

MASTER

De bereiding van, en enkele metingen aan bariumtitanaatkristallen

Blom, F.A.P.

Award date:
1964

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

DE BEREIDING VAN, EN ENKELE METINGEN AAN
BARIUMTITANAATKRISTALLEN.

door

F.A.P. Blom.

Molenwijkseweg 16,

Boxtel.

Maart 1964.

Technische Hogeschool Eindhoven

Sectie Materiaalkunde.

Hoofdstuk I.I. Inleiding

De kristallen kunnen we, naar symmetrie-elementen, verdelen in 32 klassen. Van deze 32 klassen hebben er 11 een centrum van symmetrie en vertonen dus geen polaire eigenschappen. Het verband b.v. tussen het aangelegde elektrisch veld en de waargenomen vormverandering is kwadratisch (electrostrictie).

De overige 21 kristalklassen missen een symmetrie-centrum: ze hebben polaire eigenschappen. I.p.v. een kwadratisch verband tussen elektrische en mechanische grootheden, hebben we hier een lineair effect: piëzo-electriciteit.

Bij 10 van deze klassen is er een essentiële polaire as, d.w.z. een as, waarbij de eigenschappen aan de twee einden verschillen. Deze kristallen vertonen niet alleen een spontane polarisatie, maar tevens is de spontane polarisatie temperatuurafhankelijk: pyro-electriciteit.

Ferro-electrische kristallen behoren tot deze pyro-electrische klasse. Een noodzakelijke voorwaarde is echter, dat de polarisatie-richting omkeerbaar is door een elektrisch veld. Ferro-electrische kristallen kunnen we dus definiëren als: pyro-electrische kristallen met omkeerbare polarisatie.

Bariumtitanaat is een van de meest bekende en meest onderzochte ferro-electrische materialen. Keramische $BaTiO_3$ -tabletten worden reeds lang op velerlei gebieden van de techniek toegepast. (condensatoren; druk- en verplaatsingsopnemers; omzeters).

De toepassing van $BaTiO_3$ -kristallen is tot heden vrij beperkt gebleven, terwijl de mogelijkheden toch niet minder groot zijn. Dit is voor een deel te wijten aan de moeilijkheden om grote kristallen te kweken.

Anderzijds is het omkeermechanisme van de polarisatie nog niet volledig begrepen, hetgeen de toepassing van kristallen als elektronische schakel- en geheugenelementen, gedeeltelijk in de weg staat.

In dit verslag is aan enkele van deze facetten aandacht geschonken.

Allereerst wordt een beschrijving gegeven van de kristalgroei- methode van Remeika, en worden de verschillende condities besproken, waaronder men met succes de zg. "vlinders" kan kweken.

In hoofdstuk III wordt nader ingegaan op de statische eigenschappen van de ferro-electrische domeinen. Enkele foto's tonen aan, hoe men met de polarisatiemicroscoop een duidelijk inzicht kan krijgen in de geometrie der domeinen. Tevens wordt besproken hoe men meer-domeinkristallen kan polen tot permanente ééndomeinen.

In hoofdstuk IV, tenslotte, worden de resultaten van metingen van enkele ferro-electrische eigenschappen besproken. (hystereselus; spontane polarisatie en coërcitieveld). De resultaten worden vergeleken met theoretische en experimentele literatuurgegevens.

Het voor U liggende werk bevat weinig oorspronkelijks; het grootste deel is een nawerken en imiteren van reeds eerder gedane experimenten. Met name, het kweken van de kristallen en het bestuderen van de domeinen, is reeds door vele anderen gedaan en gepubliceerd. Zonder echter eerst deze elementaire stadia van het onderzoek op het gebied van de ferro-electriciteit te doorlopen, is het o.i. bijna niet mogelijk om tot een oorspronkelijke en eigen aanpak van zaken te komen. Dit "van het begin af" heeft ons bovendien een inzicht gegeven in de aard van de problemen, en ons kennis doen maken met de moeilijkheden op technologisch gebied.

Hoofdstuk II.

De bereiding van bariumtitanaatkristallen.II.1 Inleiding.

Sinds de ontdekking van de ferro-electrische eigenschappen van bariumtitanaat (1943), heeft men getracht dit materiaal in uni-kristallijne vorm te vervaardigen.

De pogingen om kristallen te laten groeien uit de smelt (Stockbarger- of Verneuil- procédé) leverden slechts een beperkt succes op. De op deze manier verkregen kristallen zijn vrij groot, maar hun vorm is grillig, en ze bevatten veel dislocaties.

Ook de pogingen om onder hydrothermale condities grote kristallen van $BaTiO_3$ te kweken, faalden.

De tot nu toe meest geschikt gebleken methode, is die, waarbij men $BaTiO_3$ uit een oververzadigde oplossing laat neerslaan. Er zijn een aantal zouten, die in hun vloeibare fase, een goed oplosmiddel vormen voor $BaTiO_3$. Bij deze methode is het van belang het oplosbaarheidsdiagram te kennen. Sholokhovich en Belyaev hebben een grondige studie gemaakt van deze diagrammen voor 26 verschillende zouten. Uit dit werk kwamen als meest geschikte zouten te voorschijn: natriumcarbonaat (Na_2CO_3), kaliumcarbonaat (K_2CO_3), bariumchloride ($BaCl_2$) en kaliumfluoride. (KF).

Het gebruik van Na_2CO_3 en K_2CO_3 als oplosmiddel, leidt slechts zelden tot bruikbare kristallen: meestal zijn de kristallen niet groter dan enkele tienden mm. Het groeiproces is zeer langzaam en nauwelijks reproduceerbaar.

$BaCl_2$ als oplosmiddel garandeert betere resultaten. Het groeiproces voltrekt zich veel sneller, en de kristallen zijn aanmerkelijk groter.

Blattner, Matthias en Merz¹⁾ (1947) zijn er als eersten in geslaagd, uit een mengsel van BaCO_3 , TiO_2 en BaCl_2 , kristallen te kweken tot $5 \times 5 \times 5$ mm.

Een methode om bariumtitanaatkristallen te kweken, met een lengte van 2 à 3 cm, en een dikte van 0.1 tot 1 mm, is afkomstig van J.P. Remeika²⁾ (1954). Hierbij wordt gebruik gemaakt van KF als oplosmiddel. (flux).

II.2. De Remeika-methode.²⁾

Remeika gaat uit van een mengsel, bevattende : 40 g BaTiO_3 - poeder (10 mol.%), 0,0275 g Fe_2O_3 (0,2 mol.%) en 100 g watervrij KF. (90 mol.%). Dit mengsel wordt in een platina kroes gedaan, die met een deksel wordt afgesloten. Het geheel wordt op een temperatuur gebracht tussen 1150 en 1200°C. Om het BaTiO_3 -poeder de gelegenheid te geven geheel op te lossen in de vloeibare flux, wordt de temperatuur ongeveer 8 uur op deze waarde gehouden. ("soaking period"). Hierna wordt de oplossing langzaam afgekoeld (10 tot 20°C/uur) tot ongeveer 900°C. Door de afkoeling wordt de oplossing oververzadigd, en BaTiO_3 zal op de bodem van de kroes in kristalvorm neerslaan. Bij een temperatuur, juist boven het stolpunt van KF ($T_{sm} = 850^\circ\text{C}$) wordt de dan nog vloeibare flux afgegoten. De gevormde kristallen kunnen dan in een spanningsvrije omgeving afkoelen tot kamertemperatuur.

Bekijken we na afloop van dit groeiproces de gevormde kristallen, dan kunnen we duidelijk twee soorten onderscheiden. Op de bodem van de kroes vinden we een dikke laag van kleine blokvormige kristallen. De begrenzingsvlakken zijn kubusvlakken. De grootte van deze kristalletjes loopt sterk uiteen. De kleur verloopt van bleekgeel, via donkerbruin, tot diepzwart, afhankelijk van de opgenomen hoeveelheden Fe_2O_3 en platina. Op deze onderlaag vinden we een aantal dunne platen, welke steeds in paren voorkomen. Naar hun vorm worden ze "vlinders" genoemd.

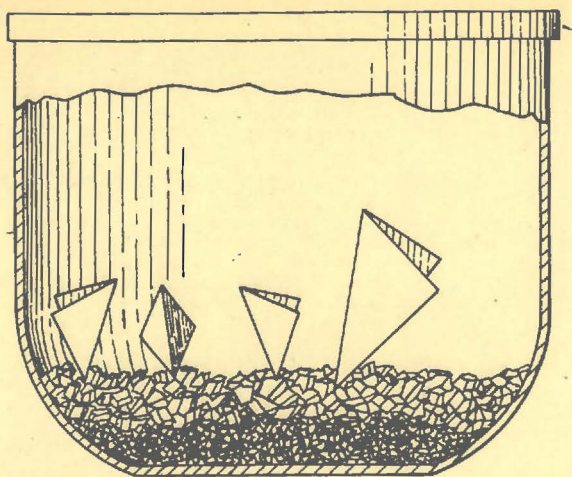


Fig. II-1

(Engels: "butterfly"; Frans: "macles de papillon"; Duits: "Schmetterlingflügel"). Zo'n vlinder bestaat uit twee rechthoekige driehoeken, die met hun schuine zijden aan elkaar zitten. De hoek tussen de vleugels is bij alle vlinders gelijk, en bedraagt ongeveer 39° ³⁾. De vlinders zitten met een punt op de onderlaag en staan meestal met hun "ruggegraat" verticaal. De lengte van de ruggegraat was in ons geval maximaal 2cm; de dikte van de vleugels varieert tussen 0.1 en 1mm, afhankelijk van de afkoelsnelheid.

II.3. Nadere uitwerking van de Remeika-methode.

Bij ons onderzoek is gebleken dat men Remeika's recept niet exact behoeft na te werken, om grote BaTiO_3 -kristallen te verkrijgen. Zoals zal blijken, mag de samenstelling van het mengsel, de "soaking" periode, en de afkoelsnelheid, binnen bepaalde grenzen gevarieerd worden, zonder dat dit ten koste gaat van het ontstaan van de gewenste plaatvormige kristallen.

De vlindervleugels zijn vanwege hun vorm voor onderzoekdoeleinden het meest geschikt. Wijken we echter af van de, voor het ontstaan van deze vlinders, gewenste condities, dan kan BaTiO_3 zich in andere, uit

kristallografisch oogpunt, even interessante vormen manifesteren.

In deze paragraaf zullen we de invloed van de verschillende factoren op de kristalgroei nader bekijken.

a. Fe₂O₃ - toevoeging.

Alle experimenten (ongeveer 25 "runs") werden uitgevoerd zonder Fe₂O₃ - toevoeging. Deze toevoeging heeft geen invloed op de kristalgroei, maar dient slechts ter beïnvloeding van de elektrische eigenschappen van de kristallen. Als men de oplossing BaTiO₃ - KF lang op hoge temperatuur houdt, zal er zuurstof uit het BaTiO₃ ontwijken. Daardoor blijven er een aantal ongebonden electronen achter : de kristallen vertonen n-type- halfgeleiding. Voegen we echter Fe₂O₃ toe, dan worden er in het perowskietrooster een aantal vierwaardige titaan-ionen vervangen door driewaardige ijzer-ionen. (Ion-diameter van Ti⁺⁺⁺⁺ en Fe⁺⁺⁺ resp. 0.64 en 0.68 Å). De Fe⁺⁺⁺- ionen vormen acceptor-centra en doen de geleiding omslaan in p-type- halfgeleiding. Door een juiste keuze van de hoeveelheid Fe₂O₃ wordt het aantal positieve en negatieve ladingsdragers gelijk : het kristal is een intrinsieke halfgeleider. Het geleidingsvermogen is minimaal, maar tevens wordt de hystereselus meer rechthoekig en het coërcitieveld lager.

b. Het afgieten van de flux.

Het afgieten van de flux, voordat deze stolt, is bij onze experimenten achterwege gelaten. Het afgieten is niet nodig, als men de kroes maar voldoende langzaam op kamertemperatuur laat komen. Het vast geworden KF kan naderhand worden opgelost in heet water. Alleen bij zeer snelle afkoeling kunnen de kristallen de mechanische spanningen niet weerstaan, en zullen ze scheuren of breken. Men heeft vastgesteld⁴⁾, dat het niet afgieten van de flux, een soortgelijk effect heeft op de hystereselus, als de toevoeging van Fe₂O₃. De kristallen krijgen dan nl. elektrische

eigenschappen, welke ze meer geschikt maken voor het gebruik als geheuelement en voor de toepassing in andere elektronische schakelapparatuur.

c. Het uitgangsmateriaal.

Van groter belang, dan de Fe_2O_3 -toevoeging en het al dan niet afgieten van de flux, is de zuiverheid en korrelgrootte van het poedervormige BaTiO_3 .

Aanvankelijk werd door ons BaTiO_3 -poeder gebruikt, verkregen uit een vaste-stof-reactie tussen stoichiometrische hoeveelheden BaO en TiO_2 . Alle pogingen om, uitgaande van dit materiaal, kristallen te kweken, faalden. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de afwijking van de stoichiometrische verhouding, die ontstaat t.g.v. het herhaald en langdurig malen en mengen van de componenten. Ook met uit de handel betrokken BaTiO_3 - poeder (zuiverheid onbekend) werden niet de gewenste resultaten bereikt.

In tweede instantie bleek echter de onzuiverheid van het uitgangsmateriaal niet de enige spelbreker te zijn. Zeer zuiver BaTiO_3 - poeder (kwalitatieve bepaling op grond van Curie-temperatuur-metingen) gaf wel een groot aantal kleine blokvormige kristallen, maar de gewenste vlinders kwamen niet voor. De oorzaak moet gezocht worden in de korrelgrootte van het uitgangsmateriaal. Goede korrelgrootte-bepalingen ontbreken weliswaar, maar het was zonder meer duidelijk, dat dit materiaal de optimale korrelgrootte ver te boven ging. Uit de literatuur⁵⁾ blijkt nl. dat we een maximale opbrengt aan vlinders mogen verwachten, als het uitgangsmateriaal een gemiddelde korrelgrootte heeft van ongeveer 1μ , met een niet te grote spreiding. Met toenemende gemiddelde korrelgrootte neemt de kans op grote kristallen snel af.

Goede resultaten werden pas bereikt met een zuiver en uiterst fijnkorrelig poeder, dat bereid werd m.b.v. de oxalaatmethode, aangegeven door Clabaugh⁶⁾.

d. Samenstelling, temperatuur, afkoelsnelheid.

Voor de bespreking van de invloed van deze factoren op de kristalgroei, bekijken we fig. II.2. Deze figuur geeft een gedeelte weer van het oplosbaarheidsdiagram van BaTiO_3 in KF, en is samengesteld naar gegevens van Eustache⁷⁾ en Karan⁸⁾.

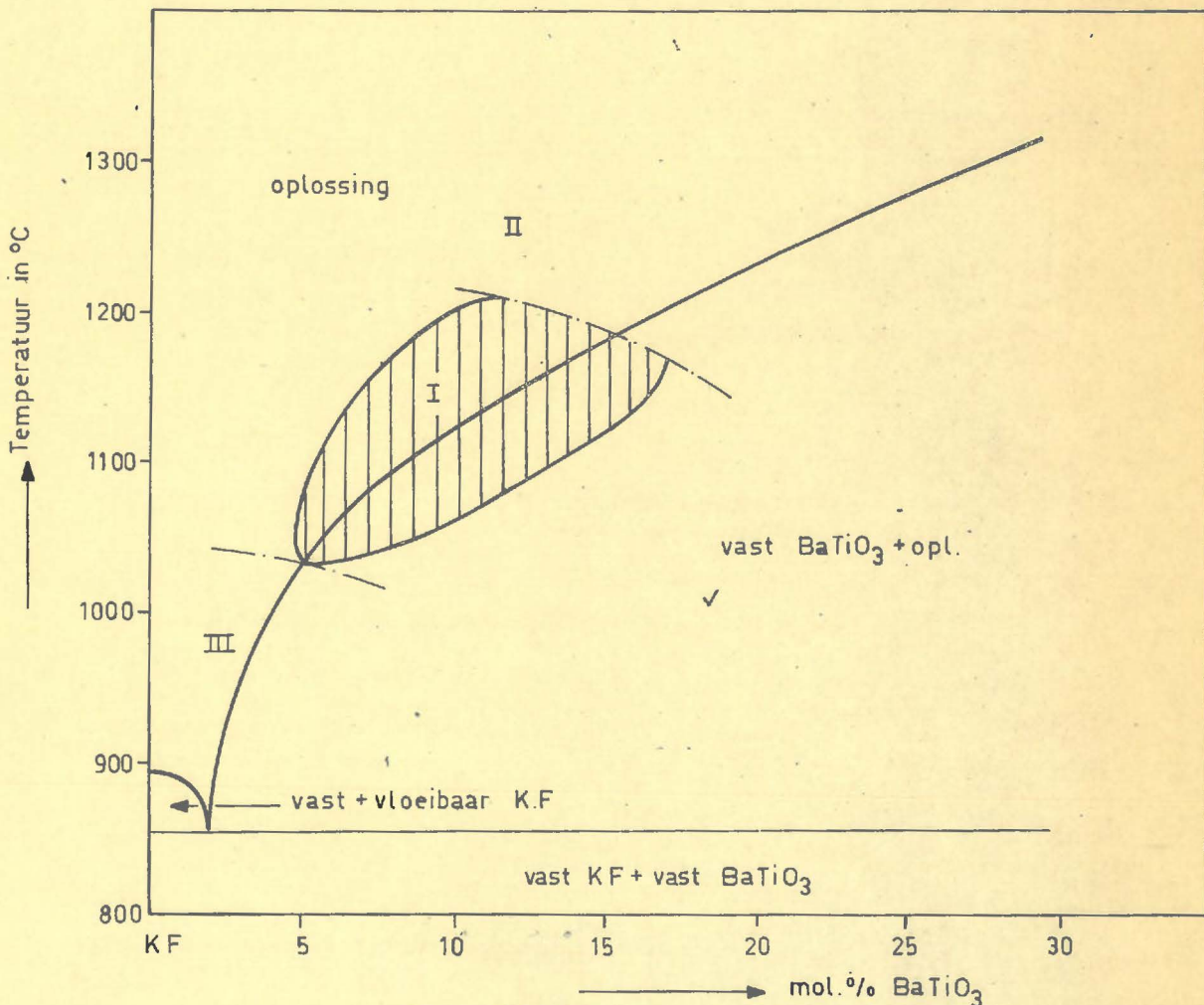


Fig. II.2.

In het recept van Remeika wordt uitgegaan van een mengsel van 10 mol.% BaTiO_3 en 90 mol % KF, en een temperatuur van 1150 tot 1200°C. Deze combinatie van samenstelling en temperatuur is niet bindend. Dezelfde

resultaten werden door ons bereikt met verhoudingen, variërend tussen 7+93 mol.% en 15+85 mol.%. De temperatuur, waarop het mengsel gebracht moet worden, dient dan echter wel te worden aangepast. Bij de samenstelling 10 + 90 mol%, is een temperatuur vereist van ongeveer 1100°C, om alle BaTiO₃ op te lossen. Naarmate de hoeveelheid BaTiO₃ toeneemt, is deze temperatuur hoger. Remeika nam voor de samenstelling 10+90 mol.% een temperatuur van ongeveer 1175°C., waaruit we concluderen dat alle BaTiO₃ was opgelost. Onze ervaring is echter, dat het ontstaan van vlinders bevorderd wordt, als niet alle BaTiO₃ is opgelost. Ook in het reeds eerder genoemde patent⁴⁾ wordt hierop gewezen. Mogelijk dient dit onopgeloste gedeelte als kristallisatiekiem voor de vlinders.

Er zijn twee manieren om te voorkomen dat het BaTiO₃ volledig in oplossing gaat. Het oplossen hangt immers zowel van de temperatuur als van de tijd af. Een regeling met behulp van de duur van de "soaking" periode is echter moeilijk, omdat gegevens hierover ontbreken. Daarom nemen we de temperatuur iets lager, dan die behorende bij de oplosbaarheidslijn. Een "soaking" periode van 5 uur is reeds voldoende.

De duur van deze periode heeft geen invloed op het aantal en de grootte van de vlinders, tenminste binnen 5 tot 12 uur. Houden we de oplossing heel lang op hoge temperatuur, dan verdampt er een aanzienlijke hoeveelheid KF. De samenstelling van het mengsel zal dan isotherm naar BaTiO₃ verschuiven. Gaat men daarna afkoelen, dan is er niet voldoende materiaal meer in de oplossing aanwezig voor de vorming van grote vlinders.

De afkoelsnelheid mag liggen tussen 10 en 35°C/uur. Dit heeft alleen invloed op de dikte van de platen.

We hebben dus gezien dat het kweken van vlinders mogelijk is,

door langzaam afkoelen vanuit een geheel gebied in het fase-diagram. (gearceerd).

Koelen we snel af ($100-150^{\circ}\text{C}/\text{uur}$) vanaf hoge temperaturen (gebied II) dan ontstaan op de onderlaag i.p.v. vlinders, de zg. $[211]$ -dendrieten. (Voor de beschrijving van deze kristalvorm wordt verwezen naar de volgende paragraaf).

Een ander soort dendrieten, de $[110]$ - dendrieten, ontstaat door afkoelen met lage snelheden vanuit gebied III. Bovendien zijn dan de blokvormige kristallen van de onderlaag veel groter en idealer ontwikkeld.

Een soort-gelijk verband tussen de kristalvormen en de temperatuur waarbij de kristallisatie inzet, werd gevonden door Eustache⁷⁾ en is later uitgebreid bestudeerd door De Vries⁹⁾. Deze laatste maakt bovendien melding van het voorkomen van een ander soort vlinder, nl. vlinders met een dubbele openingshoek. Deze kristalvorm werd bij onze experimenten niet waargenomen.

II.4. Beschrijving van de kristalvormen.

a. De kubusvormige kristallen.

De begrenzingsvlakken van deze kristalletjes zijn (100) - en (110) -vlakken; in mindere mate komen ook (111) -vlakken voor. Voor elektrische metingen zijn deze kristallen minder geschikt. Vaak is echter aan deze kristallen de 90° -twinning zeer goed zichtbaar te maken.

De Vries⁹⁾ spreekt het vermoeden dat de vlinders epitaxiaal zouden aangroeien op deze kristallen, tegen, door er op te wijzen dat er soms vlinders voorkomen, rechtstreeks op de wand van de kroes.

Er dient hier echter te worden opgemerkt dat dit slechts zeer zelden voorkomt. Bovendien vinden we op de wand van de kroes vaak uiterst dunne kristallijne laagjes (film), zodat het mogelijk is dat de vlinders deze

film benutten als onderlaag voor epitaxiale groei. Ook het feit dat het ontstaan van vlinders gunstig beïnvloed wordt, als bij het begin van de afkoeling een weinig BaTiO_3 niet is opgelost, zou kunnen wijzen op de noodzaak van de aanwezigheid van een kiem, die reeds tweelingvorming vertoont.

b. De vlinders,

De vlinder met de kleine hoek ("small angle twin") bestaat, ideaal ontwikkeld, uit twee dunne rechthoekige driehoeken. Twee (111)-vlakken en één of twee (100)-vlakken vormen de begrenzing van de gemeenschappelijke ruggegraat. De hoek tussen de vleugels bedraagt ongeveer 39° . Bij een ideale vlinder zijn alle begrenzingsvlakken (100)-vlakken, met uitzondering van boven- en ondervlak van de ruggegraat. De tweelingvlakken zijn (111)-vlakken. (zie fig. II.3a en II.3b).

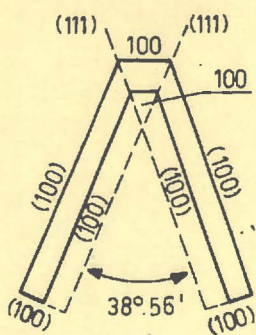


Fig. II.3a

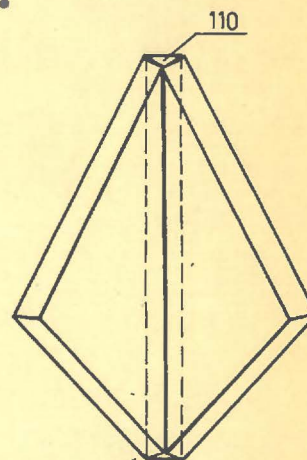


Fig. II.3b

In werkelijkheid treden er meestal groeiafwijkingen op. De grote vleugelvlakken zijn (100)-vlakken: deze worden vaak afgeknot door (110) en (111)-vlakken. Boven- en ondervlakken van de ruggegraat kunnen zowel (110)- als (111)-vlakken zijn. (zie fig. II.4a en II.4b).

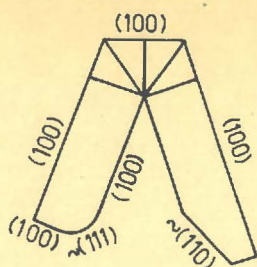


Fig. II.4a

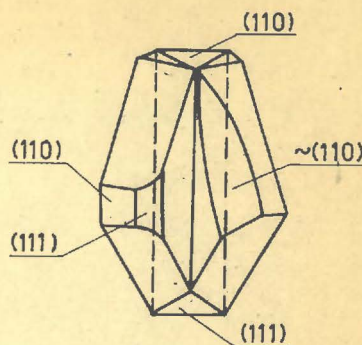
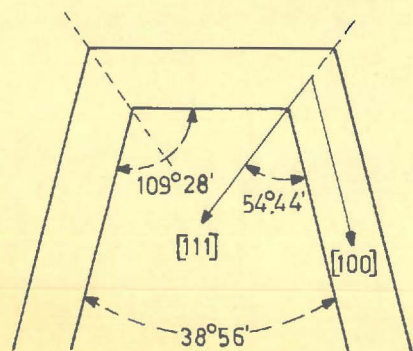


Fig. II.4b

De andere vlinder ("large angle butterfly twin"), die echter bijna nooit voorkomt, altijd heel klein is en minder ideaal ontwikkeld dan de "small angle twin", heeft een hoek tussen de vleugels van ongeveer $109^{\circ}30'$. Deze vlinders hebben geen gemeenschappelijke ruggegraat: de vleugels hebben één (111)- tweelingvlak.

De doorsnede van een vlinder is nooit zo ideaal als fig. II.4a doet vermoeden. Vooral wanneer de afkoelsnelheid laag is, en de vleugels dus vrij dik kunnen worden, vinden we vaak een uitholling dichtbij de ruggegraat. Dit is te wijten aan het feit dat het materiaal moeilijk kan worden aangevoerd in de nauwe ruimte tussen de vleugels. Aan de binnenzijde van de vleugels treden ook vaak groeilagen op.

De grootte van de scherpe en stompe hoek van resp. de "small angle" en "large angle butterfly twin", laat zich gemakkelijk verifiëren, als we aannemen dat (111)-vlakken als tweelingvlakken optreden. Voor de hoek tussen [100] - en [111] - richting in een kubisch kristal, vinden we m.b.v. de formule



$$\cos \varphi = \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}^1}{|\vec{k}| \cdot |\vec{k}^1|} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\varphi = 54^{\circ} 44'$$

fig. II.5

De hoek tussen twee (100)- vlakken, gespiegeld t.o.v. het (111)- vlak is dan : $109^{\circ} 28^1$, hetgeen inderdaad gelijk is aan de gemeten³⁾ stompe hoek van een "large angle twin".

Indien er nu een tweede tweelingvorming optreedt t.o.v. het (111)- vlak, vinden we een hoek van $(180 - 2 \times 70^{\circ} 32^1) = 38^{\circ} 56^1$. Hiermee is de grootte van de optredende hoek bij "small angle twins" verklaard.

Een tweelingvorming om het (111)- vlak (spiegeling) kunnen we interpreteren als een hexagonale stapelfout. (zie fig. II.6). Het perowskiet rooster van $BaTiO_3$ is een kubisch dichtste bolstapeling van zuurstof- en bariumionen. (iondiameter resp. 1,32 en 1,34 Å). Treedt er nu vanaf een bepaalde laag (I) een overgang op naar hexagonale dichtste bolstapeling, onmiddellijk weer overgaande in een kubische stapeling, dan is de betreffende (111)- laag een spiegelvlak. In fig. II.6 is dit geprojecteerd op het (110)- vlak. De (100)- vlakken maken dan een hoek van $109^{\circ} 30^1$ met elkaar. Op deze manier kunnen we ons de "large angle twin" ontstaan denken.

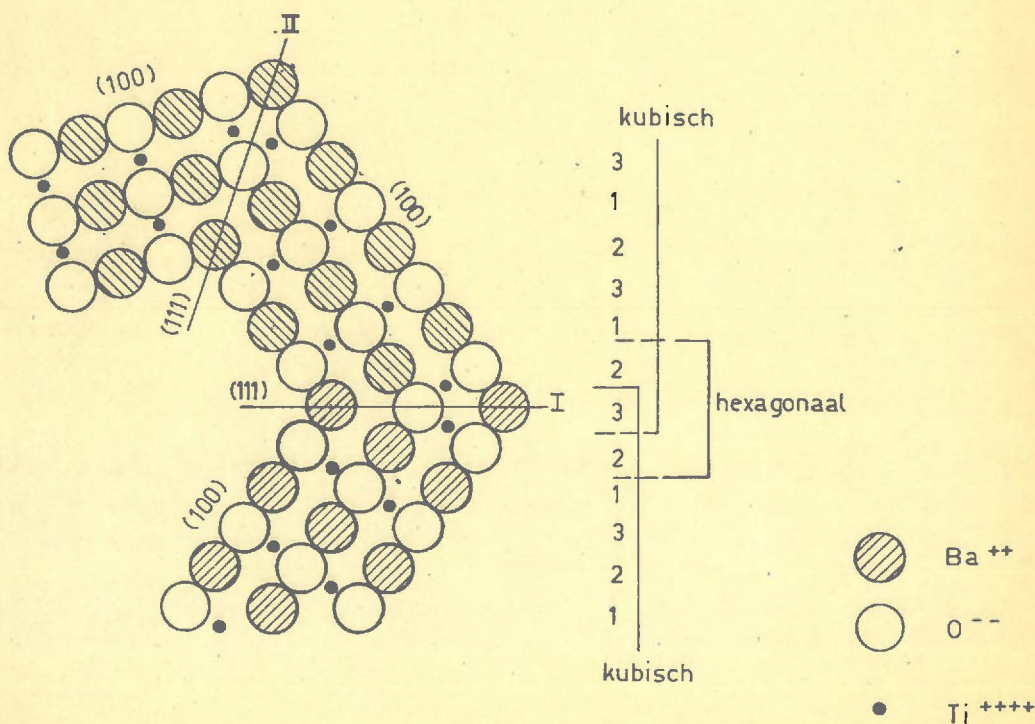


fig. II-6: (111)- twinning, geprojecteerd op het (110)- vlak.

Een "small angle twin" verschijnt, als op korte afstand van I een tweede spiegelvlak II optreedt. Deze (111)- tweelingvlakken van een vlinder kunnen goed zichtbaar gemaakt worden, door een doorsnede te maken, en deze te polijsten en etsen.

We kunnen dus een verklaring vinden voor de grootte van de hoeken bij vlinders; toch blijven er nog een aantal vragen over.

Allereerst is dat de vraag waarom er zo'n voorkeur bestaat voor tweeling-vorming om het (111)- vlak. (ook in de nog te bespreken dendrietvormen, treedt frequent deze (111)- twinning op). Een tweede probleem vormt het feit dat er veel vaker tweemaal achtereen een stapelfout optreedt, dan één enkele stapelfout.

Een ook nog niet opgehelderd probleem is het feit dat de groeisnelheid in twee [100] - richtingen zo verschillend is. (vergelijk de oppervlakte en de dikte van de vlindervleugels).

c. De dendrieten.

Afkoelen vanaf hoge temperatuur en met grote snelheid doet de [211] - dendrieten ontstaan. Deze kunnen nog in twee verschillende vormen voorkomen : de vertakte en de niet-vertakte [211] - dendrieten.

De vertakte [211] - dendriet kan zich voordoen als een ster met 6 takken, zoals een sneeuwkrystal, met de [111] - richting als as.

Men kan gemakkelijk inzien dat de assen $[\bar{2}11]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[11\bar{2}]$, $[1\bar{2}1]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ en $[2\bar{1}\bar{1}]$ allen in het (111)- vlak liggen, en hoeken van 60° met elkaar maken. De meest voorkomende vorm is echter niet deze ster, maar een dendriet met drie takken : een hoofdstam met twee hoofdtakken, die elk een hoek van 60° met de hoofdstam maken (zie fig. II.7a).

De onvertakte $[211]$ - dendriet bestaat uit één stam, die is opgebouwd uit een aantal in de $[211]$ - richting op elkaar gestapelde kubusjes (zie fig. II.7b).

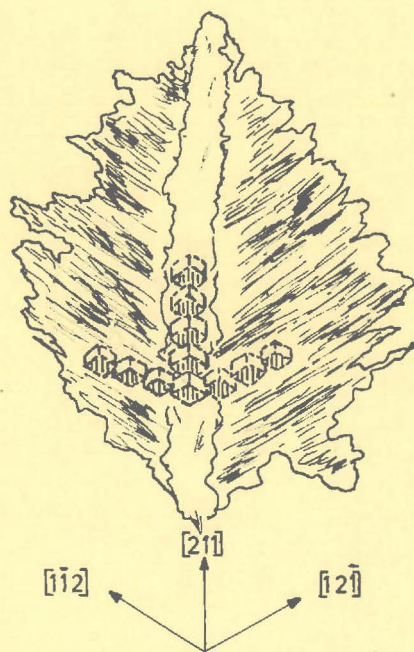


fig. II.7a: vertakte $[211]$ - dendriet

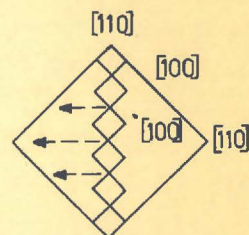


fig. II.7b: niet vertakte $[211]$ - dendriet

De $[110]$ - dendrieten, die we vaak vinden in de onderlaag, zijn vierkante vlakke platen, begrensd door (100) - vlakken. De platen vertonen een duidelijke diagonaal (110) - richting). Deze diagonaal stelt de oorspronkelijke hoofdstam van de dendriet voor, waaruit de plaat ontstaan is. (zie fig. II-8).

Uit kristallografisch oogpunt zijn deze kristalvormen, evenals de vlinders, erg interessant. Voor metingen zijn ze echter niet geschikt, en er zal dan ook niet nader op worden ingegaan.

fig. II.8



II.5. Werkwijze; opstelling.

Zoals reeds in II.3 werd vermeld, is het uitgangspoeder bereid via de oxalaatmethode. Voor de bereidingswijze van $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (barium titanyl oxalaat), zij verwezen naar het artikel van Clabaugh e.a.⁶⁾. Als flux werd gebruikt watervrij KF (p.a) met een maximale onzuiverheid van 0.5%. De platina kroes heeft een inhoud van 200 cc en een diameter van 6 cm.

De kroes wordt geplaatst in een staande buisoven ($\phi = 7$ cm; 1,6 kW; element spanning: 41V), waarvan eerst de temperatuurgradient is opgenomen. De temperatuur wordt bepaald met een Pt- PtRh- thermokoppel.

In fig. II.9 is het blokschema getekend van het proces en de regelaar.

M.b.v. de variac wordt de oven in $1\frac{1}{2}$ à 2 uur op de gewenste temperatuur gebracht. Hierna wordt de automatische regelkring gesloten, en werkt het geheel als stabiliseringsregeling.

Na afloop van de "soaking" periode wordt de regelaar geschakeld als volgregeeling, waardoor de temperatuur van de oven met constante snelheid afneemt. Bij 900°C wordt het gehele regel- en voedingssysteem uitgeschakeld, waardoor de oven in $3\frac{1}{2}$ à 4 uur op kamertemperatuur komt. De snelheid is voldoende langzaam, om te voorkomen dat de kristallen breken.

Het registrerende deel van het regelsysteem bestaat uit een Honeywell-recorder. De regelende actie werd verkregen door deze recorder te gebruiken in combinatie met een Honeywell proportionele regelaar.

De afkoelsnelheid is met deze regelaar echter niet continu instelbaar: de minimale afkoelsnelheid bedraagt $100^{\circ}\text{C}/\text{uur}$, terwijl voor onze experimenten een snelheid vereist is van 10 tot $35^{\circ}\text{C}/\text{uur}$. Daarom werd er een schakelaar in de programmaregeling opgenomen, waardoor het geheel een intermitterende werking krijgt.

Als bedienend element werd een Honeywell modrutroll motor gebruikt. (17W; 24 Volt).

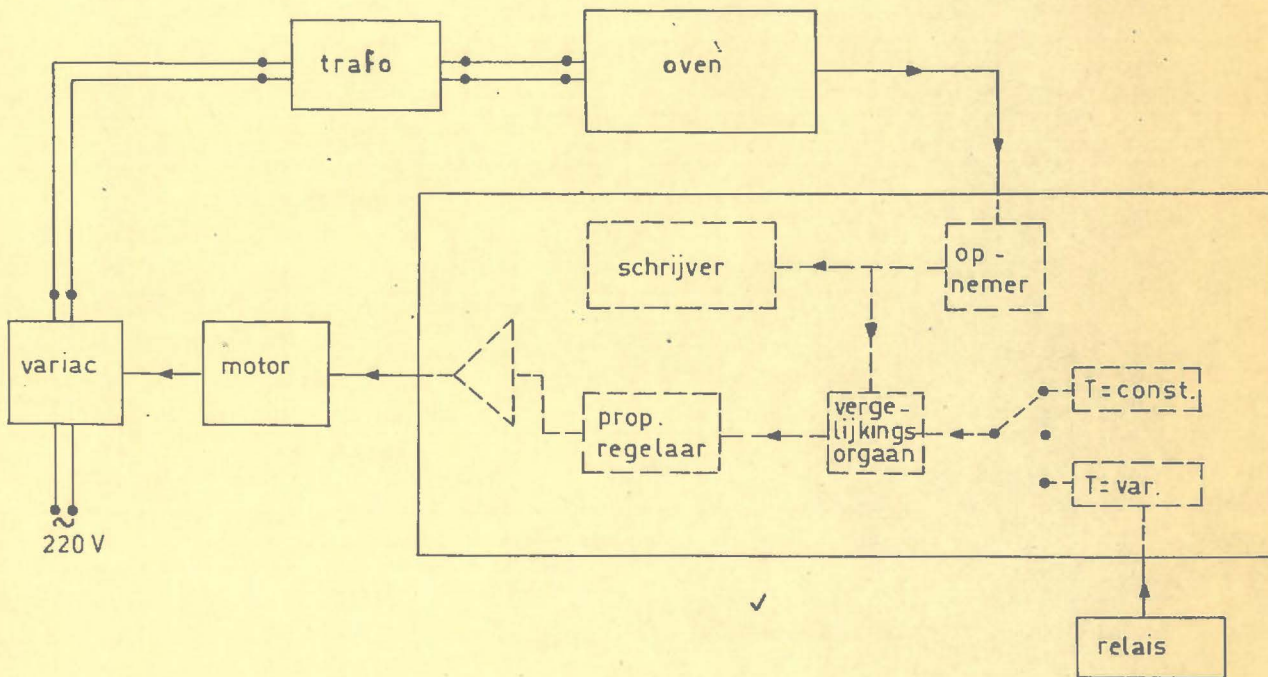


Fig. II-9 : Blokschema regelketen.

Hoofdstuk IIIFerro-electrische domeinen in tetragonaal BaTiO₃III.1. Inleiding.

Aan de gekweekte kristallen werd een studie gemaakt van de statische eigenschappen van de ferro-electrische domeinen. Het voornaamste hulpmiddel hierbij is de polarisatiemicroscoop.

Om bij ferromagnetische materialen een inzicht te krijgen in de ligging van de domeinen, is men in hoofdzaak aangewezen op de zg. Bitterpatronen. Bij ferroelectrische kristallen daarentegen, kan men de geometrie der domeinen rechtstreeks zichtbaar maken m.b.v. de polarisatiemicroscoop. Dit berust op de eigenschap, dat in een ferroelectrisch kristal, waarop geen uitwendige elektrische of mechanische krachten werken, de polarisatie-richting en de richting van de optische as vaak dezelfde zijn.

De ligging der domeinen is echter alleen zichtbaar bij dunne kristallen. Onze vlindervleugels waren in de meeste gevallen te dik voor rechtstreekse observatie. Daarom werden ze geschuurd en gepolijst tot een dikte van 0,2 à 0,3 mm. Zeer dunne plaatjes kunnen worden verkregen door etsen in fosforzuur (H₃PO₄), bij temperaturen boven het Curiepunt. Deze door Last¹⁾ ontwikkelde etstechniek dient om te voorkomen dat de verschillende domeinen selectief etsen. Op deze manier werden plaatjes verkregen met een dikte van 10 tot 20 μ .

III.2. Geometrie der domeinen.

Boven 120°C behoort BaTiO₃ tot de kristalklasse $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$, en heeft dan de ideale perowskiet structuur. Zie fig. III.1. Bij het Curiepunt treedt er een kleine verschuiving van de ionen op²⁾, waardoor de elementaircel overgaat in de pseudokubische (tetragonale) klasse 4 mm. (a = 3.992 Å, c = 4.036 Å, bij kamertemp.). De viertallige as is dan

III-2

de polaire, optische, en tetragonale (c) as. Deze assen zijn evenwijdig met één van de oorspronkelijke kubusrichtingen. Daar er in de kubische fase drie gelijkwaardige [100] - richtingen zijn, ontstaat er vaak een gecompliceerde domeinconfiguratie in BaTiO_3 . zie fig. III-2.

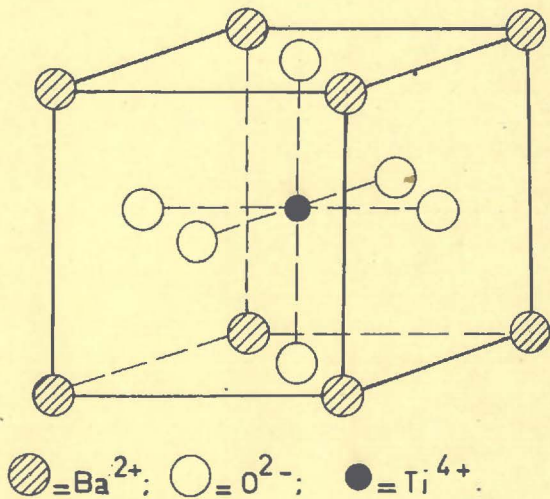


fig. III-1



fig. III-2

We kunnen deze ingewikkelde structuur ontrafelen, door ze opgebouwd te denken uit kristallografische tweelingvorming (twinning) om (101) - en (011) - vlakken³⁾.

Beschouw fig. III-3, waarin een schematische voorstelling is gegeven van de domeinstructuur. Het blokje bestaat uit twee domeinen, 1 en 2; de polarisatie-richtingen staan loodrecht op elkaar. Ook de tetragonale c-assen in de twee domeinen maken een hoek van 90° met elkaar; kristallografisch hebben we hier dus te doen met een twinning om het (011)- vlak. (of (101)- vlak).

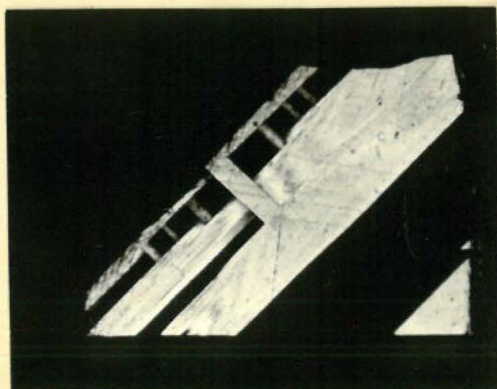


fig. III-4

Veronderstel dat we een dunne plaat van dit kristal afsnijden, loodrecht op AB en voldoende dicht bij het bovenvlak. Leggen we dit plaatje tussen gekruiste nicols, en laten we het licht doorvallen in de richting loodrecht op het vlak, dan krijgen we het volgende beeld te zien. Domein 1 is steeds donker, omdat de lichtrichting samenvalt met de richting van de optische as. De optische as van domein 2 ligt in het vlak van de plaat; 2 zal dus oplichten, behalve in de twee uitdovingsstanden (rechte uitdoving). De twee domeinen 1 en 2 duiden we resp. aan als "c" en "a"- domeinen. Deze nomenclatuur slaat in hoofdzaak op de domeinen in grote dunne platen. Domeinen met hun polarisatierichting loodrecht op het grote vlak, noemen we c- domeinen. a- Domeinen hebben hun polarisatierichting evenwijdig aan dit vlak. Aangezien we het licht meestal laten doorvallen, loodrecht op dit vlak, kunnen we ook de volgende definitie geven : Domeinen met de polarisatierichting evenwijdig aan en loodrecht op de lichtrichting, noemen we resp. c- en a- domeinen. De grens tussen a- en c- domeinen wordt een 90° - grens genoemd. We zien dus dat a- en c- domeinen in een kristal, onder de polarisatiemicroscop onmiddellijk geïdentificeerd kunnen worden (fig. III-4).

Nu snijden we een blokje af, loodrecht op AG en dichtbij het vlak ABD, en laten het licht doorvallen in de richting AG. Beide domeinen zijn nu echter a - domeinen, en vanwege hun loodrecht op elkaar staande optische assen, niet op de bovenbeschreven manier van elkaar te onderscheiden.

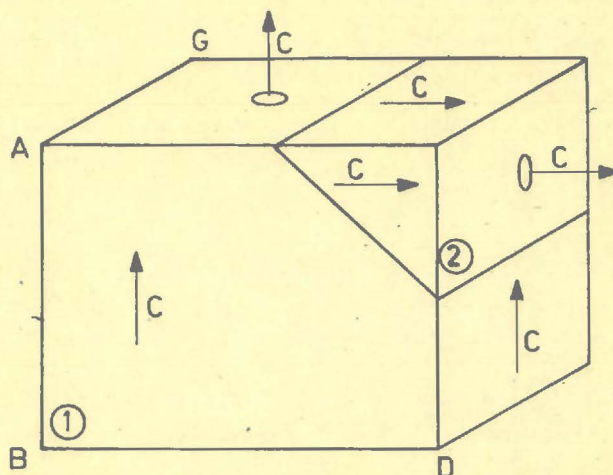


fig. III-3

De 90° - grenzen zijn hier echter rechtstreeks zichtbaar bij doorvallend licht; ten eerste, vanwege de totale reflectie van het licht aan het grensvlak, en bovendien t.g.v. de mechanische spanningen in de buurt van dit vlak (zie fig. III-5 en fig. III-2).

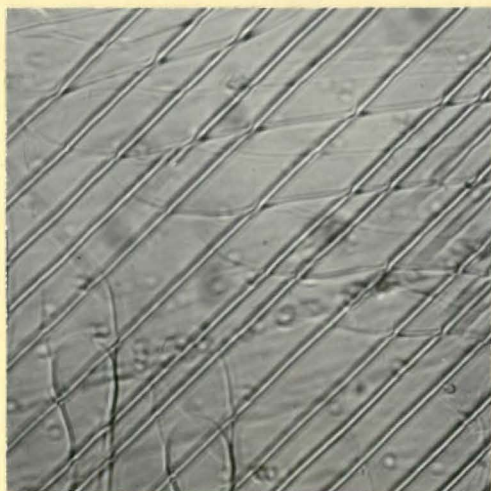


fig. III-5.

Naast 90° - grenzen, komen er in een BaTiO_3 - kristal ook 180° - grenzen voor⁴⁾. Dit zijn de grenzen tussen twee domeinen met tegengestelde polarisatierichtingen. Deze zijn echter niet zonder meer zichtbaar. Immers, de optische assen hebben aan beide zijden van de grens dezelfde richting. De periodiciteit van het rooster is praktisch niet verstoord, zodat rechtstreekse waarnemingen, dankzij totale reflectie en inwendige spanningen (zoals bij de 90° - grenzen tussen twee a- domeinen), niet mogelijk is. Leggen we echter een klein elektrisch veld aan, loodrecht op de polarisatierichting, dan zullen de dipolen in tegengestelde richting draaien, zodat de uitdovingsrichtingen niet meer samenvallen. Door het draaien van de microscoop-tafel kunnen we nu ook de antiparallele domeinen zichtbaar maken.

Het patroon van domein grenzen, dat we waarnemen aan een tetragonaal BaTiO_3 -kristal, is dus opgebouwd uit een combinatie van een of meerdere van de volgende "elementaire" domeingrenzen : 90° - grenzen, tussen twee a-domeinen; 90° - grenzen, tussen een a- en een c- domein; 180° - grenzen, tussen antiparallele domeinen.

De mate waarin een kristal "twinning" vertoont, hangt sterk af van de aanwezigheid van elektrische en mechanische spanningen. Complete één-domeinkristallen komen er praktisch niet voor, bij de gekweekte kristallen. Het stollen van de flux, (zie Hoofdstuk II), en de daarmee gepaard gaande spanningen, zijn er de oorzaak van, dat de vlinders niet volledig uit één domein bestaan. Meestal vertonen ze een domeinstructuur, zoals in de figuren III-4 en III-6, d.w.z. gedeeltelijk a en c- domeinen, waarbij valt op te merken dat de a- gedeelten slechts zelden nog onderling "twinning" vertonen.

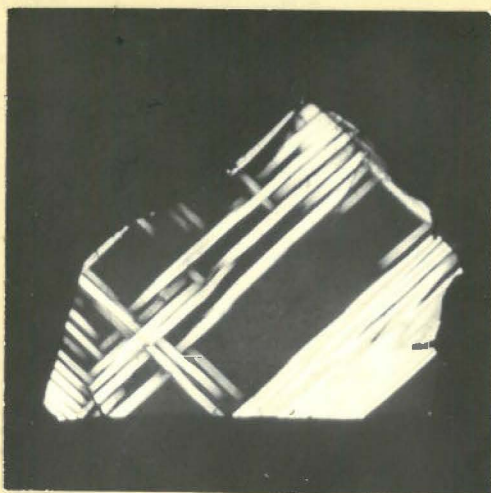


fig. III-6

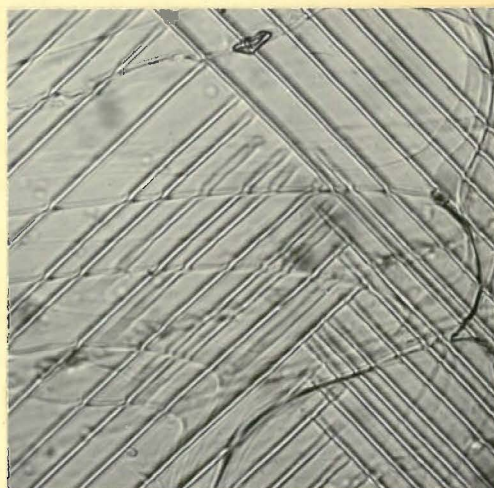


fig. III-7

Leggen we zo'n kristalplaatje tussen twee microscoopglasjes, en oefenen we een mechanische spanning uit, dan verdwijnen de c- domeinen, en het kristal deelt zich op in een aantal a- domeinen. ((011)- en (101)-twinning). Zie fig. III-7. Door steeds grotere spanningen aan te leggen, neemt het aantal 90° grenzen toe, en ontstaat een domeinconfiguratie zoals in een blokvormig kristal (fig. III-2). In deze kubusvormige kristallen, zijn de interne spanningen verantwoordelijk voor de hoge mate van "twinning".

Ook indien er geen uitwendige mechanische of elektrische spanningen aanwezig zijn, zal het kristal zich splitsen in een aantal domeinen. De

vrije energie van een multi-domein- toestand is lager dan die in een één-domeinkristal. De optredende domeinstructuur hangt af van de vorm van het kristal, van de geleidbaarheid, en van de geleidbaarheid van het omringende medium.

Het ontstaan van de domeinen bij het Curiepunt, werd geobserveerd m.b.v. een Leitz-verhittingsmicroscop. Nagenoeg complete c- domein-kristallen werden tot boven T_c verhit, en daarna afgekoeld. De c- domeinen zijn daarna geheel verdwenen, en het kristal vertoont een multi-domeinstructuur (a- domeinen). Deze multidomeinstructuur is echter niet reproduceerbaar; bij elke afkoeling ontstaat een ander patroon. Dit experiment is niet alleen illustratief wat het ontstaan van domeinen betreft, maar het is bovendien één van de nauwkeurigste methoden om de Curietemperatuur te bepalen.

Tot slot van deze paragraaf nog enkele woorden over de grootte der domeinen, en de dikte van de domeingrenzen.

In tamelijk spanningswijze vlinderwleugels, komen domeinen voor met een grootte van 30 - 50% van het totale kristaloppervlak (zie fig. III-4 en III-6; vergroting $\approx 10x$). Zoals besproken zal worden in III.4, is het zelfs mogelijk deze kristallen permanent tot volledige één-domeinen om te polen. We dienen echter wel te bedenken dat het gebied, dat zich tussen gekruiste nicols voordoet als één domein, in werkelijkheid kan zijn opgebouwd uit een aantal antiparallele domeinen. Zoals reeds werd vermeld, is dit aan te tonen door het aanleggen van een klein elektrisch veld. Een mooiere methode, vooral bij grote kristallen, is de etsmethode van Hooton en Merz⁵⁾. Door het verschil in etssnelheid van de positieve en de negatieve kanten van de domeinen, is het niet alleen mogelijk de

antiparallele domeinen zichtbaar te maken met opvallend licht, maar kunnen we tevens de polariteit vaststellen. Miller en Savage⁶⁾ dampten doorzichtige metaalelectroden op c-domeinkristallen en ontdekten daarbij dat de antiparallele domeinen, zonder verdere hulpmiddelen, zichtbaar werden. Hoewel de oorzaak hiervan niet bekend is, is het een dankbaar hulpmiddel bij de bestudering van de "domain motions".

In blokvormige kristalletjes met veel "twinning", zijn de domeinen veel kleiner (zie fig. III-2). De afstanden tussen de evenwijdige 90° -grenzen variëren van enkele tienden millimeter (fig. III-5), tot een fractie hiervan (fig. III-2).

Rechtstreekse metingen van de dikte van 90° -grenzen met een oculair-micrometer, leveren waarden op van 0.3 tot 0.6 μ . Dit is in overeenstemming met de, eveneens optisch gemeten, waarden van Little⁷⁾. Het feit dat de zichtbaarheid van deze grenzen in hoofdzaak te wijten is aan de totale reflectie aan het grensvlak, en niet aan de dikte van de wand zelf, maakt deze waarden twijfelachtig. Immers, aannemende dat de waarden juist zijn, zou dit betekenen dat een 90° -grens zich uitstrekt over 1000 of meer eenheidscellen ($a \approx c \approx 4\text{\AA}$).

In het ferromagnetische geval wordt de dikte van de Blochwand bepaald door de exchange energie enerzijds, die de wand zo breed mogelijk tracht te maken, en de kristalanisotropie energie anderzijds, die zich hiertegen verzet. De bijdrage van de magnetostrictie is verwaarloosbaar. Dit compromis tussen exchange energie en anisotropie energie leidt tot een relatief dikke Blochwand; b.v. in ijzer ongeveer 300 éénheidscellen (1000 \AA). Bij ferroelectrica treedt in de plaats van de exchange energie op, de interactie-energie tussen de dipolen. De anisotropie energie is in BaTiO_3 veel groter dan in ferromagnetische kristallen. Dit leidt tot relatief dunnere domeingrenzen.

Er zijn verschillende theoretische beschouwingen⁸⁾ gewijd aan de dikte en energie van de 180° -wand. Hoewel de benaderingsmethoden en de numerieke resultaten van deze studies elkaar niet dekken, mogen we toch wel aannemen, dat de structuur van een 180° -wand eenvoudig is, en zich niet verder uitstrekt dan over 1 of 2 eenheidscellen.

De 90° -wand heeft een veel ingewikkelder structuur, en bevat éénheids-cellen onder anomale spanningen. Dit geeft een grote bijdrage tot de elastische energie, welke toeneemt bij afnemende wanddikte. De 90° -wand is daarom veel dikker dan een 180° -wand. De berekeningen lopen uiteen van 10 tot 30 éénheidscellen⁹⁾. Een dikte van 1000 roosterconstanten komt nergens voor, hetgeen het vermoeden bevestigt dat de rechtstreekse meting van de 90° -grens vertroebeld wordt door de reflectie van het licht.

III.3. De invloed van een elektrisch veld op 90° -grenzen.

Dankzij de dubbele breking van een BaTiO_3 -kristal, kunnen we de bewegingen van de domeingrenzen, onder invloed van een elektrisch veld, observeren. Het eenvoudigst kunnen we dit verwezenlijken met kristallen met loodrecht op elkaar gepolariseerde a-domeinen. De bestudering van de bewegingen van 180° -grenzen, van fundamenteeler belang dan de bewegingen van 90° -grenzen, is echter veel moeilijker. Immers om deze wanden zichtbaar te maken, moeten we een klein elektrisch veld aanbrengen, loodrecht op het primaire veld. Dankzij de recent ontwikkelde techniek van Miller en Savage⁶⁾ is het nu echter mogelijk ook de antiparallele domeinen, zonder verdere hulpmiddelen, te observeren.

Onze experimenten werden alleen uitgevoerd met a-domeinkristallen, en elektrische velden evenwijdig aan het grote kristaloppervlak. Nemen we een volledig a-domeinkristal, en zetten we hierop een kleine elektrische spanning, dan ontstaan er nieuwe domeinen, vanaf de rand van het kristal, in de vorm van kleine wiggen. Zie fig. III-8 en 9.

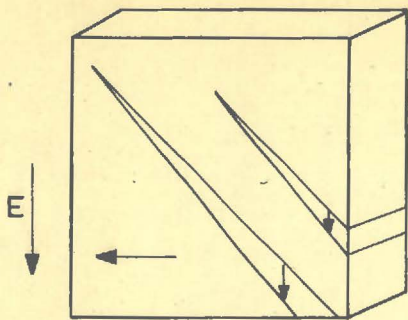


fig. III-8a

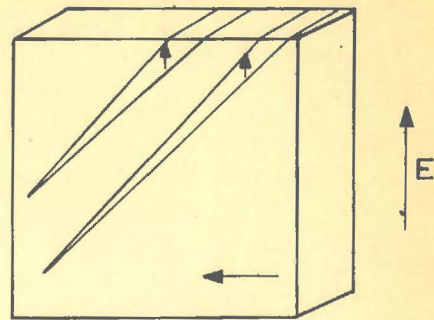


fig. III-8b.

Deze wiggen dringen meestal vanaf de negatieve electrode het kristal binnen. De polarisatierichting in de wiggen, is die van het aangelegde veld. Vanwege de eis dat er geen oppervlaktelading aanwezig kan zijn op de 90° -grens, ("head-to-tail coupling") kunnen we nu ook de zin van de polarisatie in de rest van het kristal bepalen. De wiggen veroorzaken grote interne spanningen in het kristal : als het veld wordt weggenomen verdwijnen ze dan ook weer. Keren we het veld van richting om, dan ontstaan de wiggen eveneens aan de negatieve electrode. Zie fig. III-8b.

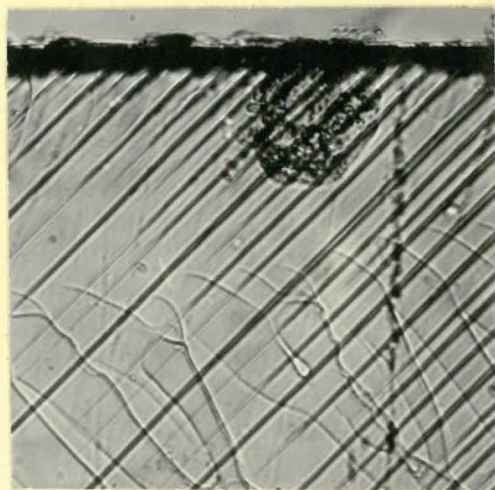


fig. III-9

De richting, waarin de wiggen in het kristal gedreven worden, staat loodrecht op de wig-richting in het vorige geval, overeenkomstig de eis tot een "kop-staart" - koppeling ("head-to-tail coupling"). Met toenemende veldsterkte, dringen de wiggen door het kristal, zonder noemenswaardige zijwaartse verplaatsing van de convergerende 90° -grenzen. Naarmate het aantal wiggen groter is, is de vorming van nieuwe moeilijker : in kristallen met veel twinning ontstaan bijna geen nieuwe domeinen, maar groeien de domeinen, met een gunstige polarisatierichting, ten koste van de andere domeinen. Het dalend aantal wiggen kan te wijten zijn aan de grote spanningen (mechanisch), of aan de uitputting van de "nucleatiecentra" aan de randen.

Nadat de wiggen de "overkant" bereikt hebben, gaan de 90° -grenzen zich zijwaarts bewegen bij toenemende veldsterkte. Met velden van 2000 V/cm kan men het kristal volledig polen tot een ééndomein (zie fig. III-10). Dit is echter geen stabiele situatie, want indien het veld wordt weggenomen, ontstaat een tamelijk willekeurig patroon van 90° -grenzen.

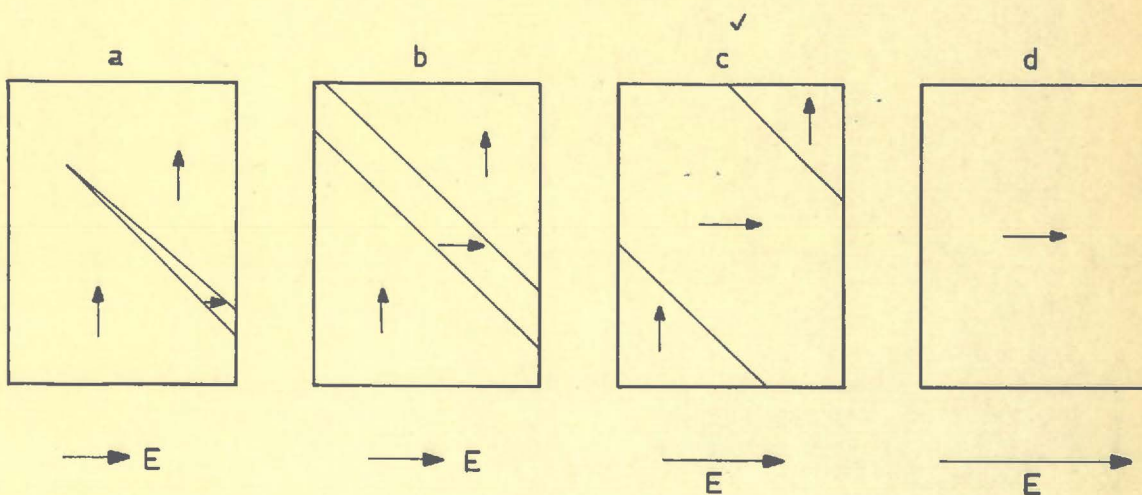


fig. III-10

Een kwantitatieve benadering van de relatie tussen veldsterkte en snelheid van 90° -wanden is zeer moeilijk, vanwege de grote snelheden en vanwege de onregelmatigheden in het bewegingsproces.

III.4. Het polen van kristallen.

Met velden van 2000-4000 V/cm is het mogelijk meer-domeinkristallen, tot ééndomeinkristallen om te polen. Zoals reeds is opgemerkt, is deze toestand echter niet stabiel, en bij het wegnemen van het veld ontstaat weer een meer-domeinconfiguratie.

Voor metingen is het gewenst om over kristallen te beschikken, met voldoende grote ééndomeinen, zowel a- als c. Daartoe werd de methode van Fang e.a.¹⁰⁾ gevolgd. Hierbij wordt een kristalplaatje tussen twee plaatvormige elektroden gelegd. Het geheel wordt in een vloeibaar diëlectricum geplaatst, en de temperatuur wordt verhoogd tot boven het Curiepunt. Dan wordt het veld aangelegd, en men laat de vloeistof afkoelen tot beneden de Curietemperatuur.

Fang noemt enkele vloeistoffen, waarmee dit polingsproces kan worden uitgevoerd. Er wordt een verband aangegeven tussen de diëlectrische constante van de gebruikte vloeistof, en het resultaat van de poling. Stoffen met een hoge diëlectrische constante (40-50) leveren, indien het kristalplaatje evenwijdig ligt aan de plaatvormige elektroden., een volledig c-domeinkristal op. Hebben de vloeistoffen daarentegen een lage ϵ_r (5-10), dan worden de kristallen a-domein.

Onze experimenten werden uitsluitend gedaan met glycerol ($\epsilon_r = 50$). Ligt het kristal evenwijdig aan de plaatvormige elektroden, dan ontstaat een c-domein; a-domeinen werden verkregen door het kristal een beetje scheef te leggen t.o.v. de elektroden.

Zie fig. III-12.

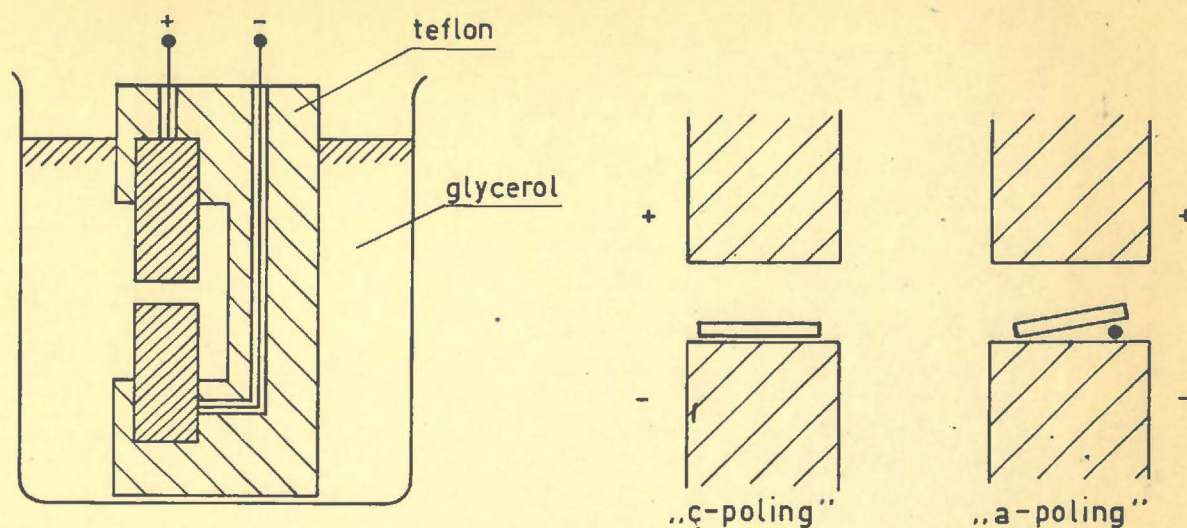


fig. III-12

Bij kleine kristallen is het resultaat, afgezien van de randen, volledig. Bij grote kristallen is de kans op volledige poling minder groot, maar de gebieden met uniforme polarisatie zijn groot genoeg voor het aanbrengen van contacten. Ter illustratie dient fig. III-13 : dit is het resultaat van de poling in glycerol, van het kristal van fig. III-4.

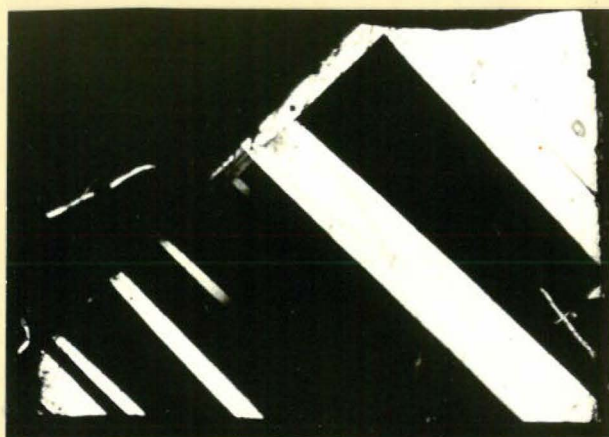


fig. III-13

De verklaring van dit verband tussen de ϵ_r van de vloeistof en de ompoling, wordt door Fang gezocht in de breking van de veldlijnen aan het

grensvlak vloeistof - BaTiO_3 . De randvoorwaarden zijn :

- 1e. de tangentiële component van de elektrische veldsterkte is continu;
- 2e. de normale component van de diëlectrische verplaatsing is continu
(indien geen oppervlakte-lading wordt aangenomen).

Combinatie van deze twee randvoorwaarden, levert ons de brekingswet :

$$\frac{\tan \alpha_{\text{BaTiO}_3}}{\tan \alpha_{\text{vl}}} = \frac{\epsilon_{r, \text{Ba}}}{\epsilon_{r, \text{vl}}}$$

waarbij α_{BaTiO_3} en α_{vl} de hoeken zijn tussen de veldlijnen en de normaal op het grensvlak, in resp. BaTiO_3 en in de vloeistof; $\epsilon_{r, \text{Ba}}$ en $\epsilon_{r, \text{vl}}$ zijn de relatieve diël. constanten van BaTiO_3 en de vloeistof.

Houden we de notatie van Fang aan, en nemen we de verhouding van de diël. constanten van BaTiO_3 en de vloeistof r , dan kunnen we gemakkelijk zien, dat het volgende geldt.

Als r klein is (ϵ_{vl} groot), zal de richting van de veldlijnen weinig veranderen aan het grensvlak, en zal het kristal een c-domein worden.

Is daarentegen r groot (ϵ_{vl} klein) dan kunnen we op analoge wijze beredeneren dat het kristal gepoold zal worden tot een a-domein.

Opmerking :

We hebben hierbij aangenomen dat het kristal niet helemaal evenwijdig ligt aan de elektroden. Immers, als $\alpha_{\text{vl}} = 0$, gaat de redenering niet op.

In plaats van een vloeistof te nemen met een kleine ϵ_r , werd door ons het kristal een weinig schuin gelegd. Dit heeft hetzelfde effect, hetgeen we kunnen zien aan de relatie :

$$\tan \alpha_{\text{Ba}} = r \cdot \tan \alpha_{\text{vl}}$$

De verklaring van dit polingproces m.b.v. de brekingswetten is zeer aannemelijk. Er rijzen echter vragen zodra we in de gebruikte formule numerieke gegevens gaan invullen. De ϵ_r van BaTiO_3 bij het Curiepunt is van de orde 10.000. Voor de twee gevallen, ϵ_{v1} resp. groot en klein, leidt dit tot $r = 200$ en 1000. Dit betekent dat in het eerste geval ($\epsilon_{v1} \approx 50$) de invalshoek van de veldlijnen niet groter mag zijn dan ongeveer 17 min. Bij een grotere hoek, wordt $\tan \alpha_{\text{Ba}}$ groter dan 1, en zal het kristal in een andere voorkeursrichting polaris^{ren}, m.a.w. het zal een a-domein worden. Dit is in strijd met onze waarnemingen. Als het kristal vlak op de onderste electrode wordt gelegd, ontstaat in nagenoeg alle gevallen een c-domein, terwijl we toch mogen aannemen dat de hoek tussen het kristal en de electrode meer zal bedragen dan de berekende 17 min.

Ons inziens is de verklaring m.b.v. de brekingswetten te simplistisch, en zal men het depolariserende veld, de geleidbaarheid en het oppervlakte-laagje van het kristal in de beschouwingen moeten betrekken.

Tot slot vermelden we nog dat de experimenten ook in lucht zijn uitgevoerd, en dat dan overwegend a-domein-kristallen ontstaan.

Hoofdstuk IV

Meting van enkele ferro-electrische eigenschappen aan ééndomeinkristallen.IV.1 Inleiding.

Van de aldus verkregen ééndomeinkristallen (zie III.4) werden de beste genomen, om enkele primaire ferroelectrische eigenschappen te meten. Hiervoor is slechts een bescheiden technische apparatuur nodig. Met de schakeling van Sawyer en Tower¹⁾ kunnen we de ferroelectrische hystereselus op een oscilloscoop zichtbaar maken (fig. IV-1).

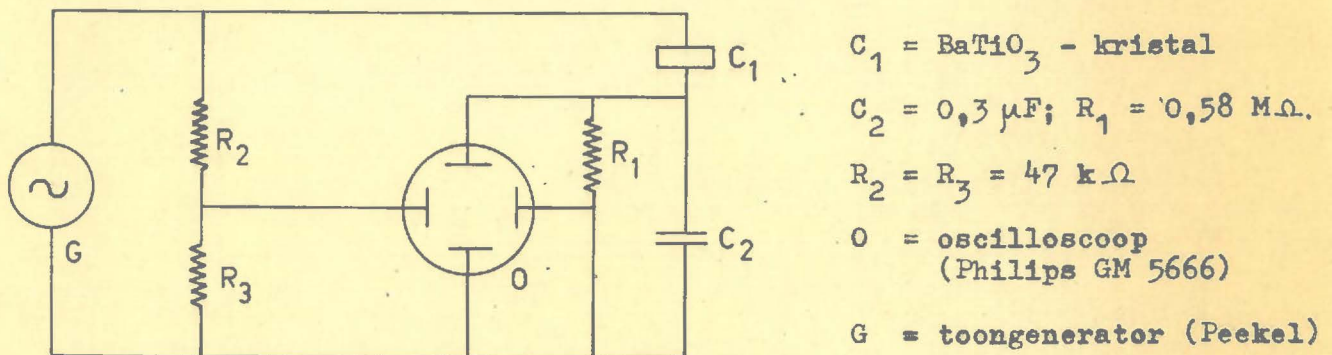


fig. IV-1 : Sawyer - Tower circuit.

De horizontale afbuigspanning is direct evenredig met de totale spanning van de toongenerator. Daar $C_2 \gg C_1$ ($C_1 \approx 10 - 20 \text{ pF}$), is de spanning op de horizontale platen evenredig met het electricch veld op het BaTiO_3 -kristal. De verticale afbuigspanning is evenredig met de lading op C_2 , en dus ook met de lading op C_1 . De spanning op de verticale platen is dus een maat voor de polarisatie van het kristal. (Oppervlak en dikte van kristal bekend).

Uit de vorm en grootte van de op de oscilloscoop zichtbare hystereselus kunnen we de spontane polarisatie en het coërcitiefveld gemakkelijk bepalen. Door veranderingen in temperatuur, en grootte en frequentie van het aangelegde veld, kunnen we de spontane polarisatie P_s en de coërcitiefkracht E_c bepalen in afhankelijkheid van dese grootheden.

Alvorens over te gaan tot de besprekingen van deze metingen, eerst enkele woorden over de contacten op het BaTiO_3 -kristal. De meeste in de literatuur vermelde metingen worden uitgevoerd aan kristallen, waarbij de contacten bestaan uit dunne opgedampte metaallaagjes. Het bezwaar hierbij is echter, dat vanwege de ondoorzichtigheid van de metaallaagjes, er na afloop van het opdampproces, weinig meer gezegd kan worden over de domeinstructuur. Indien niet bij kamertemperatuur wordt opgedampt, maar bij een hogere temperatuur, om een betere hechting te verkrijgen, is dit een groot bezwaar. Ook de invloed die de meting heeft op de domeinstructuur kan niet worden vastgesteld. In een serie artikelen van Miller en Savage²⁾, over de bewegingen van 180° -grenzen, worden deze moeilijkheden ondervangen door i.p.v. metaallaagjes, vloeibaar lithiumchloride als elektroden te gebruiken. Een bezwaar hiervan is echter, dat men de temperatuur niet kan verhogen.

Daarom werden door ons kwikbolletjes als elektroden gebruikt (fig. IV-3). Het perspex-blokje wordt verticaal geplaatst, en een kwikdruppel wordt op het komvormig uitgeholde messingstaafje gelegd. Na enige tijd, blijft dit druppeltje voldoende hechten, om het blokje te kunnen omkeren, en een tweede (even groot) druppeltje op het andere staafje te leggen.

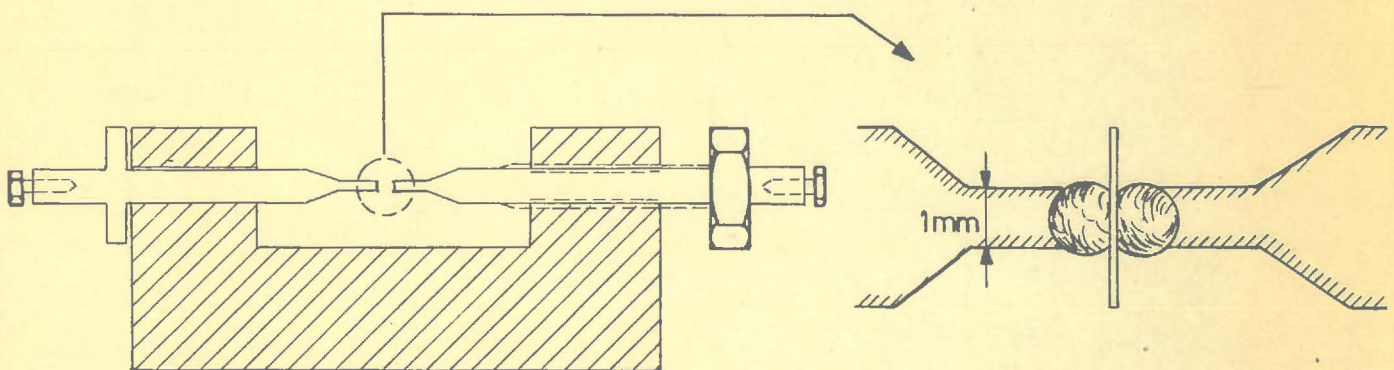


fig. IV-3

Het BaTiO_3 -kristal wordt nu tussen de druppels gebracht. M.b.v. de instelmoer kan de druk, en zodoende de grootte van het contactoppervlak, gewijzigd worden. Door i.p.v. een perspex, een blokje van Syndanio te nemen, kan men de temperatuur verhogen tot aan het Curiepunt. Het is natuurlijk niet mogelijk dit blokje rechtstreeks in een thermostaatbak te plaatsen. Daarom werd een metalen pot gebruikt, met een lange dunne buis voor de doorvoer van meet- en thermokoppeldraden. (zie fig. IV-4).

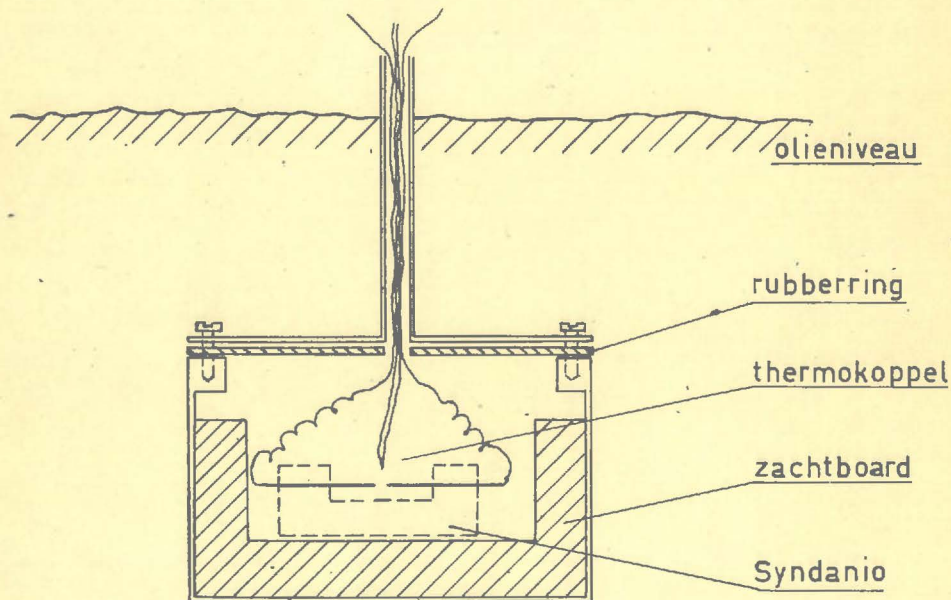


fig. IV-4

IV.2. Thermodynamische theorie van Devonshire. 3,4,5)

Voordat we onze metingen van de hystereselus bij verschillende temperaturen gaan bespreken, zullen we eerst enkele theoretische beschouwingen geven, ontleend aan de fenomenologische theorie van Devonshire.

We kunnen een ferro-electrisch kristal beschouwen als een thermodynamisch systeem. Is dit kristal onderworpen aan mechanische en

electrische krachten, dan kunnen we de toestand karakteriseren door de waarden van de grootheden σ , ϵ , E , P , T en S , waarbij deze letters de gebruikelijke betekenis hebben. Van deze 6 parameters zijn er slechts 3 onafhankelijk. Kiezen we de mechanische spanning σ , de electrische polarisatie P , en de temperatuur T als onafhankelijk variabelen, dan kunnen we de vrije energie van het kristal schrijven als functie van deze drie grootheden. Devonshire schrijft de vrije energie van een BaTiO_3 -kristal als een reeks van machten en producten van σ en P , waarbij de temperatuurbijdrage verwerkt is in de temperatuurafhankelijkheid van de coëfficiënten van de machtreeks. Voor een vrij kristal ($\sigma = 0$) geldt :

$$\begin{aligned}
 A(P) = & \frac{1}{2} \chi^\sigma (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4} \zeta_{11}^\sigma (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \\
 & + \frac{1}{4} \zeta_{12}^\sigma (P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2 + P_1^2 P_2^2) + \frac{1}{6} \zeta_{111}^\sigma (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \\
 & + \frac{1}{4} \zeta_{112}^\sigma \left\{ P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^2 (P_3^4 + P_1^4) + P_3^2 (P_1^4 + P_2^4) \right\} + \\
 & + \frac{1}{4} \zeta_{122}^\sigma P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \dots \dots \dots \quad (1)
 \end{aligned}$$

waarbij P_1, P_2, P_3 de componenten zijn van de electrische polarisatie in de drie kristalrichtingen. De coëfficiënt χ^σ heeft een bekende fysische betekenis : het is de reciproke vrije susceptibiliteit in de ongepolariseerde (kubische) toestand.

Er geldt immers :

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial P^2} \right)_{P=0} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P=0} = \text{reciproke vrije susceptibiliteit in ongepol. toestand.}$$

Bij formule (1) is er dus vanuit gegaan, dat de fasen bij lage temperatuur, slechts een kleine verstoring zijn van de kubische toestand,

en door dezelfde vrije energiefunctie kunnen worden weergegeven. In de tetragonale fase van BaTiO_3 geldt : $P_1 = P_2 = 0$; $P_3 = P \neq 0$, waardoor (1) overgaat in :

$$A(P) = \frac{1}{2} \chi^\sigma P^2 + \frac{1}{4} \xi_{11}^\sigma P^4 + \frac{1}{6} \zeta_{111}^\sigma P^6 \dots \dots \dots (2)$$

Aan de hand van deze laatste formule zullen we de overgang van de niet-polaire naar de polaire fase nader bekijken. Daartoe nemen we aan dat alleen de coëfficiënt χ^σ , de reciproke susceptibiliteit, van de temperatuur afhangt, en de andere twee coëfficiënten constant zijn. Er blijken nu twee principieel verschillende overgangen te bestaan, afhankelijk van het teken van de coëfficiënt ξ_{11}^σ .

Veronderstel dat de coëfficiënten χ^σ , ξ_{11}^σ en ζ_{111}^σ allen positief zijn in de ongepolariseerde toestand, en dat alleen χ^σ van de temperatuur afhangt. Uit fig. IV-5a zien we dat voor $P = 0$, de vrije energie minimaal is.

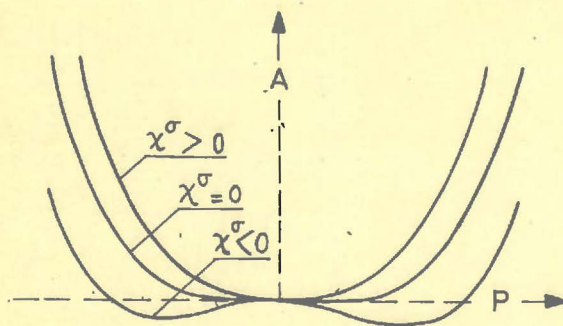
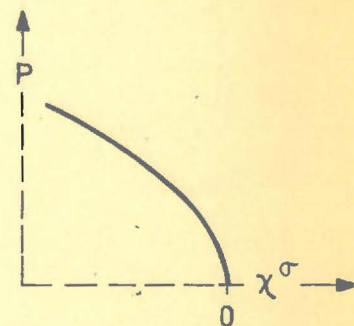


fig. IV-5a



5b.

Als bij afnemende temperatuur, χ^σ continu verandert van een positieve naar een negatieve waarde, zien we dat er een maximum optreedt voor $P = 0$ en twee minima voor $P \neq 0$. Bij de temperatuur waarbij χ^σ nul is, gaat het kristal over van een stabiele ongepolariseerde naar een stabiele gepolariseerde toestand. Deze verandering geschiedt continu (fig. IV-5b),

en we hebben te maken met een overgang van de 2e soort.

Is daarentegen \sum_{11}^{σ} negatief, dan zien de vrije-energie-functies voor verschillende waarden χ^{σ} er uit zoals in fig. IV-6a.

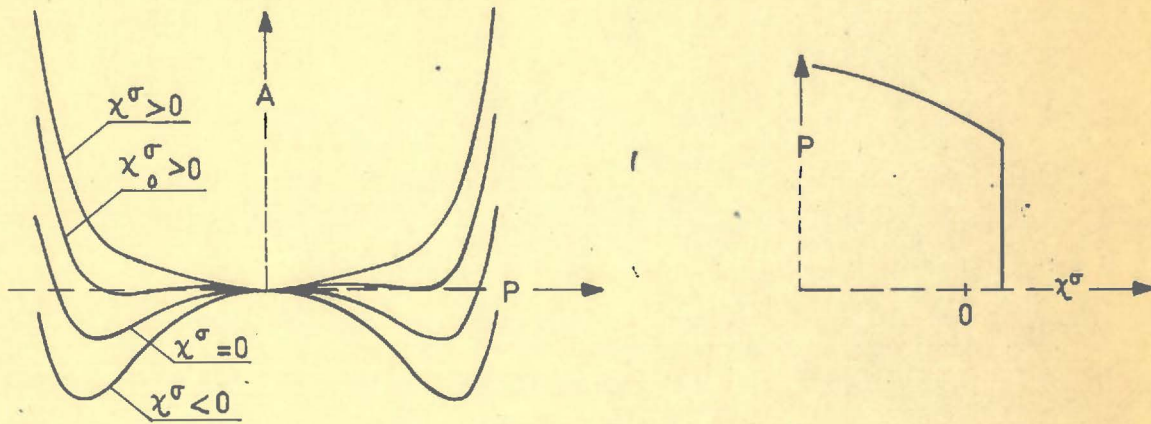


fig. IV-6a

6 b.

Bij een bepaalde temperatuur (positieve χ_0^{σ}) heeft de vrije energie-functie twee gelijke minima, één voor $P = 0$ en één voor $P \neq 0$. Bij afnemende temperatuur wordt $\chi^{\sigma} < \chi_0^{\sigma}$, en ondergaat de stabiele toestand van het kristal een discontinue verandering. De polarisatie verandert sprongsgewijs van nul (fig. IV-6b); de overgang is van de 1e soort.

Dit laatste geval zullen we nader beschouwen; bij BaTiO_3 is de ferro-elektrische overgang van de 1e soort. Op het moment van de overgang moet de vrije energie voor $P = P_0$ en voor $P = 0$ gelijk zijn. Deze voorwaarden substituerend in verg. (2) levert :

$$\frac{1}{2} \chi_0^{\sigma} P_0^2 + \frac{1}{4} \sum_{11}^{\sigma} P_0^4 + \frac{1}{6} \sum_{111}^{\sigma} P_0^6 = 0 \quad (3)$$

Bovendien treedt de polarisatie spontaan op, d.w.z. zonder de aanwezigheid van een uitwendig elektrisch veld.

Hieruit volgt :

$$\frac{\partial A}{\partial P} = E = 0 = \chi^{\sigma} P + \sum_{11}^{\sigma} P^3 + \sum_{111}^{\sigma} P^5$$

Dit geldt ook op het moment van de overgang :

$$\chi_0^{\sigma} P_0 + \sum_{11}^{\sigma} P_0^3 + \sum_{111}^{\sigma} P_0^5 = 0 \dots \dots \dots (4)$$

Uit (3) en (4) vinden we voor de spontane polarisatie en de reciproke susceptibiliteit bij de overgang resp.:

$$P_0^2 = -\frac{1}{3} \left(\frac{\sum_{11}^{\sigma}}{\sum_{111}^{\sigma}} \right) \dots \dots \dots (5)$$

$$\chi_0^{\sigma} = \frac{3}{16} \left(\frac{\sum_{11}^{\sigma}}{\sum_{111}^{\sigma}} \right)^2 \dots \dots \dots (6)$$

Uit deze formules zien we, dat door metingen van P_0 en χ_0^{σ} , de coëfficiënten \sum_{11}^{σ} en \sum_{111}^{σ} bepaald kunnen worden. Een ander interessant feit is, dat χ_0^{σ} positief is, d.w.z. dat de susceptibiliteit bij het Curie-punt een grote positieve, doch eindige waarde heeft. In tegenstelling tot ferroelectrica met een fase-overgang van de tweede soort, waarbij de susceptibiliteit oneindig groot wordt bij het Curie-punt.

Laten we eerst eens kijken naar de coëfficiënt χ^{σ} . Dit is de reciproke susceptibiliteit in de ongepolariseerde toestand. Door meting van de diëlectrische constante boven het Curie-punt (para-electrische toestand), kunnen we de Curie constante en de Curie-Weiss-temperatuur, en dus de temperatuurafhankelijkheid van χ^{σ} , bepalen. De metingen kunnen het best geschieden aan keramische tabletten, omdat deze veel minder verontreinigingen bevatten dan kristallen (vergelijk de Curie-punten).

Fig. IV-7 geeft de resultaten weer van onze ϵ_r - metingen aan een BaTiO_3 -tablet. Voor de Curietemperatuur en de Curie-Weiss-temperatuur vinden we resp.

$$T_c = 130^{\circ}\text{C}$$

$$T_0 = 115^{\circ}\text{C}$$

De hieruit berekende Curie-constante bedraagt :

$$C = 1,3 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$$

zodat we, voor voldoende hoge temperaturen, kunnen schrijven :

$$\epsilon_r = \frac{1,3 \times 10^5}{(T - 115)}$$

Deze resultaten komen goed overeen met die van Roberts⁶⁾: deze vindt voor T_c , T_0 en C resp. 130°C ; 118°C en $1,54 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$. De literatuurgegevens over de waarden van C , gemeten aan éénkristallen, lopen sterk uiteen. (Van $1,5$ tot $6,5 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$). Het verschil tussen T_c en T_0 is bij éénkristallen meestal wat kleiner dan de hierboven genoemde waarde; de meeste auteurs geven ongeveer een verschil op van 10°C .

Berekenen we uit het $\epsilon_r - T$ - verband, de coëfficiënt χ^σ , dan vinden we : (in Giorgi-stelsel)

$$\chi^\sigma = 87 \times 10^4 (T - T_0), \text{ hetgeen redelijk goed overeenstemt met de gegevens uit de literatuur, nl. } \chi^\sigma = 7,4 \times 10^{-5} (T - T_0). \text{ c.g.s.} = 67 \times 10^4 (T - T_0) \frac{\text{V.m.}}{\text{A. sec.}}$$

Uit metingen van P_0 en χ_{00}^σ , zijn door ons de coëfficiënten ξ_{11}^σ en ξ_{111}^σ berekend. Aan deze waarden van de coëfficiënten mogen we echter niet te veel waarde hechten, omdat het moeilijk is een nauwkeurige meting te doen van de diëlectrische constante bij het Curiepunt. Bovendien liggen, zoals later nog zal blijken, onze metingen van de spontane polarisatie aanzienlijk lager dan die, welke tegenwoordig in de literatuur als betrouwbaar worden aangeduid. Ook in de literatuurgegevens vinden we een grote spreiding, nog versterkt door het feit dat de coëfficiënten temperatuurafhankelijk zijn. We zullen dan ook volstaan met het geven van de orde-grootte van de coëfficiënten bij kamertemperatuur :

$$\begin{aligned} \xi_{11}^\sigma &\approx - 3 \cdot 10^{-12} \text{ c.g.s.} = - 24 \cdot 10^8 \text{ V.m}^5/\text{A}^3 \cdot \text{s}^3 \\ \xi_{111}^\sigma &\approx 5 \cdot 10^{-22} \text{ c.g.s.} = 4 \times 10^{10} \text{ V.m}^9/\text{A}^5 \cdot \text{s}^5 \end{aligned}$$

Door differentiëren van de vrije energie naar P , vinden we het verband tussen het uitwendig elektrisch veld en de polarisatie :

$$E = \chi^{\sigma} P + \sum_{11}^{\sigma} P^3 + \sum_{111}^{\sigma} P^5 \dots \dots \dots (7)$$

Substitutie van de bovengenoemde coëfficiënten leidt tot de kromme ABCD van fig. IV-8 (bij kamertemperatuur). Deze figuur stelt de "plaats" van de maxima en minima van de vrije energie voor, geprojecteerd op het P-E vlak. De gedeelten AB en DC corresponderen met de minima, terwijl de gestippelde kromme BC overeenkomt met een maximale vrije energie. Deze toestand is echter instabiel, zodat de polarisatie bij de punten B en C een sprong zal maken naar resp. D en A. Op grond van de thermodynamische theorie zal het omklappen dus discontinu gebeuren, langs de lijnen BD en CA. Het snijpunt van de lijn BD met de horizontale as, geeft ons de waarde van het theoretische coërcitiefeld. Bij de in de literatuur als meest betrouwbaar genoemde coëfficiënten, betekent dit een coërcitiefeld van de orde 180.000 V/cm.

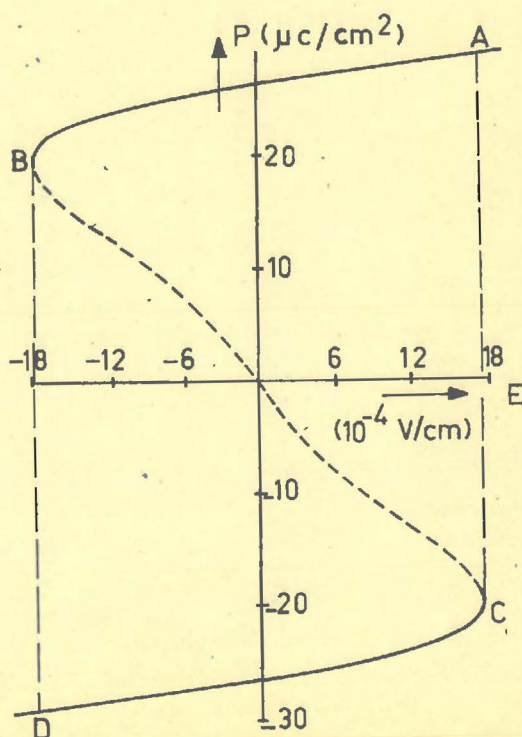


fig. IV-8

IV.3. Metingen van de hystereselus bij kamertemperatuur.

Fig. IV-9 geeft een hystereselus te zien van een BaTiO_3 -kristal (40μ) bij kamertemperatuur, en een frequentie van 50 Hz. Voor het coërcitiefveld en de spontane polarisatie vinden we resp.

$$E_c = 1200 \text{ V/cm}$$

$$P_s = 15 \mu\text{C/cm}^2$$

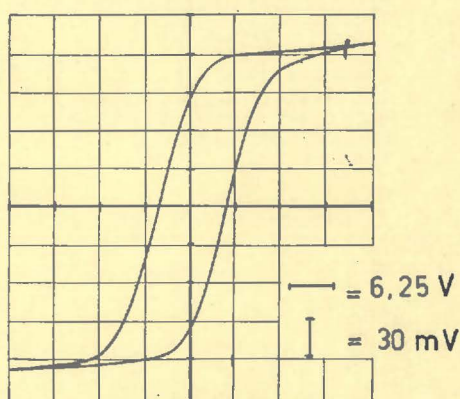


fig. IV-9

Deze waarden variëren echter van kristal tot kristal. Van de 10 door ons gemeten kristallen, van ongeveer gelijke dikte, liggen de waarden van E_c en P_s resp. tussen 800-2000 V/cm en $12-17 \mu\text{C/cm}^2$.

Vergelijken we de experimentele hystereselus met de theoretisch berekende, dan valt ons op de eerste plaats op, het grote verschil in coërcitiefveld. Ook de hierboven genoemde waarde van de spontane polarisatie vertoont een discrepantie met die uit fig. IV-8.

Dat de experimentele waarde van het coërcitiefveld zoveel lager ligt dan de theoretische, betekent dat het kristal de metastabiele toestand reeds lang verlaten heeft, voordat deze toestand instabiel wordt. In plaats van een plotseling omklappen van de polarisatie in zijn geheel, wordt deze overgang over een langere tijd uitgesmeerd, omdat er reeds bij lage velden antiparallele domeinen, in de vorm van wiggen, het kristal binnendringen.

Een uitgebreide studie van dit "switching" proces is begonnen met een onderzoek van Merz⁷⁾. Merz vond experimenteel, dat de snelheid waarmee de polarisatie verandert, evenredig is met $\exp(-\alpha/E)$, waarbij E het aangelegde veld is, en α een temperatuurafhankelijke grootte (activeringsveld). Het verantwoordelijke "switching" mechanisme is, volgens deze schrijver, het ontstaan en de voorwaartse groei van antiparallele domeinen. De zijwaartse verplaatsing van de 180° - grenzen speelt een te verwaarlozen rol. De onderzoeken van Miller⁸⁾ daarentegen leiden tot de conclusie dat de grootste bijdrage tot de "switching" juist wel afkomstig is van de zijwaartse groei van 180° grenzen. Ook zij komen tot de exponentiele wet :

$$\frac{dP}{dt} \doteq e^{-\alpha/E} \quad (8)$$

Ongeacht het mechanisme dat verantwoordelijk is voor deze wet, concluderen we, dat men niet kan spreken van een bepaald coërcitiefveld. Immers, het veld waarbij de polarisatie van teken omkeert, hangt af van de tijd die beschikbaar is om deze omkering te doen plaats vinden. De vorm van de hysteresis hangt af van de veldsterkte en van de frequentie waarmee de lus doorlopen wordt.

Voordat we ingaan op de metingen van de hysteresislus als functie van de amplitude en de frequentie van het veld, keren we nog even terug naar de gesignaleerde discrepantie tussen onze gemeten waarde van P_g en de in fig. IV-8 gevonden waarde.

De waarden van de coëfficiënten χ^σ , ξ_{11}^σ en ζ_{111}^σ , waardoor de polarisatie bij $E = 0$ bepaald wordt, berusten op de algemeen aanvaarde metingen van Merz⁹⁾, nl. $P_g = 26 \times 10^{-6} \mu\text{C}/\text{cm}^2$, bij kamertemperatuur.

Onze waarde daarentegen bedraagt ten hoogste $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, hetgeen merkwaardigerwijs volledig overeenstemt met de eerdere door Merz¹⁰⁾ en anderen¹¹⁾ gemeten P_s . Het feit dat de door hem in 1953 gemeten spontane polarisatie een factor 1,7 hoger ligt dan de voorheen (1950) gepubliceerde waarde, wordt door Merz toegeschreven aan de betere kwaliteit van de kristallen, waarin alle of nagenoeg alle parallelle en antiparallelle domeinen omgeklapt kunnen worden. Het blijft ons echter bevreemden dat noch door Merz, noch door andere schrijvers, in de tussen liggende jaren, tussenliggende waarden van P_s werden gepubliceerd.

Een theoretische beschouwing brengt ons niet veel verder. Beschouwen we BaTiO_3 als een zuiver ionenkristal dan kunnen we, uit de verschuivingen van de ionen, een schatting maken van de maximale bijdrage van de ionen tot de polarisatie. Gebruik makend van de door Frazer e.a.¹²⁾ gemeten verschuivingen, ($\delta Z_{\text{Ba}} = + 0,05$; $\delta Z_{\text{Ti}} = + 0,10$; $\delta Z_{\text{OI}} = - 0,04 \text{ \AA}$) vinden we voor de bijdrage van de ionen tot de polarisatie: $P_{\text{ion}} = 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Hieruit zien we, als we Merz' waarde van $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ als juist aannemen, dat de electronenpolarisatie ongeveer $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zou moeten bedragen. Dit lijkt veel, indien we bedenken dat de brekingsindex van BaTiO_3 ongeveer 2,5 is.

Hagedorn¹³⁾ heeft de bijdrage van de electronen tot de spontane polarisatie berekend, aan de hand van een statisch model. Ten gevolge van de verschuivingen, staan de ionen niet langer in een veld nul, en zullen ze gepolariseerd worden. Elke puntlading en elke dipool staat dan in een elektrisch veld, samengesteld uit het Coulombveld en het veld van de geïnduceerde dipolen. Door aan te nemen dat BaTiO_3 een zuiver ionenkristal is, d.w.z. dat de ladingen van de ionen resp. $+ 2e$, $+ 4e$, $- 2e$ zijn, en door de waarden van de verschuivingen en de polariseerbaarheden in te vullen, vindt Hagedorn een electronenpolarisatie van ongeveer $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

De enige conclusie die we hieruit kunnen trekken is, dat de aanname van een zuiver ionen-kristal voor BaTiO_3 niet juist is. Dit brengt ons echter niet verder wat betreft de vraag naar een verklaring van de gemeten waarde van P_s .

We zullen nu nader ingaan op de vorm van de hystereselus als functie van de amplitude en frequentie van het aanlegde veld. Het omklapproces wordt beschreven door de formule

$$\frac{dP}{dt} = F(P) e^{-\alpha/E(t)} \quad (9)$$

waarbij $F(P)$ het feit in rekening brengt, dat de "switching"-snelheid afhangt van de mate waarin het kristal reeds gepolariseerd is.

Uit de literatuur zijn ons twee theorieën bekend over de functie $F(P)$. Landauer¹⁴⁾ stelt dat $F(P)$ evenredig is met $(P_s - P)$; $F(P) = \nu (P_s - P)$, waarbij P_s de verzadigingspolarisatie voorstelt, en ν een constante is, onafhankelijk van E en P . De fysische gedachte die hierachter steekt, is de volgende: de kans tot de vorming van nieuwe domeinen, is evenredig met het volume van het kristal dat nog niet is omgepoold.

Franklin¹⁵⁾ daarentegen stelt dat $F(P)$ evenredig is met $(P + P_s)$, maar verbindt hieraan geen fysische betekenis. We zouden de term $(P + P_s)$ eventueel kunnen uitleggen als een soort wisselwerking: naarmate er meer is omgepoold, volgt de rest sneller.

Beide theorieën stellen ons in staat om de vorm van de hystereselus te bepalen. De resultaten zijn echter niet gelijklopend. Volgens Landauer wordt de verzadigingspolarisatie asymptotisch bereikt, terwijl we uit de formule van Franklin concluderen dat de verzadigingspolarisatie bereikt wordt met een eindige snelheid. Vooral bij kleine veldsterkten treden er principiële verschillen op tussen de twee theorieën¹⁶⁾.

Voor ons doel, de berekening van het coercitiefveld als functie van de frequentie, is het niet van belang welke theorie we kiezen. We stellen:

$$\frac{dP}{dt} = \beta (P_s - P) e^{-\alpha/E(t)} \dots \dots \dots (10)$$

Integreren we deze vergelijking van $t = 0$, ($P = -P_s$) tot $t = t$ ($P = P(t)$), dan krijgen we.:

$$e \log \frac{P_s - P(t)}{2P_s} = -\beta \int_0^t e^{-\alpha/E(\theta)} d\theta \dots \dots \dots (11)$$

of

$$\frac{P(t)}{P_s} = 1 - 2 \exp \left[-\beta \int_0^t e^{-\alpha/E(\theta)} d\theta \right] \dots \dots \dots (12)$$

Leggen we een periodieke spanning aan, zodat geldt

$$E(\theta) = E_0 \sin \omega \theta$$

en nemen we E_0 enkele malen groter dan E_c , dan mogen we schrijven :

$$E(\theta) = E_0 \omega \theta \dots \dots \dots (13)$$

Uit deze formules ^Vwe het verloop van $P(t)$ tijdens het onklappen construeren. Wij zullen echter uit deze formules het verband afleiden tussen het coërcitiefveld en de snelheid waarmee het veld aangroeit. (ωE_0).

Stel dat bij $t = t^1$ geldt : $\omega E_0 t^1 = E_c$ en $P(t^1) = 0$, dan gaat (12) over in :

$$\exp \left[\frac{-\beta}{\omega E_0} \int_{\theta=0}^{\theta=t^1} e^{-\alpha/\omega E_0 \theta} d(\omega E_0 \theta) \right] = \frac{1}{2}$$

of

$$\exp \left[\frac{-\beta}{\omega E_0} \int_0^{E_c} e^{-\alpha/x} dx \right] = \frac{1}{2} \dots \dots \dots (15)$$

De integraal kunnen we in een reeks ontwikkelen :

$$\int_0^{E_c} e^{-\alpha/x} dx = \frac{E_c^2}{\alpha} e^{-\alpha/E_c} \left\{ 1 - 2! \left(\frac{E_c}{\alpha}\right) + 3! \left(\frac{E_c}{\alpha}\right)^2 - 4! \left(\frac{E_c}{\alpha}\right)^3 + \dots \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Vergelijk (15) gaat nu over in :

$$E_c^2 e^{-\alpha/E_c} \left\{ 1 - 2! \left(\frac{E_c}{\alpha}\right) + \dots \dots \dots \right\} = \frac{\alpha}{\beta} \omega E_0 \cdot e^{\log 2}.$$

Dit kunnen we weer herschrijven tot :

$$2^{\log E_c} - \frac{\alpha}{E_c} + \log \left\{ 1 - 2! \left(\frac{E_c}{\alpha}\right) + 3! \left(\frac{E_c}{\alpha}\right)^2 \dots \dots \dots \right\} = \log \nu E_0 + C. (17)$$

waarbij ν de frequentie voorstelt $\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)$.

Vergelijken we onze metingen van E_c met de literatuurgegevens over het activeringsveld α , dan blijkt dat $\left(\frac{E_c}{\alpha}\right)$ van de orde 0,1 is. De logaritmische term verandert ^{duis} slechts weinig bij verandering van E_c .

Differentiëren we het linker- en rechterlid van (17) naar $\frac{1}{E_c}$, dan krijgen we :

$$\frac{d^{\log \nu E_0}}{d \left(\frac{1}{E_c}\right)} = - 2 E_c - \alpha \dots \dots \dots (18)$$

Voor niet te grote veranderingen van νE_0 blijft $E_c \approx 0,1 \alpha$ zodat

$$\frac{d^{\log \nu E_0}}{d \left(\frac{1}{E_c}\right)} \approx - 1,2 \alpha \dots \dots \dots (19)$$

Formule (19) geeft ons expliciet het verband tussen het coërcitiefveld en de snelheid waarbij het aangelegde veld verandert, mits er aan de

voorwaarde voldaan blijft dat $E_0 \gg E_c$. Indien we uitgaan van de theorie van Franklin, krijgen we ook dezelfde formule (19). Formule (19) suggereert dat de meting van $\frac{1}{E_c}$ als functie van V een rechte lijn zal opleveren, met een helling van ongeveer $1,2 \alpha$. Dezelfde waarde van γE_0 kan echter zowel worden verkregen door verandering van de amplitude als door verandering van de frequentie van het aangelegde veld. Volgens bovenstaande theorie zou zowel het verband $\frac{1}{E_c} - \log \gamma$ als $\frac{1}{E_c} - \log E_0$ lineair moeten zijn, met dezelfde helling.

Onze experimenten zijn echter niet in overeenstemming met de theorie. In fig. IV.10 is voor een kristal van 40μ het reciproke coërcitieveld uitgezet tegen $\log \gamma E_0$. De lijnen I en II zijn het resultaat van metingen bij constant veld en veranderlijke frequentie, terwijl bij III, IV en V de frequentie constant gehouden is en het veld gevarieerd.

De lijnen I en II zijn inderdaad recht, met een helling :

$$\frac{d \log \gamma E_0}{d \left(\frac{1}{E_c} \right)} \approx - 15 \times 10^3 \text{ V/cm}$$

Voor het activeringsveld α vinden we hieruit : $\alpha \approx 12 \times 10^3 \text{ V/cm}$. Deze waarde stemt goed overeen met de waarde $\alpha = 11 \times 10^3 \text{ V/cm}$ van Wieder, uit metingen van het coërcitieveld als functie van de frequentie.

De metingen van E_c als functie van E_0 (III, IV en V) leveren alleen in een klein gebied een rechte lijn op. (Voor kleine velden blijft onze formule niet meer gelden, vanwege de aanname $E_0 \gg E_c$). De uit het lineair gedeelte $\frac{1}{E_c}$ berekende $\alpha \approx 4 \times 10^3 \text{ V/cm}$, is in tegenspraak met alle ons bekende metingen van deze grootte.

De enige mogelijke conclusie die we hieruit kunnen trekken, is, dat er een essentieel verschil bestaat tussen de frequentie- en de veldafhankelijkheid van het coërcitieveld. E_c is dus V uitsluitend een functie van de "rise rate" van het veld, zoals zowel de theorie van Landauer

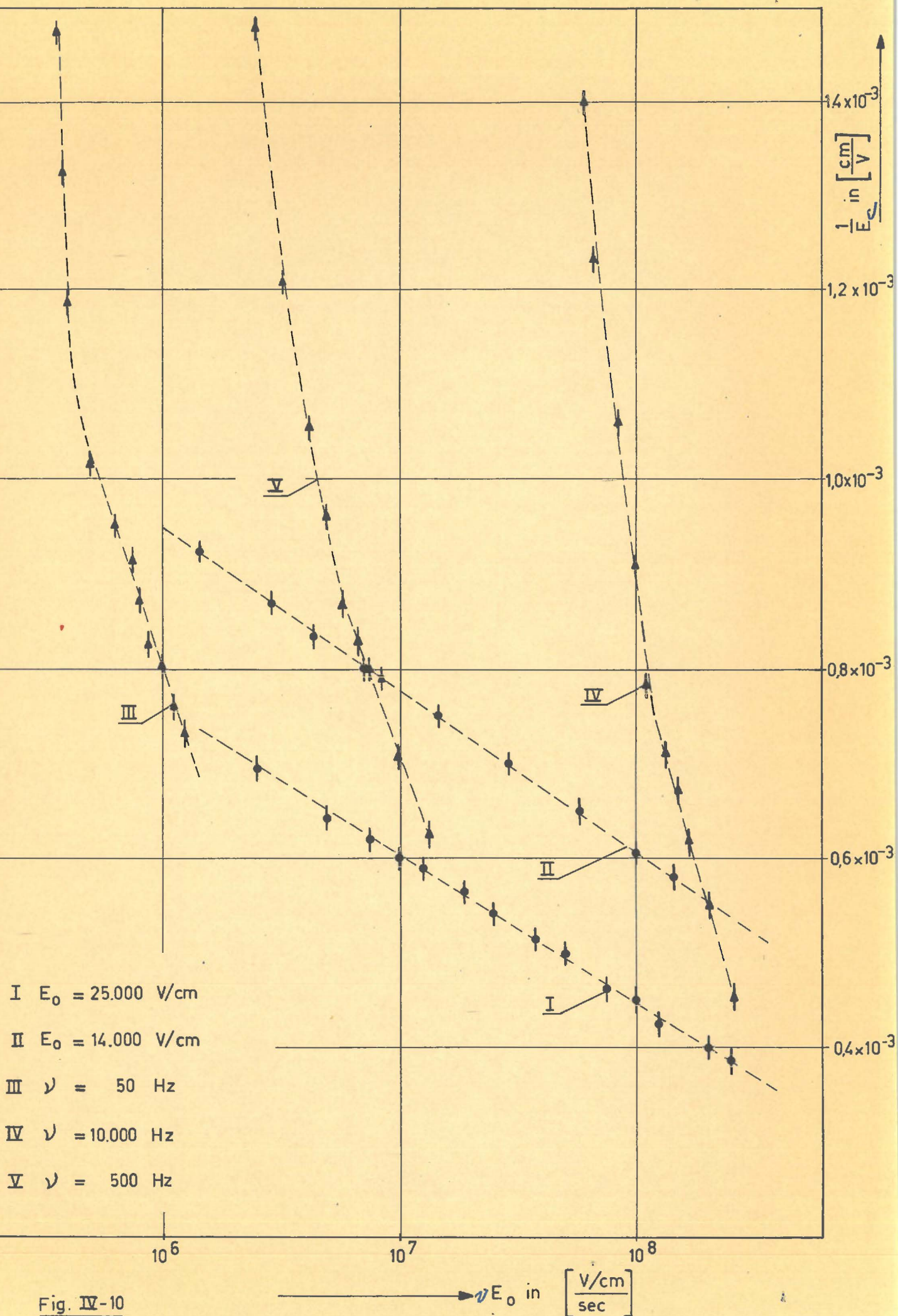


Fig. IV-10

νE_0 in $\left[\frac{\text{V/cm}}{\text{sec}} \right]$

als die van Franklin doet vermoeden.

De literatuur biedt weinig houvast wat bovenstaande bewering betreft. Ons zijn geen artikelen bekend waarin metingen worden besproken van het coërcitiefveld als functie van het aangelegde veld. De enige aanwijzing van een soortgelijk effect zoals hierboven besproken, vormt een opmerking in het reeds eerder geciteerde artikel van Landauer¹⁴⁾.

Hierin wordt gezegd dat ongepubliceerde metingen van Huibregtse antonen, dat het coërcitiefveld niet alleen een functie is van de "rise rate" $E_0 \omega$ tijdens het omklappen, maar expliciet afhangt van de frequentie van het aangelegde wisselveld.

IV.4. Meting van E_c en P_s als functie van de temperatuur.

Voor hetzelfde kristal, waarvan in fig. IV-5 de hystereselus is weergegeven bij kamertemperatuur, is in de figuur IV-10 en IV-11 het temperatuurverloop van resp. het coërcitiefveld E_c en de spontane polarisatie P_s getekend. (frequentie 50Hz).

In het temperatuurtraject van 20 tot 100°C neemt het coërcitiefveld lineair af. De helling, $\frac{dE_c}{dT} = -6,75 \frac{V/cm}{^\circ C}$, is in overeenstemming met de metingen van Wieder¹⁸⁾ ($\frac{dE_c}{dt} = 6.0 \frac{V/cm}{^\circ C}$).

Boven 100°C kunnen we moeilijk meer spreken van een coërcitiefveld, omdat dan de hystereselus insnoert, en zich splitst in twee lusjes (zie fig. IV-12).

Het ontstaan van deze dubbele lus bij het Curiepunt, kunnen we als volgt verklaren. Veronderstel dat het kristal een temperatuur heeft, waarbij het, zonder de aanwezigheid van een electrisch veld, kubisch is. (1). Leggen we nu een veld aan, en laten dit langzaam toenemen, dan gedraagt het kristal zich als een normaal dielectricum. (1) → (2). Bij een bepaalde veldsterkte wordt het echter, bij dezelfde temperatuur, ferroelectrisch. De polarisatie verandert discontinu van (2) naar (3).

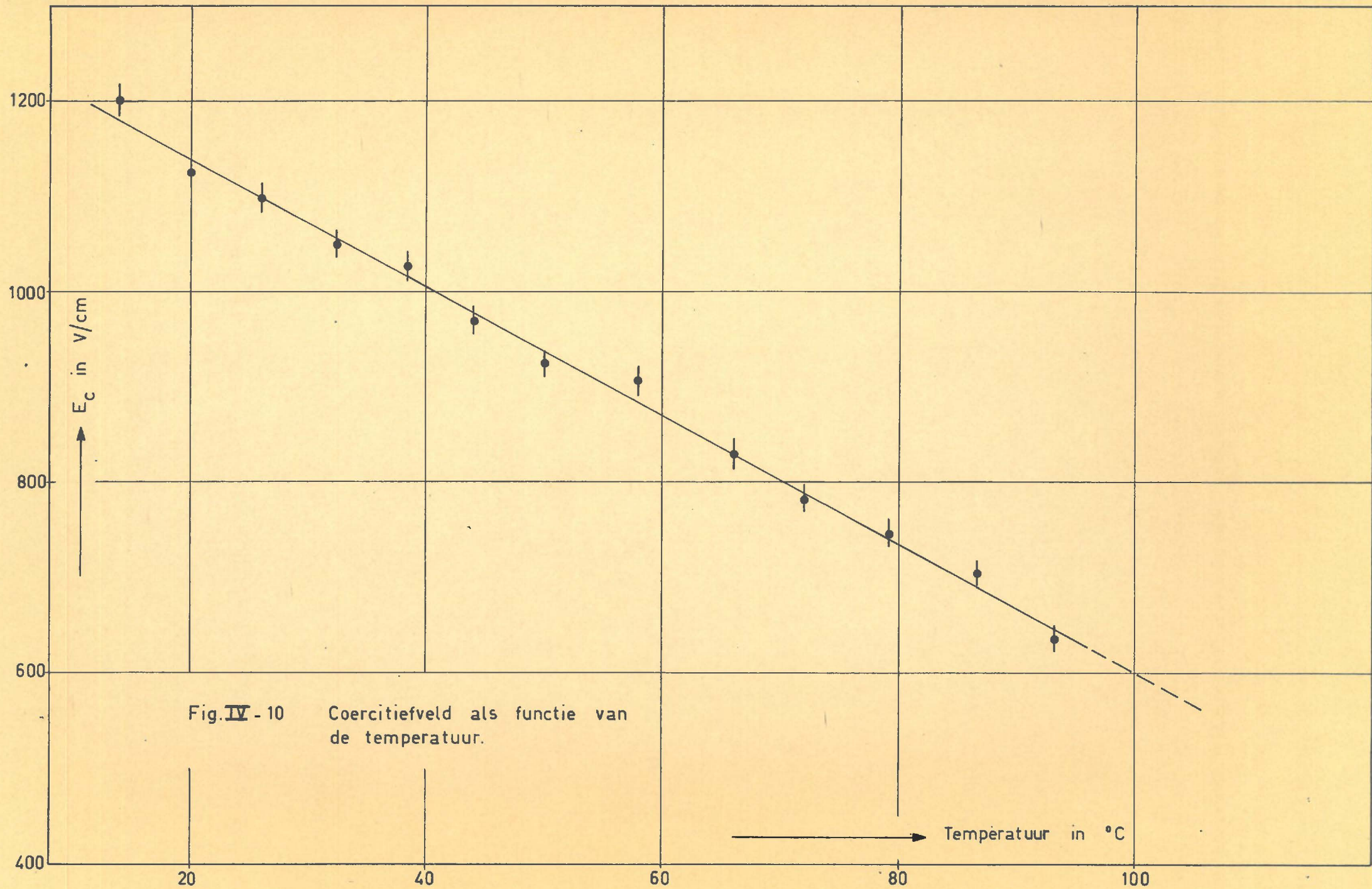


Fig. IV - 10 Coercitiefveld als functie van de temperatuur.

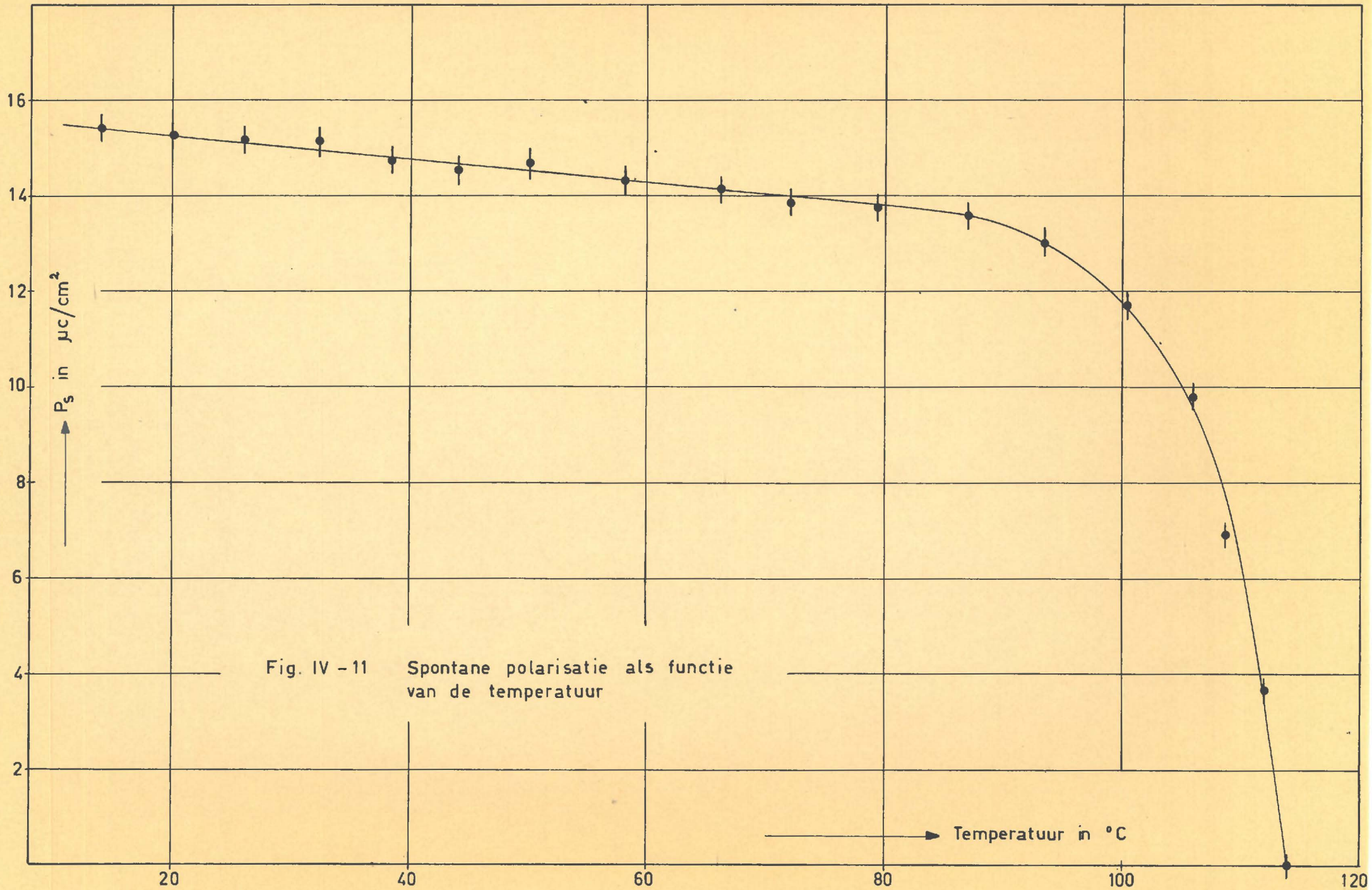


Fig. IV - 11 Spontane polarisatie als functie van de temperatuur

Voor grotere velden blijft het kristal in de ferroelectrische toestand. (3→4). Laten we het veld nu weer langzaam afnemen, dan blijft de ferroelectrische toestand bestaan tot een veldsterkte bereikt is, behorende bij (5). Het kristal wordt weer kubisch (paraelectrisch) en de polarisatie springt van (5) naar (6). Voor negatieve velden geldt dezelfde redenering.

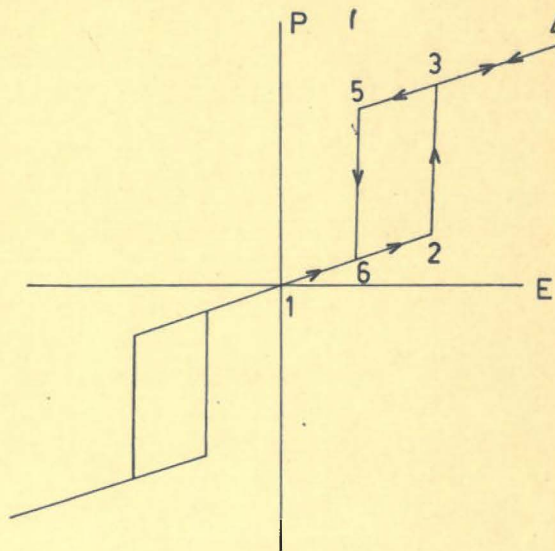


fig. IV-12.

Ook met de thermodynamische theorie van Devonshire kunnen we een charmante illustratie geven van de dubbele lus bij het Curiepunt.

We hebben gezien, dat geldt : $E = \chi^{\sigma} P + \xi_{11}^{\sigma} P^3 + \xi_{111}^{\sigma} P^5$, waarbij we hebben aangenomen dat alleen de coëfficiënt χ^{σ} temperatuurafhankelijk is. Vullen we de waarden van de coëfficiënten in bovenstaande formule in, dan leidt ook de theoretische P-E-kromme tot een dubbele lus.

Het mooist kunnen we dit demonstreren door het invoeren van dimensieloze grootheden e, p en t, in de vergelijking : (zie Merz⁹)

$$F = A (T - T_0) P^2 - BP^4 + CP^6 \dots \dots \dots (20)$$

Dit is dezelfde vergelijking voor de vrije energie, als door ons gebruikt is op blz. IV-5, met dien verstande, dat $A(P)$, χ^σ , ξ_{11}^σ en ζ_{111}^σ resp. vervangen zijn door : $F(P)$; $2A (T-T_0)$; $-3B$ en $6C$.

Uit (20) vinden we :

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = 2A (T - T_0) P - 4BP^3 + 6 CP^5 \dots \dots \dots (21)$$

Om dit dimensieloos te maken, vermenigvuldigen we links en rechts met een factor K, en stellen :

$$\left. \begin{aligned} 4 BKP^3 &= 4 p^3 \\ 6 CKP^5 &= 2 p^5 \\ KE &= e \\ 2 AK (T-T_0) P &= 2pt \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (22)$$

Voor de constante K, vinden we dan :

$$K = \left(\frac{3C}{B^{5/3}} \right)^{3/2} \text{ cm /Volt} \dots \dots \dots (23)$$

Verg. (21) gaat dan over in :

$$e = 2 pt - 4 p^3 + 2 p^5 \dots \dots \dots (24)$$

Deze vergelijkingen zijn in fig. IV-13 (voor positieve p) getekend met de parameters : $t = 0$; $t = 0,5$; $t = 1,5$; $t = 2,0$ en $t = 2,5$. De figuur toont duidelijk dat bij waarden van t van ongeveer 1,2 tot 1,6 een dubbele lus optreedt.

Uit de verg. (22) en (23) kunnen we gemakkelijk berekenen, dat geldt :

$$t = \left(\frac{3AC}{B^2} \right) (T - T_0) \dots \dots \dots (25)$$

Theoretisch treedt de dubbele lus op bij waarden van $(T-T_0)$ van 7 tot 10°C . Dit is volkomen in overeenstemming met onze experimenten.

Tot slot willen we nog even ingaan op fig. IV-11, de temperatuur-

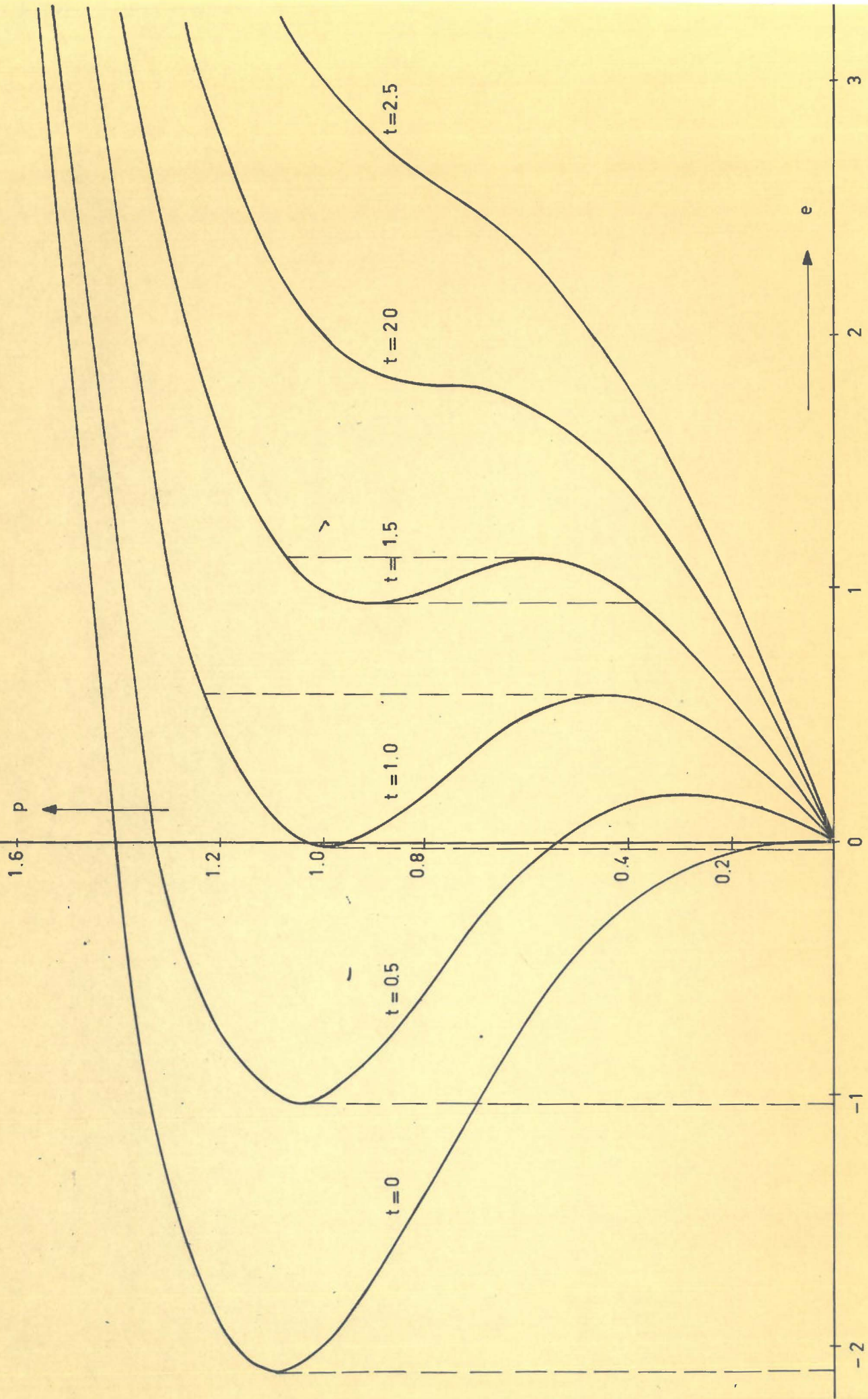


Fig. IV-13

afhankelijkheid van de spontane polarisatie. We hebben ^{op} blz. IV-6 gezegd dat de overgang van de para-electrische naar de ferro-electrische fase, een overgang van de eerste soort is, d.w.z. dat o.a. de polarisatie discontinu verandert bij de overgangstemperatuur. Onze metingen zijn hiermee niet in overeenstemming.

De bewering, dat de overgang van de eerste soort is, staat buiten elke twijfel. Het niet-sprongsgewijs veranderen bij het Curiepunt zullen we waarschijnlijk aan de "kwaliteit" van het kristal moeten wijten. We wijzen er op dat fig. IV-11 volkomen samenvalt met de vroegere metingen uit de literatuur. Met "vroegere" bedoelen we de publicaties die voorafgingen aan het bewuste artikel van Merz⁹⁾ over "goede" eenkristallen, waarin gewag werd gemaakt van een spontane polarisatie van $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. In hetzelfde artikel werd voor het eerst melding gemaakt van metingen, waaruit bleek dat de P_s werkelijk discontinu naar nul gaat bij het Curiepunt.

Hoofdstuk V.Slotbeschouwing

Zoals reeds in de inleiding werd gezegd, werpt het door ons verrichte onderzoek geen nieuw licht op de problemen rond BaTiO_3 . Integendeel, er zijn ons problemen gerezen, waarover in de literatuur gezwegen wordt.

Voor een deel zijn dit "kinderziékten", d.w.z. een gevolg van onze geringe ervaring op het gebied van het onderzoek aan ferro-electrische materialen. Het feit b.v., dat we zo'n lage spontane polarisatie meten, moeten we hoogstwaarschijnlijk aan de kwaliteit van de kristallen toeschrijven. Ook het feit dat de spontane polarisatie niet discontinu verandert bij het Curiepunt, is in strijd met de hedendaagse metingen van toonaangevende onderzoekers.

Verdere aanwijzingen dat de kristallen van een niet zo'n beste kwaliteit zijn, vinden we in de gemeten waarden van het coërcitieveld en de ξ_c , de diëlectrische constante in de c-richting. Het feit dat onze waarnemingen in overeenstemming zijn met de publicaties rond 1952, maar een tiental procenten lager liggen dan de tegenwoordig vermelde waarden, wekt het vermoeden dat wij met dezelfde moeilijkheden te kampen hebben gehad, als de "werkers van het eerste uur". Bij een eventueel verder onderzoek zullen deze problemen dan ook het allereerst om opheldering vragen; er zal speciaal nog meer aandacht moeten worden besteed aan het kweken van de kristallen.

Naast deze, zijn er de problemen van meer theoretische aard, waarbij we b.v. denken aan het polingsproces. De methode van Fang wordt algemeen toegepast voor het maken van één domeinen, maar o.i. is het hiervoor verantwoordelijke mechanisme m.b.v. de brekingswet onvoldoende verklaard.

Een ander theoretisch probleem is aangesneden in IV-3. Uit de berekeningen van Hagedorn blijkt dat we de binding niet als zuiver ionogeen mogen opvatten, omdat dit leidt tot veel te grote waarden van de polarisatie. Hoe de binding dan wel is, blijft echter een open vraag.

Een aantal van de discrepanties kunnen we waarschijnlijk verklaren met de inferieure kwaliteit van de kristallen. Maar we kunnen dit toch moeilijk verantwoordelijk stellen voor de gevonden tegenstrijdigheden bij de "switching".

Dit "switching"-mechanisme alleen al, zou een nadere bestudering waard zijn. Het activeringsveld α uit de exponentiële wet van Merz, heeft o.i. weinig fysische betekenis. Ook het feit dat deze "constante" afhangt van de dikte van het kristal en van de veldgrootheden ω en E_0 , maakt de fysische betekenis discutabel. Het zou ons veel minder wantrouwend stemmen als in de "switching"-wet i.p.v. $e^{-\alpha/E}$, een Arrheniusfactor zou voorkomen.

Zowel de theorie van Landauer als die van Franklin lijken ons te eenvoudige modellen voor het werkelijke mechanisme.

Bij een eventueel nader onderzoek zal ook aandacht moeten worden geschonken aan de dikte-afhankelijkheid van het coërcitieveld. Deze afhankelijkheid wordt verklaard door het aannemen van een dun oppervlaktelaagje, met afwijkende eigenschappen (lage diëlectriciteitsconstante; tetragonaal tot 175°C). Indien een dergelijk laagje inderdaad aanwezig is, zal dit ook invloed hebben op de breking van krachtlijnen.

Tenslotte wil ik Prof. Zwikker graag dankzeggen voor het leiding geven aan en het goedkeuren van dit afstudeerprogramma.

Ook vooral wil ik hem bedanken voor de vele vruchtbare "dinsdagochtend-besprekingen", welke ik mij nog lang zal blijven herinneren.

Bhm

Boxtel, maart 1964.

VI Literatuur

Algemeen.

- F. Jona ; G. Shirane : Ferro-electric Crystals ; Pergamon (1962).
- H. Sachse : Ferroelektrika; Springer-Verlag. Berlin (1956).
- A.D. Franklin : "Ferroelectricity of bariuntitanate single crystals";
Progress in Dielectrics . Vol. I blz. 172 (1959).
- W. Känzig : "Ferroelectrics and Antiferroelectrics": Solid State
Physics; Vol. 4;Academic Press Inc. (1957).
- A.R. von Hippel : Molecular Science and Molecular Engineering;
John Wiley and Sons N.Y. (1959).

Hoofdstuk II.

1. H. Blattner ; B. Mathias ; W. Merz :
Helv. Phys. Acta 20, 225 (1947).
2. J.P. Remeika : J. Am. Chem. Soc. 76, 940 (1954).
U.S. Patent 2.852.400 (1958).
3. E.A.D. White : Acta Cryst. 8, 845 (1955)
H. Currien; Y. Le Corre : Bull. Soc. franc. Minér. Crist. 78, 604 (1955)
4. C. Karan : U.S. Patent 2.803. 519 (1957).
5. J.W. Nielson ; R.C. Linares; S.E. Koonce :
J. Am. Ceram. Soc. 45, 12 (1962).
6. W.S. Clabaugh; E.M. Swiggard; R. Gilchrist;
J. Res. Nat. Bur. Standards 56, 289 (1956).
7. H. Eustache : Comptes Rendus 244, 1029 (1957).
8. C. Karan ; B.J. Skinner : J. of Chem. Phys. 21, 2225 (1953)
C. Karan : J. of Chem. Phys. 22, 957 (1954).
9. R.C. DeVries : J. Am. Ceram. Soc. 42, 547 (1959).
10. R.C. DeVries : J. Am. Ceram. Soc. 45, 95 (1962).

Hoofdstuk III

1. J.T. Last : Rev. Sci. Instr. 28, 720 (1957).
2. B.C. Frazer ; H. Donner ; R. Pepinsky : Phys. Rev. 100, 745 (1955)
3. H.F. Kay : Acta Cryst. 1, 229 (1948).
4. W.J. Merz : Phys. Rev. 88, 421 (1952).
5. J.A. Hooton ; W.J. Merz : Phys. Rev. 98, 409 (1955).
6. R.C. Miller ; A. Savage : Phys. Rev. Letters 2, 294 (1959).
7. E.A. Little : Phys. Rev. 98, 978 (1955).
8. W.J. Merz : Phys. Rev. 95, 690 (1954)
Prog. Theoret. Phys. 13, 529 (1955).
9. V.A. Zhirnov : Soviet Physics JETP 35, 822 (1959).
10. P.H. Fang ; S. Marzullo ; W.S. Brower : Phys. Rev. 108, 242 (1957).

Hoofdstuk IV.

1. C. Sawyer ; C. Tower : Phys. Rev. 35, 269 (1930).
2. R.C. Miller : Phys. Rev. 111, 736 (1958).
3. A.F. Devonshire : Phil- Mag. 40, 1040 (1949).
4. A.F. Devonshire : Phil. Mag. 42, 1065 (1951).
5. A.F. Devonshire : Adv. in Physics 3, 85 (1954).
6. S. Roberts : Phys. Rev. 75, 989 (1949).
7. W.J. Merz : Phys. Rev. 95, 690 (1954).
Journ. of Appl. Phys. 27, 938 (1956).
8. R.C. Miller : Phys. Rev. 111, 736 (1958).
R.C. Miller ; A. Savage : Phys. Rev. 112, 755 (1958).

9. W.J. Merz : Phys. Rev. 91, 513 (1953).
 10. W.J. Merz : Phys. Rev. 76, 1221 (1949).
 11. J.K. Hulm : Nature 160, 127 (1947).
 12. Zie lit. III.2.
 13. R. Hagedorn : Z. Physik 133, 394 (1952).
 14. R. Landauer ; D.R. Young ; M.E. Drougard
J. Appl. Physics 27, 752 (1956). (
 15. A.D. Franklin : Ferroelectricity of BaTiO_3 ; Progress in Dielectrics,
Vol. I (1959) blz. 171.
 16. P.H. Fang ; I.A. Stegun : J. Appl. Phys. 34, 284 (1963).
 17. H.H. Wieder : J. Appl. Phys. 28, 367 (1957).
 18. H.H. Wieder : J. Appl. Phys. 26, 1479 (1955).
- ✓