

Betreuer: H. G. Krauthäuser

Fortgeschrittenen-Praktikum am
II. Physikalischen Institut

Elektrische Messungen an einem Ferroelektrikum¹

Oliver Flimm
Oberstraße 74
51149 Köln

Uwe Münch
Schmittgasse 92
51143 Köln

Wintersemester 94/95²

e-mail: flimm@ph-cip.uni-koeln.de
muench@ph-cip.uni-koeln.de

¹Versuch 16

²Durchführung des Versuchs: 5.12.94

Inhaltsverzeichnis

1	Ferroelektrika und deren Eigenschaften	1
1.1	Wiederholung elektrischer Größen	1
1.2	Axiale Effekte	2
1.2.1	Piezoelektrizität	2
1.2.2	Pyroelektrizität	3
1.2.3	Ferroelektrizität	3
1.3	Ferroelektrizität, spontane Polarisierung und Hysterese	3
1.3.1	Einfaches Modell	3
1.3.2	Hysterese und Domänen	4
1.3.3	Lokale Polarisierung	6
1.3.4	Landau-Theorie des Phasenübergangs	9
1.4	Klassifikation von Ferroelektrika	15
1.5	Meßschaltungen	19
1.5.1	Messung nach Sawyer und Tower	19
1.5.2	Die Kapazitätsmeßbrücke	20
1.5.3	Thermoelement	21
2	Die Meßdaten	22
2.1	Spontane Polarisierung	22
2.2	Statische Dielektrizitätskonstante	23
3	Auswertung	26
3.1	Eichung des Thermoelements	26
3.2	Spontane Polarisierung P_S	26
3.3	Statische Dielektrizitätskonstante ϵ	33
A	Die Auswerte-Programme	37
	Literaturverzeichnis	41
	Index	42

Abbildungsverzeichnis

1.1	Piezoeffekt: Verschieden belasteter Kristall	2
1.2	Einfaches ferroelektrisches Modell	4
1.3	Potential des einfachen ferroelektrischen Modells im Zweidimensionalen	4
1.4	Blochwände in Ferromagnetika und Ferroelektrika	5
1.5	Die Hysterese eines Ferroelektrikums	5
1.6	Übergang 2. Ordnung: Spontane Polarisierung in Abhängigkeit der Temperatur	13
1.7	Übergang 2. Ordnung: Freie Energie in Abhängigkeit der Polarisierung	13
1.8	Übergang 1. Ordnung: Spontane Polarisierung in Abhängigkeit der Temperatur	16
1.9	Übergang 1. Ordnung: Freie Energie in Abhängigkeit der Polarisierung	16
1.10	Übergang 2. Ordnung: Kehrwert der Dielektrizitätskonstanten, temperaturabhängig	17
1.11	Übergang 1. Ordnung: Kehrwert der Dielektrizitätskonstanten, temperaturabhängig	17
1.12	Schaltung nach Sawyer und Tower	19
1.13	Schaltung einer Kapazitätsmeßbrücke	20
3.1	Eichung des Thermoelements	27
3.2	Temperaturverlauf der spontanen Polarisierung beim Aufwärmen	29
3.3	Temperaturverlauf der spontanen Polarisierung beim Abkühlen	29
3.4	Quadrat der spontanen Polarisierung beim Aufwärmen	30
3.5	Quadrat der spontanen Polarisierung beim Abkühlen	30
3.6	Quadrat der spontanen Polarisierung beim Aufwärmen, ausgewählter Bereich	31
3.7	Quadrat der spontanen Polarisierung beim Abkühlen, ausgewählter Bereich	31
3.8	Temperaturverlauf der statischen Dielektrizitätskonstante beim Aufwärmen	34
3.9	Temperaturverlauf der statischen Dielektrizitätskonstante beim Abkühlen	34
3.10	Kehrwert der statischen Dielektrizitätskonstanten beim Aufwärmen	35
3.11	Kehrwert der statischen Dielektrizitätskonstanten beim Abkühlen	35

1. Ferroelektrika und deren Eigenschaften

In diesem Versuch wollen wir ein ferroelektrisches Material untersuchen. Dazu stellen wir nach einer wiederholenden Einführung der relevanten Größen zunächst kristalline Effekte vor, die mit einer ausgezeichneten Achse einhergehen. Danach beschreiben wir speziell Ferroelektrika und die zugehörige spontane Polarisation; deren Temperatur-Abhängigkeit, die sich insbesondere in Phasenübergängen äußert, untersuchen wir sodann thermodynamisch. Hierauf folgend beschreiben wir verschiedene Strukturen und Klassifikationsmöglichkeiten von Ferroelektrika, mit Hauptaugenmerk auf unserem Versuchskristall. Abschließend stellen wir die Meßapparatur vor und werten schließlich unsere Messung aus.

1.1 Wiederholung elektrischer Größen

Zur Wiederholung der Elektrodynamik verweisen wir im wesentlichen auf unsere Vorbereitung und Auswertung von Versuch 21 [Fest-21], der sich mit Mikrowellen im Vakuum und in Materialien befaßt hat. Wir haben dort die elektrodynamischen Größen im äußeren Kalkül eingeführt und unter geeigneten Koordinaten (die die vierdimensionale Mannigfaltigkeit in Raum- und Zeituntermannigfaltigkeiten blättert) mit den klassischen Darstellungen verglichen. Die Konstanten der metrikabhängigen Materialgleichungen waren (und werden in unserer Wiederholung) so gewählt, daß sich die klassischen Beziehungen im Einheitensystem SI ergeben.

Im *äußeren Kalkül* lautet die metrikabhängige Materialgleichung in Abänderung der Vakuumgleichung $G = * \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} F$ durch eine zusätzliche Zwei-Form $k := P + M \wedge dt$ (wobei P Polarisation und M Magnetisierung genannt wird):

$$G = * \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} F + k .$$

Über die übliche Raum-Zeit-Blätterung erhalten wir somit für den Ortsanteil (man beachte dabei $x^0 = ct$ und $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu_0}}$):

$$D = * \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E \wedge dt) + P = * \epsilon_0 (E \wedge dx^0) + P .$$

Bei kleinen Feldstärken und für Stoffe, die keine Ferroelektrika, aber isotrop sind, ist die Polarisation der Feldstärke proportional: Man kann dann

$$P = * \epsilon_0 \chi (E \wedge dx^0)$$

setzen, wobei das χ die *elektrische Suszeptibilität* ist. Über die Definition $\epsilon := 1 + \chi$ kann man nun unter den obigen Voraussetzungen die *Permeabilität* bzw. *Dielektrizitätskonstante* ϵ definieren und es ergibt sich:

$$D = * \epsilon \epsilon_0 (E \wedge dx^0) . \tag{1.1}$$

Klassisch sehen diese Formeln einfacher aus, da man dann das äußere Produkt und den Hodge-Operator (mit dem Symbol $*$) auf Kosten der Übersichtlichkeit der Struktur weglassen kann. Nach dieser kurzen Wiederholung betrachten wir nun Polarisierungen in anisotropen Materialien.

1.2 Axiale Effekte

Wir stellen jetzt Phänomene vor, bei denen im Kristall Polarisierungen in mindestens einer Achsenrichtung ausgezeichnet sind. Es handelt sich dabei um die Piezoelektrizität, die auch in technischer Hinsicht von Bedeutung ist, um die Pyroelektrizität und die Ferroelektrizität, die wir in diesem Versuch ja untersuchen wollen.

1.2.1 Piezoelektrizität

Bei der *Piezoelektrizität* tritt eine Polarisation eines Kristalls nicht nur bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, sondern auch eine Polarisation entlang einer ausgezeichneten Achse (damit verbunden natürlich eine elektrische Spannung) als Reaktion auf eine *mechanische Spannung*, also Druck oder Zug, auf. Die von außen angelegte mechanische Spannung muß hierbei nicht in die Richtung der ausgezeichneten Achse wirken, da sie über den Spannungstensor (vgl. Versuch 25 [Fest-25]) in eine innere Kraft umgelenkt wird, dessen Richtung nun einen Anteil in Richtung der Achse besitzen muß. Umgekehrt erzeugt der Anteil der durch ein äußeres elektrisches Feld erzeugten Polarisation entlang der ausgezeichneten Achse eine mechanische Verzerrung in Richtungen, die durch das Inverse des Spannungstensor festgelegt sind. Die ausgezeichnete Achse ist *polar*, d. h. ihre Enden sind nicht vertauschbar, da z. B. bei Druck immer ein Ende der Achse positiv, das andere negativ geladen ist.

Das folgende Bild zeigt den Piezoeffekt am Beispiel des Quarzes. Im undeformierten Zustand sind die Sauerstoff- (negativ) und Siliciumionen (positiv) so zueinander angeordnet, daß der Kristall nach außen neutral ist. Bei einer Deformation mittels einer mechanischen Spannung σ (durch die Pfeile in Abb. 1.1 abgedeutet) verschieben sich die Ionen so, daß die Probe polarisiert wird. Das Entstehen der Polarisation ist in unserem Bild davon unabhängig, ob der Druck oder Zug vertikal oder horizontal ausgeübt wird; die Flächen senkrecht zur X_1 -Achse werden entweder positiv oder negativ geladen (dies macht das Wirken des Spannungstensors direkt sichtbar). An der Zeichnung der Struktur erkennt man außerdem, daß hier das Fehlen eines Inversionszentrums (also keine Punktsymmetrie) für das Vorliegen der ausgezeichneten Achse verantwortlich ist.

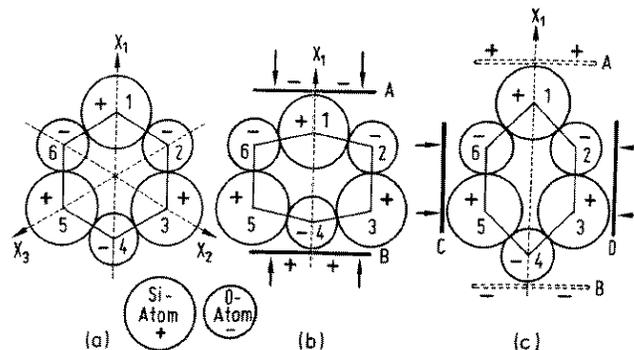


Abb. 1.1: Der Piezoeffekt: (a): Unbelasteter Kristall, (b): Vertikal belasteter Kristall, (c): Horizontal belasteter Kristall (eingesannt aus [BS])

Piezo-Kristalle haben vielfältige technische Anwendungen. Wir wollen hier eine kleine Auswahl angeben: Zunächst die Umwandlung von mechanischer in elektrische Spannung: Dies wird zur feinen Messung von Kräften benutzt oder findet als Tonabnehmer z. B. von Schallplatten Verwendung. Die Umwandlung elektrischer Wechselfspannungen in mechanische Schwingungen, auch *reziproker Piezoeffekt* genannt, dient z. B. zur Erzeugung von Ultraschall (bei uns z. B. im Versuch 11 [Fest-11] benutzt): die mechanischen Spannungen bei einer anliegenden Wechselfspannung bewirken Schwingungen in festen Resonanzfrequenzen. Dies wird z. B. auch in Quarz-Uhren angewendet.

1.2.2 Pyroelektrizität

Piezoelektrika, die bereits ohne mechanische Einwirkung eine temperaturabhängige Polarisation vorweisen, die durch äußere elektrische Felder nicht umgepolt werden kann, nennt man *Pyroelektrika*. Elektrische Felder haben mechanische oder thermische Auswirkungen auf den Kristall, die die Polarisation aber nur in ihrer Stärke, nicht in ihrer Richtung, ändern, denn die Energie der angelegten äußeren Felder bringt zuerst die Energie für einen Spannungsdurchbruch auf, bevor die Energie zur Umpolung der Polarisation ausreicht, d. h. die Feldstärke am Kristall würde vorher durch den Durchbruch zusammenbrechen.

Wie kommen die Pyroelektrika zu ihrem Namen, was haben sie mit Feuer zu tun? In normaler Umgebung wird die *spontane Polarisation* (also die inhärente Polarisation ohne Einwirkung auf den Kristall) durch Anlagerung von Oberflächenladungen neutralisiert. Erhitzt man nun den Kristall, so dehnt sich dieser aus, wobei die Achse der Polarisation auch eine Achse größter oder kleinster Ausdehnungsänderung ist. Hierdurch verändert sich die Polarisationsstärke, die nicht durch Oberflächenladungen abgemildert ist, also von außen bemerkbar wird. Da also erst bei Erhitzen (früher mit Feuer) eine Polarisation von außen bemerkbar wird, sind zugehörige Kristalle erst „durch Feuer elektrisch“, also pyroelektrisch.

1.2.3 Ferroelektrizität

Ist bei einem ansonsten pyroelektrischen Kristall die spontane Polarisation durch elektrische Felder umpolbar (also in der Richtung änderbar), so handelt es sich um ein *Ferroelektrikum*. Da nun die spontane Polarisation dem äußeren angelegten elektrischen Feld folgen kann, ergibt sich eine Hysterese, wenn man die Polarisation gegenüber dem elektrischen Feld aufträgt. Alleine diese Analogie zum Ferromagnetismus gibt diesem elektrischen Phänomen den Namen Ferroelektrizität. Es hat *nichts* mit Eisen zu tun. Durch die nicht mehr vorhandene Festlegung der Polarisation in eine Richtung, kommt es zur Domänenbildung, so daß der Kristall bereits hierdurch nach außen neutral ist (und nicht erst durch Oberflächenladungen neutralisiert werden muß). Auf die Domänen, die Wände zwischen diesen, die Hysterese und einige Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum Ferromagnetismus gehen wir nun genauer ein.

1.3 Ferroelektrizität, spontane Polarisation und Hysterese

1.3.1 Einfaches Modell

Um die Eigenschaften der Ferroelektrizität näher zu untersuchen, schauen wir uns zunächst ein sehr einfaches zweidimensionales Modell an. In diesem Modell besteht das Ferroelektrikum aus zwei Ionensorten, wobei die A-Ionen ein festes Gitter bilden und die B-Ionen entweder links oder rechts neben den A-Ionen auf den horizontalen Verbindungslinien sitzen können, was wir in Abbildung 1.2 nochmal dargestellt haben. Diese Eigenschaft kann nun durch ein Potential U beschrieben werden (siehe Abbildung 1.3), so daß ein B-Ion eine Energiebarriere U_B überwinden muß, um z. B. von der rechten Position eines A-Ions zur linken Position des rechts benachbarten A-Ions zu wechseln.

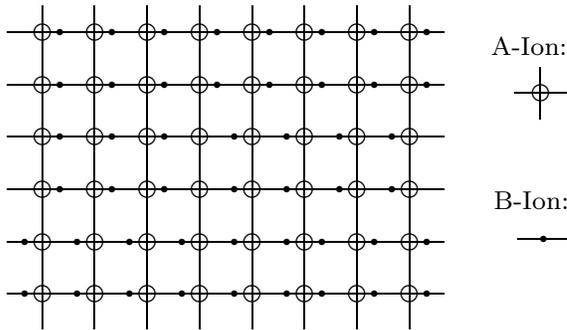


Abb. 1.2: Einfaches ferroelektrisches Modell

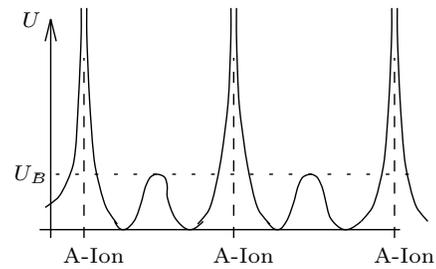


Abb. 1.3: Potential des einfachen ferroelektrischen Modells im Zweidimensionalen

Wenn wir uns nun Bereiche anschauen, in denen die B-Ionen alle z. B. nur links von den A-Ionen lokalisiert sind, so können wir diesen Gebieten eine elektrische Polarisation zuordnen, weil die elektrischen Dipole der A-B-Paare in den Bereichen gleichgerichtet sind. Unser Modell ist zumindest pyroelektrisch, da diese Dipolordnung ohne äußeres elektrisches Feld auftritt. Aber natürlich ist es auch ferroelektrisch, da ein endliches elektrisches Feld ausreicht, die Potentialbarriere U_B zu überwinden und damit die Dipole umzupolen.

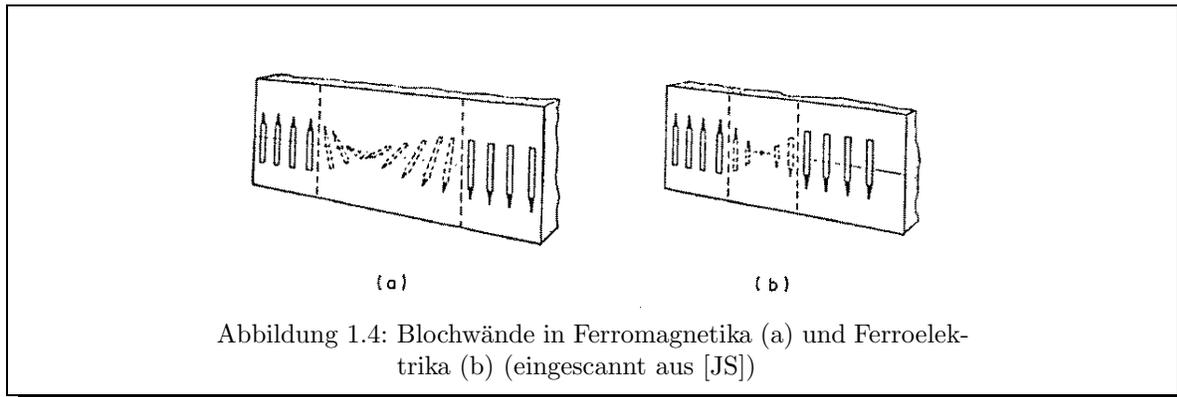
1.3.2 Hysterese und Domänen

Wie wir in der Abbildung 1.2 bereits angedeutet haben, sind die Bereiche gleichgerichteter Dipole nicht über den ganzen Kristall ausgedehnt, sondern nur über Bereiche, die wir *Domänen* nennen. Wären alle Dipole im ganzen Kristall gleichgerichtet, so würde der Kristall eine große Energie im elektrischen Feld beinhalten. Durch Bildung entgegengesetzter Domänen wirkt der Kristall nach außen neutral, indem er die elektrische Energie der Polarisation mindert. Gegen die hierdurch geförderte Verkleinerung der Domänen-Bereiche wirkt die Energie entgegen, die man für die Grenzräume zwischen den Domänen aufbringen muß.

Anders als bei Ferromagneten ist der Zwang auf die induzierten Dipole, sich entlang der ausgezeichneten Achse auszurichten, sehr groß (große Anisotropieenergie). Ebenfalls im Unterschied zu Ferromagneten ist die Wechselwirkung zwischen den Dipolen untereinander relativ gering und auf nahe Gebiete beschränkt. Dies beides führt dazu, daß die Trennwände der Domänen, auch hier *Blochwände* genannt, nicht wie bei Ferromagneten einige hundert Gitterkonstanten groß sind, sondern nur einige Gitterkonstanten. Da wegen der großen Anisotropieenergie die Dipole sich nicht – wie bei Ferromagneten – drehen können, werden die induzierten Dipole immer schwächer, bis sie Null durchlaufen und dann in die entgegengesetzte Richtung ausgerichtet wieder wachsen. Wir haben dieses Verhalten der Blochwände in Ferromagnetika und -elektrika in Abbildung 1.4 eingescannt und abgebildet.

Wir befassen uns nun mit der *Hysterese* eines ferroelektrischen Stoffes und erklären diese anschaulich mit dem Verhalten der Domänen unseres einfachen Modells. Wir beginnen mit einem Ferroelektrikum, dessen Domänen willkürlich stehen und das daher nach außen neutral ist. Wird jetzt ein kleines äußeres elektrisches Feld in Richtung der polaren Achse angelegt, so reagiert unsere Probe zunächst wie ein Dielektrikum/Paraelektrikum (dazu und zu den Namen gleich mehr): es entsteht nur eine kleine, reversible und feldproportionale Polarisierung (vgl. Abb. 1.5, Punkt o bis A).

Verstärkt man nun das angelegte Feld langsam, so erreicht man irgendwann den Punkt, wo das Umklappen einzelner Dipole möglich wird, wo also in unserem Modell die B-Ionen die nötige Energie erhalten, die Energiebarriere zu überspringen. Von nun an verändert sich die Domänenstruktur, diejenigen Domänen, die in Richtung des Feldes ausgerichtet sind, wachsen durch das Umklappen von Dipolen



an den Domänenwänden, an einigen Keimstellen entstehen hierdurch auch ganz neue Domänen. Die dem Feld entgegengerichteten Domänen schrumpfen bzw. verschwinden ganz. Dadurch steigt die Polarisierung stark an. Diese Erzeugung und Vernichtung von Domänen ist nicht mehr reversibel (auch das Verkleinern und Vergrößern, durch Fehlstellen im Kristall). Bei weiter wachsendem Feld erreicht man dann den Zustand, bei dem alle Dipole gleich ausgerichtet sind (Abbildung 1.5, Punkt B).

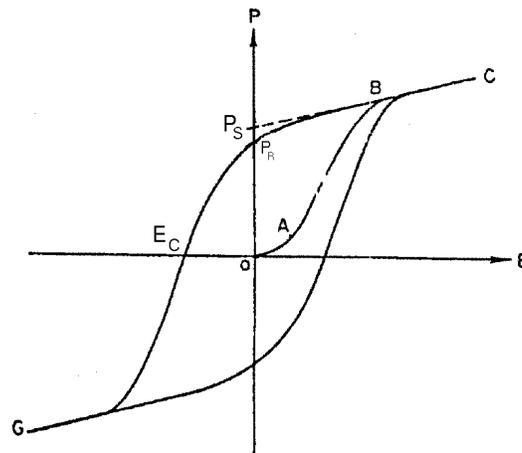


Abb. 1.5: Die Hysterese eines Ferroelektrikums

Erhöht man von hier ab das Feld weiter, so stammt die weitere Zunahme der Polarisierung, da die Dipole ja bereits voll ausgerichtet sind, wie zu Anfang nur noch aus der Verzerrung der Elektronenwolken der einzelnen Atome und ist wieder dem angelegten Feld proportional und reversibel (Punkt B bis C in Abb. 1.5). Die Steigung des P-E-Graphen ist in diesem Bereich die gleiche wie im Anfangsbereich.

Reduziert man nun das angelegte Feld wieder, so müßte, da das Feld nicht stark genug ist, die Dipole in die andere Richtung klappen zu lassen, die Polarisierung linear abnehmen (mit der Steigung aus dem Bereich B nach C in Abb. 1.5). Randeffekte (Entelektrisierung) und thermische Fluktuationen lassen jedoch einen kleinen Teil der Dipole doch bereits wieder umklappen, so daß die meßbare Polarisierung etwas geringer ist als bei der linearen Abnahme. Bei verschwindendem äußerem Feld bleibt also eine endliche Polarisierung bestehen, die wir *Remanenz-Polarisation* P_R nennen (vgl. Abb. 1.5). Diejenige Polarisierung, die die Probe besäße, wenn keine Umklappprozesse stattgefunden hätten, bezeichnet man als die *spontane Polarisierung* P_S (vgl. wieder mit der bekannten Abbildung).

Im Gegenfeld fangen die Dipole nun wieder an, umzuklappen. Der Mechanismus ist natürlich wieder der der Domänen-Wandverschiebung und der Domänenenerzeugung. Dasjenige Feld, bei dem die Gesamtpolarisation der Probe verschwindet, heißt *Koerzitivfeldstärke* E_C (siehe Abbildung 1.5). Bei einer weiteren Erhöhung des Gegenfeldes laufen die bisher beschriebenen Effekte mit umgekehrtem Vorzeichen statt. Die Kurve verläuft somit punktsymmetrisch zum Ursprung. Aufgrund dieser Tatsache können wir die spontane Polarisation einer Probe an zwei Stellen ablesen, nämlich im positiven und im negativen Bereich der P -Achse. Je nachdem, ob wir die spontane Polarisation „oben“ oder „unten“ ablesen werden, nennen wir die Meßwerte P_S^+ bzw. P_S^- .

Mit diesen Betrachtungen haben wir uns also einen qualitativen Überblick über das Verhalten von Ferroelektrika verschafft.

1.3.3 Lokale Polarisation

Bisher haben wir die Phänomene des Ferroelektrismus qualitativ beschrieben. Allgemein können wir natürlich nicht z. B. die spontane Polarisation quantitativ berechnen, denn diese Größe ist neben der Koerzitivfeldstärke und der Remanenzpolarisation eine charakteristische Größe des jeweiligen Materials (und bei hygroskopischen Stoffen auch der einzelnen Probe). Wir müßten also die Physik des einzelnen vorliegenden Ferroelektrikums betrachten. Da wir also nicht die spontane Polarisation quantitativ bestimmen können, wollen wir die Polarisation in einem Bereich genauer untersuchen, in dem wir das können, also dann, wenn

$$P = * \varepsilon_0 \chi (E \wedge dx^0)$$

gilt. Wir werden sehen, daß diese Betrachtungen uns später nutzen werden, da Ferroelektrika sich einem Phasenübergang in einen Bereich, in dem die letzte Beziehung gültig ist, unterziehen (dazu später mehr). Da P dem Feld E proportional ist, ist hier die spontane Polarisation natürlich Null. In Anlehnung an den ferromagnetischen Fall, bei dem der Phasenübergang zum paramagnetischen Verhalten führt, nennen wir den Bereich, in dem die letzte Beziehung gilt, *paraelektrischen* Bereich. Betrachtet man konsequent den Zusammenhang zwischen Erregungen und Feldstärken, so bemerkt man, daß man den Bereich eigentlich dielektrischen Bereich nennen müßte, und diese Wortwahl hat ja auch bei der Dielektrizitätskonstanten Einzug gehalten; wir folgen der (historischen) Analogie zum Magnetismus und nennen fortab diesen Bereich *paraelektrischen* Bereich (und nur – als einzige Ausnahme – ε Dielektrizitätskonstante).

Die Polarisation P eines paraelektrischen Kristalls kann auf molekularer Ebene über die Polarisierbarkeit α_i der einzelnen Atome ausgedrückt werden (\star steht für den räumlichen Hodge-Operator):

$$P = \frac{\varepsilon_0}{V} \sum_i \alpha_i \cdot \star E_{\text{lokal}}(i) = \varepsilon_0 \cdot \sum_j N_j \alpha_j \cdot \star E_{\text{lokal}}(j), \quad (1.2)$$

wobei V das Volumen der Probe, die i -Summe über alle Atome der Probe geführt wird, N_j die Atomsortendichte ist und die j -Summe über die unterschiedlichen Atomsorten des Kristalls geht. E_{lokal} ist das lokale Feld, was die einzelnen Atome sehen. Dieses Feld ist nun das Entscheidende: Es setzt sich aus dem äußeren Feld und dem von den an allen anderen Atomen induzierten Dipolen erzeugten Feld zusammen (p_i : einzelne Dipolmomente bei den Atomen, r_i : Ort der Atome; wir schreiben diese Formel mal klassisch, um nicht noch weitere Erläuterungen zum äußeren Kalkül abzugeben):

$$E_{\text{lokal}} = E_{\text{außen}} + \sum_i \frac{3(p_i r_i) r_i - |r_i|^2 p_i}{|r_i|^5}.$$

Es ist nun zu kompliziert, die Summe explizit zu berechnen. Wir nutzen also aus, daß Dipolfelder relativ schnell abklingen, und nähern, indem wir Mittelungen durchführen. Dadurch spalten wir das lokale Feld auf: Zunächst einmal existiert das äußere Feld $E_1 := E_{\text{außen}}$. Zum zweiten werden auf der Oberfläche der Probe Oberflächenladungen induziert, die ein zweites Feld E_2 induzieren. Mit diesem

zweiten Feld haben wir nun aber zu stark gemittelt, denn auch die nahen Dipole sind in diese Mittelung eingegangen. Diese berechnen wir nun explizit zu einem dritten Feld E_3 : Die Dipole in einer Kugel mit einem Radius von ungefähr einigen Gitterabständen werden nach obiger Summe berechnet. In einfach kubischen Kristallen ergibt sich nun, daß diese Summe Null ist (vgl. [Jac, Seite 153/154]), so daß wir auch bei anderen Kristallen dieses Feld vernachlässigen. Dadurch, daß wir eine Kugel explizit berechnet haben, müssen wir nun noch die Mittelung durch Dipole in dieser Kugel wieder abziehen. Stattdessen können wir die angesprochene Mittelung auch dadurch rückgängig machen, daß wir die Auswirkungen von Oberflächenladungen auf einer Hohlkugel in einem gleichmäßig polarisierten Medium addieren. Dieses vierte Feld E_4 zu berechnen, bereitet uns nun eine etwas größere Schwierigkeit, so daß wir das hier ausführlich darlegen müssen.

Zunächst stellen wir wiederholend fest, daß Größen, bei denen Tangentialvektoren von Randgebieten eingesetzt werden, stetig sein müssen, da die Tangentialrichtungen sich nur geometrisch ändern, aber nicht durch Materialänderungen, und die Formen daher keine Materialänderung sehen. Da weiterhin die elektrische Feldstärken-1-Form als negative äußere Ableitung einer Potentialfunktion Φ geschrieben werden kann, folgen somit für die Potentiale im Inneren und im Äußeren Randbedingungen. Wir untersuchen unsere Hohlkugel mit Radius R in den dem Problem angepaßten Kugelkoordinaten, dort sind die Vektoren e_ϑ und e_φ tangential, e_r normal. Also muß die Randbedingung

$$-E_{\text{innen}}(e_\vartheta^R) = d\Phi_{\text{innen}}(e_\vartheta^R) \stackrel{!}{=} d\Phi_{\text{außen}}(e_\vartheta^R) = -E_{\text{außen}}(e_\vartheta^R)$$

erfüllt sein, also anders geschrieben:

$$\left. \frac{\partial \Phi_{\text{innen}}}{\partial \vartheta} \right|_{r=R} = \left. \frac{\partial \Phi_{\text{außen}}}{\partial \vartheta} \right|_{r=R} .$$

Weiterhin muß eine weitere Randbedingung erfüllt sein:

$$-D_{\text{innen}}(e_\vartheta^R, e_\varphi^R) = (\star \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{innen}} d\Phi_{\text{innen}})(e_\vartheta^R, e_\varphi^R) \stackrel{!}{=} (\star \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{außen}} d\Phi_{\text{außen}})(e_\vartheta^R, e_\varphi^R) = -D_{\text{außen}}(e_\vartheta^R, e_\varphi^R) .$$

Dies können wir mittels $\varepsilon_{\text{innen}} = 1$ (Vakuum) und $\varepsilon := \varepsilon_{\text{außen}}$ auch als

$$d\Phi_{\text{innen}}(e_r^R) = \varepsilon \cdot d\Phi_{\text{außen}}(e_r^R) \quad (1.3)$$

schreiben oder nochmal anders ausgedrückt:

$$\left. \frac{\partial \Phi_{\text{innen}}}{\partial r} \right|_{r=R} = \varepsilon \cdot \left. \frac{\partial \Phi_{\text{außen}}}{\partial r} \right|_{r=R} .$$

Weiterhin sollen unsere Potentiale als einfache Funktionen stetig sein:

$$\Phi_{\text{innen}}(R) = \Phi_{\text{außen}}(R) ,$$

und das innere Potential bei $r = 0$ regulär sein. In großer Entfernung ist schließlich der Einfluß der Hohlkugel unbemerkbar und daher gilt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} E = E_0 dz ,$$

wobei E_0 aus $E_0 dz := E_1 + E_2 + E_3$ der Betrag des gesamten konstanten Feldes, zusammengesetzt aus den anderen, bisher betrachteten Feldern, ist.

Die allgemeinste kugelsymmetrische Lösung der Laplace-Gleichung für Potentiale ($dd\Phi = 0$) sind die Kugelflächenfunktionen (diese sind ausführlich in den TP II und TP III-Vorlesungen, in Versuch 5 im FP der Kernphysik, im [Jac], etc. erklärt ...). Da unser Problem zylindersymmetrisch ist, sind unsere gesuchten Potentiale nicht von φ abhängig (deswegen haben wir uns oben auch diese Randbedingung

gespart), daher brauchen wir in der allgemeinsten Lösung nur von Legendre-Polynomen auszugehen. Mit unseren Voraussetzungen, ohne Beachtung der Randbedingungen, ergeben sich also zunächst folgende Lösungen für die Potentiale:

$$\Phi_{\text{innen}}(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l r^l P_l(\cos \vartheta) ,$$

$$\Phi_{\text{außen}}(r, \vartheta) = - \underbrace{r E_0 \cos \vartheta}_{=E_0 z} + \sum_{l=0}^{\infty} b_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \vartheta) .$$

Aufgrund der Randbedingungen bleiben nur $(l = 1)$ -Terme stehen, für diese gilt $P_l(\cos \vartheta) = \cos \vartheta$, und es ergeben sich folgende vereinfachte Ausdrücke für die Potentiale:

$$\Phi_{\text{innen}}(r, \vartheta) = a_1 \cdot r \cdot \cos \vartheta ,$$

$$\Phi_{\text{außen}}(r, \vartheta) = \left(-E_0 \cdot r + \frac{b_1}{r^2} \right) \cos \vartheta$$

mit den folgenden Randbedingungen:

$$a_1 = -E_0 + \frac{b_1}{R^3} ,$$

$$a_1 = -\varepsilon \cdot \left(E_0 + \frac{2b_1}{R^3} \right) .$$

Aus diesen Gleichungen bestimmen wir nun die Koeffizienten a_1 und b_1 und erhalten:

$$b_1 = \frac{R^3 \cdot (1 - \varepsilon)}{1 + 2\varepsilon} \cdot E_0 ,$$

$$a_1 = -\frac{3\varepsilon}{1 + 2\varepsilon} \cdot E_0 .$$

Im folgenden benötigen wir nur noch das innere Potential bzw. Feld, da dieses das gesamte in der Hohlkugel wirkende Feld, also E_{lokal} ist (weil in E_0 alle anderen drei Felder bereits Beachtung fanden). Wir setzen also a_1 ein und es ergibt sich

$$\Phi_{\text{innen}} = -\frac{3\varepsilon}{1 + 2\varepsilon} \cdot E_0 \underbrace{r \cos \vartheta}_{=z}$$

und somit

$$E_{\text{lokal}} = E_{\text{innen}} = -d\Phi_{\text{innen}} = \frac{3\varepsilon}{1 + 2\varepsilon} \cdot E_0 dz . \quad (1.4)$$

Diese Form blähen wir nun etwas auf und erhalten:

$$E_{\text{lokal}} = \frac{3\varepsilon}{1 + 2\varepsilon} \cdot E_0 dz = \frac{2\varepsilon + 1 + \varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot E_0 dz = \left(E_0 + \frac{\varepsilon - 1}{1 + 2\varepsilon} \cdot E_0 \right) dz .$$

Wir wollen nun die ε -Abhängigkeit eliminieren und diesen Term auf bereits bekannte Größen zurückführen. Dazu betrachten wir die Polarisationswirkung des Hohlkugelrandes. Für die Dipole auf dieser Oberfläche gilt (sie liegen ja im Medium außerhalb der Hohlkugel):

$$P = \varepsilon_0 \chi \star E_{\text{außen}} = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1) \star E_{\text{außen}} .$$

Aufgrund der Randbedingung (1.3) können wir nun P auch durch das innere Feld E_{lokal} ausdrücken:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \star E_{\text{lokal}} \stackrel{\text{Glg. (1.4)}}{=} \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{1 + 2\varepsilon} \star E_0 dz .$$

Da $\star\star = 1$ ergibt sich somit schließlich für das lokale Feld

$$E_{\text{lokal}} = E_0 dz + \frac{\star P}{3\varepsilon_0} = E_1 + E_2 + E_3 + \frac{\star P}{3\varepsilon_0}.$$

Wir erkennen also, daß unser viertes Feld, was die überflüssige Näherung über die nahen Dipole beschreibt, gleich $E_4 := \frac{\star P}{3\varepsilon_0}$ ist. Man nennt dieses Feld häufig *Lorentz-Feld*.

Setzen wir nun unser Ergebnis für jedes $E_{\text{lokal}}(j)$ in (1.2) ein. Dann ergibt sich mit $E_{\text{makr}} := E_0 dz$:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \cdot \left(\star E_{\text{makr}} + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right).$$

Wir formen dies nun nach $\frac{P}{\star E_{\text{makr}}}$ um:

$$\frac{P}{\star E_{\text{makr}}} \cdot \left(1 - \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{3} \right) = \varepsilon_0 \sum_j N_j \alpha_j \iff \frac{P}{\star E_{\text{makr}}} \cdot \frac{1 - \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{3}}{\sum_j N_j \alpha_j} = \varepsilon_0$$

und erhalten dann mit der bekannten Formel $\frac{P}{\star E_{\text{makr}}} = \varepsilon_0 \chi = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1)$ die Beziehung

$$\varepsilon - 1 = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j}.$$

Hieraus können wir nun auch

$$\varepsilon + 2 = \varepsilon - 1 + 3 = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j} + 3 = \frac{\sum_j N_j \alpha_j - \sum_j N_j \alpha_j + 3}{1 - \frac{1}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j} = \frac{3}{1 - \frac{1}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j}$$

ermitteln und schließlich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j \tag{1.5}$$

berechnen. Diese Formel nennt man nun *Clausius-Mossotti-Gleichung* und ihre große Bedeutung liegt darin, daß sie die makroskopisch meßbare Dielektrizitätskonstante ε mit den mikroskopischen Polarisierbarkeiten der einzelnen Atome verknüpft. Bevor wir nun diese Formel praktisch anwenden wollen, betrachten wir, unter welchen Umständen ein Ferroelektrikum paraelektrisch wird.

1.3.4 Landau-Theorie des Phasenübergangs

Bisher haben wir die ferroelektrischen Eigenschaften im Detail beschrieben und die lokale Polarisation eines Paraelektrikums berechnet. Wir wollen nun betrachten, inwiefern die ferro- und die paraelektrischen Eigenschaften von der Temperatur abhängen.

Wie in unserem einfachen Modell ersichtlich, muß man bei einem Ferroelektrikum Energie aufwenden, damit die Dipole umklappen können. Es ist nun leicht vorstellbar, daß die ferroelektrischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen verschwinden, spätestens nämlich dann, wenn die B-Ionen in unserem Modell eine so große kinetische Energie besitzen, daß sie die Barriere auch ohne äußeres Feld überwinden können und daher dann an beiden Positionen überall gleichmäßig verteilt sind. Es ist somit klar, daß bei einer endlichen Temperatur T_C , der sogenannten *Curie-Temperatur*, das Ferroelektrikum in eine Phase übergeht, in der es nur noch die Eigenschaften eines Paraelektrikums hat.

Neben dem eben beschriebenen Mechanismus, bei dem das Potential unverändert bleibt und die thermische Energie der Ionen groß genug wird, die Energiebarriere zu überspringen, gibt es noch einen zweiten Mechanismus: Hierbei ändert sich das Potential mit der Temperatur, so daß die zwei lokalen Minima zwischen zwei A-Ionen (vgl. Abbildung 1.3) zu einem einzigen, symmetrisch gelegenen Minimum zusammenwachsen.

Ordnungen von Phasenübergängen

Da wir nun beschreiben wollen, wie etwas von einer Phase mit einem bestimmten Verhalten in eine andere Phase mit einem anderen Verhalten übergeht, müssen wir die dazu nötigen Begriffe einführen. Wir beginnen damit, eine physikalische Größe herauszupicken, die sich beim Phasenübergang entscheidend verändert: Wir wollen verlangen, daß diese Größe in einer Phase völlig verschwindet, also identisch Null ist, in der anderen Phase aber mit endlichen Werten existiert. Hier soll sie nun so normiert sein, daß ihre endlichen Werte innerhalb von $]0, 1]$ liegen. Eine solche Größe nennen wir dann *Ordnungsparameter*.

Für den Phasenübergang flüssig—gasförmig könnte man als Ordnungsparameter z. B. die geeignet normierte Oberflächenspannung verwenden, für den Phasenübergang fest—flüssig ließe sich z. B. das geeignet normierte Elastizitätsmodul nutzen. Für den uns interessierenden Übergang ferroelektrisch—paraelektrisch betrachten wir als Ordnungsparameter die *spontane Polarisation*, die wir auf ihren höchsten Wert einer Messung normieren. Im paraelektrischen Zustand verschwindet diese Größe definitionsgemäß, im ferroelektrischen Zustand nimmt sie (ebenfalls definitionsgemäß) endliche Werte an.

Der Übergang von endlichen Werten auf Null kann nun auf verschiedene Weisen geschehen: Zum Beispiel kann der Ordnungsparameter bei einer bestimmten Temperatur plötzlich auf Null springen, also unstetig von der Temperatur abhängen. Oder der Ordnungsparameter schmiegt sich in der Temperaturabhängigkeit stetig, differenzierbar, zweimal differenzierbar, etc. bei einer bestimmten Temperatur T_C an die Null an. Für diese verschiedenartigen Übergänge hat man historisch folgende Begriffsbildung eingeführt: Ist die n -te Ableitung die erste der Ableitungen, die unstetig ist, so nennt man den Übergang einen *Übergang $(n + 1)$ -ter Ordnung*. Wenn also bereits die Abhängigkeit des Ordnungsparameters von der Temperatur unstetig ist, so handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Ist hingegen diese Abhängigkeit noch stetig, ihre 1. Ableitung aber nicht mehr, so nennt man diesen Phasenübergang einen 2. Ordnung. Diese beiden Übergangsarten (1. und 2. Ordnung) können nun bei dem ferroelektrischen Übergang auftreten. Wir wollen daher nun auf beide Fälle im Detail eingehen.

Freie Energie und Gleichgewicht

Zunächst einmal stellen wir fest, daß wir die Phasenübergänge so gestalten, daß sich unser Kristall thermodynamisch immer im Gleichgewicht befindet, d. h. das thermodynamische Potential *freie Enthalpie* G ist überall minimal. Statt diesem Potential können wir in dem Falle eines Festkörperkristalls auch das thermodynamische Potential *freie Energie* F betrachten, da wir sowohl den Druck p konstant halten (Normaldruck in unserem Experimentierraum) als auch das Volumen V eines Kristalls temperaturabhängig fast konstant bleibt. Da $G = F + pV$ gilt, verschwinden in den Differentialen der Potentiale das $V dp$ in der freien Enthalpie als auch das $-p dV$ in der freien Energie, so daß die Minima beider Potentiale übereinstimmen. Zur Beschreibung des Phasenübergangs müssen wir nun die Abhängigkeit der freien Energie von der Polarisation des Kristalls bestimmen, wenn der Kristall mechanisch unbelastet ist. Um uns einen Überblick über das Verhalten der Phasenübergänge zu verschaffen, führen wir nun einige Voraussetzungen ein, die zwar nicht allgemein gelten, wohl aber für unseren Versuchskristall erfüllt sind (vgl. die Klassifikationen im nächsten nummerierten Abschnitt). Wir gehen davon aus, daß die ausgezeichnete Richtung der Polarisation nur entlang *einer* Achse liegt und daß, falls ein äußeres elektrisches Feld angelegt ist, dieses parallel dieser Achse wirkt. Weiterhin nehmen wir an, daß der Kristall in der paraelektrischen Phase ein Symmetriezentrum besitzt. Unter diesen Bedingungen läßt sich die freie Energie (pro Volumen) in der paraelektrischen Phase zu

$$F = -E \cdot P + \frac{g_0}{4\pi\epsilon_0} + \frac{1}{2} \cdot \frac{g_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot P^2 + \frac{1}{4} \cdot \frac{g_4}{4\pi\epsilon_0} \cdot P^4 + \frac{1}{6} \cdot \frac{g_6}{4\pi\epsilon_0} \cdot P^6 + \dots \quad (1.6)$$

entwickeln, wobei jeweils die Beträge (d. h. die Koeffizienten der Formen, die aufgrund unserer Voraussetzungen in geeigneten Koordinaten die Form gewohnter klassischer Vektorbeträge annehmen) E und P des äußeren elektrischen Feldes und der Polarisation auftreten. Die Faktoren $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ hätten natürlich jeweils in die Entwicklungskoeffizienten g_i gezogen werden können; wir tun dies aber nicht, damit die Endformeln die übliche Erscheinung erhalten; die Faktoren sind natürlich reines Artifikat des gewählten Einheitensystems, bei Übergang vom SI zum cgs würde gerade $4\pi\epsilon_0 = 1$ gesetzt werden. Die Entwicklung ist die einer Potenzreihe (da die freie Energie nur geringe Abweichungen bei kleinen Polarisationen zeigen sollte, sind Faktoren der Form $\frac{1}{P^m}$ ausgeschlossen; eine Potenzreihe reicht also), in der – außer dem Energieterm $-E \cdot P$ – keine ungeraden Potenzen auftreten. Dies ist in der paraelektrischen Phase begründet, da ja ein Symmetriezentrum vorliegt, eine Orientierungsumkehr bei abwesenden Feld E also keinen Unterschied in der freien Energie ergeben darf; dies schließt ungerade Summanden aus. Der Summand g_0 ist eine beliebige Konstante, die bei den Differentiationsprozessen verschwindet, und daher – wie immer bei Energien – geeignet festgelegt werden kann; wir setzen $g_0 = 0$.

Wir folgen jetzt *Landau* in seiner Annahme, daß obiger Ausdruck der freien Energie auch in der ferroelektrischen Phase richtig bleibt. Diese Annahme ist plausibel, aber erst dadurch gerechtfertigt, daß die Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt. Um also nun die Gleichgewichtszustände und die zugehörigen Polarisationen zu bestimmen, leiten wir nun die freie Energie (1.6) nach P ab und setzen dies gleich Null:

$$0 \stackrel{!}{=} 4\pi\epsilon_0 \cdot \frac{\partial F}{\partial P} = -4\pi\epsilon_0 \cdot E + g_2 \cdot P + g_4 \cdot P^3 + g_6 \cdot P^5 + \dots$$

Wir bestimmen nun auch die zweite Ableitung, um Minima identifizieren zu können:

$$4\pi\epsilon_0 \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = g_2 + 3 \cdot g_4 \cdot P^2 + 5 \cdot g_6 \cdot P^4 + \dots$$

Wir nehmen nun an, daß g_4 und g_6 temperaturunabhängig sind (Rechtfertigung dafür sind wieder die korrekten Ergebnisse) und setzen $E = 0$, um Aussagen über die spontane Polarisation treffen zu können. Liegt ein globales Minimum bei $P = 0$, so sind wir im paraelektrischen Zustand (keine spontane Polarisation); ist hingegen $P = 0$ ein Maximum oder das nicht global niedrigste Minimum, so liegt eine endliche spontane Polarisation, also der ferroelektrische Zustand, vor. Wenn also bei einer bestimmten Temperatur $P = 0$ zum Maximum wird, also $g_2 < 0$ ist, so wissen wir, daß hier der ferroelektrische Zustand vorliegen muß, im paraelektrischen Zustand muß bei $P = 0$ zwingend ein Minimum liegen, also $g_2 > 0$. Es ist also anzunehmen, daß g_2 bei einer Temperatur T_0 den Wert Null durchläuft, für hohe Temperaturen positiv und für niedrige Temperaturen negativ ist. Die einfachste derartige Abhängigkeit ist linear (und die Ergebnisse sagen, diese Abhängigkeit funktioniert):

$$g_2 = \gamma \cdot (T - T_0), \quad \gamma > 0.$$

Wir möchten nochmal betonen, daß die Temperatur T_0 nicht notwendigerweise die Curie-Temperatur T_C des Phasenübergangs ist, denn ein nicht-globales Minimum bei $P = 0$ reicht ja auch für den ferroelektrischen Zustand aus; wir können nur $T_0 \leq T_C$ folgern. Nach diesen ersten Betrachtungen können wir nun auf die Übergänge der verschiedenen Ordnungen genauer eingehen.

Übergang zweiter Ordnung

Wir betrachten zunächst den Fall $g_4 > 0$ und vernachlässigen nun auch den Term 6. Ordnung in der Entwicklung (1.6). Dann gilt für die gleich Null gesetzte Ableitung:

$$4\pi\epsilon_0 \cdot E = \gamma \cdot (T - T_0) \cdot P + g_4 \cdot P^3 + \mathcal{O}(P^5). \quad (1.7)$$

Mit $E = 0$ für die spontane Polarisation erhalten wir als Lösungen für die letzte Gleichung $P_S = 0$ und $P_S^2 = \frac{\gamma}{g_4} \cdot (T_0 - T)$. Für $T \geq T_0$ ist $P_S = 0$ die einzige reelle Lösung, also ist hier die paraelektrische

Phase, für $T < T_0$ ist $P = 0$ ein Maximum, also existiert hier der ferroelektrische Zustand. Somit gilt in diesem Fall für die Curie-Temperatur

$$T_0 = T_C .$$

Für $T < T_C$, also für die ferroelektrische Phase, ergibt sich die spontane Polarisation zu (anschaulich im Graph 1.6 abgebildet):

$$P_S = \sqrt{\frac{\gamma}{g_4} \cdot (T_0 - T)} . \quad (1.8)$$

Wir erkennen also, daß in diesem Fall die spontane Polarisation bei der Curie-Temperatur stetig gegen Null geht; wir haben also einen Phasenübergang zweiter Ordnung vorliegen. Die freie Energie in Abhängigkeit der Polarisation haben wir in Abbildung 1.7 für verschiedene Temperaturen geplottet; anhand ihr kann man auch anschaulich erkennen, daß die beiden Minima (gleich Werte der spontanen Polarisation) für $T < T_C$ mit wachsender Temperatur gegen $P = 0$ wandern, bei $T = T_C$ dort erstmals zusammentreffen und für alle höheren Temperaturen bei $P = 0$ das einzige Minimum bleibt, das Material also für $T > T_C$ (spontan) unpolarisiert, also paraelektrisch bleibt. Um noch weitere Betrachtungen anzustellen, führen wir jetzt zunächst das Curie-Weiss-Gesetz mit der Curie-Konstante ein.

Curie-Weiss-Gesetz in der paraelektrischen Phase

Das Curie-Weiss-Gesetz ist ein Gesetz, das wiederum nur in der paraelektrischen Phase gelten kann, denn wir werden es mittels der Clausius-Mussotti-Gleichung herleiten. Zunächst lösen wir diese Gleichung (1.5) nach ε auf:

$$\varepsilon - 1 = \frac{1}{3} \cdot (\varepsilon + 2) \cdot \sum_j N_j \alpha_j \quad \iff \quad \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{1}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j \right) = 1 + \frac{2}{3} \cdot \sum_j N_j \alpha_j$$

und erhalten mit $A := \sum_j N_j \alpha_j$:

$$\varepsilon = \frac{2A + 3}{3 - A} .$$

Wir erkennen also, daß für $A = \sum_j N_j \alpha_j = 3$ die Dielektrizitätskonstante und damit die Polarisation ins Unendliche wächst. Man nennt diese Stelle daher *Polarisationskatastrophe*. Da ein solches unendliches Anwachsen unphysikalisch ist, muß an dieser Stelle der Phasenübergang vom Paraelektrikum zum Ferroelektrikum stattfinden ($A(T_C) = 3$). Wir entwickeln daher A um die Curie-Temperatur T_C :

$$A(T) = 3 - \frac{9}{C} \cdot (T - T_C) ,$$

wobei C *Curie-Konstante* genannt wird und der restliche Faktor so gewählt ist, daß das Ergebnis die übliche Form wie in der Literatur annimmt. Setzen wir nun dieses $A(T)$ in die Formel von ε ein, so ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{6 - \frac{18}{C} \cdot (T - T_C) + 3}{\frac{9}{C} \cdot (T - T_C)} = \frac{C}{T - T_C} - 2 .$$

Da $\varepsilon \gg 2$, vernachlässigen wir nun diesen Summanden und erhalten das *Curie-Weiss-Gesetz*:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} .$$

Vergleichen wir nun dieses Gesetz mit der Formel (1.7). Mit dieser Formel gilt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{E=0} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \gamma \cdot (T - T_C) + 3 \cdot \frac{g_4}{4\pi\varepsilon_0} \cdot P_S^2 \quad P_S = 0, \text{ da } \underline{\text{paraelektrisch}} \quad \frac{\gamma}{4\pi\varepsilon_0} \cdot (T - T_C) . \quad (1.9)$$

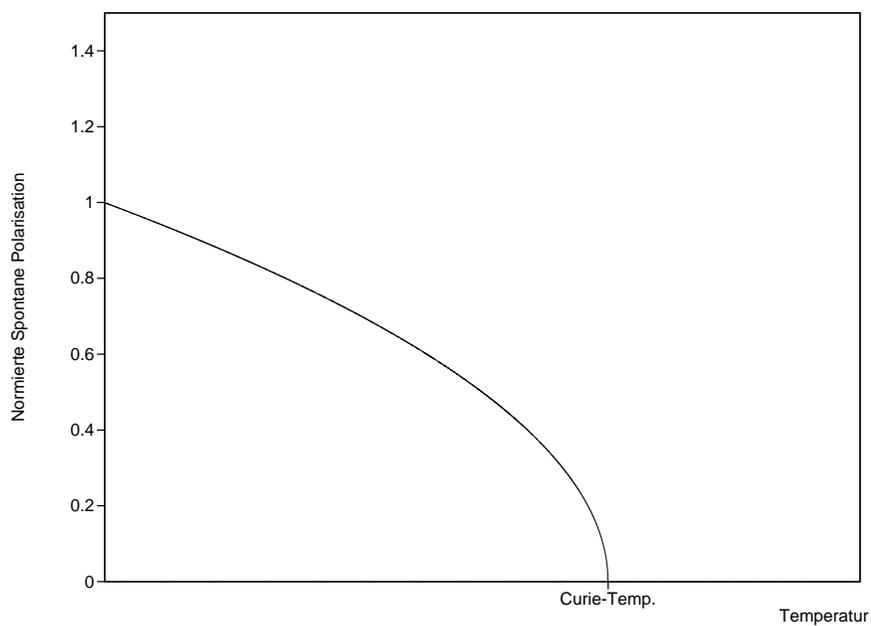


Abbildung 1.6: Übergang 2. Ordnung: Spontane Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur

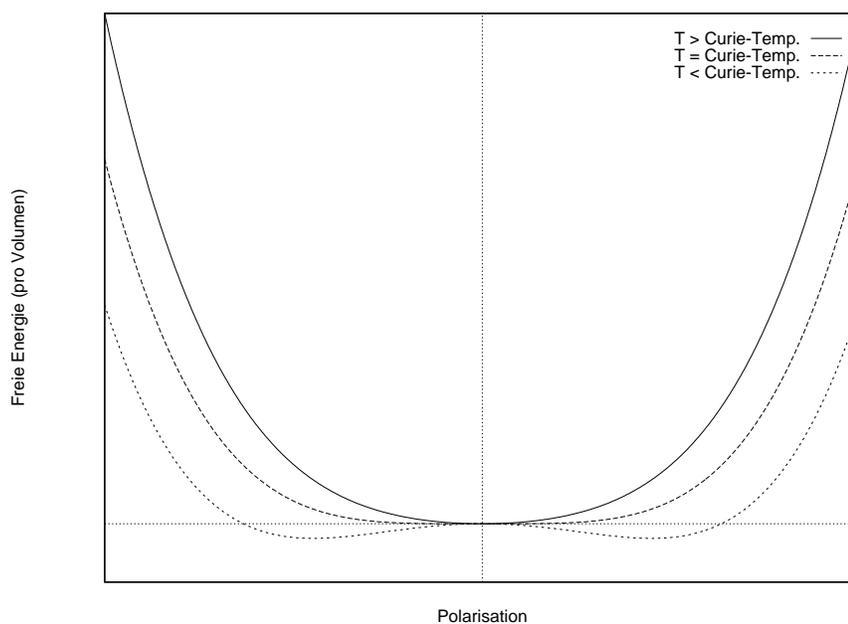


Abbildung 1.7: Übergang 2. Ordnung: Freie Energie in Abhängigkeit der Polarisation für verschiedene Temperaturen

Andererseits gilt ja ungefähr:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{E=0} = \frac{1}{\varepsilon_0 \chi} = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1)} \approx \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad \text{Curie-Weiss} \quad \frac{T - T_C}{\varepsilon_0 C}.$$

Also erhalten wir:

$$C = \frac{4\pi}{\gamma}.$$

Setzen wir nun für Gleichung (1.8)

$$P_S^2 = aT + b$$

an, so können wir aus einer temperaturabhängigen Messung der spontanen Polarisation die Curie-Konstante ermitteln, indem wir durch Vergleich mit (1.8) feststellen, daß $\gamma = -ag_4$ gilt (g_4 ist in [JS] tabelliert). Also gilt:

$$C = -\frac{4\pi}{ag_4}. \quad (1.10)$$

Und nun endlich wollen wir die paraelektrischen Betrachtungen ausnutzen (eigentlich nur die Formel $C = \frac{4\pi}{\gamma} \dots$), um auch eine Aussage über den ferroelektrischen Zustand zu treffen. Dort gilt ja wegen Gleichung (1.7) unter Benutzung von $g_2 = \gamma \cdot (T - T_C)$ und Gleichung (1.8):

$$\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \approx \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{E=0} = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \cdot \left(g_2 - 3g_4 \cdot \frac{g_2}{g_4}\right) = -\frac{g_2}{2\pi \varepsilon_0}.$$

Daher können wir

$$\varepsilon = -\frac{2\pi}{g_2} = -\frac{2\pi}{\gamma \cdot (T - T_C)} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{C}{T - T_C}$$

folgern. Somit gelten für den Kehrwert der Dielektrizitätskonstanten folgende lineare Beziehungen:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \begin{cases} \frac{T - T_C}{C} & \text{für } T \geq T_C \\ (-2) \cdot \frac{T - T_C}{C} & \text{für } T \leq T_C \end{cases}. \quad (1.11)$$

Diesen temperaturabhängigen Verlauf haben wir in Abbildung 1.10 auch noch einmal skizziert.

Übergang erster Ordnung

Wir betrachten nun den zweiten Fall, nämlich daß $g_4 < 0$. Diesmal können wir den Term sechster Ordnung nicht mehr vernachlässigen, da wir gewährleisten müssen, daß die freie Energie nach unten beschränkt ist. Wir fordern daher $g_6 > 0$, sonst müßten wir noch höhere Ordnungen betrachten, um zu verhindern, daß für große Polarisationen die freie Energie im $-\infty$ verschwindet ($g_6 < 0$ und höhere Ordnungen bringen qualitativ keinen weiteren Unterschied).

Für $E = 0$ lautet unsere Gleichgewichtsbedingung für die spontane Polarisation nun

$$\gamma \cdot (T - T_0) \cdot P_S - |g_4| \cdot P_S^3 + g_6 \cdot P_S^5 = 0.$$

Lösungen dieser Gleichung sind $P_S = 0$ und die algebraische Gleichung

$$\gamma \cdot (T - T_0) - |g_4| \cdot P_S^2 + g_6 \cdot P_S^4 = 0. \quad (1.12)$$

Solange der Wert der freien Energie bei $P = 0$ kleiner ist als bei den algebraischen Lösungen ist die Probe paraelektrisch, wenn die freie Energie bei den algebraischen Lösungen kleiner als bei $P = 0$ wird, wird die Probe ferroelektrisch. Da die freie Energie bei $P = 0$ bei uns durch die Wahl $g_0 = 0$ gerade

gleich Null ist, findet also der Übergang bei der spontanen Polarisation (gleich Lösung der algebraischen Bedingung (1.12)) statt, bei der die freie Energie gerade Null wird (immer noch $E = 0$):

$$\frac{1}{2} \cdot g_2 \cdot P_S^2 - \frac{1}{4} \cdot |g_4| \cdot P_S^4 + \frac{1}{6} \cdot g_6 \cdot P_S^6 = 0 .$$

Setzen wir die algebraische Bedingung (1.12) hier ein (beachte $g_2 = \gamma \cdot (T - T_0)$), so erhalten wir:

$$\frac{1}{4} \cdot |g_4| \cdot P_S^4 - \frac{1}{3} \cdot g_6 \cdot P_S^6 = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad P_S^2 = \frac{3}{4} \cdot \frac{|g_4|}{g_6} .$$

Wir erkennen also, daß beim Übergang eine endliche Polarisation P_S vorhanden ist, die augenblicklich zu $P_S = 0$ springt. Wir haben hier also in der Tat einen Übergang 1. Ordnung vorliegen (vgl. Plot (1.8)). Dieses Ergebnis für den Übergang, also bei $T = T_C$, setzen wir nun wiederum in (1.12) ein:

$$g_2 = \frac{3}{4} \cdot \frac{g_4^2}{g_6} - \frac{9}{16} \cdot \frac{g_4^2}{g_6} = \frac{3}{16} \cdot \frac{g_4^2}{g_6} = \gamma \cdot (T_C - T_0) > 0 .$$

Wir sehen also, daß zwischen T_0 und T_C bereits ein Minimum bei $P_S = 0$ liegt, auch wenn das Material in diesem Bereich noch ferroelektrisch ist. Dieses Verhalten wird noch anschaulicher beim Betrachten der Plots der freien Energie in Abhängigkeit der Polarisation bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 1.9. Dort erkennt man, daß bei Temperaturen unter der Curie-Temperatur die Minima bei endlichen Polarisationen am niedrigsten liegen. Bei der Curie-Temperatur sind drei Minima gleichberechtigt, und die spontane Polarisation springt zwischen Null und dem endlichen Wert; das ist der Übergang *erster* Ordnung. Bei höheren Temperaturen ist das Minimum bei $P = 0$ das niedrigste und die Probe ist paraelektrisch.

Aus der letzten Gleichung können wir außerdem explizit den Zusammenhang zwischen T_0 und T_C bestimmen:

$$T_0 = T_C - \frac{g_2}{\gamma} < T_C .$$

Auch hier wollen wir ein paar Worte zur Dielektrizitätskonstanten verlieren. Da im paraelektrischen Bereich $P_S = 0$ gilt, ändert sich in Gleichung (1.9) nur das T_C in T_0 ab (weil ursprünglich $g_2 = \gamma \cdot (T - T_0)$) gilt; beim Phasenübergang 2. Ordnung war ja $T_C = T_0$):

$$\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \approx \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{E=0} = \frac{\gamma}{4\pi \varepsilon_0} \cdot (T - T_0) .$$

Also hat man auch beim Phasenübergang 1. Ordnung ein Curie-Weiss-Gesetz vorliegen, allerdings mit T_0 als der Temperatur, bei der ε unendlich würde. Da bereits bei $T_C > T_0$ der Phasenübergang stattfindet, tritt dieser Fall nicht ein. Daher trifft bei Auftragen des Kehrwerts der Dielektrizitätskonstanten gegenüber der Temperatur (vgl. Abb. 1.11) die Gerade im paraelektrischen Bereich nicht mehr die Null der x -Achse, sondern erst imaginär bei T-Null in der zitierten Abbildung.

1.4 Klassifikation von Ferroelektrika

Ferroelektrika kann man auf verschiedene Arten klassifizieren, je nachdem auf welche Eigenschaft man seine Hauptaufmerksamkeit richtet. Eine häufige Klassifizierungsart in zwei Gruppen kann man vornehmen, wenn man die *Ursache des ferroelektrischen Zustands und des Phasenübergangs* betrachtet. Man erhält dann:

- Die *Ordnungs-Unordnungs-Gruppe*: Zu dieser Gruppe gehören Kristalle, bei denen die Stellung eines Ions im komplizierteren Gitter mit den ferroelektrischen Eigenschaften zusammenhängt.

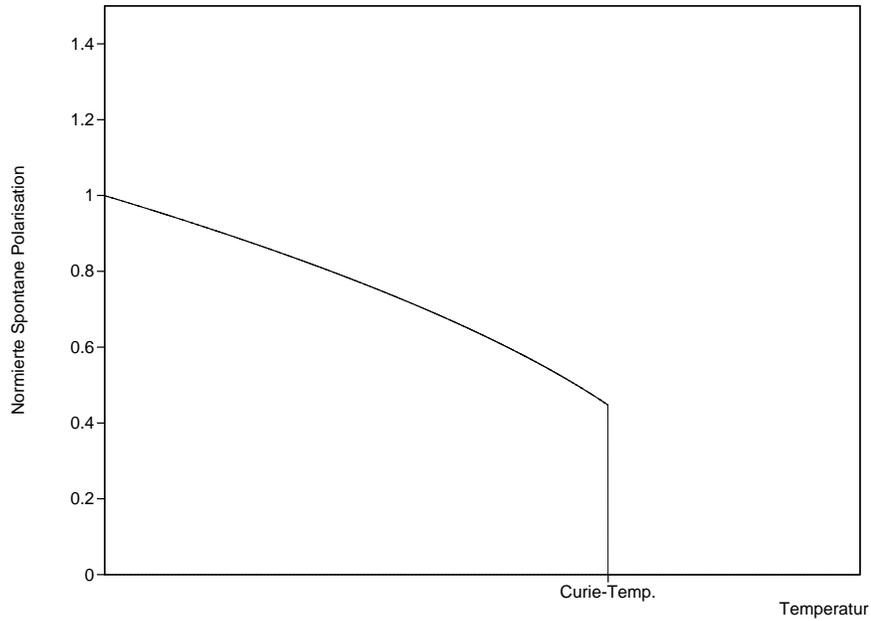


Abbildung 1.8: Übergang 1. Ordnung: Spontane Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur

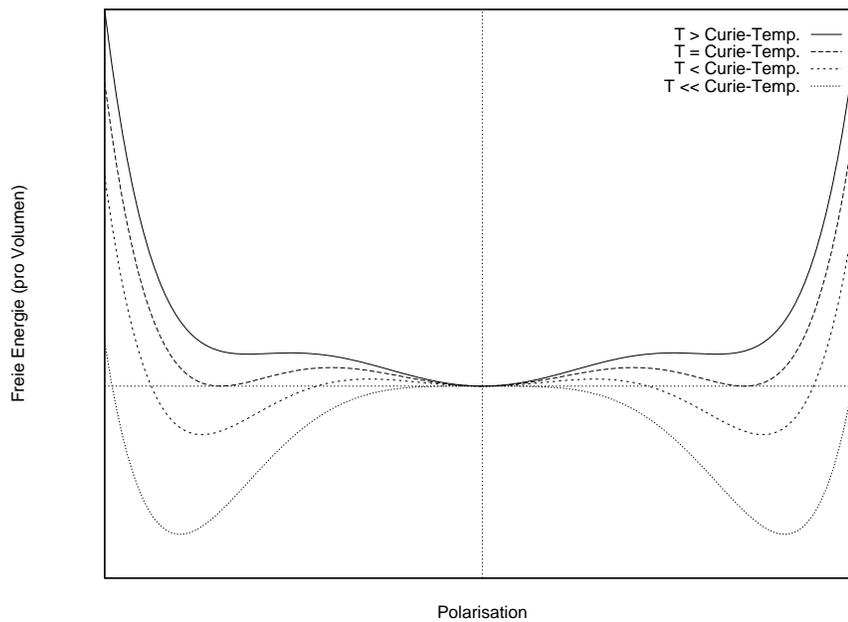


Abbildung 1.9: Übergang 1. Ordnung: Freie Energie in Abhängigkeit der Polarisation für verschiedene Temperaturen

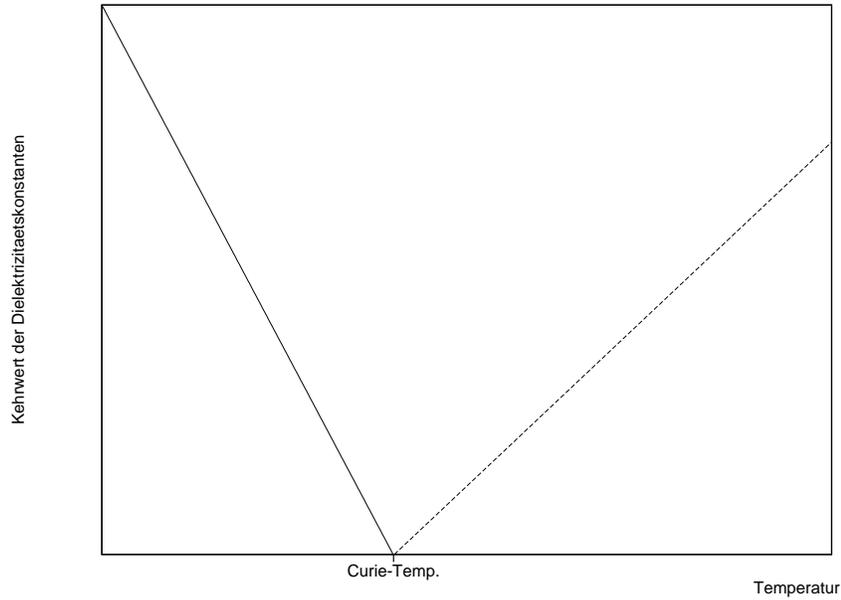


Abbildung 1.10: Übergang 2. Ordnung: Kehrwert der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur

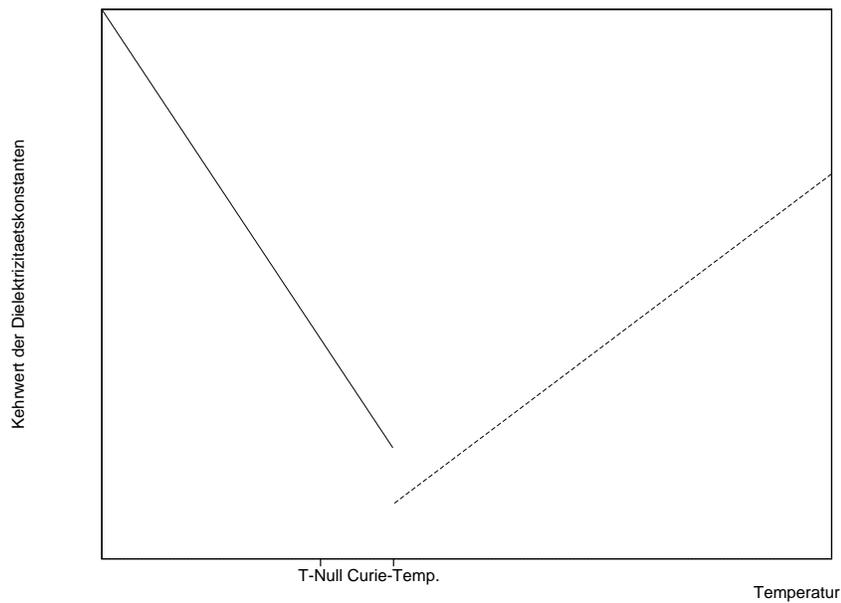


Abbildung 1.11: Übergang 1. Ordnung: Kehrwert der Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur

Häufig handelt es sich um eine Wasserstoffbrückenbindung, deren Wasserstoffkation bzw. Proton in der ferroelektrischen Phase asymmetrisch gebunden ist, d. h. es ist zu einem der Enden der Wasserstoffbrücke hingezogen. Oberhalb der Curie-Temperatur, also in der paraelektrischen Phase, ist die Lage des Protons symmetrisch zwischen den Atomen der Wasserstoffbrücke.

- Die *Verschiebungsgruppe*: Bei dieser Gruppe ist in der ferroelektrischen Phase ein ganzes Untergitter einer Ionensorte bezüglich dem Untergitter einer anderen Ionensorte verschoben. In der paraelektrischen Phase ist die Verschiebung aufgehoben. Berühmtestes Beispiel ist hier Bariumtitanat BaTiO_3 .

Wir zählen nun noch andere Klassifikationsarten auf:

Kristallchemische Klassifikation: Eine Klassifikation, die häufig mit der ersten vorgestellten Klassifikation übereinstimmt:

- Kristalle mit Wasserstoffbrückenbindungen und
- Kristalle, die Dioxidgruppen enthalten.

Klassifikation nach der Anzahl der Richtungen, in denen spontane Polarisierungen möglich sind:

- Kristalle mit nur einer ausgezeichneten Achse und
- Kristalle mit mehreren möglichen Richtungen, also – anders ausgedrückt – mehreren ausgezeichneten Achsen, z. B. BaTiO_3 .

Klassifikation nach einem Symmetriezentrum in der paraelektrischen Phase:

- Kristalle, die in der paraelektrischen Phase ein Symmetriezentrum besitzen und
- Kristalle, denen auch in der paraelektrischen Phase ein Symmetriezentrum fehlt, z. B. Kaliumphosphat KH_2PO_4 .

Klassifikation nach der Größenordnung der Curie-Konstanten:

- Kristalle, deren Curie-Konstante in der Größenordnung 10^3 K liegt, und
- Kristalle, die eine Curie-Konstante bei der Größenordnung 10^5 K besitzen.

Unser Kristall im Experiment

Hier wollen wir nun angeben, wie unser Kristall in diese Klassifikationen einzuordnen ist. Es handelt sich bei unserem Kristall um *Triglycindihydrogensulfat*, chemische Formel $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, was durch TGS abgekürzt wird.

Wie in der chemischen Formel schon durch einen Punkt angedeutet, treten in diesem Kristall Wasserstoffbrückenbindungen auf, was die kristallchemische Gruppierung festlegt. Die Vermutung, daß der Kristall dann auch zur Ordnungs-Unordnungsgruppe gehört, läßt sich bestätigen. TGS besitzt nur eine ausgezeichnete Polarisationsachse und hat im paraelektrischen Zustand ein Symmetriezentrum. Der Kristall von TGS ist monoklin; der nicht-rechtwinklige Winkel beträgt 105° . Die Curie-Konstante liegt bei 3200 K, also in der 10^3 -Größenordnung. Was das TGS für unsere Experimente so interessant macht, ist die Tatsache, daß die Curie-Temperatur bei 49°C liegt; der Kristall ist also leicht handhabbar und untersuchbar. Nach dieser kleinen Aufzählung wollen wir noch darauf hinweisen, daß in [JS, Seite 57, Fig. II-21] versucht wurde, die Struktur eines Moleküls abzubilden.

1.5 Meßschaltungen

Nachdem wir theoretisch untersucht haben, wie die spontane Polarisation und die Dielektrizitätskonstante von der Temperatur abhängen, wollen wir uns nun anschauen, wie wir diese Größen praktisch im Experiment messen werden.

1.5.1 Messung nach Sawyer und Tower

Um die spontane Polarisation zu bestimmen, nehmen wir die P - E -Hysterese auf. Wir können dann, wie in Abschnitt 1.3.2, Seite 6, beschrieben, die spontane Polarisation an zwei Punkten der Kurve ablesen. Wir fragen uns nun also „nur noch“, wie wir die elektrische Feldstärke E und die Polarisation P messen. Dies geschieht mit der *Schaltung nach Sawyer und Tower*, mit der wir die Hysterese auf einem Oszilloskop sichtbar machen. Die Schaltung kann folgendermaßen skizziert werden:

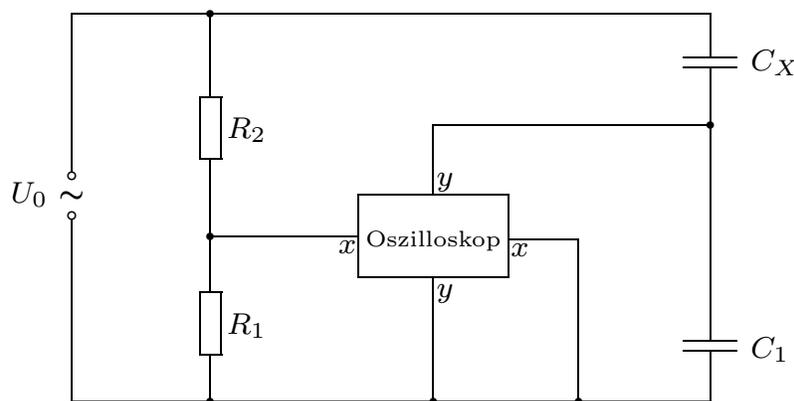


Abbildung 1.12: Schaltung nach Sawyer und Tower

Wir wollen nun diese Schaltung diskutieren, um einzusehen, daß die x -Richtung des Oszilloskops proportional zur Feldstärke E , die y -Richtung des Oszilloskops proportional zur Polarisation P ist, und welche Form die Proportionalitätskonstanten annehmen. Dazu stellen wir fest, daß der Spannungsabfall an den Kondensatoren natürlich durch

$$U_{C_1} = \frac{Q_1}{C_1} \quad \text{und} \quad U_{C_X} = \frac{Q_X}{C_X}$$

gegeben ist. Weiterhin muß die Ladung Q_X auf der unteren Platte des Kondensators C_X der Ladung Q_1 auf der oberen Platte von C_1 entgegengesetzt sein, da ohne angelegte Spannung die Verbindung zwischen den Kondensatoren neutral, also ungeladen, ist. Wenn wir nun die Reihenschaltungen der Kondensatoren beschreiben, durchlaufen wir diese in eine feste Richtung (also z. B. jeweils von der oberen zur unteren Platte), so daß nun $Q_1 = Q_X$ gilt. Unter der Idealisierung, daß sonst keine Bauteile eine Kapazität besitzen, gilt also schließlich:

$$\frac{U_{C_X}}{U_{C_1}} = \frac{C_1}{C_X} .$$

Betrachten wir nun den x -Eingang des Oszilloskops: Hier liegt die Spannung beider Kondensatoren $U_{C_1} + U_{C_X}$ über einen Spannungsteiler an, also:

$$U_x = \frac{R_1}{R_1 + R_2} \cdot (U_{C_1} + U_{C_X}) .$$

Legt man für den Kondensator C_X einen Plattenkondensator mit Plattenabstand d zugrunde, so ist die Spannung U_{C_X} der Feldstärke E proportional: $U_{C_X} = Ed$. Damit sich diese Proportionalität auf U_x überträgt, müssen wir $C_1 \gg C_X$ wählen, so daß $U_{C_X} \gg U_{C_1}$ gilt und daher

$$U_x \approx \frac{R_1}{R_1 + R_2} \cdot U_{C_X} = \frac{R_1 \cdot d}{R_1 + R_2} \cdot E.$$

Nun widmen wir uns dem y -Eingang des Oszilloskops: Hier liegt nun die Spannung von U_{C_1} an. Da der Kondensator C_X ja ein Plattenkondensator sein soll, verwenden wir im folgenden noch die Beziehung $C_X = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d}$, wobei A der Querschnitt der Kondensatorplatten ist. Damit gilt nun:

$$U_y = U_{C_1} = \frac{C_X}{C_1} \cdot U_{C_X} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d}}{C_1} \cdot Ed = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C_1} \cdot E$$

Das U_y ist nun nicht proportional zur Feldstärke E , da ja auch noch ε nicht-konstant, sondern temperaturabhängig ist. Wir setzen daher (nun klassisch geschrieben, weil für das praktische Experiment angepaßter) $E = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon-1)}$ ein (was für Ferroelektrika nur genähert gilt) und erhalten schließlich mit der Näherung $\varepsilon \gg 1$ für Ferroelektrika folgendes Ergebnis:

$$U_y = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C_1} \cdot \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon-1)} = \frac{\varepsilon \cdot A}{(\varepsilon-1) \cdot C_1} \cdot P \approx \frac{A}{C_1} \cdot P.$$

Also erkennen wir durch die Sawyer-Tower-Schaltung in der Tat eine P - E -Hysterese auf dem Oszilloskop.

1.5.2 Die Kapazitätsmeßbrücke

Um die Dielektrizitätskonstante eines Stoffes zu bestimmen, nutzen wir die Beziehung

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d}$$

für Plattenkondensatoren; d. h. wir müssen uns nun bei bekannten Ausmaßen des Plattenkondensators mit dem Problem beschäftigen, eine Kondensatorkapazität zu bestimmen. Dies geschieht mit einem zur Wheatstone-Brücke (vgl. u. a. mit [Fest-27]) analogen Aufbau, der *Kapazitätsmeßbrücke*:

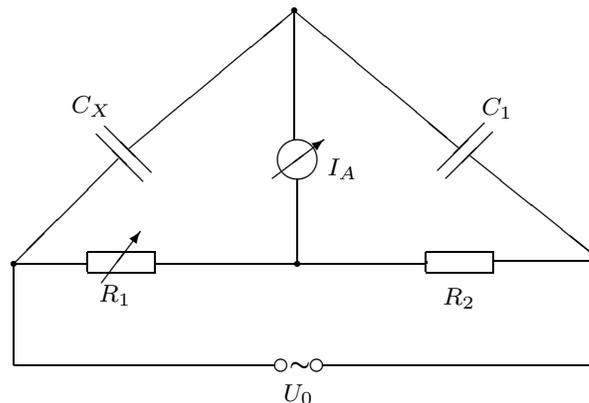


Abb. 1.13: Schaltung einer Kapazitätsmeßbrücke

Bei Kapazitätsmeßbrücken nutzt man aus, daß Kondensatoren bei anliegender *Wechselspannung* einen komplexen Widerstand besitzen. Bei allgemeinen praktisch realisierten Kapazitätsmeßbrücken bedeutet das Auftreten komplexer Widerstände, daß man zwei verschiedene Abgleiche durchführen muß (für

Real- und Imaginärteil oder äquivalent: für Betrag und Phase); bei obiger Schaltung reicht aber *ein* Abgleich aus (was wir gleich skizzieren). Zunächst stellen wir aber noch fest, daß wir mit dieser von uns benutzten Schaltung keine statischen Dielektrizitätskonstanten messen können, da die Meßbrücke nur bei Wechselspannung funktionieren kann. In unserem Versuch wird eine sich automatisch abgleichende Kapazitätsmeßbrücke benutzt, die eine Frequenz von 1 kHz benötigt. Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten haben wir in Versuch 21 [Fest-21] beschrieben; bei 1 kHz ist die Dielektrizitätskonstante erst leicht gegenüber der statischen abgefallen, so daß wir nur leicht zu kleine Meßwerte erhalten werden.

Wir wollen kurz die Funktionsweise der Kapazitätsmeßbrücke skizzieren: Man stellt den Widerstand R_1 so ein, daß kein Strom durch das Meßgerät I_A fließt. Dann gilt nach Maschen- und Knotenregel für die Ströme

$$I_2 - I_1 = 0 = I_{C_X} - I_{C_1}$$

und für die Spannungen:

$$I_{C_X} \cdot \frac{1}{i\omega C_X} - I_1 \cdot R_1 = 0 = I_{C_1} \cdot \frac{1}{i\omega C_1} - I_2 \cdot R_2.$$

Aus diesen Gleichungen erhält man nun

$$C_X = \frac{R_2}{R_1} \cdot C_1,$$

womit die unbekannte Kapazität über die anderen bekannten Größen ermittelt ist.

1.5.3 Thermoelement

Zur Temperaturmessung kann man *Thermoelemente* einsetzen. Diese nutzen u. a. aus, daß verschiedene chemische Elemente verschiedene Elektronegativität besitzen. So wie dieser Effekt in Molekülen für Partialladungen der einzelnen Atome sorgt, so entsteht auch eine Potentialdifferenz an der Grenze zweier Körper aus verschiedenen Materialien. Der elektronegativere Stoff zieht dabei solange Elektronen aus dem anderen Stoff, bis die Potentialdifferenz der ‚Elektronegativitäts-Kraft‘ entgegenwirkt. Ersetzt man nun z. B. einen Kupferdraht über eine bestimmte Strecke durch einen Konstantan-Draht, so entstehen an beiden Kontaktpunkten die Potentialdifferenzen, die bei gleicher Temperatur der Kontaktstellen einander entgegengesetzt sind (Übergang von einem Material zum anderen in entgegengesetzter Richtung). Die Potentialdifferenzen an den Kontaktstellen sind temperaturabhängig (weil die Elektronenbeweglichkeit temperaturabhängig ist). Wenn nun also die beiden Kontaktstellen einer Temperaturdifferenz unterliegen, so ergibt sich über den gesamten Draht eine Potentialdifferenz, die Differenz der einzelnen Kontaktspannungen, die man *Thermospannung* nennt (Thermospannung/Temperaturdifferenz nennt man *Thermokraft*). Bei geeigneten Materialien (wie z. B. in unserem Beispiel) hängt die Thermospannung nahezu linear von der Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktpunkten ab. Hält man einen Kontaktpunkt auf einer konstanten Temperatur, z. B. durch Eiswasser bei 0°C , so hat man mit dem zweiten Kontaktpunkt ein einfaches Thermometer.

Umgekehrt kann man durch Anlegen einer Spannung an einen der eben beschriebenen Drähte bewirken, daß sich ein Kontaktpunkt gegenüber dem anderen aufheizt oder abkühlt. Dieser sogenannte *Peltier-Effekt* liegt darin begründet, daß die angelegte Spannung einen Strom erzeugt, die Elektronen in den verschiedenen Materialien aber verschieden viel Wärme mittransportieren können. Wir wollen hierauf nicht näher eingehen (schließlich tritt dieser Effekt in unserem Versuch nicht auf), sondern uns nun unseren Meßwerten widmen.

2. Die Meßdaten

Wir führen hier die handschriftlichen Messungen auf, die wir zu diesem Versuch aufgenommen haben, damit im folgenden die Auswertung von länglichen Tabellen verschont bleibt.

2.1 Spontane Polarisaton

Aufwärmen: Beim Aufwärmen der Probe maßen wir folgende Meßwerte zur Bestimmung der spontanen Polarisaton in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei sind U_T die Thermospannung, P_S^+ und P_S^- die abgelesenen spontanen Polarisatonen und b der verwendete Bereich auf dem Scope. Als Ablesefehler nahmen wir $\Delta U_T = 0,005 \text{ mV}$ und $\Delta P_S^\pm = 0,2 \text{ cm}$ an.

U_T [mV]	P_S^+ [cm]	P_S^- [cm]	b [V/cm]	U_T [mV]	P_S^+ [cm]	P_S^- [cm]	b [V/cm]
0,822	2,3	-2,3	1	1,625	2,7	-2,7	0,5
0,875	2,3	-2,3	1	1,65	2,6	-2,5	0,5
0,925	2,3	-2,3	1	1,675	2,4	-2,45	0,5
0,975	2,25	-2,25	1	1,7	2,3	-2,3	0,5
1,0	2,2	-2,2	1	1,725	2,1	-2,15	0,5
1,025	2,2	-2,2	1	1,75	2,0	-2,0	0,5
1,05	2,15	-2,15	1	1,775	1,8	-1,8	0,5
1,075	2,1	-2,15	1	1,8	1,6	-1,65	0,5
1,1	2,1	-2,15	1	1,825	3,3	-3,3	0,2
1,125	2,1	-2,1	1	1,85	2,6	-2,6	0,2
1,15	2,1	-2,05	1	1,865	2,0	-2,0	0,2
1,2	2,0	-2,0	1	1,88	1,4	-1,4	0,2
1,225	2,0	-2,0	1	1,89	2,4	-2,4	0,1
1,25	2,0	-2,0	1	1,9	1,5	-1,5	0,1
1,275	1,95	-2,0	1	1,915	1,0	-1,0	0,1
1,3	1,9	-1,95	1	1,925	1,0	-1,0	0,05
1,325	3,7	-3,7	0,5	1,94	0,7	-0,8	0,05
1,35	3,6	-3,6	0,5	1,955	0,6	-0,6	0,05
1,375	3,55	-3,55	0,5	1,97	0,4	-0,4	0,05
1,4	3,4	-3,45	0,5	1,985	0,7	0,7	0,02
1,425	3,35	-3,4	0,5	2,005	0,6	0,65	0,02
1,45	3,4	-3,4	0,5	2,02	0,5	-0,5	0,02
1,475	3,4	-3,4	0,5	2,04	0,4	-0,5	0,02
1,5	3,3	-3,3	0,5	2,06	0,8	-1,0	0,01
1,525	3,2	-3,2	0,5	2,09	0,6	-1,0	0,01
1,55	3,1	-3,1	0,5	2,12	0,6	-0,9	0,01
1,575	3,0	-2,95	0,5	2,17	0,5	-0,9	0,01
1,6	2,85	-2,8	0,5	2,2	0,5	-0,9	0,01

Abkühlen

Und nun geben wir die entsprechenden Meßwerte für das Abkühlen der Probe an. Die jeweiligen Größen und Fehler entsprechen denen des Aufwärmens.

U_T [mV]	P_S^+ [cm]	P_S^- [cm]	b [V/cm]	U_T [mV]	P_S^+ [cm]	P_S^- [cm]	b [V/cm]
1,075	2,2	-2,15	1	1,725	2,3	-2,2	0,5
1,1	2,15	-2,1	1	1,75	2,15	-2,0	0,5
1,125	2,1	-2,05	1	1,775	1,9	-1,8	0,5
1,15	2,1	-2,0	1	1,8	1,7	-1,7	0,5
1,2	2,0	-2,0	1	1,825	3,4	-3,5	0,2
1,225	2,0	-2,0	1	1,85	2,5	-2,7	0,2
1,25	2,0	-2,0	1	1,865	1,9	-1,9	0,2
1,275	2,0	-2,0	1	1,88	1,2	-1,3	0,2
1,3	1,9	-1,9	1	1,89	1,8	-1,8	0,1
1,325	3,7	-3,6	0,5	1,9	1,2	-1,3	0,1
1,35	3,6	-3,6	0,5	1,912	0,9	-1,1	0,1
1,375	3,5	-3,5	0,5	1,925	1,0	-1,05	0,05
1,4	3,5	-3,5	0,5	1,94	0,9	-0,85	0,05
1,425	3,45	-3,4	0,5	1,955	0,7	-0,65	0,05
1,45	3,35	-3,4	0,5	1,97	0,5	-0,5	0,05
1,475	3,3	-3,25	0,5	1,985	0,7	-0,8	0,02
1,5	3,25	-3,2	0,5	2,005	0,7	-0,75	0,02
1,525	3,2	-3,2	0,5	2,02	0,6	-0,8	0,02
1,55	3,1	-3,0	0,5	2,04	0,5	-0,7	0,02
1,575	3,0	-2,9	0,5	2,06	0,7	-1,0	0,01
1,6	2,9	-2,9	0,5	2,09	0,6	-1,0	0,01
1,625	2,75	-2,75	0,5	2,12	0,6	-0,9	0,01
1,65	2,65	-2,6	0,5	2,17	0,6	-0,9	0,01
1,675	2,5	-2,5	0,5	2,2	0,5	-0,9	0,01
1,7	2,4	-2,35	0,5				

2.2 Statische Dielektrizitätskonstante**Aufwärmen**

Hier sind nun die Meßdaten für die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstanten beim Aufwärmen der Probe. Der Fehler für die Thermospannung ist der schon oben angegebene. Die Fehler der Messungen von C_2 sind schwer abschätzbar: in den Bereichen, die vom Phasenübergang weit entfernt liegen, ist die digitale Anzeige jeweils sehr stabil und daher beträgt der Fehler dort ungefähr 0,1%; in der Nähe des Phasenübergangs ändert sich die Anzeige sehr schnell (trotz langsamer Heizgeschwindigkeit), so daß wir mit Ablesen der digitalen Anzeige so beschäftigt waren, daß wir keinen Fehler in diesem Bereich abschätzen konnten. Da wir bei den Messungen in diesem Versuchsteil sowieso keine vollkommenen Ergebnisse erwarten können (wozu wir uns gleich äußern), nehmen wir die Meßwerte von C_2 als fehlerfrei an und merken uns, daß die Fehler unserer Ergebnisse zu klein sein können. Warum können nun unsere Ergebnisse sowieso nicht ideal liegen? Dies liegt daran, daß wir überall davon ausgehen, daß unsere Dielektrizitätskonstante statisch ist. In Wirklichkeit messen wir in unserer Kapazitätsmeßbrücke aber mit einer Frequenz von 1 kHz. Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten haben wir in [Fest-21] dargelegt; bei der Frequenz 1 kHz ist die Dielektrizitätskonstante nur leicht gegenüber der statischen abgefallen, aber eben auch nicht mehr wirklich statisch. Aufgrund dieser Umstände, durch die quantitative Abweichungen zu erwarten sind, sehen wir es als gerechtfertigt an,

C_2 als fehlerfrei anzunehmen, da unsere Abschätzungen auch nicht richtiger (d. h. den wahren Fehlern entsprechend) wären.

U_T [mV]	C_2 [pF]	U_T [mV]	C_2 [pF]	U_T [mV]	C_2 [pF]
1,029	387	1,675	533	2,060	780
1,050	366	1,700	559	2,070	690
1,075	366	1,725	583	2,080	654
1,100	367	1,750	617	2,090	620
1,125	368	1,775	660	2,100	588
1,150	370	1,800	720	2,115	539
1,175	372	1,815	760	2,130	508
1,200	376	1,830	818	2,145	480
1,225	377	1,845	897	2,160	455
1,250	380	1,860	1013	2,175	429
1,275	384	1,875	1176	2,190	404
1,300	388	1,890	1491	2,200	394
1,325	392	1,905	3480	2,225	362
1,350	397	1,920	12 470	2,250	334
1,375	402	1,930	71 960	2,275	311
1,400	407	1,940	37 600	2,300	290
1,425	413	1,950	30 400	2,325	272
1,450	421	1,960	25 350	2,350	257
1,475	428	1,970	21 202	2,375	244
1,500	436	1,980	18 250	2,400	233
1,525	445	1,990	16 070	2,425	220
1,550	456	2,010	12 770	2,450	212
1,575	468	2,020	1 637	2,475	203
1,600	481	2,030	1 066	2,500	196
1,625	496	2,040	941	2,525	187
1,650	514	2,050	880		

Abkühlen

Hier nun die Meßwerte beim Abkühlen der Probe:

U_T [mV]	C_2 [pF]	U_T [mV]	C_2 [pF]	U_T [mV]	C_2 [pF]
1,150	143	2,005	1 244	2,010	1 169
1,175	148	1,860	2 170	2,015	1 115
1,200	152	1,865	2 450	2,020	1 050
1,225	158	1,870	2 860	2,025	997
1,275	171	1,875	3 250	2,030	936
1,300	178	1,880	3 520	2,035	891
1,325	187	1,885	4 020	2,040	847
1,350	196	1,890	4 460	2,045	816
1,375	208	1,895	4 900	2,050	780
1,400	215	1,900	5 760	2,060	720
1,425	226	1,905	7 900	2,070	675
1,450	239	1,910	9 220	2,090	606
1,475	254	1,915	11 860	2,100	573
1,500	271	1,920	18 130	2,115	532
1,525	292	1,925	15 130	2,130	495

U_T [mV]	C_2 [pF]	U_T [mV]	C_2 [pF]	U_T [mV]	C_2 [pF]
1,550	306	1,930	10 190	2,145	464
1,575	331	1,935	6 228	2,160	434
1,600	358	1,940	5 140	2,175	407
1,625	388	1,945	4 030	2,190	389
1,650	412	1,950	3 652	2,200	374
1,675	451	1,955	3 108	2,225	345
1,700	532	1,960	2 678	2,250	321
1,725	614	1,965	2 250	2,275	300
1,750	734	1,970	2 111	2,300	283
1,775	895	1,975	1 898	2,325	266
1,800	1 086	1,980	1 745	2,350	253
1,815	1 244	1,985	1 568	2,375	240
1,830	1 450	1,990	1 471	2,400	228
1,845	1 561	1,995	1 405	2,425	217
1,850	1 678	2,000	1 324	2,450	207
1,855	1 920				

3. Auswertung

3.1 Eichung des Thermoelements

Bevor wir so richtig mit der Auswertung beginnen können, müssen wir zunächst unser Thermoelement, das aus dem häufig benutzten Kupfer-Konstantan-Thermopaar aufgebaut ist, eichen. Dazu hatten wir als Grundlage folgende Werte, wenn eine Seite auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird, was wir durch Eiswasser bewerkstelligt haben (Eichwerte aus [LB-II.1, Seite 20]):

U_T [mV]	T [$^{\circ}\text{C}$]
0	0
0,40	10
0,80	20
1,21	30
1,63	40
2,05	50
2,48	60
2,91	70
3,35	80

Diese Werte sind in Abbildung 3.1 graphisch dargestellt. Danach wurde eine rechnerische Geradenanpassung mittels dem Programm `xvgr` durchgeführt und die angepaßte Gerade in die Abbildung eingezeichnet. Als linearen Zusammenhang erhielten wir

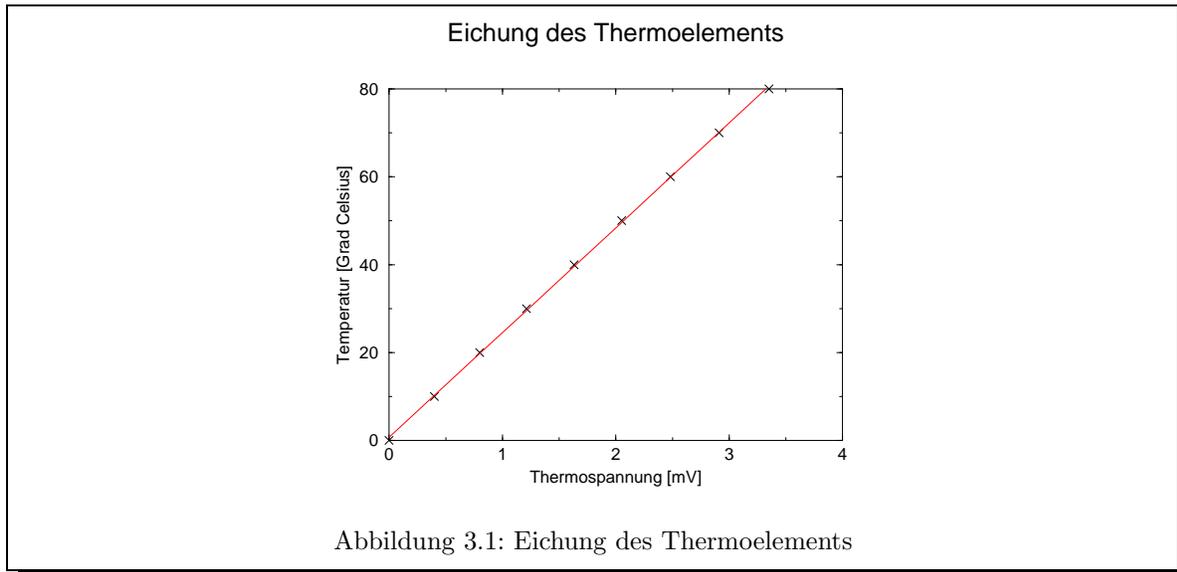
$$T(U_T) = (23,8698 \pm 0,1438) \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{mV}} \cdot U_T + (0,6679 \pm 0,2834) ^{\circ}\text{C} .$$

3.2 Spontane Polarisation P_S

In diesem Versuchsteil haben wir die spontane Polarisation in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Leider konnte diese Messung nicht direkt in den gewünschten Größen erfolgen, so daß wir im folgenden heftig rumrechnen werden.

So wurde statt der Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ die Thermospannung U_T gemessen. Es muß also zuerst eine Umrechnung in die Temperatur durchgeführt werden. Dies werden wir mit der schon angegebenen Eichung machen. Da bei der Eichung $T = a \cdot U_T + b$ alle vorkommenden Größen mit Fehlern behaftet sind, und zwar insbesondere U_T mit $\Delta U_T = \pm 0,005\text{ mV}$, ergibt sich für den Fehler von T :

$$\Delta T = \sqrt{(U_T \Delta a)^2 + (a \Delta U_T)^2 + (\Delta b)^2} .$$



Die spontane Polarisation wurde auf dem Scope zweifach, nämlich als P_S^+ und P_S^- , in der Einheit cm abgelesen (vgl. Vorbereitung). Ein genaueres \tilde{P}_S erhalten wir dann durch einfache Mittelwertbildung

$$\tilde{P}_S = \frac{P_S^+ - P_S^-}{2}$$

mit dem Fehler

$$\Delta \tilde{P}_S = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_S^+}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_S^-}{2}\right)^2} = 0,14 \text{ cm} .$$

Zusätzlich haben wir uns dabei jeweils den Bereich b in V/cm gemerkt, so daß wir durch einfaches Multiplizieren mit b aus \tilde{P}_S unser gewünschtes P_S in der Einheit V bekommen. Es gilt also

$$\bar{P}_S = b \cdot \tilde{P}_S$$

und für den Fehler natürlich einfach

$$\Delta \bar{P}_S = b \cdot \Delta \tilde{P}_S .$$

Leider ist das immer noch nicht unser gesuchtes P_S . In dem Versuch haben wir den Aufbau nach Sawyer und Tower verwendet. In der Vorbereitung haben wir gezeigt, daß

$$P_S = \frac{C_1}{A} \cdot \bar{P}_S$$

gilt. Dabei ist $A = (2,7 \pm 0,005) \cdot (4 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ und $C_1 = 10^{-6} \text{ F}$ (siehe Anleitung). Für den Fehler gilt diesmal

$$\Delta P_S = \sqrt{\left(\frac{C_1 \bar{P}_S}{A^2} \Delta A\right)^2 + \left(\frac{C_1}{A} \Delta \bar{P}_S\right)^2} .$$

Dabei ist der Fehler für $A = x \cdot y$ gegeben durch

$$\Delta A = \sqrt{(x \Delta y)^2 + (y \Delta x)^2} = 8,34 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 .$$

Jetzt haben wir also unsere Meßgrößen in ihren natürlichen Einheiten samt Fehlerbetrachtung und damit das Rüstzeug, um uns auf die Unmenge an Meßwerten zu stürzen.

Die Meßwerte haben wir mit von uns geschriebenen Perl-Programmen, den gerade abgeschlossenen Ausführungen folgend, bearbeitet. Da die Ergebnisse unserer Umrechnungen in den folgenden Graphiken abgebildet sind, sehen wir es als unsinnig und reine Platzverschwendung an, nach jedem Rechenschritt die Unmengen berechneter Werte auch noch als Tabelle anzugeben. Stattdessen geben wir im Anhang den Source-Code unserer Auswerteprogramme an. Auf diese Weise sollte jeder in der Lage sein, die abgebildeten Ergebnisse nachvollziehen zu können. Außerdem läßt sich so sehr viel einfacher nachprüfen, wie wir denn eigentlich zu unseren Ergebnissen gekommen sind.

Die aus den Meßwerten erhaltenen Ergebnisse werden nun graphisch dargestellt. Der Zusammenhang ‚Spontane Polarisation - Temperatur‘ ist in Abbildung 3.2 für den Aufwärmprozeß und in Abbildung 3.3 für den Abkühlprozeß dargestellt.

Mit Hilfe dieser beiden Diagramme ist es uns möglich, die Curietemperatur T_C , also den Abszissenabschnitt, und die spontane Polarisation bei Zimmertemperatur, also den Ordinatenabschnitt, graphisch zu bestimmen. Wir erhalten damit für den Aufwärmprozeß

$$T_C = (46,8 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$$

und

$$P_S(20^\circ\text{C}) = (0,02138 \pm 0,001) \frac{\text{A sec}}{\text{m}^2} .$$

Für den Abkühlprozeß erhalten wir damit

$$T_C = (46,7 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$$

und

$$P_S(25^\circ\text{C}) = (0,02050 \pm 0,0015) \frac{\text{A sec}}{\text{m}^2} .$$

Die graphischen Anpassungen, mit denen wir diese Werte abgelesen haben, befinden sich in den beiden Diagrammen.

Leider ist diese Methode nur sehr ungenau. Wir nutzen daher die in der Vorbereitung ermittelte Wurzelabhängigkeit (1.8) und versuchen nun die Ablesungen noch zu verbessern, indem wir das Temperaturverhalten des Quadrats der spontanen Polarisation betrachten. Dieses ist – wie gesagt – nahe am Phasenübergang linear. Wir werden daher für diese Werte eine rechnerische Geradenanpassung der Form $P_S^2 = a \cdot T + b$ durchführen. Während wir in Abb. 3.4 den Aufwärmprozeß, bzw. in Abb. 3.5 den Abkühlprozeß, dargestellt haben, wurden in Abb. 3.6 und Abb. 3.7 die ausgewählten Werte samt angepaßter Gerade vergrößert dargestellt.

Mit der rechnerischen Geradenanpassung haben wir für den Aufwärmprozeß folgenden Zusammenhang gefunden:

$$P_S^2(T) = (-2,507 \pm 0,015) \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}^2 \text{ sec}^2}{\text{m}^4 \text{ }^\circ\text{C}} \cdot T + (0,00115 \pm 0,00063) \frac{\text{A}^2 \text{ sec}^2}{\text{m}^4}$$

und für den Abkühlprozeß:

$$P_S^2(T) = (-2,616 \pm 0,050) \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}^2 \text{ sec}^2}{\text{m}^4 \text{ }^\circ\text{C}} \cdot T + (0,00119 \pm 0,00002) \frac{\text{A}^2 \text{ sec}^2}{\text{m}^4} .$$

Die Curie-Temperaturen erhalten wir nun als Nullstellen der beiden Geradengleichungen, also durch

$$P_S^2(T_C) = a \cdot T_C + b = 0 \quad \Rightarrow \quad T_C = -\frac{b}{a} .$$

Wir erhalten damit als Curie-Temperatur für den Aufwärmprozess

$$T_C = (45,808 \pm 0,824) \text{ }^\circ\text{C}$$

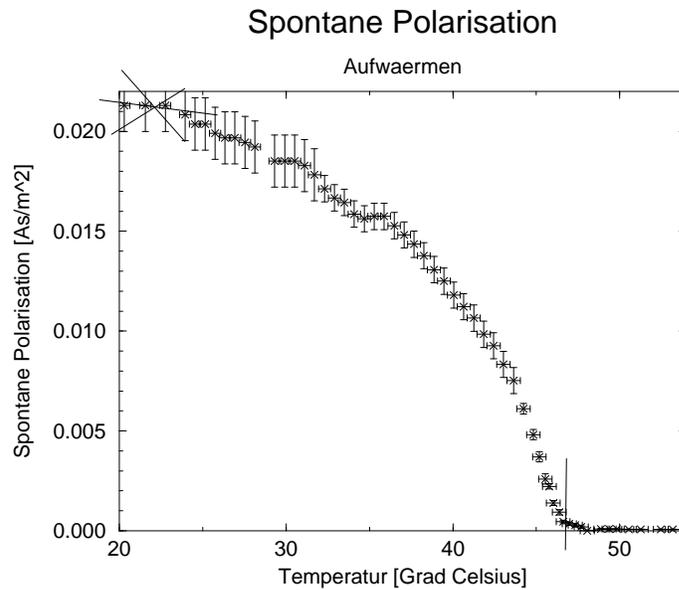


Abb. 3.2: Temperaturverlauf der spontanen Polarisation beim Aufwärmen

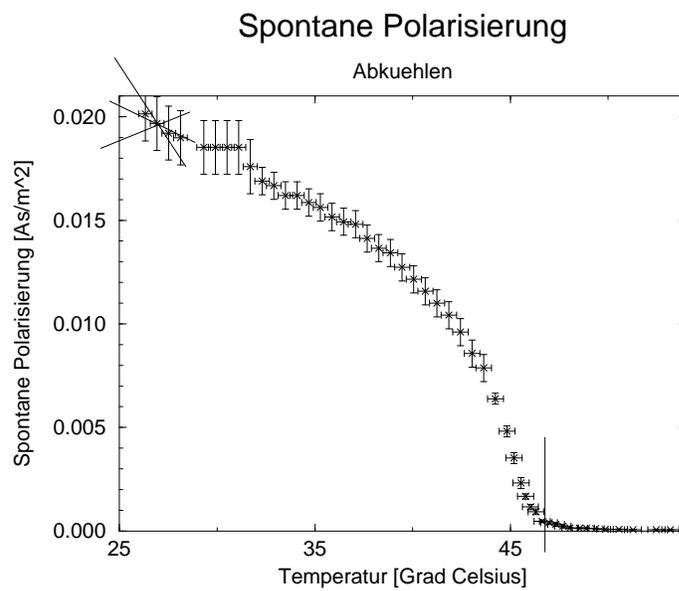


Abb. 3.3: Temperaturverlauf der spontanen Polarisation beim Abkühlen

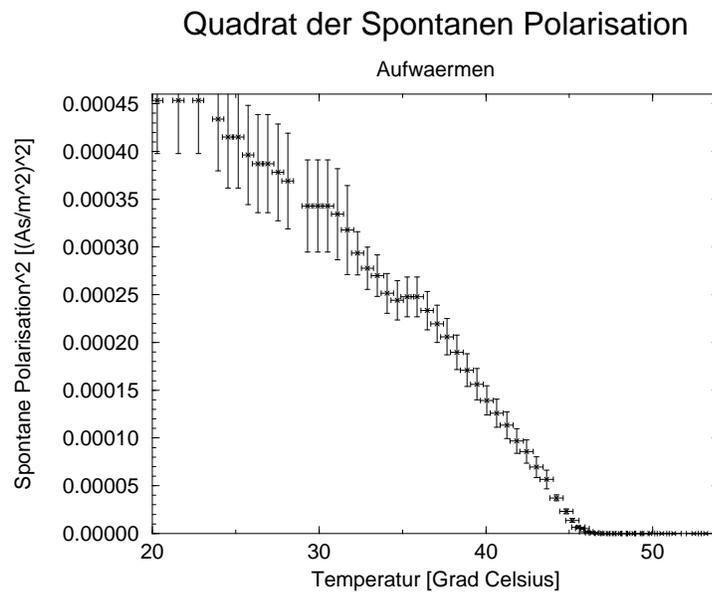


Abb. 3.4: Quadrat der spontanen Polarisation beim Aufwärmen

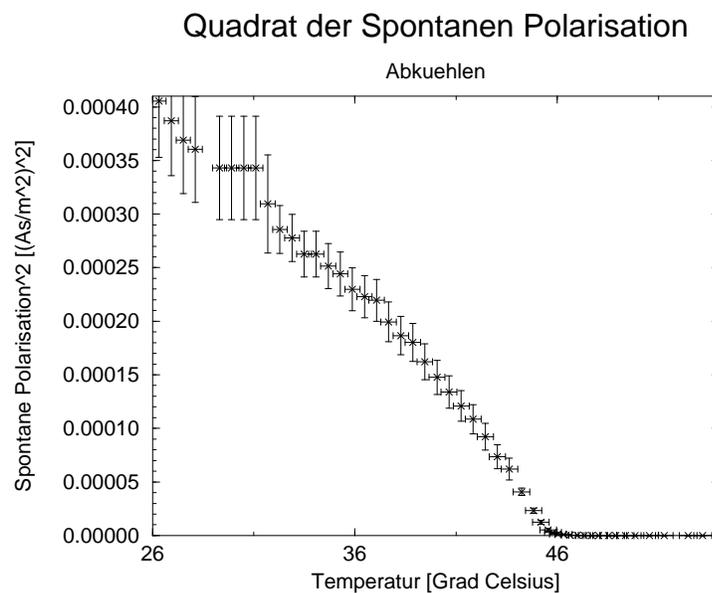


Abb. 3.5: Quadrat der spontanen Polarisation beim Abkühlen

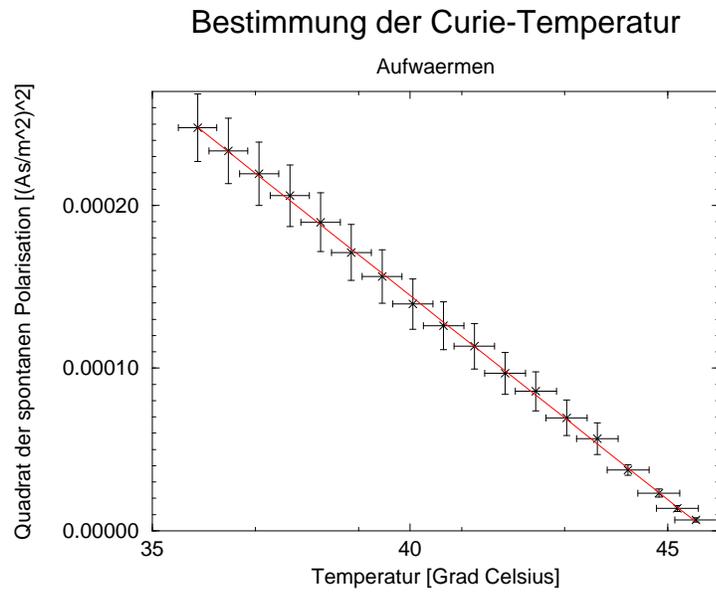


Abb. 3.6: Quadrat der spontanen Polarisation beim Aufwärmen, ausgewählter Bereich

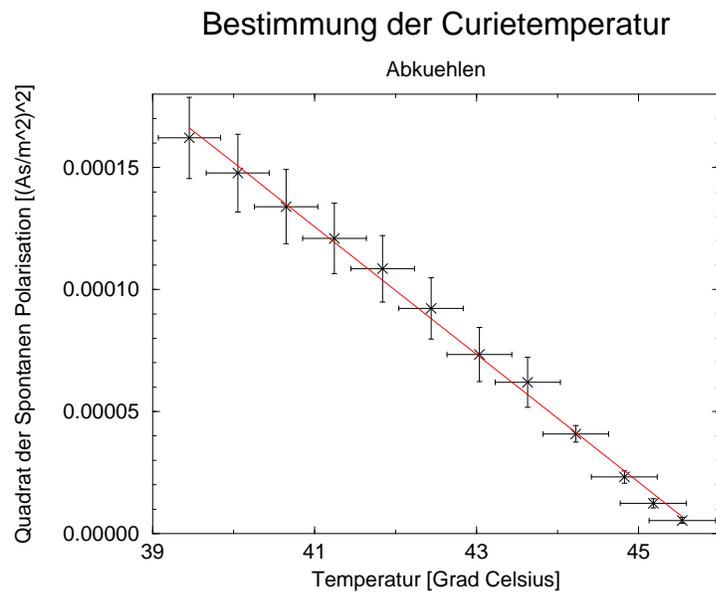


Abb. 3.7: Quadrat der spontanen Polarisation beim Abkühlen, ausgewählter Bereich

und für den Abkühlprozess

$$T_C = (45,764 \pm 0,379) ^\circ\text{C} .$$

Curie-Konstanten, oder: Einheitensalat

Die Curie-Konstanten sind nach Vorbereitung durch die Beziehung (1.10)

$$C = -\frac{4\pi}{g_4 a}$$

gegeben. In [JS, Seite 34] finden wir (dort ist g_4 mit ξ bezeichnet):

$$g_4 = 9,3 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{esu}}{\text{cm}^2} \right)^{-2} .$$

Dieser Wert ist natürlich auch nur ein Meßwert, der mit einem größeren (nicht angegebenen) Fehler versehen sein müßte.

Leider ist dies nicht das g_4 in der uns genehmen Einheit $\frac{\text{m}^4}{(\text{A sec})^2}$. Aus diesem Grund werden wir uns nun etwas eingehender mit der Einheitenumrechnung beschäftigen.

Aus [Kneu, Kap. A.2, Seite 462] wissen wir, daß gilt

$$1 \text{ esu} \equiv 1 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1}$$

und

$$1 \text{ As (SI)} \equiv 10^{-1} \cdot c \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1} \text{ (CGS)} ,$$

dabei ist der Umrechnungsfaktor $c = 2,9989 \cdot 10^{10}$ ohne Einheit. Er entspricht der Vakuumlichtgeschwindigkeit in cm sec^{-1} .

Wir erhalten somit

$$1 \left(\frac{\text{esu}}{\text{cm}^2} \right)^{-2} \equiv \frac{c^2}{10^{10}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{A sec}} \right)^2$$

und damit wiederum

$$g_4 = 83,583 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{A sec}} \right)^2$$

Endlich können wir die Curiekonstanten berechnen: Wir erhalten dann

$$C = (5748 \pm 111) \text{ K}$$

fürs Aufwärmen und

$$C = (5997 \pm 37) \text{ K}$$

fürs Abkühlen (man beachte, daß für die Bestimmung der Curie-Konstanten nur Temperaturdifferenzen wichtig sind, so daß hier die Einheit K und $^\circ\text{C}$ gegeneinander ausgetauscht werden können).

Fehlerbetrachtung

Wie liegen nun aber unsere Meßergebnisse zu den Literaturwerten? Sie liegen weit daneben. Hatten wir eine Curie-Temperatur von etwa $45,8^\circ\text{C}$ erhalten, so liegt der Literaturwert hier bei 49°C . Als Gründe sehen wir vor allem das Alter der Probe, und die Luftfeuchtigkeit an. Außerdem sind bei unseren Meßmethoden von E und P_S Näherungen eingeführt worden (siehe vorne), so daß wir sowieso keine allzu guten Meßwerte erwarteten. Diese große Abweichung läßt schon Schlimmes erwarten für die berechneten Curie-Konstanten. Statt des Literaturwertes von 3200 K erhalten wir Werte im Bereich von 5850 K . Neben all den großen Abweichungen zu den Literaturwerten fällt jedoch eines auf. Unsere Meßwerte stimmen für Aufwärmen und Abkühlen sehr gut überein. Dies unterstützt unsere These von der Probe selbst als Fehlerquelle, die sich über die langen Jahre etwas verändert hat, insbesondere da sie hygroskopisch ist.

3.3 Statische Dielektrizitätskonstante ϵ

In diesem Versuchteil haben wir die statische Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Wie schon bei der spontanen Polarisierung konnte unsere Messung auch hier nicht in den gewünschten Größen erfolgen. So hatten wir diesmal mit einer selbstabgleichenden Wechselstrombrücke die Kapazität C_2 der Probe gemessen. Da wir die Probe als materiegefüllten Kondensator betrachten können, gilt (vgl. Vorbereitung)

$$C_2 = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

und damit erhalten wir ϵ als

$$\epsilon = \frac{d}{\epsilon_0 A} C_2$$

mit dem Fehler

$$\Delta\epsilon = \sqrt{\left(\frac{C_2}{\epsilon_0 A} \Delta d\right)^2 + \left(\frac{dC_2}{\epsilon_0 A^2} \Delta A\right)^2}$$

Die Umrechnung der Thermospannung anhand der Eichung zur Temperatur machen wir wieder wie schon bei der spontanen Polarisation.

Was die Berechnung unserer Werte angeht, so schreiben wir auch diesmal wieder die entsprechenden Auswerteprogramme. Diese sind natürlich wieder im Anhang angegeben.

Die Auftragung der statischen Dielektrizitätskonstanten gegen die Temperatur sehen wir für den Aufwärmprozeß in Abb. 3.8 und für den Abkühlprozeß in Abb. 3.9.

Aus diesen Abbildungen können wir, zwar etwas ungenau, die Curie-Temperaturen ablesen. Für das Abkühlen erhalten wir $T_C = (46,46 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ und für das Aufwärmen $T_C = (46,93 \pm 0,7)^\circ\text{C}$. Wieder liegen wir hier unter dem Literaturwert, ganz ähnlich wie im ersten Auswertungsteil.

Wir können auch hier unsere Bestimmung von T_C verbessern, nämlich indem wir $\frac{1}{\epsilon}$ gegen T auftragen und dann eine Gerade der Form

$$\frac{1}{\epsilon} = a \cdot T + b$$

für den paraelektrischen Ast anpassen. Aus dem Abszissenabschnitt erhalten wir dann das gesuchte T_C ($T_C = -\frac{b}{a}$; vgl. (1.11) aus der Vorbereitung). Die benötigten Diagramme sind in Abb. 3.10 für das Aufwärmen und in Abb. 3.11 für das Abkühlen dargestellt. Dabei ist jeweils die angepaßte Gerade eingezeichnet worden.

Wir erhalten als Geradengleichungen

$$\frac{1}{\epsilon} = (3,583287 \pm 0,0230292) \cdot 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}} \cdot T - (0,01657522 \pm 0,0001245413)$$

für den Aufwärmprozeß und

$$\frac{1}{\epsilon} = (3,746918 \pm 0,01737918) \cdot 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}} \cdot T - (0,0173738 \pm 0,000008860271)$$

für den Abkühlprozeß. Damit erhalten wir die Curie-Temperaturen

$$T_C = (46,257 \pm 0,457)^\circ\text{C}$$

fürs Aufwärmen und

$$T_C = (46,368 \pm 0,3196)^\circ\text{C}$$

fürs Abkühlen. Wieder liegen wir unter dem Literaturwert, in ähnlichem Ausmaß wie beim ersten Versuchteil. Hierdurch bestätigt sich unsere Vermutung, daß die Probe alt ist und ihre Curie-Temperatur in der Tat bei 46°C liegt.

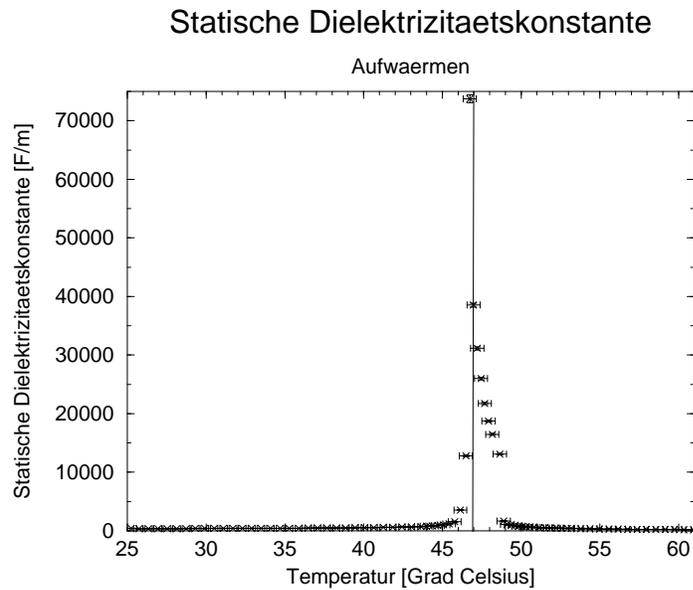


Abbildung 3.8: Temperaturverlauf der statischen Dielektrizitätskonstante beim Aufwärmen

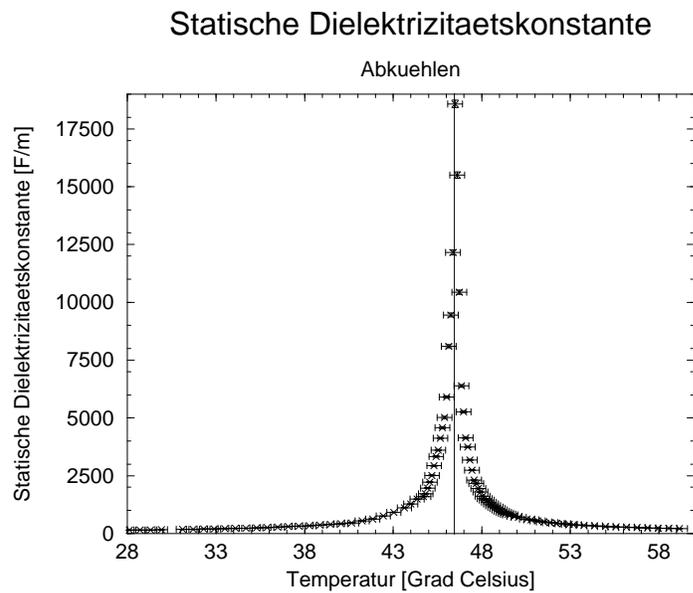


Abbildung 3.9: Temperaturverlauf der statischen Dielektrizitätskonstante beim Abkühlen

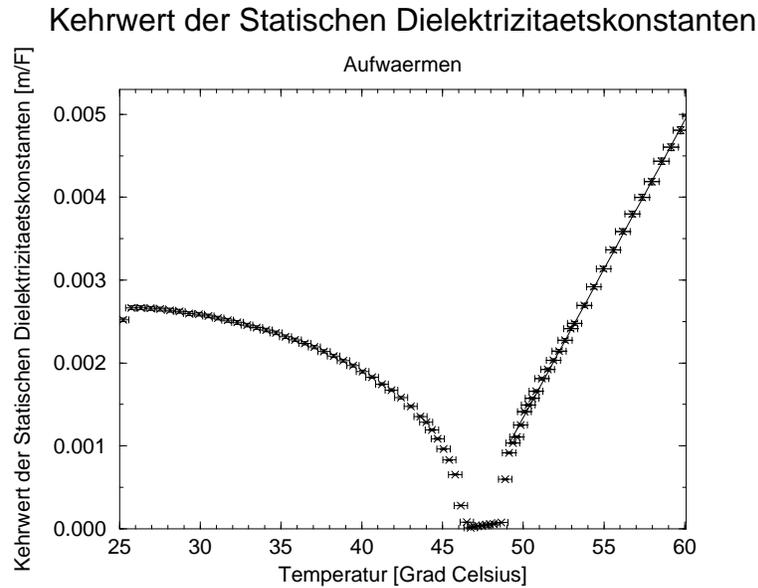


Abbildung 3.10: Kehrwert der statischen Dielektrizitätskonstanten beim Aufwärmen

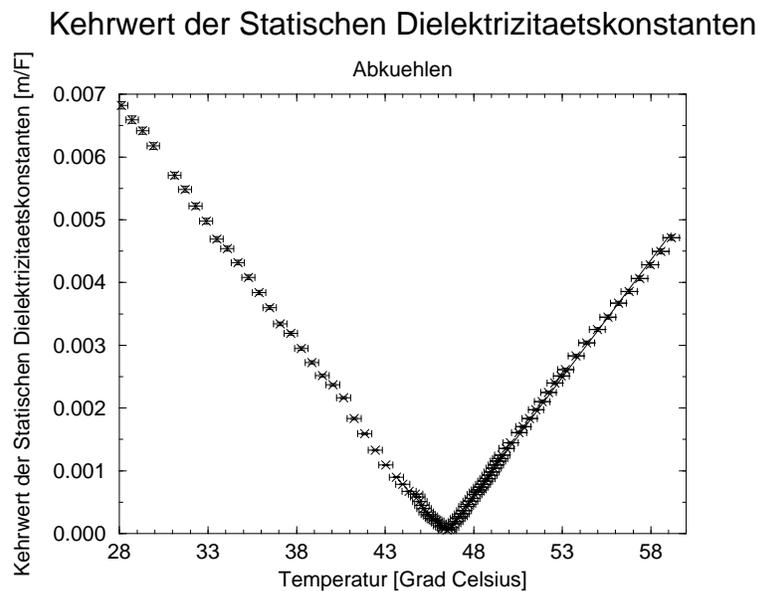


Abbildung 3.11: Kehrwert der statischen Dielektrizitätskonstanten beim Abkühlen

Für die Curie-Konstante gilt in der paraelektrischen Phase

$$C = \frac{1}{a}$$

mit dem a als Regressionskoeffizienten. Wir erhalten damit

$$C = (2790,7 \pm 17,9)^\circ\text{C}$$

für den Aufwärmprozeß und

$$C = (2668,9 \pm 12,4)^\circ\text{C}$$

beim Abkühlen. Wieder liegen wir neben unserem Literaturwert von 3200 K, was durch die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Kondensatorkapazität nicht allzu sehr verwundert.

A. Die Auswerte-Programme

Hier sind nun also die verwendeten Auswerteprogramme, mit denen man Zahlen-Tabellen zu den von uns geplotteten Graphiken erstellen kann.

Spontane Polarisation

Im ersten Teil der Auswertung hatten wir unsere Meßwerte in einer Datei gespeichert. Mit dem folgenden Programm kann man dann eine Tabelle der Form Temperatur, spontane Polarisation, Fehler der Temperatur und Fehler der spontanen Polarisation in den jeweiligen natürlichen Einheiten mittels den in der Auswertung dargelegten Umrechnungen aus den Meßdaten generieren.

```
#!/usr/bin/perl

# Einige Konstanten

$deltaa=0.1438;
$deltab=0.2834;
$a=23.8698;
$b=0.6679;
$deltatemp=0.005;
$deltapscm=0.14;
$flaeche=2.7*4*1E-5;
$deltaflaeche=8.34E-7;
$c1=1E-6;

while(<>)
{
    ($ttemp,$pscm1,$pscm2,$bereich)=split(" ",$_);

    # Berechne die Temperatur in Grad Celsius

    $temp=$a*$ttemp+$b;
    $deltatemp=sqrt(($ttemp*$ttemp*$deltaa*$deltaa)+($a*$a*$deltatemp*
    $deltatemp)+($deltab*$deltab));

    # Berechne nach und nach die Spontane Polarisierung ...

    $pscm=($pscm1-$pscm2)/2;
    $psv=$bereich*$pscm;
    $deltapsv=$bereich*$deltapscm;
    $ps=($c1*$psv)/$flaeche;
    $deltaps=sqrt(($c1*$c1*$psv*$psv*$deltaflaeche*$deltaflaeche)/($flaeche*
```

```

    $flaeche*$flaeche*$flaeche))+($c1*$c1*$deltapsv*$deltapsv/
    ($flaeche*$flaeche));

    print $temp," ",$ps," ",$deltatemp," ",$deltaps,"\n";
}

```

Mit dem folgenden Programm kann man nun eine Tabelle der Form Temperatur, Quadrat der spontanen Polarisation, Fehler der Temperatur und Fehler des Quadrats der spontanen Polarisation in den jeweiligen natürlichen Einheiten aus den Meßdaten generieren.

```

#!/usr/bin/perl

# Einige Konstanten

$deltaa=0.1438;
$deltab=0.2834;
$a=23.8698;
$b=0.6679;
$deltatemp=0.005;
$deltapscm=0.14;
$flaeche=2.7*4*1E-5;
$deltaflaeche=8.34E-7;
$c1=1E-6;

while(<>)
{
    ($ttemp,$pscm1,$pscm2,$bereich)=split(" ",$_);

    # Berechne die Temperatur in Grad Celsius

    $temp=$a*$ttemp+$b;
    $deltatemp=sqrt(($ttemp*$ttemp*$deltaa*$deltaa)+($a*$a*$deltatemp*
    $deltatemp)+($deltab*$deltab));

    # Berechne nach und nach die Spontane Polarisierung ...

    $pscm=($pscm1-$pscm2)/2;
    $psv=$bereich*$pscm;
    $deltapsv=$bereich*$deltapscm;
    $ps=($c1*$psv)/$flaeche;
    $deltaps=sqrt(($c1*$c1*$psv*$psv*$deltaflaeche*$deltaflaeche/($flaeche*
    $flaeche*$flaeche*$flaeche))+($c1*$c1*$deltapsv*$deltapsv/
    ($flaeche*$flaeche)));

    $ps2=$ps*$ps;
    $deltaps2=2*$ps*$deltaps;

    print $temp," ",$ps2," ",$deltatemp," ",$deltaps2,"\n";
}

```

Damit hat sich der erste Teil der Auswertung erledigt, und wir können uns nun den Auswerteprogrammen zum zweiten Teil zuwenden.

Statische Dielektrizitätskonstante

Wieder haben wir unsere Meßdaten in einer Datei vorliegen. Mit dem folgenden Programm kann man nun eine Tabelle der Form Temperatur, statische Dielektrizitätskonstante, Fehler der Temperatur und Fehler der statischen Dielektrizitätskonstanten in den natürlichen Einheiten mittels den in der Auswertung dargelegten Umrechnungen aus den Meßdaten generieren.

```
#!/usr/bin/perl

# Einige Konstanten

$deltaa=0.1438;
$deltab=0.2834;
$a=23.8698;
$b=0.6679;
$deltatemp=0.005;
$flaeche=2.7*4*1E-5;
$deltaflaeche=8.34E-7;
$epsnull=8.854187817E-12;
$d=0.98E-3;
$deltad=0.004E-3;

while(<>)
{
    ($ttemp,$c2)=split(" ",$_);

    # Berechne die Temperatur in Grad Celsius

    $temp=$a*$ttemp+$b;
    $deltatemp=sqrt(($ttemp*$ttemp*$deltaa*$deltaa)+($a*$a*$deltatemp*
    $deltatemp)+($deltab*$deltab));

    # Berechne nun die statische Dielektrizitätskonstante

    $c2=$c2*1E-12;
    $eps=$d*$c2/($epsnull*$flaeche);
    $deltaeps=sqrt(($c2*$c2*$deltad*$deltad/($flaeche*$flaeche))+
    ($d*$d*$c2*$c2*$deltaflaeche*$deltaflaeche/($flaeche*$flaeche*$flaeche*
    $flaeche)))/$epsnull;

    print $temp," ",$eps," ",$deltatemp," ",$deltaeps,"\n";
}

```

Mit dem folgenden Programm kann man nun eine Tabelle der Form Temperatur, Kehrwert der statischen Dielektrizitätskonstante, Fehler der Temperatur und Fehler des Kehrwerts der statischen Dielektrizitätskonstanten in den jeweiligen natürlichen Einheiten aus den Meßdaten generieren.

```
#!/usr/bin/perl

# Einige Konstanten

$deltaa=0.1438;
$deltab=0.2834;
$a=23.8698;
$b=0.6679;
```

```

$deltatemp=0.005;
$flaeche=2.7*4*1E-5;
$deltaflaeche=8.34E-7;
$epsnull=8.854187817E-12;
$d=0.98E-3;
$deltad=0.004E-3;

while(<>)
{
  ($ttemp,$c2)=split(" ",$_);

  # Berechne die Temperatur in Grad Celsius

  $temp=$a*$ttemp+$b;
  $deltatemp=sqrt(($ttemp*$ttemp*$deltaa*$deltaa)+($a*$a*$deltatemp*
  $deltatemp)+($deltab*$deltab));

  # Berechne nun die statische Dielektrizitaetskonstante
  $c2=$c2*1E-12;
  $eps=$d*$c2/($epsnull*$flaeche);
  $deltaeps=sqrt(($c2*$c2*$deltad*$deltad/($flaeche*$flaeche))+
  ($d*$d*$c2*$c2*$deltaflaeche*$deltaflaeche/($flaeche*$flaeche*$flaeche*
  $flaeche)))/$epsnull;

  $einsdurcheps=1/$eps;
  $deltaeinsdurcheps=$deltaeps/($eps*$eps);

  print $temp," ",$einsdurcheps," ",$deltatemp," ",$deltaeinsdurcheps,"\n";
}

```

Dies waren nun alle Auswerteprogramme, mit denen wir uns das Auflisten der umgerechneten Daten in Tabellen sparen, da diese Daten ja auch in den Graphiken dargestellt sind.

Literaturverzeichnis

Im folgenden wollen wir auf die Versuchsprotokolle der anderen Experimente im Fortgeschrittenenpraktikum, die von uns durchgeführt wurden und das vorliegende Protokoll hinsichtlich der theoretischen Grundlagen ergänzen, verweisen¹. Außerdem stellen wir eine Liste der Literatur auf, die wir am stärksten (nicht als einzige) zur Vorbereitung und Auswertung nutzten.

- [Fest-11] O. Flimm, U. Münch: *Lichtbeugung am Ultraschall*, Versuch 11 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [Fest-21] O. Flimm, U. Münch: *Mikrowellen*, Versuch 21 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [Fest-25] O. Flimm, U. Münch: *Versetzungen in LiF*, Versuch 25 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [Fest-27] O. Flimm, U. Münch: *Überstruktur in Cu₃Au*, Versuch 27 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [Enz] P. Rennert, et. al: *Kleine Enzyklopädie Physik*. 2. Auflage. Leipzig: VEB Bibliographisches Institut, 1988
- [BS] Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Band II: *Elektrizität und Magnetismus*. 7. Auflage. Berlin, New York: Walter de Gruyter-Verlag, 1987
- [Jac] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 1962, 1975
- [JS] F. Jona, G. Shirane: *Ferroelectric Crystals*. Kopie zur Anleitung des *Versuchs 16: Elektrische Messungen an einem Ferroelektrikum* im Fortgeschrittenen-Praktikum des II. Physikalischen Instituts. Köln.
- [LB-II.1] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik · Chemie · Astronomie · Geophysik und Technik*. II. Band: *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, 1. Teil: **Mechanisch-thermische Zustandsgrößen**. 6. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1971
- [Kneu] F. K. Kneubühl: *Repititorium der Physik*. 4. Auflage. Teubner-Verlag, 1990

¹Wir möchten darauf hinweisen, daß wir hier auch Quellen angeben, die nicht allgemein verfügbar sind, bzw. gar nicht veröffentlicht wurden. Dies geschieht *ausschließlich*, damit *wir*, die Praktikanten, später noch wissen, wo sich in unseren Materialien noch ergänzende Hinweise befinden. Wir bitten den Betreuer des Versuches über solche Literaturzitate hinwegzusehen; wir sind natürlich bereit, auch solche Stellen z.B. als Kopie zur Verfügung zu stellen, wenn dies gewünscht wird.

Index

- Anisotropieenergie, 4
- Blochwände, 4
- Clausius-Mussotti-Gleichung, 9
- Curie-Konstante, 12
- Curie-Temperatur, 9
- Curie-Weiss-Gesetz, 12, 15
- Dielektrizitätskonstante, 1
- Domänen, 4
- Elektrizität
 - Ferro-, 3
 - Para-, 6
 - Piezo-, 2
 - Pyro-, 3
- Energie, freie, 10
- Enthalpie, freie, 10
- Feld, lokales, 6
- Ferroelektrizität, 3
 - Modell, 3
- freie Energie, 10
- freie Enthalpie, 10
- Hohlkugel, 7
- Hysterese, 4
- Kapazitätsmeßbrücke, 20
- Klassifikation von Ferroelektrika, 15
- Koerzitivfeldstärke, 6
- lokales Feld, 6
- Lorentz-Feld, 9
- Meßdaten, 22–25
- Modell eines Ferroelektrikums, 3
- Ordnung von Übergängen, 10
- Ordnungs-Unordnungsgruppe, 15
- Ordnungsparameter, 10
- Paraelektrizität, 6
- Peltier-Effekt, 21
- Permeabilität, 1
- Phasenübergänge, 10
 - Ordnung von, 10
- Piezoeffekt, reziproker, 3
- Piezoelektrizität, 2
- Polarisation, 1
 - spontane, 5, 10, 12, 14, 27
- Polarisationskatastrophe, 12
- Pyroelektrizität, 3
- Quarz, 2
- Remanenz-Polarisation, 5
- Sawyer und Tower, Schaltung von, 19
- Schaltung nach Sawyer und Tower, 19
- spontane Polarisation, 5, 10, 12, 14, 27
- Suszeptibilität, 1
- Thermoelemente, 21
- Thermokraft, 21
- Thermospannung, 21
- Triglycindihydrogensulfat, 18
- Verschiebungsgruppe, 18
- Wasserstoffbrückenbindung, 18