

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 27 (1954)  
**Heft:** II

**Artikel:** Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika. III, Bariumtitanat BaTiO<sub>3</sub>  
**Autor:** Anliker, M. / Brugger, H.R. / Käenzig, W.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-112508>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 25.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Das Verhalten von kolloidalen Seignettelektrika III, Bariumtitanat $\text{BaTiO}_3$

von M. Anliker, H. R. Brugger und W. Käenzig\*).

Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

(18. II. 1954.)

*Summary.* The properties of very small  $\text{BaTiO}_3$  crystals have been investigated by means of x-ray diffraction, electron diffraction, electron microscopy and dielectric measurements.

The ferroelectric properties change gradually with decreasing crystal size. The transition from the polarized (tetragonal) phase in the unpolarized (cubic) phase becomes smeared out over a temperature range which increases with decreasing particle size. The tetragonal spontaneous strain ( $c/a - 1$ ), measured with x-ray diffraction, does not completely vanish, even at temperatures which are a few hundred  $^{\circ}\text{C}$  above the Curie point of the macroscopic crystal ( $120^{\circ}\text{C}$ ). The value of ( $c/a - 1$ ) at room temperature decreases with decreasing particle size. This suggests that domain configurations with closed flux are favoured (Such configurations hinder the normal tetragonal spontaneous strain).

Electron diffraction experiments indicate that the deviations from the normal ferroelectric behaviour are mainly due to a discrepancy between the interior of the crystal and a surface layer of about  $100 \text{ \AA}$  thickness. The spontaneous tetragonal strain in this layer (measured with electron diffraction) seems to be larger than the volume average of the spontaneous strain (measured with x-ray diffraction), and is, moreover, independent of temperature. The surface appears to have a very high Curie temperature. The misfit between the surface layer and the interior causes the broadening of the transition region and lattice distortions, which manifest themselves in an anomalous broadening of the Debye-Scherrer rings.

## A. Einleitung.

### I.

Experimente mit kolloidalem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  haben gezeigt, dass sich kleine seignettelektrische Kristalle anders verhalten können als der makroskopische Kristall, wenn sie in ein isolierendes Medium mit kleiner Dielektrizitätskonstanten eingebettet sind: Wenn eine kritische Kristallgrösse unterschritten wird, tritt keine spontane Polarisation mehr ein<sup>7)</sup>. Dieses anomale Verhalten lässt sich auf einen

\* ) Jetzt am Physics Department, University of Illinois, Urbana Ill. (U.S.A.).

*Domäneneffekt* zurückführen<sup>10)</sup>: Die Wandenergie verhindert ein Aufspalten kleiner Teilchen in mehrere Weißsche Bezirke. Dadurch wird aber die spontane Polarisation verunmöglicht: Die Energie des depolarisierenden Feldes ist beim Eindomänenkristall so gross, dass der unpolarisierte Zustand sich bei jeder Temperatur als der stabilere erweist.

In der vorliegenden Arbeit wird die Suche nach Korngrösseneffekten auf die 120° C-Umwandlung von BaTiO<sub>3</sub> ausgedehnt. Zum vornehmerein ist ein ganz anderes Ergebnis zu erwarten als im Falle von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:

1. Im tetragonalen KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> kann sich die spontane Polarisation nur parallel zur *c*-Achse einstellen, während im kubischen BaTiO<sub>3</sub>, drei aufeinander senkrecht stehende seignettelektrische Achsen existieren. Es sind deshalb bei BaTiO<sub>3</sub> Domänenkonfigurationen mit geschlossenem Flux möglich.

2. Bei KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> liegt die Curie-Temperatur so tief ( $T_c = 123^{\circ}$  K), dass Kristall und Einbettungsmedium als vollkommene Isolatoren betrachtet werden dürfen, was für BaTiO<sub>3</sub> ( $T_c \approx 400^{\circ}$  K) nicht mehr zutrifft.

Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass bei BaTiO<sub>3</sub> die spontane Polarisation durch das depolarisierende Feld verhindert wird. Korngrösseneffekte *existieren* aber, wie die im folgenden beschriebenen Beobachtungen zeigen:

1. Zermahlt man makroskopische seignettelektrische BaTiO<sub>3</sub>-Kristalle oder keramisches BaTiO<sub>3</sub> zu Pulver der Korngrösse  $\leq 1\mu$ , so findet man eine auffällige Anomalie im Debye-Scherrer-Diagramm: Die Interferenzen zeigen eine Verbreiterung, welche viel grösser ist als die der Teilchenkleinheit entsprechende Diffraktionsverbreiterung. Die Aufspaltung der Debye-Scherrer-Linien, welche von der spontanen piezoelektrischen Deformation herröhrt<sup>14)</sup>, wird nicht mehr aufgelöst, so dass ein kubisches, unpolarisiertes, nicht seignettelektrisches BaTiO<sub>3</sub> vorgetäuscht werden kann. Man könnte vermuten, dieser Effekt werde durch Gitterschäden hervorgerufen, die beim Zertrümmerungsprozess entstanden sind, doch spricht die Tatsache dagegen, dass direkt gezüchtete kleine Kristalle dieselbe Anomalie zeigen, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

2. M. G. HARWOOD und H. A. KLASSENS<sup>6)</sup> stellten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver her durch Reaktion von TiO<sub>2</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O. Bei Reaktionstemperaturen unter 1000° C soll ein kubisches, nicht seignettelektrisches BaTiO<sub>3</sub> entstehen, welches verbreiterte Röntgeninterferenzen gibt. Als Ursache nehmen die Autoren zahlreiche Leerstellen im Gitter an, welche das Auftreten der spontanen Polari-

sation — ein kooperatives Phänomen — verhindern sollen. Die auffallende Ähnlichkeit dieses Effektes mit dem oben beschriebenen Zerkleinerungseffekt lässt jedoch vermuten, dass es sich um einen *Korngrösseneffekt* handelt. Wir haben deshalb die Versuche von HARWOOD und KLASSENS wiederholt\*) und die Reaktionsprodukte nicht nur röntgenographisch, sondern auch elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei stellte es sich heraus, dass die  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle um so kleiner sind, je tiefer die Reaktionstemperatur liegt (Tab. 1).

**Tabelle 1.**

Abhängigkeit der Teilchengröße von der Reaktionstemperatur beim Verfahren von HARWOOD und KLASSENS<sup>6</sup>). Die Tabelle gilt für Reaktion im Ag-Tiegel; im Korundiegel erzielt man dieselben Teilchendurchmesser bereits bei  $50^\circ$  tieferen Temperaturen als den angegebenen.

Reaktionstemperatur $^\circ\text{C}$ .	950	875	800	700
Teilchengröße $\bar{D}$ in Å . .	10000	600	500	400

3. Kleine  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle lassen sich auch auf hydrothermalem Wege herstellen<sup>1)</sup>. Die anomale Verbreiterung der Debye-Scherrer-Linien ist etwa dieselbe wie bei den gemahlenen oder aus der Hydroxydschmelze gewonnenen Kristallen.

*Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass die anomale Linienverbreiterung wesentlich von der Herstellungsmethode der kleinen Teilchen abhängt. Viel eher dürfte es sich um einen Korngrösseneffekt handeln.*

Die nächstliegende Vermutung ist die, dass sie durch Domänenbildung verursacht wird. Wenn das zutrifft, müssen die Röntgeninterferenzen schmäler werden beim Aufheizen der Kristalle über die Curietemperatur ( $120^\circ\text{ C}$ ). Das Experiment zeigt jedoch, dass die Linienverbreiterung mit steigender Temperatur zunimmt. Ferner lässt sie sich auch an kleinen  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ -Mischkristallen beobachten, deren Curiepunkt weit unterhalb Zimmertemperatur liegt. *Die anomale Linienverbreiterung kann somit kein Domäneneffekt sein.*

Die obigen Beobachtungen zeigen deutlich, dass ein Korngrösseneffekt bei  $\text{BaTiO}_3$  existiert. Über dessen Natur geben sie jedoch wenig Auskunft. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, diesen Korngrösseneffekt experimentell abzuklären.

Eine Planung der Experimente auf theoretischer Grundlage ist nicht möglich, da die gegenwärtigen Theorien der Seignettelektrizität von  $\text{BaTiO}_3$  nur wenige Anhaltspunkte über mögliche Korngrösseneffekte geben. Einzig die Untersuchung auf Anti-Seignette-

\*) Wir sind Herrn O. JAKITS für die sorgfältige Herstellung der Präparate zu grossem Dank verpflichtet.

elektrizität (Abschnitt D) wurde durch theoretische Betrachtungen angeregt.

Die weiteren wesentlichen Experimente sind:

1. Messung der Breite der Röntgeninterferenzen als Funktion von Teilchengrösse und Temperatur (Abschnitt E).
2. Bestimmung der spontanen piezoelektrischen Deformation aus Röntgeninterferenzen als Funktion von Teilchengrösse und Temperatur (Abschnitt F).
3. Bestimmung der spontanen Deformation als Funktion von Teilchengrösse und Temperatur aus Elektroneninterferenzen (Abschnitt H).

Der Schluss der Arbeit fasst die verschiedenartigen experimentellen Ergebnisse in einem Bilde zusammen, welches geeignet ist, das anomale Verhalten kleiner BaTiO<sub>3</sub>-Teilchen zu erklären.

## **B. Die Herstellung der kleinen Teilchen und die Bestimmung ihrer Grösse.**

Für die folgenden Versuche dienten ausschliesslich kleine Teilchen, welche durch Zertrümmern grösserer Kristalle gewonnen worden waren. Da BaTiO<sub>3</sub> eine sehr stabile Verbindung ist, besteht damit die Gewähr, dass Teilchen verschiedener Grösse chemisch identisch sind.

Als Ausgangsprodukt diente auf keramischem Wege aus reinsten Chemikalien hergestelltes polykristallines BaTiO<sub>3</sub> (resp. (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub>) mit einer Korngrösse von 10 bis 100  $\mu$ . Der Zerkleinerungsprozess erfolgte in einer Hartmetall-Kugelmühle unter Zugabe einer geeigneten Collodium-Amylacetat-Lösung als Schutzkolloid<sup>7)</sup>. Durch fraktionierte Sedimentation und Zentrifugation liessen sich die Teilchen verschiedener Grösse trennen. Die Grössenverteilungsfunktionen  $f(D)$  der verschiedenen Fraktionen bestimmten wir mit Hilfe des Elektronenmikroskopes bis hinunter zu einem mittleren Teilchendurchmesser  $\bar{D} \approx 500 \text{ \AA}$ . Die Eichung der Mikroskopvergrösserung erfolgte mit Hilfe eines bekannten Polystyren-Latex-Präparates. Die Statistiken umfassen pro Zentrifugat etwa 500 Teilchen. Der mittlere Durchmesser  $\bar{D}$  der Teilchen in den noch feineren Zentrifugaten liesse sich elektronenmikroskopisch nur ungenau angeben und wurde deshalb durch Extrapolation der empirisch bestimmten Funktion  $\bar{D}(\omega, t)$  ermittelt ( $\omega$  = Tourenzahl der Zentrifuge,  $t$  = Zentrifugationszeit).

Für die Röntgenuntersuchungen ist nicht die Häufigkeit  $f(D)$  der Teilchen vom Durchmesser  $D$  massgebend, sondern die Volumanteilfunktion  $f(D) \cdot D^3$ . Fig. 1 zeigt diese Letztere für die untersuchten  $\text{BaTiO}_3$ -Kolloide. Als mittlere Teilchengröße definieren wir\*):

$$\bar{D} = \frac{\int f(D) \cdot D^3 \cdot D \cdot dD}{\int f(D) \cdot D^3 \cdot dD}.$$

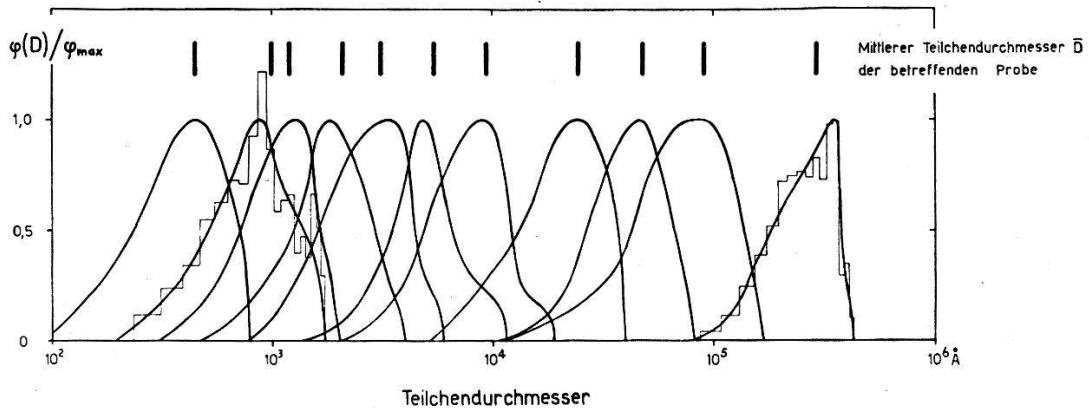


Fig. 1.

Elektronenmikroskopisch bestimmte Volumanteilfunktionen  $\varphi(D) = f(D) \cdot D^3$  der untersuchten Sedimente und Zentrifugate von  $\text{BaTiO}_3$ .

(Das grösste Sediment mit  $\bar{D} = 29,1 \mu$  wurde mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop analysiert.)

### C. Dielektrische Untersuchungen.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) gepresster Pulver führten zu folgendem Ergebnis: Die DK-Spitze am Curiepunkt wird umso unschärfer, je kleiner die Teilchen sind. *Der Curiepunkt wird „verschmiert“.* Eine quantitative Bestimmung der DK der kleinen Teilchen scheitert an der Unzuverlässigkeit der Porositätskorrekturen.

Dielektrische Messungen an Suspensionen und Mischkörpern sind noch viel weniger aussichtsreich, da die DK der Kristalle viel grösser ist als diejenige der in Frage kommenden Suspensionsträger. Wir haben deshalb die dielektrischen Methoden nicht weiter verfolgt und mit Röntgen- und Elektroneninterferenzen weitergearbeitet.

\*) Für die Elektronenbeugungsversuche wäre wohl eher die Funktion  $f(D) \cdot D^2$  massgebend. Wir haben jedoch darauf verzichtet, noch eine zweite mittlere Teilchengröße einzuführen, da der Unterschied klein ist.

## D. Untersuchung auf Antiseignettelektrizität.

### I. Theoretische Möglichkeit einer antiseignettelektrischen Umwandlung als Korngrösseneffekt.

СОHEN<sup>2)</sup> betrachtet ein Punktdipol-Modell für BaTiO<sub>3</sub>. Unter korrekter Berücksichtigung der Lorentzfaktoren des innern Feldes findet er, dass die freien Energien des seignettelektrischen Zustandes des kurzgeschlossenen Kristalls und des antiseignettelektrischen Zustandes fast gleich sind. Die freie Energie des seignettelektrischen Zustandes muss daher nur wenig vergrössert werden, damit der antiseignettelektrische Zustand stabil wird. Durch Reduktion der Kristalldimensionen sollte sich dies realisieren lassen, da die Summe von Wand- und Feldenergie bei kleinen Teilchen wesentlich werden kann<sup>10)</sup>. Wir haben deshalb an BaTiO<sub>3</sub>-Kolloiden und an (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub>-Mischkristall-Kolloiden mit Röntgen- und Elektroneninterferenzen nach der Überstruktur gesucht, die für den antiseignettelektrischen Zustand charakteristisch ist.

### II. Durchführung der Experimente und Ergebnis.

1. *BaTiO<sub>3</sub>-Kolloide*: Es ist nicht anzunehmen, dass BaTiO<sub>3</sub>-Kristalle allein schon durch den Zertrümmerungsprozess vom spontan polarisierten in den antipolarisierten Zustand übergeführt werden, da der Mahlprozess unterhalb der Curietemperatur stattfindet. Die kleinen Teilchen müssen deshalb durch Aufheizen über die Curietemperatur erst entpolarisiert werden. Die antiseignettelektrische Umwandlung sollte während des Abkühlens erfolgen.

Zur Herstellung der *Röntgenpräparate* wurden die Kolloide zuerst getrocknet, dann langsam auf ca. 300° C erwärmt (wobei das Schutzkolloid verbrennt) und schliesslich auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es bleibt ein lockeres Pulver zurück, welches zu zylindrischen Debye-Scherrer-Präparaten gepresst wird.

Die Präparate für die *Elektroneninterferenzen* stellten wir wie folgt her: Auf eine dünne Formvarfolie, die auf einem Kupfernetz von  $1,6 \cdot 10^{-2}$  cm Maschenweite liegt, wird im Hochvakuum ein SiO-Film aufgedampft. Die Formvarseite des Doppelfilms wird dann mit der kolloidalen Suspension benetzt und durch Erhitzen im Hochvakuum auf 500° C Schutzkolloid und Formvarfilm weggebrannt. Zurück bleibt ein SiO-Film mit darauf verstreuten BaTiO<sub>3</sub>-Teilchen. Die Präparaterwärmung während der Belichtung durch den Elektronenstrahl blieb durch Anwendung der früher beschriebenen Pulsmethode<sup>7)</sup> sehr gering.

*Ergebnis:* Weder mit Röntgen- noch mit Elektroneninterferenzen liessen sich Überstrukturlinien nachweisen im ganzen untersuchten Teilchengrössebereich:  $150 \text{ \AA} \leq \bar{D} \leq 300000 \text{ \AA}$  für die Röntgenuntersuchungen,  $300 \text{ \AA} \leq \bar{D} \leq 23000 \text{ \AA}$  für die Elektronenbeugungsversuche.

2. ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ ) $\text{TiO}_3$ -Mischkristall-Kolloide: Das negative Ergebnis bei  $\text{BaTiO}_3$  könnte der Leitfähigkeit zugeschrieben werden, welche die Bildung von Domänen überflüssig macht<sup>7)</sup>. Die Versuche wurden deshalb wiederholt mit ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ ) $\text{TiO}_3$ -Mischkristallen mit einer Curietemperatur von  $-70^\circ \text{ C}$ . Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes liessen sich jedoch auch hier weder mit Elektronen- noch mit Röntgeninterferenzen Überstrukturlinien nachweisen\*).

*Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass das anomale Verhalten kleiner  $\text{BaTiO}_3$ -Teilchen mit der Umwandlung in eine antiseignettelektrische Phase zusammenhangt.*

## E. Die anomale Breite der Röntgeninterferenzen.

### I. Gitterverzerrungen oder kleine Primärteilchen?

Der auffälligste Korngrösseneffekt ist die anomale Breite der Debye-Scherrer-Linien\*\*). Eine systematische Untersuchung der Linienbreite ist daher naheliegend. Zur anomalen Breite können grundsätzlich zwei Effekte beitragen:

a) Die im Elektronenmikroskop sichtbaren Teilchen sind keine Einkristalle mit kohärentem Gitter, sondern Konglomerate von kleineren *Primärteilchen*.

b) Es treten *Gitterverzerrungen* auf.

Die Beiträge a) und b) können nach KOCHENDÖRFER<sup>12)</sup> durch Messung der physikalischen Breite  $\beta$  der Einzellinien als Funktion des Braggschen Winkels bestimmt werden:

Ist nur der Effekt a) vorhanden, so gilt für die physikalische Linienbreite

$$\beta_a \cdot \cos \vartheta = \frac{\lambda \cdot R}{A} \quad (\text{"Teilchengrösseverbreiterung"}) \quad (1)$$

wobei  $\vartheta$  = Braggscher Winkel,  $R$  = Kameraradius,  $\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung,  $A$  = Durchmesser der Primärteilchen.

\* ) Wir benützten die früher<sup>7)</sup> beschriebenen Apparate für diese Tieftemperaturuntersuchungen.

\*\*) Als „normale“ Verbreiterung bezeichnen wir die Verbreiterung, welche der elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrösse  $\bar{D}$  entspricht.

Dominiert der Effekt b), so wird

$$\beta_b \cdot \cos \vartheta = 4 \frac{\Delta a}{a} \cdot R \cdot \sin \vartheta \quad (2)$$

wobei  $\Delta a/a$  = Amplitude der relativen (isotrop vorausgesetzten) Gitterverzerrungen (Gitterkonstantenschwankungen).

Bei gleichzeitigem Auftreten von Teilchengrösse- und Verzerrungsverbreiterung gilt näherungsweise

$$\left. \begin{aligned} \beta_{a,b} &= \frac{R}{\lambda} \left( 1 - \frac{\Delta a}{\lambda} \cdot \frac{\sin \vartheta}{a} \right) && , \text{ wenn } \beta_a > \beta_b/2 \\ \beta_{a,b} &= 4 \frac{\Delta a}{a} \cdot R \cdot \sin \vartheta / \cos \vartheta && , \text{ wenn } \beta_a \leq \beta_b/2 . \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die physikalische Integralbreite  $\beta$  der Einzellinien wurde gemessen für Cu K $\alpha$ -Strahlung nach der Methode von JONES<sup>8)</sup> unter Verwendung von im Vakuum getempertem Reinaluminium als Eichsubstanz. Die Temperatur des Röntgenpräparates muss oberhalb der Curietemperatur gehalten werden, damit die unaufgelöste tetragonale Aufspaltung der Debye-Scherrer-Linien nicht stört. Fig. 2 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung.

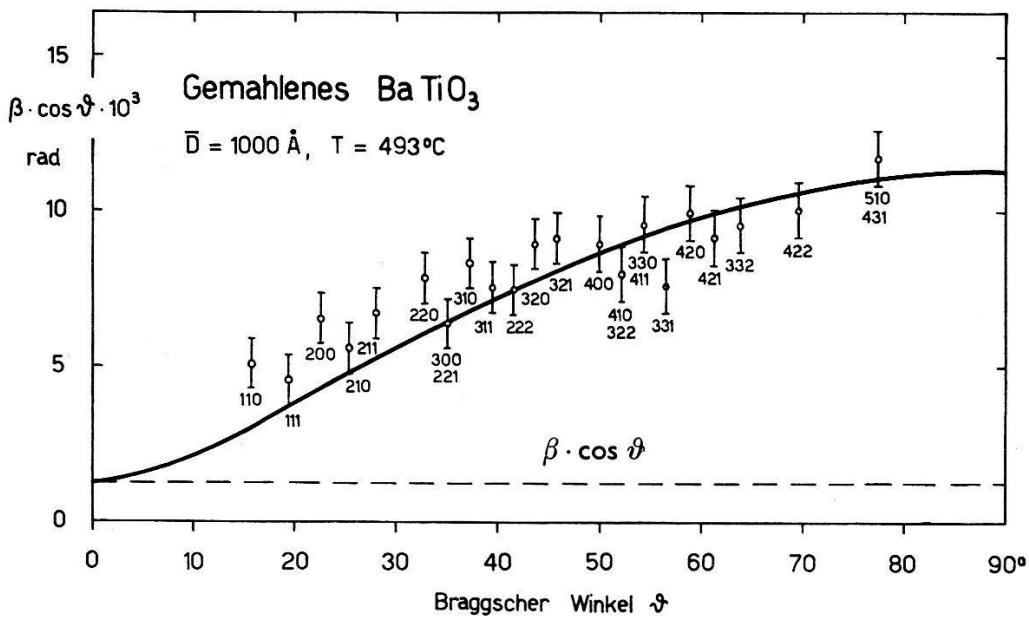


Fig. 2.

Nachweis der Gitterkonstantenschwankungen:  $\beta \cos \vartheta / R$  aufgetragen als Funktion des Braggschen Winkels.  $D = 1000 \text{ \AA}$ , Temperatur  $500^\circ \text{ C}$ .

Ausgezogene Linie: Kochendörfersche Funktion (3) angepasst an Breite der Interferenz (222) und elektronenmikroskopisch bestimmte Teilchengrösse  $\Lambda = D$ . Gestrichelte Linie: Verlauf bei reiner Teilchengrösseverbreiterung:  $\beta \cos \vartheta / R = \lambda / D$

Aus dem Anstieg von  $\beta \cos \vartheta/R$  mit steigendem Braggschem Winkel folgt, dass *Gitterverzerrungen* auftreten. Die Kochendörfersche Funktion (3), angepasst an die elektronenmikroskopisch bestimmte Teilchengröße und die Breite der Interferenz (222), gibt den beobachteten Verlauf von  $\beta \cos \vartheta/R$  befriedigend wieder. *Die im Elektronenmikroskop sichtbaren Teilchen stellen somit kohärente, aber verzerrte Gitterbereiche dar.*

Analoge Messungen an Zentrifugaten anderer Teilchengröße und an hydrothermalen Präparaten führten zu demselben Schluss (Fig. 3).

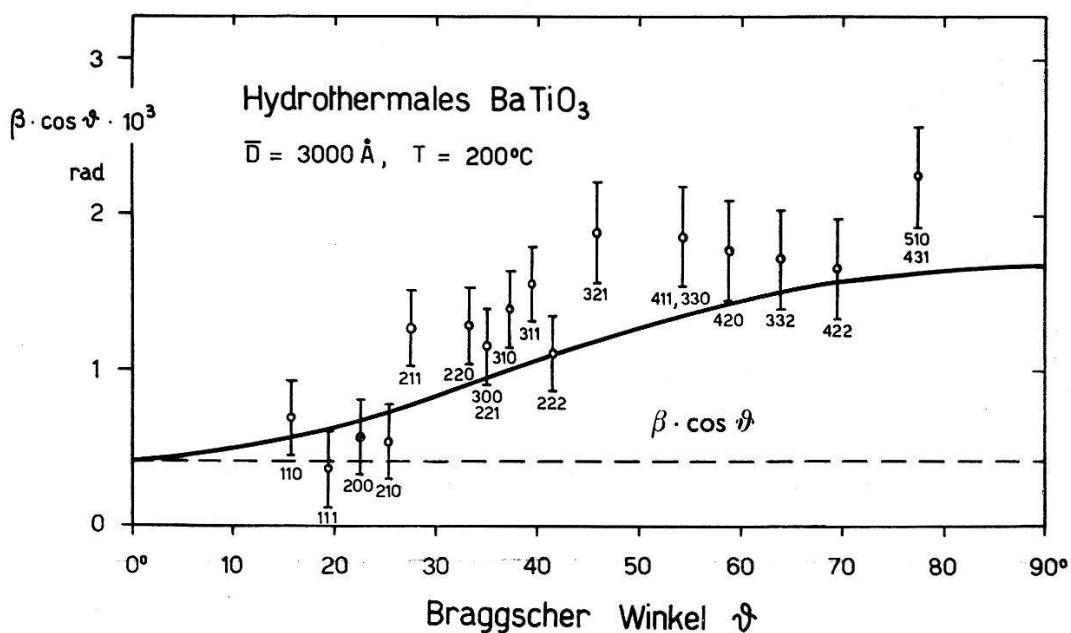


Fig. 3.

Nachweis der Gitterverzerrungen an einem hydrothermalen Präparat.  $\bar{D} \approx 3000 \text{ \AA}$ , Temperatur  $200^\circ \text{ C}$ .

## II. Die Abhängigkeit der Gitterverzerrungen von der Teilchengröße.

Die anomal grosse Linienbreite lässt sich nur bei kleinen Teilchen beobachten; sie hängt also vom Teilchendurchmesser ab. Wir bestimmten diese Abhängigkeit bei Zimmertemperatur durch Messung der physikalischen Integralbreite der (nicht aufspaltenden) Interferenz (222) nach der Methode von JONES<sup>8</sup>). Fig. 4 zeigt das Ergebnis: Die Gitterverzerrungen beginnen sich schon bei Teilchengrößen  $\bar{D} \lesssim 10 \mu$  bemerkbar zu machen.

Aus den Daten der Fig. 4 lässt sich nach der Kochendörferschen Formel (3) die mittlere Amplitude der Gitterverzerrungen berechnen.  $\Delta a/a$  nimmt mit sinkender Teilchengröße systematisch zu (Fig. 5).

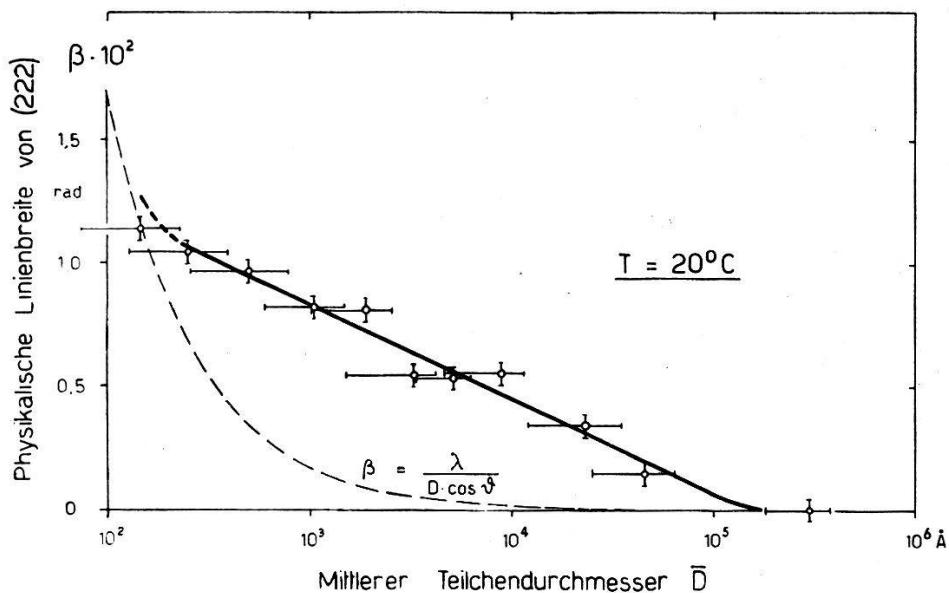


Fig. 4.

Abhängigkeit der physikalischen Breite der Linie (222) vom Teilchendurchmesser. Die gestrichelte Kurve stellt die Verbreiterung dar, wie sie allein durch die Teilchengrösse  $\bar{D}$  hervorgerufen würde. Die horizontalen Fehlerschranken entsprechen den Halbwertsbreiten der in Fig. 1 dargestellten Verteilungsfunktionen. Die vertikalen Fehlerschranken sind zusammengesetzt aus dem wahrscheinlichen zufälligen Fehler und den geschätzten systematischen Fehlern (mit Ausnahme derjenigen, welche dem Jonesschen Verfahren innewohnen könnten).

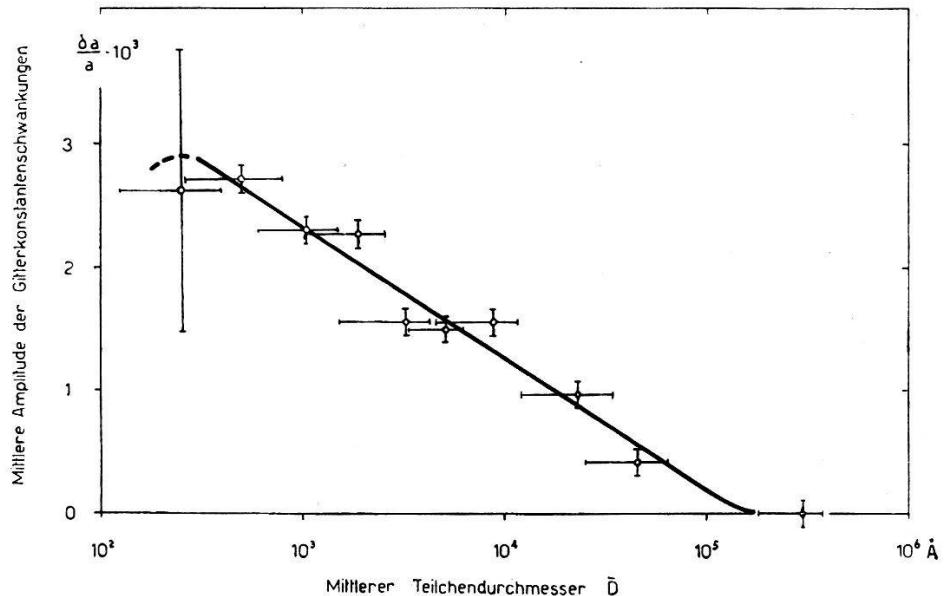


Fig. 5.

Abhängigkeit der mittleren Amplitude der Gitterverzerrungen von der Teilchengrösse, berechnet nach Formel (3) aus der physikalischen Breite der Interferenz (222) und dem elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchendurchmesser  $\bar{D}$ .

### III. Die Abhängigkeit der Gitterverzerrungen von der Temperatur.

Wenn die beobachteten Gitterverzerrungen eine Folge der Domänenstruktur sind, so müssen sie beim Aufheizen des Kristalls über die Curietemperatur ( $120^\circ\text{C}$ ) verschwinden und beim Abkühlen wieder auftreten. Um dies zu prüfen, messen wir die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Breite der Interferenz (222). In Fig. 6 ist die Amplitude der Gitterverzerrungen aufgetragen, die sich aus diesen Messungen ergibt. Es tritt gerade das Gegenteil

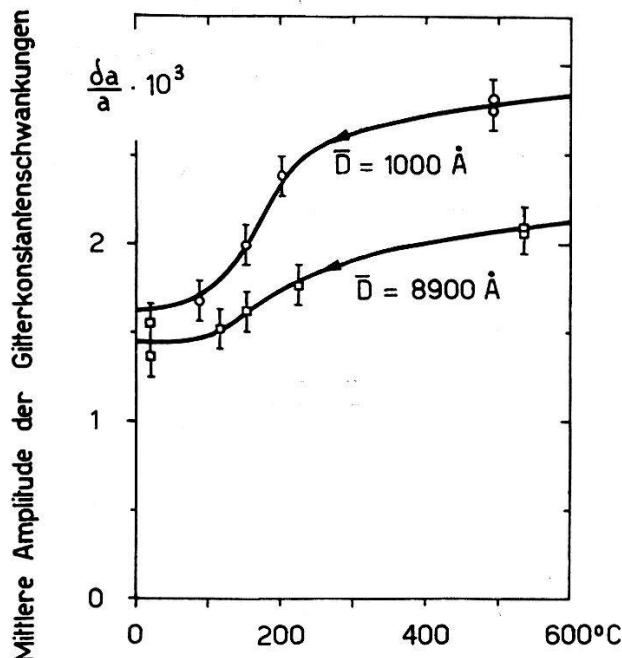


Fig. 6.

Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Gitterverzerrungen.

Obere Kurve:  $\bar{D} = 1000 \text{ \AA}$ , untere Kurve:  $\bar{D} = 8900 \text{ \AA}$ .

dessen ein, was auf Grund eines Domäneneffektes zu erwarten wäre: *Die Gitterverzerrungen nehmen mit steigender Temperatur zu.* Das Anwachsen ist kontinuierlich und in der Gegend der Curietemperatur am stärksten.

Durch tagelanges Tempern bei ca.  $500^\circ\text{C}$  nehmen die Gitterverzerrungen leicht ab.

### F. Die röntgenographische Bestimmung der spontanen Deformation.

#### I. Die Methode.

Wenn sich der Kristall spontan elektrisch polarisiert, so überlagert sich den im Abschnitt E besprochenen isotropen Gitterverzerrungen die tetragonale spontane Deformation, welche am makroskopischen Kristall und am keramischen Material gut unter-

sucht ist<sup>11)</sup><sup>14)</sup>. Diese äussert sich im Debye-Scherrer-Diagramm in der bekannten Aufspaltung aller Interferenzen, deren Indices die Bedingung  $h_1 = h_2 = h_3$  nicht erfüllen. Aus dem Debye-Scherrer-Diagramm kann daher auf den Polarisationszustand geschlossen werden.

Die Aufspaltung lässt sich direkt messen, wenn sie grösser ist als die Breite der Einzellinie. Bei kleinen Teilchen ist dies jedoch nicht mehr der Fall, und die Aufspaltung äussert sich dann nur noch in einer zusätzlichen Linienverbreiterung. Fig. 7 zeigt als Beispiel die Photometerkurven der Linien (310), (311) und (222) für die drei Teilchendurchmesser  $\bar{D} = 29 \mu$ ,  $4,8 \mu$  und  $0,89 \mu$ .

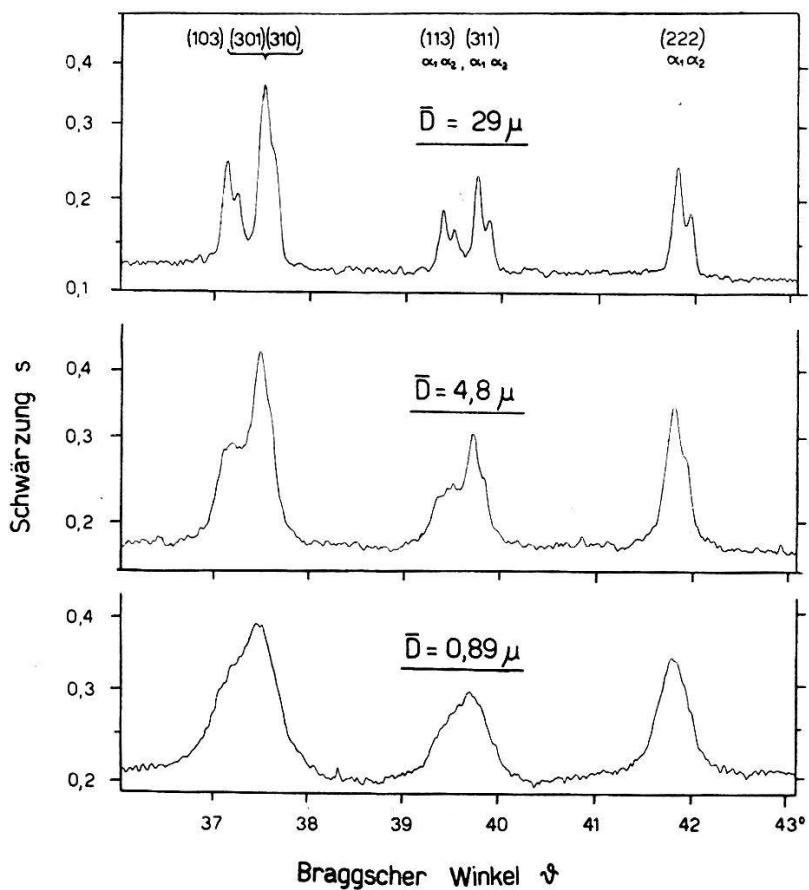


Fig. 7.  
Photometerkurven der Interferenzen (310), (311) und (222);  
Strahlung: Cu K $\alpha$ -Dublett; Präparattemperatur: 20° C.

Im Fall unaufgelöster Linien lässt sich die Aufspaltung bestimmen durch Vergleich der Linienbreite einer aufgespaltenen Linie mit derjenigen einer unaufgespaltenen Linie. Besonders gut eignen sich für eine solche Analyse die Linien (311) und (222):

1. (311) und (222) liegen so nahe beieinander, dass beide praktisch dieselbe apparative Linienbreite haben.

2. Die durch die Gitterverzerrungen bedingte Breite der Einzellinie nimmt beim Übergang von (222) zu (311) nur wenig ab. Die Änderung lässt sich mit genügender Genauigkeit durch die Kochendörfersche Formel (3) ausdrücken.

3. (311) spaltet bei tetragonaler Deformation nur in 2 Linien auf, was die Analyse der entstehenden Überlagerung erleichtert. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten darf gleich dem Verhältnis der Flächenhäufigkeiten gesetzt werden (1:2); die Ionenverschiebungen sind so klein<sup>4)</sup><sup>9)</sup>, dass der Unterschied der Strukturfaktoren vernachlässigt werden kann.

4. (311) und (222) haben nahezu dieselbe Intensität, so dass sich systematische Fehler in der Messung der Linienbreiten weitgehend kompensieren.

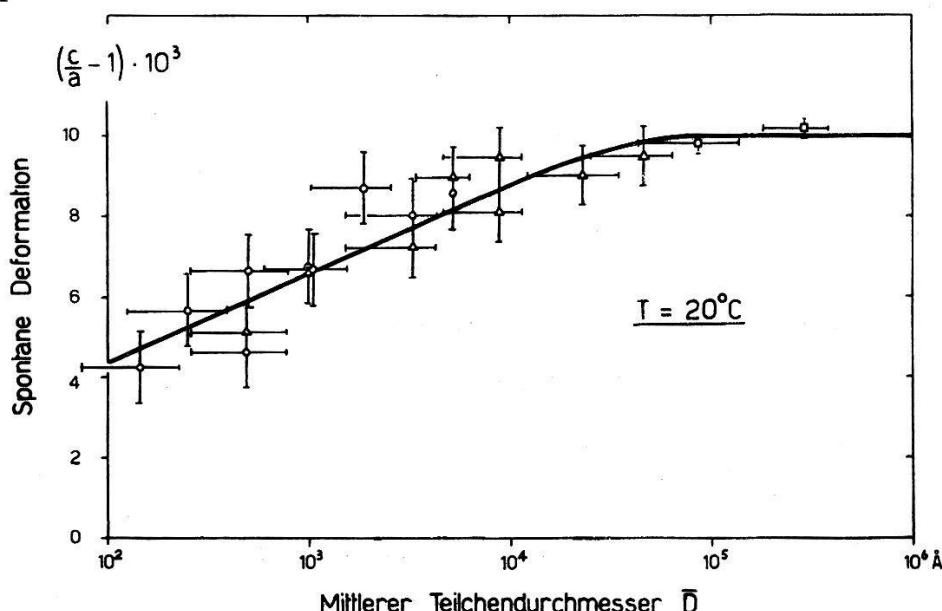


Fig. 8.

Spontane tetragonale Deformation bei Zimmertemperatur, aufgetragen als Funktion der Teilchengröße  $\bar{D}$ . Die horizontalen Fehlerschranken entsprechen den Halbwertsbreiten der in Fig. 1 dargestellten Verteilungsfunktionen. Die vertikalen Fehlerschranken sind zusammengesetzt aus dem wahrscheinlichen zufälligen Fehler und den geschätzten systematischen Fehlern.

Zur Bestimmung der spontanen Deformation aus den Photometerkurven sind im wesentlichen folgende Schritte nötig:

1. Transformation der Photometerkurven in relative Röntgenintensität.
2. Messung der Form und totalen Breite  $b$  der unaufgespaltenen Linie (222).
3. Aus  $b$  wird die totale Breite  $b'$  berechnet, welche eine unaufgespaltene Linie am Orte der Interferenz (311) hat.
4. Messung der totalen Breite  $B$  der aufgespaltenen Interferenz (311).

5. Aus  $b'$  und  $B$  lässt sich durch ein graphisches Verfahren, ähnlich der Dublettkorrektur von JONES<sup>8)</sup>, die Aufspaltung von (311) bestimmen.

6. Aus der Aufspaltung wird die tetragonale Deformation ( $c/a - 1$ ) berechnet.

## II. Die Abhängigkeit der spontanen tetragonalen Deformation von der Teilchengrösse.

In Fig. 8 ist die nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmte tetragonale Deformation als Funktion der Teilchengrösse aufgetragen. Als Grundlage dienten Debye-Scherrer-Diagramme, die in einer 114-mm-Kamera bei Zimmertemperatur aufgenommen worden waren.

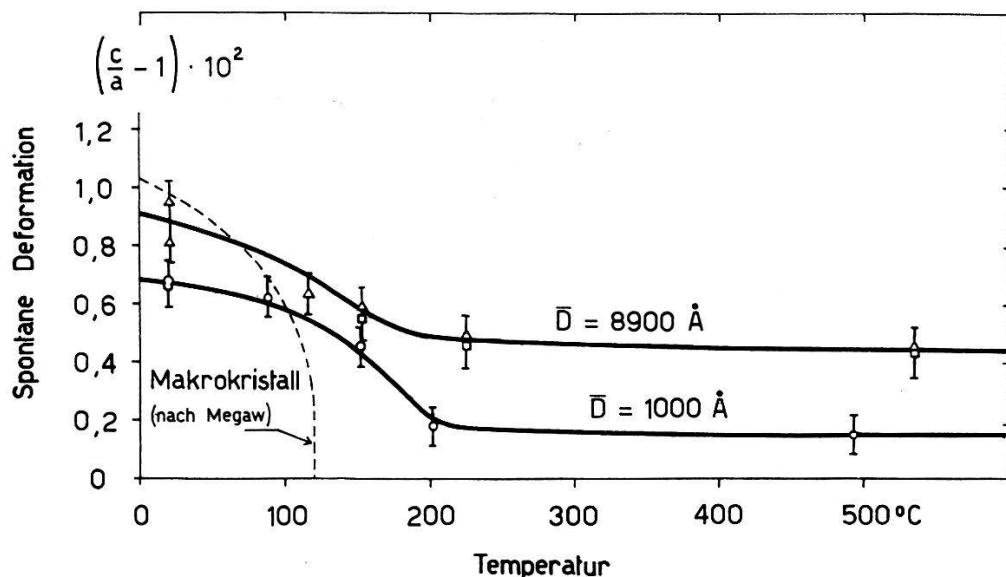


Fig. 9.

Temperaturabhängigkeit der spontanen tetragonalen Deformation für  $\bar{D} = 8900 \text{ \AA}$  und  $1000 \text{ \AA}$ ; gestrichelte Kurve: Messung von MEGAW<sup>14)</sup> an keramischem Material.

$(c/a - 1)$  nimmt ab mit sinkender Teilchengrösse. Die Abnahme ist stetig innerhalb der Fehlerschranken. Eine „kritische Teilchengrösse“, wo der Effekt einsetzt, lässt sich nicht angeben.

## IV. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Deformation.

Wir bestimmten die Temperaturabhängigkeit der spontanen tetragonalen Deformation mit Hilfe einer 190-mm-Hochtemperaturkamera\*) für zwei Präparate mit  $\bar{D} = 8900 \text{ \AA}$  und  $\bar{D} = 1000 \text{ \AA}$ . Fig. 9 zeigt, dass sich kleine Teilchen ganz anders verhalten als der

\*) Wir möchten der Firma Gebr. Sulzer in Winterthur für die leihweise Überlassung dieser Kamera an dieser Stelle danken.

Makrokristall oder die Keramik: Die spontane Deformation sinkt nicht sprunghaft auf Null beim Überschreiten von  $120^\circ\text{C}$ , sondern nimmt mit steigender Temperatur *kontinuierlich* ab. *Ein scharfer Curiepunkt existiert nicht*, in Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen (vgl. S. 103). Bei  $500^\circ\text{C}$ , also  $380^\circ\text{C}$  oberhalb der Curietemperatur des Makrokristalls, lässt sich die tetragonale Deformation noch deutlich nachweisen.

Damit lassen sich die zum Teil systematischen Abweichungen der Messpunkte in Fig. 2 von der Kochendörferschen Kurve als Folge der remanenten tetragonalen Deformation erklären.

#### G. Folgerungen aus den Röntgenuntersuchungen.

Da Absorption und Extinktion der Röntgenstrahlung in den kleinen Teilchen vernachlässigbar sind, stellen unsere Messungen *Volumenmittelwerte* dar. Sie geben damit z. B. keinen direkten Hinweis über die räumliche Verteilung der Gitterverzerrungen in den einzelnen Teilchen. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, dass die Verzerrungen „homogen“ über das Kristallvolumen verteilt sind. Wäre dies der Fall, so müssten wir einen *Volumeneffekt* dafür verantwortlich machen. Dies würde aber mit der Tatsache im Widerspruch stehen, dass die Gitterverzerrungen von der Kristallgrösse abhängen. Da wir auch *Domäneneffekte* als Ursache ausschlossen haben, müssen wir annehmen, dass die Gitterstörung von der *Oberfläche* ausgeht. Dies ist plausibel; denn Abweichungen von der „normalen“ Struktur sind an der Oberfläche von Kristallen zu erwarten<sup>13) 15-18) 20) 21)</sup>. Die Zunahme der über das Kristallvolumen gemittelten Amplitude der Gitterverzerrungen mit sinkender Teilchengrösse ist im wesentlichen damit zu erklären, dass der Volumenanteil der gestörten Schicht mit sinkendem Teilchendurchmesser grösser wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Gitterverzerrungen vermag einen Hinweis zu geben auf die Art der Strukturabweichung in der Oberflächenschicht: Die Zunahme von  $\Delta a/a$  mit steigender Temperatur, welche zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  besonders ausgeprägt ist, zeigt, dass die Diskrepanz zwischen Oberflächenschicht und Kristallkern grösser wird, wenn sich der letztere entpolarisiert.

Ein Bild, welches mit diesen Beobachtungen im Einklang ist, wäre folgendes:  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle haben eine Oberflächenschicht, welche auch bei Temperaturen weit über der Curietemperatur des Kristallinnern spontan polarisiert und damit spontan deformiert bleibt. Dieses Bild wird durch die im nächsten Kapitel beschriebenen Elektronenbeugungsexperimente gestützt.

Schwerer verständlich ist die Abnahme der spontanen Deformation mit sinkendem Teilchendurchmesser. Wir vermuten, dass sie mit der Bildung von Domänenkonfigurationen zusammenhängt, welche die normale Ausbildung der tetragonalen Deformation aus sterischen Gründen nicht zulässt. Es ist leicht einzusehen, dass dies für jede Konfiguration mit *geschlossenem Feldfluss* der Fall ist.

## H. Elektronenbeugungsexperimente.

### I. Das Ziel.

Die Röntgenuntersuchungen weisen darauf hin, dass das anomale Verhalten kleiner BaTiO<sub>3</sub>-Teilchen mit einem anomalen Verhalten der *Oberfläche* zusammenhängt. Zur Untersuchung der Oberfläche haben wir deshalb die Kolloide auch mit dem Elektronendiffraktographen untersucht. Die Eindringtiefe des Primärstrahls (ca. 50 kV Energie) in ein kristallines Teilchen, welches sich gerade in *Reflexionslage* für eine Interferenz ( $h_1 h_2 h_3$ ) befindet, beträgt nur etwa 100 Å\*). Da nur Teilchen in *Reflexionslage* zu den Debye-Scherrer-Ringen beitragen, gibt das Elektronenbeugungsdiagramm Auskunft über eine etwa 100 Å tiefe Oberflächenschicht. Die Untersuchung der spontanen Deformation in dieser Schicht ist das Hauptziel der im folgenden beschriebenen Elektronenbeugungsexperimente.

### II. Grundsätzliche Bemerkungen zur Breite der Elektroneninterferenzen und zur Bestimmung der spontanen Deformation.

Das Experiment zeigt zunächst, dass das Elektronenbeugungsdiagramm der BaTiO<sub>3</sub>-Kolloide dem Röntgendiagramm völlig analog ist. Die Oberflächenschicht hat also im wesentlichen dieselbe Kristallstruktur wie das Innere.

Die Interferenzen sind breiter als diejenigen der früher untersuchten KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Kolloide. Die Aufspaltung, welche von der spontanen Deformation herröhrt, ist nicht aufgelöst. Letztere äussert sich aber darin, dass die Breite aufspaltender Interferenzen deutlich grösser ist als diejenige der nicht aufspaltenden (vgl. Fig. 10). Zur Bestimmung der spontanen Deformation sind daher (ähnlich wie bei den Röntgenuntersuchungen) die Linienbreiten von aufspaltenden Interferenzen mit denjenigen von nicht aufspaltenden zu ver-

---

\*) Der Extinktionskoeffizient ist in diesem Falle erfahrungsgemäss etwa 100mal grösser als der wahre Absorptionskoeffizient. Die genaue Berechnung der Eindringtiefe stösst auf Schwierigkeiten, da die dynamische Theorie der Elektroneninterferenzen noch nicht völlig abgeklärt ist.

gleichen. Dieses Verfahren kann jedoch mit beträchtlichen systematischen Fehlern behaftet sein, da neben der Aufspaltung noch andere Effekte Unterschiede in den Linienbreiten verursachen können. Eine kurze Diskussion der verschiedenen physikalisch und apparativ bedingten Verbreiterungseffekte ist deshalb notwendig:

### 1. Physikalische Verbreiterung.

a) *Refraktionsverbreiterung*: Die Brechung des Elektronenstrahls an der Kristalloberfläche wirkt sich auf den totalen Abbeugungswinkel verschieden aus, je nach der Lage der reflektierenden Netzebene relativ zur Oberfläche<sup>19)</sup>). Unsere Kolloidteilchen haben keinen wohldefinierten Habitus und sind annähernd isometrisch. Die Refraktion bewirkt in diesem Falle eine Verbreiterung der Interferenzringe, die für alle Interferenzen gleich gross ist. Sie beträgt

$$\beta_{\text{Refr.}} \approx \frac{1,4}{2} \frac{VR}{U} \quad (4)$$

wobei  $V$  = inneres Potential (ca. 10 Volt),  $U$  = Beschleunigungsspannung (56 kV),  $R$  = Abstand Präparat-Film (42 cm). Mit diesen Daten wird  $\beta_{\text{Refr.}} \approx 0,0052$  cm.

b) *Diffraktionsverbreiterung*: Diese röhrt davon her, dass in jedem Kristall nur eine beschränkte Anzahl von Netzebenen am Beugungsvorgang mitwirken. Die von uns untersuchten Kristalle sind aber immer noch so gross, dass die Diffraktionsverbreiterung nicht durch die Teilchengrösse ( $300 \text{ \AA} \leq \bar{D} \leq 23000 \text{ \AA}$ ), sondern durch die beschränkte Eindringtiefe des Primärstrahls und durch die Rauigkeit der Oberfläche bestimmt ist<sup>19)</sup>). Die Eindringtiefe hängt von der Extinktion und damit von der *Strukturamplitude* ab. Interferenzen mit kleiner Strukturamplitude entsprechen einer grösseren Eindringtiefe und können deshalb geringere Diffraktionsverbreiterung aufweisen. Die durch den Zerkleinerungsprozess hergestellten Kolloidteilchen haben keinen definierten Habitus; es ist daher nicht anzunehmen, dass die Rauigkeit der Oberfläche gewissen Gesetzmässigkeiten unterworfen ist, welche zu einer zusätzlichen selektiven Verbreiterung bestimmter Interferenzen Anlass geben könnten. Einzellinien (unaufgespaltene Linien) mit gleichen Strukturamplituden sollten infolgedessen die gleiche Diffraktionsverbreiterung aufweisen:

$$\beta_{\text{diff.}} = \frac{\lambda \cdot R}{A \cdot \cos \vartheta} \cong \frac{\lambda \cdot R}{A} \quad (5)$$

wobei  $A$  = Grösse der durchstrahlten kohärenten Gittergebiete,  $\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung (0,05 Å),  $R$  = Abstand Präparat-Film,  $\vartheta$  = Braggscher Winkel.

c) *Verbreiterung infolge Gitterverzerrungen:* Diese Verbreiterung beträgt nach (2)

$$\beta_{\text{zerr.}} = \frac{4 \Delta a}{a} \cdot R \cdot \tan \vartheta \cong \frac{4 \Delta a}{a} \cdot R \cdot \vartheta \quad (6)$$

wobei  $\Delta a/a$  = relative Amplitude der Gitterverzerrungen in der durchstrahlten Schicht,  $R$  = Abstand Präparat-Film,  $\vartheta$  = Braggscher Winkel.

Das Experiment zeigt, dass die nicht aufspaltenden Interferenzen (111) und (222) innerhalb der Fehlerschranken dieselbe Linienbreite haben, trotz des verschiedenen Braggschen Winkels. Die Strukturamplituden dieser Interferenzen sind zufällig annähernd gleich gross, d. h. letztere haben gleiche Diffraktionsverbreiterung. Der vom Braggschen Winkel abhängige Verbreiterungsanteil (6) kann also nicht wesentlich sein. Tatsächlich erweist sich die Amplitude der Gitterverzerrungen in der durchstrahlten Oberflächenschicht kleiner als  $0,5 \cdot 10^{-3}$ .

## 2. Apparativ bedingte Linienbreite.

Infolge ungenügender Kenntnis der oben erwähnten physikalischen Verbreiterungseffekte lässt sich die durch den Diffraktographen bedingte Verbreiterung (im Gegensatz zu den Röntgenuntersuchungen) nicht mit Hilfe einer Eichsubstanz ermitteln. Eine untere Grenze, in deren Nähe der wahre Wert liegen muss, kann aus den geometrischen Daten der Kamera berechnet werden<sup>19)</sup>, was  $0,0054$  cm ergab.

b) Die Reduktion der Photometerkurven auf Elektronenintensität erfolgte unter Annahme der Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Schwärzungsgesetzes. Der Fehler in der Linienbreitenmessung, der damit verbunden sein kann, wurde abgeschätzt durch Messung der Breite der Linie (211) für verschiedene Belichtungszeiten. Variation der Belichtungszeit um einen Faktor 10 ändert die Linienbreite um 5 %. Die zur Bestimmung der spontanen Deformation herangezogenen Linien unterscheiden sich in der Intensität viel weniger als um einen Faktor 10, so dass diese Fehlerquelle nicht von Belang ist.

## 3. Die gemessene totale Linienbreite $B$ .

Die *gemessenen* Linienbreiten sind in Fig. 10 als Funktion des Braggschen Winkels aufgetragen für ein Präparat mit  $\bar{D} = 1000$  Å. Die totale Breite der *unaufgespaltenen* Linien (111) und (222) beträgt  $(0,0244 \pm 0,0007)$  cm. Berücksichtigt man die apparative Verbreiterung ( $0,0054$  cm), so erhält man eine *physikalische* Breite

$\beta = 0,022$  cm. Hier von entfallen auf die Refraktionsverbreiterung etwa 0,005 cm, auf die Verzerrungsverbreiterung höchstens 0,001 cm, so dass für die Diffraktionsbreite noch rund 0,016 cm verbleiben\*). Nach (5) entspricht dies einem  $A$ -Wert von etwa 130 Å.

Im Gegensatz zu den Röntgeninterferenzen hat die Breite der Elektroneninterferenzen den Charakter einer Teilchengrößenverbreiterung (gleiche Breite von (111) und (222)). Dies lässt eine „rauhe“ Oberfläche vermuten: Sehr wahrscheinlich ist die Oberflächenschicht, die durch den Elektronenstrahl abgetastet wird, „zerrissen“. Die inneren Spannungen und damit die Gitterverzerrungen werden dadurch verminderter.

#### 4. Die Bestimmung der spontanen tetragonalen Deformation.

Der einzige Effekt, durch welchen die Berechnung der spontanen Deformation stark verfälscht werden kann, ist die *Diffraktionsverbreiterung*, da sie sich auf Interferenzen mit verschiedener Strukturamplitude ungleich auswirkt. Zur Ermittlung der Aufspaltung dürfen daher nur Interferenzen mit annähernd gleicher Strukturamplitude herangezogen werden. Praktisch kommen nur (111) und (211) in Frage. Die berechneten Strukturamplituden dieser Interferenzen differieren um weniger als 10%.

Wir nehmen an, dass die spontane Deformation auch in der Oberflächenschicht *tetragonaler* Charakter habe. Diese Annahme ist vernünftig im Hinblick auf das Verhalten des Makrokristalls. Die kleine Auswahl an Interferenzen erlaubt leider eine experimentelle Überprüfung nicht.

(211) spaltet auf in zwei Interferenzen, deren Strukturamplituden praktisch gleich sind (vgl. S. 111). Da die Kristalle keinen definierten Habitus haben, kann das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten gleich dem Verhältnis der Flächenhäufigkeiten gesetzt werden (1:2).

Die Analyse der Linienbreiten der Interferenzen (211) und (111) des Präparates mit  $\bar{D} = 1000$  Å führt unter diesen Annahmen auf eine tetragonale Deformation  $(c/a - 1) = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ . Die Fehlergrenze entspricht dem wahrscheinlichen zufälligen Fehler. Die „normale“ spontane Deformation des Makrokristalls  $(c/a - 1) = 1,0 \cdot 10^{-2}$  liegt deutlich ausserhalb dieser Fehlerschranken. Ein wesentlicher systematischer Fehler entstünde dann, wenn die Annahme *tetragonaler* Deformation für die Oberflächenschicht nicht zutreffen sollte. Dann würde die Angabe eines tetragonalen Achsen-

---

\*) In erster Näherung sind die Anteile additiv.

verhältnisses ihren Sinn verlieren. Die Diskrepanz zwischen Oberflächenschicht und Kristallinnerem wäre in diesem Falle *qualitativer* statt *quantitativer* Natur.

Aus den gemessenen Breiten der übrigen aufgespaltenen Linien lassen sich auf Grund der oben bestimmten Deformation die Breiten der entsprechenden Einzellinien berechnen. Bei (110), (220) und (321) ist die Übereinstimmung mit der Breite der unaufgespaltenen Linien (111) und (222) recht gut, während (311) und (310) zu schmal ausfallen (vgl. Fig. 10). Will man die Annahme tetragonaler Defor-

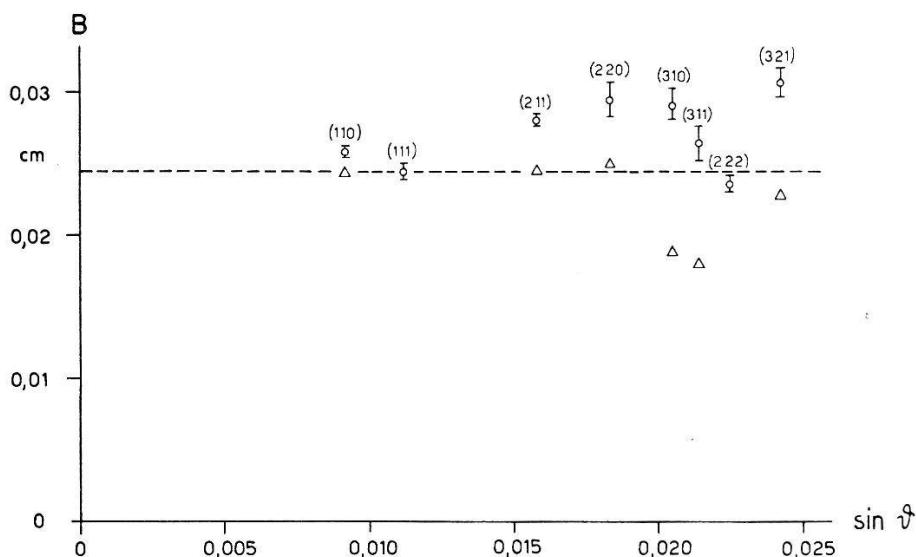


Fig. 10.

Gemessene Breite der Elektroneninterferenzen, aufgetragen als Funktion des Braggschen Winkels. Präparattemperatur  $\cong 35^\circ \text{ C}$ , Teilchengröße  $D = 1000 \text{ \AA}$ , Wellenlänge  $\lambda = 0.05 \text{ \AA}$ , Abstand Präparat-Film  $R = 42 \text{ cm}$ ,  $\Delta$  Messpunkte,  $\square$  Breite der unaufgespaltenen Linie, berechnet aus der gemessenen Breite der aufgespaltenen Linie auf Grund der tetragonalen Deformation  $(c/a - 1) = 1.5 \cdot 10^{-2}$ .

mation beibehalten, so muss diese Unstimmigkeit daher röhren, dass die Strukturamplituden von (311) und (310) nur etwa halb so gross sind wie diejenigen von (111), (222) und (211).

### III. Die Temperaturabhängigkeit der tetragonalen Deformation der Oberflächenschicht.

Wo liegt die Curietemperatur der Oberflächenschicht? Zur Abklärung dieser Frage massen wir die spontane Deformation mit Elektroneninterferenzen als Funktion der Temperatur im Bereich von Zimmertemperatur bis  $800^\circ \text{ C}$  für Präparate mit  $D = 1000 \text{ \AA}$ .

## 1. Die Technik der Elektronenbeugung bei hohen Temperaturen.

Die Herstellung der Präparate erfolgte in der auf S. 104 beschriebenen Weise. Fig. 11 zeigt einen Schnitt durch den heizbaren Präparathalter. Damit das Magnetfeld der Heizspirale die elektronenoptischen Verhältnisse nicht stört, muss mit pulsierendem Elektronenstrahl und pulsierendem Heizstrom gearbeitet werden, wobei Strahlpuls und Heizpuls abwechseln. Wir verwendeten die früher erwähnte elektrostatische Strahlsperre<sup>7)</sup> und einen mechanischen Umschalter.

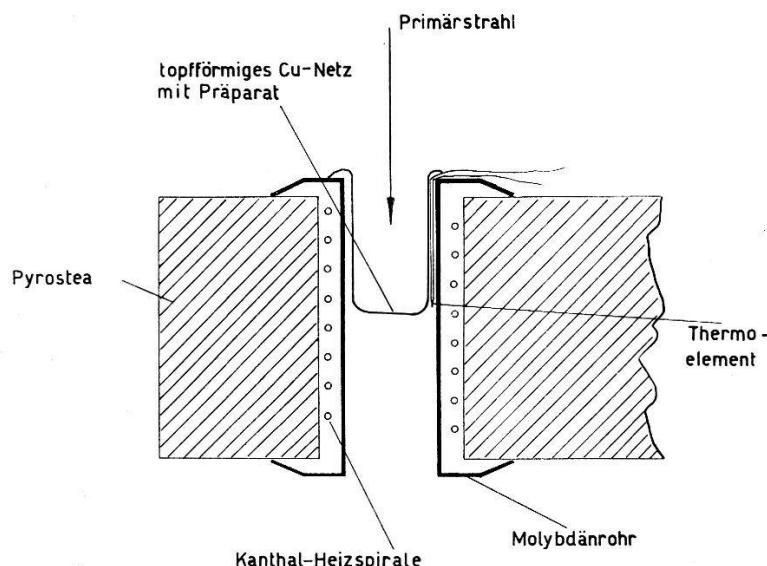


Fig. 11.

Schematischer Schnitt durch den Präparathalter für Elektronenbeugung bei hohen Temperaturen.

## 2. Ergebnis der Messung.

In Fig. 12 sind die gemessenen Linienbreiten von (111) und (211) als Funktion der durch das Thermoelement angezeigten Temperatur aufgetragen. Die zusätzliche Erwärmung des Präparates durch den Elektronenstrahl wurde durch Verwendung geringer Strahlstromdichten ( $2 \cdot 10^{-4}$  Amp./cm<sup>2</sup>) auf ca. 50° C beschränkt. Bei den Zimmertemperaturaufnahmen konnten wir sie durch Verkürzung der Belichtungspulse auf 10<sup>-3</sup> sec sogar auf ca. 10° C verringern.

Eine systematische Temperaturabhängigkeit der Linienbreite lässt sich weder bei (111) noch bei (211) feststellen. Eine wesentliche Änderung des Deformationszustandes (und damit des Polarisationszustandes) tritt also nicht ein. Die tetragonale Deformation ( $c/a - 1$ ), die sich aus den Messpunktpaaren der Fig. 12 ergibt, ist in Fig. 13

eingezzeichnet: Innerhalb der Streuung der Messpunkte bleibt die spontane Deformation konstant im ganzen untersuchten Temperaturbereich (Zimmertemperatur bis 800° C).

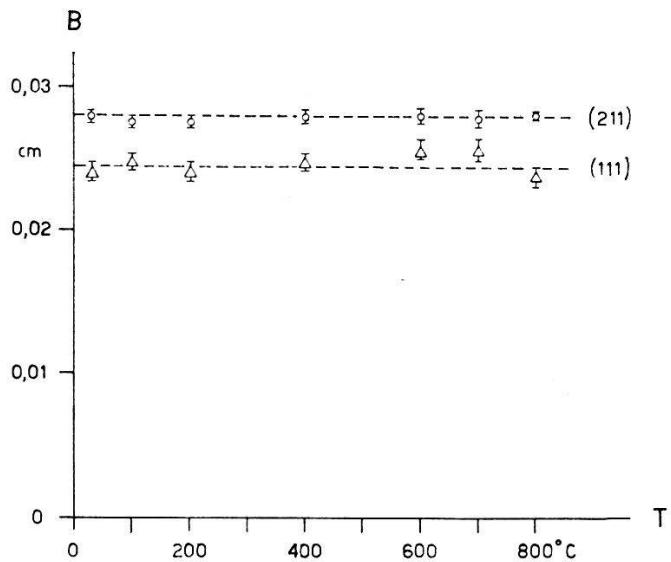


Fig. 12.

Gemessene Linienbreiten als Funktion der Temperatur aufgetragen.  
 $\Delta$  (111),  $\square$  (211). Teilchengrösse  $\bar{D} = 1000 \text{ \AA}$ , Wellenlänge  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$  (56 kV),  
Fehlergrenzen: wahrscheinlicher zufälliger Fehler.

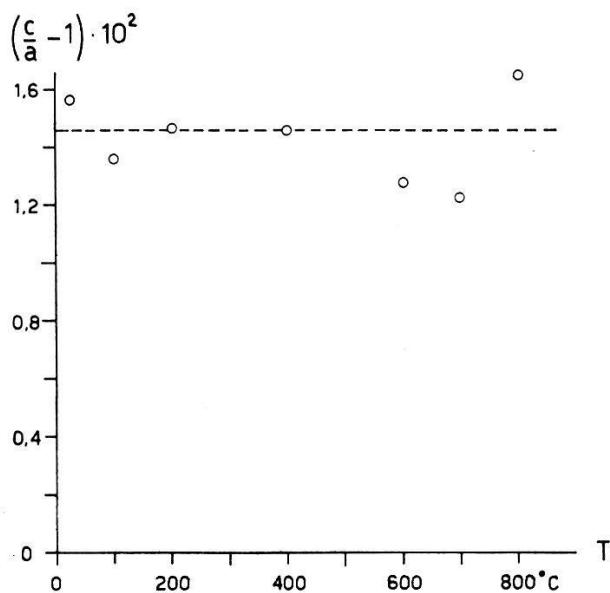


Fig. 13.

Tetragonale Deformation ( $c/a - 1$ ) in der Oberflächenschicht als Funktion der Temperatur, berechnet aus den Daten der Fig. 12.

#### IV. Die Abhängigkeit der Linienbreite von der Teilchengrösse.

Hängt die Beschaffenheit der Oberflächenschicht von der Teilchengrösse ab? Antwort darauf gaben Messungen der Linienbreite der (aufspaltenden) Interferenz (211) für verschiedene Teilchen-

durchmesser  $\bar{D}$ . Fig. 14 zeigt, dass eine systematische Änderung der Linienbreite nicht feststellbar ist, dass also die *spontane Deformation der Oberfläche im untersuchten Teilchengrößenbereich  $300 \text{ Å} \leq \bar{D} \leq 23000 \text{ Å}$  innerhalb der Fehlergrenzen der Messung konstant bleibt.*

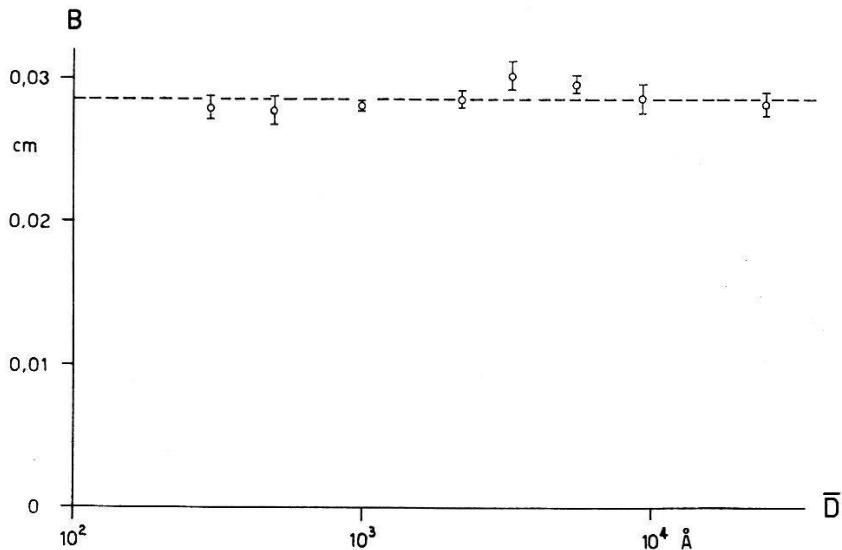


Fig. 14.

Gemessene Breite der Interferenz (211), aufgetragen als Funktion der Teilchengröße  $\bar{D}$ . Wellenlänge  $\lambda = 0,05 \text{ Å}$ , Abstand Präparat-Film = 42 cm,  $T \approx 35^\circ \text{ C}$ . Fehlergrenzen: wahrscheinlicher zufälliger Fehler.

Genaue Linienbreitenmessungen lassen sich nicht mehr ausführen, wenn  $\bar{D} > 23000 \text{ Å}$ . Der Kontrast des Beugungsbildes nimmt ab, und die Debye-Scherrer-Ringe lösen sich in einzelne Flecken auf.

#### J. Interpretation der Experimente, Diskussion und Kritik.

I. Die experimentellen Ergebnisse können in folgendem Bilde zusammengefasst werden:

Das anomale Verhalten kleiner  $\text{BaTiO}_3$ -Teilchen röhrt her von einer kleinen Strukturdifferenz zwischen einer Oberflächenschicht und dem Kristallinneren: Die Oberflächenschicht hat eine grössere spontane Deformation als das Kristallinnere und eine höhere Curie-temperatur (sofern man von einer solchen noch sprechen darf). Zwischen der Oberflächenschicht und dem Kristallinnern liegt eine Übergangszone mit stark verzerrtem Gitter. Die totale Breite der wesentlich gestörten Zone (Oberflächenschicht + Übergangszone) ist von der Grössenordnung  $200 \text{ Å}$ . (Wäre sie kleiner, so hätte sie röntgenographisch bei Teilchen von  $5 \mu$  Durchmesser kaum mehr nachgewiesen werden können.) Die beobachtete Zunahme der Gitterverzerrungen mit sinkender Teilchengrösse hängt damit zusam-

men, dass der prozentuale Anteil der verzerrten Zone am gesamten Kristallvolumen mit sinkender Teilchengrösse zunimmt.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Gitterverzerrungen lässt sich nach unserm Bild erklären: Während die Oberflächenschicht bis mindestens 800° C spontan polarisiert (und demzufolge tetragonal deformiert) bleibt, entpolarisiert sich das Kristallinnere und strebt kubische Symmetrie an, wodurch der Strukturunterschied der beiden Gebiete nur noch grösser wird. Ebenso passt die röntgenographisch und dielektrisch beobachtete Unschärfe der seignettelektrischen Umwandlung zwanglos in dieses Bild.

Die Abnahme der röntgenographisch bestimmten (d. h. über das Kristallvolumen gemittelten) spontanen Deformation mit sinkender Teilchengrösse weist darauf hin, dass sich eine Domänenkonfiguration mit geschlossenem Feldfluss einstellen will. Sehr wahrscheinlich hat die Oberfläche eine starke Tendenz zu *tangential* gerichteter Polarisation, was geschlossenen Flux ermöglichte.

II. Von besonderem Interesse ist die hohe „Curietemperatur der Oberfläche“. Offenbar ist das kooperative Phänomen der spontanen Polarisation an der Oberfläche begünstigt. Es ist interessant zu bemerken, dass STRANSKI und Mitarbeiter<sup>15-18) 21)</sup> einen analogen Effekt für die Oberfläche der Alkalihalogenide vorausgesagt haben. Tangentiale Polarisation der Oberfläche kann bei diesen Kristallen theoretisch eintreten, wenn die Polarisierbarkeiten der Ionen gewisse kritischen Werte überschreiten. Die kritischen Bedingungen sollen erfüllt sein bei RbI, KI, NaBr, LiCl, NaI, LiBr, LiI. Die Gitterstörung klingt jedoch in den obersten 2 bis 3 Netzebenen vollständig ab und liesse sich wohl nur mit grosser Mühe nachweisen. Die grosse Eindringtiefe der Störung bei BaTiO<sub>3</sub> dürfte mit der allgemeinen Tendenz dieses Gitters zu spontaner Polarisation, d. h. mit den seignettelektrischen Eigenschaften zusammenhängen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die starke Polarisation der Oberfläche eine gemeinsame Eigenschaft aller der Kristalle mit Perowskitstruktur ist, welche eine gewisse Tendenz zu spontaner Polarisation haben, d. h. deren Dielektrizitätskonstante einen wesentlichen paraelektrischen Anteil hat<sup>5)</sup>.

III. Es drängt sich hier die Frage nach der Beschaffenheit der Oberfläche *makroskopischer* BaTiO<sub>3</sub>-Eindomänenkristalle auf. Es liegt eine Beobachtung vor, welche unser Bild von der tangentialen temperaturunabhängigen Polarisation der Oberflächenschicht unterstützt: E. A. Wood fand an der Oberfläche von Eindomänenkristallen „Inseln“, deren Doppelbrechung beim Aufheizen der

Kristalle über die Curietemperatur nicht verschwand<sup>22)</sup>). Elektronenbeugungsversuche an Einkristalloberflächen wurden in unserem Laboratorium durchgeführt, doch haben sie bis jetzt keine schlüssigen Ergebnisse geliefert.

IV. Die naturgegebene Unschärfe unserer Beobachtungen erlaubt nicht, ein genaues und unanfechtbares Bild der kleinen Teilchen zu geben. Insbesondere ist die Bestimmung der spontanen Deformation auf Grund der zusätzlichen Verbreiterung aufgespaltener Interferenzen problematisch: Die geringe Auswahl an geeigneten Interferenzen verunmöglicht prinzipiell die Prüfung der Annahme, ob die spontane Deformation auch bei kleinen Teilchen *tetragonalen* Charakter hat. Wenn eine wesentliche Abweichung von der tetragonalen Symmetrie vorliegt, dann ist der Vergleich der röntgenographisch bestimmten spontanen Deformation und der durch Elektroneninterferenzen ermittelten nicht sinnvoll, da bei den beiden Methoden nicht dieselben Interferenzen herangezogen werden können.

Die Experimente geben ferner keine Auskunft darüber, wie die „gestörte Übergangszone“ aussieht und wie die Störung abklingt. Die Abschätzung der Eindringtiefe ist deshalb mit grösster Vorsicht aufzunehmen. Unbekannte systematische Fehler können den Versuchen mit Elektroneninterferenzen anhaften, da die dynamische Theorie für den vorliegenden komplizierten Fall nicht abgeklärt ist.

Da sich aber Beobachtungen gänzlich verschiedener Art zwangslässig zum oben skizzierten Bilde zusammenfügen lassen, dürfen wir annehmen, dass dasselbe nicht weit von der Wahrheit entfernt sein kann.

Wir sind Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER zu grossem Dank verpflichtet für die Unterstützung, die er dieser Arbeit gewährte. Die Elektronenmikroskoparbeiten konnten am Institut für Pflanzenphysiologie durchgeführt werden, wofür wir Herrn Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING und seinen Mitarbeitern Dr. K. MÜHLETHALER und Dr. A. VOGEL herzlich danken. Herrn H. GRÄNICHER verdanken wir viele wertvolle Diskussionen und kameradschaftliche Mithilfe. Zum Gelingen der Elektronenbeugungsexperimente hat Herr H. URHEIM wesentlich beigetragen. Herrn Dr. H. FRAUENFELDER danken wir für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes.

### Literaturverzeichnis.

- <sup>1)</sup> F. BALDUZZI, Diplomarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1951, unveröffentlicht.
  - <sup>2)</sup> M. H. COHEN, Phys. Rev. **84**, 369 (1951).
  - <sup>3)</sup> B. M. DENT, Phil. Mag. **8**, 530 (1929).
  - <sup>4)</sup> H. T. EVANS, Acta Cryst. **4**, 377 (1951).
  - <sup>5)</sup> H. GRÄNICHER, Helv. Phys. Acta **24**, 619 (1951).
  - <sup>6)</sup> M. G. HARWOOD und H. A. KLASENS, Nature **165**, 73 (1950).
  - <sup>7)</sup> C. JACCARD, W. KÄNZIG und M. PETER, Heiv. Phys. Acta **26**, 521 (1953).
  - <sup>8)</sup> F. W. JONES, Proc. Roy. Soc. **166**, 16 (1938).
  - <sup>9)</sup> W. KÄNZIG, Helv. Phys. Acta **24**, 175 (1951).
  - <sup>10)</sup> W. KÄNZIG und R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta **26**, 603 (1953).
  - <sup>11)</sup> H. F. KAY und P. VOUSDEN, Phil. Mag. **40**, 1019 (1949).
  - <sup>12)</sup> A. KOCHENDÖRFER, Z. Krist. **105**, 393 (1944).
  - <sup>13)</sup> J. E. LENNARD-JONES und B. M. DENT, Proc. Roy. Soc. **121**, 247 (1928).
  - <sup>14)</sup> H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. **189**, 261 (1947).
  - <sup>15)</sup> K. MOLIERE und I. N. STRANSKI, Z. Phys. **124**, 429 (1948).
  - <sup>16)</sup> K. MOLIERE, W. RATHJE und I. N. STRANSKI, Disc. Faraday Soc. **5**, 21 (1949).
  - <sup>17)</sup> K. MOLIERE, Z. Phys. **127**, 168 (1950).
  - <sup>18)</sup> K. MOLIERE, W. RATHJE und I. N. STRANSKI, Z. Phys. **127**, 178 (1950).
  - <sup>19)</sup> H. RAETHER, Erg. d. exakten Naturwiss. **24**, 54 (1951).
  - <sup>20)</sup> R. SHUTLEWORTH, Proc. Phys. Soc. **63**, 444 (1950).
  - <sup>21)</sup> I. N. STRANSKI und K. MOLIERE, Z. Phys. **124**, 421 (1948).
  - <sup>22)</sup> E. A. WOOD, J. Chem. Phys. **19**, 976 (1951).
-