Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 15 (1942)

Heft: V

Artikel: Dielektrische Messungen an KH2PO4 und KH2AsO4 bei tiefen Temperaturen

Autor: Busch, G. / Ganz, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111318

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: 09.12.2025

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

Dielektrische Messungen an KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 bei tiefen Temperaturen[1])

von **G. Busch** und **E. Ganz.**

(18. VI. 1942.)

Zusammenfassung. Es wird über Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der dielektrischen Verluste an KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 bis in das Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes berichtet. Die Curie-Temperaturen ergeben sich für die beiden Substanzen zu 123,5 bzw. 96,5 °K. Für das mit Hysteresis behaftete Dielektrikum wird ein in erster Näherung gültiges Ersatzschema besprochen und die dadurch definierte wirksame Dielektrizitätskonstante und der Verlustwinkel mittels einer Wechselstrom-Brücke gemessen. Die Dielektrizitätskonstante fällt für KH_2PO_4 zwischen 70 und 50 °K, für KH_2AsO_4 zwischen 75 und 60 °K auf niedrige Werte ab. Im selben Temperaturgebiet tritt das Maximum der dielektrischen Verluste auf, das 3 Joule/cm³ beträgt.

In zwei früheren Arbeiten[2]) wurde über die dielektrischen Eigenschaften des primären Kaliumphosphats und des isomorphen Arsenats berichtet, die sich aus Untersuchungen zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt der flüssigen Luft ergaben. Die Dielektrizitätskonstante ε_c beider Substanzen steigt in der Nähe der Temperatur der flüssigen Luft rasch auf abnorm hohe Werte; bei weiterer Abkühlung fällt sie jedoch wieder auf einen Betrag in der Grössenordnung 10, wie eine vorläufige Messung im Wasserstoffgebiet zeigte. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die früheren Messungen der Dielektrizitätskonstanten und die Untersuchung der dielektrischen Hysteresis im Gebiet der mit flüssigem Wasserstoff erreichbaren Temperaturen fortzusetzen.

Da der untere Curiepunkt der beiden Substanzen zwischen den Temperaturbereichen liegt, die sich mit Bädern von flüssiger Luft und von flüssigem Wasserstoff erzeugen lassen, wurde ein Gas-Kryostat konstruiert, welcher in genügender Menge tiefgekühltes Wasserstoffgas lieferte, um die in den Kristallen durch das elektrische Wechselfeld entstehende Wärme rasch abzuführen.

---

[1]) Die Messungen, welche dieser Arbeit zugrunde liegen, wurden bereits im Sommer 1939 im Royal Society Mond Laboratory in Cambridge ausgeführt; ihre Veröffentlichung verzögerte sich jedoch infolge ungünstiger äusserer Umstände bis heute.

[2]) G. Busch und P. Scherrer, Natw. **23**, 737 (1935); G. Busch, HPA **11**, 269 (1938).

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Sie besteht aus drei konzentrisch ineinanderliegenden Dewar-Gefässen; das äussere enthält flüssige Luft, das mittlere flüssigen Wasserstoff, währenddem das innerste den eigentlichen Gas-Kryostaten bildet. Die Wasserstoff enthaltenden Gefässe sind oben mit Metalldeckeln und Gummimanschetten gegen die Aussenluft abgedichtet und das

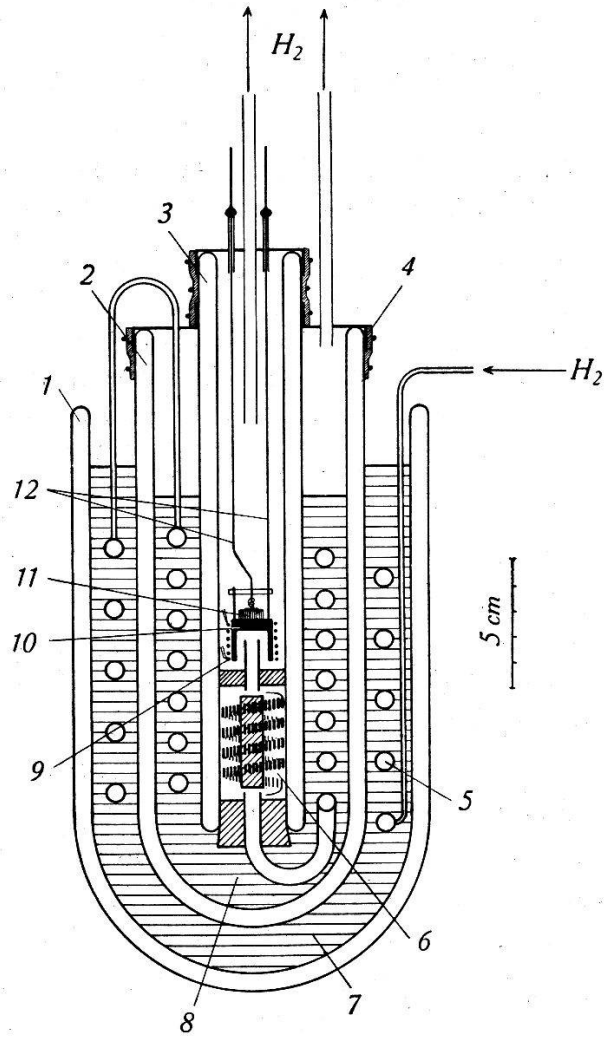

Fig. 1. Gas-Kryostat.

1, 2 und 3 = Dewar-Gefässe; 4 = Abschlussdeckel mit Gummimanschetten; 5 = Kühlspirale; 6 = Heizwicklung; 7 = flüssige Luft; 8 = flüssiger Wasserstoff; 9 = Platin-Widerstands-Thermometer; 10 = Kristallhalter aus Kupfer; 11 = Kristall; 12 = Aufhängung des Kristallhalters und Zuleitungen für die Elektroden.

innerste Gefäss ist an seinem unteren Ende durch einen Gummistopfen verschlossen. Der für Wasserstoff-Verflüssigung geeignete, in Bomben erhältliche, speziell gereinigte Wasserstoff wurde mittels einer in flüssiger Luft gekühlten Ausfriertasche weiter gereinigt und intensiv getrocknet. Er strömt sodann durch die beiden in den verflüssigten Gasen liegenden Kühlspiralen und tritt in

die untere, mit einer Heizwicklung versehene Kammer des innersten Dewar-Gefässes ein. In der oberen Kammer hängt der Kristallhalter, welcher aus Kupfer besteht und so geformt ist, dass der Wasserstoffstrom den Kristallhalter und das daraufgewickelte Widerstandsthermometer intensiv umspült. Durch geeignete Regulierung des Heizstromes und der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs konnte die Temperatur des Kristalles im ganzen Messbereich innerhalb $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten werden.

Damit sich das Platin-Widerstands-Thermometer in möglichst gutem Wärmekontakt mit dem Kristall befand, wurde der Platindraht direkt auf den mit einer sehr dünnen Cellophanfolie isolierten Kupferhalter gewickelt, nachdem der Draht der von KEESOM und DAMMERS[1]) angegebenen Wärmebehandlung unterzogen worden war. Herrn Prof. KEESOM und Herrn Dr. BIJL[2]) sind wir für die Überlassung eines Stückes geeichten Platindrahts C zu grossem Dank verpflichtet. Die Widerstandswerte stimmten mit der Leidener-Eichung für die Temperaturen der Normal-Siedepunkte von Methan und Sauerstoff überein. Für den Tripelpunkt des Stickstoffs, sowie für den Normal-Siedepunkt des Wasserstoffs ergaben sich dagegen ein wenig höhere Werte, was auf den etwas höheren Restwiderstand zurückgeführt werden muss.

Zur Untersuchung gelangten 1—2 mm dicke Kristall-Platten von 0,5—1 cm² Fläche, welche senkrecht zur c-Achse der Kristalle geschnitten waren. Die beiden zu c normal stehenden Flächen wurden im Vakuum durch Aufdampfen von Gold mit Elektroden versehen, wodurch erfahrungsgemäss ein guter Kontakt gewährleistet wird.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustwinkels erfolgten mittels einer Kapazitätsmessbrücke mit Wechselstrom von 50 Perioden. Es ist nun die Frage, welche Bedeutung den Ergebnissen einer Brückenmessung zukommt, wenn das untersuchte Dielektrikum, wie in unserem Falle, Hysteresis zeigt. Der Kondensator, der durch die Kristallplatte gebildet wird, besitzt in diesem Falle eine nichtlineare Strom-Spannungs-Charakteristik und gibt daher Anlass zur Entstehung von Oberschwingungen im Brückenstromkreis. Daher wurde als Nullinstrument ein auf 50 Hertz abgestimmtes Vibrationsgalvanometer benützt. Diese Massnahme hat zur Folge, dass die Brücke durch Variation zweier ihrer Elemente, z. B. einer Kapazität und eines zu dieser in Serie liegenden Widerstandes genau abgeglichen werden kann. Dies bedeutet

[1]) W. H. KEESOM und B. G. DAMMERS, Physica **2**, 1051 (1935).

[2]) W. H. KEESOM und A. BIJL, Physica **3**, 418 (1936).

aber im weiteren, dass sich der Kristall wie eine normale, verlustbehaftete Kapazität, d. h. wie ein verlustfreier Kondensator mit vorgeschaltetem Ohm'schen Widerstand verhält. Formal wird demnach bei dieser Messmethode die Hysteresis-Kurve, welche den funktionalen Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke E und der dielektrischen Verschiebung D darstellt, durch eine Ellipse ersetzt, wie in Fig. 2 dargestellt ist. Es handelt sich also um eine erste Näherung.

Setzt man in bekannter Weise D als komplexen Ausdruck an

$$D = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) E$$

so ergibt sich als Widerstands-Operator für den Kristall in oben angegebener Näherung

$$\mathfrak{R}_k = -\frac{\varepsilon_2}{\omega C_0 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} - i \frac{\varepsilon_1}{\omega C_0 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}$$

d. h. er wirkt wie eine Kapazität von der Grösse

$$C^* = C_0 \cdot \frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1}$$

mit einem in Serie geschalteten Widerstand

$$R^* = -\frac{\varepsilon_2}{\omega C_0 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}.$$

Dabei bedeutet ω die Kreisfrequenz und C_0 die durch die Elektroden der Kristallplatte gebildete Leerkapazität. ε_2 ist stets negativ, R^* also positiv, da die Hysteresis-Kurven stets im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen werden[1]).

Man erhält somit einerseits für den Verlustwinkel ϑ

$$\underline{\operatorname{tg} \vartheta} = \omega R^* C^* = \underline{-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}.$$

Andererseits ergibt sich eine „wirksame" Dielektrizitätskonstante

$$\underline{\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1} = \varepsilon_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta)}.$$

Für hinreichend kleine Verlustwinkel ist also die gemessene wirksame Dielektrizitätskonstante ε^* praktisch identisch mit der reellen, in üblicher Weise definierten Dielektrizitätskonstanten ε_1.

---

[1]) Vgl. z. B. H. G. Möller, Behandlung von Schwingungsaufgaben.

ε_1 und ε_2 sind übrigens einer anschaulichen Interpretation zugänglich. Es gilt nämlich

$$\varepsilon_1 = \operatorname{tg} \varphi_1 ; \quad \varepsilon_2 = \operatorname{tg} \varphi_2 = - \varepsilon_1 \cdot \operatorname{tg} \vartheta$$

wo φ_1 und φ_2 die in Fig. 2 eingezeichneten Winkel bedeuten. Den Winkel φ_1 erhält man als Winkel zwischen der positiven E-Achse und der Verbindungslinie des Zentrums der Ellipse mit dem Berührungspunkt P der zur D-Achse parallelen Tangente. Projiziert man den symmetrischen Punkt Q auf die E-Achse, so erhält man Q'. Dann schliesst die Verbindungsgerade zwischen Q' und dem

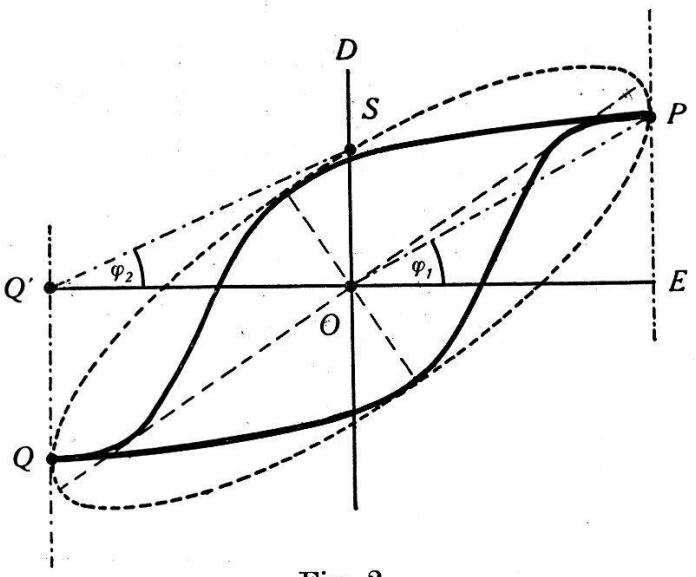

Fig. 2.

Schnittpunkt S der Ellipse mit der positiven D-Achse zusammen mit der E-Achse den Winkel φ_2 ein. Durch Angabe dieser Winkel ist daher Form und Lage der Ellipse bezüglich den Koordinaten-Achsen, und damit auch in erster Näherung Form und Lage der Hysteresis-Kurven bestimmt. Das dielektrische Verhalten eines Kristalles im Gebiet der spontanen Polarisation kann demnach durch Messung von ε^* und $\operatorname{tg} \vartheta$ in einer Wechselstrombrücke in *erster Näherung* ermittelt werden.

Ergebnisse. Die wirksame Dielektrizitätskonstante ε^* und der Verlustwinkel ϑ für KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 senkrecht zur c-Achse sind in den Fig. 3 und 4 in logarithmischem Masstab als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen. Für KH_2PO_4 ergibt sich ein Maximalwert für ε^* von 32000; für KH_2AsO_4 wird ε^* maximal 19500. Als Temperaturen für den „oberen" Curiepunkt ergeben sich für KH_2PO_4 $\Theta = 123{,}5$ °K und für KH_2AsO_4 $\Theta = 96{,}5$ °K. Diese Temperaturen sind um mehrere Grade höher als die früher angegebenen Werte; sie sind jedoch als zuverlässiger anzusehen. Die Curie-Temperatur des KH_2PO_4 ist übrigens in be-

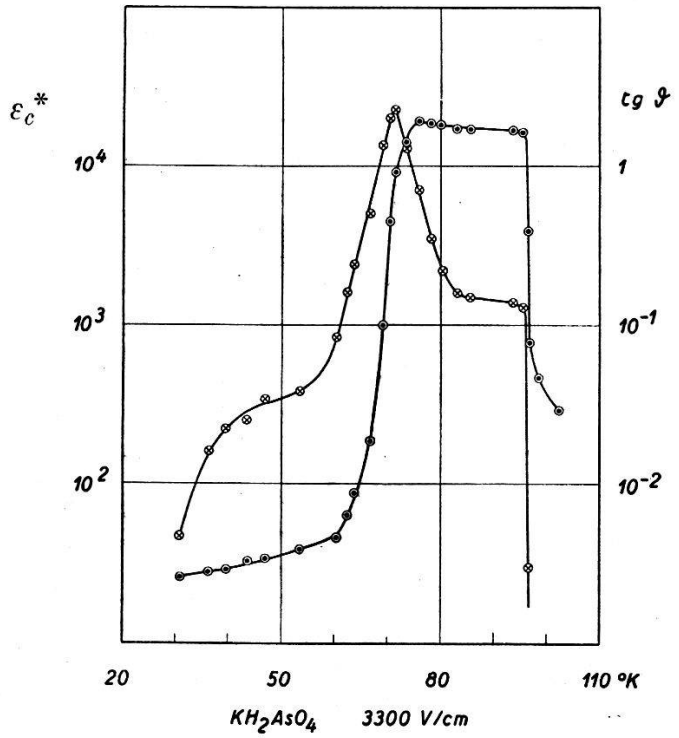

Fig. 3.

⊙ ε_c^*, ⊕ tg ϑ.

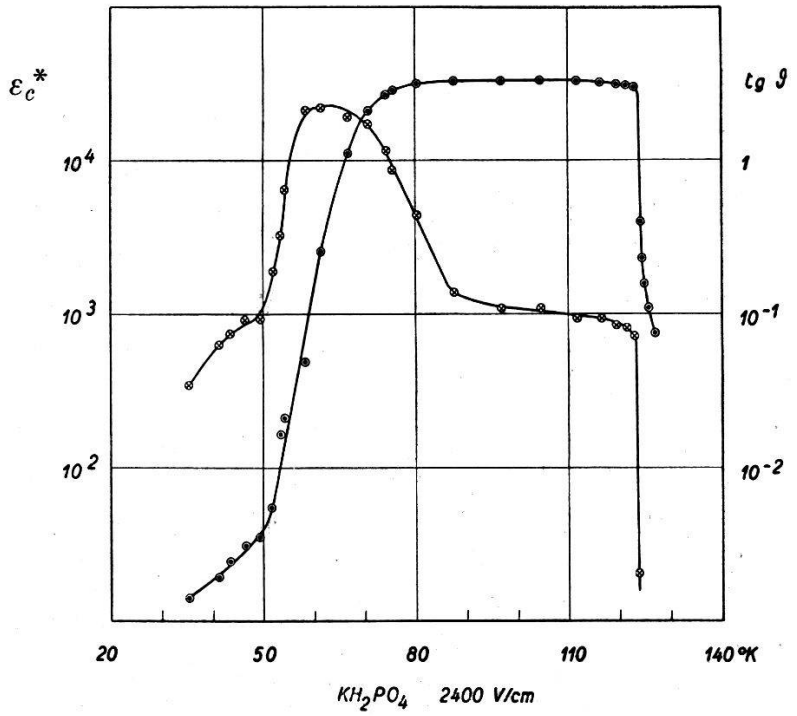

Fig. 4.

⊙ ε_c^*, ⊕ tg ϑ.

friedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen von STEPHENSON und HOOLEY[1]), welche aus dem Maximum der Anomalie der spezifischen Wärme $\Theta = 122\ ^0K$ finden.

Für beide Substanzen bleibt die wirksame Dielektrizitätskonstante unterhalb des Curiepunktes bei sinkender Temperatur nahezu konstant, fällt dann für KH_2PO_4 zwischen 70 und 50 ^0K und für KH_2AsO_4 zwischen 75 und 60 ^0K stark ab und nimmt schliesslich Werte von ähnlicher Grösse an, wie sie bei Zimmertemperatur beobachtet werden. Die dielektrischen Verluste, die am oberen

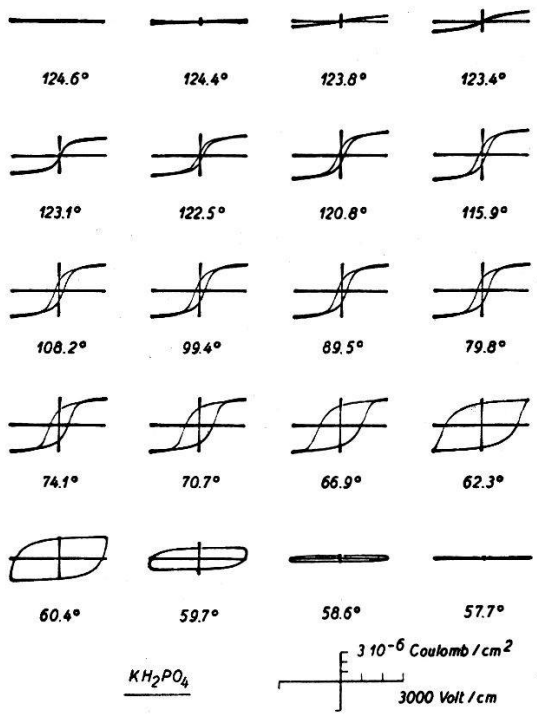

Fig. 5.

Curiepunkt plötzlich einsetzen, steigen zunächst mit fallender Temperatur langsam an und erreichen im Moment des Abfalles der wirksamen Dielektrizitätskonstanten ein ausgeprägtes Maximum. Hiernach erfolgt der Abfall auf kleine, aber offenbar nicht verschwindende Verlustwinkel. Das Verhalten am untern Curiepunkt erinnert etwas an die Erscheinung der Reibungsdispersion bei polaren Flüssigkeiten, und deutet darauf hin, dass die Beweglichkeit der für die hohe Polarisierbarkeit der untersuchten Substanzen verantwortlichen Dipole mit fallender Temperatur stark abnimmt.

Wiederholte Versuche an verschiedenen Kristallplatten derselben Substanz lieferten stets denselben Wert für die Curie-Temperatur. Die dielektrischen Verluste dagegen schwankten von einer Probe zur andern sehr stark. Kristallplatten mit geringeren Ver-

[1]) C. C. STEPHENSON und J. G. HOOLEY, Phys. Rev. **56**, 121 (1939).

lusten ergaben höhere Werte für die Dielektrizitätskonstante unterhalb des Curie-Punktes; das Maximum des Verlustwinkels und der Abfall der Dielektrizitätskonstanten verschoben sich in diesem Falle nach tieferen Temperaturen und umgekehrt. Es scheint, dass diese Erscheinungen mit inneren mechanischen Spannungen, welchen die Kristalle in verschiedenem Masse unterworfen sind, zusammenhängen.

Die Dielektrizitätskonstanten, welche parallel zur kristallographischen *a*-Achse gemessen worden sind, zeigen nach dem Maximum am Curie-Punkt lediglich einen monotonen Abfall bis zu der tiefsten gemessenen Temperatur von 30 °K.

Weiter wurde noch die dielektrische Hysteresis an KH_2PO_4 mit 50-periodigem Wechselstrom nach der Methode von SAWYER und TOWER[1]) als Funktion der Temperatur untersucht. Die Beobachtungsergebnisse sind in Fig. 5 zusammengestellt. Die Absolutwerte der Polarisation sind allerdings erheblich niedriger als die früher angegebenen. Diese Unsicherheit rührt zum grössten Teil von der sehr störenden Erscheinung her, dass die Kristalle während der Aufnahme der Hysteresis-Kurve sehr häufig innerlich zersplittern, so dass die Bestimmung der wirksamen Elektrodenfläche unsicher wird. Qualitativ stimmen jedoch die auf diese Weise gefundenen Ergebnisse mit den Brückenmessungen völlig überein. Der maximale dielektrische Verlust tritt beim KH_2PO_4 bei ca. 60 °K auf und erreicht dort 3 Joule/cm³ pro Periode. Eine Diskussion von Hysteresis-Erscheinungen findet sich auch in einer Arbeit von BANTLE[2]), auf welche wir hier hinweisen möchten.

Zum Schluss möchten wir den Herren Prof. SCHERRER und Prof. COCKCROFT in Cambridge für das rege Interesse, das sie dieser Arbeit entgegenbrachten herzlichst danken.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

---

[1]) C. B. SAWYER und C. H. TOWER, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
[2]) W. BANTLE, H.P.A. **4**, 373 (1942).