

des Widerstandes (siehe Abb. 2) und bei der EMK bei Fe bzw. Co und Cr.

Die Theorie nach FRIEDEL² führt die Extrema auf die Bildung von zwei virtuellen d-Niveaus an den zugelegten Übergangselementen zurück, die mit zunehmender Kernladungszahl vom Sc aus nacheinander aufgefüllt werden. Diese beiden virtuellen d-Zustände, die sich auf Grund der beiden möglichen Spineinstellungen unterschieden, geben Anlaß zu einer zusätzlichen Streuung, was eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes zur Folge hat. Die Höhe dieses Effektes hängt dabei von der Lage der beiden virtuellen Zustände zur FERMI-Grenze der freien Elektronen ab. Beim Auftreten eines Maximums liegt gerade die FERMI-Grenze innerhalb eines der

beiden Niveaus. Eine ausführliche Darstellung der Theorie der virtuellen Zustände findet man bei FRIEDEL^{2,5} und in einer neueren Arbeit von DANIEL⁶. Es wird zur Zeit von den Verfassern geprüft, ob der Temperaturgang der Widerstandserhöhung noch feinere Schlüsse auf die Lage der FERMI-Grenze innerhalb der Niveaus zuläßt.

Für die Lieferung des reinen Kupfers sowie der verschiedenen Kupferlegierungen gilt unser herzlicher Dank Herrn Dr. O. LOEBICH vom Metall-Laboratorium der Firma Degussa in Hanau.

Für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit möchten wir Herrn Prof. Dr. H. LANGE sowie Herrn Dr. R. KOHLHAAS recht herzlich danken. Schließlich möchten wir nicht versäumen, Herrn Dr. D. WAGNER für die Hilfe bei der Klärung theoretischer Fragen unseres Dank auszusprechen.

⁵ J. FRIEDEL, Suppl. Nuovo Cim. 7 (Ser. X), 287 [1958].

⁶ E. DANIEL, J. Phys. Chem. Solids 23, 975 [1962].

Der Curie-Punkt als Indikator bei der Untersuchung von Diffusionsvorgängen in ferroelektrischen Kristallen

H. E. MÜSER und G. WEISSBACH

Institut für Angewandte Physik der Universität Münster
(Z. Naturforschg. 20 a, 1373—1374 [1965]; eingeg. am 8. September 1965)

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den CURIE-Punkt von Seignettesalz konnte auf eine Diffusion von Wassermolekülen zurückgeführt werden¹. Dabei blieb bisher die Frage offen, ob der zeitliche Ablauf der Einstellung auf den durch die Luftfeuchtigkeit bestimmten Überschuß oder Mangel an Kristallwassermolekülen dadurch beeinflußt wird, daß Wassermoleküle durch die Seitenflächen der Kristallplatten diffundieren.

Zur vorläufigen Klärung dieser Frage wurden Messungen an einem Kristall mit unterteilten Elektroden durchgeführt, der in Abb. 1 abgebildet ist. Die mit 1 und 1' bezeichneten Elektroden wurden parallel geschaltet, so daß die Dielektrizitätskonstanten von insgesamt vier Teilstücken der Kristallplatte getrennt untersucht werden konnten. Die gegenüberliegende Kristallfläche war bis zum Rand mit einer nicht unterteilten Elektrode versehen. Die Kristalldicke betrug 0,66 mm, die Größe der Elektrodenflächen ist dem bei der Aufnahme untergelegten Millimeterpapier zu entnehmen. Im übrigen erfolgte die

Messung in der bereits beschriebenen Weise¹, d. h., es wurden die Dielektrizitätskonstanten der vier Kristallteile im Anschluß an eine Änderung der Luftfeuchtigkeit zu verschiedenen Zeiten in der Nähe des CURIE-Punktes gemessen. Abb. 2 zeigt die Zeitabhängigkeit der CURIE-Punkte nach einer Umstellung der Luftfeuchtigkeit von 52% auf 78%.

Wie man sieht, erfolgt die Umstellung auf den höheren Luftfeuchtigkeit entsprechenden CURIE-Punkt von 23,80 °C in den Randzonen deutlich schneller als im Mittelteil 4 der Kristallplatte, wobei die gleichberechtigten Kristallteile 2 und 3 den Endwert noch rascher annehmen als die Kristallteile 1 und 1'. Dieses Ergebnis ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß der Diffusionskoeffizient anisotrop ist und in *b*-Richtung einen größeren Wert hat als in *c*-Richtung. Messungen, die eine quantitative Angabe

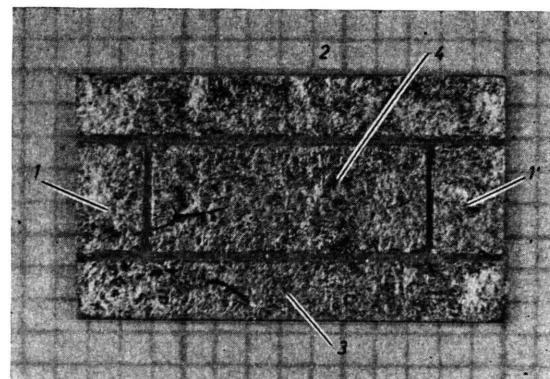


Abb. 1. Seignettesalzplatte mit unterteilten Goldelektroden.

¹ G. WEISSBACH u. H. E. MÜSER, soll in Phys. Status Solidi erscheinen.



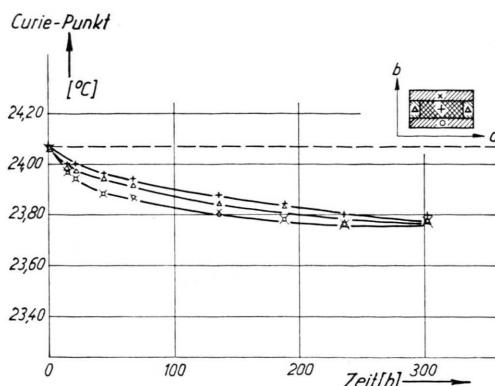


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der CURIE-Punkte in den vier Teilgebieten der Seignettesalzplatte aus Abb. 1 bei 25°C Lagerungstemperatur im Anschluß an eine Änderung der umgebenden Luftfeuchtigkeit von 52% auf 78%. Während der dielektrischen Messungen zur Ermittlung des CURIE-Punktes mußte die Temperatur natürlich jeweils kurzfristig etwas gesenkt werden. Die Richtungen der Kristallachsen und die Symbole für die Meßpunkte der Teilgebiete sind oben rechts angegeben.

des Diffusionskoeffizienten und eine endgültige Klärung der eingangs aufgeworfenen Frage gestatten,

sollen noch durchgeführt werden. Die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten beträgt $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 25°C .

Da die CURIE-Punkte fast aller Ferroelektrika durch Fremdstoffeinbau stark verschoben werden, liegt es nahe, diesen Effekt zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten auszunutzen, wie es im analogen Fall des Ferromagnetismus von CHEVENARD, PORTEVIN und WACHÉ^{2, 3} bereits durchgeführt worden ist. Die Ferroelektrika haben dabei den Vorteil, daß eine recht gut lokalisierte Messung möglich ist, indem man z. B. mit Elektrodenstreifen oder einer Elektrodenmatrix arbeitet. Da als Meßgröße nur der CURIE-Punkt verwendet wird, spielen Luftspalte und Streukapazitäten keine große Rolle; sie verringern zwar die Meßgenauigkeit etwas, beeinflussen jedoch den Meßwert praktisch nicht.

Wir danken Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H. BITTEL für die Bereitstellung von Institutsmitteln für diese Untersuchungen.

² P. CHEVENARD u. A. PORTEVIN, C. R. Acad. Sci., Paris **207**, 71 [1938].

³ P. CHEVENARD u. X. WACHÉ, C. R. Acad. Sci., Paris **217**, 691 [1943].

BERICHTIGUNGEN

Zu A. KAWSKI und M. KROSNICKA, Über die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz von Fluorescein in Polymethylakrylat, Band **20 a**, 917 [1965].

Seite 919, linke Spalte, 24. Zeile von oben muß heißen „charakteristische von n unabhängige Konstante“.

In der Abb. 2, Seite 919, fehlt die theoretische WAWILOVSche Kurve mit den entsprechenden experimentellen Punkten für $V_W = 0,833 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$. Dieses kann leicht mit Hilfe der Gl. (6) und den Daten aus der Tab. 1 ergänzt werden.

Zu U. KNEISSL und H. SCHNEIDER, Messung der Zirkularpolarisation der 498 keV- γ -Quanten des Rh¹⁰³, Band **20 a**, 846 [1965].

Neuere Auswertungen ergaben unter Berücksichtigung der zufälligen Koinzidenzen $A = -0,16 \pm 0,08$ (statt $A = -0,13 \pm 0,08$). Die mit der Messung bei einer Spinfolge $5/2^+ - 7/2^+ - 7/2^+$ verträglichen Mischungsverhältnisse liegen dann im Intervall $0,5 < \vartheta < 2,1$ (statt $0,4 < \vartheta < 2,6$). Falls die M1-Beimischung kleiner als 18,5% ist (statt 13%), muß der Spin $7/2^+$ für das 538 keV-Niveau des Rh¹⁰³ ausgeschlossen werden.

Zu U. KNEISSL und H. SCHNEIDER, Zirkularpolarisationsmessungen an Fe⁵⁹, Band **20 a**, 1088 [1965].

Den aufgezählten bisherigen Zirkularpolarisationsmessungen an Fe⁵⁹ muß die Arbeit von W. COLLIN, H. DANIEL, O. MEHLING, H. SCHMITT, G. SPANNAGEL und K. S. SUBUDI (Z. Phys. **180**, 143 [1964]) hinzugefügt werden.

Ihre Ergebnisse sind: $A_{1097} = -0,13 \pm 0,04$; $A_{1289} = -0,17 \pm 0,10$.