

Messungen der dielektrischen Eigenschaften der Borazite

Autor(en): **Tar, D.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **37 (1964)**

Heft II

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113478>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Messungen der dielektrischen Eigenschaften der Borazite

von D. Tar

Battelle Memorial Institute, Genf

(3.IX.63)

Zusammenfassung. Elektrische Domänenbewegungen in Funktion des angelegten Feldes werden am $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Borazit-Kristall zum ersten Mal nachgewiesen.

Die komplexen Dielektrizitätskonstanten einiger Borazite im Temperaturbereich von -100°C bis $+370^\circ\text{C}$ und im Frequenzbereich von 50 kHz bis 50 MHz werden gemessen.

Die dafür entwickelte spezielle Apparatur wird beschrieben. Die Piezoelektrizität dieser Kristalle wird nachgewiesen.

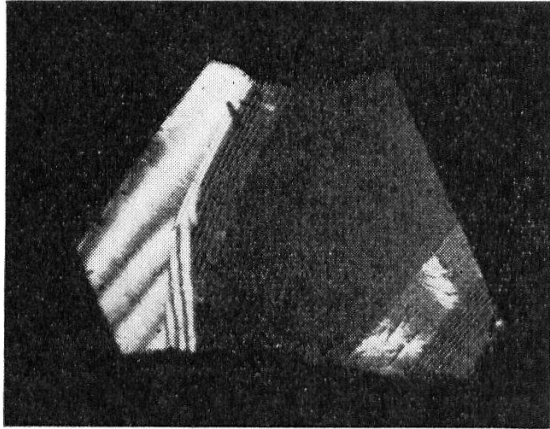
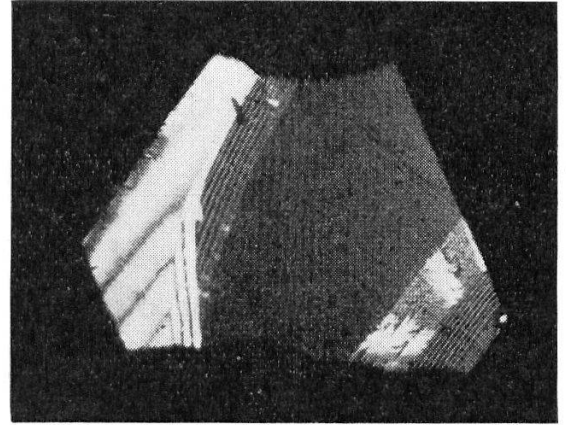
Einleitung

Die Borazite haben die folgende Zusammensetzung: $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ wobei M ein divalentes Ion und X ein Halogen ist.

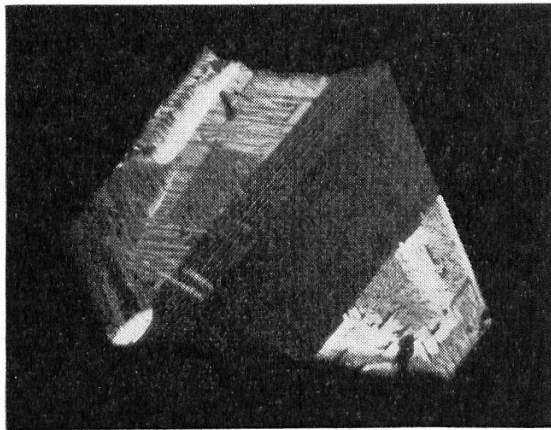
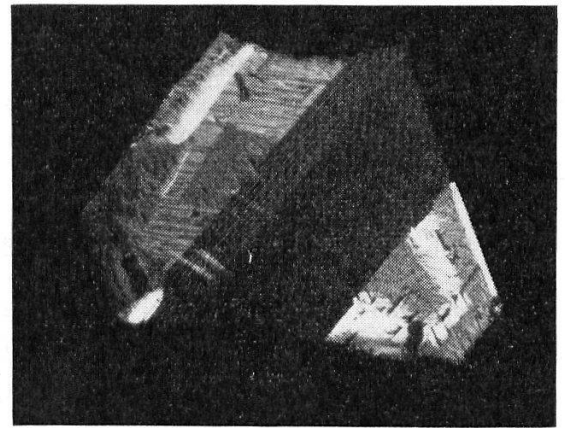
Diese Kristalle ändern ihre Struktur bei einer bestimmten Temperatur, unterhalb dieser gehören sie in die Raumgruppe C_{2v}^5 mit elektrischer Domänenstruktur und oberhalb in die Gruppe T_d^5 wo sie keine doppelbrechende Eigenschaften mehr zeigen. Die Kristalle wurden in unserem Laboratorium hergestellt¹⁾.

I. Domänenbewegung im elektrischen Feld

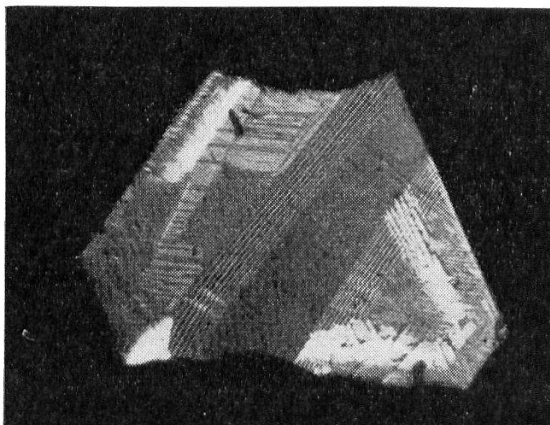
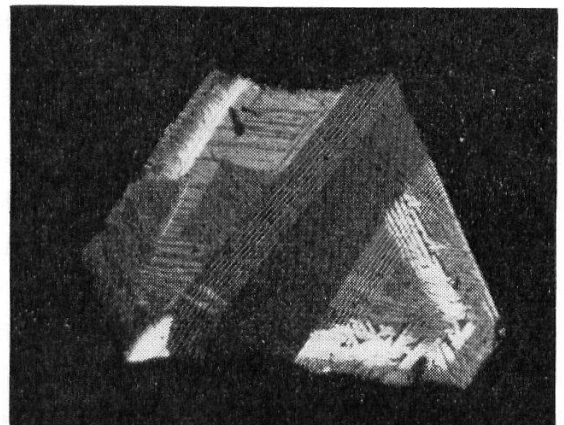
Die $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Kristalle wurden parallel zu der (111), (100), (110) Oberfläche geschliffen, mit der Flächengröße von 2 bis 20 mm² und Dicken von 0,1 bis 0,3 mm. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sich die elektrischen Bezirke als schöne, farbige, helle und dunkle Flächen. Figur 1 zeigt eine (111) Platte des $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Einkristalles aufgenommen in einem Mikroskopheiztisch im Strahlengang eines Polarisationsmikroskopes. Die Elektroden wurden aus feinen Leitsilber-Kontakten hergestellt. Beim Aufheizen ohne Feld sieht man zunächst keine Änderung der Domänenstruktur. Die Photographien: Figur 1; a-f, sind bei $254 \pm 1^\circ\text{C}$ aufgenommen worden, wobei man mit dem elektrischen Feld schon eine deutliche Domänenbewegung beobachten kann. Auf jedem Bild sieht man 3 Domänen. Zwischen den 2 gekreuzten Nicols ist die Lage des Kristalles so gewählt worden, dass der mittlere Bezirk möglichst schwarz erscheint. Die 3 Domänen sind durch die zwei (110) Ebenen separiert, welche mit der (111) Oberfläche des Kristalles einen Winkel von $54^\circ 44'$ bilden. Die (110) Ebenen erscheinen auf den Photos wie Interferenzstreifen. Der aus der Breite

+ a) $E = 3,6$ [kV/cm]b) $E = 0$

+

- c) $E = -3,5$ [kV/cm]d) $E = 0$

+

- e) $E = -5,3$ [kV/cm]f) $E = 0$

Figur 1 (a-f)

Bewegung der elektrischen Domänen des $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Kristalls im angelegten elektrischen Feld.
[Fläche (111), Temperatur = 254°C].

der Interferenzstreifen und der Dicke des Kristalles berechnete Winkel zwischen der Oberfläche der Kristallplatte und der (110) Ebene, stimmt gut mit dem theoretischen Wert überein.

Die Photographien sind in zeitlicher Reihenfolge angeordnet. Die Polarität der angelegten Spannung ist eingezeichnet. Auf dem ersten Photo (Figur 1a) ist der Kristall in einem Feld von 3,6 KV/cm ausgesetzt. Das folgende Bild (Figur 1b) zeigt die Remanenz nach Wegnehmen des Feldes. Die Domänen gehen nicht in den Anfangszustand zurück. Auf Figur 1c wurde die Polarität des Feldes geändert. Die mittlere Domäne wird verkleinert zugunsten der zwei äusseren. Figur 1d zeigt wieder die Remanenz. Auf dem Bild 1e ist das Feld grösser, der mittlere Bezirk wird noch kleiner. Mit Erhöhung der Temperatur bei 337°C wandelt sich der Kristall vom orthorhombischen, optisch anisotropen Zustand in den kubischen, optisch isotropen Zustand um.

II. Messungen der komplexen Dielektrizitätskonstante der Borazite

1. Messmethode

Es empfiehlt sich ein Gerät zu benutzen, mit dem man in einem weiten Frequenzbereich messen kann, um die Frequenzabhängigkeit der DK messen und die eventuellen Verluste mit der Erhöhung der Frequenz herabsetzen zu können. Es gilt:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\kappa}{\omega \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2).$$

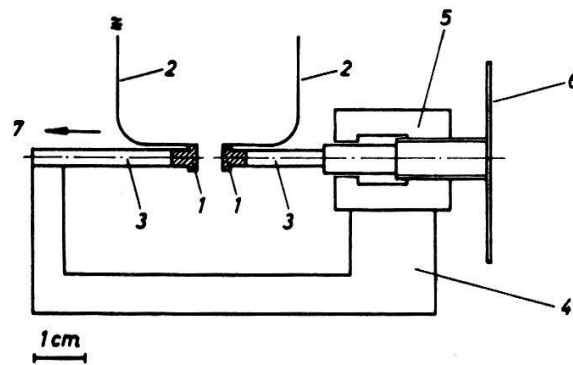
Wobei:

- $\operatorname{tg} \delta$ = Verlustfaktor
- κ = elektrische Leitfähigkeit
- ω = Kreisfrequenz
- ε_r = relat. DK
- ε_0 = Influenzkonstante

Aus dem Grunde wurde das Q-Meter benützt (Resonanzüberhöhungsmethode) mit dem es möglich war bis 50 MHz zu messen.

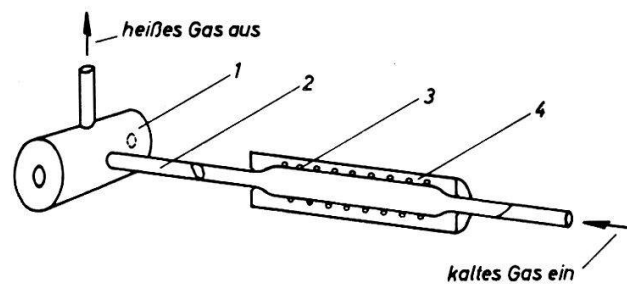
2. Apparatur

Um die Störinduktivitäten und Kapazitäten zu eliminieren wurde ein Mikrometer-Elektroden-System gebaut (siehe Figur 2), das erlaubte in 3 cm Abstand vom Q-Meter zu messen. Die Elektroden und die Zuleitungen wurden aus Gold hergestellt, der Haltebügel aus Quarz. Die Resonanz konnte man auf $\pm 0,03$ pF genau einstellen. Man führte jeweils 2 Messungen durch, eine Messung mit Kristall und die zweite ohne Kristall. Der Elektrodenabstand ist auf $\pm 0,003$ mm reproduzierbar einstellbar. Die gemessenen Kapazitäten lagen zwischen 0,1 und 5 pF. Die Kristalle waren mit dünnen Leitsilber-Schichten kontaktiert, was ein wichtiges und schwieriges Problem war.



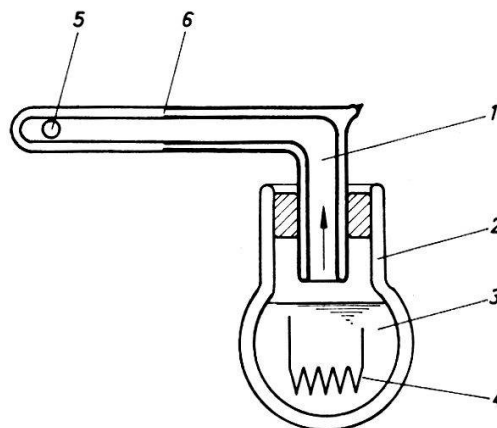
Figur 2

Mikrometerelektroden: 1 Elektroden, 2 Zuleitungen zum Q -Meter, 3 Quarzröhren, 4 Quarzbügel, 5 Mikrometer, 6 Skala.



Figur 3

Ofen: 1 Heizraum aus Quarz (in der Mitte die Probe), 2 Quarzrohr, 3 Heizspirale, 4 Thermische Abschirmung.



Figur 4

Kryostat: 1 Kryostatrohr (Schnitt), 2 Dewar, 3 Flüssiger N_2 , 4 Heizung, 5 Löcher für Quarzröhren, 6 Ende der Versilberung.

2a. Beschreibung des Ofens

Die Heizung geschah in einem heissen N_2 -Gasstrom (Figur 3). Der Kristall befindet sich zwischen den Elektroden im Heizraum aus Quarz (Figur 3.1). Durch besonderen Vorsichtsmassnahmen konnte man eine Stabilität von besser als $\pm 1^\circ C$ bei $400^\circ C$ erreichen.

2b. Die Kühlung

Die Kühlung geschah im kalten N_2 -Gasstrom (Figur 4). Der flüssige Stickstoff wird mit der Heizung 4 (~ 700 Watt) verdampft und in einem doppelwandigem evakuiertem Kryostatrohr zu der Meßstelle geführt. Das Gas kommt bei den Löchern 5 heraus. Ein 5-Liter-Dewar reicht für wenigstens 4 Stunden Messzeit aus. Wie aus den Messpunkten (Figur 5) ersichtlich ist, konnte man eine gute Temperaturstabilität erreichen. Die tiefste erreichte Temperatur an der Meßstelle war $-180^\circ C$. Beim Auswechseln des Kristalles wurde der Ofen oder der Kryostat einfach in die Richtung 7 (Figur 2) geschoben. Die Temperaturmessung geschah mit einem Cu-Ko-Thermoelement das in ein Loch der Elektrode eingesteckt worden war. Mit diesen Einrichtungen konnte man ohne irgendwelche Störungen auch bei 50 MHz messen.

3. Die Messungen

Es wurden die folgenden Kristalle gemessen: $Ni_3B_7O_{13}Cl$, $Co_3B_7O_{13}J$, $Co_3B_7O_{13}Br$. Bei den beiden letzten war $tg\delta < 10^{-3}$, unmessbar klein. Die Messungen sind auf Figur 5–8 sichtbar.

III. Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen wurden für $Ni_3B_7O_{13}Cl$ im gleichen Apparat durchgeführt. Diese Messungen wurden mit einem Mega-Megohmmeter ausgeführt. Der spezifische Widerstand des $Ni_3B_7O_{13}Cl$ -Kristalles sinkt in dem Temperaturbereich von $100^\circ C$ bis $370^\circ C$ von ungefähr 10^{13} auf 10^7 [Ω cm].

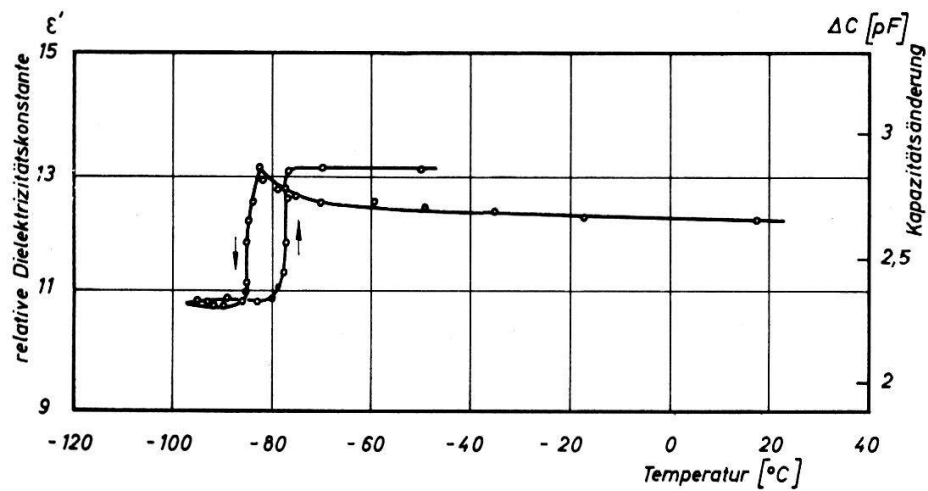
IV. Piezoelektrizität

Mit einem Giebe-Scheibe-Gerät³⁾ konnte die Piezoelektrizität bei den vorliegenden Boraziten nachgewiesen werden. Vergleichssubstanzen waren: KH_2PO_4 (Kopplungsfaktor = 11%) und Cu_2Cl_2 ($k = 12\%$). Unsere Kristalle wiesen ein stärkeres Geräusch auf als die Vergleichssubstanzen. Mit diesem Gerät kann man aber prinzipiell keine quantitative Aussage machen.

V. Messresultate

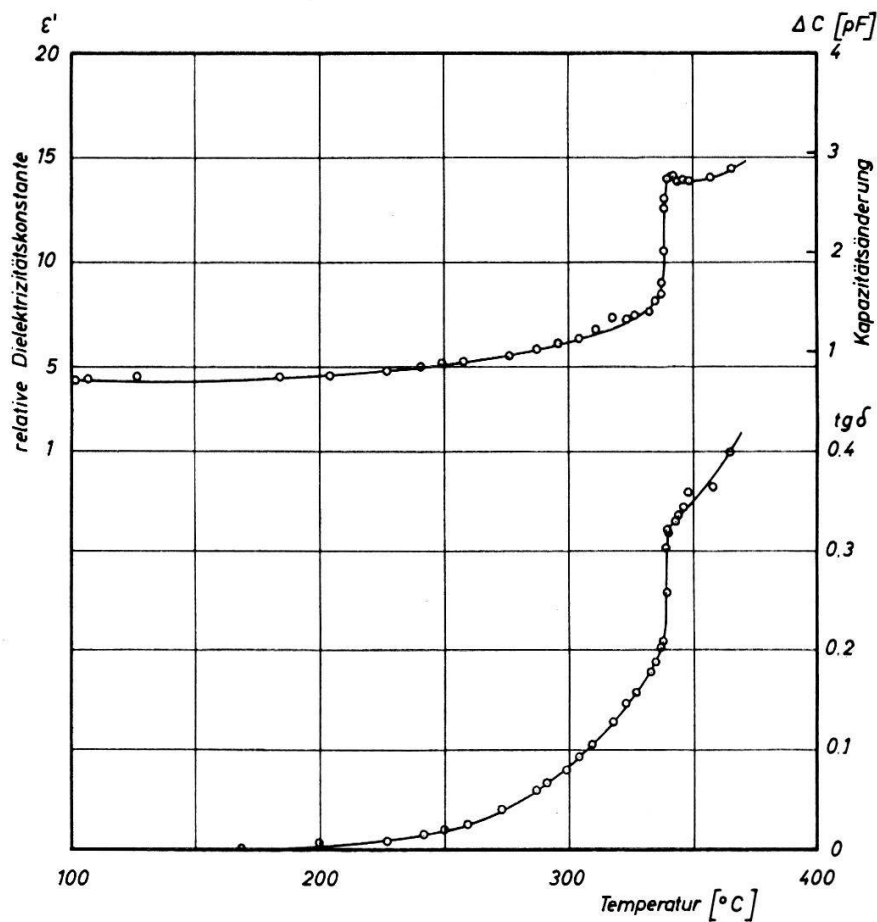
Die Domänen bewegen sich langsam im elektrischen Feld, 0,3 mm in 1–2 s. Die Dielektrizitätskonstanten der $Ni_3B_7O_{13}Cl$ und $Co_3B_7O_{13}Br$ -Kristalle zeigen bei ihren Umwandlungstemperaturen, die dielektrische Anomalie, einen Sprung mit Spitze Figur 6–8. Es wurde eine Temperaturhysterese der Dielektrizitätskonstante des $Co_3B_7O_{13}J$ -Kristalls gefunden. Man konnte mit den ferroelektrischen Hysterese-Ver-

suchen nach dem Sawyer-Tower-Kreis⁴⁾ mit der in der Arbeit⁵⁾ beschriebenen Leitfähigkeitskompensation keine deutliche Hysterese bei 50 Hz feststellen. Einige Ver-



Figur 5

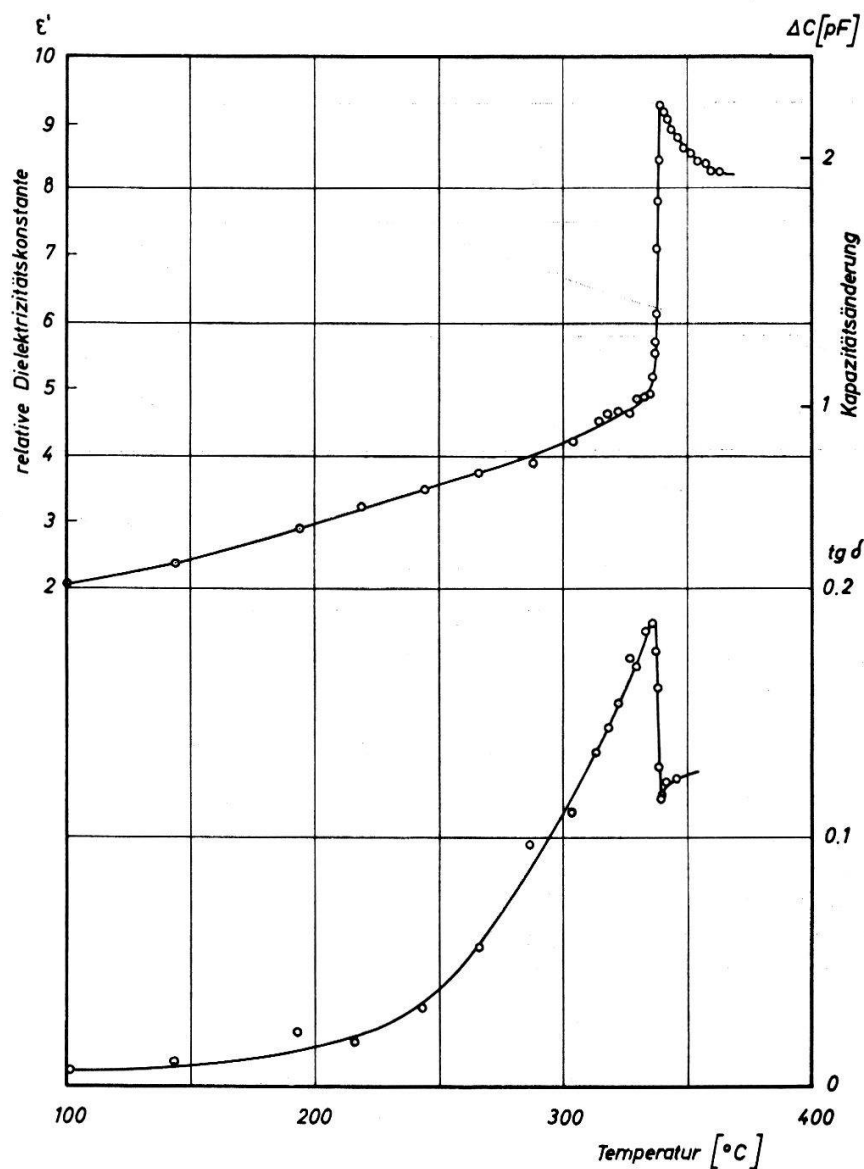
Dielektrizitätskonstante des $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{J}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 100 kHz [Fläche (100)].



Figur 6

Dielektrizitätskonstante und $\text{tg}\delta$ des $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 18 MHz [Fläche (100)].

suche haben gezeigt, dass die Umwandlungstemperatur des $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Kristalls im elektrischen Feld herabgesetzt wird (unabhängig von der Polarität), wenn die Feldrichtung in der (111) Oberfläche liegt.

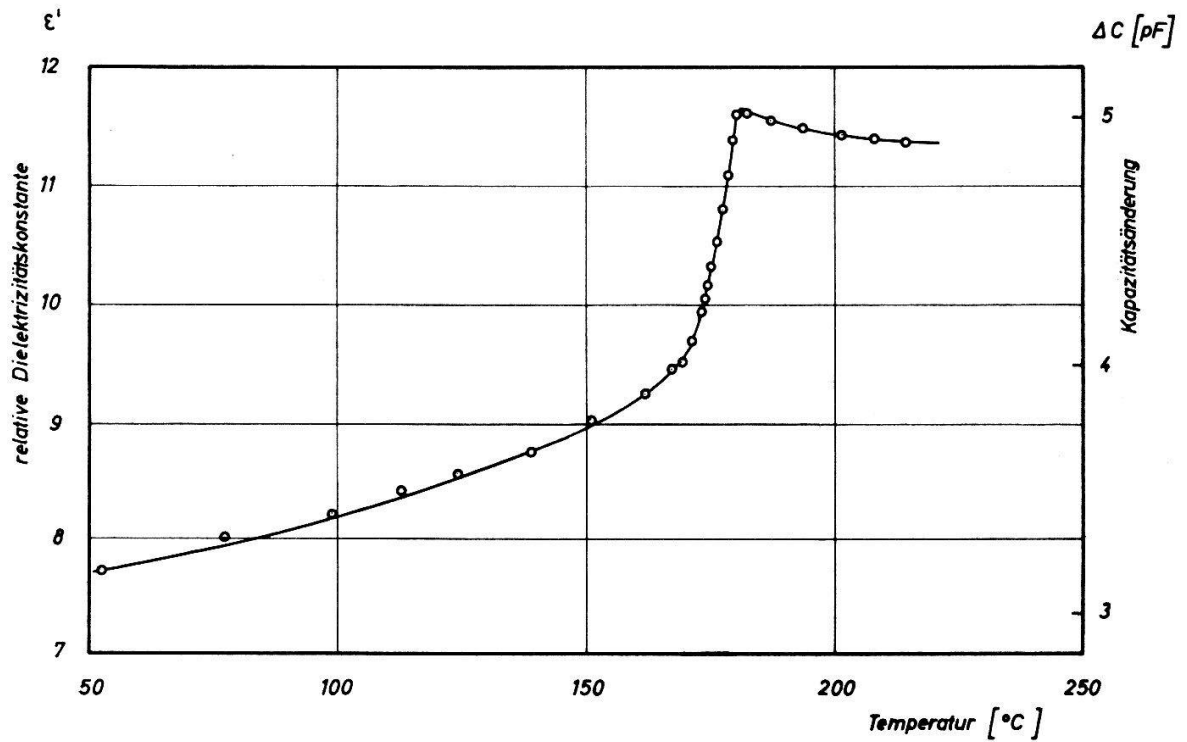


Figur 7

Dielektrizitätskonstante und $\text{tg} \delta$ des $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 48 MHz [Fläche (100)].

Schlussbemerkung

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes im Auftrage von Centre National d'Etudes des Télécommunications (France) durchgeführt. Der Verfasser dankt Herrn Dr. H. SCHMID für die Überlassung der Kristalle, Herrn Prof. Dr. H. GRÄNICHER (ETH-Zürich) für die freundliche Zuverfügungstellung des Giebescheibe-Gerätes, Herrn Dr. E. ASCHER für seine Hilfe und wertvolle Diskussionen, und Herrn Dr. K. A. MÜLLER für das Durchlesen des Manuskriptes.



Figur 8

Dielektrizitätskonstante des $\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ -Einkristalls in Funktion der Temperatur bei 100 kHz [Fläche (111)].

Literatur

- 1) H. SCHMID (demnächst).
- 2) KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Band 2, 287 (1962).
- 3) GIEBE und A. SCHEIBE, Z. Phys. 33, 760 (1925).
- 4) SAWYER, TOWER, Phys. Rev. 35, 269 (1930).
- 5) H. ROETSCHI, J. sci. instr. 39, 152 (1962).
- 6) Y. LE CORRE, Le Journal de Physique et le Radium 18, 629 (1957).
- 7) F. JONE, J. Phys. Chem. 63, 1750 (1959).