

# Ferroelektrische Nachwirkungerscheinungen an polykristallinem Bariumtitanat

Von WOLFGANG KOCH

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe  
(Z. Naturforsch. 13 a, 303–310 [1958]; eingegangen am 4. Januar 1958)

Bei Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes an polykristallines Bariumtitanat ist infolge der Domänenausrichtung ein Absinken der reversiblen DK zu erwarten. Statt dessen wird unter Feldeinwirkung bis etwa 6 kV/cm ein plötzlicher DK-Anstieg gemessen, dem ein allmähliches Absinken bis unter den Ausgangswert folgt. Bei Entfernen der Gleichspannung springt  $\epsilon$  ebenfalls über den feldfrei gemessenen Anfangswert, um sich erst dann diesem zu nähern. Ein sehr ähnlicher, zeitlicher DK-Verlauf konnte durch Anwendung hydrostatischen Drucks hervorgerufen werden. Das ganze Verhalten wird danach verständlich gemacht durch die Annahme, daß die Domänen infolge anisotroper mechanischer Beanspruchungen in Teilbereiche aufgespalten, deren Wände durch Verschiebung im Meßfeld einen Beitrag zur DK liefern. Der Feldeinfluß auf die DK wird in Abhängigkeit von Temperatur, Feldstärke und Kristallitgröße untersucht und in Einzelheiten diskutiert. Eine unerwartete Anomalie bei großen Feldstärken kann auf die hiermit verknüpfte Verschiebung des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes zurückgeführt werden.

Bariumtitatnat ( $BaTiO_3$ ) ist unterhalb des CURIE-Punkts, der bei  $120^\circ C$  liegt, ferroelektrisch. Im Temperaturbereich von ca.  $5^\circ C$  (tetragonal-orthorhombischer Umwandlungspunkt) bis  $120^\circ C$ , dem Gebiet, in dem unsere Messungen hauptsächlich durchgeführt wurden, ist  $BaTiO_3$  in Richtung der tetragonalen  $c$ -Achse spontan polarisiert. Bemerkenswert ist die überaus große Dielektrizitätskonstante (DK). (Wir verstehen unter der DK hier stets das reversible, mit kleinem Wechselfeld gemessene  $\epsilon$ .) Bei Zimmertemperatur beträgt sie in Richtung der  $c$ -Achse ( $\epsilon_c$ ) ungefähr 170, in den dazu senkrechten  $a$ -Richtungen ( $\epsilon_a$ ) mehr als 4000. Die große DK wird nicht durch Wandverschiebungen zwischen verschiedenen orientierten spontan polarisierten Bereichen hervorgerufen, sondern ist, da schon im Einbereichs-einkristall beobachtbar, ausschließlich auf ein durch den Kristallbau bedingtes erhebliches Mitwirken des inneren Feldes bei der Polarisation der Ionen und Elektronen zurückzuführen. Das Zustandekommen der spontanen Polarisation und der großen DK sowie ihren Temperaturgang behandeln die Theorien von DEVONSHIRE<sup>1,2</sup> und SLATER<sup>3</sup>.

In *polykristallinem* Bariumtitatnat ist anfänglich die spontane Polarisation der Domänen auf alle Richtungen im Raum gleichmäßig verteilt. Dabei sind nach einer noch unveröffentlichten Arbeit aus dem hiesigen Institut von WILD die einzelnen Kristalle nicht Bereiche einheitlicher spontaner Polarisation, sondern in Domänen mit  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Wänden aufgespalten. Legt man ein elektrisches Gleichfeld an eine polykristalline Probe, so stellen

sich die Dipole der Domänen energetisch möglichst günstig zum angelegten Feld ein. Beispielsweise klappt im Falle tetragonaler Gitterstruktur die spontane Polarisierung in die Richtung jener Flächennormalen der Einheitszelle um, die mit der Feldrichtung den kleinsten Winkel einschließt; vorausgesetzt natürlich, daß die Feldstärke größer ist als die jeweilige Koerzitivfeldstärke der mechanisch eingespannten Kristallite. Das heißt auch, im elektrischen Feld stellen sich die Domänen mit ihren  $c$ -Achsen vorwiegend annähernd in Feldrichtung ein. Da  $\epsilon_c < \epsilon_a$  ist, sollte man beim Anlegen eines Gleichfeldes an die polykristalline Probe in jedem Falle ein zeitlich monotonen Absinken der DK erwarten. In Wirklichkeit wird bei kleineren Feldstärken bis hinauf zu etwa 6 kV/cm nach dem Einschalten ein plötzliches Anwachsen der DK festgestellt („Einschaltanstieg“). Erst dann folgt ein allmäßlicher Abfall bis unter den Ausgangswert. Bei Verwendung größerer Felder beobachtet man diesen Einschaltanstieg nicht mehr.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die zeitliche Änderung der reversiblen DK nach Anlegen eines Gleichfeldes an Proben verschiedener Korngröße genauer zu untersuchen und für die dabei auftretenden Erscheinungen, vor allem für den bisher ungeklärten Einschaltanstieg eine Deutung zu finden. Wegen früherer Arbeiten vgl. Abschn. III, B.

## I. Meßmethode

Das Meßprinzip ist in Abb. 1 erläutert. Eine feste Normalkapazität  $C_N$ , die Meßkapazität  $C_x$  der Probe und der Ladekondensator  $C_L$  liegen bei geschlossenem

<sup>1</sup> A. F. DEVONSHIRE, Phil. Mag. **40**, 1040 [1949].

<sup>2</sup> A. F. DEVONSHIRE, Adv. Phys. **3**, 85 [1954].

<sup>3</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. **78**, 748 [1950].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Schalter S in Reihe an der Meßwechselspannung  $U$ . Es ist  $C_L \gg C_x$ . Die Teilspannungen  $U_1$  und  $U_2$  werden elektronisch getrennt verstärkt, gleichgerichtet und ihre Differenz mit einem schnell schwingenden Galvanometer (Eigenfrequenz 120 Hz) angezeigt. Der Galvanometerausschlag ist dann ein Maß für  $C_N - C_x$ . Der Punkt A ist mit dem positiven Pol eines stabilisierten Hochspannungsgerätes verbunden. Dieses hält über die Hochohmwiderstände  $R_1$ ,  $R_2$  die Kapazität  $C_L$  ständig geladen. Wenn Schalter S geschlossen wird, liegt also praktisch die gesamte eingestellte Hochspannung an der Probe, und das Galvanometer zeigt den Zeitverlauf der DK an.

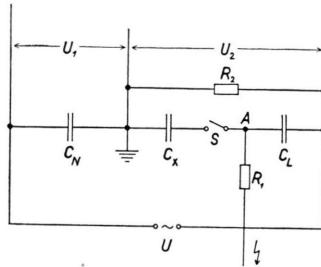


Abb. 1. Prinzip der Meßmethode.

Bei der gewählten Meßmethode bleibt der Einfluß von Verlustwinkeländerungen auf das Ergebnis von der Größenordnung 1% und kann daher vernachlässigt werden. Von der Meßfrequenz ergab sich in weiten Grenzen Unabhängigkeit. Bei den endgültigen Messungen wurden 1500 Hz angewandt. Das an der Probe liegende Wechselfeld betrug etwa 5 V/cm.

## II. Messungen

### A. Zeiteffekte der DK bei Änderung des elektrischen Gleichfeldes

Alle untersuchten BaTiO<sub>3</sub>-Proben waren stöchiometrisch rein. Vor jeder Messung wurde die jeweilige Probe 20 Min. lang über den CURIE-Punkt auf ca. 170 °C erhitzt und anschließend im Ölbad eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Erst wenn sich nach ungefähr 30 Min. eine konstante Kapazität eingestellt hatte, der in den folgenden Abbildungen die „Ausgangs-DK“  $\varepsilon_A$  entspricht, wurde die Hochspannung an die Probe gelegt. In den Abb. 2 bis 4 sind 3 Meßreihen aufgetragen, die an einer BaTiO<sub>3</sub>-Sinterprobe I (Korngröße 15–40 μ, Sintertemperatur 1380 °C, Porosität 17,7 Vol.-%) in der beschriebenen Weise bei den Temperaturen 30, 50 und 70 °C durchgeführt wurden. Die jeweilige Gleichfeldstärke der die Probe während der Messung ausgesetzt war, steht als

Parameter an den Kurven. Die Diagramme zeigen unmittelbar die Größe  $R = \Delta\varepsilon/\varepsilon_A \cdot 100$ , d. h. die prozentuale Änderung der DK, bezogen auf den ohne überlagerte Gleichspannung gemessenen Ausgangswert  $\varepsilon_A$ , dem der Nullpunkt des Koordinatensystems entspricht, in Abhängigkeit von der Zeit.

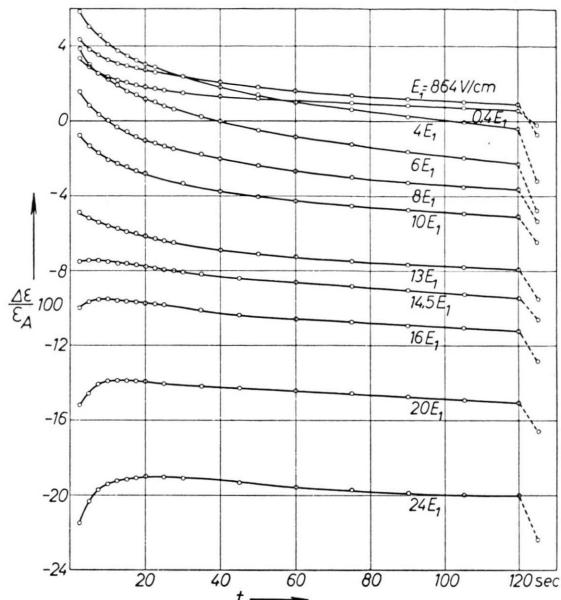


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der DK. Probe I,  $T=30$  °C,  $\varepsilon_A=1427 \pm 1,4\%$ .

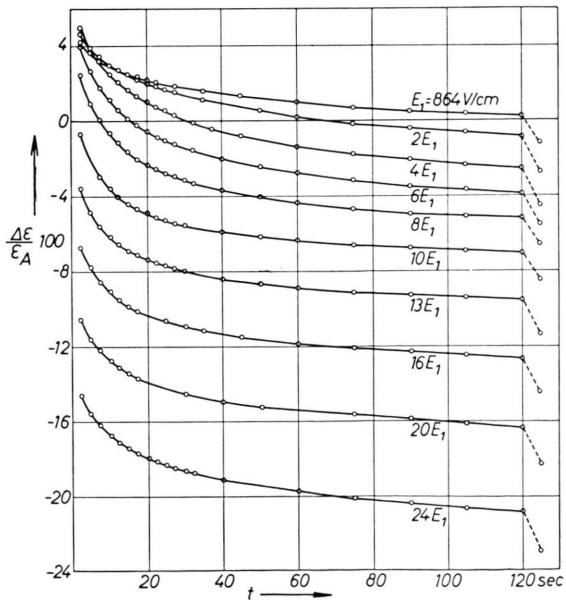


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der DK. Probe I,  $T=50$  °C,  $\varepsilon_A=1255 \pm 1,1\%$ .

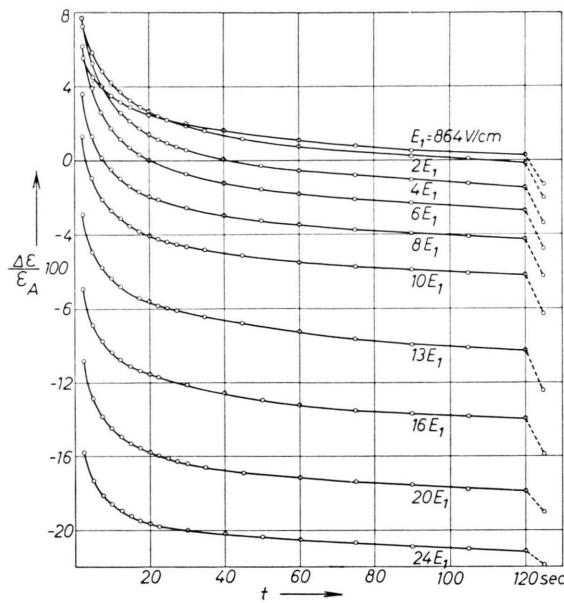


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der DK. Probe I.  $T=70^{\circ}\text{C}$ .  
 $\epsilon_A=1218 \pm 1,2\%$ .

Der letzte Meßpunkt der einzelnen Kurven gibt den Wert 10 Min. nach Einschalten des Gleichfeldes an. Auf jeder Abbildung ist unten der über alle Messungen gemittelte Ausgangswert  $\epsilon_A$  für die zugehörige Temperatur sowie die maximal auftretende Abweichung angeführt.

Bei allen Meßreihen steigt für kleinere Feldstärken die DK nach Anlegen der Gleichspannung zunächst schlagartig über den Ausgangswert an und fällt darnach anfangs schnell, später langsamer bis unter den Ausgangswert ab. Das durchlaufene DK-Maximum ließ sich mit der verwendeten Apparatur nicht auflösen. Der Einschaltanstieg der DK, quantitativ der Maximalwert  $R_{\max}$  im Intervall  $0 \leq t < \infty$ , hängt sowohl von der Feldstärke  $E$  als auch von der Temperatur  $T$  ab.  $R_{\max}(E)$  wächst zunächst mit  $E$  bis zu einem Höchstwert, fällt dann mit weiter zunehmendem  $E$  aber gegen Null ab und liegt für  $E > 8 \text{ kV/cm}$  bereits unterhalb der Nachweisgrenze. Als Funktion von  $T$  nimmt  $R_{\max}(T)$  deutlich zu, wenn man sich dem CURIE-Punkt nähert. Hinter dem Einschaltanstieg stellt man fest, daß  $R(t)$  unter starken Feldern schneller und zu kleineren Werten absinkt als unter schwachen. Der Abfall unmittelbar nach dem Einschaltmaximum wird außerdem mit wachsender Temperatur steiler.  $R(t)$  läßt sich aber nicht durch eine einzige Exponentialfunktion darstellen.

In der bei  $30^{\circ}\text{C}$  durchgeführten Meßreihe (Abb. 2) tritt für Feldstärken  $E > 14,5 E_1$  eine weitere eigenartige Anomalie im zeitlichen DK-Verlauf in Erscheinung. Die DK fällt zunächst ab, steigt wieder an und sinkt erst dann endgültig. Wie sich später zeigen wird, ist dieser Effekt auf eine Verschiebung des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes unter Einfluß des elektrischen Feldes zurückzuführen.

Abb. 5 gibt den Verlauf von  $R(t)$  für eine weitere Probe II (Korngröße  $7-20 \mu$ , Sintertemperatur  $1380^{\circ}\text{C}$ , Porosität 19,31 Vol.-%) bei  $30^{\circ}\text{C}$

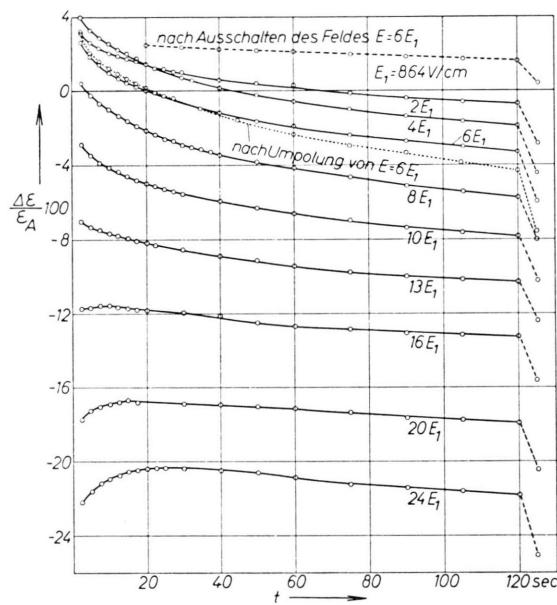


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der DK. Probe II.  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  
 $\epsilon_A=1143 \pm 1,47\%$ .

wieder. Messungen dieser Art wurden an Proben verschiedener Korngröße bei Temperaturen zwischen  $30^{\circ}\text{C}$  und  $105^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Qualitativ zeigte sich in allen Fällen das gleiche Verhalten hinsichtlich des Einschaltanstiegs und der Feldabhängigkeit der  $R(t)$ -Diagramme. Bei besonders feinkörnigen Proben erfolgt der zeitliche Verlauf flacher. Als Beispiel hierfür sind in Abb. 6 die an einer Probe III (Kristallitgröße  $< 1 \mu$ , Porosität 13,5 Vol.-%) bei  $30$  und  $100^{\circ}\text{C}$  vorgenommenen Messungen aufgetragen. Bei  $30^{\circ}\text{C}$  zeigt diese Probe für größere Feldstärken keine Anomalie. Ihr tetragonal-orthorhombischer Umwandlungspunkt liegt auch tiefer als bei den anderen Proben.

Polt man während des Absinkens von  $R(t)$  die an der Probe liegende Gleichspannung um, so findet man bei allen Proben (erste Messung 2,5 Sekunden nach dem Umschalten), daß  $R$  sprunghaft auf einen neuen Wert angestiegen ist. Daraufhin beginnt erneutes Absinken, wobei das  $R(t)$ -Diagramm nur wenig von jenem abweicht, das man beim Anlegen des Feldes an die unvorpolarisierte Probe erhält. In Abb. 5 ist als Beispiel der an Probe II gemessene  $R(t)$ -Verlauf nach Umpolung der Feldstärke  $E = 6 E_1$  in einer punktierten Kurve wiedergegeben. Umgepolt wurde 10 Min. nach Anlegen der Gleichspannung.

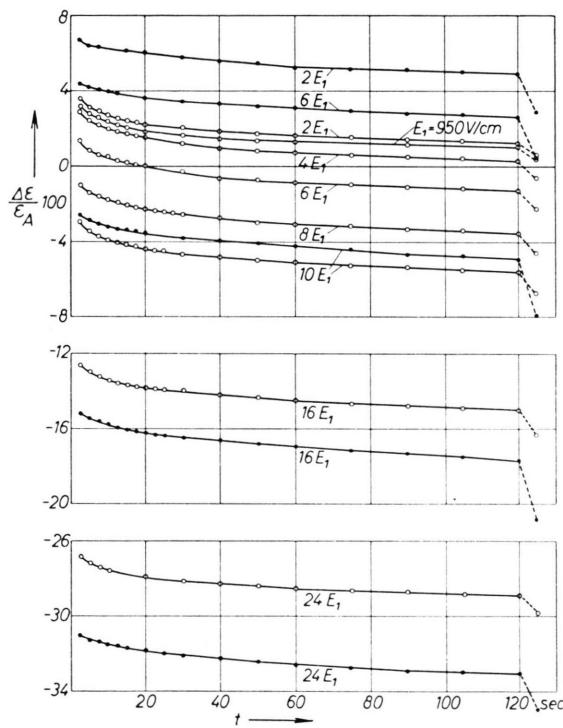


Abb. 6. Zeitabhängigkeit der DK.  
Probe III. —○—  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon_A = 2560 \pm 0,6\%$ .  
—●—  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon_A = 2920 \pm 1,7\%$ .

Beim Entfernen des Gleichfeldes von der Probe steigt die DK über den Ausgangswert  $\epsilon_A$  an („Aus schaltanstieg“) und nähert sich diesem dann asymptotisch oder sinkt sogar etwas darunter. Der Verlauf von  $R(t)$  nach Abschalten der Feldstärke  $E = 6 E_1$  ist als Beispiel in Abb. 5 als gestrichelte Kurve eingezeichnet. (Der erste Meßpunkt wurde 20 Sek. nach Ausschalten der Gleichspannung aufgenommen.) Je größer die Temperatur ist, desto

schneller erfolgt der zeitliche Rückgang des Aus schaltanstiegs. Dies gilt für alle untersuchten Proben. Ferner konnte nachgewiesen werden, daß Einschalt- und Ausschaltanstieg der DK bei ein- und derselben Probe den gleichen Temperaturgang auf weisen. Offenbar haben daher beide Effekte dieselbe physikalische Ursache.

### B. Nachwirkungserscheinungen unter allseitigem Druck

Das beobachtete unerwartete Verhalten der DK könnte möglicherweise mit dem bei  $\text{BaTi}_3$  stark ausgeprägten piezoelektrischen Effekt zusammen hängen. Es war daher interessant zu prüfen, ob auch rein mechanische Beanspruchung einen Einfluß auf die DK hat. Hierzu wurden die Proben in einer Stahlkammer hydrostatischem Druck ausgesetzt, den man durch Eindrehen einer Druckspindel erzeugte. In Abb. 7 ist das dabei beobachtete  $R(t)$  für Pro

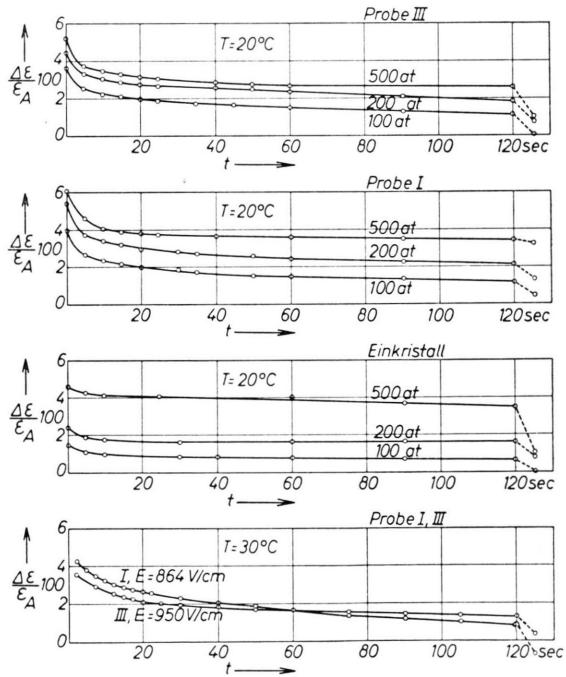


Abb. 7. Änderung der DK unter allseitigem Druck.

ben II und III sowie für einen Vielbereichseinkristall aufgezeichnet. Die Messungen setzen unmittelbar nach möglichst raschem Einstellen des Enddruckes ein. Man sieht, auch hier gibt es einen „Einschalt anstieg“  $R_{\max}$ , und dieser wächst mit dem an gewandten Druck. Der letzte Meßpunkt der einzelnen

Diagramme ist jeweils nach 30 Min. abgelesen. Be seitigt man den Druck, so steigt  $R(t)$  ebenfalls wieder sprunghaft an, fällt dann aber rascher als bei Anlegen des Drucks auf den Ausgangswert zurück. Die untersten Diagramme in Abb. 7 geben  $R(t)$  für Probe I und III nach Anlegen eines schwächeren elektrischen Gleichfeldes. Die Ähnlichkeit dieser Kurven mit den unter Druck gewonnenen ist groß. Sie läßt vermuten, daß der in beiden Fällen erfolgende DK-Anstieg auf gleichartige Vorgänge im Kristall zurückzuführen ist. (Eine bei der adiabatischen Kompression der Druckflüssigkeit auftretende Temperaturerhöhung von maximal 5 °C kann den Anstieg nicht erklären, da bei Zimmertemperatur  $\epsilon$  mit steigendem  $T$  fällt.)

### C. Feldabhängigkeit des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes

Um dem Sinn des anomalen Verlaufs bei kleinem  $T$  und größeren Feldstärken (Abb. 2 und 5) näherzukommen, wurde  $R(t)$  an den Proben I und II auch für verschiedene benachbarte Temperaturen aufgenommen und für Probe I in Abb. 8 wiedergegeben. Das angelegte Feld betrug in allen Fällen 20  $E_1 = 17\ 280 \text{ V/cm}$ . Bei etwa 30 °C ist die Anomalie am ausgeprägtesten, sie verschwindet beim Übergang zu größeren und kleineren Temperaturen.

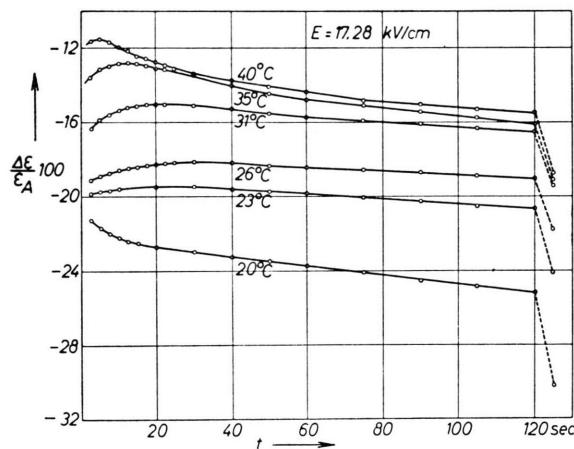


Abb. 8. Anomale Zeitabhängigkeit der DK. Probe I.

Da man eine Verschiebung des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes als Ursache vermutete, wurde jetzt unmittelbar die Temperaturabhängigkeit der DK bei verschiedenen Gleichfeldstärken gemessen. Aus Abb. 9 geht klar hervor,

dass sich das zum Umwandlungsvorgang gehörige DK-Maximum mit zunehmendem Feld kräftig zu größeren Temperaturen verschiebt.

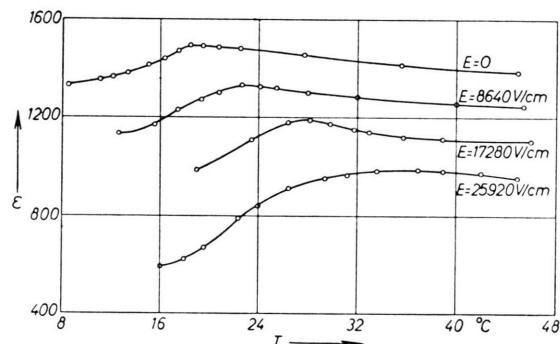


Abb. 9. Verschiebung des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes. Probe I.

### III. Deutung der Meßergebnisse

#### A. Änderung der DK unter allseitigem Druck

Anlaß zu den  $\epsilon$ -Messungen unter Druck gab folgende Beobachtung: Wenn man einen Einkristall mit einer Nadelspitze drückt, so spaltet – in polarisiertem Licht mit dem Mikroskop leicht zu beobachten – die Umgebung der Druckstelle in viele kleine, verschieden orientierte Bereiche auf. Nun lag die Vermutung nahe, daß in polykristallinem  $\text{BaTiO}_3$  durch allseitigen Druck wegen der unregelmäßigen Einlagerung der Kristallite anisotrope mechanische Spannungen entstehen, die Anlaß zu einer weiteren Bereichsaufspaltung geben. Wenn man fernerhin annimmt, daß die neu entstandenen Bereichswände eine gewisse Beweglichkeit besitzen, müßten sie durch Verschiebung im Meßfeld einen Beitrag zur DK liefern.

In Abschnitt II, C wurde bereits gezeigt, daß man diese DK-Vergrößerung beim Anlegen allseitigen Druckes an die Proben tatsächlich beobachtet. Da  $R(t)$  nur um einige Prozent zunimmt und die spontane Polarisation groß ist (im tetragonalen Bereich 18 bis  $26 \cdot 10^{-6} \text{ Clb/cm}^2$ ), genügt eine geringe Beweglichkeit der neuen Wände (Verrückung um wenige Å), um diesen Effekt durch Wandverschiebungen zu deuten.

Man kann sich demnach etwa folgendes Bild von den Vorgängen im Kristall machen: Wenn der mechanische Gleichgewichtszustand in seinem Innern durch Druck gestört wird, erfolgt eine Neubildung von Domänen. Ihre Wände besitzen in ihren Poten-

tialmulden eine gewisse Beweglichkeit, und diese verursacht den beobachteten DK-Anstieg. Die Wärmeenergie befähigt sie andererseits, gelegentlich ihre Mulden zu verlassen. So erhält der Kristall die Möglichkeit, sich allmählich in ein neues Gleichgewicht, in ein Minimum der freien Energie einzustellen<sup>4</sup>. Hierbei wandern die freigewordenen Wände so lange, bis sie sich an tieferen Potentialmulden, etwa an Gitterstörstellen, festgelaufen haben, oder sie verschwinden zum Teil wieder, wobei größere Bereiche entstehen, die in dem jeweiligen mechanischen Spannungszustand des Kristalls energetisch begünstigt sind. Dies erklärt den zeitlichen Abfall der DK. – Bei Beseitigung des Druckes wird aber wieder der neue Gleichgewichtszustand gestört, und der geschilderte Prozeß setzt noch einmal ein. Dies führt abermals zu einem vorübergehenden Anstieg der DK.

### B. Zeiteffekte unter Gleichspannung

Der Einschaltanstieg der DK, den man an polycristallinen BaTiO<sub>3</sub>-Proben beim Anlegen eines schwächeren elektrischen Gleichfeldes mißt, wurde zum ersten Mal 1949 von PARTINGTON, PLANER und BOSWELL<sup>5</sup> nachgewiesen. Unabhängig von ihnen fand 1954 H. J. SCHNEIDER diesen Effekt im hiesigen Institut. Die von PARTINGTON, PLANER und BOSWELL für den Einschaltanstieg vorgeschlagene Deutung geht von Voraussetzungen aus, die auf verschiedene Widersprüche zu späteren Messungen führen. Man kann beispielsweise zu seiner Erklärung nicht einfach annehmen, daß sich die DK-Temperaturkurve und mit ihr das CURIE-Maximum im elektrischen Feld zu kleineren Temperaturen verschieben sollen. Denn auch bei Zimmertemperatur, wo  $\epsilon$  sicher mit steigender Temperatur fällt, wird der Einschaltanstieg ja gemessen. Auch die 1956 erschienene Untersuchung von PAJAK, KACZMAREK und JASTRZEBSKI<sup>6</sup> hält einer Kritik nicht stand.

Schon in Abschnitt II, C wurde auf die Ähnlichkeit der  $R(t)$ -Diagramme beim Anlegen elektrischer Gleichfelder bzw. allseitigen Druckes hingewiesen.

<sup>4</sup> Ähnliche Vorstellungen entwickelte K. W. PLESSNER, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 1261 [1956].

<sup>5</sup> J. R. PARTINGTON, G. V. PLANER, I. I. BOSWELL, Phil. Mag. **40**, 157 [1949].

<sup>6</sup> Z. PAJAK, F. KACZMAREK u. J. JASTRZEBSKI, Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III. **4**, No. 7 [1956].

<sup>7</sup> Es sei hier nur erwähnt, daß weitere Deutungsmöglichkeiten für den Einschaltanstieg durch Überlegung und geeignete Versuche als unbrauchbar ausgeschieden werden könnten. Denkbar wäre noch, daß nur die vorhandenen Wände

Tatsächlich kann man auch im elektrischen Fall den Einschaltanstieg mit dem gleichen Mechanismus erklären wie bei Verwendung mechanischen Drucks. Legt man ein nicht zu starkes Feld an die Probe, so greifen wegen des piezoelektrischen Effektes anisotrope mechanische Spannungen an den Kristalliten an, die, wie im Falle äußerer Druckes, eine zusätzliche Bereichsaufspaltung bewirken. Die neu entstandenen Wände verschieben sich leicht im Meßfeld und erzeugen so den Einschaltanstieg. Das darauf folgende Absinken der DK wird verursacht durch das Festlaufen oder Verschwinden der neuen Wände, wobei energetisch begünstigte Bereiche vergrößert werden. Das sind hier vorwiegend Bereiche, deren spontane Polarisation mit der Feldrichtung einen möglichst kleinen Winkel einschließt, so daß an nähernd das besonders kleine  $\epsilon_c$  zur Geltung kommt und so der für die ungestörte Keramik gültige Mittelwert  $\epsilon = \epsilon_A$  unterschritten wird<sup>7</sup>.

Den Ausschaltanstieg der DK kann man in ähnlicher Weise erklären. Beim Entfernen des Feldes von der Probe klappt ein Teil der umorientierten Bereiche wieder in die ursprüngliche Richtung zurück. Außerdem tritt durch die Störung des Gleichgewichtszustandes wieder eine Bereichsaufspaltung ein, wodurch die DK bis über den ohne Gleichfeld gemessenen Ausgangswert ansteigt. Die neuen Wände verschwinden wieder oder verlieren ihre Beweglichkeit, so daß die DK dann mit der Zeit asymptotisch abnimmt. Daß Einschalt- und Ausschaltanstieg bei Annäherung an die CURIE-Temperatur zunehmen, ist wohl so zu verstehen, daß das Kristallgitter in der Nähe des CURIE-Punktes labiler wird. Bei größeren Temperaturen hat man dann wohl erstens eine stärkere Bereichsaufspaltung, also mehr Wände, und zweitens wegen der größeren thermischen Anregungsenergien eine Zunahme der Wandbeweglichkeit.

Wenn man größere Feldstärken an die Probe legt, werden beim Einschalten gleich sehr viele Domänen annähernd ins Feld ausgerichtet, Umklappungen günstig liegender Bereiche treten in den Vordergrund.

allein leichter beweglich werden dadurch, daß das elektrische Feld die Hänge der Potentialmulden abflacht, in denen sie vorher relativ fest lagen. Für den nachfolgenden Abfall müßte bei größerer Wandbeweglichkeit eine ähnliche Bereichsumgruppierung durch Wandern, Festlaufen und Verschwinden von Wänden angenommen werden wie oben. Aber man käme bereits in Schwierigkeit, wenn man mit diesen Vorstellungen die beobachteten Vorgänge unter allseitigem Druck erklären wollte.

Größere Felder bewirken außerdem eine Verringerung von  $\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_c$  in den einzelnen Domänen, da mit wachsender Auslenkung der Gitterionen aus ihrer feldfreien Gleichgewichtslage die Polarisierbarkeit abnimmt. Beide Erscheinungen zusammen verursachen sofort eine derartige DK-Abnahme, daß der positive Beitrag der Bereichsaufspaltungen übertragen wird und der Einschaltanstieg nicht mehr in Erscheinung tritt. Man mißt vielmehr beim Anlegen des Feldes nur noch ein plötzliches Absinken der DK. Die anschließende langsamere  $\varepsilon$ -Abnahme läßt sich erklären mit weiteren Umlappungen und mit dem Verschwinden beweglicher Wände bzw. der Vergrößerung von günstig orientierten Bereichen. Je größer die Temperatur ist, desto schneller erfolgt der DK-Abfall im Gleichfeld, weil die größere thermische Anregungsenergie Umorientierungen aller Art erleichtert. Für den schnelleren Rückgang des Ausschaltanstiegs bei wachsender Temperatur gilt dieselbe Deutung.

### C. Verschiebung des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes

Die bei der BaTiO<sub>3</sub>-Keramik beobachtete Verschiebung des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes zu höheren Temperaturen ist überraschend, weil an Einkristallen umgekehrt eine Verschiebung nach unten gemessen wurde<sup>8</sup>. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch eine energetische Überlegung aufklären. Ausgangspunkt sei die naheliegende Annahme, daß sich Umwandlungspunkte unter Feldeinfluß in der Weise verschieben, daß die potentielle Energie der spontanen Polarisation  $\mathfrak{P}$  im überlagerten Feld  $E$  möglichst klein wird. Die potentielle Energie der Volumeneinheit ist gegeben durch

$$w = -(\mathfrak{P} \mathfrak{E}).$$

Beim Unterschreiten des tetragonal-orthorhombischen Umwandlungspunktes tritt zur tetragonalen spontanen Polarisation in  $c$ -Richtung  $P_c$ , eine Polarisation in  $a$ -Richtung,  $P'_a$  hinzu. Dabei geht  $P_c$  über in  $P'_c$ . Am Umwandlungspunkt selbst gilt annähernd die Beziehung

$$P' = \sqrt{P'_a'^2 + P_c'^2} = P_c$$

$$\text{mit } P'_a = P'_c = \frac{1}{\sqrt{2}} P_c.$$

Für den Fall eines achsenparallelen Feldes (bei Messung an Einkristallen gewöhnlich erfüllt) ist nach

Abb. 10 die potentielle Energie des spezifischen Dipolmoments eines im Feld ausgerichteten Einkristalls

$$\text{in der tetragonalen Phase } w_{\text{tetr.}} = -P_c E,$$

$$\text{in der orthorhombischen Phase } w_{\text{orth.}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} P_c E.$$

Dabei ist  $w_{\text{tetr.}} < w_{\text{orth.}}$ . Einachsenparalleles Feld bewirkt also eine Stabilisierung der tetragonalen Phase, die beim Einkristall auch tatsächlich beobachtet wird.

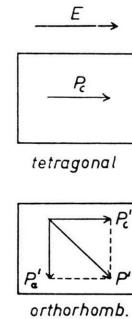


Abb. 10. Tetragonal-orthorhombischer Übergang bei  $E \parallel P_c$ .

Nun zum Polykristall. Hier sind die Domänen willkürlich gegen das Feld orientiert. Wir betrachten den in Abb. 11 gezeichneten Spezialfall. Die spontane Polarisation der Domäne sei in der tetragonalen Phase bereits in die günstigste Achsenrichtung

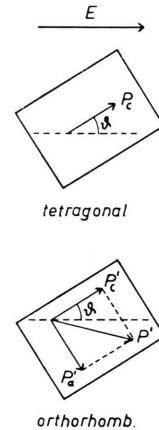


Abb. 11. Tetragonal-orthorhombischer Übergang bei  $E -\parallel P_c$ .

umgeklappt. Eine Achse stehe senkrecht zum Feld. Ähnlich wie oben findet man

$$w_{\text{tetr.}} = -P_c E \cos \vartheta,$$

$$w_{\text{orth.}} = -P_c E \cos \left( \frac{\pi}{2} - \vartheta \right).$$

Wegen  $\pi/8' < \vartheta < \pi/4$  ist  $w_{\text{orth.}} < w_{\text{tetr.}}$ , d. h. in diesem Falle würde sich eine Verschiebung des Umwandlungspunktes zu größeren Temperaturen ergeben. Für  $0 \leq \vartheta < \pi/8$  dagegen erfolgt eine Verschiebung nach unten. Um entscheiden zu können, wie sich der Polykristall wirklich verhält, muß man diese Überlegung auf alle Kristallite ausdehnen. Betrachtet man einen tetragonalen Polykristall, dessen anfangs willkürlich orientierte Kristallite bereits in die jeweils günstigste Richtung unter dem kleinstmöglichen Winkel gegen das Feld umgeklappt sind, so ergibt eine ausführlichere Rechnung, daß bei 71,9% aller Kristallite die potentielle Energie durch Übergang in die orthorhombische Phase erniedrigt und demzufolge der Umwandlungspunkt zu größeren Temperaturen verschoben wird. Die restlichen 28,1% der Kristallite liegen in der tetragonalen Phase energetisch günstiger. In Übereinstimmung mit den Messungen folgt aus dieser ziemlich vereinfachten Überlegung, daß bei Polykristallen der tetragonal-orthorhombische Umwandlungspunkt unter Feldeinwirkung im Mittel nach oben verschoben wird.

Wenn man bei Temperaturen, die nicht zu weit oberhalb des Umwandlungspunktes liegen, etwa bei  $30^\circ\text{C}$ , eine größere Spannung an die Probe legt,

wird zunächst durch Umorientierung der tetragonalen Bereiche die DK sinken. Da aber, wie oben gezeigt, die orthorhombische Phase im elektrischen Feld begünstigt ist, tritt bei einem Teil der Domänen Umkristallisation ein. Es macht sich vorübergehend ein geringer DK-Anstieg bemerkbar, da  $\varepsilon$  am Umwandlungspunkt größer ist als in der Umgebung. Dann sinkt die DK wieder infolge weiterer Domänausrichtung. Die anomalen  $R(t)$ -Kurven der Abb. 2, 5 und 7 werden damit verständlich.

Herrn Professor Dr. F. WOLF, der diese Arbeit anregte, danke ich aufrichtig für Ratschläge und Unterstützung aller Art. Besonders verpflichtet bin ich Herrn Dipl.-Phys. L. FRITSCHÉ für seine Hilfe beim Entwickeln der Meßanordnung. Ihm und Herrn Dipl.-Phys. B. WILD habe ich herzlich zu danken für viele klärende Diskussionen. — Die  $\text{BaTiO}_3$ -Sinterproben wurden uns freundlichst von den Firmen Rosenthal-Isolatoren, Selb/Of., und Siemens & Halske, Karlsruhe, zur Verfügung gestellt. Von letzterer erhielten wir auch wertvolle Meßgeräte. Die Einkristallproben verdanken wir den Bell Telephone Laboratories Inc. und der International Business Machines Corporation. Ferner wurden einige Leihgaben der Helmholtz-Gesellschaft benutzt. Allen Förderern sei hiermit bestens gedankt.

<sup>8</sup> E. J. HUIBREGTSE u. D. R. YOUNG, Phys. Rev. **103**, 1705 [1956].