

Einfluß der Bestrahlungspertur kann durch eine direkte Faltung mit einer Gaußschen Fehlerkurve der halben Halbwertsbreite  $\Delta r'_{1/2} = \Delta f \alpha_B$  erfolgen. Da  $d/\lambda \approx 1/\vartheta$ , folgt dies unmittelbar aus (25). Für die Berücksichtigung der Energieverbreiterung kann man (23) ausnutzen und die Abnahme der Intensität  $-\Delta I/I_0$  für  $r' = 0$  erhalten, indem man die Schnitte AA' (Abb. 3 a – c, links) faltet. Mit obigen Daten

für  $C_0 = 0,5$  mm folgt z. B.  $\Delta r'_{1/2} = 5$  nm und eine Abnahme der Intensitätserniedrigung von 23,5 auf 21,7%. Die Veränderung in den Atombildern ist also geringfügiger als bei der Abbildung von Netzebenen.

Dem Rechenzentrum der Universität Münster danken wir für die Durchführung der Rechnungen auf einer IBM/360/50.

## Zum dielektrischen Verhalten von Triglyzinsulfat im Bereich von 0,5 bis 4,5 GHz

G. LUTHER und H. E. MÜSER

Institut für Experimentalphysik II der Universität Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **24 a**, 389–392 [1969]; eingegangen am 23. Dezember 1968)

The complex permittivity of Triglycine Sulphate is measured from 0.5 to 4.5 kMc/s as a function of temperature. A dispersion is observed which is of a simple Debye relaxation rather than a resonance type. Thus the form of the relaxation differs from the Gaussian distribution of relaxation times found by HILL and ICHIKI. The relaxation frequency increases linearly with temperature above the Curie point. Above 0.5 kMc/s the real part of the permittivity undergoes a more and more pronounced minimum at the Curie point.

### 1. Einleitung

Über das dielektrische Verhalten von Triglyzinsulfat (TGS) im Bereich der Dezimeter- und Zentimeterwellen liegen einige Untersuchungen vor, von denen die Ergebnisse von LURIO und STERN<sup>1</sup> und HILL und ICHIKI<sup>2,3</sup> die meiste Beachtung fanden. Nach HILL und ICHIKI soll die Dielektrizitätskonstante (DK) von TGS in diesem Gebiet ein Relaxationsspektrum mit einer Gauß-Verteilung der Zeitkonstanten erfahren. Die bisherigen Arbeiten können jedoch nicht ganz ohne Bedenken hingenommen werden. So haben Lurio und Stern den Imaginärteil der gemessenen Impedanz direkt durch die Probengeometrie und den Realteil der DK ausgedrückt, was nur bei sehr kleinen Verlusten zulässig ist [vgl. Gl. (2)]; tatsächlich ist der Imaginärteil der Impedanz durch den Realteil des Dielektrizitätsmoduls, also des Reziproken der komplexen DK, bestimmt. In einer späteren Arbeit der Autoren über das dielektrische Verhalten von Bariumtitannat<sup>4</sup> finden sich die korrekten Beziehungen, jedoch wurden die Ergebnisse an TGS hierbei nicht weiter erwähnt. Hill

und Ichiki machen über die diesbezügliche Auswertung ihrer Ergebnisse keine näheren Angaben.

Bedenklich erscheint ferner, daß quaderförmige Proben als Abschluß einer Koaxialleitung verwendet wurden. Eigentlich kann nur eine Fläche, die von elektrischen und magnetischen Feldlinien aufgespannt wird, durch eine Impedanz charakterisiert werden<sup>5</sup>. Da eine exakte Berechnung der Feldverhältnisse aus den Maxwellschen Gleichungen wegen der komplizierten Geometrie am Leitungsabschluß praktisch kaum möglich sein dürfte und auch offenbar von den Autoren nicht durchgeführt worden ist, könnten hierdurch Fehler entstanden sein. Hill und Ichiki berücksichtigen dies offenbar durch Korrekturen für modes höherer Ordnung im Kristall, doch machen sie hierüber keine näheren Angaben.

Schließlich ist inzwischen bei einigen Substanzen, wie Seignettesalz<sup>6–9</sup>,  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ <sup>10</sup> und  $\text{NaNO}_2$ <sup>11</sup>, die ebenfalls weit unterhalb der Ultrarot-

<sup>5</sup> H. MEINKE, Theorie der Hochfrequenzschaltungen, Oldenbourg, München 1951, S. 247 ff.

<sup>6</sup> W. JÄCKLE, Z. Angew. Phys. **12**, 148 [1960].

<sup>7</sup> P. BÄUMLER, W. BLUM u. H. DEYDA, Z. Phys. **180**, 96 [1964].

<sup>8</sup> H. DEYDA, Z. Naturforsch. **22 a**, 1139 [1967].

<sup>9</sup> H. E. MÜSER u. J. POTTHARST, Phys. Stat. Sol. **24**, 109 [1967].

<sup>10</sup> E. NAKAMURA u. M. HOSOYA, J. Phys. Soc. Japan **23**, 844 [1967].

<sup>11</sup> I. HATTA, J. Phys. Soc. Japan **24**, 1043 [1968].

<sup>1</sup> A. LURIO u. E. STERN, J. Appl. Phys. **31**, 1125 [1960].

<sup>2</sup> R. M. HILL u. S. K. ICHIKI, Phys. Rev. **128**, 1140 [1962].

<sup>3</sup> R. M. HILL u. S. K. ICHIKI, Phys. Rev. **132**, 1603 [1963].

<sup>4</sup> E. STERN u. A. LURIO, Phys. Rev. **123**, 117 [1961].



frequenzen eine ähnliche Dispersion zeigen, am Curie-Punkt ein deutliches Minimum der DK bei höheren Frequenzen ermittelt worden, das durch eine einfache thermodynamische Betrachtung aus der nur schwachen Temperaturabhängigkeit der DK im Bereich optischer Frequenzen und der Zeitkonstante für den Dielektrizitätsmodul<sup>9</sup> oder mit Hilfe der Theorie von MASON<sup>10-12</sup> begründet werden konnte. Es ist hiernach fast zu erwarten, daß auch TGS ein ähnliches Verhalten zeigt, jedoch ist von einem Minimum der DK am Curie-Punkt bei TGS bisher nicht berichtet worden. Bei NAKAMURA und FURUCHI<sup>13, 14</sup>, die Messungen an TGS im Hohlraumresonator durchführten, finden sich keine Angaben über das Verhalten der DK am Curie-Punkt. Wir haben daher eine erneute Bestimmung der DK von TGS zwischen 0,5 und 4,5 GHz bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und dabei eine zylindrische Probe als Leitungsabschluß verwendet. Dadurch lassen sich die Meßergebnisse unter Zuhilfenahme der Vierpoltheorie einwandfrei auswerten.

## 2. Meßmethode

Die Meßanordnung geht auf die Autoren SHARPE und BROCKUS<sup>15</sup> zurück. Wir benutzten dieselbe Apparatur wie bei früheren Messungen an Seignettesalz<sup>9</sup>, verwendeten jedoch eine kleinere zylindrische Meßprobe vom Radius  $a = 1$  mm und der Dicke  $d = 1,1$  mm, die auf einer Drehbank hergestellt wurde. Unsere Probe ist also wesentlich größer als die von HILL und ICHIKI ( $0,5 \times 0,5 \times 0,4$  mm<sup>3</sup>). Faßt man den Raum zwischen dem Ende des Innenleiters und dem abschließenden Kurzschlußstempel, in dem sich die Probe befindet, als radiale Leitung auf, so läßt sich die Admittanz  $Y_s$  für alle symmetrisch zur Achse des Innenleiters liegenden Zylinderflächen definieren<sup>16</sup>. Für die Mantelfläche der zentrierten Probe gilt<sup>15, 16</sup>

$$Y_s = j \frac{2\pi a}{d} \sqrt{\frac{\varepsilon^* \varepsilon_0}{\mu_0}} \cdot \frac{J_1(k a)}{J_0(k a)}, \quad (1)$$

wo  $J_0$  und  $J_1$  die Bessel-Funktionen nullter bzw. erster Ordnung sind.  $\varepsilon^*$  bezeichnet die komplexe re-

<sup>12</sup> W. P. MASON, Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, van Nostrand, New York 1950.

<sup>13</sup> E. NAKAMURA u. J. FURUCHI, J. Phys. Soc. Japan **15**, 2101 [1960].

<sup>14</sup> E. NAKAMURA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 961 [1962].

<sup>15</sup> C. B. SHARPE u. C. G. BROCKUS, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 402 [1960].

<sup>16</sup> H. LUEG u. H. K. RUPPERSBERG, Arch. elektr. Übertragung **9**, 533 [1955].

itative Dielektrizitätskonstante der Probe, ferner ist  $k = (2\pi/\lambda) \cdot \sqrt{\varepsilon^*}$  die Wellenzahl und  $\lambda$  die Vakuumwellenlänge. Das inhomogene Leitungsstück zwischen der Mantelfläche der Probe und der Ebene der Meßleitung, in der die Admittanz meßbar ist, wird als Vierpol aufgefaßt, wodurch sich alle Verluste und Inhomogenitäten dieses Leitungsstückes berücksichtigen lassen. Fehler können noch entstehen, wenn der Durchmesser des Innenleiters im Vergleich zur Probengeometrie zu klein ist, so daß die Mantelfläche der Probe nicht mehr von elektrischen Feldlinien aufgespannt wird, oder wenn die Probe nicht genau zentriert wird. Beide Einflüsse können jedoch hier vernachlässigt werden. Da der Durchmesser des Innenleiters 6,1 mm beträgt, befindet sich die Probe in einem Raum, in dem die elektrische Feldstärke praktisch parallel zur Achse der Koaxialleitung liegt. Eine ausreichende Zentrierung der Probe wurde durch mechanische Präzision beim Bau des Probenhalters gewährleistet.

Die Parameter des zwischen Probe und Meßebene liegenden Vierpols wurden, wie schon früher<sup>9</sup>, durch Eichmessungen an Proben gleicher Geometrie aus Rutil, NaCl und Ag ermittelt. Die Berechnung der Dielektrizitätskonstante aus dem Stehwellenverhältnis und der Lage der Spannungsknoten in der Meßleitung, die u. a. eine Auflösung von Gl. (1) nach dem Argument der Bessel-Funktionen erfordert, wurde auf dem Elektronenrechner X 1 im Rechenzentrum der Universität des Saarlandes durchgeführt.

## 3. Meßergebnisse

Einen guten Aufschluß über den Typ einer dielektrischen Dispersion erhält man aus den Ortskurven der DK in der komplexen Ebene. Sie finden sich in Abb. 1 für drei Temperaturen dicht unterhalb des Curie-Punktes, der bei 49,8 °C lag. Die eingetragenen Fehlergrenzen entsprechen etwa der Ablesegenauigkeit und wurden punktweise vom Computer ermittelt.

Abb. 1 deutet im Gegensatz zu den Ergebnissen von HILL und ICHIKI<sup>2, 3</sup> auf eine Debye-Relaxation mit nur einer Zeitkonstante hin, die zu den eingetragenen Halbkreisen führen würde. Gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit scheinen bei höheren Frequenzen Abweichungen aufzutreten, die es möglich erscheinen lassen, daß eine stark gedämpfte Resonanz vorliegt. Jedenfalls dürfte es sich nicht um eine Relaxation mit einer Zeitkonstantenverteilung

handeln, bei der die Ortskurven im Innern der Halbkreise verlaufen müßten. Beim Vergleich verschiedener DK-Messungen an TGS ist vielleicht auch zu beachten, daß sich die im NF-Gebiet in der Nähe des Curie-Punktes beobachtete starke Dickenabhängigkeit<sup>17, 18</sup> noch im HF-Gebiet bemerkbar machen könnte.

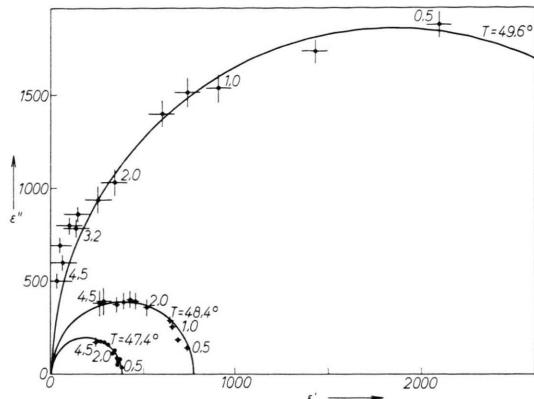


Abb. 1. Ortskurven der Dielektrizitätskonstante in der komplexen Ebene dicht unterhalb des Curie-Punktes. Kurvenparameter ist die Meßfrequenz in GHz.

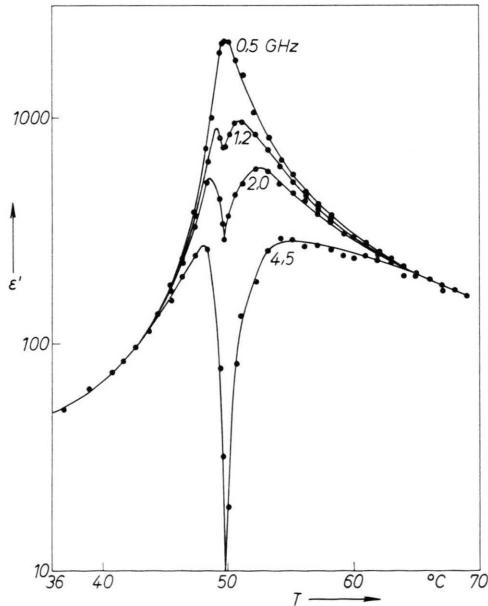


Abb. 2. Meßwerte des Realteiles der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen.

Man erkennt aus dem Vergleich der Meßpunkte z. B. für 4,5 GHz schon an Abb. 1, daß das oben erwähnte Minimum von  $\epsilon'$  am Curie-Punkte bei TCS ebenfalls vorhanden ist. Abb. 2 zeigt die gemessene Temperaturabhängigkeit des Realteils der DK in der Umgebung des Curie-Punktes. Für 0,5 GHz fanden wir noch ein verbreiteres Maximum, während bei höheren Frequenzen ausgeprägte Minima auftraten. Wie weit die Kurve für 4,5 GHz am Curie-Punkt absinkt, können wir wegen der dort erheblichen Meßunsicherheit nicht genau angeben; selbst Werte von weniger als 10 wurden für  $\epsilon'$  gemessen.

Es sei darauf hingewiesen, daß man bei modifizierter Auswertung der Messungen von Lurio und Stern ebenfalls Minima für  $\epsilon'$  am Curie-Punkt erhält. Aus Gl. (10) ihrer Arbeit<sup>1</sup> geht hervor, daß in ihrer Gl. (11) auf der linken Seite  $\epsilon'$  durch  $1/\beta'$  zu ersetzen ist. Mit

$$\varepsilon' = \frac{1/\beta'}{1 + \tan^2 \delta} \quad (2)$$

( $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ ) gehen die von Lurio und Stern angegebenen  $(1/\beta')$ -Kurven in  $\varepsilon'$ -Kurven über, die ab 0.51 GHz ein Minimum aufweisen.

Im Gegensatz zu Seignettesalz ist TGS oberhalb des Curie-Punktes nicht piezoelektrisch, so daß kein Unterschied zwischen der freien und der geklemmten DK besteht. Daher steigt die DK  $\epsilon_s$  für den niederfrequenten Ausläufer der Dispersionsstufe bei Seignettesalz nur bis auf den geklemmten Wert in der Nähe von 250, während bei TGS DK-Werte von einigen Tausend erreicht werden. Da  $\epsilon_\infty$  in beiden Fällen etwa gleich groß und ebenso wie  $\tau_\beta$  nur schwach temperaturabhängig ist, ist bei TGS der gemäß der bekannten Beziehung

$$\varepsilon_s/\varepsilon_\infty = \tau_\varepsilon/\tau_\beta \quad (3)$$

zu erwartende Temperaturgang von  $\tau_\varepsilon$ , der schon von HILL und ICHIKI<sup>2, 3</sup> für den Schwerpunkt des „Zeitkonstantenspektrums“ beobachtet wurde, besonders stark. Man erkennt dies auch schon an Abb. 1. Am Curie-Punkt liegt der untersuchte Frequenzbereich ganz auf der hochfrequenten, nur zwei Grad tiefer aber ganz auf der niederfrequenten Seite des Halbkreises. Da die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_\varepsilon$  für das Auftreten der Minima in Abb. 2 verantwortlich ist, ist es verständlich, daß die Minima bei TGS so viel ausgeprägter sind als bei Seignettesalz.

Infolge der großen relativen Dispersionsstufe liegt der von uns untersuchte Frequenzbereich in der  $\beta^* = 1/\varepsilon^*$ -Ebene für alle Temperaturen ganz am

<sup>17</sup> T. SEKIDO u. T. MITSUI, J. Phys. Chem. Solids **28**, 967 [1967].

<sup>18</sup> V. S. CHINCHOLKAR u. H. G. UNRUH, Phys. Stat. Sol. **29**, 669 [1968].

niederfrequenten Ende der Ortskurve.  $\beta'$  hat also bis hinauf zu 4,5 GHz noch praktisch seinen statischen Wert. Entsprechend gilt Abb. 3, wo die experi-

mentellen Werte für  $\beta'$  bei 2 GHz als Funktion der Temperatur aufgetragen sind, weitgehend für alle untersuchten Frequenzen. Wir fanden oberhalb des Curie-Punktes ein Curie-Weißsches Gesetz mit der Curie-Konstante  $3300 \text{ }^{\circ}\text{K} \pm 5\%$ . Dies stimmt mit den Ergebnissen von HILL und ICHIKI<sup>3</sup> überein.

Im Augenblick ist  $\varepsilon_{\infty}$  noch zu wenig genau bekannt, um mit Hilfe von Gl. (3) nähere Angaben über  $\tau_{\beta'}$  machen zu können. Jedenfalls aber liegt  $\tau_{\beta'}$  in derselben Größenordnung wie bei Seignettesalz, also bei  $10^{-12} \text{ s}$ , entsprechend einer Relaxationsfrequenz für den Dielektrizitätsmodul in der Nähe von 200 GHz.

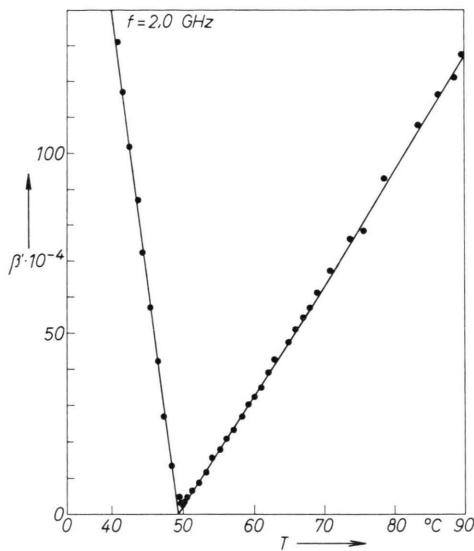


Abb. 3. Realteil des Dielektrizitätsmoduls bei 2 GHz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft dafür, daß sie die bei den beschriebenen Messungen benötigte apparative Ausstattung zur Verfügung stellte und hierdurch die vorstehenden Untersuchungen ermöglichte. Herrn Dipl.-Phys. J. POTTHARST danken wir herzlich für seine Hilfe bei der Einrichtung des Meßplatzes.