

---

# 1 Einleitung

Die in der vorliegenden Dissertation untersuchten Feststoffsysteme ( $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ ,  $\text{M} = \text{Mn, Co}$ ) sind sogenannte oxidische „Funktionsmaterialien“. Funktionsmaterialien sind Substanzen, die wegen ihrer speziellen Eigenschaften in zahlreichen Bereichen zur alltäglichen Anwendung kommen. Dies soll in den folgenden drei Absätzen kurz erläutert werden.

$\text{BaTiO}_{3-\delta}$  gehört zur Strukturklasse der Perowskite und ist kein in der Natur vorkommendes Mineral. Aufgrund seiner ferroelektrischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften ist es ein hochgeschätztes Material in der Technik, das z.B. für die Fertigung von Kondensatoren, Kaltleitern (PTCR-Effekt) und keramischen Wandlern (MLCC) genutzt wird. Allerdings kann es durch die dauerhafte Belastung in elektronischen Bauteilen zu einem Degradationsprozess (in diesem Fall Reduktion) des Materials kommen, der Einbußen der Leistungsfähigkeit und/oder eine verkürzte Lebensdauer bedingt. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Untersuchung dieses Prozesses mit Hilfe der optischen und der ESR-Spektroskopie, um zum grundlegenden Verständnis des Verhaltens dieses Materials beizutragen.

Das System  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co}$ ) gehört möglicherweise zur Klasse der Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) (Fukumura et al. 1999, Pearton et al. 2003), die als neues Speichermaterial die bisher eingesetzten Materialien in Speichermedien ablösen könnten. In ihrem Fall wird die Information direkt durch den Spin der Elektronen gespeichert, was zu einer deutlich erhöhten Schreib-/Lesegeschwindigkeit führt.

Eine bei der Synthese der Proben zunächst unerwartete weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Verwendung als Farbpigment. Die hergestellten Proben weisen – abhängig von der Mangan-Konzentration – starke Färbungen auf (orange bis tiefrot). Aufgrund dieser Farbigkeit und der Ungiftigkeit ist ein potentieller Einsatz als Farbpigment denkbar, wodurch das bisher eingesetzte giftige  $\text{Cd}(\text{S,Se})$  ersetzt werden könnte. Der Einbau von Mn in das Wirtsmaterial wurde mit optischer, Fluoreszenz- und ESR-Spektroskopie untersucht. Neben den mit Mn dotierten Proben wurden auch zwei mit Co dotierte Proben untersucht, die eine intensiv grüne Färbung aufweisen.

Die Wirtsmaterialien ZnO (Zinkit, Wurtzit-Struktur) und ZnS (am häufigsten als Sphalerit bzw. Zinkblende, seltener als Wurtzit) sind in der Natur vorkommende Mineralien. Die

---

untersuchten Pulverproben wurden uns von Prof. Dr. M. Binnewies (Hannover) zur Verfügung gestellt.

Mullit ( $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ) ist – im Gegensatz zu  $\text{BaTiO}_{3-\delta}$  – ein natürlich vorkommendes Mineral, dessen Name sich von seiner Fundstelle, der schottischen Insel Mull, ableitet. Mullit gehört zur Gruppe der Alumosilikate mit der typischen Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Es weist eine komplizierte Kristallstruktur auf und wird wegen seiner großen Temperaturbeständigkeit für Hitzeschutzverkleidungen (u.a. Wärmeschild am Spaceshuttle) und als Katalysatorträger verwendet. Die Struktur von Mullit erlaubt den Einbau von zahlreichen Übergangsmetallionen, z.B.:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$ ; wobei die Übergangsmetallionen möglicherweise verschiedene Plätze im Kristallgitter besetzen können. In dieser Dissertation wurden chromdotierte Mullit-Einkristalle untersucht, die uns von Prof. Dr. H. Schneider (DLR) zur Verfügung gestellt wurden. Die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen wurden in diesem Fall als lokale Sonde für die optische und die ESR-Spektroskopie genutzt, um zu klären, ob das Übergangsmetallion lediglich einen oder mehrere verschiedene Gitterplätze belegt.

---

## 2 Kristallstrukturen

In den folgenden drei Kapiteln werden die untersuchten Systeme hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften und ihres Aufbaus vorgestellt. Sämtliche Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 3.1 von Crystal Impact gezeichnet und mit PovRay™ von Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd. nachbearbeitet.

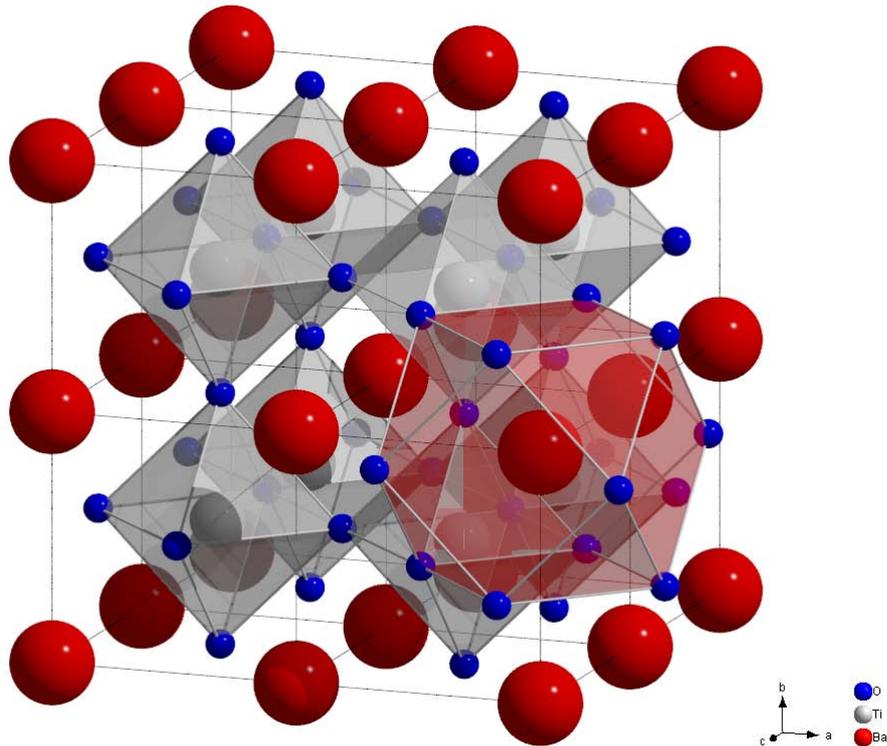
### 2.1 Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ )

Bariumtitanat (BTO) gehört zur Strukturklasse der Perowskite, welche die allgemeine Zusammensetzung  $\text{ABO}_3$  aufweisen. Da viele Oxide in der Perowskit-Struktur kristallisieren, soll an dieser Stelle kurz näher auf ihre Merkmale eingegangen werden.

Grundsätzlich leitet sich die Perowskit-Struktur von der  $\text{ReO}_3$ -Struktur ab. Das Teilgitter der Sauerstoffionen wird durch einen kubischen Zellparameter von etwa  $3,8 \text{ \AA}$  charakterisiert. Das Metallion befindet sich in der Mitte der Elementarzelle, während die sechs Sauerstoffionen auf den Flächenmitten der Einheitszelle liegen und das Metallion oktaedrisch koordinieren. Die Oktaeder untereinander sind über Ecken verknüpft (Rao, Raveau 1995).

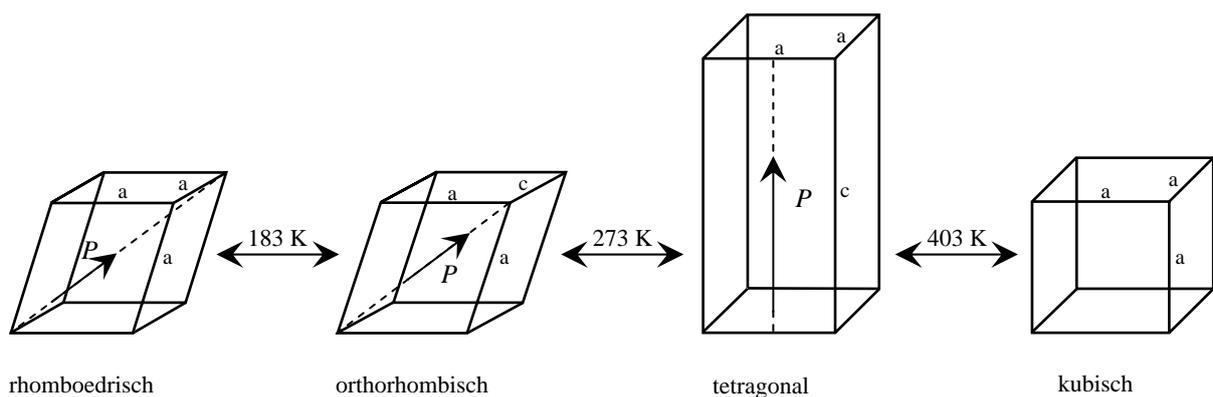
Weitere bekannte Beispiele für die Perowskit-Struktur sind neben dem im nächsten Absatz näher vorgestellten  $\text{BaTiO}_3$  z.B.  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CuSnO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$  und  $\text{NaWO}_3$  (Holleman, Wiberg 1995).

In der Struktur von Bariumtitanat bilden sowohl  $\text{Ba}^{2+}$ - als auch  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine kubisch dichteste Packung, während die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen die  $\text{O}_6$ -Oktaederlücken besetzen. Die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen sind 12fach in Form eines Kuboktaeders, die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen 6fach von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in Form eines Oktaeders koordiniert (Megaw 1946), s. Abb. (2-1).



**Abbildung 2-1:** Kristallstruktur von Bariumtitanat  $\text{BaTiO}_{3-\delta}$  bei Raumtemperatur. Die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen sind 6fach in Form eines Oktaeders, die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen 12fach in Form eines Kuboktaeders von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert.

Bariumtitanat weist mehrere temperaturinduzierte Phasenübergänge auf, was schematisch in der folgenden Abbildung (2-2) gezeigt wird. Im Folgenden werden allerdings nur die für diese Arbeit maßgeblichen Strukturen (tetragonal und kubisch) näher erläutert.



**Abbildung 2-2:** Temperaturinduzierte Phasenübergänge des Systems Bariumtitanat.

Bei Raumtemperatur liegt BTO in einer tetragonalen Struktur vor und zeigt ferroelektrisches Verhalten. Im Vergleich zur kubischen Struktur, die bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur von 403 K vorliegt, sind die 6fach koordinierten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen gegen ihre Umgebung aus Oxidionen verschoben. Infolge dieser Symmetrierniedrigung entstehen lokale

---

elektrische Dipolmomente. Es erfolgt eine spontane Polarisierung in Richtung einer Hauptachse des Kristalls, s. Polarisierungsvektor  $P$  in Abb. (2-2).

Wie schon erwähnt, liegt BTO oberhalb der Curie-Temperatur von 403 K in der kubischen Modifikation vor. Aufgrund der Symmetrie kann hier keine Polarisierung entlang einer Vorzugsrichtung (Kristallachse) auftreten.

Weitere Phasenübergänge von BTO sind bei tiefen Temperaturen zu erwarten: wird BTO unter 273 K abgekühlt, so erfolgt ein weiterer Phasenübergang von tetragonal nach orthorhombisch. Der Vektor der Polarisierung stimmt nun mit einer Flächendiagonalen der Elementarzelle überein. Eine weitere Phasenumwandlung (orthorhombisch zu rhomboedrisch) findet bei 180 K statt, wobei die Polarisierung nun parallel zu einer Raumdiagonalen der Elementarzelle ist.

### 2.1.1 Der PTCR-Effekt

Aufgrund seiner technologischen Relevanz soll der PTCR-Effekt (*p*ositive *t*emperature *c*oefficient of *r*esistance) kurz näher erläutert werden. Die charakteristische Eigenschaft der Widerstände, die unter diesem Namen zusammengefasst werden, ist ein kleiner Widerstand bei Raumtemperatur, während bei hohen Temperaturen ein großer Widerstand vorliegt. Dabei kann die Änderung des Widerstands im Bereich von nur wenigen Kelvin mehrere Größenordnungen betragen. Zur Erklärung des PTCR-Effekts kann das Modell nach Heywang (Heywang 1961, 1964) herangezogen werden. Oberflächenzustände können freie Elektronen einfangen und das Fermi-Niveau an Korngrenzen innerhalb der verbotenen Zone festhalten, wodurch sich eine doppelte Schottky-Barriere aufbaut. Es bildet sich eine negativ geladene Raumladungszone, die aufgrund ihres Potentials eine Barriere der Höhe  $e\phi_0$  für Leitungselektronen darstellt. Die Höhe der Barriere ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Materials:

$$\phi_0 = \frac{eN_s^2}{8\varepsilon\varepsilon_0N_d} \quad (2-1)$$

$\phi_0$	Potentialbarriere
$e$	Elementarladung ( $1,60217 \cdot 10^{-19}$ C)
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante des Materials
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $8,85419 \cdot 10^{-12}$ A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )
$N_s$	Teilchenzahldichte der besetzten Zustände
$N_d$	gesamte Teilchenzahldichte

Bei ferroelektrischen Materialien ist die Dielektrizitätskonstante stark temperaturabhängig. Für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur gilt das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\varepsilon \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (2-2)$$

$T$	Temperatur
$T_C$	Curie-Temperatur

Da die Elektronen die Barriere  $e\phi_0$  überwinden müssen, gilt für den elektrischen Widerstand:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (2-3)$$

$\rho$	spezifischer Widerstand
$\rho_0$	spezifischer Widerstand bei 0 K
$e$	Elementarladung ( $1,60217 \cdot 10^{-19}$ C)
$\phi_0$	Potentialbarriere
$k$	Boltzmann-Konstante ( $1,38065 \cdot 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$T$	Temperatur

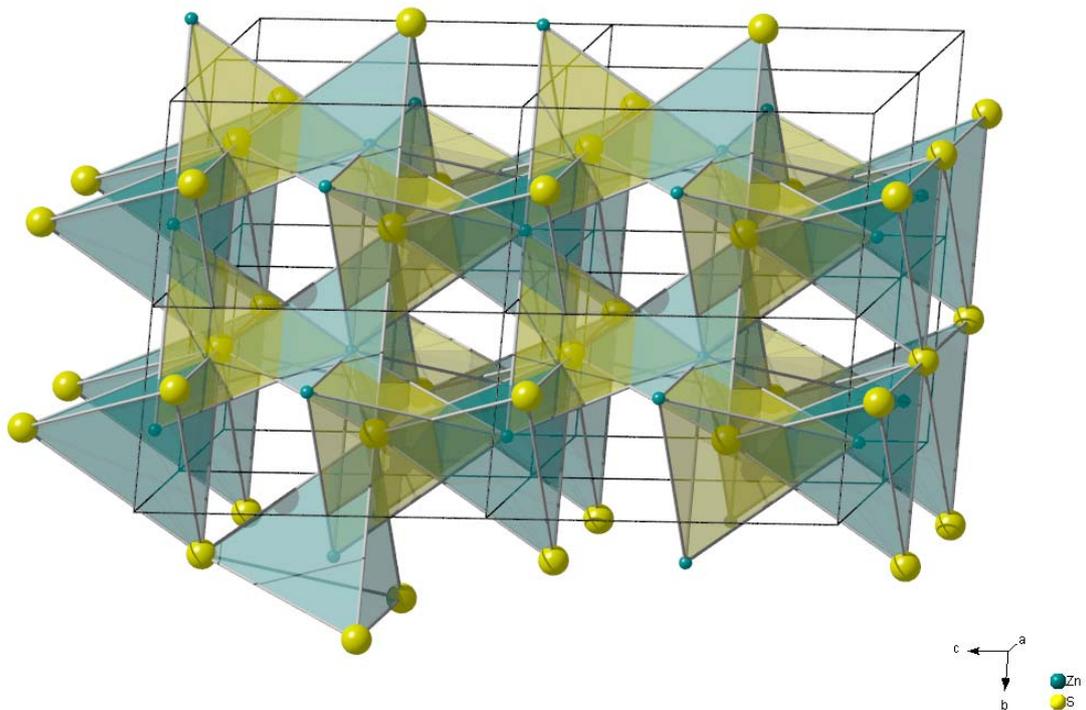
Nach dem Heywang-Modell ist die Änderung des Widerstands im Wesentlichen auf eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten zurückzuführen.

## 2.2 Übergangmetalldotiertes Zinkoxidsulfid ( $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1-y}\text{S}_y$ )

Da diese Verbindung durch Mischkristallbildung zweier Zinkchalkogenide entsteht, soll zunächst mit der Majoritätskomponente ZnO begonnen werden.

### 2.2.1 ZnO

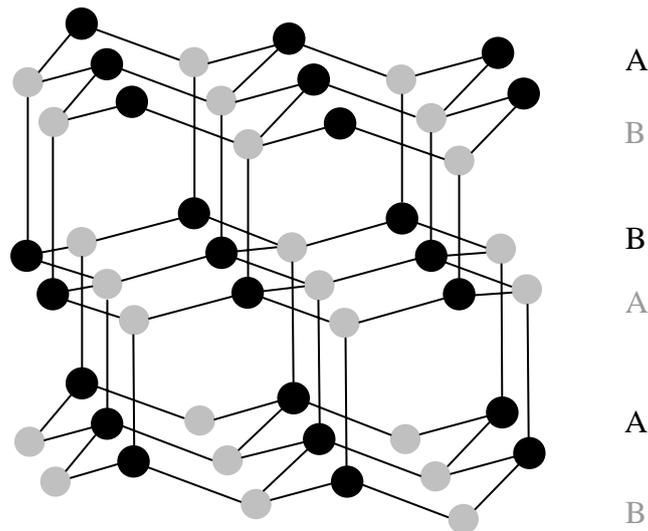
Zinkoxid kommt ausschließlich in der hexagonalen Modifikation vor. Es besitzt eine dem Wurtzit (Hochtemperaturmodifikation des ZnS) analoge Struktur (Holleman, Wiberg 1995).



**Abbildung 2-3:** Kristallstruktur von ZnO (hexagonal). Sowohl die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen als auch die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sind tetraedrisch koordiniert.

Die Struktur lässt sich als eine hexagonal dichteste Packung von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen beschreiben, bei der die Hälfte aller tetraedrischer Lücken mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen besetzt ist.

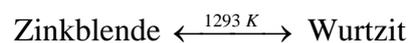
Die Schichtfolge ist A B A B A... und die folgende Abbildung (2-4) soll die Abfolge der einzelnen Schichten verdeutlichen.



**Abbildung 2-4:** Schematische Darstellung der Schichtenfolge in Wurtzit. Es liegt eine hexagonale Packung vor (nach Riedel 1994).

### 2.2.2 ZnS

Anders als ZnO kommt ZnS in der Natur nicht nur in einer hexagonalen (Wurtzit) Form, sondern auch in einer kubischen (Zinkblende,  $\alpha$ -ZnS) Modifikation vor; die Umwandlungstemperatur liegt bei 1473 K (Holleman, Wiberg 1995). Zinkblende ist die Niedertemperaturform, Wurtzit die Hochtemperaturform.



Die Zinkblende-Struktur (Abb. (2-5)) lässt sich als eine kubisch dichteste Packung von  $\text{S}^{2-}$ -Ionen beschreiben. Auch hier besetzen die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen die Hälfte aller Tetraederlücken, allerdings ist die Schichtfolge nun A B C A B C... , vgl. hierzu die Abbildung (2-6).