

Gas	Ionenstrom μA	$U_{\text{Anode}}$ V	Emissions- strom mA	$U_{\text{Beschl.}}$ kV	Druck in der Kammer in $10^{-4}$ Torr	Gas- durchfluß atm cm <sup>3</sup> /min
SO <sub>2</sub>	O <sup>-</sup> : 5,3	110	10	2,8	0,7	0,23
SO <sub>2</sub>	S <sup>-</sup> : ≈ 2	110	10	2,8	0,7	0,23
HCl	Cl <sup>-</sup> : 6,2	200	10	2,8	2,2	1,4
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup> : 17	210	10	2,8	0,95	0,12
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	F <sup>-</sup> : 3,0	210	10	2,8	0,95	0,12
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> *	C <sub>2</sub> H <sup>-</sup> : 1,5	150	10	2,3	≈10 <sup>-3</sup>	≈1

Tab. 1. Meßwerte. \* Bei C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> handelt es sich um vorläufige, nur orientierende Messungen, die von Herrn cand. phys. Pröllss durchgeführt wurden.

Pumpleistung auf dem Wege über einen höheren Gasdurchsatz die erreichbare Stromstärke ebenfalls steigern.

Diese Untersuchungen wurden durch Zuwendungen des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung dankenswert unterstützt.

## Das dielektrische Verhalten der Ferroelektrika bei einer Umwandlung zweiter Ordnung

HORST E. MÜSER \* und HANS-GÜNTHER UNRUH

Institut für Angewandte Physik der Universität Münster

(Z. Naturforschg. 21 a, 783—792 [1966]; eingegangen am 23. Februar 1966)

For ferroelectric crystals with a second order transition the phenomenological theory predicts an infinite value of the dielectric constant at the CURIE-point. The highest value observed in the case of Rochelle salt is only about 10<sup>4</sup>. This is not caused by the methods of sample preparation or measurement but by a dispersion of the permittivity. The temperature dependence of the dielectric constant and of the dielectric modulus (dielectric impermeability) at constant frequency is examined. The influence of several relaxation mechanisms on the formation of the spontaneous polarization is discussed.

Das dielektrische Verhalten ferroelektrischer Kristalle mit einer Umwandlung zweiter Ordnung wird seit den grundlegenden Arbeiten von MÜLLER<sup>1</sup> allgemein durch eine Reihenentwicklung der elektrischen Feldstärke  $E$  nach Potenzen der dielektrischen Verschiebung  $D$  dargestellt. In den meisten Fällen reicht die kubische Näherung aus:

$$E = A D + B D^3. \quad (1)$$

Die Sättigungskonstante  $B$  hängt dabei nur schwach von der Temperatur ab; im wesentlichen lässt sich die Temperaturabhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften auf das CURIE-WEISSsche Gesetz zurückführen.  $C$  ist dabei die CURIE-Konstante,  $\Theta$  die CURIE-Temperatur und  $T$  die laufende Temperatur.

Von allen Ferroelektrika mit einer Umwandlung zweiter Ordnung ist bisher das Seignettesalz wohl am ausführlichsten untersucht worden. Für diesen Stoff gilt Gl. (1) innerhalb der bisher erreichten experimentellen Genauigkeit<sup>2</sup>. Lediglich die Koerzitivfeldstärke ergibt sich viel zu hoch, doch ist auch dies kein Widerspruch gegen Gl. (1), die nur für den homogenen Eindomänenkristall Gültigkeit beansprucht, während die Umpolarisierung hauptsächlich über die Verschiebung ferroelektrischer Domänenwände erfolgt. Experimentell wurde für die Konstanten der Gln. (1) und (2) bei Seignettesalz gefunden<sup>1-4</sup>:  $B = 60 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$ ,  $C = 2270 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\Theta = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auch für das ebenfalls recht gut untersuchte Triglycinsulfat wurden keine wesentlichen Abweichungen von Gl. (1) festgestellt. Bei diesem Kristall<sup>3</sup> ist  $B = 0,66 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$ .

\* Jetzt: Institut für Experimentalphysik II der Universität Saarbrücken.

<sup>1</sup> H. MÜLLER, Phys. Rev. 58, 565 [1940].

<sup>2</sup> H. E. MÜSER, Z. Angew. Phys. 12, 301 [1960].

<sup>3</sup> G. SCHMIDT, Phys. Status Solidi 8, 41 [1965].

<sup>4</sup> H. E. MÜSER, Z. Phys. 145, 621 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Aus Gl. (1) erhält man durch Differentiation den Dielektrizitätsmodul, der für die Mehrzahl der Kristallklassen gleich der reziproken Dielektrizitätskonstante ist:

$$1/\varepsilon = \beta = \varepsilon_0 (A + 3 B D^2). \quad (3)$$

Demnach ist im parelektrischen Temperaturbereich, wo ohne äußeres Feld  $D = 0$  ist, der Dielektrizitätsmodul gleich  $A$ , während er im ferroelektrischen Temperaturbereich, wo  $D$  ohne Feld gleich der spontanen Polarisation  $P_s = (-A/B)^{1/2}$  ist, durch  $-2A$  gegeben ist. Für  $T = \Theta$  verschwindet nach Gl. (2) der Dielektrizitätsmodul, die Dielektrizitätskonstante wird also unendlich groß.

Im Gegensatz hierzu bleibt jedoch die bei Tonfrequenzen ermittelte Dielektrizitätskonstante auch am CURIE-Punkt endlich, wenn spezielle Störungen des Kristallgitters vorhanden sind<sup>5</sup>. So führen bei Seignettesalz Kristallwasserleerstellen, die bei langer Aufbewahrung in trockener Atmosphäre vorhanden sind, zu schnellen Nachwirkungsscheinungen, die sich durch ein relaxierend auftretendes eingeprägtes Nachwirkungsfeld  $E_e$  quantitativ beschreiben lassen, das der Differentialgleichung

$$\tau \dot{E}_e = (a/\varepsilon_0) D - E_e \quad (4)$$

genügt. Das Nachwirkungsfeld führt u. a. zu einer Ausweitung des ferroelektrischen Gebietes. Bezeichnet man die Temperatur, bei der die spontane Polarisation auftritt, als CURIE-Punkt  $T_c$ , so ergibt sich als Differenz gegenüber der CURIE-Temperatur  $\Theta$  aus Gl. (2)<sup>5</sup>:

$$T_c - \Theta = a C. \quad (5)$$

Die ferroelektrische Umwandlung bleibt dabei von zweiter Ordnung. An die Stelle der bekannten, im Anschluß an Gl. (3) genannten Beziehungen für den Dielektrizitätsmodul treten die Gleichungen

$$\beta = A \varepsilon_0 \quad \text{für HF im parelektr. Gebiet}, \quad (6a)$$

$$\beta = A \varepsilon_0 - a \quad \text{für NF im parelektr. Gebiet}, \quad (6b)$$

$$\beta = -2A \varepsilon_0 + 3a \quad \text{für HF im ferroelektr. Gebiet}, \quad (6c)$$

$$\beta = -2(A \varepsilon_0 - a) \quad \text{für NF im ferroelektr. Gebiet}. \quad (6d)$$

Dabei bedeuten HF bzw. NF Frequenzen, die groß bzw. klein gegen die reziproke Zeitkonstante  $1/\tau$  aus Gl. (4) sind. Die Dispersionsstufe ist also im par-

und im ferroelektrischen Gebiet  $A\beta = a$ , wobei – im Gegensatz zum ungestörten Kristall – der Dielektrizitätsmodul nur noch für tiefe Frequenzen verschwindet, während er bei höheren Frequenzen ein von Null verschiedenes Minimum bei der Umwandlungs-temperatur  $T_c$  besitzt.

In den folgenden Abschnitten wird das dielektrische Verhalten in der Umgebung der CURIE-Temperatur in Abhängigkeit von der Frequenz näher untersucht, wobei auch die bekannten langsamen Nachwirkungsscheinungen<sup>5</sup> berücksichtigt werden. Dabei soll insbesondere geklärt werden, wie groß die Meßwerte für die Dielektrizitätskonstante maximal werden können. Zum Vergleich werden Messungen an Seignettesalz herangezogen, das bei 12% relativer Luftfeuchtigkeit wenigstens 6 Wochen lang bei Zimmertemperatur gelagert wurde. Die üblichen Meßmethoden liefern dabei Maximalwerte von etwa  $10^4$  für die Dielektrizitätskonstante am CURIE-Punkt<sup>6</sup>.

### 1. Grenzen für den Maximalwert der Dielektrizitätskonstante am Umwandlungspunkt

Auch ohne die vorstehend erwähnten Nachwirkungsscheinungen kann eine Messung der Dielektrizitätskonstante am CURIE-Punkt nicht den Wert  $\infty$  liefern. Es sollen daher zunächst diejenigen Einflüsse abgeschätzt werden, die zu einer Begrenzung der Meßwerte führen können.

Zunächst ist bei dielektrischen Stoffen ein guter Kontakt zwischen den Elektroden und dem Material erforderlich. Befindet sich zwischen den Elektroden und dem Kristall eine isolierende Schicht der Dicke  $d_s$  mit dem Dielektrizitätsmodul  $\beta_s$ , so erhält man nach dem Modell des Zweischichtenkondensators bei einem Kristall der Dicke  $d$  mit dem Dielektrizitätsmodul  $\beta$  als experimentellen Wert (bei  $d_s \ll d$ ):

$$1/\varepsilon_{\text{exp}} = \beta_{\text{exp}} = \beta + \beta_s (d_s/d). \quad (7)$$

Ähnlich würde sich eine Oberflächenschicht auswirken, deren Verhalten von dem im Inneren des Materials abweicht. Abschätzungen von DROUGARD und LANDAUER<sup>7</sup> führen bei Bariumtitannat auf Oberflächenschichten von der Größenordnung einer Gitterkonstante. Andere Autoren erwarten jedoch dickere Oberflächenschichten mit Raumladungen und ande-

<sup>5</sup> H.-G. UNRUH, Z. Angew. Phys. **16**, 315 [1963].

<sup>6</sup> G. WEISSBACH u. H. E. MÜSER, Phys. Status Solidi **13**, 45 [1966].

<sup>7</sup> M. E. DROUGARD u. R. LANDAUER, J. Appl. Phys. **30**, 1663 [1959].

ren Störungen<sup>8</sup>. Für Seignettesalz liegen entsprechend ausführliche Untersuchungen nicht vor. Deshalb wurde die Dielektrizitätskonstante am CURIE-Punkt in Abhängigkeit von der Kristalldicke gemessen. Dabei werden experimentell die Einflüsse von mangelhafter Kontaktierung und von Oberflächenschichten gemeinsam erfaßt.

Hierzu wurden einige dickere Kristallplatten in mehreren Schritten abgehobelt und dazwischen jeweils die Dielektrizitätskonstante in der Nähe des CURIE-Punktes gemessen. Zwei Beispiele sind in Abb. 1 dargestellt. Trägt man den am CURIE-Punkt gefundenen Kehrwert der maximalen Dielektrizitäts-

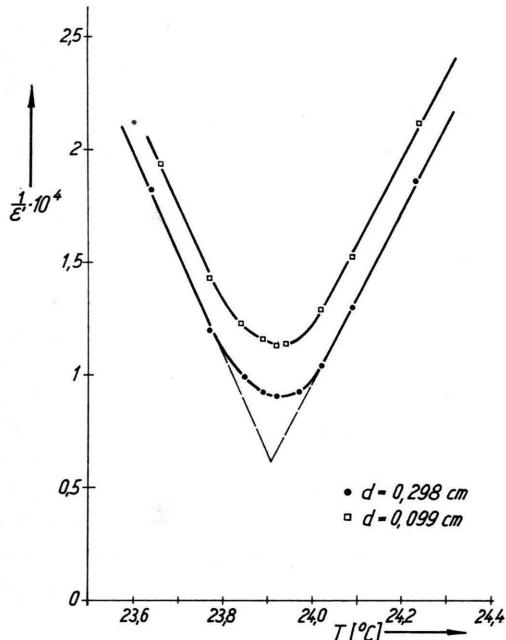


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken Dielektrizitätskonstante  $1/\epsilon'$  in der Nähe des oberen CURIE-Punktes für zwei verschiedene Dicken eines Seignettesalzplättchens.  
Meßfrequenz 1 kHz, Meßfeldstärke 1 V/cm.

konstante über der reziproken Kristalldicke  $1/d$  auf, so ergibt sich nur eine schwache Abhängigkeit, wie für einen der untersuchten Kristalle in Abb. 2 zu sehen ist. Man sieht, daß bei 1 mm dicken Kristallen Oberflächen- und gap-Effekte erst bei Dielektrizitätskonstanten der Größenordnung  $10^5$  entscheidend würden.

Außerdem müssen die Elektroden bis zum Rand gehen. Ein unmetallisierter Randstreifen behindert die Piezodeformation. Eine obere Grenze für diesen

<sup>8</sup> W. J. MERZ, J. Appl. Phys. 27, 938 [1956].

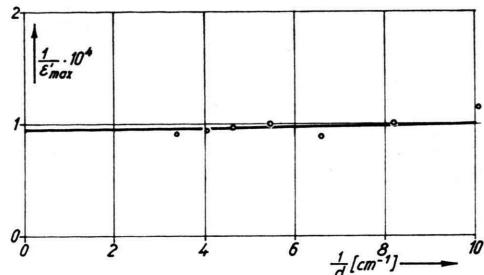


Abb. 2. Dickenabhängigkeit des reziproken Maximalwertes der Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz. Die eingezeichnete Gerade wurde durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt.

Einfluß bekommt man, wenn man annimmt, daß die Randzone ebenso stark deformiert wird wie der metallisierte Kristallteil, während die dielektrische Verschiebung in der Randzone verschwindet. Für Kristalle, die oberhalb des CURIE-Punktes nicht piezoelektrisch sind, entfällt diese Behinderung natürlich.

Für die Abschätzung betrachten wir eine quadratische Seignettesalzplatte der Kantenlänge  $l$ , bei der ringsum ein Streifen der Breite  $l_r \ll l$  unmetallisiert ist. Nimmt man von der schlechten Metallisierung der Randzone keine Notiz, so wird damit die vom Meßfeld der Randzone zugeführte elastische Energie ebenfalls als elektrische Energie gedeutet, d. h.:

$$\frac{1}{2} A D^2 \cdot l^2 d + \frac{1}{2} s_{44}^D T_4^2 \cdot 4 l_r l d = \frac{1}{2} A_{exp} D^2 \cdot l^2 d. \quad (8)$$

Es ergibt sich demnach für  $A = 0$  und die mechanische Randzonenspannung  $T_4 = -h_{14} D$  als minimaler experimenteller Dielektrizitätsmodul

$$A_{exp} = 4(l_r/l) s_{44}^D h_{14}^2. \quad (9)$$

Mit der elastischen Konstante  $s_{44}^D = 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  und dem Piezokoeffizienten  $h_{14} = 2,38 \cdot 10^9 \text{ V/m}$  berechnet man hieraus für eine  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  große Kristallplatte, die von einem  $10 \mu\text{m}$  breiten unmetallisierten Rand umgeben ist, eine maximale relative Dielektrizitätskonstante von  $1,23 \cdot 10^5$ .

Die Auswirkung einer schlechten Metallisierung ist durch die vorstehende Abschätzung stark überbewertet worden. Es kann daher mit Sicherheit gesagt werden, daß ein unmetallisierter Randstreifen nicht für die Begrenzung der experimentellen Werte in der Nähe von  $10^4$  für die relative Dielektrizitätskonstante maßgeblich sein kann.

Eine weitere prinzipielle Grenze für die Meßwerte ist in der Nichtlinearität des Materials zu sehen. Nach Gl. (3) kann der Dielektrizitätsmodul nur bei unendlich kleinen Meßamplituden verschwinden. Den Einfluß der endlichen Meßfeldstärke kann man ab-

schätzen, indem man Gl. (1) für  $A = 0$  nach FOURIER entwickelt. Aus der Amplitude der Grundwelle der dielektrischen Verschiebung bei vorgegebener Feldstärke erhält man für die Dielektrizitätskonstante den Ausdruck

$$\varepsilon \varepsilon_0 = \frac{4}{\pi} \cdot 2^{1/2} \cdot \frac{\Gamma^2(\frac{7}{6})}{\Gamma(\frac{5}{3})} \cdot (BE^2)^{-1/2} \approx 1,16 (BE^2)^{-1/2}. \quad (10)$$

Für Seignettesalz ergibt sich daraus bei einer Meßfeldstärke von 1 V/cm eine maximale Dielektrizitätskonstante von 155 000, bei 0,1 V/cm sogar von 720 000. Im Gegensatz zu Gl. (10) sind jedoch die in Abb. 1 gezeigten Kurven unterhalb von etwa 1 V/cm unabhängig von der Meßfeldstärke. Dies gilt sogar dann noch, wenn die Dielektrizitätskonstante durch eine entsprechende Auswertung des thermischen Rauschens bestimmt wird<sup>9</sup>, was praktisch einer Messung mit wenigen Mikrovolt Meßspannung gleichkommt. Zugleich ist damit auch gewährleistet, daß etwaige kritische Fluktuationen am Umwandlungspunkt keinen Einfluß auf die Meßwerte im Tonfrequenzbereich haben.

Schließlich wird die maximale Dielektrizitätskonstante durch die Inhomogenität der Kristalle beschränkt. Da der CURIE-Punkt von Verunreinigungen und von der Versetzungsichte abhängt und weil die Kristallfehlerdichte statistisch und infolge von nicht konstanten Züchtungsbedingungen schwankt, ist die Umwandlungs temperatur ortsabhängig. Damit ergibt sich eine Abrundung der Spitze im  $(1/\varepsilon, T)$ -Diagramm am CURIE-Punkt, wie sie nach Abb. 1 auch tatsächlich zu beobachten ist.

Nimmt man an, daß die lokalen CURIE-Temperaturen in einer Kristallplatte nach einer Dreiecksverteilung streuen und für  $\varepsilon$  eine logarithmische Mischungsregel gilt<sup>10</sup>:

$$\ln \varepsilon_{\text{exp}} = \langle \ln \varepsilon \rangle, \quad (11)$$

so erhält man für die mittlere CURIE-Temperatur

$$\varepsilon_{\text{exp}} = (e^{3/2}/V2) \cdot (C/\Delta T) \approx 3,17 \cdot C/\Delta T, \quad (12)$$

wo  $\Delta T$  der Abstand der höchsten bzw. tiefsten lokalen CURIE-Temperatur von der mittleren CURIE-Temperatur,  $2 \Delta T$  also die gesamte Streubreite der CURIE-Temperaturen in der Kristallplatte ist.

Die logarithmische Mischungsregel (11) dürfte den tatsächlichen Verhältnissen recht gut entspre-

chen. Die Dreiecksverteilung der CURIE-Temperaturen ist natürlich nur eine grobe Näherung, doch sollte sich für den mit Hilfe von Gl. (12) abgeschätzten Maximalwert wenigstens die richtige Größenordnung ergeben. Mit dem Zahlenwert 2270 °C für die CURIE-Konstante und eine Basis von 0,1° für die Dreiecksverteilung der CURIE-Temperaturen, die man aus der Abrundung der  $(1/\varepsilon, T)$ -Kurve in Abb. 1 ungefähr entnehmen kann, ergibt sich eine maximale Dielektrizitätskonstante von 144 000. Das liegt wiederum um eine Zehnerpotenz höher als die größten gemessenen Werte.

Unabhängig von der statistischen Verteilung der lokalen CURIE-Temperaturen ergibt sich mit Gl. (11) schon recht dicht außerhalb des Bereiches, in dem lokale CURIE-Temperaturen vorkommen, zu beiden Seiten des CURIE-Punktes wieder ein CURIE-WEISSCHES Gesetz, dessen Extrapolationen sich bei  $1/\varepsilon = 0$  schneiden. Ein Blick auf Abb. 1 zeigt indes, daß die Extrapolation der zu beiden Seiten des CURIE-Punktes gültigen CURIE-WEISSCHEN Gesetze einen relativen Dielektrizitätsmodul liefern, der immer noch in der Größenordnung  $10^{-4}$  liegt.

Da alle hier in Betracht gezogenen Grenzen für einen  $\varepsilon$ -Meßwert erst bei relativen Dielektrizitätskonstanten der Größenordnung  $10^5$  ernsthaft in Betracht gezogen werden müssen, muß der tatsächlich beobachtete Maximalwert von etwa  $10^4$  eine andere Ursache haben. Es soll daher untersucht werden, wie sich die Nachwirkungerscheinungen auf Grund von Störstellenumlagerungen, von denen bereits bekannt ist, daß sie den bei höheren Frequenzen gemessenen Dielektrizitätsmodul begrenzen<sup>5</sup>, auf Messungen bei tiefen Frequenzen auswirken.

## 2. Die Dispersion der Dielektrizitätskonstante und des Dielektrizitätsmoduls

Es wurde bereits früher gezeigt, daß durch die Diff.-Gl. (4) Dispersionen der Dielektrizitätskonstante und der Koerzitivfeldstärke im Tonfrequenzbereich, unterschiedliche CURIE-Punkte in verschiedenen Kristallproben und Einschnürungen der Hysteresekurve einfach und einheitlich dargestellt werden<sup>5, 11</sup>. Auch eigenartige Erscheinungen bei der Feldstärkenabhängigkeit der Domänenwandbewegung lassen sich befriedigend wiedergeben<sup>12</sup>. Die

<sup>9</sup> H. BITTEL, G. HELLMISS U. H.-G. UNRUH, Z. Phys. **184**, 1 [1965].

<sup>10</sup> K. LICHTENECKER, Physik. Z. **27**, 115 [1926].

<sup>11</sup> H.-G. UNRUH U. H.E. MÜSER, Z. Angew. Phys. **14**, 121 [1962].

<sup>12</sup> H. E. MÜSER, Z. Phys. **184**, 105 [1965].

dielektrische Dispersion gehorcht der Beziehung<sup>5</sup>:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty \left( 1 + \frac{a\epsilon_\infty}{1-a\epsilon_\infty + j\omega\tau} \right). \quad (13)$$

Die zugehörige Ortskurve in der Ebene der komplexen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon^*$  ist ein Halbkreis.  $a$  und  $\tau$  stimmen mit den in Gl. (4) vorkommenden Größen überein,  $\omega$  ist die Kreisfrequenz und

$$\epsilon_\infty = \begin{cases} 1/(A\epsilon_0) & \text{für } T > T_c \\ 1/(-2A\epsilon_0 + 3a) & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad (14)$$

die Dielektrizitätskonstante für  $\omega \gg 1/\tau$ . Üblicherweise schreibt man die durch Gl. (13) dargestellte DEBYE-Relaxation in der Form

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + 4\epsilon/(1+j\omega\tau_\epsilon), \quad (15)$$

wo  $\tau_\epsilon$  der Kehrwert der Kreisfrequenz ist, für die  $\epsilon''$  maximal wird. Aus den Beziehungen (13) und (15) erhält man

$$4\epsilon = a\epsilon_s\epsilon_\infty, \quad (16)$$

$$\epsilon_s/\epsilon_\infty = \tau_\epsilon/\tau, \quad (17)$$

wobei  $\epsilon_s = \epsilon_\infty/(1-a\epsilon_\infty)$  (18)

für die statische Dielektrizitätskonstante geschrieben wurde. Da  $\epsilon_\infty$  nach Gl. (2) und (14) das CURIE-WEISSSCHE Gesetz befolgt, wird am CURIE-Punkt neben  $\epsilon_s$  auch  $\tau_\epsilon$  unendlich groß.  $\epsilon = \infty$  kann also nur bei der prinzipiell nicht erreichbaren Frequenz Null gemessen werden. Bei Vorliegen eines einzelnen Nachwirkungsmechanismus nach Gl. (4) wandert also im parelektrischen Gebiet mit abnehmender Temperatur der Relaxationshalbkreis immer weiter in die rechte Halbebene, wobei sein Durchmesser schnell wächst. Am CURIE-Punkt  $T_c$  ist der Durchmesser des Halbkreises unendlich groß, der Halbkreis selbst zu einer Parallelen zur imaginären Achse geworden. Bei  $T_c$  sollte man also unabhängig von der Frequenz für den Realteil der Dielektrizitätskonstante den Wert  $1/a$  erhalten, während der Imaginärteil mit sinkender Frequenz wächst. Für  $T = T_c$  erhält man aus den Gln. (2), (5) und (14) bis (18)

$$\epsilon^*(T_c) = \epsilon_\infty(1-j/(\omega\tau)) = (1/a)(1-j/(\omega\tau)). \quad (19)$$

Das Material verhält sich also wie ein Dielektrikum mit der frequenzunabhängigen Dielektrizitätskonstante  $a^{-1}$  und der Leitfähigkeit

$$\sigma = \epsilon_0/(a\tau). \quad (20)$$

Oberhalb  $T_c$  durchläuft  $\epsilon^*$  jedoch beliebig große Halbkreise bei endlichen Frequenzen, so daß auch

beliebig große  $\epsilon'$ -Werte zu messen sein müssen. Je größer der Halbkreis wird, desto tiefer liegt der Frequenzbereich, in dem die Dispersion auftritt; er entfernt sich also immer weiter von der Relaxationsfrequenz  $1/\tau$  der Störstellenumlagerung.

Häufig führen Transformationen von Ortskurven – z. B. von der Dielektrizitätskonstante auf die Polarisierbarkeit – dazu, einen bestimmten Sachverhalt deutlicher hervortreten zu lassen<sup>13, 14</sup>. Wir wollen deshalb die dielektrischen Eigenschaften in der Nähe des Umwandlungspunktes in der Ebene des komplexen Dielektrizitätsmoduls  $\beta^* = 1/\epsilon^*$  untersuchen. Man erhält aus Gl. (13) :

$$\begin{aligned} \beta^* &= \beta' + j\beta'' = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{a}{1+j\omega\tau} \\ &= \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{a}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{a\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \end{aligned} \quad (21)$$

Die Ortskurve des Dielektrizitätsmoduls ist also ein Halbkreis mit konstantem Durchmesser und konstanter Relaxationsfrequenz, wenn man von dem im betrachteten Bereich vergleichsweise geringen Temperaturgang der Nachwirkungskonstante  $a$  und der Platzwechselzeitkonstante  $\tau$  absieht. Letztere ändert sich bei einer Aktivierungsenergie von 0,79 eV, wie sie für die Tonfrequenzdispersion des Seignettesalzes gefunden wurde<sup>5</sup>, in der Nähe des oberen CURIE-Punktes um etwa 11% je Grad. Eine Messung von  $\beta'$  ergibt also für jede Frequenz ein CURIE-WEISSSCHE Gesetz und ein Minimum bei der Umwandlungstemperatur  $T_c$ . Der maximale Wert von  $\epsilon'$  wird im Gegensatz dazu oberhalb von  $T_c$  erreicht. Dabei ist (vgl. Abschnitt 3) stets

$$\epsilon'_{\max} < 1/\beta'_{\min}.$$

Die Messung der dielektrischen Stoffgrößen erfolgt durchweg über eine Kapazitätsbestimmung. Das unmittelbare Ergebnis ist, je nachdem, ob das Parallel- oder das Serienersatzschaltbild des Kristallkondensators gemessen wird, die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon^*$  oder der Dielektrizitätsmodul  $\beta^*$ .

### 3. Die Temperaturabhängigkeit des Realteiles der Dielektrizitätskonstante

Die Temperaturabhängigkeit von  $\beta'$  gewinnt man aus Gl. (21) sofort, wenn man für  $1/\epsilon_\infty$  die HF-Ausdrücke für  $\beta$  aus Gl. (6) mit Hilfe von Gl. (2) einsetzt. Wegen der Reziprozität zwischen  $\epsilon^*$  und  $\beta^*$

<sup>13</sup> B. K. P. SCAIFE, Proc. Phys. Soc. London **81**, 124 [1964].

<sup>14</sup> A. HERSPING, Z. Angew. Phys. **17**, 329 [1964].

sind bei von Null verschiedenem Imaginärteil die Realteile natürlich nicht mehr reziprok. Üblicherweise trägt man — so ist auch in Abb. 1 verfahren

worden —  $1/\epsilon'$  gegen die Temperatur auf, dessen Temperatur- und Frequenzabhängigkeit aus den Gln. (2), (13) und (14) folgt:

$$\frac{1}{\epsilon'} = \begin{cases} \frac{1}{C} \cdot \frac{(T-\Theta-aC)^2 + \omega^2 \tau^2 (T-\Theta)^2}{T-\Theta-aC+\omega^2 \tau^2 (T-\Theta)}, & T > T_c \\ \frac{2}{C} \cdot \frac{(\Theta+aC-T)^2 + \omega^2 \tau^2 (\Theta+\frac{3}{2}aC-T)^2}{\Theta+aC-T+\omega^2 \tau^2 (\Theta+\frac{3}{2}aC-T)}, & T < T_c \end{cases} \quad (22)$$

Bei fester Frequenz nimmt dieser Ausdruck sein Minimum an bei der Temperatur

$$T_{\min} = \begin{cases} \Theta + aC \left(1 + \frac{\omega\tau - \omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}\right), & T > T_c, \omega\tau < 1; \\ \Theta + aC \left(1 - \frac{\omega\tau - \omega^2\tau^2}{2(1 + \omega^2\tau^2)}\right), & T < T_c, \omega\tau < 1; \\ \Theta + aC, & \omega\tau > 1. \end{cases} \quad (23)$$

Die dabei angenommenen Maximalwerte von  $\epsilon'$  sind, wie man durch Einsetzen von (23) in (22) findet:

$$\epsilon'_{\max} = \begin{cases} (1/a) \cdot (1 + \omega^2\tau^2)/2, & \omega\tau < 1 \\ 1/a, & \omega\tau > 1 \end{cases}. \quad (24)$$

Sie sind unabhängig von der CURIE-Konstante und daher zu beiden Seiten des CURIE-Punktes praktisch gleich groß. In Abb. 3 sind  $\beta'$  und  $1/\epsilon'$  nach den Gln. (21) und (22) dargestellt.

Bei  $1/\epsilon'$  spaltet der CURIE-Punkt in zwei Spitzen auf. Dies dürfte jedoch bei realen Kristallen wegen der oben erwähnten Inhomogenitäten kaum zu beobachten sein. Die maximale Verschiebung von  $T_{\min}$  gegenüber  $T_c$  ergibt sich für

$$\omega\tau = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41.$$

Sie beträgt  $\frac{1}{2}aC(\sqrt{2}-1)$  für  $T > T_c$

und  $\frac{1}{4}aC(\sqrt{2}-1)$  für  $T < T_c$ .

Da  $aC$  bei Seignettesalz etwa  $0,25^\circ$  beträgt, ergibt sich für das parelektrische Gebiet die maximale Abweichung der Temperatur minimaler  $1/\epsilon'$ -Werte vom CURIE-Punkt zu etwa  $0,05^\circ$  und für das ferroelektrische Gebiet zu  $0,025^\circ$ . Die normalerweise beobachtete Abrundung der CURIE-Spitze ist von gleicher Größenordnung.

In Abb. 4 ist der kleinste zu beobachtende  $1/\epsilon'$ - bzw.  $\beta'$ -Wert in Abhängigkeit von der Frequenz nach Gl. (24) bzw. (21) dargestellt. Erst in der Nähe von  $\omega\tau = 0,05$  ist  $\epsilon'_{\max}$  um eine Größenordnung gegenüber  $a^{-1}$  angestiegen. Da in der Nähe

des oberen CURIE-Punktes  $\tau \approx 0,5$  ms und  $a \approx 10^{-4}$  ist, können die in Abschnitt 1 diskutierten Effekte erst bei Frequenzen unterhalb etwa 20 Hz zum Tragen kommen. Für die üblichen DK-Messungen im Tonfrequenzbereich oder darüber ist die Höhe der CURIE-Spitze im wesentlichen durch die Nachwirkungskonstante  $a$  und die verwendete Meßfrequenz bedingt, solange man das Parallelersatzschaltbild des Kristalls bestimmt.

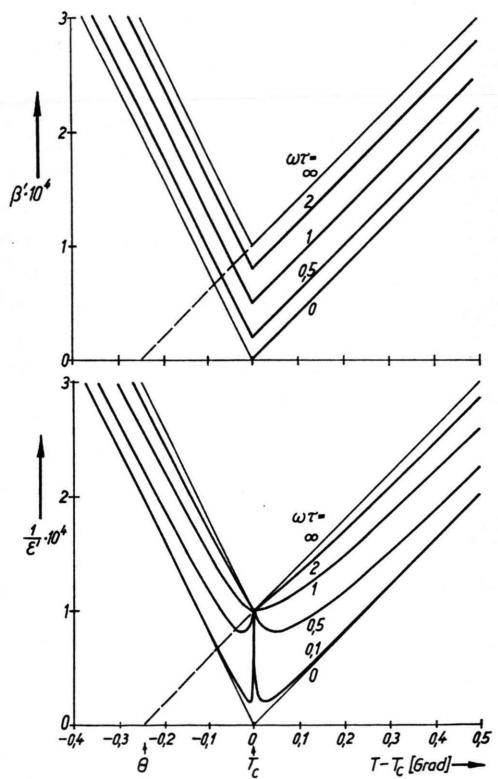


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Realteils des Dielektrizitätsmoduls und des reziproken Realteils der Dielektrizitätskonstante in der Umgebung des Umwandlungspunktes bei Vorhandensein einer Nachwirkung. Die für jede Kurve konstante Meßfrequenz ergibt sich aus den angegebenen Parameterwerten für  $\omega\tau$ . Für diese Abbildung wurde  $aC = 0,25^\circ$  angenommen.

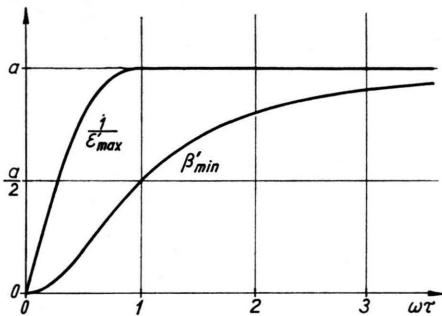


Abb. 4. Minimalwerte von  $1/\epsilon'$  und  $\beta'$  in Abhängigkeit von der Meßfrequenz.

#### 4. Der Einfluß langsamer Nachwirkungerscheinungen

Bisher wurde nur eine Relaxation berücksichtigt. Tatsächlich konnten aber Effekte mit sehr verschiedenen Zeitkonstanten nachgewiesen werden. Neben dem oben diskutierten Effekt mit einer Zeitkonstante von 0,5 ms wurde von ähnlichen, schwachen Vorgängen mit einem Zeitkonstantenspektrum in der Nähe von 1 s berichtet<sup>5</sup>, die als mittelschnelle Nachwirkungerscheinungen bezeichnet wurden, sowie von einer langsamen Nachwirkungerscheinung, die sich besonders in Form von eingeschnürten Hysteresekurven bemerkbar macht und vor allem bei höheren Luftfeuchtigkeiten sehr stark wird<sup>5, 11</sup>; ihre Zeitkonstante beträgt etwa 100 s bei 25 °C.

Wir wollen nun zwei Effekte mit den verschiedenen, aber diskreten Zeitkonstanten  $\tau_w$  und  $\tau_h$  betrachten, wobei die Indizes auf die mit den Mechanismen verbundene weiche (schnell verschwindende) und harte (beständige) Einschnürung der Hysteresekurve hindeuten sollen. Für die Behandlung des paralektrischen Gebietes reicht die lineare Näherung aus Gl. (1) aus, wobei für  $E$  die Summe aus dem von außen angelegten Feld  $E_a$  und den beiden eingeprägten Nachwirkungsfeldern  $E_w$  und  $E_h$  einzusetzen ist. Ferner ist die Gl. (4) für beide Mechanismen anzusetzen, so daß insgesamt das Gleichungssystem entsteht:

$$AD = E_a + E_w + E_h, \quad (25 \text{ a})$$

$$\tau_w \dot{E}_w = a_w D / \epsilon_0 - E_w, \quad (25 \text{ b})$$

$$\tau_h \dot{E}_h = a_h D / \epsilon_0 - E_h. \quad (25 \text{ c})$$

In der linearen Näherung ohne spontane Polarisation ist es gleichgültig, ob man  $E_a$  oder  $D$  als die von außen vorgegebene Variable betrachtet. Gibt man

$$D = D_0 e^{j\omega t} \quad (26)$$

vor, so lassen sich (25 b) und (25 c) unabhängig voneinander lösen. Setzt man den stationären Teil für  $E_w$  und  $E_h$  in (25 a) ein, so findet man, wenn man noch

$$\epsilon_0 E_a = \beta^* D_0 e^{j\omega t}$$

schreibt, für den komplexen Dielektrizitätsmodul

$$\beta^* = \epsilon_0 A - \frac{a_w}{1 + j \omega \tau_w} - \frac{a_h}{1 + j \omega \tau_h}. \quad (27)$$

Die beiden Relaxationen verlaufen unabhängig voneinander, und man erhält, wenn  $\tau_w$  und  $\tau_h$  sich stark unterscheiden, als Ortskurve für den Dielektrizitätsmodul zwei nebeneinanderliegende Halbkreise, die bei einer Absenkung der Temperatur ohne Änderung ihrer Größe oder der an den Kurvenpunkten stehenden Frequenzen auf die imaginäre Achse wandern (Abb. 5). Wenn der niederfrequente Kreis die

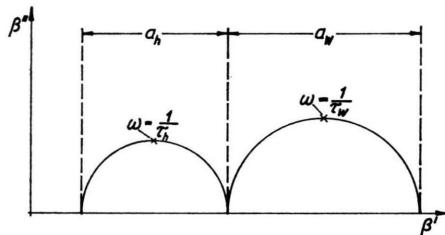


Abb. 5. Ortskurve des Dielektrizitätsmoduls in der komplexen  $(\beta', \beta'')$ -Ebene für zwei Relaxationsmechanismen mit weit auseinanderliegenden Relaxationsfrequenzen.

imaginäre Achse berührt, tritt die spontane Polarisation ein. Die gesamte Verschiebung des CURIE-Punktes bei Vorliegen zweier Zeitkonstanten ist also

$$T_c - \Theta = (a_w + a_h) C. \quad (28)$$

Liegen noch weitere langsame Mechanismen vor, so ist auf der rechten Seite der Gl. (28) offensichtlich einfach die Summe der entsprechenden Nachwirkungskonstanten zu schreiben.

Da  $\tau_h$  in der Größenordnung 100 s liegt, gilt im Gleichgewicht für alle Frequenzen oberhalb von etwa 1 Hz

$$\beta'_{\min} \approx a_h. \quad (29)$$

Existieren noch langsamere Nachwirkungerscheinungen des betrachteten Typs, so ist rechts wieder die Summe der zugehörigen Nachwirkungskonstanten zu schreiben.

Die Gl. (28) und (29) gelten nur für das thermodynamische Gleichgewicht. Es erhebt sich da-

her die Frage, wie schnell sich die spontane Polarisation ausbildet, wenn der CURIE-Punkt  $T_c$  aus Gl. (28) unterschritten wird. Wenn sehr langsame Vorgänge beteiligt sind, ist zu erwarten, daß auch die spontane Polarisation sich nur sehr langsam auf ihren Gleichgewichtswert einstellt. Dann aber sollte man bei endlicher Abkühlungsgeschwindigkeit kleinere Dielektrizitätsmoduln als nach Gl. (29) beobachten können.

Um die Zeiten, die für die Einstellung des Gleichgewichtes notwendig sind, abzuschätzen, setzen wir im Gleichungssystem (25)  $E_a = 0$ , da anzunehmen ist, daß ein zur Messung gelegentlich anliegendes schwaches Wechselfeld die Ausbildung der sponta-

nen Polarisation nicht wesentlich stört. Unterwerfen wir das System (25) einer LAPLACE-Transformation, so erhält man:

$$A g = g_w + g_h, \quad (30\text{ a})$$

$$\tau_w(p g_w - E_{w0}) = (a_w/\varepsilon_0) g - g_w, \quad (30\text{ b})$$

$$\tau_h(p g_h - E_{h0}) = (a_h/\varepsilon_0) g - g_h. \quad (30\text{ c})$$

Die Bezeichnung der Korrespondenzen ist aus der Anordnung in den Gleichungen zu erkennen. Die Variable der Unterfunktion ist  $p$ .  $E_{w0}$  und  $E_{h0}$  bezeichnen die Anfangswerte von  $E_w$  und  $E_h$  für  $t=0$ .

Eliminiert man aus (30)  $g_w$  und  $g_h$ , so erhält man für die LAPLACE-Transformierte der dielektrischen Verschiebung

$$\frac{g}{\varepsilon_0} = \frac{\tau_w E_{w0} + \tau_h E_{h0} + p \tau_w \tau_h (E_{w0} + E_{h0})}{p^2 A \varepsilon_0 \tau_w \tau_h + p \{ \tau_h (A \varepsilon_0 - a_w) + \tau_w (A \varepsilon_0 - a_h) \} + A \varepsilon_0 - a_w - a_h}. \quad (31)$$

Für eine Abschätzung der Verhältnisse reicht es aus, den Fall  $\tau_w \ll \tau_h$  zu betrachten. Setzt man außerdem noch  $\tau_w a_h \ll \tau_h a_w$  voraus, so geht für  $A \varepsilon_0 \approx a_w + a_h$  die Rücktransformierte von Gl. (31), die in ihrer allgemeinen Form recht unübersichtlich ist, über in die einfache Beziehung

$$D/\varepsilon_0 = \frac{E_{h0}}{A \varepsilon_0 - a_w} \cdot \exp \left\{ - \frac{A \varepsilon_0 - a_w - a_h}{A \varepsilon_0 - a_w} \cdot \frac{t}{\tau_h} \right\} + \frac{E_{w0} - (a_w/A \varepsilon_0) (E_{w0} + E_{h0})}{A \varepsilon_0 - a_w} \cdot \exp \left\{ - \frac{A \varepsilon_0 - a_w}{A \varepsilon_0} \cdot \frac{t}{\tau_w} \right\}. \quad (32)$$

Die Argumente beider Exponentialfunktionen sind negativ, solange  $A \varepsilon_0 > a_w + a_h$ . Berührt dagegen bei  $T = T_c$  aus Gl. (28) der linke der beiden Halbkreise in Abb. 5 die imaginäre Achse, so wird der erste Summand in Gl. (32) konstant. Bei geringfügiger Senkung der Temperatur ergibt sich ein exponentieller Anstieg, wobei für  $E_{h0}$  die Amplitude der thermischen Schwankung dieser Größe einzusetzen ist. Das Anwachsen der dielektrischen Verschiebung erfolgt jedoch zunächst sehr langsam, da die für die Selbsterregung von  $D$  maßgebende Zeitkonstante

$$\tau_D = \frac{A \varepsilon_0 - a_w}{a_w + a_h - A \varepsilon_0} \cdot \tau_h \quad (33)$$

sehr groß ist, solange sich  $A \varepsilon_0$  praktisch nicht von  $a_w + a_h$  unterscheidet. Erst wenn  $T_c$  um  $a_h C/2$  unterschritten worden ist, wird  $\tau_D = \tau_h$ . Gl. (32) gilt genau genommen nur für feste Temperatur. Man macht jedoch keinen wesentlichen Fehler, wenn man den Abkühlungsvorgang dadurch beschreibt, daß man  $A$  als Funktion der Zeit ansieht.

Da der Anfangswert als Schwankungsgröße sehr klein ist, muß eine ganze Reihe von Zeitkonstanten vergangen sein, bis  $D$  so groß wird, daß sich die Nichtlinearität aus Gl. (1) bemerkbar macht. Man hat also durchaus die Möglichkeit, bei raschem Ab-

kühlen mit Frequenzen, die auf dem rechten Halbkreis in Abb. 5 liegen,  $\beta'$ -Werte zu messen, die kleiner als  $a_h$  sind. Im Grenzfall beliebig schneller Abkühlung, die sich wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit natürlich nicht realisieren läßt, ist es sogar möglich, den rechten Halbkreis bis zur Berührung mit der imaginären Achse zu bringen, d. h., die Verhältnisse herzustellen, die in Abschnitt 3 diskutiert wurden.

Für  $A \varepsilon_0 = a_w$  ist die in Gl. (32) gemachte Näherung nicht mehr ausreichend<sup>15</sup>. Man erkennt jedoch noch folgende Eigenschaften:

1. Bei  $A \varepsilon_0 < a_w$  wird auch das Argument der zweiten  $e$ -Funktion in Gl. (32) positiv, führt also ebenfalls zu einem Anwachsen von  $D$ , wobei jetzt im wesentlichen  $\tau_w$  an die Stelle von  $\tau_h$  tritt.

2. Gl. (32) gibt nur die Zeitabhängigkeit der dielektrischen Verschiebung wieder. Für den zeitlichen Verlauf der beiden Anteile des eingeprägten Feldes gelten die Gln. (25 b) und (25 c). Man sieht, daß das Vorzeichen, das  $E_h$  infolge thermischer Schwan-

<sup>15</sup> Bei ihrer Herleitung wurde  $\tau_w(A \varepsilon_0 - a_h)$  gegen  $\tau_h(A \varepsilon_0 - a_w)$  vernachlässigt, was offenbar nur gemacht werden kann, wenn  $A \varepsilon_0 - a_w$  nicht verschwindet. Bei exakter Rechnung wird der präexponentielle Faktor für  $A \varepsilon_0 = a_w$  nicht singulär!

kungen beim Unterschreiten der durch Gl. (28) gegebenen Temperatur  $T_c$  hat, das Vorzeichen von  $D$  und damit natürlich auch von  $E_w$  bestimmt.

Das letzte Ergebnis hat nur so lange einen Sinn, wie nicht andere (hier nicht berücksichtigte) Einflüsse ein Vorzeichen der Polarisation festlegen. Innere Spannungen in den Kristallen, die wegen des Piezoeffektes die gleiche Wirkung haben wie elektrische Felder, oder auch Reste des eingeprägten Feldes von der vorhergehenden Abkühlung unter den CURIE-Punkt können eine Vorzugsrichtung für die Polarisation festlegen. Bezuglich dieser thermischen Vorgeschichte können sich auch sehr langsam ablaufende Nachwirkungserscheinungen des hier behandelten Typs bemerkbar machen; sie beeinflussen die dielektrischen Messungen am CURIE-Punkt nicht, wenn ihre Zeitkonstante größer ist als die Zeit, die zur Abkühlung um etwa  $1/10^\circ$  benötigt wird, da Gl. (33) wiederum sinngemäß gilt.

## 5. Auswirkungen auf die Ausbildung der Domänenstruktur

Die Ausbildung der Domänenstruktur beim Abkühlen unter den CURIE-Punkt wird durch die vorstehenden Beziehungen, die nur für homogene Kristalle bzw. Kristallteile gelten, nicht erfaßt, weil die Domänenstruktur ihrer Natur nach inhomogen ist. Bei Kristallen, die oberhalb der CURIE-Temperatur piezolektrisch sind, kommt hinzu, daß in benachbarten Domänen entgegengesetzte Deformationen auftreten. Dadurch sind nur solche Strukturen möglich, bei denen sich die Piezodeformationen spannungsfrei aneinanderfügen lassen. Dieser Einfluß führt bei Seignettesalz zu den bekannten schmalen Lamellen parallel zur  $b$ - oder  $c$ -Achse.

Um die Schwankungsamplituden  $E_{h0}$  und  $E_{w0}$  aus Gl. (32) abzuschätzen, nehmen wir an, daß oberhalb des CURIE-Punktes die statistischen Schwankungen der verschiedenen Anteile des eingeprägten Nachwirkungsfeldes in Kristallgebieten mit einem Volumen  $V$  einer später vorhandenen Domäne unabhängig voneinander sind. Für das Schwankungsquadrat der Energie  $\frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 \langle E_{h0}^2 \rangle V$  ist dann  $\frac{1}{2} k T$  einzusetzen, wo  $k$  die BOLTZMANN-Konstante ist. Man erhält damit die Amplitude

$$E_{h0} = \sqrt{k T / (\epsilon \epsilon_0 V)} . \quad (34)$$

Für den CURIE-Punkt bei Seignettesalz ergibt sich mit den Zahlenwerten

$\epsilon = 10^4$  und  $V = 10 \mu\text{m} \cdot 1 \text{ mm} \cdot 1 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}^3$  aus Gl. (34) eine mittlere Schwankungsamplitude von etwa  $10^{-2} \text{ V/m}$ . Namhafte Nichtlinearitäten machen sich nach Abschnitt 1 bei etwa  $10^2 \text{ V/m}$  bemerkbar, wenn also der durch Gl. (34) angegebene Wert von  $E_{h0}$  auf etwa das  $10^4$ -fache angewachsen ist. Hierfür ist nach den Gln. (25 c), (32) und (33) eine Zeit  $t \approx \tau_D \cdot \ln 10^4 \approx 9 \tau_D$  erforderlich. Da  $\tau_h$  etwa gleich 2 Minuten ist, dauert bei langsamer Abkühlung (z. B.  $1/10^\circ$  je Stunde) die Ausbildung der spontanen Polarisation rund 20 Minuten. Bei rascher Abkühlung wird vor der Ausbildung einer nennenswerten Polarisation bereits die Temperatur unterschritten, bei der auch die schnelle Nachwirkung allein zur spontanen Polarisation führt.

Erwärmst man einen Kristall, der sich einige Zeit im ferroelektrischen Gebiet befunden hat, über den CURIE-Punkt, so besitzt er zunächst in Form des eingeprägten Feldes noch eine Erinnerung an die vorher vorhanden gewesene Domänenstruktur. Der Abbau des eingeprägten Nachwirkungsfeldes bei einer Temperung bedeutet das Verschwinden der Erinnerung, sobald das eingeprägte Feld unter die in Gl. (34) abgeschätzte Schwankungsgröße gesunken ist, wofür ebenfalls etwa 10 Zeitkonstanten erforderlich sind. Damit wird auch das bekannte Ergebnis verständlich<sup>16</sup>, daß sich im Anschluß an eine kurzzeitige Erwärmung über den CURIE-Punkt eine Domänenstruktur bildet, die der alten Struktur sehr ähnlich ist, während eine längere Erwärmung eine von der Vorgeschichte unabhängige Struktur entstehen läßt. Letzteres gilt auch für eine kurzzeitige starke Erwärmung<sup>16</sup>, was ebenfalls zu verstehen ist, da bei größeren Temperaturunterschieden die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten nicht mehr unberücksichtigt bleiben kann.

## 6. Diskussion

Nach den Abschnitten 2 bis 4 ist für eine Betrachtung der Dispersionsvorgänge der komplexe Dielektrizitätsmodul besser geeignet als die Dielektrizitätskonstante. Dies erkennt man vor allem an Gl. (27), in der die Dispersionen einfach zu addieren sind, während eine entsprechende Aufspaltung bei der komplexen Dielektrizitätskonstante nicht möglich ist. Letzteres geht unmittelbar aus dem Gleichungssystem (25) hervor, da bei vorgegebenem äußeren Feld  $E_a$

<sup>16</sup> T. MITSUI u. J. FURUCHI, Phys. Rev. **90**, 193 [1953].

eine Kopplung beider Mechanismen über die dielektrische Verschiebung erfolgt. Berücksichtigt man die in Gl. (1) ausgedrückte Nichtlinearität, so führt die Vorgabe einer sinusförmigen dielektrischen Verschiebung sogar zu einem anderen Vorgang als die Vorgabe eines äußeren Sinusfeldes. Die lineare Netztumwandlung versagt in diesem Fall;  $\beta^*$  ist nicht mehr das Reziproke von  $\varepsilon^*$ , wenn beide Größen die Grundwelle beschreiben sollen.

Eine spontane Polarisierung tritt in einem Ionenkristall auf, wenn die Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen derart ist, daß bei einer synchronen Verschiebung einer Ionensorte am Ort der primär verschobenen Ionen auf Grund der Veränderungen in der Umgebung eine Rückwirkung entsteht, die stärker ist als die rücktreibende Kraft der Gitterbindung. Durch die Umgruppierung der Störstellen, die dem phänomenologischen Begriff des eingeprägten Feldes zugrunde liegt, erfolgt eine Verstärkung der jeweils bestehenden Polarisierung, d. h., es kommt zu der ohnehin im Gitter vorhandenen Tendenz zur Polarisierung makroskopischer Bereiche eine weitere Rückwirkung hinzu, die das ferroelektrische Temperaturgebiet ausweitet, sofern sie Zeit genug hat, sich auszuwirken.

Prinzipiell ist auch bei einem störungsfreien Gitter eine endliche Zeit zur Entstehung der spontanen Polarisierung erforderlich. Bei dem theoretisch vor allem von COCHRAN<sup>17</sup> in allgemeinerer Form dargestellten Verhalten eines ungestörten Gitters kommt dies in ganz ähnlicher Weise zum Ausdruck wie in dem Temperaturbereich, in dem eine spontane Polarisierung nur unter Mitbeteiligung von Störstellen möglich ist. Für eine unendlich große Dielektrizitätskonstante ergibt sich auch in der COCHRANSchen Theorie eine unendlich große Zeitkonstante, wie es am deutlichsten in der LYDDANE-SACHS-TELLER-Zeitung

$$\varepsilon_s/\varepsilon_\infty = \omega_1^2/\omega_t^2 \quad (35)$$

zum Ausdruck kommt, wo  $\omega_1$  bzw.  $\omega_t$  die Frequenzen der Gitterschwingungen eines longitudinalen bzw. transversalen optischen Zweiges sind, während  $\varepsilon_s$  und  $\varepsilon_\infty$  die weit oberhalb und weit unterhalb von  $\omega_t$ , das den Schwerpunkt des Dispersionsebietes angibt, maßgebenden Dielektrizitätskonstanten sind.

<sup>17</sup> W. COCHRAN, Advan. Phys. **9**, 387 [1960].

Der langsamste Rückkopplungsmechanismus ist hier die transversale optische Gitterschwingung, oberhalb deren Eigenfrequenz bei einer Umwandlung zweiter Ordnung auch am CURIE-Punkt keine unendlich hohe Dielektrizitätskonstante gemessen werden kann.

Gl. (35) steht in voller Analogie zu Gl. (17), in der  $\varepsilon_s$  und  $\varepsilon_\infty$  ebenfalls die bei Frequenzen weit unterhalb und weit oberhalb der Dispersionsstufe maßgebenden Dielektrizitätskonstanten sind und  $1/\tau$  bzw.  $1/\tau_\varepsilon$  an die Stelle von  $\omega_1^2$  bzw.  $\omega_t^2$  treten. Zwischen  $\Theta$  und  $T_c$  fällt oberhalb der Kreisfrequenz  $1/\tau_\varepsilon$  ein Mechanismus aus, ohne den eine unendlich hohe Dielektrizitätskonstante nicht zu messen ist.

Es scheint daher, daß eine unendlich hohe Dielektrizitätskonstante prinzipiell nur bei der (unerreichbaren) Frequenz Null gemessen werden kann. Selbst bei Ausschalten aller in Abschnitt 1 diskutierten Einflüsse, die an keiner Stelle grundsätzlicher Natur sind, bleibt als Grenze für die erreichbaren Maximalwerte der Dielektrizitätskonstante die kleinste verfügbare Meßfrequenz.

Gl. (17) kommt schon in einem sehr viel tiefen Frequenzbereich zum Tragen als Gl. (35), weil die (nahezu) temperaturunabhängige Kreisfrequenz  $1/\tau$  schon viel kleiner ist als  $\omega_1$ , vor allem aber wegen der linearen Frequenzabhängigkeit in Gl. (17) im Vergleich zur quadratischen in Gl. (35). Diese quadratische Abhängigkeit zwischen  $\varepsilon$  und der Dispersionsfrequenz folgt aus einer Betrachtung der Gitterschwingungen und beschreibt eine Dispersion vom Resonanztyp. Der lineare Zusammenhang in Gl. (17) ergibt sich auf Grund von Platzwechselvorgängen von Störstellen und beschreibt eine Dispersion vom Relaxationstyp. Deutet man unter diesem Gesichtspunkt die Messungen von HILL und ICHIKI<sup>18</sup> an Triglycinsulfat, so führt das zu dem Schluß, daß ein Relaxationsmechanismus für die Ferroelektrizität von TGS maßgebend ist. Eine Bestätigung dieser Überlegung erfordert jedoch noch ausführliche Untersuchungen über die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante an möglichst vielen ferroelektrischen Kristallen.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. H. BITTEL danken wir sehr herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

<sup>18</sup> R. M. HILL u. S. K. ICHIKI, Phys. Rev. **128**, 1140 [1962].