Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 26 (1953)

Heft: VI

Artikel: Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika. II, Theoretische Betrachtungen

Autor: Känzig, W. / Sommerhalder, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112429

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: 07.08.2025

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

Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika II, Theoretische Betrachtungen

von **W. Känzig***) und **R. Sommerhalder.**
Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

(20. VI. 1953.)

Summary. In a previous paper experiments were described, which show that a critical crystal diameter exists, below which an insulated ferroelectric KH_2PO_4-crystal cannot polarize spontaneously.

The present paper shows, that this effect can be understood, if the energy of the depolarizing field and the energy of the domain walls is introduced into the free energy of the crystal given by the Mueller theory. The interaction of a polarized ferroelectric crystal with its depolarizing field is discussed. An exact solution of the problem is possible for the spherical single domain crystal. For multi-domain crystals an ε^*-correction (analogous to the μ^*-correction for ferromagnetics) has to be introduced, which however looses its validity for small domain numbers.

A discussion of the wall problem is given. Theoretically, a wall thickness of about one lattice spacing has to be expected. For a dipolar wall the surface energy density should be αP^2, were α is of the order of magnitude of the lattice spacing. An experimental estimate of α can be given, using the critical crystal diameter reported in the paper I. One obtains $\alpha \approx 21 \cdot 10^{-8}$ cm. This value appears to be consistent with the assumption of classical dipole-dipole interaction and of a wall thickness of a few lattice spacings.

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit I[7]) sind Experimente beschrieben worden, welche zeigen, dass sich sehr kleine isolierte seignetteelektrische KH_2PO_4-Kristalle ganz anders verhalten als der makroskopische Kristall. Es tritt keine spontane Polarisation mehr ein, wenn der Kristalldurchmesser D 1500 Å unterschreitet. Die vorliegende Arbeit gibt eine theoretische Deutung dieses Effektes, welcher darauf beruht, dass die Energie der Oberflächenladungen des spontan polarisierten Kristalls von derselben Grössenordnung werden kann wie die Polarisationsenergie.

---

*) Jetzt am Physics Department, University of Illinois, Urbana, Ill.

II. Der isolierte Eindomänenkristall.

Wir betrachten zuerst einen einfachen Fall, der eine strenge thermodynamische Behandlung noch erlaubt:

Ein kugelförmiger seignetteelektrischer Kristall sei in einem isolierenden Medium der Dielektrizitätskonstanten (DK) ε eingebettet und werde unter seine Curietemperatur abgekühlt. Der Kristall sei so klein, dass die Bildung von Weißschen Bezirken (Domänen) energetisch ungünstig ist infolge der Wandenergie. Er soll sich nur als Eindomänenkristall polarisieren können. Die Oberflächenladungen erzeugen im Kristall ein *homogenes* depolarisierendes Feld. Die spontane Polarisation P, die sich unter diesen Bedingungen einstellt, ist nicht gleich derjenigen des kurzgeschlossenen Kristalls. Sie ist aber noch homogen, weil das depolarisierende Feld homogen ist.

Das thermodynamische Potential A des isolierten Kristalls setzt sich zusammen aus dem thermodynamischen Potential A_k des feldfreien (kurzgeschlossenen) Kristalls und der Energie A_e der Oberflächenladungen (Feldenergie). Die Muellersche Theorie[12][13] gibt:

$$A_k = \frac{1}{2}\frac{T-T_c}{C} \cdot P^2 + \frac{1}{4}\xi' P^4 + \cdots \tag{1}$$

wobei T_c = Curietemperatur des Curie-Weiss-Gesetzes;
C = Curiekonstante des Curie-Weiss-Gesetzes der dielektrischen Suszeptibilität;
P = Polarisation in der seignetteelektrischen Richtung c (die wir hier allein betrachten);
$\xi', \ldots$ = temperaturunabhängige Konstanten.

Die Feldenergie beträgt pro cm³ Kristallvolumen:

$$A_e = \frac{1}{2}\Gamma \cdot P^2, \quad ^{8)} \tag{2}$$

wobei Γ den Depolarisationsfaktor bedeutet. Er beträgt bei einer DK ε des Einbettungsmediums $\Gamma = 4\pi/3\,\varepsilon$. Da P schon die durch das depolarisierende Feld veränderte Polarisation bedeutet, so ist keine Korrektur anzubringen, welche etwa der μ^*-Korrektur bei den Ferromagnetika entspricht[9]. (2) ist streng gültig. Damit wird für den isolierten Kristall:

$$A = A_k + A_e = \frac{1}{2}\frac{T-\left(T_c - \frac{4\pi C}{3\varepsilon}\right)}{C} \cdot P^2 + \frac{1}{4}\xi' P^4 + \cdots \tag{3}$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, dass nur eine Verschiebung der kritischen Temperatur resultiert um

$$\Delta T = -\frac{4\pi C}{3\varepsilon}. \tag{4}$$

Bei den Experimenten der Arbeit I war $\varepsilon \lesssim 5$ und $C = 259^0\mathrm{C}$[3]). Daraus ergibt sich $|\Delta T| \gtrsim 217^0\mathrm{C}$. *Spontane Polarisation kann also nicht eintreten,* indem die kritische Temperatur $T_c - 4\pi\,\mathrm{C}/3\,\varepsilon$ negativ wird ($T_c = 123^0\mathrm{K}$).

III. Der isolierte Multidomänenkristall.

Die obigen Betrachtungen erklären, dass die spontane Polarisation beim Eindomänenkristall durch die Feldenergie unterdrückt werden kann. Es ist aber noch zu zeigen, dass sich kleine Kristalle nur als eine Domäne polarisieren können. Zu diesem Zwecke muss zuerst der isolierte n-Domänenkristall studiert werden. Die Verhältnisse liegen hier bedeutend komplizierter, indem das *depolarisierende Feld nicht mehr homogen* ist. Die Feldenergie lässt sich nur noch näherungsweise angeben.

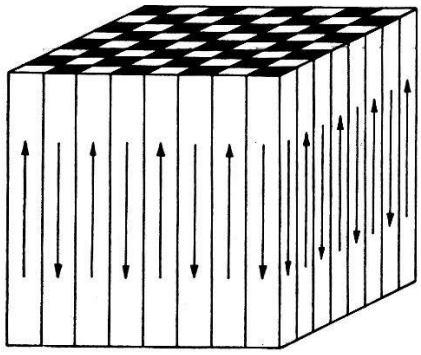

Fig. 1a.

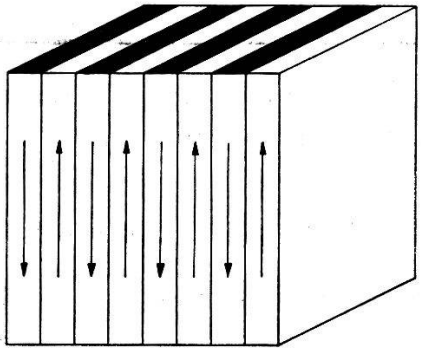

Fig. 1b.

Fig. 1a. Schachbrettartige Domänenkonfiguration.
Fig. 1b. Domänenkonfiguration, die mit der spontanen Deformation verträglich ist.

A. *Die Feldenergie des isolierten n-Domänenkristalls.*

1. Die Domänenkonfiguration.

KH_2PO_4 kann sich nur in der $\pm c$-Richtung spontan polarisieren. Die spontane Deformation verbietet zudem eine „schachbrettartige" Anordnung der Domänen nach Fig. 1a[3])[2]). Es ist die Konfiguration der Fig. 1b zu erwarten.

2. Die ε^*-Korrektur.

Den folgenden Berechnungen legen wir einen würfelförmigen Kristall mit der Kante D zugrunde, welcher gemäss Fig. 1b in n Domänen aufgeteilt sei. Die Feldenergie lässt sich angeben, wenn die Breite der Domänen D/n klein ist gegen die Kristalldimensionen.

Wenn die Homogenität der Polarisation in den Domänen durch das Feld der Oberflächenladungen nicht gestört würde, dann wäre die totale Feldenergie des betrachteten Kristalls:

$$A_e \cdot D^3 \approx \frac{1{,}7\, P^2}{n\, \varepsilon} \cdot D^3, \quad ^{9)} \tag{5}$$

wobei D = Kristallkante, n = Domänenzahl und ε = DK des Einbettungsmediums.

Das Feld der Oberflächenladungen konzentriert sich auf eine Oberflächenschicht der Dicke D/n. Die Polarisation der Domänen wird in dieser Schicht infolge der nicht verschwindenden dielektrischen Suszeptibilität wesentlich beeinflusst. Die resultierende Polarisation biegt an der Oberfläche um, wodurch die Feldenergie stark verkleinert wird. Näherungsweise lässt sich dieser Effekt durch eine sogenannte ε^*-Korrektur berücksichtigen, welche das Analogon der bei den Ferromagnetika verwendeten μ^*-Korrektur ist[9]). An Stelle von (5) gilt dann:

$$A_e \cdot D^3 \approx \frac{1{,}7\, P^2}{n} \cdot \frac{2}{\varepsilon + \varepsilon^*} \cdot D^3, \tag{6}$$

wobei P = Polarisation im Innern der Domänen (ausserhalb der gestörten Schicht). Für ε^* ist in unserem Falle $\sqrt{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_c}$ einzusetzen[11]).

3. Die Feldenergie bei kleinen Domänenzahlen.

Bei kleinen Domänenzahlen ist die ε^*-Korrektur keine sinnvolle Näherung mehr, da die Störung der Polarisation nicht mehr auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt ist. Bei $n = 1$ ist die ε^*-Korrektur sogar wegzulassen, wenn für P die gestörte Polarisation eingesetzt wird (vgl. S. 604). Der Zahlfaktor $1{,}7/n$ ist als rohe Näherung noch brauchbar, so dass für die Feldenergie bei kleinen Domänenzahlen ein Ausdruck in das thermodynamische Potential einzusetzen ist, welcher zwischen (5) und (6) liegt.

4. Der Einfluss der Leitfähigkeit.

Infolge der elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls und des Einbettungsmediums wird die Feldenergie noch zeitabhängig. Mitsui und Furuichi[11]) haben den Einfluss der Leitfähigkeit im Falle von

Seignettesalz diskutiert. Die zeitliche Abnahme der Feldenergie in der Zeit t kann vernachlässigt werden, wenn $4\pi\sigma t \ll \varepsilon, \varepsilon_a, \varepsilon_c$. Bei den in der Arbeit I beschriebenen Experimenten ist dies tatsächlich der Fall:

$$\sigma \approx 10^{-17}\ \mathrm{Ohm}^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1} = 9 \cdot 10^{-6}\ \text{elst. cgs},$$
$$t \approx 10^3\ \text{sec (Expositionsdauer der Röntgenaufnahme)}$$
$$4\pi\sigma t \approx 10^{-1} \ll \varepsilon.$$

B. *Die Wandenergie.*

1. Kontinuumstheorie der Wand.

Mitsui und Furuichi[11]) haben versucht, die Energie der Domänenwände von Seignettesalz zu berechnen. Sie behandeln den Kristall als Kontinuum und nehmen an, dass sich die Polarisation in der Wand stetig ändere. Die Anwendung der Theorie führt auf Wanddicken von nur 2 bis 3 Identitätsperioden. Es ist nicht schwer, diese Kontinuumstheorie auf KH_2PO_4 umzuschreiben, dessen elastische und dielektrische Eigenschaften noch besser untersucht sind als diejenigen von Seignettesalz. Man erhält auch hier Wanddicken von wenigen Identitätsperioden. Die Kontinuumstheorie darf daher kaum angewendet werden. Sie gibt aber den wertvollen Hinweis, *dass mit einer Wanddicke von etwa einer Identitätsperiode zu rechnen ist**).

2. Molekulares Modell der Wand.

Eine molekulare Theorie der Wand erfordert ein *Modell.* Ein Modell, welches das Verhalten eines Seignetteelektrikums roh beschreibt, ist ein Gitter von Dipolen, die entweder frei drehbar sind oder eine beschränkte Zahl von Einstellmöglichkeiten haben. Die komplizierte Kopplung wird durch Einführung eines „inneren Feldes" berücksichtigt. Diese summarische Betrachtungsweise versagt aber bei einer schmalen Wand, und die strenge statistische Behandlung des Modells für endliche Temperaturen ist ein ungelöstes Problem[14]).

Zur Abschätzung der Wandenergie betrachten wir deshalb nur den Fall $T = 0$, welcher eine strenge Berechnung noch zulässt. Als Modell wählen wir der Einfachheit halber ein kubisches innenzentriertes Gitter. (Das einfache kubische Gitter führt auf einen exothermen Wandbildungsprozess, d.h. der tiefste Zustand ist antipolarisiert.) Das Gitter sei besetzt mit Punktdipolen vom Moment p,

---

*) Auf diesen Umstand hat schon früher Kittel hingewiesen[10]).

die in der [001]-Richtung eingefroren seien. Die Wand wird parallel zur (100)-Ebene angenommen. Unmittelbar benachbarte Netzebenen seien entgegengesetzt polarisiert (siehe Fig. 2). Die Wandenergie ist die Differenz der Wechselwirkungsenergien von Zustand I (mit Wand) und Zustand II (ohne Wand):

$$U_w = \left(-\frac{1}{2}\sum_i p_i F_i'\right) - \left(-\frac{1}{2}\sum_i p_i F_i\right), \tag{7}$$

wobei F_i' bzw. F_i das Feld am Orte des Dipols p_i bedeutet im Zustand I bzw. Zustand II, welches hervorgerufen wird durch alle übrigen Dipole. F_i ist für unser Modell bekanntlich $4\pi/3 \cdot 2\,p/d^3$,

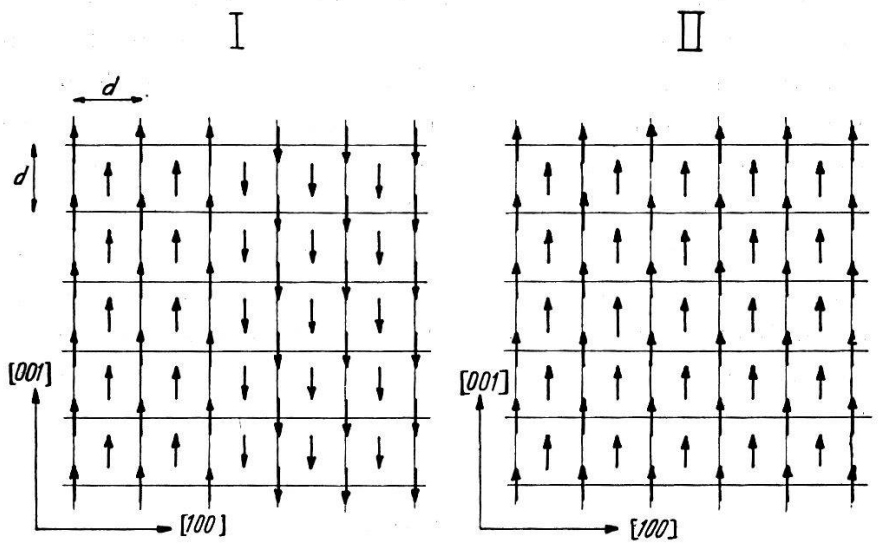

Fig. 2.
Modell zur Berechnung der Wandenergie.

wobei d die Kante der Elementarzelle bedeutet. F_i' kann nach der Methode von Ewald aufsummiert werden[6]). F_i' weicht nur an denjenigen Gitterplätzen von F_i wesentlich ab, welche weniger als zwei Identitätsperioden von der Wand entfernt sind. Die numerische Rechnung liefert für die Energie pro cm² Wandfläche

$$u_w = +\,3{,}52\,\frac{p^2}{d^5}. \tag{8}$$

Mit $P = 2\,p/d^3$ wird daraus

$$u_w = +\,0{,}88\,P^2 \cdot d \approx P^2 \cdot d\,. \tag{9}$$

Für die thermodynamischen Betrachtungen bei Temperaturen $T > 0$ ist dagegen die Kenntnis der *freien* Wandenergie notwendig. Die Entropiedifferenz der Zustände I und II ist jedoch auch bei endlichen Temperaturen nicht wesentlich, da die Wandbreite (nach

den Ergebnissen der Kontinuumstheorie) offenbar von der Grössenordnung der Elementarabstände bleibt*). Deshalb nehmen wir als Näherung an, dass die freie Wandenergie nicht explizite von der Temperatur abhänge und setzen:

$$A_w \approx \alpha \cdot P^2 \quad \text{(pro cm}^2\text{ Wandfläche).} \tag{10}$$

C. *Die Gleichgewichts-Domänenzahl.*

Das thermodynamische Potential des n-Domänenkristalls (Fig. 1b) lautet:

$$A \cdot V = A_k \cdot V + A_e \cdot V + A_w \Omega, \tag{11}$$

wobei $V = D^3$ und Ω = Wandfläche $= (n-1) \cdot D^2$. Setzt man (1), (6) und (10) in (11) ein, so wird:

$$A \cdot D^3 = D^3 \left\{ \frac{1}{2C} \left[T - T_c + \frac{3{,}4\,C}{n} \cdot \frac{2}{\varepsilon + \varepsilon^*} + 2(n-1)\, C \frac{\alpha}{D} \right] \cdot P^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4} \xi' P^4 + \cdots \right\}. \tag{12}$$

Die Diskussion von (12) wird dadurch erschwert, dass ε^* eine komplizierte Funktion von P und T ist. Insbesondere darf aus (12) nicht auf eine Curiepunktsdepression geschlossen werden, solange die ε^*-Korrektur noch sinnvoll ist ($n \gg 1$), da ε^* in der Nähe des Curiepunktes sehr hohe Werte annehmen kann ($\varepsilon_a = 65$, $\varepsilon_c \approx 10^4$, $\varepsilon^* = \sqrt{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_c} \approx 800$).

Bei genügend kleinen Teilchen kann aber n so klein werden, dass die ε^*-Korrektur hinfällig wird (vgl. S. 606), nämlich wenn $n \lesssim 2$. Der Curiepunkt verschiebt sich dann stark zu tieferen Temperaturen, so dass keine spontane Polarisation mehr beobachtet werden kann. Die kritische Teilchengrösse, bei welcher dies eintritt, wurde in der Arbeit I experimentell bestimmt[7]). Eine *Abschätzung* der Wandenergiekonstanten α wird dadurch auch auf experimentellem Wege möglich:

Die stabile Domänenzahl ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung $\partial A / \partial n = 0$. Man erhält

$$n = \left\{ \frac{3{,}4\,D}{[\varepsilon + \varepsilon^*(T, P)] \cdot \alpha} \right\}^{1/2} \tag{13}$$

woraus folgt

$$\alpha \approx \frac{3{,}4 \cdot D_{\text{krit.}}}{(\varepsilon + \varepsilon^*) \cdot n^2_{\text{krit.}}} \tag{14}$$

*) In der Nähe des Curiepunktes trifft dies hingegen nicht mehr zu.

Für $n_{\text{krit.}}$ ist etwa die Zahl 2 einzusetzen. $D_{\text{krit.}}$ beträgt nach den Experimenten 1500 Å. Auf Angaben für die Nähe des Curiepunktes müssen wir verzichten (siehe oben) und setzen daher für ε^* den Wert im Curiegebiet bei ca. 100°K ein: $\varepsilon_a \approx 15$[5]), $\varepsilon_c \approx 200$[4]), $\varepsilon^* \approx 55$. Mit $\varepsilon = 5$ erhält man dann aus (14)

$$\alpha \approx 21 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

was mit $P = 15 \cdot 10^3$ elst. cgs[1]) einer Wandenergie von 47 erg/cm² entspricht. Diese Werte sind verträglich mit der Annahme klassischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung und einer Wanddicke von 2 bis 3 Identitätsperioden.

Wir danken Herrn Prof. P. Scherrer für die Förderung dieser Arbeit und für viele Diskussionen. Herrn Prof. C. Kittel verdanken wir den Hinweis auf die ε^*-Korrektur.

Literaturverzeichnis.

1) A. von Arx und W. Bantle, Helv. Phys. Acta **16**, 211 (1943).
2) A. von Arx und W. Bantle, Helv. Phys. Acta **17**, 298 (1944).
3) H. Baumgartner, F. Jona und W. Känzig, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **23**, 235 (1950).
4) H. Baumgartner, Helv. Phys. Acta **23**, 651 (1950).
5) G. Busch, Helv. Phys. Acta **11**, 269 (1938).
6) P. P. Ewald, Ann. Phys. **64**, 253 (1921).
7) C. Jaccard, W. Känzig und M. Peter, Helv. Phys. Acta **26**, 521 (1953).
8) J. H. Jeans, The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism (Cambridge University Press 1933), 5th Ed., p. 398–400.
9) C. Kittel, Rev. Mod. Phys. **21**, 541 (1949).
10) C. Kittel, Phys. Rev. **83**, 458 (1951).
11) T. Mitsui und J. Furuichi, Phys. Rev. **90**, 193 (1953).
12) H. Mueller, Phys. Rev. **57**, 829 (1940).
13) H. Mueller, Phys. Rev. **58**, 565 (1940).
14) J. H. van Vleck, Ann. New York Acad. Sciences **40**, 293 (1940).