

Herstellung und Untersuchung von BaTiO₃ Einkristallen

Autor(en): **Blattner, H. / Känzig, W. / Merz, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **22 (1949)**

Heft I

PDF erstellt am: **12.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111987>

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.

Herstellung und Untersuchung von BaTiO₃ Einkristallen

von H. Blattner, W. Känzig und W. Merz.

(16. XII. 1948.)

Zusammenfassung: Auf Grund der interessanten dielektrischen Eigenschaften einer gesinterten Mischung von BaO und TiO₂ wurde eine Methode zur Herstellung von BaTiO₃-Kristallen ausgearbeitet. Ausserdem wurde die Darstellung und Bestimmung von zwei neuen, mit dem BaTiO₃ chemisch verwandten, dielektrisch jedoch völlig verschiedenen Verbindungen beschrieben.

Die Eigenschaften von BaTiO₃-Kristallen waren Gegenstand der folgenden Untersuchungen: Es wurde der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten, der spezifischen Wärme und der Resonanzfrequenz in Funktion der Temperatur gemessen, und es zeigte sich, dass BaTiO₃-Kristalle ferroelektrische Eigenschaften besitzen. Das Aufspalten des Kristalls in senkrecht zueinander spontan polarisierte Domänen ist deutlich sichtbar. Der Curiepunkt liegt bei 120° C. Es treten bei 120° C, sowie bei zirka 5° C Anomalien der Dielektrizitätskonstanten und der spezifischen Wärme auf.

I. Einleitung.

Seit einigen Jahren haben die Verbindungen vom Typus Me^{II}TiO₃ (Me^{II} bedeutet ein Erdalkalimetall) auf Grund ihrer zum Teil aussergewöhnlichen dielektrischen Eigenschaften erhöhtes Interesse gewonnen. W. JACKSON und W. REDDISH¹⁾ berichten von einer gewaltigen Steigerung der Dielektrizitätskonstanten (DK), wenn man statt reines Titandioxyd ein gesintertes Produkt von Titandioxyd und Bariumoxyd (bzw. Strontiumoxyd) verwendet. Ausserdem wird der Wert der DK stark temperaturabhängig und zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein scharfes Maximum. Untersucht man feste Lösungen von BaTiO₃—SrTiO₃, so verschiebt sich dieses Maximum linear mit der Änderung des Mischungsverhältnisses zu andern Temperaturen, wie folgende Kurve zeigt. (Fig. 1.)

J. H. VAN SANTEN und G. H. JONKER²⁾ haben die DK von gesintertem Bariumoxyd + Titandioxyd in Funktion der Temperatur gemessen und den in Fig. 2 dargestellten Verlauf festgestellt. Das Maximum der DK für BaTiO₃ liegt demnach bei zirka 120° C.

HELEN D. MEGAW³⁾ hat die Struktur von polykristallinem BaTiO₃ untersucht und ist anhand von Pulverdiagrammen zu nachstehenden Ergebnissen gekommen: BaTiO₃ kristallisiert nach dem Perowskit-typ; in den acht Ecken eines Würfels sitzen die Titanatome oktaedrisch von je sechs Sauerstoffatomen umgeben. Das Zentrum des

Würfels ist durch ein Bariumatom besetzt (Fig. 3). Bei 120° C findet eine polymorphe Umwandlung statt: Oberhalb des Umwandlungspunktes ist der Würfel ideal, die Struktur ist kubisch. Unter-

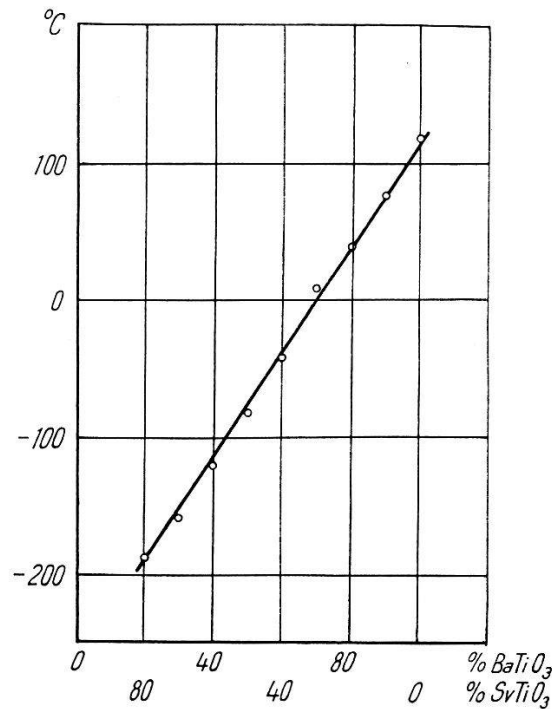


Fig. 1.

(W. JACKSON und W. REDDISH.)

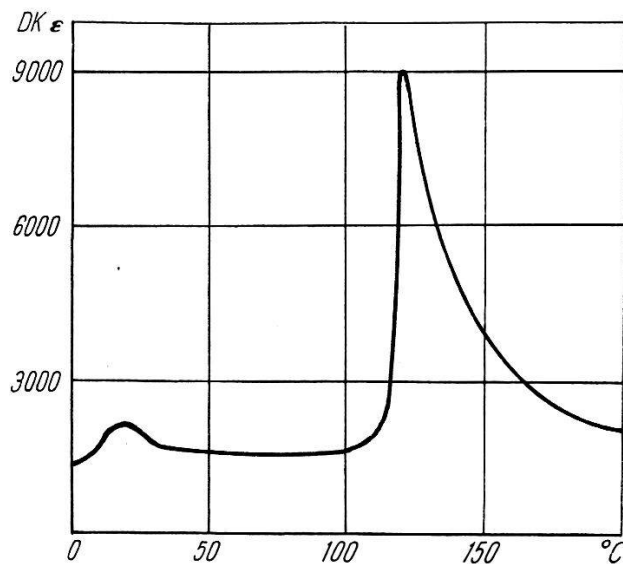


Fig. 2.

 $\epsilon_{\text{BaTiO}_3}$ in Funktion der Temperatur. (SANTEN und JONKER.)

halb 120° C wird der Würfel in einer Richtung (*c*-Richtung) ganz wenig gestreckt, die Struktur wird tetragonal (oft auch pseudokubisch genannt); die möglichen Raumgruppen sind nach MEGAW

D_{4h}^1 , C_{4v}^1 oder S_4^1 . Eine Einschränkung dieser drei Möglichkeiten wird später gegeben.

Bei zirka 50° C erreicht die Abweichung von der kubischen Struktur ihr Maximum (der Achsenabschnitt der c -Achse wird un-

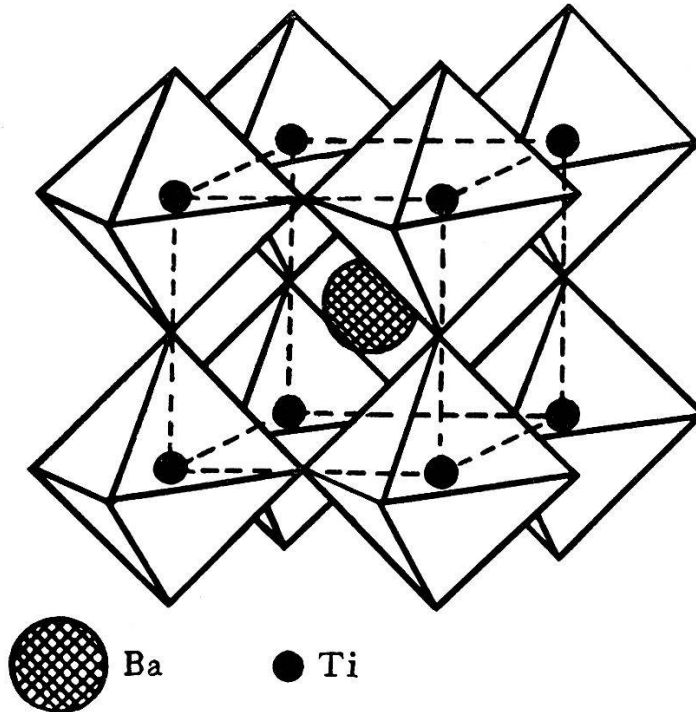


Fig. 3.

gefähr 1 Prozent grösser als derjenige der a -Achse), was in folgender Figur veranschaulicht ist, in welcher das Verhältnis der Länge der kristallographischen c -Achse zur a -Achse (c/a) in Funktion der Temperatur aufgetragen ist (Fig. 4).

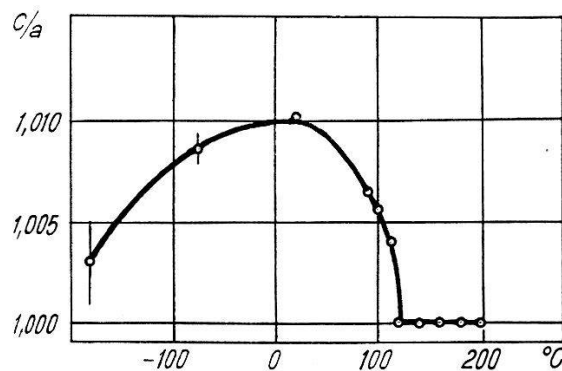


Fig. 4.

c/a in Funktion der Temperatur. (H. D. MEGAW.)

Die hohe DK und ihre Temperaturabhängigkeit, sowie auch die Feststellung von dielektrischer Hysterese an gesinterten Mischungen von Bariumoxyd und Titandioxyd lassen vermuten, dass BaTiO₃ ferroelektrisch ist mit einem Curiepunkt bei zirka 120° C (B. WUL⁴).

Um aber zu einer sicheren Aussage über die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften und deren Richtungsabhängigkeit zu gelangen, sowie auch auf die Frage, ob wirklich ein Ferroelektrikum vorliegt, Antwort geben zu können, mussten wir *Einkristalle* von BaTiO_3 herstellen⁵⁾.

II. Herstellung der Kristalle.

Trotz vieler Versuche liessen sich aus wässriger Lösung keine Kristalle von der Zusammensetzung BaTiO_3 isolieren, da das TiO_3^{--} Ion in wässriger Lösung sehr leicht hydrolysiert, wobei sich Hydrate des TiO_2 abscheiden. Die Titanate werden im allgemeinen auf pyrochemischem Wege hergestellt und fallen dabei als polykristallines Pulver an. Um Kristalle von makroskopischem Ausmass zu erhalten, wurde versucht, das polykristalline Material aus einem lösenden Schmelzfluss auskristallieren zu lassen, ganz analog wie man zum Beispiel ein wasserlösliches Salz aus wässriger Lösung kristallisiert.

Im allgemeinen wurde folgendermassen vorgegangen: Bariumoxyd und Titandioxyd wurden im Mörser fein zerrieben und mit einem Überschuss von der Verbindung, die den Schmelzfluss bilden sollte, versetzt. Die innige Mischung wurde sodann geschmolzen und während längerer Zeit bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt. Durch Behandeln des kalten Schmelzkuchens mit verdünnter Säure wurden die Kristalle, die in verdünnten Mineralsäuren praktisch unlöslich sind, isoliert und von den ebenfalls ungelöst bleibenden Resten von Titandioxyd und Bariumoxyd durch Schlämmanalyse getrennt, was wegen der hohen Dichte der Kristalle leicht geht.

Es hat sich gezeigt, dass die Wahl des Schmelzflusses und des Tiegelmaterials sowie des Molverhältnisses der einzelnen Komponenten von entscheidender Bedeutung ist für das Gelingen der gewünschten Reaktion. Benützt man Platingefässe, so wird bei Verwendung eines Alkalicarbonat-Schmelzflusses und längerer Einwirkung desselben (mehrere Tage) so viel Platin gelöst und an die Stelle von Titan in den Kristall eingebaut, dass eine neue Verbindung resultiert. Es entstehen hexagonale Kristalle, die einerseits ein vom pseudokubischen BaTiO_3 völlig verschiedenes dielektrisches Verhalten aufweisen, deren Struktur aber anderseits sehr nahe verwandt ist mit derjenigen von BaTiO_3 .

Führt man die Reaktion mit einem starken Überschuss von Bariumoxyd gegenüber Titandioxyd in einem Platintiegel durch, so wird ebenfalls kein BaTiO_3 gebildet. Es entstehen orthorhombische Kristalle, deren Herstellung und Bestimmung zusammen mit der hexagonalen Verbindung noch näher beschrieben werden.

a) Soda-Pottascheschmelzfluss.

16 g Bariumoxyd, 7,5 g Titandioxyd, 100 g Natriumcarbonat, 100 g Kaliumcarbonat wurden in einem Platintiegel erhitzt und die Schmelze während 14 Tagen von 940° C bis zum Erstarrungspunkt kontinuierlich abgekühlt. Es wurde ein Gemisch von Natrium- und Kaliumcarbonat gewählt, um den Schmelzpunkt der reinen Komponenten zu erniedrigen und dadurch ein grösseres Temperaturintervall für die Kristallisation aus der flüssigen Phase zu erhalten.

Der erkaltete Tiegelinhalt wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei Soda und Pottasche in Lösung gingen und am Boden und Rand des Plattingefässes schwarze, glänzende Kristalle bis zu

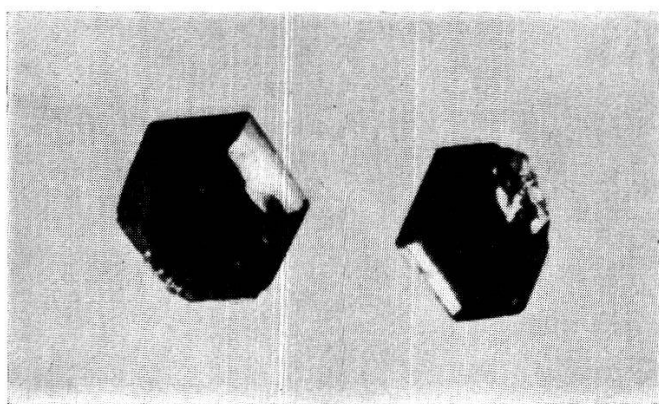


Fig. 5.

drei Millimeter Grösse von typisch hexagonalem Habitus zurückblieben (Fig. 5).

Es war offensichtlich, dass die Kristalle nicht mit dem pseudokubischen BaTiO₃ identisch waren. Wir vermuteten zuerst, es könnte sich um eine mit BaTiO₃ polymorphe Verbindung handeln. Die quantitative chemische Analyse (die Methode wird am Schluss dieses Kapitels ausführlich beschrieben) ergab jedoch, dass die Kristalle aus

51,2 ± 0,3% Ba
 13,2 ± 0,5% Ti
 17,5 ± 0,5% Pt
 Rest Sauerstoff

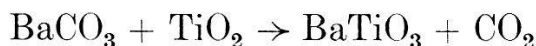
bestanden (die Angaben sind in Gewichtsprozenten gemacht), was der Formel Ba₆ Ti_{4,5} Pt_{1,5} O₁₈ entspricht, die auch folgendermassen geschrieben werden kann, um die Verwandtschaft mit dem tetragonalen BaTiO₃ zu illustrieren: Ba (Ti_{3/4}, Pt_{1/4}) O₃. Das heisst, dass das Platin das Titan im Kristallgitter ersetzt. Das Zentrum von einem

Viertel von allen TiO_6 Oktaedern ist mit Platin statt mit Titan besetzt. Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab völlige Übereinstimmung mit den hier angegebenen Tatsachen. Die Raumgruppe dieser hexagonalen Kristalle ist D_{6h}^4 ⁶⁾.

b) *Bariumchlorid-Schmelzfluss.*

BOURGEOIS⁷⁾ schmolz Bariumchlorid, Bariumcarbonat und Titandioxyd bei Rotglut und konnte in dem erhaltenen Produkt unter dem Mikroskop honiggelbe Kriställchen von würfelig und oktaedrischer Form identifizieren, deren Dichte er zu $5,91 \text{ g/cm}^3$ bestimmte und für deren Zusammensetzung er die Formel $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ angab.

Wir untersuchten diese Reaktion eingehender und stellten fest, dass beim Zufügen von Titandioxyd zu geschmolzenem Bariumchlorid (zirka 1000°C), dem etwas Bariumcarbonat zugegeben wurde, sich das Titandioxyd augenblicklich unter Gasabgabe (CO_2) löst, dass andererseits aber bei Abwesenheit von Bariumcarbonat keine merkliche Lösung des Titandioxyd im Bariumchlorid auftritt. Es spielt sich dabei über verschiedene Zwischenstufen folgender Endvorgang ab:



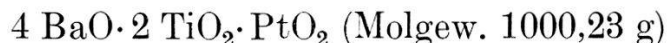
Das Bariumchlorid dient als Lösungs- und Flussmittel.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde folgender Versuch angesetzt: 50 g entwässertes Bariumchlorid, 30 g Bariumcarbonat und 6 g Titandioxyd (das Molverhältnis BaCO_3 zu TiO_2 ist ungefähr 2:1) wurden in einem Platintiegel auf 1110°C erhitzt und während der Dauer von fünf Tagen allmählich auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die erkaltete Schmelze wurde während einigen Stunden mit heisser verdünnter Salpetersäure behandelt und die Kristalle wie früher beschrieben abgetrennt. Es entstanden bis vier Millimeter lange und zwei Millimeter breite braune Plättchen von orthorhombischer Symmetrie (Fig. 6).

Die Raumgruppe wurde zu D_{2h}^{18} bestimmt⁶⁾. Die DK war relativ klein; es handelte sich um eine neue Verbindung, weder identisch mit dem von BOURGEOIS beschriebenen $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, noch mit dem von uns gewünschten pseudokubischen BaTiO_3 . Die Zusammensetzung dieser orthorhombischen Kristalle war folgende:

$54,7 \pm 0,3\%$ Ba; 9,5 bis 9,9% Ti;
 $19,5 \pm 0,5\%$ Pt; Rest Sauerstoff, Spuren Chlor.

Berechnet man daraus das Molverhältnis der einzelnen Komponenten, so erhält man die Formel Ba₄Ti₂PtO₁₀, oder anders geschrieben:



Im Gegensatz zum hexagonalen Ba(Ti₃, Pt₁)O₃, in dem ein Teil des Titan im TiO₆-Oktaeder durch Platin statistisch ersetzt ist, wobei die Anzahl der substituierten Titanatome zwischen bestimmten Grenzen variieren kann, ist die orthorhombische Verbindung an

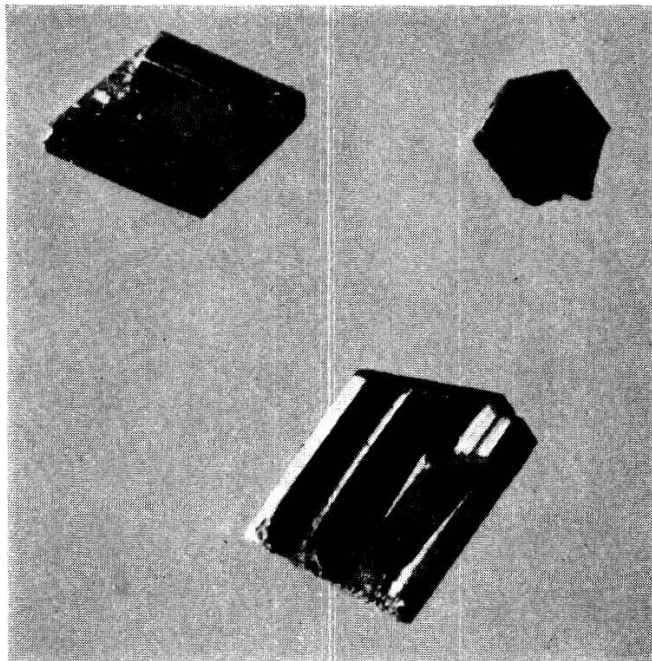


Fig. 6.

den vorgeschriebenen Platingehalt gebunden und entsteht nur bei der oben beschriebenen Zusammensetzung der Schmelze. Das Platin sitzt immer im mittleren Sauerstoffoktaeder, welches mit je zwei TiO₆-Oktaedern als Nachbarn Flächenberührung hat⁶).

c) Herstellung von tetragonalen BaTiO₃-Kristallen.

Apparatur.

Die Durchführung der Reaktion erfolgte in einem Ofen von 9,1 cm innerem Durchmesser und 21 cm Höhe. Als Heizelemente dienten Spiralen von Kanthal-A-Draht (1,7 mm Durchmesser). Die Anordnung der Heizspiralen gestattete eine direkte Wärmeabstrahlung auf das Schmelzgut. Der Ofenboden trug ebenfalls eine Heizwicklung und war von einer 0,5 cm grossen Öffnung durchsetzt, durch die ein Schutzgas eingeleitet werden konnte. Der Gesamtwiderstand

der Heizwicklung betrug 21,4 Ohm; bei einer Belastung von 0,7 kW wurde eine Endtemperatur von 1220° C erreicht. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement.

Um noch höhere Temperaturen zu erreichen (bis 1300° C) stand ein Silitstabofen von 4 kW Anschlusswert zur Verfügung.

Verfahren.

Entwässertes Bariumchlorid, Bariumcarbonat und Titandioxyd wurden im Molverhältnis 3,3:1,4:1 in einem aus reinstem Sinterkorund bestehenden Tiegel auf zirka 1250° C erhitzt und langsam abgekühlt. Steigert man die Temperatur auf 1300° C und kühlt während kürzerer Zeit (12 Stunden) ab, so werden die Kristalle grösser aber stark verwachsen. Die schönsten Kristallformen ent-

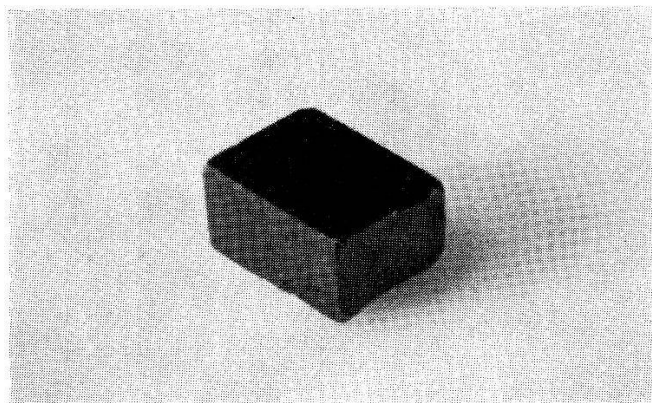


Fig. 7.

stehen bei langsamer Abkühlung. Aus der erstarrten Schmelze können nach der in einem früheren Abschnitt beschriebenen Methode (Seite 38 und 40) gut ausgebildete, durchscheinende Platten, Würfel und Kubooktaeder von mehreren Millimetern Kantenlänge isoliert werden. Sie besitzen ein ausserordentlich hohes Lichtbrechungsvermögen (n zirka 2,4) und sind von schwach gelber Färbung, die wahrscheinlich von Spuren von Eisen herrührt, wie Funkenspektren zeigen. Bei längerem Aufbewahren oberhalb 150° C hellt die Farbe deutlich auf. In reinstem Zustand sind die Kristalle farblos. Die chemische Analyse ergibt die folgende Zusammensetzung dieser Kristalle:

$$\begin{aligned} &58,9 \pm 0,2\% \text{ Ba} \\ &20,6 \pm 0,2\% \text{ Ti} \end{aligned}$$

Das entspricht genau der Formel BaTiO_3 (theoretisch 59,0% Ba und 20,6% Ti). Die Struktur ist bei Zimmertemperatur tetragonal, oberhalb 120° C wird sie kubisch.

Führt man die Reaktion in einem Platintiegel durch, so wird die Färbung der Kristalle dunkler (dunkelrot bis schwarz, je nach Reaktionsdauer. Figur 7 zeigt einen solchen Bariumtitanatkristall). Da Bariumcarbonat bei so hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Sauerstoff Plattingefäße stark angreift, wird Platin an die Stelle von Titan in das Gitter eingebaut. Der Prozentgehalt des eingelagerten Platin ist jedoch zufolge des geringen Bariumcarbonatüberschusses so klein, dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen orthorhombischen Kristalle nicht entstehen können; die Kristalle bleiben tetragonal und zeigen das dem BaTiO_3 charakteristische dielek-

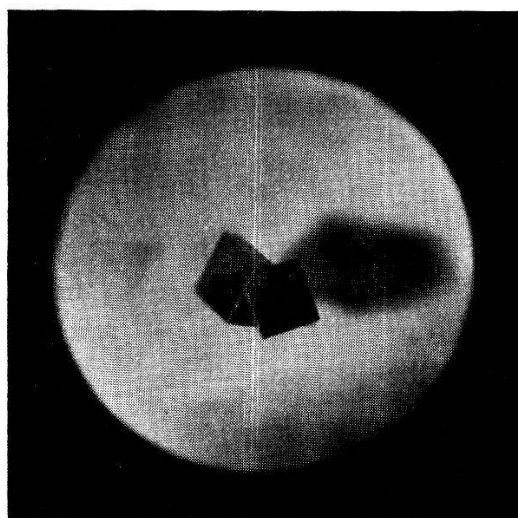


Fig. 8.

trische Verhalten, wobei einzig der Curiepunkt und damit auch das Maximum der DK bei einer tieferen Temperatur als 120°C auftritt⁵⁾.

Bei Verwendung eines Graphittiegels in Stickstoffatmosphäre als Reaktionsgefäß werden farblose, hie und da schwach blaue, dünne Plättchen von BaTiO_3 erhalten, die sich sehr gut zur Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop eignen.

Wachstumsformen.

Am häufigsten sind die Kristalle als quadratische oder langgestreckte Plättchen ausgebildet, oft sind sie aber auch von würfelförmiger Form, währenddem die tetragonale Pyramidenfläche seltener entwickelt ist. Da bei jeder Schmelze immer sehr viele Kristallkeime entstehen, ist es nicht verwunderlich, dass häufig Parallelverwachsung und Zwillingsbildung eintritt. Fig. 8 zeigt eine oft auftretende Art der Zwillingsbildung von zwei Bariumtitanatkristallen.

d) *Quantitative Analyse.*

Die pulverisierten Kristalle (400 mg) wurden durch Behandeln mit 50 ccm heisser konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst und mit 400 ccm kaltem Wasser verdünnt, wobei das ausgefallene Bariumchlorid wiederum in Lösung ging.

Platinbestimmung.

Bei 70° C wurde Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und das ausgefällte Platinsulfid durch ein Papierfilter filtriert. Nach dem Waschen des Niederschlages wurde derselbe bei 600° C zum Metall verglüht und als solches gewogen⁸⁾.

Titanbestimmung.

Die Bestimmung des Titan erfolgte titrimetrisch⁹⁾. Um zu prüfen, ob diese Methode für den vorliegenden Fall geeignet sei, wurde die Titanbestimmung mit einer bekannten Menge Titan vorgenommen.

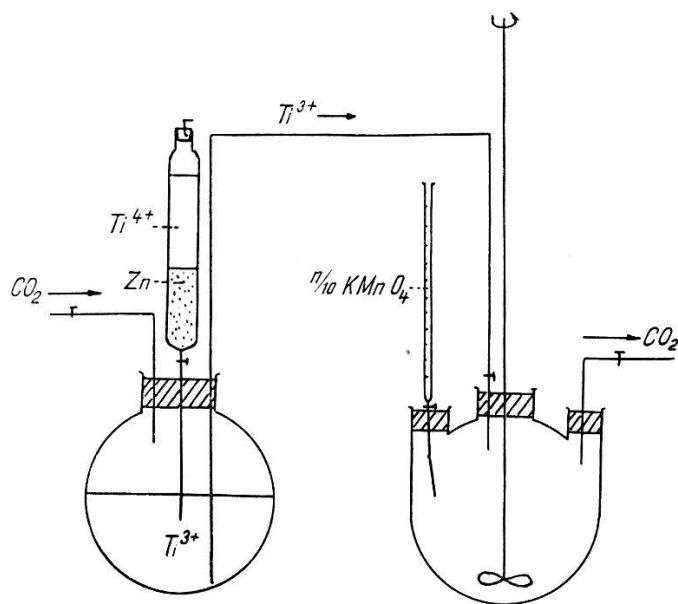


Fig. 9.

Dazu brauchte man eine genau eingestellte Titanlösung, die folgendermassen hergestellt wurde¹⁰⁾: 0,6003 g mehrmals umkristallisiertes und schwach geglühtes K_2TiF_6 wurde in einem Platintiegel wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von wenig Wasser abgeraucht, der Trockenrückstand in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 5%iger kalter Schwefelsäure auf 100 ccm verdünnt. 1 ccm dieser Lösung enthielt 2 mg TiO_2 .

Durchführung:

Die Ti⁴⁺-Lösung wurde durch einen mit Zink gefüllten Reduktor tropfen gelassen, so dass quantitative Reduktion von Ti⁴⁺ zu Ti³⁺ eintrat. Die violette Ti³⁺-Lösung wurde mit Kohlensäuredruck in das Titrationsgefäß gepresst, und nachdem der Reduktor mit ausgekochtem Wasser gut nachgewaschen und die Waschflüssigkeit mit der Ti³⁺-Lösung vereinigt war, mit 0,1 normaler Kaliumpermanganatlösung titriert. Zur Vermeidung der Oxydation der dreiwertigen Titanionen durch Luftsauerstoff, wurde die Reduktion und anschließende Titration in Kohlensäureatmosphäre durchgeführt. (Die Versuchsanordnung ist in Fig. 9 schematisch dargestellt.)

Bariumbestimmung.

Das Barium wurde aus der siedenden salzsauren Lösung tropfenweise mit 0,2 normaler Schwefelsäure gefällt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Bariumsulfat durch einen Goochtiegel filtriert, getrocknet und gewogen.

III. Messergebnisse an BaTiO₃-Einkristallen.*a) Dielektrizitätskonstante.*

Die für die Kapazitätsmessungen verwendete elektrische Anordnung, sowie der Aufbau und die Temperaturstabilisation des Thermostates sind bereits früher ausführlich beschrieben worden¹¹⁾. Die Frequenz der zur Messung notwendigen Wechselspannung betrug 2000 Hertz, die Feldstärke am Kristall wurde sehr klein gewählt, um von der im Curiegebiet herrschenden dielektrischen Hysterese weitgehend unabhängig zu sein. Durchführung der Messung:

Auf zwei gegenüberliegende Flächen eines Bariumtitanatkristalles wurden im Vakuum Silberelektroden aufgedampft und die Kapazität des Kristalls in einem Messtopf, der für die gleichzeitige Messung mehrerer Kristalle eingerichtet war¹²⁾, in Funktion der Temperatur bestimmt. Aus der Kapazität C wurde die DK nach der Beziehung $\epsilon = C 4 \pi \cdot d / F$ berechnet, wobei d die Dicke des Kristalls und F die Grösse seiner versilberten Oberfläche bedeuten. Man findet immer ausser der markanten Spitze bei 120° C ein kleineres Maximum bei 8° C und einen Abfall der DK bei - 70° C (Fig. 10). Die Messungen wurden an vielen BaTiO₃-Kristallen durchgeführt und speziell die Richtungsabhängigkeit der DK studiert. Es zeigte sich dabei folgendes:

1. Eine typische Richtungsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten kann nicht beobachtet werden, und zwar deshalb nicht, weil,

wie später genauer beschrieben wird, bei tieferen Temperaturen als 120°C , das heisst im Curiegebiet, der Kristall aus vielen kleinen Bereichen besteht (sog. Domänen), in denen die c -Achsen alle drei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen der kristallographischen Hauptachsen einnehmen können, wodurch ein makroskopischer Kristall entsteht, in dem keine Richtung sich deutlich von der dazu senkrechten unterscheidet. Man misst deshalb immer einen Mittelwert von ε_a und ε_c , womit auch die Schwankungen der Absolutwerte von ε , die bei DK-Messungen an verschiedenen Kristallindividuen mit Domänenstruktur auftreten, erklärt werden können. Ebenso wird dadurch die relativ gute Übereinstimmung dieser

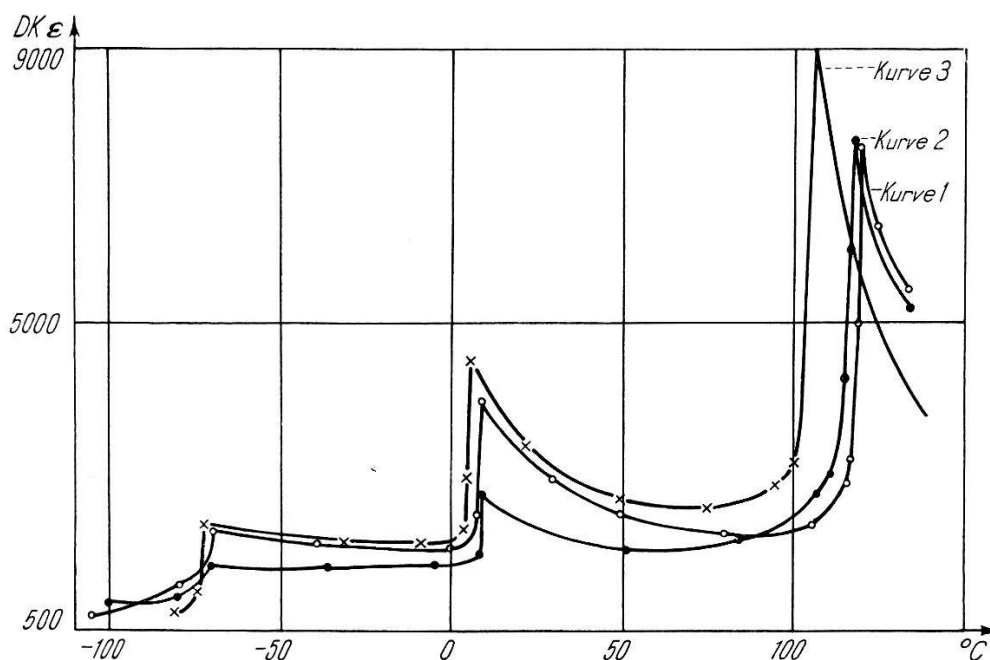


Fig. 10.

Kurven mit den an gesintertem Material gemessenen verständlich. (Vergleiche Fig. 10 mit Fig. 2. In Fig. 10 sind drei Messungen, die an drei verschiedenen BaTiO_3 -Kristallen durchgeführt wurden, aufgezeichnet; und zwar gelten die Kurven 1 und 2 für reine Kristalle, während Kurve 3 die Temperaturabhängigkeit der DK für einen Bariumtitanatkristall, der 0,8% Platin eingelagert enthält, darstellt.)

Messungen an Eindomänen Kristallen hingegen zeigen, dass die DK in der c -Richtung sehr viel kleiner ist ($\varepsilon_c \sim 300$) als in der a -Richtung.

2. Je reiner die Kristalle, desto höher die Temperatur, bei der die DK-Spitzen auftreten. Es fällt dabei auf, dass die Temperatur bei der das Hauptmaximum der DK auftritt, durch Verunreinigungen

im Kristall viel stärker beeinflusst wird, als diejenige der zwei kleineren DK-Spitzen. Für Kristalle, die 0,8% Platin enthalten, liegen sie bei 107° C, bzw. 7° C, für die reinsten Kristalle, die in einem Aluminiumoxydtiegel hergestellt wurden, bei 120° C, bzw. 9° C.

b) Resonanzfrequenz.

Bariumtitanatkristalle lassen sich, wie wir früher schon bemerkt haben⁵⁾ piezoelektrisch zu Eigenschwingungen anregen. Infolge dieser Tatsache fällt die von MEGAW angegebene Möglichkeit weg, dass BaTiO₃ in der Raumgruppe D_{4h}^1 , die ja keine polare Achse aufweist, kristallisiert. Berücksichtigt man ferner, dass gemäss Beobachtungen, die an polykristallinem Bariumtitanat gemacht wurden¹³⁾ der Piezomodul d_{33} von Null verschieden ist, so kann BaTiO₃ eindeutig der Raumgruppe C_{4v}^1 zugeordnet werden, da in der Raumgruppe S_4^1 d_{33} Null werden müsste¹⁴⁾.

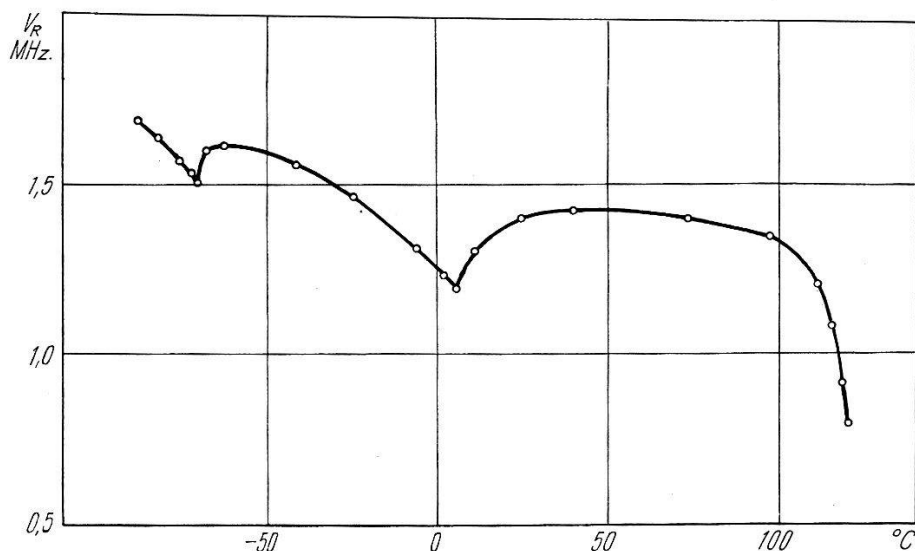


Fig. 11.

Der Verlauf der Resonanzfrequenz in Funktion der Temperatur ist in Fig. 11 dargestellt. Die Messapparatur war die übliche, bestehend aus HF.-Generator, Breitbandverstärker und Kathodenstrahloszillograph. Die verwendeten Kristallplättchen hatten eine Grösse von zwei bis drei mm², ihre Resonanzfrequenz zeigte ein ähnliches Verhalten wie die andern Ferroelektrika (prim. Kaliumphosphat, Seignettesalz): Bei den Temperaturen der DK-Maxima durchläuft die Resonanzfrequenz scharfe Minima; beim Curiepunkt (120° C) ist ein starker Abfall der Frequenz messbar, dann aber hört der Kristall, infolge der Umwandlung in die kubische, nicht piezoelektrische Modifikation (Kristallklasse O_h) zu schwingen auf.

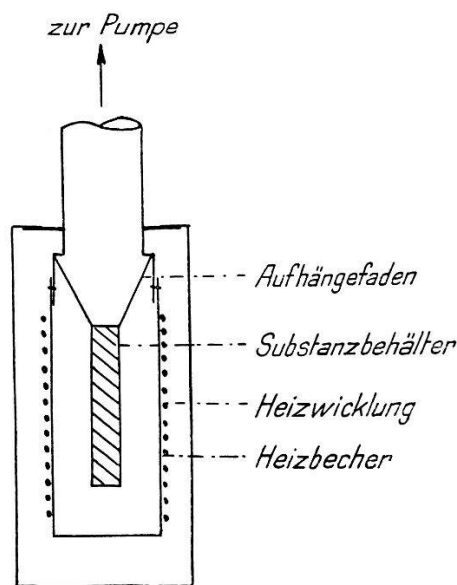
Bei der Messung der Resonanzfrequenz kann folgende interessante Feststellung gemacht werden: Ändert man die Temperatur des

Kristalls und misst dauernd die Frequenz, bei der die stärkste Resonanz eintritt, so kann oft eine Abnahme, hie und da ein völliges Verschwinden dieser Resonanz beobachtet werden; dafür tritt bei einer andern Frequenz eine neue Schwingung, welche vorher nur schwach sichtbar war, stark hervor. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass der Kristall meistens aus vielen, senkrecht zueinander polarisierten Bezirken besteht (Domänenstruktur). Durch plötzliches Umklappen ganzer Bereiche verändern sich die Eigenfrequenzen des Kristallplättchens. Das bewirkt, dass die Resonanz plötzlich bei einer ganz andern Frequenz auf dem Kathodenstrahloszillographen sichtbar wird.

c) *Spezifische Wärme.*

1. Prinzip.

In einem Vakuumkalorimeter, wie es von BANTLE¹⁵⁾ und BAERTSCH¹⁶⁾ verwendet wurde (siehe Fig. 12), wird durch Wärmestrahlung der Substanz so viel Wärme zugeführt, dass die *Temperaturdifferenz*



Vakuumkalorimeter

Fig. 12.

zwischen dem kupfernen Heizbecher und dem zu messenden Kristallpulver immer konstant bleibt. Es fließt deshalb, bei gleichbleibenden äussern Bedingungen (gleiche Geometrie der Anordnung, gleichbleibender Druck) dauernd die gleiche Wärmemenge pro Zeiteinheit auf die Substanz über. Man misst die zeitliche Erwärmung des Kristallpulvers, und in einer weitem Messung diejenige einer Eichsubstanz, in unserem Falle Elektrolytkupfer. Aus diesen beiden Messungen lässt sich die spezifische Wärme des Kristallpulvers berechnen.

2. Durchführung.

Der mit 45 Gramm pulverisierten Bariumtitanatkristallen gefüllte Substanzbehälter wurde im Messingtopf isoliert aufgehängt; das Kalorimeter wurde mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert und in ein elektrisch heizbares Ölbad, dessen Temperatur mit einem Kontaktthermometer auf 1/5° genau eingestellt werden konnte, gebracht. Zwischen Substanzbehälter und Heizbecher befand sich ein doppeltes Kupfer-Konstantan-Thermoelement (0,1 mm Drahtdurchmesser), dessen Thermospannung mit einem Kompensationsapparat auf 0,6 mV, entsprechend 7,5° C, eingestellt und mit Hilfe einer Toulonschaltung¹⁵⁾, die den Heizstrom steuerte, auf 0,1% konstant gehalten wurde. Nun erwärmte sich das Kristallpulver dauernd. Seine Temperatur wurde mit einem weiteren Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen eine Lötstelle sich am Substanzbehälter, die andere in Eis befand, durch Kompensation mit einer zweiten Kompensationsanordnung festgestellt. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer (Stromempfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9}$ A/mm) mit vier Meter langem Lichtzeiger. Die Messung ging so vor sich, dass mit einer Stoppuhr die Zeit Δt , die nötig war, um eine Thermospannungsänderung von 0,02 mV zu durchlaufen, fortwährend gemessen wurde. Man erhielt dabei $\Delta t_{\text{BaTiO}_3}$ in Funktion der Temperatur. Ersetzt man das Kristallpulver durch Elektrolytkupfer und bestimmt unter genau gleichen Bedingungen die zum Durchlaufen von 0,02 mV Thermospannung benötigte Zeit Δt_{Cu} in Funktion der Temperatur, so kann aus den beiden Funktionen $\Delta t_{\text{BaTiO}_3} = f(T)$ und $\Delta t_{\text{Cu}} = g(T)$, die Schwankungen innerhalb von 2 Prozent zeigten, für eine bestimmte Temperatur T die spezifische Wärme c der Substanz folgendermassen berechnet werden:

$$c_{\text{BaTiO}_3} = c_{\text{Cu}} \left(a \cdot \frac{\Delta t_{\text{BaTiO}_3}}{\Delta t_{\text{Cu}}} - b \right) \quad (1)$$

wobei $a = (m_{\text{Cu}} + m_{\text{B}})/m_{\text{BaTiO}_3} = 2,0045$

und $b = m_{\text{B}}/m_{\text{BaTiO}_3} = 0,4849$

c_{BaTiO_3} = spez. Wärme des Kristallpulvers

c_{Cu} = spez. Wärme von Kupfer

m_{BaTiO_3} = Masse des Kristallpulvers

m_{Cu} = Masse des Kupfers

m_{B} = Masse des kupfernen Substanzbehälters.

Die Temperaturabhängigkeit von c_{Cu} wurde den Landolt-Börnstein-Tabellen entnommen.

3. Messresultate.

Die nach Gleichung (1) berechneten c_p -Werte für (mindestens 99% reine) BaTiO_3 -Kristalle sind in den Figuren 13 und 14 als Funktion der Temperatur dargestellt¹⁷⁾. Man sieht daraus deutlich, dass zwei Anomalien der spezifischen Wärme auftreten, die offensichtlich mit den beiden DK-Maxima zusammenfallen. Bildet man

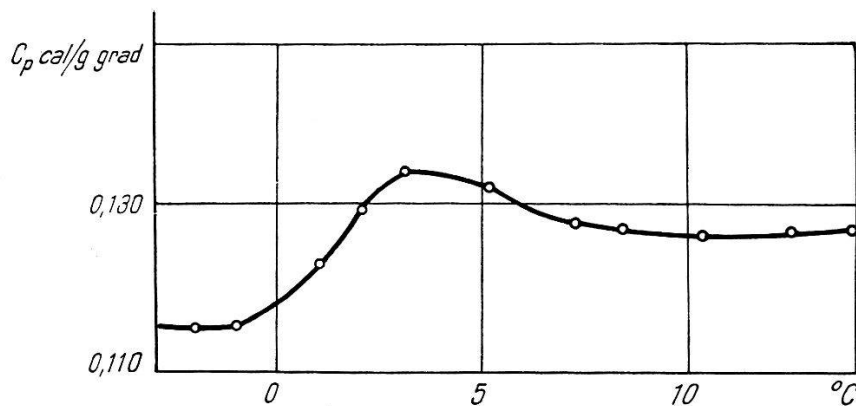


Fig. 13.

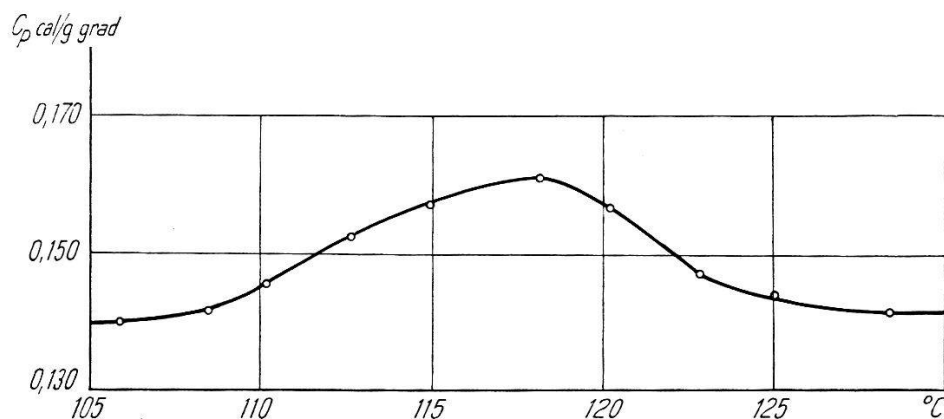


Fig. 14.

das Integral für die beiden Fälle (das zwar für die bei 5° C auftretende Wärmeanomalie nicht sehr genau bestimmt werden kann), so erhält man für die Wärmemengen Q_1 und Q_2 folgende Werte:

$$Q_1 = \int_{-1^{\circ}}^{9^{\circ}} c_p dT \sim 0,07 \text{ cal/g} \sim 16 \text{ cal/Mol}$$

und

$$Q_2 = \int_{107,5^{\circ}}^{128^{\circ}} c_p dT \sim 0,2 \text{ cal/g} \sim 47 \text{ cal/Mol.}$$

Der Wert von Q_2 , sowie der Absolutwert der spezifischen Wärme ist grösser als der von HARWOOD¹⁸⁾ an gesintertem Bariumtitanat gefundene.

4. Diskussion.

a) Der Wärmeverbrauch bei 120° C.

Die Anomalie der spezifischen Wärme bei 120° C ist bedingt durch das Verschwinden der spontanen Polarisierung des Kristalls beim Curiepunkt (120° C).

Wir haben uns im Ferroelektrikum die Existenz eines inneren Feldes vorzustellen, das heisst an der Stelle eines Dipols herrscht die elektrische Feldstärke

$$F = E + f \cdot P \quad (2)$$

(F = innere Feldstärke; E = Feldstärke im Dielektrikum; f = Lorentzfaktor; P = Polarisierung.) Der Lorentzfaktor f hängt von der Kristallstruktur und von der gegenseitigen Lage der Dipole im Gitter ab.

Mit Hilfe der gemessenen Anomalie der spezifischen Wärme lässt sich nun unter Hinzunahme des gemessenen Sättigungswertes der spontanen Polarisierung der Lorentzfaktor f aus dem folgenden thermodynamischen Zusammenhang zwischen Q und P bestimmen¹⁹⁾:

$$Q = \frac{1}{2} f \cdot P^2. \quad *) \quad (3)$$

Der Lorentzfaktor f des inneren Feldes lässt sich andererseits auch aus dem Curie-Weiss'schen Gesetz der Dielektrizitätskonstanten bestimmen gemäss¹⁹⁾:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (4)$$

und

$$f = \frac{\Theta}{C} \quad (5)$$

wobei C die Curiekonstante und Θ die Curietemperatur bedeutet.

Berechnung des Lorentzfaktors.

Nach Gleichung (3) findet man für den Lorentzfaktor f , bei Verwendung der von uns gemessenen Wärmeanomalie $Q_2 = 47$ cal/Mol und dem von HULM²⁰⁾ gefundenen Wert der Sättigungspolarisation von $16 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm²

$$f = 0,045$$

*) Die Wechselwirkung zwischen Untergrund und den Dipolen, die sehr wesentlich werden kann, ist in dieser einfachen Formel vernachlässigt.

Gleichung (5) ergibt, bei Verwendung der von SANTEN und JONKER²⁾ gefundenen Curiekonstanten $C = 8000^\circ$ und $\Theta = 393^\circ$ für f

$$f = 0,05$$

Die Übereinstimmung der beiden Werte ist gut.

Wenn wir alle Werte, die zur Berechnung von f nach den Gleichungen (3), (4) und (5) benötigt werden aus unseren Messungen nehmen, und zwar $P = 12 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm², $C = 4000 - 6000^\circ$, $Q = 47$ cal/Mol und $\Theta = 393^\circ$, so erhalten wir für f :

$$\begin{array}{ll} f = 0,08 & \text{aus (3) berechnet} \\ \text{und } f = 0,06 - 0,09 & \text{aus (4) und (5) berechnet.} \end{array}$$

Führt man zum Vergleich dieselben Berechnungen des Lorentzfaktors nach den Gleichungen (3), bzw. (4) und (5) für die andern Ferroelektrika durch, so erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

Substanz	f nach (3)	f nach (4) und (5)	Literatur
BaTiO ₃	0,045 0,08	0,05 0,06-0,09	2) 20)
Seignettesalz	2,1	2,3	21) 22) 23)
KH ₂ PO ₄	0,37	0,48	11) 15)
KD ₂ PO ₄	0,68	0,80	15)

Es ist bemerkenswert, dass die Übereinstimmung der Lorentzfaktoren berechnet aus den Gleichungen (3), bzw. (4) und (5) bei allen bis jetzt bekannten Ferroelektrika gut ist, obwohl die Absolutwerte von f stark verschieden sind.

b) Der Wärmeverbrauch bei 5° C.

Das Temperaturgebiet von 3° bis 10° C ist für Bariumtitanatkristalle dadurch ausgezeichnet, dass die DK ein scharf ausgeprägtes Maximum durchläuft und dass an dieser Stelle das kristallographische Achsenverhältnis c/a maximal wird³⁾. Zudem tritt hier ein anomaler Wärmeverbrauch Q_1 von 16 cal/Mol auf, der weder durch die DK-Spitze, noch durch die grösste Ausdehnung der tetragonalen Elementarzelle in der c -Richtung ($c/a = 1,010$) erklärt wird. Analog wie das Verschwinden der Polarisation am Curiepunkt den Wärmebetrag Q_2 verbraucht, ist auch Q_1 mit einer Änderung der Sättigungspolarisation im Temperaturgebiet von 5 bis 10° C verknüpft.

Die prozentuale Polarisationsänderung, welche der Wärmeanomalie Q_1 entspricht, lässt sich unter der Annahme des gleichen Lorentzfaktors f folgendermassen berechnen:

$$Q_1 = \frac{1}{2} f (P_{s1}^2 - P_{s2}^2)$$

$$Q_2 = \frac{1}{2} f (P_{s2}^2 - P_{s3}^2)$$

P_{s1} = Spontane Polarisation vor der Umwandlung (ca. 0° C)

P_{s2} = Spontane Polarisation nach der Umwandlung (ca. 10° C)

P_{s3} = Spontane Polarisation oberhalb 120° C = Null.

$$Q_2/Q_1 = P_{s2}^2 / (P_{s1}^2 - P_{s2}^2) = 2,94$$

$$P_{s1} = 1,16 \cdot P_{s2}.$$

Nach diesen Überlegungen sollte die Sättigungspolarisation an der Stelle, wo die Wärmeanomalie Q_1 auftritt, eine Änderung von zirka 16 Prozent erfahren. Diese Änderung konnte tatsächlich mit Hilfe von Hysteresisaufnahmen bestätigt werden.

d) Dielektrische Hysteresese.

Für die ferroelektrischen Substanzen ist charakteristisch, dass der Zusammenhang zwischen Feldstärke und Polarisation nur für kleine Feldstärken linear ist. (Deshalb wurde bei der DK-Messung nur mit

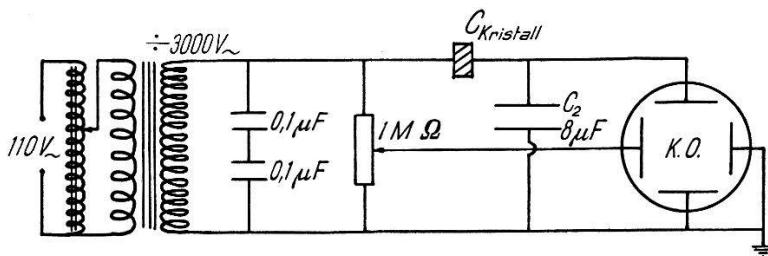


Fig. 15

sehr kleinen Spannungen gearbeitet.) Bei grossen elektrischen Feldern treten Hysteresiserscheinungen auf, die in der Anordnung von SAWYER und TOWER²⁴⁾, welche in Fig. 15 schematisch dargestellt ist, mit dem Kathodenstrahloszillographen sichtbar gemacht werden können.

Ausführung.

Auf zwei gegenüberliegenden Flächen eines BaTiO₃-Kristallplättchens werden Silberelektroden aufgedampft und der Kristall in einem Messtopf, wie er im Prinzip zur Messung der DK und Reso-

nanzfrequenz verwendet wurde, gehalten. Ein angelegtes Wechselfeld von 50 Hertz und zirka 10000 Volt/cm ergibt schöne Hysteresiskurven. Sie bleiben auch bei tiefen Temperaturen (es wurde bis -180°C gemessen) bestehen. Am obern Curiepunkt, bei 120°C verschwinden sie, analog wie das bei den übrigen Ferroelektrika der Fall ist. Ausserdem tritt aber bei zirka 5°C , wo die spezifische Wärme ein Maximum besitzt, eine deutliche Polarisationsänderung auf. In Fig. 16 sind zwei Aufnahmen der Hysteresiskurven vom gleichen Kristall, bei gleicher Feldstärke aber bei zwei verschiedenen Temperaturen (bei ca. 2°C und 8°C) gemacht worden. Deutlich sieht man die Abnahme der Polarisation, die beim Erwärmen des Kristalls



Fig. 16

über den Umwandlungspunkt entsteht. Misst man diese Polarisationsänderung aus, so findet man, dass sie zirka 15 Prozent der Gesamtpolarisation beträgt, was von dem anomalen Wärmeverbrauch von 16 cal/Mol auch gefordert wird, wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt wurde.

Bei der Messung der dielektrischen Hysterese konnte folgende interessante Beobachtung gemacht werden: Direkt nach Einschalten des Wechselfeldes entstanden oft ganz unsymmetrische Bilder auf dem Kathodenstrahloszillographen, und erst nach einigen Sekunden bildete sich eine schöne Hysteresisschleife aus. Diese Erscheinung, sowie auch die Feststellungen, die bei der Messung der DK und Resonanzfrequenz und durch Röntgenuntersuchungen gemacht wurden, lässt sich durch das Auftreten einer Domänenstruktur im Kristall erklären, was im folgenden Abschnitt eingehender behandelt wird.

IV. Domänenstruktur.

Die Kristallklasse von Bariumtitanat ist unterhalb 120° C C_{4v} , die c -Achse ist die optische Achse. Untersucht man einen Kristallwürfel in allen drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen der Flächennormalen zwischen gekreuzten Nicols, so findet man aber immer gerade Auslöschung, keine Achse verhält sich optisch isotrop, wie dies für die c -Achse der Fall sein müsste. Die Verhältnisse liegen offenbar so, dass der Kristall aus vielen Bereichen besteht, in denen die optischen Achsen senkrecht zueinander orientiert sind. Schickt man nun polarisiertes Licht auf einen solchen Kristall, so trifft es immer wieder auf eine Kristallschicht, in der die optische Achse senkrecht zum einfallenden Strahl steht, das heisst, die einfallende Lichtwelle fällt senkrecht auf einen Hauptschnitt der Indikatrix. Im allgemeinen Fall tritt also Doppelbrechung und damit Aufhellung des Bildes zwischen gekreuzten Nicols auf. Verläuft die Schwingungsrichtung der Lichtwelle speziell senkrecht oder parallel zur c -Achse und damit auch zur äussern Begrenzung der Kristallfläche, so erscheint das Bild dunkel, die Auslöschung ist gerade.

Diese Inhomogenität von Bariumtitanatkristallen wird nicht durch Wachstumsstörungen beim Aufbau des Kristallgitters hervorgerufen, denn oberhalb 120° C verschwindet sie, sondern man hat sich vorzustellen, dass ein Bariumtitanatkristall unterhalb des Curiepunktes aus vielen, senkrecht zueinander elektrisch polarisierten Bezirken besteht, wobei die elektrische Polarisation die Richtung der c -Achse einnimmt. Der Kristall besitzt eine Domänenstruktur (siehe Fig. 18), analog wie das für einen Eisen-Einkristall gilt, der sich aus vielen senkrecht zueinander magnetisierten Bezirken zusammensetzt, in denen die Richtung der magnetischen Polarisation mit denen der kristallographischen Achsen übereinstimmt. Diese Domänenstruktur ist unter dem Polarisationsmikroskop sehr deutlich sichtbar. Man erkennt sie daran, dass der Kristall von einer parallelen Streifung, die entweder kantenparallel oder unter 45° zu den Kristallkanten verläuft, durchsetzt ist. (Siehe Figuren 18 bis 21). Die folgende Zeichnung soll zeigen, was diese Streifen, wir wollen sie in Zukunft auch Domänen nennen, bedeuten, wie sie entstehen und sichtbar werden (Fig. 17).

In Fig. 17 ist ein BaTiO₃-Kristallplättchen gezeichnet, das aus drei Domänen besteht. In jeder Domäne steht die c -Achsenrichtung und damit auch die Richtung der elektrischen Polarisation P fast senkrecht zu derjenigen der Nachbardomäne. (Der genaue Winkel ist bei Zimmertemperatur 90° 35', dem Achsenverhältnis $c/a = 1,010$ entsprechend.) Dort wo die Domänen aneinandergrenzen, werden

die Elementarzellen deformiert. Es soll aber betont werden, dass die Domänen (Streifen) aus einem einheitlich polarisierten Kristallgebiet bestehen und nicht mit den Trennlinien (in Fig. 17 schraffiert gezeichnet) von zwei aneinandergrenzenden Bereichen identisch sind.

Die Domänen stehen entweder unter 45° (wie in Fig. 17 gezeichnet), oder aber parallel zu den Kanten des Kristallplättchens. Das Auftreten der kantenparallelen Streifen ergibt sich durch das Vorhandensein von Domänen, die unter 45° zu den Kristallkanten verlaufen; denn betrachtet man Fig. 17 aus den mit den Pfeilen F

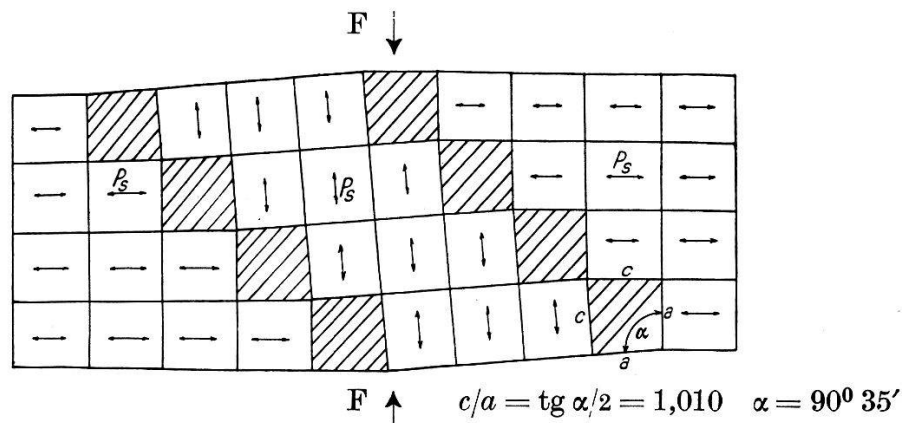


Fig. 17.

bezeichneten Richtungen, so geht die unter 45° zu den Kristallkanten verlaufende Domäne in eine kantenparallele über.

Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Domänenstruktur bei verschiedenen Kristallindividuen macht es notwendig, folgende Einzelfälle, die jedoch nur Spezialfälle von dem in Fig. 17 gezeichneten BaTiO_3 -Kristall sind, zu unterscheiden.

Fall 1.

Zwei Polarisationsrichtungen sind ungefähr gleich häufig vertreten: Diese Erscheinung kann an sehr dünnen, länglichen Kristallplättchen beobachtet werden. Man hat dann folgendes Bild: Unter einem Winkel von 45° zu den Kristallkanten erstrecken sich ungefähr gleich grosse Domänen über die Kristallfläche. Betrachtet man einen solchen Kristall zwischen gekreuzten Nicols, so wird der Unterschied der Polarisationsrichtungen in aufeinanderfolgenden Domänen durch das Auftreten von zueinander komplementären Interferenzfarben in den einzelnen Bereichen sehr gut sichtbar. In 45° -Stellung sieht man zum Beispiel rote und grüne Bezirke in abwechselnder Reihenfolge. Stellt man nun den Analysator parallel zum Polarisator, so vertauschen sich die Farben. Jede Domäne besitzt

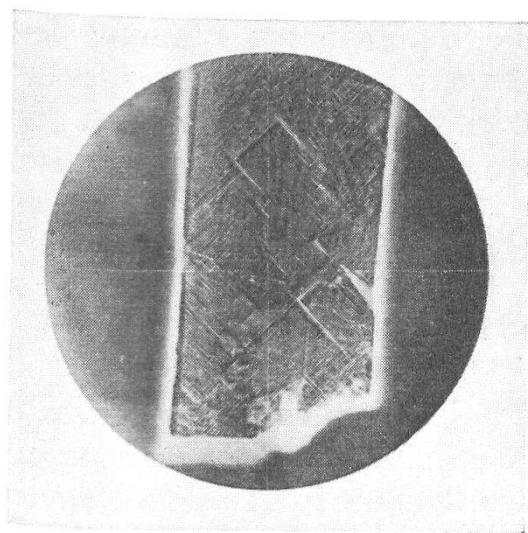


Fig. 18.

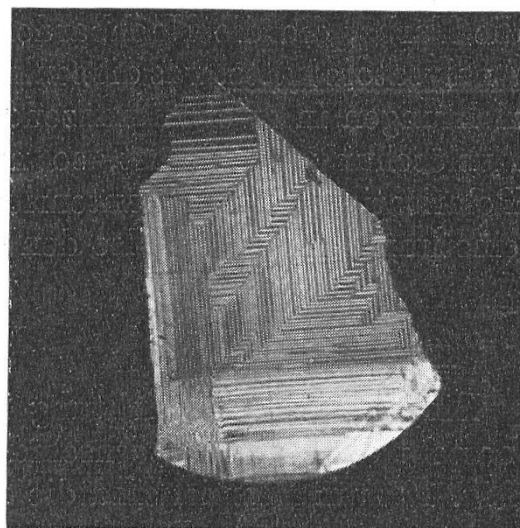


Fig. 19.

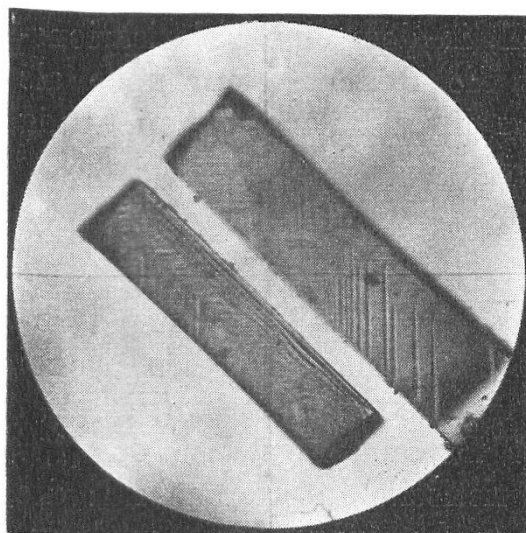


Fig. 20.

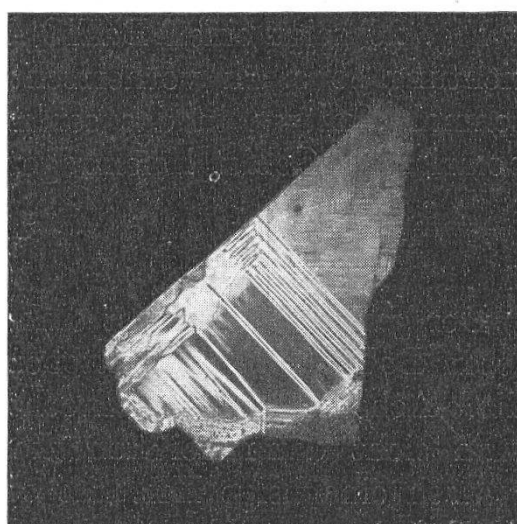


Fig. 21.

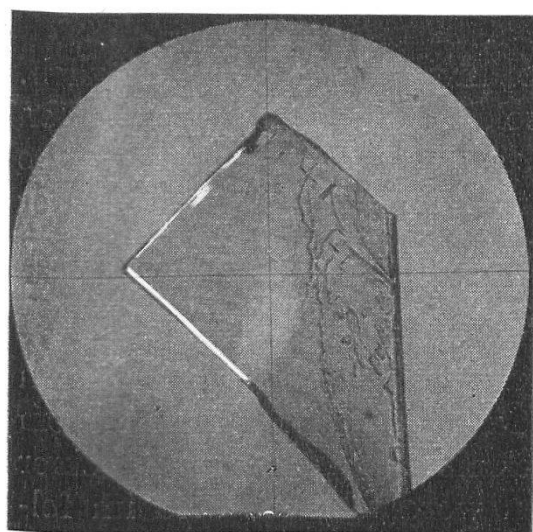


Fig. 22.

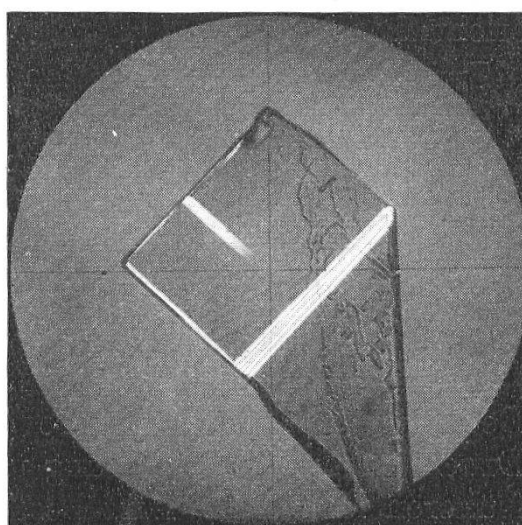


Fig. 23.

die Farbe, die die Nachbardomäne bei der früheren Stellung des Analysators hatte, was die senkrechte Orientierung der Polarisationsrichtungen in zwei angrenzenden Bezirken beweist. Da zudem die Auslöschung gerade ist, so muss die Richtung der elektrischen Polarisierung mit den Kantenrichtungen des Kristallplättchens übereinstimmen, man hat also den in Fig. 17 gezeichneten Fall vor sich.

Fall 2.

Eine Polarisationsrichtung herrscht deutlich vor: Der Kristall besteht dann aus abwechselnd schmalen und breiten Domänen. In Fig. 19 zum Beispiel sind die schmalen hellen Streifen eine Domänenart mit gleicher Polarisationsrichtung, währenddem die dunkeln Bezirke unter sich einheitlich, jedoch senkrecht zu den hellen Domänen polarisiert sind.

Fig. 20 zeigt einen BaTiO_3 -Kristall, in dem eine Polarisationsrichtung so stark vorherrscht, dass die Domänen nur noch als schmale Spitzen in das senkrecht zu ihrer Polarisationsrichtung polarisierte Gebiet hineinragen.

Fall 3.

Der ganze Kristall ist einheitlich polarisiert: Bei dünnen farblosen BaTiO_3 -Kristallplättchen kann dieser Fall eintreten, wobei die c -Achse meistens senkrecht zur Plättchenebene steht (Fig. 22). Man sieht dann bei konoskopischer Betrachtungsweise das für optisch einachsige Kristalle charakteristische Interferenzbild: die Hauptisogyren bilden ein dunkles Kreuz, die Kurven gleichen Gangunterschiedes sind konzentrische Kreise. Manchmal entstehen Eindomänenkristalle, deren a -Achse senkrecht zur Plättchenebene orientiert ist.

Zwischen diesen drei Fällen sind zahlreiche Übergänge möglich. Man kann oft Kristalle mit einer solchen Fülle von verschieden gearteten Domänen beobachten, dass sie sich keinem der drei Fälle zuordnen lassen. Fig. 21 zum Beispiel zeigt einen Kristall, der sowohl aus Domänen, die unter 45° zu den Kristallkanten herlaufen (die feinen hellen und dunkeln Linien), als auch aus kantenparallelen Domänen besteht.

Ausserdem ist die Domänenstruktur sehr stark von den äusseren Bedingungen abhängig. Ihre Veränderung zufolge mechanischem Druck, Temperaturänderung und elektrischen Feldern ist in einer früheren Mitteilung kurz beschrieben worden²⁵). Es wird im folgenden jedoch genauer darauf eingegangen.

Beeinflussung der Domänenstruktur.

a) Durch Druck und Temperatur.

Die Domänenstruktur kann durch Ausübung eines Druckes auf den Kristall oder durch Temperaturänderung weitgehend verändert werden. Drückt man auf einen Bariumtitanatkristall, so wird die Verschiebung des Streifensystems deutlich sichtbar. Der gleiche Effekt kann auch durch Erwärmen und Abkühlen des Kristalls erreicht werden. Überschreitet man aber den Curiepunkt (120° C), so verschwindet die Domänenstruktur vollkommen, der Kristall wird optisch isotrop.

Fig. 22 zeigt einen Bariumtitanatkristall in 45°-Stellung zwischen gekreuzten Nicols. (Um besser photographieren zu können wurde der Winkel zwischen Polarisator und Analysator zu zirka 88° gewählt.)

Das ganze Kristallplättchen besteht aus einer einzigen Domäne, das heisst, es ist einheitlich polarisiert, und zwar steht in diesem Falle die Polarisationsrichtung und damit auch die *c*-Achse senkrecht zur Bildebene; das Bild bleibt beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols immer dunkel (Eindomänenkristall). Berührt man die Kristalloberfläche mit einer spitzen Nadel, so klappen plötzlich einzelne Bereiche um, die Richtung der elektrischen Polarisation kommt in die Bildebene zu liegen, was durch die Doppelbrechung der neugebildeten Domäne, die gerade Auslöschung zeigt, direkt sichtbar wird. Fig. 23 zeigt denselben Kristall nach Ausübung des Druckes wiederum in 45°-Stellung.

Durch Erhitzen des Kristalls über 120° C kann der Vorgang wieder rückgängig gemacht werden. Die durch Druck entstandenen Domänen verschwinden wieder und kommen, nachdem der Kristall erneut Raumtemperatur besitzt, nicht mehr zum Vorschein. Die Richtung der elektrischen Polarisation steht wiederum einheitlich senkrecht zur Bildebene, der Kristall bleibt deshalb beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols dunkel.

Diese durch optische Untersuchungen gewonnenen Resultate wurden durch die Röntgenanalyse bestätigt und verfeinert. Durch Laue-Aufnahmen konnten die verschiedenen Richtungen der kristallographischen *c*-Achse in den einzelnen Domänen festgelegt werden, ebenso konnte der früher geforderte Winkel von 90° 35' zwischen diesen Richtungen (siehe Fig. 17) festgestellt werden.

In der folgenden Zeichnung ist der Kristall von Fig. 22 und 23 nochmals gezeichnet, um den durch Ausübung des Druckes auf den Kristall entstandenen Vorgang noch besser zu übersehen:

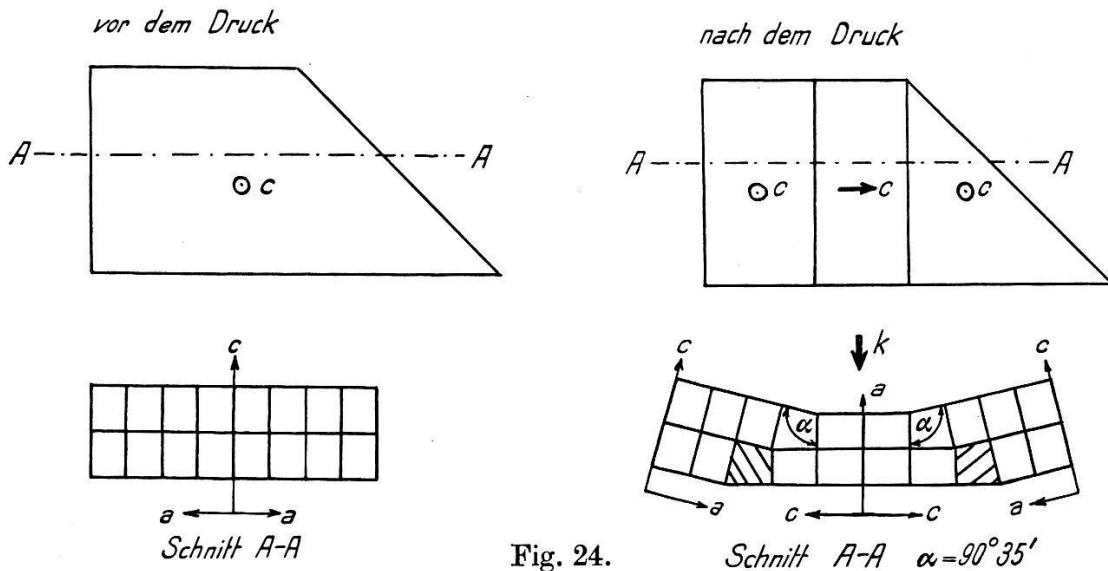


Fig. 24.

Schnitt A-A $\alpha = 90^\circ 35'$

Man erkennt, dass durch den Druck K der Kristall sich gleichsam durchbiegt und in Domänen aufspaltet.

b) Durch elektrische Felder.*)

In der Bilderreihe 25 bis 31 ist das Verhalten eines Bariumtitanatkristalls in einem Gleichfeld dargestellt. Fig. 25 zeigt den Kristall vor der Einwirkung des elektrischen Feldes. Dann wurde senkrecht zu den langen Kanten ein Gleichfeld von zirka 15000 Volt/cm (Fig. 26) angelegt und auf 30000 Volt/cm gesteigert (Fig. 27). (Der Durchschlag durch den Kristall erfolgte meist bei ca. 35000 Volt/cm.) Nach dem Abschalten der Spannung zeigte sich das in Fig. 28 festgehaltene Bild. Die Figuren 29 und 30 geben das Verhalten des Kristalls bei umgekehrter Feldrichtung und einer Feldstärke von -15000 Volt/cm, bzw. -30000 Volt/cm und in Fig. 31 dasjenige bei der Feldstärke 0 Volt/cm wieder.

Auf diesen Bildern ist die Orientierung von senkrecht zur Feldstärke polarisierten Bereichen in die Feldrichtung zu sehen. Das Einstellen der Bezirke bei Anlegung eines Gleichfeldes kann auf folgende Arten vor sich gehen:

1. Betrachtet man Fig. 26, so sieht man, dass ein vorher einheitlich polarisiert scheinendes Gebiet auf der Kristallfläche plötzlich von Streifen durchsetzt wird. Diese Streifen haben die Form von schmalen Spitzen, die sich rasch in Richtung der Längsachse ausdehnen, um nachher in die Breite zu wachsen und schliesslich bei

*) H. SUTTER, Diplom-Arbeit ETH., unveröffentlicht.

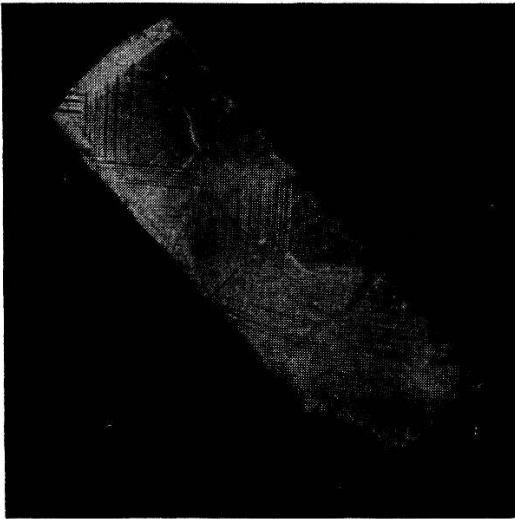


Fig. 25 0 Volt/cm.

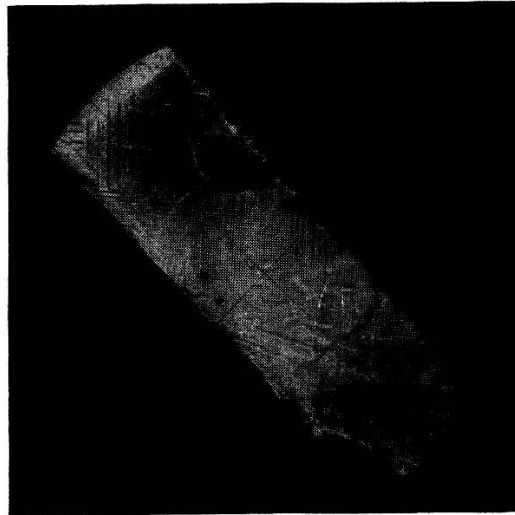


Fig. 26 15 000 Volt/cm.

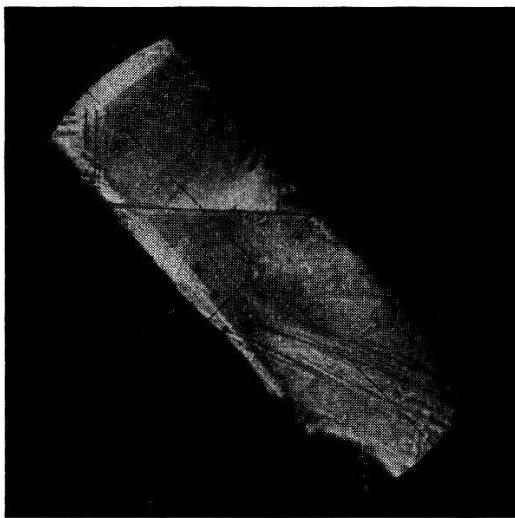


Fig. 27 30 000 Volt/cm.

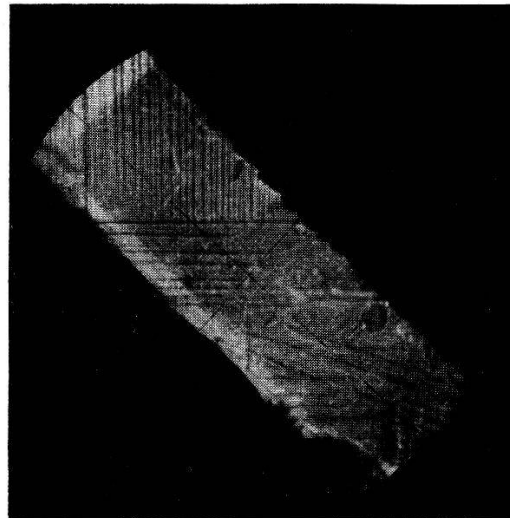


Fig. 28 0 Volt/cm.

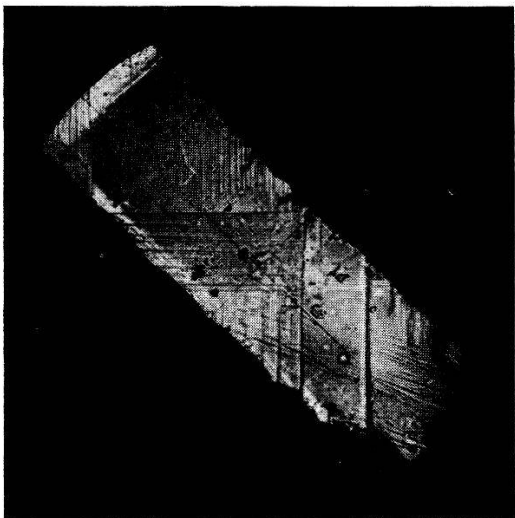


Fig. 29 -15 000 Volt/cm.

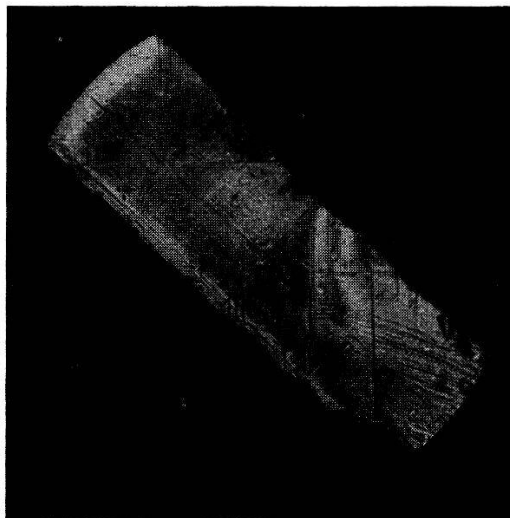


Fig. 30 -30 000 Volt/cm.

sehr starken Feldern vollkommen und ohne Trennlinien ineinander überzugehen (Fig. 27). Das bedeutet, dass das ursprünglich homogene Gebiet senkrecht zur Feldrichtung polarisiert war und sich nun (unter Domänenbildung als Zwischenstadium), kontinuierlich in die Richtung der elektrischen Feldstärke einstellt.

2. Schon vorhandene Domänen verschwinden allmählich; das heisst, dass das senkrecht zur Feldrichtung polarisierte Gebiet in der Domäne umklappt, wobei die Konturen verschwinden, da die Polarisationsrichtung nun die gleiche wie die der Umgebung wird.

3. Schon vorhandene Streifen dehnen sich weiter aus; offenbar stimmt die Polarisationsrichtung im Streifen mit der Richtung der elektrischen Feldstärke überein, die Domäne wächst auf Kosten der

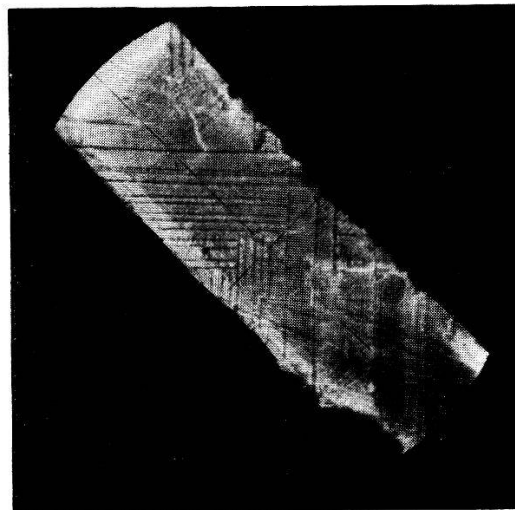


Fig. 31. 0 Volt/cm.

nun senkrecht zum Feld polarisierten Umgebung, was durch Vergrösserung der Feldstärke bis zu 30 000 Volt/cm zu einem einheitlich in der Feldrichtung polarisierten Kristall führen kann (Fig. 27 und 30). Schaltet man nun die Spannungsquelle ab, so bleibt die durch das Feld erreichte Gleichrichtung der Polarisation nicht bestehen, sondern es entstehen sofort schmale Domänen, in denen die Polarisationsrichtung senkrecht zur ursprünglich angelegten Feldrichtung steht; denn legt man 90° zum ursprünglichen Feld erneut ein Gleichfeld an, so dehnen sich die Domänen weiter aus.

Allgemein sei noch bemerkt, dass die Domänenbildung bei grossen BaTiO_3 -Kristallen viel ausgeprägter auftritt und durch Fehlordnung und Verunreinigungen im Kristallgitter stark begünstigt wird. Dass in farblosen, dünnen Kristallplättchen (siehe Fig. 22) die Richtung der elektrischen Polarisation einheitlich ist, das heisst, dass keine Domänenstruktur vorhanden ist, spricht für die vorhergehende

Behauptung, denn diesen Kristallen ist ein hoher Reinheitsgrad zuzuschreiben.

MATTHIAS²⁶⁾ und KAY²⁹⁾ haben die Domänenstruktur von Bariumtitanatkristallen in einer gleichzeitig mit unseren Versuchen durchgeführten Arbeit ebenfalls festgestellt und sind zu prinzipiell gleichen Resultaten gelangt.

V. Diskussion.

Fasst man die vorliegenden Ergebnisse zusammen, so sieht man, dass Bariumtitanat Einkristalle ferroelektrische Eigenschaften besitzen, was durch das Bestehen einer Hysterese zwischen Polarisation und angelegter Feldstärke und durch die Aufspaltung des Kristalls in spontan polarisierte Domänen gekennzeichnet ist. Der Curiepunkt (120°) ist durch das Verschwinden der spontanen Polarisation, das Auftreten einer Wärmeanomalie und das Maximum der DK, sowie durch die polymorphe Umwandlung von der tetragonalen in die kubische Struktur ausgezeichnet. Zudem zeigen BaTiO₃-Kristalle bei den folgenden Temperaturen weitere interessante Eigenschaften:

1. Im Temperaturgebiet von 5 bis 10° C, wo sowohl eine Änderung der Polarisation und eine Wärmeanomalie, als auch ein zweites Maximum der DK und ein Minimum der Resonanzfrequenz auftreten.

2. Im Temperaturgebiet von – 70° C, wo die DK steil abfällt und die Resonanzfrequenz ein weiteres Minimum durchläuft.

MEGAW³⁾ hat anhand von Pulverdiagrammen an gesintertem Bariumtitanat die Abstände vom Titan zum Sauerstoff im TiO₆ Oktaeder gemessen und in der *a*- und *c*-Richtung 1,99 bzw. 2,01 Å gefunden. Bildet man die Summe der Goldschmidtschen Ionenradien von Titan und Sauerstoff, so erhält man 1,96 Å. Berechnet man die Ti-O-Abstände nach ZACHARIASEN²⁷⁾, so erhält man in guter Übereinstimmung mit GOLDSCHMIDT 1,965 Å. Das bedeutet, dass das Titanion die Sauerstoffionen, die in den Ecken eines Oktaeders angeordnet sind, nicht berührt, sondern dass es im Zentrum dieses Oktaeders freien Raum zur Verfügung hat.

Um diese anomal grossen experimentell ermittelten Titan-Sauerstoff-Abstände zu erklären, nimmt MEGAW an, dass das vierwertige Titan teilweise in reduzierter Form als dreiwertiges Titan vorliegt, da Ti³⁺ einen um 0,05 Å grösseren Ionenradius als Ti⁴⁺ besitzt. Von dieser Hypothese ist jedoch abzusehen, da, wie unsere Messungen zeigten, Bariumtitanatkristalle sowohl oberhalb als auch unterhalb des Curiepunktes diamagnetisch sind.

Als weitere Möglichkeit, die grossen Abstände vom Titan zum Sauerstoff verständlich zu machen hat MEGAW eine Theorie entwickelt, die zugleich noch die Tatsache, dass BaTiO_3 im Curiegebiet tetragonale Struktur besitzt, erklären soll. Es wird angenommen, dass unterhalb dem (experimentell nicht festgestellten) unteren Curiepunkt, der bei sehr tiefen Temperaturen ($T \ll -180^\circ \text{C}$) sein soll, BaTiO_3 kubische Struktur besitzt. Das Titanion soll unterhalb diesem unteren Curiepunkt mit den sechs Sauerstoffionen durch hauptsächlich ionische Kräfte, denen aber oktaedrische kovalente Bindungen überlagert sind, zusammengehalten werden, da die kovalente Bindungsart grössere Titan-Sauerstoff-Abstände verlangt, als dies bei reiner Ionenbindung der Fall ist. Diese oktaedrischen kovalenten Bindungen sollen sich, wenn man den Kristall erwärmt, in zwei Schritten öffnen können:

1. Am unteren Curiepunkt spalten sie nur in einer Richtung (c -Richtung) auf, bleiben aber in der (001)-Ebene, in der dadurch stärkere Bindungskräfte als senkrecht dazu vorliegen, bestehen. Deshalb wird der Titan-Sauerstoff-Abstand in der a -Richtung kleiner als in der c -Richtung; der Kristall wird tetragonal.

2. Am oberen Curiepunkt (120°C) verschwindet die kovalente Bindungsart vollkommen, es resultiert ein reiner Ionenkristall, in welchem die Bindungskräfte symmetrisch verteilt sind, so dass die Struktur wieder kubisch werden kann.

Die vorliegenden Überlegungen von MEGAW beschränken sich auf die Erklärung der strukturellen Eigenarten von Bariumtitanat.

Die ferroelektrische Umwandlung kann man sich folgendermassen vorstellen: Oberhalb des Curiepunktes ($T > 120^\circ \text{C}$) schwingen die Titanionen infolge der thermischen Energie und weil sie genügend Platz haben, um die Mittelpunktslage im Sauerstoffoktaeder, wodurch induzierte Dipole entstehen. Die Wechselwirkung zwischen diesen Dipolen überwiegt beim Curiepunkt den störenden Einfluss der Temperaturbewegung, die Titanionen werden in einer exzentrischen Lage festgehalten, wie schon von RUSHMANN²⁸⁾ und MATTHIAS²⁶⁾ angenommen wurde; das heisst, der Kristall polarisiert sich spontan. Durch die Verschiebung des Titanions aus der Mittelpunktslage des Sauerstoffoktaeders, deformiert sich das Oktaeder in eine tetragonale Bipyramide, ausserdem verliert der Kristall sein Symmetriezentrum. Infolge der dadurch auftretenden Piezoelektrizität wird die Deformation des Gitters verstärkt. Wir vermuten nun, dass diese Strukturänderung in enger Beziehung mit der Polarisierung steht; denn einerseits ist die Richtung der Polarisierung identisch mit der c -Richtung und andererseits ist der Temperaturverlauf der

Polarisation ein ähnlicher wie derjenige des *c*-Achsenabschnittes. Kühlt man den Kristall vom Curiepunkt an ab, so nimmt die Polarisation zu, und bei zirka 5° C steigt sie rasch auf einen maximalen Wert. Als Folge dieser Polarisationsänderung bei 5° C tritt die zweite Wärmeanomalie und das zweite DK-Maximum auf.

Inwiefern diese Überlegungen zutreffen, lässt sich erst sagen, wenn es gelingt, die Verschiebung des Titanions innerhalb des Sauerstoffoktaeders im Curiegebiet experimentell zu messen und die Polarisation daraus zu berechnen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für die vielen wertvollen Ratschläge und für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Physikal. Institut der ETH. Zürich.

Literaturverzeichnis.

- 1) W. JACKSON, W. REDDISH, *Nature* **156**, 717 (1945).
- 2) J. H. VAN SANTEN, G. H. JONKER, *Nature* **159**, 333 (1947).
- 3) HELEN D. MEGAW, *Proc. Roy. Soc.* **189**, 261 (1947).
- 4) B. WUL, *Nature* **157**, 808 (1946).
- 5) H. BLATTNER, B. MATTHIAS, W. MERZ, P. SCHERRER, *Experientia* **3**, 148 (1947).
- 6) H. BLATTNER, H. GRÄNICH, W. KÄNZIG, W. MERZ, *H. P. A.* **21**, 341 (1948).
- 7) BOURGEOIS, *Z. Krist.* **14**, 280 (1888).
- 8) W. D. TREADWELL, *Tab. zur quant. Analyse*, S. 94 (1938).
- 9) J. M. KOLTHOFF, *Massanalyse 2. Teil*, S. 342 (1931).
- 10) W. D. TREADWELL, *Analytische Chemie* **2**, 86 (1939).
- 11) G. BUSCH, *H. P. A.* **11**, 276 (1938).
- 12) W. MERZ, *H. P. A.* **20**, 281 (1947).
- 13) W. L. CHERRY, R. ADLER, *Phys. Rev.* **72**, 981 (1947).
- 14) W. VOIGT, *Lehrbuch der Kristallphysik* (1928).
- 15) W. BANTLE, *H. P. A.* **15**, 382 (1942).
- 16) P. BAERTSCHI, *H. P. A.* **18**, 287 (1945).
- 17) H. BLATTNER, W. MERZ, *H. P. A.* **21**, 210 (1948).
- 18) M. G. HARWOOD, P. POPPER, D. F. RUSHMAN, *Nature* **160**, 58 (1947).
- 19) R. BECKER, W. DÖRING, *Ferromagnetismus* S. 33 (1939).
- 20) J. K. HULM, *Nature* **160**, 127 (1947).
- 21) A. A. RUSTERHOLZ, *H. P. A.* **8**, 39 (1934).
- 22) J. HABLÜTZEL, *H. P. A.* **12**, 489 (1939).
- 23) H. MÜLLER, *Phys. Rev.* **43**, 500 (1933).
- 24) C. B. SAWYER, C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
- 25) H. BLATTNER, W. KÄNZIG, W. MERZ, H. SUTTER, *H. P. A.* **21**, 207 (1948).
- 26) B. MATTHIAS, A. VON HIPPEL, *Phys. Rev.* **73**, 1378 (1948).
- 27) ZACHARIASEN, *Z. Krist.* **80**, 137 (1931).
- 28) D. F. RUSHMAN, M. A. STRIVENS, *Faraday Trans.* **42 A**, 236 (1946).
- 29) H. F. KAY, *Acta Cryst.* **1**, 229, (1948).