

ISSN 0073-8433

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

SEKTION
TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN
NATURWISSENSCHAFTEN

SERIE 3 · NUMMER 28 · 1977

FILM E 2435



INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM · GÖTTINGEN

Angaben zum Film:

Tonfilm (Komm., deutsch), 16 mm, schwarzweiß, 125 m, 11 1/2 min. Hergestellt 1975 und 1976, veröffentlicht 1977.

Das Filmdokument ist für die Verwendung in Forschung und Hochschulunterricht bestimmt.

Aus dem Kristallographischen Institut der Universität Freiburg, Dipl.-Phys. M. SCHUHMACHER, Prof. Dr. R. NITSCHKE. Bearbeitet und veröffentlicht durch das Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Ing. G. HUMMEL. Mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg; Kamera: Dipl.-Phys. M. SCHUHMACHER; Schnitt: Ing. G. HUMMEL und Dipl.-Phys. M. SCHUHMACHER; Trick: H. G. GRASKE (IWF).

Zitierform:

SCHUHMACHER, M., und R. NITSCHKE: Ferroelastizität in Antimonoxidjodid Sb_5O_7J – Umorientierung von Domänen durch Druck – Thermische Phasentransformation. Film E 2435 des IWF, Göttingen 1977. Publikation von R. NITSCHKE, Publ. Wiss. Film., Sekt. Techn. Wiss./Naturw., Ser. 3, Nr. 28/E 2435 (1977), 9 S.

Anschrift des Verfassers der Publikation:

Prof. Dr. R. NITSCHKE, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, Hebelstr. 25, D-7800 Freiburg i. Br.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

Sektion BIOLOGIE

Sektion TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN

Sektion MEDIZIN

NATURWISSENSCHAFTEN

Sektion ETHNOLOGIE

Sektion GESCHICHTE · PUBLIZISTIK

Herausgeber: H.-K. GALLE · Schriftleitung: E. BETZ, I. SIMON

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN sind die schriftlichen Ergänzungen zu den Filmen des Instituts für den Wissenschaftlichen Film und der Encyclopaedia Cinematographica. Sie enthalten jeweils eine Einführung in das im Film behandelte Thema und die Begleitumstände des Films sowie eine genaue Beschreibung des Filminhalts. Film und Publikation zusammen stellen die wissenschaftliche Veröffentlichung dar.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN werden in deutscher, englischer oder französischer Sprache herausgegeben. Sie erscheinen als Einzelhefte, die in den fachlichen Sektionen zu Serien von etwa 500 Seiten zusammengefaßt und im Abonnement bezogen werden können. Jede Serie besteht aus 4 Lieferungen mit einer entsprechenden Zahl von Einzelheften; jährlich erscheinen 1–4 Lieferungen in jeder Sektion.

Bestellungen und Anfragen an: Institut für den Wissenschaftlichen Film
Nonnenstieg 72 · D-3400 Göttingen
Tel. (05 51) 2 10 34

MARGARETE SCHUHMACHER und RUDOLF NITSCHKE, Freiburg i.Br.:

Film E 2435

Ferroelastizität in Antimonoxidjodid Sb_5O_7J – Umorientierung von Domänen durch Druck – Thermische Phasentransformation

Verfasser der Publikation: RUDOLF NITSCHKE

Mit 1 Abbildung

Inhalt des Films:

Ferroelastizität in Antimonoxidjodid Sb_5O_7J – Umorientierung von Domänen durch Druck – Thermische Phasentransformation. Kristalle dieser Substanz können in drei verschiedenen Orientierungszuständen existieren, die durch Druckanwendung ineinander überführbar sind. Die hierbei auftretenden, im polarisierten Licht beobachtbaren, vielfältigen Domänenmuster und die Verschiebungen der Domänenwände werden demonstriert. Ferner wird gezeigt, wie sich das Domänenmuster beim Erwärmen verändert, wie es beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur verschwindet und beim Abkühlen wieder auftritt.

Summary of the Film:

Ferroelasticity in Antimony Oxide Iodide Sb_5O_7J – Reorientation of Domains by Stress – Thermal Phase Transformation. Crystals of this material can exist in three different orientation states which can be mutually switched into each other by applying an external stress. The various domain patterns observed in polarized light and the domain wall movements are demonstrated. In addition we show the changes in domain pattern upon heating, its disappearance at the transition temperature and its reestablishment upon cooling.

Résumé du Film:

Elasticité ferreuse dans l'iodure d'oxyde d'antimoine Sb_5O_7J – Réorientation de domaines par la pression – Transformation de phase thermique. Les cristaux de ce composé peuvent exister en trois états d'orientation différents qui sont convertible l'un dans l'autre par pression extérieur. Les nombreuses espèces de domaines s'y produisant et les mouvements des parois entre les domaines sont démontrés par observation en lumière polarisée. En outre on fait voir le changement des domaines sur chauffage, leur disparition à la température de transition et leur apparition sur refroidissement.

Allgemeine Vorbemerkungen

Als ferroisch bezeichnet man Kristalle, die in mehreren, energetisch äquivalenten Zuständen existieren können, die durch äußere Felder reversibel ineinander überführbar sind. Sie sind von besonderem wissenschaftlichem Wert und anwendungstechnischem Interesse. Bekannte Beispiele sind ferromagnetische und ferroelektrische Kristalle, in denen Zustandsänderungen (Magnetisierung bzw. elektrische Polarisierung) durch magnetische bzw. elektrische Felder bewirkt werden.

Im Jahre 1969 sagte K. AIZU [1] ein weiteres ferroisches Phänomen, die Ferroelastizität, voraus, das alsbald experimentell verifiziert und weiter theoretisch untermauert wurde (AIZU [2], ABRAHAMS et al. [3]).

Ferroelastisch werden Kristalle genannt, die in zwei oder mehreren Orientierungszuständen existieren können, die durch Anwendung einer mechanischen Spannung (z.B. Druck, Zug, Scherung) reversibel ineinander überführbar sind. Dieses „Umschalten“ zwischen verschiedenen Zuständen ist mit einer Umorientierung der Kristallachsen verbunden. Es kann dokumentiert werden durch Messung orientierungsspezifischer Phänomene wie Kristalldimensionen, Röntgeninterferenzmuster, Lage der optischen Indikatrix u.a. Insbesondere die letzte Methode – einfach realisiert durch Beobachtung eines Kristalls im Polarisationsmikroskop – bildet die Grundlage des Films.

Das Umschalten eines ferroelastischen Kristalls erfolgt bei langsamer Steigerung des äußeren Drucks nicht spontan, sondern es bilden sich typische Domänen aus. Dies sind Gebiete verschiedener Kristallorientierung, die durch Domänenwände voneinander getrennt sind. Bei ansteigendem Druck beobachtet man Verschiebungen der Domänenwände, d.h., Domänen der einen (der Druckrichtung entsprechenden) Art vergrößern sich auf Kosten anderer, bis sich schließlich ein monodomäniger Kristall gebildet hat.

Beim Erwärmen ferroischer Kristalle beobachtet man bei einer scharf definierten Temperatur (Curie-Temperatur, T_U) einen fest-fest Phasenübergang, bei dem sich die Kristallstruktur so ändert, daß die ferroischen Eigenschaften in der Hochtemperaturphase verloren gehen, sich beim Abkühlen aber natürlich wieder einstellen.

Kristalle des Penta-Antimon-heptoxid-jodids, Sb_5O_7J , die durch Sublimation bei ca. 550° herstellbar sind, wurden als ferroelastisch erkannt (KRÄMER et al. [4]). Sie bilden dicke, sechseckige Platten, die seitlich von Prismen- oder Pyramidenflächen begrenzt sind.

Ein jungfräulicher Kristall besteht aus einer Vielzahl von Mikrodomänen. Bei Druckanwendung auf ein seitliches Flächenpaar verschwinden diese und es resultiert ein Eindomänenkristall.

Aufgrund seiner pseudohexagonalen (in Wirklichkeit monoklinen) Symmetrie kann der Kristall in drei Orientierungszuständen existieren. Jeden dieser Zustände kann man erzeugen durch Druckanwendung auf das entsprechende Seitenflächenpaar. Auf diese Weise kann man – beliebig oft – Schaltzyklen durchfahren, von denen einer in Abb. 1 gezeigt ist.

Das ferroelastische Umschalten der Kristallorientierung entspricht einer Drehung der (in der Plattenebene liegenden) monoklinen a- und c-Achsen um 120° . Der

polarisationsoptische Befund für die drei Orientierungen (hell, dunkel oder grau) sowie die Lage der Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator sind durch die kleinen Sechsecke angedeutet. Das Bild links oben zeigt (stark übertrieben) die Dimensionsänderungen (Größenordnung ‰) eines Kristalls beim mechanischen Umschalten.

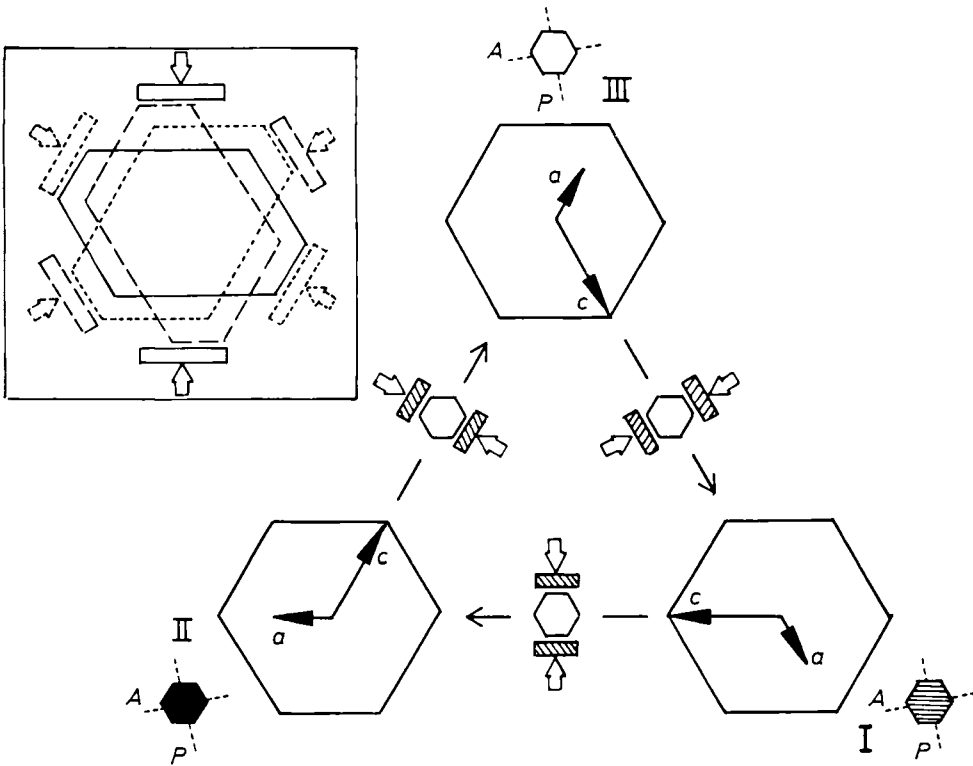


Abb. 1. Mechanischer Schaltzyklus eines Sb_5O_7J -Kristalls

Sb_5O_7J bildet viele polytype Modifikationen (KRÄMER et al. [5]), die sich durch ihre typischen Domänenmuster, verschiedene optische Auslöschungsschiefen und ihre charakteristischen Umwandlungstemperaturen T_u identifizieren lassen. Sie unterscheiden sich durch unterschiedliche Stapelfolgen charakteristischer, struktureller Baueinheiten. Die α -Modifikation (Raumgruppe $P2_1/c$; $T_u = 208^\circ C$) besitzt eine zentrische Kristallstruktur [6], sie ist rein ferroelastisch. Die β -Modifikation (Raumgruppe Pc ; $T_u = 185^\circ C$) ist azentrisch und zeigt sowohl ferroelastisches als auch ferroelektrisches Verhalten.

Die Hochtemperaturmodifikationen beider Polytypen besitzen hexagonale Symmetrie. Da die optische Achse senkrecht zur Plattenebene steht, verschwindet in dieser Blickrichtung oberhalb T_u die Doppelbrechung, und die Kristalle werden (scheinbar) optisch isotrop.

Kristalle des Sb_5O_7J sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie zu den äußerst seltenen Ferroika gehören, die drei (statt zwei) Orientierungszustände besitzen und weil es Polytypen gibt, die sowohl rein ferroelastisch als auch ferroelastisch + ferroelektrisch sein können¹.

Filmbeschreibung

Wortlaut des gesprochenen Kommentars²

Umorientierung von Domänen durch Druck

Zum Verständnis des ferroelastischen Schaltens des Sb_5O_7J wird zunächst eine Zeichentrickeardarstellung des Schaltzyklus in Abb. 1 gezeigt.

Kristalle des Antimonoxidjodids Sb_5O_7J sind ferroelastisch, das heißt, sie besitzen mehrere Orientierungszustände, die sich durch uniaxialen Druck ineinander überführen lassen.

α -Antimonoxidjodid ist monoklin.

Eine mögliche Orientierung der Achsen sei durch die Spuren der (001)-Ebenen dargestellt.

Die pseudohexagonale Symmetrie der Kristallplatte erlaubt drei gleichberechtigte Orientierungszustände.

Uniaxialer Druck auf ein Flächenpaar des Kristalls bewirkt eine Umorientierung. Die (001)-Ebenen stellen sich stets senkrecht zur Druckrichtung ein.

Die Kristallachsen sind um 120° gedreht.

Bei einer Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern ändert sich deshalb die Helligkeit des Kristalls.

Bei Druckentlastung bleibt der neue Orientierungszustand erhalten. Druck auf ein zweites Flächenpaar bewirkt eine erneute Umorientierung des Kristalls.

Die (001)-Ebenen liegen wiederum senkrecht zur neuen Druckrichtung. In dieser Orientierung ist die Durchlässigkeit im polarisierten Licht am geringsten.

Auch dieser Zustand bleibt bei Druckentlastung erhalten.

Ein uniaxialer Druck auf das dritte Flächenpaar führt den Kristall wieder in den ursprünglichen Zustand zurück, der durch die größte Lichtdurchlässigkeit gekennzeichnet ist.

Nach der Entlastung bleibt der Orientierungszustand auch hier erhalten.

¹ Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle gedankt für finanzielle Förderung.

² Die *Kursiv*-Texte entsprechen den Zwischentiteln im Film. – Die eingerückten Abschnitte in Kleindruck geben zusätzliche Informationen.

Der Zyklus ist in beiden Richtungen beliebig oft wiederholbar. Durch äußeren mechanischen Druck auf je ein Flächenpaar kann der Kristall also reproduzierbar zwischen den drei möglichen Orientierungszuständen in jeder Richtung hin- und hergeschaltet werden. Dieses Phänomen wird „Ferroelastizität“ genannt in Analogie zur „Ferroelektrizität“ und zum „Ferromagnetismus“, bei denen die Umorientierung durch elektrische bzw. magnetische Felder erfolgt.

*Jungfräulicher Kristall mit Mikrodomänen
Druckwandlung in einen Monodomänen Kristall*

Durchlicht-Hellfeld-Aufnahmen zwischen gekreuzten Pol-Filtern; Bildfeldbreite etwa 1,5mm; 18 B/s

Ein Kristall mit Mikrodomänen, wie sie sich beim Wachstum in der Ampulle ausbilden.

Ausschnittvergrößerung am unteren Kristallrand.

Ein uniaxialer, vertikaler Druck bewirkt die Bevorzugung einer Orientierung.

Einfache Domänenmuster in α -Kristallen

Drehen eines Dreidomänenkristalls

Druckumwandlungen bei geringerer und stärkerer Belastung

Das Drehen eines Dreidomänen- α -Kristalls zeigt die Gleichberechtigung der drei Domänen. Die verschiedene Helligkeit wird durch die Lage des Kristalls bestimmt.

Schon bei geringem horizontalem Druck entsteht fast ein Eindomänenkristall.

Hin- und Herwandern einer Domänenwand bei geringem horizontalem Druck und nachfolgendem Entlasten.

Geringer vertikaler Druck auf ein anderes Flächenpaar.

Stärkerer vertikaler Druck erzeugt eine Monodomäne, die beim Entlasten bleibt.

Komplizierte Domänenmuster in α -Kristallen

Druckumwandlungen in Kristallen mit Sterndomänen, Zick-Zack-Domänen und Mikrodomänen

Eine Sterndomäne besteht aus ineinandergeschachtelten Einzeldomänen. Bei α -Kristallen stehen die Domänenwände schräg zu den Kristallkanten.

Horizontaler Druck auf einen Kristall mit Sterndomänen zerstört den Stern und bildet ein einfaches Domänenmuster.

Unter Scherdruck entstandene Zick-Zack-Domänenwände; rechts in der Mitte die ursprünglich glatten Wände.

Diese Zick-Zack-Domänen werden durch uniaxialen Druck wieder vernichtet. Zurück bleibt ein einfaches Domänenmuster.

Nochmals das Mikrodomänenmuster und seine Druckumwandlung zur Monodomäne.

β -Kristalle; Dreidomänenkristall

Druckumwandlungen in Kristallen mit zwei Domänen und Streifendomänen

Hier stehen die Domänenwände senkrecht oder parallel zu den Kristallkanten. Bei vertikalem Druck auf einen Zweidomänen- β -Kristall bildet sich eine Monodomäne aus, die beim Entlasten bleibt. Typische Domänenmuster der β -Kristalle sind parallele Streifen von nur zwei verschiedenen Orientierungen. Druck auf die Fläche links oben und rechts unten erzeugt zusätzliche Streifen, die beim Entlasten bleiben.

Druck auf die obere und untere Fläche erzeugt neue Streifen in einer anderen Richtung.

Der Druck reichte jedoch nicht aus, um einen Monodomänenkristall zu erzeugen.

Wenn der Druck auf das kleinste Flächenpaar (links unten, rechts oben) wirkt, entsteht ein größerer monodomäniger Bereich.

Auch hier reichte der Druck nicht aus, um eine Monodomäne zu bilden.

Thermische Phasentransformation

Kristalle werden auf dem Heitzisch eines Polarisationsmikroskops über die Umwandlungstemperatur T_u aufgeheizt bzw. abgekühlt, um Änderungen im Domänenmuster mit der Temperatur sowie die Phasenumwandlung (Verschwinden bzw. Wiederausbildung der Domänen) zu demonstrieren.

α -Kristall

Umwandlungstemperatur $T_u = 208^\circ \text{C}$

Aufheizen über T_u ; Abkühlen unter T_u ; Aufheizen über T_u

Ein α -Kristall wird erwärmt.

Bei 190°C Beginn der Spitzenbildung.

Bildung von Mikrodomänen bei 200° .

Beim Abkühlen aus der Hochtemperaturphase entstehen Mikrodomänen, die statistisch über die drei möglichen Orientierungen verteilt sind. Dieses Domänenmuster bleibt bis zur Zimmertemperatur stabil. Nochmaliges Aufheizen des Mikrodomänenkristalls.

Beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur wird der Kristall wieder optisch isotrop. Der Vorgang ist beliebig oft wiederholbar.

β -Kristall

Umwandlungstemperatur $T_u = 185^\circ \text{C}$

Aufheizen über T_u ; Abkühlen unter T_u

Aufheizen eines Dreidomänen- β -Kristalls.

Auch hier verändern sich die Domänen schon weit unterhalb der Umwandlungstemperatur.

Ab 150° bilden sich Streifen in den alten Domänen, die an Zahl und Größe langsam zunehmen.

Bei 170° Ausbildung eines Mikrodomänenmusters und Übergang in die beta-Hochtemperaturphase bei 185°.

Beim Abkühlen bilden sich zunächst Mikrodomänen aus. Im Gegensatz zu den Mikrodomänen der α -Kristalle sind sie jedoch nicht stabil. Durch Verschwinden von Domänenwänden entstehen größere Einzeldomänen. 150°; 70°; 50°; Zweidomänenkristall bei 20°.

Literatur

- [1] AIZU, K.: Possible species of ferroelastic crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals. J. Phys. Soc. Japan **27** (1969), 387–396.
- [2] AIZU, K.: Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals. Phys. Rev. B **2** (1970), 754–772.
- [3] ABRAHAMS, S. C., and E. T. KEVE: Structural basis of ferroelectricity and ferroelasticity. Ferroelectrics **2** (1971), 129–154.
- [4] KRÄMER, V., R. NITSCHKE and M. SCHUHMACHER: Vapour growth of antimony oxide, iodide, $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, and its ferroelastic properties. J. of Cryst. Growth **24/25** (1974), 179–182.
- [5] KRÄMER, V., R. NITSCHKE, M. SCHUHMACHER and A. BUSSMANN: Preparation and properties of ferroelastic/ferroelectric polytypes of antimony(III)oxide iodide, $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$. J. of Cryst. Growth (1976) im Druck.
- [6] KRÄMER, V.: The crystal structure of ferroelastic antimony(III)oxide iodide, $\alpha\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$. Acta Cryst. B **31** (1975), 234–237.

Abbildungsnachweis

Abb. 1: Zeichnung H. G. GRASKE (IWF).