Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 23 (1950)

Heft: VI-VII

Artikel: Elektrische Sättigungserscheinungen und elektrokalorischer Effekt von Kaliumphosphat KH2PO4

Autor: Baumgartner, Hans

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112128

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: 13.12.2025

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

Elektrische Sättigungserscheinungen und elektrokalorischer Effekt von Kaliumphosphat KH_2PO_4

von **Hans Baumgartner.**

(24. VII. 1950.)

Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem seignetteelektrischen Verhalten von KH_2PO_4-Kristallen in einem sehr engen Temperaturbereich direkt oberhalb des Curiepunktes (-145^0 C bis -150^0 C). Bei diesen Temperaturen werden zwei Effekte, die sonst kaum beobachtbar sind, sehr gross und der Messung zugänglich. Es handelt sich um den elektrokalorischen Effekt einerseits und den Abfall der differentiellen Dielektrizitätskonstanten beim Anlegen eines elektrischen Vorfeldes andererseits. Solche Messungen haben eine grosse Bedeutung für die Theorie der Seignetteelektrika.

Die oben erwähnten Kristalle (und ihre Isomorphen) sind wohl die einzigen Substanzen, die einen deutlich messbaren elektrokalorischen Effekt zeigen: ein Feld von 10000 Volt/cm bewirkt bei der Temperatur 1^0 oberhalb des Curiepunktes bereits eine adiabatische Temperaturänderung von über 1^0 C.

Durch umfangreiche Messungen und durch theoretische Überlegungen wird gezeigt, dass und in welcher Weise der Abfall der Dielektrizitätskonstante mit steigender Feldstärke verknüpft ist, einerseits mit dem elektrokalorischen Effekt und andererseits mit den Sättigungserscheinungen der elektrischen Polarisation. Der elektrokalorische Effekt erzeugt durch Temperaturschwankungen als Funktion des Feldes Polarisationsänderungen, die den ursprünglichen durch das Feld erzeugten entgegengesetzt sind und so die Dielektrizitätskonstante verkleinern. Ausserdem steigt schon oberhalb des Curiepunktes die Polarisation bei hohen elektrischen Feldern nicht mehr proportional mit dem Felde an, sie strebt auch da einem Sättigungswerte zu. Die Messungen wurden dazu verwendet, um zu entscheiden, ob es möglich ist, die Seignetteelektrizität durch eine Theorie mit innerem Feld, entsprechend der Langevin-Weiss'schen Theorie des Ferromagnetismus, oder durch die statistische Theorie von SLATER[1]) darzustellen. Die beiden Theorien unterscheiden sich in bezug auf die Sättigungserscheinungen sehr stark voneinander. Die gemessenen Sättigungskurven oberhalb der Curietemperatur sind ganz im Widerspruch mit der Slater'schen Theorie; sie zeigen eher den Charakter, der nach dem Langevin-Weiss'schen Ansatz zu erwarten ist. Damit aber die letztere Theorie verwendet werden kann, muss man die Langevinfunktion $L(\alpha)$ durch eine allgemeinere $\Phi(\alpha)$ ersetzen und ausserdem eine ganz geringfügige Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes annehmen. Dann aber kann man das Verhalten oberhalb und unterhalb der Curietemperatur quantitativ richtig darstellen. Interessant ist auch die Tatsache, dass die anomale Feldabhängigkeit des Piezomoduls und des Elastizitätsmoduls auch im Sättigungsgebiet oberhalb der Curietemperatur auf das anomale Verhalten der Polarisation zurückgeführt werden kann: die Deformation bleibt auch im Sättigungsgebiet streng proportional zur Polarisation.

*

I. Einleitung.

Kaliumphosphatkristalle zeigen in ihrer c-Achsenrichtung ein elektrisches Verhalten, das dem magnetischen Verhalten der Ferromagnetika in vielen Beziehungen analog ist. Oberhalb der Curietemperatur Θ ist ein KH_2PO_4-Kristall paraelektrisch. Die Dielektrizitätskonstante steigt mit sinkender Temperatur hyperbolisch an und folgt dem Curie-Weiss'schen Gesetz:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{B}{T - \Theta}. \tag{1}$$

Unterhalb der Curie-Temperatur herrscht spontane Polarisation. Wie beim Ferromagnetismus werden von vielen Autoren permanente, bewegliche Dipole für diese Erscheinung verantwortlich gemacht. Im Falle des KH_2PO_4 können die Wasserstoffbindungen, die zwei PO_4-Gruppen verknüpfen, als Dipole betrachtet werden. Der Wasserstoffkern liegt nicht genau in der Mitte zwischen den zwei Sauerstoffatomen der Hydrogenbindung O—H...O. Dieser asymmetrischen Bindung müssen wir ein elektrisches Dipolmoment zuschreiben. Wenn der Wasserstoffkern von einem Sauerstoff in die Nähe des andern springt, wechselt der Dipol sein Vorzeichen.

Die Analogie zum Ferromagnetismus veranlasste Busch[2]) die Langevin-Weiss'sche Theorie für den elektrischen Fall des KH_2PO_4 anzuwenden. Es zeigte sich, dass gewisse Modifikationen der Theorie notwendig sind. Bei der Polarisation spielen nicht nur die Dipole eine Rolle, sondern auch der Untergrund muss in einem beträchtlichen Masse beteiligt sein. Ferner wird der Zusammenhang zwischen Polarisation und innerem Feld nicht durch eine Langevinfunktion vermittelt: Der Anstieg der spontanen Polarisation mit sinkender Temperatur unterhalb des Curiepunktes ist viel steiler als zum Beispiel beim Eisen.

Die erste der Langevin-Weiss'schen Theorie entsprechende Theorie der Dielektrika mit Dipolen stammt von Debye[3]). Debye betrachtet die Lorentzkugel, die einen Dipol umgibt. Die polarisierte Materie ausserhalb der Kugel erzeugt im Innern derselben ein Feld von $4\pi/3 \cdot P$. Wenn die Wirkung der Dipole innerhalb der Lorentzkugel auf den betrachteten Dipol verschwindet oder vernachlässigbar klein ist, gelangt man zu der Gleichung:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right).$$

Diese Gleichung stimmt bei Gasen und Flüssigkeiten mit geringer Dipolkonzentration mit der Erfahrung gut überein. Bei grösseren

Konzentrationen stellt man Abweichungen fest, die mit der Konzentration anwachsen. Diese Abweichungen werden als Folge der Assoziation der Dipole angesehen. Die Dipole selbst erzeugen ebenfalls ein elektrisches Feld, das in der Nähe der Dipole sehr stark ist. Steigert man die Dipolkonzentration bis die Dipole gegenseitig in ihre Nahfelder gelangen, so tritt die Tendenz auf, sich nach Möglichkeit antiparallel zu stellen. Jeder Dipol besitzt dann eine entgegengesetzt polarisierte Umgebung, die sein Dipolmoment nach aussen abschirmt und die, wie ONSAGER[4]) gezeigt hat, auch das den Dipol richtende Feld heruntersetzt. Ohne Assoziation müsste nach der Debyeschen Theorie wie beim Ferromagnetismus die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur zunehmen und am Curiepunkt Θ unendlich werden. Ebenso müsste spontane Polarisation auftreten ($4\pi/3$-Katastrophe). Die Assoziation ist stark genug, um das Anwachsen der D. K. ins Unendliche zu verhindern; es sind keine Flüssigkeiten mit spontaner Polarisation bekannt.

Mehrere Autoren versuchen die Wirkung der Assoziation rechnerisch zu erfassen. ONSAGER[4]) betrachtet die Umgebung eines Dipols als homogenes Dielektrikum, das vom Dipolfeld momentan entsprechend der Lage des Dipols (die infolge der Temperaturbewegung des Dipols stark wechselt) polarisiert wird. Nach ONSAGER wird dann das den Dipol richtende Feld nicht mehr $E + 4\pi f 3 \cdot P$, sondern $(E + 4\pi P)/(2\varepsilon + 1)$. BÖTTCHER[5]) wies darauf hin, dass die Onsagersche Theorie auf die empirisch ermittelte Formel von VAN ARKEL und SNOEK für die D. K. von Dipolsubstanz in dipolfreier Dipolflüssigkeit führt. Die Onsager'sche Theorie ist folglich experimentell gut gestützt*). Theoretische Ansätze im gleichen Sinne sind von VAN VLEK[6]), KIRKWOOD[7]) und FRÖLICH[8]) gemacht worden. Die Onsagersche Theorie zeigt, wie bei wachsender Dipolkonzentration die Wechselwirkung eines Dipols mit seinen unmittelbaren Nachbarn immer wichtiger wird und schliesslich fast allein für die Richtung eines Dipols massgebend wird. Bei festen Dielektrika kann der Einfluss der nächsten Nachbarn noch deutlicher zum Ausdruck kommen. In diesen Stoffen sind meistens nur einzelne diskrete Dipolrichtungen möglich, wobei zwischen der Richtung eines Dipols und den Richtungen der umgebenden Dipole gewisse strukturbedingte Beziehungen eingehalten werden müssen, die nur von einer einzigen Dipolrichtung erfüllt sind. Jeder Dipol ist gezwungen, sich so einzustellen, dass er zu Nachbarn passt, und das elektrische Feld der entfernteren polarisierten Materie vermag

*) PIRENNE[9]) weist darauf hin, dass auch bei dieser Theorie eine $4\pi/3$-Katastrophe möglich ist, was den Behauptungen ONSAGERS widerspricht.

die Dipolrichtung nicht zu beeinflussen. Auf diese Weise ist vor allem das anomale dielektrische Verhalten von Eis[10]) erklärt worden. Sobald das Eis schmilzt, verschwinden natürlich die Strukturbedingungen für die Dipolrichtung. An ihre Stelle tritt aber die Assoziation. Beim Schmelzpunkt des Eises tritt aber keine Unstetigkeit der Dielektrizitätskonstanten auf, was die Wesensverwandtschaft dieser Strukturbedingungen und der Assoziation bei Flüssigkeiten beleuchten mag.

Slater[1]) weist darauf hin, dass in bezug auf die Anordnung der Hydrogenbindungen, welche die Dipole verkörpern, zwischen KH_2PO_4 und Eis eine grosse Ähnlichkeit besteht. Es sei anzunehmen, dass die Dipolrichtungen wie beim Eis voneinander abhängig seien, und eine Wechselwirkung zwischen Dipolen, wie sie die Langevin-Weiss'sche Theorie beschreibt, komme bei einer Dipoldichte, wie sie im KH_2PO_4 vorhanden ist, nicht in Betracht. Seine auf Grund dieser Erkenntnisse aufgebaute Theorie vermag das Curie-Weiss'sche Gesetz (1) richtig wiederzugeben, wobei die Konstante A besser mit der Erfahrung übereinstimmt als bei der Debyeschen Theorie. Sie sagt eine Umwandlung erster Art mit latenter Wärme an einem bestimmten Temperaturpunkt Θ voraus. Die Umwandlung dehnt sich also hier nicht über einen endlichen Temperaturbereich aus, wie dies die Langevin-Weiss'sche Theorie verlangt. In Wirklichkeit erstreckt sich die Umwandlung über einen Bereich von etwa 7^0 C (Breite der Anomalie der spez. Wärme), was weder den Voraussetzungen der einen, noch denjenigen der andern Theorie entspricht. Slater äussert die Ansicht, die Umwandlung sei im Grunde genommen erster Art, würde aber durch Effekte sekundärer Natur, wie innere Spannungen usw. verwischt. Es besteht die Möglichkeit, aus dem dielektrischen Verhalten oberhalb des Curiepunktes, wo noch keine dielektrische Hysteresis herrscht, Aufschluss über die Gültigkeit der einen oder der andern Theorie zu erhalten. Beide Theorien sagen einen hyperbolischen Anstieg der Suszeptibilität mit sinkender Temperatur voraus, was mit dem Experiment übereinstimmt. Aber die *Feldabhängigkeit* der Suszeptibilität ist bei den beiden Theorien verschieden.

Bei den meisten Dielektrika sind Polarisation und elektrisches Feld zueinander proportional, d. h. es gelingt nicht, aus dem Proportionalitätsbereich heraus zu kommen. Bei KH_2PO_4 ist dies nicht der Fall. Z. B. $0{,}3^0$ C oberhalb des Curiepunktes erreicht die Dielektrizitätskonstante den Wert 10000. Nimmt man Proportionalität zwischen Polarisation und Feld an, so berechnet sich die Polarisation bei 20000 Volt/cm (höchster experimentell erreichbarer Wert

für KH_2PO_4) zu $17{,}7 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm², wenn man die bei kleinen Feldern gemessene *DK* $\varepsilon_c = 10000$ zugrunde legt. Die grösste gemessene spontane Polarisation, die wahrscheinlich der Parallelstellung aller Dipole entspricht, ist aber nur $5 \cdot 10^{-6}$ Clb/cm². Es besteht somit kein Zweifel, dass man auch im paraelektrischen Gebiet den Linearitätsbereich verlassen kann. Es schien uns deshalb lohnend, diese Sättigungserscheinungen genau zu studieren und mit der Theorie zu vergleichen. Das ist die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit.

Die Sättigungserscheinungen sind ausserdem noch insofern interessant, als sie sich auch auf die mit der Polarisation verknüpften Konstanten, wie Dielektrizitätskonstante, Elastizitätsmodul und Piezomodul auswirken, welche hier starke Feldabhängigkeit zeigen. Diese Feldabhängigkeit der *DK* erlaubt eine genauere Bestimmung der Polarisation, als die in mancher Beziehung nicht einwandfreie ballistische Methode.

Spezielle Aufmerksamkeit verdient der elektrokalorische Effekt, der in diesem Temperaturbereich besonders gross ist. Ein Kristall, der bis zum Curiepunkt abgekühlt worden ist, erwärmt sich bei Anlegen eines Feldes von 20000 Volt/cm um 2,9° C. Die entsprechende Erscheinung beim Magnetismus, der magnetokalorische Effekt, ist wohl bekannt und wird zur Erzeugung besonders tiefer Temperaturen verwendet. Der elektrokalorische Effekt beeinflusst in Nähe des Curiepunktes die Dielektrizitätskonstante ganz wesentlich. (Im Mittel Faktor 2.) Es war eine interessante und nicht einfache Aufgabe, diesen Effekt einmal genau zu untersuchen.

II. Ballistische Messungen der Polarisation.

Zur Messung dienten Kristallplatten von etwa 1 mm Dicke und 0,5 cm² Fläche, auf welche Silberelektroden aufgedampft wurden. Ein Schema der Messapparatur ist in Fig. 1 dargestellt.

Der Schalter erlaubt die Gleichspannung $V_=$ an den Kristall zu legen, wobei die auf den Kristall geflossene Ladung mit dem ballistischen Galvanometer gemessen werden kann. Aus dem Ladungsstoss und der Grösse der Kristallfläche lässt sich die Polarisation berechnen. Zur Messung des Entladungsstosses schliesst man den Kristall über das ballistische Galvanometer kurz. Will man die Summe von Ladungs- und Entladungsstoss messen, so muss man bei angelegter Spannung den Umpoler bedienen.

Die Temperatur wurde mit einem Flüssigkeitsthermostaten, wie ihn schon Bantle[11]) und Caflisch[12]) bzw. Scott und Brick-

WEDDE[13]) beschrieben haben, konstant gehalten. Bei den Messungen ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht durch den elektrokalorischen Effekt verfälscht wird. Nach dem Einschalten der Gleichspannung muss man warten, bis sich die Temperatur der Badtemperatur angepasst hat. Auf die durch Umpolen gemessenen Werte wirkt sich der elektrokalorische Effekt fast nicht aus. Im Moment der Entladung kühlt sich der Kristall ab, um bei der nachfolgenden Aufladung wieder die ursprüngliche Temperatur zu erreichen. Der Prozess verläuft praktisch adiabatisch. Auch beim Entladen spielt der elektrokalorische Effekt keine Rolle. Schwierigkeiten bieten sich beim Aufladen. Ist der Kristall auf einer bestimmten Temperatur des Thermostaten und legt man ein Feld an, so erhöht sich die Temperatur auf einen unbekannten Wert. Man muss

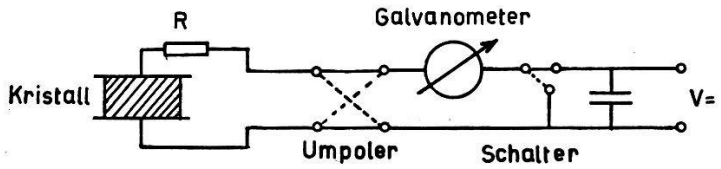


Fig. 1.
Schema der Messapparatur zur Messung der Polarisation nach einer ballistischen Methode.

das Feld anlegen und warten, bis der Kristall den bekannten Temperaturwert des Thermostaten hat. Darauf muss mit kurzgeschlossenem Galvanometer entladen und sofort wieder aufgeladen werden. Wenn der Prozess schnell genug vor sich geht, so nimmt der Kristall gerade wieder die Temperatur des Bades an. Es gibt also drei Möglichkeiten, die Polarisation zu messen: Laden, Entladen und Umpolen, die aber nicht übereinstimmende Resultate liefern.

Die untere Kurve in Fig. 2 zeigt die Polarisation die man misst*), wenn der Kristall immer im gleichen Sinne aufgeladen oder entladen wird. Laden und Entladen geben in diesem Falle die gleichen Kurven. Polt man nach jeder Entladung um, so erhält man beim Aufladen Werte, die der obersten Kurve entsprechen, also wesentlich grösser sind. Die Entladung gibt aber auch in diesem Falle wieder die untere Kurve. Es scheint, dass sich der Kristall nicht ganz entladen kann, so dass im allgemeinen zu kleine Entladungswerte gemessen werden. Nachdem umgepolt worden ist, muss der Kristall zuerst völlig entladen werden, und erst nachher kann er sich im ungekehrten Sinne aufladen. Dabei addiert sich die restliche Entladung mit dem Aufladungsstoss.

*) Die entsprechende Streuung der Messpunkte ist etwa 2%, also etwa die doppelte Strichdicke der Zeichnung.

Beim Aufladen misst man den gleichen Betrag zu viel wie beim Entladen zu wenig. Die beiden Messungen sind also um den doppelten Restladungswert verschieden. Der Mittelwert müsste die richtige Grösse ergeben. Bei den Umpolwerten tritt diese Restladungserscheinung nicht auf, da der Kristall immer in geladenem Zustand bleibt. In Fig. 2 ist die mittlere die durch Umpolen erhaltene Kurve. Sie ist nahezu der Mittelwert der beiden andern.

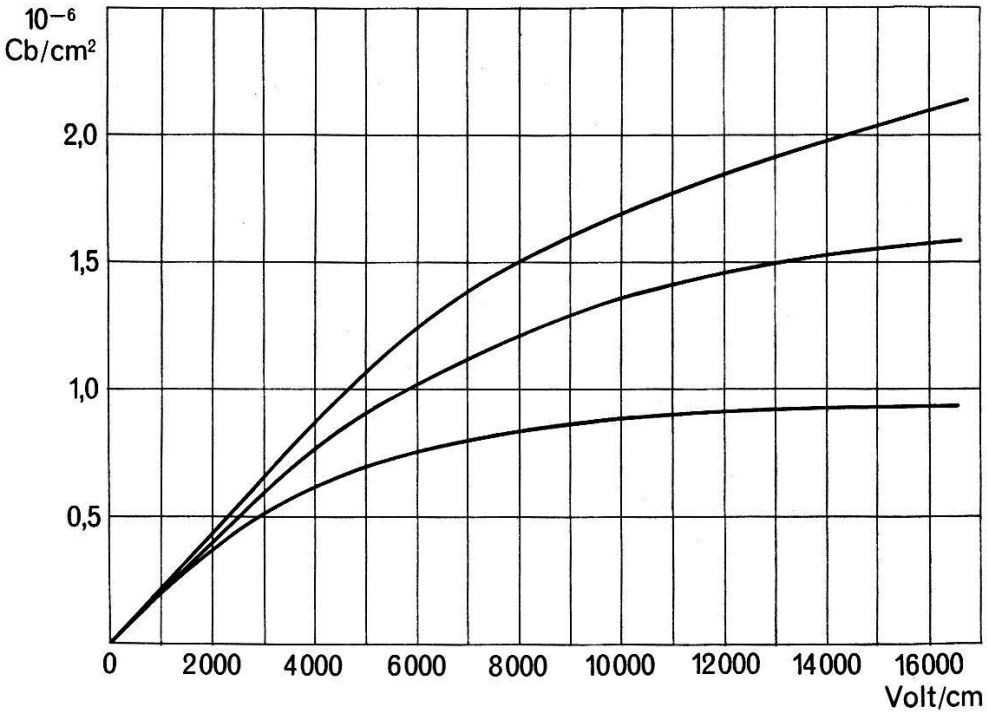


Fig. 2.
Polarisation als Funktion des Feldes bei $T - \Theta = 1{,}37^0$.

Untere Kurve: Werte, gerechnet aus Lade- und Entladestromstössen, wenn der Kristall immer im selben Sinne aufgeladen wurde.

Mittlere Kurve: Durch Umpolen gefundene Werte.

Obere Kurve: Werte gerechnet aus den Ladestössen, wenn der Kristall vorher umgekehrt aufgeladen war.

Es hängt von der Vorgeschichte des Kristalls ab, was für eine Polarisation man misst. Aus diesem Grunde muss in dem Entladungsstromkreis ein Widerstand eingeschaltet werden. Dieser Widerstand R muss so gross sein, dass der Schwingkreis, den die Induktivitäten der Zuleitungen mit der Kristallkapazität bilden, aperiodisch ist. Im periodischen Falle erhält man nicht reproduzierbare Werte für die Polarisation.

Restladungen sind bei allen festen und flüssigen Dielektra zu finden. Bei Seignetteelektrika sind sie aber besonders gross. Böning[14]) zeigte, dass Substanzen, die Feuchtigkeit enthalten, besonders grosse Nachentladungen zeigen. Seignettesalz hat viel Kristall-

wasser, das nicht fest im Kristallgitter gebunden ist, was möglicherweise die Ursache der Restladungen ist. Auch sind dort diese Restladungserscheinungen besonders im Curiegebiet sehr gross. Bei KH_2PO_4 können diese Effekte nicht mit der Feuchtigkeit zusammenhängen, da kein Kristallwasser vorhanden ist und die anhaftende Feuchtigkeit in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet längst gefroren ist. 10^0 über dem Curiepunkt ist KH_2PO_4 ein fast verlustfreies Dielektrikum was darauf hindeutet, dass die Restladung nur äusserst wenig ausmacht. Die Restladungen werden um so bedeutender, je mehr man sich dem Curiepunkt nähert.

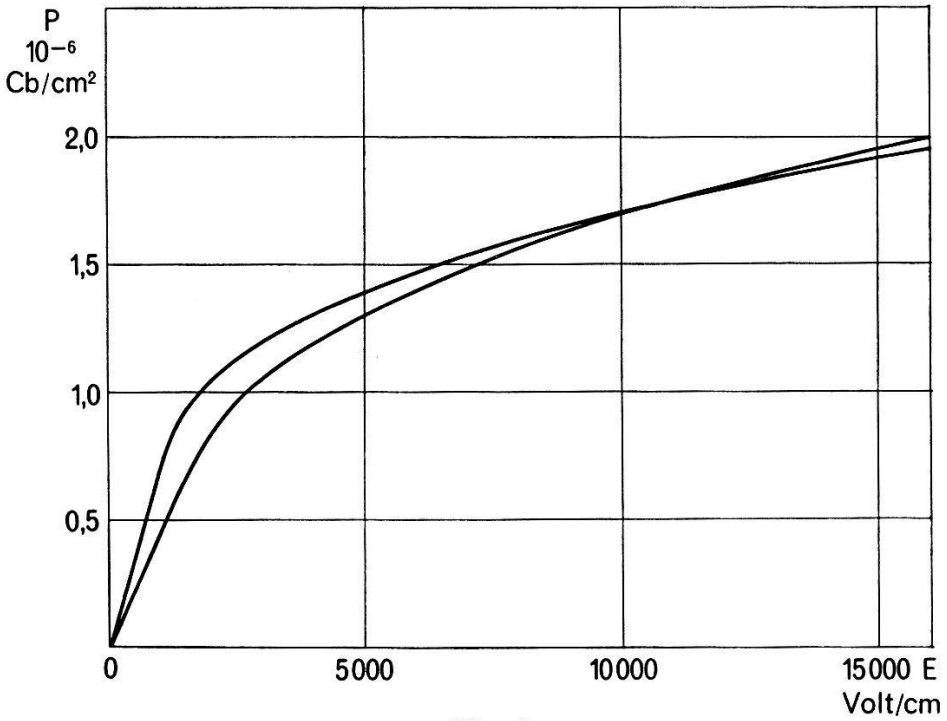
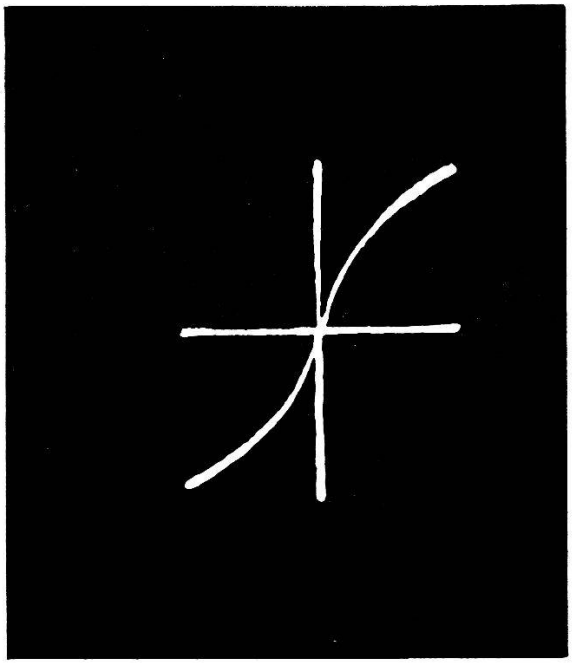


Fig. 3.
Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes bei $T - \Theta = 0{,}66^0$ und $T - \Theta = 0{,}48^0$ mit Entladungen gemessen, wenn der Kristall immer in gleichem Sinne polarisiert wird.

Fig. 3 zeigt die Polarisation die man aus Entladungen misst bei $T - \Theta = 0{,}66^0$ und bei $T - \Theta = 0{,}48^0$. Bei der Messreihe näher am Curiepunkt $T - \Theta = 0{,}48^0$, die anfangs steiler ansteigt, tritt der Fehler durch die Restladung deutlicher in Erscheinung. Der Fehler wird so gross, dass die Kurve sogar unter derjenigen bei höherer Temperatur bleibt, sie also überschneidet. Da sich die Kurven $P\,(E)_T$ der wahren Polarisation bei konstanter Temperatur naturgemäss nicht überschneiden können, so kann dies Verhalten nur auf Restladungen zurückgeführt werden. Wenn ein Fehler hinzukommt, der proportional der Polarisation ist, so können sich auch

die verfälschten Kurven nicht überschneiden, was aber, wie Fig. 3 zeigt, der Fall ist. Gegen den Curiepunkt nimmt also die Restladung nicht nur absolut zu, sondern auch relativ zur Polarisation wird sie grösser. Dies schliesst die Möglichkeit aus, dass die Restladungen eine Folge der Deformationen sind, wie man aus der Theorie von



Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes; maximales Feld = 1000 Volt/cm.

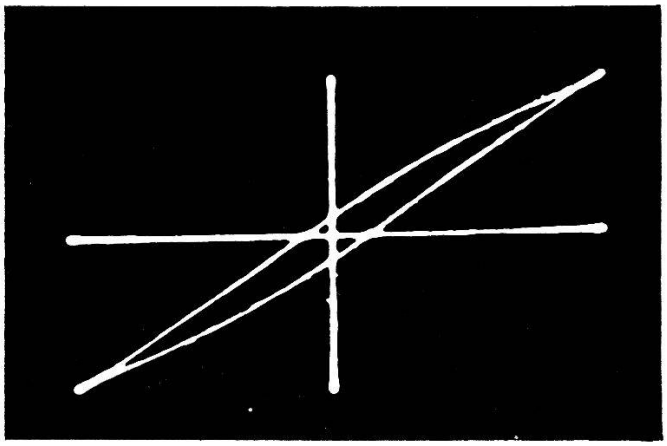


Fig. 4.
Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen mit dem Kathodenstrahloszillografen nach der Methode von Sawyer und Tower; maximales elektrisches Feld = 10000 Volt/cm.

Böning[14]) schliessen möchte. Die Deformation ist bekanntlich[15])[16]) streng proporitonal der Polarisation. Da aber die Restladungen nicht proportional der Polarisation sind, so können sie auch nicht eine Folge der Deformation sein.

Die Restladungen äussern sich bei der Messung wie eine Remanenz (wie man sie nur im Gebiet der spontanen Polarisation antrifft). Dies kann unter Umständen sogar zu Verwechslungen führen. Fig. 4 zeigt zwei Aufnahmen, nach der Methode von SAWYER und TOWER[17]), die normalerweise zur Aufnahme von Hysteresisschleifen verwendet wird und ausserhalb des Curiegebietes aufgenommen wurde. Bei höheren Feldern zeigt sich eine Art Hysteresis mit einer Remanenz, die aber in Wirklichkeit nichts anderes als Restladungen sind. Bei kleinen Feldern erhält man nur eine *S*-Kurve, die keine Fläche einschliesst, während echte spontane Polarisation eine ellipsenähnliche Kurve geben sollte, sofern die Sättigung nicht erreicht

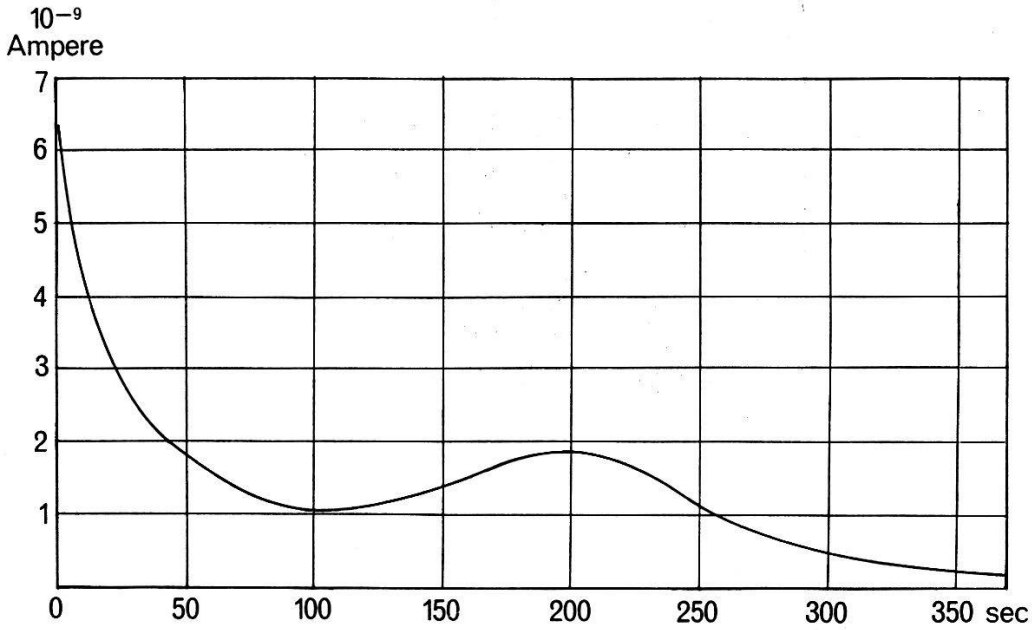


Fig. 4a.
Nachentladungsstrom eines KH_2PO_4-Kristalls als Funktion der Zeit.

wird. Fig. 4 zeigt deutlich wie die Restladungen erst bei höheren Feldern auftreten, wie auch aus Fig. 2 folgt.

Die Restladungen fliessen im Gegensatz zu der echten Remanenz mit der Zeit wieder ab. Fig. 4a zeigt eine solche Nachentladung, die eine Kristallplatte von 0,573 cm^2 Fläche nach der ballistisch gemessenen Entladung zeigt. Der Entladungsstrom steigt merkwürdigerweise noch einmal an. Insgesamt fliesst in diesem Falle noch eine Ladung von 0,8 Clb/cm^2 ab. Dieser Wert ist etwas grösser als die Restladung, die man durch die verschiedenen ballistischen Methoden (siehe Fig. 2) ermitteln konnte.

Da weitere Untersuchungen dieses Effektes nicht in den Rahmen dieser Arbeit passen, gaben wir uns mit der Feststellung zufrieden, dass die durch Umpolen erhaltenen Werte der Polarisation am

wenigsten durch Restladungen verfälscht sind. Fig. 5 zeigt die Werte, die durch Umpolen gemessen wurden.

Von kleinen Werten ausgehend wurde langsam die Spannung gesteigert. Bei jedem Messpunkt polte man mehrere Male um, bis sich reproduzierbare Werte ergaben. Die Kurven zeigen deutlich, wie die Polarisation einem Sättigungswert zustrebt. Bei den Kurven mit negativem Parameter (Temperaturen unter dem Curiepunkt)

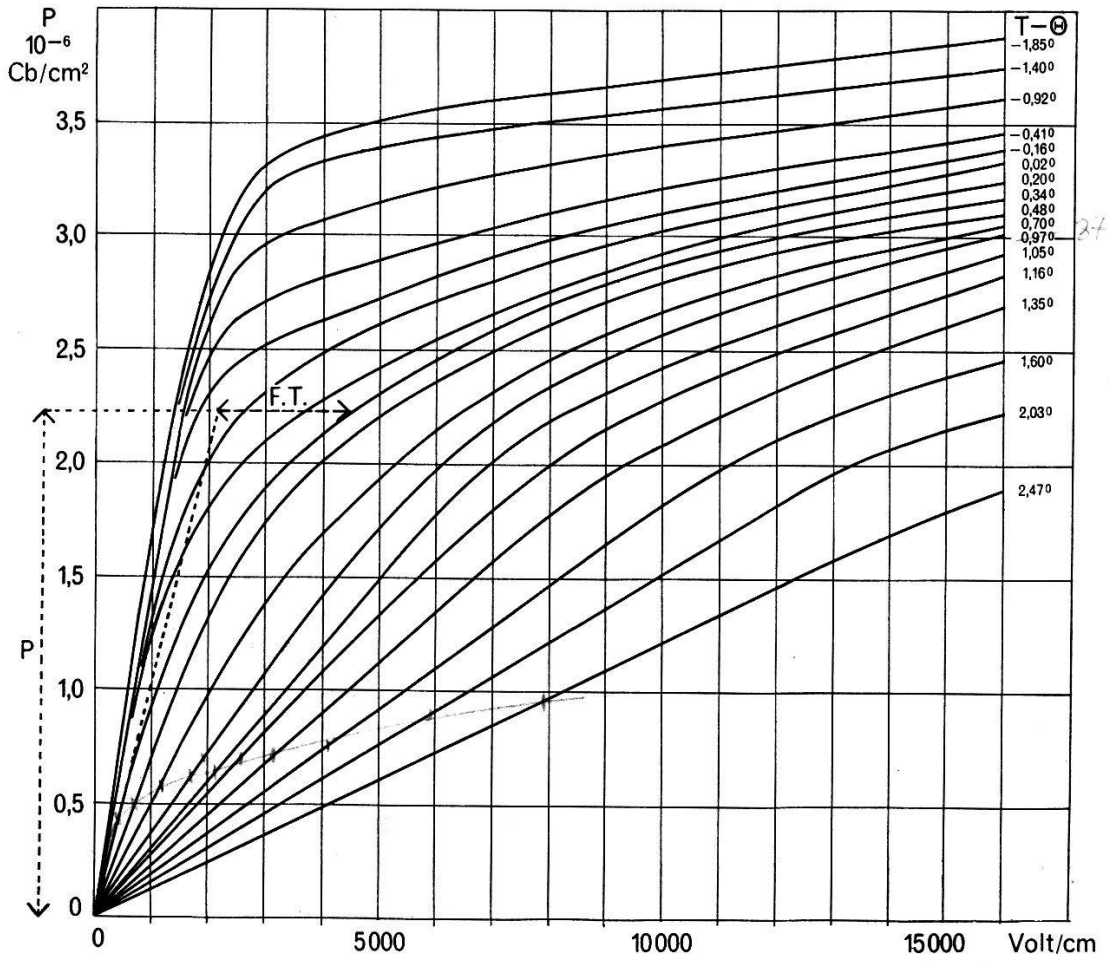


Fig. 5.

Ballistische Messungen der Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes bei verschiedenen Temperaturen.

wurde die spontane Polarisation mitgemessen. Bei Feldstärken unterhalb der Sättigungsfeldstärke sind diese Messwerte von der Form der Hysteresiskurve abhängig. Diese Kurven in Fig. 5 sind daher von unseren Betrachtungen ausgeschlossen.

Wie im letzten Kapitel noch gezeigt wird, haben die Kurven nicht den Charakter, den man nach der Slater'schen Theorie erwarten würde. Es bleibt noch zu diskutieren, ob eine Theorie mit innern

Feldern noch haltbar ist. Beim Ferromagnetismus macht man nach der Langevin-Weiss'schen Theorie den Ansatz:

$$P = L\left(\frac{H+fP}{kT}\cdot\mu\right)$$

H = magnetisches Feld, f = Lorentzfaktor, k = Boltzmannsche Konstante, μ = Dipolmoment.

Bei Kaliumphosphat zeigt schon der Verlauf der spontanen Polarisation bei sinkender Temperatur, dass es sich nicht um eine Langevin'sche Funktion handeln kann. Wir verallgemeinern den Ansatz und nehmen an Stelle der Langevinschen eine beliebige, noch für unseren speziellen Fall zu bestimmende Funktion Φ und schreiben

$$P = \Phi(\alpha) \tag{2}$$

wobei

$$\alpha = \frac{E+fP}{T}. \tag{3}$$

Der Lorentzfaktor f lässt sich aus der Gleichung : $f = \frac{\Theta}{A}$

$$A = B\cdot 8{,}86\cdot 10^{-14}\,\mathrm{Cb/V\cdot cm} \tag{4}$$

(siehe z. B. Becker-Döring Ferromagnetismus[18]), S. 33, Gl. 10b) bestimmen. Somit wäre auch die Φ-Funktion aus den ballistischen Messungen bestimmbar. Durch den Ansatz und eine einzige Messung P (E) bei T = const. ist die Abhängigkeit der Polarisation von E und T oberhalb des Curiepunktes festgelegt. Wenn der Ansatz brauchbar ist, müssen die Φ-Funktionen, die aus zwei Kurven mit verschiedenen Temperaturen berechnet werden, übereinstimmen. Diese Prüfung soll in folgendem durchgeführt werden. Es ist aber nicht ratsam, die Funktion $\Phi(\alpha)$ selbst zu bestimmen, da diese nur sehr wenig von einer Geraden verschieden ist, sondern es ist besser, die Funktion

$$F = \alpha - \frac{\Phi(\alpha)}{A} \tag{5}$$

(A = Konstante aus dem Curie-Weiss'schen Gesetz) zu betrachten. Dies ist eine Differenz einer Geraden mit einer von diesen Geraden schwach verschiedenen Funktion, also eine empfindliche Differenz. Wenn $\Phi(\alpha)$ für die einzelnen Messkurven übereinstimmt, so muss auch F übereinstimmen. F lässt sich leicht bestimmen. Dabei ist es günstiger, anstatt F als Funktion von α darzustellen, $\Phi(\alpha) = P$ als Variable zu nehmen. Durch Einsetzen in Gleichung (4), (3) und

(2) in Gleichung (5) kommt man durch leichte Umformung zur Gleichung

$$F = \frac{E - \frac{P(T-\Theta)}{A}}{T}. \tag{6}$$

Nach Gleichung (1) ist aber $A/(T-\Theta) = \varkappa$ ($\varkappa_0$ darf gegenüber dem viel grösseren temperaturabhängigen Term vernachlässigt werden). In den $P(E)$-Kurven ist aber die Suszeptibilität bei kleinen Feldern gerade die Neigung der Tangente im Nullpunkt. Legt man die

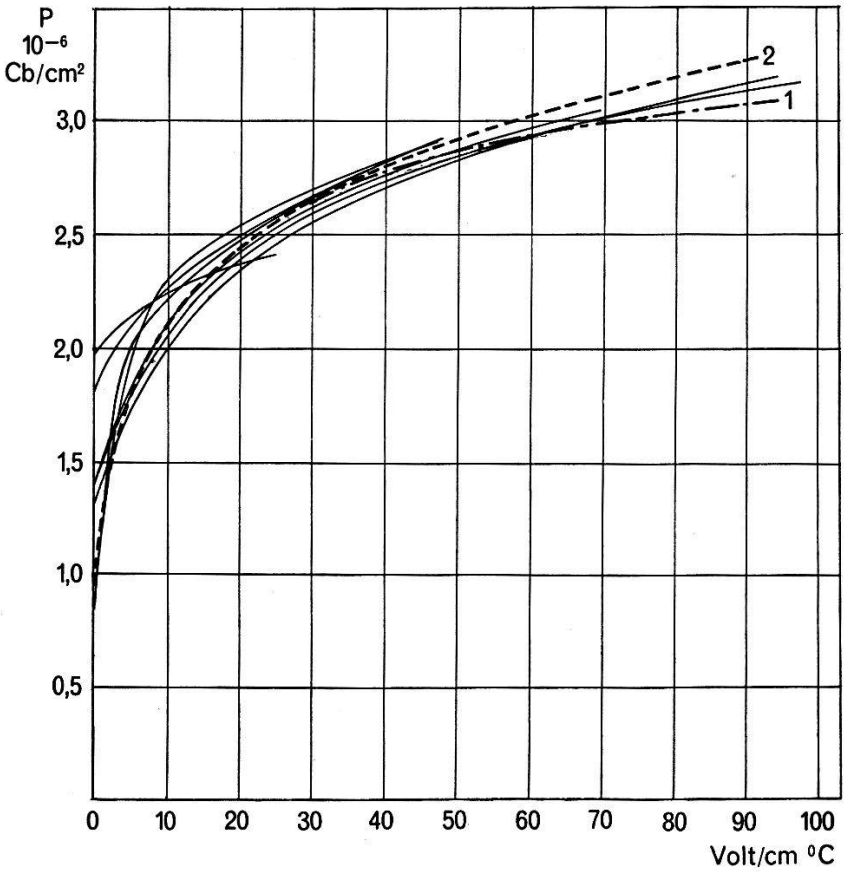


Fig. 6.
Funktion $F = \alpha - \Phi(\alpha)/A$ (Abszisse) als Funktion der Polarisation P (Ordin.)
Ausgezogene Kurve: Die aus den ballistischen Messungen bestimmten Werte.
Gestrichelte Kurve: Die aus der Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bestimmten Werte.

Tangente an eine $P(E)$-Kurve im Nullpunkt und betrachtet einen festen Ordinatenwert P, so liegt in der Abszissenrichtung auf der Tangente der Punkt mit der Abszisse $P/\varkappa$ (siehe Fig. 5 gestrichelte Linien). Noch weiter in der Abszissenrichtung treffen wir auf die $P(E)$-Kurve mit der zu P gehörenden Abszisse E. Die Differenz dieser zwei Punkte ist folglich: $E - P/\varkappa = F \cdot T$ (siehe auch Fig. 5). Division durch T ergibt dann F. In Fig. 6 sind die F-Werte (Ab-

szisse), die sich aus der Kurvenschar Fig. 5 bestimmen lassen, aufgetragen.

Die einzelnen Kurven zeigen grosse Unterschiede. In Anbetracht der Restladung, die möglicherweise noch unkontrollierbare Fehler in die Messung hineinbringt, und der Empfindlichkeit der Darstellung kann aber keine bessere Übereinstimmung erwartet werden. Es lässt sich auch nicht entscheiden, ob die Abweichungen ein Mangel der Messung oder ein Mangel des Ansatzes sind, da alle Messwerte mit der gleichen Unsicherheit behaftet sind. Darum wurde die Feldabhängigkeit der Polarisation aus der Feldabhängigkeit der *DK* (Dielektrizitätskonstante) also nach einer ganz anderen Methode nochmals genauer bestimmt.

III. Die Dielektrizitätskonstante ε_c und ihre Abhängigkeit von einem elektrischen Feld.

a) *Methode, Apparatur und Verlauf der Messung.*

Das Curie-Weiss'sche Gesetz:

$$\varepsilon = \frac{B}{T - \Theta} \tag{1}$$

ist etwa bis 0,1° C oberhalb des Curiepunktes ($\Theta = -150°$ C) gültig. Am Curiepunkt Θ misst man nicht den Wert unendlich, sondern einen Spitzenwert von 6000 bis 60000 je nach Vorgeschichte des Kristalls. (Messfeldstärke ca. 40 Volt/cm, 1000 Hz). Ein Kristall, der zum ersten Mal bis zum Curiepunkt abgekühlt wird, erreicht eine D. K. von 60000 und darüber. Kühlt man weiter ab bis in das Curiegebiet und klappt die Polarisation durch hohe Felder mehrere Male um, so erreicht der Kristall nachher nur noch einen Spitzenwert von 6000. Entsprechend dem kleineren Spitzenwert weicht die D. K. auch schon 1° oberhalb Θ vom Curie-Weiss'schen Gesetz ab. Wir vermuten, dass durch die mit dem Umpolarisieren verbundenen Deformationsänderungen im Kristall feine Sprünge entstehen. Da ein Dielektrikum mit sehr grosser Dielektrizitätskonstante fast als Leiter wirkt, liegt ein grosser Teil des Potentialunterschiedes an diesen feinen Spalten. Die Dielektrizitätskonstante des Materials wird dann scheinbar viel kleiner. Bei unendlicher D. K. würde z. B. bei einem Kristall von 1 mm Dicke ein Spalt von $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm genügen, um den Wert der D. K. von unendlich auf 6000 herunterzusetzen. Bei der Herstellung von Kristallkondensatoren muss deshalb peinlich genau darauf geachtet werden,

dass die Elektroden ohne Zwischenschicht unmittelbar auf dem Kristallmaterial haften.

Die D. K. wurde aus der Kapazität von Kristallplatten von 0,5 cm² und 1 mm Dicke berechnet, die Kapazität mit einer Brücke, wie sie von Busch[9]) beschrieben worden ist, gemessen. Während der Messung konnte eine Gleichspannung an den Kristall gelegt werden (siehe Fig. 7). Der Kristall ist gegen die Brücke durch zwei grosse Kapazitäten C abgeblockt, damit die Gleichspannung nicht abfliesst. Da die Kapazität der Spannungsquelle dem Kristallkondensator parallelgeschaltet ist und mitgemessen würde, müssen die Widerstände R bedeutend grösser sein als der Scheinwiderstand des Kristalls für den Wechselstrom der Brücke. Die Gleichspannung

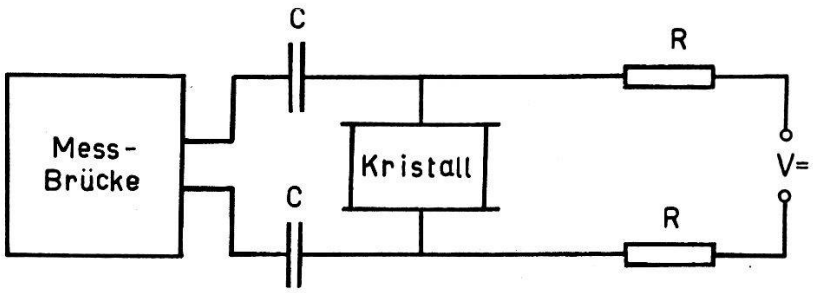


Fig. 7.
Schema der Messapparatur zur Messung der Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.

am Kristall wird mit einem statischen Voltmeter gemessen. Die Temperatur wurde mit dem Thermostaten konstant gehalten und die Spannung schrittweise gesteigert. Bei jedem Schritt musste zwei bis fünf Minuten gewartet werden, bis sich die Temperatur, die durch den elektrokalorischen Effekt erhöht worden war, wieder der Umgebung anpasste. Damit der Temperaturausgleich schneller erfolgen konnte, war der Messtopf immer mit Wasserstoff gefüllt.

Die Messkurven für verschiedene Temperaturen sind in Fig. 8 dargestellt. Das elektrische Vorfeld der Abszisse wie auch die Dielektrizitätskonstante ε_c in der Ordinate sind logarithmisch aufgetragen. Die Temperatur (in $T - \Theta$ = Anzahl Grad Celsius oberhalb des Curiepunktes) ist als Parameter am Anfang jeder Kurve angegeben. Sie wurde aus dem Wert der D. K. ohne Vorfeld mittels des Curie-Weiss'schen Gesetzes (1) bestimmt. Es dauerte oft bis zu 2 Stunden, bis eine Messreihe aufgenommen war. Im gleichen Messtopf war ein zweiter KH_2PO_4-Kristall vorhanden, dessen Kapazität ohne Vorfeld mit einer zweiten Messbrücke gemessen wurde, was ein dauernde Kontrolle der Temperatur ermöglichte.

Der Thermostat mit Toulonschaltung war so gebaut, dass die Temperatur auf etwa 3/1000° C konstant gehalten werden konnte.

Da das Curie-Weiss'sche Gesetz nur etwa bis $T - \Theta = 0{,}1^0$ gilt*), existiert nur für die Messkurve $T - \Theta = 0{,}14^0$ C eine gewisse Unsicherheit in bezug auf die Temperatur. Die Curiepunkte verschiedener Kristallindividuen können ziemlich stark variieren. Der Curiepunkt des Kontrollkristalls war $0{,}12^0$ höher als derjenige des

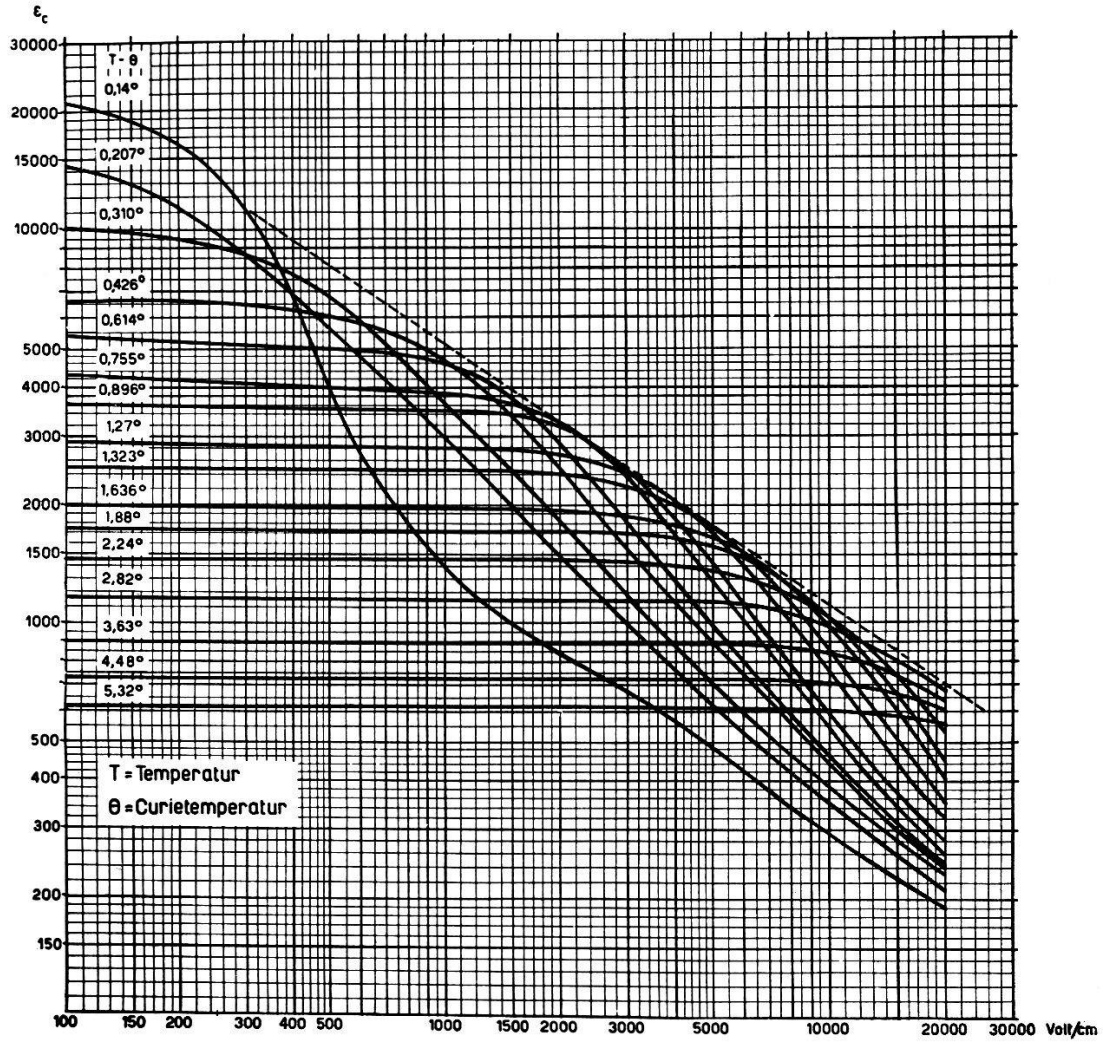


Fig. 8.

Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ε_c von einem elektrischen Vorfeld bei verschiedenen Temperaturen.
(Temperatur als Parameter am Anfang der Kurven angegeben.)

Messkristalls, so dass seine D. K. praktisch den Spitzenwert schon erreicht hatte und genaue Kontrolle der Temperatur nicht mehr möglich war. So nahe am Curiepunkt sind die dielektrischen Verluste sehr gross, was wahrscheinlich eine Folge der grossen Restladungen ist**). Bei hohen Feldern sinken die Verluste dann wieder.

*) Eigene Messungen an verschiedenen Kristallindividuen mit Thermoelement.
**) Auch die Hysteresiskurve in Fig. 4 weist auf grosse Verluste hin.

Dies mag etwa erklären, dass die Kurve 0,14° aus dem Rahmen der übrigen fällt.

Als elektrisches Feld wurde der Quotient von Elektrodenspannung und Elektrodenabstand genommen. Dies könnte Anlass zu Kritik geben. Es ist bekannt, dass in Dielektriken, die Rückstandsladungen zeigen, Raumladungen vorhanden sein müssen, die auch ein elektrisches Feld erzeugen[14]). Das Potentialgefälle kann dann bei der einen Elektrode viel steiler sein als bei der andern. Der Quotient gibt also nur den Mittelwert des elektrischen Feldes an. Diesen Feldunterschieden entspräche aber auch eine Variation der Polarisation in der c-Richtung. ZWICKER[19]) bestimmte jedoch die Polarisation aus dem elektrooptischen Effekt. Inhomogenitäten der Polarisation wären mit seiner Methode sichtbar gewesen. ZWICKER hat aber nichts derartiges bemerkt. Auch bei den Messungen des inversen Piezoeffektes von BANTLE und VON ARX[15]) hätten sich Verschiedenheiten der Polarisation bemerkbar machen müssen, was aber nicht der Fall war.

b) *Der Einfluss des elektrokalorischen Effektes auf die Dielektrizitätskonstante.*

Der Abfall der Dielektrizitätskonstanten mit steigendem Vorfeld ist nicht allein die Folge der Sättigungserscheinungen, sondern er rührt zum Teil vom elektrokalorischen Effekt her. Während die Temperaturänderung, die von der Gleichspannung hervorgerufen wird, genügend Zeit hat sich wieder auszugleichen, ist dies für die von der Brückenwechselspannung hervorgerufenen Temperaturänderungen nicht der Fall. Die Temperatur schwankt im Takte der Wechselspannung auf und ab, wobei der Ausgleich während 1/1000 Sek. einer Schwankung nicht in Betracht fällt. Die Temperaturänderung, die durch eine Polarisationsänderung dP adiabatisch hervorgerufen wird, ist nach W. THOMSON[18]):

$$dT = \frac{T}{c_P} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \cdot dP. \tag{7}$$

Oberhalb des Curiepunktes Θ ist die Polarisation P eine eindeutige Funktion der Temperatur T und des elektrischen Feldes E; dP lässt sich als totales Differential schreiben.

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \cdot dE \tag{8}$$

*

Wir setzen:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = q \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = p \tag{10}$$

p = isotherme Suszeptibilität und $\left(\frac{dP}{dE}\right)_{dQ=0} = \varkappa_{\text{ad}}$ = adiabatische Suszeptibilität, die effektiv gemessen wird.

Gleichung (8) lässt sich auf die Form bringen:

$$q \cdot \frac{dT}{dP} + \frac{p}{\varkappa} = 1. \tag{11}$$

Durch rein formale Umformung kann man die Gleichung erhalten

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{q}{p}. \tag{12}$$

Die Kombination der Gleichungen (7), (11) und (12) führt zu der Differentialgleichung:

$$\boxed{\frac{1}{\varkappa_{\text{ad}}} = \frac{1}{p} + \frac{T \cdot q^2}{c_P \cdot p^2}} \tag{13}$$

c_P = spezifische Wärme bei konstanter Polarisation.

$$\left[\frac{\varkappa}{8{,}86 \cdot 10^{-14} \frac{\text{Cb}}{\text{V} \cdot \text{cm}}} = \varepsilon - 1\right] \tag{14}$$

c) *Lösung der Differentialgleichung.*

Um eine rechnerische Lösung zu bekommen, müsste man die $\varepsilon(E, T)$-Kurven in eine analytische Form bringen und dann das System lösen. Ohne grobe Vernachlässigungen zu machen ist dieser Weg zu beschwerlich. Viel einfacher wäre eine graphische Integration. Man führt graphisch die Integration $P(E) = \int p\,dE$ durch, d. h. man spaltet das Integral in eine Summe von einzelnen Schritten auf. $P = \Sigma p \cdot \Delta E$. Der erste Schritt kann ohne weiteres gemacht werden, da p für kleine Felder gleich gross ist wie die adiabatische Suszeptibilität, $\varkappa$, und diese ist bekannt. Nach dem ersten Schritt sind aber adiabatische und isotherme Suszeptibilität nicht mehr gleich gross. Das p muss aus Gleichung (13) bestimmt werden. Das zu dieser Bestimmung nötige q kann vorerst noch aus dem exp. Curie-Weiss'schen Gesetz bestimmt werden. Nach dem zweiten Schritt muss aber das q aus den Werten der Polarisation, die man

gerade erhalten hat, durch graphische Differentiation nach der Temperatur gefunden werden. Diese Differentiation ist nicht genau. Der Fehler verstärkt sich von Schritt zu Schritt sehr schnell. Besonders die ungenaue Temperaturmessung in Nähe des Curiepunktes verbreitet einen grossen Fehler über das ganze Integrationsgebiet. Mit dieser Integrationsmethode kann man zu Fehlern bis zu 30% kommen. Da die direkten Methoden nicht angewendet werden können, musste man auf Umwegen das Ziel erreichen.

Das Endziel ist, an Hand des Verlaufes der Polarisation die verschiedenen Theorien zu diskutieren (siehe Einleitung). Es schien uns angebracht, anstatt die Ergebnisse nach einer ungewissen Integration zu diskutieren, den Vergleich implizite durchzuführen, d. h. aus dem vermutlichen Verlauf (Gleichung (2)) der Polarisation die Feldabhängigkeit der adiabatischen Suszeptibilität zu bestimmen und dies mit den gemessenen Kurven zu vergleichen. Aus den Erkenntnissen, die wir in Kap. II gemacht haben, liegt es auf der Hand, einen Ansatz mit einem innern Feld auch hier zu verwenden.

1. Integration
unter der Annahme einer Langevin-Weiss'schen Theorie.

Wir verwenden wieder den Ansatz aus Kapitel II und differentieren nach E

$$P = \Phi\left(\frac{E+fP}{T}\right) \tag{2}$$

$$\alpha = \frac{E+f\cdot P}{T}. \tag{3}$$

Die isotherme Suszeptibilität wird dann:

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = \frac{A}{\frac{\Phi'(0)}{\Phi'(\alpha)}\cdot T - \Theta} \tag{15}$$

A = Konstante aus dem Curie-Weiss'schen Gesetz (1), ferner ist:

$$\Phi'(\alpha) = \frac{d\,\Phi(\alpha)}{d\alpha}.$$

Durch Differentiation von (2) nach T bei konstantem P erhält man die einfache Beziehung:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{q}{p} = \frac{E+fP}{T} = \alpha. \tag{16}$$

Gleichung (15) und (16) in (13) eingesetzt:

$$\frac{A}{\varkappa} + \Theta = T \cdot \underbrace{\left[\frac{\Phi'(0)}{\Phi'(\alpha)} + \alpha^2 \cdot \frac{A}{c_P}\right]}_{K} \tag{17}$$

$$K = \frac{\Phi'(0)}{\Phi'(\alpha)} + \alpha^2 \cdot \frac{A}{c_P}. \tag{18}$$

Für den Klammerausdruck in Gleichung (17) führen wir das Symbol K ein. Wenn P konstant gehalten wird, bleibt aber auch $\Phi'(\alpha)$ und α konstant, folglich bleibt der ganze Ausdruck K konstant, wobei T nach Belieben variieren darf. K ist allein eine Funktion von P resp. von α

$$\Theta + \frac{A}{\varkappa} = KT \qquad \text{oder} \qquad \underline{\varkappa_{\text{ad}} = \frac{A}{KT - \Theta}}. \tag{19}$$

Sowohl die isotherme [Gl. (15)] als auch die adiabatische [Gl .(19)] Suszeptibilität folgen einem Curie-Weiss'schen Gesetz, wenn die Polarisation durch das Gleichfeld festgehalten und nur die Temperatur variiert wird. Ein Unterschied besteht nur in den Konstanten des Gesetzes. In Gleichung (15) müssen Curiekonstante und Curietemperatur durch den Faktor $\Phi'(0)/\Phi'(\alpha)$ und in Gleichung (19) durch K dividiert werden. Die Curietemperatur in Gleichung (15) ist tiefer als Θ und bei (19) noch tiefer. Es ist noch zu bemerken, dass der Temperaturbereich, in dem diese Gesetze gültig sind, sich nicht bis zu diesen neuen Curietemperaturen erstreckt. Ihre Gültigkeit hört an dem Temperaturpunkt gerade unterhalb Θ, aber noch oberhalb des neuen Curiepunktes auf. An diesem Punkt erreicht die spontane Polarisation den Wert der Polarisation, der als Parameterwert P in diesen Gesetzen festgehalten worden ist.

Fig. 9 zeigt die gleichen Messungen wie Fig. 8 in anderer Darstellung. ε_c ist als Funktion der Temperatur $T - \Theta$ bei konstantem Vorfeld aufgetragen. Temperatur $T - \Theta$ in der Abszisse und ε_c in der Ordinate sind logarithmisch dargestellt. Die Vorfelder sind als Parameter auf dem linken Rand bei jeder ausgezogenen Kurve angegeben. Beim Vorfeld O gilt das Curie-Weiss'sche Gesetz, was in dieser Darstellung eine Gerade mit der Neigung -1 ergibt.

Die gestrichelten Kurven ergeben ε_c als Funktion von $T - \Theta$ bei konstantem K resp. bei konstantem P, da die Polarisation P nur eine Funktion von K allein ist. Die K-Werte, die in Fig. 8 als Parameter angeschrieben sind, wurden ganz willkürlich gewählt. Aus Gleichung (19) lassen sich die ε_c-Werte bestimmen und in Fig. 9 eintragen. Die K-Kurven in Fig. 9 sind somit keine Messkurven.

Die Kurven geben an, welches ε_c das Material haben muss, damit bei veränderlicher Temperatur die Polarisation konstant bleibt. Dabei ist die Grösse der einzelnen Polarisationen zunächst noch nicht bekannt, da man den Zusammenhang zwischen P und K noch nicht kennt. Betrachtet man die Schnittpunkte einer K-Kurve mit

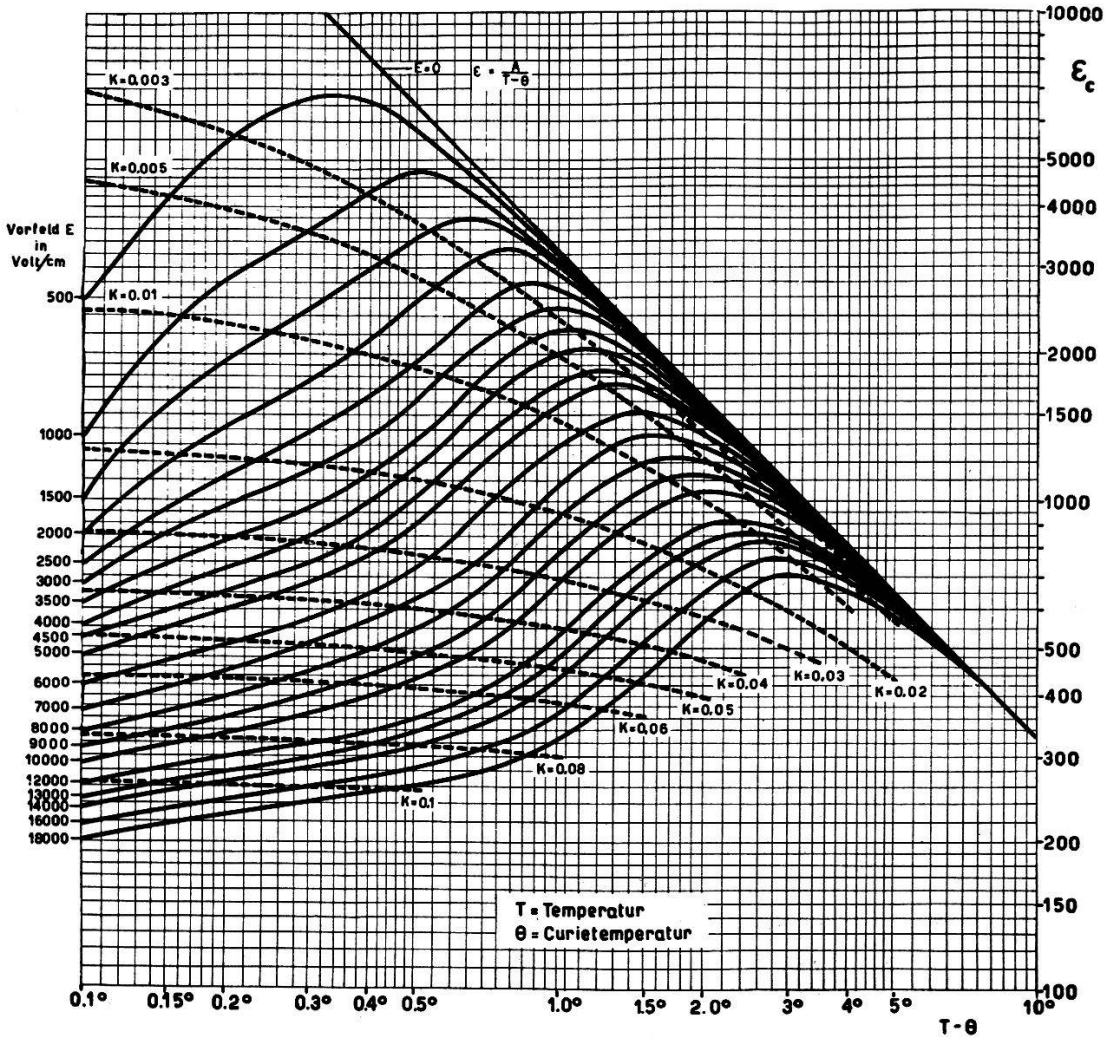


Fig. 9.

Dielektrizitätskonstante ε_c als Funktion der Temperatur $T-\Theta$ bei verschiedenen konstant gehaltenen Vorfeldern.

Vorfeld als Parameter bei den einzelnen Kurven auf der linken Seite angegeben. Gestrichelte Kurven: Dielektrizitätskonstante ε_c als Funktion der Temperatur $T-\Theta$ bei konstanter Polarisation P. Als Parameter ist der Wert K ($K = f(P)$) zu jeder Kurve geschrieben.

den verschiedenen $\varepsilon(T-\Theta)_E$-Kurven, so lässt sich folgendes ablesen: Bei einer bestimmten Temperatur $(T-\Theta)$ des Schnittes braucht man ein bestimmtes Feld (Parameter der ε-Kurve) um die bestimmte Polarisation zu erhalten, die dem betrachteten K-Wert entspricht. Aus diesen Schnittpunkten längs einer K-Kurve ist es

dann möglich die Kurve $E(T - \Theta)_P$, das elektrische Feld als Funktion der Temperatur für konstante Polarisation aufzuzeichnen. Nach Gleichung (16) ist aber: $(\partial E/\partial T)_P = \alpha$. $(\partial E/\partial T)_P$ bedeutet aber die Neigung unserer $E(T - \Theta)$-Kurve. Da bei konstanter Polarisation P nach Gleichung (2) auch α konstant bleiben muss, heisst dies, dass eine Kurve von konstanter Neigung vorliegt, dass es sich also um eine Gerade handelt. Fig. 10 zeigt die nach dieser

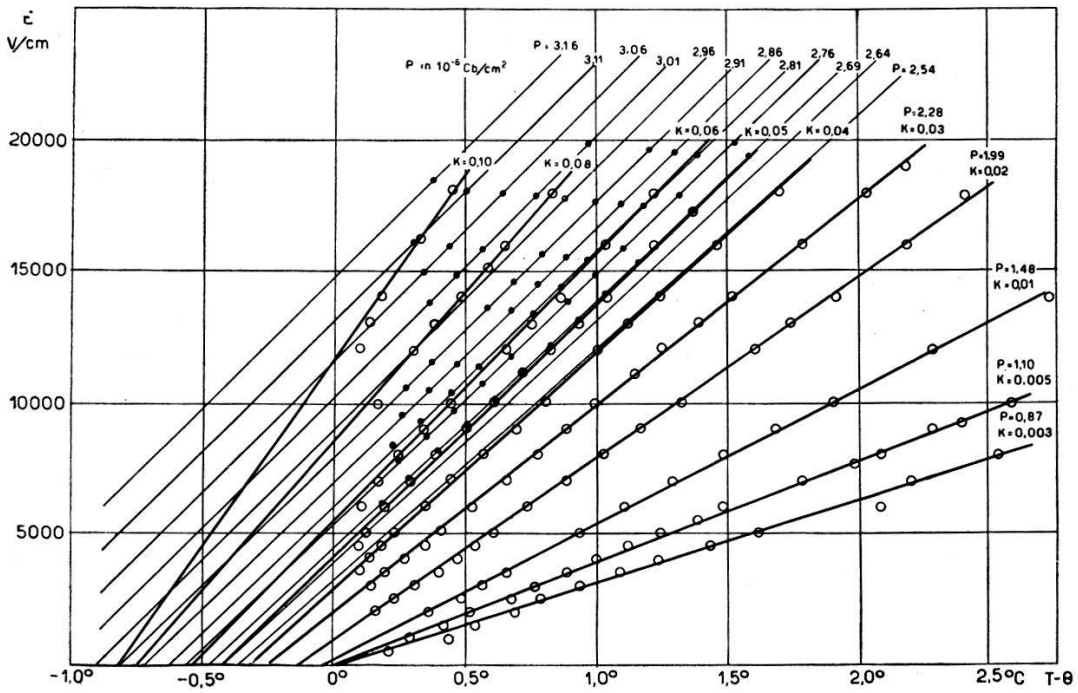


Fig. 10.

Elektrisches Feld als Funktion der Temperatur bei verschiedenen konstant gehaltenen Polarisationen P.

Stark ausgezogene Geraden mit Kreisen: $E(T - \Theta)$-Geraden, die aus der Integration mit dem Ansatz $P = \Phi(\alpha)$ hervorgehen.

Schwach ausgezogene Gerade mit kleinen ausgefüllten Kreisen: Integration in Richtung der Adiabaten.

Methode bestimmten $E(T - \Theta)_P$-Geraden. (Stark ausgezogen mit Kreisen.)

Die Abweichungen der zwei ersten Punkte jeder Geraden sind, wie am Anfang des Kapitels beschrieben wurde, auf die Ungenauigkeit der Temperaturmessung nahe am Curiepunkt zurückzuführen.

Die Geraden erlauben $(\partial E/\partial T_P)$ zu bestimmen. Aus Gleichung (18)

$$K = \frac{\Phi'(0)}{\Phi'(\alpha)} + \frac{A}{c_P}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P^2$$

erhält man $\Phi'(\alpha)$. Durch Integration käme man zu $\Phi(\alpha)$. Die Funktion $\Phi(\alpha)$ ist auch in diesem Falle fast eine lineare Funktion.

Um den Charakter der Funktion zu erkennen und zu diskutieren, ist es besser, auf die Integration zu verzichten und die Differentiale anzugeben. Tabelle 1 gibt die aus (18) errechnete Funktion

$$[\Phi'(\alpha)/\Phi'(0)] - 1$$

und Fig. 11 $\Phi'(\alpha)/\Phi'(0)$ als Funktion der relativen Polarisation P/P_s.

Tabelle 1.

K	P in 10^{-6} Cb/cm²	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \alpha$ Volt/cm Grad	$\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi'(0)} - 1$
1,003	0,87	3080	−0,00015
1,005	1,10	3800	−0,00064
1,01	1,485	5125	−0,00214
1,02	1,99	6860	−0,00596
1,03	2,20	7900	−0,0114
1,04	2,54	8800	−0,0167
1,05*)	2,77	9600	−0,0219
1,06	2,98	10320	−0,0272
1,08	3,25	11320	−0,0394

*) Bei den drei letzten P-Werte gibt die Integration nicht mehr richtige Werte für Φ. Über $2{,}54 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² verwende man Tabelle 2.

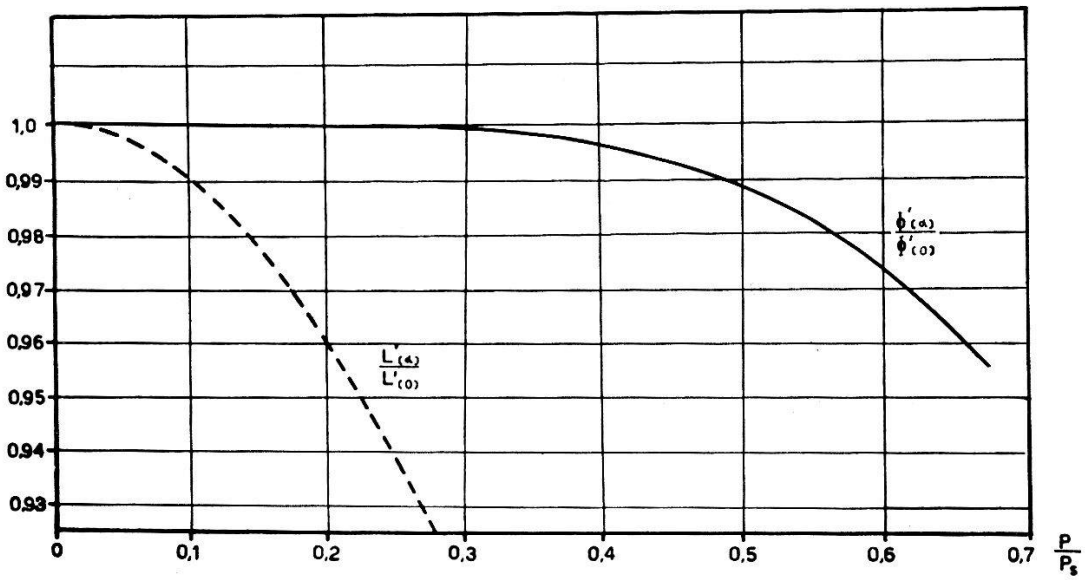


Fig. 11.

Verlauf der Φ'-Funktion bei dem Ansatz $P = \Phi(\alpha)$. Verhältnis $\Phi'(\alpha)/\Phi'(0)$, d. h. Neigung der Funktion bei P zur Neigung im 0-Punkt als Funktion der relativen Polarisation P/P_s.

$L(\alpha)$ = Langevinfunktion $L_{1/2}$.

Zur Brechnung von $\Phi'(\alpha)/\Phi'(0)$ muss $\Phi'(0)$ und c_P bekannt sein. $\Phi'(0)$ ist, wie man aus Gleichung (1) und (2) nachrechnen kann,

gleich der Curie-Weiss'schen Konstanten $A = 2{,}895^0 \cdot 10^{-10}$ Cb/V·cm. cm. Für den Wert c_P liegen Messungen von BANTLE[10]) $c = 1{,}37$ Joule/cm³ Grad und von STEPHENSON und WHOOLEY[20]) $c = 1{,}175$ Joule/cm³ Grad vor. Die grossen Unterschiede lassen auf entsprechende Ungenauigkeit dieser Werte schliessen. Da aber Gleichung (18) für $\Phi'(\alpha)$ eine empfindliche Differenz ergibt, ist die genaue Kenntnis des Wertes für c_P unbedingt erforderlich. Glücklicherweise war es möglich c_P aus der Feldabhängigkeit der D. K. selbst zu bestimmen. Man erhält den Wert $c_P = 0{,}977$ Joule/cm³ Grad. Das folgende Kapitel ist der Berechnung von c_P gewidmet.

Die Polarisation P hängt von zwei Variablen E und $T - \Theta$ ab. Durch den Ansatz (2) $P = \Phi(\alpha)$ wird eine Beziehung zwischen den Variablen gegeben, und es genügt eine einzige Messreihe, z. B. eine $P(E)_T$-Kurve, um die Φ-Funktion zu bestimmen. In der oben beschriebenen Berechnung ist $\Phi(\alpha)$ resp. P aus den $E(T - \Theta)_P$-Geraden bestimmt worden. Da eine Gerade erst durch zwei Punkte bestimmt ist, müssen zur direkten Konstruktion der $E(T)_P$-Geradenschar mindestens zwei $P(E)_T$-Kurven bei verschiedenen Temperaturen bekannt sein. In der $E(T - \Theta)$-Geradenschar steckt also mehr, als man zur Bestimmung von $\Phi(\alpha)$ notwendig hätte. $\Phi(\alpha)$ ist durch diese und den Parameter K einfach überbestimmt. Unsere obige Berechnung verwendet daher nur den Parameter K und die Neigung $(\partial E/\partial T)_P$ der Geraden. Die spezielle Lage, die zum Beispiel durch den Schnittpunkt Θ_1 der Geraden mit der $(T - \Theta)$-Achse charakterisiert werden kann, geht nicht in die Rechnung ein. Es gibt eine zweite Möglichkeit $P = \Phi(\alpha)$ zu berechnen. Diese benötigt die Θ_1-Werte, dafür lässt sie die K-Werte ausser Acht.

Die $E(T - \Theta)$-Geraden lassen sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \cdot (T - \Theta_1) = \frac{E + fP}{T}(T - \Theta_1),$$

unter Berücksichtigung der Beziehung $f = \Theta/A$ kommt man zu

$$P = \frac{\Theta_1}{\Theta} A \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P. \tag{20}$$

Wenn der Ansatz (2) richtig ist, müssen die zwei Methoden zur Bestimmung von P übereinstimmende Resultate ergeben. Beide Berechnungsmethoden ergeben Φ resp. P als Funktion von α. Der Vergleich der beiden Methoden an Hand von P ist sehr unempfindlich. Die kleinsten Unterschiede dieser zwei auf verschiedene Art bestimmten Funktionen können sehr wichtig sein. Die Diskussion dieser Überbestimmung, die Aufschlüsse über die Anwendbarkeit

des Ansatzes mit der Funktion Φ gibt, lässt sich viel besser an Hand der spontanen Polarisation durchführen. Die spontane Polarisation kann direkt aus der $E(T-\Theta)_P$-Schar berechnet werden, wobei die Doppelspurigkeit der Bestimmungsmethode wieder auftreten muss. Dieses Kriterium ist viel empfindlicher, zudem ist es möglich, die Ergebnisse mit experimentell bestimmten Werten zu vergleichen.

2. *Die Berechnung der spontanen Polarisation.*

Spontane Polarisation ist vorhanden, wenn das innere Feld die Polarisation aufrecht zu halten vermag, so dass die Hilfe eines äusseren Feldes nicht notwendig ist. Wir können für diesen Fall einfach $E = 0$ setzen.

Methode 1.

$$\alpha = \frac{fP}{\Theta_1} \quad \text{oder} \quad \Theta_1 - \Theta = \frac{fP}{\alpha} - \Theta$$

Für f setzt man $\Theta/A = \Theta/\Phi'(0)$ und für P setzt man $\Phi(\alpha)$ ein.

Dies führt zu der Gleichung:

$$\Theta_1 - \Theta = \frac{\Theta}{\alpha}\int_0^\alpha \left(\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi'(0)} - 1\right) d\alpha. \tag{21}$$

Alle nötigen Werte zur graphischen Ermittlung des Integrals sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Das Integral gibt $\Theta_1 - \Theta$ als Funktion von α. Aus der Gleichung $\alpha = P_{sp}/\Theta_1 \cdot f$ lässt sich die spontane Polarisation P_{sp} berechnen. Kurve 3 in Fig. 12 gibt das Ergebnis dieser Integration. Kurve 2, Fig. 12, stellt die von von Arx[21]) bestimmten experimentellen Werte dar.

Methode 2.

Die zweite Methode zur Bestimmung der spontanen Polarisation ist noch einfacher als die erste. Als Werte für die spontane Polarisation nimmt man die Parameter-Werte P im $E(T-\Theta)_T$-Geradendiagramm (siehe Fig. 10). Die dazu gehörigen Temperaturen sind die Schnittpunkte der Geraden mit der $(T-\Theta)$-Achse ($E = 0$), denn bei diesen Temperaturen braucht es gerade kein Feld um die Polarisation aufrecht zu erhalten, das heisst die Polarisation ist spontan. Kurve 4 in Fig. 12 gibt die nach dieser Methode bestimmten Werte der spontanen Polarisation als Funktion der Temperatur. Wenn unsere Annahme mit dem Ansatz $P = \Phi(\alpha)$ (2) richtig wäre,

müssten Methode 1 und 2 übereinstimmende Resultate ergeben. Dies ist aber nur der Fall im Bereich $0 < P_{sp} < 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm². In diesem Bereich stimmen diese zwei Kurven (3 und 4) mit der experimentell bestimmten 2 überein. Unsere Integration ist also nur in diesem Bereich richtig. Oberhalb dieses Bereiches gibt Ansatz (2) nicht mehr die richtige Beziehung zwischen P, E und T. Die den Werten $K = 1{,}05$, $K = 1{,}06$ und $K = 1{,}08$ entsprechenden Werte in Tabelle 1 und $E(T - \Theta)$-Geraden in Fig. 10 sind also falsch.

Im restlichen Gebiet von 2,5 bis $3 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² lässt sich die Berechnung der Polarisation aus der adiabatischen Suszeptibilität

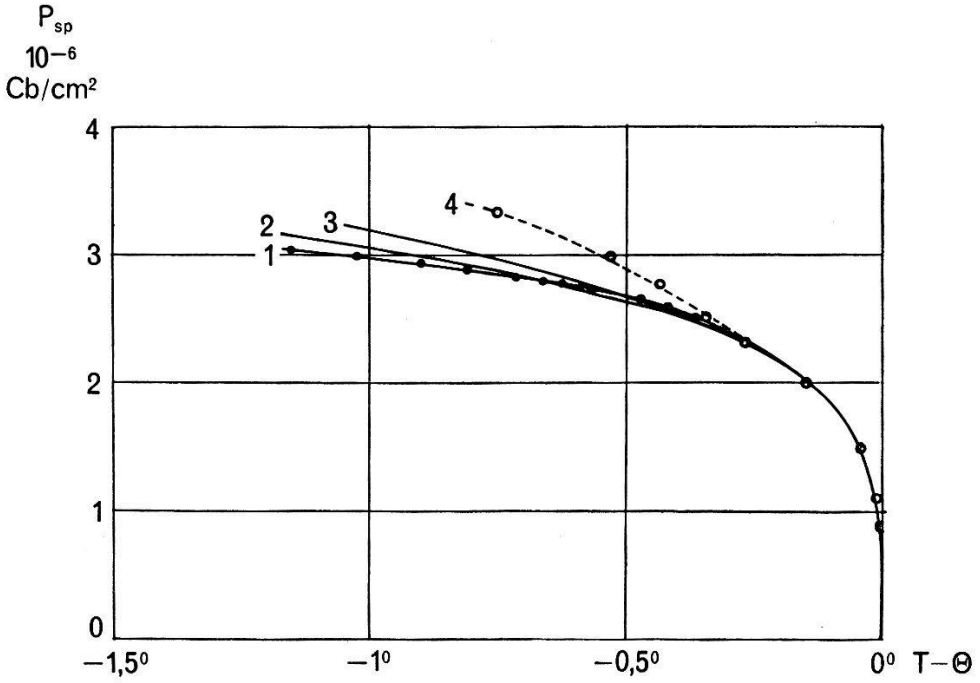


Fig. 12.
Spontane Polarisation als Funktion der Temperatur.
Kurve 1 Allgemeine Integration ohne Ansatz.
Kurve 2 Experimentell bestimmte Werte nach von Arx.
Kurve 3 Integration mit Ansatz $P = \Phi(\alpha)$ nach der ersten Methode.
Kurve 4 Zweite Methode mit dem Ansatz $P = \Phi(\alpha)$.

durch eine allgemeine Integration ohne speziellen Ansatz ergänzen. Die Integration wird auf folgende Weise durchgeführt:

Wir zerlegen die Integration wieder in eine Summe von einzelnen Schritten $\Sigma \Delta P = \Sigma \varkappa \Delta E$. Als Ausgangspunkt der Integration wählen wir die Punkte der $E(T - \Theta)_P$-Geraden mit $P = 2{,}28$ Cb/cm². Bis zu diesem Wert ist der Ansatz $P = \Phi(\alpha)$ in Ordnung. Unsere ΔE wählen wir so, dass sie für jedes $T - \Theta$ den gleichen Polarisationszuwachs ΔP hervorrufen. Unser Integrationsschritt besteht dann darin, dass wir von einer $E(T - \Theta)_P$-Geraden zu

der $E(T-\Theta)_{P+\Delta P}$-Kurve gelangen. Dabei darf man den Schritt von einem Punkt der alten zu einem Punkt der neuen Kurve in der Richtung einer Adiabaten tun. Für einen bestimmten Punkt B der $E(T-\Theta)_P$-Geraden kann man aus Fig. 9 die dazu gehörige adiabatische D.K. ε herauslesen und $\varkappa$ berechnen. Um die Polarisation um den bestimmten Betrag ΔP zu erhöhen, muss man das Feld E um $\Delta E = \Delta P/\varkappa$ vergrössern. Dieses Anwachsen des Feldes bewirkt aber eine Temperaturerhöhung

$$\Delta T = \frac{T}{c_P} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \cdot \Delta P$$

(nach Gl. 7). Der Punkt B', der um ΔE in der E-Richtung und um ΔT in der $(T-\Theta)$-Richtung gegenüber B verschoben ist, hat die Polarisation $P + \Delta P$. Auf diese Weise können wir von vielen Punkten der $E(T-\Theta)_P$-Geraden zu Punkten mit der Polarisation $P + \Delta P$ gelangen und so die ganze $E(T-\Theta)_{P+\Delta P}$-Kurve bestimmen, die im allgemeinen keine Gerade mehr sein muss. In gleicher Weise kann man die $E(T-\Theta)_{P+2\Delta P}$ bestimmen, wobei berücksichtigt werden muss, dass $(\partial E/\partial T)_P$ eventuell von $T-\Theta$ abhängig ist, wenn $E(T-\Theta)_{P+\Delta P}$ keine Gerade mehr ist. Die Genauigkeit dieser Methode kann noch gesteigert werden, wenn nicht das $\varkappa$ des Anfangs des Integrationschrittes, sondern dasjenige der Mitte des Schrittes einsetzt. Die schwächer ausgezogenen Geraden in Fig. 10 sind $E(T-\Theta)_P$-Kurven, die aus dieser Integration hervorgegangen sind. Die kleinen ausgefüllten Kreise sind die einzelnen berechneten Punkte. Es zeigt sich, dass auch nach mehreren Schritten die $E(T-\Theta)$-Kurven noch Geraden bleiben, die aber schon nach einigen Integrationsschritten nicht mehr mit den Geraden der ersten Integration (stark ausgezogen) übereinstimmen. Auch bei diesen neuen $E(T-\Theta)_P$ kann man auf den Wert $E = 0$ extrapolieren und so die spontane Polarisation als Funktion der Temperatur bestimmen (siehe Fig. 12, Kurve 1).

Die $E(T-\Theta)_P$-Geradenschar, Fig. 10, gibt uns für jedes Feld und jede Temperatur die Polarisation, die vorhanden sein muss, sie ist also schon die Lösung, die wir suchen. Die Funktion $P(E, T)$ wird aber durch diese Darstellung in einer ziemlich unübersichtlichen Form wiedergegeben. Fig. 13 zeigt $P(E)_{T-\Theta}$, d. h. die Polarisation als Funktion des Feldes bei verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen, also die Kurven, die wir auch ballistisch bestimmt haben. Es handelt sich um die gleichen Polarisationswerte wie in Fig. 10 nur in anderer Darstellung.

d) *Vergleich mit den ballistischen Messungen.*

Den Vergleich führt man wieder an Hand der Funktion

$$F = \frac{E \dfrac{P(T-\Theta)}{A}}{T} \tag{6}$$

durch. Die Konstruktion, die verwendet wurde, um aus den Kurven, Fig. 5, die Funktion F zu bestimmen, kann man auch auf die Kurven Fig. 13 anwenden. Im Bereich von 0 bis $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² gilt der Ansatz $P = \Phi(\alpha)$. Gemäss den Ausführungen, S. 662 und

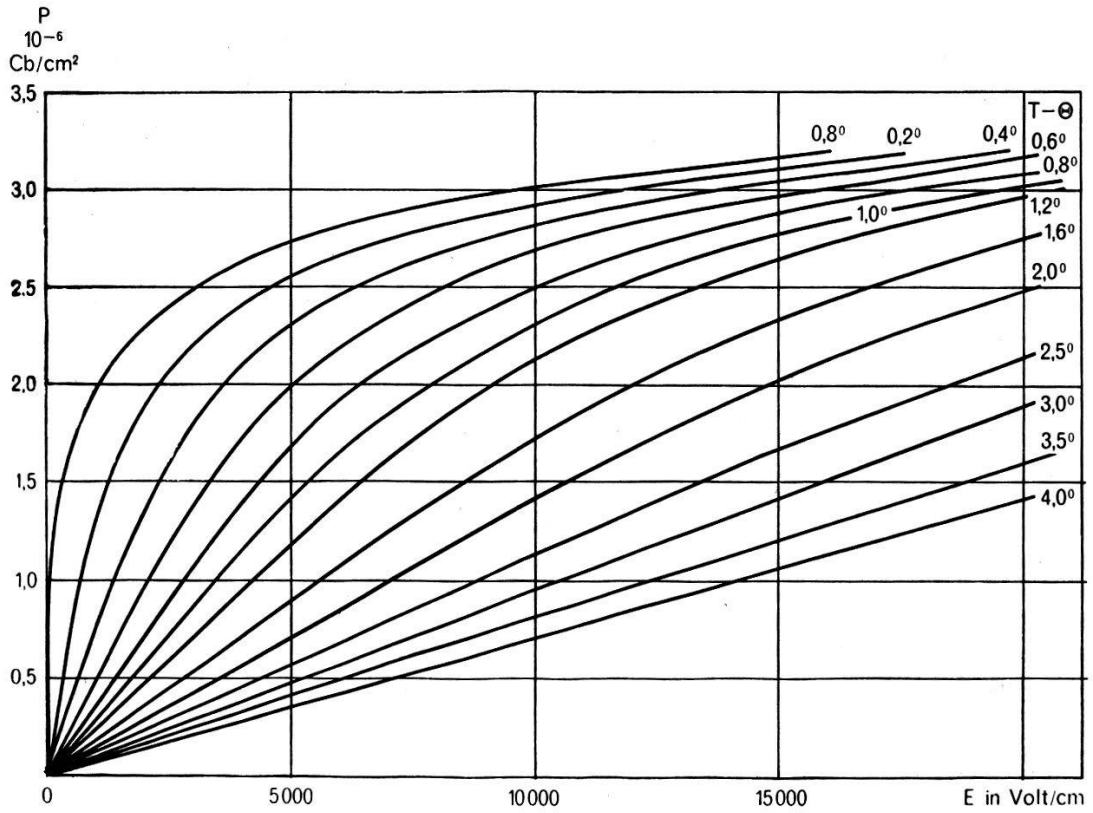


Fig. 13.

Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes für verschiedene Temperaturen. (Integration der DK-Werte.)

S. 663, sind dann die F-Funktionen, die aus den einzelnen $P(E)_T$-Kurven bestimmt worden sind, identisch. Fig. 6, Kurve 2 zeigt die F-Funktion, die sich ergibt, wenn man mit dem Φ-Ansatz integriert. (Zum Vergleich ist die Funktion absichtlich über den Bereich der Gültigkeit bis $3 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² bestimmt worden.) Aber auch im Bereich von 2,5 bis $3 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm², wo die Integration ohne Ansatz durchgeführt wurde, gibt es immer wieder die gleiche F-Funktion. (Siehe Fig. 6, Kurve 1.)

e) *Betrachtungen zu den Abweichungen vom Ansatz* $P = \Phi[(E + fP)/T]$.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Versagen des Ansatzes $P = \Phi[(E + fP)/T]$ (2) oberhalb $P = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² zu erklären. Es kann sich hier nicht um einen Fehler des Experimentes handeln, da die Messfehler sicher kleiner als die in Frage stehende Diskrepanz sind und nicht nur bei grosser Polarisation auftreten. Wir mussten deshalb annehmen, dass für grössere Polarisationen der Ansatz (2) die Verhältnisse in bezug auf Polarisation, elektrisches Feld und Temperatur nicht mehr richtig beschreibt.

Der Ansatz (2) beruht auf der Annahme eines inneren Feldes, das die Dipole ausrichtet. Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, dass sowohl Anzahl als auch Grösse der Dipole temperaturunabhängig sei. Ferner nimmt man auch einen temperatur- und polarisationsunabhängigen Lorentzfaktor f an. (Polarisationsabhängigkeit der Dipolanzahl oder Dipolgrösse kann angenommen werden ohne Ansatz (2) zu verändern.) Unsere Diskrepanz rührt sehr wahrscheinlich davon her, dass eine dieser Annahmen nicht richtig ist.

Wir ergänzten unseren Ansatz (2) durch eine Funktion ψ, die der eventuell vorhandenen Temperatur- oder Polarisationsabhängigkeit der Dipole Rechnung tragen soll. Wir betrachteten die folgenden vier Fälle:

$$1.\quad P \cdot \psi(T) = \Phi\left(\frac{E + fP}{T}\right) \tag{22}$$

(für temperaturabhängige Dipolanzahl)

$$2.\quad P = \Phi\left(\frac{E + fP}{T \cdot \psi(T)}\right) \tag{23}$$

(für temperaturabhängige Dipolgrösse)

$$3.\quad P = \Phi\left(\frac{E + \psi(T) \cdot fP}{T}\right) \tag{24}$$

(für temperaturabhängigen Lorentzfaktor)

$$4.\quad P = \Phi\left(\frac{E + \psi(P) \cdot fP}{T}\right) \tag{25}$$

(für polarisationsabhängigen Lorentzfaktor).

Da $\psi(T)$ nur eine kleine Korrektur sein soll, und unsere Messungen sich nur über einen Temperaturbereich von etwa 5^0 C erstrecken, fordern wir:

$$\text{I.}\quad \psi(T) = 1 + \psi'(\Theta) \cdot (T - \Theta) \qquad \psi'(\Theta) \cdot 5^0\,\text{C} \ll 1 \tag{26}$$

(d. h. das erste Glied einer Potenzentwicklung nach $T - \Theta$ genüge). Die allgemeine Integration ohne Ansatz (siehe S. 676) hat ergeben,

dass die $E(T - \Theta)$-Kurven, in dem von uns betrachteten Polarisationsgebiet, Geraden sind (siehe S. 677). Wir fordern also weiter:

II. Der verbesserte Ansatz ergebe für die $E(T - \Theta)$-Kurven wieder Geraden, die aber mit den *richtigen Geraden* (Fig. 10 schwach ausgezogen) identisch sind.

Schliesslich wollen wir den Hauptzweck unserer Verbesserungsbestrebungen nicht vergessen. Die auf Seite 674 beschriebene Überbestimmung, die sich durch Einführen des Ansatzes (2) $P = \Phi (E + fP/T)$ ergibt, bleibt erhalten, wenn wir (2) durch einen der Ansätze (22) bis (25) ersetzen. Folglich muss es wieder zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung von $\Phi(\alpha)$ geben. Wir fordern:

III. Die zwei verschiedenen Methoden zur Bestimmung von $\Phi(\alpha)$, resp. $1 - \Phi'(\alpha)/\Phi'(0)$ (entsprechend Gl. 18 und 20) sollen übereinstimmende Resultate ergeben.

Analog dem Vorgehen mit Ansatz (2) führten wir die Integration mit den Ansätzen (22) bis (25) durch. Die Rechnungen können ihres grossen Umfangs wegen nicht wiedergegeben werden. Sie zeigen:

Ansatz (24) kann Forderung II und Ansatz (25) kann Forderung III nicht erfüllen. Sie fallen deshalb ausser Betracht.

Ansatz (22) und (23) können nur dann alle drei Forderungen erfüllen, wenn man für $\psi'(\Theta)$ eine Polarisationsabhängigkeit zulässt. Die Abnahme der Anzahl Dipole mit sinkender Temperatur wird als „Einfrieren" der Dipole aufgefasst. Es wäre aber sehr schwer zu verstehen, warum dieser Einfriervorgang von der Polarisation abhängig sein sollte. Wir müssen also Fall 1 auch ausschliessen, obwohl Ansatz (22) allen Anforderungen gerecht wird. Dagegen könnte man sich leicht vorstellen, dass die durch das innere Feld gestreckten Dipole einen andern Temperaturausdehnungskoeffizienten haben als die ursprünglichen, da nach von Arx[23]) die Dipolgrösse polarisationsabhängig sein soll. Es scheint also, dass Fall 2 in Wirklichkeit zutrifft, d. h.: *Die Grösse der Dipole ist temperaturabhängig, wobei aber der Temperaturausdehnungskoeffizient $\psi'(\Theta, P)$ von der Polarisation abhängig ist.*

Es gilt also:

$$P = \Phi\left(\frac{E + f \cdot P}{T \cdot [1 + \psi'(\Theta, P) \cdot (T - \Theta)]}\right) \tag{27}$$

$$\left(f = \Theta/A = 0{,}377/8{,}86 \cdot 10^{-14} \frac{\mathrm{Cb}}{\mathrm{V \cdot cm}}\right)$$

$$\psi'(\Theta, P) = \frac{1}{61\,000^{\circ}\,\mathrm{C}} + \psi_1'(\Theta, P).$$

$\psi_1'(P. \Theta)$ findet sich in Tabelle 2, wo auch die nach den zwei

verschiedenen Methoden bestimmte Funktion $1 - \Phi'(\alpha)/\Phi(0)$ aufgeführt ist.

Tabelle 2.

* P in $10^{-6}\,\frac{\text{Cb}}{\text{cm}^2}$	$(\partial E/\partial T)_P$ in $\frac{\text{Volt/cm}}{^0\,\text{C}}$	$T-\Theta$ ^{0} C	$\psi_1'(\Theta, P)$ in $\frac{10^{-4}}{^0\,\text{C}}$	$1-\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi'(0)}$ aus $\varkappa_{ad}$ resp. K	$1-\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi'(0)}$ aus P_{sp}
2,64	9200	0,42	0,43	0,0256	0,0220
2,69	9290	0,47	−1,26	0,0260	0,0258
2,76	9450	0,56	−1,22	0,0324	0,0324
2,81	9560	0,63	−2,50	0,0358	0,0360
2,86	9600	0,72	−2,86	0,0439	0,0415
2,91	9680	0,81	−3,53	0,0479	0,0460
2,96	9860	0,90	−3,54	0,0502	0,0520
3,01	9920	1,02	−4,40	0,0601	0,0600

* Für die P-Werte unter $2{,}64 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² ist Tabelle 1 massgebend.

f) *Der elektrokalorische Effekt.*

Nach Gleichung (7) ist

$$dT = \frac{T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P}{c_P}\,dt \qquad \text{oder} \qquad dT = \frac{T(E+fP)}{c_P\,T}\,dP$$

E ist gegenüber fP so klein, dass es vernachlässigt werden kann. ($\psi(T)$ wird hier vernachlässigt).

$$dT = \frac{fP}{c_P}\cdot dP \qquad \Delta T = \frac{fP^2}{2\,c_P} \tag{28}$$

Die durch den elektrokalorischen Effekt frei werdende Wärme Q ist:

$$\Delta Q = c_P\,\Delta T = \frac{f}{2}\,P^2.$$

Wie Bantle[10]) festgestellt hat, wird bei der spontanen Polarisation ebenfalls die Wärme $Q = f/2 \cdot P^2$ frei. An Hand der Polarisationskurven (Fig. 13 und Gl. (28)) lassen sich die Temperaturerhöhungen T berechnen. Aber der elektrokalorische Effekt ist auch direkt gemessen worden; da nämlich die Resonanzfrequenz der Kristallplatten sehr stark von der Temperatur abhängt (vgl. Kap. III c), besteht die Möglichkeit, die Temperatur aus der Resonanzfrequenz sehr genau zu bestimmen. Die Messung geht in folgender Weise vor sich. Die Temperatur wird vom Thermostaten konstant gehalten und die Resonanzfrequenz gemessen. Sodann

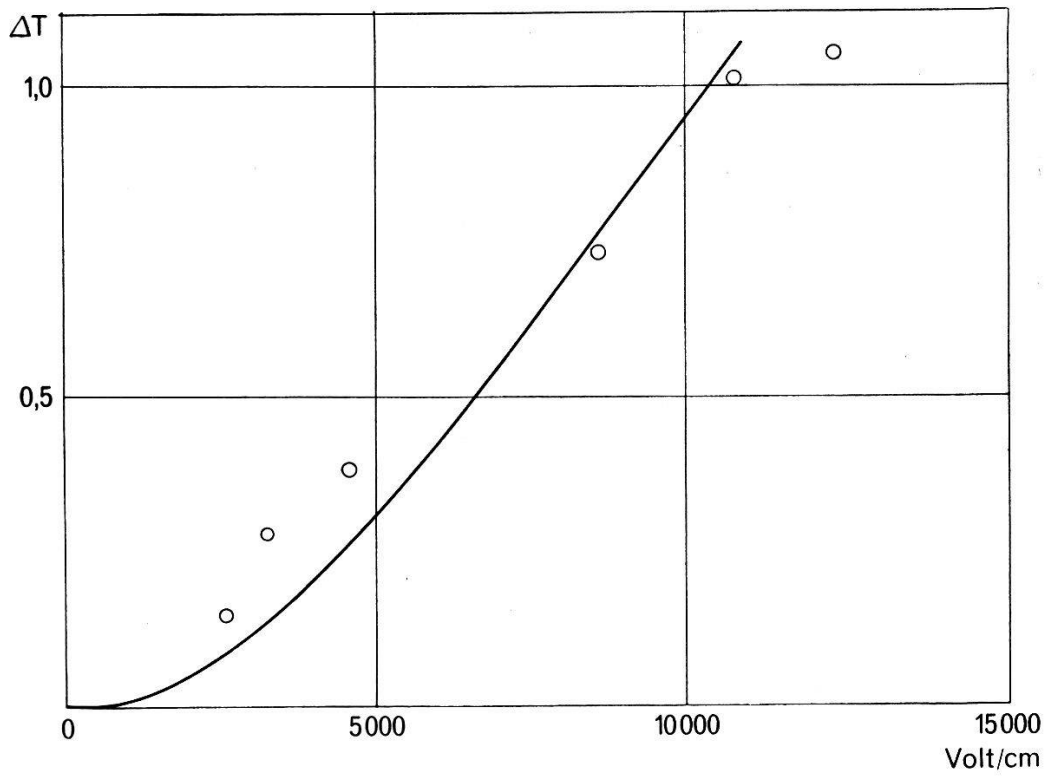


Fig. 14.
Elektrokalorischer Effekt: Temperaturerhöhung als Funktion des elektrischen Feldes; Vergleich einiger Messwerte mit der berechneten Kurve.

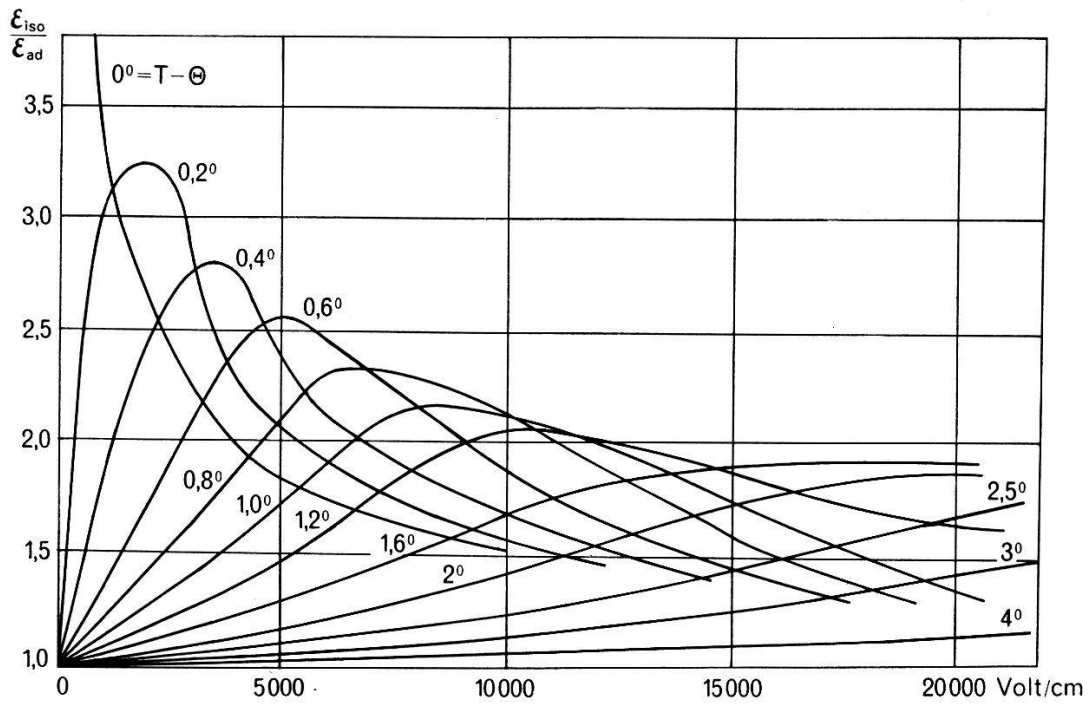


Fig. 15.
Verhältnis von isothermer D. K. ε_{iso} zu der adiabatischen D. K. ε_{ad} als Funktion des elektrischen Feldes für verschiedene Temperaturen $(T - \Theta)$.

schaltet man das Feld ein und wartet, bis sich die Temperatur wieder ausgeglichen hat. Beim Anschalten des Feldes sinkt die Temperatur momentan unter den ursprünglichen Wert und kehrt sogleich wieder, wegen der relativ kleinen Wärmekapazität des Kristalls, zur Temperatur des Thermostaten zurück. Der Temperaturgang wird nun an Hand der Resonanzfrequenz verfolgt und die gefundenen Temperaturen werden auf den Wert im Augenblick des Ausschaltens extra-poliert. Fig. 14 zeigt den Vergleich einer berechneten Kurve mit einigen gemessenen Punkten.

Die unvollkommene Übereinstimmung zwischen Kurve und Messpunkten beruht nur teilweise auf Messfehlern, hauptsächlich dürfte sie darauf zurückzuführen sein, dass die Messungen an verschiedenen Kristallen durchgeführt werden mussten.

Endlich soll noch quantitativ der Einfluss des elektrokalorischen Effektes auf die Suszeptibilität untersucht werden. Aus Gleichung (15) und (19) kann man das Verhältnis

$$\frac{p}{\varkappa} \cong \frac{\varepsilon_{\text{iso}}}{\varepsilon_{\text{ad}}} \text{ berechnen.} \qquad \frac{\varepsilon_{\text{iso}}}{\varepsilon_{\text{ad}}} = \frac{kT - \Theta}{T\dfrac{\Phi'(0)}{\Phi'(\alpha)} - \Theta} \tag{29}$$

Die aus Gleichung (29) berechneten Verhältnisse sind in Fig. 15 dargestellt.*)

g) *Bestimmung der spezifischen Wärme c_P.*

Es spielt eine grosse Rolle, unter welchen Nebenbedingungen die spezifische Wärme gemessen wird. Die direkten Messungen der spezifischen Wärme ergeben immer $c_{E=0}$, das heisst, die spezifische Wärme bei konstantem Feld 0. Unter dem Curiepunkt zeigt c_E eine grosse Temperaturabhängigkeit. Hier soll jedoch darauf verzichtet werden, c_E als Funktion von T in den Ansatz einzuführen, da diese sehr komplizierte Rechnung in folgender Weise umgangen werden kann. Man weiss nämlich, dass die Anomalie eine Folge der Polarisationsänderungen mit der Temperatur ist. Oberhalb und weit unterhalb des Curiepunktes, wo sich die Polarisation nicht mehr verändert, bleibt c_E, das dort gleich dem c_P ist, konstant. Dies legt den Gedanken nahe, dass diese Anomalie, wie übrigens auch die Temperaturabhängigkeit der anderen Konstanten (D. K. Piezomodul und Elastizitätsmodul) allein durch das anomale Verhalten der Polarisation bedingt ist und sofort verschwindet, wenn die Polarisation konstant gehalten wird. Es ist also viel zweck-

*) Oberhalb $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Cb/cm² ist ε_{iso} direkt aus den Kurven in Fig. 13 zu bestimmen und durch ε_{ad} (aus Fig. 9) zu dividieren.

*

mässiger, die spezifische Wärme c_P in die Rechnung einzuführen, die man im ganzen in Frage kommenden Temperaturgebiet als konstant annehmen darf.

Die Kurven in Fig. 8 tangieren eine umhüllende Gerade. Diese erlaubt c_P sehr genau zu bestimmen.

Als erste Näherung nehmen wir an: Der Abfall der $\varkappa(E)_T$-Kurven mit zunehmendem Feld sei allein eine Folge des elektrokalorischen Effektes, und bis zum Berührungspunkt der Kurve mit der Umhüllenden machen sich noch keinerlei Sättigungserscheinungen bemerkbar. Es gelten dann die vereinfachten Beziehungen

$$P = p_0 \cdot E \tag{30}$$

und

$$p_0 = \frac{A}{T-\Theta}\,\varkappa_0^* \quad (1) \qquad\qquad q = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \frac{p_0^2 \cdot E}{A} \tag{31}$$

$\varkappa^*$ = ad. Suszeptibilität, ohne Sättigungserscheinungen.

Der Index o ist zugefügt, um anzudeuten, dass es sich um p beim Feld 0 handelt. Nach unserer vereinfachenden Voraussetzung ist $p = p_0$. p_0 ist dann nur von T abhängig. Während ursprünglich T als Parameter genommen wurde, kann man für diesen Fall p_0 die Rolle des Parameters übertragen. Gleichung (1) und (31) in (13) eingesetzt ergibt

$$\frac{1}{p_0} - \frac{1}{\varkappa^*} + \frac{T \cdot E^2 \cdot p_0^2}{c_P \cdot A^2} = 0 \tag{32}$$

nach dem Parameter p_0 differenziert ergibt:

$$-\frac{1}{p_0} + 2\,\frac{T \cdot E^2 \cdot p_0}{c_P \cdot A^2} = 0 \tag{33}$$

(Variation von T vernachlässigt). Durch Elimination des Parameters p_0 aus Gleichung (32) und (33) erhält man die Gleichung der Umhüllenden. Es ist vorteilhaft, zuerst das Glied mit E^2 zu eliminieren, was zu der Gleichung:

$$\varkappa^* = {}^2/_3\, p_0 \tag{34}$$

führt. (34) sagt aus, dass die Kurve die Umhüllende berührt, wenn ihre Ordinate um 1/3 des Ausgangswertes gesunken ist. (34) in (32) eingesetzt gibt

$$\varkappa^* = \left(\frac{A^2}{\frac{27}{4} \cdot \frac{T}{c_P}}\right)^{1/3} \cdot E^{-2/3}. \tag{35}$$

In der logarithmischen Darstellung wird diese Funktion eine Gerade mit der Neigung — 2/3. In Fig. 8 ist die gestrichelte Gerade

mit der Neigung $-2/3$ an die Kurvenschar gelegt worden. Sie berührt die Messkurve $T - \Theta = 0{,}755^0$ C. Bei den anderen Temperaturen weicht die Umhüllende etwas von der Geraden ab. Näher am Curiepunkt stimmt die Temperatur nicht mehr und oberhalb $0{,}755^0$ C macht sich die Sättigungserscheinung deutlicher bemerkbar. Die an die $0{,}755^0$ C-Kurve gelegte Gerade folgt am besten der Gleichung (35). Nun lässt sich ein Punkt auf der Geraden herausgreifen, z. B. $E = 1000$ Volt/cm $\varepsilon = 5140$, und in Gleichung (35) einsetzen, was den Wert $c_P = 0{,}925$**) Joule/cm$^3 \cdot$ Grad ergibt.

Zur genauen Bestimmung von c_P dürfen die Sättigungserscheinungen nicht vernachlässigt werden. Bei $T - \Theta = 0{,}755^0$ erhalten wir $\varkappa/\varkappa^* = 0{,}9817$

($\varkappa$ = adiabatische Suszeptibilität mit Sättigungserscheinungen
$\varkappa^*$ = adiabetische Suszeptibilität ohne Sättigungserscheinungen).

In Gleichung (35) müssen wir für $\varkappa^*$ nicht 5140, sondern 5140/0,9817 einsetzen und erhalten für

$$c_P = 0{,}977 \text{ Joule/cm}^3 \cdot \text{Grad}. \tag{36}$$

IV. Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten in der *a*-Richtung.

Mit der gleichen Apparatur, mit der die Abhängigkeit in der *c*-Richtung gemessen wurde (Fig. 7 und 8), konnte auch die Feldabhängigkeit in der *a*-Richtung bestimmt werden. *Es zeigte sich keinerlei Feldabhängigkeit.* Die Dielektrizitätskonstante blieb im Temperaturbereich in Nähe des Curiepunktes bis zu Feldern von 60000 Volt/cm konstant.

V. Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ε_a, wenn ein Feld in der *c*-Richtung angelegt wird.

Um diese Messungen auszuführen, kann man nicht einfach an ein Parallelepiped an den Seiten senkrecht zu *a* und zu *c* zwei Paare Elektroden anbringen, da sich diese gegenseitig stören würden. Sowohl das Feld der Gleichspannung in der *c*-Richtung wie auch das Feld in der *a*-Richtung (von der Wechselspannung herrührend) würde verzerrt. Es wurde deshalb die Anordnung der Fig. 16 verwendet.

**) Die Vernachlässigung der Variation von T Gl. (32) und (33) ergibt einen Fehler von weniger als $0{,}3^0/_{00}$ für c_P.

Die Gleichspannung wurde mit einer schwach leitenden Schicht auf die Kristalloberfläche geführt. Diese Schicht hat einen Widerstand von etwa 10^9 Ohm, während der Blindwiderstand des Kristalls für die Wechselspannung von 5000 Hertz der Brücke nur etwa $3 \cdot 10^6$ Ohm ist. Die 10^9 Ohm Parallelwiderstand spielen dann keine Rolle mehr. Der Widerstand des Kristalls selbst ist etwa 10^{12} Ohm. Der Spannungsabfall in der Widerstandsschicht ist also unwesentlich. Andererseits ist es nicht zu vermeiden, dass die Wechselspannungselektrode das Gleichfeld beeinflusst. Um diesen Einfluss

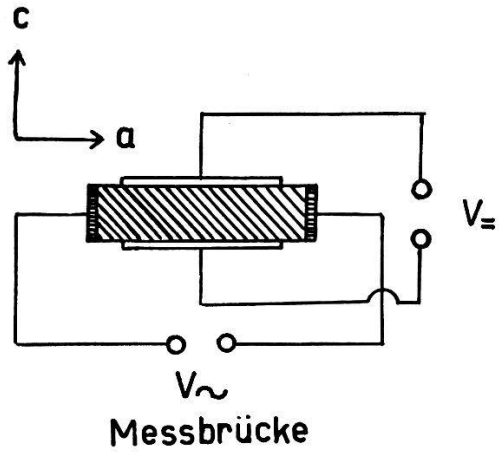


Fig. 16.

Anordnung um die D. K. ε_a zu messen, wenn das Material unter dem Einfluss eines grossen Feldes in der c-Richtung steht. $V \sim$ wird auf die Silberelektroden geleitet, während $V =$ mit einer schlecht leitenden Schicht, die auf der Oberfläche senkrecht c haftet, in Verbindung steht.

herabzusetzen ist nur ein Teil der Oberfläche mit der Widerstandselektrode belegt. Das Feld dehnte sich dann nicht bis zu der Wechselspannungselektrode aus. Leider sind auch in dieser Anordnung die Felder noch lange nicht homogen, so dass man quantitativ den Wert des Feldes nicht angeben kann. Ebenso sind die Kapazitäten, die gemessen werden müssen, unter 10 pF, und die Messbrücke erlaubt nur auf 1 pF genau zu messen. Beobachtet wird ein Abfall der D. K., sobald ein Feld eingeschaltet wird. In gleicher Weise wie unter dem Curiepunkt mit ansteigender Polarisation in der c-Richtung die D. K. in der a-Richtung absinkt, fällt die D. K. ebenfalls oberhalb des Curiepunktes, wenn die Polarisation mit einem Feld erzeugt wird. Die Messungen von Busch[9]) und unsere Messungen stimmen innerhalb der Messgenauigkeit (etwa 20%) überein. Eine Darstellung erübrigt sich, da die Polarisationswerte aus der vorliegenden, und die D. K.-Werte genauer aus der Arbeit von Busch entnommen werden können.

Der Einfluss eines Feldes in der a-Richtung auf ε_c ist nicht gemessen worden. Es ist anzunehmen, dass keine solche Abhängigkeit existiert.

VI. Feldabhängigkeit des Elastizitätsmoduls s_{66} und des Piezomoduls d_{36}.

Den Elastizitätsmodul s_{66} misst man am einfachsten mit Hilfe von Längsschwingungen quadratischer Platten, deren Ebene senkrecht zu c steht und deren Seitenkanten um 45^0 gegen die a-Achsen geneigt sind. Die Grundschwingung einer solchen Platte hat die Kreisfrequenz:

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{2}\, L \sqrt{\varrho \cdot s_{66}}} \tag{37}$$

L = Länge der Seite der Platte,
ϱ = Dichte des Materials.

Die Dicke spielt keine Rolle. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Resonanzfrequenz nur von s_{66} abhängig ist. Zur Messung wurde Apparatur Fig. 17 benutzt.

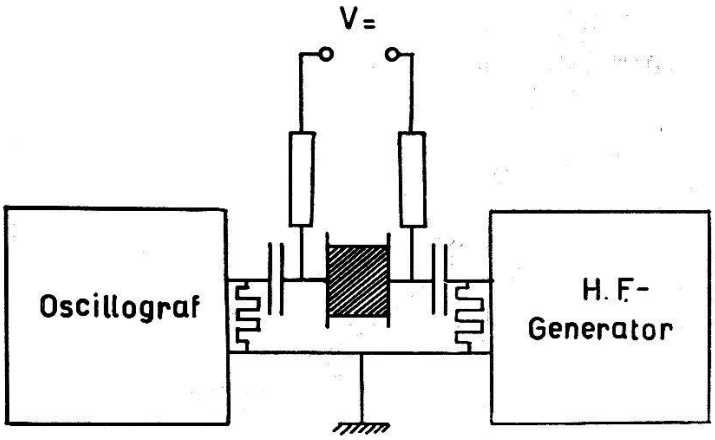


Fig. 17.
Schema der Apparatur zur Messung der Resonanzfrequenz von Kristallplatten.

Bei Resonanz des Kristalls fällt der Blindwiderstand des Kristallkondensators sehr steil ab. Der Kristall selbst stellt dann nur noch einen kleinen ohmschen Widerstand dar. Der Spannungsabfall am Eingangswiderstand des Oszillographen wird damit grösser, was auf dem Schirm beobachtet werden kann.

Die Messungen mit aufgedampften Elektroden ergeben ein anderes Resultat als diejenigen, bei denen zwischen Elektrode und Kristall noch ein Luftspalt bleibt (siehe z. B. Fig. 19). In einem Luftspalt erzeugen nämlich die freien Ladungen auf der Oberfläche Felder, die die Tendenz haben, die Polarisation und damit

auch die Deformation zu unterdrücken. Der Kristall scheint dann härter zu sein; der Elastizitätsmodul wird dementsprechend kleiner. Der Elastizitätsmodul gemessen ohne Luftspalt wird s_E (E = konst.) genannt. Sobald ein Luftspalt mit der Breite d vorhanden ist, gilt die Beziehung:

$$s_d = \frac{4\,\pi\, d_{36}^2}{\frac{D}{d} - \varepsilon_c} + s_E \tag{38}$$

D = Kristalldicke (= 1 mm für unseren spez. Fall).

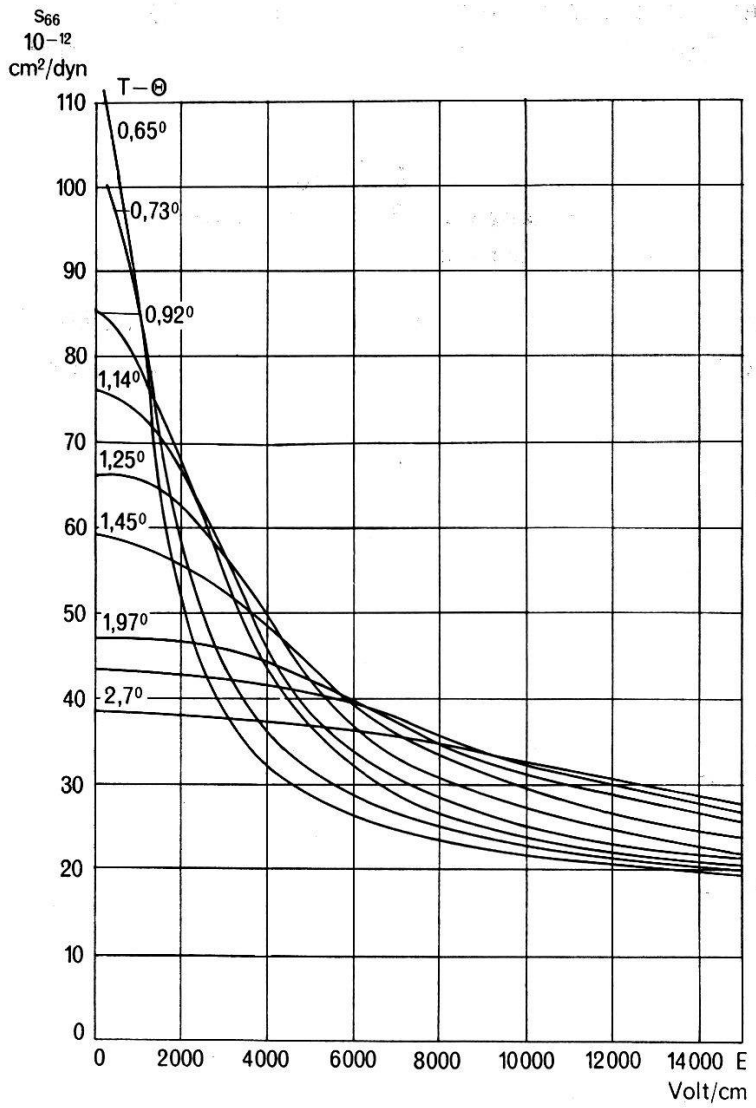


Fig. 18.

Elastizitätsmodul s_{66}, ohne Luftspalt gemessen, als Funktion des elektrischen Vorfeldes gemessen, bei verschiedenen Temperaturen $T - \Theta$.

Wenn d = unendlich ist, so gilt:

$$s_\infty = s_{\text{isoliert}} = s_E - \frac{4\,\pi\, d_{36}^2}{\varepsilon_c}\,. \tag{39}$$

Wird der Luftspalt $d = 1$ mm, so ist $D/d = 1$ und kann in (38) gegenüber ε vernachlässigt werden. Man erhält praktisch s_∞.

Die in Fig. 18 dargestellten Kurven zeigen s_E als Funktion des Vorfeldes E. Aus der Differenz des Elastizitätsmoduls mit und ohne Luftspalt kann man $(4\pi d_{36}^2/\varepsilon)$ berechnen und so die Feldabhängigkeit des Piezomoduls d_{36} bestimmen. Es ist aber schwer s_∞ mit einem Vorfeld zu messen, da die Elektroden, auf die man die Gleichspannung geben könnte, nicht am Kristall aufliegen. Da die D. K. des Kristallmaterials sehr gross ist, würde die ganze Spannung am Luftspalt und nicht am Kristallmaterial liegen. Um dies zu vermeiden, haben wir eine Widerstandsschicht auf die Kristallfläche gebracht. Fig. 19 zeigt die Anordnung.

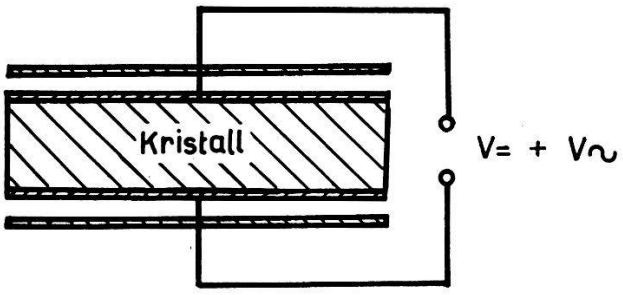


Fig. 19.

Anordnung zur Messung der Resonanzfrequenz einer Kristallplatte, die in einem Luftspalt zwischen zwei Metallplatten schwingt. Auf dem Kristallmaterial haftet eine Widerstandsschicht, die es ermöglicht, den Kristall unter den Einfluss eines elektrischen Gleichfeldes zu setzen.

Die Wirkung dieser dünnen Widerstandsschicht erklärt sich folgendermassen: Schwingt der Kristall, so entstehen auf der Oberfläche freie Ladungen, die bei aufgedampften Metallelektroden sofort durch wahre Ladungen kompensiert werden, so dass keine depolarisierenden Felder entstehen. Bei einer Frequenz von 100 Khz ändert die Polarisation innerhalb 1/200000 sec ihr Vorzeichen. In dieser Zeit vermag praktisch keine wahre Ladung auf die Widerstandsschicht mit etwa 10^9 Ohm zu fliessen und die depolarisierenden Felder können sich ungestört ausbilden. Wir messen dann tatsächlich s_{isoliert}. Die Gleichladung hingegen hat genügend Zeit, um auf die Schicht zu fliessen und das Material unter ein Gleichfeld zu setzen.

Eine solche schlechtleitende Schicht kann man durch Mischen von kolloidalem Graphit und Zaponlack erhalten. Je nach Mischverhältnis kann man Schichten von 10^3 bis 10^{12} Ohm herstellen. Solche Widerstände sind jedoch stark spannungsabhängig. Der Widerstand sinkt mit wachsender Spannung. Bei unseren Messungen spielte dies aber keine Rolle.

Die Messungen wurden für verschiedene Luftspaltbreiten durchgeführt. Mit sehr kleinen Luftspalten zeigt sich noch deutlich eine Feldabhängigkeit, was man auch erwartet hat. Ebenso konnte festgestellt werden, wie sich die Kapazität der Metallplatten verkleinerte, wenn eine Gleichspannung angelegt wurde. Dies gibt uns die Gewissheit, dass das Material auch wirklich unter dem Einfluss eines elektrischen Gleichfeldes stand. Die Feldabhängigkeit wurde um so kleiner, je mehr man den Luftspalt vergrösserte. Bei einer Spaltbreite von 5 mm (Kristalldicke 1 mm) konnte trotz grosser Empfindlichkeit der Apparatur keine Verschiebung der Resonanzfrequenz durch ein Gleichfeld beobachtet werden. *Der Elastizitäts-*

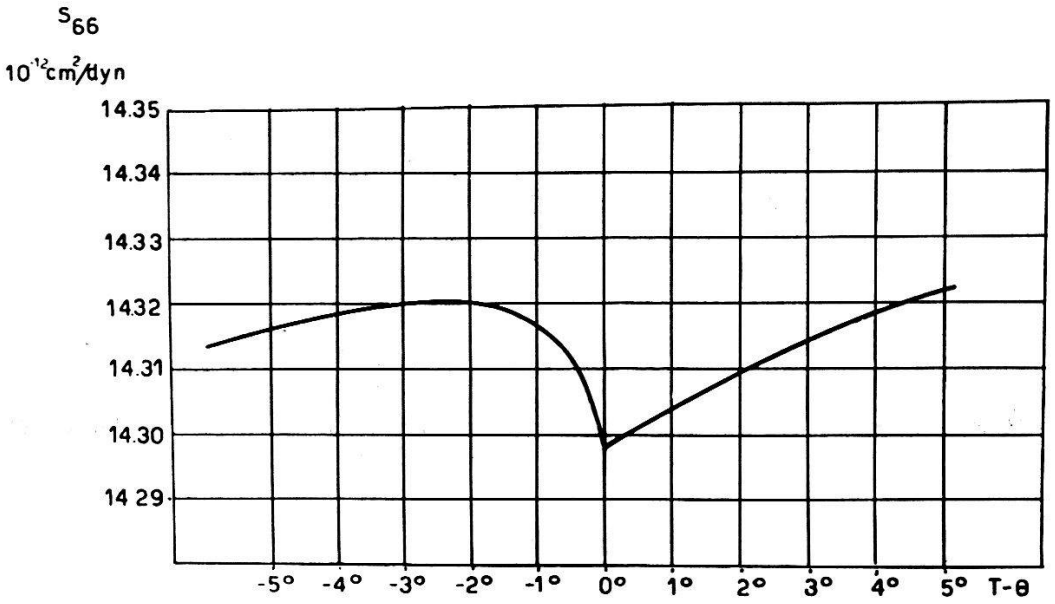


Fig. 20.

Elastizitätsmodul $s_{66\,\infty}$ (Luftspaltmodul) als Funktion der Temperatur.

modul s_{66} des isolierten Kristalls ist also unabhängig von einem elektrischen Feld.

Durch die Polarisation erleidet der Kristall eine Winkeländerung von über 20′, dazu kommt noch eine beträchtliche *Aufblähung* als Effekt zweiter Ordnung. Gerade diese Aufblähung scheint darauf hinzuweisen, dass sich die Gitterkräfte etwas ändern, was man auch bei der Messung des Elastizitätsmoduls $s_{66\infty}$ bemerken sollte. Die Temperaturabhängigkeit von s_∞ in der Nähe des Curiepunktes ist aber äusserst gering, wie die Messungen zeigen.

Um d_{36} aus (39) zu ermitteln, wurde s_∞ in der Nähe des Curiepunktes Θ mit möglichst grosser Genauigkeit bestimmt. Das Resultat ist in Fig. 20 dargestellt.

4^0 C unter dem Curiepunkt, wo der Kristall fast vollständig spontan polarisiert ist, hat man den gleichen Elastizitätsmodul wie 4^0 C oberhalb Θ bei der Polarisation 0. Am Curiepunkt Θ selbst sinkt s_{66} nur um $1{,}5^0/_{00}$. Dies zeigt, dass selbst die spontane Polarisation s_{66} kaum ändert.

von Arx[15]) und Zwicker[19]) haben gezeigt, dass das Verhältnis von Suszeptibilität zu Piezomodul $\varkappa_3/d_{36} = k$ nur wenig temperaturabhängig ist:

$$\frac{\varkappa_3}{d_{36}} = k = 2{,}09 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-\frac{1}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1} = 55{,}5 \text{ Cb/cm}^2. \tag{40}$$

Erweitert man die linke Seite (40) mit E, so steht dort das Verhältnis von Polarisation zu Deformation, und das muss wieder gleich k sein. Wir wissen, dass bei hohen Feldern die Polarisation nicht mehr proportional zum Feld E ist. Die differentielle Suszeptibilität sinkt. De Quervain[16]) zeigte, dass unterhalb des Curiepunktes das Verhältnis von spontaner Polarisation zu spontaner Deformation ebenfalls den Wert k ergibt. In diesem Temperaturgebiet ist die Polarisation dem elektrischen Feld nicht proportional. Wir vermuten also, dass die Proportionalität (40) auch noch gilt, wenn oberhalb des Curiepunktes das Sättigungsgebiet erreicht wird. Bei jeder Messung des Elastizitätsmoduls ohne Luftspalt wurde gleichzeitig die Suszeptibilität $\varkappa$ bestimmt. Aus Gleichung (39) kann man $d_{36}^2/\varkappa$ berechnen. Durch Division mit dem direkt gemessenen $\varkappa$ kommt man zu: $d^2/\varkappa^2 = k^2$.

Dies ist auch bei allen Messpunkten innerhalb der Fehlergrenzen der Fall. Abweichungen kommen nur nahe am Curiepunkt bei kleinen Feldern vor. Dies ist das Gebiet mit den grössten $\varkappa$-Werten, wo Verfälschungen durch feine Luftspalte auftreten können. Diese Werte besitzen also kein Gewicht.

Analog dem elektrokalorischen Effekt existiert auch noch ein mechanisch-kalorischer Effekt. In einem elektrischen Vorfeld bewirkt ebenfalls eine Deformation eine Temperaturveränderung. In einem Kristall, der in einem Vorfeld schwingt, schwankt die Temperatur im Takte der Frequenz auf und ab. Analog wie die Suszeptibilität durch diese Temperaturschwankungen verändert wurde, wird in diesem Falle der Piezomodul verkleinert. Es gibt also wieder einen isothermen und einen adiabatischen Piezomodul. Aus Gleichung (39) erhalten wir den adiabatischen Modul. Wir müssen wieder die Beziehung zwischen isotherm und adiabatisch aufstellen. Wollte man dies korrekt durchführen, so müsste man sämtliche Formeln von Kapitel III mit Berücksichtigung der mechanischen

Grössen neu bearbeiten. So würde zum Beispiel Gleichung (7) heissen:

$$dT = \frac{T}{c_{P,x}} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{Px} \cdot dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{Px} \cdot dx \tag{41}$$

x = Deformation. X = mechanische Spannung.

Es lohnt sich nicht das ganze Formelsystem neu zu schreiben, da man nicht viel davon profitiert. Wir stützen uns auf Gleichung (40) $P/x = k$ und machen die Annahme, sie gelte genau, was in Wirklichkeit nicht ganz zutrifft, da k noch etwas temperaturabhängig ist. Unsere ganzen Betrachtungen beschränken sich auf den schmalen Temperaturbereich von Θ bis $\Theta + 4^0$, in welchem k sehr wenig variiert. Es gilt dann auch $dP = k \cdot dx$. Dabei spielt es keine Rolle, ob das dP durch eine Feldänderung dE oder durch eine Temperaturänderung dT oder durch beide zusammen verursacht worden ist.

$$\frac{\varepsilon_{\text{iso}}}{\varepsilon_{\text{ad}}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{\text{ad}}} = \frac{\left(\frac{k\,\partial x}{\partial E}\right)_T}{\left(\frac{k\,\partial x}{\partial E}\right)_{\text{ad}}} = \frac{d_{\text{iso}}}{d_{\text{ad}}} \tag{42}$$

$\varepsilon_{\text{iso}}/\varepsilon_{\text{ad}}$ kann aus Fig. 15 entnommen werden.

Nach Gleichung (39) berechnet sich:

$$\frac{\varkappa_{\text{ad}}}{d_{\text{ad}}} = \frac{\varkappa_{\text{iso}}}{d_{\text{iso}}} = k. \tag{43}$$

Auch bei dem Elastizitätsmodul gibt es zwei Möglichkeiten. Adiabatischer und isothermer Modul hängen wie folgt zusammen:

$$s_{\text{ad}} = s_{\text{iso}} - \left(1 - \frac{\varepsilon_{\text{ad}}}{\varepsilon_{\text{iso}}}\right) \frac{d_{\text{iso}}^2}{\varkappa_{\text{iso}}}. \tag{44}$$

Es ist sowohl beim Piezomodul wie auch beim Elastizitätsmodul darauf zu achten, ob man statisch oder dynamisch misst. Im ersten Falle misst man die isothermen und im zweiten die adiabatischen Grössen, die, wie Fig. 15 zeigt, erheblich voneinander verschieden sein können.

VII. Vergleich mit der Slaterschen Theorie.

Die Messungen und ihre Auswertung haben gezeigt, dass die Langevin-Weiss'sche Theorie die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt. Die Deutung der gefundenen Φ-Funktion aus einer molekularen Statistik heraus bietet erhebliche Schwierigkeiten, mit denen wir uns hier nicht befassen wollen. (Siehe von Arx)[23])[24]).

Es bleibt noch zu diskutieren, ob eventuell die Slater'sche Theorie bei näherer Betrachtung nicht das Gleiche wie die Langevin-Weiss'sche Theorie leistet. Die exakte Durchrechnung der Slaterschen Ansätze[25]) geben für die Polarisation die Funktion:

$$x = P/P_s = \frac{Sh\,(a)}{e^{-r} - Ch\,(a)} \tag{45}$$

$a = \mu E/kT$ $r = u/kT$ $\mu =$ Dipolmoment $k =$ Boltzmann'sche Konstante
$u =$ Energieunterschied zwischen einem (H_2PO_4)-Dipol in der a-Richtung und einem entsprechenden in der c-Richtung.

Nach Gleichung (45) strebt die Polarisation P/P_s nicht etwa dem Wert 1 zu, sondern steigt mit zunehmendem E immer steiler an. Dasselbe gilt auch für die isotherme Suszeptibilität p. Bei der Feldstärke

$$E = 17360\ (T - \Theta)\ \frac{\text{Volt}}{\text{cm Grad}} \tag{46}$$

erreicht x den Wert 1. Der Kristall kann aber nicht eine höhere Polarisation als P_s erreichen. $x = 1$ kann niemals überschritten werden. Für hohere Felder würde die Polarisation konstant bleiben. Wenn aber die Polarisation bei Variation des Feldes sich nicht verändert, ist die Suszeptibilität $p = 0$. In unserem Fall sind nur die Dipole betrachtet worden. Die Dipolpolarisierbarkeit würde wegfallen und die Suszeptibilität beim Feld Gleichung (46) mit einem Sprung auf den Wert des Untergrundes herabsinken. Dies bezieht sich auf die isotherme Suszeptibilität. Die adiabatische Suszeptibilität müsste diesen Sprung auch zeigen (nebst dem Abfall infolge des elektrokalorischen Effektes). Das ist nicht der Fall. Fig. 21 zeigt den Vergleich einer adiabatischen ε_c-Kurve, wie sie wirklich bei $(T - \Theta) = 0{,}755^0$ C als Funktion des Feldes gemessen wurde, mit der ε_c-Kurve, wie sie nach der Slater'schen Theorie verlaufen müsste. Zur Konstruktion der letzteren Kurve kann man Gleichung (45) nach E entwickeln. Es gilt dann:

$P = AE/(T - \Theta) +$ Glieder höherer Ordnung, welche vernachlässigt (45a) werden dürfen.

In der Nähe des Curiepunktes herrscht nach Gleichung (45) zwischen Polarisation und Feld praktisch Proportionalität. (Im Bereich $x = 0$ bis $x = 1$.)

Slater musste bei der Berechnung der Anzahl F der Anordnungen mehrere Voraussetzungen machen, die ziemlich fragwürdig sind. Es sei hier ein augenfälliges Beispiel herausgegriffen. Bei der Berechnung der Rekursionsformel baut Slater theoretisch einen Kristall auf, indem er an einen Kristall von N (Anzahl) PO_4-Gruppen

an einer bestimmten Stelle die $N + 1$ste Gruppe ansetzt. Die neue PO_4-Gruppe hängt über zwei Wasserstoffbrücken mit zwei alten PO_4-Gruppen zusammen. Durch die Dipolrichtung der zwei letzteren ist die Lage der Wasserstoffkerne auf der Brücke bestimmt. Dadurch ergibt sich auch, ob die neue PO_4-Gruppe den Dipol in $+ c$, $- c$ oder senkrecht zu c hat. Die Berechnung der Richtung des neuen Dipols führt zu der Rekursionsformel. Slater berechnet die Wahrscheinlichkeit der Protonstellung auf der einen Brücke und dann auf der anderen. Aus der Anordnung der Protonen auf beiden Brücken ergibt sich die Dipolrichtung der neuen PO_4-Gruppen. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Anordnung ist nach Slater das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Brücken. Dies

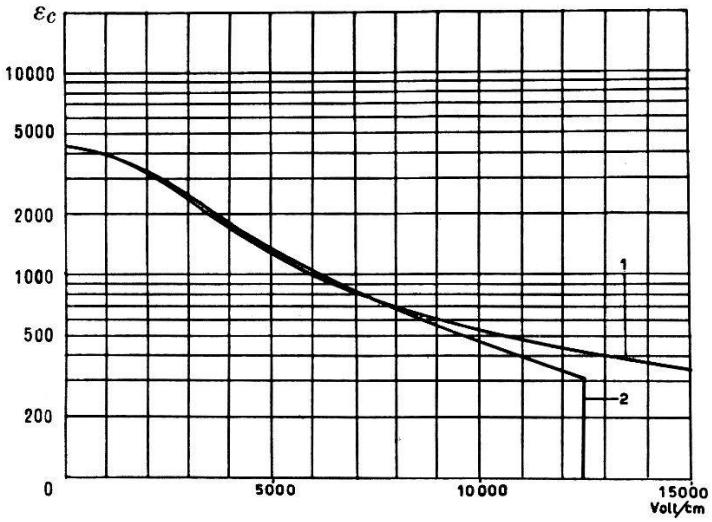


Fig. 21.
Vergleich der nach der Slaterschen Theorie berechneten DK als Funktion des Feldes E mit der gemessenen Kurve bei $(T - \Theta) = 0{,}755^0$ C.
1 gemessene Kurve. 2 theoretische Kurve.

wäre richtig, wenn die zwei Brücken ganz unabhängig voneinander wären. Sie hängen jedoch über viele Reihen von PO_4-Gruppen zusammen. Die kürzesten dieser Reihen umfassen 6 Glieder. Eine einzige solche Umwegkopplung setzt die Anzahl der möglichen Dipolanordnungen mit dem neuen Dipol schon um einen Faktor 2 herunter.

Es wäre nun möglich, dass zwar das Slater'sche Modell der Dipolkopplung richtig ist, insbesondere da dies durch die Analogie mit dem Eis sehr stark gestützt ist, dass aber die Berechnung von F falsch ist. Wenn die obigen Betrachtungen zeigen, dass die Slatersche Abzählung nicht exakt sein kann, so scheint sie doch eine sehr gute Annäherung zu sein. Für den Wert $x = 0$ stimmt die Theorie gut mit dem Experiment überein, und es ist anzunehmen, dass in

diesem Fall die Abzählung auch stimmt. Für den total polarisierten Zustand $x = \pm 1$ ergibt sie den Wert 2. Wie man sich direkt am Modell überzeugen kann ist dies auch richtig. Wenn bei einem vollständig polarisierten Kristall die Richtung einiger Dipole geändert werden soll, so muss man eine ganze Kette von Dipolen, die sich von einer Oberfläche senkrecht c bis zu der gegenüberliegenden ausdehnt, umklappen. Es müssen bei einem Würfel von N H_2PO_4-Dipolen also $N^{1/3}$ Dipole miteinander die Richtung ändern. Die Kette hat bei jeder PO_4-Gruppe zwei Möglichkeiten um weiterzulaufen. Sie kann irgendwo an den $N^{2/3}$ PO_4-Gruppen der Grundfläche beginnen. Es gibt also $N^{2/3}$. $2^{N^{1/3}}$ Möglichkeiten eine solche Kette auszubilden. Alle diese Möglichkeiten entsprechen einem Zustand mit $N - N^{1/3}$ Dipolen in + oder — c-Richtung und $N^{1/3}$ senkrecht zur c-Richtung. Die Slater'sche Abzählung gibt nur $2^{N^{1/3}}$ Möglichkeiten. Der Unterschied dieser zwei Werte spielt keine Rolle mehr, sobald Thermodynamik getrieben wird, d. h. wenn die Anzahl der Möglichkeiten logarithmiert wird. Der Faktor $N^{2/3}$ ist gegenüber $2^{N^{1/3}}$ zu klein. Diese Art der Abzählung der Zustandsmöglichkeiten lässt sich fortsetzen und auf mehrere Reihen ausdehnen. Solange die Zahl der Reihen klein gegenüber $N^{1/3}$ ist, gibt es keine gegenseitige Beeinflussung der Ketten, und die Abzählung der möglichen Zustände ist leicht durchzuführen. Sobald Beeinflussung da ist, d. h. zwei Ketten über die gleiche PO_4-Gruppe laufen, entstehen Dipole in der entgegengesetzten c-Richtung, deren Anzahl schwer zu berechnen ist. Soweit die Anzahl der Zustände direkt berechnet werden konnte, stimmt sie, bis auf die erwähnte Abweichung (Faktor $N^{2/3}$), mit der Slater'schen Gleichung (45) überein. Für den vollständig polarisierten Zustand ist die Slatersche Theorie nicht nur im Punkt $x = 1$ richtig, sondern auch in dessen Nachbarschaft. Gleichung (45) gibt für $x = 1$ das exakte dx/dE, obwohl die Gleichung zwischen $x = -1$ und $x = +1$ wegen der ungenügenden Abzählung falsch sein kann. Da die Slater'sche Theorie auch im Punkte $x = 0$ richtig ist und auf dieselbe Suszeptibilität führt, so müsste die isotherme Suszeptibilität im unpolarisierten ($x = 0$) und im vollständig polarisierten Zustande ($x = 1$) in Nähe des Curiepunktes gleich sein, und zwar sehr gross. Somit sinkt die D. K. sprunghaft auf den Wert des Untergrundes, sobald $x = 1$ erreicht wird. Der D.K.-Sprung, den Gleichung (45) voraussagt, ist also sicher nicht eine Unzulänglichkeit der Rechnung, sondern eine Erscheinung, die auftreten sollte, wenn die Dipolwechselwirkung so ist, wie sie Slater beschreibt. Die Slater'sche Theorie gilt zwar nur für den starren Kristall, der durch die Polarisation nicht piezoelektrisch deformiert wird. Unsere Messungen beziehen sich

auf den freien Kristall. Nach den Ausführungen von NAGAMIYA und YOMOSA[25]) und OECHSLIN[26]) verschiebt sich beim freien Kristall der Curiepunkt um 3,7° C nach oben; der sprunghafte Charakter der Umwandlung bleibt aber erhalten. Ebenso ist der plötzliche Abfall der D. K. bei hohen Feldern auch in diesem Falle zu erwarten. Dieser Abfall ist experimentell nicht gefunden worden, und dies bedeutet, *dass schon in den Grundlagen der Slater'schen Theorie eine Voraussetzung gemacht worden ist, die in Wirklichkeit nicht zutrifft.*

Auch alle anderen in der Einleitung erwähnten Ansätze [4])[5])[6])[7])[8]) werden von unsern Messungen nicht bestätigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. SCHERRER möchte ich für seine wertvolle Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit besonders danken.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

1) J. C. SLATER, Journal of Chem. Phys. **9**, 16 (1941).
2) G. BUSCH, Helv. Phys. Acta **11**, 269 (1938).
3) DEBYE, S., Polare Molekel, Hirzel Verlag (1929).
4) L. ONSAGER, Journal of the Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
5) C. BÖTTCHER, Physica **9**, 937 (1942).
6) J. VAN VLEK, Journal of Chem. Phys. **5**, 565 (1937).
7) J. G. KIRKWOOD, Journal of Chem. Phys. **7**, 911 (1939).
8) H. FRÖHLICH, Trans. Farad. Soc. **54**, 238 (1948).
9) J. PIRENNE, Helv. Phys. Acta **22**, 479 (1949).
10) L. PAULING, Nature of Chemical Bonds, 303, Cornell University Press (1940).
11) W. BANTLE, Helv. Phys. Acta **15**, 373 (1942).
12) W. BANTLE und CH. CAFLISCH, Helv. Phys. Acta **16**, 235 (1943).
13) SCOTT und BRICKWEDDE, Bur. Stand. J. Res. **6**, 401.
14) P. BÖNING, Verlag Vieweg Braunschweig (1938).
15) A. VON ARX und W. BANTLE, Helv. Phys. Acta **17**, 298 (1944).
16) M. DE QUERVIN, Helv. Phys. Acta **17**, 509 (1944).
17) C. B. SAWYER und C. H. TOWER, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
18) R. BECKER und W. DÖRRING, Ferromagnetismus, 69, Jul. Springer, Berlin (1939).
19) B. ZWICKER, Helv. Phys. Acta **17**, 346 (1944).
20) C. C. STEPHENSON und J. G. HOOLY, Jour. of Am. Chem. Soc. **66**, 1397 (1944).
21) A. VON ARX und W. BANTLE, Helv. Phys. Acta **16**, 211 (1943).
22) A. VON ARX, Helv. Phys. Acta **22**, 403 (1943).
23) A. VON ARX, Helv. Phys. Acta, demnächst.
24) E. TRUCCO, Diplomarbeit E.T.H. Zürich (1945), unveröffentlicht.
25) T. NAGAMIYA und S. YOMOSA, Jour. of Chem. Phys. **17**, 102 (1949).
26) R. OECHSLIN, Helv. Phys. Acta, demnächst.