

# Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Bariumtitanat

Autor(en): **Känzig, Werner**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **24 (1951)**

Heft II

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112212>

## **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.

# Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Bariumtitanat

von **Werner Känzig** (Physikalisches Institut der ETH. Zürich).

(24. I. 1951.)

*Summary.* The transition of untwinned ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>-crystals from the cubic (unpolarized) phase into the tetragonal (polarized) phase has been investigated by measurements of the integrated reflections (00 *l*) and (0 *k* 0) as a function of temperature.

Near the transition-point fluctuations diminish extinction. This effect leads to a sharp peak of the extinction-sensitive reflections. The changes of the mosaic-structure are discussed.

The variation of the structure-factors with temperature could be determined for the high-order reflections (00 *l*). The Debye-factor behaves quite normally in the cubic phase. There is no evidence for a loosely bound Ti-ion.

At and below the Curie-point variations of the structure-factors were observed which can be accounted for by a shift of the atomic positions together with anomalous variations of the thermal amplitudes.

A discussion of the Lorentz internal field is given in terms of Slater's theory.

## I. Einleitung.

### 1. Übersicht über die wichtigsten experimentellen Tatsachen.

BaTiO<sub>3</sub>-Kristalle sind seignettelektrisch. Die Kristallstruktur ist einfach im Vergleich zu den Strukturen der schon länger bekannten Seignettelektrika, Seignettesalz und KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Es besteht darum einige Hoffnung, zu einem quantitativen Verständnis der Seignettelektrizität von BaTiO<sub>3</sub> zu gelangen.

BaTiO<sub>3</sub> kristallisiert nach dem Perowskittyp<sup>1</sup>). Jedes Ti-Ion ist oktaedrisch von 6 O-Ionen umgeben. In den verbleibenden Zwischenräumen liegen die Ba-Ionen (Fig. 1). Dieses Gitter hat die Tendenz zur elektrischen Selbstpolarisation, was interessante dielektrische Anomalien und drei Phasenumwandlungen zur Folge hat. Betrachten wir das Verhalten des Kristalls bei sinkender Temperatur:

Im Gebiet  $T > 120^{\circ}$  C ist der Kristall kubisch und hat die Raumgruppensymmetrie  $O_h^1/Pm\bar{3}m$ . Die Dielektrizitätskonstante

steigt mit fallender Temperatur hyperbolisch an (Curie-Weiss-Gesetz)<sup>2) 3)</sup>. Die Unendlichkeitsstelle, die sich aus der Hyperbel ergeben würde, wird nicht ganz erreicht, indem vorher (bei 120° C) die erste Phasenumwandlung eintritt<sup>4)</sup>: Der Kristall polarisiert sich von selbst (spontan) in einer der 6 Kantenrichtungen der Elementarzelle. Die Doppelbrechungsänderung zeigt<sup>5)</sup>, dass die spontane Polarisation vom Wert Null auf einen endlichen Wert springt und dann stetig weiter ansteigt. Die direkte Bestimmung der spontanen Polarisation aus den dielektrischen Hysteresiskurven ergibt indes lediglich einen steilen Anstieg an Stelle des Sprunges, was den

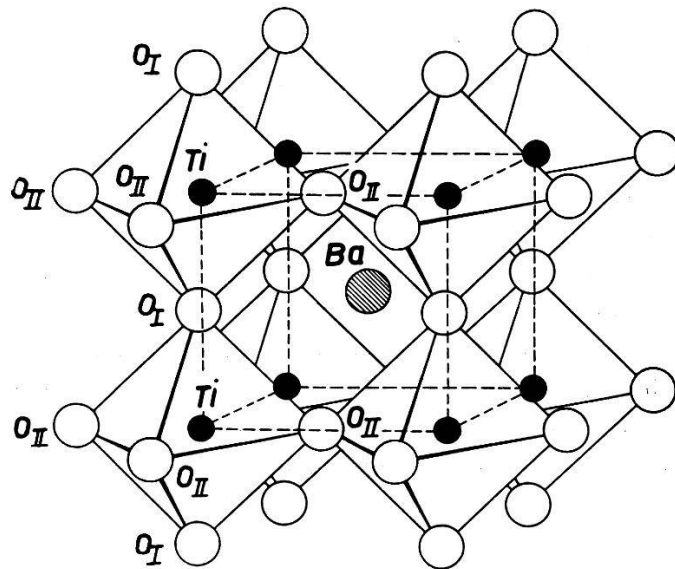


Fig. 1.

Anordnung der Ionen im BaTiO<sub>3</sub>-Kristall nach MEGAW<sup>1)</sup>.

Mängeln dieser Methode zuzuschreiben ist<sup>6) 7)</sup>. Die spontane Polarisation ist mit einer spontanen Deformation verknüpft: Das Gitter streckt sich in der Polarisationsrichtung (im folgenden als *c*- oder [001]-Richtung bezeichnet) und zieht sich senkrecht dazu (*a*-Richtungen [010] und [100]) zusammen. Der Kristall wird tetragonal<sup>8)</sup>. Die Deformation  $\Delta c$  ist proportional zum Quadrat der Polarisation und somit als eine Folge des quadratischen Piezoeffektes zu betrachten<sup>6)</sup>. Bei Zimmertemperatur beträgt das Achsenverhältnis  $c/a = 1,01$ . Die Raumgruppensymmetrie in der tetragonalen Phase ist  $C_{4v}^1/P4mm$ .

Die Umwandlung spiegelt sich auch in den Dielektrizitätskonstanten wider<sup>6)</sup>: Die hohe spontane Polarisation (bei Zimmertemperatur erreicht sie  $16 \cdot 10^{-6}$  Clb/cm<sup>2</sup>) bewirkt eine dielektrische Sättigung des Kristalls in der [001]-Richtung, wodurch die Dielektrizitätskonstante vom Spitzenwert  $\epsilon_{\max} \sim 10^4$  auf den 20. Teil hin-

unterspringt. In den Richtungen senkrecht zur Polarisierung ( $a$ -Richtungen) bleibt die Dielektrizitätskonstante über 3000. Die Tendenz zur Selbstpolarisierung in der  $a$ -Richtung bleibt erhalten, wie der neue Anstieg von  $\varepsilon_a$  mit sinkender Temperatur zeigt. Dies führt zu einer zweiten Phasenumwandlung in der Gegend von  $0^\circ \text{C}$ .

In einer der  $a$ -Richtungen tritt eine neue Komponente der spontanen Polarisierung auf, indem die spontane Polarisierung von der [001]-Richtung in die [011]- oder [101]-Richtung umspringt. Der Kristall nimmt dadurch rhombische Symmetrie an<sup>5)</sup>. Die Sättigungserscheinungen bewirken wieder eine entsprechende Änderung des Tensors der Dielektrizitätskonstanten. In der zweiten  $a$ -Richtung (die noch keine Komponente der spontanen Polarisierung enthält) bleibt die Neigung zur Selbstpolarisierung wieder bestehen, was bei  $-70^\circ \text{C}$  zu einer dritten Phasenumwandlung führt:

Die spontane Polarisierung springt in die [111]-Richtung um. Der Kristall wird trigonal.

Die spontane Deformation entspricht in allen Phasen einer Streckung in der Polarisierungsrichtung<sup>5)</sup>. Alle drei Umwandlungspunkte liegen bei steigender Temperatur höher als bei sinkender Temperatur. Diese thermische Hysterese ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung und beträgt etwa  $2^\circ \text{C}$  bei der  $120^\circ$ -Umwandlung,  $12^\circ \text{C}$  und  $17^\circ \text{C}$  bei den tieferen Umwandlungen. Durch hydrostatischen Druck<sup>9)</sup>, durch elektrische Felder<sup>7)</sup> und durch Einlagerung von Sr-Ionen an Stelle der Ba-Ionen<sup>10)</sup> können die Umwandlungspunkte verschoben werden.

Die spontane Polarisierung hat in den drei polarisierten Phasen mehrere Einstellmöglichkeiten. Der Makrokristall ist infolgedessen im allgemeinen verzwilligt: Er besteht aus einem Gefüge von Domänen („Weiss'schen Bezirken“) mit verschiedener Polarisierungsrichtung<sup>11) 12) 13) 14) 15) 5)</sup>. Alle drei Phasenumwandlungen sind bei steigender Temperatur mit einer positiven Anomalie der spezifischen Wärme verknüpft<sup>15) 16)</sup>.

## 2. Die Theorien der Umwandlungen in den $\text{BaTiO}_3$ -Kristallen.

### a) *Phänomenologische Theorie.*

Eine phänomenologische Theorie, welche die drei Phasenumwandlungen befriedigend erklärt und beschreibt, wurde von DEVONSHIRE entwickelt<sup>17)</sup>. In Anlehnung an die Müller'sche Theorie des Seignettesalzes fasst DEVONSHIRE die Symmetrieänderungen als piezoelektrische Deformationen auf. Eine Umwandlung von einer Phase in die andere tritt dann ein, wenn die Gleichgewichtswerte



der Freien Energien der beiden Phasen gleich gross sind. Die Theorie gilt für den einheitlich polarisierten Kristall, für einen einzelnen Weiss'schen Bezirk. Die drei Umwandlungen sind nach DEVONSHIRE thermodynamische Umwandlungen erster Art. In kompliziert verzwilligtem Material treten Spannungen auf, welche die Umwandlungen unscharf machen.

### b) Molekulare Theorien.

Die bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Neigung des BaTiO<sub>3</sub>-Gitters zur Selbstpolarisation dem *gleichzeitigen* Auftreten von drei Umständen zuzuschreiben ist:

1. Die Elektronenpolarisierbarkeit der O-Ionen in Ti-O-Verbindungen ist ausserordentlich hoch<sup>18</sup>).

2. Die Geometrie des Gitters verursacht ein inneres Feld, welches z. B. bei einer Polarisation in der [001]-Richtung (in Fig. 1 vertikal) am Orte der O<sub>I</sub>-Ionen und der Ti-Ionen aussergewöhnlich hohe Werte in der Polarisationsrichtung annimmt<sup>19)20)21</sup>). Denkt man sich in einem kleinen Volumelement eine schwache Polarisation erzeugt, z. B. infolge der Deformation durch die elastischen Wellen der Gitterschwingungen, so wirkt diese durch ein hohes inneres Feld auf die O<sub>I</sub>- und die Ti-Ionen zurück. Die Polarisation verstärkt sich also selbst. Wenn die Polarisierbarkeiten gewisse kritische Werte erreichen, dann tritt Selbstpolarisation ein.

3. Es sind temperaturabhängige Polarisierbarkeiten vorhanden. Drei Möglichkeiten sind bis jetzt diskutiert worden:

a) Die Zunahme der Volumpolarisierbarkeit mit sinkender Temperatur infolge der Schrumpfung des Gitters könnte die Selbstpolarisation erklären<sup>22</sup>). Diese Deutung steht aber damit im Widerspruch, dass eine künstliche Verkleinerung der Gitterkonstanten durch hydrostatischen Druck<sup>9</sup>) oder durch Einlagerung von Sr-Ionen an Stelle von Ba<sup>10</sup>) die Umwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase zu tieferer Temperatur verschiebt, und dass die Selbstpolarisation in Richtung der (kürzeren) *a*-Achse erst bei tieferer Temperatur erfolgt (0<sup>0</sup>-Umwandlung).

b) MASON und MATTHIAS<sup>23</sup>) nahmen an, dass die potentielle Energie des Ti-Ions im Oktaeder 6 Minima habe, die vom Zentrum aus um die Strecke  $\delta$  gegen die O-Ionen verschoben sind. Das Ti-Ion würde sich dann im wesentlichen wie ein permanenter Dipol vom Moment  $4e\delta$  mit 6 Einstellmöglichkeiten verhalten. Durch ganz allgemeine Betrachtungen lässt sich aber zeigen, dass eine solche Theorie den Experimenten widerspricht<sup>21)24</sup>).

c) Zu einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit führt auch das Modell des anharmonischen Oszillators, welches DEVONSHIRE<sup>17)</sup>, VON ARX<sup>19)</sup>, ANDERSON<sup>25)</sup> und SLATER<sup>21)</sup> unabhängig voneinander durchgerechnet haben: Das Ti-Ion schwingt in einem Potential  $V(r) = B r^2 + C r^4$ , wobei  $r$  den Abstand vom Oktaederzentrum bedeutet. Die einzelnen Oszillatoren sind nur durch das Lorentz'sche innere Feld gekoppelt und werden im übrigen als unabhängig betrachtet. Das Modell erklärt zwanglos das dielektrische Verhalten in der kubischen Phase. Es versagt aber bei der Beschreibung des Anstieges der spontanen Polarisation, indem es (wie die Langevin'sche Theorie) einen kontinuierlichen Anstieg  $P(T) = \text{Const.} \sqrt{T - \Theta}$  voraussagt, während die Experimente eine sprunghafte Änderung ergeben.

Die Möglichkeiten a) und b) lassen sich mit Sicherheit ausschliessen. Das Modell des anharmonischen Oszillators muss noch verbessert werden:

$\alpha$ ) Das Potential  $V(r)$  ist abhängig von der Deformation des Kristalls und somit auch von der Polarisation.

$\beta$ ) Die einzelnen Oszillatoren dürfen nicht als unabhängig angenommen werden. Sie sind nach der Born'schen Methode der Gitterdynamik zu behandeln.

Eine solche verbesserte Theorie liegt noch nicht vor.

### 3. Das Ziel der vorliegenden Arbeit.

In den molekularen Theorien spielen die thermischen Schwingungen der Ionen und deren Verschiebung im polarisierten Kristall eine wesentliche Rolle. Weder über die optischen noch über die akustischen Zweige der Gitterschwingungen liegen aber experimentelle Arbeiten vor. Über die Verschiebungen der Ionen gibt es nur rohe Abschätzungen, die sich zum Teil widersprechen: DANIELSON, MATTHIAS und RICHARDSON<sup>26)</sup> geben auf Grund von Weissenberg-aufnahmen für die Verschiebung des Ti-Ions aus der Oktaedermitte bei Zimmertemperatur 0,16 Å an. DANIELSON und RUNDLE<sup>27)</sup> schätzen später, dass diese Verschiebung kleiner sei als 0,1 Å. KAY, WELLARD und VOUSDEN<sup>28)</sup> entnehmen hingegen ihren Röntgen-aufnahmen, dass sich die Ti-Ionen und die O<sub>I</sub>-Ionen (siehe Fig. 1) gegeneinander verschieben. Als obere Grenze für diese Verschiebungen geben sie an: O<sub>I</sub>:  $z < 0,13$  Å, Ti:  $z < 0,05$  Å. Die genaue Kenntnis dieser Verschiebungen ist aber von Interesse, da man daraus auf die Ladungen der Ionen<sup>21)</sup> und damit auf die Art der chemischen Bindung schliessen kann.

Um auf experimentellem Wege etwas über die thermischen Schwingungen und über die Lage der Ionen zu erfahren, haben wir die Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens für die Interferenzen (001) bis (0010) und (010) bis (080) im Temperaturgebiet von 15° C bis 300° C gemessen. Dabei wurden auch Anomalien in der Extinktion festgestellt, welche über die Mosaikstruktur Aufschlüsse geben.

## II. Experimenteller Teil.

### 1. Die Kristalle.

Für die Messung des integralen Reflexionsvermögens eignen sich nur unverzwilligte, spannungsfreie Einkristalle. Dünne, klare, fast farblose Kristallplättchen, die nach unserer Methode<sup>15)</sup> aus einer Schmelze gezüchtet wurden, standen zur Verfügung. Die Betrachtung im Polarisationsmikroskop zeigt, dass die tetragonale Achse einheitlich senkrecht zur Plattenebene steht. Diese Prüfung genügt aber nicht: Die Untersuchung der Reflexionskurven ergab, dass scheinbar unverzwilligte Plättchen oft aus einzelnen Kristalliten bestehen, die bis um 1° gegeneinander verdreht sind. Die Änderungen der Mosaikstruktur, die während der Umwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase (und umgekehrt) stattfinden, können an solchen Kristallindividuen nicht quantitativ erfasst werden, da sie nicht reproduzierbar sind. Von etwa 10 optisch einwandfrei befundenen Kristallen eigneten sich zwei zum quantitativen Studium der Mosaikstruktur. Die Kristalle stammen aus verschiedenen Zuchten und unterscheiden sich in ihrer Reinheit. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Daten.

Tabelle 1.

Krist. Nr.	Fläche mm <sup>2</sup>	Dicke $\mu$	Widerstand zwischen aufgedampften Ag-Elektroden bei 120° C	Umwandlungspunkte		Thermische Hysteresis ° C
				Temp. steigend $\pm 0,05^\circ$ C	Temp. fallend $\pm 0,05^\circ$ C	
1	4	150	$10^7 \Omega$	117,80	116,55	1,25
2	3	77	$>10^9 \Omega$	121,75	119,78	1,97

Eine Bearbeitung der Kristalle ist ausgeschlossen, da die geringste mechanische Beanspruchung zur Zwillingsbildung führen kann<sup>15)</sup>. Kristall Nr. 1 zersprang im Laufe der Untersuchungen, bevor ein vollständiger Satz von Messungen durchgeführt war. Alle aufgeführ-

ten Messungen, die sich auf die Mosaikstruktur beziehen, sind am Kristall 2 durchgeführt worden, sofern nichts anderes vermerkt ist. Die übrigen Kristalle zeigten im wesentlichen dieselben charakteristischen Erscheinungen. Die Interferenzen, die unempfindlich sind gegen Änderungen der Mosaikstruktur, verhalten sich bei allen Kristallen quantitativ gleich.

## 2. Das Spektrometer.

Das von NÉMET<sup>29)</sup> entwickelte Ionisationsspektrometer eignet sich vorzüglich zur Messung von Änderungen des integralen Reflexionsvermögens. Es wurde für unsere Zwecke umgebaut. Die grundsätzliche Anordnung und Schaltung ist in Fig. 2 dargestellt: Die gefilterte  $\text{Mo}_K$ -Strahlung passiert das Spaltsystem  $SS$ . Ein Teil des Primärstrahls wird durch den feststehenden Kalkspatkristall

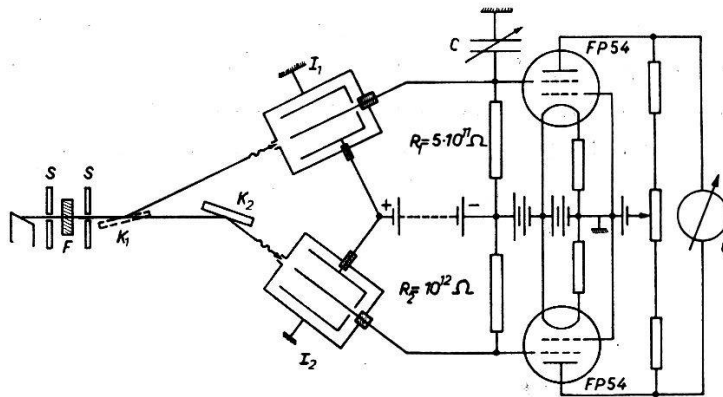


Fig. 2.

Grundsätzliche Anordnung und Schaltung des Ionisationsspektrometers.

$K_1$  in die Ionisationskammer  $I_1$  abgezweigt. Der andere Teil fällt auf den zu untersuchenden Kristall  $K_2$ , der mit konstanter Winkelgeschwindigkeit oszilliert. Der Oszillationswinkel ist kontinuierlich variierbar. Der von  $K_2$  reflektierte Strahl fällt in die Ionisationskammer  $I_2$ . Die Ionisation ist hier im Zeitmittel proportional zum integralen Reflexionsvermögen und unabhängig von der Oszillationsfrequenz. Die Elektrometerröhren sind ausgesuchte Exemplare FP 54 mit möglichst gleichen Eigenschaften. Sie bilden die Zweige einer Brückenschaltung und sind zusammen mit den Gitterableitwiderständen in evakuierten Behältern an die Ionisationskammern angebaut. Die Verstimmung der Brücke wird durch ein Galvanometer von besonders guter Nullpunktskonstanz angezeigt. Der Ausschlag ist genau proportional zur Änderung der Ionisation in einer der beiden Kammern, wie mit geeichten Filtern nachgeprüft

wurde. Die Zeitkonstanten der beiden Elektrometer werden durch die veränderliche Kapazität  $C$  einander angeglichen. Der Wert von 20 sec ist gross gegenüber der Oszillationszeit des Kristalls  $K_2$ . Schwankungen der Primärintensität und der Stromquellen wirken sich nicht aus, wenn die Brücke im Gleichgewicht ist. Der Nullpunkt erweist sich nach einer Anlaufzeit von einigen Stunden als vollkommen stabil. Änderungen des integralen Reflexionsvermögens von 0,5% können selbst bei schwachen Reflexen noch festgestellt werden. Als Strahlungsquelle dient eine abgeschmolzene Strukturröhre mit Mo-Antikathode. Sie wird mit konstanter, geglätteter Gleichspannung betrieben. Die Heizung ist stabilisiert. Schwankungen der Hochspannung werden von Hand nachreguliert.

### 3. Der Kristallträger.

Der Kristallträger soll folgenden Forderungen genügen:

1. Die Interferenzen  $(00l)$  (symmetrische Reflexion an der Ebene der Platte) und die Interferenzen  $(0k0)$  und  $(h00)^*$  (symmetrische Reflexion durch die Kristallplatte hindurch) müssen erzeugt werden können, ohne dass Teile des Primärstrahls oder des abgebeugten Strahls auf den Kristallträger fallen.

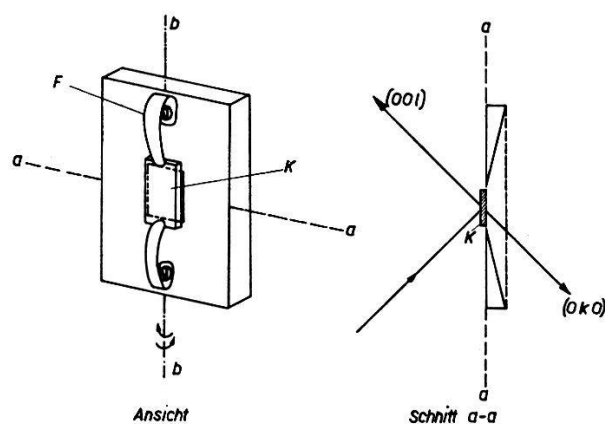


Fig. 3.

Konstruktion des Kristallträgers.

2. Die Temperatur des Kristalls muss genau gemessen werden können.

3. Der Kristall darf mechanisch nicht geklemmt werden, er soll sich frei ausdehnen können.

4. Es sollen elektrische Felder angelegt werden können.

\*)  $(0k0)$  und  $(h00)$  sind völlig gleichberechtigt, so dass wir im folgenden nur noch von  $(0k0)$  sprechen.



Die in Fig. 3 dargestellte Konstruktion erfüllt diese Forderungen weitgehend. Der Kristall  $K$  ist ein wenig grösser als das rechteckige Fenster des Kristallträgers aus Messing. Die versilberten Broncefedern  $F$ , die auch als Spannungszuführungen dienen, halten den Kristall durch leichten Druck fest. Die Auflagepunkte sind so gewählt, dass keine Biegemomente auftreten, welche zur Zwillingbildung führen könnten<sup>15)</sup>. Das Thermoelement ist unmittelbar neben dem Kristall in eine Bohrung des Kristallträgers eingelötet. Die ganze Einrichtung befindet sich in einem dickwandigen kupfernen Hohlzylinder mit schlitzförmigen Al-Fenstern, der aussen eine Heizwicklung trägt. Die Thermospannung wird mit einem Kompensationsapparat gemessen.

Der Querschnitt des Primärstrahls wird so gewählt, dass er ganz vom Kristall aufgefangen wird. Vor der Ionisationskammer  $I_2$  ist ein System von gekreuzten Spalten angebracht, welches so justiert wird, dass nur die zu untersuchende Interferenz in die Kammer gelangt.

#### 4. Die Justierung.

Am Umwandlungspunkt tritt eine sprunghafte Änderung der Gitterkonstanten auf<sup>8)5)</sup>. Der Oszillationsbereich des Kristalls wird daher zum voraus so eingestellt, dass auch nach der Umwandlung die Reflexionslage innerhalb des Oszillationswinkels liegt. Die Verschiebung der Reflexionslage fälscht dann die Messung nicht, da der Kristall mit konstanter Winkelgeschwindigkeit oszilliert. Die Ionisationskammer  $I_2$  wird so justiert, dass sie auch die verschobene Interferenz empfangen kann.

Der Oszillationsbereich wird durch Aufnahme der Reflexionskurve festgelegt: Der Kristall wird durch die Reflexionslage gedreht, und in jeder Winkelstellung wird die Intensität des reflektierten Strahls gemessen. Die „Breite“ der Reflexionskurven zeigt, dass die Mosaikblöcke bei Zimmertemperatur nicht mehr als 2' gegeneinander verdreht sind.

#### 5. Die Anomalie der Reflexionskurven.

Nähert man sich dem Umwandlungspunkt, so verbreitert sich die Reflexionskurve zuerst langsam, dann immer schneller. In einem kleinen Temperaturintervall, das je nach Kristallindividuum 0,1° bis 1° C breit ist, beträgt die Breite der Reflexionskurve etwa 35', dann sinkt sie fast plötzlich wieder auf den ursprünglichen Wert. Figur 4 zeigt eine Folge von Reflexionskurven, die bei stei-

gender Temperatur aufgenommen wurden. Die bei einer festen Kristallstellung reflektierte Intensität schwankt am Umwandlungspunkte bei konstant gehaltener Temperatur auf und ab, als ob sich der Kristall in heftiger Wellenbewegung befände. Die reflektierten

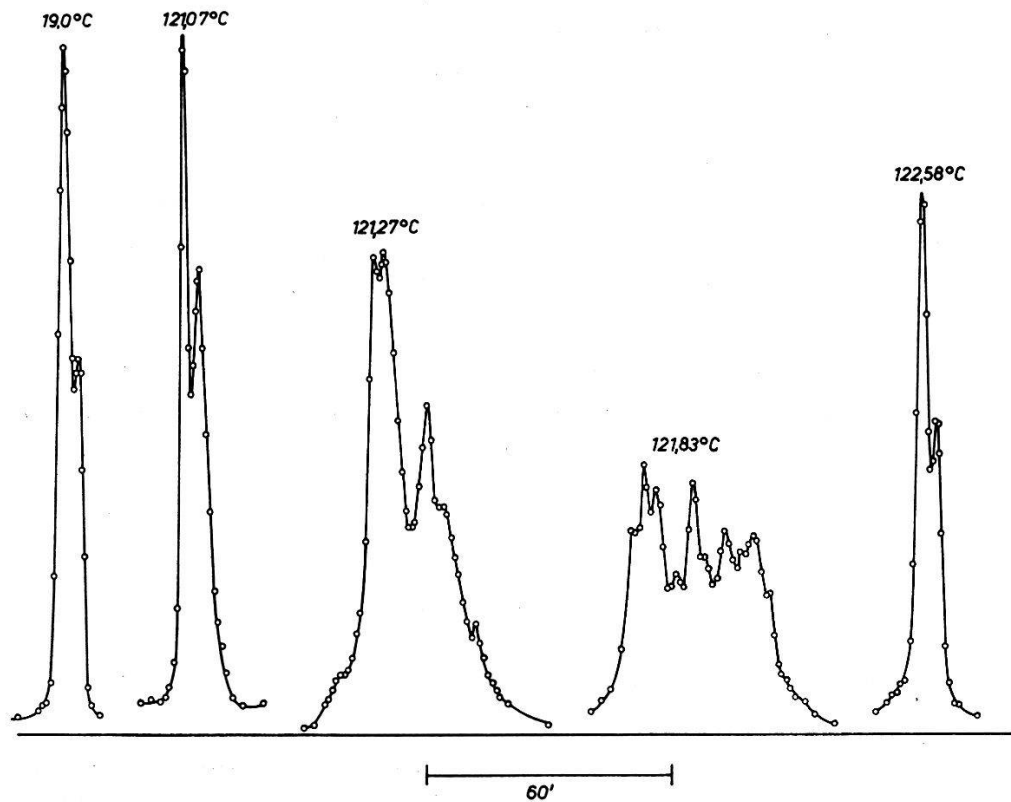


Fig. 4.

Reflexionskurven (002) aufgenommen bei steigender Temperatur. Divergenz des Primärbündels 5'. (Die Abstände zwischen den einzelnen Kurven sind willkürlich; Strahlung:  $K_{\alpha}$ -Dublett von Mo.)

Spektrallinien sind unscharf und verdoppelt (Fig. 5). Es tritt noch eine zweite Gitterkonstante auf. Der Kristall pendelt bereichsweise zwischen der polarisierten und der unpolarisierten Phase hin und

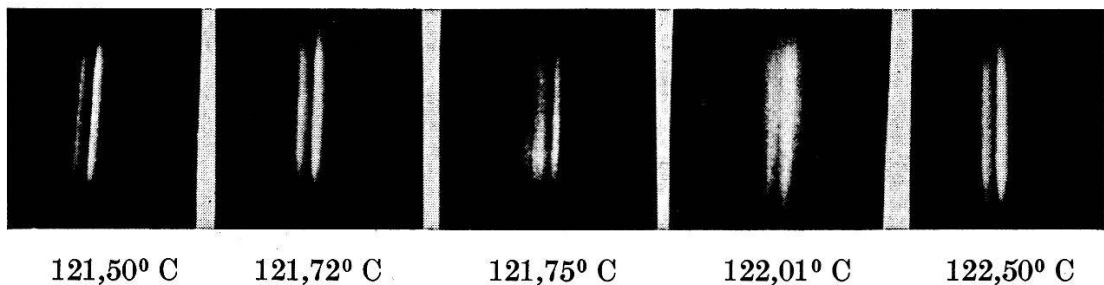


Fig. 5.

$K_{\alpha}$ -Dublett vom oszillierenden Kristall in der Ordnung (004) reflektiert. Aufgenommen bei steigender Temperatur.



her. Die Verbreiterung der Reflexionskurven ist aber bei den niedrigen Ordnungen viel grösser, als den Schwankungen der Gitterkonstanten entsprechen würde. Das bedeutet, dass sich der Kristall vorübergehend in gegeneinander verdrehte Bereiche aufspaltet (Zwillingsbildung).

## 6. Die Messung der Änderung des integralen Reflexionsvermögens mit der Temperatur.

Zu Beginn der Messung wird die Intensität, die in die Kompensationskammer fällt, durch einen Querspalt so eingestellt, dass die Brückenschaltung im Gleichgewicht ist (Galvanometer stromlos). Dann muss festgestellt werden, welcher prozentualen Änderung des integralen Reflexionsvermögens eine bestimmte Abweichung des Galvanometers von der Ruhelage entspricht. Bei den stärksten Interferenzen kann diese Eichung mit Al-Filtern bekannter Absorption erfolgen. Bei den schwächeren Reflexen muss die störende Strahlung berücksichtigt werden, die neben der Bragg'schen Interferenz in die Messkammer fällt:

1. Die temperaturunabhängige inkohärente Streustrahlung;
2. die diffuse thermische Streustrahlung;
3. reflektierte Strahlung aus dem kontinuierlichen Spektrum.

Der Anteil 1 an der Ionisation kann mit genügender Genauigkeit bestimmt werden, indem die Ionisationskammer so verschoben wird, dass der Interferenzstrahl gerade nicht mehr hineingelangt. Der Anteil 2 ist in der Nähe der Reflexionslage am grössten und kann daher nicht eliminiert werden. Der Fehler fällt aber nicht ins Gewicht, da die thermische Streustrahlung sehr schwach ist gegenüber der Bragg'schen Reflexion. Die Fehlerquelle 3 kann weitgehend eliminiert werden, indem die Betriebsspannung der Röntgenröhre unter der doppelten Anregungsspannung der Mo-K-Serie gehalten wird.

Kleine Änderungen des integralen Reflexionsvermögens werden aus der Abweichung des Galvanometers von der Nullage bestimmt. Bei grossen Änderungen wird die Brücke durch bekannte Al-Filter wieder annähernd ins Gleichgewicht gebracht. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auch die Störstrahlung durch die Filter geschwächt wird.

Es wird bei sehr langsam laufender Temperatur gemessen. Eine Korrektur infolge der endlichen Anzeigezeit des Elektrometers ist dann nicht anzubringen. In der Nähe des Umwandlungspunktes beträgt die zeitliche Temperaturänderung weniger als  $1^{\circ}\text{C}$  pro Stunde.

### 7. Die Messergebnisse.

Die Figuren 6, 7 und 8 zeigen die gemessene Abhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens von der Temperatur. Der Wert bei Zimmertemperatur ist für alle Interferenzen willkürlich gleich

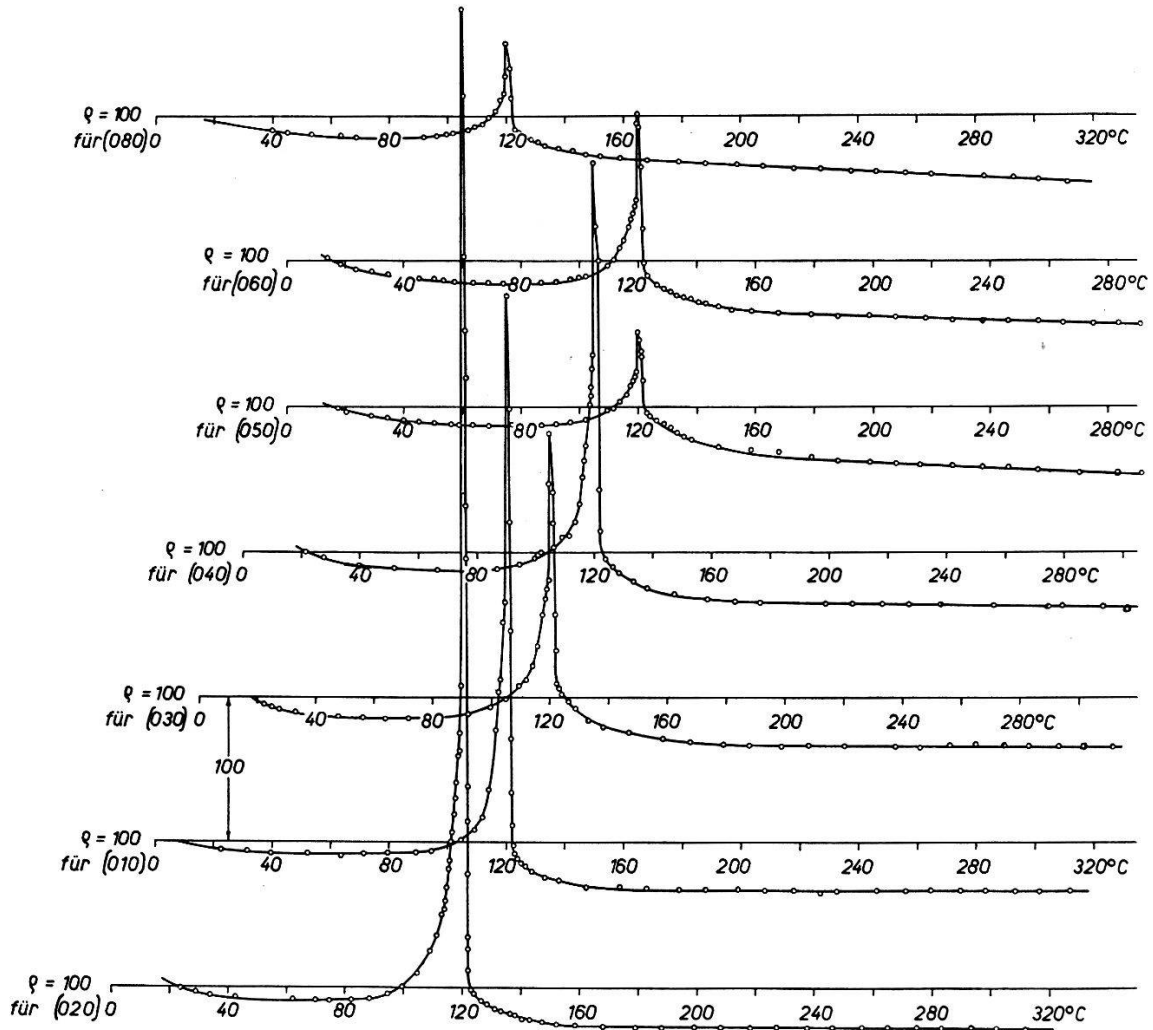


Fig. 6.

Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens für die Interferenzen  $(0k0)$ . Der Wert bei Zimmertemperatur ist willkürlich gleich 100 gesetzt. Der Abstand zweier Abszissen entspricht  $\Delta\varrho = 100$ .

100 gesetzt. In Fig. 6 und Fig. 7 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Messung bei sinkender Temperatur eingezeichnet. Sie unterscheidet sich von der Messung bei steigender Temperatur im wesentlichen nur dadurch, dass die Anomalie am Umwandlungspunkt infolge der thermischen Hysterese verschoben ist (Tab. 1).

Die auffallendsten Anomalien sind folgende:

a) Alle Interferenzen mit Ausnahme der hohen Ordnungen (00*l*) zeigen ein scharfes Maximum des integralen Reflexionsvermögens. Die Spitze fällt zusammen mit dem plötzlichen Abfall der Dielektrizitätskonstanten<sup>7)</sup> und dem sprunghaften Anstieg der spontanen Polarisation. Die entsprechende Temperatur wird im folgenden als Umwandlungspunkt bezeichnet.

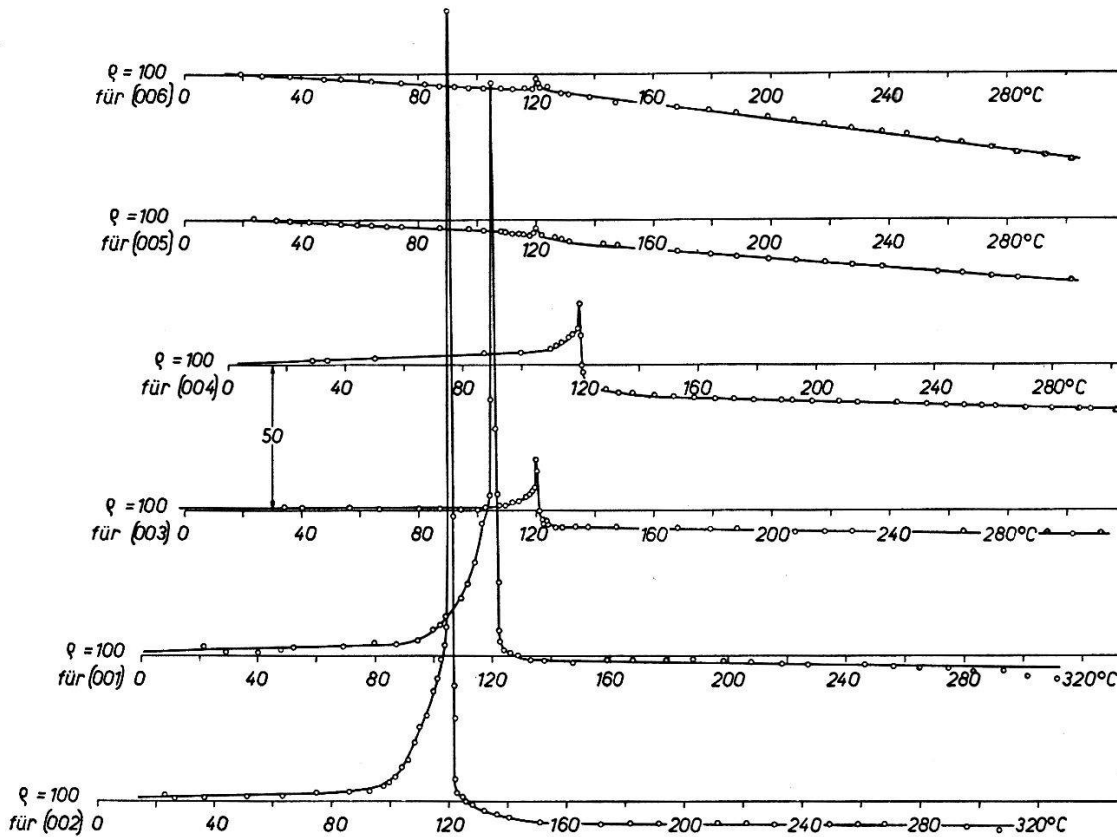


Fig. 7.

Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens für die Interferenzen (001) bis (006). Der Wert bei Zimmertemperatur ist willkürlich gleich 100 gesetzt.

Der Abstand zweier Abszissen entspricht  $\Delta\varrho = 50$ .

b) Die hohen Ordnungen (00*l*) zeigen mit Ausnahme von (007) am Umwandlungspunkt eine plötzliche Änderung des integralen Reflexionsvermögens.

c) Die ungeraden hohen Ordnungen (00*l*) zeigen etwa  $10^{\circ}$  C unterhalb des Sprungpunktes eine weitere Anomalie in Form eines gerundeten Buckels.

Die Anomalien a) und b) zeigen thermische Hysterese (vgl. Fig. 14). Beim Erwärmen des Kristalls machen sich ferner Nachwirkungen der Umwandlung bei den niedrigsten Ordnungen bemerkbar, indem in der kubischen Phase die Kurven für steigende

Temperatur etwas über denjenigen für sinkende Temperatur liegen. Erst etwa  $100^\circ$  über dem Umwandlungspunkt fallen sie innerhalb der Messgenauigkeit zusammen.

Um zu untersuchen, ob die plötzliche Änderung des integralen Reflexionsvermögens der hohen Ordnungen  $(00l)$  den Charakter einer Diskontinuität habe, wurde im Temperaturgebiet der Umwandlung mit extrem langsam laufender Temperatur (bis  $0,3^\circ$  C pro Stunde) gemessen. Fig. 8a zeigt das Ergebnis für die Interferenz

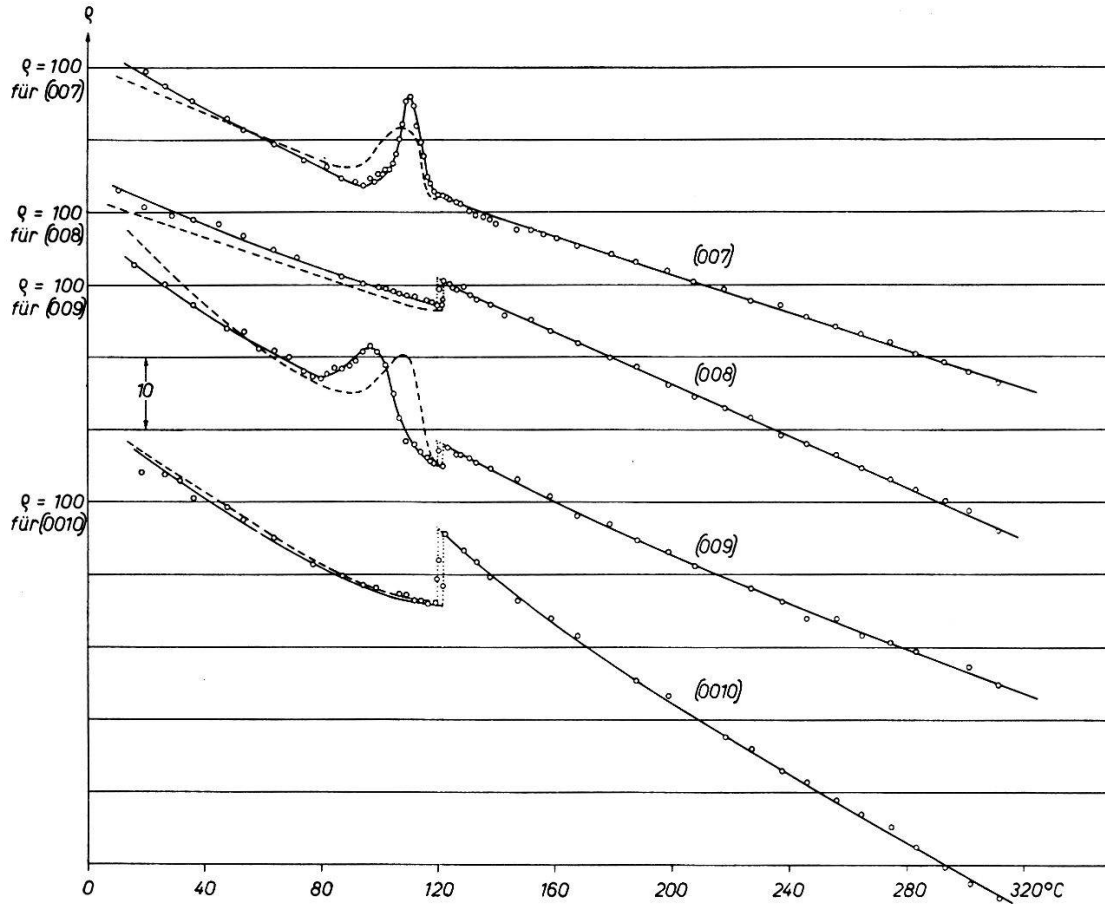


Fig. 8.

Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens für die Interferenzen  $(007)$  bis  $(0010)$ . Der Wert bei Zimmertemperatur ist willkürlich gleich 100 gesetzt. Der Abstand zweier Abszissen entspricht  $\Delta\varrho = 10$ . Die gestrichelte Kurve entspricht den Gitteränderungen nach Fig. 17 und Fig. 18.

$(008)$ : Die Änderung ist nicht diskontinuierlich, sondern nur auf ein kleines Temperaturgebiet zusammengedrängt. Die Spitzen des integralen Reflexionsvermögens sind noch andeutungsweise vorhanden. Auf die Spitzen folgt ein Minimum, das bei sinkender Temperatur sehr scharf und tief ist.

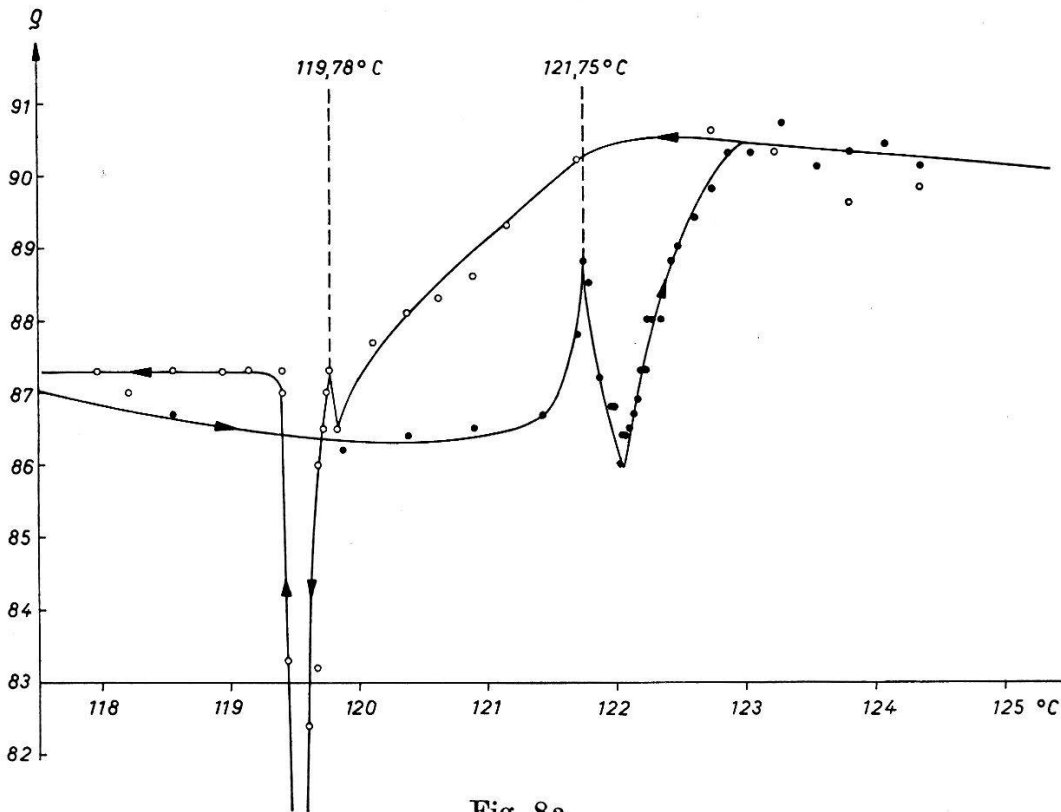


Fig. 8a.

Verlauf des integralen Reflexionsvermögens für die Ordnung (008) im Temperaturgebiet der Umwandlung. (Die Spitze des Minimums liegt bei sinkender Temperatur bei  $\rho \cong 68$ .) Der Wert bei Zimmertemperatur ist willkürlich gleich 100 gesetzt.

• steigende Temperatur      ◦ sinkende Temperatur

### III. Die Auswertung der Messungen.

Die spitzenförmige Anomalie des integralen Reflexionsvermögens ist bei den niedrigen Ordnungen sehr hoch. Mit steigender Ordnungszahl nimmt sie ab (Fig. 6, 7). Es kann sich deshalb nur um eine *mit laufender Temperatur* (nicht zeitlich!) vorübergehende *Extinktionsänderung* handeln. Die Interferenzen (00 $l$ ) werden von dieser weniger beeinflusst als die Interferenzen (0 $k$ 0). Bei den hohen Ordnungen (00 $l$ ) macht sich deshalb die Extinktionsanomalie fast nicht mehr bemerkbar (Fig. 8). Die Änderungen im integralen Reflexionsvermögen sind also hier vor allem durch *Änderungen des Strukturfaktors*\*) zu erklären. Diese sind nicht gross, so dass sie bei den niedrigen Ordnungen (00 $l$ ) und bei allen untersuchten Ordnungen (0 $k$ 0) gegenüber den Extinktionseffekten vernachlässigt werden können.

Es ist also möglich, die Änderung der Extinktion und die Änderungen des Strukturfaktors getrennt zu diskutieren.

\*) Unter dem Strukturfaktor verstehen wir im folgenden den für die thermische Bewegung korrigierten Strukturfaktor.

### 1. Die Anomalie der Extinktion.

Die Anomalie der Extinktion am Umwandlungspunkt sei charakterisiert durch das Verhältnis des Spitzenwertes des integralen Reflexionsvermögens  $Q$  zum ungestörten Wert, der sich am besten von der kubischen Phase her für die Umwandlungstemperatur extrapolieren lässt. Dieses Verhältnis soll ausführlich diskutiert werden:

Wir nehmen zuerst an, dass sich die  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle verhalten wie *reale Mosaikkristalle*. Bei symmetrischer Reflexion an der Oberfläche einer unendlich dicken Platte gilt dann:<sup>30)</sup>

$$Q = \frac{Q \cdot Th(pq)/pq}{2(\mu + g \cdot Q \cdot Th(pq)/pq)} \quad (1)$$

wobei

$$Q = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \lambda^3 \cdot N^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2 \sin 2\Theta} |F|^2 \quad (2)$$

$p$  = Anzahl der Netzebenen, die ungestört aufeinanderfolgen.

$g$  = Reflexionsvermögen einer solchen Netzebene.

Führt man die Dicke  $d$  der ungestörten Schicht, d. h. der Mosaikblöcke ein, so wird:

$$p^2 q^2 = \frac{2 Q d^2 \cotg \Theta}{\lambda} \quad (3)$$

Es bedeuten:

$N$  = Anzahl der Elementarzellen pro  $\text{cm}^3$

$\Theta$  = Bragg'scher Winkel.

$|F|^2$  = Strukturfaktor (korrigiert für thermische Bewegung).

$\mu$  = Linearer Absorptionskoeffizient des Kristalls.

$g$  = Darwin'scher Sekundärestinktionsfaktor.

$\lambda$  = Wellenlänge der einfallenden Strahlung.

Hat die Platte eine endliche Dicke  $t$ , so ist zu (1) noch ein Korrekturfaktor  $\alpha$  hinzuzufügen:

$$\alpha = \left\{ 1 - e^{-\frac{2t}{\sin \Theta} (\mu + g Q Th(pq)/pq)} \right\} \quad (4)$$

Der Faktor  $Th(pq)/pq$  trägt der Tatsache Rechnung, dass nicht das ganze Volumen der Mosaikblöcke am Beugungsvorgang teilnimmt (primäre Extinktion). Der Darwin'sche  $g$ -Faktor berücksichtigt, dass der Primärstrahl an Orte der tiefer liegenden Mosaikblöcke durch Reflexion an parallel darüberliegenden Blöcken an Intensität eingebüsst hat (sekundäre Extinktion).  $g$  hängt darum eng zusammen mit dem gegenseitigen Verdrehungswinkel  $\sigma$  der



Mosaikblöcke. Für eine Gauss'sche Winkelverteilung um eine Vorzugslage gilt nach OTT<sup>31</sup>):

$$\sqrt{\sigma^2} = \frac{1}{2g\sqrt{\pi}} \quad (5)$$

$g$  ist unabhängig von der Wellenlänge und von der Ordnungszahl.

Bei symmetrischer Reflexion durch eine Kristallplatte der Dicke  $t$  hindurch gilt an Stelle von (1):

$$\varrho = Q \cdot \frac{Th(pq)}{pq} \cdot \frac{t}{\cos \Theta} \cdot e^{-\frac{t}{\cos \Theta} (\mu + gQ Th(pq)/pq)} \quad (6)$$

Es soll nun versucht werden, die vorübergehende Änderung von  $\varrho$  durch Änderungen von  $g$  und  $p$  zu erklären.

1. *Ansatz*: Nur die sekundäre Extinktion, d. h. der  $g$ -Faktor ändere.

Dieser Ansatz ist der nächstliegende, denn die Verbreiterung der Reflexionskurve weist darauf hin, dass die Verdrehung der Mosaikblöcke gegeneinander am Umwandlungspunkte vorübergehend zunimmt. Nach (5) nimmt dann  $g$  ab, und  $\varrho$  nimmt nach (1) und (6) zu.

Sei  $\varrho_1$  der Spitzenwert des integralen Reflexionsvermögens und  $\varrho_2$  der ungestörte Wert\*). Für die *Interferenzen* ( $0k0$ ) gilt dann nach (6):

$$\ln \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = (g_2 - g_1) \cdot Q \cdot \frac{Th(pq)}{pq} \cdot \frac{t}{\cos \Theta}$$

woraus folgt

$$(g_2 - g_1) = \frac{\cos \Theta}{Q \cdot Th(pq)/pq} \cdot \ln \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \quad (7)$$

$(g_2 - g_1)$  kann bestimmt werden:  $\varrho_1/\varrho_2$  wird den Messungen (Fig. 6) entnommen.  $Q$  lässt sich nach (2) mit genügender Genauigkeit berechnen, indem die bekannten Atomlagen der kubischen Phase<sup>1)</sup> in den Strukturfaktor eingesetzt werden. Die Korrektur für die thermische Bewegung wird aus der Temperaturabhängigkeit der hohen Ordnungen ( $00l$ ) berechnet (siehe S. 201). Benützt man nun die Beziehung (3), so lässt sich  $(g_2 - g_1) = \Delta g$  als Funktion der Dicke  $d$  der Mosaikblöcke auftragen. Da  $g$  unabhängig von der Ordnung  $k$  ist, so schneiden sich die Kurven für die verschiedenen Ordnungen in einem Punkte, wenn der Ansatz 1 genügt. Fig. 9 zeigt, dass dies nicht der Fall ist.

\*) Sinngemäß verwenden wir die Indizes 1 und 2 auch für  $g$  und später für  $p$ .



Daraus darf aber noch nicht geschlossen werden, dass der Ansatz 1 auch bei den Interferenzen  $(00l)$  versagt. Die Extinktion braucht nicht isotrop zu sein, obwohl die Elementarzelle kubisch ist. Der plattenförmige Habitus des Kristalls weist schon darauf hin, dass die Mosaikblöcke nicht würfelig sein können. Der Ansatz 1 soll darum auch an den Reflexionen  $(00l)$  nach demselben Verfahren geprüft werden. Nach (1) gilt:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\mu + g_2 Q Th(pq) / pq}{\mu + g_1 Q Th(pq) / pq} \quad (8)$$

Die Korrektur für endliche Plattendicke kann vernachlässigt werden.  $g_1$  lässt sich nach (5) aus der Breite der Reflexionskurve abschätzen. Die mittlere Verdrehung  $\sigma$  der Mosaikblöcke ist am Umwandlungspunkt am grössten (Fig. 4) und beträgt hier etwa  $20'$ ,

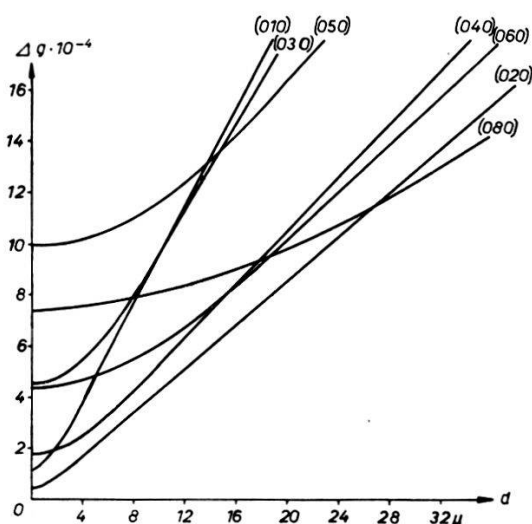


Fig. 9.

$(g_2 - g_1)$  als Funktion von  $d$ , ber. nach (7).

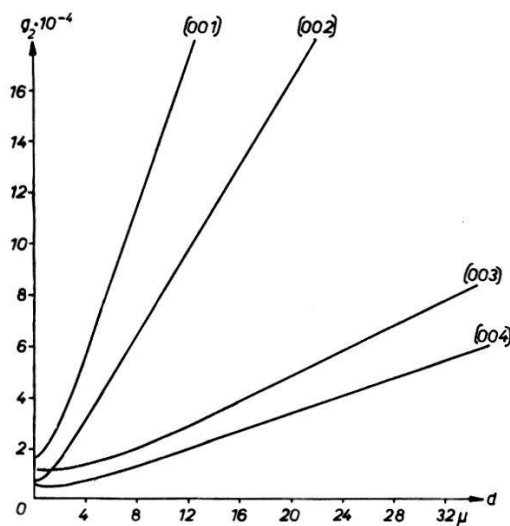


Fig. 10.

$g_2(d)$  berechnet nach (9).

was einem  $g$ -Wert von 49 entspricht.  $Q$  beträgt bei der stärksten Interferenz  $(002)$   $77,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .  $g_1 Q \cdot Th(pq) / pq$  ist somit stets kleiner als  $3,8 \text{ cm}^{-1}$  und kann gegen  $\mu$ , das sich aus den Atomabsorptionskoeffizienten zu  $191 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, vernachlässigt werden. Aus (8) wird somit:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\mu + g_2 Q Th(pq) / pq}{\mu} \quad (9)$$

Setzt man hier die gemessenen  $\varrho_1/\varrho_2$ -Werte ein (Fig. 7), so lässt sich mit Hilfe von (3)  $g_2$  als Funktion von  $d$  auftragen. Fig. 10 zeigt, dass sich kein  $g_2$  und  $d$  finden lässt, das für alle Ordnungen gilt. Der Ansatz 1 genügt also auch bei den Interferenzen  $(00l)$  nicht.

Es muss darum auch eine Änderung der *primären Extinktion* angenommen werden:

2. *Ansatz*: Die primäre *und* die sekundäre Extinktion ändern sich.

Wie oben gezeigt wurde, gilt am Umwandlungspunkt  $g_1 Q \ll \mu$ , d. h. die sekundäre Extinktion kann gegen die lineare Absorption vernachlässigt werden. Wir nehmen nun als Extremfall an, dass am Umwandlungspunkt auch die primäre Extinktion praktisch verschwinde, d. h. dass  $p_1 q \ll 1$  und somit  $Th(p_1 q)/p_1 q \cong 1$ . Für die *Interferenzen*  $(0k0)$  gilt dann nach (6):

$$\ln \frac{e_1}{e_2} = -\ln \frac{Th(p_2 q)}{p_2 q} + g_2 \cdot Q \cdot \frac{t}{\cos \Theta} \cdot \frac{Th(p_2 q)}{p_2 q} \quad (10)$$

$g_2$  lässt sich auch hier als Funktion der Dicke  $d$  der Mosaikblöcke darstellen. Fig. 11 beweist, dass auch der zweite Ansatz nicht

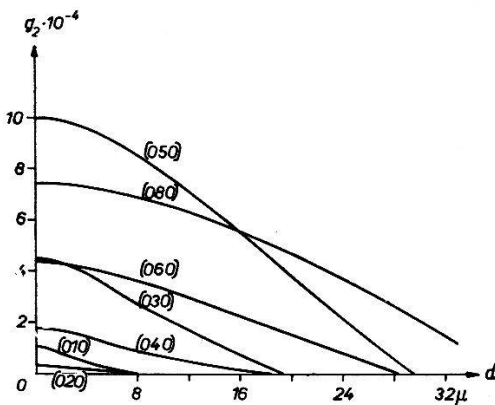


Fig. 11.

$g_2(d)$  berechnet nach (10).

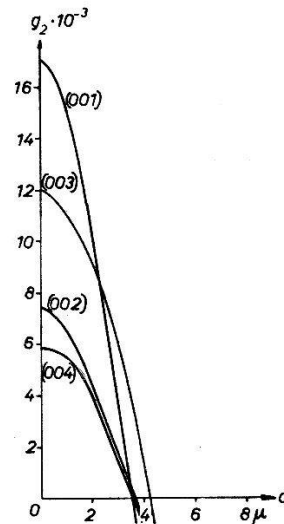


Fig. 12.

$g_2(d)$  berechnet nach (11).

genügt. Nimmt man an, dass am Umwandlungspunkt die primäre Extinktion nicht ganz verschwinde, so erhält man alle Zwischenstufen zwischen Ansatz 1 und Ansatz 2. Nie aber schneiden sich die Kurven  $g_2(d)$  auch nur andeutungsweise in einem Punkt. Die üblichen Formeln für den realen Mosaikkristall versagen also bei den *Interferenzen*  $(0k0)$ .

Für die *Interferenzen*  $(00l)$  gilt nach (1) für den Ansatz 2:

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{1}{Th(p_2 q)/p_2 q} \cdot \frac{\mu + g_2 \cdot Q \cdot Th(p_2 q)/p_2 q}{\mu} \quad (11)$$

Fig. 12 zeigt, dass hier annähernd ein gemeinsamer Schnittpunkt der Kurven  $g_2(d)$  existiert bei  $d_2 = 3,6 \mu$  und  $g_2 \ll 10^3$ . Ausserhalb

der Anomalie beträgt also die mittlere Ausdehnung der ungestörten Gitterbezirke in der [001]-Richtung  $3,6 \mu$ . Am Umwandlungspunkt verfeinert sich die Einteilung in ungestörte Bezirke vorübergehend so weit, dass die primäre Extinktion vernachlässigt werden kann, d. h. es wird  $p_1 q \ll 1$ . Nach (3) kann damit eine obere Grenze für die Lineardimension  $d_1$  in der [001]-Richtung dieser „feineren Mosaikblöcke“ angegeben werden. Man erhält  $d_1 < 10^{-5}$  cm.  $g_2 \ll 10^3$  bedeutet, dass sich die sekundäre Extinktion auch ausserhalb der Anomalie nicht bemerkbar macht, indem  $g_1 \cdot Q \cdot Th(p_2 q) / p_2 q \ll \mu$ . Für die Anomalie der Reflexionen (00*l*) gilt somit nach (11):

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{1}{Th(p_2 q) / p_2 q} \quad (12)$$

Tabelle 2 zeigt, dass die mit  $d_2 = 3,6 \mu$  berechneten  $\varrho_1/\varrho_2$ -Werte mit den beobachteten Anomalien gut übereinstimmen. Ausserhalb

**Tabelle 2.**

Vergleich der nach (12) berechneten  $\varrho_1/\varrho_2$ -Werte mit den experimentellen Werten.

( <i>hkl</i> )	(001)	(002)	(003)	(004)	(005)	(006)	(007)	(008)	(009)	(0010)
$\varrho_1/\varrho_2$ ber.	3,04	3,96	1,17	1,35	1,02	1,05	1,00	1,01	1,00	1,00
$\varrho_1/\varrho_2$ exp.	3,0	4,0	1,25	1,35	1,03	1,04	1,00	1,00	1,00	1,00

der Anomalie ist also das integrale Reflexionsvermögen der Interferenzen (00*l*) gegeben durch:

$$\varrho_2 = \frac{Q \cdot Th(p_2 q) / p_2 q}{2 \mu} \quad (13)$$

### 3. Ansatz: Umwandlung vom Idealkristall in den vollkommenen Mosaikkristall.

Der Ansatz 2 beschreibt die Anomalie der Interferenzen (00*l*) gut. Für die Interferenzen (0*k*0) genügt aber keine der Näherungen, die vom Mosaikkristall ausgehen. Wir werden zeigen, dass sich der Kristall für diese Interferenzen ausserhalb der Anomalie nahezu wie ein Idealkristall verhält und sich am Umwandlungspunkt vorübergehend dem vollkommenen Mosaikkristall nähert. Die Rechnung soll wieder für beide Interferenztypen (0*k*0) und (00*l*), durchgeführt werden.

Es ist also das integrale Reflexionsvermögen des absorbierenden Idealkristalls zu vergleichen mit demjenigen des absorbierenden vollkommenen Mosaikkristalls:

- a) für symmetrische Reflexion durch die Platte hindurch (0*k*0),
- b) für symmetrische Reflexion an der Plattenoberfläche (00*l*).

Für den vollkommenen Mosaikkristall gelten die Formeln (1) und (6) mit  $\text{Th } (pq)/pq = 1$  und  $g \cong 0$ .

Für den Idealkristall ist der Fall b) zuerst gerechnet worden von PRINS<sup>32</sup>). WALLER rechnete den Fall a) durch für verschwindende lineare Absorption<sup>33</sup>). Er findet, dass das integrale Reflexionsvermögen bei nicht zu kleiner Plattendicke im Falle a) halb so gross ist wie im Falle b). Als grobe Näherung dürfte dies auch noch für den absorbierenden Kristall gelten, solange die dynamische Absorption (Extinktion) beträchtlich grösser ist als die lineare Absorption. Dies ist erfüllt für alle Ordnungen ( $0k0$ ) bis auf ( $070$ ) und ( $090$ ), die wir von unseren Betrachtungen ausschliessen. Die Korrektur für endliche Plattendicke ist belanglos für unsere Kristalle. Es ist also nur der Fall b) durchzurechnen für den Idealkristall. Durch Halbieren gelangt man dann zum Fall a).

Zur Abschätzung des integralen Reflexionsvermögens des absorbierenden Idealkristalls eignet sich die Darstellung der Prins'schen Formel von JAMES<sup>30</sup>):

$$\varrho = \frac{2 P \delta}{\sin 2 \Theta} \cdot \frac{F(2 \Theta)}{F(0)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{1 + \frac{iB}{A}}{\eta - \frac{i\beta}{A} \pm \sqrt{\left(\eta - \frac{i\beta}{A}\right)^2 - \left(1 + \frac{iB}{A}\right)^2}} \right|^2 d\eta$$

$$1 - \delta = \text{Realteil des Brechungsindex: } \delta \cong \frac{\lambda^2 e^2}{2 \pi m c^2} \cdot N \cdot \sum_i f_i(0)$$

$P$  = Polarisationsfaktor:

$P = 1$ , wenn elektrischer Vektor senkrecht zur Einfallsebene.

$P = \cos 2\Theta$ , wenn elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene.

$F$  = Strukturamplitude.

$\beta = \lambda \mu / 4 \pi$  wo  $\mu$  = linearer Absorptionskoeffizient.

$B$  und  $A$  lassen sich leicht berechnen für das zentrosymmetrische Gitter (kubische Phase) unter der Annahme, dass die lineare Absorption durch annähernd punktförmige Atome ( $K$ -Schale) erfolge. Für Titan und Sauerstoff ist dies praktisch erfüllt, da die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ( $0,71 \text{ \AA}$ ) bedeutend kleiner ist als diejenige der  $K$ -Kanten ( $2,48 \text{ \AA}$  und  $23 \text{ \AA}$ ). Für Ba ( $\lambda_K = 0,33 \text{ \AA}$ ) trifft dies nicht zu, was aber für eine rohe Abschätzung nicht schwerwiegend ist. Es gilt dann:

$$A + iB \cong P \cdot \left\{ e^{-M_{\text{Ba}}} \cdot \left( \frac{f_{\text{Ba}}(2\Theta)}{f_{\text{Ba}}(0)} \cdot \delta_{\text{Ba}} + i\beta_{\text{Ba}} \right) \right. \\ \left. \pm e^{-M_{\text{Ti}}} \left( \frac{f_{\text{Ti}}(2\Theta)}{f_{\text{Ti}}(0)} \cdot \delta_{\text{Ti}} + i\beta_{\text{Ti}} \right) + \left( e^{-M_{\text{OI}}} \pm 2 e^{-M_{\text{OII}}} \right) \left( \frac{f_0(2\Theta)}{f_0(0)} \cdot \delta_0 + i\beta_0 \right) \right\}$$

Das obere Vorzeichen gilt für die geraden, das untere für die ungeraden Ordnungen.

$f_i$  = Streufaktoren der Ionen (aus Int. Tab. zur Bestimmung von Kristallstrukturen), korrigiert für die Dispersion der  $K$ -Elektronen nach HÖNL<sup>30</sup>).

Annähernd gilt ferner für alle Atome:

$$\frac{\delta_i}{f_i(0)} \cong \frac{\lambda^2 e^2 N}{2 \pi m c^2} = 0,354 \cdot 10^{-7}$$

$e^{M_i}$  = Debyefaktoren der einzelnen Ionen bestimmt nach S. 201.

$\beta_i$  = Beitrag der einzelnen Ionen zu  $\beta = \lambda \mu / 4 \pi$ .

Die Integrale werden graphisch ausgewertet.

Tabelle 3 enthält das berechnete Verhältnis der integralen Reflexionsvermögen von Mosaikkristall und Idealkristall für den Fall a). Zum Vergleich ist die beobachtete Anomalie  $\varrho_1/\varrho_2 \text{ exp}$  aufgeführt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, ausgenommen bei der niedrigsten Ordnung. Der Ansatz 3 beschreibt die Anomalie der Extinktion bedeutend besser als die übrigen Ansätze. Wie weit die verhältnismässig grosse Diskrepanz bei der Ordnung (010) den Unzulänglichkeiten der Näherung zuzuschreiben ist, kann nicht abgeschätzt werden.

Tabelle 3.

$(hkl)$	(010)	(020)	(030)	(040)	(050)	(060)	(070)	(080)
$\varrho_1/\varrho_2$ ber.	4,0	8,7	3,0	5,0	2,2	3,2	1,7	2,2
$\varrho_1/\varrho_2$ exp.	7,1	10,5	4,2	5,5	2,2	3,0	—	2,0

Für den Fall b) (Interferenzen  $(00l)$ ) ist die beobachtete und die berechnete Anomalie in Tabelle 4 verglichen. Die theoretische Abnahme mit steigender Ordnungszahl erfolgt viel zu langsam. Die Näherung (12), die vom Mosaikkristall ausgeht, ist hier viel besser.

Tabelle 4.

$(hkl)$	(001)	(002)	(003)	(004)	(005)	(006)	(007)	(008)	(009)	(0010)
$\varrho_1/\varrho_2$ ber.	2,9	6,5	2,3	3,8	1,7	2,6	1,4	2,1	1,2	1,5
$\varrho_1/\varrho_2$ exp.	3,0	4,0	1,25	1,35	1,03	1,04	1,00	1,00	1,00	1,00

Zusammengefasst lautet das Ergebnis der Untersuchungen über die Anomalie der Extinktion:

1. Das scharfe Maximum des integralen Reflexionsvermögens am Umwandlungspunkt ist durch eine *mit laufender Temperatur (nicht zeitlich!)* vorübergehende Abnahme der primären Extinktion zu erklären.

2. Am Umwandlungspunkt verhält sich der Kristall für alle Interferenzen wie ein vollkommener Mosaikkristall, indem die Extinktion praktisch verschwindet.

3. Für die Interferenzen  $(00l)$  verhält sich der Kristall ausserhalb der Anomalie wie ein realer Mosaikkristall mit der mittleren Blockgrösse  $3,6 \mu$ , für die Interferenzen  $(0k0)$  annähernd wie ein Idealkristall.

4. Aus den Figuren 6 und 7 kann man ferner noch entnehmen, dass in der kubischen (unpolarisierten) Phase und in der tetragonalen (polarisierten) Phase die Extinktion gleich ist.

Die Erklärung dieser Extinktionsverhältnisse erfolgt im nächsten Kapitel.

## 2. Diskussion der Anomalien der Extinktion. Schwankungserscheinungen.

### a) *Die Extinktionsverhältnisse im Temperaturgebiet ausserhalb der Spitze des integralen Reflexionsvermögens.*

Die Interferenzen  $(0k0)$  und  $(00l)$  verhalten sich hier hinsichtlich der Extinktion verschieden: Bildlich gesprochen folgen die Netzebenen  $(0k0)$  in ungestörter Periodizität aufeinander, so dass annähernd die Theorie des Idealkristalls (Prins'sche Formel) zuständig ist. Gestört ist aber die Abfolge der Netzebenen  $(00l)$ . Die Mosaikblöcke sind also plattenförmig. Die Dicke der Platten beträgt im Mittel  $3,6 \mu$ . Diese Schichtung des Kristalls hängt wahrscheinlich zusammen mit anisotropen Wachstumsbedingungen in der Schmelze (unverzwillingte Plättchen findet man meistens an der Oberfläche), die im Verlaufe des Kristallisationsprozesses schwankten. Der plättchenförmige Habitus lässt sich nur auf diese Weise erklären, da sich der Kristall in der kubischen Phase bildet. Auch die Bevorzugung der Plättchennormalen als Polarisationsrichtung wird damit verständlich.

In der tetragonalen Phase bestehen die unverzwillingten Kristalle aus parallel und antiparallel polarisierten Bezirken<sup>6</sup>). Aus der Gleichheit der Extinktion in der unpolarisierten und in der polarisierten Phase folgt, dass diese Bezirke identisch sind mit den oben diskutierten ungestörten Gitterbereichen (Mosaikblöcken). Würden diese nämlich beim Eintreten der spontanen Polarisation noch weiter unterteilt in parallele und antiparallele Bezirke, so wäre die Extinktion in der polarisierten Phase kleiner als in der unpolarisierten Phase. Dies wird aber nicht beobachtet. Damit wird auch verständlich, dass die Extinktion in allen Punkten der dielektrischen Hysteresiskurve gleich ist<sup>7</sup>).



b) Die vorübergehende Extinktionsänderung am Umwandlungspunkt.

Am Umwandlungspunkt wird die Periodizität des Gitters so stark gestört, dass die Extinktion verschwindet. Die Mosaikblöcke werden scheinbar in kleinere Blöcke aufgeteilt. Sie „heilen“ aber wieder zusammen. Der Gitterzusammenhang ist also nicht zerstört worden. Es handelt sich somit nicht um ein Aufbrechen der ursprünglichen Kristallite, sondern um inhomogene Verzerrungen innerhalb derselben. Solche Störungen lassen sich durch *Schwankungserscheinungen* erklären, die in der Nähe des Umwandlungspunktes auftreten. Auf Grund der phänomenologischen Theorie von DEVONSHIRE<sup>17)</sup> sind Schwankungen zu erwarten:

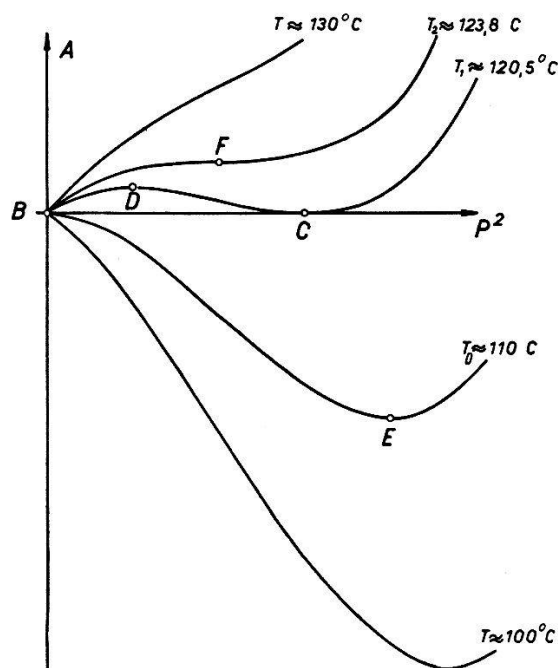


Fig. 13.

Freie Energie  $A$  als Funktion des Quadrates der Polarisation  $P$ , berechnet nach DEVONSHIRE<sup>17)</sup>. Die Temperaturangaben entsprechen ungefähr dem Kristall Nr. 2.

Wir tragen die Freie Energie  $A$  eines bestimmten (kurzgeschlossenen) Kristallvolumens auf als Funktion des Quadrates der Polarisation  $P$ . Parameter sei die Temperatur  $T$  (Fig. 13). Im Gleichgewichtszustand ist die Freie Energie minimal. Bei hohen Temperaturen ist der Kristall also im unpolarisierten Zustand  $B$ . Bei  $T = T_1$  sind die Freien Energien der Gleichgewichtszustände für die unpolarisierte Phase ( $B$ ) und für die polarisierte Phase ( $C$ ) gleich gross. Zwischen dem polarisierten und dem unpolarisierten Zustand liegt aber noch ein relatives Maximum  $D$ , welches erst bei der tieferen Temperatur  $T_0$  verschwindet. Wenn es keine Schwan-



kungen gäbe, so würde bei sinkender Temperatur der unpolarisierte Kristall erst bei  $T_0$  in den polarisierten Zustand  $E$  übergehen. Umgekehrt würde sich bei steigender Temperatur der polarisierte Kristall erst bei der Temperatur  $T_2$  entpolarisieren (horizontale Wendetangente in  $F$ ). Die thermische Hysteresis wäre also  $T_2 - T_0$ . Setzen wir die numerischen Daten ein, die DEVONSHIRE verwendet, so entspricht dies einem Temperaturintervall von etwa  $13^\circ \text{C}$ . Am Kristall Nr. 1 wurde aber eine thermische Hysteresis von nur  $1,25^\circ \text{C}$  und am Kristall Nr. 2 eine solche von  $1,97^\circ \text{C}$  beobachtet. Die Umwandlung findet somit in unmittelbarer Nähe der Temperatur  $T_1$  statt. Es müssen also Schwankungen angenommen werden, welche die Überwindung des relativen Maximums  $D$  ermöglichen. Diese Schwankungen bestehen in einem Hin- und Herpendeln kleiner Volumelemente zwischen der polarisierten und der unpolarisierten Phase. Infolge des Piezoeffektes treten erhebliche Schwankungen der Gitterkonstanten auf. Auch vorübergehende Zwillingsbildung ist möglich. Dies erklärt die Abnahme der Extinktion, die Verbreiterung der Reflexionskurve und die Veränderungen des reflektierten Bündels.

Die Verdoppelung des reflektierten  $K_\alpha$ -Dubletts weist darauf hin, dass die Volumelemente zwischen zwei scharf definierten Zuständen ( $B$  und  $C$ ) hin- und herspringen, ohne in Zwischenzuständen zu verweilen. Eine obere Grenze für die Lineardimensionen dieser Gebiete ist zu  $10^{-5} \text{ cm}$  abgeschätzt worden (S. 194). Aus der Verbreiterung der reflektierten Spektrallinien kann auf eine untere Grenze von etwa  $10^{-6} \text{ cm}$  geschlossen werden.

Die einzelne Umwandlung eines solchen Volumelementes von der unpolarisierten in die polarisierte Phase ist diskontinuierlich. (Wir sprechen daher im folgenden von einem „sprunghaften“ Teil der Phasenumwandlung im Gegensatz zu den kontinuierlichen Änderungen, die in der tetragonalen Phase noch stattfinden.) Für den Makrokristall ist aber der Polarisationsverlauf nicht von der Form einer scharfen Stufe, da die Umwandlung der einzelnen Volumelemente hin- und hergeht und nicht gleichzeitig erfolgt.

Bei den hohen Ordnungen ( $00l$ ) sind die Änderungen des integralen Reflexionsvermögens in der Hauptsache durch den Strukturfaktor bedingt. Während der Umwandlung misst man einen Mittelwert über polarisierte und unpolarisierte Volumelemente, so dass die Änderung der reflektierten Intensität nicht diskontinuierlich ist (Fig. 8a). Als Ursache des scharfen Minimums nach der Spitze wird folgendes vermutet: Die Netzebenen werden in einem kleinen Temperaturbereich durch die Schwankungen so stark aufgerauht (ähn-

lich wie durch die Temperaturbewegung), dass das Reflexionsvermögen abnimmt. Dass dieser Effekt bei steigender Temperatur viel weniger ausgeprägt ist als bei sinkender Temperatur, könnte vielleicht damit erklärt werden, dass die Zustände *B* und *C* (Fig. 13) nicht symmetrisch liegen bezüglich *D*.

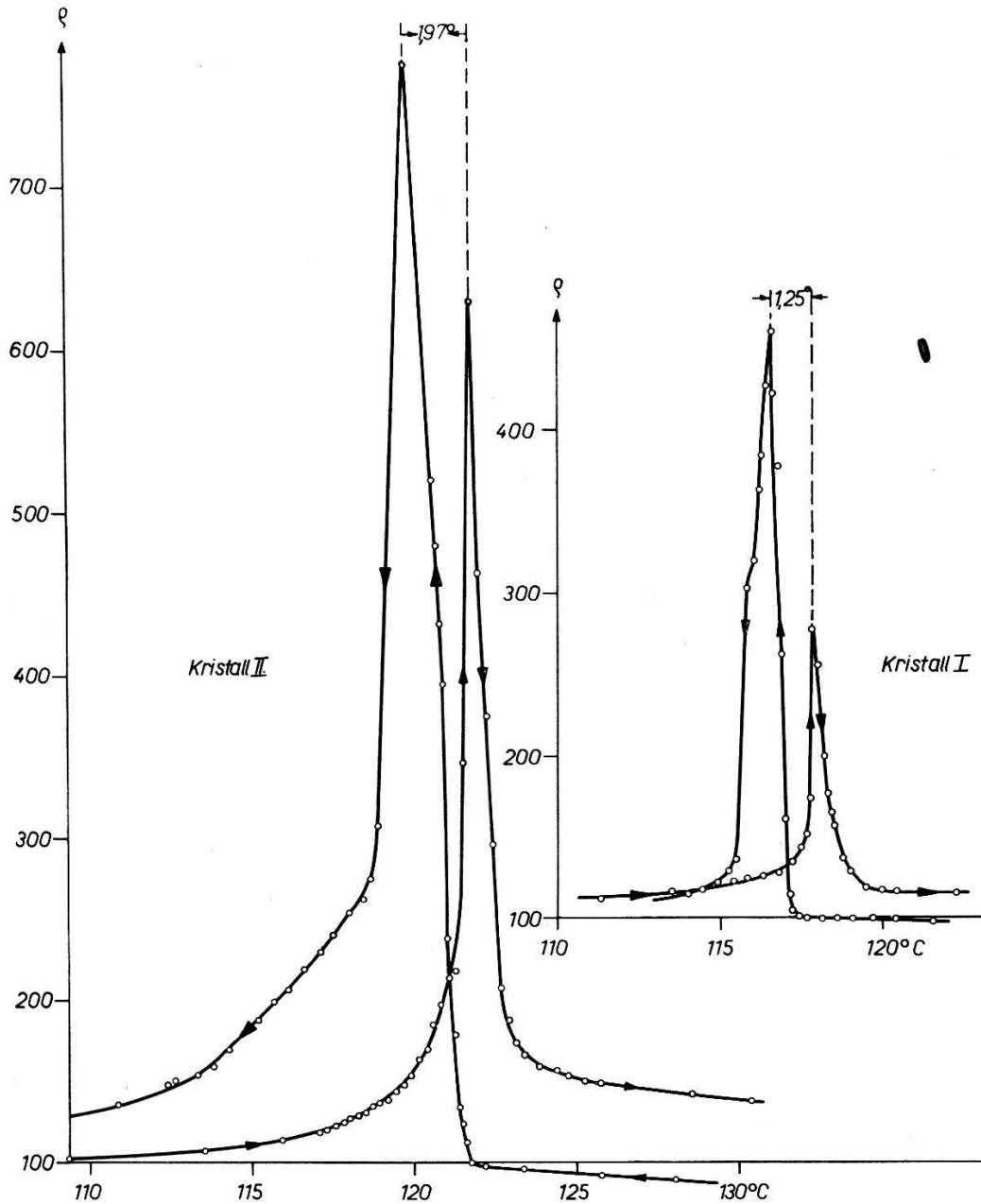


Fig. 14.

Thermische Hysterese der Umwandlung. Links: Kristall mit kleiner Leitfähigkeit.  
Rechts: Kristall mit grosser Leitfähigkeit.

Fig. 14 zeigt, dass der Kristall mit der grösseren Leitfähigkeit die kleinere thermische Hysterese aufweist. Dieser Effekt lässt sich auf zwei Arten deuten:

1. Die Schwankungen der Polarisierung im Innern des Kristalls sind mit dem Auftreten von Raumladungen verknüpft, welche den Schwankungen entgegenwirken. Im leitenden Kristall ist wahrscheinlich der Ausgleich der Raumladungen bereits merklich. Die Schwankungen werden dadurch weniger gehemmt, und die Umwandlung findet näher bei der Temperatur  $T_1$  statt\*).

2. Die Fehlstellen, welche die hohe Leitfähigkeit hervorrufen, wirken bei der Umwandlung als „Keime“ und begünstigen dieselbe.

Die kleinere Anomalie  $\rho_1/\rho_2$  weist ferner darauf hin, dass der besser leitende Kristall aus kleineren Mosaikblöcken besteht.

### 3. Die Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens in der kubischen Phase.

Die Abnahme des integralen Reflexionsvermögens mit steigender Temperatur verläuft in der kubischen Phase  $T > 120^\circ \text{C}$  ohne Anomalie. Es wird daher versucht, mit der bekannten Debye-Waller'schen Theorie den Temperaturfaktor und die mittleren thermischen Verschiebungsquadrate zu berechnen.

#### a) Interferenzen (00l).

Das integrale Reflexionsvermögen  $\rho$  ausserhalb der Extinktionsanomalie ist für die Interferenzen (00l) darstellbar durch:

$$\rho = \frac{Q \cdot Th(pq)/pq}{2\mu} \quad (\text{siehe Seite 194}) \quad (13)$$

Der Extinktionsfaktor  $Th(pq)/pq$  nimmt zu, wenn  $Q$  abnimmt (vgl. (3) S. 190). Die Abnahme von  $\rho$  ist darum stets kleiner als diejenige von  $Q$ . Für  $l > 5$  hat sich aber  $Th(pq)/pq$  dem oberen Grenzwert 1 schon so weit genähert, dass die Temperaturabhängigkeit von  $\rho$  gleich derjenigen von  $Q$  ist. Diese lässt sich für ein *einatomiges kubisches Gitter* darstellen durch den Faktor  $e^{-2M}$ , wobei<sup>30)</sup>

$$2M = \frac{4\pi^2}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \left\{ \beta T + \frac{\gamma}{T} + \frac{\delta}{T^3} + \dots \right\} \quad (14)$$

mit

$$\beta = \frac{3\hbar^2}{mk_B \Theta^2}, \quad \gamma = \frac{\hbar^2}{12mk_B}, \quad \delta = -\frac{\hbar^2 \Theta^2}{1200mk_B} \quad (15)$$

$a$  = Gitterkonstante,  $m$  = Masse der Atome,  $k_B$  = Boltzmannkonstante,  $\Theta$ : um wenige % grösser als die Charakteristische Temperatur in der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme. Die Entwicklung gilt für  $T > \Theta/2\pi$ .

\*) Die entsprechende Erscheinung am Makrokristall ist unter dem Namen „Luftspalteffekt“ bekannt: Ein kurzgeschlossener seignettelektrischer Kristall lässt sich am Umwandlungspunkt sehr leicht deformieren, der isolierte Kristall hingegen bleibt hart (vgl. etwa <sup>34)</sup>).

Aus (14) folgt für zwei verschiedene Temperaturen  $T_1 > T_2$ :

$$\frac{\ln Q_2/Q_1}{h^2+k^2+l^2} = \frac{2(M_1-M_2)}{h^2+k^2+l^2} = \frac{4\pi^2}{a^2} \cdot \left\{ \beta(T_1-T_2) + \gamma \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \delta \left( \frac{1}{T_1^3} - \frac{1}{T_2^3} \right) \cdot \dots \right\} \quad (16)$$

Für ein Gitter mit Basis sind die Streufaktoren  $f_i$  der einzelnen Ionen mit individuellen Temperaturfaktoren  $e^{-M_i}$  zu multiplizieren. Die  $M$ -Werte der einzelnen Gitterbausteine sind aber selbst bei erheblichen Massenunterschieden nicht stark verschieden, wie die Erfahrung zeigt<sup>35)</sup>, so dass für die Temperaturabhängigkeit der  $Q$ -Werte annähernd eine Entwicklung der Form (14) gilt. Für Interferenzen mit verschiedenartig zusammengesetzter Strukturamplitude sind nun aber die  $\beta$ -Werte verschieden. Die Glieder mit  $\gamma$  und  $\delta$  sind nur kleine Korrekturen, so dass keine Unterscheidung notwendig ist. Bei  $\text{BaTiO}_3$  sind für die geraden und ungeraden Ordnungen ( $00l$ ) verschiedene  $\beta$ -Werte zu erwarten.

Tabelle 5.

Experimentell bestimmte Werte von  $\frac{\ln Q_2/Q_1}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^3$   
für  $T_1 = 584,5^\circ \text{ K}$  und  $T_2 = 403,0^\circ \text{ K}$ .

$(hkl)$	(005)	(006)	(007)	(008)	(009)	(0010)	Mittelwert	
							$l$ gerade	$l$ ungerade
$\frac{\ln Q_2/Q_1}{h^2+k^2+l^2} \cdot 10^3$	6,78	7,14	6,92	7,32	6,75	7,18	7,2	6,8

Die rechte Seite der Gleichung (16) ist unabhängig von der Ordnung  $(hkl)$ . Wenn die Debye-Waller'sche Theorie anwendbar sein soll, dann müssen die experimentell bestimmten Werte von  $\ln \frac{Q_2}{Q_1} / (h^2+k^2+l^2)$  unabhängig von  $(hkl)$  sein. Tabelle 5 zeigt, dass dies für die geraden Ordnungen ( $00l$ ) unter sich und für die ungeraden Ordnungen ( $00l$ ) unter sich gut erfüllt ist. Die Berechnung der Koeffizienten  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  ist also sinnvoll:

Eine erste Näherung für  $\beta$  gewinnt man aus (16), indem man die Glieder mit  $\gamma$  und  $\delta$  vernachlässigt. Aus (15) ergibt sich dann ein roher  $\Theta$ -Wert, indem für  $m$  die mittlere Masse der Atome eingesetzt wird. Man erhält  $\Theta \sim 430^\circ \text{ K}$ . Die Entwicklung (14) ist damit im betrachteten Temperaturbereich gerechtfertigt.  $\gamma$  und  $\delta$  werden aus (15) abgeschätzt, indem ebenfalls die mittlere Atom-

masse eingesetzt wird. Man erhält  $\gamma \cong 0,086 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ grad}$ ,  $\delta \cong -1,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ grad}^3$ . Mit diesen Werten bekommt man aus (16) die genaueren  $\beta$ -Werte:

$$\begin{aligned} l \text{ gerade } \beta_g &= 1,64 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ grad}^{-1}, \\ l \text{ ungerade } \beta_u &= 1,55 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ grad}^{-1}. \end{aligned}$$

Damit lässt sich der Temperatureinfluss für alle Ordnungen (00 $l$ ) berechnen.

Aus den beiden verschiedenen  $\beta$ -Werten lassen sich näherungsweise *individuelle Temperaturkorrekturen* für die Streufaktoren der einzelnen Ionen herleiten:

Die Interferenzen (00 $l$ ) werden nur durch die Komponenten der thermischen Schwingungen in der [001]-Richtung geschwächt. Bei der Betrachtung der Schwingungen in der [001]-Richtung sind vier Ionensorten zu unterscheiden (vgl. Fig. 1): Ti, Ba, O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub>. Die beiden  $\beta$ -Werte erlauben aber nur die Berechnung von zwei individuellen Temperaturkorrekturen  $e^{-M}$ . Für Ba und Ti lassen sich diese berechnen, wenn über die Schwingungen des verhältnismässig schwach streuenden Sauerstoffes geeignete Annahmen gemacht werden:

Vereinfachend teilen wir den Kristall ein in zwei Sorten von schwingenden Ketten parallel der [001]-Richtung:

1. Kette: Ti — O<sub>I</sub> — Ti — O<sub>I</sub> — ...

2. Kette: Ba —  $\frac{1}{2}$  O<sub>II</sub> — Ba —  $\frac{1}{2}$  O<sub>II</sub> — ... vgl. Fig. 1.

Erfahrungsgemäss unterscheiden sich die individuellen Temperaturfaktoren der verschiedenen Glieder einer solchen Kette selbst bei erheblichen Massenunterschieden nicht sehr stark<sup>35</sup>). Wir setzen daher  $M_{\text{Ti}} = M_{\text{O}_I}$  und  $M_{\text{Ba}} = M_{\text{O}_{II}}$ . Da Sauerstoff wesentlich schwächer streut als Ti und Ba, so hat diese Gleichsetzung keinen entscheidenden Einfluss auf das Endergebnis. Damit erhalten wir folgende Strukturamplituden:

$l$  gerade:

$$F_g = (f_{\text{Ti}} + f_{\text{O}_I}) e^{-M_{\text{Ti}}} + (f_{\text{Ba}} + 2f_{\text{O}_{II}}) e^{-M_{\text{Ba}}} = A e^{-M_{\text{Ti}}} + B e^{-M_{\text{Ba}}} \quad (17)$$

$l$  ungerade:

$$F_u = (f_{\text{Ti}} - f_{\text{O}_I}) e^{-M_{\text{Ti}}} - (f_{\text{Ba}} - 2f_{\text{O}_{II}}) e^{-M_{\text{Ba}}} = C e^{-M_{\text{Ti}}} - D e^{-M_{\text{Ba}}}$$

$M_{\text{Ba}}$  und  $M_{\text{Ti}}$  sind nicht sehr verschieden, so dass  $M_{\text{Ti}} = M_{\text{Ba}} (1 + \varepsilon)$  mit  $\varepsilon \ll 1$ . Damit wird:

$$F_g \cong (A + B) e^{-\left(1 + \frac{A}{A+B} \cdot \varepsilon\right) M_{\text{Ba}}} \\ \text{und } F_u \cong (C - D) e^{-\left(1 + \frac{C}{C-D} \cdot \varepsilon\right) M_{\text{Ba}}} \quad (18)$$

Die Streufaktoren  $f$  und die  $M$ -Werte denken wir uns im folgenden für einen ganz bestimmten Streuwinkel  $2\Theta$  eingesetzt. Die Exponenten in (18) sind den experimentell bestimmten  $M$ -Werten für gerade und ungerade Ordnungen gleichzusetzen. Die beiden Unbekannten  $\varepsilon$  und  $M_{\text{Ba}}$  (und damit auch  $M_{\text{Ti}}$ ) können also berechnet werden.  $M_{\text{Ti}}$  und  $M_{\text{Ba}}$  hängen mit den mittleren Verschiebungsquadraten  $\overline{u^2}$  der Schwingungen in der [001]-Richtung zusammen durch:

$$\overline{u_i^2} = \frac{M_i}{\frac{2\pi^2}{a^2} \cdot l^2} \quad *) \quad (19)$$

Die numerische Durchrechnung ergibt:

	120° C**)	311,5° C
$\sqrt{\overline{u_{\text{Ti}}^2}}$	0,084 Å	0,101 Å
$\sqrt{\overline{u_{\text{Ba}}^2}}$	0,081 Å	0,098 Å

Die Amplitude des Ti-Ions ist nur wenig grösser als diejenige des schwereren Ba-Ions. *Es ist also anzunehmen, dass das Ti-Ion im Oktaeder keine besonders grosse Verschiebbarkeit besitzt, sondern im Gegenteil sehr fest gebunden ist.* Die früher viel diskutierte Hypothese des „rattling atom“ ist also nicht zutreffend.

Wenn man sich mit sinkender Temperatur dem Umwandlungspunkt nähert, so lässt sich keine Anomalie in den Amplituden feststellen, bevor die Umwandlung eintritt. *Die zunehmende Neigung des Gitters zur Selbstpolarisation beeinflusst die thermischen Schwingungen nicht merklich.*

\*) Das mittlere Amplitudenquadrat ist doppelt so gross wie das mittlere Verschiebungsquadrat.

\*\*\*) Knapp oberhalb der Umwandlungstemperatur.



b) *Interferenzen (0k0)*.

Infolge der kubischen Symmetrie gelten die Strukturamplituden (17) auch für die Interferenzen (0k0). Eines der beiden  $O_{II}$ -Ionen wird einfach zu einem  $O_I$ -Ion und umgekehrt. Die Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens ist aber durch die dynamische Theorie gegeben, im Grenzfall verschwindender Absorption durch  $e^{-M}$  statt durch  $e^{-2M}$ . Für den absorbierenden Idealkristall liegt der Temperaturfaktor für das integrale Reflexionsvermögen zwischen diesen Extremwerten und muss mit der Prins'schen Formel berechnet werden. Die Rechnung wurde für die Interferenz (080) durchgeführt, indem die oben bestimmten Werte für  $M_{Ba}$  und  $M_{Ti}$  zugrunde gelegt wurden. Für das Verhältnis der integralen Reflexionsvermögen bei 120,0° C und 311,5° C ergibt sich der theoretische Wert 1,39. Experimentell wurde 1,36 gefunden\*). Die gute Übereinstimmung bestätigt, dass für die Interferenzen (0k0) die dynamische Theorie gilt. Die Theorie des Mosaik-kristalls ergäbe den stark abweichenden Wert 1,59.

#### 4. Die Änderungen des Strukturfaktors beim Eintreten der spontanen Polarisation und in der tetragonalen Phase.

Die höheren Ordnungen (00l) werden von den anomalen Extinktionseffekten fast nicht mehr beeinflusst. Die beobachteten Änderungen des integralen Reflexionsvermögens (Fig. 8) sind darum proportional zur Änderung von  $Q^{**}$ ). Diese setzt sich im wesentlichen aus drei Anteilen zusammen:

1. Änderung des Winkelfaktors  $\sigma = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin 2\Theta}$  infolge der Ausdehnung des Gitters in der [001]-Richtung beim Eintreten der spontanen Polarisation: Dieser Anteil kann berechnet werden aus der bekannten Änderung der Gitterkonstanten<sup>8)</sup>.  $\Delta\sigma/\sigma$  ist für die betrachteten Interferenzen durchwegs kleiner als 2%.

2. Änderung der Anzahl  $N$  der Elementarzellen pro  $\text{cm}^3$ : Das Volumen der Elementarzelle ändert sich bei der Umwandlung so wenig<sup>5)</sup>, dass hierfür keine Korrektur notwendig ist.

\*) Der ungestörte Wert des integralen Reflexionsvermögens bei 120,0° C wird von der kubischen Phase her extrapoliert (Fig. 6).

\*\*) Von der Anomalie im schmalen Übergangsbereich zwischen den beiden Phasen sehen wir hier ab (Fig. 8a) und behandeln die Änderungen am Umwandlungspunkt als sprunghaft.



3. Änderung des Strukturfaktors  $|F|^2$ : Dieser Anteil ist am wichtigsten. Er kann zerlegt werden in:

- a) Änderung der Streufaktoren  $f$  der Ionen;
- b) Änderung der Lage der Ionen;
- c) Änderung der Temperaturfaktoren  $e^{-M}$ .

Da die Umwandlung rein piezoelektrisch-dielektrischer Natur ist<sup>6)</sup>, so sind keine tiefgreifenden Änderungen der chemischen Bindung zu erwarten. Die Streufaktoren der Ionen werden darum als konstant angenommen. Es werden die Werte der Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen verwendet. Die Korrekturen, die infolge der Dispersion der  $K$ -Elektronen anzubringen sind, betragen nach HÖNL<sup>30)</sup>: für  $\text{Ti}^{4+}$ :  $\Delta f = 0,26 + i \cdot 0,41$ , für  $\text{Ba}^{2+}$ :  $\Delta f = 1,29$ , für  $\text{O}^{2-}$ :  $\Delta f = 0$ .

Die hohen Ordnungen reagieren besonders empfindlich auf b) und auf c). Es soll versucht werden, die beobachteten Änderungen von  $|F|^2$  zu zerlegen in die Anteile  $b$  und  $c$ , um daraus die Änderungen der thermischen Amplituden und der Atomkoordinaten zu gewinnen. Eine solche Zerlegung ist im allgemeinen ohne Willkür nicht möglich.  $\text{BaTiO}_3$  stellt jedoch einen besonders günstigen Fall dar, indem die Zahl der in Frage kommenden Freiheitsgrade für die Koordinatenänderungen sehr beschränkt ist.

Alle Änderungen von  $|F|^2$  werden im folgenden auf den bekannten Wert für die kubische Phase bei  $120^\circ \text{C}$  bezogen. Das Gitter hat hier die Raumgruppensymmetrie  $\text{O}_h^1/\text{Pm } 3\text{m}$  mit folgender Besetzung der Punktlagen:

$$\begin{aligned} \text{Ti in } & (0, 0, 0) \\ \text{Ba in } & (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ \text{O}_I \text{ in } & (0, 0, \frac{1}{2}), \text{ O}_{II} \text{ in } (0, \frac{1}{2}, 0) \text{ und } (\frac{1}{2}, 0, 0) \end{aligned}$$

Die Unterscheidung von  $\text{O}_I$  und  $\text{O}_{II}$  ist zunächst willkürlich und erfolgt darum, weil wir nur die thermischen Schwingungen in der  $[001]$ -Richtung betrachten und diese Richtung später als Polarisationsrichtung auszeichnen.

Tritt die spontane Polarisation ein, so sind nur Parameteränderungen in der  $[001]$ -Richtung zu erwarten. Welche Ionen werden sich verschieben? Einen Anhaltspunkt darüber geben die Berechnungen des Lorentz'schen inneren Feldes, welche zeigen, dass dieses im polarisierten Kristall am Orte der  $\text{O}_I$ - und der  $\text{Ti}$ -Ionen aussergewöhnlich hohe Werte annimmt in der Polarisationsrichtung<sup>19) 20) 21)</sup>. Es ist also eine Verschiebung dieser Ionen zu erwarten, und zwar in entgegengesetzter Richtung, entsprechend dem Vorzeichen der Ladung. Die gittertheoretischen Berechnungen von DEVON-

SHIRE<sup>17)</sup> ergeben zudem eine grosse Verschiebbarkeit der  $O_I$ -Ionen in der  $[001]$ -Richtung.

Die Basis des tetragonalen, polarisierten Kristalls schreiben wir in der Form:

$$\begin{aligned} \text{Ti} & \text{ in } (0, 0, z_{\text{Ti}}) \\ \text{Ba} & \text{ in } (\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) \text{ unverändert} \\ \text{O}_I & \text{ in } (0, 0, \tfrac{1}{2} - z_O) \\ \text{O}_{II} & \text{ in } (0, \tfrac{1}{2}, 0) \text{ und } (\tfrac{1}{2}, 0, 0) \text{ unverändert.} \end{aligned}$$

Die Raumgruppensymmetrie dieser Anordnung ist  $C_{4v}^1/P 4 \text{ mm}$ .

Mit den Parametern  $z$  werden sich aber auch die mittleren thermischen Verschiebungsquadrate  $\overline{u}^2$  ändern. Vereinfachend nehmen wir wieder für die Schwingungen in der  $[001]$ -Richtung an, dass  $M_{\text{Ti}} = M_{\text{O}_I}$  und  $M_{\text{Ba}} = M_{\text{O}_{II}}$ , d. h. nach (19)  $\overline{u}_{\text{Ti}}^2 = \overline{u}_{\text{O}_I}^2$  und  $\overline{u}_{\text{Ba}}^2 = \overline{u}_{\text{O}_{II}}^2$

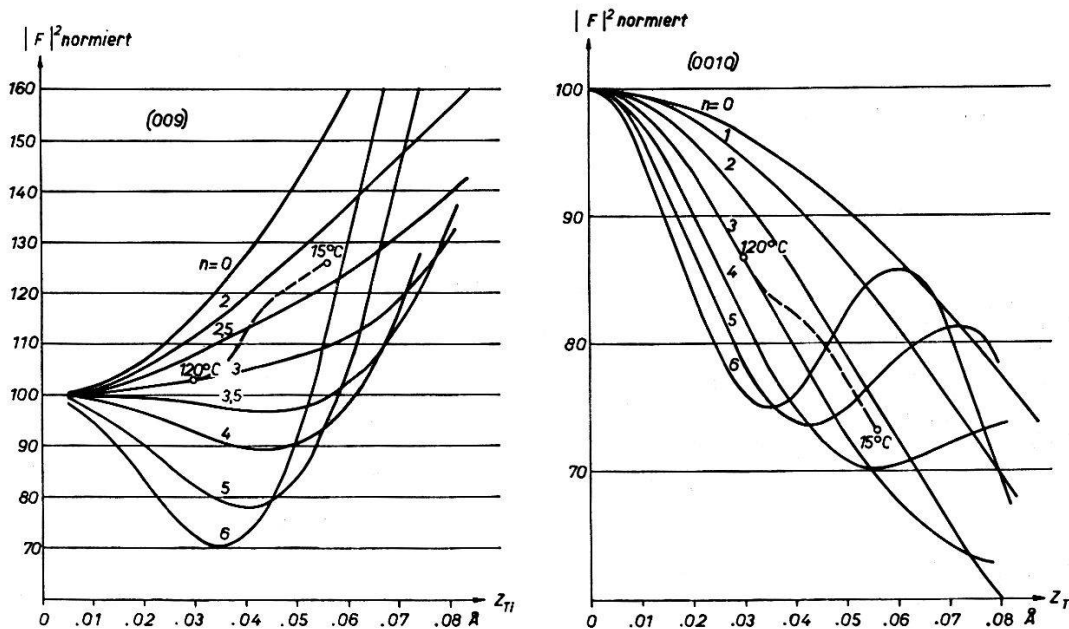


Fig. 15.

Abhängigkeit des Strukturfaktors  $|F|^2$  von den Ionenverschiebungen  $z_O = n \cdot z_{\text{Ti}}$  für die Interferenzen (009) und (0010). Für unverschobene Ionen ist  $|F|^2$  zu hundert normiert. Die gestrichelte Kurve wird im kontinuierlichen Teil der Phasenumwandlung durchlaufen.

(vgl. S. 203). Die Abweichungen von den bekannten Werten für die kubische Phase bei  $120^\circ \text{C}$  (siehe S. 204) seien mit  $\Delta \overline{u}_{\text{Ti}}^2$  und  $\Delta \overline{u}_{\text{Ba}}^2$  bezeichnet. Das Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der 4 Unbekannten  $z_{\text{Ti}}$ ,  $z_O$ ,  $\overline{u}_{\text{Ti}}^2$  und  $\overline{u}_{\text{Ba}}^2$  sei im folgenden beschrieben:

Nehmen wir an, die Verschiebung des  $O_I$ -Ions sei  $n$ -mal grösser als diejenige des Ti-Ions, d. h.  $z_O = n z_{\text{Ti}}$ . Wir tragen nun  $|F|^2$  auf als Funktion von  $z_{\text{Ti}}$  für verschiedene  $n$ -Werte, indem die bekannten Temperaturfaktoren für die kubische Phase zugrunde ge-

legt werden. Für jede Ordnung  $(00l)$  erhält man so eine Kurvenschar. Diese Scharen ( $n$ -Scharen) sind sehr verschieden für gerade und ungerade Ordnungen, wie Fig. 15 am Beispiel  $(009)$  und  $(0010)$  zeigt. Im Verlaufe des Polarisationsprozesses durchläuft  $|F|^2$  eine bestimmte Bahn in der Ebene dieser Scharen. Gleichzeitig ändern sich aber die thermischen Schwingungen. Es ist noch eine Korrektur  $\Delta|F|^2$  anzubringen. Für eine vorgegebene Änderung der mittleren Verschiebungsquadrate lässt sie sich nach (19) berechnen.

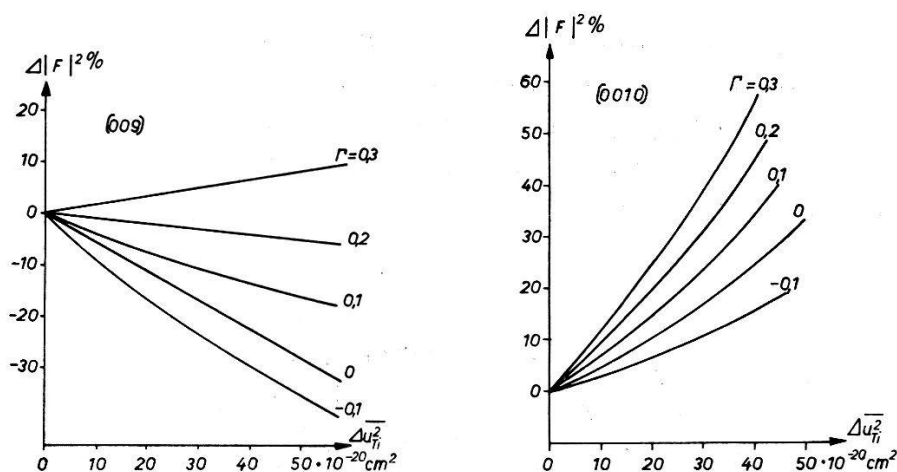


Fig. 16.

Korrektur infolge der Abnahme der mittleren thermischen Verschiebungsquadrate  $\Delta\bar{u}_{Ba}^2 = \Gamma \cdot \Delta\bar{u}_{Ti}^2$ , berechnet für  $(009)$  und  $(0010)$  mit  $z_0 = 0,09 \text{ \AA}$  und  $z_{Ti} = 0,03 \text{ \AA}$ .

Sei  $\Delta\bar{u}_{Ba}^2 = \Gamma \cdot \Delta\bar{u}_{Ti}^2$ . Trägt man die Korrektur  $\Delta|F|^2$  als Funktion von  $\Delta\bar{u}_{Ti}^2$  auf, so erhält man für jede Ordnung eine Kurvenschar mit dem Parameter  $\Gamma$ . Auch diese  $\Gamma$ -Scharen sind verschieden für gerade und ungerade Ordnungen (Fig. 16). Leider ist diese Korrektur  $\Delta|F|^2$  nicht nur von  $\Delta\bar{u}^2$ , sondern auch noch vom augenblicklichen Stande der Verschiebungen  $z$  abhängig. Die  $\Gamma$ -Scharen sind also für verschiedene  $z$ -Werte zu berechnen (Fig. 16 ist z. B. für  $z_0 = 0,09 \text{ \AA}$  und  $z_{Ti} = 0,03 \text{ \AA}$  berechnet). Im Verlaufe der Umwandlung durchläuft  $\Delta|F|^2$  in der Schar der  $\Gamma$ -Scharen eine bestimmte Punktfolge. Ist diese für eine bestimmte Ordnung festgelegt, so kann sie in die Scharen für alle übrigen Ordnungen übertragen werden (homologe Punktfolgen). Dasselbe gilt für eine Kurve in der Ebene der  $n$ -Scharen (homologe Kurven).

Eine Lösung des Problems ist gefunden, wenn in den  $n$ -Scharen homologe Kurven und in den Scharen der  $\Gamma$ -Scharen homologe Punktfolgen angegeben werden können, welche die beobachteten Änderungen des Strukturfaktors für alle Ordnungen wiedergeben. Von einer vernünftigen Lösung fordern wir ferner, dass sich die  $z$ - und die  $\bar{u}^2$ -Werte im Verlaufe des Polarisationsprozesses stets in demselben Sinne ändern sollen.

Es konnte eine einzige Lösung gefunden werden, welche die beobachteten charakteristischen Änderungen des Strukturfaktors einigermaßen befriedigend wiedergibt. Das Ergebnis ist dargestellt in den Fig. 17 und 18. Fig. 8 enthält nebst dem gemessenen Verlauf des integralen Reflexionsvermögens noch den Verlauf, welcher der

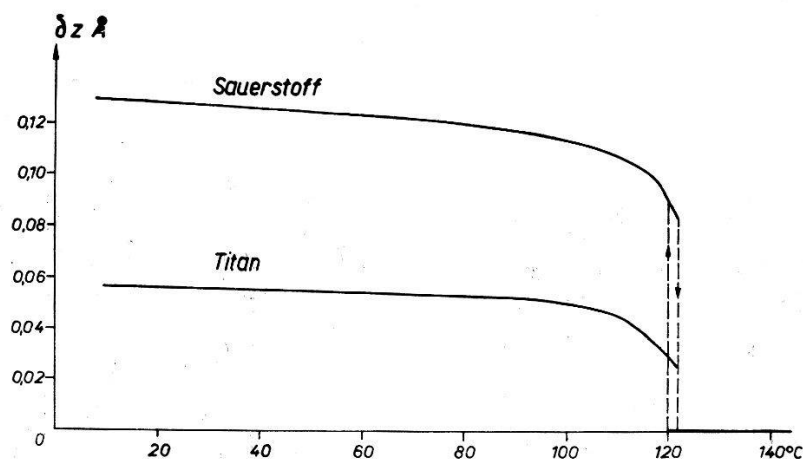


Fig. 17.

Verschiebung der Ti-Ionen und der  $O_1$ -Ionen als Funktion der Temperatur. (Abweichung von den Gleichgewichtslagen der kubischen Phase in Å-Einheiten.)

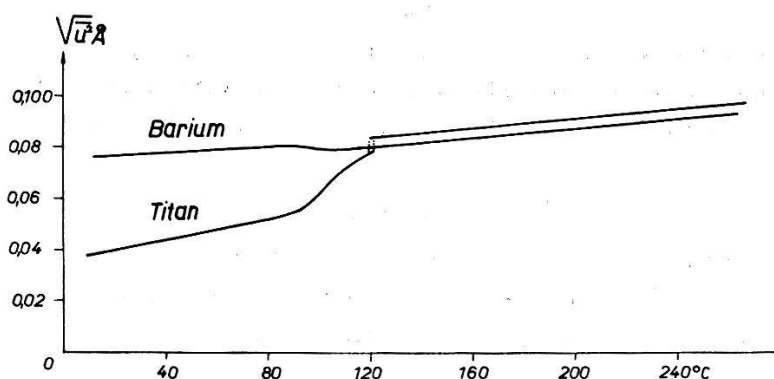


Fig. 18.

Temperaturabhängigkeit der mittleren thermischen Verschiebungen  $\sqrt{u^2}$  in der [001]-Richtung.

Lösung entsprechen würde (gestrichelte Kurven). Eine gute quantitative Übereinstimmung konnte wegen den vereinfachenden Annahmen nicht erwartet werden. Es scheint aber, dass die wesentlichen Veränderungen im Kristallgitter von den Ansätzen erfasst worden sind:

1. *Beim Eintreten der spontanen Polarisierung springen das Ti-Ion und das  $O_1$ -Ion einander entgegen, bzw. voneinander weg. Die Verschiebung des  $O_1$ -Ions ist grösser als diejenige des Ti-Ions. Dies bestätigt die theoretischen Überlegungen von DEVONSHIRE<sup>17)</sup> und JAYNES<sup>36)</sup>.*

2. Die thermische Amplitude des Ti-Ions nimmt beim Abkühlen am Umwandlungspunkt sprunghaft ab in der  $[001]$ -Richtung.

3. Auf die sprunghaften Änderungen folgen mit sinkender Temperatur stetige Änderungen im gleichen Sinne.

4. Die thermischen Schwingungen des Ba-Ions werden durch die spontane Polarisation fast nicht beeinflusst.

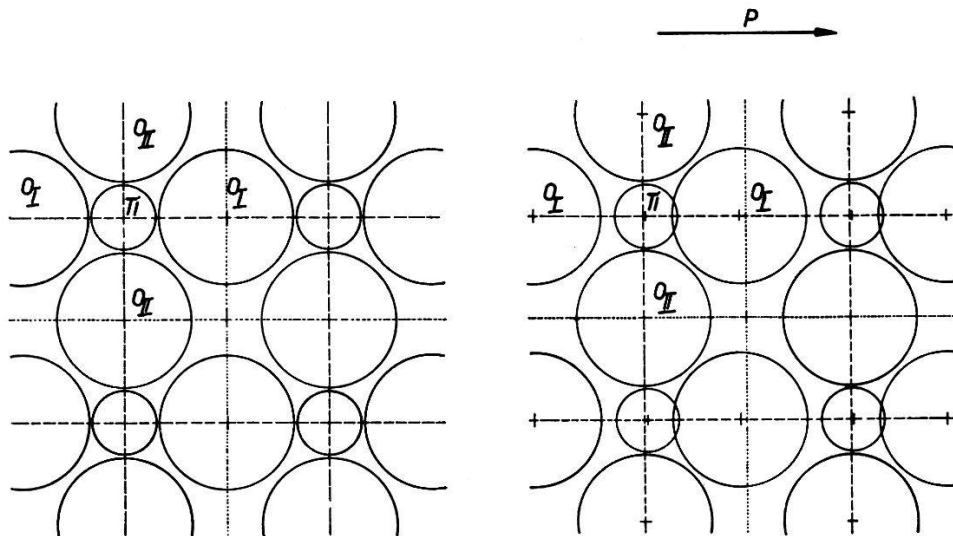


Fig. 19.

Schnitt durch den Kristall parallel zur  $(010)$ -Ebene. Die Kreisradien entsprechen maßstäblich den Goldschmidt'schen Ionenradien für  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{O}^{2-}$ . Links: kubische Phase  $T = 120^\circ \text{C}$ . Rechts: tetragonale Phase  $T = 15^\circ \text{C}$ .

Fig. 19 vermittelt eine Anschauung von der Grösse der Ionenverschiebungen. Die Abstände in der  $\text{Ti-O}_I$ -Kette sind ziemlich stark verändert gegenüber der kubischen Phase. Das elastische Verhalten ändert sich damit auch, wie die Abnahme der thermischen Amplituden zeigt.

Dieser Effekt kann aber nicht diskutiert werden auf Grund der alleinigen Kenntnis der mittleren thermischen Verschiebungen. Dass diese beim Übergang in die tetragonale Phase abnehmen, könnte vielleicht folgendermassen gedeutet werden: Durch die Ionenverschiebungen (Fig. 17) ist der Kristall sehr stark piezoelektrisch geworden. Zu jeder elastischen Welle gehört also eine periodische Raumladungsverteilung. Diese Raumladungen wirken infolge des inversen Piezoeffektes der Deformation entgegen. Der Kristall wäre demnach „härter“ in der piezoelektrischen (tetragonalen) Phase. Theoretische Betrachtungen über die Gitterschwingungen piezoelektrischer Kristalle sind von HUANG<sup>37)</sup> angestellt worden. Genauere experimentelle Aufschlüsse gäbe die Untersuchung der diffusen Röntgeninterferenzen.

Auch senkrecht zur Polarisationsrichtung werden sich die thermischen Amplituden ändern. Aus unseren Messungen lässt sich aber darüber nichts entnehmen, da selbst die höchsten Ordnungen (0k0) durch die Anomalie der Extinktion noch stark gestört werden.

## 5. Diskussion des Lorentz'schen inneren Feldes.

### a) Das Modell der Punktdipole.

Da die Kristallstruktur von BaTiO<sub>3</sub> sehr einfach ist, haben verschiedene Autoren versucht, das Lorentz'sche innere Feld am Orte der verschiedenen Ionen zu berechnen<sup>19) 20) 21)</sup>. Die einzelnen Ionen im polarisierten Kristall werden dabei als *Punktdipole* behandelt. Wie schon SLATER<sup>21)</sup> in seiner Arbeit bemerkte, ermöglicht die Kenntnis der Ionenverschiebungen die numerische Berechnung des inneren Feldes und die Bestimmung der Ladungen der verschobenen Ionen.

Das Lorentz'sche innere Feld ist aus Symmetriegründen parallel oder antiparallel zur Polarisationsrichtung [001], so dass es als Skalar behandelt werden kann.  $F_i$  sei der Wert am Orte der Ionen  $i$ .  $P_i$  sei der Beitrag der Ionen  $i$  zur Polarisation. Das innere Feld lässt sich dann durch folgendes lineares Gleichungssystem darstellen:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{Ti}} &= E + 4\pi \left[ \frac{1}{3} P_{\text{Ti}} + \frac{1}{3} P_{\text{Ba}} + \left( q + \frac{1}{3} \right) P_{\text{OI}} + \left( -q + \frac{2}{3} \right) P_{\text{OII}} \right] \\
 F_{\text{Ba}} &= E + 4\pi \left[ \frac{1}{3} P_{\text{Ti}} + \frac{1}{3} P_{\text{Ba}} + \left( -p + \frac{1}{3} \right) P_{\text{OI}} + \left( p + \frac{2}{3} \right) P_{\text{OII}} \right] \\
 F_{\text{OI}} &= E + 4\pi \left[ \left( q + \frac{1}{3} \right) P_{\text{Ti}} + \left( -p + \frac{1}{3} \right) P_{\text{Ba}} + \frac{1}{3} P_{\text{OI}} + \left( p + \frac{2}{3} \right) P_{\text{OII}} \right] \\
 F_{\text{OII}} &= E + 4\pi \left[ \left( -\frac{q}{2} + \frac{1}{3} \right) P_{\text{Ti}} + \left( \frac{p}{2} + \frac{1}{3} \right) P_{\text{Ba}} \right. \\
 &\quad \left. + \left( \frac{p}{2} + \frac{1}{3} \right) P_{\text{OI}} + \left( -p + \frac{2}{3} \right) P_{\text{OII}} \right] \quad (20)
 \end{aligned}$$

$P_{\text{OII}}$  ist der Anteil eines der beiden O<sub>II</sub>-Ionen an der Polarisation.  $p$  und  $q$  hängen nur von der Geometrie des Gitters ab und betragen für die kubische Phase  $p = 0,690$ ,  $q = 2,394$ <sup>21)</sup>. Da die tetragonale Verzerrung des Gitters und die Ionenverschiebungen klein sind, können diese Werte auch für die tetragonale Phase verwendet werden.  $P_{\text{Ti}}$  und  $P_{\text{OI}}$  werden nun aufgespalten in einen Anteil  $P'_{\text{Ti}}$  bzw.  $P'_{\text{OI}}$ , welcher von der Verschiebung herrührt, und in einen Anteil  $P''_{\text{Ti}}$  bzw.  $P''_{\text{OI}}$ , welcher der Elektronenpolarisation des Ions zuzuschreiben ist. Bezeichnen wir mit  $Q$  die Ladung eines Ions und mit  $z$  dessen Verschiebung, so gilt:

$$P' = \frac{Q \cdot z}{v} \quad \text{mit } v = \text{Volumen der Elementarzelle.} \quad (21)$$



Über die Ladung einer Ionensorte muss nun eine Annahme gemacht werden. Den geringsten Einfluss auf das Endergebnis hat die Festsetzung der Ladung des Ba-Ions. Wir nehmen an, dass dieses doppelt positiv geladen sei (vgl. Kritik). Sind die O-Ionen  $n$ -fach negativ geladen ( $0 < n < 2$ ), so bleibt für die Ti-Ionen eine positive Ladung  $(3n - 2)$ . Der Wert  $n = 2$  entspricht dem vollkommenen Ionenkristall. Damit wird:

$$P'_{\text{Ti}} = \frac{(3n - 2) \cdot e \cdot z_{\text{Ti}}}{v} \quad \text{und} \quad P'_{\text{OI}} = \frac{n \cdot e \cdot z_{\text{O}}}{v} \quad (22)$$

Für die Anteile der Elektronenpolarisation gilt:

$$P''_{\text{Ti}} = \frac{\alpha_{\text{Ti}}}{v} \cdot F_{\text{Ti}}, \quad \text{analog für alle übrigen Ionen.} \quad (23)$$

Der numerischen Rechnung legen wir die Elektronenpolarisierbarkeiten zugrunde, die SLATER<sup>21)</sup> zitiert:  $\alpha_{\text{Ti}} = 1,86 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ ,  $\alpha_{\text{O}} = 19,45 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ ,  $\alpha_{\text{Ba}} = 23,9 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ . Mit Hilfe der Beziehungen (23) eliminieren wir aus (20) die inneren Felder  $F$ . Für den spontan polarisierten und kurzgeschlossenen Kristall ist  $E = 0$ . Das System der 4 linearen Gleichungen (20) enthält dann nur noch die 4 Unbekannten  $P''_{\text{Ti}}$ ,  $P_{\text{Ba}}$ ,  $P''_{\text{OI}}$ ,  $P_{\text{OII}}$  und den Parameter  $n$ , der in einfacher Weise in die Lösung eingeht.  $n$  wird nun bestimmt, indem die Summe sämtlicher Polarisationsanteile gleich der beobachteten spontanen Polarisation  $16 \cdot 10^{-6} \text{ Clb/cm}^2$  gesetzt wird<sup>6)7)</sup>. Dies ist der Wert bei Zimmertemperatur, also sind in (22) auch die entsprechenden Ionenverschiebungen einzusetzen:  $z_{\text{Ti}} = 0,057 \text{ \AA}$ ,  $z_{\text{OI}} = 0,127 \text{ \AA}$ . Die Rechnung ergibt  $n \cong 1,1$ . Die Ladung des Ti-Ions beträgt damit  $3n - 2 \cong 1,3$ . *BaTiO<sub>3</sub> wäre nach dieser Betrachtungsweise kein reiner Ionenkristall.* Tabelle 6 gibt einen Überblick über das innere Feld und die Polarisationsanteile, die sich aus diesem  $n$ -Wert ergeben.

**Tabelle 6.**

Lorentz'sches inneres Feld und Polarisationsanteile im spontan polarisierten Kristall bei Zimmertemperatur, berechnet auf Grund des Punktdipolmodells.

Ion	inneres Feld 10 <sup>8</sup> Volt/cm	Polarisations- anteil durch Verschiebung %	Anteil der Elektronen- polarisation %	Totaler Anteil an der Polarisation %
Ti	+2,64	11,0	5,3	16,3
Ba	+0,015	—	0,4	0,4
O <sub>I</sub>	+1,79	21,3	37,7	59,0
2 O <sub>II</sub>	+0,58	—	24,3	24,3
		32,3	67,7	100,0

b) *Auswirkung der Überlappung der Ionen.*

Der Beitrag eines polarisierten Ions zum Lorentz'schen inneren Felde am Orte des nächsten (berührenden) Nachbarions ist kleiner als das Feld eines entsprechenden Punktdipols, da sich die Ionen überlappen (MOTT und GURNEY<sup>39</sup>). Der Beitrag kann verschwinden oder sogar negativ werden, wenn die Ionen auf einer Geraden parallel zur Polarisationsrichtung liegen. Der Koeffizient im System (20), welcher die Wechselwirkung des Ti- und des O<sub>I</sub>-Gitters beschreibt, wird also besonders stark vom Werte  $(q + \frac{1}{3}) = 2,727$  abweichen, welcher aus dem Punktdipol-Modell folgt. Es ist also durchaus möglich, dass dieses ein ganz falsches Bild vom inneren Felde und von den Ionenladungen liefert. Es sei deshalb noch ein zweiter Extremfall diskutiert:

Wir nehmen an, dass BaTiO<sub>3</sub> ein reiner Ionenkristall sei. Die Überlappung der Ti- und der O<sub>I</sub>-Ionen werde berücksichtigt, indem der oben erwähnte Koeffizient  $(q + \frac{1}{3})$  durch einen neuen Lorentzfaktor ersetzt wird. Dieser lässt sich aus dem System (20) berechnen, analog wie im Punktdipolmodell die Ladungen der Ionen bestimmt wurden. Die Rechnung führt zuletzt auf eine quadratische Gleichung mit den Wurzeln  $r_1 = + 0,44$  und  $r_2 = - 16$ . Die Lösung  $r_2$  ergäbe aber unwahrscheinlich hohe negative Felder am Orte der Ti-Ionen ( $- 2 \cdot 10^9$  Volt/cm). Sinnvoll erscheint hingegen die Lösung  $r_1 = + 0,44$ . Dieser Wert bedeutet, dass der Beitrag der beiden dem Ti-Ion unmittelbar benachbarten O<sub>I</sub>-Ionen zum inneren Felde am Orte des Ti-Ions etwa 10mal kleiner ist als der Beitrag, den entsprechende Punktdipole liefern würden. Auf Grund der Lösung  $r_1 = + 0,44$  ergeben sich die inneren Felder und die Polarisationsanteile der Tabelle 7.

Tabelle 7.

Inneres Feld und Polarisationsanteile im spontan polarisierten Kristall bei Zimmertemperatur, berechnet für den reinen Ionenkristall unter Berücksichtigung der Überlappung der Ti- und der O<sub>I</sub>-Ionen.

Ion	inneres Feld 10 <sup>8</sup> Volt/cm	Polarisations- anteil durch Verschiebung %	Anteil der Elektronen- polarisation %	Totaler Anteil an der Polarisation %
Ti	+ 0,59	+ 35,9	+ 1,2	+ 37,1
Ba	- 0,076	—	- 2,0	- 2,0
O <sub>I</sub>	+ 0,91	+ 39,7	+ 19,2	+ 58,9
2 O <sub>II</sub>	+ 0,14	—	+ 6,0	+ 6,0
		75,6	24,4	100,0

Obwohl Tabelle 6 und 7 auf sehr verschiedenen Voraussetzungen beruhen, stimmen sie qualitativ in folgenden Punkten überein:

1. Das innere Feld am Orte der Ti-Ionen und der  $O_I$ -Ionen ist bedeutend grösser als das innere Feld am Orte der übrigen Ionen.

2. Das innere Feld am Orte des Ba-Ions ist sehr klein, so dass Ba trotz der hohen Polarisierbarkeit nur wenig zur Polarisierung beiträgt.

3. Das Ti- und das  $O_I$ -Ion geben zusammen den grössten Beitrag zur Polarisierung.

Punkt 1 rechtfertigt nachträglich unsere Annahmen über die Verschiebung der Ionen. Aus Punkt 2 folgt, dass das Ba-Ion am Mechanismus der Seignettelektrizität wahrscheinlich nur wenig beteiligt ist. Eine Perowskitstruktur, wo das dem Ba-Ion entsprechende Ion fehlt, ist verwirklicht im  $WO_3$ -Gitter, welches nach MATTHIAS seignettelektrisch sein soll<sup>40</sup>).

#### IV. Kritik.

Die Lösung, die für die Ionenverschiebungen und für die thermischen Amplituden gefunden wurde, kann nur als Näherung betrachtet werden:

1. Der Berechnung der Verschiebungen  $z_{Ti}$  und  $z_O$  aus den Änderungen des Strukturformfaktors liegt die Annahme des reinen Ionenkristalls zugrunde, indem die Streufaktoren von  $Ti^{4+}$  und  $O^{2-}$  verwendet wurden. Nun hat aber die Diskussion des inneren Feldes gezeigt, dass die Elektronenverteilung auch anders sein könnte. Die Kurvenscharen der Fig. 15 werden aber nur sehr wenig beeinflusst, wenn z. B. an Stelle der Streufaktoren der Ionen diejenigen der Atome eingesetzt werden, so dass sich das Endergebnis nicht wesentlich ändert. Würden sich hingegen die Streufaktoren während der Umwandlung stark ändern (was sehr unwahrscheinlich ist), so käme man mit unserem Verfahren nicht zum Ziel.

2. Es wurde angenommen, dass sich die  $O_{II}$ -Ionen nicht verschieben, wenn sich der Kristall polarisiert. Die Tabellen 6 und 7 zeigen aber, dass das innere Feld am Orte dieser Ionen nicht ganz verschwindet. Die Verschiebbarkeit der  $O_{II}$ -Ionen in der [001]-Richtung ist allerdings bedeutend geringer als diejenige der  $O_I$ -Ionen<sup>17</sup>), so dass die Verschiebung grössenordnungsmässig kleiner ist als die Verschiebung der Ti- und der  $O_I$ -Ionen. Die kleine Änderung des Strukturformfaktors, die dadurch verursacht wird, ist bei unserer Methode vorwiegend der Änderung der thermischen Amplituden zugeschrieben worden. Der Fig. 18 ist infolgedessen eher nur qualitative Bedeutung zuzumessen.

Die direkte Bestimmung der Elektronendichte durch eine Fourieranalyse gäbe aus folgenden Gründen keine zuverlässigeren Resultate:

a) Es müssen unverzwilligte Kristalle verwendet werden. In solchen ist aber immer mit anisotropen Extinktionsverhältnissen zu rechnen, welche in die experimentelle Bestimmung der Struktur-faktoren eine beträchtliche Unsicherheit bringen. Bei unserem Verfahren tritt diese nicht auf, da nur die relativen Änderungen der Struktur-faktoren während der Umwandlung gemessen werden müssen.

b) Die Ionen, deren Elektronenverteilung uns besonders interessiert (Ti, O), streuen nur schwach im Vergleich zu den Ba-Ionen, so dass die Struktur-faktoren sehr genau bestimmt werden müssten.

Problematisch ist die Diskussion des inneren Feldes:

1. Über die Ladungsverteilung in  $\text{BaTiO}_3$  fehlen sichere Angaben. Die verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen, Rutil, Brookit und Anatas, werden von PAULING<sup>38)</sup> als Ionenkristalle klassifiziert. BaO hingegen ist wenig ionogen.  $\text{BaTiO}_3$  ist also wahrscheinlich kein reiner Ionenkristall.

2. Eine weitere Unsicherheit bringt die Verwendung der Elektronenpolarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{Ti}}$ ,  $\alpha_{\text{Ba}}$ ,  $\alpha_{\text{O}}$  mit sich. Es handelt sich hier um Erfahrungswerte, die aus den Brechungsindizes anderer Verbindungen gewonnen wurden. Sie sind infolgedessen abhängig von den Annahmen über das Lorentz'sche innere Feld dieser Verbindungen.

3. Man kann sich fragen, ob die Einführung individueller Polarisierbarkeiten sinnvoll ist. JAYNES und WIGNER<sup>41)</sup> betrachteten die Elektronenzustände der ganzen  $\text{TiO}_6$ -Konfiguration zur Erklärung einer hohen Elektronenpolarisierbarkeit der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. Eine rein elektronentheoretische Betrachtung der Seignettelektrizität von  $\text{BaTiO}_3$  wird aber unzureichend sein, wie die Ionenverschiebungen und die Änderungen der thermischen Amplituden zeigen. Die temperaturabhängige Polarisierbarkeit, welche zur Erklärung der Selbstpolarisation notwendig ist, ist vermutlich in der Dynamik des ganzen Kristallgitters zu suchen.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich für seine wertvolle Unterstützung und für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. H. F. BLATTNER, welcher nicht ruhte, bis es ihm gelang, unverzwilligte  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle zu züchten, die sich für die vorliegenden Untersuchungen eigneten.

**Literaturverzeichnis.**

- 1) H. D. MEGAW: *Nature* **155**, 484 (1945).
  - 2) D. F. RUSHMAN, M. A. STRIVENS: *Trans. Faraday Soc.* **42 A**, 231 (1946).
  - 3) SHEPARD ROBERTS: *Phys. Rev.* **75**, 989 (1949).
  - 4) H. GRÄNICHER: *Helv. Phys. Acta* **22**, 395 (1949).
  - 5) H. F. KAY, P. VOUSDEN: *Phil. Mag.* **40**, 1019 (1949).
  - 6) W. J. MERZ: *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
  - 7) W. KÄNZIG, R. MEIER: *Helv. Phys. Acta* **22**, 585 (1949).
  - 8) H. D. MEGAW: *Proc. Roy. Soc.* **189**, 261 (1947).
  - 9) W. J. MERZ: *Phys. Rev.* **78**, 52 (1950).
  - 10) W. JACKSON, W. REDDISH: *Nature* **156**, 717 (1945).
  - 11) H. F. KAY: *Acta Cryst.* **1**, 229 (1948).
  - 12) B. MATTHIAS, A. VON HIPPEL: *Phys. Rev.* **73**, 1378 (1948).
  - 13) H. BLATTNER, W. KÄNZIG, W. MERZ, H. SUTTER: *Helv. Phys. Acta* **21**, 207 (1948).
  - 14) P. W. FORSBERGH: *Phys. Rev.* **76**, 1185 (1949).
  - 15) H. BLATTNER, W. KÄNZIG, W. MERZ: *Helv. Phys. Acta* **22**, 35 (1949).
  - 16) M. G. HARWOOD, P. POPPER, D. F. RUSHMAN: *Nature* **160**, 58 (1947).
  - 17) A. F. DEVONSHIRE: *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
  - 18) W. SHOCKLEY: *Phys. Rev.* **73**, 1273 (1948).
  - 19) A. VON ARX: *Unveröffentlichte Arbeit, ETH. Zürich* (1948).
  - 20) J. H. VAN SANTEN, W. OPECHOWSKY: *Physica* **14**, 545 (1948).
  - 21) J. C. SLATER: *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).
  - 22) G. H. JONKER, J. H. VAN SANTEN: *Science* **109**, 632 (1949).
  - 23) W. P. MASON, B. T. MATTHIAS: *Phys. Rev.* **74**, 1622 (1948).
  - 24) A. VON ARX: *Helv. Phys. Acta. Acta* **22**, 403 (1949).
  - 25) P. W. ANDERSON: *Phys. Rev.* **78**, 341 (1950).
  - 26) G. C. DANIELSON, B. T. MATTHIAS, J. M. RICHARDSON: *Phys. Rev.* **74**, 986 (1948).
  - 27) G. C. DANIELSON, R. E. RUNDLE: *Phys. Rev.* **75**, 1630 (1949).
  - 28) H. F. KAY, H. J. WELLARD, P. VOUSDEN: *Nature* **163**, 636 (1949).
  - 29) A. NÉMET: *Helv. Phys. Acta* **8**, 97 (1935).
  - 30) R. W. JAMES: *Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, London 1948.
  - 31) H. OTT: *Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik*, Leipzig 1928.
  - 32) J. A. PRINS: *Z. f. Physik* **63**, 477 (1930).
  - 33) I. WALLER: *Ann. d. Physik* **79**, 261 (1926).
  - 34) H. BAUMGARTNER, F. JONA, W. KÄNZIG: *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, Bd. **23**, 235 (1950).
  - 35) K. LONSDALE: *Acta Cryst.* **1**, 142 (1948).
  - 36) E. T. JAYNES: *Phys. Rev.* **79**, 1008 (1950).
  - 37) K. HUANG: *Phil. Mag.* **40**, 733 (1949).
  - 38) L. PAULING: *The Nature of the Chemical Bond* (1948).
  - 39) N. F. MOTT, R. W. GURNEY: *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford 1940).
  - 40) B. T. MATTHIAS: *Phys. Rev.* **76**, 430 (1949).
  - 41) E. T. JAYNES, E. P. WIGNER: *Bull. Amer. Phys. Soc.* **25**, Nr. 3, 22 (1950).
-