

UNTERSUCHUNGEN ÜBER SEIGNETTE-ELEKTRISCHE MISCHTITANATE

Von

M. DÉRI

Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

Die Entwicklung, die die Nachrichtentechnik im letzten Jahrzehnt genommen hat, führte zur Ausgestaltung einer neuen großen Gruppe keramischer Isolierstoffe, die zum Großteil auf dem Titandioxyd bzw. auf den verschiedenen Titanaten basieren.

Die elektrischen Eigenschaften der titandioxydhaltigen keramischen Isolierstoffe schwanken innerhalb weitester Grenzen. So vermag ihre Dielektrizitätskonstante Werte zwischen 14 und 14 000, deren Temperaturkoeffizient solche zwischen $+0,01$ und $-0,01$ $\text{cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ anzunehmen, während sich ihr Verlustfaktor im Größenbereich von $0,3 \cdot 10^{-4}$ und 10% bewegt.

Die Nachrichtentechnik müßte die Darstellung eines Kondensator-Dielektrikums anstreben, das bei tunlichst hoher Dielektrizitätskonstante eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit und einen kleinen Verlustfaktor aufweist.

Die vorliegende Studie bezweckt die Untersuchung der Frage, wie ein Isolierstoff mit derartigen Eigenschaften gefunden werden könnte.

Zusammenfassung der Literatur

Hinsichtlich ihres Verhaltens im elektrischen Feld lassen sich — in Analogie mit den magnetischen Stoffen — drei Gruppen von Isolierstoffen, u. zw. die dielektrischen, die parelektrischen sowie die ferro- oder seignette-elektrischen Stoffe unterscheiden [1].

Da die Moleküle *dielektrischer* Stoffe kein elektrisches Moment besitzen, tritt in ihnen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes eine temperaturunabhängige Verschiebungspolarisation auf [2].

Die Moleküle *parelektrischer* Stoffe hingegen sind Dipole, die sich unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes ausrichten. Zur Verschiebungspolarisation gesellt sich mithin zusätzlich noch eine Orientierungspolarisation [3], die temperaturabhängig ist, was auch daraus erhellt, daß sich die Ausrichtung mit zunehmender Wärmebewegung vermindert.

In dielektrischen und parelektrischen Stoffen bildet die Polarisierung eine lineare Funktion der elektrischen Feldintensität, mit der sie gleichgerichtet ist. Demgegenüber ist die Dielektrizitätskonstante von der Stärke des elektrischen Feldes unabhängig.

In seignette-elektrischen Stoffen besteht kein linearer Zusammenhang zwischen Polarisierung und äußerem Feld. Ihre permanenten Dipolmoleküle sind ähnlich den Elementarmagneten der Weißschen Bezirke in den Ferro-magnetika auch ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes in gewissem Umfang bereits gerichtet (spontane Polarisierung).

Die spontane Polarisierung erfolgt in einem bestimmten, für den betreffenden Stoff charakteristischen Temperaturbereich. Jene Temperatur, bei der der Stoff nach Abkühlung ferroelektrisch wird, nennt man — wieder in Analogie mit den magnetischen Stoffen — den Curiepunkt.

Die Orientierung der spontan polarisierten Bezirke wird von einer Umwandlung im Kristall begleitet, die eine Herabsetzung der Kristallsymmetrie zur Folge hat.

Da sich die Polarisationsachse in den spontan polarisierten Bezirken parallel zur seignette-elektrischen Achse oder normal auf diese auszurichten vermag, hat der Stoffaufbau unter dem Curiepunkt »domänenartigen« Charakter, wobei die Polarisationsrichtung innerhalb der einzelnen Domänen parallel, in nebeneinander liegenden Domänen hingegen aufeinander normal verläuft [5].

Die spontane Polarisierung als Phasenumwandlung zweiter Ordnung wird von einer thermischen Hysterese begleitet, wobei die meisten physikalischen Eigenschaften des Stoffes im Temperaturbereich der Umwandlung eine sprunghafte Veränderung erfahren, oder Anomalien auftreten. Derartige Veränderungen manifestieren sich im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme, in der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, in der Gestaltung des Elastizitätsmoduls der Kristalle, in den piezoelektrischen Eigenschaften und in ihrem elektrooptischen Verhalten.

Als seignette-elektrisch kennt man bisher vier Gruppen von Stoffen, u. zw. die Seignettesalz- [6], die Dihydrophosphat- [7], die Bariumtitanat- [8] und die Lithiumniobat-Gruppe [9].

Oberhalb des Curiepunktes ist die Kristallstruktur der Stoffe der Bariumtitanat-Gruppe kubisch, perowskitähnlich, um im Curiepunkt zur tetragonalen Symmetrie überzugehen.

Dank der hohen Kristallsymmetrie zeigt das polykristalline Bariumtitanat ähnlich den Einkristallen die für seignette-elektrische Stoffe kennzeichnenden Umwandlungen.

Der Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante seignette-elektrischer Stoffe wird in den oberhalb der Curietemperatur liegenden Bereichen im Sinne des verallgemeinerten Curie—Weiß-Gesetzes durch die Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

beschrieben [10], in der

ε_0 den Wert der Dielektrizitätskonstante bei Temperaturen von $T \gg \Theta$,

C die für den betreffenden Stoff kennzeichnende, sogenannte Curie-Konstante,

Θ eine stoffkennzeichnende Konstante bezeichnen. (C und Θ haben die Dimension von Wärmegraden.)

Erreicht die Temperatur den charakteristischen Wärmegrad Θ , d. h. wird

$$T = \Theta$$

(Curiepunkt), dann nimmt die Dielektrizitätskonstante der Curie—Weiß-Formel gemäß den Wert Unendlich an, und im seignette-elektrischen Stoff setzt die spontane Polarisation ein.

Ihr Zustandekommen geht also mit einem starken Ansteigen des Wertes der Dielektrizitätskonstante einher, der bei der Curietemperatur sein Maximum

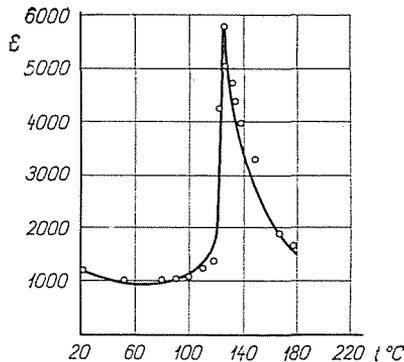


Abb. 1. Dielektrizitätskonstante des polykristallinen Bariumtitanats als Funktion der Temperatur

erreicht. Den Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante im polykristallinen keramischen Stoff BaTiO_3 veranschaulicht Abb. 1 [12].

Der Maximalwert der Dielektrizitätskonstante beträgt 6000, doch erscheint er als scharfe Spitze in einem außerordentlich engen Temperaturbereich, d. h. zwischen 120 und 130° C.

Unter solchen Umständen liegt der Gedanke nahe, daß sich eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante auch in der Praxis verwirklichen ließe, wenn die Kurve

$$\varepsilon = f(T)$$

in ihrem Maximum wesentlich flacher verlief und sich in Richtung der Zimmertemperatur verschöbe.

Die Höhe des Dielektrizitätskonstante des Bariumtitanats erkannte erstmalig VUL [13], der auch auf das ähnliche Verhalten anderer Metatitanate hinwies, sofern sie Perowskitstruktur haben. Ihren Höchstwert erreicht die Dielektrizitätskonstante von SrTiO_3 um etwa -200°C , diejenige des PbTiO_3 um etwa $+540^\circ \text{C}$. Beimengungen von Strontium- bzw. Bleititanat verschieben das Maximum der Dielektrizitätskonstante des Bariumtitanats in Richtung niedrigerer bzw. höherer Temperaturwerte [11].

Die Untersuchung polykristallinischer Mischtitanate der Erdalkalimetalle mit Bariumtitanat zeigt [12], daß sich feste Lösungen nur zwischen jenen Titanaten bilden, bei denen der Ionenradius des Erdalkalimetalls um 14 . . . 18% kleiner ist als der Radius des Ba^{2+} . Bei diesen tritt mit der Änderung des Molverhältnisses zwischen Bariumtitanat und Erdalkalimetalltitanat eine temperaturabhängige Verschiebung des Höchstwertes der Dielektrizitätskonstante ein.

Ist der Halbmesser des Erdalkalimetall-Ions kleiner als der angegebene Grenzwert (unterscheidet er sich also vom angeführten Vergleichshalbmesser um mehr als 14 . . . 18%), und ist die Fremdtitanatmenge bloß so groß, daß der aus der Zusammensetzung errechnete »durchschnittliche« Ionenhalbmesser um höchstens 22 . . . 24% kleiner ausfällt als der des Bariumions, dann behält der polykristallinische Stoff sowohl seine Seignette-Elektrizität als auch seine Curietemperatur bei, wogegen der Maximalwert der Dielektrizitätskonstante mit der Menge des Fremdtitanates absinkt. [12]

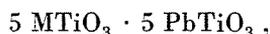
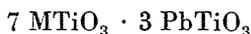
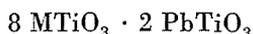
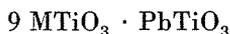
Beträgt dagegen der Unterschied zwischen dem aus der Zusammensetzung errechneten durchschnittlichen Ionenradius und dem des Bariumions mehr als 24%, dann hört das seignette-elektrische Verhalten des Stoffes auf.

Das Titanat des zweiwertigen Bleis verhält sich in dieser Hinsicht wie die Titanate der Erdalkalimetalle, d. h. dem BaTiO_3 beigemischt, verschiebt es den Curiepunkt in Richtung der höheren Temperaturwerte und flacht das Maximum der Kurve $\varepsilon = f(T)$ ab.

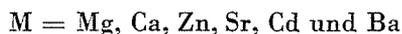
Da der Curiepunkt des PbTiO_3 bei 540°C liegt [15], befindet es sich bei Temperaturen unterhalb dieses Wertes im Zustand der spontanen Polarisation. Andererseits hält sich die temperaturbedingte Änderung der Dielektrizitätskonstante im Bereich der Zimmertemperaturen noch in engen Grenzen. Man wird sich deshalb zweckmäßig die Frage stellen, wie sich die dielektrischen Eigenschaften von Zweistoffsystemen gestalten, die aus Titanaten von Erdalkalimetallen und aus Bleititanat bestehen.

Experimenteller Teil

Die Zusammensetzung der untersuchten keramischen Systeme kann durch folgende Formeln beschrieben werden:



worin M ein Element der Gruppe II des periodischen Systems bedeutet. Die Untersuchung erstreckte sich auf die durch die Elemente



gebildeten Systeme. An den so zusammengestellten, auf keramischem Wege verarbeiteten polykristallinen Dielektrika wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

a) der Wert der Dielektrizitätskonstante, u. zw. je nach Bedarf im Temperaturbereich zwischen -100 und $+540^\circ \text{C}$,

b) die Änderung der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit vom statischen elektrischen Feld, u. zw. je nach Beschaffenheit des Stoffes bei Temperaturen von $-20, 0, +40, +60, +80, +100, +120, +140, +160, +200$ und $+240^\circ \text{C}$,

c) der Wert des dielektrischen Verlustfaktors im Temperaturbereich zwischen -100 und $+540^\circ \text{C}$ je nach der Zusammensetzung.

Probekörper

Die Bestandteile wurden nach stöchiometrischen Mengen in Gestalt von Oxyden und Karbonaten zugemessen, wobei als Ausgangsstoffe TiO_2 , PbO , MgCO_3 , CaCO_3 , ZnO , SrCO_3 , CdO , Fe_2O_3 , CuCO_3 und BaCO_3 in chemisch reiner Beschaffenheit verwendet wurden.

Die Rohstoffe wurden 48 . . . 72 Stunden lang in einer Porzellan-Kugelmühle naß vermahlen, wobei sich das Mahlgut, das Mahlwasser und die Mahlkugeln gegenseitig gewichtsmäßig wie 1 : 1 : 1 verhielten. Die Vermahlung wurde so lange fortgesetzt, bis die vermahlene Masse einen Sieb mit 94,5

Maschen/cm restlos passierte (Maschenweite des Siebes 0,066 mm, Drahtstärke 0,0406 mm).

Nach Trocknung des vermahlenden Materials wurde das feine, noch 6% Feuchtigkeit enthaltende Pulver zu 2...3 mm dicken Scheiben von 12 mm Durchmesser trocken gepreßt.

Die so geformten Scheiben wurden sodann in einem mit Silitstäben versehenen Ofen in Sauerstoffatmosphäre gesintert. Die Sinterungstemperatur schwankte je nach der stofflichen Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen. Tabelle I enthält die chemischen Formeln sowie die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten, die Sinterungstemperatur und schließlich die Dauer der Temperaturbehandlung. Die gesinterten Scheiben hatten einen dichten Scherben und eine glänzende Oberfläche. Die Belegungen wurden durch Aufstreichen einer Silberoxydsuspension und durch Erhitzung bei 400...500° C aufgebrannt.

Meßvorgang und Meßergebnisse

Die Dielektrizitätskonstanten und die dielektrischen Verlustfaktoren wurden auf einer Frequenz von 1 MHz mit Hilfe einer von den Ungarischen Philips-Werken gelieferten Meßbrücke nach dem Substitutionsverfahren ermittelt.

In den Abb. 2...7 ist die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur aufgetragen. Je eine Abbildung enthält die Kurven der Dielektrizitätskonstanten der demselben M zugehörigen Zusammensetzungen. Die Kennlinien jener Dielektrika, die kein Bleititanat enthalten, sind das Ergebnis früherer Messungen [12].

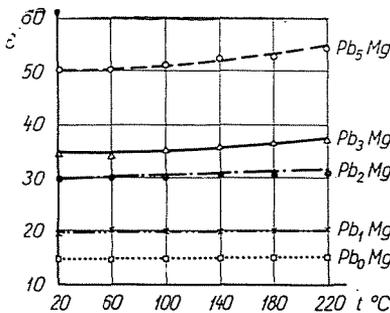


Abb. 2. Dielektrizitätskonstante der zum System $\text{MgTiO}_3\text{—PbTiO}_3$ gehörigen Dielektrika in Abhängigkeit von der Temperatur

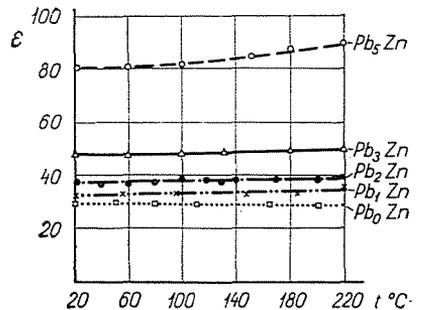


Abb. 3. Dielektrizitätskonstante der zum System $\text{ZnTiO}_3\text{—PbTiO}_3$ gehörigen Dielektrika in Abhängigkeit von der Temperatur

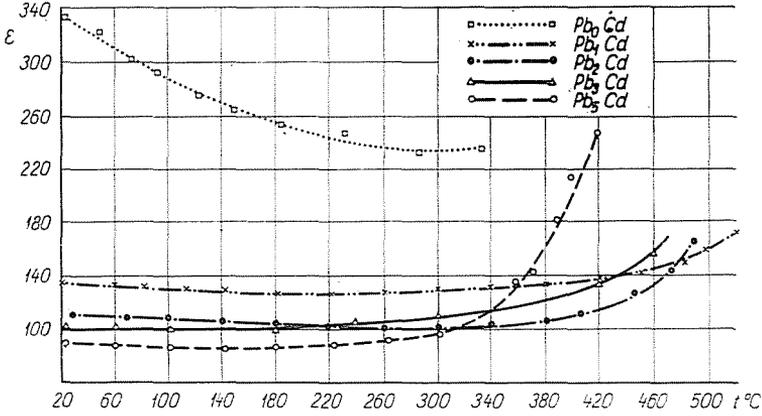


Abb. 4. Dielektrizitätskonstante der zum System $\text{CdTiO}_3\text{—PbTiO}_3$ gehörigen Dielektrika in Abhängigkeit von der Temperatur

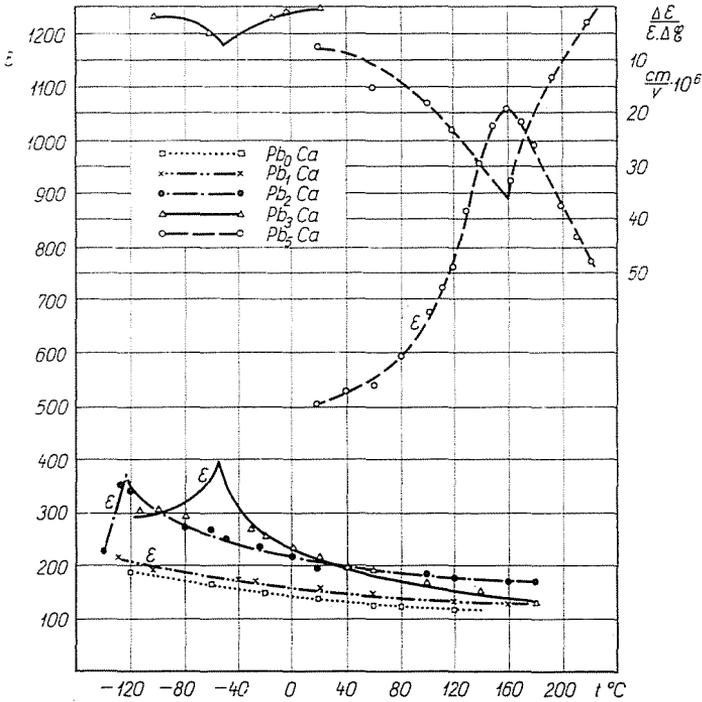


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der zum System $\text{CaTiO}_3\text{—PbTiO}_3$ gehörigen Dielektrika sowie ihrer relativen Veränderung im statischen elektrischen Feld

Tabelle I

Molare und gewichtsprozentige Zusammensetzung,
Sinterungstemperaturen und Sinterungsdauer

| Bezeichnung | Chem. Formel | | Gewichtsprozente (auf Oxyd bezogen) | | | Sinterungs- Temperatur C° | Sinterungs- dauer, Min. |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|--|------------------|--------|---------------------------------|-------------------------------|
| | MTiO ₂ M | PbTiO ₂ Mg | MO | TiO ₂ | PbO | | |
| Pb ₀ Mg | 10 | 0 | 33,3 | 66,7 | — | 1420 | 20 |
| Pb ₁ Mg | 9 | 1 | 26,1 | 57,5 | 16,4 | 1160 | — |
| Pb ₂ Mg | 8 | 2 | 20,5 | 50,6 | 28,9 | 1200 | — |
| Pb ₃ Mg | 7 | 3 | 17,4 | 43,9 | 38,7 | 1200 | — |
| Pb ₅ Mg | 5 | 5 | 9,7 | 37,5 | 52,8 | 1180 | — |
| | M | = | Ca | | | | |
| Pb ₀ Ca | 10 | 0 | 41,0 | 59,0 | — | 1480 | 60 |
| Pb ₁ Ca | 9 | 1 | 32,9 | 52,1 | 15 | 1340 | — |
| Pb ₂ Ca | 8 | 2 | 26,4 | 46,9 | 26,7 | 1220 | — |
| Pb ₃ Ca | 7 | 3 | 21,2 | 42,4 | 36,4 | 1180 | — |
| Pb ₅ Ca | 5 | 5 | 14,2 | 40 | 56,9 | 1180 | — |
| | M | = | Zn | | | | |
| Pb ₀ Zn | 10 | 0 | 50,0 | 50,0 | — | 1340 | 15 |
| Pb ₁ Zn | 9 | 1 | 41,5 | 45,6 | 12,9 | 1100 | — |
| Pb ₂ Zn | 8 | 2 | 34,2 | 43 | 23,8 | 1050 | — |
| Pb ₃ Zn | 7 | 3 | 28 | 39 | 33 | 1035 | — |
| Pb ₅ Zn | 5 | 5 | 20,5 | 40 | 56,9 | 1060 | — |
| | M | = | Sr | | | | |
| Pb ₀ Sr | 10 | 0 | 56,5 | 43,5 | — | 1400 | 60 |
| Pb ₁ Sr | 9 | 1 | 57,2 | 33,3 | 9,5 | 1415 | — |
| Pb ₂ Sr | 8 | 2 | 48,2 | 33,1 | 18,5 g | 1360 | — |
| Pb ₃ Sr | 7 | 3 | 40,9 | 32,3 | 26,8 | 1320 | 15 |
| Pb ₅ Sr | 5 | 5 | 27,8 | 29,8 | 42,4 | 1260 | — |
| | M | = | Cd | | | | |
| Pb ₀ Cd | 10 | 0 | 61,5 | 38,5 | — | 1200 | 30 |
| Pb ₁ Cd | 9 | 1 | 57,2 | 33,3 | 9,5 | 1080 | — |
| Pb ₂ Cd | 8 | 2 | 48,2 | 33,1 | 18,5 | 1040 | — |
| Pb ₃ Cd | 7 | 3 | 40,9 | 32,3 | 26,8 | 1060 | — |
| Pb ₅ Cd | 5 | 5 | 27,8 | 29,8 | 42,4 | 1020 | — |
| | M | = | Ba | | | | |
| Pb ₀ Ba | 10 | 0 | 65,5 | 34,5 | — | 1400 | 60 |
| Pb ₁ Ba | 9 | 1 | 65,4 | 26,3 | 8,3 | 1300 | — |
| Pb ₃ Ba | 8 | 2 | 55,7 | 25,8 | 18,5 | 1260 | 30 |
| Pb ₃ Ba | 7 | 3 | 48,6 | 31,3 | 20,1 | 1290 | 15 |
| Pb ₅ Ba | 5 | 5 | 33,9 | 27,3 | 38,8 | 1200 | — |

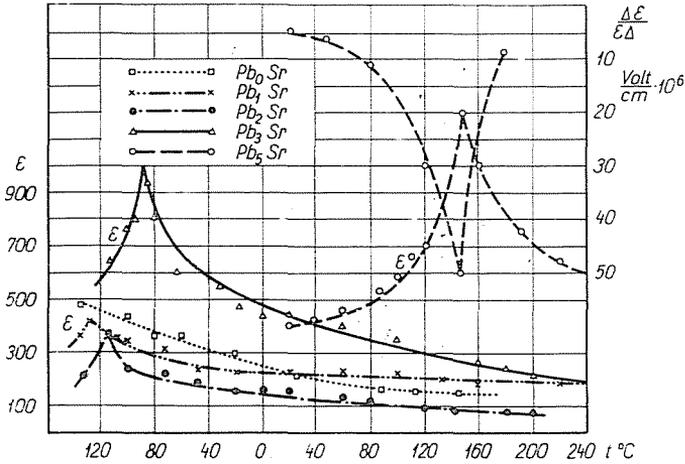


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der zum System SrTiO₃—PbTiO₃ gehörigen Dielektrika sowie ihrer relativen Veränderung im statischen elektrischen Feld

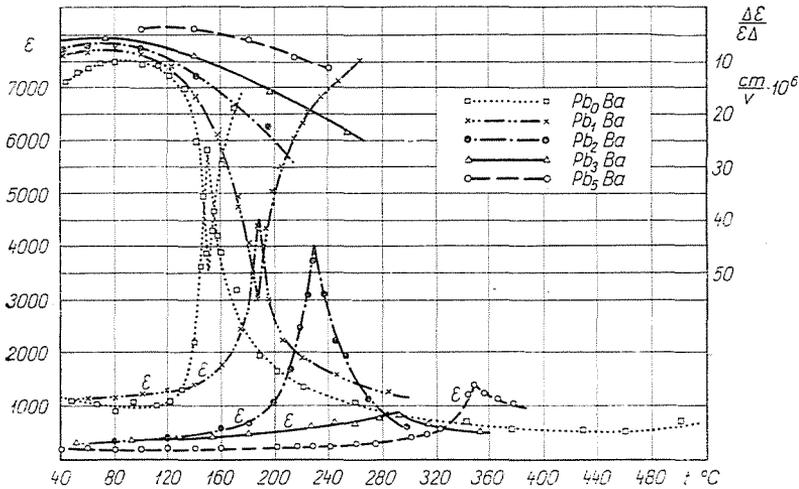


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der zum System BaTiO₃—PbTiO₃ gehörigen Dielektrika sowie ihrer relativen Veränderung im statischen elektrischen Feld

Die Abbildungen 5, 6 und 7 veranschaulichen auch den Einfluß des statischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante und dessen Temperaturabhängigkeit. Dieser Einfluß ist durch den Wert der relativen Änderung bei 20° C angegeben. Die Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II
Elektrische Eigenschaften der Systeme $\text{MTiO}_3\text{—PbTiO}_3$

| Bezeichnung | ϵ_{20} bei 1 MHz | ϵ_{max} bei 1 MHz | $(\text{tg } \delta)_{20}$ bei 1 MHz 10^4 | TK_ϵ 20—100 C° $\text{Cm/Cm} \cdot \text{C}^\circ$ 10^6 | T_C C° | $\left \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon \cdot \Delta E} \right _{20}$ $\text{cm/v}_1 \text{c}^2$ |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---|--|-------------|---|
| Pb ₀ Mg | 14 | — | 10 | + 20 | — | 0 |
| Pb ₁ Mg | 33 | — | 10 | + 50 | — | 0 |
| Pb ₂ Mg | 30 | — | 150 | + 200 | — | 0 |
| Pb ₃ Mg | 35 | — | 250 | + 360 | — | 0 |
| Pb ₅ Mg | 50 | — | 400 | + 770 | — | 0 |
| Pb ₀ Ca | 140 | — | 16 | —1800 | — | 0 |
| Pb ₁ Ca | 160 | — | 15 | —1550 | — | 0 |
| Pb ₂ Ca | 200 | 350 | 20 | — 900 | —125 | 0 |
| Pb ₃ Ca | 210 | 400 | 25 | —2400 | — 55 | 2,1 |
| Pb ₅ Ca | 510 | 1 050 | 100 | +4100 | 160 | 7,7 |
| Pb ₀ Zn | 30 | — | 10 | — 400 | — | 0 |
| Pb ₁ Zn | 20 | — | 100 | — 300 | — | 0 |
| Pb ₂ Zn | 37 | — | 150 | + 130 | — | 0 |
| Pb ₃ Zn | 48 | — | 250 | + 140 | — | 0 |
| Pb ₅ Zn | 80 | — | 370 | + 440 | — | 0 |
| Pb ₀ Sr | 260 | 14 000 | 15 | —2800 | —200** | 0 |
| Pb ₁ Sr | 248 | 380 | 130 | — 600 | —130 | 0 |
| Pb ₂ Sr | 146 | 360 | 150 | —3600 | —120 | 4,3 |
| Pb ₃ Sr | 450 | 830 | 100 | —3000 | — 90 | 4,4 |
| Pb ₅ Sr | 400 | 1 200 | 80 | +3400 | 160 | 4,6 |
| Pb ₀ Cd | 320 | — | 50 | —1800 | — | 0 |
| Pb ₁ Cd | 115 | — | 200 | — 440 | — | 0 |
| Pb ₂ Cd | 111 | 160 | 250 | — 340 | 490 | 0 |
| Pb ₃ Cd | 90 | 150 | 300 | — 280 | 470 | 0 |
| Pb ₅ Cd | 110 | 280 | 300 | — 340 | 470 | 0 |
| Pb ₀ Ba | 1100 | 5 800 | 25 | 0* | 127 | 12,5 |
| Pb ₁ Ba | 1100 | 4 500 | 80 | +1130 | 140 | 7,4 |
| Pb ₂ Ba | 380 | 4 000 | 140 | +1650 | 200 | 7,1 |
| Pb ₃ Ba | 310 | 700 | 250 | +1650 | 265 | 4,3 |
| Pb ₅ Ba | 165 | 1 100 | 100 | +1720 | 322 | 0 |

* Der Wert ist nicht eindeutig, die Dielektrizitätskonstante durchläuft zwischen 20 und 100° C ein flaches Minimum.

** Der Literatur entnommene Angabe.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften findet sich gleichfalls in Tabelle II. Es handelt sich hierbei um folgende Werte bzw. Größen

1. Wert der Dielektrizitätskonstante bei 20° C: ϵ_{20}
2. Wert der Dielektrizitätskonstante beim Curiepunkt: ϵ_{\max}
3. Wert des dielektrischen Verlustfaktors bei 20° C und 1 MHz: $(\text{tg } \delta)_{20}$
4. Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante zwischen 20 und 100° C in $\text{cm/cm} \cdot ^\circ \text{C}$ (vorausgesetzt, daß er eindeutig definierbar ist): TK_ϵ
5. Curietemperatur in ° C: T_C
6. Änderung der Dielektrizitätskonstante unter dem Einfluß eines statischen Feldes in cm/V bei 20° C im Absolutwert: $\left| \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon \Delta \mathcal{E}} \right|_{20}$

Auswertung der Meßergebnisse

Bekanntlich bilden Titanate mit seignette-elektrischen Eigenschaften ein perowskitartiges Kristallgitter mit einer Elementarzelle, wie sie in Abb. 8 dar-

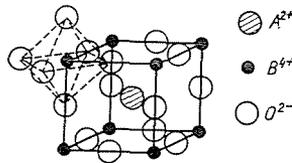


Abb. 8. Elementarzelle des Perowskits

gestellt ist. Die Gruppe läßt sich durch die allgemeine Formel ABO_3 kennzeichnen, derzufolge die A-Kationen die Koordinationszahl 12, die B-Kationen hingegen die Koordinationszahl 6 mit dem Sauerstoff haben. Nach Goldschmidt [16] bildet die geometrische Voraussetzung für das Zustandekommen des Raumgitters die Bedingung, daß zwischen den Ionenradien der Zusammenhang

$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)$$

vorhanden sei, in welchem t den Toleranzfaktor bezeichnet, während

$$0,85 < t < 1,05$$

und

$$0,41 < \frac{r_B}{r_O} < 0,73$$

sowie

$$\frac{r_A}{r_O} > 0,73.$$

Unter den Titanaten kennt die Literatur bisher als seignette-elektrisch das Sr-, das Ba-, das Cd- und das Pb-Titanat [15].

Als seignette-elektrisch erwiesen sich unter den von uns untersuchten, zum Zweistoffsystem $\text{MTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ gehörigen Dielektrika sämtliche Verbindungen, die Ca, Sr und Ba als M enthielten, u. zw. unabhängig von ihrer molaren Zusammensetzung. Bei diesen Verbindungen erreicht die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum, während sich ihr Wert im statischen Feld verändert (Abb. 5, 6, 7).

Bei dem aus $\text{PbTiO}_3 - 9 \text{ CaTiO}_3$ zusammengesetzten Dielektrikum konnte der Curiepunkt wegen seiner sehr niedrigen Lage (unter -130°C) nicht ermittelt werden. Aus dem gleichen Grunde wurden auch die Tabellendaten für das ausschließlich aus SrTiO_3 bestehende Kondensatormaterial der Literatur entnommen [14, 17].

Die größte Änderung erfährt die Dielektrizitätskonstante im statischen elektrischen Feld bei der Curietemperatur. Bei Temperaturen unter dem Curiepunkt sinkt sie langsamer, bei Temperaturen über dem Curiepunkt hingegen verhältnismäßig rasch ab, wie sich dies am Verlauf der Kurven in den Abb. 5, 6 und 7 gut verfolgen läßt. Als besonders anschaulich erweist es sich hierbei, daß die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Temperaturverlauf der Änderungen im statischen Feld in ein und demselben Diagramm aufgetragen sind.

Unmöglich war es, das Maximum der Funktion

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon \Delta \mathcal{E}} = f(T)$$

in jenen Fällen zu ermitteln, in denen der Curiepunkt bei zu niedrigen oder zu hohen Temperaturwerten liegt.

Die Änderung der Dielektrizitätskonstante im statischen elektrischen Feld trägt nicht immer den gleichen Charakter. In mehreren Fällen erhöht sie sich unterhalb des Curiepunktes mit zunehmender Stärke des statischen Feldes (z. B. bei $5 \text{ CaTiO}_3 - 5 \text{ PbTiO}_3$), wobei die Änderung einer Maximumkurve folgt. Demgegenüber geht in den Bereichen über dem Curiepunkt jede Zunahme der statischen Feldintensität mit einem Absinken der Dielektrizitätskonstante einher. Ebenso sinkt ihr Wert mit zunehmender Feldstärke in den Systemen $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$.

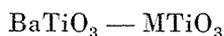
Für die Änderung $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon \Delta \mathcal{E}}$ erhält man mithin bei Zimmertemperatur wohl nicht bloß deshalb den Wert Null, weil der Stoff nicht seignette-elektrisch ist, sondern auch deshalb, weil der Temperaturbereich des Zustandekommens der spontanen Polarisation weitab von 20°C liegt.

Die Gestaltung des dielektrischen Verlustfaktors hängt weitgehend von der Seignette-Elektrizität des Dielektrikums ab. Mit steigender Temperatur

nimmt er höhere Werte an, so daß sich Anomalien erst bei Eintritt der spontanen Polarisation ergeben. Ihr Zustandekommen wird auch durch das Maximum der Funktion $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ angezeigt.

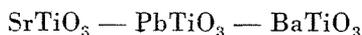
Die Meßergebnisse gestatten die Feststellung, daß sich die M-Ionen im Falle von Ca, Sr und Ba in das Gitter von PbTiO_3 in jedem Verhältnis einzubauen vermögen und mit diesem feste Verbindungen bilden können. Einen Beweis hierfür bildet die Beibehaltung der Seignette-Elektrizität im PbTiO_3 und die temperaturbedingte Verschiebung des Curiepunktes in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

Um dies besser veranschaulichen zu können, haben wir die Ergebnisse für die Zweistoffsysteme



in den Abbildungen 9...14 aufgetragen. Die Diagramme enthalten außer unseren eigenen Meßergebnissen auch sämtliche in der Literatur auffindbaren Angaben. Einen nach den Unterlagen von SMOLENSKI [15] extrapolierten Wert stellt das Maximum der Dielektrizitätskonstante des PbTiO_3 dar, da dessen Curiepunkt um $460 \dots 520^\circ \text{C}$ liegt, bei einer Temperatur also, bei der die Messung der Dielektrizitätskonstante auf Schwierigkeiten stößt, weil das Material zu einem Halbleiter wird. Auf den Diagramm sind die bei 20°C und bei der Curietemperatur ermittelten Werte der Dielektrizitätskonstante sowie die Werte des Curiepunktes in $^\circ \text{K}$ und die Werte des dielektrischen Verlustfaktors bei 20°C in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung aufgetragen.

Für das System



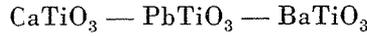
ist überdies der bei 20°C gemessene Wert der relativen Änderung der Dielektrizitätskonstante im statischen Feld angegeben.

Aus Abb. 9 und 10, u. zw. besonders aus der linearen Veränderlichkeit der Curietemperatur in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung, geht hervor, daß die Komponenten der Zweistoffsysteme



miteinander in jeder Zusammensetzung seignette-elektrische feste Lösungen geben.

Gegenteilig hierzu verhalten sich die Zweistoffsysteme, die aus dem Dreistoffsystem



gebildet werden können. Hierbei vermögen die Komponenten der Systeme

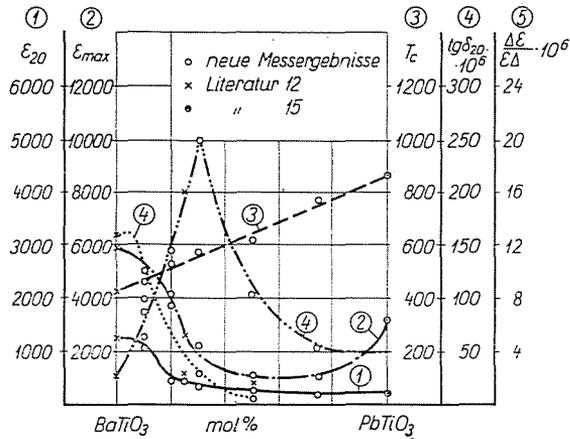


Abb. 9. Verhalten des Zweistoffsystems $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung

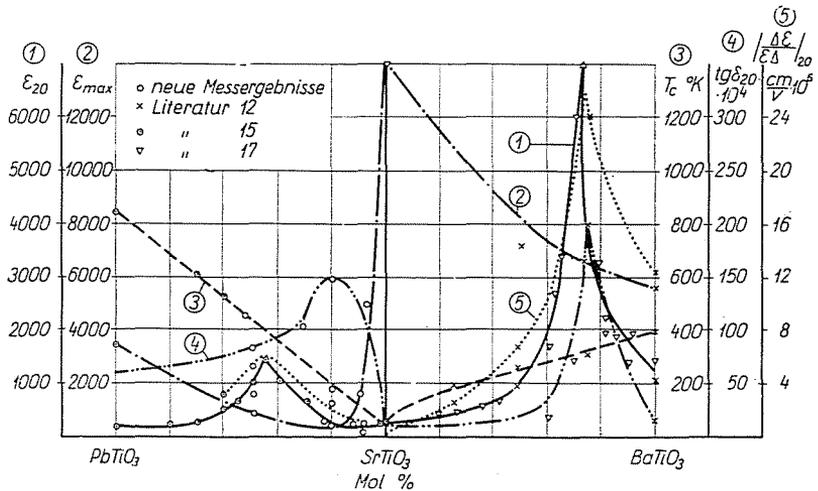


Abb. 10. Verhalten der Zweistoffsysteme $\text{PbTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ bzw. $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung

miteinander in jedem Verhältnis feste Lösungen einzugehen, während die Systeme des



hierzu nicht fähig sind. Dies erhellt sehr anschaulich aus Abb. 11, aus der hervorgeht, daß der CaTiO_3 -Gehalt die Lage des Curiepunktes beim BaTiO_3 nicht verändert, daß vielmehr seine Anwesenheit bloß den Höchstwert der Dielektri-

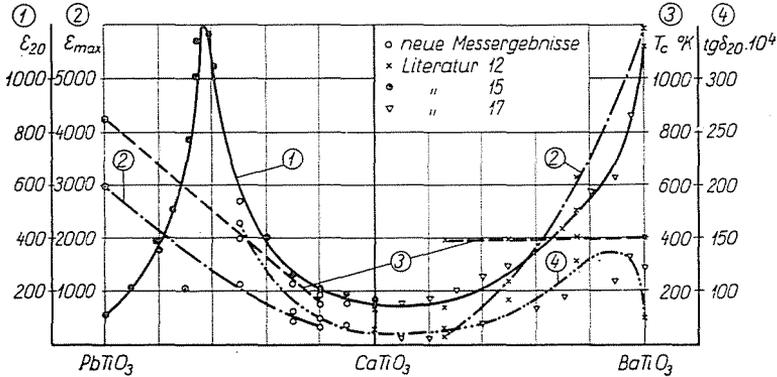


Abb. 11. Verhalten der Zweistoffsysteme $\text{PbTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ bzw. $\text{CaTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung

zitätskonstante herabsetzt, ohne den seignette-elektrischen Charakter der Dielektrika zu beeinträchtigen, daß also das CaTiO_3 das Bariumtitanat gewissermaßen bloß »verdünnt«.

Die gleiche Erscheinung kann man bei den Zweistoffsystemen



beobachten. Auf Grund dieses Diagramms in Abb. 4 ließe sich erwarten, daß

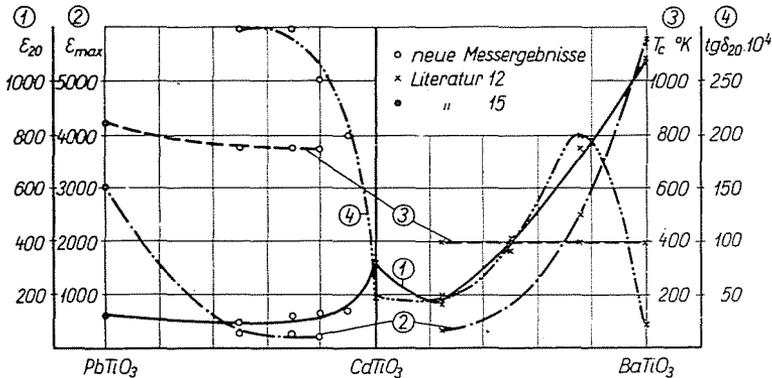


Abb. 12. Verhalten der Zweistoffsysteme $\text{PbTiO}_3 - \text{CdTiO}_3$ bzw. $\text{CdTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung

das Dielektrikum der Zusammensetzung $8 \text{ CdTiO}_3 - 2 \text{ PbTiO}_3$ und die Dielektrika mit noch größerem Bleititanatgehalt seignette-elektrisch seien. Ihr Curiepunkt liegt um $460 \dots 500^\circ \text{ C}$, d. h. gleichfalls in jenem Bereich, in dem sich die Ermittlung ihrer Dielektrizitätskonstante ebenso schwierig gestaltet wie bei den bereits erwähnten Bleititanaten, weil das Material auch hier halbleitend zu werden beginnt. Der Höchstwert der Dielektrizitätskonstante sowie die Lage des Curiepunktes in Tabelle II und in Abb. 12 stellen deshalb die an

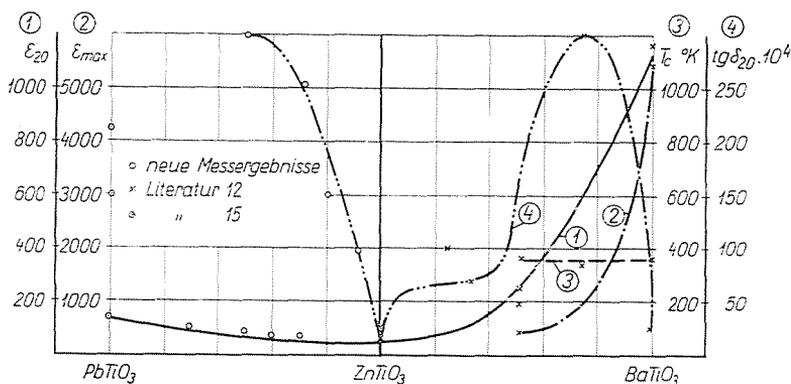


Abb. 13. Verhalten der Zweistoffsysteme $\text{PbTiO}_3 - \text{ZnTiO}_3$ bzw. $\text{ZnTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung

Hand des Diagramms der Abb. 4 extrapolierten Werte dar. Die Zunahme der Leitfähigkeit bildet den Grund dafür, daß die Dielektrizitätskonstante des aus $\text{PbTiO}_3 - 9 \text{ CdTiO}_3$ bestehenden Kondensatormaterials oberhalb 500° C gleichfalls einem scheinbaren Maximum zustrebt.

Beim Kadmiumtitanat ist es also der kleinere Ionenhalbmesser des Kadmiums, der seinen Einbau in das Gitter des Bleititanats verhindert, d. h. seine Anwesenheit »verdünnt« bloß dieses, wie dies auch beim Kalziumtitanat-Bariumtitanat der Fall ist.

Ebensowenig bilden die Komponenten des Systems $\text{CdTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ feste Lösungen, was aus Abb. 12 klar hervorgeht. Die Zunahme des Gehaltes an CdTiO_3 verändert die Lage des Curiepunktes nicht, setzt aber den Höchstwert der Dielektrizitätskonstante herab.

Diese Feststellungen gestatten die Schlußfolgerung, daß reine CdTiO_3 im Gegensatz zu den Hinweisen in der Fachliteratur nicht seignette-elektrisch ist [15]. Desgleichen weisen die Kondensatormaterialien der Systeme



in der untersuchten Zusammensetzung kein seignette-elektrisches Verhalten auf (Abb. 13 und 14). In diesen häufen sich nämlich die »verdünnenden« Titanate so sehr an, daß der errechnete »durchschnittliche« Ionenradius zum Zustandekommen der Perowskitstruktur nicht mehr genügt, so daß ihr seignette-elektrisches Verhalten aufhört.

Für jede der untersuchten Zusammensetzungen wurde der Durchschnittswert des Ionenhalbmessers rechnerisch ermittelt, wobei wir uns auf die in der

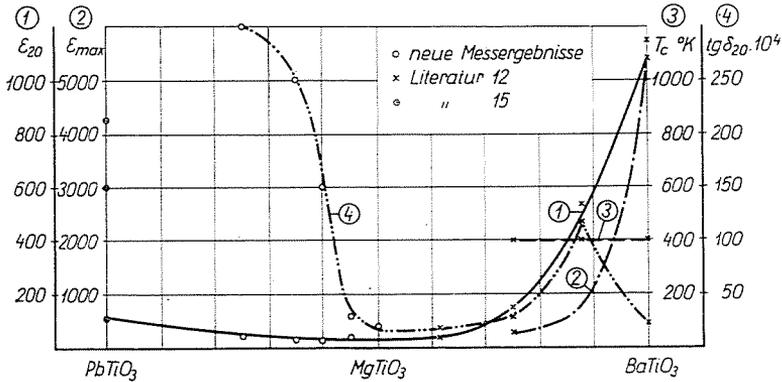


Abb. 14. Verhalten der Zweistoffsysteme PbTiO₃-MgTiO₃ bzw. MgTiO₃-BaTiO₃ in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung

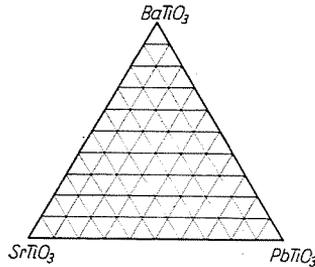


Abb. 15. Die molare Zusammensetzung des Dreistoffsystems BaTiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃

Literatur angegebenen Werte stützten [18]. Die errechneten Werte sind in Tabelle III zusammengefaßt, die auch die errechneten durchschnittlichen Ionenhalbmesserwerte für die in den Abb. 9 . . . 14 angeführten Systeme MTiO₃ — BaTiO₃ enthält.

Das seignette-elektrische Verhalten des Dielektrikums zeigt ein + -Zeichen an.

Wie aus Tabelle III ersichtlich, hört das seignette-elektrische Verhalten bei jenen Ionenhalbmesserwerten auf, die unter einem Durchschnitt von 1,03 Å

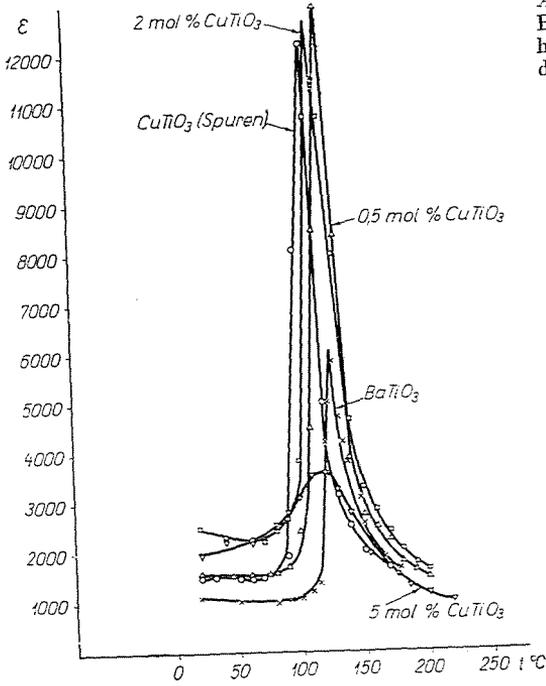


Abb. 16. Die Einwirkung von CuTiO_3 -Beimengungen auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des BaTiO_3

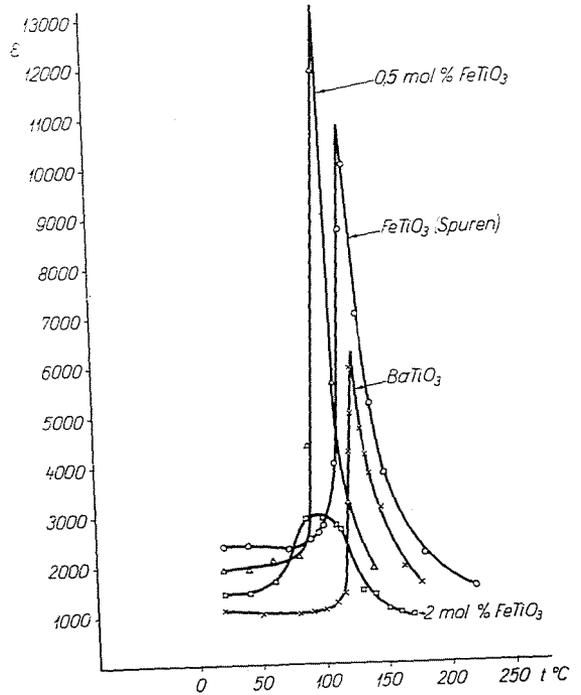


Abb. 17. Die Einwirkung von FeTiO_3 -Beimengungen auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des BaTiO_3

Abb. 18. Die Einwirkung von CuTiO_3 -Beimengungen auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Ba—Sr—Pb-Mischtitanate

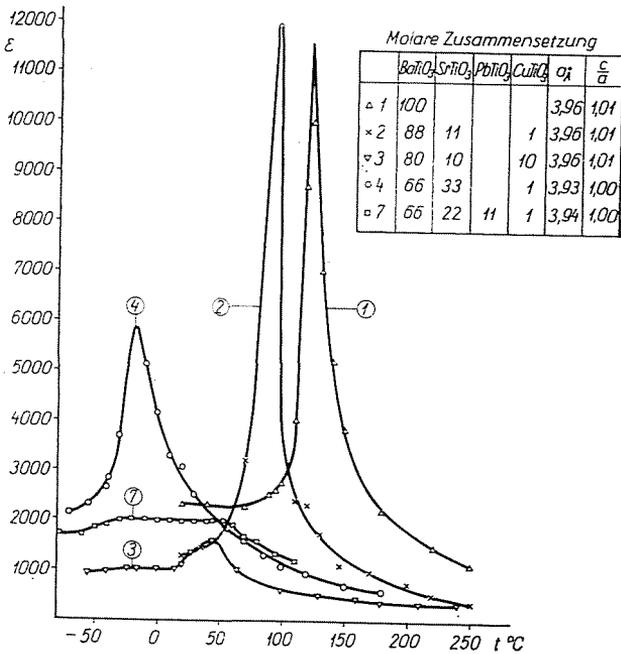
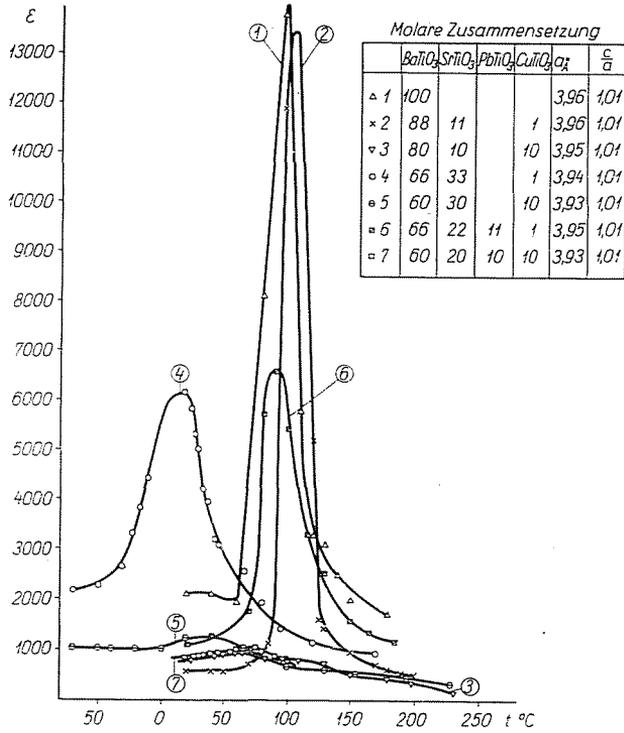


Abb. 19. Die Einwirkung von FeTiO_3 -Beimengungen auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Ba—Sr—Pb-Mischtitanate

Tabelle III

Durchschnittliche Ionenradien der A-Kationen
in den Systemen $\text{MTiO}_3\text{—PbTiO}_3$ bzw. $\text{MTiO}_3\text{—BaTiO}_3$

| Stöchiometrische Zusammensetzung | Durchschnittlicher Ionenradius Å | Seig-nette elektrisches Verhalten | Stöchiometrische Zusammensetzung | Durchschnittlicher Ionenradius Å | Seig-nette elektrisches Verhalten |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| MgTiO_3 | 0,67 | — | SrTiO_3 | 1,16 | + |
| 9 MgTiO_3 — PbTiO_3 | 0,73 | — | 9 SrTiO_3 — PbTiO_3 | 1,17 | + |
| 8 MgTiO_3 — 2 PbTiO_3 | 0,79 | — | 8 SrTiO_3 — 2 PbTiO_3 | 1,18 | + |
| 7 MgTiO_3 — 3 PbTiO_3 | 0,85 | — | 7 SrTiO_3 — 3 PbTiO_3 | 1,20 | + |
| 5 MgTiO_3 — 5 PbTiO_3 | 0,97 | — | 5 SrTiO_3 — 5 PbTiO_3 | 1,22 | + |
| 7,5 MgTiO_3 — 2,5 BaTiO_3 | 0,85 | — | 7,5 SrTiO_3 — 2,5 BaTiO_3 | 1,22 | + |
| 5 MgTiO_3 — 5 BaTiO_3 | 1,03 | + | 5 SrTiO_3 — 5 BaTiO_3 | 1,28 | + |
| 2,5 MgTiO_3 — 7,5 BaTiO_3 | 1,21 | + | 2,5 SrTiO_3 — 7,5 BaTiO_3 | 1,33 | + |
| CaTiO_3 | 1,02 | — | CdTiO_3 | 0,97 | — |
| 9 CaTiO_3 — PbTiO_3 | 1,05 | + | 9 CdTiO_3 — PbTiO_3 | 1,00 | — |
| 8 CaTiO_3 — 2 PbTiO_3 | 1,07 | + | 8 CdTiO_3 — 2 PbTiO_3 | 1,03 | + |
| 7 CaTiO_3 — 3 PbTiO_3 | 1,10 | + | 7 CdTiO_3 — 3 PbTiO_3 | 1,06 | + |
| 5 CaTiO_3 — 5 PbTiO_3 | 1,15 | + | 5 CdTiO_3 — 5 PbTiO_3 | 1,13 | + |
| 7,5 CaTiO_3 — 2,5 BaTiO_3 | 1,11 | + | 7,5 CdTiO_3 — 2,5 BaTiO_3 | 1,07 | + |
| 5 CaTiO_3 — 5 BaTiO_3 | 1,21 | + | 5 CdTiO_3 — 5 BaTiO_3 | 1,18 | + |
| 2,5 CaTiO_3 — 7,5 BaTiO_3 | 1,30 | + | 2,5 CdTiO_3 — 7,5 BaTiO_3 | 1,28 | + |
| ZnTiO_3 | 0,76 | — | BaTiO_3 | 1,39 | + |
| 9 ZnTiO_3 — PbTiO_3 | 0,81 | — | 9 BaTiO_3 — PbTiO_3 | 1,38 | + |
| 8 ZnTiO_3 — 2 PbTiO_3 | 0,86 | — | 8 BaTiO_3 — 2 PbTiO_3 | 1,37 | + |
| 7 ZnTiO_3 — 3 PbTiO_3 | 0,92 | — | 7,5 BaTiO_3 — 2,5 PbTiO_3 | 1,36 | + |
| 5 ZnTiO_3 — 5 PbTiO_3 | 1,02 | — | 7 BaTiO_3 — 3 PbTiO_3 | 1,36 | + |
| 7,5 ZnTiO_3 — 2,5 BaTiO_3 | 0,92 | — | 2,5 BaTiO_3 — 7,5 PbTiO_3 | 1,31 | + |
| 5 ZnTiO_3 — 5 BaTiO_3 | 1,08 | + | | | |
| 2,5 ZnTiO_3 — 7,5 BaTiO_3 | 1,23 | + | PbTiO_3 | 1,28 | + |

liegen, was für den Toleranzfaktor der Goldschmidtschen Bedingungsgleichung für das Zustandekommen der Perowskitstruktur einen Wert von

$$t = 0,843$$

bedeutet. Aus dem Grenzwert von $t = 0,85$ ergibt sich hingegen der Ionenradius für die A-Kationen zu 1,05 Å.

Aus den bisherigen Meßergebnissen folgt, daß die Barium-Blei-Strontium-Mischtitanatsysteme miteinander feste Lösungen bilden und in jeder Zusammensetzung seignette-elektrisches Verhalten aufweisen. Zweckmäßig wäre es, in diesen Systemen durch bewußten Einbau von Verunreinigungen das Maximum der Dielektrizitätskonstante zu verbreitern bzw. den Temperaturbereich der Kristallumwandlung auszuweiten.

Die molare Zusammensetzung der untersuchten Mischungen ist in Abb. 15 dargestellt.

Als Verunreinigungen wurden zweiwertige Kupfer- und Eisenionen in das Raumgitter der Mischtitanate eingebaut.

Die Wirkung der Beimengung von Kupfer- bzw. Eisentitanat zu reinem Bariumtitanat veranschaulichen die Abbildungen 16 und 17.

Der Einfluß von Kupfer- bzw. Eisentitanatbeimengungen auf die Mischtitanate des Dreistoffsystems $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ist aus den Abbildungen 18 und 19 ersichtlich.

Die gewünschte Wirkung gelang es, in den Systemen 66 BaTiO_3 , 22 SrTiO_3 , 11 PbTiO_3 und 1 FeTiO_3 anzunähern, da bei diesen der Wert der Dielektrizitätskonstante in einem rund 80°C umfassenden Temperaturbereich konstant bleibt und den recht hohen Wert von 2050 erreicht, während der dielektrische Verlustfaktor den Wert von $60 \cdot 10^{-4}$ nicht übersteigt.

Röntgenographische Untersuchungen an den Mischtitanaten lassen erkennen, daß sie im Curiepunkt bzw. oberhalb desselben tatsächlich zum kubischen Kristallsystem gehören, während ihr Raumgitter bei Temperaturen unterhalb des Curiepunktes leicht tetragonal wird. Die Abmessungen der Elementarzellen und das Achsenverhältnis werden nicht so sehr durch die Verunreinigungen, als vielmehr durch die Zusammensetzung des Mischtitanates des ursprünglichen Dreistoffsystems beeinflusst. Die Abmessungen der Elementarzellen und das Achsenverhältnis sind auf den Abb. 18 und 19 angegeben.

Die Ergebnisse der Experimente können noch nicht als endgültig angesehen werden, da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

Die Versuchsarbeiten wurden am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Budapester Technischen Universität durchgeführt, ein Teil der Experimente oblag jedoch Frau Otto Strausz vom Zentral-Forschungsinstitut der Baustoffindustrie. Für ihre wertvolle Hilfe danke ich ihr auch an dieser Stelle.

Zusammenfassung

Unter den seignette-elektrischen Krystalltypen zeichnen sich die Krystalle mit Perowskit-Struktur durch hohe Krystallsymmetrie aus. Die hohe Symmetrie hat zur Folge, daß hier auch das polykrystalline Material seignette-elektrische Eigenschaften zeigt.

Im Curiegebiet strebt die Dielektrizitätskonstante annähernd hyperbolisch gegen sehr hohe Werte, erreicht bei einer bestimmten Temperatur (Curie-Temperatur) einen Maximalwert.

Das Temperaturintervall in welchem die Dielektrizitätskonstante extrem hohe Werte aufweist erstreckt sich aber nur auf Temperaturgebiet von $10-20$ Grad.

Es wäre von großer Bedeutung die Erzeugung eines Isolierstoffes, bei welchem sich die Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur einer flachen Maximalkurve entsprechend ändert, d. h. die extrem hohen Werte in einem größeren Temperaturgebiet auftreten.

Theoretisch ist anzunehmen, daß ein solches Material dadurch herstellbar ist, daß man in den Krystall mit Perowskit-Struktur Verunreinigungen, bzw. Komponente einbaut, welche auf die Krystallumwandlung hemmend wirken.

Die Annahme wird durch das Verhalten von Mischtitananen bestätigt. Die untersuchten Mischtitanate gehören zu dem Dreistoffsystem Barium-Blei-Erdalkalimetalltitananen. Die gewünschte, die Krystallumwandlung hemmende Wirkung wurde in System von Barium-Strontium-Bleitanaten mit Eisen- bzw. Kupfertitanat-Beimengungen studiert.

Literatur

1. SKANAWI, G. I.: Physik der Dielektrika (Fizika dielektrikow), Verlag d. Ung. Akademie d. Wissenschaften, Budapest 1953
2. ERDEY-GRÚZ, T., SCHAY, G.: Theoretische Physiko-Chemie I, Tankönyvkiadó, Budapest 1952
3. JOOS, G.: Lehrbuch d. theoret. Physik, Leipzig 1950.
4. BAUMGARTNER-JONA, F., KÖNIG, W.: Erg. d. exakt. Naturwissenschaften, **23**, 235 (1950)
- 5a BLATTNER, H., KANZIG, W., MERZ, W.: Helv. Phys. Acta, **22**, 35 (1949)
- 5b RSCHANOW Schurn. ekso. teoret. Fiziki, **19**, 335 (1949)
6. NOWOSCHILTSCHEW, N. S.: Schurn. teh. Fiziki, **20**, 809 (1950)
7. MATTHIAS, B. T., MERZ, W., SCHERRER, P.: Helv. Phys. Acta **20**, 273 1947
8. SMOLENSKI, KARAMITSCHEW, M. A., ROSGATSCHEW, K. I.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **79**, 53 (1951)
9. MATTHIAS, B. T., REMEIK, J. P.: Phys. Rev. **76**, 1886 (1949)
10. GRÄNICKER, H.: Helv. Phys. Acta, tom. XXII 395 (1949)
11. HIPPEL, AV., BRECKENRIDGE, R. G., CHESLEY, F. G., TISZA, L.: Ind. eng. Chem. **38**, 1097 (1946)
12. DÉRI, M.: Acta Techn. Hung., **5**, 207 (1952)
13. VUL, G. M.: Nature **156**, 480 (1945)
14. RUSHMANN, D. F., STRIVENS, M. A.: Trans. Faraday Soc. London **42**, A. 231 (1946)
15. SMOLENSKI, G. A.: Schurn. teh. Fiziki, **20**, 157 (1950)
16. GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochem. Vortr. Elem., VII, VIII (1927)
17. BUNTING, E. N., SHELTON, G. R., CREAMER, A. S.: J. of Research. **38**, 337 (1947)
18. ERDEY-GRÚZ, T., SCHAY, G.: Elméleti fizikai kémia I. 178 1952

M. DÉRI, Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn