9), $\text{Ca}_{0,288(2)}\text{Ba}_{0,711(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-28,8) and
 $\text{Ca}_{0,311(2)}\text{Ba}_{0,690(2)}\text{Nb}_{2,000(6)}\text{O}_6$ (CBN-31,1).

(001)-plates show a highly disturbed core region between crossed polarizers. This core region corresponds to a so called “ghost seed” prolongating the whole crystal. It could be shown that the “ghost seed” consists of dislocation arrangements making visible by etching the crystal and by investigating with white beam synchrotron X-ray topography. Furthermore the “ghost seed” can be detected by stress birefringence using a polarizing microscope. By reducing the diameter of the growing neck compared to the diameter of the seed and subsequent broadening, the “ghost seed” was successfully eliminated.

The phase diagram of the binary system BaNb_2O_6 - CaNb_2O_6 was determined for the first time by a combination of differential thermal analysis (DTA) and phase analysis by X-ray powder diffraction (XRD) of sintered and annealed samples. Single crystals could be used in the range of $0,20 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,40$. The congruent melting composition was determined to be $x_{\text{Ca}} = 0,281(2)$ by comparing the melt composition and the composition of the resultant crystal.

The correlations between the Ca-content and some physical properties like phase transition temperature T_C , lattice parameters, density and refractive indices were found to be linear and remarkable.

In the range of $0,25 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0,32$ it is possible to vary T_C by about 100 K from 304°C to 199°C .

Frequency- and temperature-dependent measurements of the capacity were carried out at a (001)-plate of CBN-31,1. The dielectric anomaly shows narrow maxima. Using higher frequencies the maxima do not shift to higher temperature. This fact supports the assumption that CBN-31,1 is characterized by only weak relaxor character.

Based on a phase analysis in the ternary system CaNb_2O_6 - SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 , it was possible to grow optical homogeneous single crystals of the tetragonal bronze $\text{Ca}_{0,18(2)}\text{Sr}_{0,226(6)}\text{Ba}_{0,60(1)}\text{Nb}_2\text{O}_6$. The phase transition temperature of these crystals was detected by differential scanning calorimetry (DSC) and yielded a value of $180(2)^\circ\text{C}$.

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:

Ulrich, B., Burianek, M., Mühlberg, M., Klimm, D., Hildmann, B. O. „Einkristallzüchtung und Phasenbeziehungen im System CaNb_2O_6 - BaNb_2O_6 “. *Z. Kristallogr. Supp.* **22** (2005) 55.

Jia C.L., Schubert J., Heeg T., Mi S.B., Chen H.Y., Joschko B., Burianek M., Mühlberg M. „Tailoring the orientations of complex niobate films on perovskite substrates“. *Acta Materialia* **54** (9) (2006) 2383-2391.

Mühlberg M., Burianek M., Görler P., Hildmann B.O., Joschko B., Klimm D. „Untersuchungen zum Existenzfeld von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)“. *Z. Kristallogr. Supp.* **24** (2006) 96.

Burianek M., Joschko B., Kerkamm I., Schoenbeck T., Klimm D., Muehlberg M. „Crystal growth and characterization of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) in the composition range of $0.22 \leq x_{\text{Ca}} \leq 0.35$ “. *J. Crystal Growth* **299** (2007) 413-417.

Lebenslauf

Name: Barbara Joschko geb. Ullrich
Geburtsdatum: 02.10.1969
Geburtsort: Mannheim
Vater: Siegfried Ullrich
Mutter: Gabriele Ullrich geb. Adam
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1976 bis 1980 Städt. Kath. Grundschule (Grüngürtel-Schule) in Köln-Rodenkirchen
1980 bis 1990 Gymnasium Sürther Straße in Köln-Rodenkirchen

Hochschulausbildung

Sept. 1990 bis Mai 1991 Studium der Philosophie, Erziehungswissenschaft und Germanistik / Neuere Lit. an der Rh. Fr.-W.-Universität Bonn
Sept. 1991 bis Okt. 2003 Studium der Mineralogie / Kristallographie an der Universität zu Köln
Okt. 1995 Diplom-Vorprüfung in Mineralogie / Kristallographie
Sept. 2003 Diplom-Hauptprüfung in Mineralogie / Kristallographie
März 2003 bis Sept. 2003 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Mühlberg im Institut für Kristallographie an der Universität zu Köln mit dem Thema: *Ein Beitrag zur Kristallographie der Verbindung $Bi_{5,8}PO_{11,2}$.*
Okt. 2003 bis Juli 2007 Doktorarbeit bei Prof. Dr. Mühlberg im Institut für Kristallographie an der Universität zu Köln mit dem Thema: *Darstellung und Charakterisierung der neuartigen tetragonalen Bronzen $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ und $Ca_xSr_yBa_{1-x-y}Nb_2O_6$.*

Berufstätigkeit

März 2003 bis Sept. 2003 Studentische Hilfskraft der Universität zu Köln
Okt. 2003 bis Sept. 2003 Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg 549 *Azentrische Kristalle*)