Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 46 (1973)
Heft: 3

Artikel: EPR von Fe^3+ in SrTiO3 unter einachsigem <100> Druck
Autor: Waldkirch, Th. von / Müller, K.A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114488

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Helvetica Physica Acta
Vol. 46, 1973.

Birkhäuser Verlag Basel

EPR von Fe^{3+} in $SrTiO_3$ unter einachsigem ⟨100⟩ Druck

von **Th. von Waldkirch** und **K. A. Müller**

IBM Forschungslaboratorium, 8803 Rüschlikon

(23. II. 73)

Abstract. The effect of uniaxial ⟨100⟩ stress on the EPR fine-structure lines of Fe^{3+} ions in $SrTiO_3$ has been investigated at 300 K, 78 K and 4.2 K. A linear shift of the lines up to stresses of 15 kg/mm² is observed for all three temperatures investigated. This, together with a negligible line broadening, proves that the stress was uniform and homogeneous throughout the sample. The spin-lattice strain coefficients G_{11} determined are 7.26, 7.21 and 7.66 ± 0.2 cm⁻¹, respectively. From the experimental uncertainty to observe an eventual knee in the line splitting, an upper limit for a possible, stress-induced spontaneous ferroelectric bulk-polarization P_s of about 0.5 μC/cm² at 15 kg/mm² and 4.2 K is deduced. This limit exceeds $P_s = 0.29$ μC/cm² derived recently from dielectric measurements under these conditions. Non-linear dielectric effects are discussed.

1. Einleitung

Seit Jahren bildet die Frage nach einer ferroelektrischen Phase in $SrTiO_3$ bei tiefen Temperaturen Gegenstand von Untersuchungen. Die Extrapolation der Dielektrizitätskonstanten (DK) aus der kubischen Phase des $SrTiO_3$ sowie von Daten des ferroelektrischen Mischkristall-Systems Sr_x—$Ba_{1-x}TiO_3$ auf reines $SrTiO_3$ lässt für diese Substanz eine Curie-Temperatur von etwa 40 K erwarten [1]. Detaillierte dielektrische Messungen [2] unterhalb von T_c zeigten jedoch statt dessen eine bis 1,5 K monoton zu Werten von 25 000 ansteigende DK die bei tiefen Temperaturen stark feldabhängig wird. Diese Ergebnisse schliessen einen spontanen ferroelektrischen Phasenübergang aus, trotz der beobachteten Hysteresiserscheinungen unterhalb von etwa 50 K [2, 3], die jedoch *keine* Polarisationssättigung aufweisen und möglicherweise auf Oberflächenladungen zurückzuführen sind [2]. Auch EPR [4] – und Raman [5] – Messungen lieferten keine Anhaltspunkte für eine solche Phasenumwandlung. Da jedoch die Frequenz der ferroelektrischen Anregung, entsprechend der hohen DK, bei Heliumtemperatur sehr klein wird [5], schien es theoretisch [6] möglich, dass äusserlicher, einachsiger ⟨100⟩ – oder ⟨110⟩ – Druck zu Ferroelektrizität führen könnte. In neuerer Zeit berichteten Burke und Pressley [7] über dielektrische Messungen an $SrTiO_3$ unter mechanischer ⟨100⟩ – und ⟨110⟩ – Spannung σ bei 4,2 K, die für $\sigma \gtrsim$ 8 kp/mm² resp. 50 kp/mm² hysteresisähnliche Schleifen des erwähnten Typs zeigten. Ausserdem wies ihre DK bei einem ⟨100⟩ – Druck von $\sigma_c = 10{,}1$ kp/mm² ein Maximum auf, aus dem auf das Auftreten einer druckinduzierten ferroelektrischen Phase oberhalb von σ_c geschlossen wurde. Um über die Natur dieser allfälligen ferroelektrischen Phasenumwandlung weiter Einblick zu erhalten, wurde die Abhängigkeit der EPR Feinstrukturaufspaltung von Fe^{3+}-Ionen von einachsigem ⟨100⟩ – Druck bei 300 K,

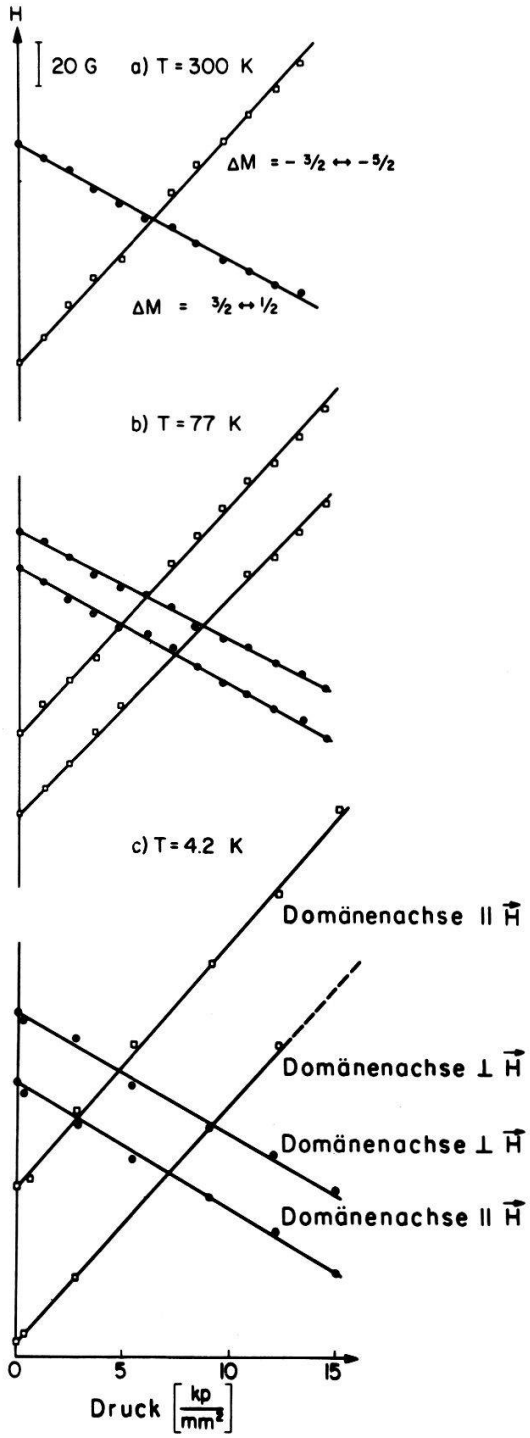

Abbildung 1
Verschiebungen der Hochfeld-Feinstrukturlinien von Fe^{3+} in $SrTiO_3$ in Abhängigkeit von einachsigem ⟨100⟩ Druck. $\vec{H}$ liegt senkrecht zum Druck und parallel zu einer Kristallachse. a) bei 300 K, b) bei 78 K, c) bei 4,2 K.

78 K und 4,2 K gemessen. Sie zeigt bei den drei Temperaturen ein qualitativ gleichartiges, lineares Verhalten mit nur geringfügigen quantitativen Differenzen (Abbildung 1). Im besonderen zeigt sich bei Heliumtemperatur innerhalb der Messgenauigkeit bei $\sigma_c = 10{,}1$ kp/mm² kein Knick, keine Krümmung und keine zusätzliche Aufspaltung infolge einer allfälligen ferroelektrischen Phasenumwandlung.

2. Experimentelle Resultate

Die Experimente wurden auf einem Einseitenband-Superheterodyn-Spektrometer im K-Band ausgeführt. Die Messanordnung in der Kavität ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Proben waren zylindrisch mit einem Durchmesser zwischen 1,24 und 1,55 mm und einer Länge von 4 mm. Die Zylinderachse war parallel zu einer ⟨100⟩ Kristallachse. Die Kristalle wurden von National Lead Co. mit der Verneuil Methode hergestellt, wobei das Pulver mit 0,03% Fe_2O_3 dotiert war. Nach dem Schleifen wurden die Kristalle mehrere Stunden lang bei 1550°C getempert und dann langsam mit etwa 40 Grad pro Stunde abgekühlt. Durch diese Behandlung wurden innere Spannungen

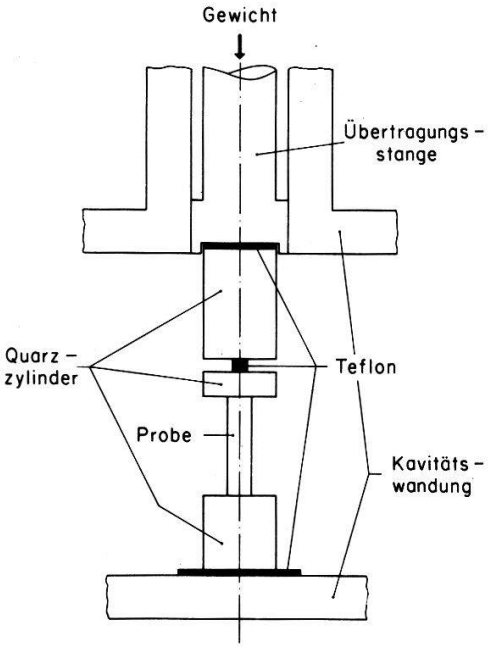

Abbildung 2
Experimentelle Anordnung innerhalb der Kavität.

der Proben ausgeglichen. Die Feinstrukturlinien wurden damit schmal und intensiv: die Breite der $3/2 \leftrightarrow 1/2$ Linie betrug etwa 10*G* bei 78 K. Durch die gewählte Druckanordnung (Abbildung 2) wurde eine gute Homogenität der Druckverteilung im Kristall erreicht. Da das Resonanzmagnetfeld der Feinstrukturlinien linear vom angelegten Druck abhängt (Abbildung 1), verbreitern Druckinhomogenitäten die Resonanzlinien. Mit der gewählten Messanordnung lag die relative Linienverbreiterung pro Druckeinheit unter 0.6%.

Fe^{3+}-Ionen ($3d^5$, $^6S_{5/2}$) werden in $SrTiO_3$ substitutionell für Ti^{4+}-Ionen eingebaut, wo sie von einem Sauerstoffoktaeder umgeben sind [8]. In der tetragonalen Phase für $T < T_c \simeq 105$ K verdrehen sich diese Oktaeder gegenläufig um eine der drei ⟨100⟩ – Achsen [9, 10] und werden geringfügig in die Länge gezogen [11]. Die Drehachse wird als Domänenachse bezeichnet. Der Spinhamiltonoperator der Fe^{3+}-Ionen lautet in der tetragonalen Phase

$$\mathscr{H} = g\beta\vec{H}\vec{S} + \tfrac{1}{6}a[S_{x'}^4 + S_{y'}^4 + S_z^4 - \tfrac{1}{5}S(S+1)(3S^2+3S-1)] + D[S_z^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)]. \tag{1}$$

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

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

$$\mathscr{H}_{\text{Druck}} = \vec{S}\tilde{D}\vec{S} + \text{Glieder höherer Ordnung.} \tag{2}$$

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

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

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

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

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

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

die $\Delta M = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ Linien doppelt so stark wie die $\Delta M = 3/2 \leftrightarrow 1/2$ Resonanzen verschoben werden, bedeutet, dass sich der Wert von a durch den Druck nicht ändert. Dies wurde auch in MgO gefunden [13]. Die Abbildungen 1b und 1c beziehen sich auf 78 bezw. 4,2 K. Bei diesen Temperaturen sind die Resonanzlinien der beiden verschiedenen Domänen ohne Druck um $3D(\Delta M = 3/2 \leftrightarrow 1/2)$ und $6D(\Delta M = -5/2 \leftrightarrow -3/2)$ voneinander getrennt. Dieser Abstand nimmt bei grösserem Druck geringfügig zu. Dies bedeutet, dass, im Gegensatz zum kubischen Fall, hier $C_{13} \neq -1/2C_{11}$ ist. In Tabelle 1 sind die experimentellen Werte von C_{11} für $SrTiO_3$ und MgO sowie von $|C_{11} + 2C_{13}|$ für $SrTiO_3$ zusammengestellt. Die kleine Differenz zwischen $-1/2C_{11}$ und C_{13} entspricht der schwachen Tetragonalität des $SrTiO_3$ von $c/a \simeq 1{,}0004$ [11].

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

Tabelle 1

Spin-Gitter-Kopplungskonstanten für $SrTiO_3:Fe^{3+}$ und $MgO:Fe^{3+}$ Die Einheiten sind für die Druckkoeffizienten $[C]$ 10^{-12} cm/dyn und für die Verzerrungskoeffizienten $[G]$ cm^{-1}

Substanz	Temperatur	C_{11}	G_{11}	$\|C_{11} + 2C_{13}\|$	Ref.
$SrTiO_3$	300 K	3,38 ± 0,1	7,26 ± 0,2	0	Vorliegende Arbeit
	78 K	3,37 ± 0,1	7,21 ± 0,2	0,12 ± 0.06	Vorliegende Arbeit
	4,2 K	3,58 ± 0,15	7,66 ± 0,3	0,06 ± 0,10	Vorliegende Arbeit
MgO	300 K	3,1 ± 0,4	6,65 ± 0,85		[14]
	78 K	2,6 ± 0,1	5,5 ± 0,2		[13]

tieferen Temperaturen den Eindomänen-Ultraschallmessungen von Fossheim und Berre [16] entnommen. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Substanzen ist recht gut, wenn auch die Werte für $SrTiO_3$ durchwegs etwas höher liegen.

3. Diskussion

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

$$\mathscr{H}_{fe} = D'(\sigma)[S_\zeta^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)] + E'(\sigma)[S_\xi^2 - S_\eta^2]. \tag{5}$$

Die ζ-Achse liegt hierbei parallel zur Richtung der ferroelektrischen Ionenverschiebung, die im vorliegenden Fall senkrecht zum Druck und zur Domänenachse zu erwarten ist [6, 7]. Falls $\vec{\sigma}$ parallel zu [100] und $\vec{H}$ senkrecht zu $\vec{\sigma}$ und parallel zu einer Kristallachse liegt, wie in Abbildung 1, sollten somit oberhalb von σ_c zusätzliche Verschiebungen um $-2D'$ und $(D' + 3E')$ für die Domäne mit c-Achse parallel resp. senkrecht zu $\vec{H}$ beobachtet werden (für die $\Delta M = 3/2 \leftrightarrow 1/2$ Linie). Figur 1c zeigt jedoch, dass bis zu 15 kp/mm² innerhalb der Messgenauigkeit keine solche zusätzliche Verschiebung oder allenfalls Aufspaltung zu sehen ist. Auch die Winkelabhängigkeit der Spektren zeigt oberhalb von σ_c keine besonderen Merkmale wie etwa zusätzliche Verbreiterung,

Aufspaltung oder Verschiebung (Abbildung 3). Dies bedeutet, dass eine eventuelle spontane Polarisation sehr klein sein muss. Eine obere Grenze lässt sich aus dem experimentellen Fehler des Resonanzmagnetfeldes bestimmen. Bei Heliumtemperatur und 15 kp/mm² sind die $3/2 \leftrightarrow 1/2$ Linien auf $\pm 2G$ bestimmt, eine allfällige Aenderung δH ihres Abstandes durch eine ferroelektrische Polarisation liegt also innerhalb von $4G$.

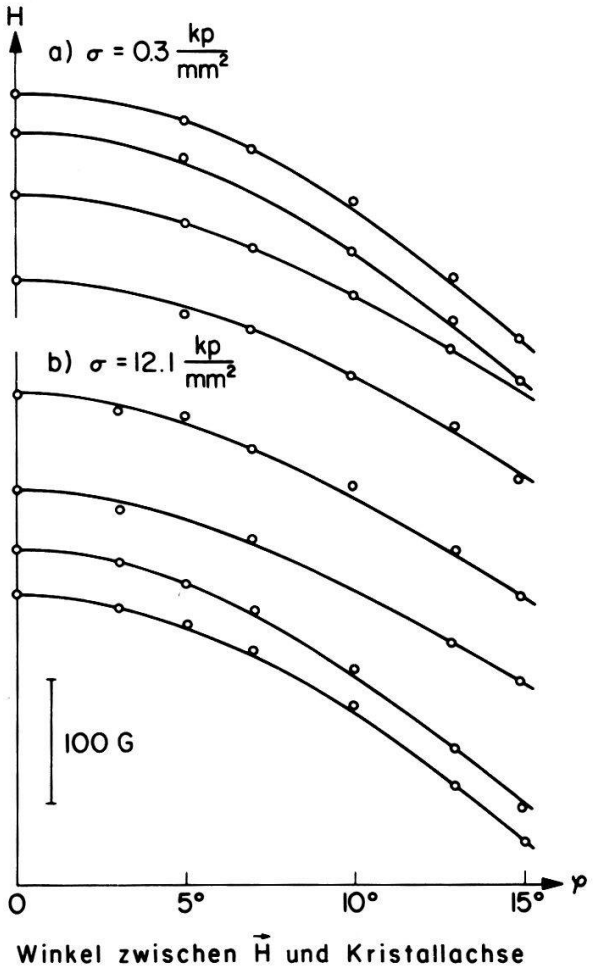

Abbildung 3
Winkelabhängigkeit der Hochfeld-Feinstrukturlinien von Fe^{3+} bei 4,2 K für $\vec{H}$ in der Umgebung der Kristallachse und senkrecht zum Druck $\vec{\sigma}$. a) $\sigma = 0{,}3$ kp/mm², b) $\sigma = 12{,}1$ kp/mm².

Unoki und Sakudo [17] haben den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Feinstruktur des Fe^{3+}-Ions in $SrTiO_3$ gemessen. Bei 48 K und 40 kV/cm ergab sich $\Delta B_2^0 = 85G$, was einer Verschiebung ΔH der $3/2 \leftrightarrow 1/2$ Linie von 510 resp. $-255G$ entspricht, wenn das Magnetfeld parallel resp. senkrecht zum elektrischen Feld steht [18]. Aus der Arbeit von Itschner [2] folgt für diese experimentellen Bedingungen eine Polarisation P von etwa 7 μC/cm². Da die Linienverschiebung ungefähr proportional zu P^2 verläuft [17], berechnet sich die obere Grenze der eventuellen spontanen Polarisation P_s (15 kp/mm²)

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

Dieser Wert liegt etwas über demjenigen von P_s (15 kp/mm²) $= 0{,}29$ μC/cm², den Burke und Pressley [7] (BP) aus den Hysteresismessungen bei 15 kp/mm² ableiteten,

so dass eine Bestätigung oder Widerlegung ihrer Behauptung einer ferroelektrischen Phasenumwandlung bei 10,1 kp/mm² nicht möglich ist. Die Spontanpolarisation von 0,29 μC/cm² wird noch verkleinert, wenn die $P(E)$-Kurven von BP im Lichte der hohen dielektrischen Nichtlinearität von $SrTiO_3$ betrachtet werden. Wie Itschner [2] gezeigt hat, ist die Beziehung zwischen dem elektrischen Feld E und der Polarisation P in $SrTiO_3$ gegeben durch

$$E = \chi P + \xi P^3, \tag{7}$$

mit χ = reziproke, gemessene DK beim Feld $E = 0$ und $\xi = 0{,}632 \cdot 10^{10}$ Vm⁵ C⁻³, wenn E entlang [100] gerichtet ist. Der positive Wert von ξ bedeutet, dass die $P(E)$-Kurven auch ohne Sättigung deutlich von der Geraden zu niedrigeren P-Werten abweichen. Da die $P(E)$-Kurven von BP als Funktion von σ qualitativ denjenigen von Itschner bezüglich $1/T$ gleichen, können sie mit Hilfe einer ähnlichen phänomenologischen, nichtlinearen Gibbs-Funktion analysiert werden, wie sie in [2] verwendet wurde. Sie enthält zusätzlich elektrostriktive Terme und lautet bei konstanter Temperatur

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

Für die $P(E)$-Beziehung folgt

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

Bei den $P_s(\sigma)$-Werten von BP fällt auf, dass sie auch unterhalb von $\sigma_c = 10{,}1$ kp/mm² nicht verschwinden, sondern mit $\sigma \to 0$ nur langsam auslaufen. Dies muss, falls $SrTiO_3$ bei σ_c eine ferroelektrische Phasenumwandlung zweiter Ordnung aufweist, allein eine Folge der dielektrischen Nichtlinearität (9) sein. Analog zu [2] lässt sich aus (9) eine scheinbare 'Spontanpolarisation' berechnen,

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

Man kann versuchen, aus dieser Beziehung mit den Daten von BP bei $\sigma \leqslant \sigma_c$ einen Wert für ξ abzuleiten. Leider liegen jedoch zu wenige Messwerte vor, als dass ξ mit genügender Genauigkeit bestimmbar wäre. Eine Abschätzung bei $\sigma = 8{,}5$ kp/mm² ergibt einen gut 2,5 mal grösseren Wert also der von Itschner ohne äusseren Druck bestimmte, liegt also in derselben Grössenordnung. Möglicherweise nimmt die Nichtlinearität – wie mit abnehmender Temperatur [2] – mit wachsendem Druck etwas zu. Es ist allerdings zu beachten, dass Polarisationsmessungen keine sehr zuverlässigen Werte für ξ liefern: Bei den Polarisationsdaten von Itschner variierte ξ bis zu einem Faktor 5. Genauer lässt sich ξ erst aus der Abhängigkeit der DK-Minimumtemperatur vom angelegten elektrischen Feld [2, 19] oder vom hydrostatischen Druck [19] angeben. Die letztere Methode ergab $\xi = 0{,}74 \cdot 10^{10}$ Vm⁵ C⁻³. Für die Bestimmung von $P_s(\sigma)$ aus den $P(E)$-Kurven oberhalb von σ_c muss diese grosse Nichtlinearität der DK in Betracht gezogen werden. Sie stelt einen nicht verschwindenden Anteil der S-förmigen Krümmung dar und reduziert somit die eventuelle, wahre Spontanpolarisation, die damit noch weiter unter dem aufgeführten Werte liegt. Geht man beispielsweise von der erwähnten Abschätzung von $\xi \simeq 1{,}7 \cdot 10^{10}$ Vm⁵ C⁻³ aus den Polarisations-

daten von BP bei $\sigma = 8{,}5$ kp/mm$^2 < \sigma_c$ aus und legt eine entsprechend gekrümmte Tangentiale an $P(E)$ bei E_{max}, so verschiebt sich der Schnittpunkt met der Ordinatenachse zu kleineren Werten und vermindert damit P_s immerhin um rund 40 bis 50%. Das entsprechende Vorgehen mit Itschners $\xi = 0{,}632 \cdot 10^{10}$ Vm^5 C^{-3} ergibt eine wesentlich kleinere Korrektur von nur etwa 10%; allerdings vermag dieser Wert für ξ, wie erwähnt, auch der Krümmung der $P(E)$-Kurven *unterhalb* von σ_c nicht zu genügen. In Anbetracht der sehr kleinen eventuellen Spontanpolarisation erscheint es deshalb fraglich, ob $SrTiO_3$ bei $\sigma_c = 10{,}1$ kp/mm^2 als Ganzes eine ferroelektrische Phasenumwandlung aufweist. Eine antiferroelektrische Phase sollte nicht ausser Betracht gelassen werden. Dass der ganze Kristall wirklich dem vollen angelegten Druck ausgesetzt war, geht aus der linearen Druckabhängigkeit der Fe^{3+}-Feinstrukturlinien hervor (Abbildung 1), die gut mit derjenigen in MgO übereinstimmt (Tabelle 1). Es wäre denkbar, die allfällige kleine Gesamt-Spontanpolarisation sowie die schmalen Hysteresiserscheinungen in den $P(E)$-Kurven von BP auf lokal begrenzte ferro – oder ferrielektrische Gebiete mit grösserem P_s zurückzuführen, die mit zunehmendem Druck wachsen. Dies wäre auch in qualitativer Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dass mit steigendem σ die Intensität der EPR Fe^{3+}-Feinstrukturlinien systematisch abnimmt, was eine Messung der Druckabhängigkeit oberhalb von 15 kp/mm^2 verunmöglichte. Diese Abnahme ist *nicht* durch eine Verbreiterung der Linien bedingt. Dagegen kann sie dadurch verursacht werden, dass sich mehr und mehr Resonanzzentren in solchen Teilgebieten einer andern strukturellen Phase befinden und somit eine lokale Umgebung besitzen, die ihr Resonanzmagnetfeld stark verschiebt oder ausschmiert. Damit reduziert sich die Zahl der übrigen Zentren und somit die Linienintensität. Vor kurzem gelang es Höchli [20] mit Ultraschall-Messungen die Existenz einer noch näher zu charakterisierenden Oberflächenphase bei Heliumtemperatur nachzuweisen. Sie stellt gegebenenfalls eine Erklärungsmöglichkeit für die hier beschriebenen Beobachtungen dar. Die Intensitätsabnahme der EPR-Linien könnte in diesem Fall, mindestens teilweise, auch durch eine Abschirmungswirkung der Oberfläche gegenüber dem Eindringen der Hochfrequenzenergie in den Kristall bedingt sein.

Anmerkung bei der Korrektur

Neuerdings wurde die Druckabhängigkeit der Erzeugung von zweiten harmonischen Lichtfrequenzen in $SrTiO_3$ bei 2 K oberhalb von $\sigma_c^{[100]} \simeq 10$ kp/mm^2 beobachtet [21] und einer neuen ferroelektrischen Phase zugeschrieben werden. Die Richtung der möglichen Spontanpolarisation für [100]-Druck ergab sich entlang [011] und entspricht somit nicht der in [6] und [7] vorausgesagten Symmetrie. Da aus Intensitätsgründen die Winkelabhängigkeit der EPR-Spektren (Abbildung 3) nur in der Umgebung der Kristallachse und nur bis etwa 12 kp/mm^2 möglich war, können bezüglich dieser Polarisationssymmetrie entlang [011] mit den hier dargestellten Messungen keine genauen Aussagen gemacht werden. Die beschriebenen Resultate [21] könnten auf eine Oberflächenphase zurückzuführen sein.

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

LITERATUR

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