

Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika. III, Bariumtitanat BaTiO₃

Autor(en): **Anliker, M. / Brugger, H.R. / Känzig, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **27 (1954)**

Heft II

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112508>

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.

Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika III, Bariumtitanat BaTiO_3

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

Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

(18. II. 1954.)

Summary. The properties of very small BaTiO_3 crystals have been investigated by means of x-ray diffraction, electron diffraction, electron microscopy and dielectric measurements.

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

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

A. Einleitung.

I.

Experimente mit kolloidalem KH_2PO_4 haben gezeigt, dass sich kleine seignetteelektrische Kristalle anders verhalten können als der makroskopische Kristall, wenn sie in ein isolierendes Medium mit kleiner Dielektrizitätskonstanten eingebettet sind: Wenn eine kritische Kristallgrösse unterschritten wird, tritt keine spontane Polarisation mehr ein⁷⁾. Dieses anomale Verhalten lässt sich auf einen

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

Domäneneffekt zurückführen¹⁰⁾: Die Wandenergie verhindert ein Aufspalten kleiner Teilchen in mehrere Weissche Bezirke. Dadurch wird aber die spontane Polarisierung verunmöglicht: Die Energie des depolarisierenden Feldes ist beim Eindomänenkristall so gross, dass der unpolarisierte Zustand sich bei jeder Temperatur als der stabilere erweist.

In der vorliegenden Arbeit wird die Suche nach Korngrösseneffekten auf die 120° C-Umwandlung von BaTiO₃ ausgedehnt. Zum vorneherein ist ein ganz anderes Ergebnis zu erwarten als im Falle von KH₂PO₄:

1. Im tetragonalen KH₂PO₄ kann sich die spontane Polarisierung nur parallel zur *c*-Achse einstellen, während im kubischen BaTiO₃ drei aufeinander senkrecht stehende seignettelektrische Achsen existieren. Es sind deshalb bei BaTiO₃ Domänenkonfigurationen mit geschlossenem Flux möglich.

2. Bei KH₂PO₄ liegt die Curie-Temperatur so tief ($T_c = 123^\circ \text{ K}$), dass Kristall und Einbettungsmedium als vollkommene Isolatoren betrachtet werden dürfen, was für BaTiO₃ ($T_c \simeq 400^\circ \text{ K}$) nicht mehr zutrifft.

Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass bei BaTiO₃ die spontane Polarisierung durch das depolarisierende Feld verhindert wird. Korngrösseneffekte *existieren* aber, wie die im folgenden beschriebenen Beobachtungen zeigen:

1. Zermahlt man makroskopische seignettelektrische BaTiO₃-Kristalle oder keramisches BaTiO₃ zu Pulver der Korngrösse $\leq 1 \mu$, so findet man eine auffällige Anomalie im Debye-Scherrer-Diagramm: Die Interferenzen zeigen eine Verbreiterung, welche viel grösser ist als die der Teilchenkleinheit entsprechende Diffraktionsverbreiterung. Die Aufspaltung der Debye-Scherrer-Linien, welche von der spontanen piezoelektrischen Deformation herrührt¹⁴⁾, wird nicht mehr aufgelöst, so dass ein kubisches, unpolarisiertes, nicht seignettelektrisches BaTiO₃ vorgetäuscht werden kann. Man könnte vermuten, dieser Effekt werde durch Gitterschäden hervorgerufen, die beim Zertrümmerungsprozess entstanden sind, doch spricht die Tatsache dagegen, dass direkt gezüchtete kleine Kristalle dieselbe Anomalie zeigen, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

2. M. G. HARWOOD und H. A. KLASSENS⁶⁾ stellten BaTiO₃-Pulver her durch Reaktion von TiO₂ mit Ba(OH)₂·8 H₂O. Bei Reaktionstemperaturen unter 1000° C soll ein kubisches, nicht seignettelektrisches BaTiO₃ entstehen, welches verbreiterte Röntgeninterferenzen gibt. Als Ursache nehmen die Autoren zahlreiche Leerstellen im Gitter an, welche das Auftreten der spontanen Polari-

sation — ein kooperatives Phänomen — verhindern sollen. Die auffallende Ähnlichkeit dieses Effektes mit dem oben beschriebenen Zerkleinerungseffekt lässt jedoch vermuten, dass es sich um einen *Korngrösseneffekt* handelt. Wir haben deshalb die Versuche von HARWOOD und KLASSENS wiederholt*) und die Reaktionsprodukte nicht nur röntgenographisch, sondern auch elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei stellte es sich heraus, dass die BaTiO₃-Kristalle um so kleiner sind, je tiefer die Reaktionstemperatur liegt (Tab. 1).

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Teilchengröße von der Reaktionstemperatur beim Verfahren von HARWOOD und KLASSENS⁶⁾. Die Tabelle gilt für Reaktion im Ag-Tiegel; im Korundtiegel erzielt man dieselben Teilchendurchmesser bereits bei 50° tieferen Temperaturen als den angegebenen.

Reaktionstemperatur °C .	950	875	800	700
Teilchengröße \bar{D} in Å . .	10000	600	500	400

3. Kleine BaTiO₃-Kristalle lassen sich auch auf hydrothermale Wege herstellen¹⁾. Die anomale Verbreiterung der Debye-Scherrer-Linien ist etwa dieselbe wie bei den gemahlten oder aus der Hydroxydschmelze gewonnenen Kristallen.

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

Die nächstliegende Vermutung ist die, dass sie durch Domänenbildung verursacht wird. Wenn das zutrifft, müssen die Röntgeninterferenzen schmaler werden beim Aufheizen der Kristalle über die Curietemperatur (120° C). Das Experiment zeigt jedoch, dass die Linienverbreiterung mit steigender Temperatur *zunimmt*. Ferner lässt sie sich auch an kleinen (Ba, Sr)TiO₃-Mischkristallen beobachten, deren Curiepunkt weit unterhalb Zimmertemperatur liegt. *Die anomale Linienverbreiterung kann somit kein Domäneneffekt sein.*

Die obigen Beobachtungen zeigen deutlich, dass ein Korngrösseneffekt bei BaTiO₃ existiert. Über dessen Natur geben sie jedoch wenig Auskunft. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, diesen Korngrösseneffekt experimentell abzuklären.

Eine Planung der Experimente auf theoretischer Grundlage ist nicht möglich, da die gegenwärtigen Theorien der Seignetteelektrizität von BaTiO₃ nur wenige Anhaltspunkte über mögliche Korngrösseneffekte geben. Einzig die Untersuchung auf Anti-Seignette-

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

elektrizität (Abschnitt D) wurde durch theoretische Betrachtungen angeregt.

Die weitem wesentlichen Experimente sind:

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

Der Schluss der Arbeit fasst die verschiedenartigen experimentellen Ergebnisse in einem Bilde zusammen, welches geeignet ist, das anomale Verhalten kleiner BaTiO_3 -Teilchen zu erklären.

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

Für die folgenden Versuche dienten ausschliesslich kleine Teilchen, welche durch Zertrümmern grösserer Kristalle gewonnen worden waren. Da BaTiO_3 eine sehr stabile Verbindung ist, besteht damit die Gewähr, dass Teilchen verschiedener Grösse chemisch identisch sind.

Als Ausgangsprodukt diente auf keramischem Wege aus reinsten Chemikalien hergestelltes polykristallines BaTiO_3 (resp. $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$) mit einer Korngrösse von 10 bis 100 μ . Der Zerkleinerungsprozess erfolgte in einer Hartmetall-Kugelmühle unter Zugabe einer geeigneten Collodium-Amylacetat-Lösung als Schutzkolloid⁷⁾. Durch fraktionierte Sedimentation und Zentrifugation liessen sich die Teilchen verschiedener Grösse trennen. Die Grössenverteilungsfunktionen $f(D)$ der verschiedenen Fraktionen bestimmten wir mit Hilfe des Elektronenmikroskopes bis hinunter zu einem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{D} \simeq 500 \text{ \AA}$. Die Eichung der Mikroskopvergrösserung erfolgte mit Hilfe eines bekannten Polystyren-Latex-Präparates. Die Statistiken umfassen pro Zentrifugat etwa 500 Teilchen. Der mittlere Durchmesser \bar{D} der Teilchen in den noch feineren Zentrifugaten liess sich elektronenmikroskopisch nur ungenau angeben und wurde deshalb durch Extrapolation der empirisch bestimmten Funktion $\bar{D}(\omega, t)$ ermittelt ($\omega = \text{Tourenzahl}$ der Zentrifuge, $t = \text{Zentrifugationszeit}$).

Für die Röntgenuntersuchungen ist nicht die Häufigkeit $f(D)$ der Teilchen vom Durchmesser \bar{D} massgebend, sondern die Volumanteilfunktion $f(D) \cdot D^3$. Fig. 1 zeigt diese Letztere für die untersuchten BaTiO₃-Kolloide. Als mittlere Teilchengrösse definieren wir*):

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

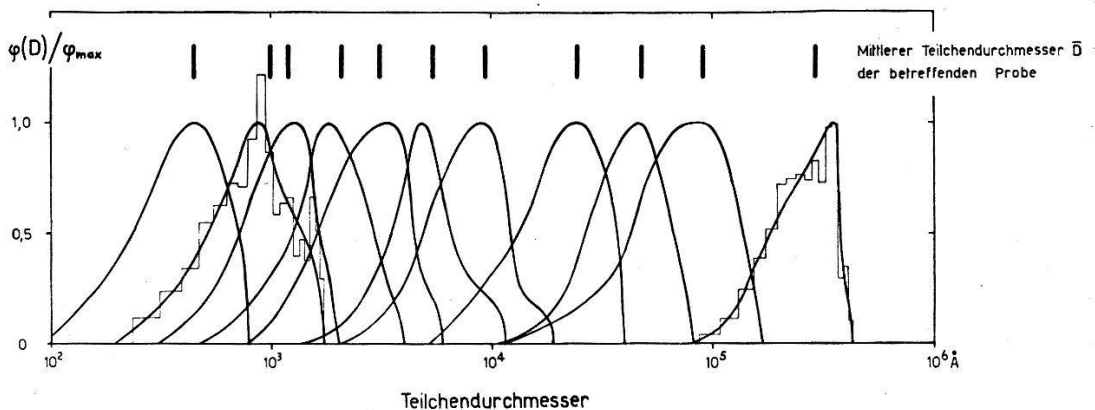


Fig. 1.

Elektronenmikroskopisch bestimmte Volumanteilfunktionen $\varphi(D) = f(D) \cdot D^3$ der untersuchten Sedimente und Zentrifugate von BaTiO₃.

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

C. Dielektrische Untersuchungen.

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

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

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

D. Untersuchung auf Antiseignettelektrizität.

I. Theoretische Möglichkeit einer antiseignettelektrischen Umwandlung als Korngrösseneffekt.

COHEN²⁾ betrachtet ein Punktdipol-Modell für BaTiO₃. Unter korrekter Berücksichtigung der Lorentzfaktoren des innern Feldes findet er, dass die freien Energien des seignettelektrischen Zustandes des kurzgeschlossenen Kristalls und des antiseignettelektrischen Zustandes fast gleich sind. Die freie Energie des seignettelektrischen Zustandes muss daher nur wenig vergrössert werden, damit der antiseignettelektrische Zustand stabil wird. Durch Reduktion der Kristalldimensionen sollte sich dies realisieren lassen, da die Summe von Wand- und Feldenergie bei kleinen Teilchen wesentlich werden kann¹⁰⁾. Wir haben deshalb an BaTiO₃-Kolloiden und an (Ba, Sr) TiO₃-Mischkristall-Kolloiden mit Röntgen- und Elektroneninterferenzen nach der Überstruktur gesucht, die für den antiseignettelektrischen Zustand charakteristisch ist.

II. Durchführung der Experimente und Ergebnis.

1. *BaTiO₃-Kolloide*: Es ist nicht anzunehmen, dass BaTiO₃-Kristalle allein schon durch den Zertrümmerungsprozess vom spontan polarisierten in den antipolarisierten Zustand übergeführt werden, da der Mahlprozess unterhalb der Curietemperatur stattfindet. Die kleinen Teilchen müssen deshalb durch Aufheizen über die Curietemperatur erst entpolarisiert werden. Die antiseignettelektrische Umwandlung sollte während des Abkühlens erfolgen.

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

Die Präparate für die *Elektroneninterferenzen* stellten wir wie folgt her: Auf eine dünne Formvarfolie, die auf einem Kupfernetz von $1,6 \cdot 10^{-2}$ cm Maschenweite liegt, wird im Hochvakuum ein SiO-Film aufgedampft. Die Formvarseite des Doppelfilms wird dann mit der kolloidalen Suspension benetzt und durch Erhitzen im Hochvakuum auf 500° C Schutzkolloid und Formvarfilm weggebrannt. Zurück bleibt ein SiO-Film mit darauf verstreuten BaTiO₃-Teilchen. Die Präparaterwärmung während der Belichtung durch den Elektronenstrahl blieb durch Anwendung der früher beschriebenen Pulsmethode⁷⁾ sehr gering.

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

2. *(Ba, Sr)TiO₃-Mischkristall-Kolloide:* Das negative Ergebnis bei BaTiO₃ könnte der Leitfähigkeit zugeschrieben werden, welche die Bildung von Domänen überflüssig macht⁷⁾. Die Versuche wurden deshalb wiederholt mit (Ba, Sr) TiO₃-Mischkristallen mit einer Curietemperatur von -70° C . Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes liessen sich jedoch auch hier weder mit Elektronen- noch mit Röntgeninterferenzen Überstrukturlinien nachweisen*).

Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass das anomale Verhalten kleiner BaTiO₃-Teilchen mit der Umwandlung in eine antiseignettelektrische Phase zusammenhängt.

E. Die anomale Breite der Röntgeninterferenzen.

I. Gitterverzerrungen oder kleine Primärteilchen?

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

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

b) Es treten *Gitterverzerrungen* auf.

Die Beiträge a) und b) können nach KOCHENDÖRFER¹²⁾ durch Messung der physikalischen Breite β der Einzellinien als Funktion des Braggschen Winkels bestimmt werden:

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

$$\beta_a \cdot \cos \vartheta = \frac{\lambda \cdot R}{A} \quad (\text{„Teilchengrössenverbreiterung“}) \quad (1)$$

wobei ϑ = Braggscher Winkel, R = Kameraradius, λ = Wellenlänge der Strahlung, A = Durchmesser der Primärteilchen.

*) Wir benützten die früher⁷⁾ beschriebenen Apparate für diese Tieftemperaturuntersuchungen.

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

Dominiert der Effekt b), so wird

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

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

Bei gleichzeitigem Auftreten von Teilchengrößen- und Verzerrungsverbreiterung gilt näherungsweise

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

Die physikalische Integralbreite β der Einzellinien wurde gemessen für Cu K_α -Strahlung nach der Methode von JONES⁸⁾ unter Verwendung von im Vakuum getempertem Reinaluminium als Eichsubstanz. Die Temperatur des Röntgenpräparates muss oberhalb der Curietemperatur gehalten werden, damit die unaufgelöste tetragonale Aufspaltung der Debye-Scherrer-Linien nicht stört. Fig. 2 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung.

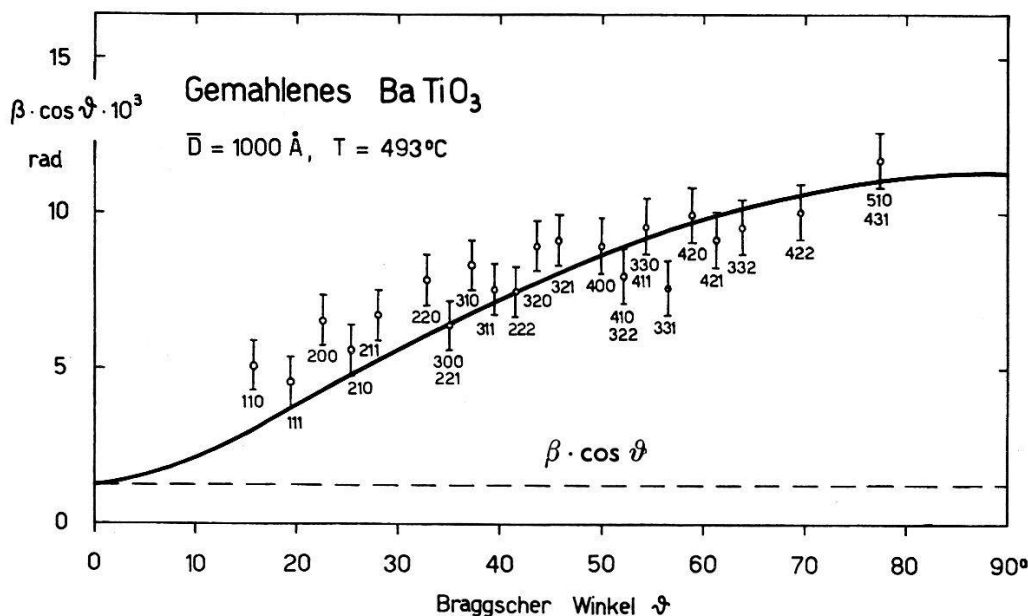


Fig. 2.

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

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

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

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

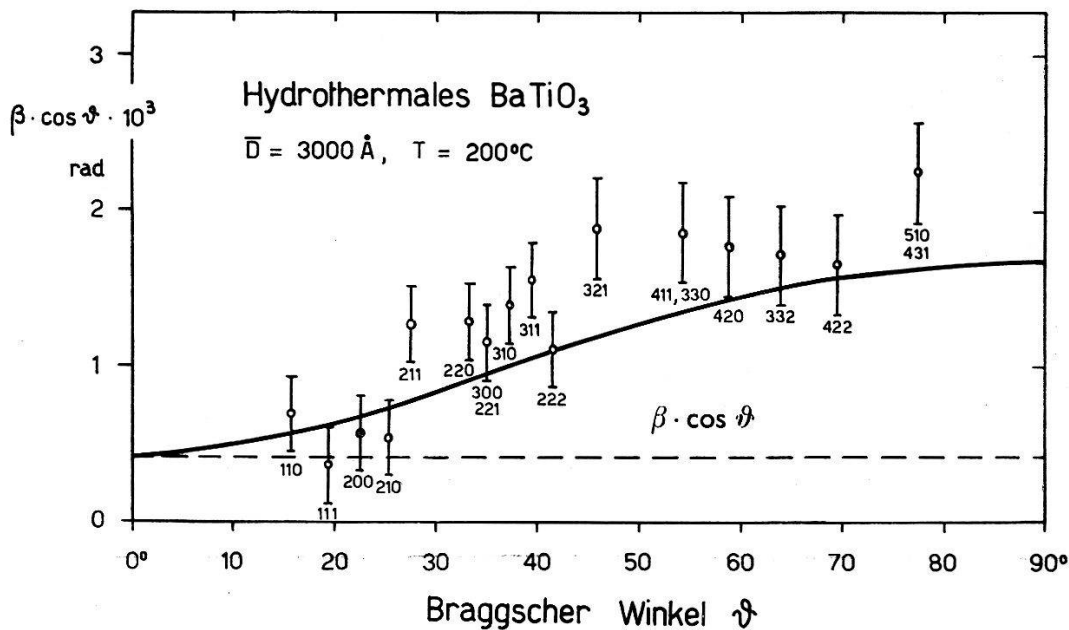


Fig. 3.

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

II. Die Abhängigkeit der Gitterverzerrungen von der Teilchengrösse.

Die anomal grosse Linienbreite lässt sich nur bei kleinen Teilchen beobachten; sie hängt also vom Teilchendurchmesser ab. Wir bestimmten diese Abhängigkeit bei Zimmertemperatur durch Messung der physikalischen Integralbreite der (nicht aufspaltenden) Interferenz (222) nach der Methode von JONES⁸). Fig. 4 zeigt das Ergebnis: Die Gitterverzerrungen beginnen sich schon bei Teilchengrössen $\bar{D} \lesssim 10 \mu$ bemerkbar zu machen.

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

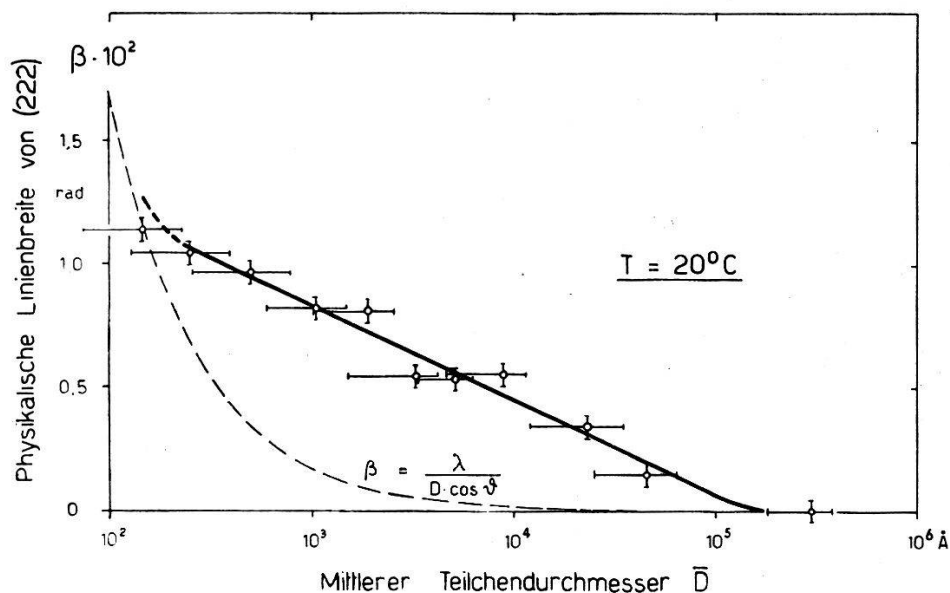


Fig. 4.

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

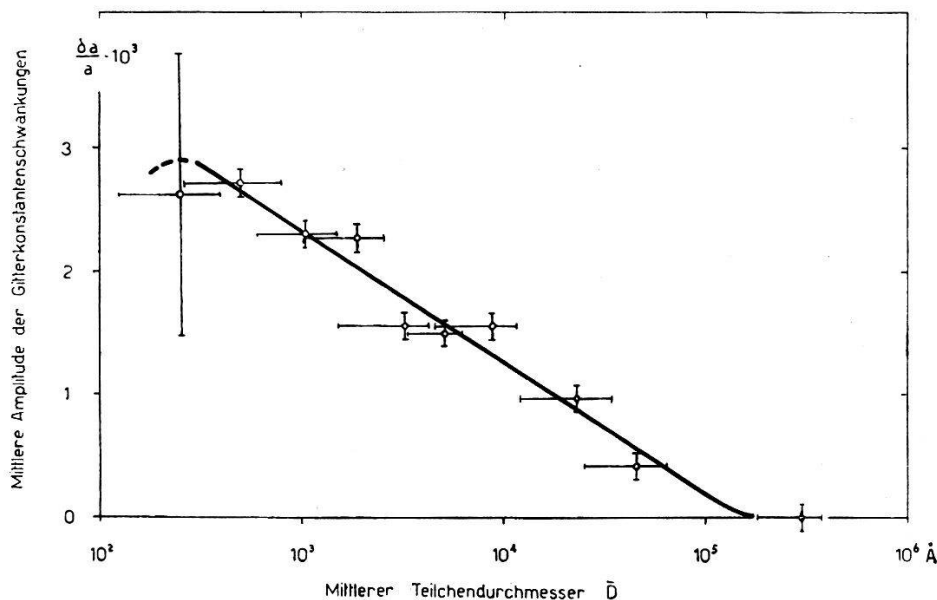


Fig. 5.

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

III. Die Abhängigkeit der Gitterverzerrungen von der Temperatur.

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

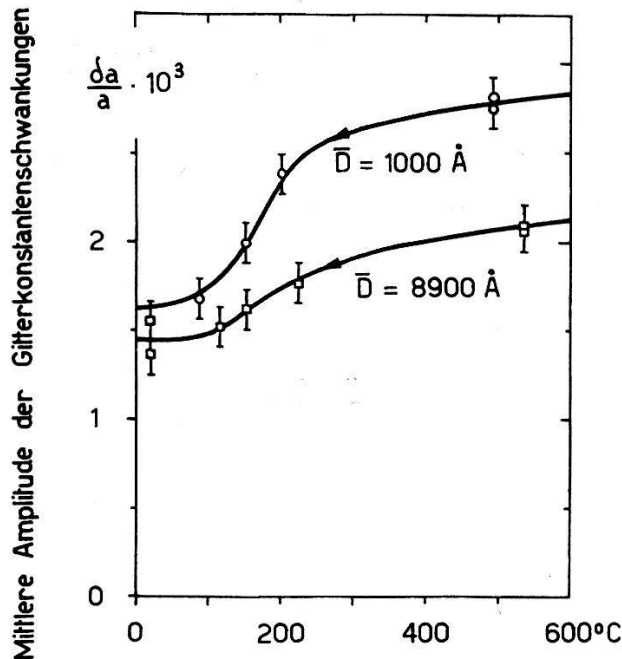


Fig. 6.

Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Gitterverzerrungen.

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

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

Durch tagelanges Tempern bei ca. 500° C nehmen die Gitterverzerrungen leicht ab.

F. Die röntgenographische Bestimmung der spontanen Deformation.

I. Die Methode.

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

sucht ist¹¹⁾¹⁴⁾. Diese äussert sich im Debye-Scherrer-Diagramm in der bekannten Aufspaltung aller Interferenzen, deren Indices die Bedingung $h_1 = h_2 = h_3$ nicht erfüllen. Aus dem Debye-Scherrer-Diagramm kann daher auf den Polarisationszustand geschlossen werden.

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

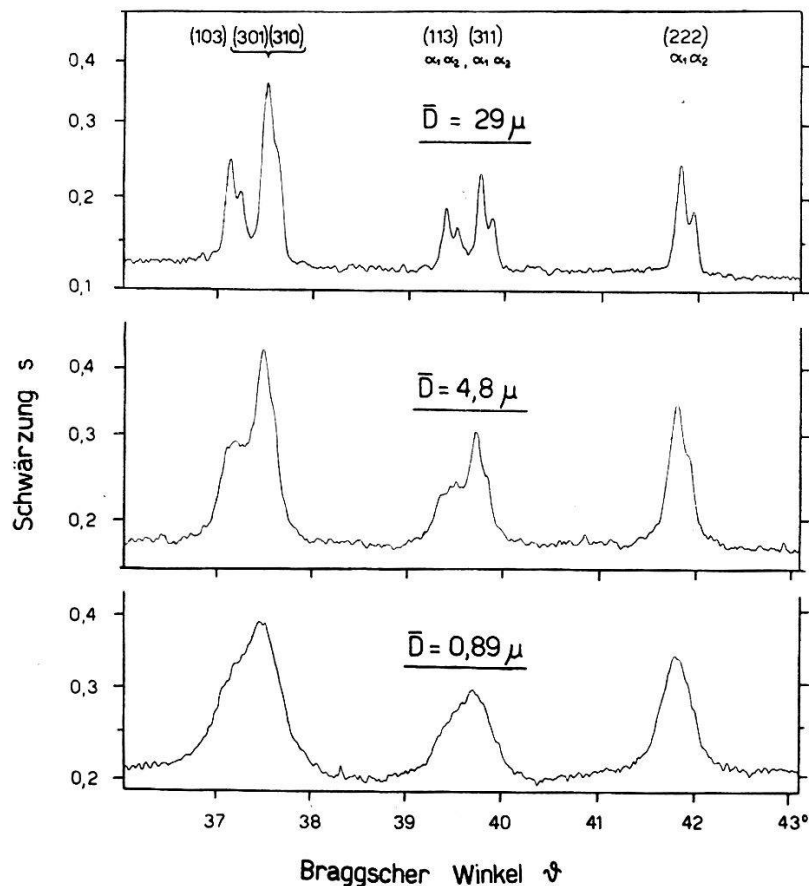


Fig. 7.

Photometerkurven der Interferenzen (310), (311) und (222);
Strahlung: Cu K_α -Dublett; Präparattemperatur: 20° C.

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

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

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

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

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

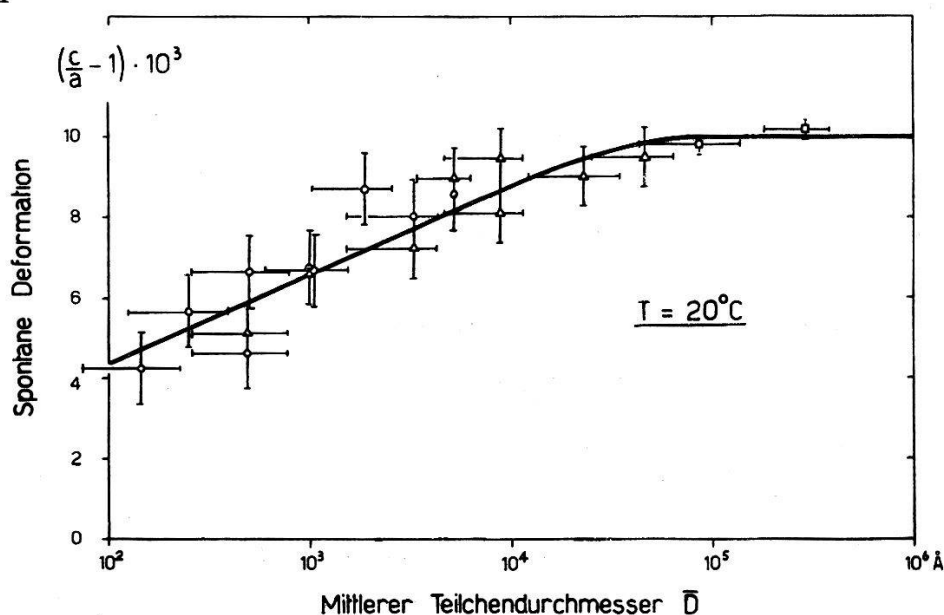


Fig. 8.

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

Zur Bestimmung der spontanen Deformation aus den Photo-
meterkurven sind im wesentlichen folgende Schritte nötig:

1. Transformation der Photometerkurven in relative Röntgen-
intensität.

2. Messung der Form und totalen Breite b der unaufgespaltenen
Linie (222).

3. Aus b wird die totale Breite b' berechnet, welche eine unauf-
gespaltene Linie am Orte der Interferenz (311) hat.

4. Messung der totalen Breite B der aufgespaltenen Interferenz
(311).

5. Aus b' und B lässt sich durch ein graphisches Verfahren, ähnlich der Dublett Korrektur von JONES⁸⁾, die Aufspaltung von (311) bestimmen.

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

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

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

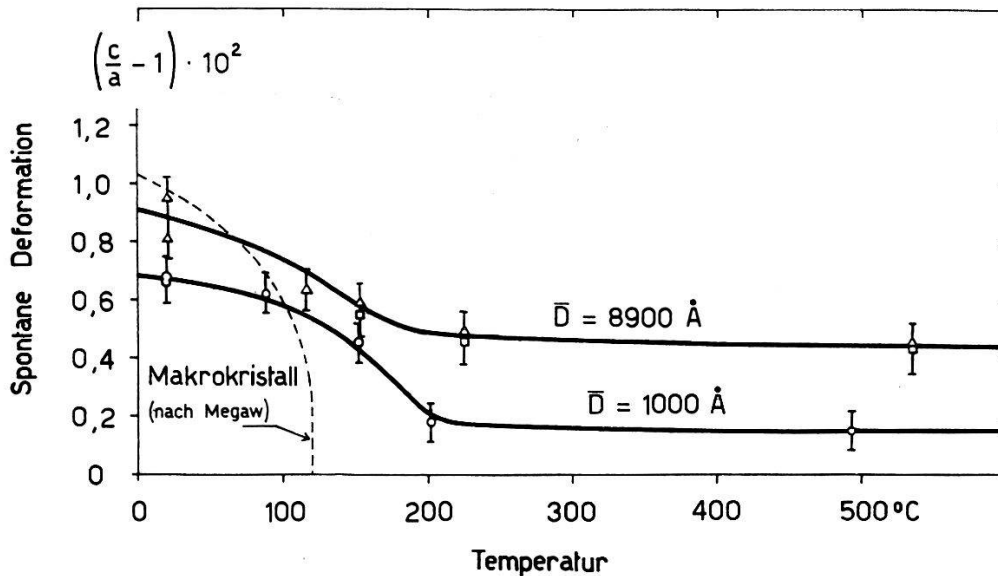


Fig. 9.

Temperaturabhängigkeit der spontanen tetragonalen Deformation für $\bar{D} = 8900 \text{ \AA}$ und 1000 \AA ; gestrichelte Kurve: Messung von MEGAW¹⁴⁾ an keramischem Material.

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

IV. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Deformation.

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

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

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

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

G. Folgerungen aus den Röntgenuntersuchungen.

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

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

Ein Bild, welches mit diesen Beobachtungen im Einklang ist, wäre folgendes: BaTiO₃-Kristalle haben eine Oberflächenschicht, welche auch bei Temperaturen weit über der Curietemperatur des Kristallinnern spontan polarisiert und damit spontan deformiert bleibt. Dieses Bild wird durch die im nächsten Kapitel beschriebenen Elektronenbeugungsexperimente gestützt.

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

H. Elektronenbeugungsexperimente.

I. Das Ziel.

Die Röntgenuntersuchungen weisen darauf hin, dass das anomale Verhalten kleiner BaTiO₃-Teilchen mit einem anomalen Verhalten der *Oberfläche* zusammenhängt. Zur Untersuchung der Oberfläche haben wir deshalb die Kolloide auch mit dem Elektronendiffraktographen untersucht. Die Eindringtiefe des Primärstrahls (ca. 50 kV Energie) in ein kristallines Teilchen, welches sich gerade in *Reflexionslage* für eine Interferenz ($h_1 h_2 h_3$) befindet, beträgt nur etwa 100 Å*). Da nur Teilchen in *Reflexionslage* zu den Debye-Scherrer-Ringen beitragen, gibt das Elektronenbeugungsdiagramm Auskunft über eine etwa 100 Å tiefe Oberflächenschicht. Die Untersuchung der spontanen Deformation in dieser Schicht ist das Hauptziel der im folgenden beschriebenen Elektronenbeugungsexperimente.

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

Das Experiment zeigt zunächst, dass das Elektronenbeugungsdiagramm der BaTiO₃-Kolloide dem Röntgendiagramm völlig analog ist. Die Oberflächenschicht hat also im wesentlichen dieselbe Kristallstruktur wie das Innere.

Die Interferenzen sind breiter als diejenigen der früher untersuchten KH₂PO₄-Kolloide. Die Aufspaltung, welche von der spontanen Deformation herrührt, ist nicht aufgelöst. Letztere äussert sich aber darin, dass die Breite aufspaltender Interferenzen deutlich grösser ist als diejenige der nicht aufspaltenden (vgl. Fig. 10). Zur Bestimmung der spontanen Deformation sind daher (ähnlich wie bei den Röntgenuntersuchungen) die Linienbreiten von aufspaltenden Interferenzen mit denjenigen von nicht aufspaltenden zu ver-

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

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

1. Physikalische Verbreiterung.

a) *Refraktionsverbreiterung*: Die Brechung des Elektronenstrahls an der Kristallobersfläche wirkt sich auf den totalen Abbeugungswinkel verschieden aus, je nach der Lage der reflektierenden Netzebene relativ zur Oberfläche¹⁹). Unsere Kolloidteilchen haben keinen wohldefinierten Habitus und sind annähernd isometrisch. Die Refraktion bewirkt in diesem Falle eine Verbreiterung der Interferenzringe, die für alle Interferenzen gleich gross ist. Sie beträgt

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

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

b) *Diffractionsverbreiterung*: Diese rührt davon her, dass in jedem Kristall nur eine beschränkte Anzahl von Netzebenen am Beugungsvorgang mitwirken. Die von uns untersuchten Kristalle sind aber immer noch so gross, dass die Diffractionsverbreiterung nicht durch die Teilchengrösse ($300 \text{ \AA} \leq \bar{D} \leq 23000 \text{ \AA}$), sondern durch die beschränkte Eindringtiefe des Primärstrahls und durch die Rauigkeit der Oberfläche bestimmt ist¹⁹). Die Eindringtiefe hängt von der Extinktion und damit von der *Strukturamplitude* ab. Interferenzen mit kleiner Strukturamplitude entsprechen einer grösseren Eindringtiefe und können deshalb geringere Diffractionsverbreiterung aufweisen. Die durch den Zerkleinerungsprozess hergestellten Kolloidteilchen haben keinen definierten Habitus; es ist daher nicht anzunehmen, dass die Rauigkeit der Oberfläche gewissen Gesetzmässigkeiten unterworfen ist, welche zu einer zusätzlichen selektiven Verbreiterung bestimmter Interferenzen Anlass geben könnten. Einzellinien (unaufgespaltene Linien) mit gleichen Strukturamplituden sollten infolgedessen die gleiche Diffractionsverbreiterung aufweisen:

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

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

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

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

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

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

2. Apparativ bedingte Linienbreite.

Infolge ungenügender Kenntnis der oben erwähnten physikalischen Verbreiterungseffekte lässt sich die durch den Diffraktographen bedingte Verbreiterung (im Gegensatz zu den Röntgenuntersuchungen) nicht mit Hilfe einer Eichsubstanz ermitteln. Eine untere Grenze, in deren Nähe der wahre Wert liegen muss, kann aus den geometrischen Daten der Kamera berechnet werden¹⁹⁾, was 0,0054 cm ergab.

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

3. Die gemessene totale Linienbreite B .

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

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

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

4. Die Bestimmung der spontanen tetragonalen Deformation.

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

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

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

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

*) In erster Näherung sind die Anteile additiv.

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

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

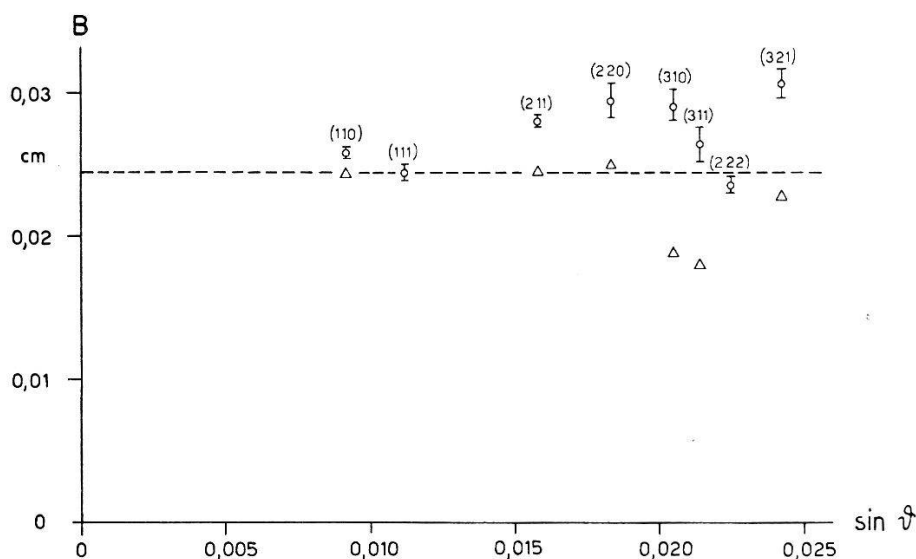


Fig. 10.

Gemessene Breite der Elektroneninterferenzen, aufgetragen als Funktion des Braggschen Winkels. Präparattemperatur $\cong 35^{\circ}$ C, Teilchengrösse $\bar{D} = 1000$ Å, Wellenlänge $\lambda = 0,05$ Å, Abstand Präparat-Film $R = 42$ cm, \perp Messpunkte, Δ Breite der unaufgespaltenen Linie, berechnet aus der gemessenen Breite der aufgespaltenen Linie auf Grund der tetragonalen Deformation $(c/a - 1) = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

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

III. Die Temperaturabhängigkeit der tetragonalen Deformation der Oberflächenschicht.

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

1. Die Technik der Elektronenbeugung bei hohen Temperaturen.

Die Herstellung der Präparate erfolgte in der auf S. 104 beschriebenen Weise. Fig. 11 zeigt einen Schnitt durch den heizbaren Präparathalter. Damit das Magnetfeld der Heizspirale die elektronenoptischen Verhältnisse nicht stört, muss mit pulsierendem Elektronenstrahl und pulsierendem Heizstrom gearbeitet werden, wobei Strahlpuls und Heizpuls abwechseln. Wir verwendeten die früher erwähnte elektrostatische Strahlsperre⁷⁾ und einen mechanischen Umschalter.

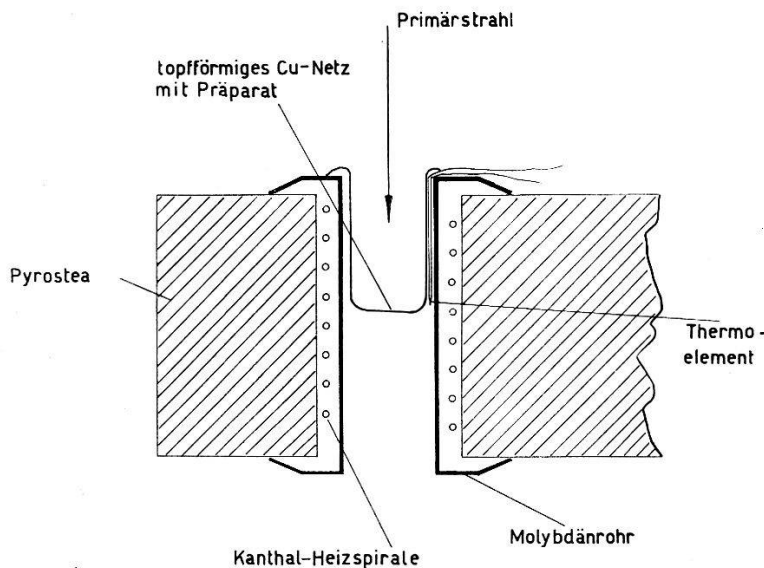


Fig. 11.

Schematischer Schnitt durch den Präparathalter für Elektronenbeugung bei hohen Temperaturen.

2. Ergebnis der Messung.

In Fig. 12 sind die gemessenen Linienbreiten von (111) und (211) als Funktion der durch das Thermolement angezeigten Temperatur aufgetragen. Die zusätzliche Erwärmung des Präparates durch den Elektronenstrahl wurde durch Verwendung geringer Strahlstromdichten ($2 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm²) auf ca. 50° C beschränkt. Bei den Zimmertemperaturaufnahmen konnten wir sie durch Verkürzung der Belichtungspulse auf 10^{-3} sec sogar auf ca. 10° C verringern.

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

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

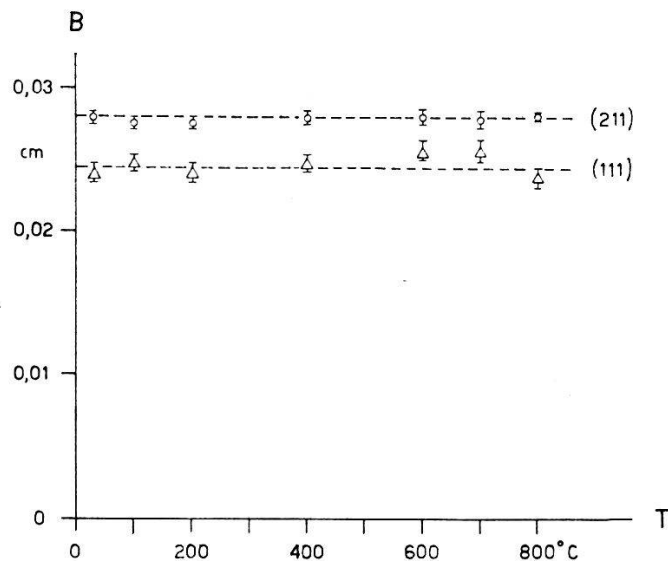


Fig. 12.

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

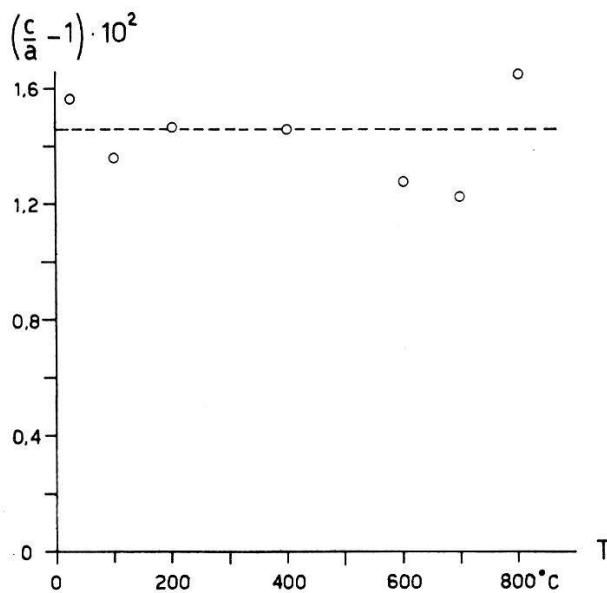


Fig. 13.

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

IV. Die Abhängigkeit der Linienbreite von der Teilchengrösse.

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

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

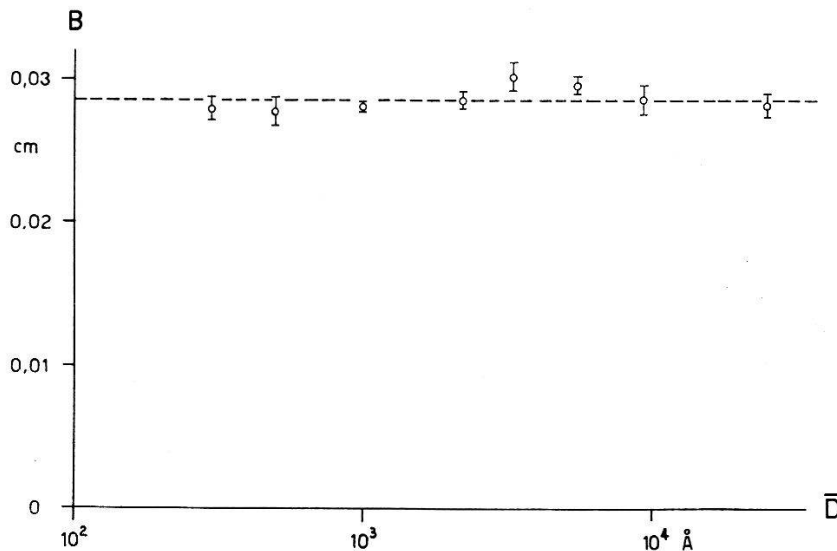


Fig. 14.

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

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

J. Interpretation der Experimente, Diskussion und Kritik.

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

Das anomale Verhalten kleiner BaTiO₃-Teilchen rührt her von einer kleinen Strukturdifferenz zwischen einer Oberflächenschicht und dem Kristallinneren: Die Oberflächenschicht hat eine grössere spontane Deformation als das Kristallinnere und eine höhere Curie-temperatur (sofern man von einer solchen noch sprechen darf). Zwischen der Oberflächenschicht und dem Kristallinnern liegt eine Übergangszone mit stark verzerrtem Gitter. Die totale Breite der wesentlich gestörten Zone (Oberflächenschicht + Übergangszone) ist von der Größenordnung 200 \AA . (Wäre sie kleiner, so hätte sie röntgenographisch bei Teilchen von 5μ Durchmesser kaum mehr nachgewiesen werden können.) Die beobachtete Zunahme der Gitterverzerrungen mit sinkender Teilchengröße hängt damit zusam-

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

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

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

II. Von besonderem Interesse ist die hohe „Curietemperatur der Oberfläche“. Offenbar ist das kooperative Phänomen der spontanen Polarisation an der Oberfläche begünstigt. Es ist interessant zu bemerken, dass STRANSKI und Mitarbeiter^{15-18) 21)} einen analogen Effekt für die Oberfläche der Alkalihalogenide vorausgesagt haben. Tangentiale Polarisation der Oberfläche kann bei diesen Kristallen theoretisch eintreten, wenn die Polarisierbarkeiten der Ionen gewisse kritischen Werte überschreiten. Die kritischen Bedingungen sollen erfüllt sein bei RbI, KI, NaBr, LiCl, NaI, LiBr, LiI. Die Gitterstörung klingt jedoch in den obersten 2 bis 3 Netzebenen vollständig ab und liess sich wohl nur mit grosser Mühe nachweisen. Die grosse Eindringtiefe der Störung bei BaTiO₃ dürfte mit der allgemeinen Tendenz dieses Gitters zu spontaner Polarisation, d. h. mit den seignetteelektrischen Eigenschaften zusammenhängen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die starke Polarisation der Oberfläche eine gemeinsame Eigenschaft aller der Kristalle mit Perowskitstruktur ist, welche eine gewisse Tendenz zu spontaner Polarisation haben, d. h. deren Dielektrizitätskonstante einen wesentlichen paraelektrischen Anteil hat⁵⁾.

III. Es drängt sich hier die Frage nach der Beschaffenheit der Oberfläche *makroskopischer* BaTiO₃-Eindomänenkristalle auf. Es liegt eine Beobachtung vor, welche unser Bild von der tangentialen temperaturunabhängigen Polarisation der Oberflächenschicht unterstützt: E. A. Wood fand an der Oberfläche von Eindomänenkristallen „Inseln“, deren Doppelbrechung beim Aufheizen der

Kristalle über die Curietemperatur nicht verschwand²²). Elektronenbeugungsversuche an Einkristalloberflächen wurden in unserem Laboratorium durchgeführt, doch haben sie bis jetzt keine schlüssigen Ergebnisse geliefert.

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

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

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

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

Literaturverzeichnis.

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