

samte Spektralgebiet sowie die Oberflächentemperatur berechnet werden. Bei den Messungen war der Einfluß des Kontinuums des Bogenplasmas auf die Strahldichte zu berücksichtigen, Linien und Banden wurden ausgelassen. Aus Strahldichtemessungen bei einer Wellenlänge wurde die Änderung der Oberflächentemperatur des Kraters in Abhängigkeit von der Stromstärke erhalten.

Ergebnisse

Der spektrale Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda)$ der Kohlen RW II und Noris H ist aus Abb. 1 zu ersehen, die Kurvenäste oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ sind graphisch extrapoliert. Die

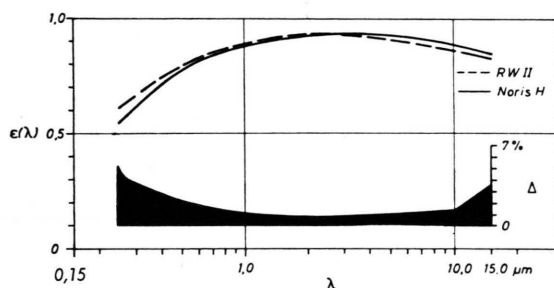


Abb. 1. Spektraler Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda)$ der positiven Krater aus den Materialien RW II und Noris H. Relativer Fehler Δ des spektralen Emissionsgrades und der spektralen Strahldichte.

Oberflächentemperatur der Krater stieg mit der Stromstärke an, erreichte bei 8,4 A (RW II) bzw. 8,0 A (Noris H) ein Maximum und fiel vor Erreichen der Zischgrenze, die bei ungefähr 10 A lag, wieder ab, wie dieses bereits von FINKELNBURG⁸ an ähnlichen Kohlen festgestellt werden konnte. Die spektrale Strahldichte L_{el} von RW II in Tab. 1 setzt sich aus Strahlungsanteilen von Kraterfläche und Bogenkontinuum zusammen, die Werte oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ wurden aus den extrapolierten $\varepsilon(\lambda)$ (Abb. 1) berechnet. Die Betriebsstromstärke bei der Messung der Strahldichte war 7,3 A bei einer Elektrodenspannung von 70 V, wobei als Spannungsquelle eine 120 V-Batterie verwendet wurde. Dabei nahm der positive Krater eine Oberflächentemperatur von 3926°K an, während die Stromabhängigkeit der Temperatur $25\ \text{grd/A}$ betrug. Spektraler Emissionsgrad und Strahldichte sind mit einem relativen Fehler Δ behaftet, der in Abb. 1 eingezeichnet ist.

Bei der Berechnung der angegebenen Daten wurden folgende Zahlenwerte benutzt:

Konstanten des PLANCKschen Gesetzes:

$$c_1 = 5,954 \cdot 10^{-13}\ \text{W cm}^2\ \text{sr}^{-1}, \quad c_2 = 1,439\ \text{cm grd};$$

Platin-Schmelzpunkt:

$$T_{\text{Pt}} = 2044,9^\circ\text{K}.$$

⁸ W. FINKELNBURG, Hochstromkohlebogen, Springer-Verlag, Berlin 1948, S. 63.

Zur Depolarisation dünner BaTiO₃-Schichten

WALTER HEYWANG

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium
der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforschg. 20 a, 981—982 [1965]; eingegangen am 19. Juni 1965)

Röntgenographische Untersuchungen von ÄNLIKER, BRUGGER und KÄNZIG¹ an kolloidalen BaTiO₃-Teilchen ergaben bei Korngrößen unter $10\ 000\ \text{\AA}$ systematisch Anomalien der ferroelektrischen Gitterverzerrung, die die Autoren durch eine Oberflächenschicht der Stärke von ca. $100\ \text{\AA}$ erklärten. Diese Schicht hatte bei Zimmertemperatur eine geringere Verzerrung als das Volumen, behielt einen solchen Verzerrungszustand aber auch oberhalb der CURIE-Temperatur bei. Aus diesem Grund vermutet KÄNZIG gemäß einer späteren Veröffentlichung², daß es sich um eine Randschicht handle, die sich unter dem Einfluß von Oberflächentermen ausbildet.

In einer neueren röntgenographischen Arbeit zeigt nun SCHOLJET³, daß die tetragonale Aufspaltung von BaTiO₃ auch bei Proben mit einem Durchmesser von etwa $1000\ \text{\AA}$ völlig denen des Volumens entsprachen,

sowie die Proben bei etwa 800°C getempert wurden. Die von KÄNZIG beobachtete Randschicht läßt sich also durch einen Tempervorgang zerstören. — Auch Anomalien in den Umschaltzeiten dünner einkristalliner BaTiO₃-Speicherschichten versuchte MERZ⁴ mit Hilfe von Randschichten zu deuten. Aus der Zunahme der Koerzitivfeldstärke bei kleinsten Schichtdicken schloß er auf eine Randschichtdicke von $\sim 5000\ \text{\AA}$, ein Wert, der wesentlich über dem KÄNZIGschen Wert liegt.

Neuerdings hat der kleinere Wert eine Stütze erfahren durch elektronenmikroskopische Untersuchungen von LIESK⁵; hier ließen sich Domänenstrukturen nur bis zu Schichtdicken von etwa $500\ \text{\AA}$ nachweisen. Andererseits hatten frühere elektrische Untersuchungen an BaTiO₃-Sinterkörpern auf Entpolarisation beruhende Effekte schon bei Korngrößen von etwa $10\ 000\ \text{\AA}$ ergeben⁶.

Man hat es also mit einem noch wenig übersichtlichen Erscheinungskomplex zu tun. Um so überraschender erscheint es, daß ein an sich einfaches Modell eine richtige Größenordnung für die kritischen Schichtstärken sowohl beim freien Teilchen als auch beim Kristalliten innerhalb einer Keramik zu geben vermag.

¹ M. ÄNLIKER, H. R. BRUGGER u. W. KÄNZIG, Helv. Phys. Acta 27, 99 [1954].

² W. KÄNZIG, Phys. Rev. 98, 549 [1955].

³ M. SCHOLJET, Brit. J. Appl. Phys. 15, 719 [1964].

⁴ W. J. MERZ, J. Appl. Phys. 27, 938 [1956].

⁵ W. LIESK, Electron Microscopy 1964, Vol. A, p. 297, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prag.

⁶ H. KNIEPKAMP u. W. HEYWANG, Z. Angew. Phys. 6, 385 [1954].

Hierzu betrachten wir einen BaTiO₃-Einkristall im Vakuum. Im Volumen bildet sich eine spontane Polarisation P_s aus, deren Größe etwa $20 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$ beträgt. An der Oberfläche ergibt sich hieraus — so lange keine freien Ladungsträger zur Verfügung stehen — eine Aufladung pro Flächeneinheit $Q = P_s$, die zu einem entpolarisierenden Feld führen muß. Dieses entpolarisierende Feld E verläuft wegen der hohen (induzierten) Polarisierbarkeit von BaTiO₃ praktisch ausschließlich im BaTiO₃-Kristall selbst entgegen der Richtung der spontanen Polarisation.

Seine Größe kann man abschätzen aus

$$E = P_s / (\epsilon_0 \epsilon_c) \quad (1)$$

(ϵ_0 Vakuum-Dielektrizitätskonstante),

wobei man in erster Näherung mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_c \approx 200$ in Richtung P_s für kleinere Felder rechnen kann. Dieses Feld führt innerhalb des BaTiO₃-Kristalls zu einem Potentialunterschied zwischen Vorder- und Rückseite

$$\varphi = E d. \quad (2)$$

Dieser Potentialunterschied kann stationär nicht größer als der Bandabstand Δ werden⁷, da sonst Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband übertreten und das entpolarisierende Feld kleiner wird als nach Gl. (1). Die Grenze, bei der das entpolarisierende Feld nicht durch BaTiO₃-eigene Ladungsträger geschwächt werden kann⁸, ergibt sich damit zu

$$d = \Delta / E = \Delta \epsilon_0 \epsilon_c / P_s \approx 300 \text{ \AA}, \quad (3)$$

wobei als Bandabstand Δ ein Wert von $\approx 3 \text{ eV}$ verwendet wurde. Die Schichtstärke von $\approx 300 \text{ \AA}$ stimmt gut überein mit der von KÄNZIG und LIESK gefundenen Größenordnung. Selbstverständlich ist die hier modellmäßig geforderte Ladungsträgerfreiheit nur selten erfüllt, die durch P_s hervorgerufenen scheinbaren Ladungen können teilweise oder ganz durch an die Oberfläche angelagerte freie Ladungen kompensiert werden. Solche angelagerte Ionen werden aber auch oberhalb der CURIE-Temperatur nicht sofort verschwinden und können entsprechend der KÄNZIGschen Beobachtung einen Verzerrungszustand der Oberflächenschicht auch oberhalb der CURIE-Temperatur aufrechterhalten. Der SCHOLJETSche Temperversuch ließe sich in diesem Modell durch eine Desorption der Ionen deuten.

⁷ An die Stelle des Bandabstandes kann auch der Abstand von Störtermen zum Band treten; allerdings muß dabei die Gesamtmindichte mindestens äquivalent der scheinbaren Oberflächenladung sein, d. h. $> 10^{14}/\text{cm}^2$. Dies entspricht bei einer Schichtdicke von $500 \text{ \AA}$ einer Volumenkonzentration $> 2\%$.

Zu bemerken ist, daß die vorstehenden Überlegungen nur das thermodynamische Gleichgewicht betreffen und daß sich dieses wegen des hohen spezifischen Widerstandes von BaTiO₃ nur sehr langsam einzustellen vermag. Es wäre dies eine Möglichkeit, die Diskrepanz zwischen den dynamisch gewonnenen Werten von MERZ und den statischen von KÄNZIG und LIESK zu verstehen.

Was nun den Entpolarisationseffekt in polykristallinem BaTiO₃ betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß das umgebende Medium nicht Luft (mit $\epsilon = 1$), sondern BaTiO₃ selbst ist. Dabei sind jedoch die Nachbarkörner anders orientiert, so daß die Kontinuität des durch P_s gegebenen dielektrischen Flusses nicht möglich ist. Im Extremfall bedeutet dies, daß die Polarisationsrichtung zweier benachbarter Bereiche um 90° gedreht ist. Die durch P_s an einer solchen Grenze auftretenden scheinbaren Ladungen geben wiederum zu elektrischen Feldern Anlaß. Der dadurch hervorgerufene dielektrische Fluß breitet sich aber wegen der hohen Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten bevorzugt im Nachbarbereich mit seiner hohen Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon_a \approx 5000$ aus. Man erhält damit die maßgebliche kritische Korngröße analog Gl. (3) zu

$$d = \Delta \epsilon_0 \epsilon_a / P_s \approx 7500 \text{ \AA}$$

in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\approx 1 \mu\text{m}$. Die Entpolarisation selbst ist aber in diesem Fall wesentlich schwächer als bei freien Körnern. Röntgenographisch ist sie nicht faßbar, zumal die sich auch elektrisch auswirkenden elastischen Verspannungen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Nachdem die vorstehenden Überlegungen sich für BaTiO₃ als recht brauchbar erwiesen haben, lag es nahe, auch andere Ferroelektrika zu betrachten. Hier wurden analoge Untersuchungen über das Verhalten von kolloidalem KH₂PO₄ durchgeführt¹⁰. Die entsprechenden Korngrößen für eine quantitative Depolarisation liegen zwischen 1500 und 4000 Å.

Setzt man andererseits folgende Werte für KH₂PO₄ in Gl. (3) ein:

$$\Delta \approx 6 \text{ eV} \quad (\text{Schätzwert})$$

$$\epsilon = 10^3 \quad (\text{l. c.}^{11}), \quad P_s = 5 \cdot 10^{-6} \quad (\text{l. c.}^{12}),$$

so ergibt sich $d \approx 10\,000 \text{ \AA}$. Dies dürfte aber ein oberer Wert sein; denn es ist anzunehmen, daß bei dem hohen Wert von ϵ_0 auch die Domänenwände eine Rolle spielen.

⁸ Für freie Teilchen hat IVANCHIK⁹ verwandte Überlegungen unter Einführung von Raumladungen in BaTiO₃ durchgeführt.

⁹ I. I. IVANCHIK, Fiz. Tverd. Tela 3, 3731 [1961]; Soviet Phys. — Solid State 3, 2705 [1962].

¹⁰ W. KÄNZIG u. M. PETER, Phys. Rev. 85, 940 [1952].

¹¹ G. BUSCH, Helv. Phys. Acta 11, 269 [1938].

¹² A. V. ÅRX u. W. BANTLE, Helv. Phys. Acta 16, 211 [1943].