

Kernquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkalijodate

Autor(en): **Herlach, Fritz**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **34 (1961)**

Heft IV

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113178>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kernquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkalijodate

von **Fritz Herlach**

Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich*)

(10. X. 1960)

Abstract. Pure nuclear quadrupole resonances of I^{127} have been detected in all the alkali iodates, showing that none of these can have a perovskite-like structure as suggested in the literature. The frequencies of the $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ -transitions have been measured in the temperature range from -196°C to $+300^\circ\text{C}$. At 20°C , the resonance frequencies and the signal-to-noise ratios are respectively: LiIO_3 151,2 Mc, 2000; NaIO_3 149,3 Mc, 140; KIO_3 145,6 Mc, 200; 145,1 Mc, 300; 144,6 Mc, 10; 144,1 Mc, 15; RbIO_3 145,5 Mc, 2; CsIO_3 144,0 Mc, 850; NH_4IO_3 147,6 Mc, 450. Phase transitions have been observed in the Li-, Na-, K-, Cs- and NH_4 -salts. KIO_3 behaves quite differently as the other alkali iodates, it undergoes phase transitions at -190°C , -10°C (on heating) / -18°C (on cooling), 70°C and 212°C . Single crystals of KIO_3 have been grown and proved to be ferroelectric below 212°C with changes in the ferroelectric behaviour at each of the lower transition points. The spontaneous polarisation in the particular direction studied is about $0,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and the coercive field about 4 kV/cm. The low-field dielectric constant is about 10 above 20°C , rising to 170 at -18°C . The discovery of ferroelectricity in KIO_3 has been much emphasized by the quadrupole resonances. The resonance apparatus, consisting of a selfquenched superregenerative receiver with a reliable lock-in system, and a thermostat covering the whole temperature range from -170°C to $+500^\circ\text{C}$ are described and discussed. For some additional X-ray measurements, a high-temperature powder camera Unicam type S 70 has been calibrated and slightly modified to obtain a homogeneous temperature distribution within the furnace.

1. Einleitung

Die Alkalijodate werden in der Literatur – insbesondere von NARAY-SZABO – als deformierte Perowskittypen beschrieben¹⁻³). Da viele Substanzen von diesem Typ interessante dielektrische Anomalien zeigen, konnte dies auch hier erwartet werden. In KIO_3 hat HETTICH mit der Giebe-Scheibe-Methode bei $+150^\circ\text{C}$ schon eine Phasenumwandlung beobachtet⁴).

Es schien uns daher lohnend, die Kernquadrupolresonanzen^{5) 6)} des I^{127} in diesen Substanzen in Funktion der Temperatur zu untersuchen.

*) Jetzt: Euratom-CNEN, Laboratori Nazionali di Frascati (Roma).

Da die Feldgradienten sehr empfindlich auch auf kleine Änderungen im kristallinen Aufbau der Materie und sogar auf Änderungen in den Schwingungszuständen der Moleküle reagieren können⁷⁾, eignen sich Kernquadrupolresonanzen gut zur Untersuchung von Phasenumwandlungen, insbesondere wenn die Substanzen nur in Pulverform vorliegen.

Die Alkalijodate geben ein gutes Beispiel für das Auffinden von Phasenumwandlungen mit Kernquadrupolresonanzen. Wir haben hier einerseits Phasenumwandlungen, die in Debye-Scherrer-Diagrammen fast nicht zu bemerken sind, aber sehr deutliche Änderungen der Feldgradienten zeigen, sowie auch den umgekehrten Fall.

2. Die Kernquadrupolresonanzapparatur

Das Blockschaema der von uns verwendeten Apparatur zeigt Figur 1.

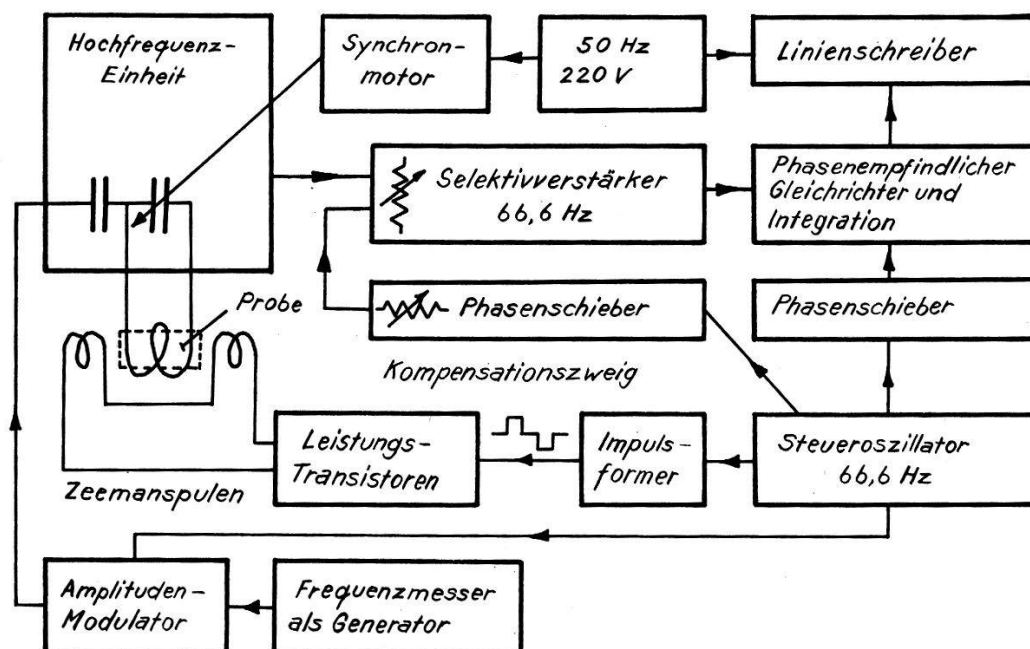


Fig. 1

Blockschaema der Kernquadrupolresonanzapparatur.

2.1. Hochfrequenzteil

Es gibt zur Zeit noch keine befriedigenden Spin-Detektoren für Kernquadrupolresonanzen. Da zum Aufsuchen dieser sehr schwachen Signale die Frequenz variiert werden muss, sind Schaltungen mit mehreren abgestimmten Kreisen und abgestimmte Brücken praktisch nicht verwendbar.

Autodyn-Detektoren^{8) 9)} geben wohl die Linienform getreu wieder, sind aber in den meisten Fällen nicht empfindlich genug. Die Schaltung

von WANG¹⁰), die speziell für Kernquadrupolresonanzen entwickelt wurde, erwies sich bei uns auch nicht wesentlich besser als irgendein anderes, gut einreguliertes Autodyn; die Signal-Rückkopplung gibt wohl eine leichte Steigerung der Empfindlichkeit, zugleich aber auch eine beträchtliche Linienverzerrung und Instabilität. Zur Verwendung mit Lock-in-Verstärkern¹¹) ist diese Schaltung nicht geeignet.

Wir haben ein Hopkins-Autodyn mit L-C-Schwingkreis für Frequenzen bis zu 170 MHz gebaut (Röhre EC 81), dessen Empfindlichkeit mit derjenigen anderer Schaltungen¹²) durchaus vergleichbar war. Hiermit konnte die stärkste Linie der Alkalijodate, nämlich die des LiIO_3 , mit dem Lock-in-Verstärker gerade noch aufgenommen werden (Fig. 2). Mit unserem selbstpendelnden Pendelrückkopplungoszillator¹³)¹⁴)¹⁵) (Schalt-schema Fig. 3) ergab die gleiche Resonanz ein Signal-Rauschverhältnis von ca. 2000. Wir haben daher alle Messungen mit diesem Oszillator durchgeführt, der bis 200 MHz zuverlässig arbeitete. Vor anderen bekannten Schaltungen zeichnet er sich durch sehr grosse Empfindlichkeit, aber auch durch starke Linienverzerrungen aus, die wir in Kauf nehmen mussten, da wir auf die grosse Empfindlichkeit angewiesen waren. Wir haben mit Pendelfrequenzen zwischen 60 und 100 kHz gearbeitet. Der Fehler der Frequenzmessung ist von der Grössenordnung der Pendelfrequenz; für Messungen in Funktion der Temperatur ist diese Genauigkeit ausreichend, nicht jedoch zur Bestimmung von kleinen Asymmetrieparametern.

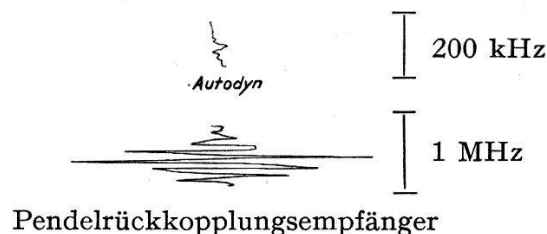


Fig. 2

Kernquadrupolresonanzen von LiIO_3

Bei Änderung der Frequenz ändern die meisten Spindetektoren ihre Empfindlichkeit und müssen irgendwie nachreguliert werden. Pendelrückkopplungoszillatoren sind am empfindlichsten im Grenzgebiet zwischen inkohärentem und kohärentem Betrieb. Dieser Zustand ist am stetigen Abnehmen des Rauschens beim Eintritt ins kohärente Gebiet leicht zu erkennen; für konstante Empfindlichkeit muss einfach auf konstantes Rauschen eingestellt werden. Der Übergang zum kohärenten Betrieb kann erreicht werden durch Erhöhung der Pendelfrequenz oder der Kreisgüte. Es sind schon Schaltungen beschrieben worden, die diese Abstimmung automatisch ausführen¹⁶). Wir haben das Problem auf sehr

einfache Weise durch eine mechanische Kopplung mit variablem Übersetzungsverhältnis (Hebel und Stange) zwischen dem Abstimmkondensator und dem die Pendelfrequenz bestimmenden Gitterwiderstand gelöst¹⁷⁾. Mit einer Einstellung der Kupplung kann ein Frequenzbereich von z. B. 140–170 MHz bei guter Stabilität überstrichen werden.

Dem allgemeinen Brauch folgend, verwendeten wir anfangs relativ grosse Proben: 25 mm Durchmesser, 20 mm lang. Die hierzu benötigte Spule bestand aus einer halben Windung versilberten Kupferbleches. Es zeigte sich aber, dass die Verwendung kleinerer Proben (12 mm Durchmesser, 12 mm lang) in einer Spule mit 3 Windungen noch wesentlich stärkere Signale ergibt; wir führen dies auf den besseren Füllfaktor zurück.

Die starke Linienverzerrung (vgl. Fig. 2) verunmöglicht leider eine Messung der Linienbreite mit unserem Empfänger. Ein gewisses Mass für die Linienbreite ist zwar durch die Intensität gegeben; da die Intensität der Linien aber auch noch von vielen anderen Faktoren beeinflusst wird, gibt dies nur einen groben Anhaltspunkt. Die Funktion des Pendelrückkopplungsempfängers als Spin-Detektor ist bisher unseres Wissens theoretisch noch nicht genauer untersucht worden. Bekannt ist lediglich, dass die Ausgangsspannung eines selbstpendelnden Oszillators proportional zum Logarithmus der Signalspannung ist. Wir haben auf diesem Gebiet kürzlich einen neuen Ansatz gefunden, der wahrscheinlich zu einer brauchbaren Theorie führen wird⁴³⁾.

2.2. Niederfrequenzteil, Modulation und Frequenzmessung

Kernresonanzsignale müssen wegen ihrer Kleinheit durch ein Modulationsverfahren vom Gleichstrompegel abgetrennt werden. Für die direkte Beobachtung von Quadrupolresonanzen auf dem Kathodenstrahl-oszillographen kommt nur Frequenzmodulation in Frage. Sie kann auch zur Registrierung der Linien mit dem Lock-in-Verfahren angewendet werden, hat aber die Nachteile, dass die Modulationstiefe stark frequenzabhängig ist, und dass alle einfallenden Sender ebenfalls registriert werden. Zeeman-Modulation¹⁸⁾ besitzt diese Nachteile nicht. Die Erzeugung des pulsierenden Magnetfeldes von ca. 100 Gauss, das die Resonanzlinien durch Zeeman-Verbreiterung periodisch auslöscht, bereitet einige Schwierigkeiten, die durch Anwendung von Leistungstristoren in einer volltransistorisierten Schaltung elegant gelöst werden konnten¹⁹⁾.

Der «Lock-in»¹¹⁾ besteht aus einem Selektivverstärker und einem phasenempfindlichen Gleichrichter mit anschliessender Integration. Durch die Integration kann die Bandbreite des Systems im Prinzip beliebig klein gemacht und so das Signal-Rausch-Verhältnis bedeutend verbessert

werden. Diese Einrichtung muss aber – insbesondere für die Suche nach unbekanntem Resonanzen – sehr zuverlässig arbeiten. Der Selektivverstärker soll bei kleinen Schwankungen der Modulationsfrequenz und während langer Zeit Amplituden- und vor allem phasenstabil sein¹⁴). Ein Verstärker mit Doppel-T-Filter erfüllte diese Bedingung nicht; besser geeignet sind zwei leicht gegeneinander verstimmte Schwingkreise. Ebenfalls im Hinblick auf grosse Stabilität wurde die Demodulatorschaltung gleichstromgekoppelt mit Transistoren ausgeführt. Um den Nullpunkt der Ausgangsspannung zu verschieben, kann mit Hilfe des Kompensationszweiges eine 66-Hz-Spannung mit variabler Amplitude und Phase an den Eingang gelegt werden. So ist es möglich, auch noch relativ grosse Störmodulationen zu kompensieren, ohne dass die Verstärker übersteuern oder der Ausgang asymmetrisch wird. Figur 4 zeigt das vollständige Schaltschema. Das Gerät hat während der ganzen Messungen tadellos funktioniert.

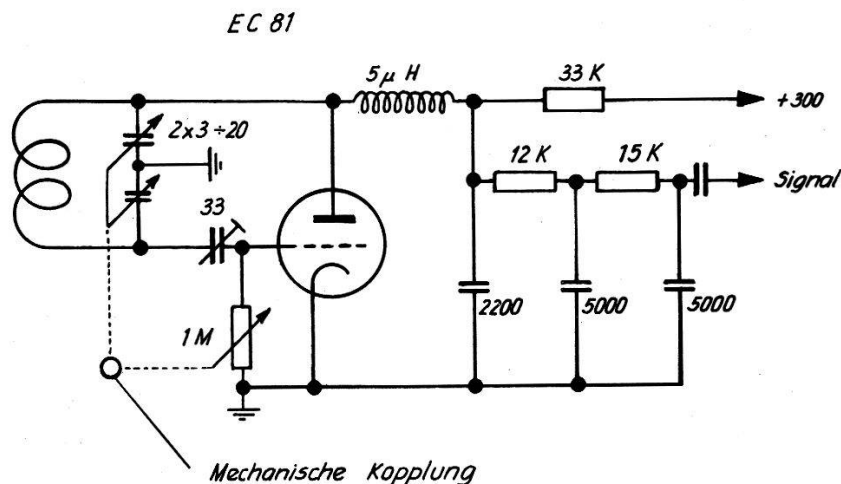


Fig. 3

Schaltschema des Pendelrückkopplungsempfängers.

Zur Frequenzmessung haben wir einen Frequenzmesser Typ WIK (50 Hz bis 1000 MHz, Quarzgenauigkeit) von ROHDE und SCHWARZ verwendet, der sich sehr gut für diesen Zweck eignet. Wir haben ihn als Generator benützt, seine Ausgangsspannung in einer einfachen Modulatorschaltung mit der Modulationsfrequenz amplitudenmoduliert und kapazitiv in den Spindetektor eingekoppelt, um auf dem Schreiber Frequenzmarken zu erhalten.

2.3. Kryo- und Thermostaten

Wegen der relativ grossen Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen (z. B. 30 kHz/grad, vgl. Fig. 7) muss eine homogene Temperaturverteilung in der Probe angestrebt werden. Schon eine Temperatur-

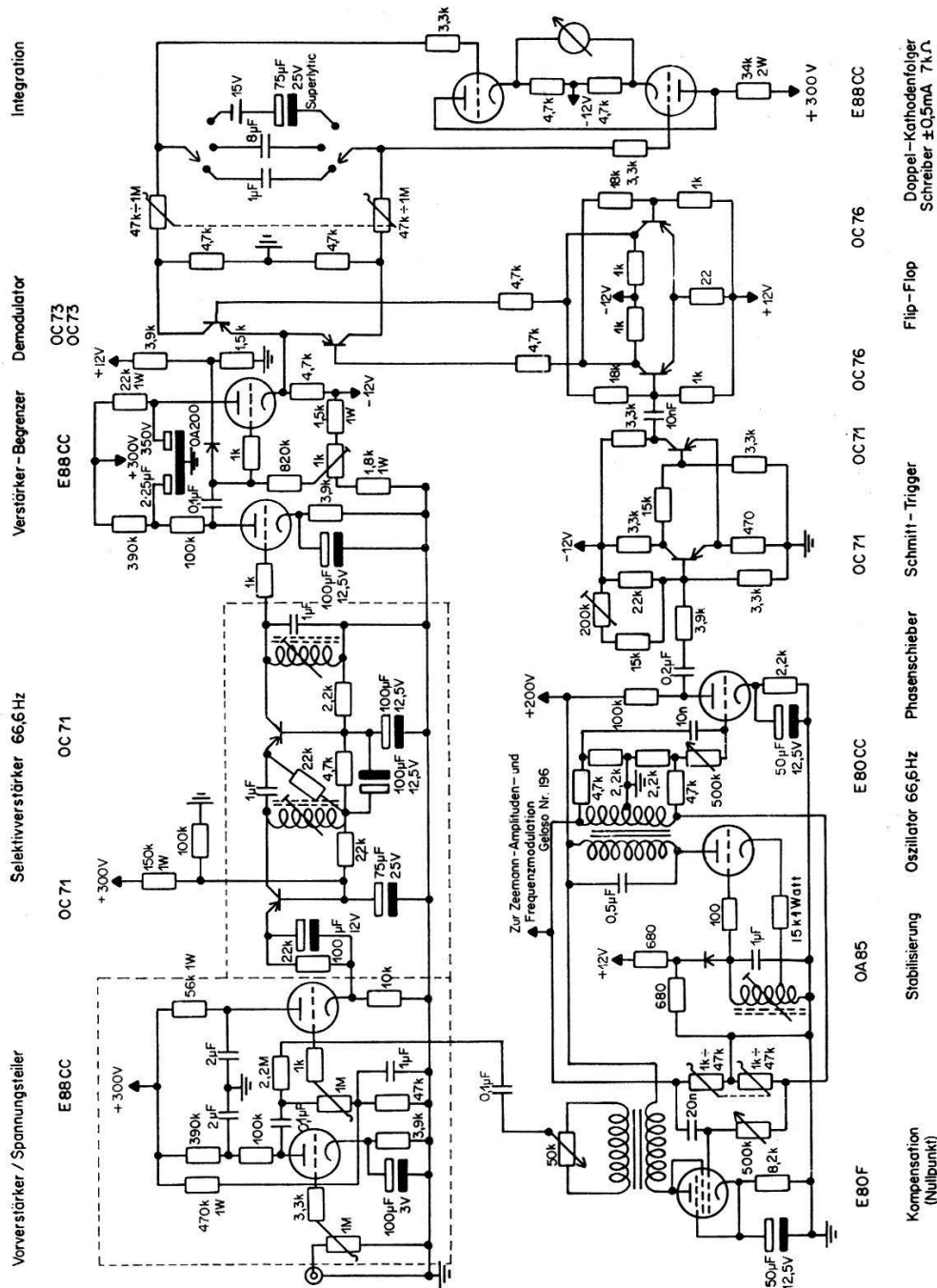


Fig. 4

Schaltschema des Lock-in-Systems.

differenz von zwei Grad innerhalb der Probe kann das Resonanzsignal durch Verbreiterung praktisch zum Verschwinden bringen. Eine solche Temperaturdifferenz entsteht leicht durch Wärmeleitung in den Zuleitungen zur Hochfrequenzspule, da diese das Präparat möglichst eng umschliessen soll und die hohen Frequenzen kurze Zuleitungen erfordern. Das Eintauchen von Probe und Spule in ein Bad ergibt wohl eine gute Homogenität; der Temperaturbereich solcher Bäder (Pentan, Paraffinöl

etc.) ist jedoch beschränkt und sie sind auch ziemlich unbequem zu handhaben. Besser geeignet ist eine Einrichtung gemäss Figur 5. Hiermit können alle Temperaturen zwischen -170° und $+500^{\circ}\text{C}$ bei guter Homogenität erreicht und auf $0,1^{\circ}\text{C}$ stabil gehalten werden. Die Homogenität wird durch Ofenschalen aus Messing bewirkt, die gleichmässig

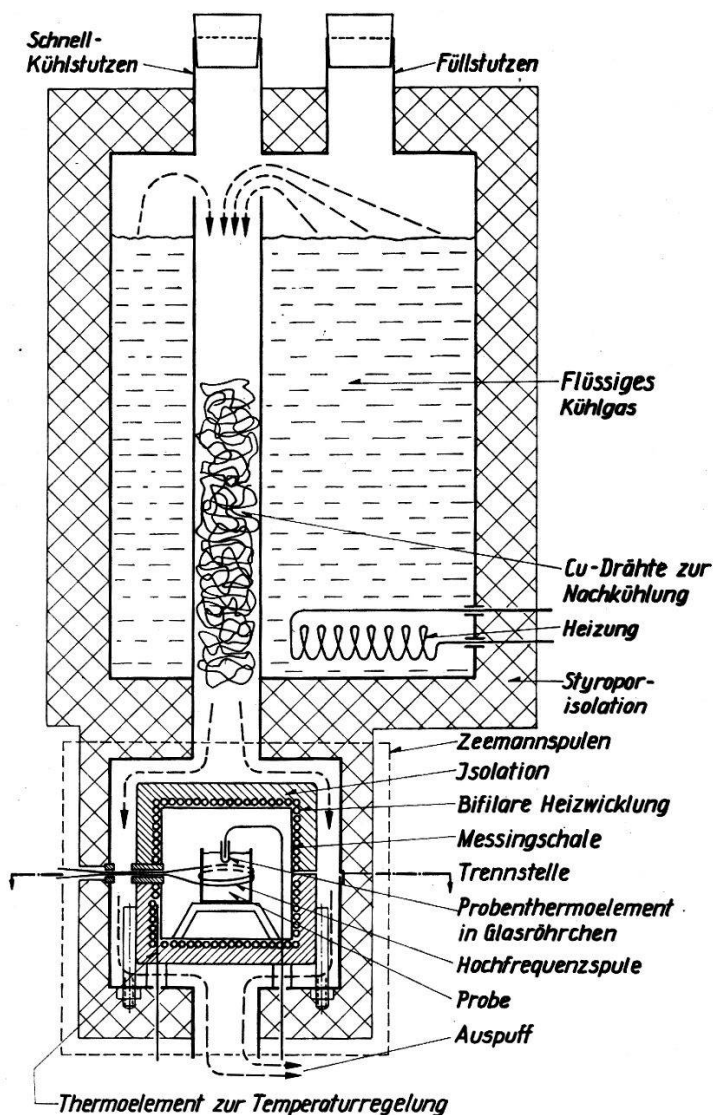


Fig. 5

Schnitt durch den Thermostaten.

mit einer bifilaren Heizwicklung bewickelt sind. Zwei Thermolemente zur Steuerung der Temperaturregelung mit einem Galvanometer und zwei Fotozellen sind dicht unter der Heizwicklung angebracht. Zur Temperaturmessung befindet sich ein Thermolement direkt in der Probe. Die Hochfrequenz wird durch dünne, versilberte Kupferfolien zwischen Keramikplättchen kapazitäts- und verlustarm zugeführt. Für die hohen

Temperaturen wird der obere Teil mit dem Kühlmittelgefäß einfach abgenommen. Bei der Konstruktion musste auch berücksichtigt werden, dass die Rechteckform der Zeeman-Modulation durch Wirbelströme in den Ofenwänden stark verzerrt werden kann. Die hochfrequenzmässige Erdung der inneren Ofenschalen erforderte ebenfalls grosse Sorgfalt.

3. Die Kernquadrupolspektren der Alkalijodate

3.1. Zusammenstellung bisheriger Resultate

Zu Beginn unserer Arbeiten waren nur drei Resonanzen in KIO_3 bekannt²⁰). Wir fanden in KIO_3 (puriss. pro anal. RIEDEL DE HAEN) zunächst noch eine vierte, sehr schwache Resonanz und untersuchten die Temperaturabhängigkeit der $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ Übergänge von Zimmertemperatur bis $+ 300^\circ\text{C}$ ²¹). Dabei zeigten sich zwei Phasenumwandlungen bei 70°C und 220°C und ein merkwürdiger Hysteresiseffekt, indem die Intensitätsverhältnisse der Linien bei Zimmertemperatur nach der Erhitzung auf 300° nicht mehr die gleichen waren. Die piezoelektrischen Messungen⁴) wurden auch nachgeprüft und ergaben Piezoelektrizität in allen drei Phasen mit deutlichen Änderungen bei 70°C und 220°C , nicht aber bei 150°C .

Das hier untersuchte KIO_3 ergab auch keine scharfen Debye-Scherrer-Diagramme. Oberhalb 220°C konnten diese Röntgenaufnahmen trigonal pseudokubisch indiziert werden, unterhalb 220°C erleidet die trigonale Struktur noch eine weitere Deformation zu niedrigerer Symmetrie. Nach dem Erhitzen auf 350°C waren die Reflexe auch bei Zimmertemperatur etwas schärfer.

Ein durch Titration von K_2CO_3 mit HIO_3 auf pH 6,5 von uns selbst hergestelltes Präparat zeigte ganz ähnliche Eigenschaften.

3.2. Herstellung der Präparate

Auf Grund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Resultate machten wir den Versuch, KIO_3 oberhalb 220°C aus Wasser zu rekristallisieren *). Um eine Reaktion mit dem Metall des Autoklaven zu vermeiden, wurde die KIO_3 -Lösung in eine Quarzglasampulle eingefüllt. Die Kristallisation erfolgte bei konstanter Temperatur (250°C) durch langsames Dampfablassen (60 cm^3 Flüssigkeit in 5 h). Figur 6 zeigt den grossen Unterschied der Quadrupolresonanzen dieses Präparates gegenüber dem handelsüblichen KIO_3 puriss. (Zwischen KIO_3 puriss. verschiedener Firmen konnte kein Unterschied festgestellt werden). Die viermal stärkeren

*) Wir konnten dies in einem Autoklaven des Chemischen Instituts der ETH ausführen, wofür wir Herrn Prof. Dr. A. BIELER † herzlich dankbar sind.

Resonanzsignale der bei hoher Temperatur kristallisierten Substanz lassen auf kleinere Linienbreiten, also auf ein wesentlich regelmässigeres Kristallgitter schliessen. Alle weiteren Quadrupolresonanzexperimente haben wir mit diesem Präparat durchgeführt. Das merkwürdige Intensitätsverhalten der dritten Linie wird in Kap. 6 erklärt.

Die übrigen Jodate wurden durch Titration der entsprechenden Carbonate mit HIO_3 auf pH 6,5 hergestellt, wobei die schwerlöslichen Jodate sofort ausfielen. Anschliessend wurde noch während 5 h bei 60°C unter Umrühren rekristallisiert. Alle Präparate haben wir röntgenographisch kontrolliert, vgl. Kap. 4.

3.3. Resonanzfrequenzen in Funktion der Temperatur und Phasenumwandlungen der Alkalijodate

Im Verlauf dieser Arbeit wurden in sämtlichen Alkalijodaten Kernquadrupolresonanzen gefunden und ihr Verhalten in Funktion der Temperatur untersucht: Figur 7. Die Signal-Rausch-Verhältnisse unter vergleichbaren Empfangsverhältnissen betragen bei Zimmertemperatur:

LiIO_3	2000			
NaIO_3	140	140 ($\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$)		
KIO_3	200	300	10	15
RbIO_3	2**)			
CsIO_3	850			
NH_4IO_3	450			

Bei tiefen Temperaturen zeigt die Linie von LiIO_3 eine schwache, diejenige von NH_4IO_3 , CsIO_3 und $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obere Linie) eine starke Unregelmässigkeit (Fig. 8). Wir deuten dies als kleine Linienaufspaltungen (~ 100 kHz), die unsere Apparatur wegen Überlappung der Seitenbänder nicht auflösen kann. In Figur 7 haben wir diese Aufspaltung durch strichpunktierte Linien angedeutet. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass auch diese Substanzen Phasenumwandlungen erleiden, die wir aber mit unserer jetzigen Apparatur noch nicht gut untersuchen können. Eine geeignete Hochfrequenzeinheit befindet sich in unserem Laboratorium in der Erprobung⁴³).

Die in 4.2 beschriebene irreversible Phasenumwandlung des LiIO_3 bei ca. 250°C hat nur eine kleine Schwankung der Linienintensität, aber

*) Die obere Linie konnte nur in $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. Die untere Linie verändert sich beim Kristallwasserverlust innerhalb unserer Messgenauigkeit nicht (bis auf eine kleine Intensitätszunahme).

***) Die Messungen an RbIO_3 wurden mit langsamerer Frequenzvariation und stärkerer Integration ausgeführt. Das S/R betrug dabei etwa 150.

keine mit unserer Apparatur feststellbare Änderung der Resonanzfrequenz zur Folge.

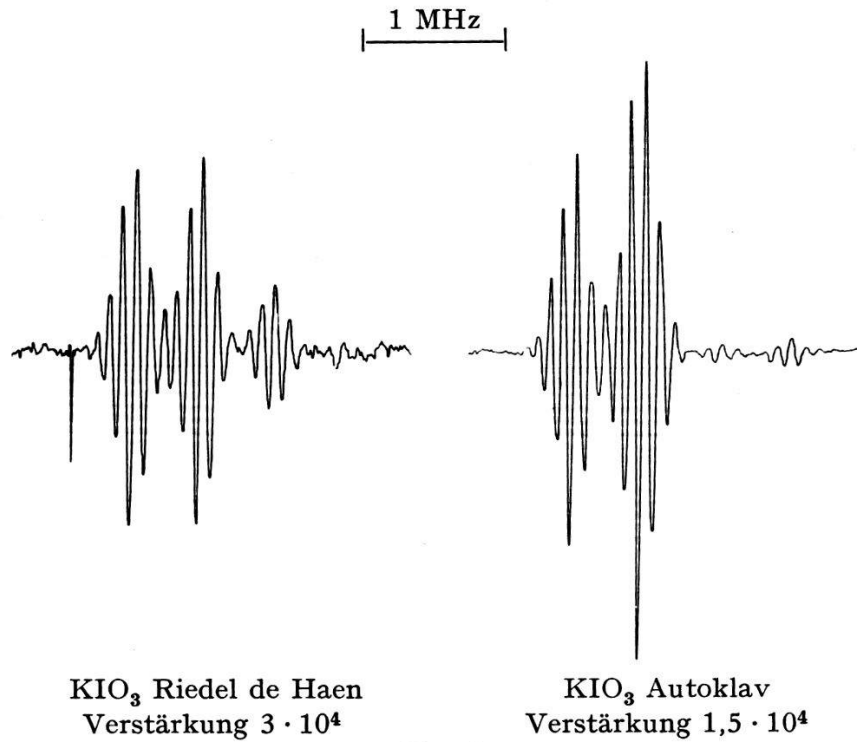


Fig. 6

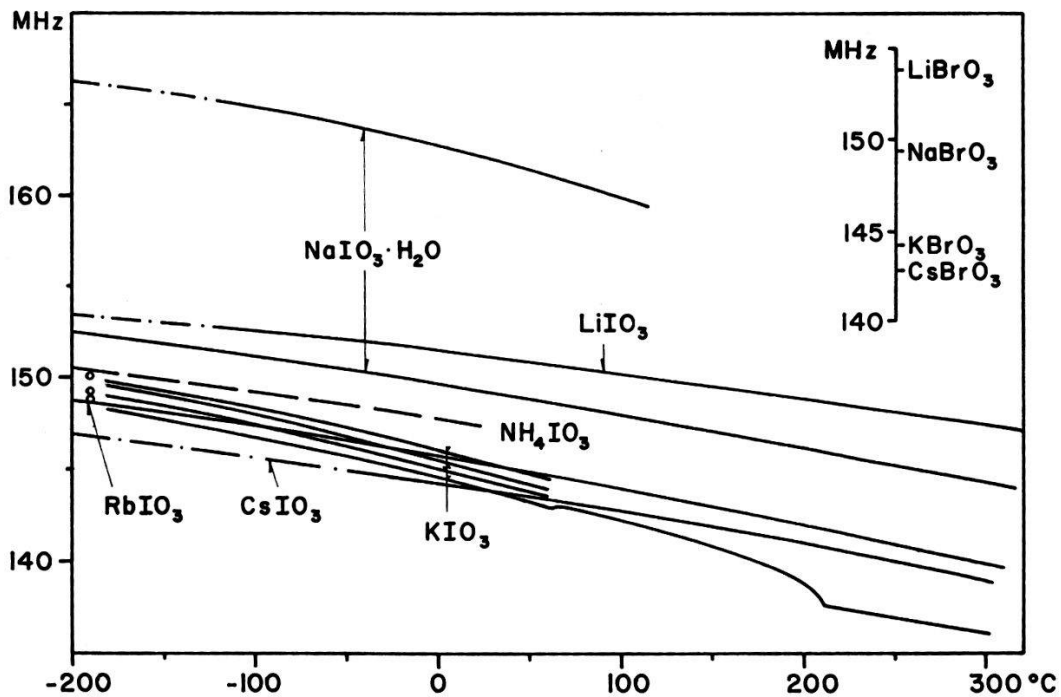


Fig. 7

Die Kernquadrupolresonanzfrequenzen der $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ -Übergänge des I^{127} in den Alkaliiodaten. Oben rechts die Frequenzen des Br^{81} in Alkalibromaten bei Zimmertemperatur. Fehlergrenzen: Frequenz 100 kHz, Temperatur 2°C.

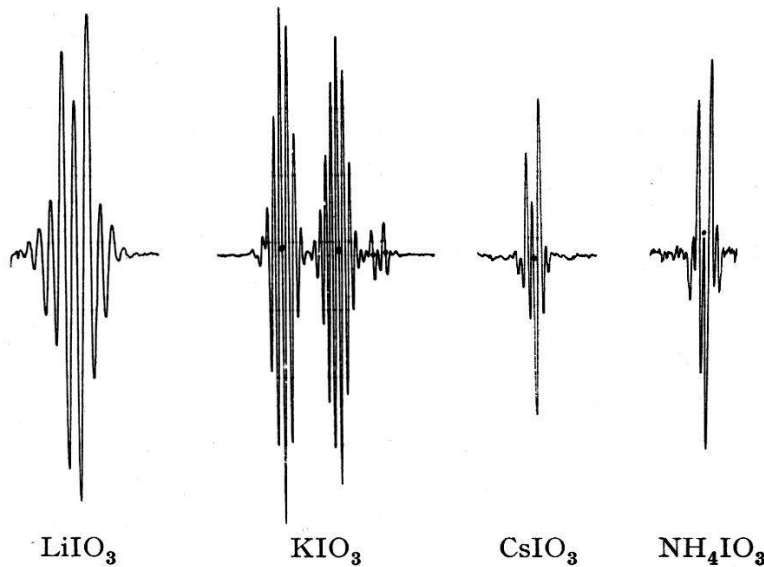


Fig. 8

Kernquadrupolresonanzen bei -196°C .

Die Phasenumwandlungen des KIO_3 sind mit deutlichen Frequenz- und Intensitätsänderungen verbunden. Wir haben deshalb Frequenzen und Intensitäten in der dreidimensionalen Darstellung Fig. 9 zusammengestellt. Die verschiedenen Phasen wollen wir in der Reihenfolge fallender Temperatur mit I bis V bezeichnen. Die Umwandlungstemperaturen (in $^\circ\text{C}$) betragen:

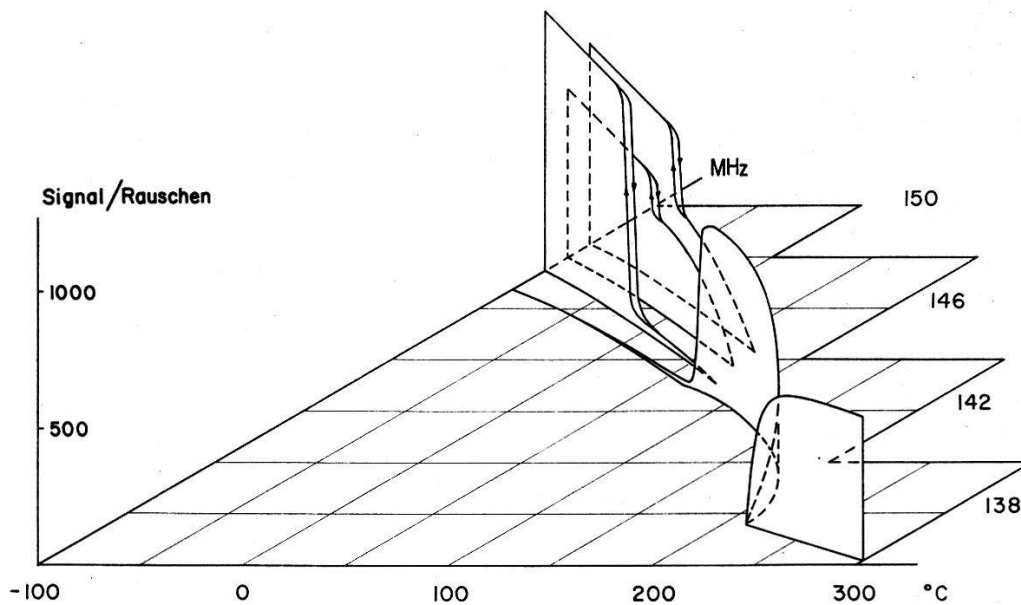
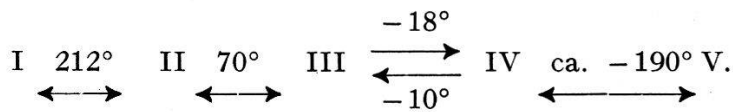


Fig. 9

Das Intensitätsverhalten der Kernquadrupolresonanzen von KIO_3 .

Bei der Umwandlung $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$ ist der eingezeichnete fortlaufende Übergang der unteren Linie durch die Experimente nicht völlig gesichert. Die Umwandlung $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$ ist nur an den Intensitätsänderungen zu erkennen. Wir kommen hierauf in der Diskussion zurück.

4. Ergänzende röntgenographische Messungen

Mit den Röntgenaufnahmen wollten wir in erster Linie die von uns hergestellten Präparate verifizieren. Zur genauen Strukturbestimmung der Alkalijodate sind die Pulvermethoden ungenügend. Die Gegenüberstellung der Messungen in Funktion der Temperatur mit den Resonanzexperimenten führt aber zu einem überraschenden Resultat.

4.1. Temperatureichung der Unicam-Hochtemperaturkamera S 70

Für die Messungen in Funktion der Temperatur haben wir eine Hochtemperaturkamera Typ S 70 der Firma UNICAM, Cambridge, verwendet. Figur 10 zeigt das Resultat einer Temperatureichung²²⁾ mit der Gitterkonstanten von physikalisch reinem Silber²³⁾. Eine Messung der Temperaturverteilung im Ofen gemäss Fig. 11 ergab, dass zum Beispiel bei 800°C die Temperatur bei A um 40° niedriger war als bei B und C, d. h. die Temperatur des Präparates in A hängt wesentlich von dessen

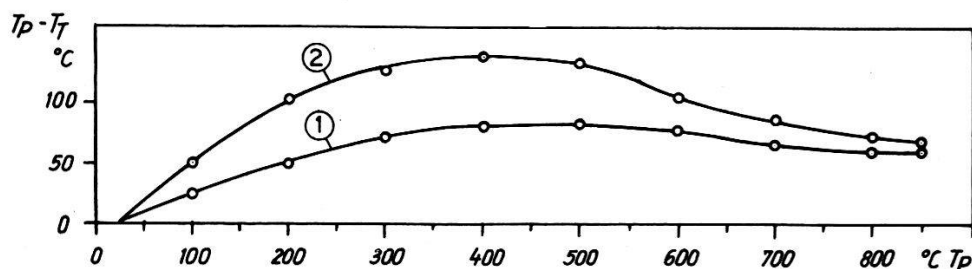


Fig. 10

Temperatureichung der Unicam-Hochtemperaturkamera Typ S 70.

T_P = Präparattemperatur;

T_T = Thermoelementtemperatur; 1 oben, 2 unten.

Wärmeleitfähigkeit ab. Die Kamera kann daher in ihrer jetzigen Form nicht zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten verwendet werden und unsere früher veröffentlichten Gitterkonstanten von KIO_3 ²¹⁾ sind fehlerhaft. Durch das Einzementieren der in Figur 11 eingezeichneten Nickelröhrchen und durch Verwendung dünnerer Thermoelemente konnten wir den Fehler der Temperaturmessung auf 5°C verkleinern²⁴⁾. Das Vakuum in der Kamera konnte durch Austausch der Zellophanfenster gegen 50μ Mylarfolie ebenfalls wesentlich verbessert werden.

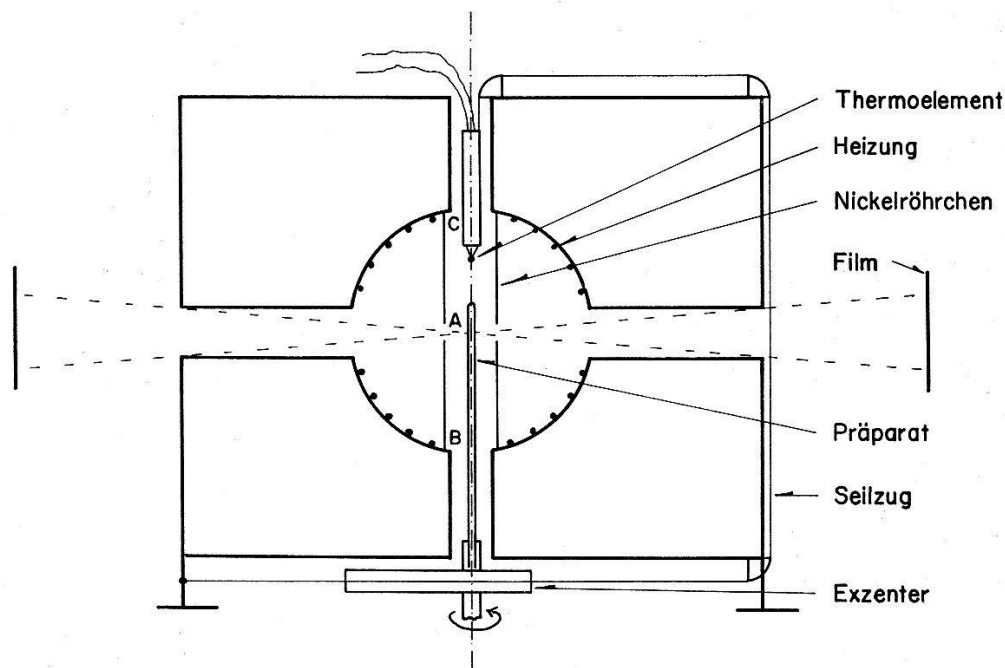


Fig. 11

Schematischer Schnitt durch den Ofen der Unicam-Hochtemperaturkamera S 70 mit einer Einrichtung zur Messung der Temperaturverteilung bei evakuierter Kamera.

4.2. Zur Bestimmung der Kristallsysteme und Gitterkonstanten in Funktion der Temperatur

Die zurzeit erhältlichen Angaben über die Struktur der Alkalijodate¹⁻³⁾ werden durch die Quadrupolresonanzen teilweise widerlegt, wie wir in der Diskussion zeigen werden. Hier wollen wir einfach eine Zusammenstellung der Literaturwerte und derjenigen Resultate geben, die wir aus Debye-Scherrer-Aufnahmen in 80-mm- und 114-mm-Kameras und in Funktion der Temperatur gefunden haben. Die Frage der Überstrukturen konnten wir noch nicht mit Sicherheit abklären.

Für LiIO_3 fanden wir die hexagonale Elementarzelle ²⁵⁾ mit $a = 5,458$ und $c = 5,145 \text{ \AA}$ bestätigt. Beim Erhitzen wandelt sich diese Substanz bei ca. 250°C in eine Phase mit niedrigerer Symmetrie und grösseren Gitterkonstanten um, die wegen der grossen Linienzahl aus den Debye-Scherrer-Diagrammen bis jetzt noch nicht bestimmt werden konnte. In Figur 12 haben wir die Diagramme der beiden Phasen gegenübergestellt; die Intensität der Linien ist durch verschiedene Höhe der Striche angedeutet. Die Umwandlung ist irreversibel, das heisst die neue Phase ist auch bei Zimmertemperatur und bis mindestens -190°C stabil*). Da eine

*) Anmerkung bei der Korrektur: Eine Kontrolle nach einigen Monaten hat ergeben, dass die Phase B bei Zimmertemperatur nur metastabil ist, das heisst nach längerer Zeit wandelt sich das LiIO_3 bei Zimmertemperatur in die hexagonale Modifikation A zurück.

Umwandlung zu niedrigerer Symmetrie mit steigender Temperatur eher merkwürdig ist, haben wir kontrolliert, ob es sich nicht um eine Zersetzung handelt. Es konnten aber weder Zersetzungsprodukte noch ein Gewichtsverlust festgestellt werden. Insbesondere spricht die nur sehr kleine Änderung der Kernquadrupolresonanzen gegen eine Zersetzung wie auch eine Disproportionierung.

Über NaIO_3 liegen zwei voneinander unabhängige Strukturbestimmungen mit Einkristallen^{26) 27)} vor, die auch in den Parametern gut übereinstimmen. Unter den Strukturbestimmungen der Alkalijodate dürfte dies daher die zuverlässigste sein. Die Elementarzelle ist orthorhombisch mit $a = 5,74$, $b = 6,37$, $c = 8,11$ Å. Unsere Röntgenaufnahmen wollten zuerst gar nicht auf diese Struktur passen. Wir stellten dann fest, dass diese Substanz bei Zimmertemperatur mit Kristallwasser als $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, welches eine Struktur mit grösseren Gitterkonstanten und niedrigerer Symmetrie besitzt. Nach einer Trocknung bei 150°C erhielten wir ebenfalls die orthorhombische Struktur. Den Kristallwassergehalt haben wir durch Wägung bestimmt.

KIO_3 wird von NARAY-SZABO³⁾ als monoklin pseudokubisch mit einer grossen Elementarzelle ($M = 8$, $a = 8,92$ Å) beschrieben. Eine neuere Untersuchung von SMITH und WELCH⁴⁰⁾ an Einkristallen ergab eine trigonale Struktur mit $M = 1$, $a = 4,410$ Å, $\alpha = 89,41^\circ$. Wir konnten nur in Phase I die Elementarzelle genauer bestimmen; sie ist pseudokubisch trigonal. Überstrukturlinien konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen und haben daher die kleine Zelle gewählt. Die Gitterkonstanten in Funktion der Temperatur T (in $^\circ\text{C}$) betragen

$$a = (4,44 + 0,00022 [T - 220]) \text{ Å}$$

$$\alpha = 89^\circ 20' - 0,09 (T - 220)'$$

Es ist bemerkenswert, dass die Abweichung von der kubischen Symmetrie mit steigender Temperatur grösser wird; ist doch meistens bei solchen Pseudosymmetrien das Umgekehrte der Fall. Unterhalb 212°C bleibt der trigonale Aufspaltungstyp im wesentlichen erhalten, doch ist die Symmetrie sicher niedriger. Diese Symmetrierniedrigung bewirkt eine kleine, zusätzliche Linienaufspaltung vom triklinen Typus, wobei aber nicht alle sechs Parameter von Null verschieden sind. Die Phasenumwandlungen bei 70°C und -10°C ergeben praktisch keine merklichen Änderungen in den Pulverdiagrammen. Sie wurden allein durch die Kernquadrupolresonanzen entdeckt, wobei die Vermehrung der Resonanzlinien mit sinkender Temperatur auf weitere Symmetrierniedrigungen schliessen lässt.

Die Debye-Scherrer-Diagramme von RbIO_3 besitzen eine sehr grosse Ähnlichkeit zu denjenigen von KIO_3 ; die Abweichung von der kubischen Symmetrie ist jedoch nur etwa halb so gross und daher schwieriger zu bestimmen. Auf jeden Fall ist auch RbIO_3 im wesentlichen trigonal mit $\alpha < 90^\circ$; ob noch eine zusätzliche Aufspaltung vorliegt, können wir nicht feststellen. NARAY-SZABO³⁾ beschreibt RbIO_3 als monoklin mit der grossen Elementarzelle ($a = 9,04 \text{ \AA}$, $M = 8$).

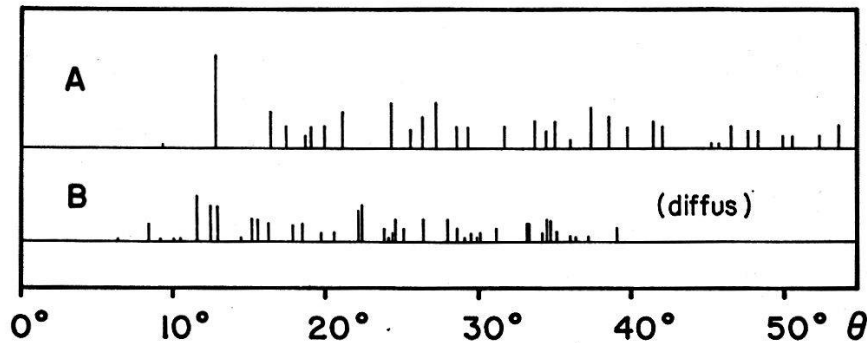


Fig. 12

Debye-Scherrer-Diagramme von LiIO_3 mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei Zimmertemperatur.

A: Gewöhnliches hexagonales Lithiumjodat.

B: Dieselbe Substanz nach Erhitzen auf über 250°C .

Die Höhe der Striche gibt die Intensität in einem willkürlichen Maßstab an.

CsIO_3 wird vom gleichen Autor ebenfalls als monoklinpseudokubischer Perowskittyp mit der grossen Elementarzelle beschrieben ($M = 8$, $a = 9,32 \text{ \AA}$). Trotz sorgfältiger Untersuchungen konnten wir jedoch in den Debye-Scherrer-Diagrammen im ganzen Temperaturbereich von -170°C bis $+350^\circ\text{C}$ keine Abweichung von der kubischen Symmetrie und auch keine Überstrukturlinien feststellen. Die Gitterkonstante beträgt

$$a = (4,65 + 0,00022 \cdot T) \text{ \AA} .$$

5. Die Ferroelektrizität des KIO_3

Nach Entdeckung der Phasenumwandlungen in KIO_3 haben wir vor allem diese Substanz weiter untersucht. Messungen der Dielektrizitätskonstanten an Pulverpräparaten zeigten keine deutlichen Anomalien und waren gar nicht reproduzierbar. Es war daher nötig, Einkristalle zu züchten.

5.1. Die Zucht von KIO_3 -Einkristallen

Diese Arbeiten waren mit Schwierigkeiten verbunden. Aus wässrigen Lösungen unterhalb 100°C erhielten wir immer nur ein feinkristallines Pulver. Dies dürfte auf die schwache Löslichkeit (Fig. 13) und auf die

Nähe der Phasenumwandlungen zurückzuführen sein. In der Tat zeigten die Quadrupolresonanzen des so erhaltenen Pulvers, dass die Phase IV auch schon zu einem Bruchteil darin enthalten ist, vgl. Figur 9 und Figur 6.

Versuche, KIO_3 aus der Schmelze unter Sauerstoffdruck zu kristallisieren, führten zu unerwarteten, sehr brisanten Explosionen der Substanz. Wir konnten trotz gründlicher Untersuchung bis heute noch keinen Grund hierfür finden und haben daher diese Versuche eingestellt.

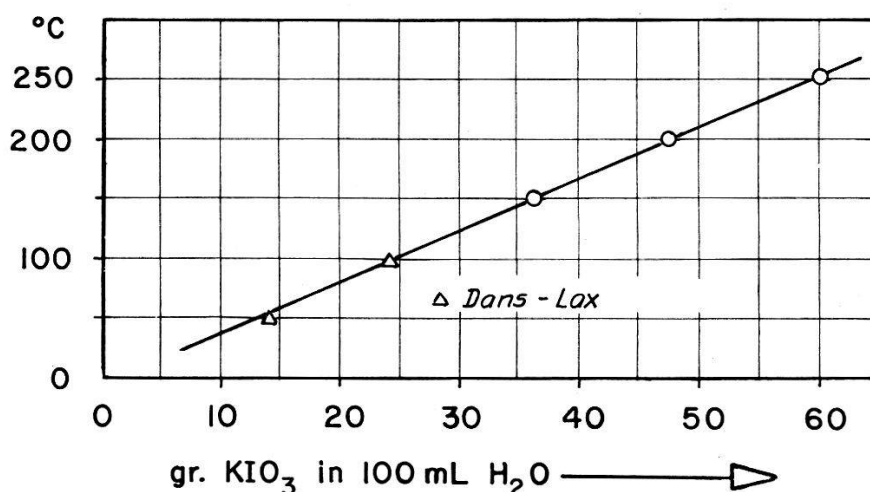


Fig. 13

Die Löslichkeit von KIO_3

Eine Kristallisation aus der wässrigen Lösung bei 250°C und 40 atü lieferte schliesslich die gewünschten Einkristalle. Die Löslichkeitskurve, Figur 13, wurde in einem Glasautoklaven bestimmt. Für Zuchtexperimente war dieser jedoch nicht dicht genug. Hierfür bewährte sich ein Stahlautoklav mit einem Tefloneinsatz zur Aufnahme von 40 cm^3 KIO_3 -Lösung. Die Kristallisation erfolgte aus schwach alkalischer Lösung (1 «Pille» = $0,2\text{ g KOH}$ auf 40 cm^3) durch langsames Absenken der Temperatur, ca. $0,5^\circ\text{C/h}$. Dass es sich bei den so erhaltenen Kristallen (Fig. 14) wirklich um KIO_3 handelte, haben wir mit Kernquadrupolresonanzen kontrolliert; die Resonanzlinien bei Zimmertemperatur waren identisch mit denjenigen in Figur 6 rechts. Aus neutraler Lösung gab es unter sonst gleichen Bedingungen nur ein schmutzigbraunes Konglomerat.

5.2. Dielektrische Eigenschaften des KIO_3

Da Silberelektroden auf KIO_3 in kurzer Zeit zerstört werden, haben wir im Hochvakuum aufgedampfte Goldelektroden verwendet. Die Präparate wurden mit Laue-Aufnahmen röntgenographisch orientiert. Da

die Kristallstruktur bei Zimmertemperatur noch nicht bekannt ist, können wir nur aussagen, dass alle verwendeten Präparate senkrecht zu einer der pseudokubischen [100]-Richtungen geschliffen waren. Bis auf kleine Streuungen in den Werten von ϵ , E_c und P_s verhielten sich alle untersuchten Präparate gleich.

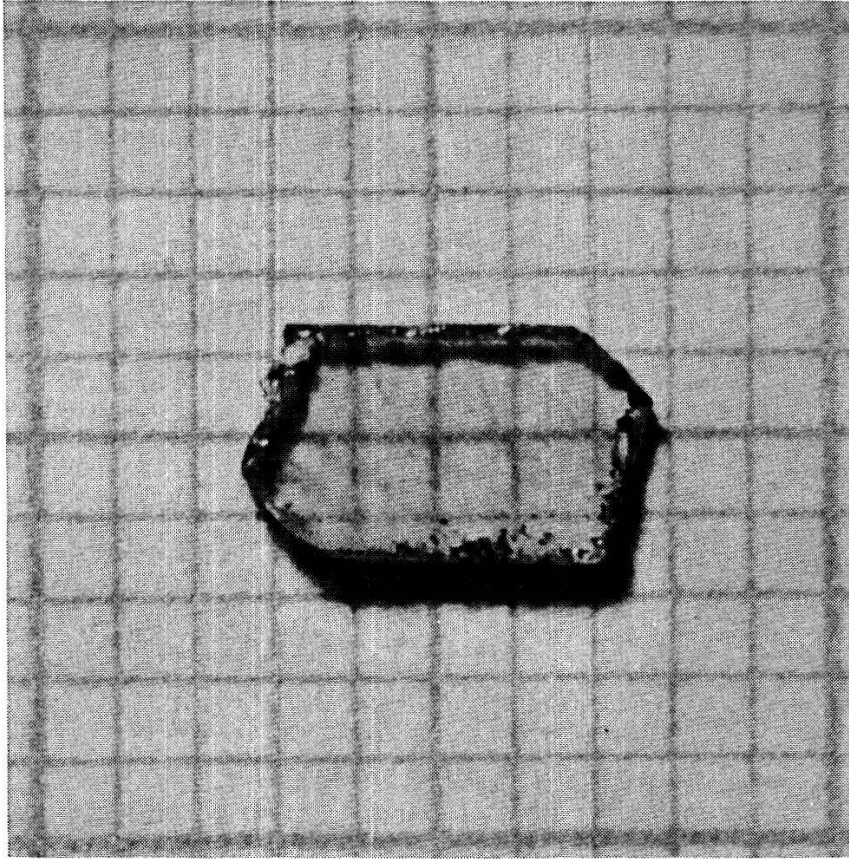


Fig. 14

Ein KIO_3 -Einkristall (planparallel geschliffen).

Die Dielektrizitätskonstante in Funktion der Temperatur wurde mit ca. $10 V_{\text{eff}}/\text{cm}$ bei 10 kHz gemessen. Bis zu Feldern von $100 V_{\text{eff}}/\text{cm}$ war sie nicht wesentlich feldabhängig. In Figur 15 haben wir das Resultat von vier Messreihen (Bezeichnung 1 bis 4) zusammengestellt, die nacheinander am gleichen Präparat ausgeführt wurden. Unterhalb 0°C war das dielektrische Verhalten der Kristalle, insbesondere die Höhe der DK-Spitze, stark von der Vorgeschichte abhängig. Es können ziemlich verschiedene Kurven erhalten werden; die Messreihen 2 und 3 sollen nur als Beispiele dienen. Nach mehrmaligem Abkühlen werden immer Kurven vom Typ der Messreihe 3 erhalten. Dabei befolgt die Dielektrizitätskonstante in guter Näherung ein Gesetz der Form

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - \Theta} ,$$

wobei jedoch im Gegensatz zu anderen Ferroelektrika auch Θ der thermischen Hysterese unterliegt.

Wollen wir eine Substanz dann als ferroelektrisch bezeichnen, wenn sie eine durch ein elektrisches Feld reversierbare Spontanpolarisation besitzt²⁹⁾, so können wir die Ferroelektrizität nur durch Aufnahme von $D(E)$ -Diagrammen nachweisen. Wir haben dies nach der Methode von SAWYER und TOWER mit der Frequenz 50 Hz durchgeführt und einige merkwürdige Resultate gefunden. Von Zimmertemperatur bis $+300^\circ\text{C}$ waren die $D(E)$ -Kurven bis zum maximal angelegten Feld von 18 kV/cm zunächst linear (oberhalb 18 kV/cm gab es Durchschläge). Beim Abkühlen erschienen Hysteresekurven (Fig. 17g) mit sehr vielen kleinen Barkhausensprüngen (hörbar als Rascheln) bei der Umwandlung $\text{III} \rightarrow \text{IV}$, d. h. in der Phase IV ist KIO_3 eindeutig ferroelektrisch. Beim ersten Mal erschienen die Hysteresekurven jedoch nicht direkt, sondern erst nach Anlegen eines Wechselfeldes von ca. $7\text{ kV}_{\text{eff}}/\text{cm}$. Bei der Umwandlung $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ gehen Spontanpolarisation und Koerzitivfeld sprunghaft auf einen kleineren Wert (Fig. 16 und 17 h).

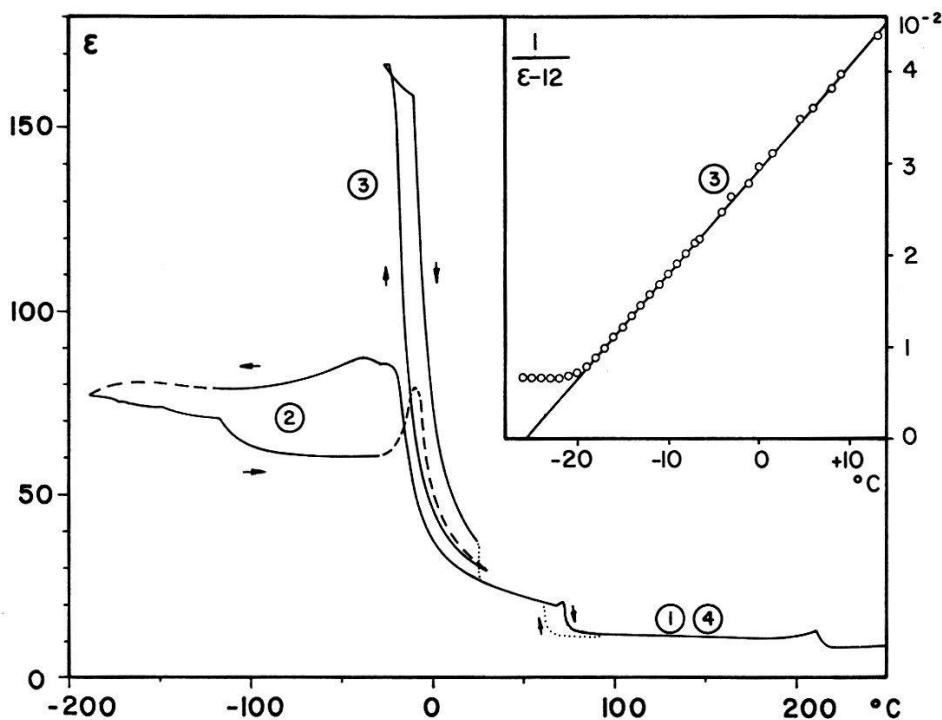


Fig. 15

Die Dielektrizitätskonstante von KIO_3 ([100]-Richtung).

Später ist es gelungen, auch in den Phasen II und III Hysteresekurven zu erhalten; jedoch nur, nachdem der Kristall einmal bei ständig angelegtem Wechselfeld (ca. $10\text{ kV}_{\text{eff}}/\text{cm}$) die Umwandlung $\text{I} \rightarrow \text{II}$ durchlaufen hatte (Fig. 17a bis f). Vorher hatten wir kontrolliert, dass die

$D(E)$ -Kurven in Phase II auch nach Erhitzen des Kristalls auf 275°C und nachfolgendes Abkühlen ohne Wechselfeld noch linear waren. Bei einigen Kristallen konnten die Hysteresiskurven durch Aufheizen über 212°C und Abkühlen ohne Feld wieder zum Verschwinden gebracht werden, bei etlichen Kristallen jedoch nur teilweise. Wir nehmen an, dass das Anlegen eines Wechselfeldes beim Durchlaufen der Umwandlung $\text{I} \rightarrow \text{II}$ die notwendigen Voraussetzungen (z. B. Fehlstellen) für das Wandern der Domänenwände schafft. Das Anlegen eines Gleichfeldes (ca. 10 kV/cm) beim Abkühlen von I nach II brachte die Hysteresiskurven ein- für allemal zum Verschwinden. Wahrscheinlich wurde hierbei durch Ionenleitung eine Oberflächenschicht mit sehr grossem «bias»³⁰⁾ erzeugt.

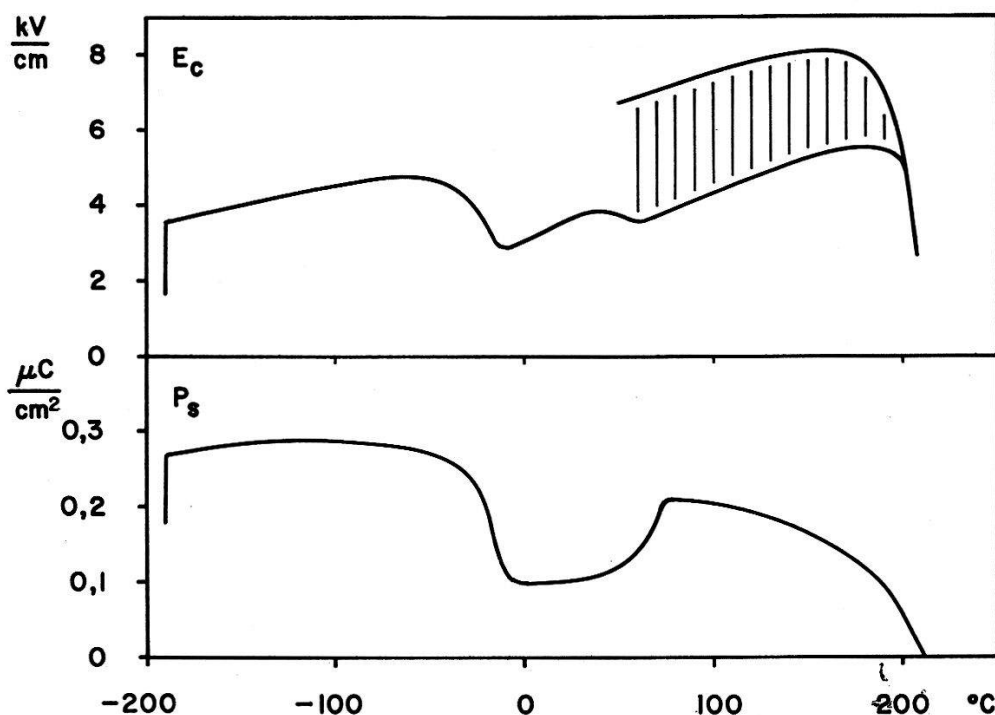


Fig. 16

Koerzitivfeld E_c und Spontanpolarisation P_s von KIO_3 ([100]-Richtung). Zwischen 70°C und 200°C zeigte das Koerzitivfeld spontane Schwankungen innerhalb des schraffierten Bereiches.

Das Koerzitivfeld war in Phase II nicht gut definiert, sondern flatterte zwischen zwei Grenzwerten hin und her, manchmal längere Zeit bei einem Wert verbleibend. In Figur 16 haben wir dies durch Schraffur zwischen den Grenzwert-Kurven angedeutet. Es konnten auch sehr grosse Barkhausen-Sprünge beobachtet werden. Bei einem Kristall war das Koerzitivfeld deutlich vom angelegten Wechselfeld abhängig. Es sind auch starke elektromechanische Effekte vorhanden; die Kristalle werden durch das Wechselfeld zu gut hörbaren Schwingungen angeregt.

Die Zacken in den Sättigungsästen der Hystereseisurven Fig. 17c und d dürften hierauf zurückzuführen sein.

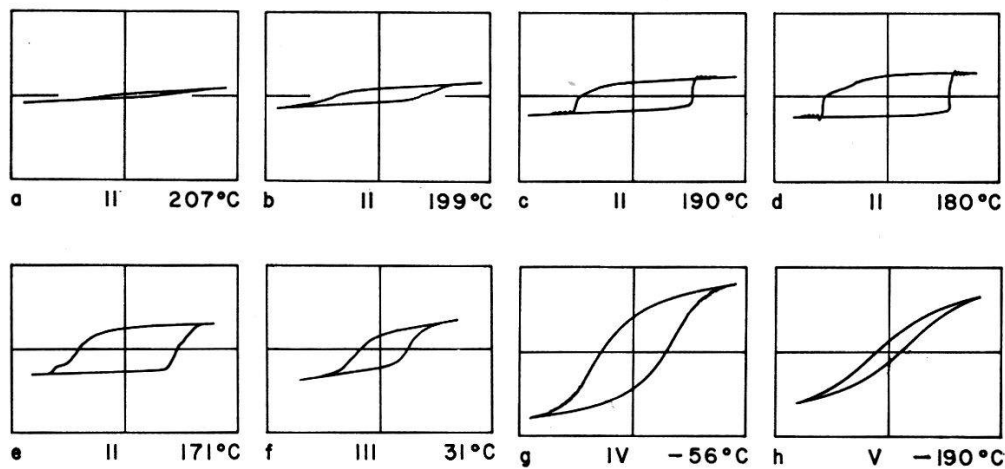


Fig. 17

$D(E)$ -Diagramme von KIO_3 ([100]-Richtung).

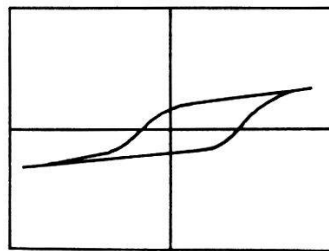


Fig. 18

Hystereseisurve von KIO_3 mit «bias», 20°C .

In Phase II und III zeigten die Hystereseisurven verschiedene Arten von Asymmetrie. Bei Zimmertemperatur liegt das Zentrum der Hystereseisurven nicht bei $E = 0$ (Fig. 18); die Grösse der Verschiebung ist vom Kristallexemplar abhängig. Ein Kristall ist sogar beim Anlegen des Wechselfeldes in mehrere Stücke zersprungen, die ganz verschiedene Verschiebungen bis zu 4 kV/cm aufwiesen. Solche Verschiebungen sind schon von anderen Autoren (z. B. bei GASH³⁰) und bei Colemanit³¹) beobachtet worden. Sie werden als «bias» bezeichnet, weil dieser Effekt der Überlagerung eines Gleichfeldes zum angelegten Wechselfeld entspricht. Ein solches Gleichfeld kann z. B. von einer polarisierten Oberflächenschicht herrühren. KIO_3 zeigt den seltsamen Effekt, dass diese Polarisation bei der Umwandlung $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ verschwindet, um bei der Rückwandlung $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ genau so wieder zu erscheinen, wie sie vorher war. In Phase IV haben wir immer nur symmetrische Hystereseisurven beobachtet. In Phase III gibt es noch eine andere Asymmetrie, indem

in einer Richtung die spontane Polarisation sprunghaft umklappt, während in der anderen Richtung dem Sprung noch ein langsamer Abfall vorausgeht (Fig. 17c).

Einige der beobachteten Effekte könnten dadurch erklärt werden, dass die spontane Polarisation bei den Phasenumwandlungen ihre Richtung im Kristall ändert. Eine umfassende Untersuchung über die Richtungsabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von KIO_3 und über die Tieftemperatureffekte ist in unserem Laboratorium im Gange und wird demnächst veröffentlicht.

6. Diskussion und Ausblick

Die Frequenzen der Kernquadrupolresonanzen sind proportional zum Gradienten des kristallinen elektrischen Feldes am Ort des untersuchten Atomkerns, sofern der Feldgradient rotationssymmetrisch ist. Eine Abweichung von der Rotationssymmetrie kann nur bestimmt werden durch eine Untersuchung der Zeemanaufspaltung oder, bei Kernen mit $I \geq 5/2$, durch eine genaue Frequenzmessung der $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ und der $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ -Übergänge, da diese durch die Asymmetrie ein wenig gegeneinander verschoben werden. Solche Messungen hat LUDWIG²⁰⁾ für KIO_3 und $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ausgeführt und innerhalb seiner Messgenauigkeit keine Abweichung von der Rotationssymmetrie gefunden. Wir haben nur die $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ -Übergänge untersucht, können aber aus folgenden Gründen auch für die anderen Alkalijodate kleine Asymmetrieparameter annehmen: Mit Ausnahme von KIO_3 liegen die Resonanzfrequenzen in regelmässigen Abständen nahe beieinander und nehmen mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalis ab. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Alkalibromate^{32) 33)} und -chlorate³⁴⁾, welche ebenfalls nur sehr kleine Asymmetrieparameter aufweisen^{34) 35)}. Für HIO_3 dagegen beträgt die Resonanzfrequenz 203 MHz²⁰⁾ bei einem Asymmetrieparameter von 45%³⁶⁾.

Um aus den gemessenen Feldgradienten auf die Struktur in der Umgebung des betreffenden Atomkerns schliessen zu können, müsste man die Verteilung der elektrischen Ladung in Funktion der Kernabstände berechnen. Dies ist zur Zeit leider noch nicht möglich, es existieren nur recht grobe Näherungen^{37) 38)}. Trotzdem können wir auf Grund unserer Messungen einige Aussagen über die Struktur der Alkalijodate machen. Kugelsymmetrische (Ionen) und oktaedrische Ladungsverteilungen erzeugen keine Feldgradienten in ihrem Zentrum³⁹⁾. Die in sämtlichen Alkalijodaten beobachteten grossen Feldgradienten sind daher nicht mit den bisher als richtig angenommenen Perowskitstrukturen³⁾ vereinbar, sondern deuten auf kovalent gebundene IO_3^- -Ionen. Die Debye-Scherrer-Diagramme von KIO_3 , RbIO_3 und CsIO_3 gleichen sehr denjenigen von

perowskitähnlichen Strukturen. Zusammen mit dem Resultat der Kernquadrupolresonanzen führt uns dies zu der Annahme, dass diese Substanzen Strukturen vom Typ des KBrO_3 ²⁾ mit der Raumgruppe $R3m$ besitzen. Bezüglich der geometrischen Anordnung der Atome könnte man diese Struktur wohl als deformierten Perowskit bezeichnen. Wir wollen das nicht, weil wir die oktaedrische Koordination des B-Ions und den ionischen Charakter der chemischen Bindung als wesentliche Merkmale der Perowskitstruktur ansehen. Die KBrO_3 -Struktur wurde röntgenographisch noch bei folgenden Halogenaten festgestellt ²⁾: RbClO_3 , TlClO_3 , TlBrO_3 , TlIO_3 ^{*}). Bis heute wurde nur die Struktur von NaIO_3 zuverlässig bestimmt (vgl. 4.2), und dabei wurden auch solche Radikale gefunden; es sind stumpfe Pyramiden mit den Abständen $\text{I-O} = 1,8 \text{ \AA}$, $\text{O-O} = 2,7 \text{ \AA}$. Nur noch für NH_4IO_3 wird eine ähnliche Struktur angegeben (26). Eine Vermutung über das Vorhandensein von IO_3 -Gruppen in den übrigen Alkalijodaten wurde schon von MEGAW ⁴²⁾ ausgesprochen.

Die Strukturen der übrigen Alkalijodate sollten nun neu bestimmt werden. Hierfür können die Kernquadrupolresonanzen wertvolle Hinweise geben, insbesondere wenn die Zeemanaufspaltung an Einkristallen gemessen wird, da hiermit die Orientierung der IO_3 -Gruppen bestimmt werden kann. Leider ist es noch nicht möglich, aus der Resonanzfrequenz auf die Gestalt des IO_3 -Radikals zu schliessen. Bis jetzt sind die XO_3 -Gruppen nur in KBrO_3 , NaBrO_3 und NaClO_3 röntgenographisch genauer bestimmt worden ²⁾. Bei den Bromaten nimmt der Feldgradient mit wachsenden Br-O -Abständen von KBrO_3 ($\text{Br-O} = 1,68 \text{ \AA}$, $\text{O-O} = 2,73 \text{ \AA}$) nach NaBrO_3 ($\text{Br-O} = 1,78 \text{ \AA}$, $\text{O-O} = 2,95 \text{ \AA}$) um 3,5% zu. Für verschiedene Halogene lässt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen den Feldgradienten und der Grösse der XO_3 -Gruppen angeben. Um eine empirische Relation zwischen diesen Grössen zu finden, müssten für ein und dasselbe Halogen mehrere Strukturen röntgenographisch genau bestimmt werden. Wäre eine solche Relation eindeutig nachweisbar, so könnte sie zur Strukturbestimmung innerhalb der Gruppe eines anderen Halogens herangezogen werden. Dieses Verfahren würde vor allem zur Strukturbestimmung von ABO_3 -Verbindungen mit schwerem A und B nützlich sein, da hier die Sauerstoffionen nur wenig zur Intensität der Röntgenreflexe beitragen und ihre Positionen somit sehr schwer zu ermitteln sind.

In unserer Arbeit haben die Kernquadrupolresonanzen eine etwas ungewöhnliche Rolle gespielt, indem sie indirekt zur Entdeckung der

^{*}) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben wir auch in TlIO_3 eine Kernquadrupolresonanz des I^{127} gefunden: 143,9 MHz bei 20°C. Dies stützt ebenfalls unsere Annahme der KBrO_3 -Struktur. Wir werden an anderer Stelle noch ausführlicher darüber berichten.

Ferroelektrizität des KIO_3 geführt haben. Das KIO_3 -Pulver war ja weder röntgenographischen noch dielektrischen Messungen zugänglich. Mit den Kernquadrupolresonanzen konnten die vier Phasenumwandlungen entdeckt und die Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Nur diese Resultate haben uns bewogen, die ausserordentlich mühsamen Kristallzuchtexperimente immer wieder fortzusetzen, bis wir schliesslich zum Erfolg kamen. Für die Präparatherstellung haben die Kernquadrupolresonanzen ebenfalls wertvolle Hinweise gegeben. So können wir z. B. aussagen, dass das bei Zimmertemperatur kristallisierte KIO_3 -Pulver offenbar aus einer Mischung der Phasen III und IV besteht, vgl. hierzu 3.1 und Fig. 9. Die Röntgenuntersuchungen an solchen Pulvern bei Zimmertemperatur können daher keine eindeutigen Resultate liefern.

Verschiedene Gitterplätze können sich durch die Grösse des Feldgradienten oder auch nur durch verschiedene Richtung des Feldgradienten unterscheiden, z. B. wenn die Grösse des Feldgradienten nur durch die Konfiguration der IO_3 -Gruppe bestimmt ist. Die Elementarzelle kann dann mehrere solche Gruppen in verschiedener Orientierung enthalten. Es sind also in den Phasen I und II mindestens ein, in der Phase III mindestens zwei und in der Phase IV mindestens drei verschiedene Gitterplätze mit Jod besetzt, d. h. bei Zimmertemperatur enthält die Elementarzelle mindestens zwei Formeleinheiten KIO_3 . Die Arbeit von SMITH und WELCH⁴⁰⁾, die eine Zelle mit $M = 1$ gefunden haben, sollte auch in dieser Hinsicht nochmals sorgfältig geprüft werden. Ob noch mehr verschiedene Jodplätze vorhanden sind, die sich nur durch die Orientierung der IO_3 -Gruppe voneinander unterscheiden, kann erst an Hand einer Untersuchung der Zeemanaufspaltung in Einkristallen festgestellt werden. Hier ergibt sich die Möglichkeit zu einem interessanten Experiment. Wenn nämlich die IO_3 -Gruppen als Dipole an der Ferroelektrizität des KIO_3 beteiligt sind, könnte mit einer solchen Untersuchung eine Drehung dieser Dipole beim Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen werden, sofern sie nicht gerade 180° beträgt. Merkwürdig ist die Tatsache, dass kleine Reste der Phasen II und IV weit über die Umwandlungspunkte hinaus erhalten bleiben (Fig. 9). Um hierüber genauere Aussagen machen zu können, müssten die Linienbreiten und Relaxationszeiten untersucht werden, doch stösst dies auf die in 2.1 erwähnten experimentellen Schwierigkeiten, an deren Lösung wir zur Zeit arbeiten.

Bei der Umwandlung I \rightarrow II verdoppelt sich der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz (Fig. 7). Dies deutet auf eine wesentliche Änderung im Schwingungszustand der IO_3 -Gruppe⁶⁾. Es wäre durchaus denkbar, dass in Phase II ein ganzer Schwingungsfreiheitsgrad hinzukommt. Um dies mit Sicherheit aussagen zu können, müssten wir jedoch die Temperaturabhängigkeit der Infrarot-Absorptionsfrequenzen kennen.

Möglicherweise kann diese Erscheinung einmal mit der Ferroelektrizität des KIO_3 in Zusammenhang gebracht werden, doch sind hierzu weitere experimentelle und theoretische Arbeiten notwendig. Eine andere mögliche Erklärung für das Verhalten der Kernquadrupolresonanzen in Phase II ist die folgende: Wir verlängern die geradlinige Frequenz-Temperatur-Kurve (Fig. 7) von Phase I und betrachten die Differenz zwischen dieser extrapolierten Kurve und der gemessenen Kurve in Phase II. Es zeigt sich, dass diese Frequenzdifferenz im ganzen Temperaturbereich der Phase II – in einem Punkt (100°C) willkürlich angepasst – zur Spontanpolarisation genau proportional ist. Dies ist verständlich, indem elektrische Dipole wesentlich zum Feldgradienten beitragen können. Eine ganz grobe Abschätzung zeigt, dass die beobachtete Frequenzabweichung grössenordnungsmässig mit dem vom Dipolmoment pro Elementarzelle erzeugten Feldgradienten übereinstimmt. Eine genaue Berechnung ist nicht möglich, da der Antishielding-Faktor des IO_3^- -Ions unbekannt ist und der Feldgradient eines Dipols mit r^{-4} variiert; das heisst der Abstand r (Dipol-Iodkern) müsste auch sehr genau bekannt sein. Wenn diese Interpretation zutrifft, so tritt die Änderung im Schwingungszustand des IO_3^- -Ions nicht bei der Umwandlung $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ ein, sondern erst bei der Umwandlung $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$.

Das Temperaturverhalten der Kernquadrupolresonanzen zeigt auch an, ob die einzelnen Phasen sprunghaft oder kontinuierlich ineinander übergehen. Wenn eine Resonanzlinie bei einer Phasenumwandlung verschwindet und gleichzeitig bei einer anderen Frequenz eine neue Linie zum Vorschein kommt, so entspricht dies einem sprunghaften Übergang von einer Phase zur andern, also einer Umwandlung erster Ordnung⁴¹). Bei der Umwandlung $\text{II} \rightarrow \text{III}$ von KIO_3 ist dies der Fall (Fig. 9). Ein stetiger Übergang zwischen den beiden Frequenzen wie bei der Umwandlung $\text{I} \rightarrow \text{II}$ deutet dagegen auf eine Umwandlung höherer Ordnung. Es ist auffällig, wie sich die Umwandlungen im Intensitätsverhalten der Resonanzen schon lange vorher ankündigen. Wir nehmen an, dass die Intensitätsabnahme von einer Verbreiterung der Linien herrührt, hervorgerufen durch innere Spannungszustände und Unordnung im Kristall in der Nähe der Umwandlungspunkte. Ganz anders verhalten sich die Resonanzen wiederum bei der Umwandlung $\text{III} \rightarrow \text{IV}$. Obwohl noch eine neue Linie hinzukommt, werden die vorhandenen Linien nicht kleiner, sondern auch grösser. Dies kann durch eine Linienverschmälerung erklärt werden.

Die hexagonale Struktur von LiIO_3 enthält nach ZACHARIASEN und BARTA²⁵) keine IO_3^- -Radikale, sondern das Jod ist nahezu oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Der Vergleich der Kernquadrupolresonanzen mit den anderen Jodaten führt uns aber zu der Annahme, dass auch in

LiIO_3 solche IO_3 -Radikale vorhanden sind. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Resonanzen von LiIO_3 sich bei der irreversiblen Umwandlung dieser Substanz zu einer völlig anderen Struktur fast nicht verändern. Dies kann so erklärt werden, dass die IO_3 -Radikale sehr stabile Gebilde sind, die praktisch unverändert in die neue Struktur eingebaut werden.

An den übrigen Alkalijodaten ausser KIO_3 haben wir mangels Einkristallen noch keine dielektrischen Messungen vorgenommen. Da das Verhalten der Kernquadrupolresonanzen in der ferroelektrischen Phase von KIO_3 sehr von demjenigen der übrigen Alkalijodate abweicht, ist die Wahrscheinlichkeit für Ferroelektrizität in diesen Substanzen vielleicht nicht so gross. Die verschiedenen Effekte, die bei den Alkalijodaten im Verlauf dieser Arbeit entdeckt wurden, machen jedoch sicher eine weitere Untersuchung dieser Substanzen mit verfeinerten Methoden wünschenswert.

Eine Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen verdanke ich Herrn Dr. H. GRÄNICHER. Mein ganz besonderer Dank gilt auch unserem Laboranten, Herrn W. HUBER, der unentwegt die Kristallzuchtexperimente vorangetrieben hat. Ebenfalls möchte ich den Herren D. ITSCHNER und P. KESSELRING für nützliche Diskussionen und Unterstützung bei einem Teil der Experimente danken. Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER danke ich herzlich für Verständnis, Ansporn und Aufmunterung, und Herrn Prof. Dr. G. BUSCH bin ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu grossem Dank verpflichtet. Die finanziellen Mittel für diese Arbeit wurden uns von der Eidgenössischen Kommission zur Förderung der Wissenschaften zur Verfügung gestellt, wofür ich mich ebenfalls sehr bedanken möchte.

Literaturverzeichnis

- 1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band, 4. Teil (Springer 1955).
- 2) R. W. G. WYCKOFF, Crystal Structures Vol. II.
- 3) I. NARAY-SZABO, Műegyetemi Közlemenyek 1-1947.
- 4) A. HETTICH, Z. Phys. 65, 506 (1930).
- 5) H. G. DEHMELT und H. KRÜGER, Z. Phys. 129, 401 (1951).
- 6) T. P. DAS und E. L. HAHN, Solid State Physics Suppl. 1 (1958).
- 7) M. BUYLE-BODIN, Arch. Sci. 12, fasc. spec. 166 (1959).
- 8) A. ROBERTS, Rev. Sci. Instr. 18, 845 (1947).
- 9) N. J. HOPKINS, Rev. Sci. Instr. 20, 401 (1949).
- 10) T. C. WANG, Phys. Rev. 99, 566 (1955).
- 11) E. R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance, Kap. 3.2 (Cambridge 1956).
- 12) Y. KÔI, J. phys. Soc. Japan 12, 49 (1957).

- 13) J. R. WHITEHEAD, Super-Regenerative Receivers (Cambridge 1950).
- 14) M. BUYLE-BODIN, Ann. Phys. 10, 533 (1955).
- 15) K. TSUKADA, J. phys. Soc. Japan 11, 956 (1956).
- 16) C. DEAN, Rev. Sci. Instr. 29, 1047 (1958).
- 17) D. ITSCHNER, Diplomarbeit ETH 1958.
- 18) H. G. DEHMELT, Phys. Rev. 91, 313 (1953).
- 19) P. KESSELRING, Helv. phys. Acta 33, 612 (1960).
- 20) G. LUDWIG, J. chem. Phys. 25, 159 (1956).
- 21) F. HERLACH, H. GRÄNICHER und D. ITSCHNER, Arch. Sci. 12, fasc. spec. 182 (1959).
- 22) M. WOHLERS, Diplomarbeit ETH 1959.
- 23) W. HUME-ROTHERY und P. W. REYNOLDS, Proc. Roy. Soc. A 167, 25, (1938).
- 24) J. CHARVÉRIAT, Diplomarbeit ETH 1960.
- 25) W. H. ZACHARIASEN und F. A. BARTA, Phys. Rev. 37, 1626 (1931).
- 26) C. H. MCGILLAVRY und C. L. PANTHALEON VAN ECK, Rec. Trav. chim. 62, 729 (1943).
- 27) I. NARAY-SZABO und J. NEUGEBAUER, J. Amer. chem. Soc. 69, 1280 (1947).
- 28) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. Jod (8. Auflage 1933).
- 29) W. KÄNZIG, Solid State Physics 4, 5 (1957).
- 30) A. N. HOLDEN, W. J. MERZ, J. P. REMEIKKA und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 101, 962 (1956).
- 31) E. FATUZZO, J. Appl. Phys. 31, 1029 (1960).
- 32) K. SHIMOMURA, T. KUSHIDA, N. INOVE und T. IMAEDA, J. chem. Phys. 22, 1944 (1954).
- 33) A. L. SCHAWLOW, J. chem. Phys. 22, 1211 (1954).
- 34) H. ZELDES und R. LIVINGSTON, J. chem. Phys. 26, 1102 (1957).
- 35) T. KUSHIDA, Y. KÔI, Y. IMAEDA, J. phys. Soc. Japan 9, 809 (1954).
- 36) R. LIVINGSTON und H. ZELDES, J. chem. Phys. 26, 351 (1957).
- 37) C. H. TOWNES und B. P. DAILEY, J. chem. Phys. 20, 35 (1952).
- 38) R. BERSOHN, J. chem. Phys. 29, 326 (1958).
- 39) M. H. COHEN und F. REIF, Solid State Physics 5, 321 (1957).
- 40) A. J. SMITH und A. J. E. WELCH, Acta cryst. 13, 653 (1960).
- 41) R. M. COTTS und W. D. KNIGHT, Phys. Rev. 96, 1285 (1954).
- 42) H. D. MEGAW, Ferroelectricity in Crystals (1956).
- 43) P. KESSELRING, F. HERLACH, D. ITSCHNER und H. R. WINTELER, Colloque Ampère 1960, Bulletin Ampère, 9^e année, fasc. spéc., 645 (1960).