

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Seignettesalz orthogonal zur ferroelektrischen Achse

K. FORSCH und H. E. MÜSER

Institut für Experimentalphysik II der Universität Saarbrücken

(Z. Naturforsch. 23 a, 1231 [1968]; eingegangen am 28. Mai 1968)

Vor etwa 30 Jahren wurden die Dielektrizitätskonstanten von Seignettesalz orthogonal zur ferroelektrischen a -Achse von MUELLER¹, HABLÜTZEL² und MASON³ zum ersten Mal etwas genauer untersucht. Die Ergebnisse dieser drei Autoren stimmen nicht besonders gut miteinander überein. Wir haben deshalb mit den heute zur Verfügung stehenden genaueren Meßvorrichtungen Absolutwerte und Temperaturabhängigkeit der beiden Dielektrizitätskonstanten erneut bestimmt.

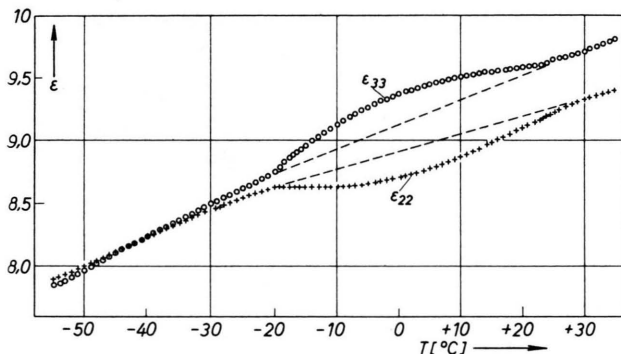


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{22} in b - und ϵ_{33} in c -Richtung von Seignettesalz. Meßfrequenz: 1 kHz. Meßfeldstärke ca. 5 V/mm. Relative Luftfeuchtigkeit: 12%.

Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{22} und ϵ_{33} in Richtung der kristallographischen b - bzw. c -Achse, die aus Kapazitätsmessungen bei 1 kHz mit einer General-Radio-Brücke (Typ 1620-A) ermittelt wurden. Zwischen -55 und $+35$ °C wachsen ϵ_{22} und ϵ_{33} monoton von etwa 7,9 auf 9,4 bzw. 9,8 an. Obwohl die Streuung der Meßwerte äußerst gering und die Reproduzierbarkeit bei vorgegebener Probe sehr gut war, beträgt die Unsicherheit der Absolutwerte etwa 2%. Dies ist hauptsächlich auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Probengeometrie und des Streufeldbeitrages, zum Teil vielleicht auch auf echte Schwankungen der Stoffeigenschaften von Probe zu Probe, zurückzuführen.

¹ H. MUELLER, Phys. Rev. 47, 175 [1935].

² J. HABLÜTZEL, Helv. Phys. Acta 12, 489 [1939].

³ W. P. MASON, Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, van Nostrand, New York 1950.

Im ferroelektrischen Temperaturbereich zeigen beide Kurven charakteristische Abweichungen von der zwischen den paraelektrischen Bereichen interpolierten Temperaturabhängigkeit. Der interpolierte Verlauf ist in der Abbildung durch gestrichelte Geraden angedeutet. Eine Analyse der Abweichungen ergab, daß sie dem Quadrat der spontanen Polarisierung proportional sind.

Zur Einordnung dieses Sachverhaltes in das bereits bekannte Erscheinungsbild von Seignettesalz eignet sich die freie elastische Enthalpie G_1 besonders gut⁴. Die unabhängigen Variablen dieser thermodynamischen Zustandsfunktion sind die mechanischen Spannungen, die dielektrischen Verschiebungen D_1 , D_2 und D_3 in a -, b - bzw. c -Richtung und die Temperatur. An dieser Stelle sollen der Einfachheit halber nur die Terme von G_1 betrachtet werden, die D_1^4 , D_2^2 oder D_3^2 enthalten:

$$G_1 = \dots + \frac{1}{4} B_{11} D_1^4 + \frac{1}{2} \beta_{22} D_2^2 + \frac{1}{2} \beta_{33} D_3^2 + \dots \quad (1)$$

B_{11} ist die Sättigungskonstante, die von MUELLER zur phänomenologischen Beschreibung von Seignettesalz eingeführt wurde⁵. Die Dielektrizitätskonstanten β_{22} und β_{33} verknüpfen die dielektrischen Verschiebungen D_2 und D_3 mit den zugehörigen Feldstärken. Sie sind wegen der im ferroelektrischen Bereich auftretenden Abweichungen der Dielektrizitätskonstanten vom interpolierten Verlauf als Funktionen von D_1 anzusehen, und zwar gilt

$$\beta_{22} = \beta_{22}^0 + B_{12} D_1^2, \quad (2a)$$

$$\beta_{33} = \beta_{33}^0 + B_{13} D_1^2. \quad (2b)$$

β_{22}^0 und β_{33}^0 sind die von D_1 unabhängigen Anteile der Dielektrizitätsmoduln mit „normaler“ Temperaturabhängigkeit. B_{12} und B_{13} sind Konstanten, deren Bedeutung durch Einsetzen von Gl. (2) in (1) zu ersehen ist. Man erhält statt der in Gl. (1) aufgeführten Glieder

$$G_1 = \dots + \frac{1}{2} \beta_{22}^0 D_2^2 + \frac{1}{2} \beta_{33}^0 D_3^2 + \frac{1}{4} B_{11} D_1^4 + \frac{1}{2} B_{12} D_1^2 D_2^2 + \frac{1}{2} B_{13} D_1^2 D_3^2 + \dots \quad (3)$$

Zur vollständigen Beschreibung des dielektrischen Verhaltens von Seignettesalz müssen also in der freien elastischen Enthalpie noch zwei zusätzliche Glieder vierter Ordnung berücksichtigt werden. Die Beträge der Koeffizienten B_{12} und B_{13} haben die gleiche Größenordnung wie die Sättigungskonstante B_{11} :

$$B_{11} = 59 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^5/\text{C}^3,$$

$$B_{12} = 33 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^5/\text{C}^3,$$

$$B_{13} = -35 \cdot 10^{12} \text{ Vm}^5/\text{C}^3.$$

Der hier für B_{11} angegebene Wert ist aus vorliegenden Ergebnissen^{6,7} gemittelt worden.

⁴ H. E. MÜSER, Ann. Phys. 14, 176 [1964].

⁵ H. MUELLER, Phys. Rev. 58, 565 [1940].

⁶ H. E. MÜSER, Z. Angew. Phys. 12, 301 [1960].

⁷ G. SCHMIDT, Phys. Stat. Sol. 8, 41 [1965].

