

# EPR von Fe<sup>3+</sup> in SrTiO<sub>3</sub> unter einachsigen <100> Druck

Autor(en): **Waldkirch, Th. von / Müller, K.A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **46 (1973)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114488>

## **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.

# EPR von $\text{Fe}^{3+}$ in $\text{SrTiO}_3$ unter einachsigen $\langle 100 \rangle$ Druck

von Th. von Waldkirch und K. A. Müller

IBM Forschungslaboratorium, 8803 Rüschlikon

(23. II. 73)

*Abstract.* The effect of uniaxial  $\langle 100 \rangle$  stress on the EPR fine-structure lines of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in  $\text{SrTiO}_3$  has been investigated at 300 K, 78 K and 4.2 K. A linear shift of the lines up to stresses of  $15 \text{ kg/mm}^2$  is observed for all three temperatures investigated. This, together with a negligible line broadening, proves that the stress was uniform and homogeneous throughout the sample. The spin-lattice strain coefficients  $G_{11}$  determined are 7.26, 7.21 and  $7.66 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. From the experimental uncertainty to observe an eventual knee in the line splitting, an upper limit for a possible, stress-induced spontaneous ferroelectric bulk-polarization  $P_s$  of about  $0.5 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  at  $15 \text{ kg/mm}^2$  and 4.2 K is deduced. This limit exceeds  $P_s = 0.29 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  derived recently from dielectric measurements under these conditions. Non-linear dielectric effects are discussed.

## 1. Einleitung

Seit Jahren bildet die Frage nach einer ferroelektrischen Phase in  $\text{SrTiO}_3$  bei tiefen Temperaturen Gegenstand von Untersuchungen. Die Extrapolation der Dielektrizitätskonstanten (DK) aus der kubischen Phase des  $\text{SrTiO}_3$  sowie von Daten des ferroelektrischen Mischkristall-Systems  $\text{Sr}_x\text{—Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  auf reines  $\text{SrTiO}_3$  lässt für diese Substanz eine Curie-Temperatur von etwa 40 K erwarten [1]. Detaillierte dielektrische Messungen [2] unterhalb von  $T_c$  zeigten jedoch statt dessen eine bis 1,5 K monoton zu Werten von 25 000 ansteigende DK die bei tiefen Temperaturen stark feldabhängig wird. Diese Ergebnisse schliessen einen spontanen ferroelektrischen Phasenübergang aus, trotz der beobachteten Hysteresiserscheinungen unterhalb von etwa 50 K [2, 3], die jedoch *keine* Polarisationsättigung aufweisen und möglicherweise auf Oberflächenladungen zurückzuführen sind [2]. Auch EPR [4] – und Raman [5] – Messungen lieferten keine Anhaltspunkte für eine solche Phasenumwandlung. Da jedoch die Frequenz der ferroelektrischen Anregung, entsprechend der hohen DK, bei Heliumtemperatur sehr klein wird [5], schien es theoretisch [6] möglich, dass äusserlicher, einachsiger  $\langle 100 \rangle$  – oder  $\langle 110 \rangle$  – Druck zu Ferroelektrizität führen könnte. In neuerer Zeit berichteten Burke und Pressley [7] über dielektrische Messungen an  $\text{SrTiO}_3$  unter mechanischer  $\langle 100 \rangle$  – und  $\langle 110 \rangle$  – Spannung  $\sigma$  bei 4,2 K, die für  $\sigma \gtrsim 8 \text{ kp/mm}^2$  resp.  $50 \text{ kp/mm}^2$  hysteresisähnliche Schleifen des erwähnten Typs zeigten. Ausserdem wies ihre DK bei einem  $\langle 100 \rangle$  – Druck von  $\sigma_c = 10,1 \text{ kp/mm}^2$  ein Maximum auf, aus dem auf das Auftreten einer druckinduzierten ferroelektrischen Phase oberhalb von  $\sigma_c$  geschlossen wurde. Um über die Natur dieser allfälligen ferroelektrischen Phasenumwandlung weiter Einblick zu erhalten, wurde die Abhängigkeit der EPR Feinstrukturaufspaltung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen von einachsigen  $\langle 100 \rangle$  – Druck bei 300 K,

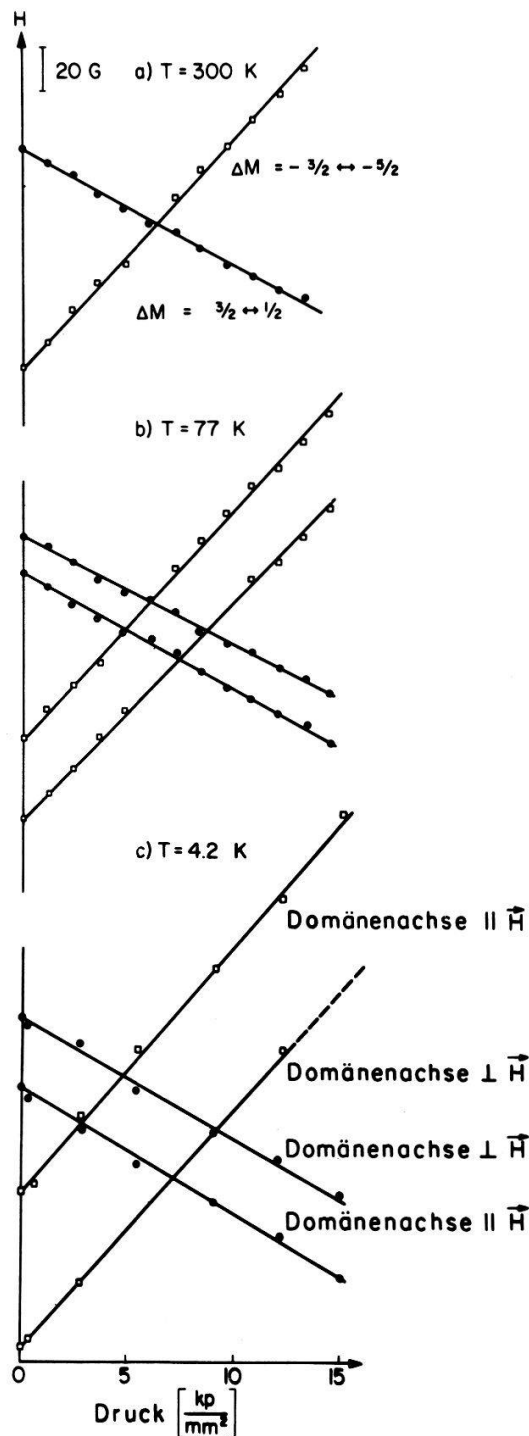


Abbildung 1  
 Verschiebungen der Hochfeld-Feinstrukturlinien von  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{SrTiO}_3$  in Abhängigkeit von einachsigem  $\langle 100 \rangle$  Druck.  $\vec{H}$  liegt senkrecht zum Druck und parallel zu einer Kristallachse. a) bei 300 K, b) bei 78 K, c) bei 4,2 K.

78 K und 4,2 K gemessen. Sie zeigt bei den drei Temperaturen ein qualitativ gleichartiges, lineares Verhalten mit nur geringfügigen quantitativen Differenzen (Abbildung 1). Im besonderen zeigt sich bei Heliumtemperatur innerhalb der Messgenauigkeit bei  $\sigma_c = 10,1 \text{ kp/mm}^2$  kein Knick, keine Krümmung und keine zusätzliche Aufspaltung infolge einer allfälligen ferroelektrischen Phasenumwandlung.

## 2. Experimentelle Resultate

Die Experimente wurden auf einem Einseitenband-Superheterodyn-Spektrometer im K-Band ausgeführt. Die Messanordnung in der Kavität ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Proben waren zylindrisch mit einem Durchmesser zwischen 1,24 und 1,55 mm und einer Länge von 4 mm. Die Zylinderachse war parallel zu einer <100> Kristallachse. Die Kristalle wurden von National Lead Co. mit der Verneuil Methode hergestellt, wobei das Pulver mit 0,03% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert war. Nach dem Schleifen wurden die Kristalle mehrere Stunden lang bei 1550°C getempert und dann langsam mit etwa 40 Grad pro Stunde abgekühlt. Durch diese Behandlung wurden innere Spannungen

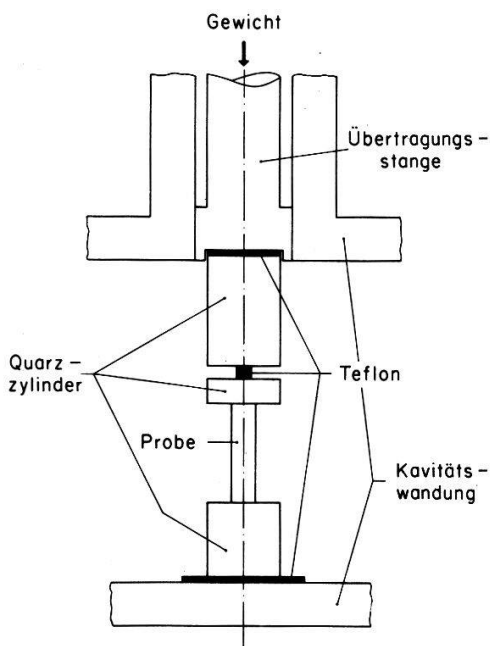


Abbildung 2

Experimentelle Anordnung innerhalb der Kavität.

der Proben ausgeglichen. Die Feinstrukturlinien wurden damit schmal und intensiv: die Breite der  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  Linie betrug etwa 10G bei 78 K. Durch die gewählte Druckanordnung (Abbildung 2) wurde eine gute Homogenität der Druckverteilung im Kristall erreicht. Da das Resonanzmagnetfeld der Feinstrukturlinien linear vom angelegten Druck abhängt (Abbildung 1), verbreitern Druckinhomogenitäten die Resonanzlinien. Mit der gewählten Messanordnung lag die relative Linienverbreiterung pro Druckeinheit unter 0,6%.

Fe<sup>3+</sup>-Ionen ( $3d^5$ ,  $^6S_{5/2}$ ) werden in SrTiO<sub>3</sub> substitutionell für Ti<sup>4+</sup>-Ionen eingebaut, wo sie von einem Sauerstoffoktaeder umgeben sind [8]. In der tetragonalen Phase für  $T < T_c \simeq 105$  K verdrehen sich diese Oktaeder gegenläufig um eine der drei <100>-Achsen [9, 10] und werden geringfügig in die Länge gezogen [11]. Die Drehachse wird als Domänenachse bezeichnet. Der Spinhamiltonoperator der Fe<sup>3+</sup>-Ionen lautet in der tetragonalen Phase

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\vec{S} + \frac{1}{6}a[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{3}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)]. \quad (1)$$

Der letzte Term trägt der axialen Verzerrung der lokalen Kristallfeldumgebung in der Tieftemperaturphase Rechnung. Die  $z$ -Achse liegt parallel zur lokalen, tetragonalen Domänenachse, während  $x'$  und  $y'$  gegenüber den kubischen Hochtemperatur-Kristallachsen um den Winkel  $\pm\varphi$  um die  $z$ -Achse verdreht sind.  $\varphi$  bedeutet den Drehwinkel der Sauerstoffoktaeder in der tetragonalen Kristallphase. Ohne äusseren Druck sind die Domänen bei 4,2 K etwa gleichmässig auf die drei  $\langle 100 \rangle$  Richtungen verteilt. Legt man einachsigen Druck in einer bestimmten  $\langle 100 \rangle$  Richtung an, so reorientieren sich die Domänen, deren Drehachse parallel zur Druckrichtung steht, schon bei wenigen  $\text{kp/mm}^2$  praktisch völlig in eine zum Druck senkrechte  $\langle 100 \rangle$  Richtung [12]. Wenn die hier verwendeten, gut getemperten Kristalle mit einem angelegten Druck von nur etwa  $0,3 \text{ kp/mm}^2$  unter 105 K abgekühlt wurden, waren die Linien, die zu Domänen mit  $c$ -Achse parallel zur Druckrichtung gehören, bereits nicht mehr sichtbar. Höherer Druck konnte also keine solchen Domänen mehr umklappen. Für die übrigen Domänen bewirkte der einachsige Druck eine Symmetrierniedrigung von tetragonal zu orthorhombisch.

Der Einfluss des angelegten Druckes auf das Resonanzspektrum lässt sich durch einen zusätzlichen Spin-Gitter-Term im Spin-Hamiltonoperator beschreiben [13]

$$\mathcal{H}_{\text{Druck}} = \vec{S} \tilde{D} \vec{S} + \text{Glieder höherer Ordnung.} \quad (2)$$

Der Tensor  $\tilde{D}$  ist mit dem Drucktensor  $\tilde{X}$  durch einen Tensor vierter Stufe  $C_{ijkl}$  verknüpft, der die Spin-Gitter-Druckkoeffizienten enthält:  $\tilde{D} = \tilde{C} \tilde{X}$ .  $\tilde{C}$  lässt sich in Voigts reduzierter Zwei-Index-Form schreiben [13]. Da in paramagnetischer Resonanz nur Energieverschiebungsdifferenzen sichtbar werden, kann man die Spur von  $\tilde{D}$  gleich null setzen. Dadurch enthält  $\tilde{C}$  im kubischen Fall nur zwei unabhängige Komponenten  $C_{11}$  und  $C_{44}$ , ähnlich den elastischen Konstanten  $c_{ij}$  [13]. Im Fall tetragonaler Symmetrie besitzt  $\tilde{C}$  mehr unabhängige Koeffizienten. Beschränken wir uns auf den vorliegenden Fall, wo  $\tilde{X}$  durch  $X_{11} = \sigma$ , alle anderen  $X_{ij} = 0$ , gegeben ist, so sind nur  $C_{11}$  und  $C_{13}$  von Belang da  $C_{12} = -(C_{11} + C_{13})$  ist. Gleichung (2) schreibt sich somit unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in tetragonaler Symmetrie

$$\mathcal{H}_{\text{Druck}} = X_{11} [C_{11} S_1^2 + (-C_{11} - C_{13}) S_2^2 + C_{13} S_3^2] \quad (3)$$

wobei sich die Achsen 1, 2, 3 auf die Kristallachsen beziehen, und 3 mit der Domänenachse zusammenfällt. Da  $\mathcal{H}_{\text{Druck}}$  wesentlich kleiner ist als die Zeemanenergie, kann er als Störung betrachtet werden. Mit dem Magnetfeld als Quantisierungsachse folgt damit in erster Ordnung für die Verschiebung der Resonanzlinien

$$\delta H_{M \rightarrow M-1} = -3(M - \frac{1}{2}) \sigma [C_{11} \sin^2 \theta \cos 2\phi + C_{13} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \sin^2 \phi)]. \quad (4)$$

Hier bedeuten  $\theta$  und  $\phi$  die Polarwinkel der Magnetfeldrichtung gegenüber den Achsen 1, 2, 3. Die Nullrichtung von  $\phi$  liegt entlang der Druckachse 1. Der Einfluss des Tensors  $\tilde{D}$  auf das Spektrum lässt sich auch durch die üblichen  $D$ - und  $E$ -Terme im Spin-Hamiltonoperator ausdrücken. Die Beziehungen sind [13]  $D = (3/2) D_{3,3'}$  und  $E = (1/2) (D_{1,1'} - D_{2,2'})$ , wobei sich die Achsen 1', 2', 3' auf die Hauptachsen des Tensors  $\tilde{D}$  und damit der Deformation beziehen.

Die experimentellen Resultate sind in Abbildung 1 wiedergegeben, wobei  $\vec{\sigma}$  parallel zu [100] und das Magnetfeld entlang einer dazu senkrechten Kristallachse lagen. Dies entspricht je nach Domäne  $\theta = 0^\circ$  resp.  $90^\circ$  und  $\phi = 0^\circ$ . Abbildung 1a zeigt das Verhalten bei Zimmertemperatur, wo der freie Kristall kubisch ist. In diesem Fall ist  $D = 0$  in Gleichung (1) und  $C_{13} = -1/2 C_{11}$  in Gleichung (4). Dass innerhalb von  $2^\circ$

die  $\Delta M = -5/2 \leftrightarrow -3/2$  Linien doppelt so stark wie die  $\Delta M = 3/2 \leftrightarrow 1/2$  Resonanzen verschoben werden, bedeutet, dass sich der Wert von  $a$  durch den Druck nicht ändert. Dies wurde auch in MgO gefunden [13]. Die Abbildungen 1b und 1c beziehen sich auf 78 bzw. 4,2 K. Bei diesen Temperaturen sind die Resonanzlinien der beiden verschiedenen Domänen ohne Druck um  $3D(\Delta M = 3/2 \leftrightarrow 1/2)$  und  $6D(\Delta M = -5/2 \leftrightarrow -3/2)$  voneinander getrennt. Dieser Abstand nimmt bei grösserem Druck geringfügig zu. Dies bedeutet, dass, im Gegensatz zum kubischen Fall, hier  $C_{13} \neq -1/2C_{11}$  ist. In Tabelle 1 sind die experimentellen Werte von  $C_{11}$  für SrTiO<sub>3</sub> und MgO sowie von  $|C_{11} + 2C_{13}|$  für SrTiO<sub>3</sub> zusammengestellt. Die kleine Differenz zwischen  $-1/2C_{11}$  und  $C_{13}$  entspricht der schwachen Tetragonalität des SrTiO<sub>3</sub> von  $c/a \simeq 1,0004$  [11].

Da die richtige Grösse für Vergleiche mit anderen Substanzen nicht die Kopplung zum äusseren Druck, sondern zur inneren Verzerrung ist, sind in Tabelle 1 auch die Spin-Gitter-Verzerrungskonstanten  $G_{11}$  aufgeführt. Sie sind durch die elastischen Konstanten  $c_{ij}$  mit den Spin-Gitter-Druckkonstanten  $C_{11}$  verknüpft [13]:  $G_{11} = C_{11}(c_{11} - c_{12})$ . Die Werte der  $c_{ij}$  wurden für Zimmertemperatur aus [15] und für die

Tabelle 1

Spin-Gitter-Kopplungskonstanten für SrTiO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> und MgO:Fe<sup>3+</sup> Die Einheiten sind für die Druckkoeffizienten  $[C]$   $10^{-12}$  cm/dyn und für die Verzerrungskoeffizienten  $[G]$   $\text{cm}^{-1}$

Substanz	Temperatur	$C_{11}$	$G_{11}$	$ C_{11} + 2C_{13} $	Ref.
SrTiO <sub>3</sub>	300 K	$3,38 \pm 0,1$	$7,26 \pm 0,2$	0	Vorliegende Arbeit
	78 K	$3,37 \pm 0,1$	$7,21 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,06$	Vorliegende Arbeit
	4,2 K	$3,58 \pm 0,15$	$7,66 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,10$	Vorliegende Arbeit
MgO	300 K	$3,1 \pm 0,4$	$6,65 \pm 0,85$		[14]
	78 K	$2,6 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,2$		[13]

tiefere Temperaturen den Eindomänen-Ultraschallmessungen von Fossheim und Berre [16] entnommen. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Substanzen ist recht gut, wenn auch die Werte für SrTiO<sub>3</sub> durchwegs etwas höher liegen.

### 3. Diskussion

Der Einfluss einer möglichen ferroelektrischen Phasenumwandlung auf das Feinstrukturspektrum wird in erster Ordnung durch einen weiteren Zusatzterm im Spin-Hamiltonoperator beschrieben.

$$\mathcal{H}_{\text{fe}} = D'(\sigma)[S_{\zeta}^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E'(\sigma)[S_{\zeta}^2 - S_{\eta}^2]. \quad (5)$$

Die  $\zeta$ -Achse liegt hierbei parallel zur Richtung der ferroelektrischen Ionenverschiebung, die im vorliegenden Fall senkrecht zum Druck und zur Domänenachse zu erwarten ist [6, 7]. Falls  $\vec{\sigma}$  parallel zu [100] und  $\vec{H}$  senkrecht zu  $\vec{\sigma}$  und parallel zu einer Kristallachse liegt, wie in Abbildung 1, sollten somit oberhalb von  $\sigma_c$  zusätzliche Verschiebungen um  $-2D'$  und  $(D' + 3E')$  für die Domäne mit  $c$ -Achse parallel resp. senkrecht zu  $\vec{H}$  beobachtet werden (für die  $\Delta M = 3/2 \leftrightarrow 1/2$  Linie). Figur 1c zeigt jedoch, dass bis zu 15 kp/mm<sup>2</sup> innerhalb der Messgenauigkeit keine solche zusätzliche Verschiebung oder allenfalls Aufspaltung zu sehen ist. Auch die Winkelabhängigkeit der Spektren zeigt oberhalb von  $\sigma_c$  keine besonderen Merkmale wie etwa zusätzliche Verbreiterung,

Aufspaltung oder Verschiebung (Abbildung 3). Dies bedeutet, dass eine eventuelle spontane Polarisation sehr klein sein muss. Eine obere Grenze lässt sich aus dem experimentellen Fehler des Resonanzmagnetfeldes bestimmen. Bei Heliumtemperatur und  $15 \text{ kp/mm}^2$  sind die  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  Linien auf  $\pm 2G$  bestimmt, eine allfällige Änderung  $\delta H$  ihres Abstandes durch eine ferroelektrische Polarisation liegt also innerhalb von  $4G$ .

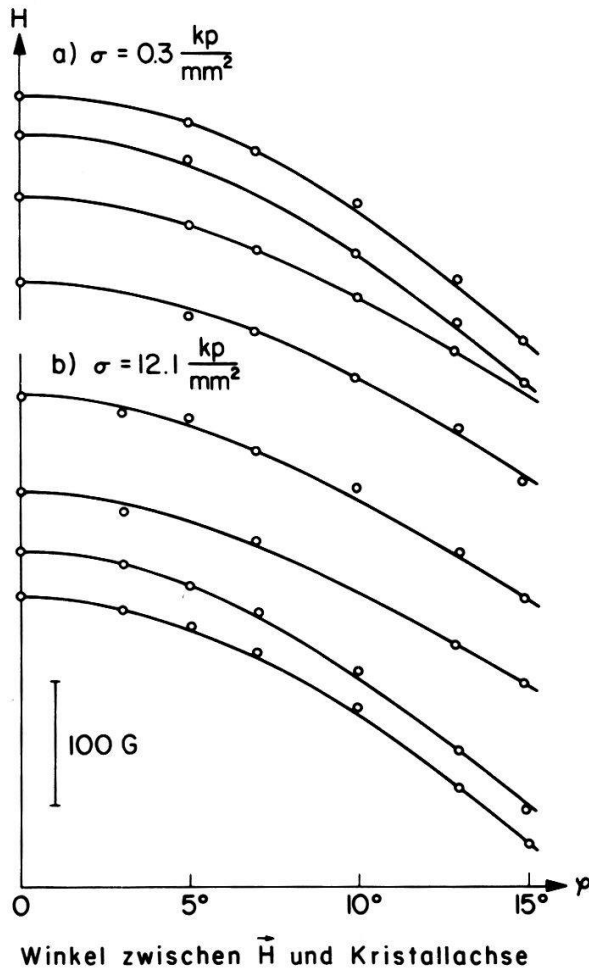


Abbildung 3

Winkelabhängigkeit der Hochfeld-Feinstrukturlinien von  $\text{Fe}^{3+}$  bei  $4,2 \text{ K}$  für  $\vec{H}$  in der Umgebung der Kristallachse und senkrecht zum Druck  $\vec{\sigma}$ . a)  $\sigma = 0,3 \text{ kp/mm}^2$ , b)  $\sigma = 12,1 \text{ kp/mm}^2$ .

Unoki und Sakudo [17] haben den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Feinstruktur des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in  $\text{SrTiO}_3$  gemessen. Bei  $48 \text{ K}$  und  $40 \text{ kV/cm}$  ergab sich  $\Delta B_2^0 = 85G$ , was einer Verschiebung  $\Delta H$  der  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  Linie von  $510$  resp.  $-255G$  entspricht, wenn das Magnetfeld parallel resp. senkrecht zum elektrischen Feld steht [18]. Aus der Arbeit von Itschner [2] folgt für diese experimentellen Bedingungen eine Polarisation  $P$  von etwa  $7 \mu\text{C/cm}^2$ . Da die Linienverschiebung ungefähr proportional zu  $P^2$  verläuft [17], berechnet sich die obere Grenze der eventuellen spontanen Polarisation  $P_s$  ( $15 \text{ kp/mm}^2$ )

$$P_s (15 \text{ kp/mm}^2) \leq \sqrt{\frac{\delta H}{|\Delta H_{\parallel}| + |\Delta H_{\perp}|}} P = \sqrt{\frac{4}{765}} \cdot 7 \simeq 0,5 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \quad (6)$$

Dieser Wert liegt etwas über demjenigen von  $P_s (15 \text{ kp/mm}^2) = 0,29 \mu\text{C/cm}^2$ , den Burke und Pressley [7] (BP) aus den Hysteresismessungen bei  $15 \text{ kp/mm}^2$  ableiteten,

so dass eine Bestätigung oder Widerlegung ihrer Behauptung einer ferroelektrischen Phasenumwandlung bei 10,1 kp/mm<sup>2</sup> nicht möglich ist. Die Spontanpolarisation von 0,29 μC/cm<sup>2</sup> wird noch verkleinert, wenn die  $P(E)$ -Kurven von BP im Lichte der hohen dielektrischen Nichtlinearität von SrTiO<sub>3</sub> betrachtet werden. Wie Itschner [2] gezeigt hat, ist die Beziehung zwischen dem elektrischen Feld  $E$  und der Polarisation  $P$  in SrTiO<sub>3</sub> gegeben durch

$$E = \chi P + \xi P^3, \quad (7)$$

mit  $\chi$  = reziproke, gemessene DK beim Feld  $E = 0$  und  $\xi = 0,632 \cdot 10^{10} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$ , wenn  $E$  entlang [100] gerichtet ist. Der positive Wert von  $\xi$  bedeutet, dass die  $P(E)$ -Kurven auch ohne Sättigung deutlich von der Geraden zu niedrigeren  $P$ -Werten abweichen. Da die  $P(E)$ -Kurven von BP als Funktion von  $\sigma$  qualitativ denjenigen von Itschner bezüglich  $1/T$  gleichen, können sie mit Hilfe einer ähnlichen phänomenologischen, nichtlinearen Gibbs-Funktion analysiert werden, wie sie in [2] verwendet wurde. Sie enthält zusätzlich elektrostriktive Terme und lautet bei konstanter Temperatur

$$\begin{aligned} G(\sigma, P) &= [\tfrac{1}{2}\chi(\sigma) + Q_{12}\sigma] P^2 + \tfrac{1}{4}\xi P^4 + \tfrac{1}{2}s_{11}\sigma^2 \\ &= \tfrac{1}{2}\lambda(\sigma) P^2 + \tfrac{1}{4}\xi P^4 + \tfrac{1}{2}s_{11}\sigma^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Für die  $P(E)$ -Beziehung folgt

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = \lambda(\sigma) P + \xi P^3. \quad (9)$$

Bei den  $P_s(\sigma)$ -Werten von BP fällt auf, dass sie auch unterhalb von  $\sigma_c = 10,1 \text{ kp/mm}^2$  nicht verschwinden, sondern mit  $\sigma \rightarrow 0$  nur langsam auslaufen. Dies muss, falls SrTiO<sub>3</sub> bei  $\sigma_c$  eine ferroelektrische Phasenumwandlung zweiter Ordnung aufweist, allein eine Folge der dielektrischen Nichtlinearität (9) sein. Analog zu [2] lässt sich aus (9) eine scheinbare 'Spontanpolarisation' berechnen,

$$P_s'' = \frac{2\xi P^3}{\lambda(\sigma) + 3\xi P^2}. \quad (10)$$

Man kann versuchen, aus dieser Beziehung mit den Daten von BP bei  $\sigma \leq \sigma_c$  einen Wert für  $\xi$  abzuleiten. Leider liegen jedoch zu wenige Messwerte vor, als dass  $\xi$  mit genügender Genauigkeit bestimmbar wäre. Eine Abschätzung bei  $\sigma = 8,5 \text{ kp/mm}^2$  ergibt einen gut 2,5 mal grösseren Wert also der von Itschner ohne äusseren Druck bestimmte, liegt also in derselben Grössenordnung. Möglicherweise nimmt die Nichtlinearität – wie mit abnehmender Temperatur [2] – mit wachsendem Druck etwas zu. Es ist allerdings zu beachten, dass Polarisationsmessungen keine sehr zuverlässigen Werte für  $\xi$  liefern: Bei den Polarisationsdaten von Itschner variierte  $\xi$  bis zu einem Faktor 5. Genauer lässt sich  $\xi$  erst aus der Abhängigkeit der DK-Minimumtemperatur vom angelegten elektrischen Feld [2, 19] oder vom hydrostatischen Druck [19] angeben. Die letztere Methode ergab  $\xi = 0,74 \cdot 10^{10} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$ . Für die Bestimmung von  $P_s(\sigma)$  aus den  $P(E)$ -Kurven oberhalb von  $\sigma_c$  muss diese grosse Nichtlinearität der DK in Betracht gezogen werden. Sie stellt einen nicht verschwindenden Anteil der S-förmigen Krümmung dar und reduziert somit die eventuelle, wahre Spontanpolarisation, die damit noch weiter unter dem aufgeführten Werte liegt. Geht man beispielsweise von der erwähnten Abschätzung von  $\xi \simeq 1,7 \cdot 10^{10} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$  aus den Polarisations-



daten von BP bei  $\sigma = 8,5 \text{ kp/mm}^2 < \sigma_c$  aus und legt eine entsprechend gekrümmte Tangentiale an  $P(E)$  bei  $E_{\max}$ , so verschiebt sich der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse zu kleineren Werten und vermindert damit  $P_s$  immerhin um rund 40 bis 50%. Das entsprechende Vorgehen mit Itschners  $\xi = 0,632 \cdot 10^{10} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$  ergibt eine wesentlich kleinere Korrektur von nur etwa 10%; allerdings vermag dieser Wert für  $\xi$ , wie erwähnt, auch der Krümmung der  $P(E)$ -Kurven *unterhalb* von  $\sigma_c$  nicht zu genügen. In Anbetracht der sehr kleinen eventuellen Spontanpolarisation erscheint es deshalb fraglich, ob  $\text{SrTiO}_3$  bei  $\sigma_c = 10,1 \text{ kp/mm}^2$  als Ganzes eine ferroelektrische Phasenumwandlung aufweist. Eine antiferroelektrische Phase sollte nicht ausser Betracht gelassen werden. Dass der ganze Kristall wirklich dem vollen angelegten Druck ausgesetzt war, geht aus der linearen Druckabhängigkeit der  $\text{Fe}^{3+}$ -Feinstrukturlinien hervor (Abbildung 1), die gut mit derjenigen in  $\text{MgO}$  übereinstimmt (Tabelle 1). Es wäre denkbar, die allfällige kleine Gesamt-Spontanpolarisation sowie die schmalen Hysteresiserscheinungen in den  $P(E)$ -Kurven von BP auf lokal begrenzte ferro – oder ferrielektrische Gebiete mit grösserem  $P_s$  zurückzuführen, die mit zunehmendem Druck wachsen. Dies wäre auch in qualitativer Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass mit steigendem  $\sigma$  die Intensität der EPR  $\text{Fe}^{3+}$ -Feinstrukturlinien systematisch abnimmt, was eine Messung der Druckabhängigkeit oberhalb von  $15 \text{ kp/mm}^2$  verunmöglichte. Diese Abnahme ist *nicht* durch eine Verbreiterung der Linien bedingt. Dagegen kann sie dadurch verursacht werden, dass sich mehr und mehr Resonanzzentren in solchen Teilgebieten einer andern strukturellen Phase befinden und somit eine lokale Umgebung besitzen, die ihr Resonanzmagnetfeld stark verschiebt oder ausschmiert. Damit reduziert sich die Zahl der übrigen Zentren und somit die Linienintensität. Vor kurzem gelang es Höchli [20] mit Ultraschall-Messungen die Existenz einer noch näher zu charakterisierenden Oberflächenphase bei Heliumtemperatur nachzuweisen. Sie stellt gegebenenfalls eine Erklärungsmöglichkeit für die hier beschriebenen Beobachtungen dar. Die Intensitätsabnahme der EPR-Linien könnte in diesem Fall, mindestens teilweise, auch durch eine Abschirmungswirkung der Oberfläche gegenüber dem Eindringen der Hochfrequenzenergie in den Kristall bedingt sein.

### Anmerkung bei der Korrektur

Neuerdings wurde die Druckabhängigkeit der Erzeugung von zweiten harmonischen Lichtfrequenzen in  $\text{SrTiO}_3$  bei 2 K oberhalb von  $\sigma_c^{[100]} \simeq 10 \text{ kp/mm}^2$  beobachtet [21] und einer neuen ferroelektrischen Phase zugeschrieben werden. Die Richtung der möglichen Spontanpolarisation für [100]-Druck ergab sich entlang [011] und entspricht somit nicht der in [6] und [7] vorausgesagten Symmetrie. Da aus Intensitätsgründen die Winkelabhängigkeit der EPR-Spektren (Abbildung 3) nur in der Umgebung der Kristallachse und nur bis etwa  $12 \text{ kp/mm}^2$  möglich war, können bezüglich dieser Polarisationsymmetrie entlang [011] mit den hier dargestellten Messungen keine genauen Aussagen gemacht werden. Die beschriebenen Resultate [21] könnten auf eine Oberflächenphase zurückzuführen sein.

Die Autoren sind Herrn Dr. U. T. Höchli für frühzeitige Mitteilungen über unveröffentlichte Resultate sowie den Herren Professor H. Gränicher, Dr. K. W. Blazey und Dr. J. C. Slonczewski für sehr interessante Diskussionen und Hinweise und Herrn Dr. U. T. Höchli für eine kritische Durchsicht der Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

## LITERATUR

- [1] H. GRAENICHER und O. JAKITS, Suppl. Nuovo Cimento *11*, 480 (1954).
- [2] D. ITSCHNER, Dissertation, ETH Zürich, 1965, unveröffentlicht.
- [3] H. E. WEAVER, J. Phys. Chem. Solids *11*, 274 (1959).
- [4] K. A. MUELLER, in *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, herausgegeben von E. J. SAMUELSEN, E. ANDERSEN u. J. FEDER (Universitetsforlaget, Oslo, Norwegen 1971).
- [5] P. A. FLEURY und J. M. WORLOCK, Phys. Rev. *174*, 613 (1968).
- [6] J. C. SLONCZEWSKI, private Mitteilung (1969).
- [7] W. J. BURKE und R. J. PRESSLEY, Solid State Commun. *9*, 191 (1971).
- [8] K. A. MUELLER, Helv. Phys. Acta *31*, 173 (1958).
- [9] H. UNOKI und T. SAKUDO, J. Phys. Soc. Japan *23*, 546 (1967).
- [10] K. A. MUELLER, W. BERLINGER und F. WALDNER, Phys. Rev. Letters *21*, 814 (1968).
- [11] B. ALEFELD, Z. Physik *222*, 155 (1969).
- [12] K. A. MUELLER, W. BERLINGER, M. CAPIZZI und H. GRAENICHER, Solid State Commun. *8*, 549 (1970).
- [13] E. R. FEHER, Phys. Rev. *136A*, 145 (1964).
- [14] A. M. GERMANIER, D. GAINON und R. LACROIX, Phys. Letters *2*, 105 (1962).
- [15] R. O. BELL und G. RUPPRECHT, Phys. Rev. *129*, 90 (1963).
- [16] K. FOSSHEIM und B. BERRE, Phys. Rev. *B5*, 3292 (1972).
- [17] H. UNOKI und T. SAKUDO, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. *28*, 125 (1970).
- [18] Siehe z.B. A. ABRAGAM und B. BLEANEY, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon, Oxford, England 1970), S. 152.
- [19] B. PIETRASS und E. HEGENBARTH, J. Low Temp. Phys. *7*, 201 (1972).
- [20] U. T. HOECHLI (unveröffentlicht).
- [21] Y. FUJI, H. UWE, H. UNOKI und T. SAKUDO, Abstract XXIIIa-3. IX Int. Cong. of Crystallography Japan 1972.