

D I S S E R T A T I O N

Thema:

Barium Titanat: Struktur und Entstehungsmechanismen ausgedehnter Kristalldefekte

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der technischen Wissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Dipl.Ing. Oliver Eibl

[REDACTED]

Wien, im Oktober 1987

[REDACTED]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Dissertation ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this doctoral thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

[REDACTED]

Kurzfassung

Bariumtitanat wird als Werkstoff für zahlreiche elektronische Bauelemente, z.B. Kondensatoren und Kaltleiter, herangezogen. BaTiO_3 ist vor allem für die piezo-, ferro- und dielektrischen Eigenschaften seiner tetragonalen Phase bekannt. Auch die polymorphe hexagonale Phase besitzt ferroelektrische Eigenschaften.

BaTiO_3 -Proben wurden im 'Mixed Oxide' Verfahren hergestellt und unterschiedlichen Sinterungsbedingungen ausgesetzt. Das elektrische Verhalten der Bauelemente auf der Basis von BaTiO_3 wird maßgeblich durch das Gefüge bestimmt.

Die in Bariumtitanat auftretenden Gitterdefekte wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie sowohl mittels Beugungskontrast als auch in Hochauflösung untersucht.

Im Gefüge von kubischem BaTiO_3 werden (111) Zwillinge häufig beobachtet. Die Kristallographie der (111) Zwillinge wird beschrieben. In der tetragonalen Phase schließen Netzebenen von Matrix und Zwilling, die in der kubischen Phase parallel sind, einen von null verschiedenen Winkel miteinander ein. Die (111) Ebenen, die parallel zur Zwillingsebene liegen, bilden eine Ausnahme und bleiben auch in der tetragonalen Phase für Matrix und Zwilling parallel. Deshalb unterscheidet sich die tetragonale Verzerrung an der (111) Zwillingsgrenze gegenüber jener im Korninneren.

(111) Zwillinge entstehen, wenn BaTiO_3 durch Festkörperreaktion aus einer BaCO_3 - TiO_2 Pulvermischung gebildet wird.

Kantenversetzungen mit Burgersvektoren $b = \langle 100 \rangle$ werden im kubischen BaTiO_3 gefunden. Dieser Burgersvektor ist ein kürzester Gittervektor. In nichtstöchiometrischem, sauerstoffarmen kubischen BaTiO_3 werden $b = \langle 100 \rangle$ Versetzungen beobachtet, die sich aus der $\{100\}$ Gleitebene durch Klettern herausbewegt haben. Dazu ist die Diffusion ganzer Formeleinheiten von BaTiO_3 notwendig. Zum Großteil liegen die Versetzungen als Vollversetzungen vor. In geringer Dichte treten auch Stapelfehler auf $\{100\}$ Ebenen auf. Diese Stapelfehler haben Ver-

schiebungsvektoren $R=1/2\langle 110 \rangle$. Wegen der Struktur des kubischen BaTiO_3 stellen sie ausgedehnte chemische Defekte dar, die eine BaO und TiO_2 Nichtstöchiometrie aufnehmen können.

Die Stapelfehler können durch ein kombiniertes Gleiten und Klettern der berandenden Teilversetzungen bewegt werden. Die Versetzungs- und Stapelfehlerdichten sind im kubischen BaTiO_3 gering.

Das Verschiebungsfeld der Versetzungen in BaTiO_3 ändert sich nur geringfügig, wenn die Kristallstruktur von der kubischen in die piezoelektrische, tetragonale Phase übergeht.

Neben der kubisch/tetragonalen Phase besitzt BaTiO_3 auch eine hexagonale Phase, die bei 1460°C in Luft gebildet wird. In dieser Phase wurden (001) Stapelfehler mit einer Dichte von ca. $10^6/\text{m}$ gefunden. Die Verschiebungsvektoren der Stapelfehler sind vom Typ $R=1/3\langle 1\bar{1}1 \rangle$. Sie sind Strukturdefekte und wirken im hexagonalen BaTiO_3 nicht als ausgedehnte chemische Defekte. In der Stapelfehlerebene befinden sich Versetzungen, die in der (001) Ebene gleiten können. Vollversetzungen mit Burgersvektoren $b=\langle 100 \rangle$ und Shockley Teilversetzungen mit Burgersvektoren $b=1/3\langle 1\bar{1}0 \rangle$, die durch Aufspaltung der Vollversetzungen entstanden sind, werden beobachtet. Neben diesen Versetzungen wurden in der Basalebene nicht gleitfähige Versetzungen gefunden. Solche Versetzungen beranden die (001) Stapelfehler mit Verschiebungsvektor $R=1/3\langle 1\bar{1}1 \rangle$.

Vollversetzungen mit Burgersvektoren $b=\langle 100 \rangle$ werden im hexagonalen BaTiO_3 häufig mit Linienvektoren, die nicht in der Basalebene liegen, gefunden. Diese Versetzungen sind aus der Basalebene herausgeklettert. Dazu ist die gleichzeitige Diffusion von Barium, Titan und Sauerstoff notwendig. Die Dichte solcher Vollversetzungen hängt deutlich von den Herstellungsbedingungen ab.

Als Ursache für die hohe Defektdichte in hexagonalem BaTiO_3 werden die unterschiedlichen Dichten der beiden polymorphen Phasen am kubisch-hexagonalen Phasenumwandlungspunkt angesehen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Die Herstellung von BaTiO ₃ -Keramik Proben und die Präparation dünner Filme	17
3. Strukturaufklärung der Kristalldefekte mittels Transmissionselektronenmikroskopie	18
3.1 Struktur des kubisch/tetragonalen BaTiO ₃	18
3.2 (111) Zwillinge in BaTiO ₃	21
3.3 Versetzungen in BaTiO ₃	44
3.4 Struktur des hexagonalen BaTiO ₃	55
3.5 Versetzungen und (001) Stapelfehler im hexagonalen BaTiO ₃	57
3.6 Hochauflösende Elektronenmikroskopie an ausgewählten Defekten in BaTiO ₃	72
4. Bildung ausgedehnter Kristalldefekte in Abhängigkeit der technischen Herstellungsbedingungen	80
4.1 Bildung von (111) Zwillingen während des Kalziniervorganges	80
4.2 Störungen und laterales Wachstum von (111) Zwillingslamellen	88
4.3 Die Bildung der hexagonalen Phase von BaTiO ₃	96
4.4 Die Bildung von (001) Stapelfehlern im hexagonalen BaTiO ₃	101

1. Einleitung

1.1 Eigenschaften und technische Bedeutung von Bariumtitanat

Bariumtitanat ist vor allem für die ferroelektrischen, piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften seiner kubisch/tetragonalen Phase bekannt. Diese Phase besteht aus einer ABO_3 Perovskitstruktur, in der Titan- und Sauerstoffatome TiO_6 Oktaeder bilden, die über gemeinsame Ecken zusammenhängen. Bei ca. $120^\circ C$ wandelt sich die paraelektrische kubische Phase in die ferroelektrische, tetragonale Phase um. Die Veränderung der Gitterkonstanten ist gering ($\approx 1\%$) und es entsteht durch eine geringfügige Auslenkung der Ionen aus den Plätzen der kubischen Phase eine spontane Polarisierung parallel zur tetragonalen c-Achse. Weitere Phasenübergänge sind bei $\approx 5^\circ C$ (tetragonal $4mm \rightarrow$ orthorhombisch $mm2$) und bei $-70^\circ C$ (orthorhombisch $mm2 \rightarrow$ trigonal $3m$)¹. Die Verzerrungen, die diese Phasen gegenüber der kubischen Phase aufweisen, sind gering und erlauben daher, die entstandenen polaren Achsen in einer pseudokubischen Indizierung anzugeben. In der orthorhombischen Phase liegt die polare Achse in der pseudokubischen $[101]$ Richtung und in der trigonalen Phase in der $[111]$ Richtung. Bei Raumtemperatur liegt $BaTiO_3$ in der tetragonalen, ferro- und piezoelektrischen Phase vor. In dieser Phase bilden sich ferroelektrische 90° - und 180° - Domänen aus. Als Folge des Piezoeffektes ist der Spannungstensor linear mit dem elektrischen Feld und die dielektrische Verschiebung linear mit dem Dehnungstensor verknüpft².

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} - e_{kij} \cdot E_k$$

$$D_i = e_{ikl} \cdot \varepsilon_{kl} + \kappa_{ik} \cdot E_k$$

Die Tensorkomponenten von κ , die üblicherweise als $\varepsilon_{||}$ und ε_{\perp} (bezogen auf die Richtung der spontanen Polarisierung) bezeichnet werden, zeigen am kubisch/tetragonalen Phasenumwandlungspunkt ein Curie-Weiß Verhalten. Für kleine Feldstärken

($\approx 10\text{V/cm}$) ist ϵ_{11} ungefähr eine Größenordnung kleiner als ϵ_1 - für große Feldstärken verhält sich der dielektrische Tensor isotrop³.

Stöchiometrisches BaTiO_3 ist bei Raumtemperatur ein Isolator mit einer Bandlücke von ca. 3eV . Es wird durch die Zugabe von Ionen höherer Wertigkeit n-leitend. Ist BaTiO_3 -Keramik mit Fremdatomen n-dotiert, so vergrößert sich beim Überschreiten des kubisch/tetragonalen Phasenüberganges der elektrische Widerstand um einige Größenordnungen. Dieses Verhalten wird durch die Korngrenzen in BaTiO_3 -Keramik hervorgerufen und als PTC-Effekt bezeichnet. Der PTC-Effekt wird in Kaltleitern technisch genutzt. BaTiO_3 wird auch als Werkstoff für die Herstellung von Oberflächen- und Sperrschichtkondensatoren herangezogen. Es lassen sich Sperrschichtkondensatoren mit einer hohen Dielektrizitätskonstante $\epsilon \approx 10^5$ und hoher Durchbruchfeldstärke ($> 10\text{kV/cm}$) herstellen⁴.

Für die technische Nutzung des Piezoeffektes wurde BaTiO_3 durch Perovskite anderer chemischer Zusammensetzung ersetzt. $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ zeichnet sich gegenüber BaTiO_3 durch größere piezoelektrische Kopplungsfaktoren aus⁵.

BaTiO_3 ist polymorph und besitzt neben der kubischen Perovskitphase auch eine Hochtemperaturphase, die dem hexagonalen Kristallsystem angehört. Diese Phase enthält ebenso wie die kubische Phase TiO_6 Oktaeder, die sowohl über gemeinsame Ecken als auch über gemeinsame Flächen miteinander verbunden sind. Auch die hexagonale Phase von BaTiO_3 zeigt ferroelektrisches Verhalten⁶: unterhalb von 74°C tritt eine ferroelektrische Hysterese auf. Die spontane Polarisierung erscheint entlang der c-Achse mit $P_S \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ C/m}^2$ (bei 5°K) und ist verglichen mit jener der kubischen Phase um eine Größenordnung geringer. Die kubische Phase von BaTiO_3 wird gewöhnlich für die Herstellung von Dielektrika herangezogen. Für Oberflächensperrschichtkondensatoren erwies sich jedoch die hexagonale Phase als vorteilhafter⁷. Oberflächensperrschichtkondensatoren sind Bauelemente mit hoher Dielektrizitätskonstante, die aus einer stöchiometrischen Oberfläche und einem durch Reduktion halbleitend gemachten Inneren bestehen.

1.2. Bisherige Arbeiten zu Kristalldefekten im kubischen BaTiO₃ +)

1.2.1 Punktdefekte

Die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von BaTiO₃-Keramik waren Inhalt zahlreicher Arbeiten, die die Auswirkung von Punktdefekten auf die elektrische Leitfähigkeit untersuchten. Modelle, die die Berechnung der Konzentrationen elektrisch aktiver Punktdefekte ermöglichen wurden angegeben, um das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen und bei Raumtemperatur zu beschreiben⁸.

Bei 120° C am kubisch/tetragonalen Phasenumwandlungspunkt verändern sich die elektronischen Eigenschaften von BaTiO₃ in einem kleinen Temperaturintervall beträchtlich, obwohl sich die Struktur nur geringfügig ($\approx 1\%$ in den Gitterkonstanten) ändert⁹. Der elektrische Widerstand nimmt in BaTiO₃-Keramik um einige Größenordnung zu, wenn sich die tetragonale in die kubische Phase umwandelt. Dieses Verhalten wird als PTC Effekt bezeichnet und wurde erstmals von Heywang³ im Rahmen eines Modells interpretiert. Heywang erklärte die elektrischen Eigenschaften durch eine Kornrandzone, in der sich angehäuften Akzeptorzustände befinden und die damit als Schottky Barriere wirkt (von diesem wesentlichen Punkt des Modells von Heywang gehen alle später aufgestellten Modelle aus, die den PTC-Effekt in BaTiO₃ beschreiben^{10,11,12}). Heywang nahm an, daß Metallverunreinigungen die Akzeptorzustände bilden.

Um den Einfluß elektrisch aktiver Fehlstellen angeben zu können, wurde von Daniels und Härdtl¹³ ein empirisches Modell angegeben, mit dem die Konzentrationen von Ladungsträgern und Punktdefekten abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck für das thermodynamische Gleichgewicht berechnet werden kann. Das Modell von Daniels und Härdtl¹³ (i) berücksichtigt keine Ti Leerstellen und (ii) fordert eine chemische

+) Die Arbeiten von deVries⁴⁵ und Oppolzer und Schmelz³⁷ über (111) Zwillinge werden in Kapitel 3.2.1 behandelt.

Wechselwirkung von Sauerstoff- und Bariumleerstellen über eine titanreiche Zweitphase, die in auf übliche Weise präparierter BaTiO₃-Keramik wegen des Titanüberschusses bei der Einwaage stets vorhanden ist.

Das Punktdefektmodell von Daniels und Härdtl sagt aus, daß im Temperaturintervall zwischen 900° C und 1200° C

(i) in undotiertem Material unter oxidierenden Bedingungen ($p_{O_2} \approx 1$) die Konzentration der Löcherelektronen gleich jener der einfach geladenen Sauerstoffleerstellen ist,

(ii) in undotiertem und dotiertem Material (mit einem Donatorniveau, das sich 0.1eV unterhalb der Leitungsbandkante befindet) unter reduzierenden Bedingungen ($p_{O_2} < 10^{-10}$ bar) die Konzentration der Leitungselektronen gleich jener der einfach geladenen Sauerstoffleerstellen ist,

(iii) in n-dotiertem Material unter oxidierenden Bedingungen die Konzentration der dissoziierten Donatoren doppelt so groß ist wie jene der zweifach geladenen Bariumleerstellen.

Diese Aussagen sind als Näherungen für die Neutralitätsgleichung zu verstehen, deren Güte von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängt.

Koschek¹⁶ gelang es, mittels Kathodolumineszenzanalysen im Rasterelektronenmikroskop das Energietermschema der elektrisch aktiven Punktdefekte in der Energielücke von Y-dotiertem BaTiO₃ experimentell zu bestimmen. Seine Ergebnisse stützen das von Daniels und Härdtl vorgeschlagene Modell.

Lewis und Catlow¹⁴ berechneten Aktivierungsenergien für die Bildung und Diffusion von Punktdefekten in BaTiO₃ Einkristallen. Sie nehmen ein Ionen-Punktmodell an und beschreiben die kurzreichweitigen Wechselwirkungen durch Zweiteilchen Potentiale. Die Polarisierung der Ionen wird durch ein Schalenmodell beschrieben, in dem der Atomrumpf und die Hüllenelektronen durch kugelförmige Schalen mit nicht zusammenfallenden Mittelpunkten angenähert werden. Die Modellparameter werden über die elastischen und die dielektrischen Materialkonstanten bei Raumtemperatur angepaßt. Die Rechnungen von Lewis und Catlow ergeben, daß Schottky Defekte von BaTiO₃, TiO₂ und BaO gegenüber Kationenleerstellen energetisch bevorzugt sind.

Bei Akzeptordotierung mit einwertigen Ionen nehmen Lewis und Catlow an, daß das Bariumion substituiert wird, und daß die Ladungsneutralität durch Sauerstoffleerstellen erfolgt. Für die Enthalpie der isovalenten Substitution von Metallionen (M^{2+} auf Bariumplätzen und M^{4+} auf Titanplätzen) sind die Ionenradien der Substituenten maßgebend. Für die Substitution von Barium ergibt sich eine Verminderung der Enthalpie, wenn der Ionenradius ansteigt. Für vierwertige Ionen ist das Verhalten genau umgekehrt (mit Ausnahme von Silizium).

Dreiwertige Ionen können entweder am Bariumplatz oder am Titanplatz eingebaut werden. Für die Besetzung des Bariumplatzes sagen die Rechnungen Ladungskompensation durch freie Elektronen vorher, weil Kationenleerstellen, die die freiwerdende Ladung kompensieren könnten, energetisch ungünstiger sind. Nur bei hohen Sauerstoffpartialdrücken und Dotierkonzentrationen würde Ladungskompensation durch Titanleerstellen erfolgen. Dreiwertige Ionen könnten aber auch am Titanplatz substituiert werden, wobei Sauerstoffleerstellen die Ladungsneutralität herstellen. Schließlich können dreiwertige Ionen sowohl am Barium- als auch am Titanplatz eingebaut werden und dadurch selbst überschüssige Ladung kompensieren. Für die Substitution der Kationen können die Ergebnisse von Lewis und Catlow wie folgt zusammengefaßt werden:

(i) kleine hochgeladene Ionen bevorzugen den Titanplatz, z.B. Al^{3+} und Mn^{4+} ,

(ii) große dreiwertige Ionen, z.B. La^{3+} und Gd^{3+} sowie einwertige Ionen, z.B. Na^{-} , und zweiwertige Ionen, z.B. Pb^{2+} , ersetzen das Ba^{2+} ,

(iii) dreiwertige Ionen mittlerer Größe, z.B. Sc^{3+} , substituieren sowohl das Titan- wie auch das Bariumion und das Raumtemperaturverhalten der elektrischen Leitfähigkeit ändert sich gegenüber undotiertem Material nur wenig.

Die Ergebnisse für die Aktivierungsenergien der Diffusionskoeffizienten können die außergewöhnlichen Diffusionseigenschaften von Sauerstoff in $BaTiO_3$ wiedergeben und zeigen an, daß Titanleerstellen für alle in Frage kommenden Temperaturen

als unbeweglich anzusehen sind.

Daniels und Hårdtl¹³ paßten noch freie Modellparameter an Daten an, die durch Leitfähigkeitsmessungen im Temperaturbereich zwischen 900°C bis 1200°C bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken der Gasatmosphäre erhalten wurden. Sie waren dadurch in der Lage, das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit durch Rechnung ermittelt anzugeben.

Wernicke¹⁷ untersuchte das Diffusionsverhalten in BaTiO₃-Keramik, indem er die elektrische Leitfähigkeit bei schlagartig veränderten Sauerstoffpartialdrücken der Gasatmosphäre untersuchte. Er fand für das Diffusionsverhalten des Sauerstoffs, (i) daß die Einstellung jener Werte der Leerstellenkonzentration, die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, ein diffusionskontrollierter Prozeß ist und, daß die Reaktion an der Oberfläche so schnell abläuft, daß sie sich mit der Gasatmosphäre stets im Gleichgewicht befindet,

(ii) daß die Diffusion von Sauerstoffleerstellen entlang der Korngrenzen in dem betrachteten Temperaturbereich für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts keine Rolle spielt,

(iii) daß die gemittelte ambipolare Diffusionskonstante von Sauerstoff

$$D_0 = 5.7 \cdot 10^3 \exp(-2.05\text{eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

beträgt.

In oxidierender Atmosphäre hängt das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei schlagartig geändertem Sauerstoffpartialdruck von der Korngröße der BaTiO₃-Keramik ab. Das Modell von Daniels und Hårdtl fordert, daß unter oxidierenden Bedingungen und bei n-Dotierung Bariumleerstellen dominieren¹³.

Deshalb behauptet Wernicke, daß die Bildung der Bariumleerstellen an der Kornrandzone erfolgt und diese von dort in das Korninnere diffundieren. Für die Diffusionskonstante der Bariumleerstellen wurde

$$D_{\text{Ba}} = 6.8 \cdot 10^{-2} \exp(-2.76\text{eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

ermittelt. Der Vergleich mit der Diffusionskonstante der

Sauerstoffleerstellen zeigt, daß Sauerstoff um Größenordnungen schneller als Barium diffundieren kann.

Stöchiometrisches BaTiO_3 ist bei Raumtemperatur ein Isolator mit einer Energielücke von ca. 3eV^{18} . Eine geeignete Substitution von Titan und Barium durch höherwertige Ionen bewirkt eine n-Leitung in diesem Material und die elektrische Leitfähigkeit steigt mit der Erhöhung der freien Ladungsträger an. Die elektrische Leitfähigkeit von n-dotierter in oxidierender Atmosphäre gesinterter BaTiO_3 -Keramik zeigt ein Maximum bei einem Dotierstoffgehalt, der bei einigen Zehntelprozent Stoffmengenanteil liegt. Höhere Dotierung führt zu einer starken Abnahme der Leitfähigkeit. Gleichzeitig wird das anomale Kornwachstum, das in BaTiO_3 -Keramik auftritt, unterdrückt und das Gefüge bleibt feinkörnig. Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit und der mittleren Korngröße in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration wird als Dotierungsanomalie bezeichnet. Kathodolumineszenzuntersuchungen von Ihrig und Klerk¹⁹ zeigten, daß die schlechtleitenden Bereiche, die im Fall des Kaltleiters auf die Kornrandzone begrenzt sind, das gesamte Kornvolumen einnehmen.

Hanke und Schmelz¹⁵ fanden für den Einbau von Dotierstoffen in die Kristallstruktur von BaTiO_3 , daß (i) die bestehende Dotierungsgrenze, bei der das anomale Verhalten der Leitfähigkeit und mittleren Korngröße einsetzt, nahezu unabhängig von der Wahl des Donators ist und, daß (ii) zusätzlich eingebrachte Fremdstoffe, die als Akzeptoren wirken, die Dotierungsgrenze bei n-Dotierung zu höheren Werten verschiebt.

Die Dotierungsgrenze hängt auch von der bei der Sinterung herrschenden Gasatmosphäre ab: unter reduzierenden Bedingungen ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-22}$ bar) beträgt die Grenze 5% (0.3% in oxidierender Atmosphäre) ohne den Zusatz von Akzeptoren.

Hanke und Schmelz¹⁵ fassen die Dotierungsanomalie als ein allen Dotierungselementen gemeinsames Merkmal auf. Sie führen die Dotierungsanomalie auf eine kornwachstumshemmende Wirkung von Bariumleerstellen zurück. Wird ein temperaturabhängiger

Grenzwert von Bariumleerstellen überschritten, so wird das anomale Kornwachstum in BaTiO_3 gehemmt. Über den Mechanismus, der die Wachstumshemmung durch Bariumleerstellen verursacht, können Hanke und Schmelz keine Aussagen machen.

Die Kornrandzonen, die das elektrische Verhalten von BaTiO_3 -Keramik stark beeinflussen, wurden von Gerthsen und Hårdtl²⁰ durch eine Dekorationsmethode im Lichtmikroskop abgebildet. Rehme²¹ bildete die elektrischen Mikrofelder, die sich an den Kornrandzonen befinden, im Emissionselektronenmikroskop ab. Mit dieser Methode kann auch das dynamische Verhalten bei angelegten, sich verändernden elektrischen Feldern, an den Korngrenzen sichtbar gemacht werden. Koschek¹⁶ führte Kathodoluminiszenz(KL)-Messungen an BaTiO_3 -Keramik Proben durch und versuchte, die von Daniels und Hårdtl¹³ postulierte Kornrandzone mit erhöhter Bariumleerstellenkonzentration abzubilden. Die räumliche Intensitätsverteilung des KL-Signals bei $\lambda=500$ nm zeigt, daß

(i) die Kornrandzonen als dunkle Bereiche erscheinen,
(ii) sich der Kontrast der Kornrandzone bei verminderter Abkühlrate verbreitert,
(iii) bei Proben, die nach der Sinterung reduziert wurden ($p_{\text{O}_2} = 10^{-14}$ bar, $T = 1350^\circ\text{C}$), eine Kontrastumkehr für die Kornrandzone erfolgt, d.h. die Kornrandzone erscheint als heller Bereich. Die örtliche Ausdehnung der Kornrandzone entspricht exakt dem Zustand vor der Reduktion,

(iv) sich ferroelektrische Domänen im Kontrast unterscheiden.

Mit der Verwendung eines Germanium-Detektors konnte Koschek auch die räumliche Verteilung des langwelligen KL-Signals ($\lambda=850$ nm) erhalten und zeigen, daß

(i) die Kornrandzonen als helle Bereiche erscheinen, d.h. Kontrastumkehr gegenüber den KL-Messungen bei $\lambda=550$ nm,

(ii) sich die hellen Kornrandzonen bei verminderter Abkühlrate verbreitern,

(iii) die ferroelektrischen Domänen sich mit dem KL-Signal bei $\lambda=850$ nm nicht abbilden lassen.

Das Energietermschema in der Bandlücke für die zugrundegeleg-

ten strahlenden Rekombinationen und das Modell einer Kornrandzone, in der sich angereichert Bariumleerstellen befinden, würde ergeben, daß die Kornrandzone im Vergleich zum Korninneren eine erhöhte KL-Intensität bei $\lambda=550$ nm liefert. Genau das Gegenteil ist jedoch der Fall. Koschek erklärt dieses Verhalten durch einen bislang nicht berücksichtigten zusätzlichen Zustand in der Bandlücke, der sich nur innerhalb der Kornrandzone bemerkbar macht, und damit auch den hellen Kontrast der Kornrandzone im langwelligen KL-Spektrum erklären würde. Das zusätzliche Niveau könnte entweder ein zweifachgeladenes Sauerstoff- oder Bariumleerstelleniveau sein.

Das ursprünglich von Daniels und Härdtl¹³ entwickelte Bariumleerstellenmodell kann experimentelle Ergebnisse, die auf den Sperrschicht- und Überdotierungseffekt zurückzuführen sind, beschreiben, gilt aber keinesfalls als unumstritten^{22,23,24}. Neuere Ergebnisse zeigen an, daß bei einer Dotierkonzentration größer als 0.5mol% Titanleerstellen maßgeblich zur Ladungskompensation beitragen²⁵.

Die Anreicherung von Dotierelementen an den Korngrenzen wurde von Knauer²⁶ mittels STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) untersucht. Knauer analysierte eisen- und holmiumdotierte Proben. Die Eisendotierung wird bis zu 0.8% Stoffmengenanteil in die Körner eingebaut, und reichert sich bei größeren Konzentrationen an der Kornrandzone ($d < 100$ nm) an. Die eisenreiche Schicht wirkt dann als Barriere für den Kornwachstumsprozeß. Bei hohen Sintertemperaturen ($T = 1480^\circ\text{C}$) löst sich die Eisenanreicherung in der titanreichen Phase ($\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$), die sich am Berührungspunkt von mehr als zwei Körnern bildet.

Durch Holmiumdotierung wird das Kornwachstum bei niedrigeren Stoffmengenanteilen als bei Eisendotierung blockiert. In feinkörnigen Proben(bereichen) konnte jedoch keine Holmiumanreicherung in der Kornrandzone beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen ließ sich kein gleichermaßen gültiges Modell für den Mechanismus angeben, der zur Hemmung des anomalen Kornwachstums führt. Die Hemmung des anomalen Kornwachstums bei

n-Dotierung kann alleine durch die chemische Analyse, die mittels STEM erhalten wurde, nicht geklärt werden.

Mössbauer-Experimente wurden von Hero et al.²⁷ an eisendotierter BaTiO₃-Keramik durchgeführt und die Wertigkeit der Eisenionen in Abhängigkeit von der Sauerstoffleerstellenkonzentration untersucht. Proben, die einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 10⁻⁴ und 10⁻²² bar (bei 700° C) ausgesetzt waren, enthielten nur dreiwertiges Eisen. Bei Sauerstoffpartialdrücken, die kleiner als 10⁻²² bar sind, besteht ein beträchtlicher Teil aus zweiwertigem Eisen und es scheidet sich metallisches γ -Fe aus. In Sauerstoff getemperte Proben besitzen einen Anteil von vierwertigem Eisen, das das Titan ersetzt, und dessen Mössbauerspektrum die ferroelektrische Polarisation von tetragonalem BaTiO₃ widerspiegelt. Das Spektrum zeigt eine Quadrupalaufspaltung, die dem Quadrat der spontanen Polarisation proportional ist.

1.2.2 Ferroelektrische Domänen

Bei 120°C wandelt sich BaTiO_3 von der paraelektrischen, kubischen Phase in die ferroelektrische, tetragonale Phase um. Die weiteren ferroelektrischen Phasen, die BaTiO_3 bei 5°C (orthorhombische Phase, Punktgruppe $mm2$, Polarisation parallel zur pseudokubischen $[101]$ Richtung) und -70°C (trigonale Phase, Punktgruppe $3m$, Polarisation parallel zur pseudokubischen $[111]$ Richtung) bildet, und die sich dabei ausbildenden Domänenstrukturen wurden mittels Lichtmikroskopie analysiert^{1,28,29}. Der Einfluß der Domänen auf das dielektrische Verhalten von BaTiO_3 Einkristallen wurde untersucht.

Der elektronenmikroskopische Beugungscontrast ferroelektrischer 90° - und 180° -Domänen wurde in BaTiO_3 Einkristallen abgebildet. Amelinckx und Mitarbeiter untersuchten das Kontrastverhalten von 90° -Domänen im Zweistrahlfall^{30,31}. Als Folge der geringfügigen ($\approx 1\%$) tetragonalen Verzerrung sind die Netzebenen in Domänen, die durch eine 90° -Domänenwand getrennt sind, zueinander verkippt. Eine Ausnahme bilden Netzebenen des Typs (101), die parallel zur Domänenwand liegen, und in aneinandergrenzenden Domänen parallel sind. Zusätzlich zur Verkipfung der Netzebenen sind die Phasen der Fourierkoeffizienten des Kristallpotentials in zwei aneinander stoßenden 90° -Domänen ungleich. Die gegenseitige Verkipfung der Netzebenen hat unterschiedliche Abweichungen von der Braggbedingung in beiden Domänen zur Folge, und eine Abfolge von hellen und dunklen Streifen entsteht an der Domänengrenze. Der Streifencontrast ist im Hellfeldbild unsymmetrisch und im Dunkelfeldbild symmetrisch bezüglich der Folienmitte. Wegen der geringfügigen Auslenkung der Atome aus den Positionen, die sie in der zentralsymmetrischen, kubischen Phase einnehmen, sind die Phasen der Strukturaktoren und damit auch die Phasendifferenzen in zwei aufeinander stoßenden Domänen gering. Der elektronenmikroskopische Beugungscontrast, der aus der Phasendifferenz der Strukturaktoren resultiert, wird vom Contrast, der aus der gegenseitigen Verkipfung der Netzebenen resultiert, übertroffen.

Erst bei einer Phasendifferenz der Struktur faktoren von 23° kann eine Abweichung eines α - δ Streifenkontrastes von einem reinen δ Streifenkontrast beobachtet werden, wenn die Differenz der Anregungsfehler der beiden Domänen geringer als 0.4 ist⁵⁴.

Gevers et al.^{30,31} gaben eine Vorschrift an, mit der man für speziell orientierte Folien die Richtung der Polarisation in den an die Domänengrenzen stoßenden Domänen bestimmen kann. Die geforderten Anregungsbedingungen können in der Nähe eines pseudokubischen [100] Pols erhalten werden, in dem die tetragonalen (101)-Domänenwände einen Winkel von ca. 45° mit dem Strahl einschließen.

Neben den auftretenden 90° -Domänen werden auch 180° -Domänen in tetragonalem BaTiO_3 beobachtet. Sie laufen im zick-zack Muster durch den Kristall und verändern ihre Lage durch die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl. In Zweistrahlfällen zeigen diese Inversionsdomänengrenzen ebenfalls einen Streifenkontrast an der zum Strahl geneigten Grenzfläche. Dieser Kontrast ist bezüglich der Folienmitte symmetrisch im Hellfeldbild und unsymmetrisch im Dunkelfeldbild und wird als α Streifenkontrast bezeichnet. Der Streifenkontrast wird durch die unterschiedliche, tetragonale Auslenkung der Ionen diesseits und jenseits der 180° -Domänenwand verursacht. Die Fourierkoeffizienten des Kristallpotentials machen einen Phasensprung, wenn man von einer Domäne in eine andere, durch Inversion der ersten hervorgegangene Domäne übergeht. Der Phasensprung der Fourierkoeffizienten ist jedoch gering und beträgt für Reflexe des Typs $g=(101)$ weniger als 10° . Die Lösungen der Howie-Whelan Gleichungen für nicht zentralsymmetrische Kristalle ergeben unterschiedliche Intensitäten für die abgebeugten Strahlen g und $-g$ an, jedoch gleiche Intensitäten für den durchgehenden Strahl. Unter optimalen Bedingungen kann der Unterschied der Untergrundintensitäten im Dunkelfeldbild für g und $-g$ 40% betragen³². Dieses Verhalten stellt eine Verletzung der Friedelschen Regel dar, die gleiche Intensitäten auch für das Dunkelfeldbild fordert.

Ferroelektrische Domänen entstehen, sobald sich BaTiO_3 von der paraelektrischen, kubischen Phase in die ferroelektrische, tetragonale Phase umwandelt. Die Struktur der Grenzfläche, die paraelektrische und ferroelektrische Bereiche voneinander trennt und die Rolle der ferroelektrischen Domänen bei der Phasentransformation wurden von Malis und Gleiter ^{33,34} untersucht. Mittels Beugungscontrast fanden sie, daß sich die Grenzfläche zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase über einige μm erstreckt und nicht lokalisiert ist. Eine solche Grenzfläche bewirkt, daß die Einheitszellen kontinuierlich von der kubischen in die tetragonale Phase verzerrt werden. Offensichtlich ist solch eine diffuse Grenzfläche energetisch günstiger anzuordnen als eine kohärente Grenzfläche, die Bereiche mit lokalisierter Fehlanpassung, z.B. Misfit-Verzerrungen, enthält. Bei 90° -Domänen, die in Richtung der kubischen Phase verlaufen, wird der für die Domänengrenzen typische δ Streifencontrast schlagartig unterbrochen, wenn sich die Domänen örtlich nahe genug zur kubischen Phase befinden. Dieses Verhalten am kubisch-tetragonalen Phasenumwandlungspunkt erklärten Malis und Gleiter durch eine Aufweitung der 90° -Domänengrenzen: die Orientierung von einer Domäne zur anderen ändert sich nicht mehr schlagartig sondern kontinuierlich.

Ferroelektrische Domänen wurden als Mechanismus für die Ladungskompensation an den Kornrandzonen im Rahmen der Modelle für den PTC-Effekt vorgeschlagen ^{3,10}. Haanstra und Ihrig ³⁵ analysierten die ferroelektrischen Domänen an den Korngrenzen von BaTiO_3 Kaltleitern. Sie fanden 90° -Domänen und nicht die vorgeschlagenen 180° -Domänen. Es gab auch kein Anzeichen, daß sich Domänen orientieren, um eine negative Ladung in der Kornrandzone zu kompensieren. Daraus folgerten sie, daß in der tetragonalen Phase Korngrenzen mit verschiedenen hohen Kornrandpotentialen vorliegen, die unterschiedliche Ladungskompensation und Dielektrizitätskonstanten in der Kornrandzone aufweisen.

1.3 Eigene Zielsetzungen und die verwendete Untersuchungsmethode

Ziel dieser Arbeit ist es, die Struktur ausgedehnter Kristallstörungen in BaTiO_3 und speziell in BaTiO_3 -Keramik mittels TEM aufzuklären. Die hier untersuchten ausgedehnten Defekte sind auf Liniendefekte, z.B. Versetzungen, und ebene Defekte, z.B. Zwillinge und Stapelfehler, beschränkt. Die Untersuchungen wurden an Proben beider polymorphen Phasen, der kubisch/tetragonalen und der hexagonalen Phase durchgeführt.

Viele technisch wichtige Materialien besitzen die Perovskitstruktur, so wie beispielsweise BaTiO_3 . Wenig ist jedoch über die in solchen Materialien auftretenden Kristallstörungen bekannt.

Außer den Untersuchungen über ferroelektrische Domänen^{30,31} und über (111) Zwillingslamellen³⁷ liegen keine Ergebnisse über die in BaTiO_3 auftretenden, ausgedehnten Kristallstörungen vor.

Wichtige Fragen, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind:

- (i) welche Kristallstörungen treten in BaTiO_3 überhaupt auf,
- (ii) welche kristallographischen Ebenen sind Zwillings- oder Stapelfehlerebenen,
- (iii) sind Stapelfehlerebenen in diesem Material nur Störungen der Struktur oder auch ausgedehnte chemische Defekte,
- (iv) welche Burgersvektoren und Gleitebenen treten auf,
- (v) wie hoch sind die Defektdichten,
- (vi) welche Defekte werden bei welchen Prozeßschritten gebildet,
- (vii) was sind mögliche Mechanismen, um Nichtstöchiometrie in diesem Material aufzunehmen,
- (viii) wie wirkt sich die geringfügige tetragonale Verzerrung auf die Struktur der Defekte aus und
- (ix) was sind mögliche Mechanismen der kubisch-hexagonalen Phasenumwandlung.

Neben Proben, die technisch üblichen Herstellungsbedingungen unterworfen waren, wurden auch Proben präpariert, die dazu dienten, den Einfluß gewisser Herstellungsparameter, z.B. Abkühlgeschwindigkeit und Sinteratmosphäre, auf die Mikrostruktur zu untersuchen.

Als Untersuchungsmethode diente die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Für die Bildentstehung werden zwei verschiedene Verfahren verwendet: (i) die Beugungskontrastelektronenmikroskopie (CDEM) und (ii) die Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM). Bei der CDEM wird oft unter Zweistrahlbedingungen gearbeitet, und jene Strahlen, deren Bilder untersucht werden, laufen entlang der optischen Achse des Mikroskopes. Durch eine Blende, die sich in der Nähe der Brennebene der Objektivlinse befindet, geht nur ein Strahl durch, und das Bild dieses Strahls wird beobachtet. Die eingeschobene Blende verhindert, daß die verschiedenen Strahlen, die die Probe verlassen, miteinander interferieren. In solchen Bildern steckt daher nur eine Amplitudeninformation und die Phasen der Strahlen haben keinen Einfluß auf die beobachteten Intensitäten. Um die Interpretation der Bilder möglichst einfach zu machen, werden solche Einstrahlrichtungen gewählt, bei denen nur zwei Strahlen stark angeregt sind: der durchgehende und ein abgebeugter Strahl. Die Theorie des Elektronenbeugungskontrastes wurde von P.B.Hirsh et al.⁴⁴ ausführlich dargestellt. Sie ist Voraussetzung um Details dieser Arbeit zu verstehen. Die Proben, die im Rahmen der CDEM untersucht werden, können bei 200kV Elektronenenergie bis ca. 400nm dick sein. Als weiteres Verfahren wird in dieser Arbeit die HREM verwendet. Bei dieser Methode wird sowohl die Information der Amplituden als auch jene der Phasen zur Bildentstehung herangezogen. Die Einstrahlrichtung wird parallel einer niedrig indizierten Zonenachse gewählt. Unter solchen Bedingungen wird die Auflösung durch die Linsenfehler der Objektivlinse und die endliche Kohärenz des Elektronenstrahls bestimmt.

Das Auflösungsvermögen beträgt für die verwendeten Mikroskope zwischen 2 und 3Å.

Um die HREM betreiben zu können, sind ein äußerst stabil arbeitendes Elektronenmikroskop und eine stark und kohärent emittierende Kathode Voraussetzung³⁸. Interpretierbare Bilder können nur von sehr dünnen (Dicke ca. 10nm) Probenbereichen erhalten werden.

2. Die Herstellung von BaTiO₃-Keramik Proben

Im Rahmen dieser Arbeit werden Proben, die mit der 'mixed oxide' (MO)-Methode hergestellt wurden, untersucht. Eine detaillierte Beschreibung dieses Präparationsverfahrens ist bei Schmelz und Meyer³⁹ angegeben. Hier werden nur die wichtigsten Schritte angeführt.

Bei der Präparation wurde von BaCO₃ und TiO₂ Pulvern im Molverhältnis 1:1.03 ausgegangen. Im Fall einer Dotierung wurden die Dotierstoffe als Oxide hinzugefügt. Die chemische Reinheit der Ausgangsrohstoffe war gleich jener, die von Schmelz und Meyer³⁹ angegeben wurde. Die größten Konzentrationen an Verunreinigungen besitzen - neben Sr, Ca und Sn - P, S, Cl und Al (<50 ppm) und K, Fe, Sb, Nb, Pb (<10 ppm). Die Pulvermischung wurde 18 h mit ZrO₂ Mahlkörpern gemahlen und danach bei 1100°C zwei Stunden kalziniert. Bei der Kalzinierung entstand aus der Pulvermischung in einer Festkörperreaktion BaTiO₃ und CO₂ entwich. Die chemischen Einzelreaktionen und die sich bildenden Phasen und Grenzflächen wurden von Beauger et al.^{40,41} durch Röntgenbeugung und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Nach der Kalzinierung wurde das Pulver nochmals mit ZrO₂ Mahlkörpern 18 h gemahlen und anschließend mit einem Binder (Polyvinylalkohol) verpreßt.

Die verpreßten Scheiben werden dann mit verschiedenen Temperaturprogrammen in unterschiedlichen Gasatmosphären gesintert. Die Sinterbedingungen, denen die verschiedenen Proben ausgesetzt waren, werden in den einzelnen Kapiteln angegeben.

Zwei verschiedene Phasen von BaTiO₃ werden in Abhängigkeit der Sinteratmosphäre erhalten: (i) die tetragonale Phase, die im Lichtmikroskop durch die im Ätzkontrast erscheinenden, ferroelektrischen Domänen identifiziert werden kann, und (ii) die hexagonale Phase, die bei Raumtemperatur keine Domänenstruktur aufweist.

Der größte Teil an Proben bestand aus undotiertem BaTiO₃. Bei einigen Proben wurde Nb bis zu Konzentrationen von 3at% hinzugefügt.

3. Strukturaufklärung der Kristalldefekte mittels TEM

3.1 Die Struktur des kubisch tetragonalen BaTiO₃

In der kubischen Phase von BaTiO₃ gehört das Gitter der Punktgruppe $m\bar{3}m$ und die Kristallstruktur der symmorphen Raumgruppe Nr. 221 an. Die Bariumatome besetzen die Ecken, die Sauerstoffatome die Flächenmitten und die Titanatome die Mittelpunkte (halbe Raumdiagonale) der Einheitszelle (Abbildung 3.1.1). Die kubische Phase enthält TiO₆ Oktaeder, die über gemeinsame Ecken verbunden sind. Entlang der [111] Richtung besteht eine ABC Schichtfolge der dichtgepackten (Ba-O₃) Ebenen. Zwischen diesen Ebenen befinden sich Ebenen, die ausschließlich Titan enthalten.

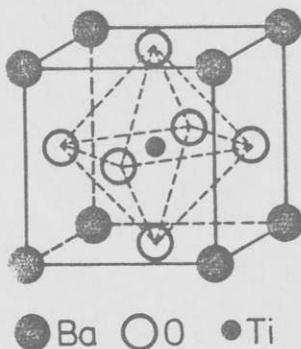


Abbildung 3.1.1: Eine Einheitszelle der kubischen Phase von BaTiO₃. Ein TiO₆ Oktaeder ist eingezeichnet.

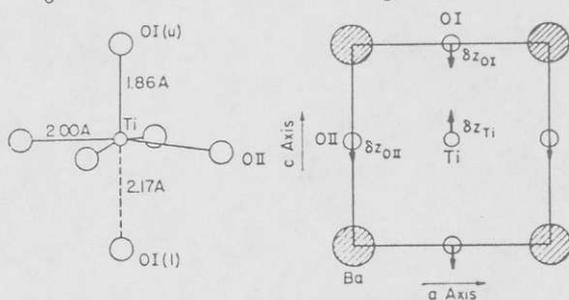


Abbildung 3.1.2: Die Positionen der Atome in der tetragonalen Phase von BaTiO₃. Sie werden durch geringfügige Verschiebungen aus den Lagen, die die Atome in der kubischen Phase einnehmen, bestimmt.

Bei Raumtemperatur liegt BaTiO₃ in der tetragonalen Phase vor. Die Verschiebungen der Atome in der Einheitszelle gegenüber den Positionen der kubischen Phase sind in Abbildung 3.1.2 und Tabelle 3.1.1 angegeben. Die tetragonale Phase hat die Punktgruppe 4mm und die symorphe Raumgruppe No. 99. Die Atompositionen der Tabelle 3.1.1⁴² und die Debye-Waller Faktoren der Tabelle 3.1.2^{42,43} wurden für die Berechnung der kinematischen Struktur Faktoren verwendet.

Tabelle 3.1.1: Die z-Komponenten der Atompositionen z_{Ti} , z_{OI} und z_{OII} für die kubische und die tetragonale Phase von BaTiO₃³⁹. Der Ursprung fällt mit der Position des Bariumions zusammen ($z_{Ti}=1/2+\delta z_{Ti}$, $z_{OI}=-\delta z_{OI}$, $z_{OII}=1/2-\delta z_{OII}$). Die Positionen beziehen sich auf die die Einheitszelle erzeugenden Gittervektoren.

Verschiebung	kubisch	tetragonal
δz_{Ti}	0	0.0135
δz_{OI}	0	0.025
δz_{OII}	0	0.015

Tabelle 3.1.2: Die Debye-Waller Faktoren für die kubische und die tetragonale Phase von BaTiO₃.

Debye-Waller Faktor [Å ²]		kubisch	tetragonal	
		*)	**)	***)
B ₃₃	Ba	0.5	0.34	0.4
	Ti	0.74	0.33	0.26
	OI	0.67	0.32	0.27
	OII		0.33	0.45
B ₁₁	Ba		0.53	0.4
	Ti		0.27	0.47
	OI		0.57	0.57
	OII		0.67	0.56
B ₂₂	OII		0.56	0.51

*) K.H.Ehse et al.⁴³: Röntgenbeugung bei T=400° K

**) J.Harada et al.⁴²: Neutronenbeugung bei T=294° K

***) K.H.Ehse et al.⁴³: Neutronenbeugung bei T=295° K

Die atomaren Streuamplituden wurden mit den Ergebnissen relativistischer Hartree-Fock Rechnungen für freie Atome erhalten⁴⁴. Sie sind in Tabelle 3.1.3 in Abhängigkeit des Streuwinkels und der Wellenlänge angegeben.

Schließlich wurden die kinematischen Extinktionslängen für die Elektronenbeugung mit Hilfe der atomaren Streuamplituden und entsprechend der Definition von Hirsch et al.⁴⁴ ausgerechnet. Sie sind für wichtige Reflexe der kubischen und tetragonalen Phase in Tabelle 3.1.4 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1.3: Die nach dem relativistischen Hartree-Fock Verfahren berechneten atomaren Streufaktoren nach der Definition von P.A.Doyle und P.S.Turner⁴⁴ für Barium, Titan und Sauerstoff. Für die Streuwelle gilt $f(s=\sin\theta/\lambda) = \sum a_i \cdot \exp(-b_i \cdot s^2)$ (θ ist der Braggwinkel). Die Parameter a_i sind in [Å] und die Parameter b_i in [Å²] angegeben. Für endliche Wellenlängen ist die Streuwelle f mit m/m_0 , also der relativistisch korrigierten Elektronenmasse, zu multiplizieren.

Atom	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4
Ba	7.8212	117.6575	6.004	18.7782	3.2803	3.2634	1.103	0.376
Ti	3.5653	81.9821	2.8181	19.0486	1.893	3.5904	0.4825	0.3855
O	0.4548	23.7803	0.9173	7.6220	4.719	2.144	0.1384	0.2959

Tabelle 3.1.4: Die kinematischen Extinktionslängen und Phasen der Strukturaktoren für einige niedrig indizierte Reflexe im kubischen und tetragonalen BaTiO₃ für 200 kV

Reflex	Extinktionslänge [Å] kubische Phase	Extinktionslänge [Å] tetragonale Phase	Phase [°]
(100)	2013	2024	0
(001)		1974	5.7
(110)	583	586	0
(101)		583	-2.7
(200)	493	496	0
(002)		495	0.97
(111)	821	820	5.2
(211)	1050	1053	-2.8
(112)		1045	-5.6

3.2 (111) Zwillinge in BaTiO₃

3.2.1 Einleitung

Im Gefüge von BaTiO₃-Keramik, die im MO-Verfahren hergestellt ist, sind (111) Zwillinge ein häufig anzutreffendes Gefügeelement. Die Korngröße dieser Keramik wird durch das Auftreten des anomalen Kornwachstums stark geprägt. Anomal gewachsene Körner sind ungefähr eine Million mal größer als ein mittleres BaTiO₃ Teilchen des Pulvers. Anomales Kornwachstum wurde auch unterhalb der eutektischen Temperatur von Schmelz und Meyer³⁹ beobachtet. Ein Großteil der anomal gewachsenen Körner waren in der Mitte von (111) Zwillingslamellen durchzogen. Korngrenzen, die die Körner längsseitig begrenzen, verlaufen häufig parallel zu den Zwillingsgrenzen. Die Rolle solcher (111) Zwillinge für das anomale Kornwachstum ist unklar.

DeVries⁴⁵ berichtete von (111) Zwillingen, die er in BaTiO₃ Einkristallen, die nach der Remeika-Methode gezogen wurden, fand und die eine Schmetterlingsform aufwiesen. Das war verwunderlich, berücksichtigt man doch die kubische Struktur dieses Materials, für die man einfachere geometrische Strukturen erwartete. Die Flügel dieser Einkristalle treffen einander an einer (Großwinkel-Zwilling) oder an zwei (Kleinwinkel-Zwilling) (111) Zwillingsflächen. Solche Kristalle wurden auch von anderen Autoren gefunden, unabhängig von der chemischen Reinheit des Materials, den Abkühlbedingungen oder den Ziehvorrichtungen. Dies machte deutlich, daß der Zwilling mehr war als nur ein durch unsachgemäße Züchtung entstandener Defekt. DeVries konnte den Einfluß der Abkühlbedingungen und der chemischen Verunreinigungen durch Ionen minderer Polarisierbarkeit auf die Häufigkeit, mit der verzwillingte Kristalle auftraten, angeben.

Er schlug vor, daß ein verzwillingter Keim oder eine fehlerhafte zweidimensionale Keimbildung während der Anfangsstadien des Wachstums des BaTiO₃ Kristalls die Ursache der Verzwilligung sind.

Oppolzer und Schmelz³⁷ haben (111) Zwillinge in BaTiO₃-Keramik mittels TEM beobachtet. Beugungsbilder haben gezeigt, daß die (111) Zwillingsebene Spiegelebene und Grenzfläche des Bikristalls ist. In einem Material, das unterhalb der eutektischen Temperatur gesintert wurde, ohne daß eine Flüssigphase auftrat, werden anomal gewachsene Körner gefunden, die eine (111) Zwillinglamelle enthalten.

DeVries⁴⁵, der Einkristalle aus einer Kalium-Fluorid Schmelze zog, schloß aus der schmetterlingshaften Form der Kristalle, daß durch den einspringenden Winkel, den die Flügel einschließen, dauerhaft Stufen gebildet werden - sowohl für die voranschreitende Spitze als auch für die Wachstumsebenen, die sich an den Flügeln anlagern. Schmelz und Thomann⁴⁶ folgten den Resultaten von DeVries und diskutierten den Zusammenhang zwischen Verzwillingung und anomalem Kornwachstum. In feinkörnigem Material, in dem durch Dotierung das anomale Kornwachstum unterdrückt wurde, wurden (111) Zwillinge gefunden⁴⁷.

Deshalb kann die Zwillingbildung nicht direkt und ausschließlich das anomale Kornwachstum verursachen.

In diesem Kapitel werden die mittels TEM erhaltenen Ergebnisse verwendet, um die Kristallographie von (111) Zwillingen zu beschreiben. Die Beziehungen zwischen den zwei Kristallteilen, der Matrix und dem Zwilling, wird diskutiert und das Konzept des Koinzidenzgitters wird angewandt. Elektronenmikroskopische Beugungsbilder zeigen den Effekt der kleinen, tetragonalen Verzerrung ($\approx 1\%$) die sich einstellt, wenn sich BaTiO₃ bei 120° C von der kubischen Hochtemperaturphase in die tetragonale Phase umwandelt. Hochauflösende Elektronenmikroskopie zeigt, daß die Zwillingsgrenzfläche kohärent ist und daß keine Zwischenphase zwischen den beiden Kristallteilen auftritt. Für die kubische Phase wird ein atomares Modell für die Zwillingsgrenze vorgeschlagen und der Zusammenhang zwischen der Struktur des Zwilling und der des hexagonalen BaTiO₃, das sich bei hohen Temperaturen ($T > 1460^\circ \text{C}$) bildet, wird diskutiert. Resultate über die Bildung von (111) Zwillingen während der Präparation im Rahmen der MO-Technik werden kurz mitgeteilt.

3.2.2 Probenherstellung

Bei der Herstellung der Proben lagen die Sintertemperaturen bei 1315°C , d.h. knapp unterhalb der Temperatur, bei der sich laut Phasendiagramm des $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ Systems⁴⁸ eine titanreiche Flüssigphase bildet. Wegen des Titanüberschusses in der Pulvermischung wurden Körner der titanreichen Phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ gebildet. Sie wurden durch Elektronen- und Röntgenbeugung identifiziert. Die Korngröße der Keramik wurde durch Variation der Haltezeit bei der Sintertemperatur verändert und betrug ungefähr $1\mu\text{m}$ für eine Stunde Haltezeit und bis zu $100\mu\text{m}$ bei 100 Stunden Haltezeit.

Die keramischen Proben wurden mit einem Ultraschallbohrer zu Zylindern gebohrt und mechanisch auf $20\text{-}40\mu\text{m}$ gedünnt und dann mit 3kV Ar^+ Ionen beschossen, bis ein Loch mit durchstrahlbarem Rand erzeugt war.

Bei Raumtemperatur ist BaTiO_3 tetragonal (Punktgruppe 4mm) und hat Perovskitstruktur. Aus praktischen Gründen wird BaTiO_3 hier behandelt, als ob es sich in seiner kubischen Phase (oberhalb $T_C = 120^{\circ}\text{C}$) befände. Der Effekt der tetragonalen Verzerrung ist dort explizit erklärt, wo es notwendig ist.

3.2.3 Ergebnisse

(111) Zwillinge wurden in allen Proben, deren Präparation beschrieben wurde, gefunden. Das Beugungsbild in Abbildung 3.2.1 zeigt die überlagerten Reflexe von der Matrix und dem Zwilling. Die Strahlrichtung ist parallel zur $[1\bar{1}0]$ Zonenachse. (111) Reflexe, die normal zur Zwillingsebene liegen, und (112) Reflexe von Matrix und Zwilling fallen zusammen.

Die beobachteten Zwillinge waren überwiegend störungsfrei. In einem Fall jedoch wurde eine Zwillingsgrenze gefunden, in der sich Versetzungen und makroskopische Stufen befinden (Abbildung 3.2.2). Diese Defekte werden im Kapitel 4.2 ausführlicher behandelt.

Beugungsbilder, die an einer (111) Zwillingsgrenze mit einem parallelen Elektronenstrahl erhalten wurden, sind in Abbildung 3.2.3 dargestellt. Die Folie wurde so verkippt, daß die Beugungspunkte von Matrix und Zwilling in den systematischen Reihen der (111), $(11\bar{2})$ und $(1\bar{1}0)$ Reflexe erhalten wurden. Die Beugungspunkte der $(11\bar{2})$ und $(1\bar{1}0)$ Reflexe spalten in der tetragonalen Phase auf - die Beugungspunkte der (111) Reflexe fallen jedoch auch in der tetragonalen Phase für Matrix und Zwilling zusammen. Die Probe wurde um eine Achse parallel zur $[111]$ Richtung um insgesamt 60° verkippt, ohne daß dies zur Aufspaltung des (111) Reflexes führte.

Die Aufspaltung der reziproken Gitterpunkte ist die Ursache für den an der zum Strahl verkippten Grenzfläche beobachteten δ Streifenkontrast³¹, der durch Hell- und Dunkelfeldbilder identifiziert wurde (Abbildung 3.2.4).

Ein Hochauflösungsbild ist in Abbildung 3.2.5 dargestellt. Die Strahlrichtung ist parallel zur $[1\bar{1}0]$ Zonenachse und zur Zwillingsgrenze. Die (000), (001) und (110) Strahlen von Matrix und Zwilling sind durch die Aperturblende hindurchgegangen. Die Grenzfläche ist kohärent und es gibt keinen Anhaltspunkt für eine Zwischenphase. Die Netzebenen an der Zwillingsgrenze erscheinen verbogen. Dies deutet auf Verzerrungen in der Nähe der Grenzfläche hin.

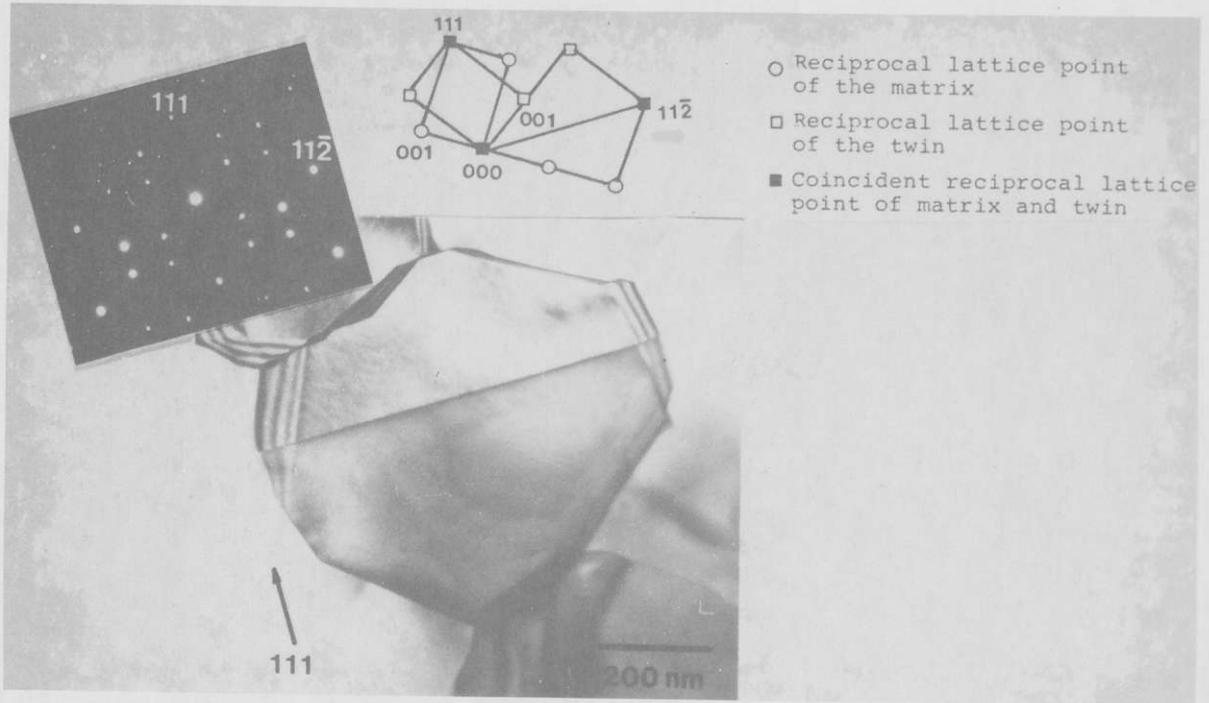


Abbildung 3.2.1: Hellfeldbild einer (111) Zwillingsgrenze in BaTiO_3 . Die Grenzfläche liegt parallel zum Elektronenstrahl. Das Beugungsbild in der $[110]$ Zonenachse zeigt sowohl Reflexe der Matrix als auch des Zwillings.

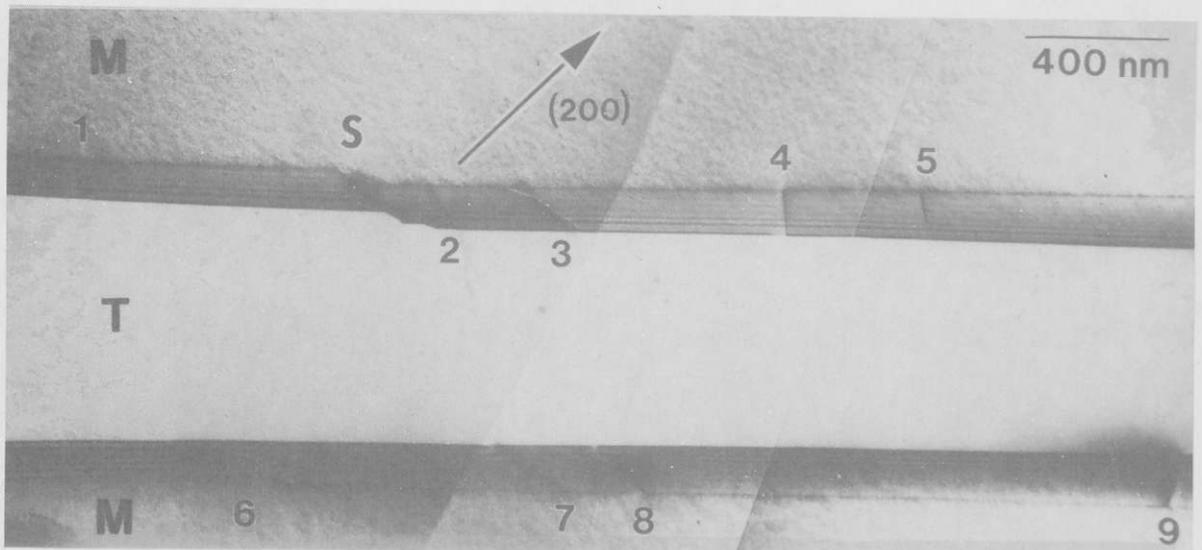


Abbildung 3.2.2: Versetzungen (1-9) und eine makroskopische Stufe 'S' in einer (111) Zwillingsgrenze. 'M' kennzeichnet eine Domäne mit Matrixorientierung, 'T' eine mit Zwillingsorientierung. Pendellösungsstreifen werden an der zum Strahl verkippten Grenzfläche beobachtet.

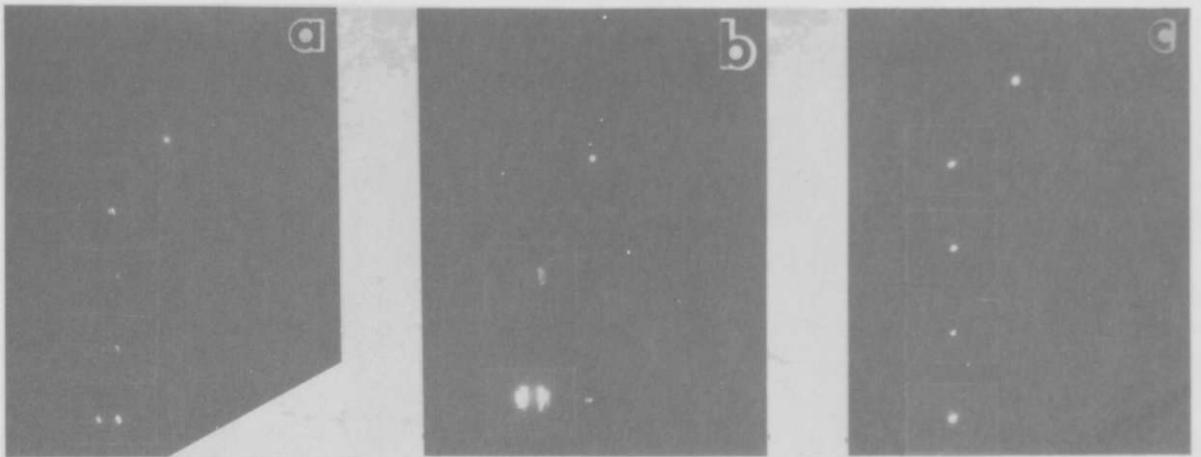


Abbildung 3.2.3: Beugungsbilder an der (111) Zwillingsgrenze mit Reflexen, die in der kubischen Phase für Matrix und Zwilling zusammenfallen. Die Aufspaltung der (110) und $(11\bar{2})$ Reflexe wird mit einem parallelen Strahl in (a) und (b) beobachtet. Die (111) Ebenen von Matrix und Zwilling verbleiben auch in der tetragonalen Phase parallel, wie das Beugungsbild (c) zeigt.

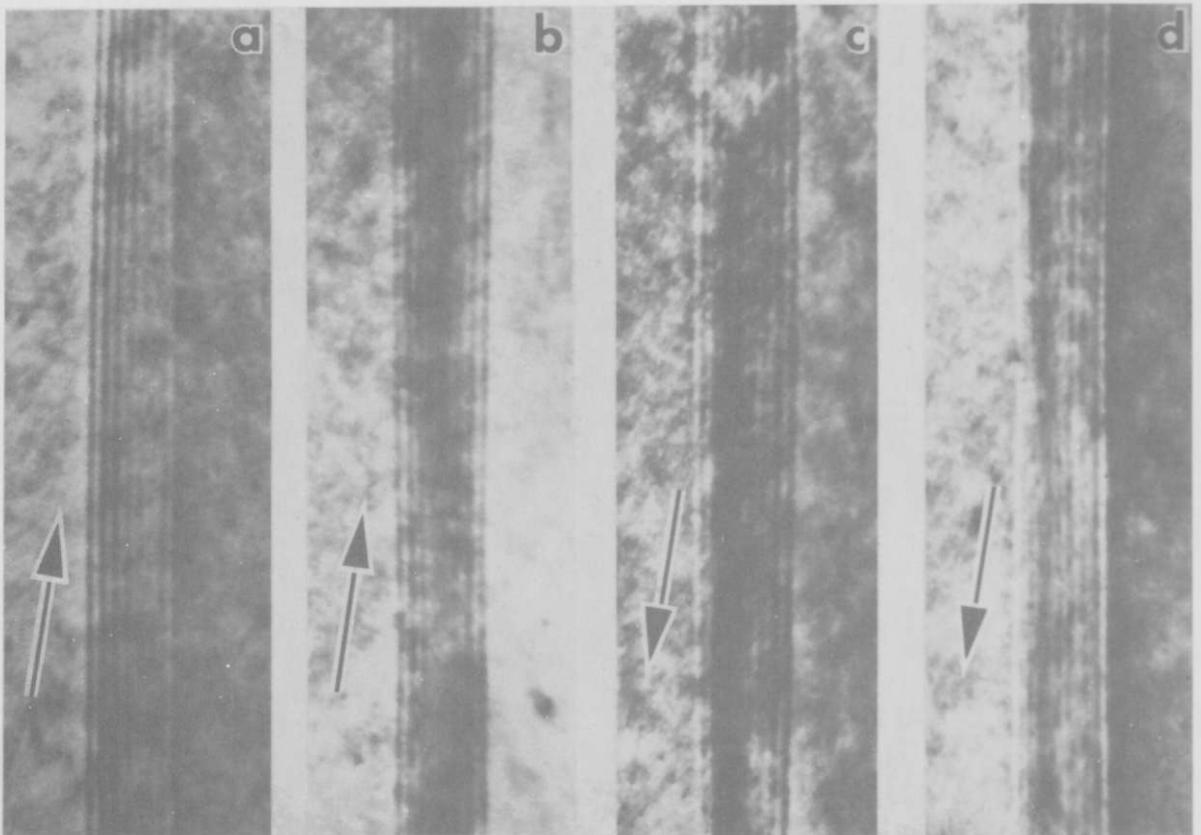


Abbildung 3.2.4: Hellfeldbilder (a) und (c) und Dunkelfeldbilder (b) und (d) an der zum Strahl verkippten (111) Zwillingsgrenze. Ein δ -Streifenkontrast wird für jene Reflexe beobachtet, die in der kubischen Phase für Matrix und Zwilling zusammenfallen und in der tetragonalen Phase aufspalten.

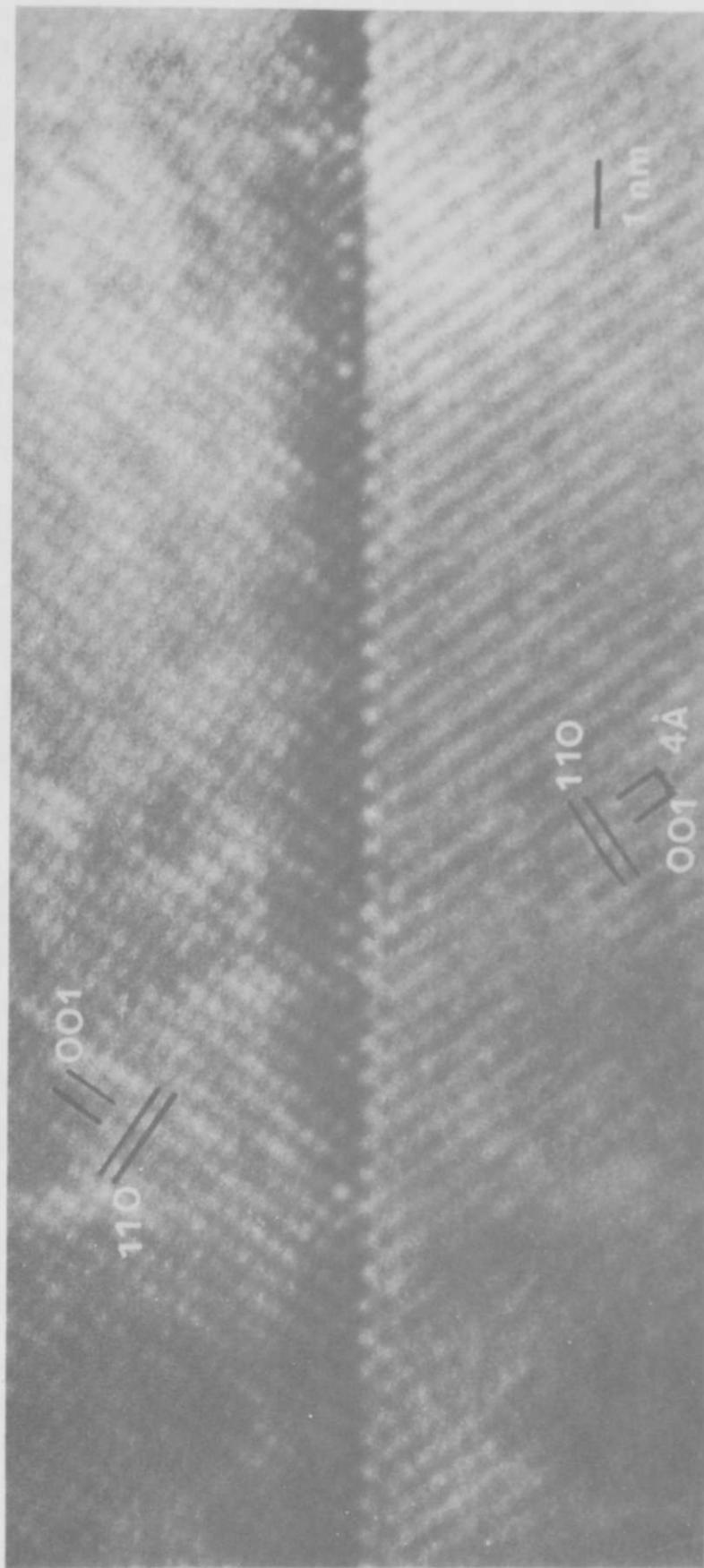


Abbildung 3.2.5: Ein Hochauflösungsbild einer (111) Zwillingsgrenze. Der gekreuzte Netzebenen-Streifenkontrast im $[1\bar{1}0]$ Pol entsteht durch Interferenz der (000), (001) und (110) Strahlen.

3.2.4 Diskussion

3.2.4.1 Die Kristallographie des primitiv kubischen BaTiO₃

Zwischen 1460° C und 120° C besitzt BaTiO₃ die kubische m3m Punktgruppensymmetrie. In der primitiv kubischen Einheitszelle befinden sich die Ba²⁺-Ionen an den Ecken, die O²⁻-Ionen in den Flächenmitten und das Ti⁴⁺-Ion in der Mitte des Würfels^{4,9}. (111) Ebenen sind in dieser Struktur dichtgepackt: jedes Atom auf einer (111) Ebene wird von sechs anderen Atomen äquidistant umgeben. Entlang der [111] Richtung folgen zwei verschiedene Typen von Ebenen äquidistant aufeinander: (i) die (Ba-O₃) Ebenen (ABC) und (ii) die (Ti) Ebenen (abc). Die Stapelfolge entlang der [111] Richtung lautet AaBbCc. Die Ebenen, die demselben Typ angehören, sind zueinander um Verschiebungsvektoren verschoben, die in Tabelle 3.2.1 angegeben sind. Die Positionen der Ionen in den ABC Ebenen sind in Abbildung 3.2.6a dargestellt und jene für die abc Ebenen in Abbildung 3.2.6b. Das Ergebnis einer Verschiebung um $\frac{1}{3}[11\bar{2}]$ Vektoren in einer (111) Ebene ist in Tabelle 3.2.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2.1: Die Atomposition von Barium in ABC (111) Ebenen und von Titan in den abc (111) Ebenen. Der Ursprung fällt mit einem Bariumatom auf der A Ebene zusammen.

	A	B	C
Ba	000	$-\frac{1}{3} [11\bar{2}]$	$\frac{1}{3} [11\bar{2}]$
	a	b	c
Ti	$\frac{1}{3} [11\bar{2}]$	000	$-\frac{1}{3} [11\bar{2}]$

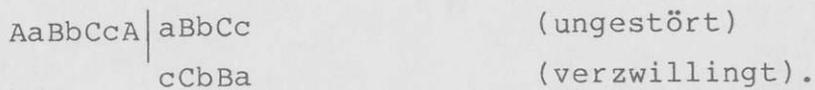
Tabelle 3.2.2: Verschiebungen der (111) Ebenen ABC und abc um $\pm \frac{1}{3} [11\bar{2}]$ Vektoren.

Translations vektoren	Ebenen			a	b	c
	A	B	C			
$\frac{1}{3}[11\bar{2}]$	C	A	B	c	a	b
$-\frac{1}{3}[11\bar{2}]$	B	C	A	b	c	a

Das Abgleiten von Teilversetzungen mit Burgersvektoren $b = \frac{1}{3}[11\bar{2}]$ kann daher entweder einen intrinsischen oder einen extrinsischen Stapelfehler erzeugen. Beginnt man bei einer Stapelfolge AaBdCcAaBbCc so erhält man

1. AaBbCcA | cAaBb extrinsisch; Verschiebung = $+\frac{1}{3}[11\bar{2}]$
2. AaBbCcA | bCcAa intrinsisch; Verschiebung = $-\frac{1}{3}[11\bar{2}]$

Eine Verschiebeoperation, bei der (111) Ebenen sukzessive um $\frac{1}{3}[11\bar{2}]$ Vektoren verschoben werden, ergibt einen Zwilling



3.2.4.2 Die Konstruktion des Koinzidenzgitters (CSL) für (111) Zwillinge in kubischem BaTiO₃

Beugungsbilder so wie jenes in Abbildung 3.2.1 zeigen, daß die Orientierung eines (111) Zwillings als Spiegelung der Matrix an der (111) Zwillingssebene zu verstehen ist. Berücksichtigt man die Struktur des BaTiO₃, so findet man äquivalente Operationen, die den Zwilling ausgehend von der Matrix erzeugen:

(i) Spiegelung an der (111) Zwillingssebene

(ii) 60° bzw. 180° Rotation bezüglich der [111] Achse

(iii) Abscheren von (111) Ebenen mit $\pm 1/3[11\bar{2}]$ Verschiebungsvektoren

Die Rotationsmatrix \underline{A} , die die Verdrehung der beiden reziproken Gitter des Bikristalls angibt, lautet

$$\underline{A} = 1/3 \begin{pmatrix} 1 & -2 & -2 \\ -2 & 1 & -2 \\ -2 & -2 & 1 \end{pmatrix} .$$

Berücksichtigt man die kubische Symmetrie von BaTiO₃ dann gibt \underline{A} auch die Beziehung zwischen den beiden Gittern des Bikristalls an. Dies gilt nur, wenn keine Verschiebung an der Zwillingsgrenze stattfindet, und diese Annahme ist in diesem Fall plausibel. Aus dem Nenner der Matrix \underline{A} kann man bereits jetzt erkennen, daß $\Sigma=3$ ist⁵⁰, wobei Σ das Volumsverhältnis zwischen der Einheitszelle des CSL und der Einheitszelle des kubischen

Abbildung 3.2.7: Eine Einheitszelle des Koinzidenzgitters eines (111) Zwillings im kubischen BaTiO₃. Eine Formeleinheit BaTiO₃, die aus den Atomen der 'A' und 'b' Schichten besteht, besetzt in der Matrix und im Zwilling gleiche Plätze. Die Einheitszelle besteht aus drei Formeleinheiten BaTiO₃, die entweder in der Orientierung der Matrix oder der des Zwillings angeordnet sind. (■ = Matrix, □ = Zwilling, ▣ = Koinzidenzplatz)

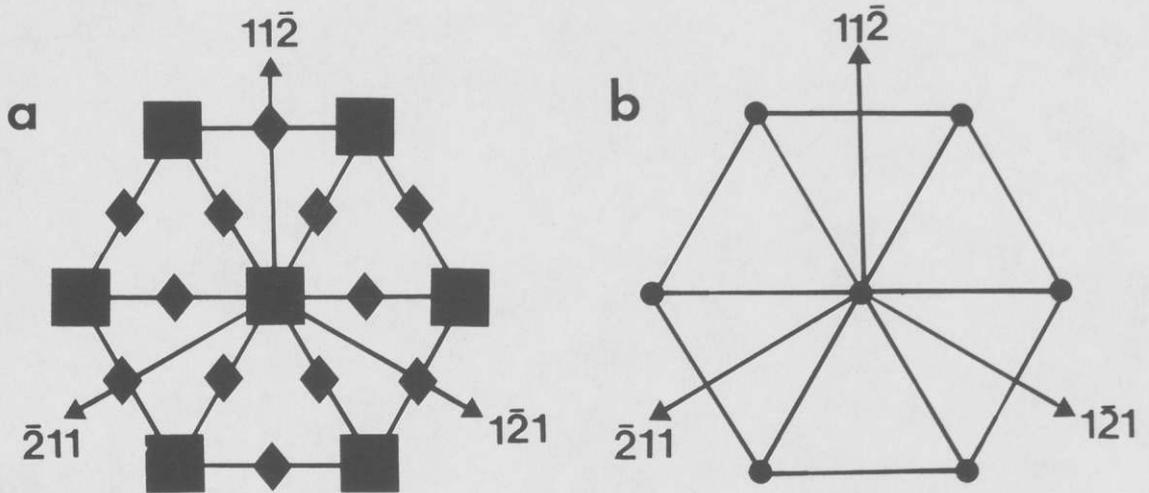


Abbildung 3.2.6: Die (Ba-O_3) Ebenen (a) und die (Ti) Ebenen (b) bilden die (111) Ebenen in BaTiO_3 . Diese zwei Schichten sind äquidistant entlang der $[111]$ Richtung gestapelt.
 (\blacksquare = Ba, \bullet = Ti, \blacklozenge = O)

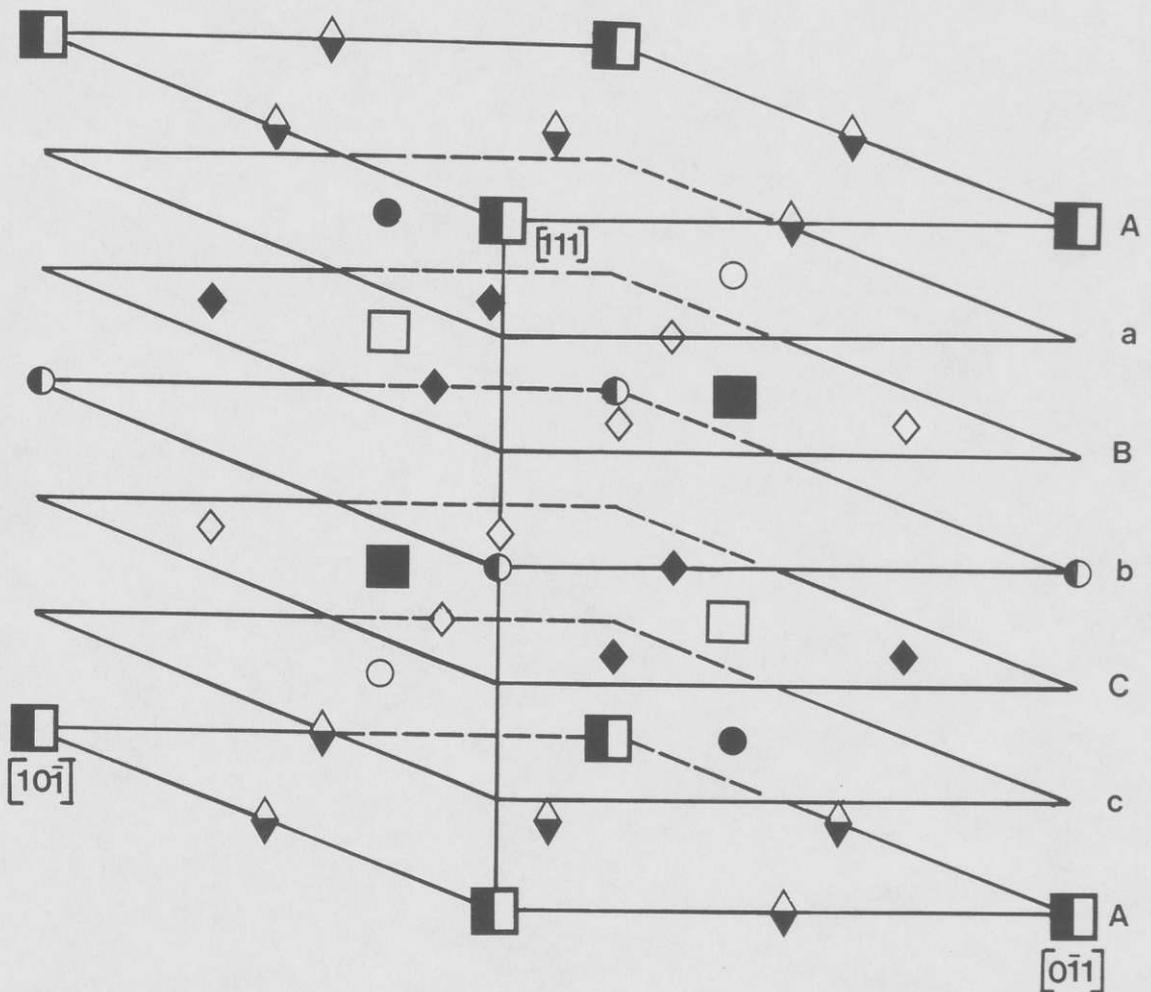


Abbildung 3.2.7

Gitters angibt. Um das CSL tatsächlich zu konstruieren, überlagert man die Gitter von Matrix und Zwillings und sucht nach gemeinsamen Gitterpunkten. Die mathematische Formulierung dieser Vorgangsweise ist ausführlich diskutiert worden⁵¹. Abbildung 3.2.7 zeigt die Einheitszelle des CSL. In einer Orientierung (der der Matrix oder der des Zwillings) enthält sie drei Formeleinheiten BaTiO_3 ($\Sigma=3$). Die (111) Ebenen A und b in Abbildung 3.2.7 besitzen ausschließlich Atome, die auf Koinzidenzplätzen sitzen (eine Formeleinheit BaTiO_3). Die übrigen Ionen in der Zelle (zwei Formeleinheiten) ändern ihre Lage, wenn die Kristallorientierung von der der Matrix in jene des Zwillings übergeht. Die Dichte an Koinzidenzplätzen für die Ebenen des Typs A ist $8/\sqrt{5} \cdot a^{-2}$ und jene für die Ebenen des Typs a $2/\sqrt{5} \cdot a^{-2}$. Dieses Modell des Koinzidenzgitters ist experimentell verifiziert: $[1\bar{1}0]$ - und $[1\bar{2}1]$ Beugungsbilder zeigen, daß die drei nicht koplanaren Reflexe (111), $(10\bar{1})$ und $(11\bar{2})$ in der kubischen Phase für Matrix und Zwillings zusammenfallende Beugungspunkte ergeben. Ein $[1\bar{1}0]$ Beugungsbild ist in Abbildung 3.2.1 dargestellt.

3.2.4.3 Atomares Modell für die (111) Zwillingsgrenze in BaTiO_3

Das Hochauflösungsbild der (111) Zwillingsgrenze in Abbildung 3.2.5 zeigt den kohärenten Charakter der Grenzfläche. Eine Zwischenphase zwischen den zwei Kristallteilen ist nicht vorhanden. Die Einheitszelle des Koinzidenzgitters in Abbildung 3.2.7 ist bei der Diskussion über ein Grenzflächenmodell nützlich. Die Grenzfläche könnte entweder eine A, B oder C Ebene, d.h. eine (Ba-O_3) Ebene, oder eine a, b oder c Ebene, d.h. eine (Ti) Ebene, sein. Die Ebenen gleichen Typs, d.h. ABC Ebenen bzw. abc Ebenen, liefern völlig identische Modelle, die ununterscheidbar sind. Die Zahl der möglichen Grenzflächen ist

Tabelle 3.2.3: Atompositionen für die Einheitszelle des hexagonalen BaTiO_3 ⁵² und für die Struktureinheit der (111) Zwillingsgrenze bezogen auf die hexagonalen Gittervektoren. Die Position in der Einheitszelle des CSL wird angegeben. Der erste Buchstabe kennzeichnet die Schicht, in der das Atom liegt, und der zweite die Position in der Schicht (M=Matrix, Z=Zwilling)

Atome	Position in der Einheitszelle des CSL	Hexagonales BaTiO_3	(111) Zwilling
2 Ba in (b)	A		
4 Ba in (f)	CM, BM, CZ, BZ	$z=0.097$	$z=0.0833$
2 Ti in (a)	b		
4 Ti in (f)	cM, aM, cZ, aZ	$z=0.845$	$z=0.666$
6 O_1 in (h)	A	$x=0.522$	$x=0.5$
12 O_2 in (k)	CM, BM, CZ, BZ	$x=0.836$ $z=0.076$	$x=0.8333$ $z=0.0833$

Ba:

$$2 \quad (b) \quad 0, 0, \frac{1}{4} ; \quad 0, 0, \frac{3}{4}$$

$$4 \quad (f) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z ;$$

Ti:

$$2 \quad (a) \quad 0, 0, 0 ; \quad 0, 0, \frac{1}{2}$$

$$4 \quad (f) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z ;$$

O:

$$6 \quad (h) \quad x, 2x, \frac{1}{4} ; \quad 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4} ; \quad x, \bar{x}, \frac{1}{4} ; \quad \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4} ; \quad 2x, x, \frac{3}{4} ;$$

$$\bar{x}, x, \frac{3}{4} ;$$

$$12 \quad (k) \quad x, 2x, z ; \quad 2\bar{x}, \bar{x}, z ; \quad x, \bar{x}, z ; \quad \bar{x}, 2\bar{x}, z ; \quad 2x, x, \bar{z} ;$$

$$\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}+z ; \quad 2x, x, \frac{1}{2}+z ; \quad \bar{x}, x, \frac{1}{2}+z ;$$

$$x, 2x, \frac{1}{2}-z ; \quad 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z ; \quad x, \bar{x}, \frac{1}{2}-z ;$$

somit auf zwei reduziert: (i) eine (Ba-O₃) Ebene und (ii) eine (Ti) Ebene. In der Abbildung 3.2.7 ist zu sehen, daß die (Ba-O₃) Ebene eine viermal höhere Dichte an Koinzidenzplätzen aufweist als die (Ti) Ebene. Der Beitrag zur Grenzflächenenergie, der aus der kurzreichweitigen Wechselwirkung jener Atome herrührt, die in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche liegen, wird für den Fall, daß die (Ti) Ebene die Grenzfläche bildet, als höher angenommen, weil die Anzahl der Atome, die in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche einander gegenüberstehen, viermal so groß ist. Die beiden möglichen Modelle für eine Grenzfläche sind in den Abbildungen 3.2.8 dargestellt.

Die Ti-O Oktaeder sind für die Ti-O Bindung charakteristisch. Sie treten im TiO₂ (Rutil) und im kubischen und hexagonalen BaTiO₃ auf⁵². Im Rutil sind die Ti-O Oktaeder über gemeinsame Kanten verbunden, in der kubischen Phase über gemeinsame Ecken und in der hexagonalen Phase über gemeinsame Ecken und gemeinsame Flächen. Abbildung 3.2.9a zeigt, daß die Ti-O Oktaederstruktur erhalten bleibt, wenn sich eine (Ba-O₃) Ebene an der (111) Grenzfläche befindet. An der Grenzfläche gibt es dann zwei Oktaeder, die eine gemeinsame Fläche teilen und eine Ti₂O₉ Struktur bilden. Eine solche Struktur wird auch in der hexagonalen Phase von BaTiO₃ gefunden⁵². In Tabelle 3.2.3 sind die Atompositionen für die Einheitszelle der hexagonalen Phase von BaTiO₃ und jene für das Strukturelement eines (111) Zwillings mit einer (Ba-O₃) Ebene als Grenzfläche angegeben. Das Strukturelement eines (111) Zwillings besteht aus zwei Einheitszellen des CSL, die entlang der [111] Richtung übereinander gestellt werden und eine gemeinsame A Ebene teilen. In der einen Einheitszelle des CSL sind die Atome auf den Plätzen der Matrix angeordnet, in der anderen auf jenen des Zwillings. Daraus resultiert eine AaBbCcAcCbBaA Stapelfolge. Die Strukturdaten in Tabelle 3.2.3 beziehen sich auf die Gittervektoren der hexagonalen Phase von BaTiO₃, die näherungsweise als $a[10\bar{1}]$, $a[\bar{1}10]$ und $2a[111]$ Gittervektoren der kubischen Phase dargestellt werden können. Die Strukturdaten der Einheitszelle des hexagonalen BaTiO₃ und jene der Struktureinheit der geo-

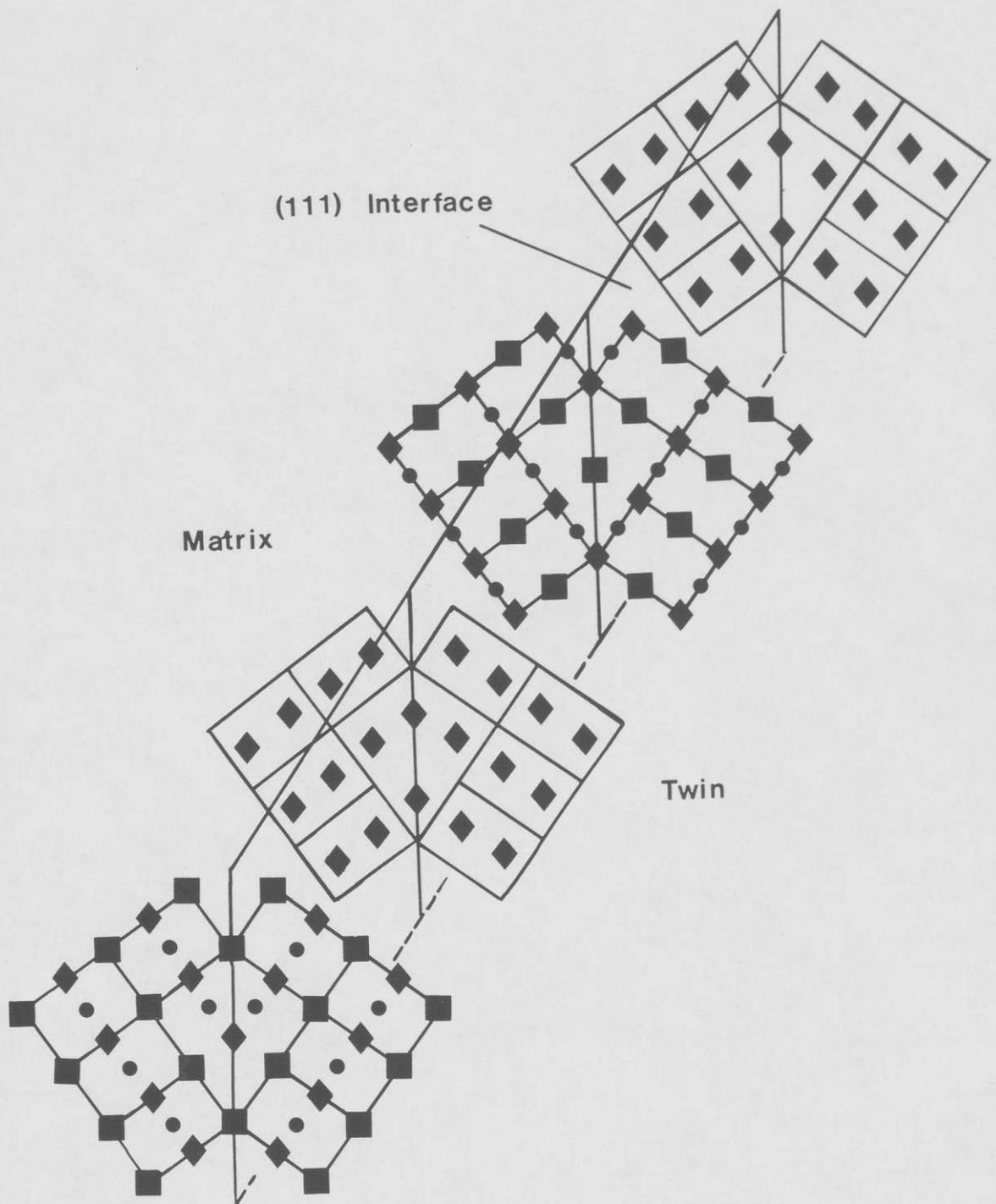


Abbildung 3.2.8a: Die zwei Modelle für eine (111) Zwillingsgrenze im kubischen BaTiO₃. Eine (Ba-O₃) Ebene an der Grenzfläche ist in (a) und eine (Ti) Ebene in (b) dargestellt. Entlang der [110] Richtung sind (Ba-Ti-O) Ebenen und O₂ Ebenen äquidistant, in einem Abstand von $\sqrt{2} \cdot a/4$ gestapelt.

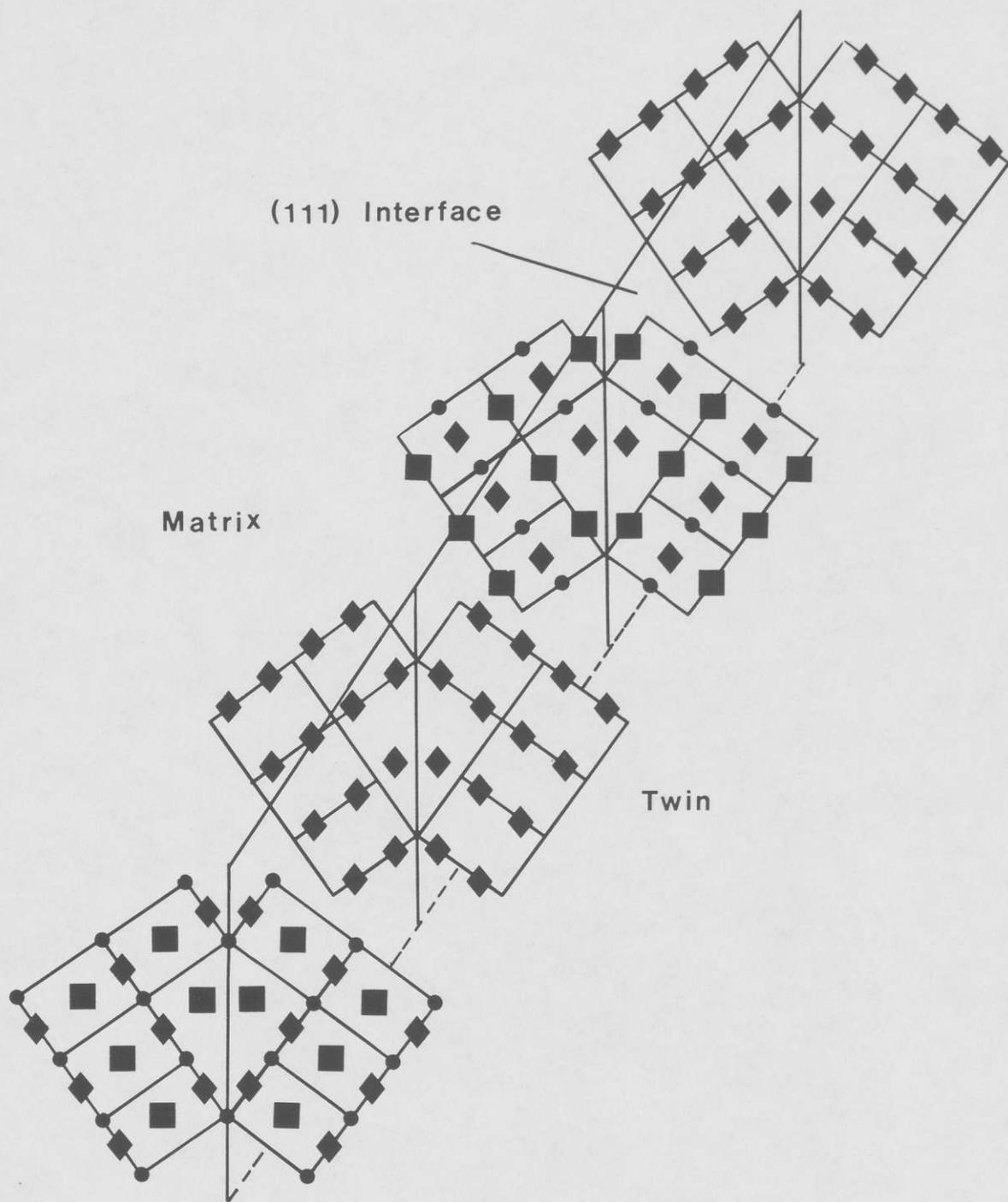


Abbildung 3.2.8b

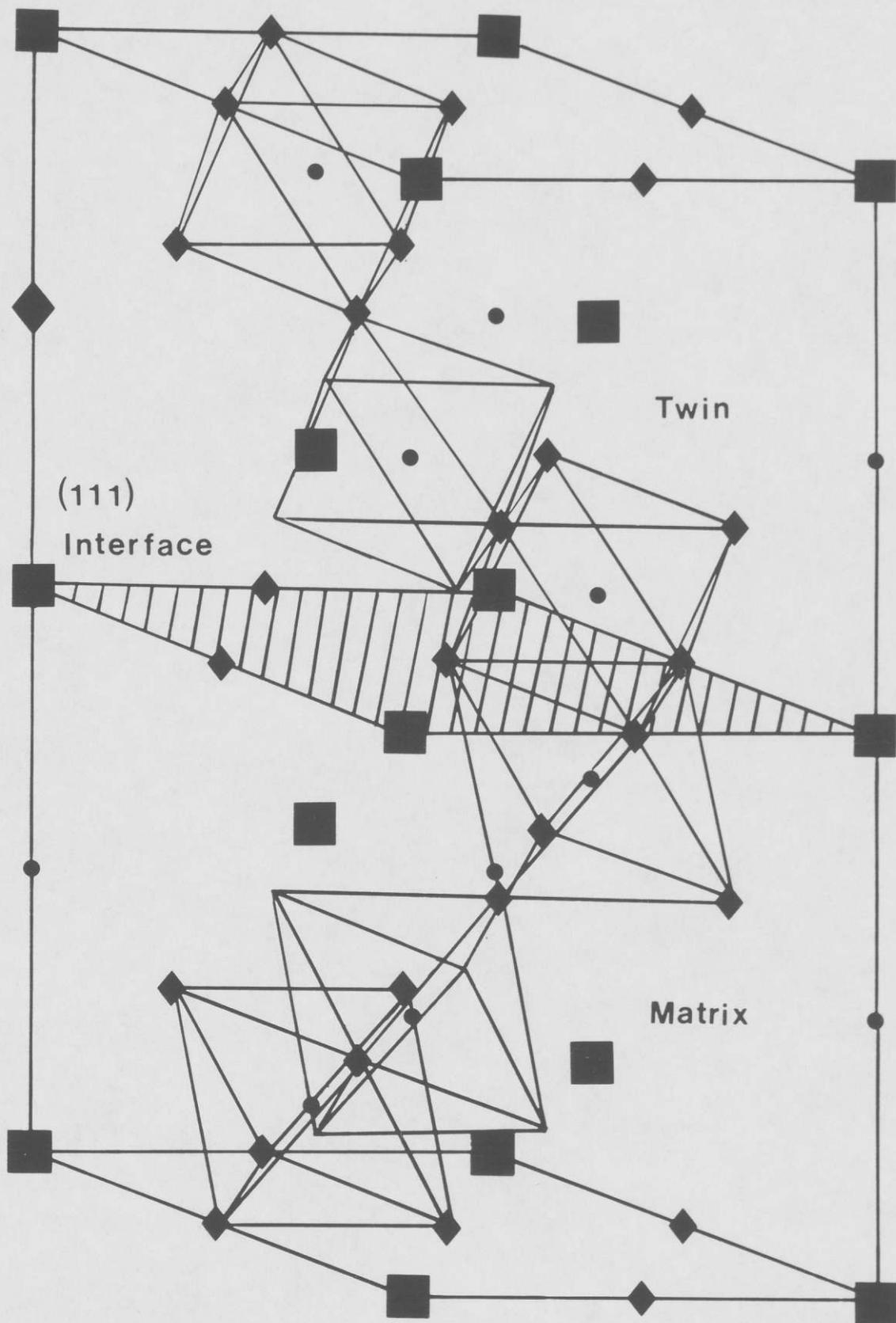


Abbildung 3.2.9a

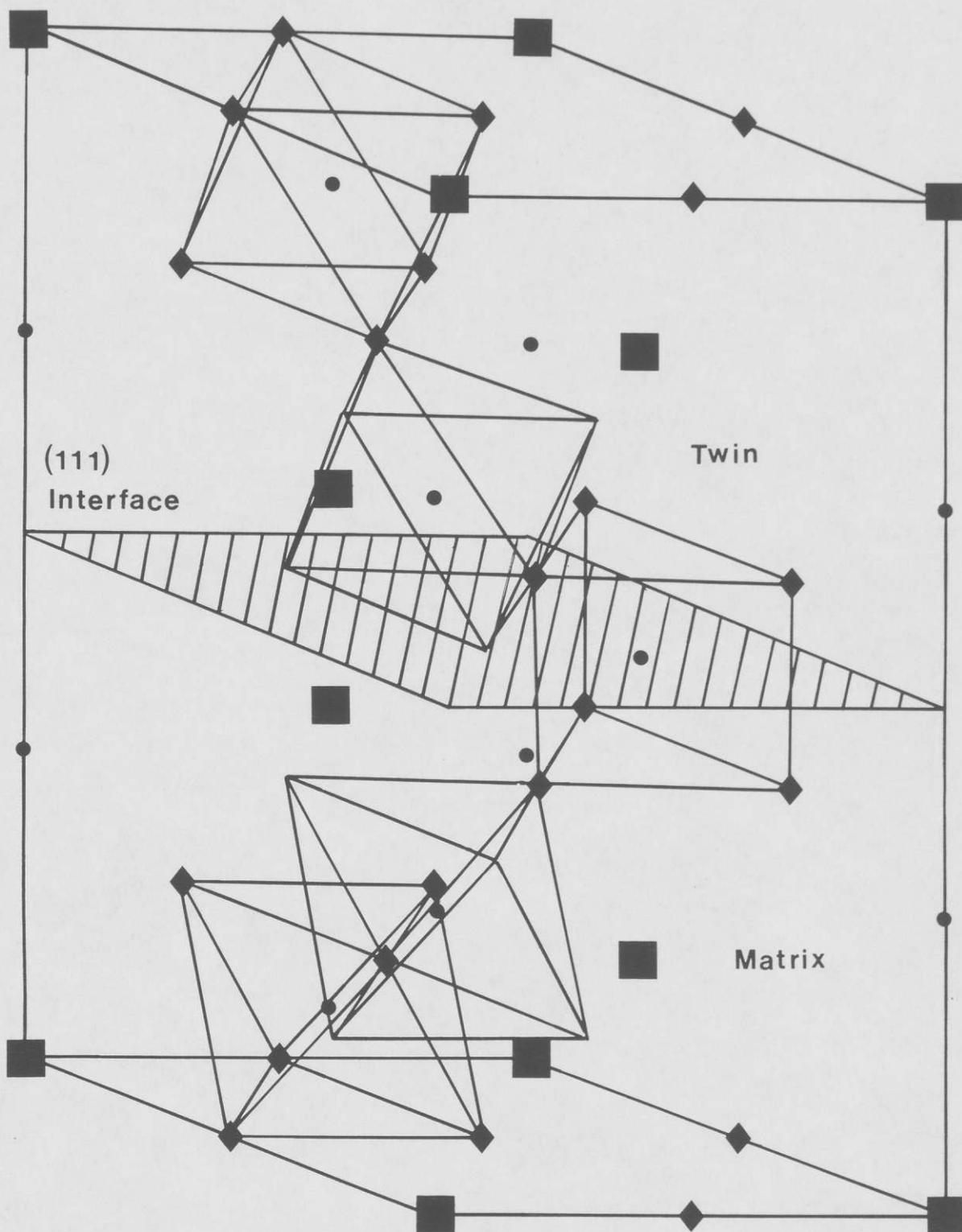


Abbildung 3.2.9b: Die Ti-O Oktaederstruktur für die zwei Modelle einer (111) Zwillingsgrenzfläche. Eine (Ba-O₃) Ebene an der Grenzfläche ist in (a) dargestellt. Zwei Oktaeder sind durch eine gemeinsame Fläche verbunden und die Ti-O Oktaeder bleiben über die Zwillingsgrenze erhalten. Die Ti-O Oktaeder werden zerstört, wenn sich eine (Ti) Ebene an der Grenzfläche befindet, und es bildet sich ein Prisma, das das Titanatom enthält (b).

metrisch idealisierten Zwillingsgrenze unterscheiden sich durch die Titanatome, die sich in der Mitte jener Oktaeder befinden, die eine gemeinsame Fläche teilen. Das wird durch die gegenseitige Abstoßung der Ti^{4+} -Ionen verursacht. Die Ti-Ti Bindung beträgt in der Einheitszelle des hexagonalen $BaTiO_3$ 2.67 \AA ⁵² gegenüber 2.34 \AA in der geometrisch idealisierten Struktur der Zwillingsgrenze. Für den Fall, daß eine (Ti) Ebene die Grenzfläche bildet, werden, wie in Abbildung 3.2.9b zu sehen ist, die Ti-O Oktaeder zerstört. Ein Prisma, das ein Titanion in seinem Inneren enthält, wird an der Grenzfläche gebildet.

Es wird eine $(Ba-O_3)$ Ebene als eine kohärente (111) Zwillingsgrenze in der kubischen Phase vorgeschlagen: (i) sie erhält die Ti-O Oktaederstruktur im Gegensatz zur (Ti) Ebene, die diese zerstört; (ii) sie enthält eine viermal höhere Dichte an Koinzidenzplätzen als die (Ti) Ebene; (iii) die atomare Koordination der Struktureinheit der Zwillingsgrenze ist gleich jener der Einheitszelle der hexagonalen Phase von $BaTiO_3$. Dadurch sind die Gesetze von Aminoff und Broome erfüllt⁵³, die besagen:

1. Wenn zwei Teile einen Kontaktzwilling bilden, dann sind entweder ein oder zwei Ebenenschichten der Grenzflächenstruktur beiden Teilen gemeinsam.

2. Die atomare Koordination in der Grenzschicht ist entweder identisch mit der in der Kristallstruktur oder aber ähnlich. Im letzteren Fall ist die Koordination gleich einer polymorphen Phase oder so, daß sie für die jeweilige Struktur plausible Bindungsverhältnisse herbeiführt.

Eine Relaxation in der Struktureinheit der Zwillingsgrenze scheint wahrscheinlich, da eine kurzreichweitige Wechselwirkung die Vergrößerung der Ti-Ti Bindungslänge in der hexagonalen Phase von $BaTiO_3$ verursacht.

Zwillinge, die entweder eine $(Ba-O_3)$ Ebene oder eine (Ti) Ebene als Grenzfläche enthalten, können durch dieselbe Verschiebungsoperation entstanden sein.

3.2.4.4 Der (111) Zwillling in der tetragonalen Phase

Bei Raumtemperatur hat BaTiO_3 eine tetragonale Symmetrie (Punktgruppe $4mm$). Bei 120°C wandelt sich BaTiO_3 von der kubischen Hochtemperaturphase in die nicht zentralsymmetrische tetragonale Phase um. Der Unterschied in den Gitterkonstanten ist gering ($\approx 1\%$). Dennoch ist das CSL Modell, das für die kubische Phase konstruiert wurde, in der tetragonalen Phase nicht mehr gültig. Gitterpunkte, die für Matrix und Zwillling in der kubischen Phase zusammenfallen, werden in der tetragonalen Phase aufgespalten. Das gleiche gilt für Gitterpunkte des reziproken Gitters. Die Beobachtung des δ Streifenkontrastes in der Zwillingsgrenze (Kapitel 3.2.3) ist auf die tetragonale Aufspaltung zurückzuführen. Tatsächlich handelt es sich bei diesem Kontrast um einen α - δ Streifenkontrast⁵⁴:

- (i) die in den beiden Kristallteilen unterschiedlichen Phasen der Strukturfaktoren würden einen reinen α Streifenkontrast hervorrufen,
- (ii) die tetragonale Verzerrung in der Matrix und dem Zwillling bringt einen endlichen Vektor Δg mit sich, um den sich reziproke Gittervektoren des Typs $(1\bar{1}0)$ oder $(11\bar{2})$ unterscheiden. Diese Aufspaltung ruft einen reinen δ Streifenkontrast hervor. Der Vektor Δg hat die Größenordnung

$$(a_{\text{kub}} - a_{\text{tet}}) / a_{\text{kub}}^2 \approx 5 \cdot 10^{-3} \cdot a_{\text{kub}}^{-1}.$$

Die Komponente von $\Delta \vec{g}$ normal zur Strahlrichtung ist in den Beugungsbildern der Abbildung 3.2.3 für Reflexe wie $(1\bar{1}0)$ und $(11\bar{2})$, die in der kubischen Phase zusammenfallen, zu erkennen. Die Komponente von Δg parallel zur Strahlrichtung führt zu unterschiedlichen Untergrundintensitäten in den beiden Kristallteilen und zu einem δ Streifenkontrast an der (111) Zwillingsgrenze (Abbildung 3.2.4). Der Unterschied im Anregungsfehler zwischen den beiden Kristallteilen ist proportional zu $\Delta \vec{g}$. Die Differenz der Abweichungsparameter, $\Delta w = \xi_g \cdot \Delta s$, der üblicherweise in der Streutheorie verwendet wird, ist von der Größenordnung eins. Ein Δw der gleichen Größenordnung wird auch an ferroelektrischen 90° Domänenwänden in BaTiO_3 erhalten

Der Kontrast, den die Domänenwände unter Zweistrahlbedingungen zeigen, wurde von Gevers et al. berechnet^{30,31}.

Der Ursprung des Kontrastes ist in beiden Fällen die tetragonale Verzerrung des ursprünglich kubischen Gitters.

Der Kontrast an der Zwillingsgrenze ist also ein α - δ Streifenkontrast. Die Differenz der Phasen der Strukturaktoren in beiden Kristallteilen, der Matrix und dem Zwilling, ist jedoch klein, z.B. beträgt die Phase für $\vec{g}=(101)$ weniger als 10° , wenn der Ursprung so gewählt wird, daß alle Phasen der Strukturaktoren für das kubische BaTiO_3 verschwinden⁵⁴. Der beobachtete Kontrast ist daher ein reiner δ Streifenkontrast.

Unter den Reflexen, die für Matrix und Zwilling in der kubischen Phase zusammenfallen, verhält sich der (111) Reflex außergewöhnlich. Dieser Reflex spaltet in der tetragonalen Phase nicht auf. Das zeigt an, daß sich die tetragonale Verzerrung an der Grenzfläche von der tetragonalen Verzerrung im Inneren der beiden Kristallteile unterscheidet. Im Inneren sind die Gittervektoren der tetragonalen Phase \vec{a}_i' mit jenen der kubischen Phase \vec{a}_i durch

$$\begin{aligned}\vec{a}_1' &= \vec{a}_1 \cdot (1 + \epsilon_1) \\ \vec{a}_2' &= \vec{a}_2 \cdot (1 + \epsilon_2) \\ \vec{a}_3' &= \vec{a}_3 \cdot (1 + \epsilon_3)\end{aligned}\quad (3.2.1)$$

verknüpft.

Zwei der ϵ_i sind gleich ϵ_a , $\epsilon_a < 0$, und geben die Kontraktion der zwei kubischen Achsen an, die die tetragonalen a-Achsen bilden. Eines der ϵ_i ist gleich ϵ_c und ist positiv und gibt die Verlängerung einer der kubischen Achsen an, die die tetragonale c-Achse bildet. Die geometrische Beziehung zwischen den beiden Gittern des Bikristalls ist in der kubischen Phase durch die Matrix \underline{A} gegeben.

Die Aufspaltung von reziproken Gittervektoren ist durch

$$\Delta\vec{g}_{hkl} = \vec{g}_{hkl} - \vec{g}_{h'k'l'} \quad (3.2.2)$$

gegeben, wobei \vec{g}_{hkl} ein reziproker Gittervektor der oberen Kristallhälfte - im Bezug auf die Richtung des Elektronenstrahls - darstellt und $\vec{g}_{h'k'l'}$ einen Gittervektor der unteren

Kristallhälfte angibt. In der kubischen Phase sind jene $\Delta \vec{g}_{hkl} = 0$, für die die Reflexe von Matrix und Zwilling zusammenfallen. Die $\Delta \vec{g}_{hkl}$ werden jeweils für neun mögliche Fälle erhalten, die durch drei mögliche tetragonale Verzerrungen in jeder Hälfte des Bikristalls zustandekommen.

$$(\Delta \vec{g}_{hkl})_{i,j} = \Omega_{\text{kub}} / \Omega_{\text{tet}} \cdot (\epsilon_a - \epsilon_c) \cdot (1 + \epsilon_a) \cdot \{h_i \cdot \vec{b}_i - h'_j \cdot \underline{A} \cdot \vec{b}_j\} \quad (3.2.3)$$

(keine Summation über gleiche Indizes)

Die reziproken Gittervektoren b_i und $\underline{A} \cdot b_j$ sind parallel zu jenen kubischen Achsen, die zu den tetragonalen c-Achsen in der oberen und der unteren Kristallhälfte transformiert werden. \vec{b}_i ist ein Vektor des Typs $\{100\}$. $\Omega_{\text{kub}} / \Omega_{\text{tet}}$ ist das Volumsverhältnis zwischen den Einheitszellen der kubischen und der tetragonalen Phase. Der Index h_i kann entweder h, k oder l sein abhängig vom Wert der Zahl i, der entweder 1, 2 oder 3 ist. Der Index h_j ist entweder h', k' oder l' und hängt vom Wert der Zahl j ab.

Weil ϵ_a und ϵ_c klein gegenüber eins sind, ungefähr 0.02, kommt der größte Beitrag in Gleichung 3.2.3 von jenem Summanden, der linear in ϵ_a bzw. ϵ_c ist. Röntgenbeugung zeigte⁵⁵, daß in der tetragonalen Phase

$$\epsilon_a = -\epsilon_c \quad (3.2.4)$$

ist. Daher wird für den Beitrag, der linear in ϵ_a und ϵ_c ist,

$$(\Delta \vec{g}_{hkl})_{i,j} \approx 2 \cdot \epsilon_a \cdot \{h_i \cdot \vec{b}_i - h'_j \cdot \underline{A} \cdot \vec{b}_j\} \quad (3.2.5)$$

erhalten. ϵ_a , das in Gleichung 3.2.1 definiert ist, hat den Wert $(a_{\text{kub}} - a_{\text{tet}}) / a_{\text{kub}}$.

Aus Gleichung 3.2.5 folgt, daß Δg_{111} von der gleichen Größenordnung wie Δg_{110} und Δg_{112} ist, d.h. die (111) Ebenen wären in Matrix und Zwilling nicht mehr parallel - unabhängig davon, welche kubischen Achsen nun die tetragonalen c-Achsen in beiden Kristallteilen bildeten.

Um zu zeigen, daß der beobachtete δ Streifenkontrast an der Zwillingsgrenze durch das Auftreten der tetragonalen Phase verursacht wird, wurde ein BaTiO_3 Kristallit, der einen (111) Zwillling enthielt, in einem über zwei Achsen kippbaren Probenstab auf Temperaturen oberhalb $T_C=120^\circ\text{C}$ aufgeheizt und die Zwillingsgrenze wurde mit $(1\bar{1}0)$ und $(11\bar{2})$ Reflexen abgebildet⁵⁵. Tatsächlich verschwand der an der Zwillingsgrenze bei Raumtemperatur beobachtete Streifenkontrast gemeinsam mit den ferroelektrischen Domänen. Dies zeigte auch, daß sich das Material bei der Temperatur, bei der es gehalten wurde, in der kubischen Phase befand.

3.2.4.5 Bildung und Natur der (111) Zwillinge in BaTiO_3 -Keramik

Eine Analyse des Pulvers nach der Kalzinierung zeigte, daß Zwillinge schon in diesem Präparationsschritt vorhanden sind⁴⁷. (111) Zwillinge werden während der Kalzinierung gebildet. Bei diesem Präparationsschritt reagiert die BaCO_3 - TiO_2 Pulvermischung bei ca. 1100°C zu BaTiO_3 unter der Abgabe von CO_2 . (111) Zwillinge entstehen als Wachstumszwillinge, dennoch könnten sie vom kristallographischen Standpunkt aus auch als Deformationszwillinge entstehen. Für diesen Entstehungsmechanismus gibt es jedoch keinen experimentellen Beweis.

3.3 Versetzungen in BaTiO₃

3.3.1 Einleitung

Es ist bekannt, daß die elektronischen Eigenschaften von BaTiO₃-Keramik stark durch das Gefüge des Materials beeinflusst werden. Deshalb befaßten sich zahlreiche Arbeiten mit den in BaTiO₃ auftretenden Kristalldefekten: Die Struktur der ebenen Defekte, z.B. die Struktur der 90° Domängengrenzen³¹ und die Struktur der (111) Zwillinge⁵⁶ wurde untersucht. Eine Analyse der Versetzungen, die in diesem Material auftreten, ist aber bislang noch nicht angestellt worden.

In PbTiO₃, das ebenfalls Perovskitstruktur besitzt, wurden Kantenversetzungen mit einem Burgersvektor $b = \langle 021 \rangle$ von Dobrikov et al.⁵⁷ gefunden. Versetzungen mit Burgersvektoren $b = \langle 101 \rangle$ wurden in PZT Materialien gefunden und über eine Aufspaltung dieser Versetzungen auf {100}, {110} und {112} Ebenen wurde berichtet⁵⁸. Das [011](100) System wurde als einfaches Gleitsystem vorgeschlagen. Obwohl diese Materialien dem kubisch/tetragonalen BaTiO₃ ähnlich sind, können sie nicht direkt mit BaTiO₃-Keramik verglichen werden, die mit der MO-Technik präpariert wurde, weil sie eine andere chemische Zusammensetzung besitzen und unterschiedlichen Wärmebehandlungen ausgesetzt waren. Kubisches BaTiO₃ ist elastisch anisotrop⁷⁶. Werte für die elastischen und die piezoelektrischen Konstanten sind in Tabelle 3.3 angegeben⁵⁹. Für die kubische Phase ist die Zener Konstante $A = 2.37$. Das $g \cdot b = 0$ Auslöschungskriterium reicht als alleiniges Hilfsmittel für die Identifizierung der Burgersvektoren nicht aus. Die Computersimulationstechnik, die auf der von Head et al.⁶⁰ eingeführten Vorgangsweise beruht, und die von Cerva et al.^{61,62} auf piezoelektrische Kristalle erweitert wurde, wird in dieser Arbeit angewandt. Kubisches BaTiO₃ hat eine Perovskitstruktur. Bei Raumtemperatur ist es tetragonal (Punktgruppe 4mm) bedingt durch eine kleine Verzerrung (ca. 1%) des kubischen Gitters. In der tetragonalen Phase ist das Material piezoelektrisch.

Der Piezoeffekt verändert das Spannungsfeld um eine Versetzung und damit auch den Beugungscontrast. Wie auch schon in zwei anderen Arbeiten über Versetzungen in LiNbO_3 ^{61,62} wurden Spannungen und Dehnungen um eine Versetzung sowohl unter Berücksichtigung des elastischen als auch des piezoelektrischen Tensors berechnet, um zu sehen, wie sich die piezoelektrischen Eigenschaften auf den Beugungscontrast auswirken. Die Simulation des Beugungscontrastes wurde für Zweistrahlbedingungen durchgeführt.

Tabelle 3.3: Verwendete Werte der Materialkonstanten für kubisches und tetragonales BaTiO_3 .

Tensorkomponente	kubisch	tetragonal
C_{11} [10^{12} N/m^2]	17.3	27.5
C_{12}	8.2	17.9
C_{13}		15.2
C_{33}		16.5
C_{44}	10.8	5.43
C_{66}		11.3
<hr/>		
d_{15} [10^{-12} N/C]		392.0
d_{31}		-34.5
d_{33}		85.6
<hr/>		
ϵ_1 [10^{-9} F/m]		36.3
ϵ_2		1.42

3.3.2 Probenherstellung

Zwei Proben wurden bei 1400° C drei Stunden in Luft gesintert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Probe 3.3.1 in Luft und Probe 3.3.2 in Formiergas ($p_{\text{O}_2} = 10^{-20} \text{ bar}$) auf 1100° C aufgeheizt und einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Proben wurden dann mit 200° C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Probe 3.3.2 wurde bei 1330° C 25 Stunden gesintert und dann mit 10° C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.3 Ergebnisse

Die Versetzungsdichte war in allen Proben gering, kleiner als $10^8/\text{cm}^{-2}$. Sie variierte beträchtlich sowohl von Korn zu Korn als auch innerhalb der Körner. Während im schlagartig abgekühlten Material (Probe 3.3.1 und 3.3.2) hauptsächlich gerade Versetzungen beobachtet wurden, waren die Versetzungen im langsam abgekühlten Material (Probe 3.3.3) gekrümmt. Stapelfehler wurden nur in diesem Material beobachtet.

3.3.3.1 Vollversetzungen

Abbildungen 3.3.1 (a)-(h) zeigen eine gerade Versetzung mit Linienvektor $[010]$ und Burgersvektor $b=[100]$ in stöchiometrischem BaTiO_3 . Diese Versetzung ist eine reine Kantenversetzung.

Der Kontrast einer Versetzung in nicht stöchiometrischem, sauerstoffarmen BaTiO_3 wird in Abbildung 3.3.2 (a)-(e) gezeigt. Die Burgersvektoren der Versetzungen in nicht stöchiometrischem BaTiO_3 waren dieselben wie im stöchiometrischen Material. Jedoch liegen die Linienvektoren parallel zu $\{131\}$ Richtungen. Die Versetzungen klettern vermutlich aus ihren (100) Gleitebenen heraus. Dies kann nur durch die gleichzeitige Diffusion von Barium, Titan und Sauerstoff erfolgen. Die berechneten Beugungskontrastbilder wurden für eine Anzahl möglicher Burgersvektoren für die im Experiment verwendeten Abbildungsparameter durchgeführt und der Burgersvektor $b=[010]$ paßte als einziger zu den im Mikroskop erhaltenen Bildern. Die Bilder in Abbildung 3.3.1 und 3.3.2 wurden für die kubische Phase von BaTiO_3 berechnet. Bei Raumtemperatur ist BaTiO_3 jedoch tetragonal. Es ist nicht zu erwarten, daß die geringfügige tetragonale Verzerrung den Kontrast der Ver-

Abbildung 3.3.1: Eine Kantenversetzung in stöchiometrischem BaTiO_3 . Die Bilder, die den Beugungskontrast der Versetzung zeigen, wurden unter Zweistrahlbedingungen erhalten. Der Burgersvektor der Versetzung ist $b=[100]$.

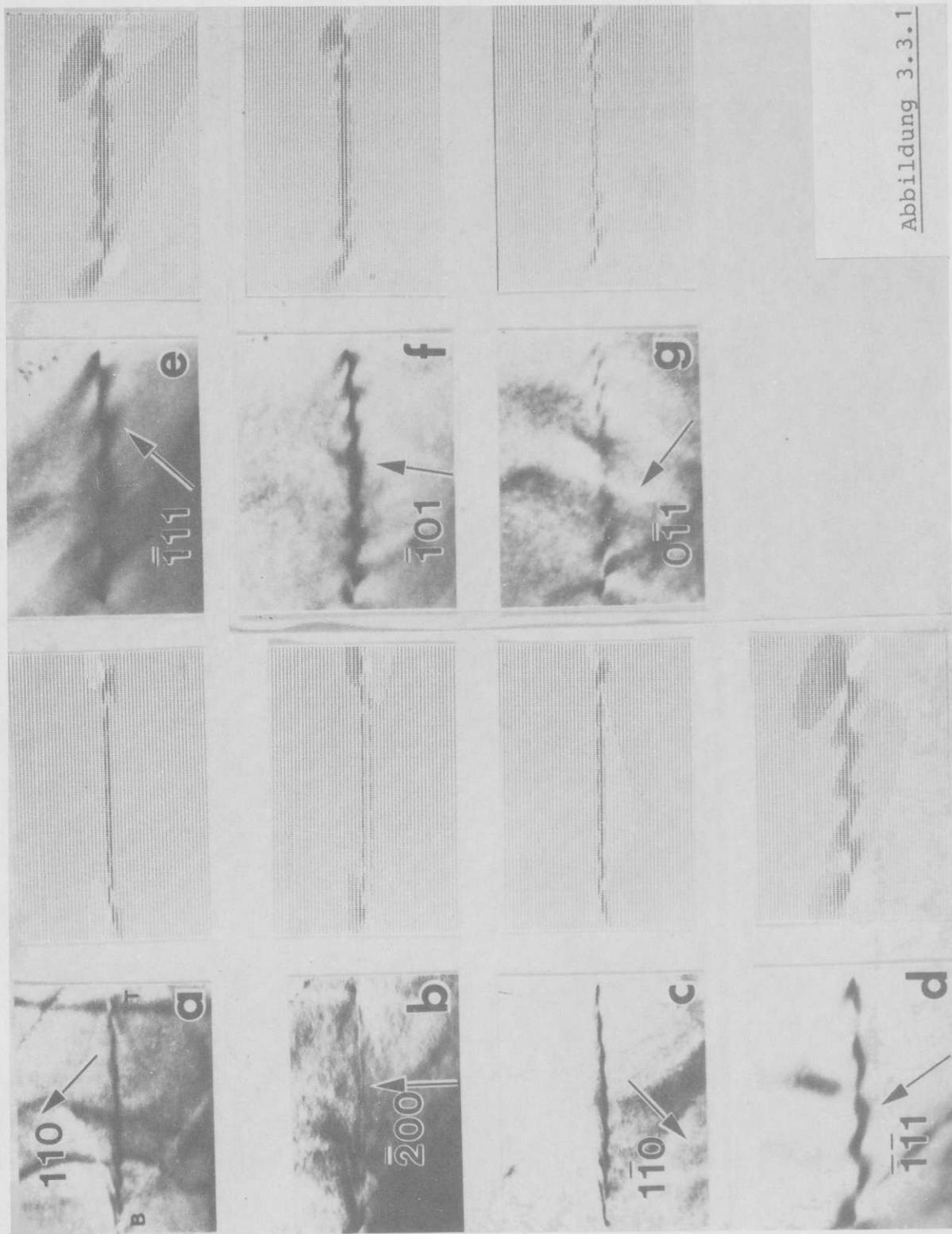


Abbildung 3.3.1



Abbildung 3.3.2: Eine Versetzung in nicht stöchiometrischem BaTiO_3 . Die Versetzungslinie schließt mit dem Burgersvektor einen 72° Winkel ein. Die Bilder (a)-(e), die den Beugungs- kontrast der Versetzung zeigen, wurden unter Zweistrahlbeding- ungen erhalten. Diese Bilder und Bilder, die für gleiche Abbil- dungsparameter aber unterschiedliche Burgersvektoren berechnet wurden, werden miteinander verglichen.

setzungen deutlich verändern würde, und so zu einer experimentell beobachtbaren Veränderung des Beugungscontrastes in stark angeregten Zweistrahlfällen Anlaß geben würde. Dies wird durch die in Abbildung 3.3.3 dargestellten Ergebnisse bestätigt. Die Symbole T1, T2 und T3 beziehen sich auf die drei möglichen tetragonalen Verzerrungen, die beim Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase auftreten können. Wie erwartet ist der Unterschied im Kontrast zwischen den Bildern, die mit T1, T2 und T3 gekennzeichnet sind, gering und könnten zur Bestimmung der tetragonalen Phase nur unter äußerst günstigen experimentellen Bedingungen benutzt werden.

3.3.3.2 Teilversetzungen

Stapelfehler, die durch Teilversetzungen berandet werden, wurden auf (100) Ebenen mit einer Dichte geringer als $10^4/\text{m}$ beobachtet. Sie erstrecken sich über einige hundert Nanometer. Der Verschiebungsvektor ist $R=1/2[110]$. Der Stapelfehler zeigt einen π Streifenkontrast, wenn er mit abgebeugten Strahlen abgebildet wird, für die $g \cdot R = (2n+1) \cdot \pi$ (Abbildung 3.3.4) gilt und ist andernfalls ausgelöscht. Die Burgersvektoren der beiden Teilversetzungen wurden durch Computersimulation bestimmt. Sie sind $b_A=1/2[\bar{1}\bar{1}0]$ und $b_B=1/2[\bar{1}10]$ (Abbildung 3.3.5). Die Versetzungsreaktion der Versetzung A nahe der Probenoberfläche wurde nicht untersucht.

Abbildung 3.3.3: Beugungscontrast einer Versetzung in der tetragonalen, piezoelektrischen Phase von BaTiO_3 . Für beide elektronenmikroskopischen Bilder wurden vier Bilder berechnet, das erste für die kubische Phase (C) und die drei anderen für die drei möglichen Verzerrungen der tetragonalen Phase (T1, T2 und T3). Die elastischen Konstanten der tetragonalen Phase und die piezoelektrischen Eigenschaften des tetragonalen BaTiO_3 wurden in der Rechnung berücksichtigt.

Abbildung 3.3.4: Teilversetzungen 'A' und 'B' und ein (100) Stapelfehler in BaTiO_3 . Wenn der Stapelfehler zum Strahl verkippt liegt, ist er entweder ausgelöscht oder er erscheint im π Kontrast, z.B. mit $g=(0\bar{1}1)$ in (a). In (b) liegt er parallel zum Strahl und ist mit Pfeilen markiert.

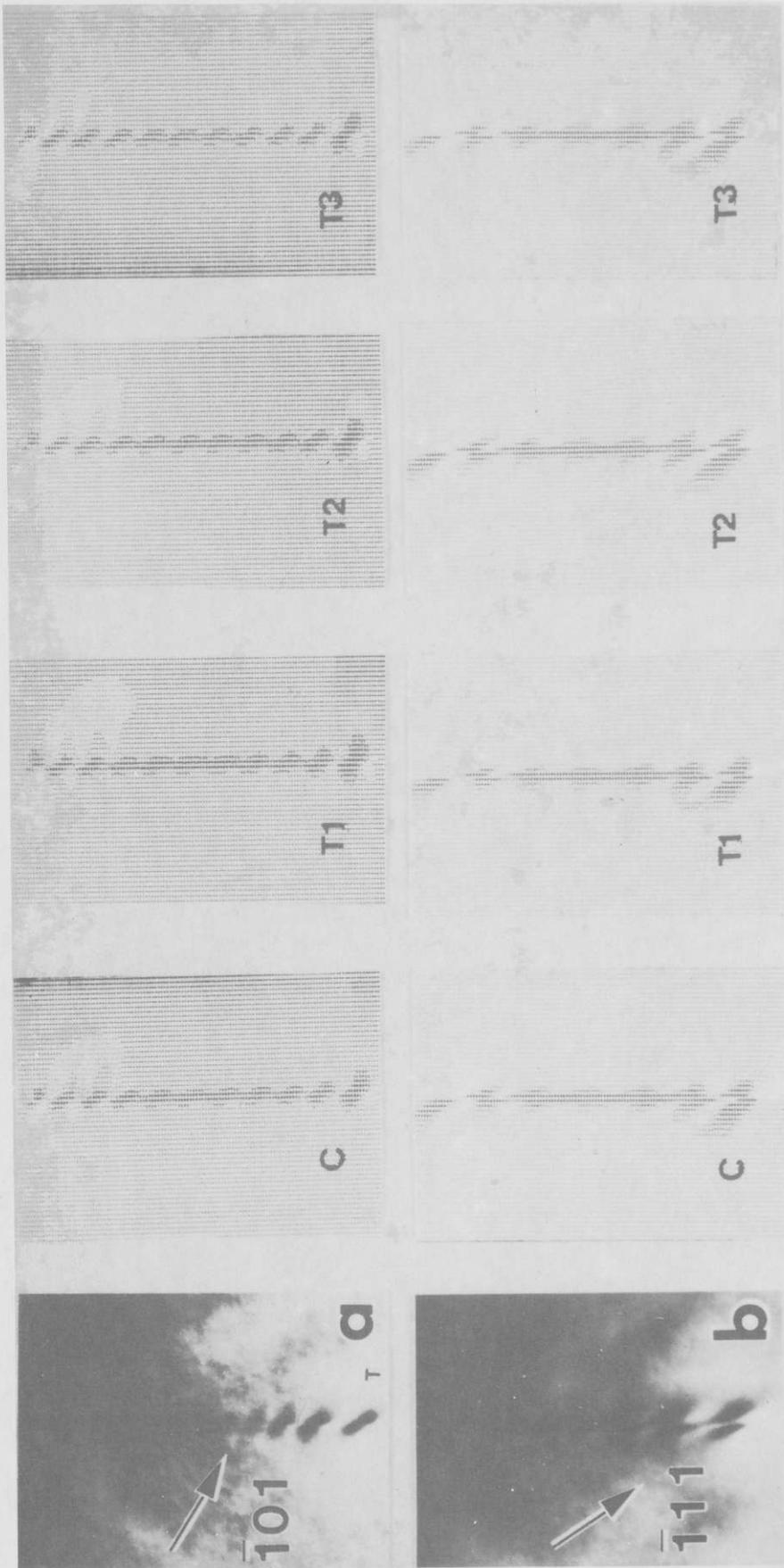
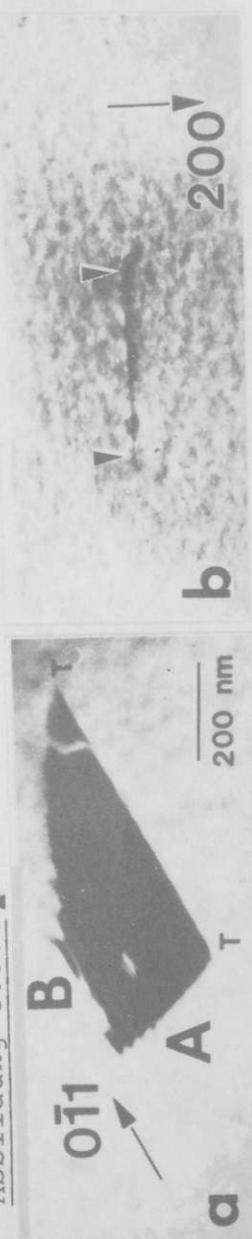
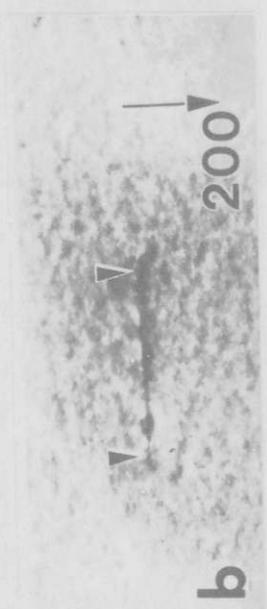


Abbildung 3.3.3 ▲



▼ Abbildung 3.3.4



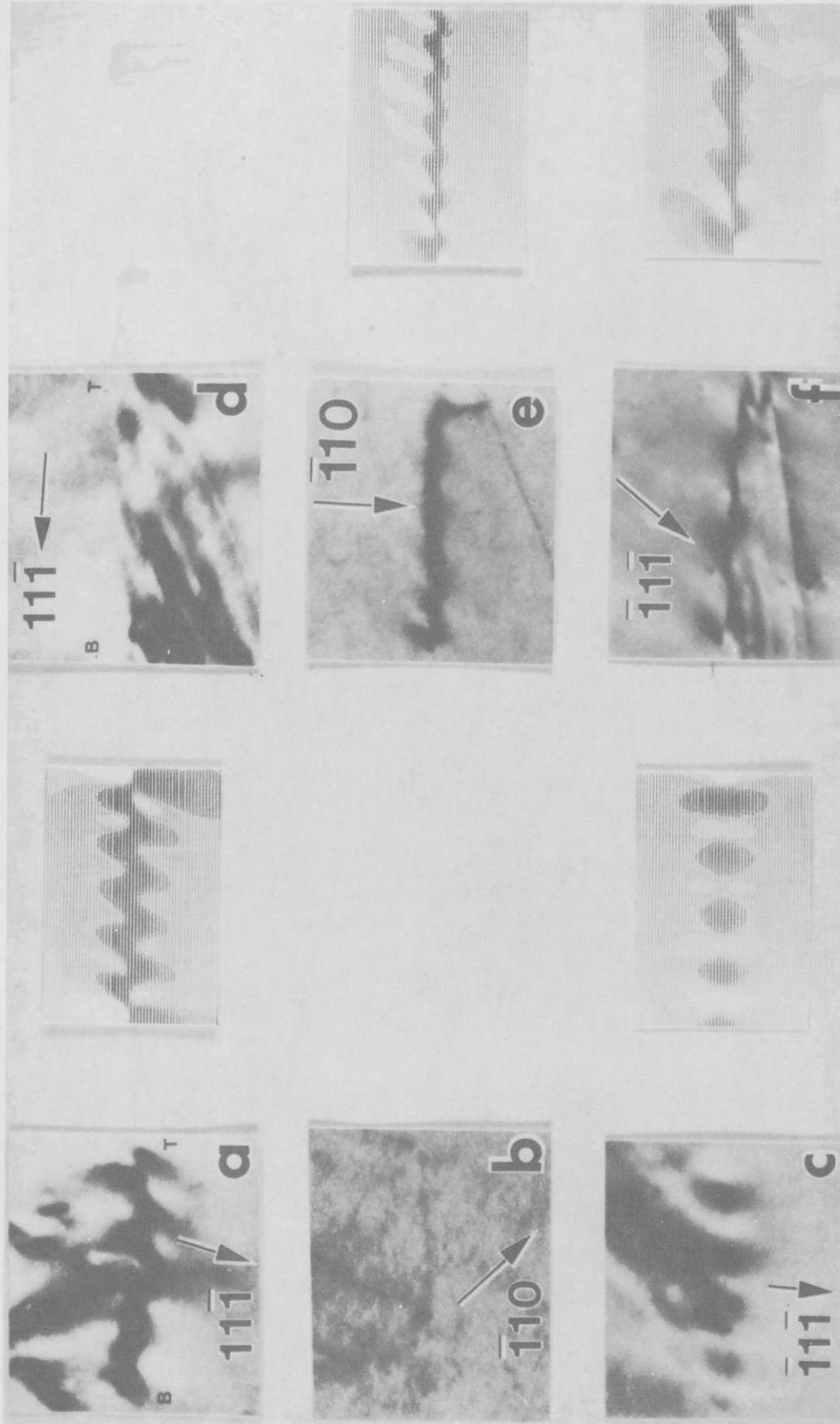


Abbildung 3.3.5: Der Kontrast der Teilversetzungen 'A' mit Burgersvektor $b=1/2[1\bar{1}0]$ und 'B' mit $b=1/2[110]$ wurde unter Zweistrahlbedingungen fotografiert und berechnet und ist in (a)-(c) und (d)-(f) dargestellt. Für die Bilder (b) und (d) ist $g \cdot b = 0$ und die Versetzungen sind ausgelöscht.

3.3.4 Diskussion

3.3.4.1 Vollversetzungen

Vollversetzungen mit $\langle 100 \rangle$ Burgersvektoren wurden sowohl in stöchiometrischem als auch in nicht stöchiometrischem BaTiO_3 beobachtet. Diese Burgersvektoren sind kürzeste Gittervektoren in dieser Struktur. Die am häufigsten auftretende Richtung des Linienvektors der Versetzung unterscheidet sich in den analysierten Materialien. In stöchiometrischen Material treten reine Kantenversetzungen auf - hingegen beobachtet man in nicht stöchiometrischem Material 72° Versetzungen. Die Versetzungsrichtung hängt von der Wärmebehandlung ab und es ist naheliegend, daß sich die Versetzungen in nicht stöchiometrischem Material durch Klettern aus der (001) Gleitebene herausbewegt haben. Was die treibende Kraft dieses Kletterprozesses ist, ist unklar.

Die Berücksichtigung der Eigenschaften der tetragonalen Phase gegenüber der kubischen Phase führt zu kaum merkbaren Veränderungen des Beugungscontrastes (Abbildung 3.3.3). Lokale Veränderungen der Probendicke und des Anregungsparameters w verändern den Kontrast stärker.

3.3.4.2 Teilversetzungen

Teilversetzungen und Stapelfehler wurden auf $\{100\}$ und $\{110\}$ Ebenen in Probe 3 gefunden. Versetzungen, die durch einfaches Gleiten aufgespalten sind, wurden nicht gefunden. Der Stapelfehler, der in Abbildung 3.3.4 gezeigt wird, hat einen $1/2[110]$ Verschiebungsvektor und wird durch Teilversetzungen berandet. Diese Konfiguration ist in Abbildung 3.3.6a dargestellt. Sie könnte bei der Aufspaltung einer Vollversetzung mit $[100]$ Burgersvektor durch kombiniertes Gleiten und Klettern entstanden sein. Die Schichtfolge entlang $[100]$ ist in Abbildung 3.3.6b dargestellt. In BaTiO_3 sind entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtung BaO und TiO_2 Ebenen äquidistant gestapelt.

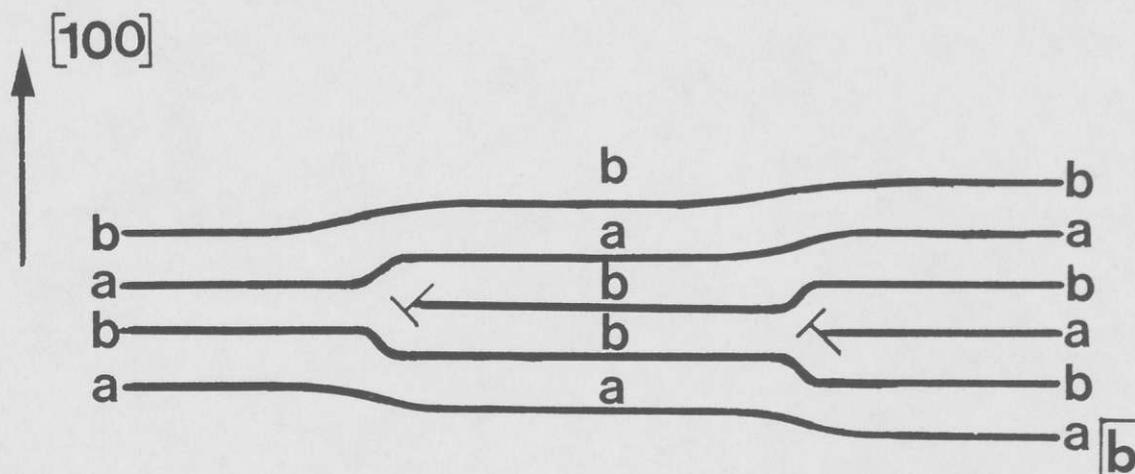
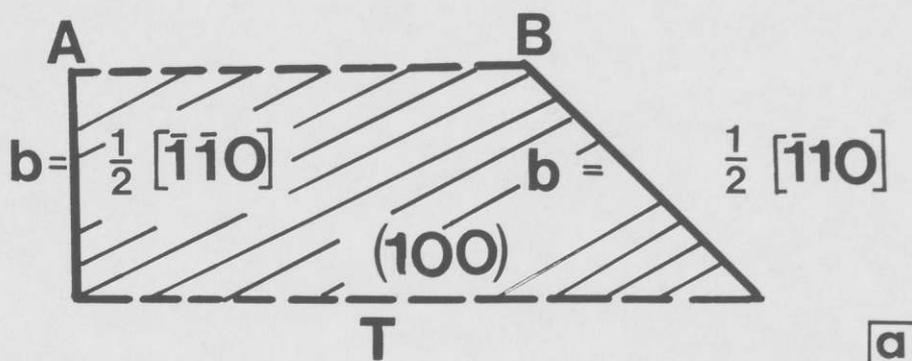


Abbildung 3.3.6: Ein Stapelfehler auf einer (100) Ebene in BaTiO_3 . In (a) ist der Stapelfehler schematisch dargestellt. Die Stapelfolge der (100) Ebenen in der Umgebung des Stapelfehlers wird in (b) gezeigt.

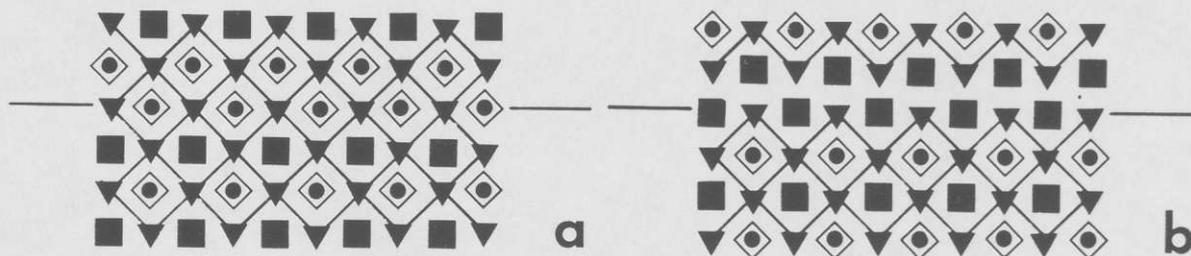


Abbildung 3.3.7: Ein Strukturmodell eines (100) Stapelfehlers in BaTiO_3 . Der Stapelfehler ist ein ausgedehnter chemischer Defekt und erzeugt entweder eine Doppellage TiO_2 (a) oder eine Doppellage BaO (b). Eine Doppellage TiO_2 bedingt die Koordination von TiO_6 Oktaedern über gemeinsame Kanten. Eine Doppellage BaO bedingt die Koordination von BaO_4 Polyedern über gemeinsame Kanten. Die TiO_6 Oktaeder sind gekennzeichnet.

Die $\{100\}$ Ebenen sind elektrostatisch neutral. In Abbildung 3.3.6b ist die Stapelfolge für einen (100) Stapelfehler mit einem $1/2[110]$ Verschiebungsvektor eingezeichnet. Die Komponente des Burgersvektors in der $[100]$ Richtung ist für beide Versetzungen gleich. Die Komponente des Burgersvektors in der (100) Ebene erhöht den Abstand der Atome mit gleicher Ladung an der Stapelfehlerebene um einen Faktor $\sqrt{2}$. Ein solcher Stapelfehler wirkt als aufgedehnter chemischer Defekt einer BaO oder TiO_2 Nichtstöchiometrie.

Vier mögliche Strukturmodelle sind für einen solchen Stapelfehler möglich. Nähert man sich dem Stapelfehler von rechts, so kann die Zahl der Ebenen entweder zu- oder abnehmen. Der Stapelfehler selbst kann entweder (i) aus einer Doppellage TiO_2 oder (ii) einer Doppellage BaO bestehen. Strukturmodelle für diese beiden Typen von Stapelfehlern sind in Abbildung 3.3.7 (a) und (b) dargestellt. Die Projektion der Stapelfehlerebene verläuft in horizontaler Richtung und ist eingezeichnet. Für den ersten Typ (a) sind die TiO_6 Oktaeder erhalten und sind über gemeinsame Kanten in der Stapelfehlerebene verbunden. Eine ähnliche Struktur - das Teilen einer gemeinsamen Kante - wird auch im Rutil beobachtet. Der zweite Typ (ii) besteht aus einer Doppellage von BaO und führt zum Teilen gemeinsamer Kanten der BaO_4 Pyramiden. Diese Pyramiden sind - wie auch die TiO_6 Oktaeder - in der perfekten Struktur über gemeinsame Ecken verbunden.

Diffusion von TiO_2 - oder BaO -Überschuß ist notwendig, um die Teilversetzungen, die den Stapelfehler begrenzen, zu bewegen. Durch kombiniertes Gleiten und Klettern könnte TiO_2 - oder BaO -Überschuß durch den Kristall transportiert werden und der Stapelfehler wirkt als Quelle oder Senke für BaO und TiO_2 Leerstellen.

Im Gegensatz zu Punktdefekten, die von einer Ladung begleitet sind, können Stapelfehler Nichtstöchiometrie aufnehmen und dabei elektrostatisch neutral bleiben.

3.4 Struktur des hexagonalen BaTiO₃

Die hexagonale Phase von BaTiO₃ bildet sich in Luft bei ca. 1460° C⁴⁸. Sie besitzt die Punktgruppensymmetrie 6/mmm und gehört der nicht symmorphen Raumgruppe Nr.194 an. Die Punktgruppe 6/mmm ist nicht Ober-(oder Untergruppe) von der Punktgruppe m3m, der die kubische Phase angehört. Der Phasenübergang hexagonal/kubisch ist deshalb - im Gegensatz zum Phasenübergang kubisch/tetragonal - nicht als symmetriereduzierend oder -erweiternd klassifizierbar.

Die hexagonale Phase besteht aus TiO₆ Oktaedern, die über gemeinsame Ecken und Flächen verbunden sind. Den in der kubischen Phase auftretenden (111) Ebenen entsprechen in der hexagonalen Phase dichtgepackte (001) Ebenen gleicher chemischer Zusammensetzung jedoch unterschiedlicher Stapelfolge. Die Stapelfolge entlang [001] lautet ABCACB.

Die Atompositionen in der hexagonalen Einheitszelle⁵² sind in Tabelle 3.4.1 angegeben. Für die Debye-Waller Faktoren lagen in der Literatur keine Werte vor. Für die atomaren Streuamplituden wurden dieselben Werte wie in der kubischen Phase verwendet (Kapitel 3.1). Die kinematischen Extinktionslängen für die Elektronenbeugung wurden auf gleiche Weise wie jene der kubischen Phase berechnet und sind in Tabelle 3.4.2 angegeben.

Tabelle 3.4.1: Die Atompositionen für die hexagonale Phase von BaTiO_3 . Die Koordinaten beziehen sich auf die die Einheitszelle aufspannenden Gittervektoren.

Atom	x	y	z
Ba	0	0	0
	0	0	1/2
	1/3	2/3	0.847
	2/3	1/3	0.653
	2/3	1/3	0.347
	1/3	2/3	0.153
Ti	0	0	1/4
	0	0	3/4
	1/3	2/3	0.595
	2/3	1/3	0.905
	2/3	1/3	0.095
	1/3	2/3	0.405
O	0.522	0.044	0
	0.956	0.478	0
	0.522	0.478	0
	0.478	0.956	0.5
	0.044	0.522	0.5
	0.478	0.522	0.5
	0.836	0.672	0.826
	0.328	0.164	0.826
	0.836	0.164	0.826
	0.164	0.328	0.674
	0.672	0.836	0.674
	0.164	0.836	0.674
	0.164	0.328	0.326
	0.672	0.836	0.326
	0.164	0.836	0.326
	0.836	0.672	0.174
0.328	0.164	0.174	
0.836	0.164	0.174	

Tabelle 3.4.2: Die kinematischen Extinktionslängen und Phasen der Strukturformfaktoren für einige wichtige Reflexe im hexagonalen BaTiO_3 für 200 kV. Ein Bariumatom einer A-Ebene ist am Ursprung angenommen.

Reflex	Extinktionslänge [Å]	Phase [°]
(001)	∞	-
(006)	875	0
(100)	72514	0
(300)	1050	0
(110)	575	0
(103)	1586	-90
(104)	966	0

3.5 Versetzungen und (001) Stapelfehler in hexagonalem BaTiO₃

3.5.1 Einleitung

BaTiO₃ liegt bei Raumtemperatur in der kubisch/tetragonalen Phase vor. Bei 1460° C in Luft findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt, in dem sich BaTiO₃ von der kubischen in die hexagonale Phase umwandelt⁷. Die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung stattfindet, wird durch Sauerstoffleerstellen herabgesetzt, die in reduzierender Atmosphäre gebildet werden. In einer Wasserstoffatmosphäre wandelt sich BaTiO₃ bereits bei 1330° C in die hexagonale Phase um⁷.

Die Gitterkonstanten dieser Phase sind $a \approx 5.72 \text{ \AA}$ und $c \approx 13.96 \text{ \AA}$ und hängen von der Sauerstoffstöchiometrie ab^{6,3}. Die Struktur des hexagonalen BaTiO₃ wurde durch Röntgenbeugung untersucht^{5,2}. TiO₆ Oktaeder teilen gemeinsame Ecken wie in der kubischen Phase und zusätzlich gemeinsame Flächen. Die Einheitszelle enthält sechs Formeleinheiten BaTiO₃ (Abbildung 3.5.1). Die Dichte des hexagonalen BaTiO₃ ist ungefähr 5.80 g/cm³ und ist geringer als jene der kubischen Phase, die ca. 6.1 g/cm³ beträgt⁷. Dieser Unterschied wird durch die Abweichung der tatsächlichen hexagonalen Gitterkonstanten a_{hex} und c_{hex} von den Werten $\sqrt{2} \cdot a$ und $2 \cdot \sqrt{3} \cdot a$ (a ist die kubische Gitterkonstante) verursacht.

BaTiO₃ ist ein seltenes und interessantes Beispiel für Materialien, für die beide polymorphen Phasen ferroelektrisches Verhalten zeigen. Unterhalb von 74° C ist hexagonales BaTiO₃ ferroelektrisch und besitzt eine spontane Polarisation parallel zur hexagonalen c -Achse⁶. Die dielektrische Konstante parallel zur c -Achse zeigt am Phasenumwandlungspunkt ein Curie-Weiß Verhalten.

In jüngster Zeit wurde ein Material mit gleicher Struktur aber unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung mit einem supraleitenden Übergang bei 107° K gefunden^{6,4}.

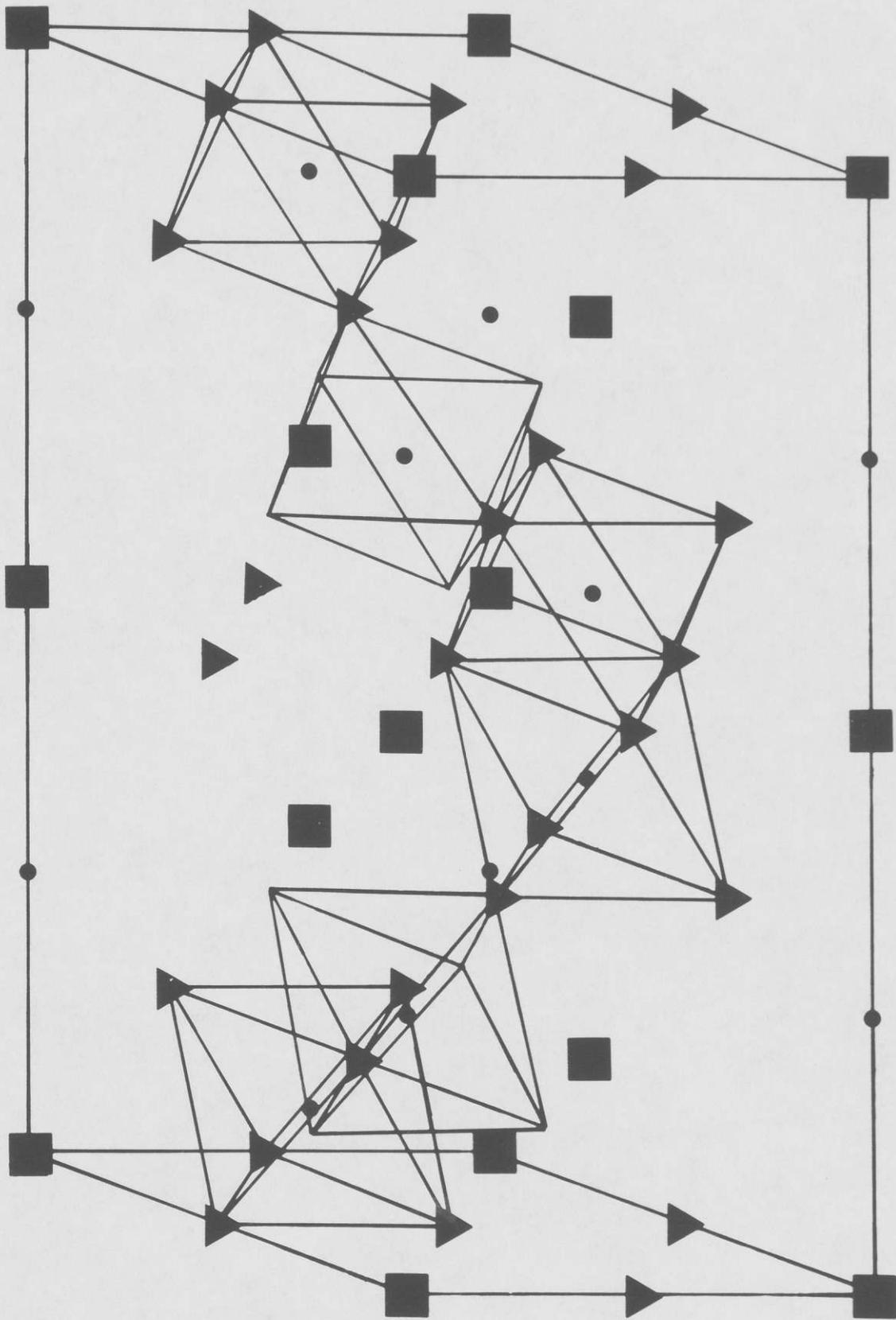


Abbildung 3.5.1: Eine Einheitszelle des hexagonalen BaTiO₃. Die TiO₆ Oktaeder sind über gemeinsame Ecken und gemeinsame Flächen verbunden.

3.5.2 Materialherstellung

Verpreßte Scheiben aus kubischem BaTiO_3 wurden an Luft bei 1400°C gesintert. Danach wurden diese Proben bei 1400°C drei Stunden in Formiergas ($p_{\text{O}_2}=10^{-20}$ bar) reduziert. In einer solchen Atmosphäre bildet sich die hexagonale Phase bei ca. 1330°C^1 . Das Material wurde mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt und hexagonales BaTiO_3 wird als metastabile Phase erhalten. Röntgenbeugung zeigte, daß das Material bei Raumtemperatur hexagonal war. Nach der Reduktion waren die Scheiben wegen des Sauerstoffdefizits schwarz .

3.5.3 Ergebnisse

Körner mit einem Korndurchmesser von einem $1\mu\text{m}$ werden im Gefüge der hexagonalen BaTiO_3 -Keramik gefunden. Poren und Körner einer Zweitphase werden innerhalb der Körner gefunden. Hexagonales BaTiO_3 kann mittels Elektronenbeugung wegen der größeren Einheitszelle leicht von der polymorphen kubischen Phase unterschieden werden. $[100]$ und $[210]$ Beugungsbilder werden in Abbildung 3.5.2 dargestellt. Niedrig indizierte Reflexe, die für die hexagonale und die kubische Phase näherungsweise zusammenfallen, sind mit Pfeilen markiert. Im hexagonalen $[100]$ Pol fallen die kubischen (001) , (110) , (111) und (112) Reflexe mit den hexagonalen $(0\bar{1}2)$, (014) , (006) und (030) Reflexen zusammen. Die (001) Reflexe sind kinematisch für ungerades l verboten und werden im $[100]$ Pol über Umweganregung angeregt. Im $[210]$ Pol fallen die kubischen (110) und (111) Reflexe mit den hexagonalen $(\bar{1}20)$ und (006) Reflexen zusammen.

Die dominierende Störung sind in diesem Material Versetzungen und Stapelfehler in der Basalebene. Die Stapelfehler sind über das ganze Korn ausgedehnt, das sind einige hundert μm . Verglichen mit kubischer BaTiO_3 -Keramik, die mit gleicher Wärmebehandlung in Luft gesintert wurde, ist die Versetzungs- und Stapelfehlerdichte um Größenordnungen höher.

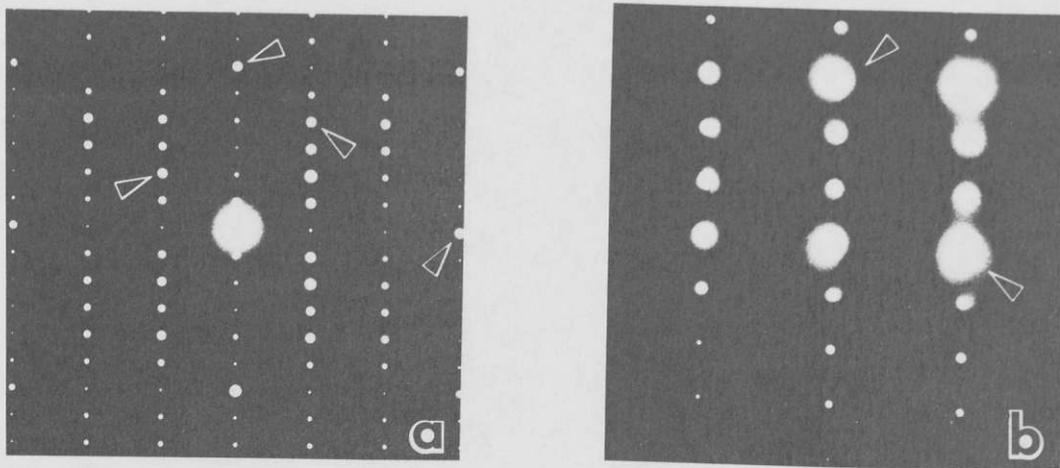


Abbildung 3.5.2: Beugungsbilder der hexagonalen Phase von BaTiO_3 . Pfeile kennzeichnen niedrigindizierte Reflexe im $[100]$ Pol (a) und im $[210]$ Pol (b). Diese Reflexe fallen näherungsweise für die kubische und die hexagonale Phase zusammen.

Die Basalebene ist die einzige kristallographische Ebene, auf der Stapelfehler beobachtet werden. Voll- und Teilversetzungen, die ungefähr $1\mu\text{m}$ zueinander entfernt liegen, werden in der Stapelfehlerebene gefunden und sind in Abbildung 3.5.3 mit einem Reflex normal zur Basalebene abgebildet. Einige Vollversetzungen haben Versetzungsrichtungen, die eine Komponente normal zur Basalebene besitzen. Dies zeigt, daß die Versetzungen während der Wärmebehandlung geklettert sind und daß gleichzeitige Diffusion von Barium, Titan und Sauerstoff erfolgt ist. Alle Versetzungen werden mit $g \cdot b = 0$ abgebildet und die Burgersvektoren liegen in der Basalebene. Der beobachtete Kontrast ist symmetrisch bezüglich der Versetzungslinie und wird als 'symmetry along line' (SAL)-Kontrast bezeichnet⁶⁵.

Dieselbe Probenstelle wurde mit einem Reflex fotografiert, der in der Basalebene liegt (Abbildung 3.5.4). Für die Vollversetzung 'A' ist $g \cdot b = 0$ und der Burgersvektor ist $b = [100]$ ein kürzester Gittervektor. Für die Versetzung 'B' ist $g \cdot b = 3$ und sie hat den Burgersvektor $b = [110]$. Die zwei Stapelfehler sind zum Strahl verkippt und ausgelöscht. Die Versetzungen D_1 und D_5 liegen in der Stapelfehlerebene. D_1 und D_3 sind Vollversetzungen und haben Burgersvektoren $b = [010]$. Sie sind möglicherweise geringfügig aufgespalten. Versetzungen D_2 , D_4 und D_5 sind Shockley Teilversetzungen, die Burgersvektoren $b = 1/3[\bar{1}10]$ und $b = 1/3[120]$ haben.

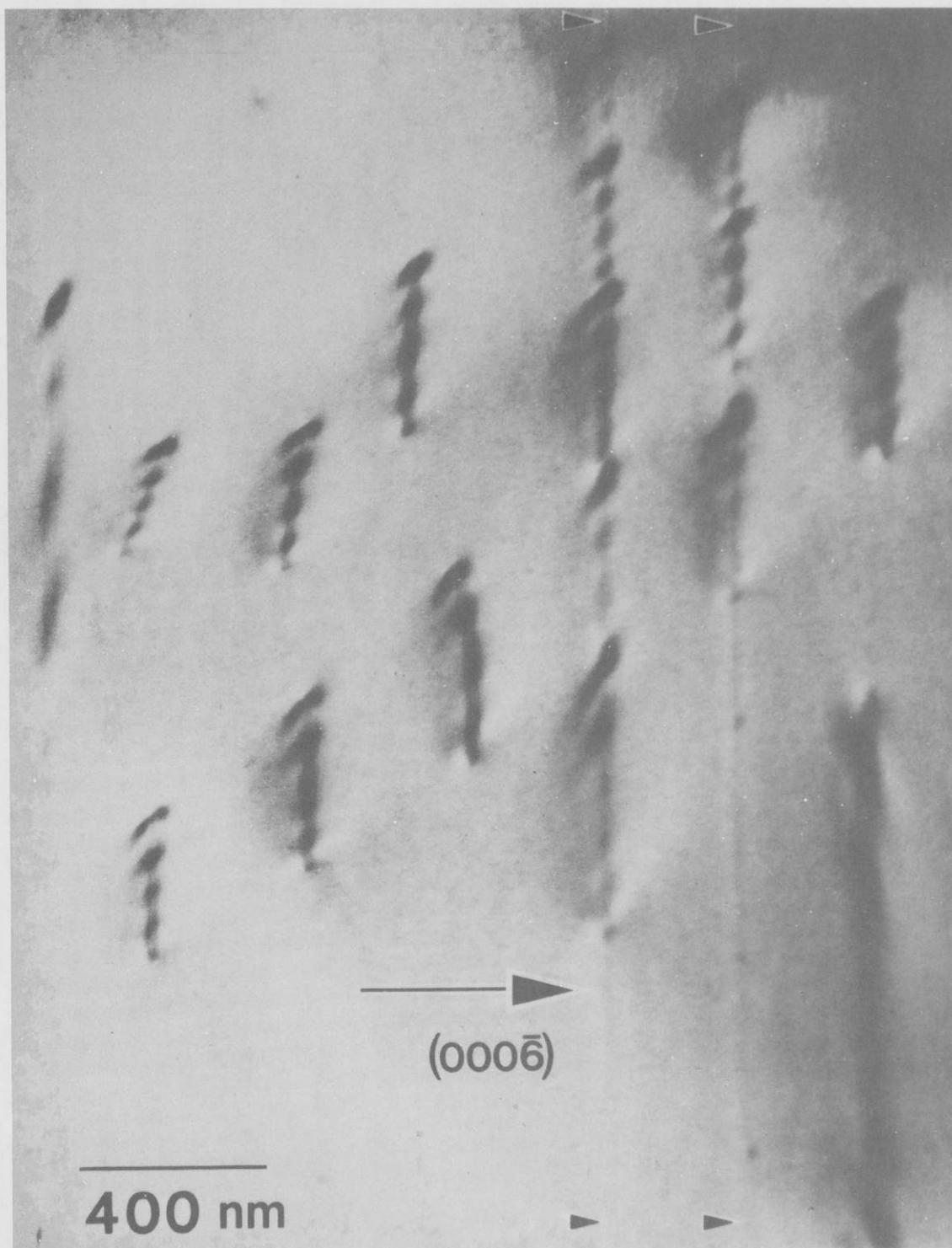


Abbildung 3.5.3: Voll- und Teilversetzungen und Stapelfehler, die durch Pfeile gekennzeichnet sind, sind mit einem Reflex normal zur Basalebene abgebildet. Die Versetzungen zeigen $g \cdot b = 0$ Kontrast und die Stapelfehler liegen parallel zum Strahl. Einige Versetzungen haben Linienvektoren mit einer Komponente normal zur Basalebene. Sie sind aus der Gleitebene herausgeklettert.

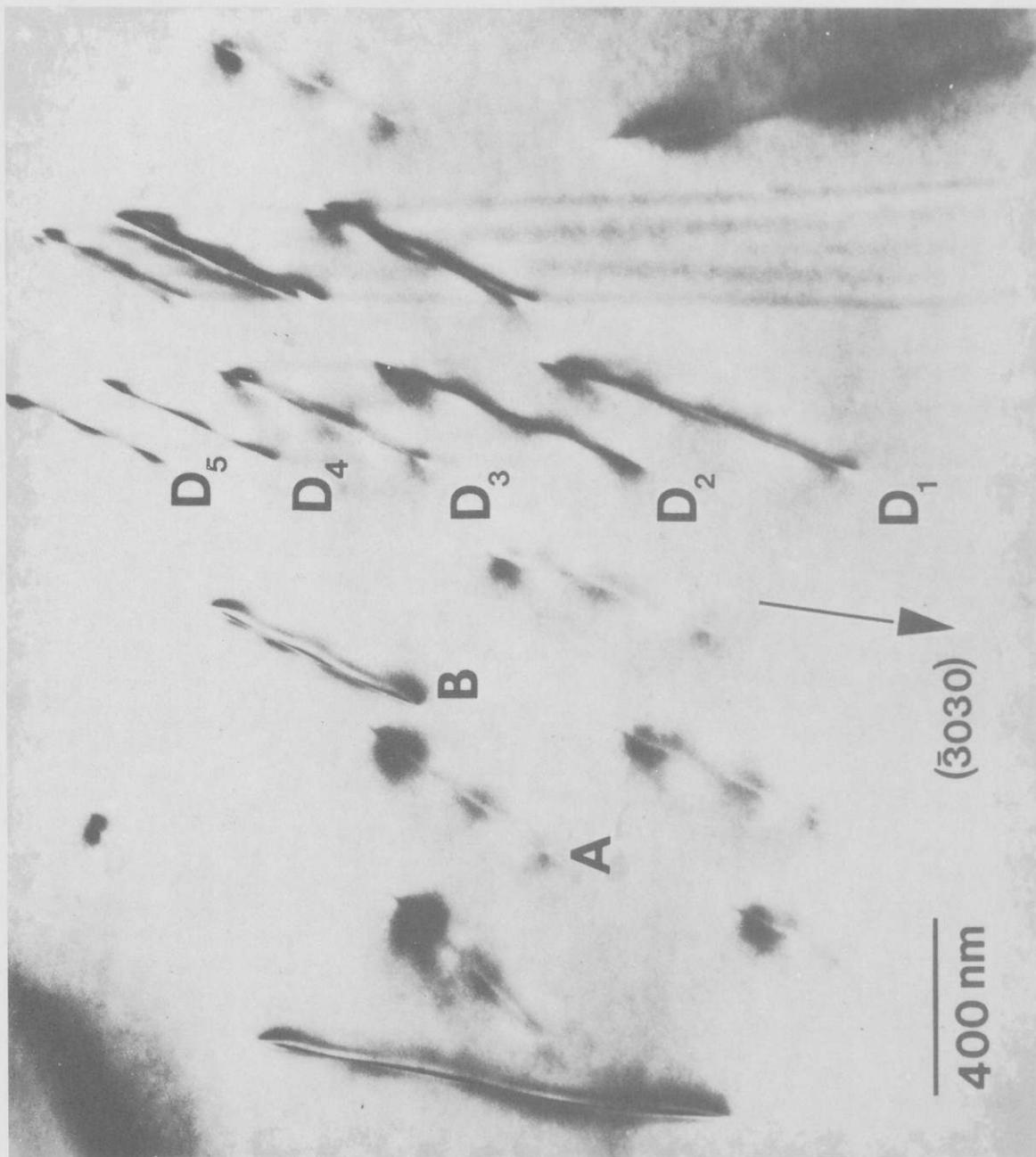


Abbildung 3.5.4: Dieselbe Probenstelle wie in 3.5.3 wird hier mit einem Reflex in der Basalebene abgebildet. Die Vollversetzung in 'A' ist mit $g \cdot b = 0$ abgebildet und die Versetzung in 'B' mit $g \cdot b = 3$. Die Stapelfehler, die jetzt verkippt zum Strahl stehen, sind ausgelöscht. Die Versetzungen D_1 bis D_5 liegen in der Stapelfehlebene.

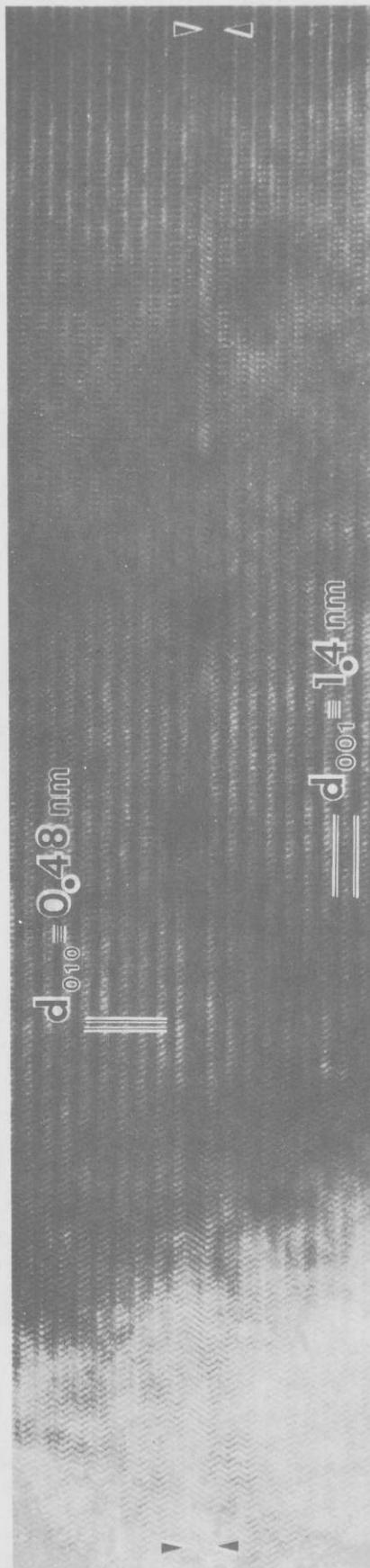


Abbildung 3.5.5: Ein intrinsischer Stapelfehler mit Verschiebungsvektor $R=1/3[1\bar{1}1]$ ist in Hochauflösung fotografiert. Die Strahlrichtung ist parallel zur $[100]$ Zonenachse und ein gekreuzter (001) und (010) Netzebenen-Streifenkontrast wird beobachtet. Eine Linie weißer Punkte fehlt an der Stapelfehlerebene, die durch Pfeile markiert ist. Die Komponente des Verschiebungsvektors normal zur Stapelfehlerebene beträgt $1/3.c$.

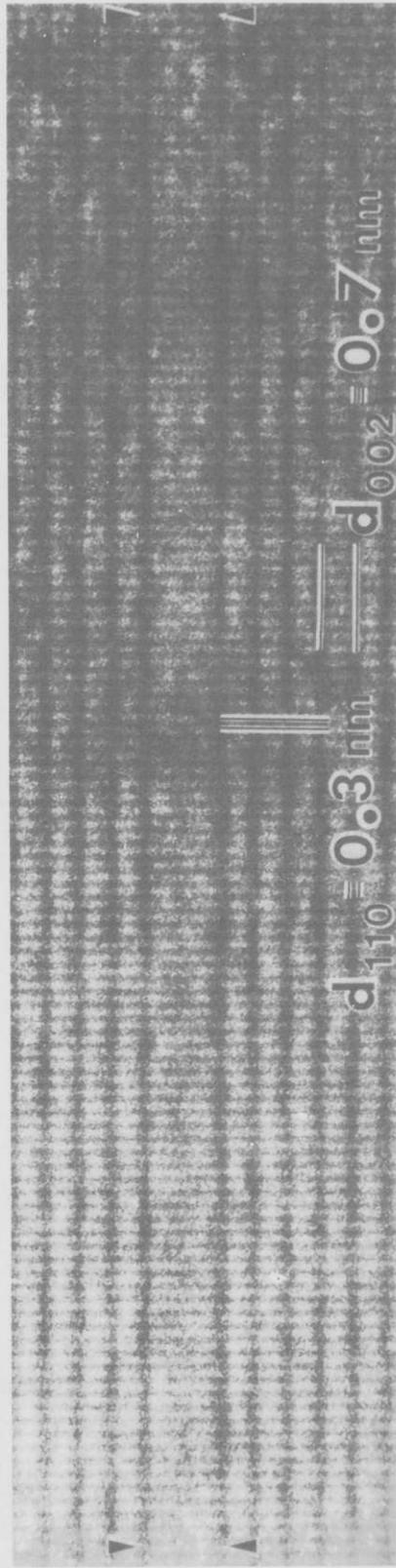


Abbildung 3.5.6: Derselbe Stapelfehler wie in 3.5.5 wurde in der $[1\bar{1}0]$ Zonenachse fotografiert. Die (110) Ebenen laufen über den Stapelfehler ohne verschoben zu werden. Die (001) Reflexe mit ungeradem l sind in diesem Pol auch dynamisch nicht angeregt. Von dem (002) Netzebenen-Streifenkontrast kann die Komponente des Verschiebungsvektors normal zur Stapelfehlerebene, die $1/3.c$ beträgt, nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Verschiebungsvektoren der Stapelfehler sind $1/3[1\bar{1}1]$ und $1/3[\bar{1}11]$ und wurden durch Beugungskontrastanalyse bestimmt. Sie wurden aber auch in Hochauflösung untersucht. Im $[100]$ Pol, Abbildung 3.5.5, werden die (001) und (010) Netzebenen abgebildet. Durch den intrinsischen Stapelfehler fehlt an der Stapelfehlerebene eine Linie weißer Punkte. (010) Netzebenen laufen nicht über den Stapelfehler hinweg, sondern werden um $1/3$ des Netzebenenabstandes verschoben, wenn sie die gestörte Ebene überqueren. Das zeigt die Komponente des Stapelfehlers in diese Richtung an.

Im $[1\bar{1}0]$ Pol (Abbildung 3.5.6) werden (002) und (110) Netzebenenstreifen abgebildet. Im $[1\bar{1}0]$ Pol sind (001) Reflexe mit ungeradem l , die kinematisch verboten sind, auch dynamisch nicht angeregt. An der Stapelfehlerebene fehlen zwei schwarze Linien, die parallel zu den (002) Streifen stehen. Von solchen Bildern alleine ist es nicht möglich, zwischen einem intrinsischen Fehler mit einer Verschiebungskomponente parallel zu $[001]$ von $1/3.c$ und einem extrinsischen Fehler mit einer Komponente von $1/6.c$ zu unterscheiden. Die Ergebnisse, die von den Hochauflösungsbildern 3.5.5 und 3.5.6 erhalten wurden, bestätigen die Ergebnisse der Beugungskontrastanalyse. Sie zeigten, daß $1/3[1\bar{1}1]$ die Verschiebungsvektoren der Stapelfehler auf der Basalebene in hexagonalem BaTiO_3 darstellen.

3.5.4 Diskussion

3.5.4.1 Die Struktur des hexagonalen BaTiO_3

Die Stapelfolge von hexagonalem BaTiO_3 entlang der $[001]$ Richtung lautet ABCACB⁵². In der kubischen Phase lautet die Stapelfolge ABC. Die hexagonalen (001) Ebenen und die kubischen (111) Ebenen sind ein Beispiel für Ebenen, die dieselbe atomare Koordination und chemische Zusammensetzung innerhalb der Schichten haben. Durch die unterschiedliche Stapelfolge werden

die TiO_6 Oktaeder im hexagonalen BaTiO_3 über gemeinsame Flächen und Ecken verbunden, im kubischen BaTiO_3 hingegen ausschließlich über gemeinsame Ecken. Abbildung 3.5.1 zeigt eine Einheitszelle des hexagonalen BaTiO_3 . In der Mitte befindet sich eine Ti_2O_9 Struktur, die durch zwei TiO_6 Oktaeder gebildet wird, die über eine gemeinsame Fläche verbunden sind.

3.5.4.2 Beugungskontrastsimulation von Voll- und Teilversetzungen

Der Kontrast der Vollversetzungen 'A' und 'B' und der der Shockley Teilversetzungen D_4 und D_5 (Abbildung 3.5.4) wurde für Zweistrahlbedingungen simuliert. Für die Reflexe $g=(006)$ und $g=(030)$ sind stets mehr als nur ein Reflex der systematischen Reihe stärker angeregt. Unter solchen Bedingungen kann der Kontrast befriedigend reproduziert werden, auch wenn nur zwei Blochwellen in der Rechnung berücksichtigt werden. Abbildung 3.5.7a zeigt die Ergebnisse für die Versetzung 'A', die einen Burgersvektor $b=[100]$ hat. In Abbildung 3.5.7b sind die Ergebnisse für die Versetzung 'B' mit Burgersvektor $b=[110]$ dargestellt. In Abbildung 3.5.8 wird der Kontrast der Shockley Teilversetzungen D_4 und D_5 mit Burgersvektoren $b_4=1/3[120]$ und $b_5=1/3[\bar{1}10]$ für verschiedene, nicht koplanare Reflexe gezeigt.

Werte für die elastischen Konstanten dieses Materials gibt es in der Literatur nicht. Der elastische Tensor der kubischen Phase⁵⁹ wurde so transformiert, daß die drei mit dem Raum verbundenen Achsen parallel zu den kubischen $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ und

Abbildung 3.5.8: Bilder und computersimulierte Bilder für die Shockley Teilversetzungen D_4 und D_5 . Die Burgersvektoren sind $b_4=1/3[120]$ und $b_5=1/3[\bar{1}10]$. Die Versetzungslinien sind parallel zu $[100]$. Die Versetzung D_4 ist mit $g.b = -1, -2/3$ und $-1/3$ in den Bildern (a)-(c) abgebildet. Für die Versetzung D_5 ist $g.b = 1, -2/3$ und $-1/3$. Der intrinsische Stapelfehler zwischen D_4 und D_5 hat einen $R=1/3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Verschiebungsvektor. Der andere, verbleibende Stapelfehler hat einen $R=1/3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ Verschiebungsvektor.

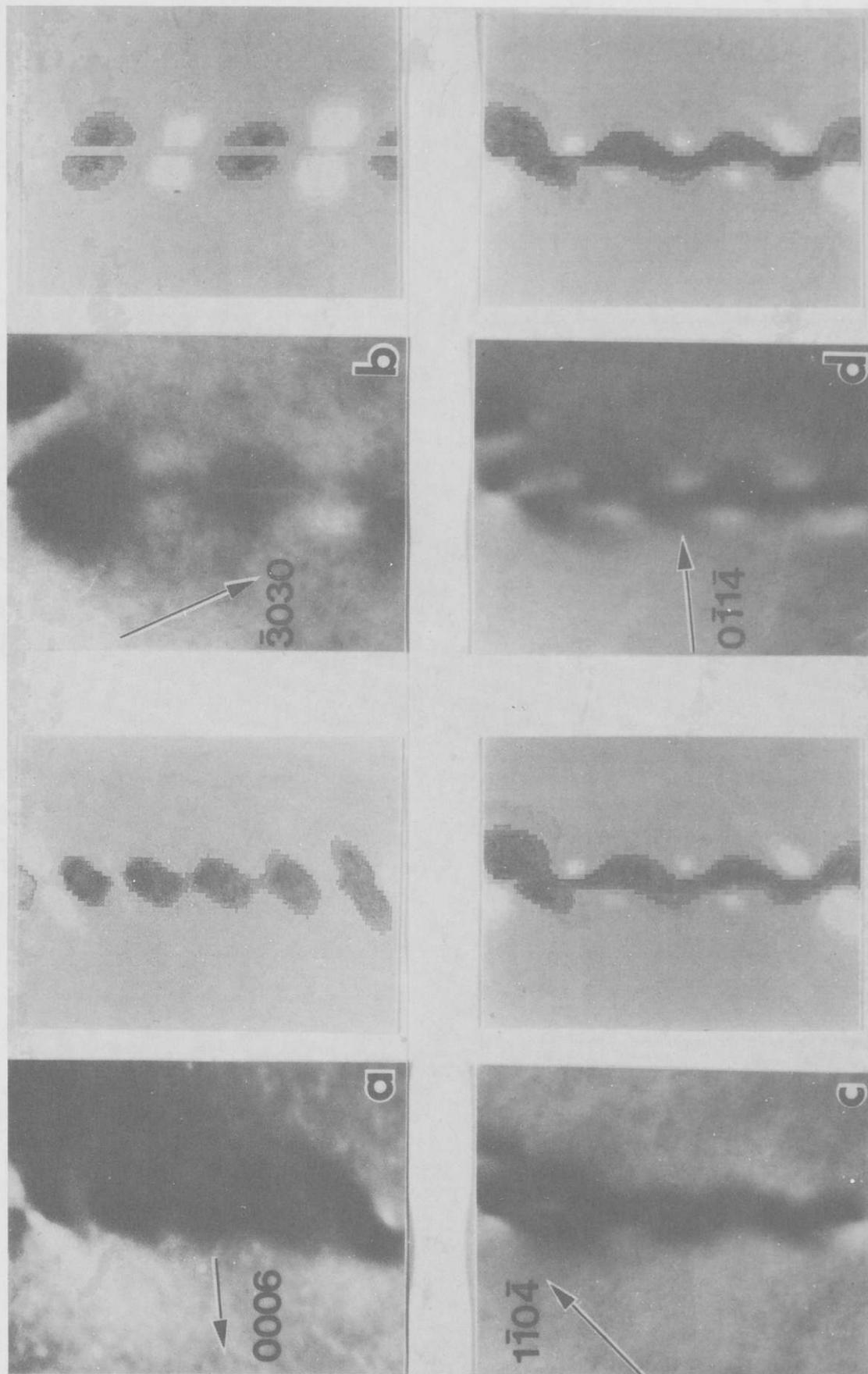


Abbildung 3.5.7a: Bilder und computersimulierte Bilder einer Vollversetzung mit Burgersvektor $b=[010]$ und Linienvektor $u=[100]$. In (a) und (b) ist $g \cdot b=0$ und in (c) und (d) ist $g \cdot b=-1$.

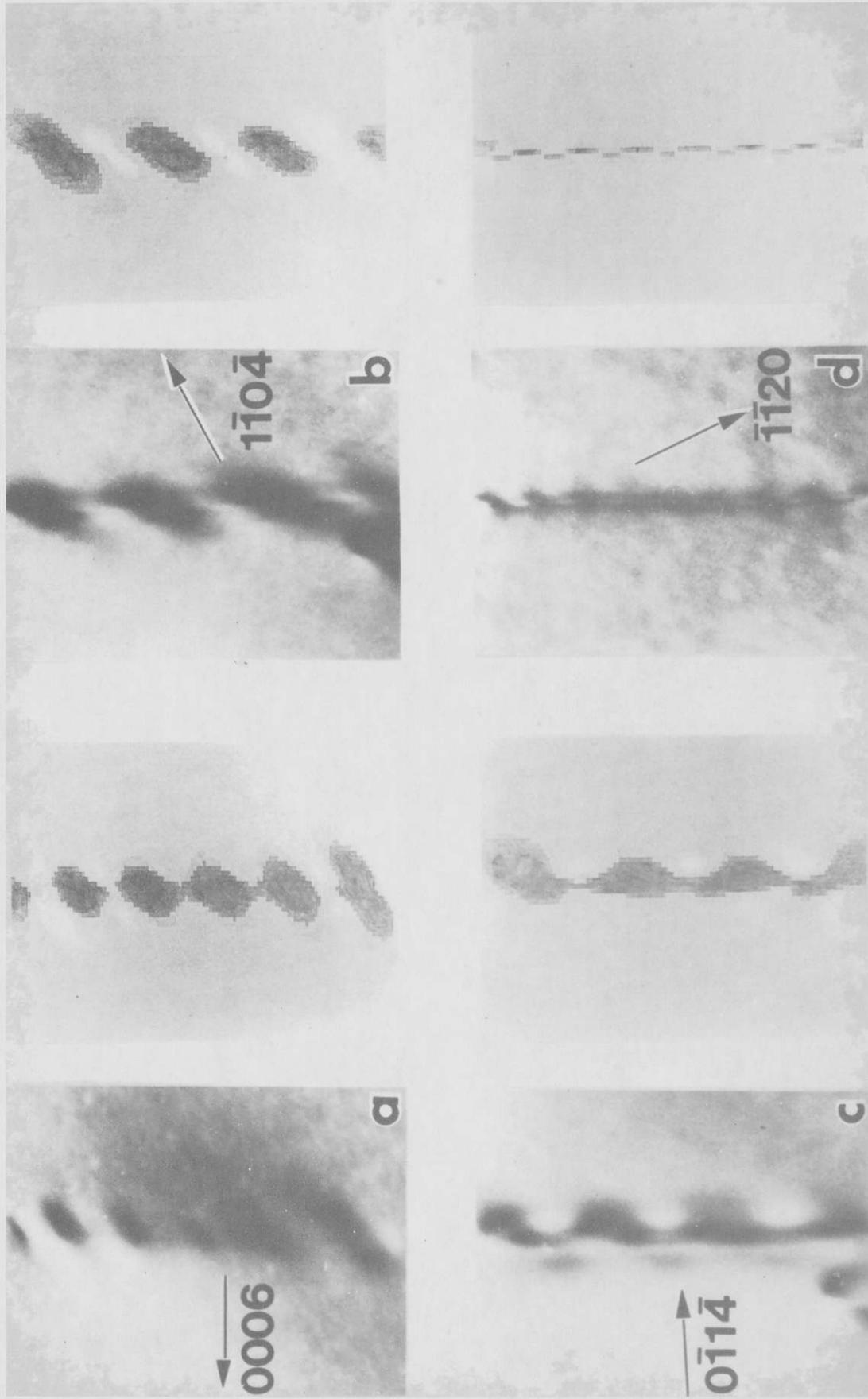


Abbildung 3.5.7b: Bilder und computersimulierte Bilder einer Vollversetzung mit Burgersvektor $b=[110]$ und Linienvektor $u=[100]$. In (a) und (b) ist $g \cdot b=0$ in (c) -1 und in (d) -2 .

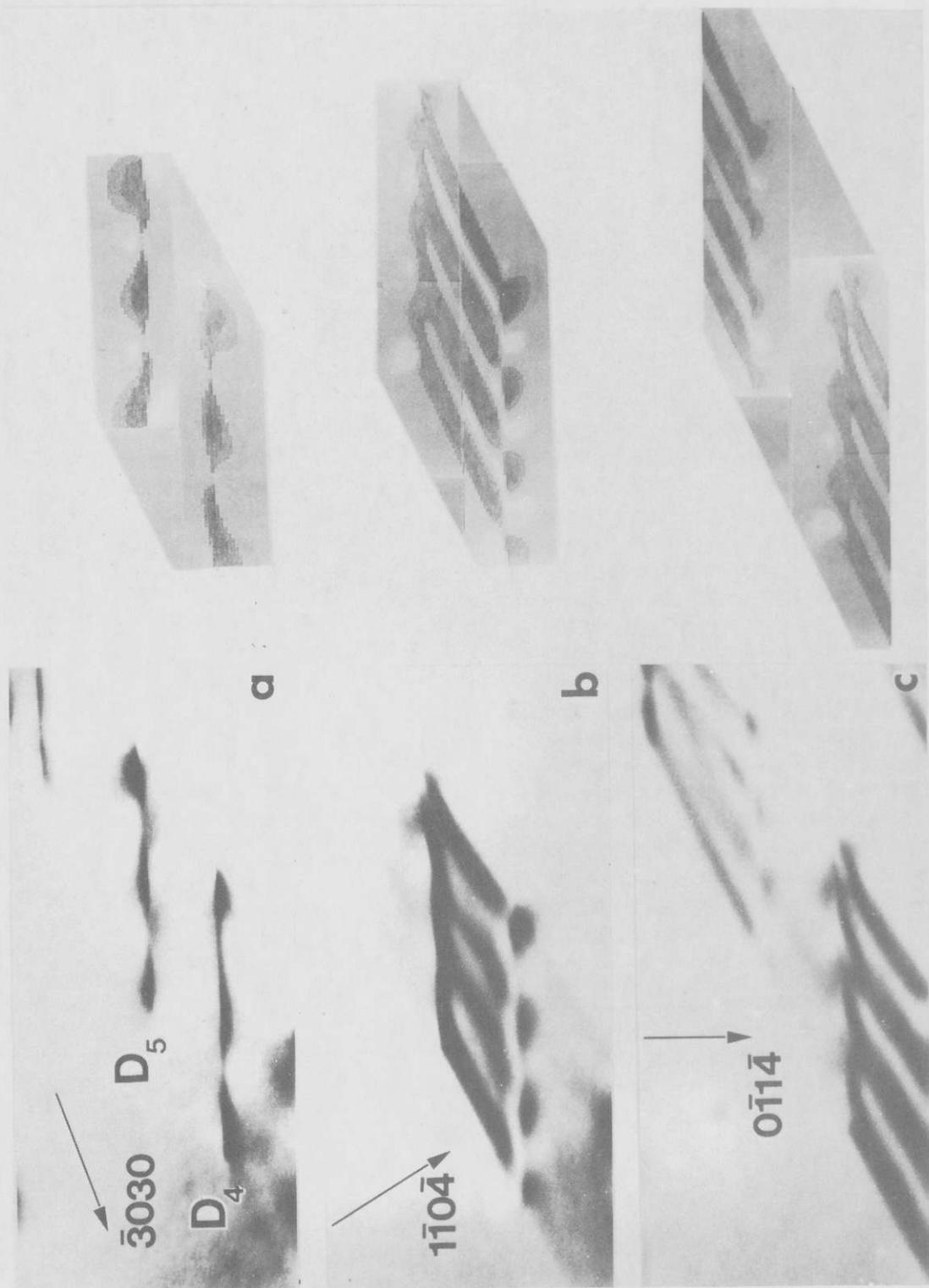


Abbildung 3.5.8

[111] Richtungen liegen. Als elastische Konstanten für das hexagonale BaTiO₃ wurden die Komponenten dieses Tensors als Näherungswerte verwendet:

$$c_{11} = 23.6, c_{12} = 6.11, c_{13} = 4.02, c_{44} = 6.64 \quad [10^{10} \text{ N/m}^2]$$

3.5.4.3 Stapelfehler im hexagonalen BaTiO₃

Stapelfehler werden auf der dichtgepackten Basalebene gefunden. Der Verschiebungsvektor der Stapelfehler wurde durch Beugungskontrast bestimmt und ist vom Typ $R=1/3\langle 1\bar{1}1 \rangle$. Der Verschiebungsvektor hat eine Komponente parallel zur Basalebene, $1/3\langle 1\bar{1}0 \rangle$, und eine Komponente normal zur Basalebene, $+1/3\langle 001 \rangle$. Sowohl intrinsische als auch extrinsische Stapelfehler wurden mit diesen Verschiebungsvektoren gefunden. Die Resultate der Beugungskontrastanalysen wurden durch Hochauflösung bestätigt. In den Abbildungen 3.5.5 und 3.5.6 wird der Stapelfehler mit Strahlrichtungen parallel zur [100] und $[1\bar{1}0]$ Richtung abgebildet. (010) Netzebenenstreifen werden beim Übergang über den Stapelfehler verschoben. Die Projektion des Verschiebungsvektors in Richtung [120] beträgt $1/3$ des Netzebenenabstandes. Im $[1\bar{1}0]$ Pol laufen die Netzebenenstreifen über den Stapelfehler ohne verschoben zu werden. Die Komponente des Verschiebungsvektors normal zur Basalebene ist $1/3.c$ und wurde in Abbildung 3.5.5 bestimmt.

Für gewisse Dicken und Defokuswerte wird ein 'Fischgrätenmuster' in ungestörten Bereichen der Folie beobachtet, z.B. in Abbildung 3.5.5. So ein Muster besitzt auch das Potential der Struktur, wenn es entlang der [100] Richtung projiziert wird (Abbildung 3.5.9).

3.5.4.4 Aufspaltungsmechanismus für Vollversetzungen im hexagonalen BaTiO₃

Shockley Teilversetzungen werden häufig in (001) Stapelfehler-

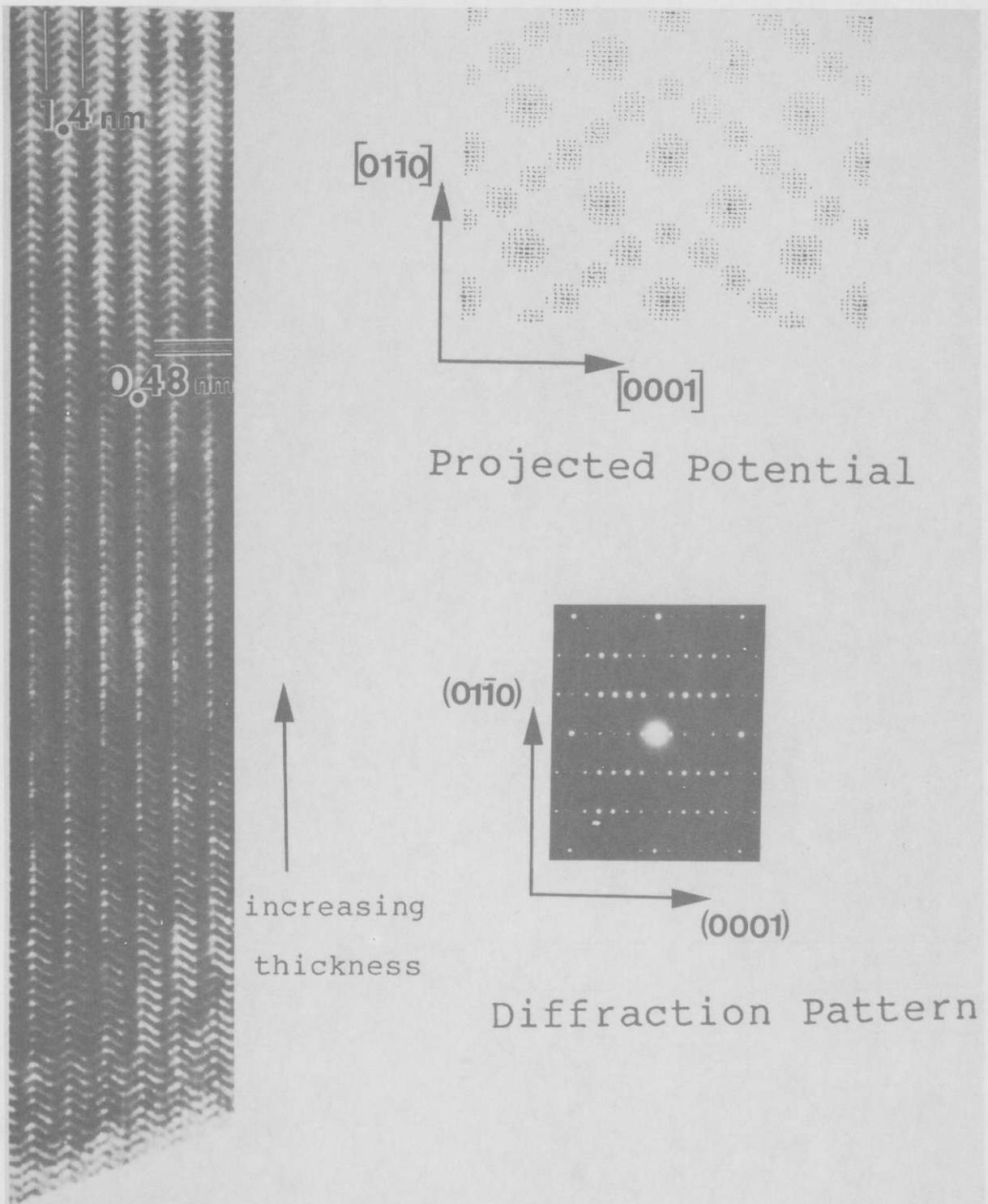
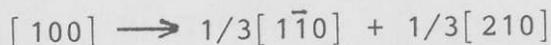


Abbildung 3.5.9: Das Kristallpotential des hexagonalen BaTiO_3 projiziert entlang der $[100]$ Richtung. Die größeren Kreise entsprechen den Ba-O Säulen und die kleineren Kreise den Ti-O Säulen.

ebenen gefunden. Sie trennen benachbarte Stapelfehler mit $1/3[1\bar{1}1]$ und $1/3[\bar{1}11]$ Verschiebungsvektoren. Die Shockley Teilversetzungen entstehen durch die Aufspaltung von Vollversetzungen mit Burgersvektoren $b=[100]$ entsprechend der Reaktion



Betrachtet man die Struktur des hexagonalen BaTiO_3 , so erkennt man, daß Vektoren des Typs $1/3[1\bar{1}1]$ und $1/3[\bar{1}11]$ von einem Bariumatom einer (001) Ebene zu einem anderen Bariumatom in einer anderen (001) Ebene zeigen. Wenn der Vektor $1/3[1\bar{1}1]$ zwei Bariumatome in der unteren Hälfte der Einheitszelle, zwischen $z=0$ und $z=1/2$, verbindet, dann verbindet $1/3[\bar{1}11]$ zwei Bariumatome in der oberen Hälfte der Einheitszelle zwischen $z=1/2$ und $z=1$. Für Stapelfehler mit einer energetisch günstigen Anordnung von Atomen an der Stapelfehlerebene wird daher folgendes Modell vorgeschlagen. Zwei Stapelfehler, die durch eine Shockley Teilversetzung getrennt werden, liegen nicht in derselben Ebene sondern ihre Ebenen liegen $(2n+1)/2 \cdot c$ voneinander entfernt. Eine solche Anordnung, bei der eine Vollversetzung in vier Teilversetzungen aufspaltet, wird in Abbildung 3.5.10 dargestellt. Die Teilversetzungen treten in Paaren auf und die Summe der Burgersvektoren jener Versetzungen, die zu einem Paar gehören, ergeben den Burgersvektor b_S einer Shockley Teilversetzung.

3.5.4.5 Versetzungen im hexagonalen und kubischen BaTiO_3

Die Burgersvektoren von Vollversetzungen, die in beiden Phasen, der hexagonalen und der kubischen, gefunden wurden, sind kürzeste Gittervektoren. Die Basalebene ist die Gleitebene in hexagonalem BaTiO_3 und Vollversetzungen spalten in Shockley Teilversetzungen auf. (100) und (110) Stapelfehler werden in kubischem BaTiO_3 (Kapitel 3.3) beobachtet.

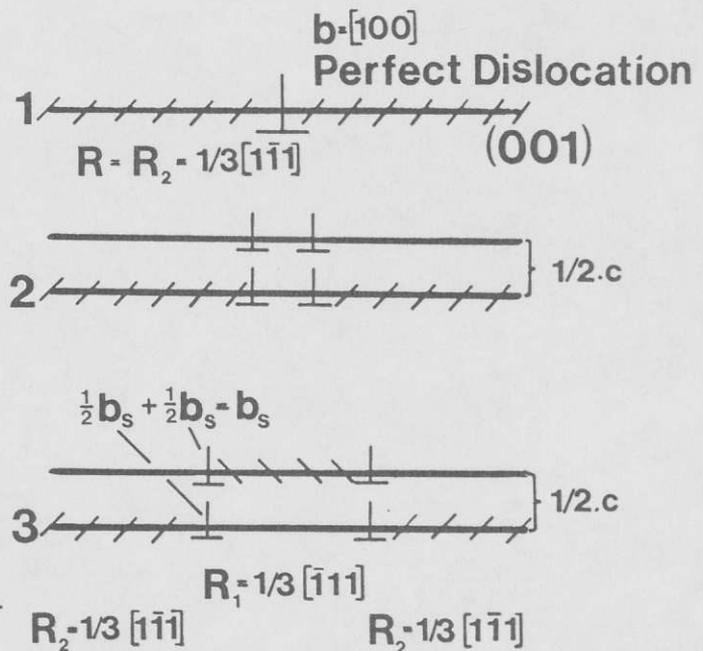
Kubisches BaTiO_3 bildet keine Versetzungen und Stapelfehler auf dichtgepackten (111) Ebenen. (111) Zwillinge werden häufig in kubischem BaTiO_3 gefunden und stellen eine Störung auf dichtgepackten (111) Ebenen dar. In kubischem BaTiO_3 können (111) Zwillinge durch das Abgleiten von Shockley Teilversetzungen mit Burgersvektor $b=1/3[11\bar{2}]$ entstehen. Eine nachträgliche Umordnung der Atome ist nicht notwendig, damit aus der Matrix ein Zwilling wird. Solche $b=1/3[11\bar{2}]$ Zwillingsversetzungen wurden jedoch in Proben, die bei Raumtemperatur vorlagen, nicht gefunden.

Die Gitterkonstanten der kubischen Phase sind mit jenen der hexagonalen Phase näherungsweise durch

$$a_h = \sqrt{2} \cdot a_c \quad \text{und} \quad c_h = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot a_c$$

verknüpft⁵². Die kubischen (111) Ebenen und die hexagonalen (001) Ebenen haben innerhalb einer Schicht die gleiche chemische Zusammensetzung. Das Abgleiten von Shockley Teilversetzungen, die in der hexagonalen Phase beobachtet werden, stellt einen möglichen Mechanismus für die kubisch-hexagonale Phasentransformation in BaTiO_3 dar.

Abbildung 3.5.10: Ein Modell für die Aufspaltung einer Vollversetzung in hexagonalem BaTiO_3 . Die Vollversetzung liegt in einer (001) Ebene, in der sich auch ein Stapelfehler mit einem Verschiebungsvektor $R = 1/3[1\bar{1}1]$ befindet (1). Im nächsten Schritt (2) spaltete die Vollversetzung in vier Teilversetzungen auf. Die Teilversetzungen treten in Paaren auf und ein Paar trennt zwei Stapelfehler voneinander, die sich auf verschiedenen, $1/3 \cdot c$ voneinander entfernt liegenden (001) Ebenen befinden (3). Die Summe der Burgersvektoren eines Versetzungspaares ergibt den Burgersvektor b_s einer Shockley Teilversetzung.



3.6 Hochauflösende Elektronenmikroskopie an ausgewählten Defekten in BaTiO₃

3.6.1 Einleitung

In der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HREM) werden Amplituden und Phasen der am Objekt gestreuten Welle zur Bildentstehung verwendet. Vernachlässigt man mögliche magnetische Streufelder an der Probe, die von der Objektivlinse herrühren, so zerfällt die Bildentstehung in zwei voneinander getrennte, physikalische Probleme: (i) Die Elektronenstreuung in der Probe und (ii) die Kontrastübertragung durch die Objektivlinse.

Eine Interpretation der HREM Bilder ist nur dann einfach und möglich, wenn (i) die Probenstelle hinreichend dünn ist (ca. 10 nm) und (ii) wenn der Elektronenstrahl parallel zu einer niedrig indizierten Zonenachse einfällt. Bereits geringfügige Änderungen der Einstrahlrichtung ($\Delta\theta \approx \theta_{\text{Bragg}}/4$) führen zu deutlichen Veränderungen des beobachteten Kontrastes⁶⁶. Kleinere Abweichungen von der Richtung der Zonenachse müssen im Rahmen einer angestellten Rechnung mitberücksichtigt werden. Um die Wellenfunktion an der Unterseite der Probe zu bestimmen, bestehen zahlreiche Verfahren, mit deren Hilfe die Lösung der Schrödingergleichung näherungsweise berechnet werden kann^{67,68}. Neben der Matrixmethode⁴⁴, die von dem im Kristall angeregten Blochwellen ausgeht, hat sich die 'Multi-slice' (MS) Methode als eine zur Berechnung geeignete Methode erwiesen^{38,67,69}.

Neben der experimentellen Aufgabe, die korrekte Probenorientierung parallel zur Zonenachse einzustellen, muß auch die Probendicke bekannt sein, wenn man eine genaue Interpretation der Bilder anstrebt. Die Genauigkeit mit der diese Bestimmung durchzuführen ist, hängt von der Wellenlänge der Elektronen, dem Material und der Orientierung ab und beträgt typischerweise 10 Å .

In der HREM werden Proben häufig als Phasenobjekte bei

der Elektronenstreuung angesehen. Wegen der geringen Dicke, die in Hochauflösung durchstrahlte Proben besitzen, wird von der kinematischen Näherung des Streuproblems ausgegangen. Diese Näherung ist zwar mathematisch einfach abzuhandeln, sie ist jedoch für die überwiegende Anzahl der Materialien bei experimentell relevanten Dicken unzutreffend^{38,70}. Nur sehr dünne amorphe Proben, die aus chemischen Elementen mit niedriger Ordnungszahl bestehen, erfüllen diese Näherung. Nachdem die Strahlen die Probe verlassen haben, treten sie durch die Objektivlinse.

Elektromagnetische Linsen sind grundsätzlich mit einem Öffnungs- und Farbfehler behaftet. Diese Fehler begrenzen das Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskope auf Werte, die ca. hundert Mal größer als die Wellenlänge der Elektronen sind. Infolge der Linsenfehler und der endlichen Kohärenz der Elektronenquelle werden die aus der Probe austretenden Strahlen in ihren Amplituden und Phasen unterschiedlich, in Abhängigkeit des Winkels, den sie mit der optischen Achse einschließen, verändert, wenn sie durch die Objektivlinse hindurchtreten.

Die Brennweite der Objektivlinse eines Elektronenmikroskopes läßt sich kontinuierlich verändern. Die Defokussierung, d.h. die Verschiebung der Gaußschen Fokalebene bezüglich des Objektes parallel zur optischen Achse, verursacht eine Phasenverschiebung, die vom Defokuswert und vom Winkel, den ein Strahl mit der optischen Achse einschließt, abhängt.

Berücksichtigt man die sphärische Aberration der Linse C_s und den Defokuswert Δf , so lassen sich die Amplituden im Bild $\psi(x,y)$ durch die Fourierkoeffizienten der Wellenfunktion an der Unterseite der Probe durch die Faltung

$$\psi(x,y) = \sum \phi_{h,k} \cdot \exp(-2\pi i(hx/a+ky/b)) \cdot \exp(i\chi(u_{h,k}))$$
 darstellen³⁸. Die Phasenverschiebung wird durch die Funktion

$$\chi(u_{h,k}) = 2\pi/\lambda (\Delta f \lambda^2 u_{h,k}^2 / 2 + C_s \lambda^4 u_{h,k}^4 / 4) \quad \text{angegeben.}$$

Für $u_{h,k}$ gilt $u_{h,k}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2$.

Infolge inelastischer Streuung, der Energieverbreiterung durch die Kathode und durch Hochspannungsschwankungen stellt sich eine endliche Breite in der Energieverteilung des Elektronenstrahls ein, wodurch sich der Farbfehler der Linse auswirkt. Die chromatische Aberation der Linse und die Strahldivergenz werden näherungsweise durch die Kontrasttransferfunktion einhüllende Funktionen berücksichtigt⁷¹ und wirken sich insbesondere bei höheren Raumfrequenzen aus.

Die Fourierkoeffizienten der Bildintensitäten erhält man, indem man das Produkt der Fourierkoeffizienten der Wellenfunktion an der Unterseite der Probe mit der Kontrasttransferfunktion faltet. Die Theorie der Kontrasttransferfunktion wird an dieser Stelle nicht aufgegriffen. Eine Zusammenfassung wurde von Wade und Frank⁷¹ und Ishizuka⁷² gegeben.

Ein Programmpaket⁷³, das ausgehend von den Fourierkoeffizienten des Kristallpotentials den Kontrast der Bilder berechnet, die man mit den aus dem Elektronenmikroskop gewonnenen vergleicht, wurde verwendet, um einleitende Berechnungen für ausgewählte Defekte in BaTiO_3 durchzuführen. Um die Atompositionen in planaren Defekten zu berechnen, wurden eigene Programme zu den bestehenden hinzugefügt.

3.6.2 Experimente

HREM Experimente wurden auf einem JEOL 200CX 'Top Entry' Gerät ($C_S=1.2\text{mm}$) und einem JEOL 200CX 'Side Entry' Gerät ($C_S=1.9\text{mm}$, $C_C=1.9\text{mm}$) bei 200kV durchgeführt. Die Defokuswerte für den Scherzerfokus betragen für $C_S=1.2\text{mm}$ $\Delta f=-672 \text{ \AA}$ und für $C_S=1.9\text{mm}$ $\Delta f=-845 \text{ \AA}^{38}$.

Eine thermisch emitierende LaB_6 Kathode wurde als Quelle verwendet. Die Aufnahmen wurden durch maximale Fokussierung des Strahls auf der Probe erhalten. Mit Hilfe der Beugungsbilder wurde eine Strahldivergenz von 1-1.5 mrad bestimmt.

Alle Bilder wurden mit negativen Defokuswerten erhalten. Der Astigmatismus der Objektivlinse wurde an den amorphen Randbereichen der Probe unter minimalen Kontrastbedingungen (ohne Bildverstärker) korrigiert.

3.6.2.1 Die (111) Zwillingsgrenze in kubisch/tetragonalem BaTiO_3

Die (111) Zwillingsgrenze in BaTiO_3 wurde im $[\bar{1}\bar{1}0]$ Pol in Hochauflösung untersucht. Ziel dieser Untersuchung ist es, eines der zwei Modelle, die in Kapitel 3.2 als Grenzflächenmodelle vorgeschlagen wurden, experimentell zu bestätigen. Der $[\bar{1}\bar{1}0]$ Pol ist der einzige Pol, für den das Auflösungsvermögen der verwendeten Mikroskope ausreicht, um einen gekreuzten Netzebenen-Streifenkontrast mit Defokusbedingungen nahe dem Scherzerfokus zu erhalten. Die projizierten Potentiale für die beiden Grenzflächenmodelle sind in Abbildung 3.6 (a) für die (Ba-O_3) Ebene als Grenzfläche und in (b) für die (Ti) Ebene als Grenzfläche dargestellt. Die in $[\bar{1}\bar{1}0]$ Richtung projizierten Potentiale wurden für die kubische Phase berechnet.

Hochauflösungsbilder einer Fokuserie, die an einem Mikroskop mit sphärischer Aberationskonstante $C_S=1.2\text{mm}$ erhalten wurden, sind in Abbildung 3.6.1 dargestellt. Die Bilder (A) und (B) wurden mit Defokuswerten $\Delta f=-240 \text{ \AA}$ erhalten.

Abbildung 3.6.1: Hochauflösungsbilder an der (111) Zwillingsgrenze im $[110]$ Pol. In (A) und (B) ist der Defokus nahe dem Wert für minimalen Phasenkontrast. Der Defokus nimmt von (A) nach (C) ab und die Probendicke von rechts nach links zu. Der Netzebenenabstand d_{001} beträgt 4\AA .

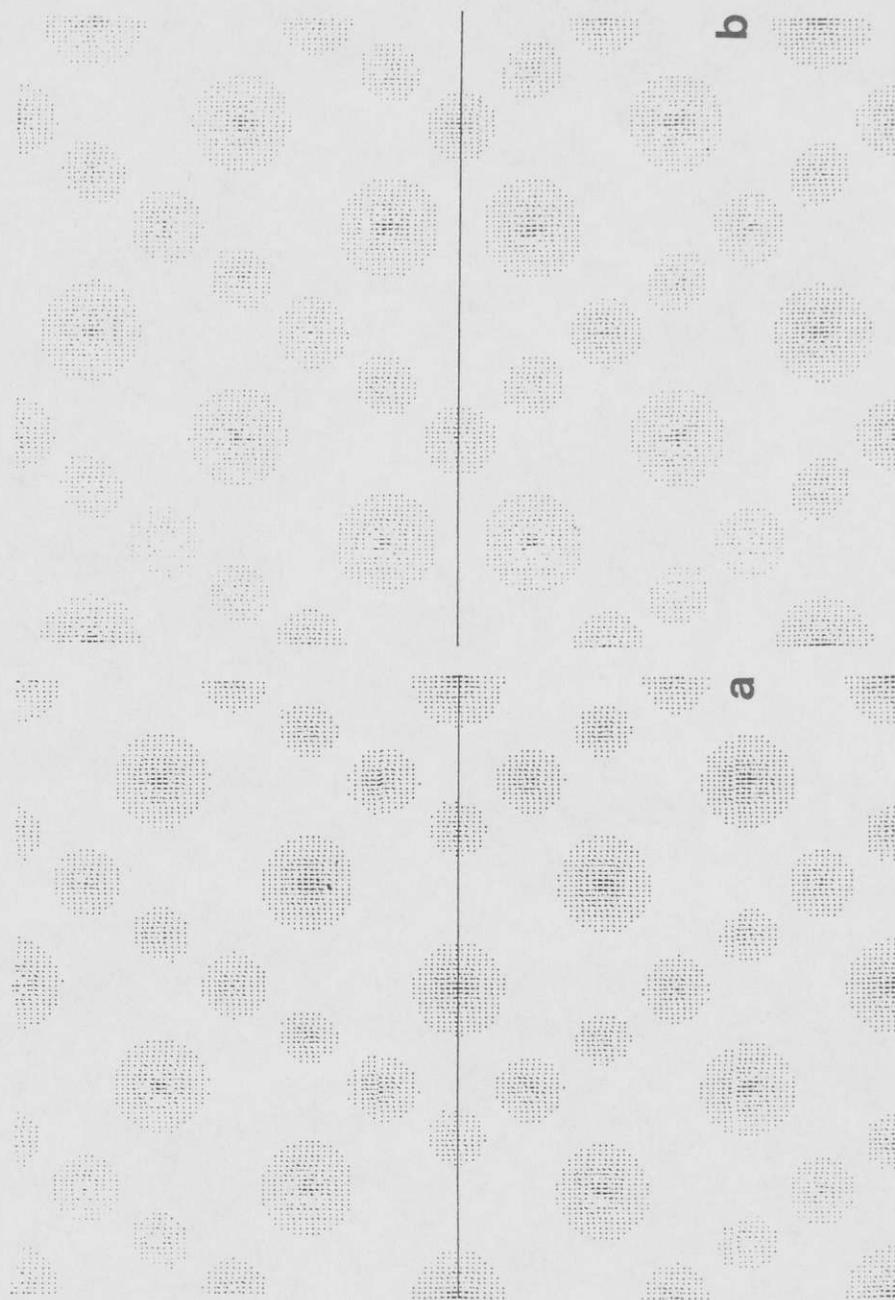


Abbildung 3.6: Die Kristallpotentiale projiziert entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung für die (Ba-O_3) Ebene als Zwillingsgrenzfläche (a) und für die (Ti) Ebene als Grenzfläche (b). Die Zwillingsgrenze ist eingezeichnet und verläuft in horizontaler Richtung. Entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung treten Ba-O Säulen (große Kreise im projizierten Potential), Ti und O Säulen (kleinere Kreise im projizierten Potential) auf.

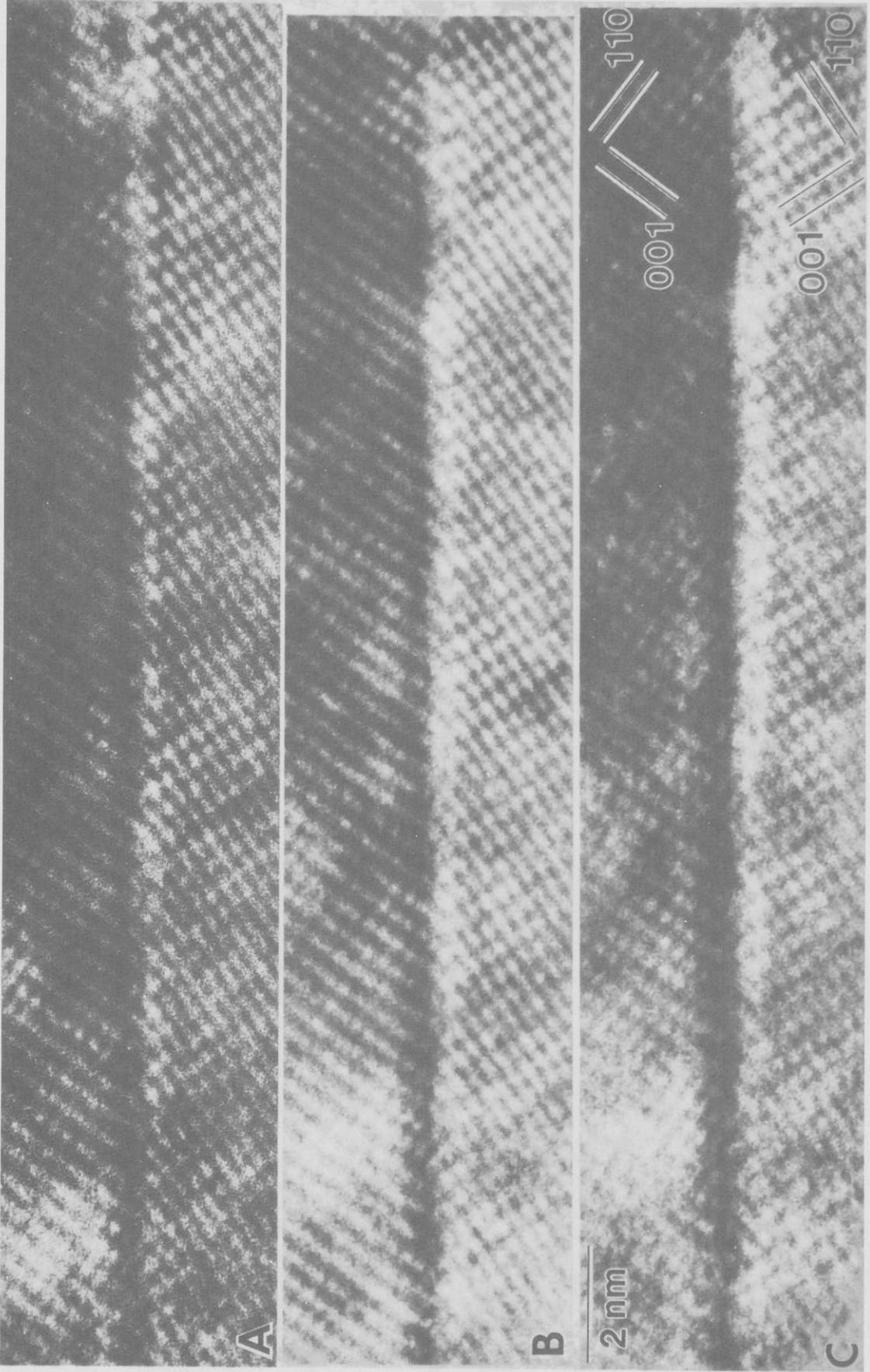


Abbildung 3.6.1

Es gelang jedoch nicht, die Kristallteile so zu orientieren, daß in beiden Teilen die Strahlrichtung mit der Zonenachse zusammenfällt. Ein Vergleich dieser Bilder mit simulierten Bildern wurde deshalb nicht angestellt.

Wegen der Beugungsbilder, die an der (111) Zwillingsgrenze erhalten wurden (Kapitel 3.2), ist anzunehmen, daß die $[1\bar{1}0]$ Zonenachsen in Matrix und Zwilling in der tetragonalen Phase nicht zusammenfallen. Dadurch erscheint eine genaue Interpretation der Hochauflösungsbilder sehr schwierig.

Die Elektronenbeugung an der (111) Zwillingsgrenze wurde mittels MS Verfahren im $[1\bar{1}0]$ Pol simuliert. Die Rechnungen ergeben, daß

- (i) sich der Kontrast für beide Grenzflächenmodelle deutlich merkbar unterscheidet, d.h. das Auflösungsvermögen der Mikroskope würde ausreichen, um zwischen den Grenzflächenmodellen zu unterscheiden,
- (ii) BaTiO_3 für endliche Dicken kein Phasenobjekt darstellt,
- (iii) für Dicken von ca. 100Å 2000 Strahlen in der MS Rechnung zu berücksichtigen sind, damit gewährleistet wird, daß mindestens 90% der Anfangsintensität in den Strahlen auf der Probenunterseite zurückbleibt.

3.6.2.2 (001) Stapelfehler im hexagonalen BaTiO_3

Hexagonales BaTiO_3 hat die Gitterkonstanten $a=5.7\text{Å}$ und $c=14\text{Å}$. Stapelfehler auf (001) Ebenen treten in diesem Material auf und wurden mittels HREM untersucht. An Kristalliten, die eine günstige Richtung der Foliennormale aufwiesen, wurden Hochauflösungsbilder in drei verschiedenen Polen, dem $[120]$, dem $[110]$ und dem $[010]$ erhalten. Der $[110]$ Pol und der $[010]$ Pol sind 60° voneinander entfernt. Der tatsächliche Verschiebungsvektor des Stapelfehlers, $R=1/3[1\bar{1}1]$, konnte so direkt bestimmt werden. In Abbildung 3.6.2 sind Bilder einer Fokusserie, die im $[010]$ Pol erhalten wurden, dargestellt. In Bild (A) ist der Defokuswert $\Delta f=-300\text{Å}$ und in (D) ist er nahe dem Scherzerfokus.

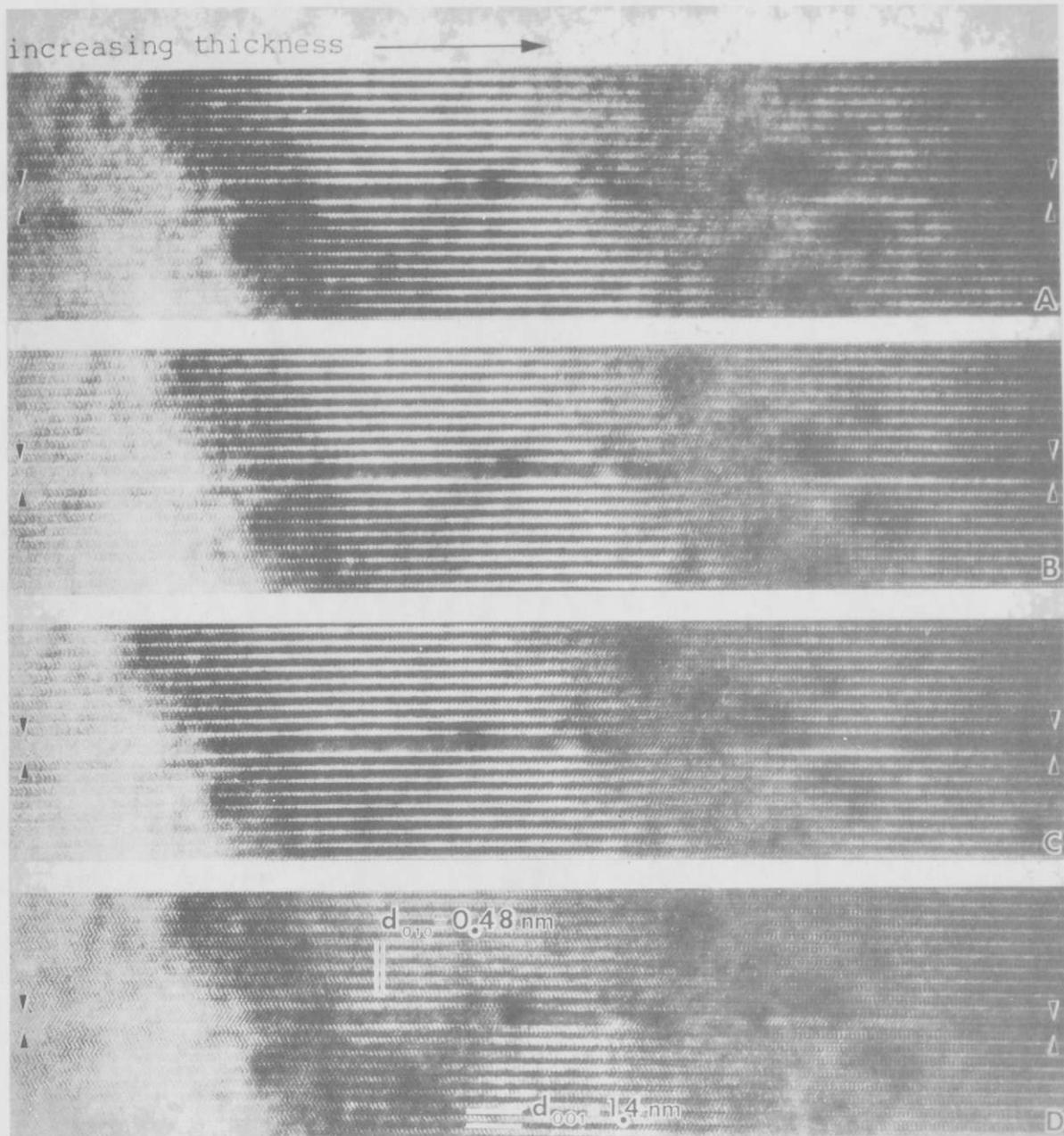


Abbildung 3.6.2: Ein intrinsischer (001) Stapelfehler im hexagonalen BaTiO_3 . Er wurde im $[100]$ Pol in Hochauflösung fotografiert. Die Bilder (A)-(D) sind an der gleichen Probenstelle, jedoch mit unterschiedlichen Defokuswerten aufgenommen. Der Defokuswert nimmt von (A) nach (D) ab.

4. Bildung ausgedehnter Kristalldefekte in Abhängigkeit der technischen Herstellungsbedingungen

4.1 Bildung von (111) Zwillingen während des Kalziniervorganges

4.1.1 Einleitung

Im Gefüge von BaTiO_3 -Keramik, die nach der MO-Methode präpariert wird, werden (111) Zwillinge häufig beobachtet. Die Präparationsschritte, bei denen die Zwillinge entstehen, waren bis jetzt nicht bekannt.

Oppolzer und Schmelz beobachteten (111) Zwillingslamellen mit dem TEM in BaTiO_3 -Keramik, die ohne Auftreten der Flüssigphase bei 1250°C gesintert wurde. In solchen Proben findet man anomal gewachsene, ungefähr $100\mu\text{m}$ große Kristallite, die in der Mitte von (111) Zwillingslamellen durchzogen sind. Viele Kristallite sind entlang der Richtungen parallel zur (111) Ebene elongiert. Diese Beobachtung führte zu der Überlegung, daß das anomale Kornwachstum durch die (111) Zwillingsbildung ausgelöst werden könnte⁴⁶. Diese Vorstellung wurde auf den Resultaten von deVries aufgebaut⁴⁵. Wegen der schmetterlingshaften Form, die verzwilligte BaTiO_3 Einkristalle aufweisen, schloß deVries, daß der zwischen den Flügeln einspringende Winkel, die Anlagerung neuen Materials beim Wachstum fördert. Ein ähnlicher Wachstumsmechanismus wurde für verzwilligte Körner in BaTiO_3 -Keramik vorgeschlagen, der zum anomalen Kornwachstum führt⁴⁶.

Die Bildung der (111) Zwillinge selbst ist von wesentlicher Bedeutung. DeVries untersuchte die Kalium-Fluorid Lösung, in der sich die BaTiO_3 Kristalle durch spontane Keimbildung bilden. In schlagartig abgekühlten Läufen fand er, daß die Mehrzahl der BaTiO_3 Kristalle aus der hexagonalen Phase bestand. Daraus schloß er, daß unverzwilligte und verzwilligte kubische Kristalle und hexagonale Kristalle in der Lösung vorhanden waren. Er erhielt mehrheitlich kubische Kristalle, als

das System langsam auf Raumtemperatur gekühlt wurde, hingegen war die Mehrheit der Kristalle hexagonal als das System schlagartig auf Raumtemperatur gebracht wurde. Diese Resultate deuten an, daß die Bildungsenthalpien für kubische, verzwillingt kubische und hexagonale Keime ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen, wenn sich das System zum Entstehungszeitpunkt der Keime nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es ist jedoch unklar, ob die Keime bereits verzwillingt sind, oder ob der Zwilling durch ein fehlerhaftes zweidimensionales Wachstum entsteht⁷⁴.

4.1.2 Probenherstellung

Zwei verschiedene Materialien wurden analysiert: (i) Pulver, das ursprünglich aus einer BaCO_3 - TiO_2 Pulvermischung stammte (Molverhältnis BaCO_3 : TiO_2 = 1:1.03). Diese Pulvermischung wurde zuerst in Wasser mit Achatkugeln 18 Stunden gemahlen. und dann bei 1100°C zwei Stunden kalziniert, wobei das meiste Pulver zu BaTiO_3 reagiert. Danach wurde eine Hälfte des Pulvers in einer zweiten Mahlung 210 h gemahlen. Für die TEM Untersuchung wurden die Pulverpartikel in Alkohol aufgeschlemmt und auf eine Kohlefolie aufgebracht. Die Pulverteilchen waren dünn genug, ungefähr $0.5\mu\text{m}$ oder kleiner, um im TEM bei 200 kV durchstrahlt zu werden.

(ii) BaTiO_3 , das wie (i) einen 3 mol% TiO_2 Überschuß aufwies und mit 1.5 mol% Nb_2O_5 dotiert war, wurde bei 1350°C drei Stunden in Luft gesintert und dann untersucht. Es ist bekannt, daß eine solche Dotierungskonzentration das anomale Kornwachstum in BaTiO_3 -Keramik hemmt. Das Gefüge dieser Keramik enthielt neben BaTiO_3 -Körnern auch solche der Phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, die durch die Beugungsbilder unterschieden wurden.

Das gesinterte Material wurde mechanisch auf eine Dicke von $20\mu\text{m}$ geschliffen und dann durch Ionenbeschuß gedünnt, bis ein Loch mit durchstrahlbarem Randbereich erzeugt war.

BaTiO_3 ist bei Raumtemperatur tetragonal. Aus praktischen

Gründen werden die Beugungsbilder jedoch so indiziert, als ob BaTiO_3 in der kubischen Phase vorläge, d.h. die kleine tetragonale Verzerrung wird nicht berücksichtigt.

4.1.3 Ergebnisse

Abbildung 4.1.1 zeigt ein BaTiO_3 Teilchen (Durchmesser ungefähr $0.6\mu\text{m}$), das eine 60 nm dicke (111) Zwillingslamelle enthält, im Hellfeldbild. Die Zwillingsgrenzflächen liegen verkippt zum Strahl. Das Beugungsbild in Abbildung 4.1.1 wurde nahe dem $[1\bar{1}0]$ Pol erhalten. Es beweist, daß die im Hellfeldbild beobachtete Lamelle tatsächlich eine (111) Zwillingslamelle darstellt. Dieses Beugungsbild enthält Reflexe der Matrix und des Zwillings. Die (111) und $(11\bar{2})$ Reflexe von Matrix und Zwilling fallen im Beugungsbild zusammen. Die diffuse Streuung wird durch die amorphe Kohlefolie verursacht. Die Aufspaltung von Reflexen, z.B. $g=(11\bar{2})$, die üblicherweise in der tetragonalen Phase mit einem parallelen Strahl beobachtet wird, ist nicht aufgelöst⁵⁶.

Durch Kombination dieses Beugungsbildes mit Beugungsbildern, die in nahegelegenen Polen erhalten werden, zeigt sich, daß Matrix und Zwilling durch Spiegelung an einer gemeinsamen (111) Ebene auseinander hervorgehen. Diese (111) Spiegelebene stellt auch die Grenzfläche dar^{37,45}. Zwillingslamellen, die durch ihre $[1\bar{1}0]$ Beugungsbilder identifiziert wurden, wurden auch in anderen Teilchen gefunden. Statistische Daten wurden für das Material erhalten, das kalziniert aber nicht nachgemahlen wurde. Unter 45 Teilchen befanden sich acht verzwillingte, die durch ihr $[1\bar{1}0]$ Beugungsbild identifiziert wurden. Daraus wurde die Zwillingsrate als 18% bestimmt. Mehr als 45 Teilchen wurden untersucht. Viele dieser Teilchen konnten jedoch nicht für die Durchschnittsbildung herangezogen werden: obwohl sie einen Grenzflächenkontrast zeigten, konnte oft kein für (111) Zwillinge charakteristischer Pol erreicht werden, der innerhalb der Reichweite des kippbaren Probenstabs lag. Der zweite Teil des Pulvers wurde nach der Kalzinierung für

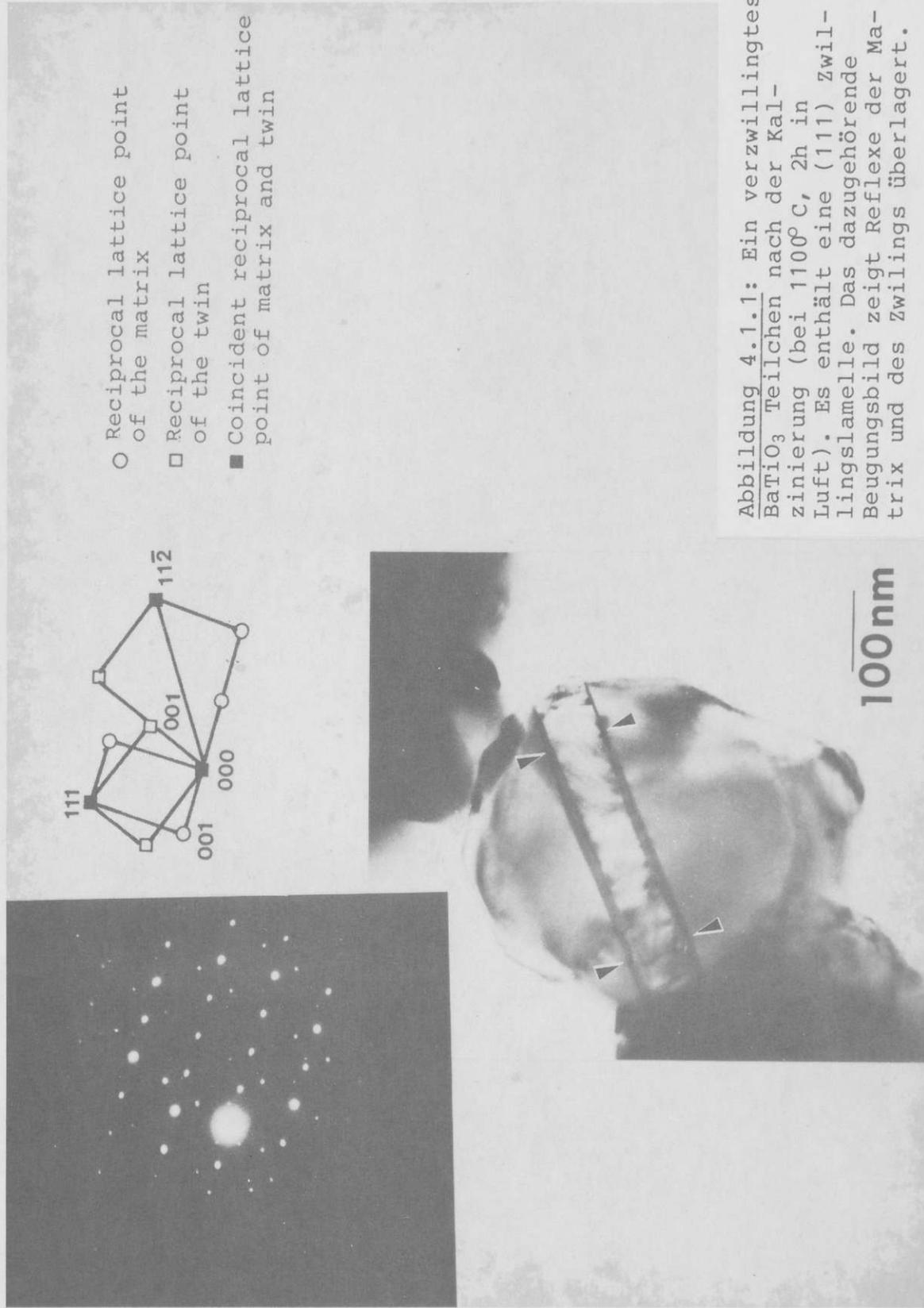


Abbildung 4.1.1: Ein verzwilligtes BaTiO₃ Teilchen nach der Kalzinierung (bei 1100°C, 2h in Luft). Es enthält eine (111) Zwillinglamelle. Das dazugehörige Beugungsbild zeigt Reflexe der Matrix und des Zwillings überlagert.

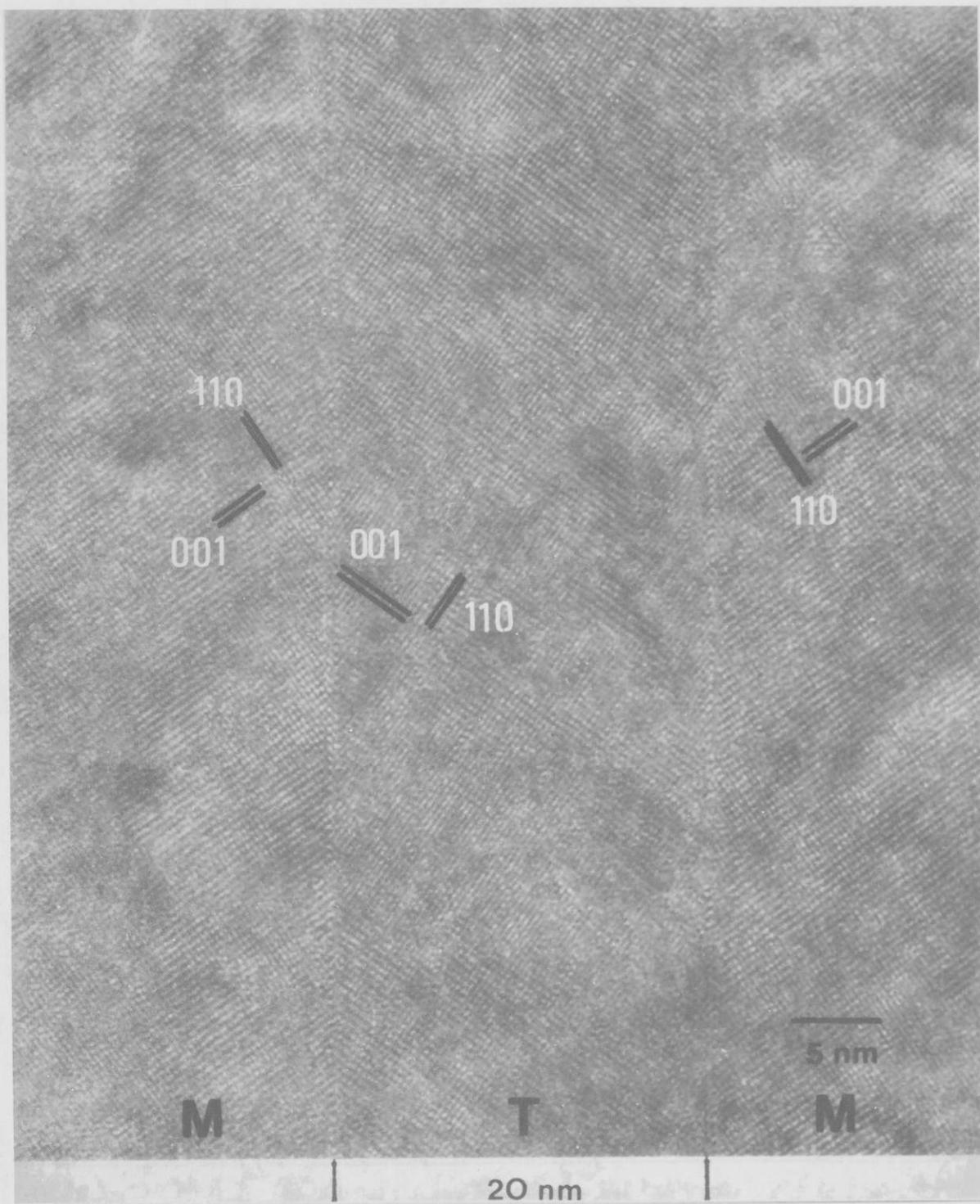


Abbildung 4.1.2: Eine ungefähr 20 nm dicke (111) Zwillingslamelle in BaTiO_3 -Keramik, in der anomales Kornwachstum durch die Hinzugabe von 3 at% Nb gehemmt wurde. Die (001) und (110) Netzebenen sind abgebildet und zeigen den kohärenten Charakter der (111) Zwillinge in diesem Material.

210 h mit Achatkugeln gemahlen. (111) Zwillinge wurden auch in diesem Material durch $[1\bar{1}0]$ Beugungsbilder identifiziert. Wegen der kleineren Teilchengröße war das Kippen noch schwieriger als bei den Pulverteilchen, die unmittelbar nach der Kalzinierung untersucht wurden. Die Rate an verzwilligten Teilchen war in der gleichen Größenordnung wie in dem Material, das unmittelbar nach der Kalzinierung analysiert wurde.

In Abbildung 4.1.2 ist eine ungefähr 20 nm dicke Zwillingslamelle dargestellt. Sie wurde in BaTiO_3 -Keramik beobachtet, in der durch Nb-Dotierung das anomale Kornwachstum blockiert wurde. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt $1\mu\text{m}$. Das Hochauflösungsbild wurde im $[1\bar{1}0]$ Pol aufgenommen und zeigt den (001) und (110) Netzebenen-Streifenkontrast mit den Gitterkonstanten $d_{001} = 4\text{\AA}$ und $d_{110} = 2.8\text{\AA}$. Diese Bilder zeigen den kohärenten Typ des Zwillings.

4.1.4 Diskussion

Kalziniertes BaTiO_3 Pulver wurde im TEM untersucht, um zu sehen, in welchem Präparationsschritt (111) Zwillinge gebildet werden. Das Material, das in dieser Untersuchung verwendet wurde, wurde bei 1100°C kalziniert. Die chemischen Reaktionen, die bei der Kalzinierung auftreten, wurden von Beuger et al.⁴⁰ untersucht. Durch Röntgenbeugung wurde gezeigt, daß nachdem ungefähr 25% des Pulver zu BaTiO_3 transformiert waren die bariumreiche Phase Ba_2TiO_4 gebildet wurde, indem BaCO_3 und BaTiO_3 miteinander reagierten. Daraufhin wird die Reaktion zu BaTiO_3 verlangsamt und Ba_2TiO_4 reagiert mit TiO_2 zu BaTiO_3 . Diese chemischen Reaktionen laufen durch Oberflächen- und Volumendiffusion ab, d.h. ohne Auftreten einer Flüssigphase. Festkörpergrenzflächen, die die verschiedenen Phasen, die während der Kalzinierung gebildet wurden, voneinander trennen wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht⁴¹. Die Bildung von BaTiO_3 erfolgt in den TiO_2 Körnern durch Diffusion von Barium und Sauerstoff. Weil dieses Pulver unter ähnlichen Be-

dingungen wie jenes von Beauger et al.⁴⁰ hergestellt wurde, sollten die von Beauger et al. erhaltenen Ergebnisse auch in diesem Fall gelten. Sowohl BaTiO_3 als auch TiO_2 bestehen aus TiO_6 Oktaedern. In kubischem BaTiO_3 teilen die Oktaeder gemeinsame Ecken und im Rutil gemeinsame Kanten. Aus dem Orientierungszusammenhang zwischen den TiO_2 Körnern und den verzwilligten BaTiO_3 Keimen könnte man verstehen, wie die Oktaeder in TiO_2 verzerrt werden, damit sich (111) Zwillinge in BaTiO_3 bilden.

Abbildung 4.1.1 zeigt eine (111) Zwillingslamelle in einem BaTiO_3 Teilchen nach der Kalzinierung. Die Zwillingslamellen, die in den BaTiO_3 Teilchen gefunden wurden, zeigen, daß (111) Zwillinge während der Kalzinierung gebildet werden, wenn die BaCO_3 - TiO_2 Pulvermischung zu BaTiO_3 reagiert. Die beobachteten Zwillinge sind also Wachstumszwillinge. Der Anteil an verzwilligten Teilchen beträgt ca. 18%. Dies zeigt an, daß (111) Zwillinge einen häufig auftauchenden Defekt in solchen Pulvern darstellen.

Zusätzlich zu den hier gefundenen Ergebnissen erhielt deVries verzwilligte BaTiO_3 Einkristalle, die er aus einer Kalium-Fluorid Schmelze zog⁴⁵. BaTiO_3 diffundiert in der Flüssigkeit zu den spontan gebildeten Keimen. Die Umgebung bei der Bildung und dem Wachstum der verzwilligten BaTiO_3 Kristalle war unterschiedlich gegenüber der Kalzinierung: in beiden Fällen könnten verzwilligte Keime erzeugt worden sein, die durch die Anlagerung von Material, das entweder durch Festkörperdiffusion von Barium und Sauerstoff in einem TiO_2 Korn (Kalzinierung) oder durch Diffusion von Barium, Titan und Sauerstoff in einer Kalium-Fluorid Schmelze (Wachstum in einer KF Schmelze) transportiert wird, wachsen. Die Resultate von deVries und die hier gefundenen Ergebnisse deuten an, daß die Bildung von Wachstumszwillingen unabhängig vom Prozeß, bei dem BaTiO_3 entsteht, erfolgen kann.

Eine andere Beobachtung betrifft die Dicke der gefundenen (111) Zwillingslamellen. In anomal groß gewachsenen Körnern waren die kleinsten beobachteten Lamellendicken ca. $1\mu\text{m}$. In

kalziniertem Pulver (Abbildung 4.1.1) und in gesinterter Keramik, in der anomales Kornwachstum durch Nb Dotierung gehemmt war (Abbildung 4.1.2), sind die Lamellen gewöhnlich 30nm dick.

Ein Wachstumsmechanismus muß also existieren, sodaß ursprünglich 30nm dicke Lamellen während des anomalen Kornwachstums in Richtung normal zur Grenzfläche wachsen können.

Die Frage, ob anomales Kornwachstum durch Zwillingsbildung ausgelöst werden kann, wurde in der Vergangenheit diskutiert⁴⁶. Der stärkste Hinweis für die Verkettung der Zwillinge mit dem anomalen Kornwachstum besteht in der Gestalt der anomal gewachsenen Körner, die unterhalb der eutektischen Temperatur wachsen⁴⁶. Diese Kristallite sind in Richtungen, die in der (111) Ebene liegen elongiert. Diese Richtungen stellen also Richtungen schnellsten Wachstums dar.

Abbildung 4.1.2 zeigt eine Zwillingslamelle in dotiertem Material, in dem das anomale Kornwachstum gehemmt war. Obwohl (111) Zwillinge vorhanden sind, ist anomales Kornwachstum nicht aufgetreten. Deshalb ist das Vorhandensein der (111) Zwillinge alleine nicht ausreichend, um anomales Kornwachstum auszulösen.

4.2 Störungen und laterales Wachstum von (111) Zwillingsgrenzen

4.2.1 Ergebnisse

In BaTiO₃ Pulver, das nach der Kalzinierung im TEM analysiert wurde, wurden (111) Zwillingslamellen beobachtet, die eine Dicke von 20-100 nm aufweisen. In Proben, die bei 1260°C 100h lang gesintert werden und wo anomales Kornwachstum auftritt, sind die Zwillingslamellen auf eine Dicke von ca. 1µm angewachsen (Abbildung 4.2.1). Diese Dicke wird in der Mehrzahl der Körner genau, mit nur geringen Abweichungen, eingehalten. Die Lamellendicke entspricht offensichtlich einem Gleichgewichtswert, der sich durch Wachstum der Lamelle abhängig von der Sintertemperatur und Haltezeit einstellt. Höhere Temperaturen führen zu breiteren Lamellen: bei 1315°C sind die Zwillingslamellen ca. 3µm dick, Abbildung 4.2.2. In manchen Körnern werden makroskopische Stufen beobachtet (Abbildung 4.2.2 b, 'S'), bei denen sich die Dicke der Zwillingslamelle ändert. Störungen der Zwillingssebene weisen auf einen Wachstumsmechanismus (normal zur Grenzfläche) der (111) Zwillinge hin. Auch werden Unterbrechungen von Zwillingslamellen in anomal gewachsenen Körnern beobachtet, z.B. in Abbildung 4.2.1, Korn 'u'. Ein solches Korn enthält zwei nicht zusammenhängende Zwillingslamellen, die parallel und unverschoben zueinander liegen. Es ist naheliegend, daß die Zwillingslamellen in einem früheren Sinterstadium durchgehend verlaufen ist, und zu einem späteren Zeitpunkt durchtrennt wurde. Bemerkenswert ist, daß der Kontrast der ferroelektrischen Domänen dort, wo die Lamelle unterbrochen ist, ohne Verschiebung durchläuft, hingegen die Domänen an der Zwillingslamelle zueinander verschoben sind, mit einem Verschiebungsvektor, der parallel zur Zwillingssebene liegt. Elektrische und elastische Verschiebungsfelder, die sich örtlich verändern, wenn eine Zwillingslamelle eingeschoben wird, führen zu einer solchen Verschiebung der Domänen.

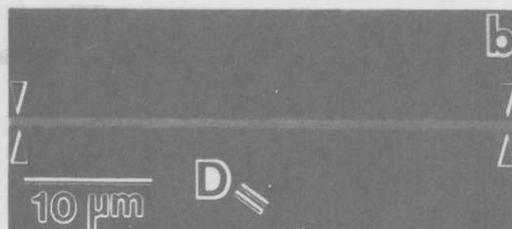


Abbildung 4.2.1:
Lichtmikroskopische Bilder von undotierter BaTiO₃-Keramik, die bei 1260°C 100h gesintert wurde. Anomal gewachsene Kristallite ($\approx 100\mu\text{m}$ groß) liegen eingebettet in feinkörnigen (Korngröße $\approx 1\mu\text{m}$) Bereichen (a). Zwillingslamellen ($\approx 1\mu\text{m}$ dick) durchziehen die Kristallite (b). An die Zwillingsgrenzen stoßen ferroelektrische Domänen, die beim Übergang über die Grenzflächen zueinander verschoben werden. Domänen mit einer $1\mu\text{m}$ Feinstruktur werden zB. in 'D' abgebildet.

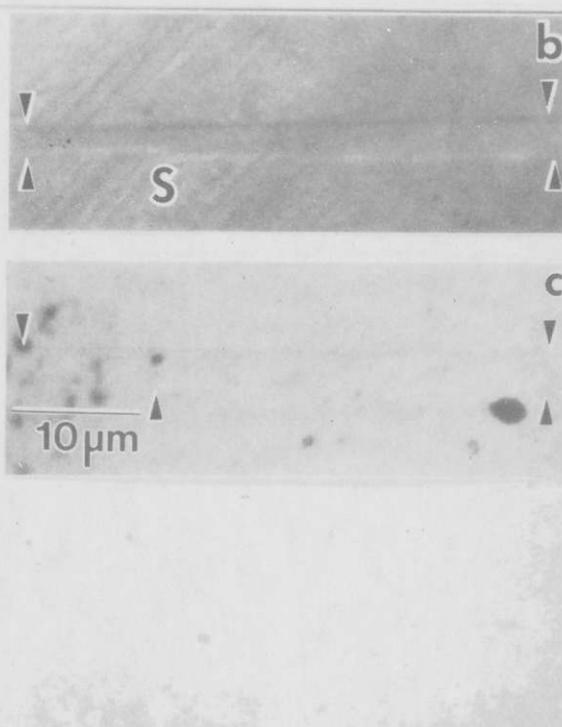


Abbildung 4.2.2: Lichtmikroskopische Bilder von undotierter BaTiO₃-Keramik, die bei 1315°C 100h gesintert wurde (a). Die Zwillingslamellendicke in den anomal, unterhalb der eutektischen Temperatur gewachsenen Kristalliten ist $3\mu\text{m}$. Die Lamellen verlaufen teilweise ungestört (c) und teilweise enthalten sie Stufen (b), die auf ein Wachstum normal zur Grenzfläche hinweisen.

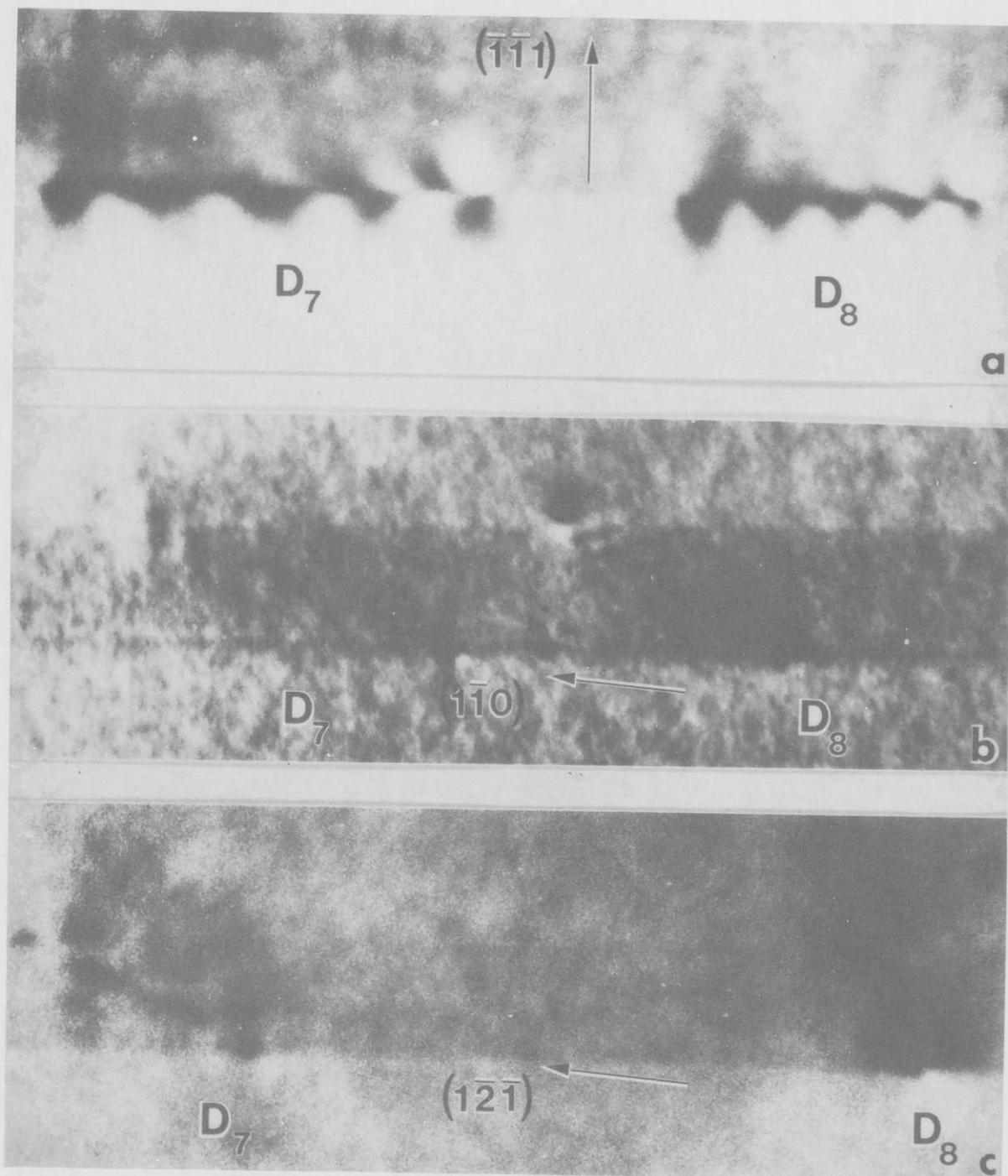


Abbildung 4.2.3: Beugungskontrast von Versetzungen in der (111) Zwillingsgrenze. Die Versetzungen D_7 und D_8 sind in (a) mit einem Reflex normal zur Zwillingssebene fotografiert und zeigen einen $g.b=1$ Kontrast. Mit dem $g=(1\bar{1}0)$ Reflex, der in der Zwillingssebene liegt, ist der Kontrast schwach und symmetrisch bezüglich der Versetzungslinie (b) und es ist $g.b=0$. In (c) sind die Versetzungen mit $g=(1\bar{2}\bar{1})$ fotografiert.

Mittels TEM wurden Versetzungen in der (111) Zwillingsgrenze untersucht. Solche Versetzungen sind in den Zwillings Ebenen von BaTiO_3 Kristalliten selten zu beobachten und nur einige Zwillingsgrenzen einer speziellen Probe enthielten Störungen. In Abbildung 4.2.3 ist der Kontrast der Versetzungen mit verschiedenen abgebeugten Strahlen unter Zweistrahlbedingungen dargestellt. Für $g=(111)$ zeigen die Versetzungen einen $g \cdot b=1$ Kontrast (Abbildung 4.2.3.a). Mit dem Reflex $g=(110)$, der in der Zwillings Ebene liegt, wird ein schwacher Kontrast beobachtet, der symmetrisch zur Verstezungslinie verläuft, und $g \cdot b=0$ anzeigt (Abbildung 4.2.3.b). Der Kontrast der Versetzungen in der Abbildung 4.2.3.c konnte nicht eindeutig interpretiert werden. Die Bilder 4.2.3.a und b lassen vermuten, daß es sich bei den Versetzungen tatsächlich um $b=1/3[111]$ Burgersvektoren handelt und damit für 4.2.3.c $g \cdot b=0$ gilt (bei der nachfolgenden Diskussion werden nur die Ergebnisse der Abbildungen 4.2.3.a und b berücksichtigt).

4.2.2 Diskussion

Die kristallographische Analyse der (111) Zwillinge in BaTiO_3 ergab, daß die Zwillingsorientierung durch sukzessives Abscheren der (111) Ebenen um den Verschiebungsvektor $R=1/3[11\bar{2}]$ aus der Orientierung der Matrix erfolgen kann. Ein solcher Abscherprozeß, der durch in der Zwillings Ebene gleitfähige Shockely Teilversetzungen erfolgen kann, bedarf keiner nachträglichen Verschiebung einzelner Atome, um die Zwillingsorientierung herzustellen. Versetzungen mit Burgersvektor $b=1/3[11\bar{2}]$ wurden im hexagonalen BaTiO_3 beobachtet und treten möglicherweise auch bei höheren Temperaturen, die vergleichbar mit den üblichen Sintertemperaturen sind, im kubischen BaTiO_3 auf. Als weiterer Mechanismus für das laterale Wachstum von (111) Zwillingslamellen kommen Teil- und Vollversetzungen mit Burgersvektoren, die normal zur Zwillingsgrenzfläche liegen, in Frage. Die Bewegung dieser Versetzungen in der Zwillings-

grenze erfolgt durch Klettern. Mögliche Mechanismen, die während der Sinterung zur Verbreiterung von (111) Zwillinglamellen führen können, sind also:

(i) Gleiten von Shockley Teilversetzungen. Der Zwilling verhält sich bei der Verbreiterung seiner Lamelle wie ein Deformationszwilling,

(ii) Klettern von Frank Teilversetzungen, die Burgersvektoren normal zur Grenzfläche besitzen. Der Zwilling verhält sich bei der Verbreiterung seiner Lamelle wie ein 'Annealing' Zwilling.

Als mögliche Burgersvektoren von Versetzungen in der Zwillingsgrenze kommen die Gittervektoren des DSC Gitters⁵⁰ in Frage. Die Gittervektoren des DSC Gitters geben alle möglichen gegenseitigen Verschiebungen der zwei Gitter eines Bikristalls an, die das Gesamtmuster von Gitterpunkten, das durch die beiden einander durchdringenden Gitter in Koinzidenzlage erzeugt wird, unverändert lassen.

Für primitiv kubische Gitter und $\Sigma=3$ Zwillinge lauten die DSC Gittervektoren:

$$(a_1, a_2, a_3) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & -2 & -1 \end{pmatrix} .$$

Sowohl $b=1/3[11\bar{2}]$ als auch $b=1/3[111]$ treten als DSC Gittervektoren auf.

Die Versetzungen in der Zwillingsebene, die mittels TEM analysiert wurden, haben Burgersvektoren mit einer Komponente in $[111]$ Richtung. Solche Versetzungen erzeugen eine Stufe in der (111) Zwillingsgrenze, deren Höhe durch den Burgersvektor bestimmt ist.

Versetzungen mit Burgersvektor $b=1/n[111]$ können sich nur durch Klettern in der (111) Ebene bewegen, und so die Zwillingsgrenze verschieben (dieser Mechanismus charakterisiert den vorher beschriebenen 'Annealing' Zwillings).

Liniendefekte, die in Korngrenzen auftreten, wurden von Hirth und Baluffi⁷⁵ entsprechend ihren Eigenschaften definiert und der Unterschied zwischen Stufen, Versetzungen und Korngrenzversetzungen erklärt. Stufen in einer (111) Grenzfläche eines $\Sigma=3$ Zwillings können auf verschiedene Weise - mit und ohne langreichweitigem Spannungsfeld - gebildet werden. Das DSC-Gitter ist bei der Analyse der unterschiedlichen Fälle nützlich. In Abbildung 4.2.4.A ist eine (111) Zwillingsgrenze ohne Störung dargestellt und das DSC-Gitter markiert. In (B) befindet sich eine $1/3[11\bar{2}]$ Shockley Teilversetzung in der Grenzfläche und es hat sich eine Stufe der Höhe $1/\sqrt{3}\cdot a$ gebildet. Eine Stufe der Höhe $\sqrt{3}\cdot a$ ist in (C) dargestellt, die kein langreichweitiges Spannungsfeld besitzt. So eine Stufe kann durch drei aufeinander folgende Stufen, wie sie in Abbildung (B) dargestellt sind, entstehen, nachdem sich die Vollversetzung mit Burgersvektor $b=[11\bar{2}]$ z.B. durch Gleiten in der Zwillingssebene von der Stufe wegbewegt hat. Abbildung 4.2.4.D zeigt eine Zwillingsgrenze, in der sich eine Versetzung mit Burgersvektor $b=1/3[111]$ befindet, jener Fall also, der für die mittels TEM analysierten Versetzungen in der (111) Zwillingsgrenze beobachtet wurde. Versetzungen in der (111) Zwillingsgrenzfläche können (i) durch eine mechanische Spannungskonzentration direkt an der Grenzfläche erzeugt werden, oder aber (ii) als Folge einer Versetzungsreaktion in der Zwillingssebene entstanden sein. Eine solche Versetzungsreaktion kann durch das Gleiten und/oder Klettern von Versetzungen in die Zwillingssebene ausgelöst werden⁷⁶. Nach der formalen Theorie von kristallinen Grenzflächen ist es geometrisch stets möglich, daß eine Vollversetzung, die sich einer Grenzfläche

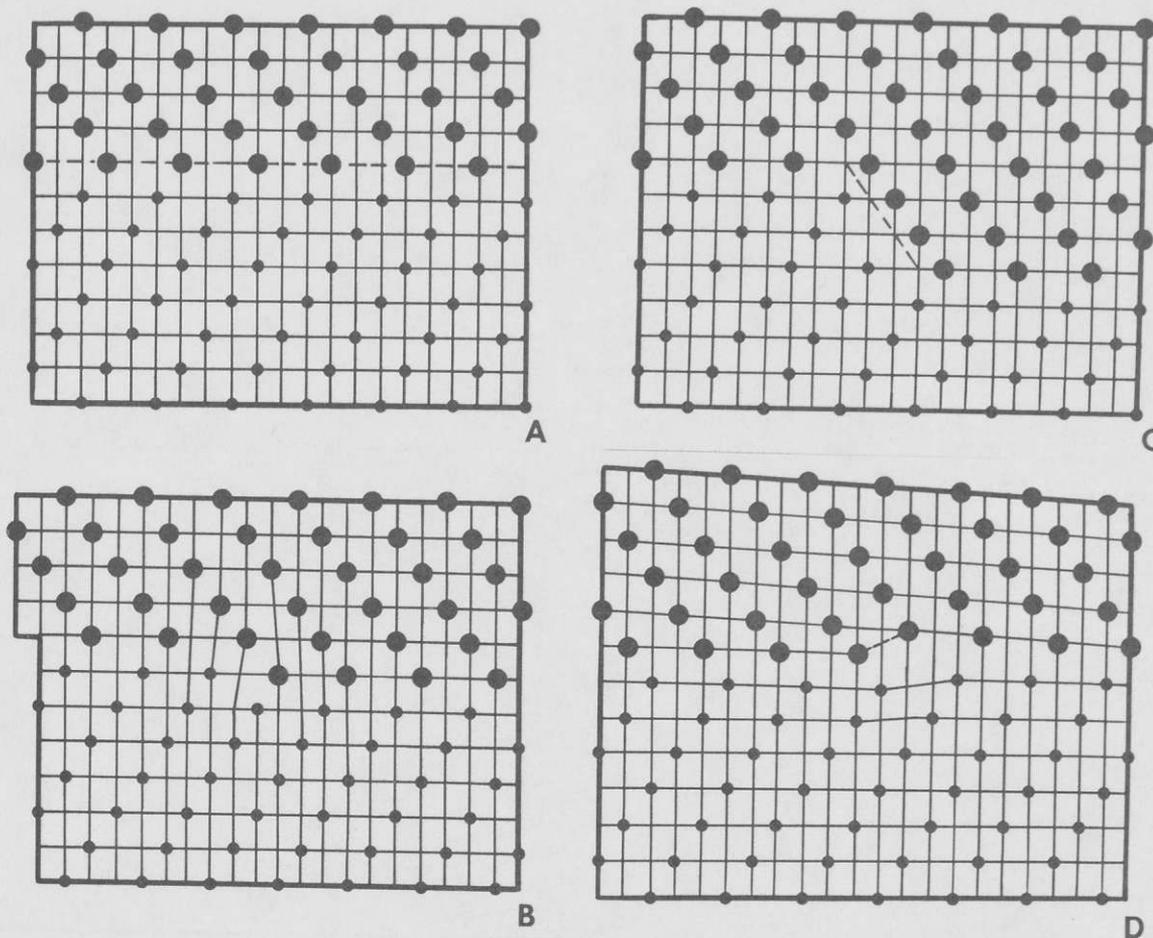
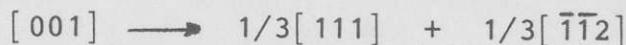


Abbildung 4.2.4: Die (111) Zwillingsgrenze und mögliche Störungen der Grenzfläche projiziert entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung. Eine ungestörte (111) Zwillingsgrenze ist in (A) dargestellt. Die Grenzfläche in (B) enthält eine $b=1/3[11\bar{2}]$ GBD und eine damit verbundene Stufe. Eine Stufe ohne weitreichendes Spannungsfeld ist in (C) dargestellt. In der Grenzfläche in (D) befindet sich eine $b=1/3[111]$ GBD, die eine Stufe der Höhe $1/3.a$ bildet. Das DSC-Gitter ist eingezeichnet.

nähert, in der Grenzfläche in zwei oder mehr vollständige Korngrenzversetzungen (GBD) dissoziiert, und so der Burgersvektor erhalten bleibt⁵¹. Solche Versetzungsreaktionen, bei denen Versetzungen des Korninneren zu GBDs reagieren, wurden mittels TEM in einer Reihe von speziellen Grenzflächen in Metallen -jedoch nicht in Oxiden- beobachtet⁷⁷.

Bei (111) Zwillingen in $BaTiO_3$ ist die am einfachsten vorzustellende Versetzungsreaktion einer Vollversetzung zu GBDs:



Eine solche Reaktion wandelt die $b=[001]$ Vollversetzung in GBDs um, denen im Korninneren eine Frank- und eine Read-Teilversetzung entsprechen. Beide entstehenden Versetzungen haben Burgersvektoren, die kürzeste Gittervektoren des DSC-Gitters sind. Die erste GBD mit Burgersvektor $b=1/3[111]$ kann sich in der Zwillingssebene durch Klettern, die zweite mit $b=1/3[11\bar{2}]$ durch Gleiten bewegen.

Da der Großteil der beobachteten (111) Zwillingsgrenzen versetzungsfrei war, kann man annehmen, daß Versetzungsreaktionen in der Zwillingsgrenze tatsächlich ablaufen und so die Grenzflächen für die Versetzungen durchlässig sind. Für den Fall nämlich, daß die aus dem Korninneren an die Zwillingsgrenze treffenden Versetzungen nicht reagieren könnten, müßte es an der Zwillingsgrenze zur Anhäufung all jener Versetzungen kommen, deren Burgersvektoren nicht Gittervektoren des CSL sind. Eine Anhäufung von Versetzungen an der Zwillingsgrenze wurde jedoch nicht beobachtet.

4.3 Die Bildung der hexagonalen Phase von BaTiO₃

Hexagonales BaTiO₃ wurde auf zwei verschiedene Arten hergestellt: (i) verpreßtes BaTiO₃ Pulver wurde im Formiergas gesintert (Probe 4.3.1a) und (ii) oxidierend gesintertes BaTiO₃ Pulver wurde in Formiergas reduziert (Probe 4.3.1b). Die Probe, die oxidierend vorgesintert wurde (1400° C, 3h, Luft), wies vor Beginn der Reduktion eine Dichte von ca. 95% der theoretischen Dichte auf. Der mittlere Korndurchmesser war $\approx 100 \mu\text{m}$.

Die zweite Probe, die vor Beginn der Reduktion aus verpreßten BaTiO₃ Pulver bestand, wies eine Dichte von ca. 55% auf und die mittlere Korngröße war gleich der Partikelgröße von ca. $1\mu\text{m}$.

Am Beginn der Feuerung in reduzierender Atmosphäre sind die Diffusionswege in den beiden Proben unterschiedlich: im ersten Teil der Proben ist die Diffusionslänge in der Größenordnung 1mm (das ist die Tablettendicke). Im zweiten Teil der Proben sind die Diffusionslängen wegen der hohen Porosität wesentlich kürzer, nämlich in der Größenordnung der Partikelgröße, die ca. $1\mu\text{m}$ beträgt.

In einer Wasserstoffatmosphäre beginnt die kubisch-hexagonale Phasenumwandlung bereits bei Temperaturen $T \approx 1330^\circ \text{C}$ abzulaufen. Eine Feuerung bei $T = 1315^\circ \text{C}$ in Formiergas führte im Fall der anfangs verpreßten Proben zu gesinterten Proben, die in der hexagonalen Phase vorlagen. Die oxidierend vorgesinterte Probe behielt bei dieser Wärmebehandlung die kubische Phase bei und wandelte sich nicht in die hexagonale Phase um. Sie lag bei Raumtemperatur in der tetragonalen Phase vor. Aus den Ergebnissen von Wernicke¹⁷ würde folgen, daß für die gewählte Temperatur und Haltezeit die Eindringtiefe des Sauerstoffs bzw. der Sauerstoffleerstellen einige Meter beträgt. Als Eindringtiefe wird jener Abstand von der Probenoberfläche definiert, bei dem die Sauerstoffleerstellenkonzentration um weniger als 1% von jener Konzentration abweicht, die sich an der Probenoberfläche einstellt.

Beschreiben die von Wernicke angegebenen Daten die Diffusion von Sauerstoff unter diesen Bedingungen korrekt, dann können die in beiden Proben unterschiedlichen Diffusionswege des Sauerstoffs das beobachtete Verhalten nicht erklären. Sie sind für beide Proben um einige Größenordnungen geringer als die Eindringtiefe.

Die Herstellungsparameter von vier verschiedenen Proben, die sich entweder in der Vorgeschichte und/oder der Temperatur, bei der sie reduziert wurden, unterscheiden, sind in Tabelle 4.3.1 angegeben.

Tabelle 4.3.1: Herstellungsparameter von Proben, die einer reduzierenden Atmosphäre bei Temperaturen $T > 1315^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt wurden

Probe	Sinterung	Annealing	Phase bei Raumtemperatur
4.3.1a	$1385^{\circ}\text{C}, 3\text{h}, \text{N}_2/\text{H}_2$	--	hexagonal
4.3.1b	$1400^{\circ}\text{C}, 3\text{h}, \text{Luft}$	$1385^{\circ}\text{C}, 3\text{h}, \text{N}_2/\text{H}_2$	hexagonal
4.3.2a	$1315^{\circ}\text{C}, 3\text{h}, \text{N}_2/\text{H}_2$	--	hexagonal
4.3.2b	$1400^{\circ}\text{C}, 3\text{h}, \text{Luft}$	$1315^{\circ}\text{C}, 3\text{h}, \text{N}_2/\text{H}_2$	tetragonal

Lichtmikroskopische Gefügebildungen der Proben 4.3.1a und b, und 4.3.2a sind in den Abbildungen 4.3.1 und 4.3.2 dargestellt. Die Probe 4.3.2b lag nach der Reduktion bei Raumtemperatur in der tetragonalen Phase vor und wurde nicht weiter untersucht. Die Korngröße der Proben hexagonaler Phase, die bei 1385°C reduziert wurden, beträgt zwischen 0.4 und 1.8mm und ist damit größer als die Korngröße in Proben der kubischen Phase, wenn diese bei gleicher Wärmebehandlung hergestellt werden. Die Probe 4.3.2a enthält Körner hexagonaler Phase, die plattenförmig gewachsen sind.

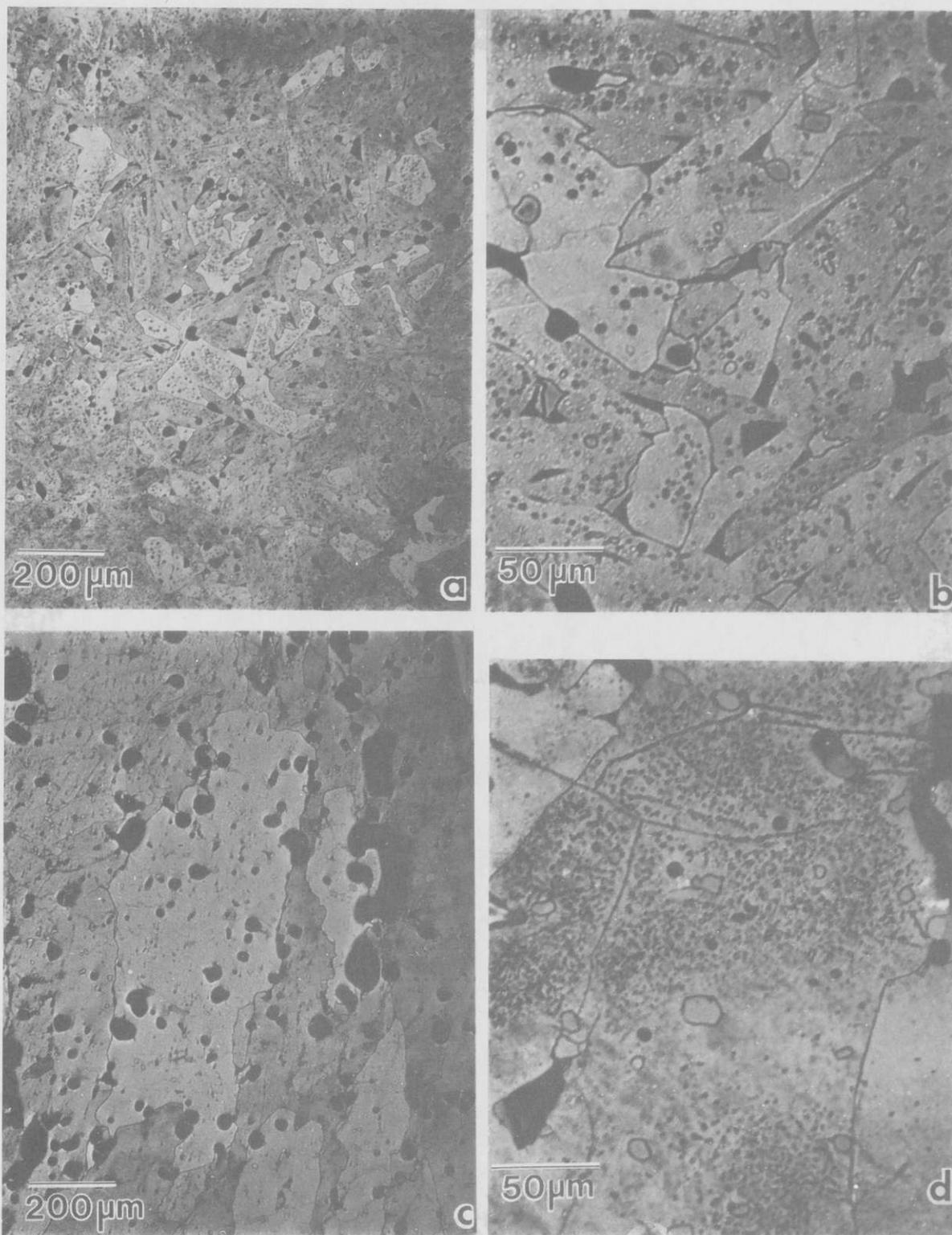


Abbildung 4.3.1: Gefügebildungen (a) und (b) von einer BaTiO_3 -Probe, die in Formiergas bei 1400°C gesintert wurde. In (c) und (d) sind Gefügebildungen der Probe dargestellt, die zuerst oxidierend gesintert und danach in Formiergas bei 1400°C reduziert wurde.

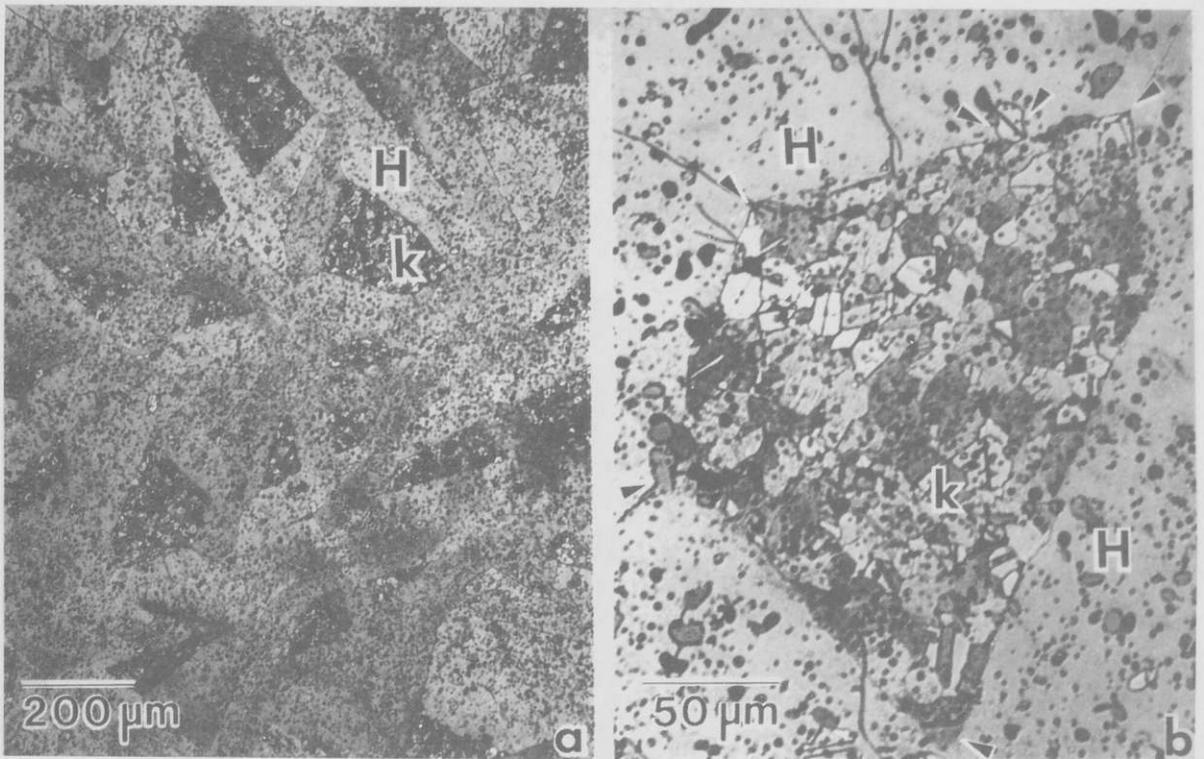


Abbildung 4.3.2: Gefügebildungen einer bei 1315°C in Formiergas gesinterten Probe, in der sowohl hexagonales 'H' als auch kubisches 'k' BaTiO₃ vorliegt. Die Kristallite der hexagonalen Phase sind plattenförmig gewachsen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit normal zu den die Kristallite längsseitig begrenzenden Flächen ist am kleinsten verglichen mit allen anderen Richtungen. Welche kristallographische Ebene am besten diese Flächen annähern wurde nicht untersucht. Es könnte jedoch die dichtgepackte (001) Ebene sein. Damit wäre eine Verbindung zum anomalen Kornwachstum der kubischen Phase unterhalb der eutektischen Temperatur hergestellt, bei dem anomal gewachsene Kristallite entstehen, deren begrenzende Flächen durch dichtgepackte (111) Ebenen angenähert werden. Die Probe 4.3.2a enthält neben den plattenförmigen, hexagonalen Kristalliten Bereiche, die zwischen den Platten liegen und ca. 10 μm große Körner der kubischen Phase enthalten. Detaillierte Untersuchungen im Anfangsstadium der kubisch/hexagonalen Phasenumwandlung sind notwendig, um ein Modell zu bestätigen, daß auf den bisherigen Beobachtungen des Gefüges von hexagonalen BaTiO_3 Proben beruht. In diesem Modell wird angenommen, daß die Keimbildungsdichte für die hexagonale Phase gering ist ($\ll 1/V_k \approx 10^3/\text{mm}^3$, V_k ist das durchschnittliche Volumen, das zusammenhängend von Körnern der kubischen Phase eingenommen wird). Die großen Kristallite, die aus hexagonaler Phase bestehen, entstehen in einem Kornwachstumsprozeß, bei dem ein durch Keimbildung entstandenes hexagonales Korn zugunsten der Körner kubischer Phase an Volumen zunimmt.

4.4 Die Bildung von (001) Stapelfehlern in hexagonalem BaTiO₃

Die Proben 4.3.1a und b wurden im TEM analysiert und die Ergebnisse über Burgersvektoren, Stapelfehler und Verschiebungsvektoren der Stapelfehler sind detailliert in Kapitel 3.5 angegeben. Obwohl beide Proben bei gleicher Temperatur und Gasatmosphäre reduziert wurden, treten die unterschiedlichen Versetzungstypen mit deutlich verschiedenen Konzentrationen auf. Dieser Befund wurde in mehreren Proben, die auf gleiche Weise wie entweder Probe 4.3.1a oder 4.3.1b hergestellt wurden, erhalten. Eine Erklärung für diese Beobachtung konnte bis jetzt nicht gefunden werden.

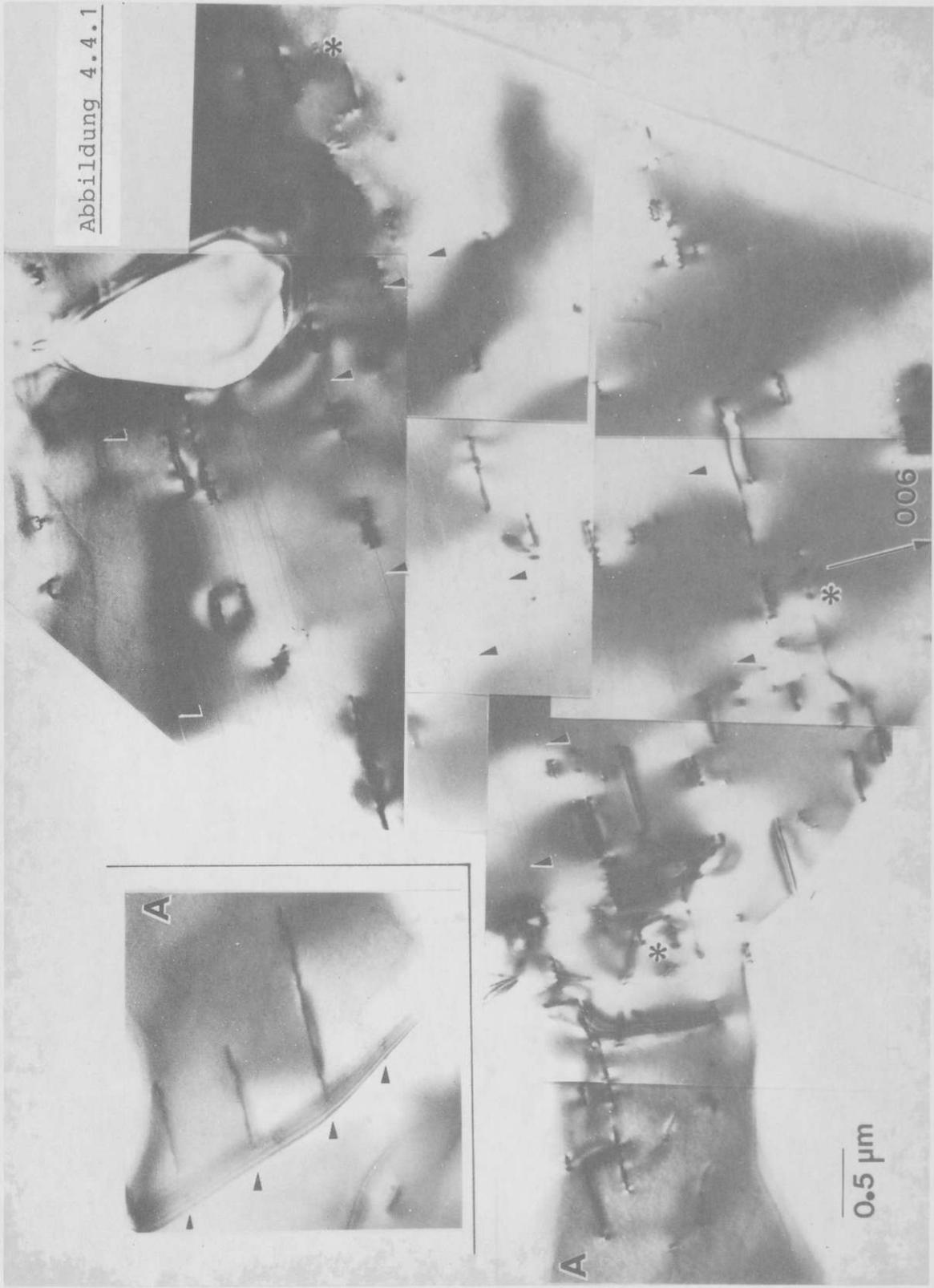
Als Ursache für die in diesem Material gefundenen hohen Defektdichten (Stapelfehlerdichte $\approx 10^6/\text{m}$ und Versetzungsdichte $\approx 10^8/\text{cm}^2$) werden die unterschiedlichen Dichten der beiden Phasen am kubisch-hexagonalen Phasenumwandlungspunkt angesehen.

In der Probe 4.3.1a (Abbildung 4.4.1) liegt der Großteil der Versetzungen in der Stapelfehlerebene, d.h. in der Basalebene. Die Mehrzahl der Versetzungen haben Burgersvektoren, die nicht in der (001) Ebene liegen. Shockley Teilversetzungen werden auch in dieser Probe beobachtet, wenn auch mit geringerer Dichte als in der Probe 4.3.1b. Vollversetzungen, die aus der (001) Stapelfehlerebene herausgeklettert sind werden selten beobachtet (mit einer Dichte von ca. $5 \cdot 10^6/\text{cm}^2$).

Abbildung 4.4.2 zeigt einen Kristallit der Probe 4.3.1b, der mit einem Reflex normal zur Basalebene abgebildet wurde. Eine große Zahl von Vollversetzungen (Dichte ca. $10^8/\text{cm}^2$), die in $g \cdot b = 0$ abgebildet wurden, haben Linienvektoren, die nicht in der Basalebene liegen. Durch Klettern haben sich diese Versetzungen aus ihrer Gleitebene herausbewegt. Das zeigt an, daß Diffusion von Barium, Titan und Sauerstoff im hexagonalen BaTiO₃ bei 1400° C in reduzierender Atmosphäre stattfindet. In den parallel zum Strahl stehenden Stapelfehlern finden sich Versetzungen mit Burgersvektoren, die in der Basalebene liegen. Bei diesen Versetzungen handelt es sich um Vollver-

versetzungen ($b=\langle 100 \rangle$) und Shockley Teilversetzungen ($b=1/3\langle 1\bar{1}0 \rangle$). In den Stapelfehlerebenen befinden sich aber auch Versetzungen, deren Burgersvektoren nicht in der Basalebene liegen. Diese Versetzungen zeigen mit $g=(006)$ einen $g \cdot b=2$ Kontrast⁴⁴ - die Burgersvektoren haben also eine Komponente normal zur Basalebene. Weil einige dieser Versetzungen Stapelfehler mit Verschiebungsvektor $R=\frac{1}{3}[\langle 1\bar{1}0 \rangle + \langle 001 \rangle]$ beenden, muß für diese Versetzungen der Burgersvektor $b=R+GV$ sein (R kennzeichnet den Verschiebungsvektor des Stapelfehlers und GV einen Gittervektor). Diese Versetzungen, die in der Basalebene liegen jedoch Burgersvektoren haben, die Komponenten normal zur Basalebene besitzen, sind in der Basalebene nicht gleitfähig.

Abbildung 4.4.1: Ein Kristallit hexagonaler Phase jener Probe, deren Gefüge in Abbildung 4.3.1 (a) und (b) dargestellt ist. Einige (001) Stapelfehler sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Eine geringe Anzahl an Versetzungen hat Burgersvektoren, die in der Basalebene liegen. Sie sind mit einem '*' gekennzeichnet. Im Bildteil 'A' stoßen (001) Stapelfehler an eine Korngrenze. Diese Berührungspunkte sind mit Pfeilen markiert.



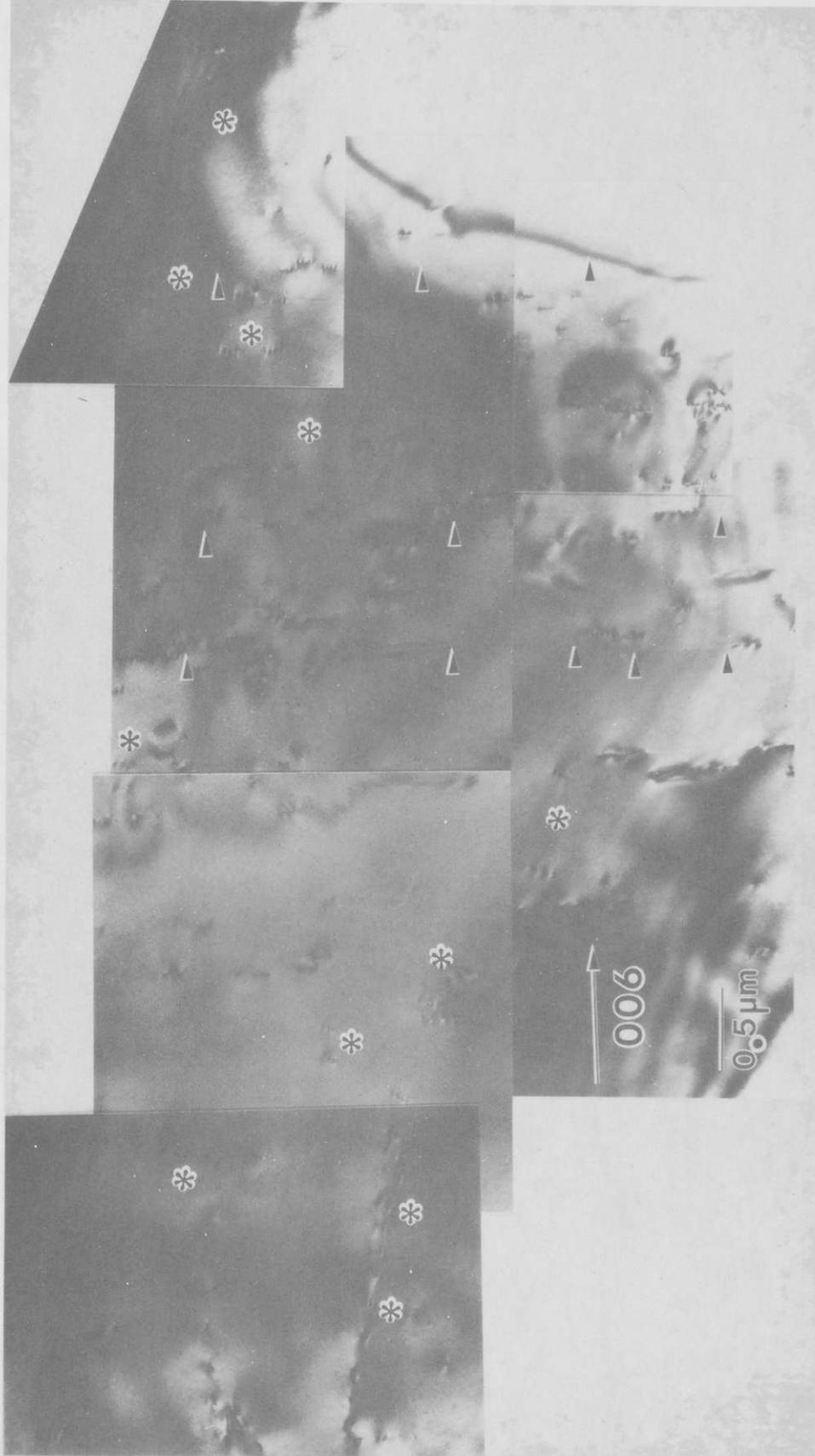


Abbildung 4.4.2: Ein Kristallit hexagonaler Phase der Probe, deren Gefüge in Abbildung 4.3.1 (c) und (d) dargestellt ist. Die (001) Stapelfehler sind mit Pfeilen markiert. Versetzungen, deren Burgersvektor in der Basalebene liegt und die deswegen mit $g \cdot b = 0$ abgebildet werden, sind mit einem '*' gekennzeichnet. Eine große Zahl von Vollversetzungen ist aus der Gleit-ebene herausgeklert.

Literatur

/1/ Forsbergh P.W.; 'Domain Structures and Phase Transitions in BaTiO₃'; Phys.Rev. 76 (1949) 1187

/2/ Nye J.F.; 'Physical Properties of Crystals'; Clarendon Press (1957)

/3/ Heywang W.; 'Bariumtitanat als Sperrschicht Halbleiter'; Sol.State El. 31 (1961) 51

/4/ Heywang W.; 'Semiconducting Barium Titanate'; J.Mater.Sci 6 (1971) 1214

/5/ Heywang W., Thomann H.; 'Tailoring of Piezoelectric Ceramics'; Ann.Rev.Mater.Sci. 14 (1984) 27

/6/ Sawaguchi E., Akashige Y., Kobayashi M.; 'Ferroelectric Behaviour in Hexagonal Type Barium Titanate'; Jap.J.Appl.Phys. 24 (1985) 252

/7/ Glaister M., Kay H.F.; 'An Investigation of the Cubic-Hexagonal Transition in BaTiO₃'; Proc.Phys.Soc. 76 (1960) 763

/8/ Daniels J., Härdtl K.H., Hennings D., Wernicke R.; Philips Research Reports 31 (1976) 487

/9/ Berglund C.N., Baer W.S.; 'Electron Transport in Single Domain, Ferroelectric Barium Titanate'; Phys.Rev. 157 (1957) 358

/10/ Hanke L.; 'Theorie der Sperrschichteffekte in halbleitender Bariumtitanat-Keramik'; Siemens Forsch.Entw.-Ber. 8 (1979) 209

/11/ Daniels J., Wernicke R.; 'New Aspects of an Improved PTC Model'; Philips Research Reports 31 (1976) 544

- /12/ Daniels J., Härdtl K.H., Wernicke R.; 'Der PTC-Effekt in BaTiO₃'; Philips Technische Rundschau 38 (1979) 1
- /13/ Daniels J., Härdtl K.H.; 'Electrical Conductivity of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics'; Philips Research Reports 31 (1976) 489
- /14/ Lewis G.V., Catlow C.R.A.; 'Computer Modelling of Barium Titanate'; Radiation Effects 73 (1983) 307
- /15/ Hanke L., Schmelz H.; 'The Significance of Barium Vacancies with Regard to the Doping Anomaly in Barium Titanate Ceramics'; Ceram. Forum Int. 59 (1982) 221
- /16/ Koschek G., Kubalek E.; 'Grain Boundary Characteristics and Their Influence on the Electrical Resistance of Barium Titanate Ceramics'; J.Am.Ceram.Soc. 68 (1985) 582
- /17/ Wernicke R.; 'The Kinetics of Equilibrium Restoration in Barium Titanate Ceramics'; Philips Research Reports 31 (1976) 526
- /18/ Casella R.C., Keller S.P.; 'Polarized Light Transmission of BaTiO₃ Single-Crystals'; Phys.Rev. 116 (1959) 1469
- /19/ Ihrig H., Klerk M., 'Visualization of Grain Boundary Potential Barriers of PTC-type BaTiO₃ by Cathodoluminescence in an Electron Probe Microanalyser'; Appl.Phys.Lett. 35 (1979) 307
- /20/ Gerthsen P., Härdtl K.H.; 'Eine Methode zum direkten Nachweis von Leitfähigkeitsinhomogenitäten an Korngrenzen'; Z.Naturforschung 18a (1963) 423
- /21/ Rehme H., 'Elektronenmikroskopischer Nachweis von Sperrschichten in Bariumtitanat-Kaltleiterkeramik'; Phys.Stat.Sol. 18 (1966) K101

- /22/ Ihrig H., Puschert W.; 'A Systematical Experimental and Theoretical Investigation of the Grain Boundary Resistivities of n-Doped BaTiO₃ Ceramics'; J.Appl.Phys. 48 (1977) 3081
- /23/ Hoffmann B.; 'Comment on : A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain Boundary Resistivities of n-Doped BaTiO₃ Ceramics'; J.Appl.Phys. 50 (1979) 1157
- /24/ Ihrig H., 'Reply to: Comment on: A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain Boundary Resistivities in n-Doped BaTiO₃ Ceramics'; J.Appl.Phys. 50 (1979) 1158
- /25/ Chan H.M., Harmer M.P., Smyth D.M.; 'Compensating Defects in Highly Donor Doped BaTiO₃'; J.Am.Ceram.Soc. 69 (1986) 507
- /26/ Knauer U., 'Distribution of the Iron Dopant in Barium Titanate Ceramics, Determined by the Scanning Transmission Electron Microscope'; Phys.Stat.Sol.(a) 53 (1979) 207
- /27/ Hero A., Gonser U., Engelmann H., Hagemann H.J.; 'Moessbauer Effect in 57Fe in Ferroelectric BaTiO₃'; Ferroelectrics 31 (1981) 211
- /28/ Merz W.J.; 'Domain Formation and Domain Wall Motion in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals'; Phys.Rev. 95 (1954) 690
- /29/ Little E.A.; 'Dynamic Behaviour of Domain Walls in Barium Titanate'; Phys.Rev. 98 (1953) 978
- /30/ Gevers R., Delavignette P., Blank H.; Amelinckx S.; 'Electron Microscope Transmission Images of Coherent Domain Boundaries: I. Dynamical Theory'; Phys.Stat.Sol. 4 (1964) 383
- /31/ Gevers R., Deleavignette P., Blank H., Amelinckx S.; 'Electron Microscope Transmission Images of Coherent Domain Boundaries: II. Observations'; Phys.Stat.Sol. 5 (1964) 595

- /32/ Gevers R., Blanck H., Amelinckx S.; 'Extension of the Howie-Whelan Equations for Electron Diffraction in Non Centrosymmetrical Crystals'; Phys.Stat.Sol. 13 (1966) 449
- /33/ Malis T., Gleiter H.; 'On the Structure of the Ferroelectric-Paraelectric Transformation Interface in Barium Tiatanate. I Basic Structure and Characteristics'; J.Appl.Phys. 50 (1979) 4920
- /34/ Malis T., Gleiter H.; 'On the Structure of the Ferroelectric-Paraelectric Transformation Interface in Barium Titanate. II Influence of Domain Boundaries'; J.Appl.Phys. 50 (1979) 4924
- /35/ Haanstra H.B., Ihrig H.; 'Transmission Electron Microscopy of Grain Boundaries of PTC-Type BaTiO₃ Ceramics'; J.Am.Ceram.Soc. 63 (1979) 288
- /36/ Loretto M.H., Smallman R.E.; 'Defect Analysis in Electron Microscopy'; John Wiley & Sons Inc.; New York (1975)
- /37/ Oppolzer H., Schmelz H.; 'Investigation of Twin Lamellae in BaTiO₃'; J.Am.Ceram.Soc. 66 (1983) 444
- /38/ Spence J.C.H.; 'Experimental High Resolution Electron Microscopy'; Oxford Science Publications (1981)
- /39/ Schmelz H., Meyer A., 'Nachweis anomalen Kornwachstums in BaTiO₃-Keramik unterhalb der Eutektikalen'; Ceram. Forum Int. 59 (1982) 802
- /40/ Beauger A., Mutin J.C., Niepce J.C.; 'Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part1: Effect of the Gaseous Atmosphere upon the Thermal Evolution of the System BaCO₃-TiO₂'; J.Mater.Sci. 18 (1983) 3041

/41/ Beauger A., Mutin J.C., Niepce J.C.; 'Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part 2: Study of the Solid-Solid Reaction Interfaces'; J.Mater.Sci. 18 (1983) 3543

/42/ Harada J., Pedersen T., Barnea Z.; 'X-Ray and Neutron Diffraction Study of Tetragonal BaTiO₃'; Acta Cryst. A26 (1970) 336

/43/ Ehses K., Bock H., Fischer K.; 'The Temperature Dependence of the Debye-Waller Factor in BriumTitanate'; Ferroelectrics 37 (1981) 502

/44/ Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J.; 'Electron Microscopy of Thin Crystals'; London (1965)

/45/ DeVries R.C.; 'Observation on Growth of BaTiO₃ Crystals from KF Solutions'; J.Am.Ceram.Soc. 42 (1959) 547

/46/ Schmelz H., Thomann H.; 'Twinning in BaTiO₃ Ceramics'; Ceram. Forum Int. 61 (1984) 199

/47/ Eibl O., Pongratz P., Skalicky P., Schmelz H.; 'Formation of (111) Twins in BaTiO₃ Ceramics'; J.Am.Ceram.Soc. 70 (1987) C195

/48/ Negas T., Roth R.S., Parker H.S., Minor D.; 'Subsolidus Phase Relations in the BaTiO₃-TiO₂ System'; J.Sol.State Chem. 9 (1974) 297

/49/ Frazer B.C., Danner H.R., Pepinsky L.; 'Single Crystal Neutron Analysis of Tetragonal BaTiO₃'; Phys.Rev. 100 (1955) 745

/50/ Grimmer H., Bollmann W., Warrington D.H.; 'Coincidence-Site Lattices and Complete Pattern-Shift Lattices in Cubic Crystals', Acta Cryst. A30 (1974) 197

- /51/ Bollmann W., 'Crystal Defects and Crystalline Interfaces'; Springer (1970)
- /52/ Burbank R.D., Evans H.T.; 'The Crystal Structure of Hexagonal BaTiO₃'; Acta Cryst. 1 (1948) 330
- /53/ Cahn R.W.; 'Twinned Crystals'; Adv.Phys. 3 (1954) 202
- /54/ Gevers R., Van Landuyt J., Amelinckx S.; 'Intensity Profiles for Fringe Patterns due to Planar Interfaces observed by Electron Microscopy'; Phys.Stat.Sol. 11 (1965) 689
- /55/ Jona F., Shirane G.; 'Ferroelectric Crystals'; Pergamon Press (1962)
- /56/ Eibl O., Pongratz P., Skalicky P.; 'Crystallography of (111) Twins in BaTiO₃'; Phil.Mag. (im Druck)
- /57/ Dobrikov A.A., Presnyakova D.V., Zaitsev V.I., Prisedskii V.V., Pan'ko G.F.; 'Investigation of PbTiO₃ Crystal Lattice Defects by Transmission Electron Microscopy', Kristall und Technik 15 (1980) 207
- /58/ Prisedskii V.V., Pan'ko G.F., Klimov V.V.; 'Crystallographic Shear Planes as Nonstoichiometric Defects in Lead Zirconate'; Ferroelectrics 23 (1980) 23
- /59/ Berlincourt D., Jaffe H.; 'Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single Crystal Barium Titanate'; Phys.Rev. 11 (1958) 143
- /60/ Head A.K., Humble P., Clarebrough L.M., Morton A.J., Forewood C.T.; 'Computed Electron Micrographs and Defect Identification'; North Holland (1974)

- /61/ Cerva H., Pongratz P., Skalicky P.; 'Lattice Defects in Single-Crystal Lithium Niobate I. Transmission Electron Microscopy'; Phil.Mag.A 54 (1986) 185
- /62/ Cerva H., Pongratz P., Skalicky P.; 'Lattice Defects in Single-Crystal Lithium Niobate II. Electric Fields of Dislocations and Small-Angle Grain Boundaries'; Phil.Mag.A 54 (1986) 199
- /63/ Arend H., Kihlberg L.; 'Phase Composition of Reduced and Reoxidized Barium Titanate'; J.Am.Ceram.Soc. 52 (1969) 63
- /64/ Zhongijin Y., Naiping Z., Xiaoping J., Dexing P., Hongbo Q., Guoyue S., Ze Z., Huafeng Y.; 'Bulk Superconductivity at 107° C in the Ba-Y-Cu-O System'; J.Phys.C 20 (1987) L351
- /65/ Blümel K.H., Pongratz P., Skalicky P.; 'Symmetries of the Displacement Field of a Dislocation Lying Normal to a Twofold Axis'; Phys.Stat.Sol.(b) 72 (1975) 617
- /66/ d'Anterroches C.; 'Structure atomique des joints de flexion de grande desorientation dans le Germanium';
Doktorarbeit (1982)
- /67/ Goodman P., Moodie A.F.; 'Numerical Evaluation of N-Beam Wave Functions in Scattering by the Multislice Method'; Acta Cryst. A30 (1974) 280
- /68/ Self P.G., O'Keefe M.A., Busek P.R., Spargo A.E.C.; 'Practical Computation of Amplitudes and Phases in Electron Diffraction'; Ultramicroscopy 11 (1985) 35
- /69/ Ishizuka K., Uyeda; 'A New Theoretical and Practical Approach to the Multislice Method'; Acta Cryst. A33 (1977) 740

- /70/ Lynch D.F.; 'N-Beam Lattice Imaging: The Use of the Charge Density Approximation in the Interpretation of Lattice Images'; Acta Cryst. A31 (1975) 300
- /71/ Wade R.H., Frank J.; 'Electron Microscope Transfer Functions For Partially Coherent Axial Illumination and Chromatic Defocus Spread'; Optik 49 (1977) 81
- /72/ Ishizuka K.; 'Contrast Transfer of Crystal Images in TEM'; Ultramicroscopy 5 (1980) 55
- /73/ O'Keefe M.A.; 'Electron Image Simulation: A Complementary Processing Technique'; Electron Optical Systems S. 209; SEM Inc. AMF O'Hare, Chicago USA
- /74/ DeVries R.C., Sears G.W.; 'Step Formation During the Growth of BaTiO₃ Crystals'; J.Am.Ceram.Soc. 34 (1961) 616
- /75/ Hirth J.P., Baluffi R.W.; 'On Grain Boundary Dislocations and Ledges'; Acta Metall. 21 (1973) 929
- /76/ Hirth J.P., Lothe J.; 'Theory of Dislocations'; McGraw-Hill (1968)
- /77/ Darby T.B., Schinder R., Baluffi R.W.; 'On the Interaction of Lattice Dislocations with Grain Boundaries'; Phil.Mag.A 37 (1978) 245

Anerkennung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. P.Skalicky und Herrn Dr. P.Pongratz, durch die ich in die Transmissionselektronenmikroskopie eingeführt wurde und die mitgeholfen haben, daß diese Methode so schnell zu meiner Leidenschaft werden konnte.

Bei Herrn Professor Dr. P.Skalicky bedanke ich mich für die Überarbeitung der angefertigten wissenschaftlichen Manuskripte, für die dauernde Hilfe und Unterstützung, die er mir während der letzten drei Jahre gewährte, und für zahlreiche Diskussionen über ausgewählte Probleme der Elektronenmikroskopie.

Herrn Dr. P.Pongratz danke ich für ausführliche Erläuterungen über die dynamische Beugungstheorie, für Ratschläge, Diskussionen und vor allem für unzählige, wichtige Literaturzitate.

Herrn Professor J.J.H.Mazur danke ich für die Einladung zur University of Southern California und für die zahlreichen Diskussionen über Hochauflösungselektronenmikroskopie.

Frau Dr.C. d'Anterrosches danke ich für Ratschläge bei Hochauflösungsexperimenten und für die Diskussion über ausgewählte Probleme der Bildsimulation.

Der Siemens AG München danke ich für die Benützung der hervorragenden experimentellen Einrichtungen.

Besonders danke ich Herrn Dr. H.Schmelz, von dem ich die Präparation von BaTiO_3 -Keramik Proben vermittelt bekam und dessen Wissen über die Herstellung von BaTiO_3 -Keramik sehr wichtig für den Fortgang dieser Arbeit war. Außerdem danke ich ihm für zahlreiche Diskussionen, die die Ergebnisse meiner Arbeiten und deren Auswirkungen auf das Verständnis der Gefügebildung in BaTiO_3 -Keramik betrafen.

Bei Herrn Dr. H.Thomann bedanke ich mich für einige nützliche Diskussionen über (111) Zwillinge und über das anomale Kornwachstum.

Dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (Leitung: Herr Dr. H.Oppolzer) danke ich für die gute Zusammenarbeit und speziell meinem Freund Dr. H.Cerva für Diskussionen und Hilfestellungen bei der Alltagsarbeit.

Last but not least gilt mein Dank Frau L.Reidt, die Können und Geduld bei der Anfertigung meiner Bilder und viel Verständnis für eilige Aufträge bewies.

Lebenslauf

- 15.9.1960 geboren in Wien
- Juni 1978 Matura im neusprachlichen Zweig des Bundesgymnasiums 18, Kloostergasse 5, 1180 Wien
- Oktober 1978 Beginn des Studiums der Technischen Physik an der Technischen Universität Wien
- 21.3.1984 2. Diplomprüfung aus Technischer Physik an der TU Wien mit Auszeichnung. Thema der Diplomarbeit: 'Berechnung elektronischer Transportkoeffizienten mittels des Variationsverfahrens für die linearisierte Boltzmann-Gleichung - Rechenprogramme mit Anwendung auf Seltene Erd Verbindungen'.
- April 1984 Beginn des Doktoratsstudiums der Technischen Physik an der TU Wien
- Dezember 1986-
März 1987 Aufenthalt an der University of Southern California, Los Angeles, USA als Fullbright Stipendiant