Über das permanent polarisierte Dielektrikum

VON FRITZ BINDER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 6a, 714—718 [1951]; eingegangen am 10. August 1951)

Herrn Professor Erich Regener zum 70. Geburtstag

Es wird der Begriff des Elektreten erläutert und die bei einem permanent polarisierten Dielektrikum auftretenden Erscheinungen summarisch besprochen. Es werden Messungen an Polyvinylchlorid mitgeteilt. Durch Bestäuben sichtbar gemachte Ladungsverteilungen demonstrieren den Übergang von Ladungen zwischen Dielektrikum und Elektroden, die das Auftreten elektrischer Durchschläge zwischen Elektrode und Dielektrikumoberfläche direkt beweisen.

Die Verwendung empfindlicher hochisolierender Elektrometer in Ultrastrahlungs-Meßsonden veranlaßten E. Regener, das Verhalten von Isolatoren eingehender untersuchen zu lassen. Arbeiten von Leiste^{1,2} und Gmann³ klärten die Isolations-eigenschaften von Bernstein und Quarz, und zeigten insbesondere den Einfluß der Raumladung und der dielektrischen Nachwirkung. Untersuchungen des Verfassers an polaren Isolatoren zeigten in dieser Richtung nichts grundsätzlich Neues; sie führten jedoch in konsequenter Folge zum Problem des permanent polarisierten Dielektrikums. Die vorliegende Schrift gibt einen Ausschnitt aus diesen Untersuchungen wieder.

Heaviside⁴ hat für ein permanent polarisiertes Dielektrikum in Analogie zum Magneten den Namen Elektret geprägt. Die Analogie ist allerdings nur dann vollständig, wenn es sich um ein Dielektrikum handelt, das aus orientierten oder teilweise orientierten Dipolen aufgebaut ist; es darf nur Oberflächenladung auftreten. Wenn das Dielektrikum durchgebrochen wird, so müssen zwei vollständige Elektrete entstehen, deren positive und negative Ladungen gleich groß sind. Der Elektret als Ganzes ist elektrisch neutral. Der so beschriebene Körper hat aber nur theoretisches Interesse. Vom praktischen Standpunkt aus ist ein Dielektrikum, das durch Aufsprühen gleich große positive und negative Oberflächenladungen erhalten hat, dem Elektreten gleichwertig; nur entstehen beim Durchbrechen zwei einfach geladene Teile.

Der Elektret kann nun seine Polarisierung dadurch verlieren, daß er geladene Teilchen anzieht und seine

Oberflächenladung neutralisiert. Das Durchbrechen liefert in diesem Falle zwei einfach geladene Teile; nur durch Abbrechen der beiden Enden können die neutralisierenden Ladungen beseitigt werden. Der neutralisierte Elektret ist von außen gesehen in keiner Weise gegenüber dem normalen Dielektrikum ausgezeichnet; nur wenn er erwärmt wird, geht der Orientierungsgrad der Dipole zurück; es zeigt sich ein pyroelektrischer Effekt, der im allgemeinen jedoch irreversibel ist. Die Analogie zwischen Magnet und Elektret wird eben durch das Vorhandensein elektrischer Ladung gestört.

Eguchi⁵ ließ geschmolzene Gemische aus Car-nauba-Wachs und Harz im elektrischen Feld erstarren. Die entstandenen Körper zeigten eine Polarisierung, die sich nach einigen Tagen umkehrte und nach Erreichung eines bestimmten Wertes über Jahre nahezu unverändert blieb. Für solche permanent polarisierten Dielektrika schlug die ordentliche Versammlung der Physico-Mathematical Society of Japan⁶ am 21. Februar 1920 den Namen „Elektret“ vor. Wie sich inzwischen gezeigt hat, stimmen die Eigenschaften der Eguchischen Dielektrika nicht mit den oben geforderten Eigenschaften des Elektreten überein. Dies ist die Ursache vieler Mißverständnisse und Irrtümer gewesen.

Insbesondere bestand lange Zeit Unklarheit über den Grund für die Umkehr der Polarisierung. Verwickelte Theorien wurden aufgestellt, obwohl Mikola⁷ schon 1925 den richtigen Weg zur Deutung gewiesen hatte. Die ursprüngliche Polarisierung ist so

¹ E. Leiste, Über die elektrische Leitfähigkeit von Preßbernstein in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit, mit besonderer Berücksichtigung der Polarisierung. Dissertation Stuttgart 1929.

² E. Leiste, Z. Physik 62, 646 [1930].

³ W. Gmann, Z. Physik 66, 437 [1930].

⁴ O. Heaviside, Electrical Papers, Bd. I, S. 488.

⁵ M. Eguchi, Philos. Mag. J. Sci. 49, 178 [1925].

⁶ M. Eguchi, Physic. math. Soc. Japan (3) 11, Nr. 7 [1920].

⁷ S. Mikola, Z. Physik 32, 476 [1925].

orientiert, daß die Ladung des Dielektrikums infolge von Dipolorientierung und Ausbildung von Raumladungen an der Kathode positiv und an der Anode negativ ist (Gegenladung oder Heterocharge). Unter bestimmten Bedingungen findet zwischen Dielektrikum-Oberfläche und Elektrode Ladungsübergang statt; die Ladung, die auf diese Weise auf das Dielektrikum transportiert wird, ist an der Kathode negativ und an der Anode positiv (Gleichladung oder Homocharge). Wenn die Gegenladung beim Entladen zeitlich schneller abnimmt als die Gleichladung, kann eine Vorzeichenumkehr (Polarisationsumkehr) erfolgen. Gross⁸ gebührt das Verdienst, auf diese Tatsachen hingewiesen und sie durch Experimente belegt zu haben.

1. Oberflächen- und Raumladungen

Die Oberflächenladung wird mit der Methode der Ladungstrennung gemessen (s. Gross⁸): Das Dielektrikum befindet sich dabei zwischen einer festen und einer abhebbaren Meß-Elektrode. An die beiden Elektroden kann Spannung gelegt werden. Liegt die Meßelektrode bei Kurzschluß, d. h. leitender Verbindung zwischen den Elektroden, auf dem Dielektrikum auf, so verlaufen bei reiner Oberflächenladung im Innern des Dielektrikums keine elektrischen Feldlinien, das gesamte Feld liegt zwischen Dielektrikum-Oberfläche und Elektrode; infolge des großen Widerstandes der Luft ist der Entladungsstrom, der hier fließt, sehr gering. Damit erklärt sich die beobachtete geringe Abnahme der Polarisation bei aufliegender Meßelektrode⁸.

In anderer Weise macht sich der Einfluß der Raumladung bemerkbar. Jedes Dielektrikum hat eine endliche Leitfähigkeit, die bei Ausbildung der Polarisation zu Raumladungen führt; dabei bleibt im allgemeinen das Feld im Dielektrikum bei Kurzschluß beträchtlich. Bei aufliegender Elektrode findet dann eine merkliche Abnahme der Ladungen, und zwar der Gegenladung, statt. Die Erklärung der erwähnten Polarisationsumkehr ergibt sich zwanglos durch das Auftreten solcher Raumladungen, die Jäger⁹, Thiessen und Mitarbeiter¹⁰, Böning¹¹ und andere nachgewiesen haben, ohne daß man gezwungen ist, für die Abnahme von Gleich- und Gegen-

ladung verschiedene Leitungsmechanismen anzunehmen.

Hebt man die Meßelektrode ab und beläßt das permanent polarisierte Dielektrikum in trockener, ionenarmer Atmosphäre unbedeckt, so zeigt sich eine Abnahme der Polarisation, wie nicht anders zu erwarten ist. Wird die Elektrode wieder auf das Dielektrikum gelegt, so beobachtet man eine spontane Zunahme der Polarisation im Laufe der Zeit^{5,8}. Im Gegensatz zu früheren, m. E. nicht ganz richtigen Deutungen, hat Gross eine richtige, aber mehr formale Deutung gegeben, auf die hier nur hingewiesen werden kann⁸.

Alle diese beobachteten Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben, ob man beim „Einfrieren“ der Polarisation vom geschmolzenen Zustand oder von einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes ausgeht. Die Erklärung von Gross als gewöhnliche dielektrische Anomalien liefert richtige Ergebnisse. Daran ändern auch die Untersuchungen von Eving¹² (Debye-Scherrer-Aufnahmen) und Nataka¹³ (Mikrophographien) nichts, die auf eine Änderung der Kristallstruktur beim Erstarren im elektrischen Feld hinweisen.

2. Beobachtung der Permanenz

Die Messungen wurden an Polyvinylchlorid durchgeführt*. Die Meßanordnung wird im einzelnen an anderer Stelle¹⁴ besprochen; sie gestattet, die auf der Meßelektrode influenzierte Ladung Q und den in der Zuleitung fließenden Strom i zu messen. Wenn kein Ladungsübergang zwischen Dielektrikum und Elektrode stattfindet, muß $i = dQ/dt$ sein; es genügt also die Messung einer dieser Größen. Abweichend vom sonstigen Gebrauch bei dielektrischen Untersuchungen wird in Abb. 1 und 2 nicht i , sondern Q angegeben. Die Fläche der von einem Schutzring umschlossenen Meßelektrode ist $F = 82 \text{ cm}^2$; die Dielektrika sind $d = 5 \text{ mm}$ dick; die angelegte Spannung ist $U = 900 \text{ V}$.

Abb. 1 zeigt $Q(t)$ bei angelegter Spannung bei verschiedenen Temperaturen; die Gegenladung wird als positiv bezeichnet. Abb. 2 zeigt $Q(t)$ nach Abschalten der Spannung (zur Zeit $t = 0$). Daraus folgt, daß die Polarisation bei Temperaturen über 80° C sehr rasch

⁸ B. Gross, J. Chem. Physics **17**, 866 [1949]; dort weitere Literatur.

⁹ P. Jäger, Ann. Physik **21**, 481 [1934].

¹⁰ P. A. Thiessen, A. Winkel u. K. Herrmann, Physik. Z. **37**, 511 [1936].

¹¹ P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. Braunschweig 1938.

¹² M. Eving, Physic. Rev. **36**, 378 [1930].

¹³ K. Nataka, Proc. physico-math. Soc. Japan **9**, 179 [1927].

* Für die freundliche Überlassung des Polyvinylchlorids danken wir der Badischen Anilin- & Soda-fabrik an dieser Stelle nochmals.

¹⁴ F. Binder, erscheint demnächst.

hohe Werte annimmt, während der Ladungserfall unterhalb 70°C sehr langsam erfolgt. Damit zeigt sich die Möglichkeit, das Dielektrikum oberhalb 80°C zu polarisieren und die Polarisation durch Abkühlen bei angelegtem Feld „einzufrieren“, wie es in Abb. 3 gezeigt ist: Die Temperatur T ist gestrichelt ein-

Proben beobachtet wurde. Ein Versuch zur Deutung wird an anderer Stelle unternommen.

Wird die Meßelektrode sehr weit im Vergleich zur Dielektrikumdicke entfernt, so erfolgt bei einer Temperatur von 20°C eine Abnahme der Ladung größenordnungsmäßig um 10% in etwa 50 Stdn.

Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Influenzladung Q auf der Meßelektrode bei angelegter Spannung. Dicke des Dielektrikums $d = 5\text{ mm}$; angelegte Spannung $U = 900\text{ V}$.

Abb. 2. Verlauf der Influenzladung Q nach Abschalten der Spannung.

gezeichnet. Zur Zeit $t = 4\text{ Stdn.}$ wird die Spannung abgeschaltet. Im Gegensatz zu den Carnaubawachs-Harz-Mischungen von Gross, Eguchi und anderen nimmt die Ladung in den ersten 15 Min. nur um etwa 2,5% ab, um dann über eine (nicht gezeichnete) Beobachtungsdauer von 20 Tagen keine meßbare Änderung mehr zu zeigen. Strom und Ladung lassen sich durch eine Summe von e -Funktionen e^{-t/τ_n} darstellen; diese Feststellung ist jedoch theoretisch und praktisch nur von geringem Wert. Das in Abb. 4 gezeigte „Auftauen“ der Polarisation zeigt etwa den von Gross⁸ gefundenen Verlauf; jedoch ist die Einsattelung der Stromkurve bemerkenswert, die nicht nur in diesem Falle, sondern bei allen untersuchten

3. Entstehung der Gleichladung durch Ladungsübergang zwischen Dielektrikum und Elektrode

Die Ladungen bzw. die durch die Oberfläche des Dielektrikums gehenden elektrischen Feldlinien lassen sich durch Aufstäuben eines Gemenges von violett gefärbten Lycopodiumsporen (Hull¹⁵) und Kolophonimpulver sichtbar machen; die nähere Beschreibung erfolgt an anderer Stelle¹⁶. Das gelbweiße Kolophonimpulver wird von positiven, die Lycopodiumsporen von negativen Ladungen angezogen. Auf den dunkelroten Polyvinylchloridscheiben entstehen in Farben und Formen zum Teil Bilder von überraschender Schönheit; sie sind aber auch physikalisch für die Art des Ladungsüberganges zwischen Dielektrikum und Elektroden aufschlußreich.

¹⁵ H. H. Hull, J. appl. Physics **20**, 1157 [1949].

¹⁶ F. Binder, erscheint demnächst.

Abb. 3.

Abb. 3. „Einfrieren“ der Polarisation. $d = 5$ mm; $U = 300$ V. Influenzladung Q und Strom i in Funktion der Zeit und zeitlicher Verlauf der Temperatur T (— — —).

Abb. 4.

Abb. 4. „Auftauern“ der Polarisation (Dielektrikum von Abb. 3).

Dieser Ladungsübergang kann einerseits durch direkte Berührung zwischen Dielektrikum und Elektrode, andererseits infolge eines elektrischen Durchbruches in der Luftschicht zwischen Dielektrikum und Elektrode erfolgen. Beide Erscheinungen wurden beobachtet. Geht die Ladung q über, so folgt für die Influenzladung auf der Meßelektrode zur Zeit t

$$Q(t) - Q(0) = \int_0^t i(t) dt + q.$$

Bei direkter Berührung durch Auflegen der Elektrode ist die übergehende Ladung gering, sie wurde bei 900 V angelegter Spannung und einer Dielektrikumdicke $d = 5$ mm, bei 40°C innerhalb einer Stde. zu rd. 10^{-10} Coul ermittelt; sie nimmt bei höherer Temperatur zu.

Thiessen und Mitarbeiter¹⁰ beobachteten, daß eine zwischen kurzgeschlossenen Elektroden erstarrte Wachsmischung starke Oberflächenladungen zeigte. Der Verfasser hat diese Erscheinung auch beobachtet, wenn eine auf 110°C erwärmte Polyvinylchloridscheibe unter Druck (etwa $0,5 \text{ kp/cm}^2$) zwischen kurzgeschlossenen Elektroden abgekühlt wurde. Die nach dem Abheben der Elektrode beobachtete Ladung ist bald positiv, bald negativ; ihre Größe wechselt stark. Die Verteilung einer solchen Ladung ist in Abb. 5* gezeigt (bestäubt mit oben genanntem Gemenge; schwarz negativ, grau neutral, weiß positiv). Derartige Berührungsladungen sind für das Zustandekommen der Gleichladung, wenn überhaupt, so nur von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend für die Gleichladung ist der Durchschlag der Luftschicht. Wie schon erwähnt, hat Gross^{8, 17} dies durch Versuche

belegt. Durch Bestreuen mit Kolophonium-Lykopodium-Gemenge war es möglich¹⁴, dies auch direkt zu zeigen (Abb. 6). Man sieht, daß der Durchschlag nicht über die ganze Fläche gleichmäßig erfolgt, sondern daß einzelne Stellen (grau bzw. schwarz) völlig entladen oder sogar umgeladen werden. Eine vergrößerte Durchschlagfigur, an einem anderen Dielektrikum beobachtet, zeigt Abb. 7.

4. Anwendungs-

möglichkeit permanenter Ladungen

Gemant¹⁸ berichtet über einige Anwendungsmöglichkeiten permanenter Ladungen; ein Referat findet sich bei Gutmann¹⁹.

Anwendbar dürfte nur das elektrische Feld der Ladungen sein. Diesem Feld kann jedoch keine Arbeit entnommen werden, ohne die Ladungen zu vermindern. Das Feld muß außerdem zugänglich sein, d. h. zwischen Dielektrikum-Oberfläche und der irgendwo gegenüberstehenden Elektrode muß ein gewisser Abstand bestehen. Dann ist aber auch das Feld im Dielektrikum nicht mehr klein; mit einer verhältnismäßig raschen Abnahme der Ladung durch Gegenpolarisation ist zu rechnen; die Entladung durch Luftionen infolge der Höhenstrahlung und radioaktiver Umgebungsstrahlung ist vernachlässigbar (2 Ionenpaare pro cm^3 und sec). Für die meisten Zwecke kann das Feld nur in der Größenordnung von Stunden als konstant angesehen werden. Geeignet wäre ein permanent polarisiertes Dielektrikum vielleicht zur Felderzeugung in einem Nullinstrument; man würde die Spannungsquelle für die Hilfsspan-

* Abb. 5—7, s. Tafel S. 724 a.

¹⁷ B. Gross, Brit. J. appl. Physics 1, 259 [1950].

¹⁸ A. Gemant, Rev. sci. Instruments 11, 65 [1940].

¹⁹ F. Gutmann, Rev. mod. Physics 20, 457 [1948]; dort weitere Literatur.

nung sparen; die Abnahme der Feldstärke würde nur die Empfindlichkeit beeinflussen.

Für alle Anwendungen ist eine aufgesprühte Ladung aus den unter 1. genannten Gründen am günstigsten. Außerdem kann durch Aufsprühen eine weit größere Ladungsdichte erreicht werden als durch Polarisation bei erhöhter Temperatur. Das Dielektrikum muß einen möglichst großen Widerstand haben. Es könnte u. U. günstig sein, dem Dielektrikum vor dem Aufsprühen eine möglichst starke Volumenpolarisation des entgegengesetzten Vorzeichens zu geben; eine Abnahme der Volumenpolarisation wirkt

dann der Abnahme der aufgesprühten Ladung entgegen.

Der Anwendungsbereich permanenter Ladungen als Spannungs- und Feldquellen ist im Augenblick gering. Bei Speichervorgängen scheinen dagegen permanente Ladungen zunehmend an Bedeutung zu gewinnen.

Unserem verehrten Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich dafür, daß er diese Arbeit angeregt und ihre Durchführung im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ermöglicht hat. Für stete Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge danke ich Herrn Prof. Dr. E. Schopper.

Vorgänge in übersättigten Mischkristallen

Von U. DEHLINGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung und dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 6a, 718—721 [1951]; eingegangen am 6. Juli 1951)

Erich Regener zum 70. Geburtstage gewidmet

Thermodynamisch wird abgeleitet, daß in übersättigten Mischkristallen der Diffusionskoeffizient negativ wird, was zur Bildung von Komplexen führt. Durch die begleitenden Spannungen wird die Größe der Komplexe begrenzt und mit steigender Temperatur kleiner. Eine statistische Betrachtung erlaubt, bei gegebener Komplexgröße die mittlere Bildungszeit abzuschätzen.

Auch in der Praxis der Metallforschung ergibt sich oft die Frage, wie man die Grundlagenforschung von der angewandten Forschung zu unterscheiden hat. Man könnte als Grundlagenforschung alle diejenigen Arbeiten bezeichnen, die sich mit dem Studium von „reinen Fällen“ befassen, d. h. Fällen, bei denen ein Vorgang möglichst unbeeinflusst von anderen Vorgängen sich abspielt. Solche reine Fälle müssen im allgemeinen zuerst durch theoretische Analyse aus dem Beobachtungsmaterial ausgesondert werden. Man wird damit aber nicht zufrieden sein können, wenn es gilt, die Theorie in noch unbekannte Gebiete weiterzutragen. Man wird versuchen müssen, diese reinen Fälle auch experimentell so sauber wie möglich zu verwirklichen und dann die Theorie zu vervollkommen.

Bei den Härtungsvorgängen in übersättigten Mischkristallen hat die zum Teil noch technische Beobachtung der früheren Jahre immer wieder gezeigt, daß

das zunächst als selbstverständlich angewandte theoretische Schema der Keimbildung, wie sie etwa in übersättigtem Dampf eintritt, aber auch dort noch nicht geklärt ist, keineswegs ohne weiteres anwendbar ist. Vor allem war deutlich zu bemerken, daß im allgemeinen zwei verschiedenartige Vorgänge ablaufen, von denen der eine mehr bei tieferer, der andere mehr bei höherer Temperatur erscheint, und die man beim Duralumin als Kalt- und Warmaushärtung bezeichnet¹. Nach den Röntgenuntersuchungen kommt der erste Vorgang offenbar durch irgendeine Umgruppierung der einzelnen Atome im Gitter zustande, während beim zweiten Vorgang sehr bald die Bildung einer ganz neuen Phase sichtbar wird².

Von dieser Sachlage ausgehend hat der Verfasser sich überlegt, was zunächst rein theoretisch über solche Vorgänge in übersättigten Mischkristallen zu sagen ist^{3,4}. Es hat sich gezeigt, daß durch konsequente Anwendung des zweiten Hauptsatzes mit

¹ Vgl. z. B. W. Stenzel u. J. Weerts, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12, 353 [1933].

² s. U. Dehlinger, Z. Metallkde. 29, 401 [1937].

³ U. Dehlinger, Z. Physik 102, 633 [1936].

⁴ U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1939, § 27.