

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 37 (1964)  
**Heft:** II

**Artikel:** Messungen der dielektrischen Eigenschaften der Borazite  
**Autor:** Tar, D.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113478>

#### 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:** 22.02.2026

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

# Messungen der dielektrischen Eigenschaften der Borazite

von D. Tar

Battelle Memorial Institute, Genf

(3.IX.63)

*Zusammenfassung.* Elektrische Domänenbewegungen in Funktion des angelegten Feldes werden am  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Borazit-Kristall zum ersten Mal nachgewiesen.

Die komplexen Dielektrizitätskonstanten einiger Borazite im Temperaturbereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+370^\circ\text{C}$  und im Frequenzbereich von 50 kHz bis 50 MHz werden gemessen.

Die dafür entwickelte spezielle Apparatur wird beschrieben. Die Piezoelektrizität dieser Kristalle wird nachgewiesen.

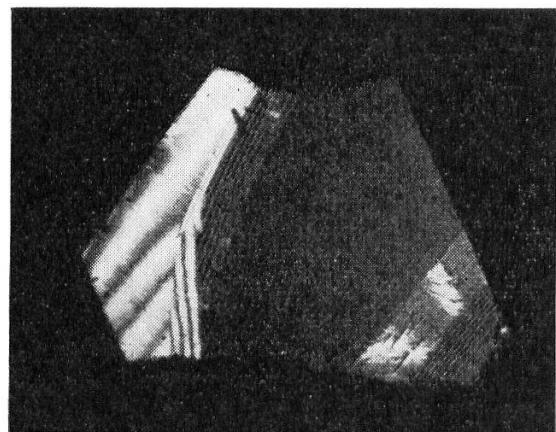
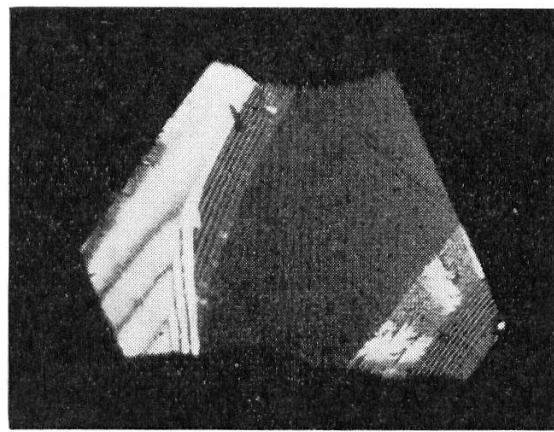
## Einleitung

Die Borazite haben die folgende Zusammensetzung:  $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$  wobei M ein divalentes Ion und X ein Halogen ist.

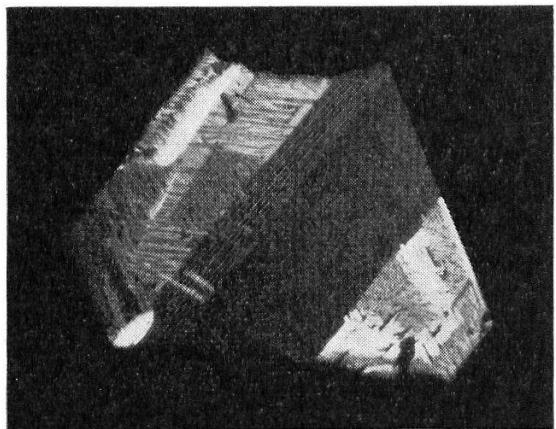
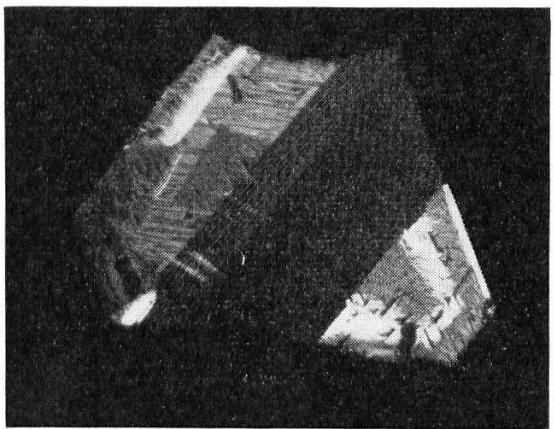
Diese Kristalle ändern ihre Struktur bei einer bestimmten Temperatur, unterhalb dieser gehören sie in die Raumgruppe  $C_{2V}^5$  mit elektrischer Domänenstruktur und oberhalb in die Gruppe  $T_d^5$  wo sie keine doppelbrechende Eigenschaften mehr zeigen. Die Kristalle wurden in unserem Laboratorium hergestellt<sup>1</sup>).

## I. Domänenbewegung im elektrischen Feld

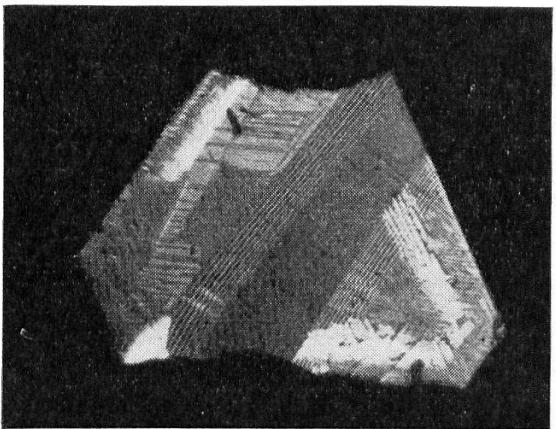
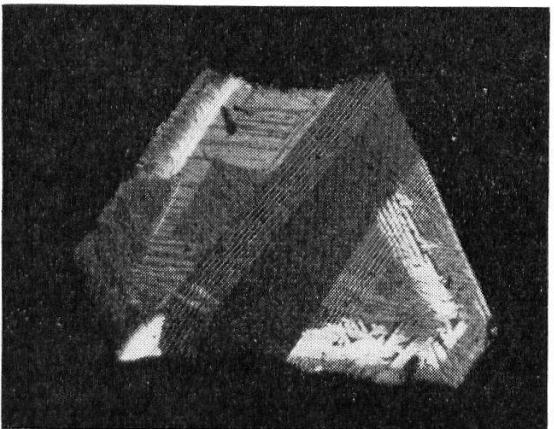
Die  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Kristalle wurden parallel zu der (111), (100), (110) Oberfläche geschliffen, mit der Flächengröße von 2 bis 20  $\text{mm}^2$  und Dicken von 0,1 bis 0,3 mm. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sich die elektrischen Bezirke als schöne, farbige, helle und dunkle Flächen. Figur 1 zeigt eine (111) Platte des  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Einkristalles aufgenommen in einem Mikroskopheiztisch im Strahlengang eines Polarisationsmikroskopes. Die Elektroden wurden aus feinen Leitsilber-Kontakten hergestellt. Beim Aufheizen ohne Feld sieht man zunächst keine Änderung der Domänenstruktur. Die Photographien: Figur 1; a-f, sind bei  $254 \pm 1^\circ\text{C}$  aufgenommen worden, wobei man mit dem elektrischen Feld schon eine deutliche Domänenbewegung beobachten kann. Auf jedem Bild sieht man 3 Domänen. Zwischen den 2 gekreuzten Nicols ist die Lage des Kristalles so gewählt worden, dass der mittlere Bezirk möglichst schwarz erscheint. Die 3 Domänen sind durch die zwei (110) Ebenen separiert, welche mit der (111) Oberfläche des Kristalles einen Winkel von  $54^\circ 44'$  bilden. Die (110) Ebenen erscheinen auf den Photos wie Interferenzstreifen. Der aus der Breite

a)  $E = 3,6 \text{ [kV/cm]}$ b)  $E = 0$ 

+

c)  $E = -3,5 \text{ [kV/cm]}$ d)  $E = 0$ 

-

e)  $E = -5,3 \text{ [kV/cm]}$ f)  $E = 0$ 

Figur 1 (a-f)

Bewegung der elektrischen Domänen des  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Kristalls im angelegten elektrischen Feld.  
[Fläche (111), Temperatur =  $254^\circ\text{C}$ ].

der Interferenzstreifen und der Dicke des Kristalles berechnete Winkel zwischen der Oberfläche der Kristallplatte und der (110) Ebene, stimmt gut mit dem theoretischen Wert überein.

Die Photographien sind in zeitlicher Reihenfolge angeordnet. Die Polarität der angelegten Spannung ist eingezeichnet. Auf dem ersten Photo (Figur 1a) ist der Kristall in einem Feld von 3,6 KV/cm ausgesetzt. Das folgende Bild (Figur 1b) zeigt die Remanenz nach Wegnehmen des Feldes. Die Domänen gehen nicht in den Anfangszustand zurück. Auf Figur 1c wurde die Polarität des Feldes geändert. Die mittlere Domäne wird verkleinert zugunsten der zwei äusseren. Figur 1d zeigt wieder die Remanenz. Auf dem Bild 1e ist das Feld grösser, der mittlere Bezirk wird noch kleiner. Mit Erhöhung der Temperatur bei 337°C wandelt sich der Kristall vom orthorombischem, optisch anisotropen Zustand in den kubischen, optisch isotropen Zustand um.

## II. Messungen der komplexen Dielektrizitätskonstante der Borazite

### 1. Messmethode

Es empfiehlt sich ein Gerät zu benutzen, mit dem man in einem weiten Frequenzbereich messen kann, um die Frequenzabhängigkeit der DK messen und die eventuellen Verluste mit der Erhöhung der Frequenz herabsetzen zu können. Es gilt:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varkappa}{\omega \varepsilon_r \varepsilon_0}^2).$$

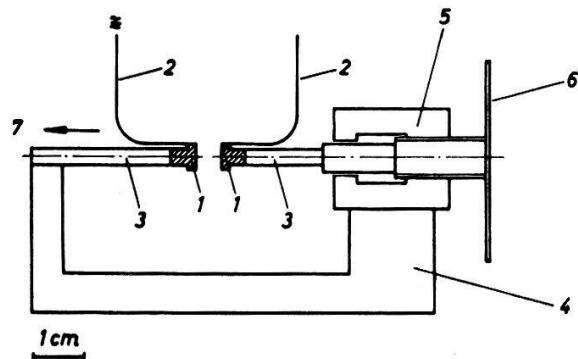
Wobei:

- $\operatorname{tg} \delta$  = Verlustfaktor
- $\varkappa$  = elektrische Leitfähigkeit
- $\omega$  = Kreisfrequenz
- $\varepsilon_r$  = relat. DK
- $\varepsilon_0$  = Influenzkonstante

Aus dem Grunde wurde das Q-Meter benutzt (Resonanzüberhöhungsmethode) mit dem es möglich war bis 50 MHz zu messen.

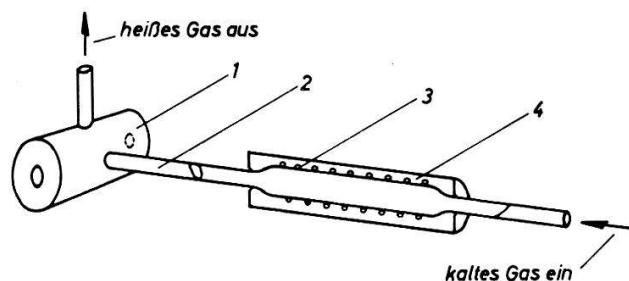
### 2. Apparatur

Um die Störinduktivitäten und Kapazitäten zu eliminieren wurde ein Mikrometer-Elektroden-System gebaut (siehe Figur 2), das erlaubte in 3 cm Abstand vom Q-Meter zu messen. Die Elektroden und die Zuleitungen wurden aus Gold hergestellt, der Haltebügel aus Quarz. Die Resonanz konnte man auf  $\pm 0,03$  pF genau einstellen. Man führte jeweils 2 Messungen durch, eine Messung mit Kristall und die zweite ohne Kristall. Der Elektrodenabstand ist auf  $\pm 0,003$  mm reproduzierbar einstellbar. Die gemessenen Kapazitäten lagen zwischen 0,1 und 5 pF. Die Kristalle waren mit dünnten Leitsilber-Schichten kontaktiert, was ein wichtiges und schwieriges Problem war.



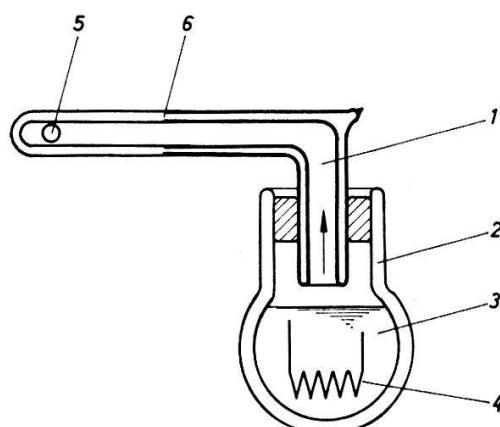
Figur 2

Mikrometerelektroden: 1 Elektroden, 2 Zuleitungen zum *Q*-Meter, 3 Quarzröhren, 4 Quarzbügel,  
5 Mikrometer, 6 Skala.



Figur 3

Ofen: 1 Heizraum aus Quarz (in der Mitte die Probe), 2 Quarzrohr, 3 Heizspirale, 4 Thermische Abschirmung.



Figur 4

Kryostat: 1 Kryostattrohr (Schnitt), 2 Dewar, 3 Flüssiger N<sub>2</sub>, 4 Heizung, 5 Löcher für Quarzröhren,  
6 Ende der Versilberung.

### *2a. Beschreibung des Ofens*

Die Heizung geschah in einem heissen N<sub>2</sub>-Gasstrom (Figur 3). Der Kristall befindet sich zwischen den Elektroden im Heizraum aus Quarz (Figur 3.1). Durch besonderen Vorsichtsmassnahmen konnte man eine Stabilität von besser als  $\pm 1^\circ\text{C}$  bei 400°C erreichen.

### *2b. Die Kühlung*

Die Kühlung geschah im kalten N<sub>2</sub>-Gasstrom (Figur 4). Der flüssige Stickstoff wird mit der Heizung 4 ( $\sim 700$  Watt) verdampft und in einem doppelwandigem evakuiertem Kryostatrohr zu der Meßstelle geführt. Das Gas kommt bei den Löchern 5 heraus. Ein 5-Liter-Dewar reicht für wenigstens 4 Stunden Messzeit aus. Wie aus den Messpunkten (Figur 5) ersichtlich ist, konnte man eine gute Temperaturstabilität erreichen. Die tiefste erreichte Temperatur an der Meßstelle war – 180°C. Beim Auswechseln des Kristalles wurde der Ofen oder der Kryostat einfach in die Richtung 7 (Figur 2) geschoben. Die Temperaturmessung geschah mit einem Cu-Ko-Thermoelement das in ein Loch der Elektrode eingesteckt worden war. Mit diesen Einrichtungen konnte man ohne irgendwelche Störungen auch bei 50 MHz messen.

### *3. Die Messungen*

Es wurden die folgenden Kristalle gemessen: Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Cl, Co<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>J, Co<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Br. Bei den beiden letzten war  $\text{tg}\delta < 10^{-3}$ , unmessbar klein. Die Messungen sind auf Figur 5–8 sichtbar.

## **III. Leitfähigkeitsmessungen**

Leitfähigkeitsmessungen wurden für Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Cl im gleichen Apparat durchgeführt. Diese Messungen wurden mit einem Mega-Megohmmeter ausgeführt. Der spezifische Widerstand des Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Cl-Kristalles sinkt in dem Temperaturbereich von 100°C bis 370°C von ungefähr 10<sup>13</sup> auf 10<sup>7</sup> [ $\Omega \text{ cm}$ ].

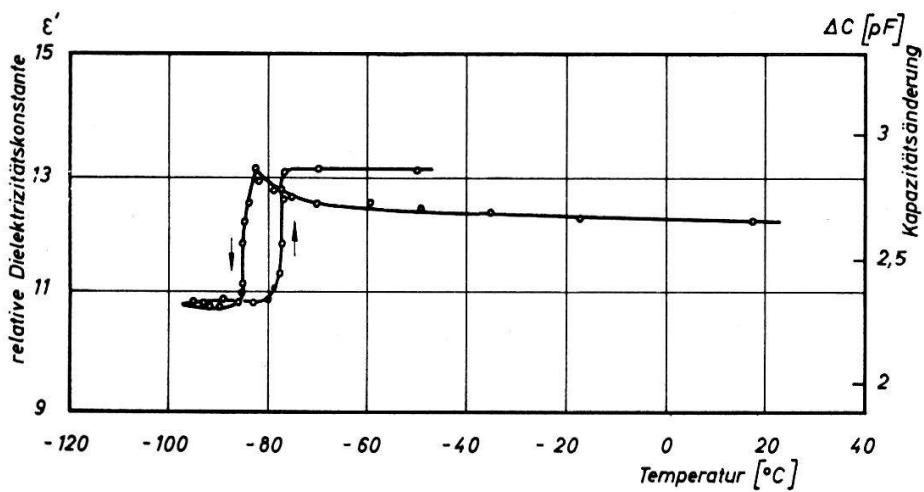
## **IV. Piezoelektrizität**

Mit einem Giebe-Scheibe-Gerät<sup>3)</sup> konnte die Piezoelektrizität bei den vorliegenden Boraziten nachgewiesen werden. Vergleichssubstanzen waren: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Kopplungsfaktor = 11%) und Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $k = 12\%$ ). Unsere Kristalle wiesen ein stärkeres Geräusch auf als die Vergleichssubstanzen. Mit diesem Gerät kann man aber prinzipiell keine quantitative Aussage machen.

## **V. Messresultate**

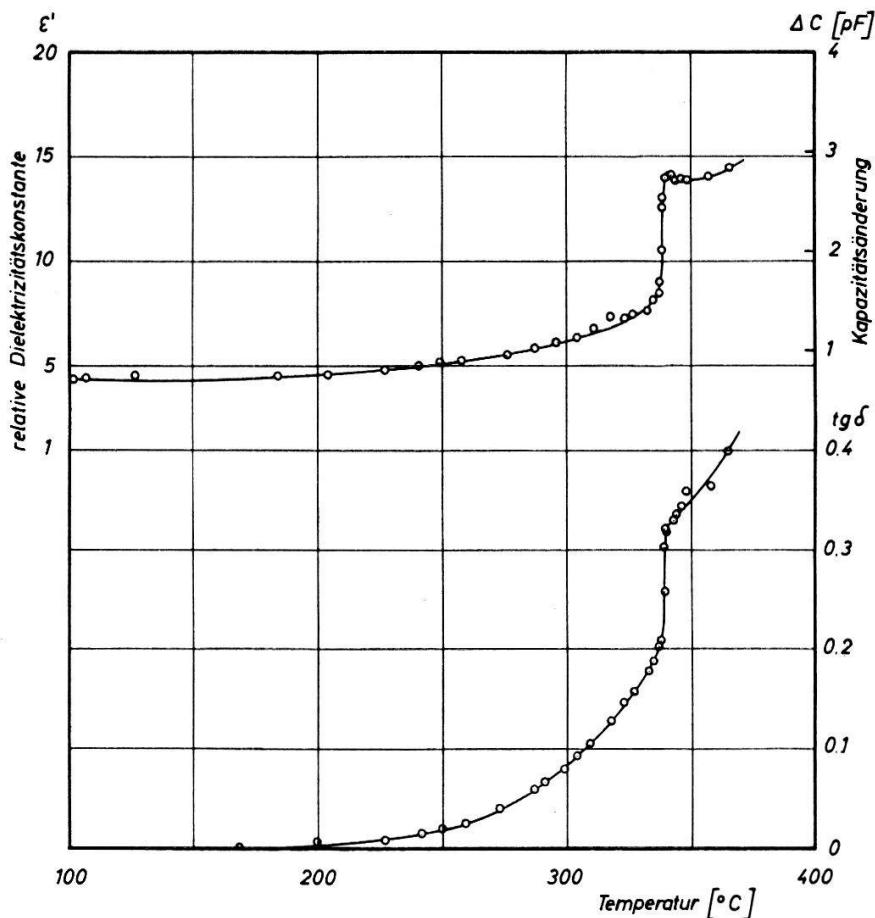
Die Domänen bewegen sich langsam im elektrischen Feld, 0,3 mm in 1–2 s. Die Dielektrizitätskonstanten der Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Cl und Co<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Br-Kristalle zeigen bei ihren Umwandlungstemperaturen, die dielektrische Anomalie, einen Sprung mit Spitze Figur 6–8. Es wurde eine Temperaturhysterese der Dielektrizitätskonstante des Co<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>J-Kristalls gefunden. Man konnte mit den ferroelektrischen Hysterese-Ver-

suchen nach dem Sawyer-Tower-Kreis<sup>4)</sup> mit der in der Arbeit<sup>5)</sup> beschriebenen Leitfähigkeitskompensation keine deutliche Hysterese bei 50 Hz feststellen. Einige Ver-



Figur 5

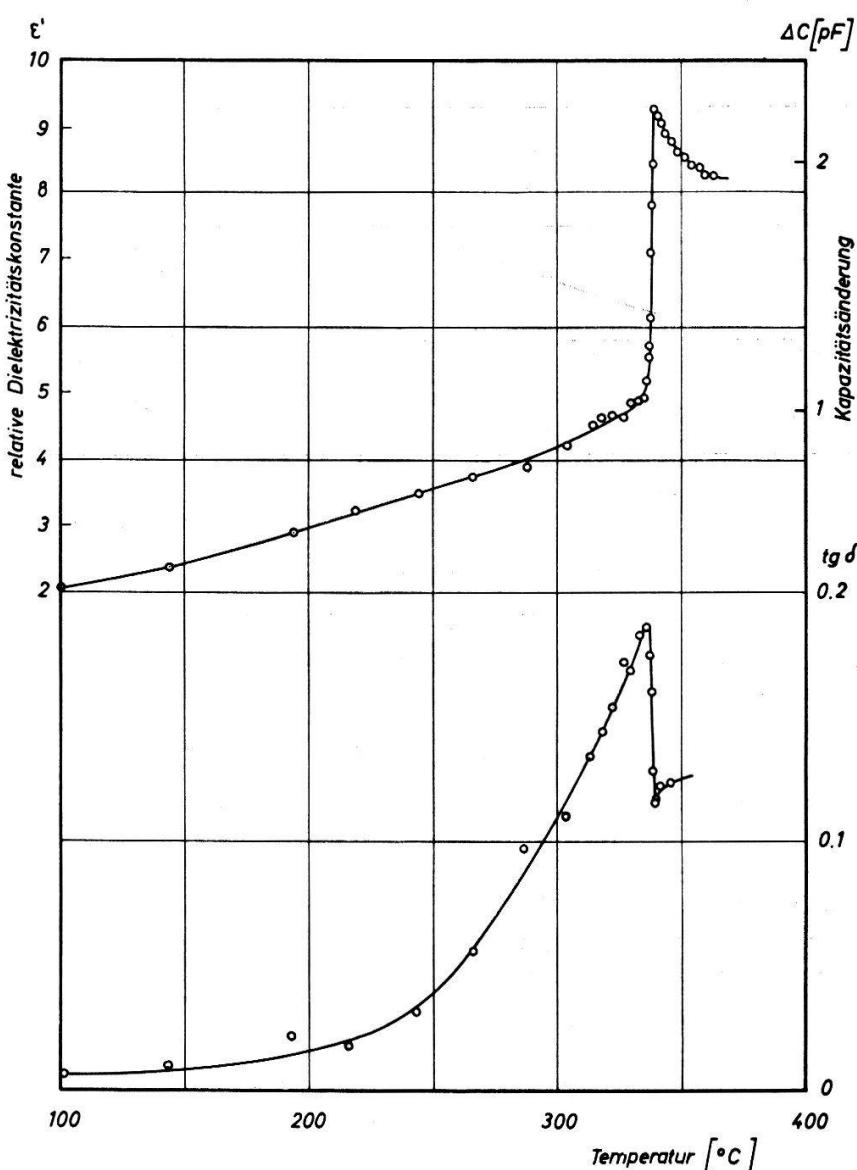
Dielektrizitätskonstante des  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{J}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 100 kHz  
[Fläche (100)].



Figur 6

Dielektrizitätskonstante und  $\operatorname{tg}\delta$  des  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 18 MHz [Fläche (100)].

suehe haben gezeigt, dass die Umwandlungstemperatur des  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Kristalls im elektrischen Feld herabgesetzt wird (unabhängig von der Polarität), wenn die Feldrichtung in der (111) Oberfläche liegt.

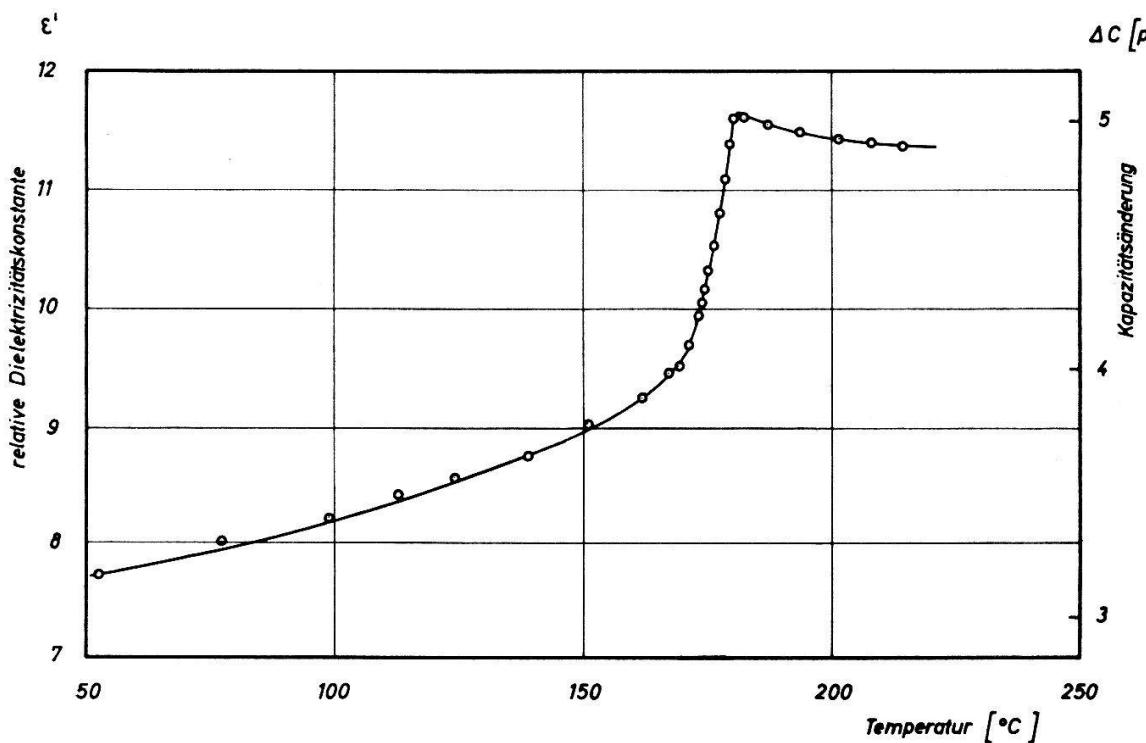


Figur 7

Dielektrizitätskonstante und  $\operatorname{tg} \delta$  des  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 48 MHz [Fläche (100)].

### Schlussbemerkung

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes im Auftrage von Centre National d'Etudes des Télécommunications (France) durchgeführt. Der Verfasser dankt Herrn Dr. H. SCHMID für die Überlassung der Kristalle, Herrn Prof. Dr. H. GRÄNICHER (ETH-Zürich) für die freundliche Zuverfügungstellung des Giebe-Scheibe-Gerätes, Herrn Dr. E. ASCHER für seine Hilfe und wertvolle Diskussionen, und Herrn Dr. K. A. MÜLLER für das Durchlesen des Manuskriptes.



Figur 8  
Dielektrizitätskonstante des  $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 100 kHz  
[Fläche (111)].

### Literatur

- 1) H. SCHMID (demnächst).
- 2) KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Band 2, 287 (1962).
- 3) GIEBE und A. SCHEIBE, Z. Phys. 33, 760 (1925).
- 4) SAWYER, TOWER, Phys. Rev. 35, 269 (1930).
- 5) H. ROETSCHI, J. sci. instr. 39, 152 (1962).
- 6) Y. LE CORRE, Le Journal de Physique et le Radium 18, 629 (1957).
- 7) F. JONE, J. Phys. Chem. 63, 1750 (1959).