Seignette-Elektrizität

Autor(en): **Matthias, Bernd**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **23 (1950)**

Heft I-II

PDF erstellt am: **05.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-112101

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Seignette-Elektrizität

von **Bernd Matthias**,
Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill Laboratory,
Murray Hill, New Jersey.

(31. X. 1949.)

Im folgenden Artikel wird keineswegs eine ausführliche Behandlung der Seignette-Elektrizität beabsichtigt. Es soll nur versucht werden, einige Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet zu beschreiben, die wie so viele andere ihren Ursprung im physikalischen Institut an der ETH unter der Leitung von Professor SCHERRER hatten.

Die anomalen dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes, welche gewisse phänomenologische Ähnlichkeiten zum Ferromagnetismus zeigen, waren seit langem das Gebiet eingehender Forschung gewesen. Die Tatsache, dass die dielektrischen Anomalien auf ein kleines Temperaturgebiet beschränkt waren und nur parallel der *a*-Achse des orthorhombischen Kristalls auftraten, begrenzte die oben erwähnte Analogie auf ein Minimum, um so mehr, als keiner der zum Seignettesalz isomorphen Kristalle ähnliche Eigenschaften zeigte.

Die Entdeckung, dass KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 unterhalb einer gewissen Temperatur, der Curietemperatur, ebenfalls ein seignette-elektrisches Verhalten zeigten[1]), gab erstmals Hoffnung auf ein besseres Verständnis der Seignette-Elektrizität. Die Existenz nur eines, des oberen Curiepunktes war in Analogie zum Ferromagnetismus wesentlich leichter einzusehen, indem unterhalb einer bestimmten Temperatur die Wärmebewegung nicht mehr ausreicht, um das Zustandekommen einer spontanen dielektrischen Polarisation zu verhindern. Weiterhin war das seignette-elektrische Verhalten hier nicht mehr auf einen bestimmten Kristall beschränkt, sondern erstreckte sich auf alle isomorphen Kristalle, wie z. B. RbH_2PO_4[2]). Immer noch war aber das Auftreten der spontanen Polarisation an eine bestimmte Kristallachse gebunden, welche in diesem Fall die *c*-Achse des tetragonalen Kristalls war.

Die Ursache für das seignette-elektrische Verhalten von Seignettesalz und KH_2PO_4 wurde hauptsächlich in den Wasserstoffbrücken

vermutet, welche bei Überschreiten eines minimalen O—O-Abstandes von etwa 2,59 A, ein Doppelminimum im Potential für das Wasserstoffion aufweisen[3][4][5]. Dieses wird dann entweder direkt oder induzierend den entscheidenden Beitrag zur Gesamtpolarisation des Kristalls leisten.

Die Berichte über hohe Dielektrizitätskonstanten von $BaTiO_3$-Presskörpern[6]) machten es wahrscheinlich, dass man nun hier einen seignette-elektrischen Kristall ohne Wasserstoffbrücken hatte. Ein eindeutiges Resultat war jedoch nur mit Einkristallen möglich. Die ersten derartigen Kristalle wurden im physikalischen Institut erhalten und bestätigen vollauf die erwähnte Vermutung[7]). Diesmal war die Analogie zum Eisen noch vollkommener. Da $BaTiO_3$ kubisch oberhalb seines (einzigen) Curiepunktes ist, zerfällt der Kristall im allgemeinen unterhalb dieser kritischen Temperatur in spontan dielektrisch polarisierte Bereiche, äusserst ähnlich den Weiss'schen Bezirken der Ferromagnetika[8]). Das Entstehen dieser Bezirkstruktur ist leicht einzusehen, da ja alle Hauptachsen des ursprünglich kubischen Kristalls für das Entstehen einer spontanen Polarisation gleich günstig sind. Und es war nun hier das erstemal möglich, schon durch rein optische Beobachtungen diese Bezirkstruktur zu studieren. Ihr Verhalten unter dem Einfluss von elektrischen und mechanischen Kräften sowie mit der Temperatur ist seither in verschiedenen Arbeiten behandelt worden[9][10]).

Die Möglichkeit andere seignette-elektrische, zum $BaTiO_3$ isomorphe, Kristalle zu finden war schon bald in Angriff genommen worden. Mischkristalle mit dem entsprechenden Strontium oder Bleisalz verschieben den Curiepunkt nach unten oder oben[11]), aber keines der anderen isomorphen Metatitanate zeigte ein seignette-elektrisches Verhalten. Es stellte sich deshalb die Frage, ob $BaTiO_3$ ein vereinzeltes Phänomen, ähnlich dem Seignettesalz, darstellt oder ob ein etwaiges seignette-elektrisches Perowskitgitter der Erdalkalimetatitanate ausserordentlich empfindlich auf Änderungen der Gitterkonstanten reagiert.

Es war zum vornherein klar, dass die Ursache der Seignette-Elektrizität hier in den $Ti\text{-}O_6$ Oktaedern zu suchen war, da diese in der Rutilstruktur des Titandioxyds schon Werte der Dielektrizitätskonstanten von 180 zur Folge haben. Bisher sind nun zwei Möglichkeiten einer Erklärung behandelt worden:

1. Der Ionenradius des Ti^{+4}-Ions ist zu klein für das Sauerstoffoktaeder in dem durch die grossen Ba-Ionen aufgeweiteten Perowskitgitter. Folglich wird die Bindung eine sehr lose sein und eine hohe Polarisierbarkeit zur Folge haben[11]). Ähnlich wie bei den

Wasserstoffbrücken würde sich in diesem Fall das Ti-Ion in einem Potentialfeld mit mehreren Minima bewegen.

Die andere Möglichkeit war, dass

2. Die Summe der Polarisierbarkeiten, wie sie im LORENTZ-LORENZ'schen Gesetz

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}N\sum\left(\alpha_{EL}+\alpha_{ION}+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

auftritt, infolge der hohen Polarisierbarkeiten von BaO und TiO_2 den kritischen Wert erreicht, bei welchem die Dielektrizitätskonstante praktisch unendlich wird[12]).

Die beiden Möglichkeiten schliessen sich nun jedoch nicht aus. Unter der Annahme, dass das Ti-O_6 Oktaeder *keine* Ausnahme darstellt, sondern diese Art der Konfiguration *immer* eine sehr hohe Polarisierbarkeit zur Folge hat, wäre es denkbar, dass noch andere, günstigere Metall-Sauerstoff-Oktaeder in der Perowskitstruktur analoge dielektrische Anomalien zur Folge haben, die aber weniger empfindlich auf eine Änderung der Gitterkonstanten sind. Diese Vermutung konnte vollauf bestätigt werden[13]): $KTaO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$ und $NaNbO_3$ sind alle seignette-elektrisch und zeigen bis in Details ein zum $BaTiO_3$ analoges Verhalten. Die nächste Folgerung dieser Hypothese war nun auf das grosse Kation wie Ba, K oder Na ganz zu verzichten. Dieser Fall ist dann auch im ebenfalls seignette-elektrischen WO_3 verwirklicht worden[14]). Die Struktur des WO_3 kann aus der Perowskitstruktur abgeleitet werden, indem die Ionen (Ba, Ca oder *K* usw.), in den Würfelecken der Einheitszelle, weggelassen werden. Auch im WO_3 findet man eine ausgeprägte Bezirkstruktur, obwohl das dielektrische Verhalten schon etwas verschieden von den vorher erwähnten Kristallen ist.

Es war nun möglich, anzugeben, welches die notwendigen Bedingungen sind, um für das Metall-Sauerstoff-Oktaeder eine hohe Polarisierbarkeit und deshalb eine spontane Polarisation im Kristall zu erhalten. Rein empirisch lässt sich feststellen, dass der Radius des Metallatoms zwischen 0,6 und 0,7 Å liegen muss.

Seine Elektronenhülle *muss* in der entsprechenden Ionisationsstufe eine *Edelgaskonfiguration* besitzen. Diese Forderung ist an sich gleichbedeutend mit der Bedingung für eine ionische Bindung. Die Niveaus der *d*-Schale sind in diesem Fall unbesetzt.

Es ist fernerhin verständlich, dass ebenfalls die hohe Polarisierbarkeit des Sauerstoffs entscheidend ist. Das lässt sich sehr anschaulich durch einen Vergleich zwischen WO_3 und AlF_3 Kristallen zeigen, welche in ihrer Kristallstruktur einander sehr ähnlich sind. AlF_3 zeigt ebenfalls eine Art von Bezirkstruktur, welche sich durch

Druck, nicht aber elektrisch, beeinflussen lässt. Oberhalb von ungefähr 400° C verschwindet diese und der Kristall wird kubisch. Die Dielektrizitätskonstante bleibt jedoch immer *klein* und ist bei Zimmertemperatur etwa 7.

Die genannten, für ein Zustandekommen der Seignette-Elektrizität notwendigen Bedingungen in bezug auf Grösse und Elektronenkonfiguration des Zentralatoms im Sauerstoffoktaeder lassen sich durch Betrachtungen anderer Kristalle im Perowskitsystem weiterhin gut illustrieren. $LaAlO_3$ (Al^{+3} ist zu klein) hat die relativ hohe Dielektrizitätskonstante von 50, wird aber im betrachteten Temperaturbereich nicht seignette-elektrisch. $LaGaO_3$ (Ga^{+3} hat keine Edelgaskonfiguration) geht durch eine polymorphe Umwandlung, welche die niedrige Dielektrizitätskonstante kaum beeinflusst*).

Wie schon oben erwähnt, legen die geschilderten Tatsachen die Möglichkeit einer hohen ionischen Polarisierbarkeit des Zentralions nahe. Es war aber bisher nicht möglich, durch Röntgenstrahlen eine merkliche Verschiebung des Ti-Ions aus dem Zentrum mit Sicherheit zu konstatieren. Es mag deshalb vielleicht ebenso plausibel erscheinen, in den unbesetzten, nahe beieinander liegenden Niveaus der *d*-Schale die Ursache der hohen Polarisierbarkeit zu suchen. Einer quantitativen Behandlung wird es vorbehalten sein, eine Entscheidung in dieser Frage zu treffen.

Literatur.

1) G. Busch, Helvetica Physica Acta **11**, 269 (1938).
2) P. Bärtschi, B. Matthias, W. Merz und P. Scherrer, HPA. **18**, 240 (1945).
3) M. L. Huggins, Journ. phys. Chem. **40**, 723 (1936).
4) A. R. Ubbelhode and I. Woodward, Proc. Roy. Soc. A., **185**, 448 (1946).
5) J. C. Slater, Journ. chem. Phys. **9**, 16 (1941).
6) B. Wul, Nature **156**, 480 (1945).
7) H. Blattner, B. Matthias, W. Merz und P. Scherrer, Experientia **3**, 148 (1947).
8) H. Blattner, W. Kanzig, W. Merz und P. Scherrer, HPA. **22**, 35 (1949).
9) B. Matthias and A. v. Hippel, Phys. Rev. **73**, 1378 (1948).
10) P. Forsbergh, Phys. Rev. **76**, 1187 (1949).
11) Rushman and Strivens, Trans. Farad. Soc. (A) **42**, 231 (1946).
12) G. H. Jonkers und J. H. van Santen, Chem. Weekbl. **43**, 672 (1947).
13) B. T. Matthias, A. N. Holden and E. A. Wood, Phys. Rev. **75**, 1771 (1949).
14) B. T. Matthias, Phys. Rev. **76**, 430 (1949).
15) P. Bärtschi, HPA. **18**, 267 (1945).

*) Es ist möglich, dass sich auf diese Weise auch die Abwesenheit eines seignette-elektrischen Verhaltens in dem sonst sehr ausgeprägte dielektrische Anomalien zeigenden $(NH_4)H_3IO_6$ erklären lässt, *da* I^{+7} im Zentrum der Sauerstoffoktaeder keine Edelgaskonfiguration hat[15]).