

Paraelektrisches Verhalten verdünnter Dipolssysteme im Temperaturbereich von 0,025 bis 4,2 K

Autor(en): **Knop, K. / Känzig, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **46 (1973)**

Heft 6

PDF erstellt am: **23.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114516>

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.

Paraelektrisches Verhalten verdünnter Dipolsysteme im Temperaturbereich von 0,025 bis 4,2 K

von K. Knop¹⁾ und W. Känzig

Rechnung an Laboratorium für Festkörperphysik der ETH, Hönggerberg, 8049 Zürich, Schweiz

(1. X. 73)

Abstract. The paraelectric behaviour of Hydroxyl-dipoles on anion lattice sites in NaCl, KCl, KBr and RbCl has been studied by measuring the complex dielectric constant in the frequency range from 1.4 cps to 100 kcps and at temperatures down to 0.025 K. The dipolar axis has equilibrium orientations along the six [001]-directions of the crystal. Under application of two-dimensional stress in the (001)-plane the dipole prefers at low temperatures the two orientations (001) and (00 $\bar{1}$) and can then be described by a double-well system with a low tunnelling splitting. Only samples with low concentrations of dipoles (dipolar interaction energy $\ll k_B T$) are considered.

Measurements in a quasistatic electric field allow the determination of the electric dipole moment and the tunnelling splitting of the lowest energy levels. Crystal imperfections (vacancies, impurities, dislocations) generate random internal electric and elastic fields with interaction energies with the dipoles of the order of $0.5k_B K$ and $3k_B K$, respectively.

For $T < 4$ K the kinetics of the reorientation can be described by direct transitions (one-phonon processes) and by Orbach processes. Below 0.5 K some systems exhibit a relaxation rate with a strong concentration dependence and an anomalous temperature dependence. Such a behaviour is expected for 'dipole-dipole' processes.

1. Einleitung

Diese Arbeit handelt von permanenten molekularen elektrischen Dipolen, welche als Verunreinigung in ein Kristallgitter eingebaut werden. Solche Dipole besitzen im allgemeinen mehrere äquivalente Gleichgewichtsorientierungen. Falls sie sich durch ein elektrisches Feld ausrichten lassen, nennt man das System paraelektrisch.

In der vorliegenden Arbeit werden OH⁻-Dipole in grosser Verdünnung ($N_d p^2 \ll k_B T$) in verschiedenen Alkalihalogeniden bis zu sehr tiefen Temperaturen (0,025 K) untersucht. Als Untersuchungsmethode dient die Messung der Dielektrizitätskonstanten im Frequenzbereich von 1,4 Hz bis 100 kHz. In zahlreichen früheren Arbeiten (z.B. [1-3]) bei Temperaturen über 1 K wurde ein klassisches Verhalten der Dipole gefunden. Es zeigt sich nun, dass bei sehr tiefen Temperaturen (<0,3 K) die Unvollkommenheiten des Kristallgitters drastisch in Erscheinung treten. Das Verhalten der Dipole wird durch die starke Wechselwirkung mit inneren elektrischen und elastischen Feldern bestimmt. Der Hydroxyl Dipol stellt eine Sonde dar zur Bestimmung dieser inneren Felder und ihrer statistischen Verteilung.

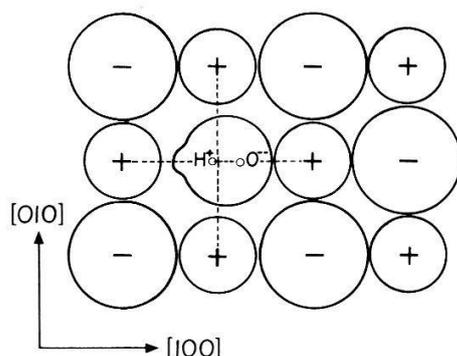
¹⁾ Jetzige Adresse: Laboratories RCA, Badenerstrasse 569, 8048 Zürich, Schweiz.

Die hier betrachteten Systeme weisen eine erstaunliche Vielfalt im paraelektrischen Verhalten auf. Die Gliederung der vorliegenden Arbeit erfolgt nach Gesichtspunkten, die den gewonnenen Modellvorstellungen entstammen. Einen kurzen Ueberblick über diese Modelle gibt Kapitel 2. Kapitel 3 beschreibt die experimentelle Anordnung. In Kapitel 4 und 5 werden diese Modelle anhand des beobachteten statischen bzw. dynamischen Verhaltens erweitert und diskutiert. (Für eine ausführlichere Version von Kap. 2 und 3 siehe [4].)

2. Einige theoretische Grundlagen

2.1. Das Hydroxyl-Ion als Verunreinigung in Alkalihalogeniden

Hydroxyl-Ionen werden in Alkalihalogeniden am Platz eines Halogenions eingebaut. Der Dipol besitzt wegen der kubischen Symmetrie seiner Umgebung mehrere äquivalente Gleichgewichtsorientierungen. Diese Arbeit beschränkt sich auf Wirtgitter, in denen die Gleichgewichtsorientierungen der Dipolachse parallel zu den sechs $[001]$ -Richtungen liegen (Figur 1). Zwischen den verschiedenen Gleichgewichtsorientierungen kann der Dipol tunneln. Die tiefsten Energieniveaus der Bewegung



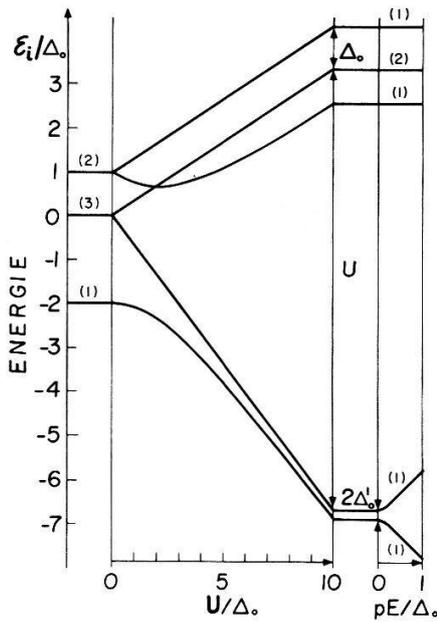
Figur 1

Hydroxylion mit $[001]$ -Gleichgewichtsorientierung in Alkalihalogenid (Ionenradien für $\text{KCl}:\text{OH}^-$). Die beachtliche Verzerrung des umgebenden Wirtgitters ist nicht gezeichnet.

des Dipols sind infolge des Tunneleffektes um den Betrag Δ_0 aufgespalten. Diese Arbeit beschränkt sich auf tiefe Temperaturen, wo das Tunneln unumgänglicher Bestandteil des Reorientierungsprozesses ist.

Die Stärke der Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld wird durch das elektrische Dipolmoment p gegeben. Bei dessen Interpretation muss die Mitpolarisation des Einbettungsmediums berücksichtigt werden (Abschnitt 2.2). Es können auch elastische Felder die Orientierung des Hydroxyl-Ions beeinflussen [3, 5, 6]. Man schreibt ihm deshalb auch einen elastischen Dipol zu. Beispielsweise bewirkt uniaxialer Druck in den hier betrachteten Systemen eine Erniedrigung der Energie für die Orientierung der Dipolachse senkrecht zur Druckachse. In einem allgemeinen elastischen Verzerrungsfeld wird die Wechselwirkungsenergie mit dem Dipol durch einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe beschrieben. Die experimentell leicht erreichbaren elektrischen und elastischen Energien sind von der gleichen Größenordnung und entsprechen einer Temperatur von einigen K. Es stellt sich auch heraus, dass die elastische Energie eines Dipols im Verzerrungsfeld eines andern etwa gleich gross ist wie die elektrische Dipol-Dipol Wechselwirkung.

Die folgende elastische Beeinflussung des Systems wurde in dieser Arbeit besonders gründlich studiert: Zweiachsiger Druck in einer (001)-Ebene, d.h. gleichzeitiger uniaxialer Druck längs [001] und [010], hat die Bevorzugung der beiden Dipolorientierungen [001] und [00 $\bar{1}$] zur Folge. (Der gleiche Effekt könnte auch durch uniaxialen Zug längs [001] erreicht werden, was aber experimentell schwierig zu realisieren wäre.) Die Energie der beiden bevorzugten Orientierungen liegt dann um einen Betrag U tiefer als diejenige der vier restlichen Orientierungen (Figur 2). Für Temperaturen $k_B T \ll U$ verhält sich das System wie ein *Zweimulden-System*. Da in diesem der Reorientierungswinkel 180° beträgt statt 90° , ist die massgebende Tunnelaufspaltung Δ'_0 klein gegen Δ_0 .



Figur 2 Berechnete Energieeigenwerte für einen Dipol mit sechs [001] Gleichgewichtsorientierungen. Δ_0 = Tunnelmatrixelement, p = Dipolmoment, U = Energieaufspaltung infolge von zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene, E = elektrisches Feld längs [001], in Klammern Entartung des Energieniveaus. Der Rechnung liegt das in Anhang 1 besprochene Modell zugrunde.

2.2. Zur Berechnung der dielektrischen Polarisierbarkeit

Das quantenmechanische Verhalten eines elektrischen Dipols mit mehreren äquivalenten Gleichgewichtsorientierungen wurde von zahlreichen Autoren anhand verschiedener Modelle berechnet (z.B. [7-9]). Für eine qualitative Beschreibung der dielektrischen Polarisierbarkeit genügt die Diskussion eines Dipols mit nur zwei Gleichgewichtsorientierungen. Einige spezielle Resultate für das Sechsmulden-System findet man im Anhang 1.

Das betrachtete *Zweimulden*system werde durch die beiden Energieeigenwerte $\Delta(E) = \pm \sqrt{\Delta_0^2 + (pE)^2}$ charakterisiert, wobei Δ_0 = Tunnelmatrixelement, p = Dipolmoment, E = elektrisches Feld (vergl. z.B. [7, 8]). Wird E variiert, dann passt sich das System der neuen Situation an durch Deformation der Wellenfunktionen einerseits und durch Aenderung der Besetzungszahlen der Niveaus andererseits. Beides kann zur dielektrischen Polarisierung beitragen. Da die Messfrequenz ν (maximal 100 kHz) klein ist gegen die Tunnelfrequenz bei allen hier betrachteten Systemen, gibt die

Deformation der Wellenfunktion keinen Beitrag zur Dispersion. Hingegen ist die charakteristische Zeit für die Umbesetzung der Niveaus, die Dipol-Gitter-Relaxationszeit τ , im Bereich der reziproken Messfrequenzen.

Bei tiefen Frequenzen ($\nu \ll \tau^{-1}$) kann man annehmen, dass die Temperatur des Dipolsystems gleich derjenigen des Gitters ist. Die resultierende differentielle Polarisierbarkeit soll in dieser Arbeit 'isotherm' genannt werden. Man erhält:

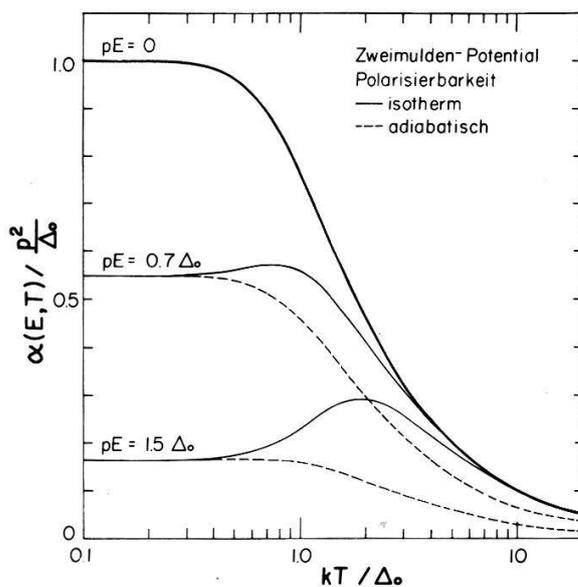
$$\alpha_{\text{iso}}(E, T) = \frac{p^2}{\Delta(E)} \left(\frac{\Delta_0}{\Delta(E)} \right)^2 \text{Th} \frac{\Delta(E)}{k_B T} + \frac{p^2}{k_B T} \left(\frac{pE}{\Delta(E)} \right)^2 \left(\text{Ch} \frac{\Delta(E)}{k_B T} \right)^{-2}. \quad (1)$$

Bei hohen Frequenzen ($\nu \gg \tau^{-1}$) kann man annehmen, dass die Besetzungszahlen der Niveaus konstant bleiben. (Resonanzen treten erst bei Frequenzen auf, die viel höher sind als die hier verwendeten Messfrequenzen.) Die resultierende differentielle Polarisierbarkeit soll hier 'adiabatisch' genannt werden. Man erhält

$$\alpha_{\text{ad}}(E, T) = \frac{p^2}{\Delta(E)} \left(\frac{\Delta_0}{\Delta(E)} \right)^2 \text{Th} \frac{\Delta(E)}{k_B T}. \quad (2)$$

Figur 3 lässt die folgenden qualitativen Eigenschaften der berechneten differentien Polarisierbarkeiten erkennen:

- Für $E = 0$ (keine Vorspannung) ist $\alpha_{\text{iso}} = \alpha_{\text{ad}}$. Die Polarisierbarkeit steigt mit sinkender Temperatur wie $p^2/k_B T$ an und wird für $T \ll \Delta_0/k_B$ temperaturunabhängig.
- Für $T \ll \Delta/k_B$ hängen α_{iso} und α_{ad} nur noch von der Vorspannung E ab.
- Für $T \gg \Delta/k_B$ ist der Quotient $\alpha_{\text{iso}}(E, T)/\alpha_{\text{iso}}(0, T)$ eine Funktion von E/T allein ('Langevin-Funktion'), $\alpha_{\text{ad}}(E, T)/\alpha_{\text{ad}}(0, T)$ hingegen eine Funktion von E allein. Die experimentell messbare Grösse ist die differentielle Dielektrizitätskonstante ϵ .



Figur 3

Berechnete isotherme und adiabatische differentielle Polarisierbarkeit für das Zweimulden-Potential.

Der Zusammenhang zwischen ϵ und α ist im allgemeinen Fall schwierig zu berechnen. Für die hier betrachteten kleinen Dipolkonzentrationen ($N_d p^2 \ll k_B T$) hingegen gilt die folgende lineare Näherung

$$\epsilon - \epsilon_m = \frac{4\pi}{3} N_d \alpha. \quad (3)$$

ϵ_m ist die Dielektrizitätskonstante für den reinen Kristall²⁾. Ferner hat man bei der Berechnung von α aus (1) bzw. (2) mit $p = \frac{1}{3}(\epsilon + 2) p_{\text{vac}}$ (p_{vac} = Dipolmoment eines hypothetischen isolierten Hydroxyl Dipols $\approx 1,9$ Debye) zu rechnen. Formel (3) gilt auch im Fall dielektrischer Verluste ($\nu \approx \tau^{-1}$). Es sind dann die komplexen Grössen $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ und $\alpha = \alpha' - i\alpha''$ einzusetzen.

2.3. Statistische Verteilungsfunktion der inneren elektrischen und elastischen Felder

Die besprochenen Modelle (2.2 und Anhang 1) eignen sich zur Beschreibung der experimentellen Daten bei Temperaturen oberhalb einiger K. Unterhalb von 1 K treten jedoch bedeutende Diskrepanzen auf. Es ist naheliegend anzunehmen, dass diese durch innere elektrische und elastische Felder bedingt sind, die von eingefrorenen Gitterdefekten (Leerstellen, Fremdionen, Versetzungen) erzeugt werden und sich dem von aussen angelegten Feld überlagern. Wenn man diese Felder berücksichtigt, dann vermag das Modell die experimentellen Daten auch bei tiefen Temperaturen zu erklären. Es ist sogar möglich, Grösse und Verteilung der defektbedingten Felder zu bestimmen.

Die Polarisierbarkeit eines Dipols mit sechs Gleichgewichtsorientierungen hängt von den drei Komponenten des totalen elektrischen Feldes, E_x , E_y , E_z , und den drei Energieparametern S_1 , S_2 , S_3 der Wechselwirkung mit dem elastischen Feld ab (vergl. Anhang 1). Zur Berücksichtigung der inneren Felder sei eine statistische Verteilungsfunktion w definiert: $w(E_x, E_y, E_z, S_1, S_2, S_3) dE_x \cdot dE_y \cdot dE_z \cdot dS_1 \cdot dS_2 \cdot dS_3$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein einzelner, zufällig herausgegriffener Dipol bei fehlenden von aussen angelegten Feldern durch Parameter aus dem Intervall $E_x \dots E_x + dE_x$, $E_y \dots E_y + dE_y$, ..., $S_3 \dots S_3 + dS_3$ beschrieben werden kann. Ist $\alpha(E_x, E_y, \dots, S_3, T)$ die berechnete Polarisierbarkeit ohne innere Felder, so ergibt sich bei der Berücksichtigung der inneren Felder mittels w folgende Polarisierbarkeit

$$\alpha(E, T) = \int w(E_x, E_y, E_z, S_1, S_2, S_3) \alpha(E_x, E_y, E_z + E, S_1, S_2, S_3, T) \times dE_x dE_y dE_z dS_1 dS_2 dS_3. \quad (4)$$

E ist das in z -Richtung angelegte äussere elektrische Feld.

Unter den vereinfachenden Annahmen von Isotropie und fehlender Korrelation wird

$$w(E_x, E_y, E_z, S_1, S_2, S_3) = f(E_x) f(E_y) f(E_z) g(S_1) g(S_2) g(S_3).$$

2) Messungen an zonengereinigtem KCl, sowie Messungen unter hoher elektrischer Vorspannung (alle dipolaren Verunreinigungen ausgerichtet) ergeben ein $\partial\epsilon/\partial T$ der Grössenordnung $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bei $T < 25 \text{ K}$ und 10^{-3} K^{-1} für $T > 25 \text{ K}$. Die Literaturwerte [10] haben für tiefe Temperaturen keine Gültigkeit, da sie an verunreginigten Kristallen gemessen wurden.

Für die beiden Funktionen f und g seien in dieser Arbeit Normalverteilungen der Breite Γ und σ angesetzt:

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Gamma} \exp\left(-\frac{E_i^2}{2\Gamma^2}\right) \quad (5)$$

$$g(S) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{S_i^2}{2\sigma^2}\right). \quad (6)$$

Eine Rechtfertigung dieses heuristischen Ansatzes ist für die Verteilung der inneren elektrischen Felder $f(E)$ anhand eines einfachen Modells möglich [11, 12]:

Anlass zu inneren elektrischen Feldern geben in Alkalihalogeniden unter anderem zweiwertige Fremdionen (Ca^{2+} , Sr^{2+} usw.). Bei räumlich rein zufälliger Anordnung erzeugen sie eine Verteilung von inneren elektrischen Feldern, die durch die sog. Holtsmark-Funktion beschrieben wird

$$f_H(E) = \frac{1}{\pi E_0} \int_0^\infty \cos\left(x \frac{E_i}{E_0}\right) e^{-x^{3/2}} dx \quad (7)$$

wobei

$$E_0 = \left(\frac{4n}{15}\right)^{2/3} \cdot \frac{e}{\pi\epsilon_m}, \quad n = \text{Anzahl der Fremdionen pro cm}^3.$$

Eine zusätzliche, unkorrelierte Verteilung von negativen Ladungen (Ladungskompensation) hat lediglich eine Verbreiterung von f_H zur Folge ($n = n^+ + n^-$). Die Funktion $f_H(E)$ verläuft zwischen einer Gauss- und einer Lorentzkurve und kann mit vernachlässigbar kleinem Fehler bei der Berechnung der Polarisierbarkeit durch eine Gausskurve mit $\Gamma = 0,825E_0$ ersetzt werden (vergl. Figur 9).

3. Experimentelle Anordnung

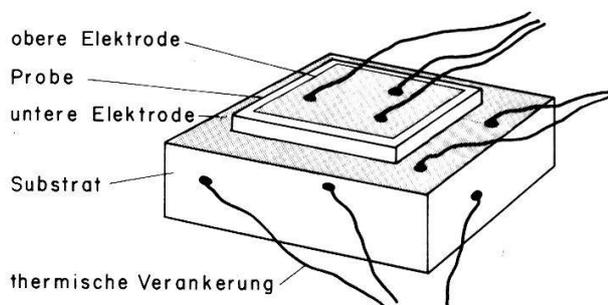
Die experimentelle Ausrüstung erlaubt Messungen der komplexen differentiellen Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\nu, E, T)$ im Temperaturbereich von 0,025 K bis ~ 80 K bei Frequenzen ν zwischen 1,4 Hz und 100 kHz, unter elektrischer Vorspannung entsprechend Feldern E bis ~ 100 kV/cm. Die hauptsächlichste experimentelle Schwierigkeit bereitet die rasche Abnahme des Wärmekontaktes zwischen Probe und Wärmebad mit sinkender Temperatur ($\sim \text{prop. } T^2$). Die Messung von ϵ bei sehr tiefen Temperaturen muss daher mit sehr kleiner Amplitude des elektrischen Wechselfeldes erfolgen (typischerweise 1 V/cm).

Der Kryostat besteht aus einem einfachen ^3He -Verdampfer mit angehängter Entmagnetisierungs-Stufe mit $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ als Kühlsalz. Zur Eichung der Kohle-Widerstandsthermometer dient die magnetische Suszeptibilität von CMN.

Die komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ wird aus der Impedanz $Z = (i\omega C + G)^{-1}$ eines dünnen Kristallplättchens (Fläche F , Dicke d) bestimmt: $\epsilon' - i\epsilon'' = 1/ZC_{\text{geom}}$, $C_{\text{geom}} = F/4\pi d$.

Das folgende Verfahren erlaubt die Herstellung dünner, grossflächiger Proben und gibt zugleich eine einfache Möglichkeit zur Erzeugung zweiachsiger elastischer Verzerrung in einer Ebene senkrecht zum elektrischen Feld: Eine Kristallprobe

gewünschter Orientierung, versehen mit einer aufgedampften Goldelektrode, wird auf einen dicken Substrat-Kristall geklebt. Die Dicke der Leimschicht (Cyanolit) beträgt $0,008 \pm 0,003$ mm. Mit dem Substrat als Halter wird anschliessend eine Probe planparallel auf die gewünschte Dicke geschliffen (Figur 4). Typische Abmessungen des Probenkristalls sind $F = 1-2$ cm², $d = 0,05-0,3$ mm (entsprechend 10–100 pF). Randkorrekturen sind in der Regel von der Grössenordnung der Messfehler und



Figur 4

Kapazitätsmessprobe aufgeklebt auf Substratkristall.

werden vernachlässigt. Bei Messungen ohne elastische Vorspannung wählt man Proben und Substratmaterial identisch. Vergleichsmessungen an frei aufgehängten Kristallproben ergaben gleiche Resultate.

Haben Proben- und Substratmaterial verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten, so stellt sich beim Abkühlen auf He-Temperatur die gewünschte elastische Verzerrung des Probenkristalls ein. Die Grösse des entsprechenden zweiachsigen Druckes für KCl auf KBr beträgt $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \approx 4,7 \cdot 10^8$ dyn/cm².

Die Probe ist über 5–10 Kupferdrähtchen thermisch verankert (vergl. Figur 4). Aufgrund des gemessenen Wärmewiderstandes zwischen Probe und Kryostat darf angenommen werden, dass die Temperatur des Wirtgitters konstant und gleich der Temperatur des Kryostaten ist. Wäre die Probe thermisch isoliert, so würde bei tiefen Temperaturen, wo die spezifische Wärme klein wird gegenüber der spezifischen Wärme des Dipolsystems, eine zu kleine Polarisierbarkeit gemessen.

Als Ausgangsmaterial für die Kristallzucht wurden vorwiegend Einkristall-Reststücke (Dr. K. Korth, Kiel, Deutschland) verwendet. Die Dotierung mit Hydroxyl-Ionen ($3 \cdot 10^{16}$ bis 10^{19} cm⁻³) erfolgte auf zwei verschiedene Arten: Bei der Zucht des Kristalls aus der Schmelze (Argon-Schutzatmosphäre) wird das entsprechende Hydroxid der Schmelze beigegeben. Beim Diffusionsverfahren tempert man einen additiv gefärbten Kristall (*F*-Zentren) bei $T = 450^\circ\text{C}$ im Wasserdampf.

Die Hydroxyl-Konzentration wurde durch Titration, UV-Absorption (200 nm), und aus der absoluten Grösse der Polarisierbarkeit (vergl. 2.2) bestimmt. Die verschiedenen Methoden liefern im Rahmen ihrer Genauigkeit übereinstimmende Resultate. Die Konzentration von unerwünschten CO_3^{2-} , NO_3^- und NO_2^- ist nach dem IR-Spektrum kleiner als 10^{17} cm⁻³.

4. Das statische Verhalten

Das beobachtete Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten paraelektrischen Systeme kann mit Hilfe der im Kapitel 2 besprochenen Modelle befriedigend diskutiert werden. Die Bestimmung der Modellparameter, wie Tunnelaufspaltung Δ_0 , Dipolmoment p , Breite der Verteilungen für das innere elektrische und elastische Feld,

Γ bzw. σ , erfolgt anhand der gemessenen quasistatischen, isothermen Polarisierbarkeit ($\nu \ll \tau^{-1}$). Es ist nicht möglich, für jedes einzelne System sämtliche Parameter zu bestimmen. Jedoch ergibt ein Ueberblick über alle Resultate ein einheitliches Bild. Die einzelnen Abschnitte sind nach modellmässigen Gesichtspunkten geordnet.

Es werden die folgenden sechs Systeme untersucht: NaCl:OH⁻, KCl:OH⁻, KBr:OH⁻ und RbCl:OH⁻ ohne äussere elastische Spannung (Sechsmulden-Systeme), und NaCl:OH⁻ und KCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene (Zweimulden-Systeme)³⁾.

4.1. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsorientierung

In allen hier betrachteten Alkalihalogeniden besitzt der OH⁻-Dipol sechs [001]-Gleichgewichtsorientierungen. Durch Anlegen von zweiachsigem Druck an verschiedenen orientierten Plättchen konnte dies überprüft werden. Zweiachsiger Druck an einem (001)-Plättchen erhöht die dipolare Polarisierbarkeit im 'klassischen' Bereich um den Faktor 3 ($p^2/3k_B T \rightarrow p^2/k_B T$). Einachsiger Druck längs dem Messfeld reduziert sie gegen null. Zweiachsige Verzerrung eines [111]-Plättchens hat praktisch keinen Einfluss auf die Polarisierbarkeit. Auf eine vollständige Darstellung dieser Resultate wird verzichtet, da diese in voller Uebereinstimmung mit den zahlreichen bereits publizierten Arbeiten stehen [3]. Für die Messungen an den Kristallen unter zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene ist die Bestimmung der 'elastischen' Aufspaltung U (Figur 2) von Bedeutung. Nur für $k_B T \ll U$ verhalten sich diese Systeme wie Zweimulden-Systeme (2.1). U wurde experimentell aus der Temperaturabhängigkeit der statischen Polarisierbarkeit α ($E = 0, T$) bestimmt (vergl. Anhang 1). Für KCl auf KBr wurde $U = 7,0 \pm 0,8k_B K$ gefunden. Die Berechnung von U aus Literaturwerten für Ausdehnungskoeffizienten und elastische Dipolkomponenten [13] ergibt $10,5k_B K$.

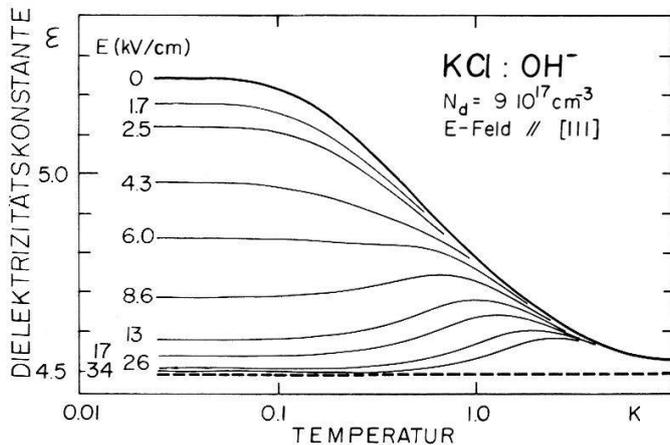
4.2. Tunnelaufspaltung und Dipolmoment

Bei der experimentellen Bestimmung der Grösse der Tunnelaufspaltung ergibt sich eine grundlegende Schwierigkeit: Eine Aufspaltung der Energieniveaus durch innere Felder lässt sich von einer ungefähr gleich grossen Tunnelaufspaltung der Messungen der statischen Polarisierbarkeit kaum unterscheiden. Die Interpretation solcher Messungen erfordert daher zusätzliche Information: Für die drei Systeme KBr:OH⁻ und RbCl:OH⁻ ohne, und KCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene konnte neben α_{iso} auch α_{ad} gemessen werden. Im ganzen zugänglichen Temperaturbereich wird $\alpha_{\text{ad}} = 0$ beobachtet (Kap. 5). Dies kann durch die Annahme Δ_0 bzw. $\Delta'_0 \ll k_B T$ erklärt werden (Vergl. 2.2). Für das Zweimulden-System NaCl:OH⁻ gilt die Beziehung $\Delta'_0 = \Delta_0^2/U$, wobei $\Delta_0 = 0,8k_B K$ (vergl. unten) und $U \approx 7k_B K$ (vergl. 4.1), sodass eine Tunnelaufspaltung $\Delta'_0 \approx 0,1k_B K$ resultiert. Von den in dieser Arbeit untersuchten Systemen besitzen lediglich die beiden Sechsmulden-Systeme NaCl:OH⁻ und KCl:OH⁻ eine Tunnelaufspaltung Δ_0 , welche vergleichbar ist mit der Aufspaltung der Energieniveaus durch innere Felder. (Bei den anderen Systemen ist Δ_0 bzw. Δ'_0 bedeutend kleiner). Die Bestimmung von Δ_0 aus Messungen der statischen Polarisierbarkeit für diese beiden Systeme sei im folgenden skizziert.

³⁾ Die Zweimulden-Systeme KBr:OH⁻ und RbCl:OH⁻ zeigen bei tiefen Temperaturen eine extrem lange Relaxationszeit, $\tau^{-1} \ll_{\text{min}} = 1,4 \text{ Hz}$ und konnten nicht untersucht werden.

Bei der Analyse der Messdaten wird der Einfluss der inneren Felder bewusst vernachlässigt.

Es zeigt sich, dass die Abhängigkeit der differentiellen isothermen Dielektrizitätskonstanten von der Temperatur und der elektrischen Vorspannung (Figur 5) durch nur drei phänomenologische Parameter beschrieben werden kann. Deren Definition beruht auf den qualitativen Eigenschaften A, B und C, die theoretisch für das

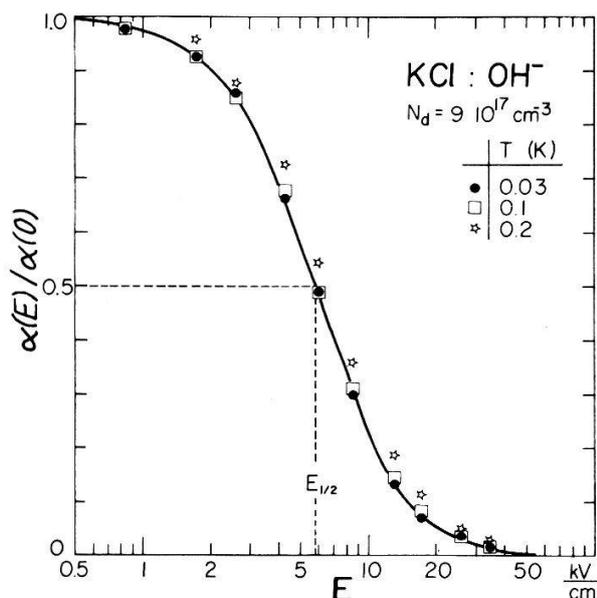


Figur 5

Differentielle Dielektrizitätskonstante $\epsilon(E, T)$ längs [111] für KCl:OH⁻. ϵ_m des reinen Kristalls (gestrichelte Kurve) ist in diesem Temperaturbereich praktisch konstant (vergl. Fussnote 2)).

Zweimulden-Potential (2.1) gefunden wurden. (Die absolute Grösse der Polarisierbarkeit ist lediglich für die Bestimmung der Konzentration von Interesse.)

- A) Bei tiefen Temperaturen ist $\alpha(0, T)$ konstant. Die Temperatur, bei welcher $\alpha(0, T)$ die Hälfte dieses Wertes annimmt, sei $T_{1/2}$.
- B) Bei tiefen Temperaturen ist die Feldabhängigkeit der Polarisierbarkeit temperaturunabhängig (Figur 6). Wir definieren $E_{1/2}$ durch die Relation $\alpha(E_{1/2}, T) = \frac{1}{2} \cdot \alpha(0, T)$.

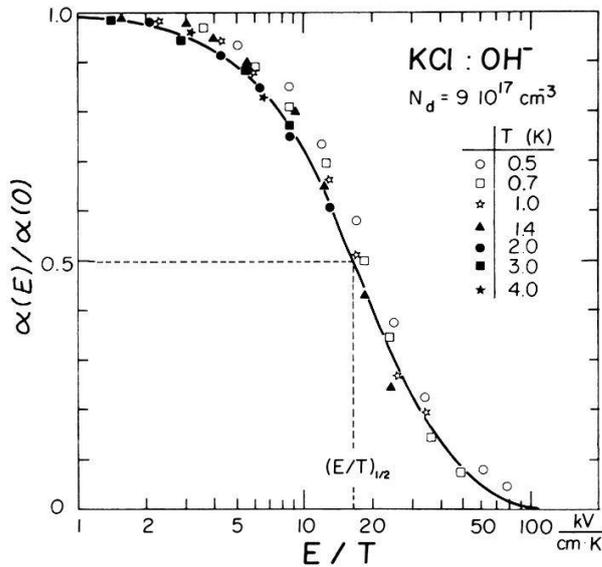


Figur 6

Differentielle Polarisierbarkeit $\alpha(E, T)/\alpha(0, T)$ berechnet aus Messung Figur 5 in Funktion des elektrischen Feldes E bei tiefen Temperaturen ($k_B T < \Delta_0$). $E_{1/2}$ = phänomenologischer Parameter zur Beschreibung der experimentellen Resultate.

- C) Bei hohen Temperaturen verhält sich der Dipol 'klassisch'. $\alpha(E, T)/\alpha(0, T)$ ist nur eine Funktion von E/T (Figur 7). Wir definieren analog zu $E_{1/2}$ ein $(E/T)_{1/2}$.

In Tabelle 1 sind die an verschiedenen Proben ermittelten Werte von $T_{1/2}$, $E_{1/2}$, $(E/T)_{1/2}$ zusammengestellt. Die Tabelle umfasst auch OD⁻ dotierte Kristalle. Der Isotopeneffekt ist kleiner als die Streuung von Probe zu Probe innerhalb des gleichen Systems.



Figur 7

Differentielle Polarisierbarkeit $\alpha(E, T)/\alpha(0, T)$ berechnet aus Messung Figur 5 als Funktion von E/T bei hohen Temperaturen ($k_B T > \Delta_0$). $(E/T)_{1/2}$ = phänomenologischer Parameter zur Beschreibung der experimentellen Resultate.

Die phänomenologischen Parameter $T_{1/2}$, $E_{1/2}$ und $(E/T)_{1/2}$ sind eng verknüpft mit den Parametern des Modells. Für das Sechsmulden-Potential (Anhang 1) gibt die Rechnung:

	$E//[001]$	$E//[111]$	
$k_B T_{1/2}/\Delta_0$	1,90	1,88	(8)

$pE_{1/2}/\Delta_0$	2,50	1,33	(9)
---------------------	------	------	-----

$p(E/T)_{1/2}/k_B$	2,80	1,52	(10)
--------------------	------	------	------

$(E/T)_{1/2} T_{1/2}/E_{1/2}$	2,13	2,15	
-------------------------------	------	------	--

Das Dipolmoment p und die 90°-Tunnelaufspaltung Δ_0 sind die beiden Parameter, welche bestimmt werden sollen. Da aber die Messungen drei phänomenologische Parameter liefern, ist sogar eine Überprüfung des Modells durch die dimensionslose Grösse $(E/T)_{1/2} \cdot T_{1/2}/E_{1/2}$ möglich. Die aus den experimentellen Daten berechneten Werte (Tabelle 1) zeigen eine beachtliche Streuung und Abweichung vom theoretischen Wert. Die gleiche Streuung muss für die Bestimmung von Δ_0 und p erwartet werden.

Die Bestimmung von Δ_0 und p kann nun auf verschiedene Arten erfolgen. Das Dipolmoment p kann unter Annahme der Gültigkeit von (10) aus $(E/T)_{1/2}$ oder durch

Tabelle 1

Sechsmulden-Systeme mit 'grosser' Tunnelaufspaltung. $\Delta_0 > 0,1k_B K$: Gemessene Parameter $T_{1/2}$, $E_{1/2}$, $(E/T)_{1/2}$

System	Richtung des E -Feldes	Konzentration $N_d/10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$T_{1/2}$ (K)	$E_{1/2}$ (kV/cm)	$(E/T)_{1/2}$ (kV/cm K)	$(E/T)_{1/2} \frac{T_{1/2}}{E_{1/2}}$
NaCl:OD ⁻	[001]	0,5	1,8	12,8	19	2,7
NaCl:OD ⁻	[001]	2,4	1,5	9,6	18	2,8
NaCl:OH ⁻	[001]	3,3	1,5	6,5	13,5	3,1
NaCl:OH ⁻	[001]	21	2,2	20	—	—
NaCl:OH ⁻	[001]	9,0	1,4	7,8	16	2,9
Mittelwerte			$1,7 \pm 0,3$	11 ± 5	16 ± 3	$2,9 \pm 0,2$
KCl:OH ⁻	[001]	1,4	0,78	6,4	14	1,7
KCl:OH ⁻	[001]	9,4	0,82	5,2	21	3,3
KCl:OH ⁻	[001]	12	0,53	3,6	17	2,5
KCl:OH ⁻	[001]	12	0,72	4,7	16	2,4
Mittelwerte			$0,7 \pm 0,1$	5 ± 1	18 ± 3	$2,6 \pm 0,7$
KCl:OH ⁻	[111]	9,0	0,74	6,4	17	1,97
†KCl:OH ⁻	[111]	10	0,82	6,7	19	2,3

† Mit 2-achsigen Druck in (111).

Kombination von (8) und (9) aus $E_{1/2}/T_{1/2}$ berechnet werden. Analoges gilt für die Tunnelaufspaltung Δ_0 . Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die so erhaltenen Δ_0 -Werte sind gut verträglich mit denjenigen, die mittels paraelektrischer Resonanz bestimmt wurden (14, 15).

Die grosse Probenstreuung ist recht unbefriedigend. Temperungsversuche haben keine Verbesserung gebracht. Besonders unbefriedigend ist die Bestimmung von p aus (10). Im folgenden Abschnitt (4.3) wird gezeigt, dass die Berechnung von p aus (10) besonders empfindlich auf innere Felder reagiert.

Die Messungen an KCl:OH⁻ mit E -Feld parallel [111] sind zuverlässiger als jene mit E -Feld parallel [001]. Für E parallel [111] ist die Polarisierbarkeit sehr unempfindlich gegenüber elastischen Spannungen (demonstriert beispielsweise durch die beiden Proben in Tabelle 1, die erste ohne, die zweite mit zweiachsigem Druck).

Tabelle 2

Aus Tabelle 1 ermittelte Werte von p und Δ_0 . \pm zeigt die Variation von Probe zu Probe. (Keine Fehlerschranken)

System	Richtung des E -Feldes	p [Debye]		Δ_0 [Kk_B]	
		aus $(E/T)_{1/2}$	aus $E_{1/2}/T_{1/2}$	aus $T_{1/2}$	aus $E_{1/2}/(E/T)_{1/2}$
NaCl:OH ⁻ , OD ⁻	[001]	$7,0 \pm 1,2$	$3,5 \pm 0,9$	$0,89 \pm 0,17$	$0,59 \pm 0,07$
KCl:OH ⁻	[001]	$6,6 \pm 0,9$	$3,7 \pm 0,5$	$0,37 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,11$
KCl:OH ⁻	[111]	$3,5 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$0,41 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$

4.3. Statistische innere elektrische Felder

In verschiedenen früheren Arbeiten an paraelektrischen Systemen wurden innere, durch Gitterdefekte bedingte Felder zur Erklärung der Messresultate herbeigezogen [15–19]. Mit Ausnahme der Arbeiten der Gruppe von Deigen [19] werden nur *elastische* Felder diskutiert. Die Messungen der statischen Polarisierbarkeit an den beiden Zweimulden-Systemen NaCl:OH⁻ und KCl:OH⁻ (zweiachsiger Druck in der (001)-Ebene) zeigen den Einfluss der inneren *elektrischen* Felder am deutlichsten, da elastische Felder die Aequivalenz der beiden Potentialmulden nur über ihren Gradienten stören. Die Messungen an diesen Systemen erlauben eine direkte Bestimmung der Verteilungsfunktion $f(E_i)$ (vergl. 2.3).

Die beiden Systeme NaCl:OH⁻ und KCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene zeichnen sich durch eine kleine Tunnelaufspaltung $\Delta_0 \approx 0,1k_B K$, bzw. $< 0,025k_B K$ aus (vergl. 4.2). Ohne innere elektrische Felder ergibt sich nach (1) bei $T \gg \Delta_0/k_B$ eine Polarisierbarkeit

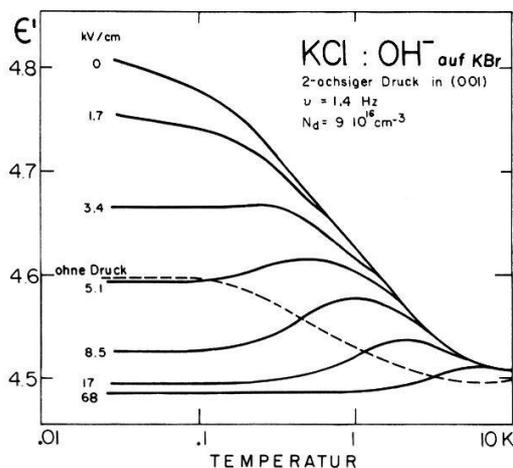
$$\alpha(E, T) = \frac{p^2}{k_B T} \left(\text{Ch} \frac{pE}{k_B T} \right)^{-2} \tag{11}$$

Anstelle des $1/T$ -Anstieges der Polarisierbarkeit für $E = 0$ zeigen die Experimente bereits ein Umbiegen bei ~ 1 K (Fig. 8). Ein solches Verhalten kann durch die in 2.3 gemachten Annahmen erklärt werden. Für die hier betrachteten Zweimulden-Systeme mit kleiner Tunnelaufspaltung ergibt sich gemäss (4)

$$\bar{\alpha}(E, T) = \int_{-\infty}^{\infty} f(E_z) \frac{p^2}{k_B T} \left(\text{Ch} \frac{p(E_z + E)}{k_B T} \right)^{-2} dE_z \tag{12}$$

Bei $k_B T/p \ll$ Breite der Verteilung $f(E_i)$ vereinfacht sich (12) zu

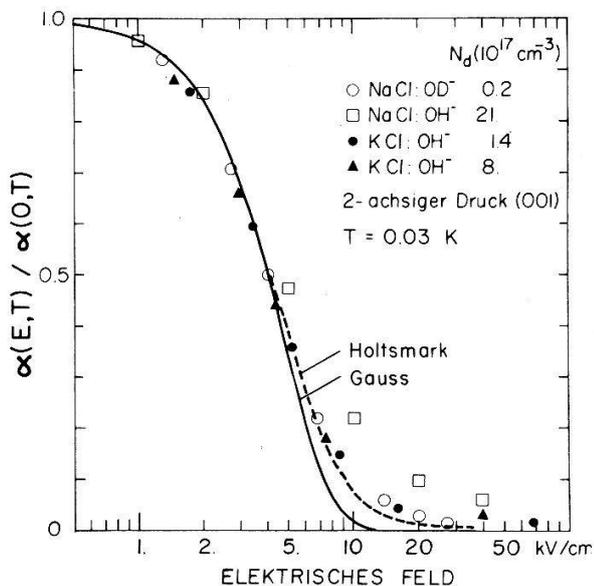
$$\alpha(E, T) = 2pf(E) \tag{13}$$



Figur 8
Differenzielle Dielektrizitätskonstante ϵ längs [001] für KCl:OH⁻ auf KBr (zweiachsiger Druck in der (001)-Ebene bei verschiedenen Vorspannungen. Gestrichelte Kurve: Gleiche Probe ohne Druck und Vorspannung.

was anschaulich folgendermassen verstanden werden kann: Bei tiefen Temperaturen sind nur wenige Dipole nicht vollständig polarisiert, nämlich ungefähr jene mit $p|E_i - E| < k_B T$. Die relative Anzahl solcher Dipole ist $f(E) \cdot 2 \cdot k_B T / p$ und ihre Polarisierbarkeit pro Dipol $p^2 / k_B T$. Das Produkt ergibt gerade (13).

Die Messung der Feldabhängigkeit der Polarisierbarkeit von Zweimulden-Systemen mit kleiner Tunnelaufspaltung ist somit eine direkte Messung der inneren elektrischen Felder. Wie die Experimente (Figur 9) zeigen, sind diese Felder von der Grössenordnung ± 4 kV/cm (entsprechendes externes Feld) und führen zu Energien von rund $0,3K \cdot k_B$. Die gemessene Kurvenform kann erstaunlich gut durch die in 2.3 definierte Holtsmark-Funktion approximiert werden. Dies bekräftigt die Vermutung, dass die inneren elektrischen Felder auf eine Verunreinigung des Kristalles mit zweiwertigen Fremdionen ($n^+ = n^- = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) zurückzuführen sind.



Figur 9

Feldabhängigkeit der differentiellen Polarisierbarkeit längs [001] $\alpha(E/T)/\alpha(0, T)$ bei $T = 0,03$ K für verschiedene Proben NaCl:OH⁻ und KCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene. Ausgezogene Kurve: $\exp(-E^2/2\Gamma^2)$, $\Gamma = 3,4$ kV/cm. Gestrichelte Kurve: Holtsmark-Funktion mit $E_0 = 2,8$ kV/cm.

Die numerische Berechnung des Integrals in (12) zeigt, dass die Funktion $\bar{\alpha}(E, T)$ qualitativ wie $\alpha_{\text{iso}}(E, T)$ für das Zweimulden-Potential (Figur 3) aussieht, wobei allerdings Δ_0 durch den Parameter $p\Gamma$ zu ersetzen ist (vergl. 2.3). Für die Parameter $T_{1/2}$, $E_{1/2}$ und $(E/T)_{1/2}$ können die folgenden Beziehungen abgeleitet werden:

$$k_B T_{1/2} / p\Gamma = 2,42 \quad (14)$$

$$p \cdot E_{1/2} / p\Gamma = 1,18 \quad (15)$$

$$\frac{p}{k_B} (E/T)_{1/2} = 0,88. \quad (16)$$

Die dimensionslose Grösse $(E/T)_{1/2} \cdot T_{1/2} / E_{1/2}$ besitzt in diesem Modell den Wert 1,80. Der gemessene Wert (Tabelle 3) stimmt nicht allzu gut damit überein. Entsprechend ungenau ist die Bestimmung von p aus $(E/T)_{1/2}$ bzw. $E_{1/2} / T_{1/2}$ (Tabelle 4). Immerhin

Tabelle 3

Zweimulden-Systeme mit 'kleiner' Tunnelaufspaltung $\Delta'_0 < 0,1k_B K$ (Zweiachsiger Druck in der (001)-Ebene, E parallel [001]): Gemessene Parameter $T_{1/2}$, $E_{1/2}$, $(E/T)_{1/2}$

System	Konzentration $N_d/10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$T_{1/2}$ (K)	$E_{1/2}$ (kV/cm)	$(E/T)_{1/2}$ (kV/cm K)	$(E/T)_{1/2} \frac{T_{1/2}}{E_{1/2}}$
NaCl:OD ⁻	0,2	0,85	4,0	10	2,12
NaCl:OH ⁻	21	1,6	4,8	9	3,0
KCl:OH ⁻	1,4	0,85	3,9	11	2,4
KCl:OH ⁻	8,0	0,90	4,0	10	2,25

Tabelle 4

Aus Tabelle 3 ermittelte Werte von p . \pm zeigt die Variation von Probe zu Probe

System	p [Debye]	
	aus $(E/T)_{1/2}$	aus $E_{1/2}/T_{1/2}$
NaCl:OH ⁻ , OD ⁻	$3,8 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,7$
KCl:OH ⁻	$3,5 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$

scheint sich aus den Tieftemperatur-Daten ein Wert von $p \approx 3,5$ Debye für das Dipolmoment des Hydroxyls in NaCl und KCl herauszukristallisieren (vergl. Tab. 2).

Im realen Kristall ohne äusseren elastischen Druck bewirken die inneren elastischen Felder, dass ein gewisser Teil der Dipole zweiachsigen Druck, bzw. einachsigen Zug ausgesetzt ist. Diese rein statistisch erzeugten Zweimulden-Systeme fallen stark ins Gewicht (3 mal höhere Polarisierbarkeit im klassischen Bereich, kleinere Tunnelaufspaltung). Sie wiegen den Ausfall der Polarisierbarkeit derjenigen Dipole, die zweiachsigen Zug bzw. einachsigen Druck ausgesetzt sind, mindestens auf.

Der Wert von $(p/k_B)(E/T)_{1/2}$ für reale Kristalle ohne äusseren zweiachsigen Druck liegt daher zwischen 2,80 und 0,88 (vergl. (10) bzw. (16)). Dies erklärt warum sich bei Verwendung von (10) hohe p -Werte ergeben (Tabelle 2).

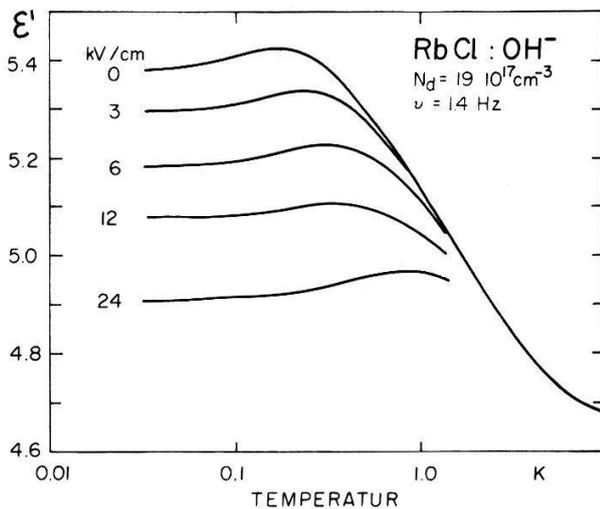
4.4. Statische innere elastische Felder

Sechsmulden-Systeme werden im Gegensatz zu den im vorangehenden Abschnitt behandelten Zweimulden-Systemen nicht nur durch elektrische, sondern zusätzlich auch durch elastische innere Felder beeinflusst. Anhand der Messungen an den Systemen KBr:OH⁻ und RbCl:OH⁻ ohne äusseren Druck soll der Einfluss der elastischen Felder auf die statische Polarisierbarkeit diskutiert werden.

Die beiden betrachteten Systeme weisen eine Tunnelaufspaltung $\Delta'_0 < 0,025k_B K$ auf (4.2). Eine Theorie ohne innere Felder liefert eine Polarisierbarkeit, welche im Temperaturbereich $T > \Delta'_0/k_B$ wie $1/T$ ansteigt (Anhang 1):

$$\alpha(E, T) = \frac{p^2}{kT} \cdot \frac{1 + 2 \operatorname{Ch} \frac{pE}{kT}}{\left(2 + \operatorname{Ch} \frac{pE}{kT}\right)^2} \quad (17)$$

Dies widerspricht dem experimentellen Befund (Figur 10). Je nach Vorbehandlung der Probe zeigt $\alpha(E=0, T)$ ein verschieden stark ausgeprägtes Maximum. Das in 2.3 vorgeschlagene Modell erlaubt eine Analyse dieser Messungen anhand der beiden Parameter Γ und σ , welche die Breite der Verteilung für die elektrischen bzw. elastischen inneren Felder charakterisieren. Die gemäss (4) gemittelte differentielle Polarisierbarkeit (17), $\bar{\alpha}(E, T)$, verläuft qualitativ wie die entsprechende Funktion für das Zweimuldenpotential (Figur 3)⁴.



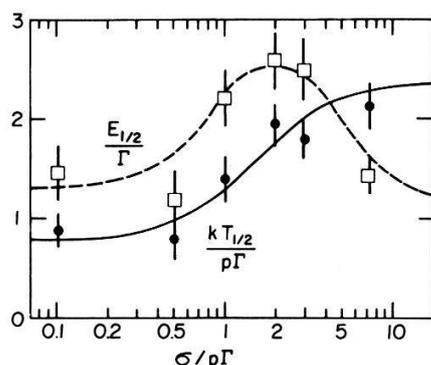
Figur 10

Differentielle Dielektrizitätskonstante $\epsilon(E, T)$ längs [001] für RbCl:OH⁻ bei verschiedenen Vorspannungen. Das Maximum für $E=0$ ist bei verschiedenen Proben verschieden stark ausgeprägt.

Der wesentliche Schluss, den man aus dieser Rechnung ziehen kann, ist relativ einfach: Die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Polarisierbarkeit eines Sechsmulden-Systems mit kleiner Tunnelaufspaltung wird vorwiegend durch die inneren *elektrischen* Felder bestimmt. Die inneren elastischen Felder beeinflussen die Polarisierbarkeit wenig. Der entscheidende Parameter ist somit Γ . Die aus den Rechnungen abgeleiteten Grössen $pE_{1/2}/p\Gamma$ und $k_B T_{1/2}/p\Gamma$ sind nur schwach von σ abhängig (Figur 11).

Die experimentellen Werte von $T_{1/2}$ und $E_{1/2}$ für die beiden betrachteten Systeme KBr:OH⁻ und RbCl:OH⁻ sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus dem Vergleich mit den theoretischen Werten (Figur 11) ergeben sich für die Energie des Dipols im inneren elektrischen Feld Werte von der Grössenordnung $1k_B K$ (was einem äusseren angelegten Feld von $\approx 11 \text{ kV/cm}$ entspricht). Aus dem Verhältnis $pE_{1/2}/k_B T_{1/2}$ folgt, dass die Energieänderung durch das innere elastische Feld grösser sein muss als diejenige durch das innere elektrische Feld (obwohl das letztere einen grösseren Einfluss hat auf die Polarisierbarkeit).

⁴) Die numerische Integration von (4) bedeutet eine fünffache Integration (die isotrope Verzerrung fällt weg). Um den numerischen Aufwand zu bewältigen, wurden folgende Vernachlässigungen gemacht: Die Komponenten des inneren elektrischen Feldes senkrecht zum angelegten Feld beeinflussen die Polarisierbarkeit wenig und es wurde $E_x = E_y = 0$ gesetzt. Die verbleibende Verteilung wurde mittels normal-verteilter Zufallszahlen simuliert. Dieses Integrationsverfahren konvergiert zwar langsam, ist aber sehr übersichtlich und einfach.



Figur 11

Simulation von inneren elektrischen und elastischen Feldern: Berechnete Werte für die phänomenologischen Parameter $k_B T_{1/2}$ und $pE_{1/2}$ im Sechsmulden-Potential. Tunnelaufspaltung $\Delta_0 = 0$, Γ = Breite der Verteilung von inneren elektrischen Feldern, σ = Breite der Verteilung von inneren elastischen Feldern. Vertikale Striche: Rechengenauigkeit.

Tabelle 5

Sechsmulden-System mit 'kleiner' Tunnelaufspaltung $\Delta_0 < 0,025k_B K$: Gemessene Parameter $T_{1/2}$, $E_{1/2}$ und der daraus berechnete Quotient $pE_{1/2}/k_B T$

System	Konzentration $N_d/10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$T_{1/2}$ (K)	$E_{1/2}$ (kV/cm)	$pE_{1/2}/k_B T_{1/2}$ (mit $p = 3,5 \text{ D}$)
KBr:OH ⁻	4,5	2	5,0	0,2
KBr:OH ⁻	4,5	4	20	0,4
KBr:OH ⁻	11	2,0	20	0,85
RbCl:OH ⁻	5,0	2	21	0,9
RbCl:OH ⁻	19	1,6	18	0,95

Dieses Resultat steht in gutem Einklang mit den Messungen der dielektrischen Dispersion an KCl:OH⁻ und RbCl:OH⁻, beide mit zweiachsigem Druck in (001). Diese Messungen ergeben Energien im inneren elastischen Feld von $\sigma \approx 3k_B K$ (vergl. 5.3) entsprechend einer Verzerrung $\approx 10^{-5}$. Die inneren elastischen Felder wurden auch aus der Druckabhängigkeit von α bestimmt [6]. Diese Messungen ergaben $\sigma \approx 2,7k_B K$.

4.5. Adiabatische Depolarisation

Die älteste Methode zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen ist die adiabatische Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes. Analog lässt sich auch ein paraelektrisches System zu diesem Zwecke verwenden. Hohe elektrische Felder sind einfacher zu erzeugen als magnetische. Die kurzen Dipol-Gitter Relaxationszeiten würden ein zyklisches Kühlverfahren begünstigen. Ein schwerwiegender Nachteil ist die starke Wechselwirkung elektrischer Dipole. Diese bedingt eine kleine Konzentration mit entsprechend kleiner Kühlleistung pro Zyklus. (Beispiel: Eine mittlere Wechselwirkungsenergie von $0,005k_B K$ ist bei magnetischen Dipolen bei einer Konzentration von $\approx 5 \cdot 10^{20}$ Dipole cm^3 erreicht, bei elektrischen Dipolen aber schon bei 10^{17} cm^{-3} .)

Die tiefsten Temperaturen, die durch adiabatische Depolarisierung ausgehend

von $T = 1$ K erreicht wurden, liegen über 0,1 K [20, 21]. Diese Grenze ist bedingt durch die Wechselwirkung der Dipole mit den inneren Feldern und durch die Grösse der Nullfeldaufspaltung [22]. Von den in dieser Arbeit untersuchten paraelektrischen Systemen scheint $\text{KCl}:\text{OH}^-$ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene am ehesten zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen geeignet. Dies kann anhand der thermodynamischen Beziehung zwischen $\epsilon(E, T)$ und der Entropie $S(E, T)$ abgeschätzt werden. Die tiefste erreichbare Temperatur dürfte unter 0,1 K liegen. Nachteilig wären allerdings die relativ langen Relaxationszeiten.

5. Das dynamische Verhalten

Im vorangehenden Kapitel wurde das paraelektrische Verhalten des Dipolsystems im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter untersucht. Betrachtet man die Prozesse, durch welche das thermische Gleichgewicht erreicht wird, so findet man, dass die Analogie mit magnetischen Systemen enger ist als beim statischen Verhalten. Für paramagnetische Systeme kennt man die folgenden Relaxationsprozesse:

- a) Direkter Uebergang,
- b) Raman Prozess,
- c) Orbach-Prozess,
- d) Spin-Spin Relaxation,
- e) Kreuz-Relaxation.

a), b) und c) sind für den Energieaustausch mit dem Gitter, d) und e) für den Ausgleich innerhalb des Dipol-Systems verantwortlich.

Die verschiedenen Relaxationsprozesse können phänomenologisch durch Relaxationszeiten τ beschrieben werden. Jeder der Prozesse zeichnet sich durch eine spezifische Temperaturabhängigkeit $\tau(T)$ aus.

Die zu a), b) und c) analogen Prozesse können auch an paraelektrischen Dipol-Systemen nachgewiesen werden. In 5.2 wird ein Relaxationsverhalten beschrieben, das am ehesten auf zu d) oder e) analoge Prozesse zurückgeführt werden kann. Auf eine Beschreibung von Raman-Prozessen wird in dieser Arbeit verzichtet, da diese erst bei höheren Temperaturen ($T \geq 4$ K) beobachtet werden [23].

Für Untersuchungen des Relaxationsverhaltens im Frequenzbereich von 1,4 Hz bis 100 kHz eignen sich von den sechs in Kapitel 4 betrachteten Systemen die beiden Sechsmulden-Systeme $\text{KBr}:\text{OH}^-$ und $\text{RbCl}:\text{OH}^-$ und das Zweimulden-System $\text{KCl}:\text{OH}^-$. Die drei verbleibenden Systeme besitzen selbst bei $T = 0,025$ K eine zu kurze Relaxationszeit, $\tau^{-1} \gg 100$ kHz. Bei höheren Temperaturen ($T > 0,5$ K) konnte zusätzlich noch das Zweimulden-System $\text{RbCl}:\text{OH}^-$ studiert werden. Die experimentellen Resultate werden wiederum nach theoretischen Gesichtspunkten geordnet dargestellt.

5.1. Phänomenologische Beschreibung des Relaxationsverhaltens

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, spektroskopische Untersuchungen durchzuführen, welche die volle Information über die Dynamik und Korrelation der Dipolreorientierungen im Temperaturbereich zwischen 0,025 K und 4 K geliefert hätten. Die dielektrischen Messungen geben nur beschränkte Einsicht. Für eine phänomenologische Analyse kann man sehr wohl von der bekannten Debye-Formel ausgehen, welche die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit mit Hilfe einer

Relaxationszeit τ beschreibt:

$$\alpha(\omega) = \alpha_{\text{opt}} + \frac{\alpha_{\text{stat}} - \alpha_{\text{opt}}}{1 + i\omega\tau}.$$

Nun befasst sich aber diese Arbeit nur mit der Dipolpolarisierbarkeit. Im Sinne des Abschnittes 2.2 kann man deshalb schreiben

$$\alpha(\omega) = \alpha_{\text{ad}} + \frac{\alpha_{\text{iso}} - \alpha_{\text{ad}}}{1 + i\omega\tau}.$$

Das dynamische Verhalten der untersuchten Hydroxyl-Dipole wird indessen besser durch eine *Verteilung* von Relaxationszeiten beschrieben. Eine Rechteckverteilung auf logarithmischer τ -Skala von $\tau_1 = \tau_0/B$ bis $\tau_2 = \tau_0 B$ besitzt die Anzahl Parameter, die den Daten gerecht wird, und ist mathematisch einfach zu behandeln

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{2 \ln(B)} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\alpha_0}{1 + i\omega\tau} \cdot \frac{d\tau}{\tau}. \quad (18)$$

Die beiden Parameter τ_0 (mittlere Relaxationszeit) und B (Breite der Verteilung) wurden an das gemessene $\alpha(\omega)$ angepasst. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur soll im folgenden diskutiert werden.

Die von anderen Autoren mit Hilfe von elektro-kalorischen [1, 3], elektro- und elasto-optischen [23] und spektroskopischen [25] Methoden bestimmten Relaxationszeiten sind von derselben Größenordnung wie die dielektrische Relaxationszeit.

5.2. Direkte Uebergänge, Einphononen-Prozesse

Der Dipol kann seinen Zustand unter gleichzeitiger Absorption bzw. Emission eines Phonons wechseln. Die beiden Uebergangswahrscheinlichkeiten w_{\uparrow} und w_{\downarrow} sind [26–28]

$$w_{\uparrow} = C \Delta_0^2 \frac{\Delta}{e^{\Delta/kT} - 1} \quad (19)$$

$$w_{\downarrow} = e^{\Delta/kT} \cdot w_{\uparrow}$$

Die Konstante C ist durch die elastische und elektrische Kopplung an das Gitter gegeben. Δ ist der Abstand der beiden Energieniveaus, Δ_0 die Tunnelaufspaltung (vergl. 2.1). Sind keine weiteren Energieniveaus vorhanden, so ergibt sich genau ein τ , und zwar ist

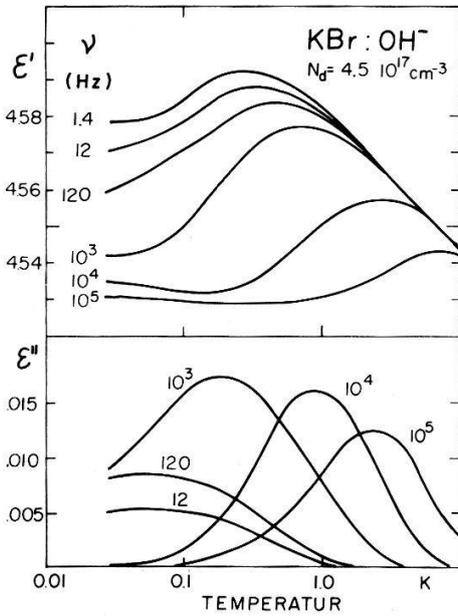
$$\tau^{-1} = w_{\uparrow} + w_{\downarrow} = C \Delta_0^2 \Delta \coth \frac{\Delta}{k_B T}.$$

Für $k_B T \gg \Delta$ ist τ^{-1} unabhängig von Δ und zeigt die für Einphononen-Prozesse charakteristische lineare Temperaturabhängigkeit

$$\tau^{-1} = C \Delta_0^2 k_B T. \quad (20)$$

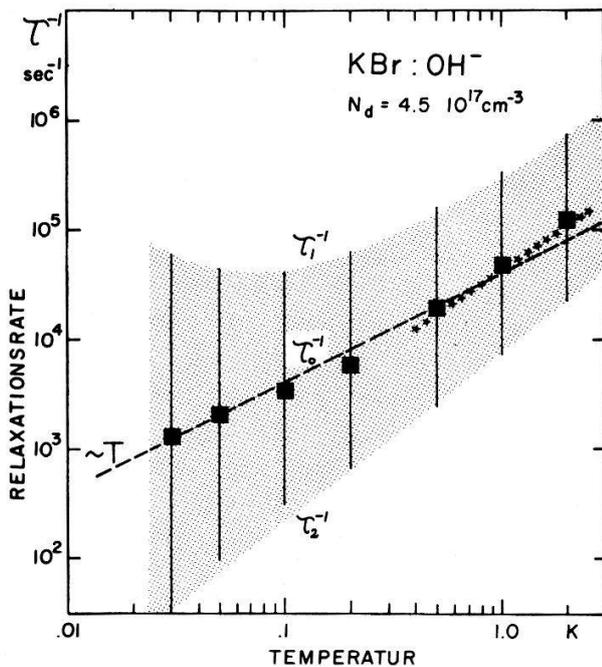
Für $k_B T \ll \Delta$ wird die Relaxationsrate temperaturunabhängig $\tau^{-1} = C \Delta_0^2 \Delta$

Eine Temperaturabhängigkeit $\tau(T)$, welche auf Einphononen-Prozesse hinweist, kann in den beiden Sechsmulden-Systemen $\text{KBr}:\text{OH}^-$ und $\text{RbCl}:\text{OH}^-$ beobachtet werden. Die aus Messungen der Polarisierbarkeit (Figur 12) ermittelten Relaxationsraten sind in Figur 13 und 14 dargestellt. Die mittlere Relaxationszeit zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit gemäss (20). Für das System $\text{RbCl}:\text{OH}^-$ treten allerdings unterhalb von 0,2 K grössere Abweichungen auf, die in 5.4 diskutiert werden.



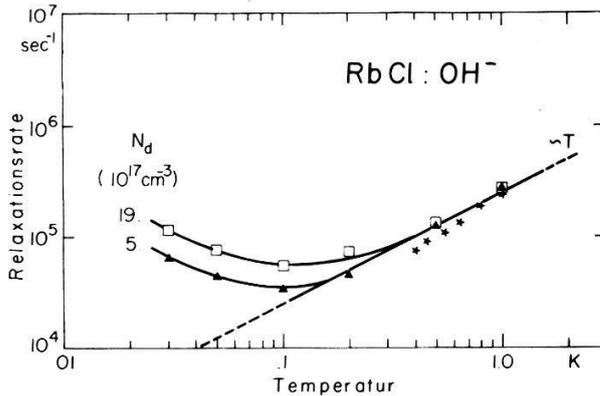
Figur 12

Real- und Imaginärteil der komplexen differentiellen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ längs [001] für $\text{KBr}:\text{OH}^-$ bei verschiedenen Frequenzen.



Figur 13

Die aus Messung Figur 12 ermittelte mittlere Relaxationsrate τ_0^{-1} . Die graue Fläche markiert die Breite B der Verteilung, $\tau_2 = \tau_0 \cdot B$, $\tau_1 = \tau_0/B$. Sterne: Frühere Messungen Ref. 24.



Figur 14

Mittlere Relaxationsrate τ_0^{-1} für zwei verschieden konzentrierte Proben RbCl:OH⁻. Sterne: Frühere Messungen Ref. 24. Gestrichene Kurve: $\tau_0^{-1} \propto T$.

Die Breite B der Verteilung von Relaxationszeiten verhält sich für beide Systeme etwa gleich und wächst mit sinkender Temperatur.

Aus den in Figur 12 dargestellten experimentellen Resultaten folgt, dass die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Frequenz gegen die Dielektrizitätskonstante des Wirtkristalls strebt. Man muss also annehmen, dass $\alpha_{ad} = 0$ im ganzen betrachteten Temperaturbereich. Dieser experimentelle Befund lässt auf eine sehr kleine Tunnelaufspaltung ($\Delta_0 < 0,025k_B K$) für das Sechsmulden-System KBr:OH⁻ schliessen.

Zur grossen Breite des Relaxationsspektrums ($B \approx 100$ bei $T = 0,025$ K) tragen folgende Effekte wesentlich bei:

- Die inneren elektrischen und elastischen Felder erzeugen eine Verteilung der Grösse der Energieaufspaltung, sodass die Bedingung $\Delta \ll k_B T$ für die Gültigkeit von (20) nicht streng erfüllt werden kann.
- Der Dipol hat nicht zwei, sondern sechs Energieniveaus. Die direkte Relaxation eines n -Niveau Systems wird durch $n - 1$ diskrete Relaxationszeiten beschrieben.

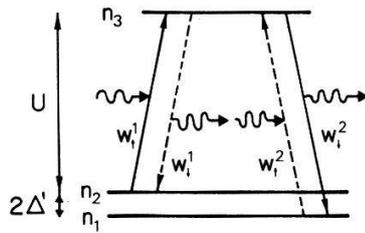
Experimentell konnte keine Feldabhängigkeit von τ festgestellt werden, obschon eine solche für $pE \gtrsim k_B T$ erwartet würde. Dies ist im Rahmen der Modelle für innere Felder verständlich: Zur Polarisierbarkeit tragen im wesentlichen nur jene Dipole bei (und werden durch die Messung erfasst), für die $\Delta \lesssim k_B T$. Bei einer Änderung von E ändert wohl die Auswahl dieser 'aktiven' Dipole, nicht aber deren Verteilung auf verschiedene Δ -Werte.

5.3. Orbach-Prozess

Falls der direkte Uebergang zwischen zwei tiefen Energieniveaus sehr unwahrscheinlich ist, kann der 'indirekte' Uebergang über ein höheres Niveau dominieren (Figur 15). Solche Prozesse wurden 1961 von Orbach für die paramagnetische Relaxation vorgeschlagen und nachgewiesen [29]. Analoge Prozesse wurden inzwischen auch bei der paelastischen Relaxation von O₂-Molekülen in Alkalihalogeniden beobachtet [30].

Die Ratengleichungen für einen Orbach-Prozess gemäss Figur 15 sind:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_1 &= -w_{\uparrow}^2 n_1 + w_{\downarrow}^2 n_3 \\
 \dot{n}_2 &= -w_{\uparrow}^1 n_2 + w_{\downarrow}^1 n_3 \\
 \dot{n}_3 &= -\dot{n}_1 - \dot{n}_2.
 \end{aligned}
 \tag{21}$$



Figur 15

Orbach-Prozess: Indirekter Uebergang über ein höheres Niveau.

Dabei bedeuten w_{\uparrow}^i und w_{\downarrow}^i die Wahrscheinlichkeiten direkter Uebergänge aus dem Niveau i bzw. zum Niveau i , und n_i ist die Besetzungszahl des Niveaus i . Für $U \gg \Delta'$ ergibt sich entsprechend

$$(19) \quad w_{\uparrow}^1 = w_{\uparrow}^2 = C\Delta_0 \frac{U}{e^{U/kT} - 1}$$

$$w_{\downarrow}^1 = w_{\downarrow}^2 = e^{U/kT} w_{\uparrow}^1.$$

Δ_0 ist das Tunnelmatrixelement zwischen dem höheren und einem der beiden tieferen Zustände. Für $x = n_1 - n_2$ folgt aus (21) die Beziehung $\dot{x} = -w_{\uparrow}^1 x$. Für eine zu x proportionale Messgrösse ergibt sich bei $k_B T \ll U$ eine Relaxationsrate

$$\tau^{-1} = C\Delta_0^2 U e^{-U/kT}. \quad (22)$$

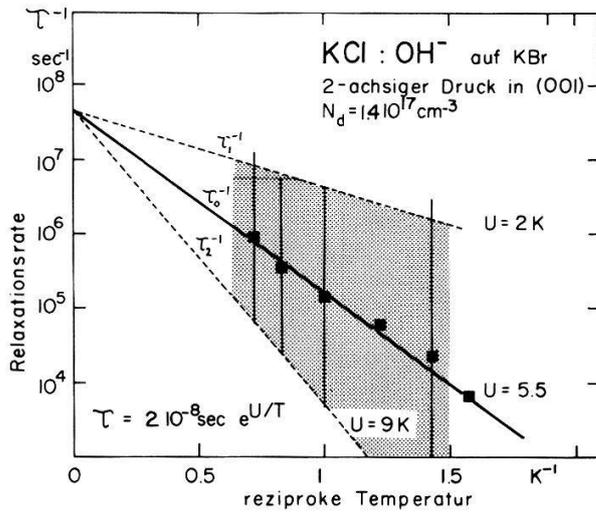
Bei $k_B T \gg U$ resultiert die Relaxationsrate für den Einphononen-Prozess $\tau^{-1} = C\Delta_0^2 \cdot k_B T$ (Vergl. 20).

Günstige Voraussetzungen zur Beobachtung von Orbach-Prozessen liegen bei den Systemen mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene vor. Die elastische Aufspaltung liefert Niveaus im Abstand $U \approx 7K \cdot k_B$ (Vergl. Figur 2). Der Orbach-Prozess über eines dieser Niveaus entspricht der Reorientierung des Dipols durch zwei aufeinanderfolgende Drehungen um 90° . Wenn man die Änderung der Durchlässigkeit der 90° -Potentialbarriere durch die elastische Spannung vernachlässigt, dann darf man die Tunnelaufspaltung Δ_0 in (22) mit derjenigen für das Sechsmuldensystem (Figur 2 und Formel 19) identifizieren.

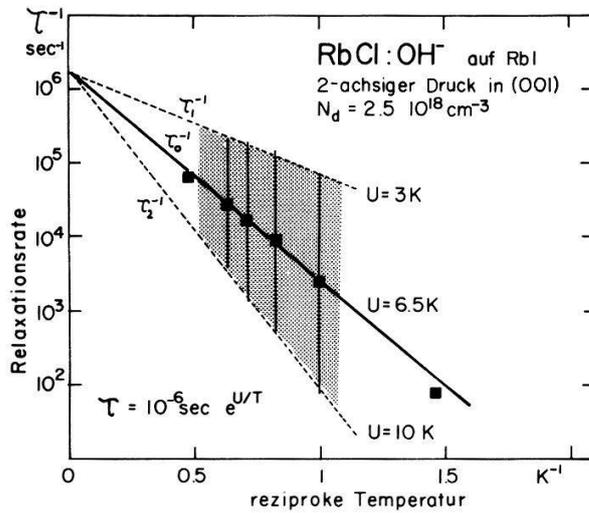
KCl:OH⁻ und RbCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in (001) zeigen tatsächlich eine Temperaturabhängigkeit von τ_0 gemäss (22) (Figur 16 und 17). Die Interpretation als Orbach-Prozess wird durch weitere experimentelle Befunde erhärtet:

- Die Orbach-Energie U , die sich aus den Messungen ergibt, stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit der Energie U überein, die man gemäss 4.1 aus den Messungen der statischen Polarisierbarkeit herleitet.
- Der nach (22) aus den Messungen bestimmte Faktor $C\Delta_0^2$ stimmt überein mit dem Faktor $C\Delta_0^2$, wie er sich nach (20) aus den Messungen der Relaxationsrate am freien Kristall ergibt.
- Wird die Grösse der zweiachsigen Spannung durch Variation des Substrat-Kristalls geändert, dann ändert sich die Orbach-Energie U sinngemäss.

Die Breite B der Verteilung von Relaxationszeiten nimmt monoton mit sinkender Temperatur zu. Die beiden Grenzen τ_1 und τ_2 erfüllen ebenfalls eine Beziehung gemäss (22) wobei U zu ersetzen ist durch $U_{1,2} = U \pm 3k_B K$. Eine mögliche Inter-



Figur 16
Mittlere Relaxationsrate τ_0^{-1} für KCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene. Bei $T > 0,6$ K ist τ_0^{-1} prop. exp $(-U/T)$. Die graue Fläche markiert die Breite B der Verteilung von Relaxationszeiten.



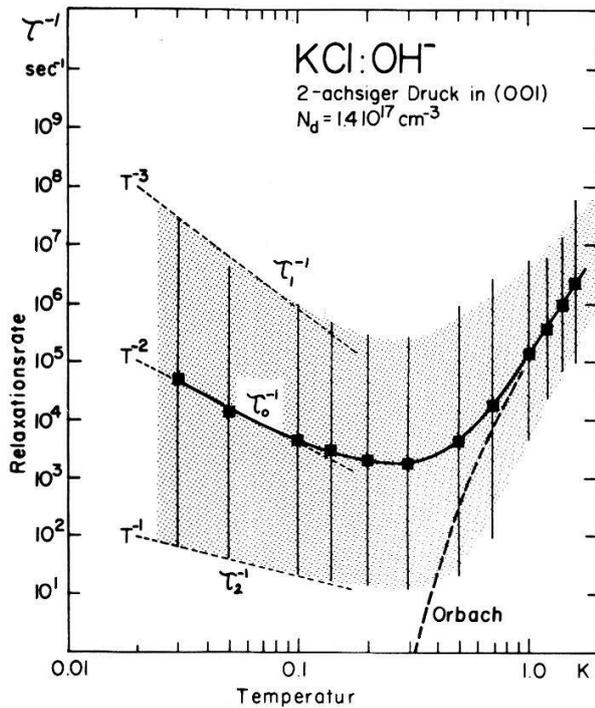
Figur 17
 τ_0^{-1} und B für RbCl:OH⁻ mit zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene.

pretation dieses merkwürdigen Resultats ist die folgende: Die inneren elastischen Felder, welche dem zweiachsigen Druck überlagert sind, verursachen eine Variation des Abstandes U von der Grösse $\pm 3k_B K$.

5.4. 'Dipol-Dipol'-Relaxation

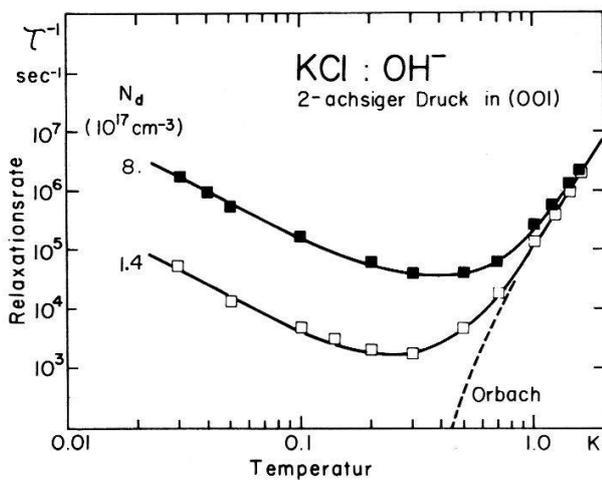
Das Sechsmulden-System RbCl:OH⁻ und das Zweimulden-System KCl:OH⁻ zeigen ein Relaxationsverhalten, das wir nur durch Prozesse, bei denen mehrere Dipole teilnehmen, deuten konnten. (Auch für diese Proben war die Konzentration der Dipole immer so klein, dass die Wechselwirkung sich nicht im statischen Verhalten äusserte.) Für $T < 0,5$ K zeigen diese Systeme eine Relaxationsrate (Figuren 14, 18, 19), die

- a) mit der Konzentration zunimmt,
- b) mit sinkender Temperatur ansteigt,
- c) ein extrem breites Spektrum besitzt ($B \approx 10^3$ bei 0,03 K).



Figur 18

Mittlere Relaxationsrate τ_0^{-1} und Breite B der Verteilung (graue Fläche) für KCl:OH^- auf KBr (zweiachsiger Druck in der (001)-Ebene). Gestrichelte Kurve: Extrapolation der Relaxationsrate für den Orbach-Prozess aus Figur 16.

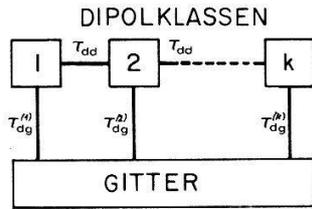


Figur 19

Mittlere Relaxationsrate τ_0^{-1} für zwei verschieden konzentrierte Proben KCl:OH^- auf KBr (zweiachsiger Druck in der (001)-Ebene).

Das Verständnis für dieses Verhalten ist noch sehr unvollkommen. Ein Ansatz dazu ist die 'Dipol-Dipol'-Relaxation wie sie von T. Janssen vorgeschlagen wurde [31].

Janssen betrachtet ein System von Dipolen, die wegen den inneren elektrischen und elastischen Feldern unterschiedlich auf äussere Felder reagieren. Die verschiedenen Dipole werden nach ihrem inneren Feld sortiert und es werden Klassen von 'gleichen' Dipolen definiert (Figur 20). Die Kopplung an das Gitter ist charakterisiert durch die Dipol-Gitter Relaxationszeit τ_{dg} . Die Wechselwirkung zwischen den Dipolen ermöglicht einen direkten Energieaustausch zwischen den verschiedenen Klassen. Die



Figur 20

Modell für Dipol-Dipol Relaxation: Das Dipol-System ist gemäss den inneren Feldern in Klassen von 'gleichen' Dipolen aufgeteilt. $\tau_{dg}^{(i)}$ Dipol-Gitter Relaxationszeit, τ_{dd} Dipol-Dipol Relaxationszeit.

entsprechende Zeitkonstante, die Dipol-Dipol-Relaxationszeit, sei τ_{dd} . In den meisten Fällen ist $\tau_{dd} \gg \tau_{dg}$, und das thermische Gleichgewicht kommt durch Kopplung an das Gitter zustande. Bei $\tau_{dd} \ll \tau_{dg}$ ist eine experimentelle Bestimmung von τ_{dd} aus der Frequenzabhängigkeit der mittleren Polarisierbarkeit möglich. Die verschiedenen Klassen von Dipolen reagieren verschieden auf einen Wechsel des äussern elektrischen Feldes. Die einen gewinnen, die andern verlieren Energie. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich durch direkten Energieaustausch zwischen den Klassen mit der Zeitkonstante τ_{dd} ein. Bei Messfrequenzen $\omega \sim \tau_{dd}^{-1}$ werden dielektrische Verluste beobachtet. Das Dipolsystem ist vom Gitter thermisch isoliert ($\omega \approx \tau_{dd}^{-1} \gg \tau_{dg}^{-1}$) und heizt sich auf. Die Temperaturdifferenz zum Gitter kann durch genügend kleine Amplitude des E -Feldes sehr klein gehalten werden.

Zur Berechnung von τ_{dd} betrachtet man nun 'Null-Phononen'-Prozesse, bei denen mehrere Dipole aus verschiedenen Klassen gleichzeitig reorientieren. Die Energie der Dipole bleibt dabei erhalten, aber die Polarisation kann ändern. Schon für das einfache Beispiel eines Drei-Dipolprozesses ergibt die Rechnung (Anhang 2) eine anomale Temperaturabhängigkeit, indem $\tau_{dd}(T=0) < \tau_{dd}(T \neq 0)$.

Die Temperaturabhängigkeit kommt indirekt über die Besetzungszahlen der Energieniveaus in den verschiedenen Klassen zustande und verschwindet bei $k_B T \gtrsim$ Energie der Dipole im inneren Feld. Die Relaxationsraten für die verschiedenen Viel-Dipolprozesse müssen geeignet gemittelt werden und ergeben ein mittleres τ_0 . Gleichzeitig lässt sich auch eine Breite B der Verteilung von τ_{dd} bestimmen.

Dieses Modell erklärt qualitativ unsere Messungen, nämlich die Konzentrations- und die Temperaturabhängigkeit von τ_0 und die grosse Breite der Verteilung. Es findet zudem eine gewisse Bestätigung in den paraelektrischen Resonanzmessungen an $\text{KCl}:\text{Li}^+$ bei höheren Temperaturen und Konzentrationen [32]. Die Messungen zeigen eine temperaturunabhängige 'Dipol-Dipol'-Relaxationszeit, die schon bei sehr kleinen Konzentrationen ($N_d p^2 \ll k_B T$) vergleichbar wird mit der Dipol-Gitter-Relaxationszeit.

Ein Vergleich der 'Dipol-Dipol' Relaxationszeit mit dem magnetischen Analogon, der Spin-Spin Relaxationszeit ist etwas fragwürdig. Immerhin gibt es theoretische und experimentelle Arbeiten, die eine Verkürzung der Spin-Spin Relaxationszeit bei tiefen Temperaturen ergeben [33].

ANHANG 1

Dipol mit sechs Gleichgewichtsorientierungen [001]

Der Hydroxyl-Dipol in Alkalihalogeniden kann in erster Approximation als starrer Rotator in einem Potential mit kubischer Symmetrie aufgefasst werden. Für

die einfachsten Potentiale wurden die numerischen Rechnungen durchgeführt (z.B. [9]). Eine andere Methode, die sogenannte 'Tunnel-Approximation', erlaubt die Berechnung der tiefsten Energieniveaus (z.B. [7, 8]). Wir verweisen auf die zahlreichen publizierten Arbeiten und begnügen uns hier mit einigen spezifischen Resultaten betreffend die Polarisierbarkeit.

In einem elektrischen Feld \vec{E} und einem elastischen Verzerrungsfeld ϵ_{ij} kann die Energie eines Dipols in den sechs verschiedenen Gleichgewichtsorientierungen geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \text{für } [001]: \epsilon_{+x} &= \epsilon_0 + pE_x + S_1 \\ \text{für } [00\bar{1}]: \epsilon_{-x} &= \epsilon_0 - pE_x + S_1 \end{aligned} \quad (23)$$

wobei

$$S_1 = \frac{1}{3}(P_{11} - P_{22})(2\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - \epsilon_{zz})$$

und analog für die anderen Orientierungen des Dipols. P_{ij} sind die Komponenten des elastischen Dipol-Tensors im Hauptachsensystem des Defekts.

Die differentielle Polarisierbarkeit des klassischen Dipols parallel [001] berechnet sich dann für $E_x = E_y = 0$ zu

$$\alpha(E_z, S_1, S_2, S_3, T) = \frac{p^2}{kT} \cdot \frac{(e^{-(S_1-S_3)/kT} + e^{-(S_2-S_3)/kT}) \operatorname{Ch} \frac{pE}{kT} + 1}{\left(e^{-(S_1-S_3)/kT} + e^{-(S_2-S_3)/kT} + \operatorname{Ch} \frac{pE}{kT} \right)^2}. \quad (24)$$

Bei hohen Temperaturen ($k_B T \gg (S_1 - S_3), (S_2 - S_3), pE_z$) resultiert $\alpha = p^2/3k_B T$.

Bei zweiachsigem Druck in der (001)-Ebene (vergl. 3.2) ist $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \delta$, $\sigma_{zz} = 0$. δ ist durch die Ausdehnungsdifferenz von Probe und Substratkristall beim Abkühlen auf Temperatur des flüssigen Heliums gegeben. ϵ_{ij} ist der Spannungstensor. Mit den elastischen Konstanten c_{ij} ergibt sich $\epsilon_{zz} = 2c_{12}/c_{11}$ und eine Polarisierbarkeit bei $E = 0$ gemäss (24)

$$\alpha(E = 0, U, T) = \frac{p^2}{kT} \frac{1}{2e^{-U/kT} + 1}$$

wobei

$$U = S_1 - S_3 = (P_{11} - P_{22})(1 - 2c_{12}/c_{11})\delta.$$

Diese Beziehung erlaubt eine experimentelle Bestimmung von U aus Messungen der statischen Polarisierbarkeit (vergl. 4.1). Für grossen zweiachsigen Druck $U \gg k_B T$ resultiert die klassische Polarisierbarkeit des Zweimuldenpotentials $\alpha = p^2/k_B T$.

Die Beziehungen (23) sind der Ausgangspunkt für die quantenmechanischen Rechnungen in der Tunnelapproximation. Neu dazu kommen die Tunnelmatrixelemente Δ_{90} und Δ_{180} für die Ueberlappung von lokalisierten Wellenfunktionen, welche 90° bzw. 180° auseinander liegen. Für die Rechnungen in 4.4 wurden $\Delta_{90} = \Delta_0$ und $\Delta_{180} = 0$ gesetzt. Eine theoretische Rechtfertigung für diese Approximation findet man im Anhang von Ref. [8].

ANHANG 2

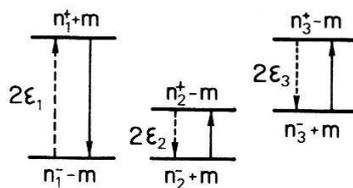
3-Dipol-Relaxation

Zur Dipol-Dipol Relaxationszeit (Abschnitt 5.4) tragen Prozesse bei, bei denen je ein Dipol aus zwei, drei oder mehr verschiedenen Klassen gleichzeitig reorientiert. Der 3-Dipol-Prozess zeigt bereits die Möglichkeit einer zunehmenden Relaxationsrate mit sinkender Temperatur.

Die Dipole der Klasse i ($i = 1, 2, 3$) werden durch ein Zweiniveau-System mit Aufspaltung $2\Delta_i$ beschrieben. Die Besetzungszahlen der beiden Niveaus im thermischen Gleichgewicht sind ($N_i =$ totale Anzahl Dipole in Klasse i)

$$\begin{aligned} n_i^+ &= N_i e^{-\Delta_i/kT} / 2 \operatorname{Ch}(\Delta_i/kT) \\ n_i^- &= N_i e^{+\Delta_i/kT} / 2 \operatorname{Ch}(\Delta_i/kT). \end{aligned} \quad (25)$$

Es werde nun eine kleine Störung des Gleichgewichtes betrachtet: Die Klasse $i = 1$ enthalte m Dipole zuviel im höheren Energieniveau, während in den Klassen 2 und 3 je m Dipole im tieferen Zustand zuviel sind (Figur 21). Das Gleichgewicht werde



Figur 21

3-Dipol Prozess: Durch einen gleichzeitigen Uebergang in den drei Dipolklassen $i = 1, 2, 3$ ändern alle Besetzungszahlen n_i um den Betrag 1. Die Energieerhaltung fordert $\epsilon_1 = \epsilon_2 + \epsilon_3$.

durch 3-Dipol-Prozesse neu hergestellt. Wegen der Energieerhaltung soll gelten $\Delta_1 = \Delta_2 + \Delta_3$. Die Ratengleichung lautet

$$\dot{m} = -A(n_1^+ + m)(n_2^- - m)(n_3^- - m) - (n_1^+ - m)(n_2^+ + m)(n_3^+ + m). \quad (26)$$

A ist die quantenmechanische Uebergangswahrscheinlichkeit für einen 3-Dipol-Prozess. Da die Uebergangswahrscheinlichkeit von den Abständen der drei Dipole abhängt, ist A ein gewisser Mittelwert. Gleichung (26) vereinfacht sich für kleine m und durch Einsetzen von (24) zu $\dot{m} = -m/\tau$ wobei

$$\tau^{-1} = \frac{A}{2} \left\{ \frac{\operatorname{Ch}(\Delta_3/kT) N_1 N_2}{\operatorname{Ch}(\Delta_1/kT) \operatorname{Ch}(\Delta_2/kT)} + \text{zykl. Vertauschen } 1, 2, 3 \right\}.$$

Interessante Sonderfälle sind

$$T = 0 \quad \tau^{-1} = A N_1 N_2$$

$$T \rightarrow \infty \quad \tau^{-1} = \frac{A}{2} (N_1 N_2 + N_2 N_3 + N_3 N_1).$$

Für $N_2, N_3 > N_1$ (kleine innere elektrische Felder sind häufiger als grosse) resultiert die anomale Temperaturabhängigkeit $\tau(0) < \tau(T \rightarrow \infty)$.

Verdankung

Den Herren Dr. J. Muggli und H. Burkard sei für die zahlreichen Diskussionen und wertvollen Anregungen gedankt. Ein Besuch bei Prof. Dr. N. Kurti (Clarendon Laboratory, Oxford, England) war zur Abklärung einiger Fragen zur Tieftemperatur-Technik förderlich. Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

LITERATUR-VERZEICHNIS

- [1] F. LÜTY, *Journal de Physique* 28, C4, 120 (1967).
- [2] V. NARAYANAMURTI und R. O. POHL, *Rev. Mod. Phys.* 4, 201 (1970).
- [3] S. E. KAPPHAN und F. LÜTY, *J. Phys. Chem. Sol.* 34, 969 (1973).
- [4] K. KNOP, Dissertation Nr. 5054 (ETH Zürich) (1973).
- [5] H. HÄRTEL, *phys. stat. sol.* 42, 369 (1970).
- [6] H. BURKARD und W. KÄNZIG, *Helv. Phys. Acta*, 46, 729 (1973).
- [7] H. B. SHORE, *Phys. Rev.* 151, 570 (1966).
- [8] M. GOMEZ, S. P. BOWEN und J. A. KRUMHANSL, *Phys. Rev.* 153, 1009 (1967).
- [9] H. U. BEYELER, *phys. stat. sol. (b)* 52, 419 (1972).
- [10] M. C. ROBINSON und A. C. HOLLIS HALLETT, *Can. J. Phys.* 44, 2211 (1966).
- [11] W. B. MIMS und R. GILLEN, *Phys. Rev.* 148, 438 (1966).
- [12] J. HOLTSMARK, *Ann. Physik* 58, 577 (1919).
- [13] R. V. JIMENEZ und F. LÜTY, *phys. stat. sol. (b)* 52, K27 (1972).
- [14] R. S. SCOTT und W. H. FLYGARE, *Phys. Rev.* 182, 445 (1969).
- [15] R. W. DREYFUS, *Solid State Comm.* 7, 827 (1969).
- [16] C. Y. FONG, *Phys. Rev.* 165, 462 (1968).
- [17] B. DISCHLER, *Z. Naturforsch.* 25 (a), 1844 (1970).
- [18] P. C. MINOR und B. G. DICK, *phys. stat. sol. (b)* 57, 167 (1973).
- [19] V. S. VIKHNIN, M. D. GLINCHAK, A. YA. GORDON und M. F. DEIGEN, *phys. stat. sol. (b)* 56, 383 (1973).
- [20] I. W. SHEPERD, *J. Phys. Chem. Sol.* 28, 2027 (1967).
- [21] R. O. POHL, V. L. TAYLOR und W. M. GOUBAU, *Phys. Rev.* 178, 1431 (1969).
- [22] W. N. LAWLESS, *J. Appl. Phys.* 40, 4448 (1969); *J. Phys. Chem. Sol.* 30, 1161 (1969).
- [23] S. E. KAPPHAN und F. LÜTY, *Solid State Comm.* 8, 349 (1970).
- [24] H. BAUR, K. KNOP, P. MEIER und E. SERRALLACH, *Phys. kondens. Mat.* 14, 15 (1971).
- [25] B. KELLER und F. KNEUBÜHL, *Phys. Rev. Letters* 21, 88 (1968).
- [26] R. PIRC und P. GOSAR, *Phys. kondens. Mat.* 9, 377 (1969).
- [27] B. G. DICK und D. STRAUCH, *Phys. Rev.* 2, 2200 (1970).
- [28] L. M. SANDER und H. B. SHORE, *Phys. Rev.* 3, 1472 (1971).
- [29] C. B. P. FINN, R. ORBACH und W. P. WOLF, *Phys. Soc.* 77, 261 (1961).
- [30] G. PFISTER und M. BÖSCH, *J. Phys. Chem. Sol.* 31, 2699 (1970).
- [31] T. JANSSEN, *Phys. kondens. Mat.* 15, 205 (1972).
- [32] R. OSSWALD und H. C. WOLF, *phys. stat. sol. (b)* 50, K93 (1972).
- [33] I. SVARE und G. SEIDEL, *Phys. Rev.* 134, A172 (1964).