

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 30 (1957)

Heft: VII

Artikel: Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. II. Teil, Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen

Autor: Steinemann, Ad.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112833>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 21.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen.

II. Teil

Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen

von Ad. Steinemann

Physikalisches Institut ETH (Zürich).

(Jetzt: Battelle Memorial Institute, Genève.)

(30. VII. 1957.)

Summary. The dielectric properties of pure ice crystals and ice crystals containing fluorine atoms in the concentration range from 10^{14} to 10^{20} per cm^3 have been investigated as a function of frequency, temperature, concentration of fluorine atoms, crystal age and dimensions.

Pure ice exhibits at sufficiently high frequencies a DEBYE-dispersion in agreement with previous results. At very low frequencies a space-charge dispersion is observed. Its permittivity value is correlated to the conductivity caused by incidental impurity atoms.

Comparison of all experimental results with theory leads to the following conclusions: In pure ice crystals the Debye-dispersion is caused by rotation of molecules. A proton jumps from a doubly occupied O-O-bond to a normal one. In crystals containing moderate concentrations of fluorine the polarization arises by proton transfer along hydrogen bonds from a H_3O^+ -ion to an adjacent H_2O -molecule. At still higher concentrations proton jumps from normal bonds to vacant ones by rotations of molecules prevail. This explains that the static permittivity of the DEBYE-dispersion falls from ~ 100 to ~ 25 and increases again towards ~ 100 with rising HF content. The activation energy of the relaxation time is 0,575 eV for pure crystals and 0,23 eV for moderately contaminated crystals. At a given temperature the relaxation time varies inversely to the square root of the HF concentration.

A combination of both molecular rotation and proton transfer yields a transport of protons over more than one intermolecular distance. This gives a contribution to the a. c.-conductivity proportional to the square root of the HF content and with an activation energy of 0,32 eV. It causes a space-charge dispersion whose permittivity varies as the crystal thickness l and reaches values of about 40000 for $l \approx 1$ cm. The dispersion frequency is proportional to $1/l$ whereas the conductivity does not depend on the geometry.

A. Einleitung.

Frühere Experimente mit möglichst reinen Eiskristallen zeigten den starken Einfluss von Verunreinigungen auf die dielektrischen Eigenschaften^{1)16)17)*)}. Teil II ist der systematischen Untersuchung von sehr reinen und mit Fluor beschickten polykristallinen Eis-

*) Siehe dort weitere Literaturangaben.

kristallen gewidmet. Die Dispersion der dielektrischen Eigenschaften wird dabei im Bereich von 6 Größenordnungen der Frequenz — 0,7 Hz bis 250 kHz — erfasst. Es lassen sich auf allen experimentellen Kurven längs der Frequenzachse zwei Dispersionsgebiete festlegen und in den meisten Fällen auch analytisch trennen:

Der „normale“ Bereich der Debye-Dispersion, wie sie schon bei reinen Kristallen bekannt ist, tritt bei relativ hohen Frequenzen (Größenordnung kHz) auf („D“-Dispersion).

Bei tiefen Frequenzen (Größenordnung Hz) überlagert sich ihm ein durch Raumladungen verursachtes zweites Dispersionsgebiet, das man direkt den im Kristall eingelagerten Fremdatomen zurechnen kann („F“-Dispersion).

Die dielektrischen Eigenschaften der Eiskristalle wurden im Teil I¹⁵⁾ mit Hilfe von Fehlern in der Verteilung der Wasserstoffkerne im Kristallgitter gedeutet und die Folgerungen wurden diskutiert, die durch Einlagerung von Fluor zu erwarten sind. Bei diesen Ausführungen wurden die bisher bekannten experimentellen Ergebnisse an reinen Kristallen benutzt und einige Resultate aus Teil II zur Vereinfachung der Darstellung vorweggenommen. Der Vergleich von Experiment und Theorie führt auf folgende Schlüsse:

Die wichtigste Rolle spielen die Orientierungsfehler (Doppelbesetzungen und Leerstellen auf der Verbindungslinie zweier Sauerstoffatome). Bei sehr reinem Eis wird das dielektrische Verhalten durch die D-Bindungen bestimmt, bei sehr stark fluorhaltigen Kristallen durch die L-Bindungen. Nur bei mittleren Fluorkonzentrationen überwiegen die Ionenfehler H_3O^+ . Dieser Wechsel des verantwortlichen Fehlertyps mit zunehmendem Fluorgehalt rührt davon her, dass dem Experiment immer die Dispersion zugänglich ist, für die das Produkt aus Fehlerzahl und Diffusionsrate am grössten ist. Entsprechend dem Wechsel von Orientierungsfehler- und Ionenfehlerdispersion stellt sich auch für die extrapolierte statische Dielektrizitätskonstante (DK) der zugehörige Wert um 100 bzw. um 25 ein. Dies darf aber nicht mit einer expliziten Abhängigkeit der „statischen“ DK von der Fehlstellenkonzentration verwechselt werden, denn die statische DK eines bestimmten Mechanismus ist, unabhängig von der daran beteiligten Zahl von Fehlstellen, eine statistische Frage der Kristallgeometrie. Ein weiteres Merkmal der D-Dispersion ist auch die von der Fehlstellenkonzentration praktisch unabhängige Grösse des zugehörigen Maximums des Verlustfaktors $\text{tg } \delta_{D_{\max}}$.

Die F-Dispersion bei niederen Frequenzen ist theoretisch schwierig, phänomenologisch aber relativ einfach zu deuten. Die Kontinuumstheorie von MACDONALD⁹⁾ lässt sich bestätigen, wenn

man unter geeigneten Annahmen die experimentell erfassbaren Kriterien herausgreift: der limes der niederfrequenten DK sowie die zu dieser Dispersion gehörige Relaxationszeit sind proportional zur Kristalldicke, während sich andererseits ein geometrieunabhängiger Beitrag zur Leitfähigkeit ergibt, den man gerade als Mass für die Konzentration der Fremdatome verwenden kann. Das Maximum des Verlustfaktors und die zugehörige Frequenz sowie der niederfrequente limes der DK sind deutlich von der Zahl der eingelagerten Fluoratome abhängig, während andererseits die Dispersionsfrequenz viel weniger stark beeinflusst wird als in der D-Dispersion. Die gemessenen Grenzwerte der DK sind sehr hoch und erreichen 10^4 pro cm Kristalldicke. Es ist deshalb klar, dass nur durch sehr detaillierte Untersuchung der Dispersionskurven die Anteile von D- und F-Dispersion separiert werden können.

Bei der Interpretation der Experimente wird die Anordnung der Sauerstoffatome im Gitter und die Verteilung der auf Sauerstoffplätzen eingelagerten Fluoratome stets starr vorausgesetzt. Diese Annahme muss natürlich durch eine eingehende Diskussion der Eigenfehler im Sauerstoffgitter erhärtet werden¹⁴). Aus Messungen über Alterserscheinungen von fluorhaltigen Kristallen über Zeiträume bis zu einem Jahr kann man die Diffusionskonstante von Fluor in Eis abschätzen. Der Zahlenwert stimmt überein mit demjenigen von THÜRKAUF¹⁸) für die Selbstdiffusion der Wassermoleküle im Eis (gemessen mit H_2O^{18} und D_2O) und bestätigt damit die unserem Modell zugrundegelegte Einlagerung der Fluoratome auf Sauerstoffplätzen.

B. Experimentelles.

1. Herstellung der Kristalle.

Die ersten Versuche zur Zucht von Eiskristallen wurden mit Wasser gemacht, das einmal in einer Glasapparatur und ein zweites Mal in Polyäthylen unter Vakuum in die Zuchtgefäße destilliert wurde. Die störendsten Verunreinigungen sind gelöstes CO_2 und gelöster Sauerstoff. Die Verwendung eines dreistufigen Ionenaustauschers mit einem Zusatz von Cr^{++} , der den gelösten Sauerstoff zurückhielt, ergab bessere Resultate. Das Wasser wurde unmittelbar vor dem Ansatz einer Kristallzucht zubereitet und nur in Polyäthylengefäßen transportiert. Es hatte im Mittel bei Zimmertemperatur und 50 Hz eine Leitfähigkeit $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Flussäure HF und Cäsiumfluorid CsF wurden durch fortgesetzte Verdünnung auf die gewünschte Konzentration gebracht. Kontrolltitrationen erfolgten bis zu 10^{-2} -molaren Lösungskonzentrationen.

Für HF und CsF wurde der Bereich von 10^{-7} - bis 10^{-1} -molaren Konzentrationen erfasst. Dies entspricht (optimal) im Eis eingelagerten Zahlen von Fluoratomen zwischen 10^{14} und 10^{20} pro cm^3 . Verwendung anderer Zusätze (HCl, KCl, NaCl, KBr) zeigte keine eindeutige Reproduzierbarkeit der Messungen.

Als Zuchtgefäße dienten Polystyrenrohre von 10 cm Höhe und 2,4 cm Innendurchmesser bei einer Wandstärke von 0,2 bis 0,4 cm. Auf einer dicken Aluminiumplatte konnten stehend gleichzeitig 14 Kristalle gezüchtet werden. Die Rohre wurden unten durch eine Elektrode aus 1 cm dickem Kupfer mit einem ca. 0,01 mm dicken Goldüberzug abgeschlossen. Elektroden ohne Edelmetallüberzug (Aluminium, Messing und reines Kupfer) bewährten sich auf die Dauer der Flussäure gegenüber nicht. Die Elektroden wurden auf der Al-Platte festgeschraubt und sorgten für Wärmeabfuhr nach unten. Auch oben wurden die Röhren durch eine zweite Elektrode praktisch luftdicht verschlossen. Versuche mit einer zusätzlichen Schicht von Paraffinöl zeigten keine besseren Resultate. Das Ganze wurde in einem wärmeisolierenden Gehäuse mit einer elektrischen Heizung in eine Kühltruhe bei ca. -10°C gestellt. Durch langsame Reduktion der Heizleistung wurde der Gefriervorgang von unten nach oben eingeleitet. Als beste Wachstumsgeschwindigkeit erwies sich 1 bis 2 cm pro Tag, was für die ganze Zucht etwa 1 Woche verlangte. Infolge der Volumenvergrößerung quoll dabei ständig etwas Wasser oben weg und Verunreinigungen wurden ausgestossen.

Die Randpartien der fertigen Kristalle wurden durch Erwärmen der Elektroden im Dampfstrahl weggeschmolzen. Alle Hülsen hatten eine kleine axiale Rille für das wegfließende Wasser. Die besten zentralen Partien wurden dann für die Messung verwendet. Dabei musste vermieden werden, dass sich der Kristall während der Vorbereitung von der Hülse löste. Messungen ohne Polystyrenhülse verliefen nicht zufriedenstellend. Zur endgültigen Befestigung der Elektroden wurde der Kristall auf etwa -3°C gebracht und dann die Elektroden selbst mit einer Temperatur von etwa $+1^{\circ}\text{C}$ aufgeschmolzen. Die Dicke der verwendeten Kristalle variierte von 8 bis 15 mm mit einem Mittel von 12 mm (siehe Fig. 2). Unterhalb 5 mm traten leicht störende Elektrodeneffekte auf, die auch schon von JONA¹⁾ bemerkt worden waren. Für Sonderzwecke wurden Kristalle von 1 bis 35 mm Dicke hergestellt.

Die Kontrolle im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Polaroidscheiben ergab, dass im Mittel 30% Einkristalle, im übrigen Polykristalle entstanden, die aus drei bis fünf Kristalliten

von etwa 1 cm^3 zusammengesetzt waren. Die homogene Verteilung der eingelagerten Fremdatome wurde an Stichproben durch Wiederholung der Messungen unter fortgesetzter Reduktion der Kristalldicke (Abschmelzen) kontrolliert. Die zentralen Partien zeigten dabei Variationen der Messergebnisse von 3 bis 6%.

2. Apparatur.

In Weiterentwicklung der von JONA¹⁾ skizzierten Schaltung wurde die in Fig. 1 gezeigte Brücke mit Kapazitäten in allen vier Zweigen gebaut. Der Kristall wird gemäss dem in Fig. 2 gezeichneten Ersatzbild aufgefasst als Kapazität mit parallel geschaltetem Ohmschen Leitwert,

$$i \omega \varepsilon_0 \varepsilon^* \frac{F}{l} = i \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{F}{l} + \sigma \frac{F}{l} \quad (2.1)$$

was den Imaginärteil der komplexen DK mit einer Leitfähigkeit verknüpft, entsprechend Abschnitt I. 1,

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \quad (2.2)$$

Dieser Ohmsche Leitwert kann in der Brücke durch einen Widerstand im 4. Zweig kompensiert werden. Die Messung erfolgt durch vollständige Substitution eines RC-Parallelgliedes aus Glimmerkondensatoren und induktionsfreien Radiowiderständen und Potentiometern in die für den Kristall abgeglichene Brücke. Die Kapazität C_X ergibt sich als Differenz der Einstellungen des Präzisionsdrehkondensators C_E . Der Leitwert wird durch den Parallelwiderstand R_P ersetzt und R_P nachher mit Gleichstrom gemessen. Der Drehkondensator ergibt über einen spielfreien Antrieb mit Nonius 5000 Skalenteile für 250 pF. Bei einer mittleren Leerkapazität von 0,4 pF für die Kristallhülsen kann so eine DK bis $600 \pm 0,125$ gemessen werden. Parallele Glimmerkondensatoren im 4. Zweig und entsprechende Substitutionskapazitäten gestatten die Messung der DK bis 50000. Die Leitfähigkeit der Kristalle wird erfasst zwischen 10^{-10} und $10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ein kontinuierlich variabler Frequenzgenerator überstrich den Bereich von 20 Hertz bis 250 kHz. Ein stufenweise regelbarer RC-Generator lieferte Frequenzen zwischen 0,7 und 20 Hz. Ferner diente ein LC-Generator für Kontrollmessungen bei 2 MHz.

Zwischen Frequenzgenerator und Brückeneingang wurde für Frequenzen oberhalb 10 kHz ein auf einen Ferritkern gewickelter Übertrager geschaltet. Zwischen 10 kHz und 100 Hz diente ein Übertrager von Siemens. Für Frequenzen unterhalb 100 Hz (Zen-

tralwert 10 Hz) wurde ein besonderer Übertrager auf einen Bandring gewickelt. Er wies genügend grosse Impedanz auf für die Verwendung bei sehr kleinen Frequenzen und arbeitete bis 0,7 Hz verzerrungsfrei.

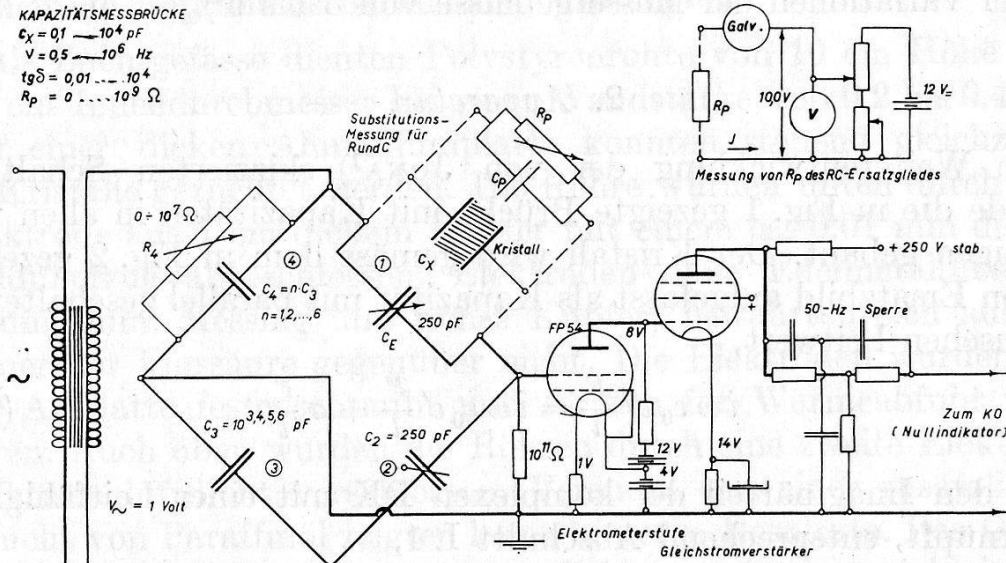
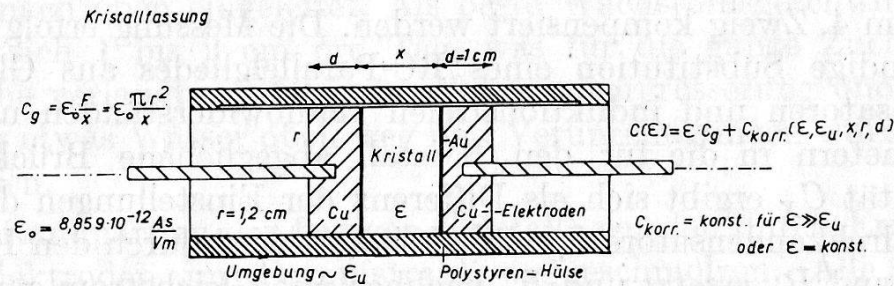


Fig. 1.

Kapazitätsmessbrücke mit Elektrometerstufe und Gleichstromverstärker.



Ersatzbilder für verlustbehaftetes Dielektrikum
 $C_g = \text{geometrische Leerkapazität}$

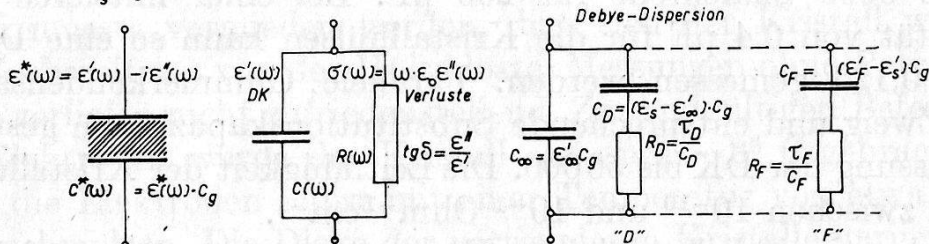


Fig. 2.

Kristallfassung. Ersatzbilder für verlustbehaftetes Dielektrikum.

Die tiefen, zur Messung verwendeten Frequenzen verursachten eine hohe Ausgangsimpedanz der Brücke und stellten hohe Anforderungen an die Isolation. Die hohe Ausgangsimpedanz wurde durch eine angeschaltete Elektrometerstufe (FP 54) mit einem Gitterwiderstand von 10^{11} Ohm berücksichtigt, was theoretisch bei

1 Hz noch gestattete, die DK auf ± 1 zu messen. Im Anschluss an die Elektrometerstufe, die auf eine Verstärkung von 0,7 eingestellt wurde, folgte ein Gleichstromverstärker mit einer steilen Pentode, dessen Ausgang über eine 50-Hz-Sperre (Doppel-T) auf einen Kathodenstrahloszillographen mit Gleichstromverstärker als Nullindikator gegeben wurde. Mit 0,1 V Eingangsspannung für Vollaussteuerung gestattete er für den Brückenausgang eine Empfindlichkeit von 1 mVolt bei 2% Rauschpegel.

Im Gehäuse eines Kühlschranks wurde der jochförmige Verdampferraum eines kommerziellen Kühlaggregates als Messraum von $15 \times 15 \times 25$ cm hergerichtet. Er konnte gleichzeitig 5 Kristalle aufnehmen. Zur Wärmeisolation diente Schaumpolystyren. Die Messleitungen wurden in konzentrischen Leitungen aus Messingrohr und Neusilberstäben eingeführt und durch Polystyrenzapfen isoliert.

Die Temperatur im Messraum wurde durch ein Widerstandsthermometer gemessen, das über ein Kreuzspulinstrument mit Quecksilberwippen den Kompressor und einen Ventilator zur Motorenkühlung schaltete. Das Aggregat war ursprünglich für Luftkühlung gebaut. Eine zusätzlich angebrachte Wasserkühlung für die warme Seite des Kreislaufes gestattete die Erniedrigung der Minimaltemperatur im Messraum auf -40° C. Das Kreuzspulinstrument sprach auf Temperaturintervalle von $\pm 0,1^{\circ}$ C am Thermometer an. Die Temperatur im Messraum wurde auch durch Oberflächenthermoelemente an den Kristallen kontrolliert. Innerhalb der Messgenauigkeit war die Temperatur an allen 5 Kristallen stets gleich und über lange Zeit war die Schwankung nie grösser als $\pm 0,1^{\circ}$ C. Eine am Kreuzspulinstrument eingestellte Temperatur wurde ohne Wartung während Monaten eingehalten.

3. Messmethode.

Die komplexe DK eines Eiskristalles ist abhängig von der Frequenz ω und der Grösse der Feldstärke F , von der Temperatur T , der Zahl n_i von Gitterfehlern und Fremdatomen verschiedenen Charakters i , der Geometrie (Kristalldicke l), der kristallographischen Orientierung, der Vorgeschichte der Kristallherstellung und dem Alter t , eventuellen mechanischen Spannungen, überlagertem Gleichfeld usw.,

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*(\omega, T, F, n_i, l, \dots, t, \dots) \quad (3.1)$$

Bei reinen Kristallen, wo nur thermische Fehlordnung existiert, bleiben gemäss der gittertheoretischen Deutung der Dispersion

der DK nur die Frequenz ω und die Temperatur T übrig, wobei dem hexagonalen Kristallsystem entsprechend eine kleine Anisotropie besteht,

$$\varepsilon_{\text{Rein}}^* = \varepsilon^*(\omega, T) \quad (3.2)$$

Im Frequenzbereich von 0,7 Hz bis 250 kHz wurden pro Dekade an 6 bis 13 logarithmisch etwa äquidistanten Punkten für vier ausgewählte Temperaturen von -3 , -10 , -27 und -36°C Messungen von ε^* gemacht. Ausschliessliche Verwendung von Einkristallen erübrigt sich wegen der geringen Anisotropie.

Für Kristalle mit eingelagerten Fremdatomen wurden sämtliche im I. Teil erwähnten Kriterien untersucht. Daneben wurde noch berücksichtigt, dass die Zeit eine wichtige Rolle spielt, denn die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst die Zahl der eingelagerten Fremdatome. Die Zeit, während der die Temperatur vor einer Messung stabilisiert wird und die Geschwindigkeit der Temperaturänderung (vor allem beim Abkühlen), bestimmen die Zahl der wirksamen Gitterfehler. Über lange Zeiten hinweg treten Alterungseffekte auf.

Um Einflüsse zu grosser Feldstärken oder Joule'scher Wärme im Kristall zu vermeiden, wurde stets mit einem Feld von 1 Volt/cm gearbeitet. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, mussten die Kristalle vor einer Messung bis zu 40 Stunden auf konstanter Temperatur gehalten werden. Dadurch wurden Messungen mit laufender Temperatur verunmöglicht. Als Lagerungstemperatur wurde -10°C gewählt. Alterungseffekte wurden deshalb ebenfalls bei dieser Temperatur gemessen.

Bei der DK-Bestimmung des den Plattenkondensator bildenden Kristalls müssen Randeffekte korrigiert werden. Schliesst man die DK an den Wert $\varepsilon'_\infty = 3,18$ bei hohen Frequenzen an^{2) 3)}, so fallen alle additiven Randeffekte weg. Nicht additiv sind sie nur für DK-Werte < 20 . Dafür wurden Korrekturtabellen angefertigt.

Der Frequenzgang der Messbrücke selber war sehr gering. Für sehr hohe Frequenzen wurden empirische Korrekturen für $C(\omega)$ und $R(\omega)$ ermittelt. Die Verwendung der in Fig. 2 rechts unten gezeigten Analogieschaltung für eine Debye-Dispersion wurde ebenfalls ausprobiert, konnte aber nur für qualitative Vergleiche verwendet werden, da gerade die für die Debye-Dispersion wichtigen Gebiete hoher und tiefer Frequenzen durch den Frequenzgang der Brücke verfälscht wurden. Alle Parameter wurden deshalb aus der direkten Messung von DK-Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ berechnet.

C. Ergebnisse.

4. Fast reine Kristalle.

Frequenz als Variable. In Fig. 3, 4, 5 sind ϵ' , σ und $\operatorname{tg} \delta$ als Funktionen der Frequenz ν bei einer Temperatur von -10°C für verschiedene Eiskristalle gezeigt. Die Nummern der Kurven gehören in allen Diagrammen zum gleichen Kristall. Verfolgt man die Kurven mit absteigender Frequenz, so befolgen alle Proben bei hohen Frequenzen eine Debye-Dispersion ⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾. Bei genügend tiefen Frequenzen zeigen die verschiedenen Kristalle aber ein etwas verschiedenes Verhalten:

a) Der Realteil der DK ϵ' in Fig. 3 mündet nicht auf dem Wert von $\epsilon'_S \approx 100$ horizontal aus, sondern steigt neuerdings an. Beim Kristall 1 setzt dieser Anstieg bei 10 Hz ein und die Kurve erreicht bei 1 Hz die Höhe von etwa $\epsilon' \approx 200$. Beim Kristall 5 erfolgt die Abweichung bereits bei 10^4 Hz und die Kurve steigt bis gegen $\epsilon' \approx 10000$ bei 1 Hz. Gleichzeitig erkennt man, dass der hochfrequente Ast sich nach einer Debye-Dispersionskurve auf einen Wert $\epsilon'_S < 100$ extrapolieren lässt.

b) Fig. 4 zeigt eine offensichtliche Korrelation zwischen der Abweichung von ϵ' und der Höhe des ungefähr horizontalen Plateaus, über das $\sigma(\nu)$ bei Frequenzen unterhalb 100 Hz verläuft. Die Höhe σ_F dieses Plateaus kann als Mass für die Verunreinigung des Kristalls angesehen werden, denn es liegt für alle Proben bei

$$\sigma_F = \sigma_\infty - \sigma_D = \sigma_\infty - 2\pi \nu_D \epsilon_0 (\epsilon'_S - \epsilon'_\infty) \quad (4.1)$$

gemäss den Überlegungen in Abschnitt I. 2.

Der neuerliche Abfall von $\sigma(\nu)$ bei noch tieferen Frequenzen zeigt, dass es sich bei σ_F nicht um eine Gleichstromleitfähigkeit, sondern um die „hochfrequente“ Grenze einer Dispersion mit sehr kleiner Dispersionsfrequenz handelt.

c) Der Verlustfaktor in Fig. 5 durchläuft auf der niederfrequenten Seite der Debye-Dispersion ein Minimum und steigt wieder an gemäss Abschnitt I. 2 und I. 3. Das zweite Maximum, das zur niederfrequenten Dispersion gehört, ist bei den Kristallen 1 und 2 angedeutet, bei 3, 4 und 5 wird es durchlaufen. Es verschiebt sich mit steigender Nummer zu höheren Frequenzen und wird etwas höher. Aus dem Minimum $\operatorname{tg} \delta_{\min}$ kann auf σ_F geschlossen werden mit der Gleichung (I. 2.3). Dieser Wert stimmt überein mit dem Plateau von $\sigma(\nu)$. Aus dem niederfrequenten Maximum $\operatorname{tg} \delta_{F, \max}$

kann man die obere Grenze des Realteiles der DK, ϵ'_F , nach (I.3.3) berechnen und erhält für $\epsilon'_F \gg \epsilon'_S$

$$\epsilon'_F \approx 4 \epsilon'_S \operatorname{tg}^2 \delta_{F, \max} \quad (4.2)$$

Für Kristall 1 wird $\epsilon'_F \approx 2000$, von wo es ansteigt bis $\epsilon'_F \approx 20000$ für Kristall 5.

σ_F als Variable. Anstelle der unbekanntten Zahl N_F eingelagerter Fremdatome wird σ_F in Fig. 6 als Abszisse verwendet. Es zeigt sich

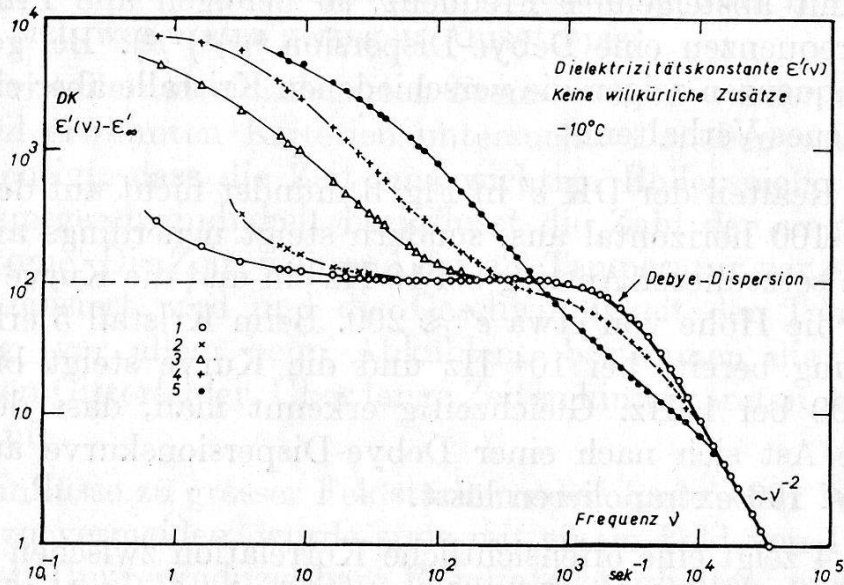


Fig. 3.

Dispersion der Dielektrizitätskonstante fast reiner Kristalle bei -10^0 C.

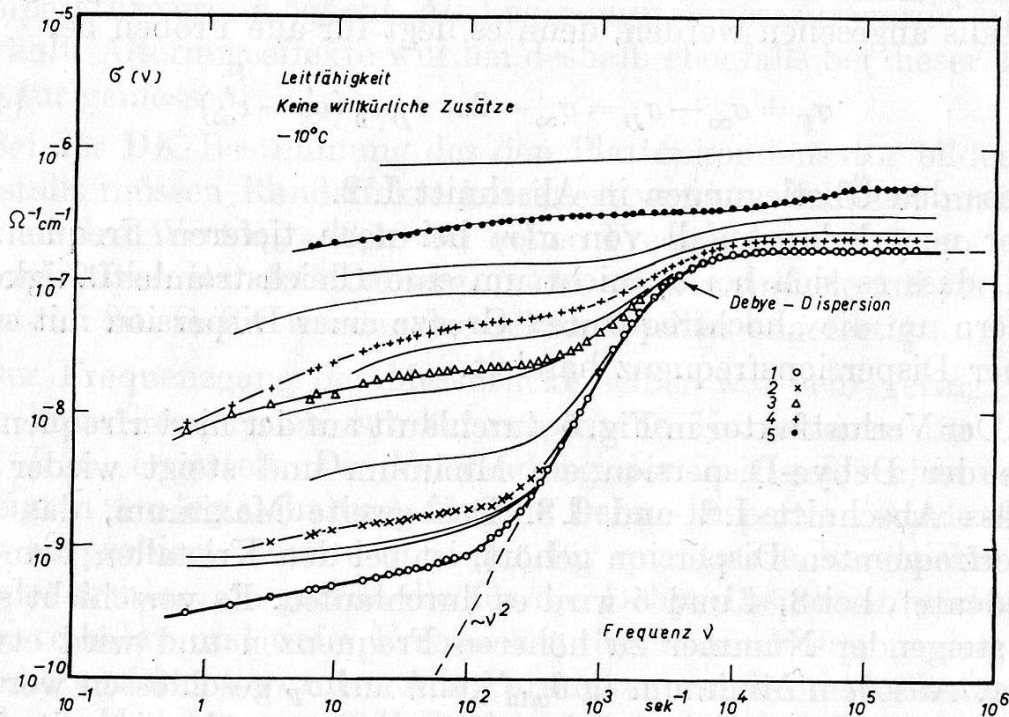


Fig. 4.

Leitfähigkeit fast reiner Kristalle bei -10^0 C als Funktion der Frequenz.

für $\sigma_F \lesssim 5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \approx \frac{1}{3} \sigma_D$ ein eindeutig reproduzierbarer Zusammenhang mit der DK ϵ' . Die Zahlen am oberen Bildrand entsprechen den Kristallen der vorangegangenen Beispiele. Ober-

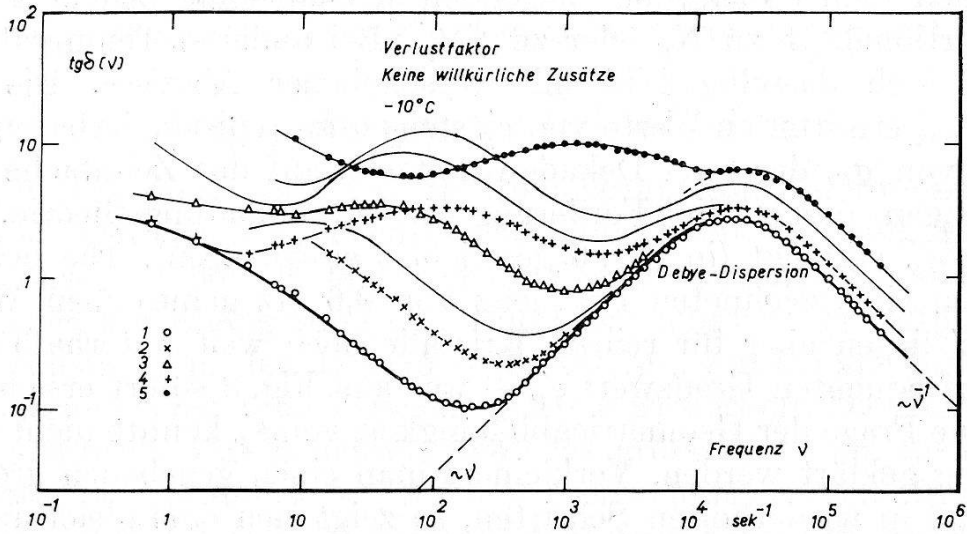


Fig. 5.

Dispersion des Verlustfaktors fast reiner Kristalle bei -10°C .

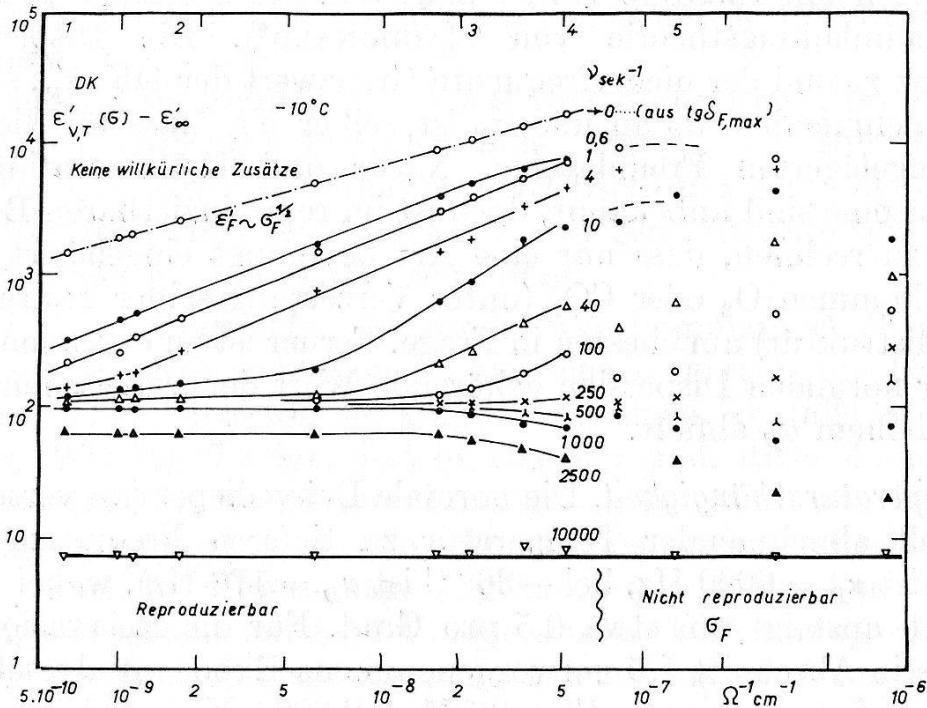


Fig. 6.

Dielektrizitätskonstante bei -10°C in Abhängigkeit von der durch die unvermeidlichen Fremdatome im Gitter verursachten Leitfähigkeit σ_F .

halb dieser Grenzleitfähigkeit geht der Zusammenhang verloren. Die untere Grenze ist durch die erreichbare Reinheit des Kristalls gegeben. Offensichtlich ist im reproduzierbaren Bereich nur eine

optimal wirksame Sorte von Fremdatomen vorhanden, die bei der Herstellung der Kristalle besonders im Einbau begünstigt wurde.

Für $\nu < 4$ Hz verläuft die DK recht genau proportional zu σ_F . Je nach dem σ_F zugrunde liegenden Mechanismus bedeutet dies Proportionalität zu N_F oder zu $\sqrt{N_F}$. Bei anderen Temperaturen ergibt sich dasselbe Bild mit verschobener Abszisse. Die aus $\text{tg } \delta_{F, \text{max}}$ ermittelten Werte von ϵ'_F steigen im reproduzierbaren Bereich von σ_F , der zwei Dekaden umfasst, auf das Zehnfache und bestätigen damit die Forderung der Raumladungstheorie, die $\epsilon'_F \sim \sqrt{\sigma_F}$ verlangt (in Fig. 6 gestrichelt eingetragen). Die bei der tiefsten eingezeichneten Frequenz von 0,6 Hz gemessenen Werte von ϵ' liegen aber für reinste Kristalle noch weit unterhalb dem niederfrequenten Grenzwert ϵ'_F — was aus Fig. 3 sofort ersichtlich ist. Die Frage der Geometrieabhängigkeit von ϵ'_F konnte nicht vollständig geklärt werden. Verkleinert man einen gegebenen grossen Kristall in wiederholten Schritten, so zeigt sich eine gleichsinnige Abnahme von ϵ'_F . Die Proportionalität mit der Kristalldicke l ist aber bei diesen fast reinen Eisproben nicht gesichert.

Die Existenz einer zweiten Dispersion der DK bei Dispersionsfrequenzen unterhalb 10 Hz ist bewiesen. Sie bestätigt qualitativ die Raumladungstheorie von MACDONALD⁹). Die Dispersionsfrequenz ν_F und der niederfrequente Grenzwert der DK, ϵ'_F , steigen mit zunehmendem σ_F an und σ_F ist selber ein Mass für die Zahl der eingelagerten Fremdatome. Natur und Konzentration der Fremdatome sind unbekannt, doch ist im reproduzierbaren Bereich damit zu rechnen, dass nur eine Art bevorzugt eingelagert wird. Dafür kommen O_2 oder CO_2 (unter Verzerrung seiner gestreckten Molekülstruktur) am ehesten in Frage. Ferner ist zu erkennen, dass der zur normalen Dispersion gehörende Wert der „statischen“ DK ϵ'_S bei hohem σ_F abfällt.

Temperaturabhängigkeit. Die normale Debyedispersion verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu tieferen Frequenzen (bei -3°C ist $\nu_D = 6000$ Hz, bei -36°C ist $\nu_D = 170$ Hz), wobei $\epsilon'_S(T)$ schwach ansteigt um etwa 0,5 pro Grad. Für die Relaxationszeit gilt das in Abschnitt I.5 vorweggenommene Exponentialgesetz mit der Aktivierungsenergie $E_\tau = 0,575 \pm 0,002$ eV in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten.

Die Abnahme von σ_F mit sinkender Temperatur konnte bei den fast reinen Kristallen nicht befriedigend festgestellt werden. Dies gelingt erst bei Fluoreinlagerung. Wenn man aber stets σ_F als Abszisse verwendet anstelle der Zahl N_F der Fremdatome, zeigen die Parameter der niederfrequenten Dispersion nur eine schwache

Temperaturabhängigkeit, die im Mittel aller untersuchten Kristalle nicht über die Messgenauigkeit hinaus geht. Mit sinkender Temperatur erniedrigt sich die Debye-Dispersionsfrequenz stärker als diejenige der Raumladung. Deshalb verschmälert sich das Frequenzintervall, in welchem ϵ' auf dem Wert von ϵ'_s verläuft.

5. Einlagerung von HF und CsF.

Nach Abschnitt I.6 liefert die Einlagerung von Fluorwasserstoff HF die theoretisch übersichtlichste Möglichkeit zur willkürlichen Beeinflussung der dielektrischen Eigenschaften. Die Voraussetzungen zur Einlagerung von Fluoratomen auf Sauerstoffplätzen sind günstig. Um den Einbau zu bestätigen, wurden alle mit HF-Einlagerung gemachten Versuche mit CsF wiederholt. Die Resultate sind identisch. Das bedeutet, dass das grosse Cs-Atom nicht ins Eisgitter eingebaut wird. Auch Untersuchungen von BRILL¹¹⁾ zeigten anhand von p_H -Messungen, dass beim Einfrieren einer CsF-Lösung nur HF in die feste Phase übergeht, während die flüssige Lösung durch CsOH zusehends basischer wird. TRUBY¹²⁾ stellte fest, dass die im Elektronenmikroskop gefundene Mikrostruktur bei CsF-Einlagerung in Konzentrationen von mehr als 10^{-3} molar verschwindet.

Bei einer Einlagerung von $N_F \approx 10^{19}$ Fluoratomen pro cm^3 erhält man gerade noch klare Kristalle. Für $N_F \lesssim 5 \cdot 10^{15}$ pro cm^3 wird das dielektrische Verhalten statistisch und geht über in das Verhalten fast reiner Kristalle mit vorwiegend thermischen Gitterfehlern in der gleichen Grössenordnung.

Zahl N_F der Gitterfehler. Die direkte Bestimmung von N_F ist sehr ungenau. Die Konzentration ist meistens zu gering, um bei einer nachträglichen Titration der aufgeschmolzenen Kristalle erfasst zu werden. Wie Fig. 7 zeigt, besteht aber ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der vorgelegten Lösungskonzentration und der Fehlerrang-Leitfähigkeit σ_F , die schon bei reinen Kristallen benützt wurde. Auch bei Fluoreinlagerung kann σ_F aus dem horizontalen Verlauf von $\sigma(\nu)$ bei mittleren Frequenzen, als Differenz $\sigma_F = \sigma_\infty - \sigma_D$ und bei geringen Einlagerungen aus dem Minimum von $\text{tg } \delta$ bestimmt werden (vgl. Fig. 4 und 5). Innerhalb einer Kristallzucht, die unter den gleichen Bedingungen entstand, verläuft σ entsprechend den Überlegungen von Abschnitt I.6. Es ist bei fester Temperatur proportional zu $\sqrt{N_F}$ und bei festem N_F ist die Temperaturabhängigkeit exponentiell mit einer Aktivierungsenergie E_{σ_F} , die im Mittel 0,338 eV bei Kristallen aus HF-Lösungen und 0,294 eV bei vorgelegten CsF-Lösungen ergab. Der geringe Unterschied ist ein

neuer Hinweis darauf, dass nur Fluor eingelagert wird, was die Berechnung eines gewogenen Mittelwertes $E_{\sigma F} = 0,32 \pm 0,01$ eV gestattet*). Der mittlere Fehler der Werte $E_{\sigma F}$ beträgt nur 0,005 bzw. 0,007 eV. Für das gewogene Mittel wurden noch systematische Fehler wegen des beschränkten Temperaturintervalles berücksichtigt. Ferner lässt sich qualitativ erkennen, dass mit steigender Konzen-

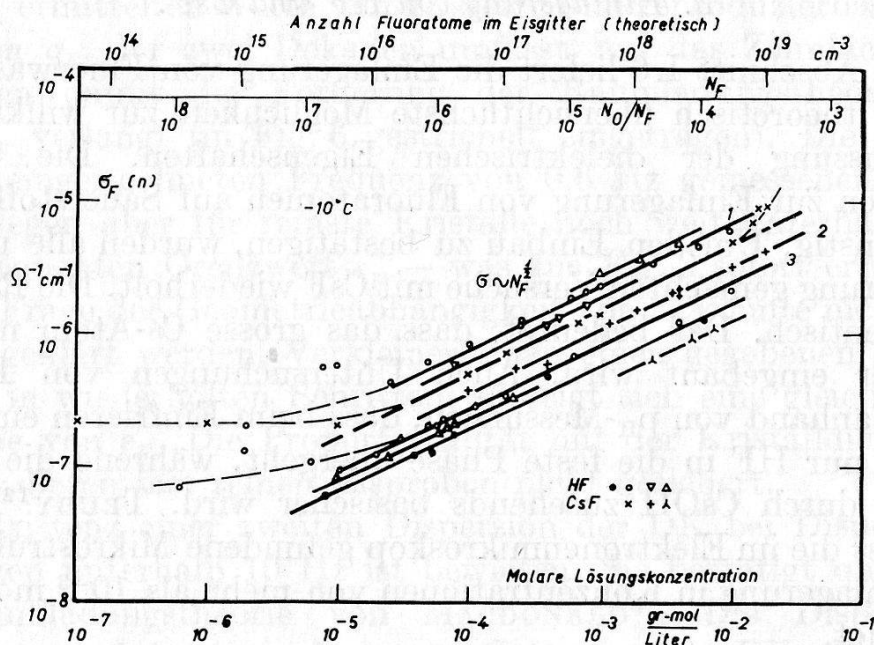


Fig. 7

Leitfähigkeit σ_F in Funktion der Fluorkonzentration N_F der vorgelegten Lösung bei -10°C .

tration $E_{\sigma F}$ zunächst sehr rasch von einem (minimal festgestellten) Wert um 0,25 eV gegen 0,32 eV ansteigt und nachher horizontal verläuft. Der höchste gemessene Wert ist 0,34 eV.

Durch die Wachstumsbedingungen wird die Zahl der eingelagerten Fremdatome stark beeinflusst^{10) 20)}. In der Regel begünstigt rasches Wachstum die Einlagerung, dafür wird dann die Verteilung weniger homogen. Auf der Geraden 1 in Fig. 7 zeigte eine nachträgliche Mikrotitration der aufgeschmolzenen Kristalle einen Fluorgehalt, der innerhalb 10% der Vorlage entsprach**). Die Geraden 2 für CsF- und 3 für HF-Vorlage geben die am besten reproduzierbaren Zuchtbedingungen wieder. Für sie gilt innerhalb

*) $E_{\sigma F}$ stimmt überein mit dem von JACCARD¹³⁾ für die Gleichstrom-Ionenleitung an reinem Eis gemessenen Wert der Aktivierungsenergie $E_{\sigma ion} = 0,325 \pm 0,005$ eV. Wegen der Verwendung von HF-haltigen „Sandwich“-Elektroden sind bei diesen Messungen ebenfalls die in Abschnitt I.6 diskutierten Gitterfehler (Leerstellen und H_3O^+ -Ionen) vorhanden.

***) Für die Durchführung dieser Mikrotitration bin ich Prof. Dr. O. GÜBELI zu Dank verpflichtet.

eines Faktors 2 als Schranke bei -10°C [σ_F in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, N_F pro cm^3]

$$\sigma_F = 1,6 \cdot 10^{-15} \sqrt{N_F} \quad (5.1)$$

In den folgenden logarithmischen Diagrammen (Fig. 11–14 und 17–19) wird als Abszisse $2 \cdot \log \sigma_F$ verwendet, so dass eine Gerade mit 45° Steigung Proportionalität zu N_F bedeutet.

Dispersion der Kenngrößen. In Fig. 8, 9, 10 ist die Frequenzabhängigkeit von ϵ' und $\text{tg } \delta$ bei -10°C für Kristalle aus HF- und CsF-Lösungen gezeigt. Die Kurvennummern entsprechen wiederum zunehmender Konzentration.

a) Auf den Kurven 1 für ϵ' in Fig. 8 und 9 ist mit absteigender Frequenz eine hochfrequente Debyedispersion erkenntlich. Bei tieferen Frequenzen steigt ϵ' stark über den Wert ϵ'_S hinaus. Die

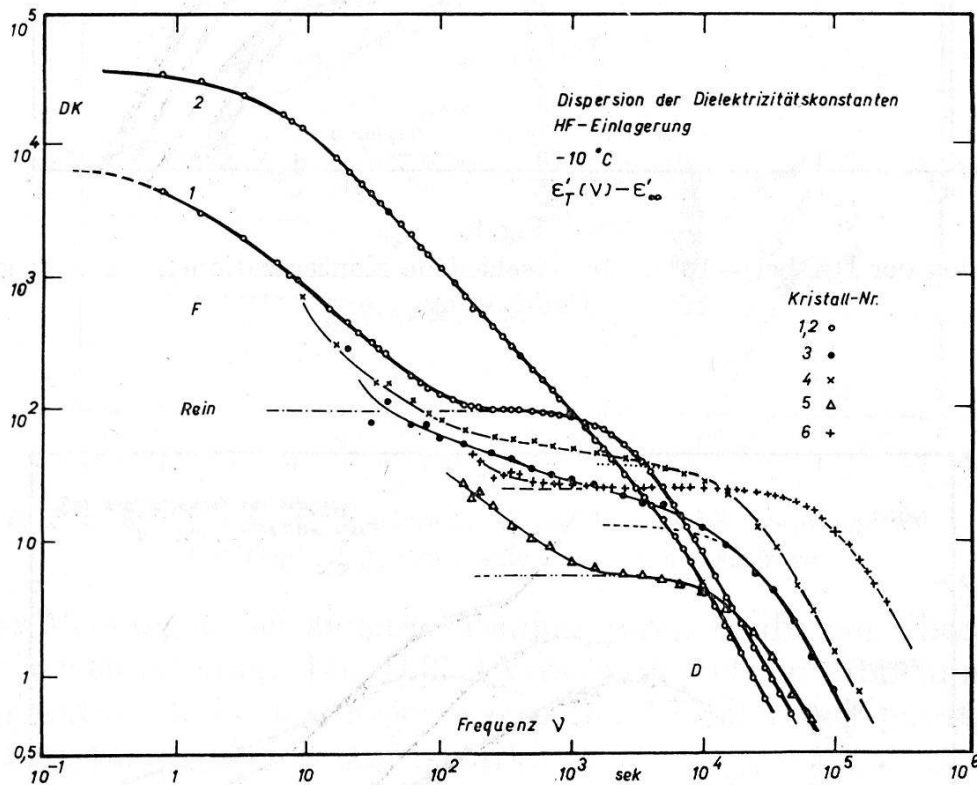


Fig. 8.

Dispersion der DK bei -10°C für verschiedene Konzentrationen der vorgelegten HF-Lösung.

Kurven 2 lassen die normale „D“-Dispersion nicht mehr erkennen. Sie entsprechen den höchsten bei tiefen Frequenzen erreichten DK-Werten von $\epsilon' \approx 40000$ bei 1 Hz. Auf den Kurven 3 bis 6 ist die „D“-Dispersion wieder deutlich. Die Dispersionsfrequenz ν_D verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach höheren Frequenzen. Das Plateau $\Delta \epsilon'_D = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty$ bleibt dabei immer unterhalb 100. Die niederfrequente „F“-Dispersion ist nur noch in ihrem Beginn erfasst.

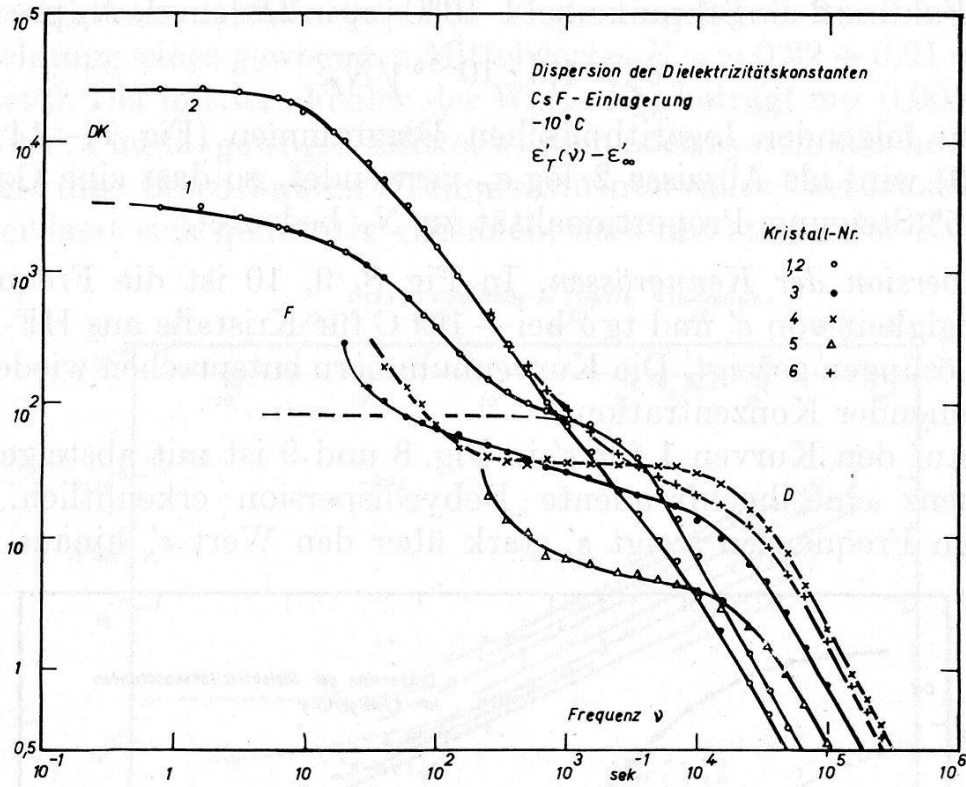


Fig. 9.

Dispersion der DK bei -10^0 C für verschiedene Konzentrationen der vorgelegten CsF-Lösung.

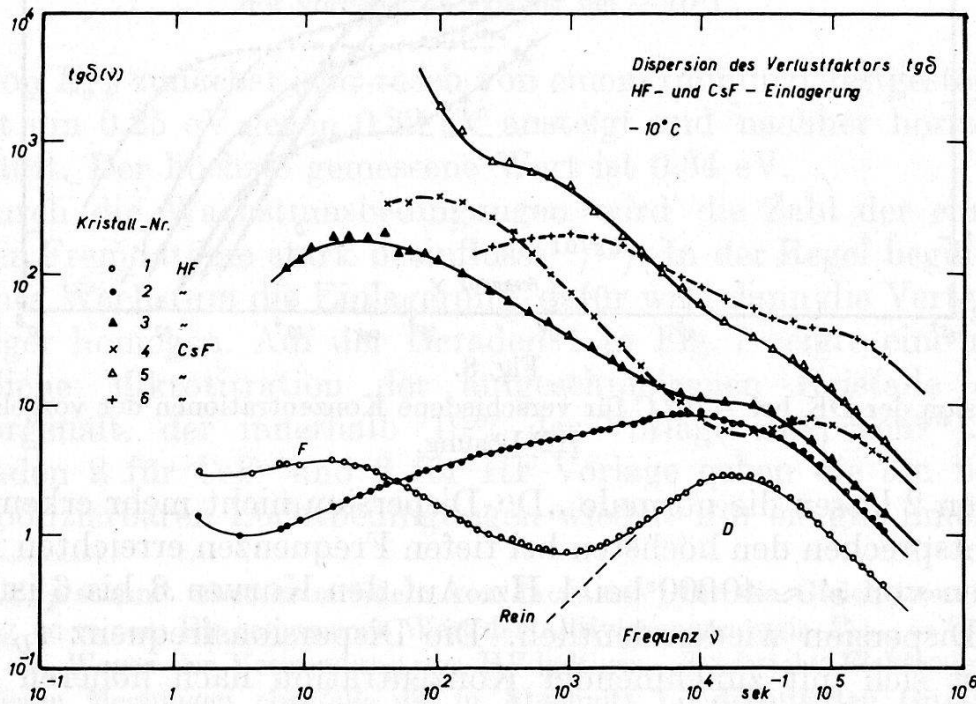


Fig. 10.

Dispersion des Verlustfaktors bei -10^0 C für fluorhaltige Kristalle aus HF- und CsF-Lösungen.

b) In Fig. 10 ist der Verlauf von $\text{tg } \delta(\nu)$ für die gleichen Beispiele gezeichnet. Die Kurven 1 bis 3 gehören zu den gleich numerierten Kristallen von Fig. 8, die Kurven 4 bis 6 zu Fig. 9. Die Maxima, die zu den zwei Dispersionsgebieten gehören, sind in allen Kurven zu erkennen. Sie verschieben sich mit zunehmender Konzentration auf der Frequenzachse und werden höher. Vor allem das zur „F“-Dispersion gehörende Maximum zeigt grosse Änderungen.

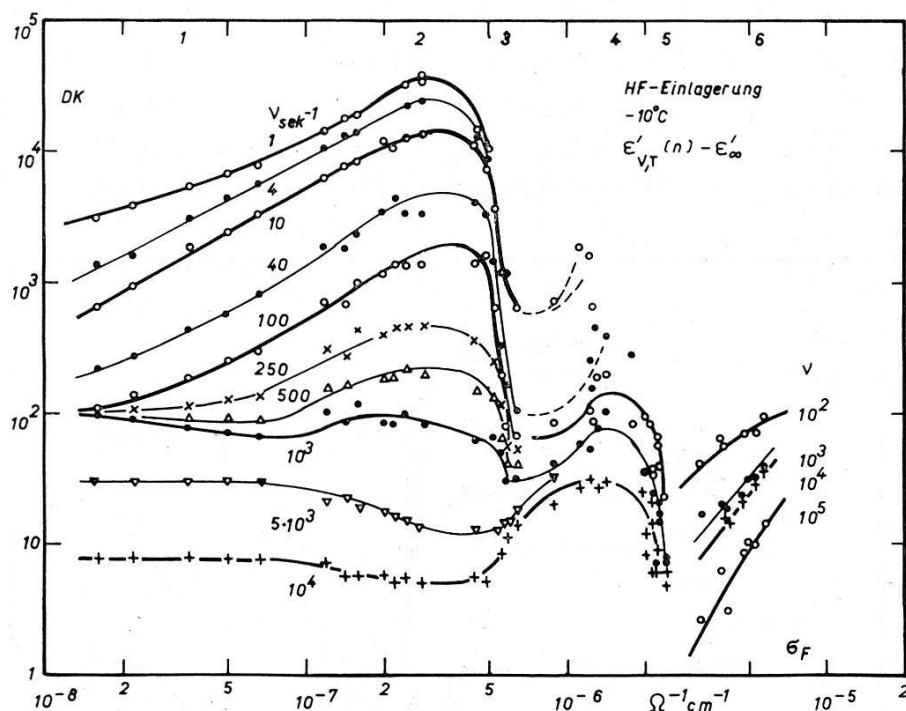


Fig. 11.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration für Kristalle aus HF-Lösungen bei -10°C .
Leitfähigkeit σ_F an Stelle von N_F als Abszisse.

Bei Messungen bei anderen Temperaturen bleibt der Charakter der Kurven erhalten. Der D-Teil verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu tieferen Frequenzen. Der F-Teil verschiebt sich in gleichem Sinne, aber weniger stark.

Zahl N_F der Fluoratome als Variable. Der Verlauf von ϵ' als Funktion von N_F ist in Fig. 11 und 12 für -10°C gezeigt. Als Abszisse wird σ_F verwendet. Sie entspricht dem Konzentrationsintervall $10^{14} < N_F < 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. Die Nummern am oberen Bildrand sind die Abszissen der in Fig. 8 und 9 gezeigten Beispiele. Die Kurven für HF- und CsF-Vorlage verlaufen analog. Mit zunehmender Konzentration steigt ϵ' für genügend tiefe Frequenzen etwa proportional zu $\sigma_F \sim \sqrt{N_F}$ gegen ein Maximum. Rechts davon fällt es steil ab in ein tiefes erstes Minimum. Über ein zweites DK-Maximum wird ein zweites noch tieferes Minimum erreicht. In diesem Bereich ist ein geringer Unterschied der experimentellen

Resultate zwischen Fig. 11 und 12 zu erkennen. Er hat aber keine prinzipielle Bedeutung. Für die allerhöchsten Konzentrationen steigt ε' neuerdings an, doch setzt die obere Grenze sinnvoller Einlagerungskonzentrationen den Experimenten eine natürliche Grenze.

Die oberste Kurve für $\nu = 1$ Hz erreicht im ersten Maximum etwa $\varepsilon' \approx 40000$. Rechts vom ersten DK-Maximum werden die ε' -Werte der hohen Leitfähigkeit wegen nicht mehr messbar bei zu kleinen Frequenzen. Die erste durchlaufende Kurve ist für $\nu = 100$ Hz möglich. Sie verläuft über die Extrema (100), 4800, 65, 200, 20. Für reines Eis sollte die Kurve bei 1000 Hz noch auf der Höhe von $\varepsilon'_S \approx 100$ verlaufen. Statt dessen weist sie die Extrema 100, 30,

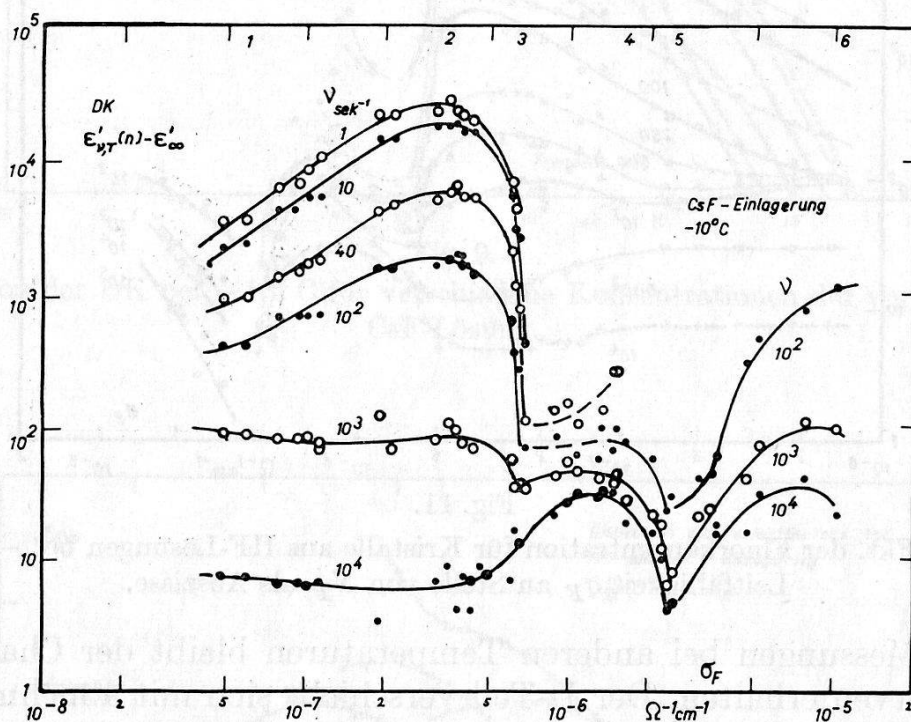


Fig. 12.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration für Kristalle aus CsF-Lösungen bei -10° C.

90, 8 auf. Der Konzentrationsunterschied der beiden Minima ist $\Delta \log \sigma_F = 0,6$, entsprechend einem Faktor 4 für σ_F und einem Faktor 16 für die eingelagerte Anzahl Fluoratome.

Für höhere Frequenzen wird der Einfluss von N_F auf die DK abgeschwächt. Bei 10^4 Hz verläuft die Kurve schon sehr flach durch das erste Maximum. Die Kurven für $\nu \lesssim 1000$ Hz gehören zur F-Dispersion, für $\nu \gtrsim 1000$ Hz gehören sie zur D-Dispersion.

In Fig. 13 und 14 ist der gleiche Sachverhalt für die Temperaturen -3° C und -36° C gezeigt. Bei -3° C ist keine Änderung festzustellen. Bei -36° C wird das erste Minimum verflacht und

für $\nu > 500$ Hz nicht mehr durchlaufen. Das ganze Bild ist um die Temperaturabhängigkeit von σ_F auf der Abszisse verschoben.

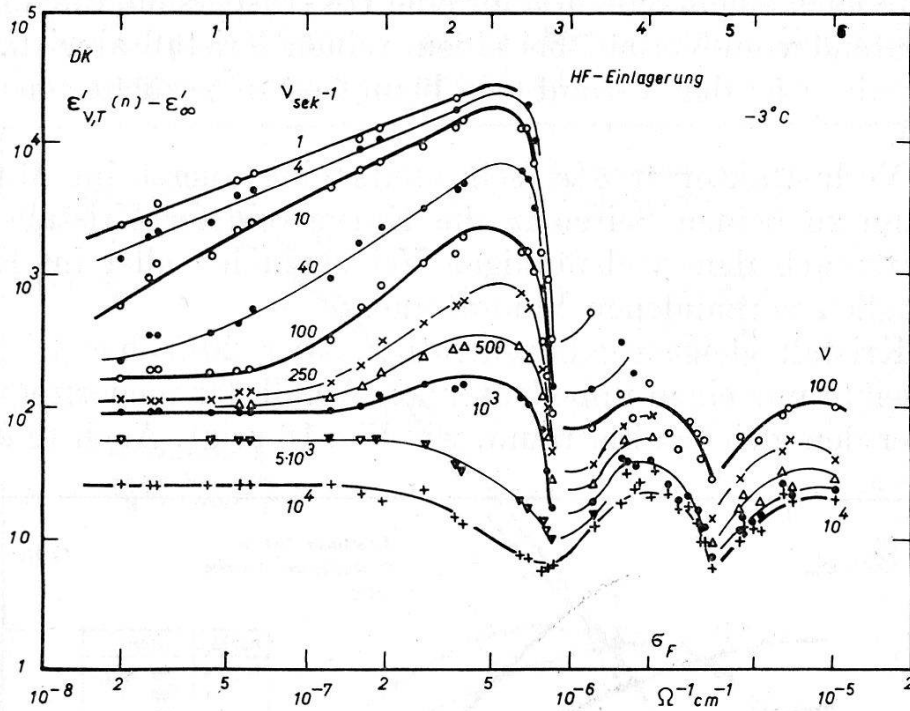


Fig. 13.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration bei -3°C .

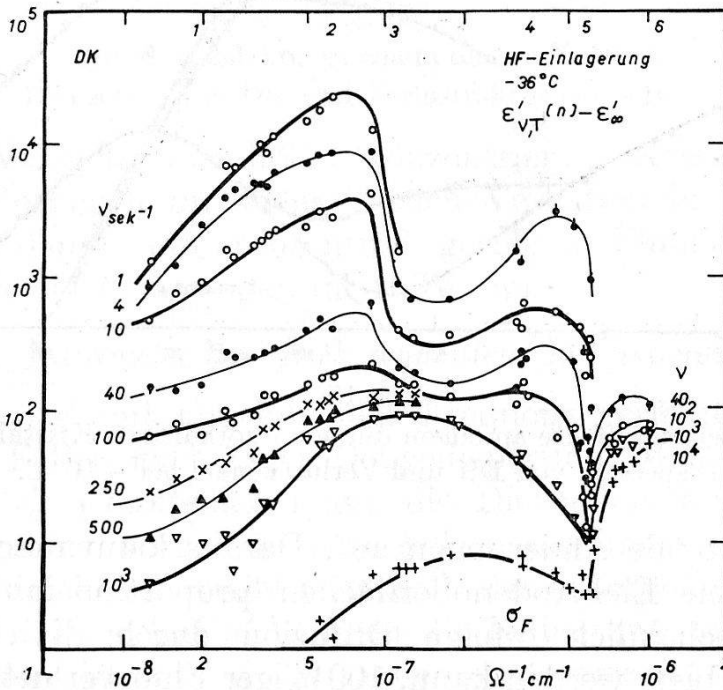


Fig. 14.

DK in Fkt. der Fluorkonzentration bei -36°C .

Alterungseffekte. Ein Kristall mit hoher niederfrequenter DK altert über lange Zeit. Die Dispersionskurve $\epsilon'(\nu)$ wird bei Kristallen, deren Konzentration unterhalb dem Wert für das erste

DK-Maximum liegt, im Laufe der Zeit im niederfrequenten Gebiet flacher. Fig. 15 zeigt dies für einen dünnen Kristall ($l = 1,4$ mm). Er zeigte nach einem halben Jahr eine DK-Dispersion, die nur noch unbedeutend vom Verlauf bei einem reinen Kristall abwich. Nach einem Jahr war der Verlauf wie beim besten gezüchteten reinen Kristall.

Der Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta(\nu)$ seinerseits ging zuerst im Mittelteil und dann zu beiden Seiten in die Kurve reiner Kristalle über. Dies entsprach dem vollständigen Verschwinden aller im Kristall ursprünglich vorhandenen Fluoratome.

Ein Kristall gleicher Konzentration, aber 20-facher Dicke dagegen zeigte nur einen unbedeutenden Abfall der niederfrequenten DK über den gleichen Zeitraum, wie Fig. 16 zeigt. Auch $\operatorname{tg} \delta$ weist

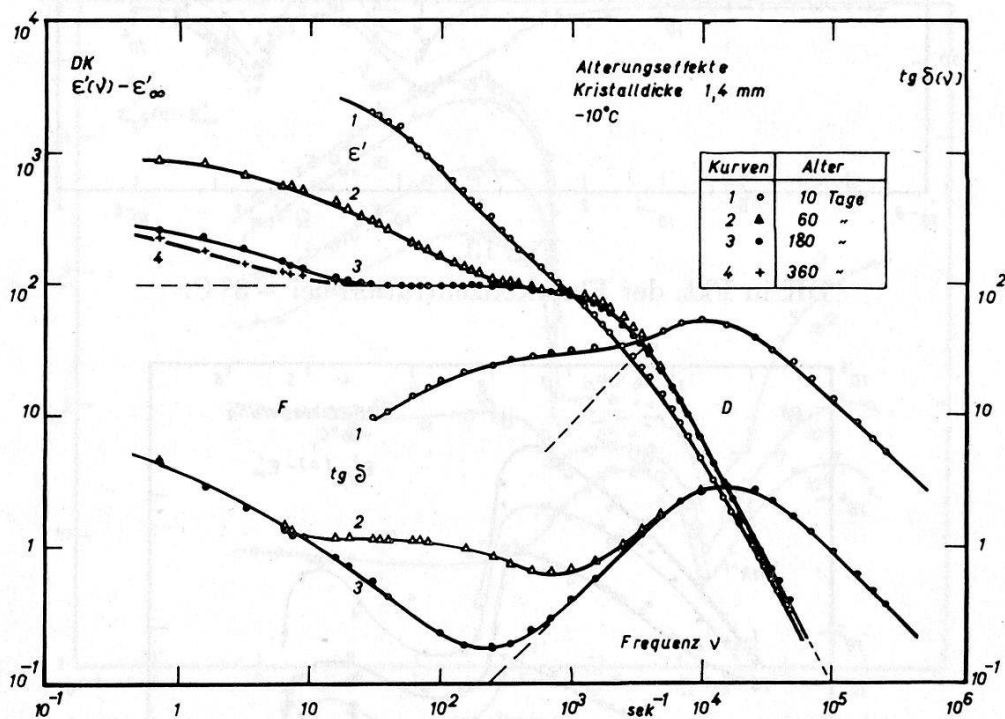


Fig. 15.

Alterungseffekte an einem dünnen fluorhaltigen Kristall.
Dispersion von DK und Verlustwinkel bei -10° C.

nur unbedeutende Änderungen auf. Daraus kann man schliessen, dass eine den Elektrodenoberflächen proportionale Menge von Fluor wahrscheinlich infolge Diffusion durch die Goldschicht adsorbiert werden kann. 100%iger Fluorverlust des kleinen Kristalles entspricht dann einem 5%-igen Verlust beim 20-mal dickeren Kristall in Übereinstimmung mit den Messergebnissen der DK-Abnahme. In beiden Fällen war Fluorverlust in die Umgebung ausgeschlossen. Daraus schätzt man die Diffusionskonstante für Fluoratome in Eis bei -10° C zu $D_F \approx 5 \cdot 10^{-11}$ cm²/sek ab.

Der Dispersion zugeordnet änderte sich auch die Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ beim dünnen Kristall stark. Weil das vorerst hohe σ_F verschwand, schmiegte sich $\sigma(\nu)$ zuerst im Mittelteil und dann vollständig dem Verlauf der Dispersionskurve reiner Kristalle an. Beim dickeren Kristall änderte sich $\sigma(\nu)$ nur unbedeutend.

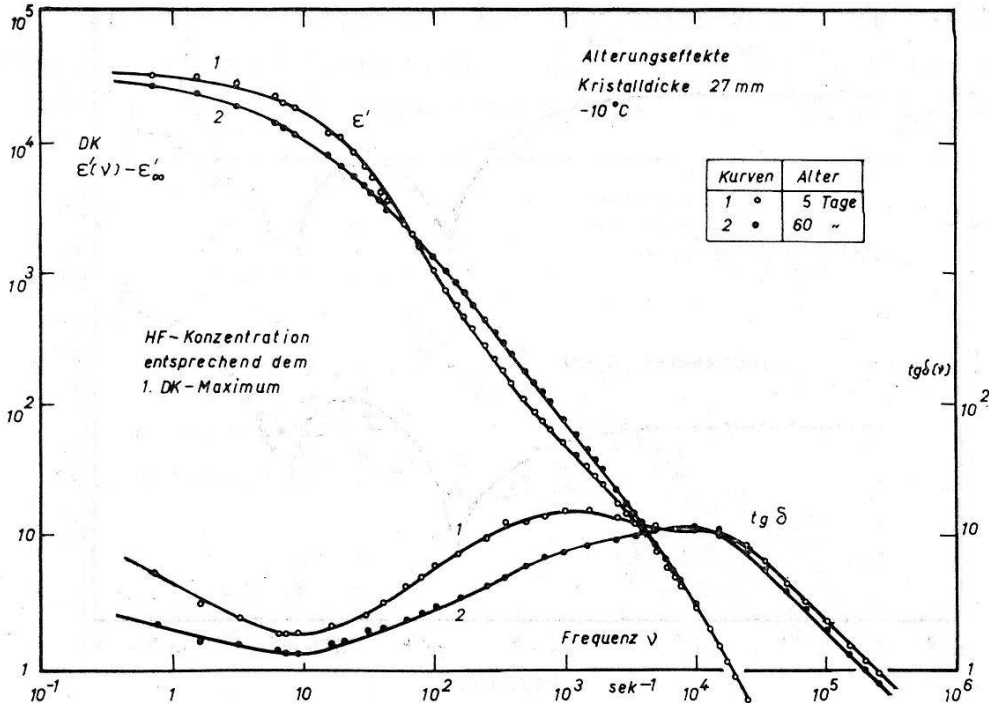


Fig. 16.

Alterungseffekte an einem dicken Kristall.
Dispersion von DK und Verlustfaktor bei -10°C .

Gleiche Versuche mit höher konzentrierten Kristallen zeigten geringe Änderungen im dielektrischen Verhalten in Übereinstimmung mit dem dann prozentual geringen Fluorverlust. Dort wirkten sich die Änderungen im D-Teil aus.

6. Parameter der (hochfrequenten) D-Dispersion.

Wenn man ϵ' mit abnehmender Frequenz verfolgt, so verläuft es in allen Fällen nach einer Debyedisersion. Man kann daraus $\Delta\epsilon'_D = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty$ extrapolieren und die Dispersionsfrequenz ν_D ablesen. ν_D gehört zum DK-wert $\frac{1}{2} \Delta\epsilon'_D$, der im logarithmischen Diagramm um $\log 2 = 0,30$ unterhalb des extrapolierten horizontalen Astes liegt. ϵ'_S hat nicht mehr die Bedeutung der „statischen DK“, sondern ist der niederfrequente Grenzwert der normalen D-Dispersion, dem sich bei ganz tiefen Frequenzen noch der Raumladungsbeitrag der F-Dispersion überlagert. Die zur Dispersion gehörende Leitfähigkeit $\sigma_D = 2\pi\nu_D\epsilon_0\Delta\epsilon'_D$ kann aus ν_D und $\Delta\epsilon'_D$, aber auch als Differenz $\sigma_D = \sigma_\infty - \sigma_F$ direkt aus der Leitfähigkeitskurve $\sigma(\nu)$ abgelesen werden.

In Fig. 17 und 18 ist der Verlauf von σ_D und $\Delta \epsilon'_D$ in Funktion der Fluorkonzentration N_F bei -3°C und bei -36°C gezeichnet. Die Verschiebung der Abszisse um etwa eine Dekade für die beiden Temperaturen entspricht wiederum der Temperaturabhängigkeit von σ_F . $\Delta \epsilon'_D$ fällt mit zunehmendem N_F vom Wert ≈ 100 reiner

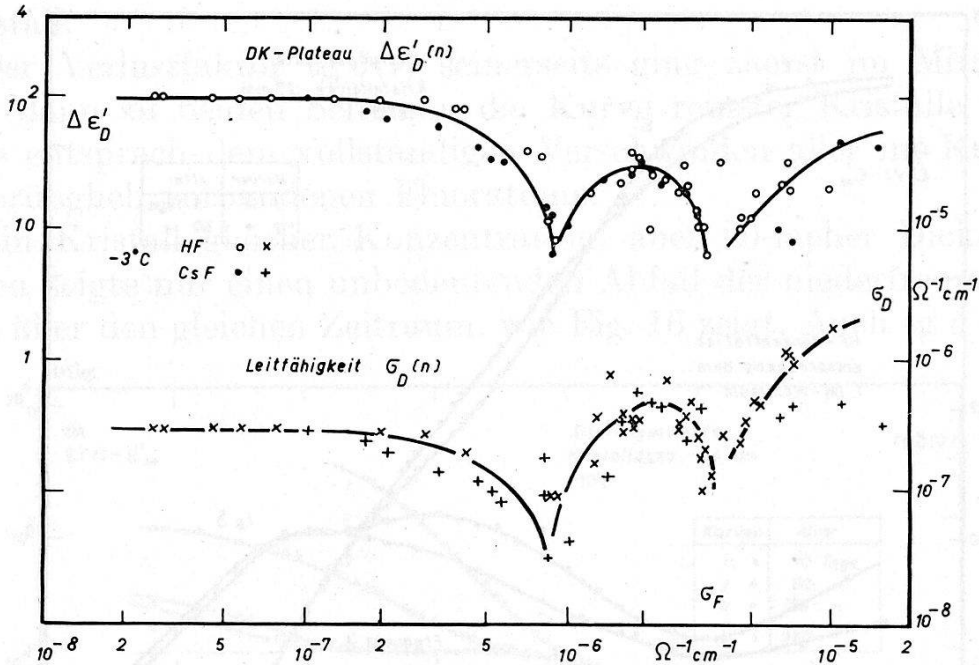


Fig. 17.

DK-Plateau der Debye-Dispersion in Fkt. der Fluorkonzentration bei -3°C .

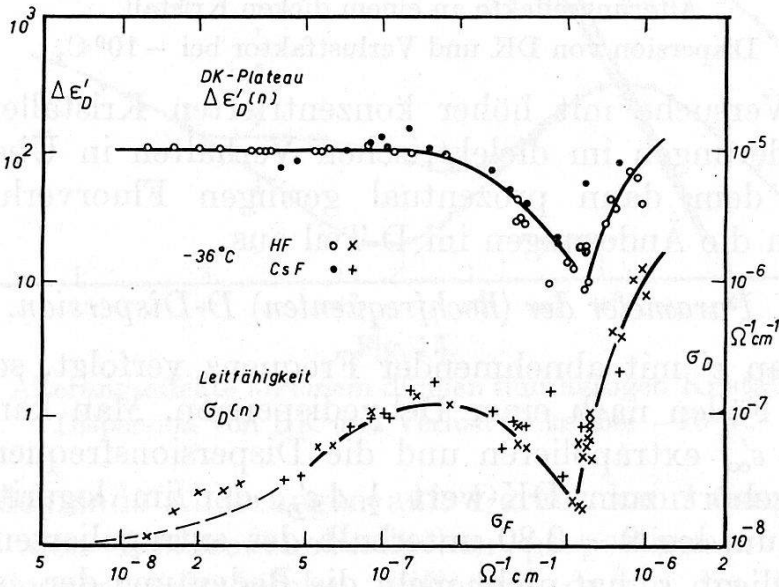


Fig. 18.

DK-Plateau der Debye-Dispersion in Fkt. der Fluorkonzentration bei -36°C .

Kristalle ab bis auf etwa 8. Bei -3°C bilden sich zwei Minima aus (wie in den Darstellungen $\epsilon'(\sigma_F)$ in Fig. 11 bis 14), zwischen denen $\Delta \epsilon'_D$ wieder bis ≈ 25 steigt. Bei -36°C ist nur das zweite Minimum vorhanden. Nach dem zweiten Minimum folgt ein neuer Anstieg

bis ≈ 70 . Der mittlere Wert von $\Delta \varepsilon'_D$ im Bereich dieser Schwankungen liegt bei 25. Wird die DK durch einen reinen Translationsmechanismus verursacht, so muss theoretisch bei -3°C $\Delta \varepsilon'_D = 23,1$ sein.

$\Delta \varepsilon'_D$ und σ_D sind miteinander über die Dispersionsfrequenz $\nu_D = 1/2 \pi \tau_D$ gekoppelt. Der synchrone Verlauf beider Kurven in Fig. 17 und 18 bedeutet, dass die Relaxationszeit τ_D die Schwankungen der DK nicht mitmacht. Fig. 19 zeigt den Verlauf von τ_D in Funktion der Fluorkonzentration für -3 , -10 und -36°C .

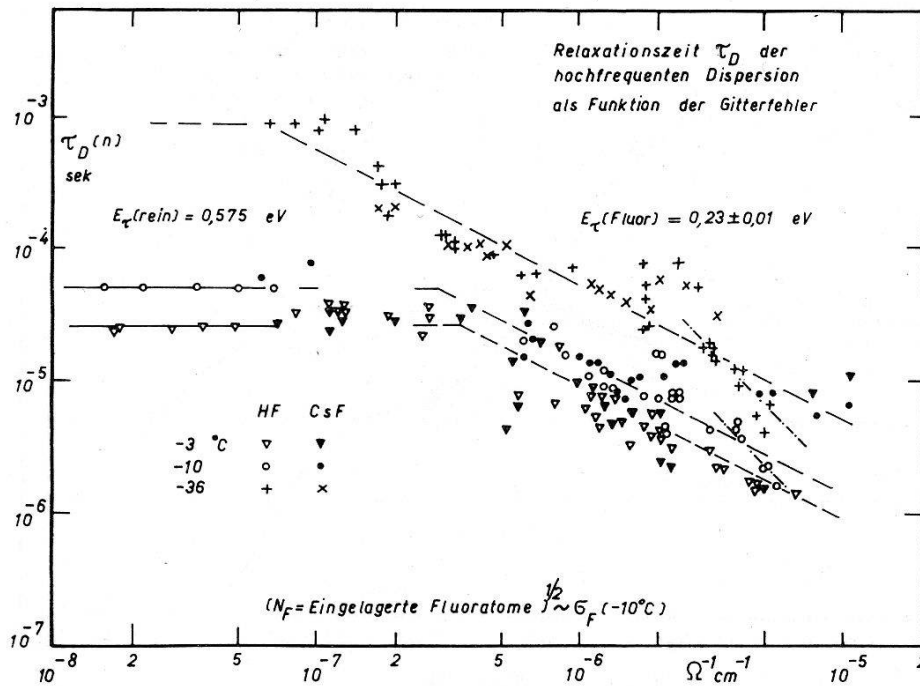


Fig. 19.

Relaxationszeit der Debye-Dispersion in Fkt. der Fluorkonzentration bei -3 , -10 , -36°C .

Die Kurven sind dabei auf der Abszisse um die Temperaturabhängigkeit von σ_F verschoben, so dass gleiche Konzentrationen für das ganze Diagramm die gleiche Abszisse erhalten. Das Diagramm enthält die individuellen Fehler der Messungen von σ_F und τ_D . Bei kleinem N_F wird τ_D nicht beeinflusst. Im Konzentrationsbereich des ersten DK-Maximums kann der Debye-Anteil nicht aus den Kurven $\varepsilon'(\nu)$ bestimmt werden. Oberhalb dieses Bereiches fällt τ_D proportional zu $1/\sqrt{N_F}$. Daraus schliesst man nach Abschnitt I.6, dass τ_D zu einem Translationsmechanismus gehört, der durch die H_3O^+ -Ionen im Gitter ermöglicht wird. Ermittelt man die Aktivierungsenergie der Temperaturabhängigkeit von τ_D , so findet man im rechten Teil von Fig. 19 für alle Kristalle $E_\tau(\text{Fluor}) = 0,23 \pm 0,01 \text{ eV}$. Dem gegenüber ergibt sich am linken Rand von Fig. 19 die Aktivierungsenergie fast reiner Kristalle, $E_\tau(\text{Rein}) = 0,575 \pm 0,002 \text{ eV}$.

7. Die Raumladungsdispersion der Fremdatome.

Die F-Dispersion bei niederen Frequenzen ist im Konzentrationsbereich bis knapp oberhalb des ersten DK-Maximums von Fig. 11 bis 14 erfassbar. Für höhere Konzentrationen sind die auftretenden Verluste zu gross, so dass die Messung von ϵ' für Frequenzen < 100 Hz nahe am Schmelzpunkt nicht mehr gelingt.

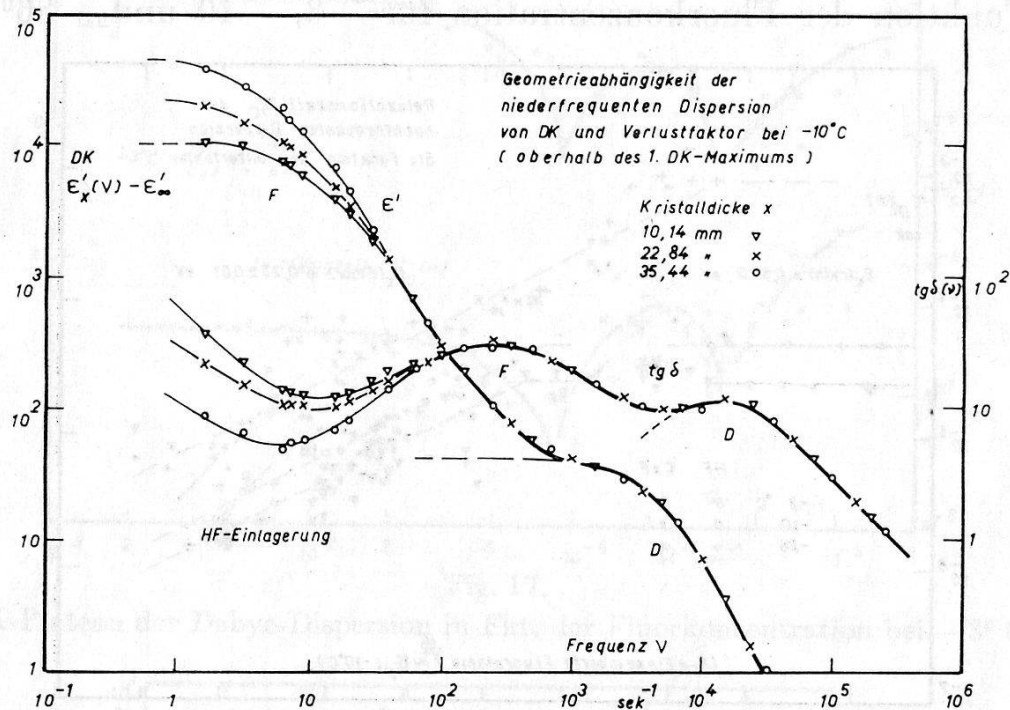


Fig. 20.

Dispersion von DK und Verlustwinkel verschieden dicker Kristalle mit gleicher Fluorkonzentration bei -10° C.

Von den Kriterien der phänomenologischen Theorie von MACDONALD⁹⁾ ist die Geometrieabhängigkeit am leichtesten prüfbar. Fig. 20 zeigt die DK ϵ' und den Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ in Abhängigkeit von ν für 3 Kristalle der gleichen Zucht mit einer Konzentration entsprechend dem DK-Abfall rechts des ersten Maximums. Mit abnehmender Frequenz folgen ϵ' und $\text{tg } \delta$ einer Debyedisersion mit dem Grenzwert $\Delta \epsilon'_D \approx 50$. Im anschliessenden DK-Anstieg der F-Dispersion verzweigt sich ϵ' unterhalb 40 Hz in drei verschiedene Kurven für die 3 Kristalldicken l . Der niederfrequente Grenzwert ist $\epsilon'_F \approx 10000$ bei $l \approx 10$ mm, 23000 bei 23 mm und 35000 bei 35 mm Kristalldicke. Entsprechend dem unterschiedlichen Verhalten von ϵ' spaltet auch $\text{tg } \delta$ unterhalb 40 Hz in drei Kurven auf. Damit ist für ϵ'_F die Proportionalität zu l gezeigt. Weil σ_F für alle drei Kristalle den gleichen Wert ergab, folgt aus

$$\sigma_F = 2 \pi \nu_F \epsilon_0 (\epsilon'_F - \epsilon'_S) \approx \epsilon_0 \epsilon'_F / \tau_F$$

dass ebenfalls τ_F proportional zu l sein muss. Markiert man in Fig. 20 die zu $\epsilon' \approx \frac{1}{2} \epsilon'_F$ gehörenden Dispersionsfrequenzen ν_F , so verschieben sie sich eindeutig mit zunehmendem l nach links. Die Proportionalität des DK-Zusatzes der F-Dispersion mit l ist für eine andere Kristallzucht mit einer Konzentration, die links vom

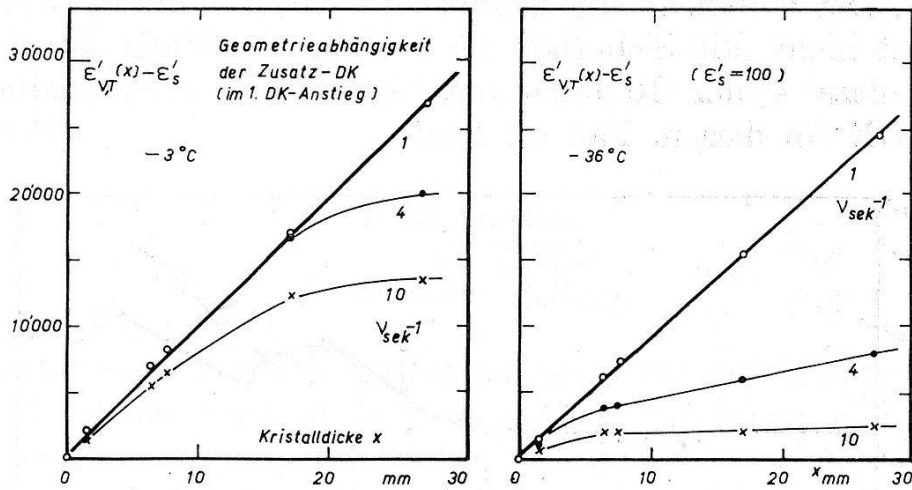


Fig. 21.

DK bei sehr kleinen Frequenzen als Funktion der Kristalldicke.

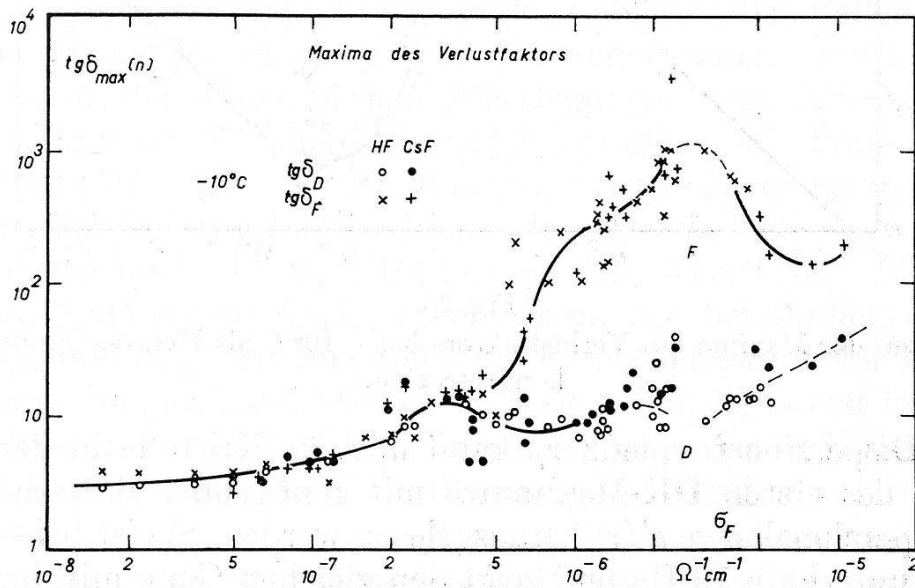


Fig. 22.

Maxima des Verlustfaktors bei -10°C in Fkt. der Fluorkonzentration.

ersten DK-Maximum liegt, in Fig. 21 gezeigt. Bei genügend tiefen Frequenzen ist $\epsilon'(\nu) \sim l$, bei -3°C erst für $\nu \approx 1 \text{ Hz}$, bei -36°C bereits für $\nu \approx 4 \text{ Hz}$.

Wenn man ϵ'_F aus den Werten von $\text{tg } \delta_{F, \text{max}}$ berechnet, wird für kleine Fluorkonzentrationen $\epsilon'_F \sim \sqrt{\sigma_F}$ in Übereinstimmung mit der Raumladungstheorie. Rechts des ersten DK-Maximums versagt diese Methode vollständig. Dort ist aber auch die Berechnung von

$\Delta \varepsilon'_D$ aus $\text{tg } \delta_{D, \text{max}}$ nicht mehr richtig. Fig. 22 zeigt die Höhe der Maxima des Verlustwinkels bei -10°C als Funktionen von N_F . Für sehr kleine Fluorkonzentrationen sind die beiden Maxima (zufällig) gleich hoch.

Rechts des DK-Maximums fällt ε' im wesentlichen proportional zu $\Delta \varepsilon'_D$. Der Unterschied gegenüber der Theorie, die $\varepsilon'_F \sim \sqrt{\varepsilon'_K}$ verlangt, ist nicht mit Sicherheit zu deuten. Qualitativ ist aber bestätigt, dass ε' der Raumladungsdispersion dem Verhalten der Grund-DK (in diesem Fall ε'_S) folgt.

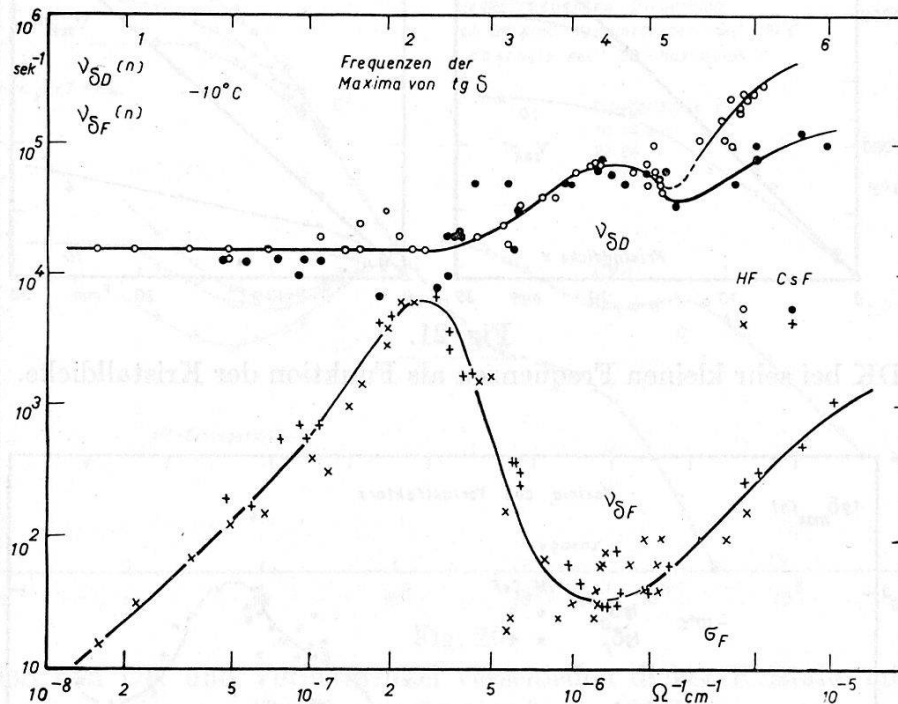


Fig. 23.

Frequenzen der Maxima des Verlustfaktors bei -10°C als Fkt. der Fluorkonzentration.

Die Dispersionsfrequenz ν_F kann nur für Kristalle in der Umgebung des ersten DK-Maximums mit genügender Sicherheit aus der Dispersionskurve $\varepsilon'(\nu)$ herausgelesen werden. Sie ist bei -10°C bereits unterhalb 10 Hz und zeigt den gleichen Gang mit der Temperatur wie σ_F . Die Aktivierungsenergie ist weniger genau bestimmbar als bei σ_F , aber man findet ebenfalls $0,32 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Fig. 23 zeigt einen Vergleich der zu den Maxima von $\text{tg } \delta$ gehörenden Frequenzen $\nu_{\delta D}$ und $\nu_{\delta F}$ als Funktionen von N_F bei -10°C . Während $\nu_{\delta D}$ entsprechend Abschnitt I.2 über einen größeren Bereich von N_F unverändert bleibt, zeigt $\nu_{\delta F}$ starke Schwankungen über 3 Dekaden. Das Maximum von $\nu_{\delta F}$ fällt mit dem ersten DK-Maximum zusammen, das Minimum von $\nu_{\delta F}$ mit dem zweiten DK-Maximum. Für $\nu_{\delta F}$ als Funktion der Temperatur ermittelt man

an den individuellen Kristallen wiederum die Aktivierungsenergie $0,32 \pm 0,03$ eV. Damit ist gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von ε'_F , das in das Verhältnis $\nu_{\delta F}/\nu_F$ eingeht, gering sein muss. Dies stimmt überein mit dem Experiment. In der Raumladungstheorie enthält die Formel (I. 4.6) den Faktor $1/T$ und $\varepsilon'_S \sim 1/T$, sowie die Zahl n_F ionisierter HF-Moleküle. n_F kann damit im untersuchten Temperaturintervall höchstens so stark wie T^2 ändern, was seine Aktivierungsenergie gemäss (I. 6.14) auf $E_F < 0,08$ eV beschränkt.

D. Diskussion.

8. Modellvorstellung.

Orientierungs- und Ionenfehler können nicht miteinander rekombinieren. Daher sind auch Beiträge der an ihnen ablaufenden Protonensprünge und -Translationen zur DK voneinander unabhängig. Die zugehörigen Dispersionsfrequenzen können aber in sehr verschiedenen Frequenzgebieten liegen, da sie proportional zur vorhandenen Fehlerzahl sind und überdies die Aktivierungsenergien E_{Rot} bzw. E_{Trans} in ihrer Temperaturabhängigkeit enthalten. Fallen die Dispersionsfrequenzen in die gleiche Grössenordnung, so würde man auf Grund der theoretischen Überlegungen von Abschnitt I.5 bei 0° C für reines Eis eine DK von $(\Delta \varepsilon'_D (\text{Rot}) + \Delta \varepsilon'_D (\text{Trans})) \approx 125$ erwarten. Dies ist das Ergebnis der zugrundegelegten Superposition der Polarisationsmechanismen. Aus der Tatsache, dass bei Frequenzen bis hinab zu 1 Hz nur ein DK-Wert beobachtet wird, der $\Delta \varepsilon'_D (\text{Rot})$ entspricht, ist zu schliessen, dass bei ähnlicher Grösse von E_{Rot} und E_{Trans} die Ionenfehler in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden sind. Das führt für sie auf eine äusserst lange Relaxationszeit. Der Anteil $\Delta \varepsilon'_D (\text{Trans})$ ist daher aus experimentellen Gründen in der üblichen Bestimmung der statischen DK nicht enthalten.

Die Frage, ob der beobachtete Polarisationsbeitrag, der auf $\Delta \varepsilon'_D (\text{Rot})$ führt, durch die Doppelbesetzungen oder die Leerstellen erzeugt werde, lässt sich durch folgende Überlegung indirekt entscheiden: Wie in Abschnitt I.6, Fig. 6 gezeigt ist, nimmt mit zunehmendem HF-Gehalt die Zahl der Leerstellen zu, die Zahl der Doppelbesetzungen jedoch ab. Aus der Beobachtung, dass $\Delta \varepsilon'_D$ bei genügend hoher Fluorkonzentration einen Abfall erleidet, folgt somit, dass der DK-Mechanismus in nahezu reinem Eis über die Doppelbesetzungen verläuft. Daraus schliesst man, dass $E_{\text{Rot}} (\text{D}) < E_{\text{Rot}} (\text{L})$ ist.

Im Bereich höherer HF-Konzentrationen ist bei fester Temperatur die Relaxationszeit τ_D proportional zu $N_F^{-\frac{1}{2}}$ und $\Delta \varepsilon'_D$ besitzt einen mittleren Wert von 25. Beide Tatsachen sind in Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass in diesem Bereich die Polarisation durch den Translationsmechanismus zustande kommt, für den die Theorie $\Delta \varepsilon'_D = 23,1$ bei -30°C und $26,2$ bei -36°C verlangt.

Da der Polarisationsmechanismus fast reiner Kristalle durch Doppelbesetzungen verursacht wird, würde man annehmen, dass mit zunehmendem N_F die Relaxationszeit τ_D zunächst ansteigen müsste. Im Übergangsbereich entzieht sich τ_D aber der Messung, weil Raumladungs- und Debyedispersion nicht getrennt werden können.

Bei den höchsten Konzentrationen steigt $\Delta \varepsilon'_D$ erneut an und erreicht für die Grenzkonzentration einen Wert von ca. 80 und würde wahrscheinlich noch weiter ansteigen. — Bei nahezu reinen Kristallen ist die Dispersionsfrequenz des Leerstellenmechanismus sehr klein, da die Aktivierungsenergie $E_{\text{Rot}}(L) > E_{\text{Rot}}(D)$ ist. Mit zunehmendem F-Gehalt nimmt die Leerstellenzahl und damit die Dispersionsfrequenz $\nu_{\text{Rot}}(L)$ proportional N_F zu. Solange sie kleiner ist als die Dispersionsfrequenz ν_{Trans} , die nur proportional $\sqrt{N_F}$ ansteigt, geht der DK-Beitrag der Leerstellen in der Raumladungsdispersion unter. Sobald jedoch $\nu_{\text{Rot}}(L)$ vergleichbar oder grösser als ν_{Trans} wird, werden die Rollen vertauscht. $\Delta \varepsilon'_D$ würde daher wieder bis auf ca. 100 ansteigen. Für τ_D fordert dies eine Proportionalität zu N_F^{-1} und damit zu σ_F^{-2} , was für Messungen bei -36°C in Fig. 19 angedeutet ist.

9. Aktivierungsenergien.

Die vorangegangenen Überlegungen gestatten eine Zuordnung der gemessenen Aktivierungsenergien: Im fast reinen Kristall wird der Relaxationsprozess durch Rotationen über Doppelbesetzungen verursacht mit (I.5.33)

$$E_\tau(\text{rein}) = \frac{1}{2} E_0 + E_{\text{Rot}}(D) = 0,575 \text{ eV} \quad (9.1)$$

Im fluorhaltigen Kristall verläuft er mittels Translationen an H_3O^+ -Ionen mit (I.6.15)

$$E_\tau(\text{Fluor}) = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}}^+ = 0,23 \text{ eV} \quad (9.2)$$

Bei stark fluorhaltigen Kristallen verläuft er mit Rotationen über Leerstellen, wobei die Bildungsenergie der Orientierungsfehler dahinfällt

$$E_\tau(\text{viel Fluor}) = E_{\text{Rot}}(L) \approx (0,1 \text{ eV}) \quad (9.3)$$

Die Zahl ist eingeklammert, weil die experimentelle Bestimmung aus Fig. 19 mit einem grossen Fehler behaftet ist.

Die Leitfähigkeit σ_F , die auch die Raumladedispersion kennzeichnet, entsteht durch Kombination von Translationen an H_3O^+ -Ionen und Rotationen an Orientierungsfehlern. Bei mittlerem und starkem Fluorgehalt überwiegen die Leerstellen und ergeben mit (I.6.17)

$$E_{\sigma F} = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}}^+ + E_{\text{Rot}}(L) = 0,32 \text{ eV} \quad (9.4)$$

Bei sehr geringem Fluorgehalt sind noch (energetisch bevorzugte) Doppelbesetzungen vorhanden, was

$$E'_{\sigma F} = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}}^+ + E_{\text{Rot}}(D) = (0,25 \text{ eV}) \quad (9.10)$$

ergibt. Die Definition sehr „geringer Konzentration“ ist etwas fraglich, ebenso der (eingeklammerte) experimentelle Wert. Die Überlegung am Ende von Abschnitt 7 beschränkt die Ionisationsenergie des eingebauten HF auf $E_F < 0,08 \text{ eV}$. Mit diesen Angaben lassen sich 3 von 7 Aktivierungsenergien in Tabelle 1 ermitteln.

Tabelle 1.

Orientierungsfehler	E_0	$1,11 \pm 0,05 \text{ eV}$
	$E_{\text{Rot}}(D)$	$0,02 \pm 0,02 \text{ eV}$
	$E_{\text{Rot}}(L)$	$0,09 \pm 0,02 \text{ eV}$
Ionenfehler	E_I	—
	E_{Trans}^+	$> 0,19 \text{ eV}$
	E_{Trans}^-	—
Ionisation von HF	E_F	$< 0,08 \text{ eV}$

BJERRUMS¹⁹⁾ Rechnung ergab $0,9 < E_0 < 1,0 \text{ eV}$. Mit dem experimentellen Wert erhält man für die thermische Zahl der Orientierungsfehler nach (I. 5. 35) die Werte $n_L = n_D = 1,8 \cdot 10^{14}$ pro cm^3 bei 0° C , $7,1 \cdot 10^{13}$ bei -10° C und $4,6 \cdot 10^{12}$ bei -36° C , was (bei 0° C) einem Verhältnis von $1:4 \cdot 10^8$ gegenüber der Zahl der normalen Bindungen entspricht. Die Fehlstellen sind also genügend weit voneinander entfernt und stören sich gegenseitig nicht. Dies ist der entscheidende Grund für den Erfolg der einfachen Theorie in Teil I.

Der Unterschied der Rotationsenergien

$$E_{\text{Rot}}(L) - E_{\text{Rot}}(D) = 0,07 \text{ eV} \quad (9.7)$$

führt bei 0° C auf ein Verhältnis der Dispersionsfrequenzen $\nu_D/\nu_L \approx 50$. Die beobachtete Relaxationszeit $\tau = 1/2 \pi (\nu_D + \nu_L)$ lässt eine Trennung der beiden Anteile von Doppelbesetzungen und Leerstellen nicht zu, da beide auf den gleichen Wert von $\epsilon'_s \approx 100$ für

die statische DK führen. Das angegebene Verhältnis ν_D/ν_L stimmt mit der Deutung überein, dass der Leerstellenmechanismus erst oberhalb des zweiten DK-Minimums überwiege.

Die vollständige zahlenmässige Zuordnung der Aktivierungsenergien ist aus den dielektrischen Messungen allein noch nicht möglich. Die Untersuchungen der Leitfähigkeit von JACCARD¹³⁾ werden weitere Einzelheiten beifügen. Dagegen ist der Mechanismus der DK weitgehend erklärt: Die Fehlordnung der Protonenordnung im Kristallgitter ist durch die Experimente qualitativ und quantitativ bestätigt worden.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich für seine wertvolle Unterstützung und sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit herzlich danken. Besonderen Dank schulde ich auch den Herren Dres. H. GRÄNICHER und C. JACCARD für viele nützliche Diskussionen zu theoretischen und experimentellen Problemen.

Literaturnachweis.

- 1) F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 17 (1953).
- 2) J. LAMB und A. TURNEY, *Proc. Phys. Soc. B* **62**, 272 (1949).
- 3) A. v. HIPPEL, *Dielectrics and Waves*, II, 301, Wiley und Chapman, 1954.
- 4) P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.
- 5) A. v. HIPPEL³⁾, I, 174.
- 6) C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, 345, Elsevier 1952.
- 7) H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, 70, Clarendon Press 1949.
- 8) C. P. SMYTH, *Dielectric Behavior and Structure*, 59, McGraw-Hill 1955.
- 9) J. R. MACDONALD, *Phys. Rev.* **92**, 4 (1953); *J. Chem. Phys.* **23**, 2308 (1955).
- 10) J. P. LODGE, M. L. BAKER und J. M. PIERRARD, *J. Chem. Phys.* **24**, 716 (1956).
- 11) R. BRILL und H. ENDER, *Nature* **176**, 925 (1955).
- 12) F. K. TRUBY, *J. appl. Phys.* **26**, 1416 (1956).
- 13) H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Disc. Farad. Soc.* **23**, 50 (1957).
- 14) H. GRÄNICHER, *Z. Kristallogr.*; demnächst.
- 15) A. STEINEMANN und H. GRÄNICHER, *Helv. Phys. Acta* **30**, 553 (1957).
- 16) H. GRÄNICHER, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Helv. Phys. Acta* **27**, 217 (1954).
- 17) H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, *Helv. Phys. Acta* **28**, 300 (1955).
- 18) M. THÜRKAUF, *Diss. Univ. Basel*, zitiert in W. Kuhn, *Report Xth Solvay Council Brüssel*, p. 57 (1956).
- 19) N. BJERRUM, *Science* **115**, 385 (1952); *Dan. Mat. Fys. Medd.* **27**, No. 1 (1951).
- 20) J. C. DECROLY und C. JACCARD, *Helv. Phys. Acta* **30**, 468 (1957).

Bestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111}

von **A. Maier** und **K. P. Meyer**

(Physikalisches Institut der Universität Basel)

(10. X. 1957.)

Summary. The lifetime of the first excited state of Cd^{111} has been remeasured with high precision. The half-life is $84.1 \pm 0.5 \text{ m}\mu\text{s}$. Interest in remeasuring this number was stimulated by the fact that, together with angular correlation measurements, it yields the magnetic moment of the first excited state of Cd^{111} . The measurement was carried out by using the delayed coincidences of the conversion electrons of the 172 keV/247 keV- γ -cascade. The evaluation of possible systematic errors of the method and the arranging of the experiments in such a way as to minimize these errors were especially emphasized. No corrections greater than $0.2 \text{ m}\mu\text{s}$ had to be introduced in the determination of the final result.

As side results, a more precise value of the half-life of In^{111} ($2.81 \pm 0.01 \text{ d}$) was measured, and a slow component in the light-emission of a commonly used plastic scintillator*) was found (intensity 1.7%, half-life $2.2 \mu\text{s}$).

1. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine Präzisionsbestimmung der Halbwertszeit des ersten angeregten Zustandes von Cd^{111} . Die Halbwertszeit dieses Zustandes geht entscheidend ein bei der Berechnung seines magnetischen Momentes aus Richtungskorrelationsmessungen in äusseren Magnetfeldern. Im Hinblick auf die gute Genauigkeit der Richtungskorrelationsmessungen erschien eine Neubestimmung der nur auf 5% genau bekannten¹⁻⁵) Halbwertszeit wünschenswert. Auch von andern Autoren liegen nun Neubestimmungen vor⁶⁻⁸).

Die Messung wurde nach der Methode der verzögerten Koinzidenzen durchgeführt. Die verwendete Apparatur (Fig. 1) ist ähnlich derjenigen von BELL, GRAHAM und PETCH⁹) und besteht im wesentlichen aus einer hochauflösenden Koinzidenzstufe und zwei Einkanal-Impulsspektrographen, mit deren Hilfe die Koinzidenzpartner nach ihrer Energie ausgewählt werden. Als Detektoren für die Strahlung dienen Szintillationszähler, und zur Verzögerung der Impulse werden Koaxialkabel verwendet.

*) „Sintilon“ National Radiac Inc., Newark 2 (N. J.). USA.