

Elektrostriktion Dotierter Alkalihalogenide

Autor(en): **Burkard, H. / Känzig, W. / Rossinelli, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **49 (1976)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114756>

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.

Elektrostriktion Dotierter Alkalihalogenide

H. Burkard¹⁾, W. Känzig und M. Rossinelli

Laboratorium für Festkörperphysik der ETH, 8049 Zürich, Schweiz

(18. VIII. 75)

Abstract. The electrostriction of doped alkali halide crystals was investigated. For the paraelectric systems $\text{KCl}:\text{OH}^-$, $\text{KCl}:\text{Li}^+$, $\text{NaBr}:\text{F}^-$, $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ and $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$ in which the equilibrium position of the substitutional impurities is off-center the electrostriction consists of the following three contributions:

- (a) The electrostriction of the host lattice.
- (b) The deformation of the lattice as a result of the reorientation of the permanent electric-elastic dipoles.
- (c) The deformation arising from the field induced shift of the equilibrium position of the defects.

In $\text{KBr}:\text{Li}^+$ the electrostriction consists only of contributions (a) and (c), indicating that it is not a typical off-center system.

Contribution (c) does not saturate in contrast to (b) and thus is particularly important for *strong electric fields*. RbCl , for example, containing $6 \cdot 10^{17}$ Ag^+ -ions per cm^3 exhibits a temperature independent electrostrictive effect which is about 100 times larger than the effect in the pure material.

At *low field strengths* the electromechanical behaviour of $\text{KCl}:\text{OH}^-$ and $\text{KCl}:\text{Li}^+$ is dominated by contribution (b). At high hydroxyl concentration the electric and elastic interaction of the dipoles manifests itself in the electrostriction.

1. Einleitung

Die Deformation eines Dielektrikums unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wird als Elektrostriktion bezeichnet, wenn die Deformation nicht vom Vorzeichen der Feldstärke abhängt. Der Effekt kann bei festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen beobachtet werden, und er ist, zumindest bei nicht zu grossen Feldstärken, proportional zum Quadrat der Feldstärke. Der Proportionalitätsfaktor, ein Elektrostriktionskoeffizient, ist eine Materialeigenschaft. Die elektrostriktiven Deformationen sind im allgemeinen sehr klein und daher schwierig zu messen. Dementsprechend sind wenig experimentelle Daten bekannt.

Bei undotierten Kristallen gibt es zwei Beiträge zur Elektrostriktion:

Beitrag 1: Die Elektrostriktion des Gitters. Das elektrische Feld beeinflusst die Position der Gitterbausteine (Ionen, Atome oder Moleküle) des Dielektrikums. Wenn man von gewissen Ferroelektrika absieht, ist die induzierte Deformation nur schwach temperaturabhängig und klein. Bei reinen KCl -Kristallen bewirkt zum

¹⁾ Jetzige Adresse: Brown Boveri + Cie, Abt.ZLP, 5401 Baden, Schweiz.

Beispiel ein elektrisches Feld von 10 kV/cm relative Längenänderungen $\Delta L/L$ von der Grössenordnung 10^{-9} .

Beitrag 2: An den Grenzflächen Dielektrikum – Vakuum greifen elektrostatische Kräfte an, die Maxwell'schen Spannungen [1, 2]. Die resultierenden Deformationen sind bei der verwendeten Messanordnung für KCl etwa eine Grössenordnung kleiner als Beitrag 1 und werden im folgenden vernachlässigt.

In dieser Arbeit wird die Elektrostriktion dotierter Alkalihalogenide in Abhängigkeit von Betrag und Richtung der elektrischen Feldstärke, der Temperatur und der Fremdionenkonzentration untersucht. Die betrachteten Systeme sind KCl:OH⁻, KCl:Li⁺, NaBr:F⁻, RbCl:Ag⁺, RbBr:Ag⁺ und KBr:Li⁺. Mit eventueller Ausnahme des Systems KBr:Li⁺ können die Fremdionen mehrere äquivalente Gleichgewichtslagen einnehmen, die gegen den Gitterplatz des ersetzten Gitterbausteins verschoben sind (Off-center Effekt). Mit der erwähnten Ausnahme haben daher die Defekte ein *permanentes* elektrisches Dipolmoment und lassen sich mit einem elektrischen Feld ausrichten (Paraelektrizität [3, 4]).

Die Gleichgewichtslage von Li⁺ in KBr hingegen fällt möglicherweise mit derjenigen des substituierten K⁺-Ions zusammen [3, 4], aber sie lässt sich mit einem elektrischen Feld ebenfalls verschieben. Ein elektrisches Dipolmoment wird dabei *induziert*.

Als anisotrope Punktdefekte erzeugen die Fremdionen im Kristall ein anisotropes elastisches Verzerrungsfeld. Phänomenologisch werden solche Defekte als *elastische Dipole* beschrieben. Eine Ausrichtung oder Verschiebung der Defekte durch ein elektrisches Feld erzeugt eine makroskopische Verzerrung des Kristallgitters. Bei dotierten Alkalihalogeniden treten daher zwei zusätzliche Beiträge 3 und 4 zur Elektrostriktion auf, welche viel grösser sein können als die Beiträge 1 und 2:

Beitrag 3: Die feldinduzierte Ausrichtung von permanenten elektroelastischen Dipolen erzeugt Deformationen, die proportional sind zur Fremdionenkonzentration (für nicht zu grosse Konzentrationen). Diese Deformationen sind über einen Boltzmannfaktor temperaturabhängig, und sie sättigen bei vollständiger Ausrichtung der Dipole. Das Volumen des Kristalls bleibt dabei erhalten.

Beitrag 4: Die Gleichgewichtslage der Fremdionen wird im elektrischen Feld verschoben. Der elektroelastische Dipol ist feldabhängig (induzierter Dipol). Die dadurch erzeugten Deformationen sind wieder proportional zur Fremdionenkonzentration, sättigen aber nicht und überwiegen bei hohen Feldern. Dieser Beitrag kann vom Ausrichtungsgrad und damit indirekt von der Temperatur abhängen.

Elektrostriktionskoeffizienten wurden bisher mit folgenden, *indirekten* Methoden gewonnen:

(a) Die Elektrostriktionskoeffizienten sind über eine Maxwell-Relation verknüpft mit der Druckabhängigkeit der dielektrischen Suszeptibilität [5–7].

(b) Ein elektrisches Vorfeld induziert in einem zentrosymmetrischen Kristall einen piezoelektrischen Effekt, der mit einer sehr empfindlichen Apparatur gemessen werden kann [8].

(c) Bei gewissen ferroelektrischen Substanzen lassen sich die Elektrostriktionskoeffizienten der paraelektrischen Phase aus der spontanen Polarisierung und der spontanen Deformation in der ferroelektrischen Phase bestimmen [9].

In dieser Arbeit wurde die Elektrostriktion durch *direkte* Beobachtung der feldinduzierten Längenänderungen untersucht.

2. Grundlagen

2.1. Das Problem des elastischen Dipols

Der Einbau von Fremdionen ins Kristallgitter hat eine elastische Verzerrung des Gitters zur Folge. Diese Verzerrung ist im allgemeinen anisotrop. So bewirkt z.B. das Hydroxylion, das in KCl ein Halogenion ersetzt, eine Dehnung des Gitters in Richtung der Molekülachse und eine Kontraktion senkrecht dazu. Auch einatomige Fremdionen können das Alkalihalogenidgitter anisotrop verzerren, nämlich dann, wenn ihre Gleichgewichtslage nicht übereinstimmt mit derjenigen der ersetzten Gitterbausteine (z.B. Li^+ in KCl). Defekte mit dieser Eigenschaft nennt man anisotrope 'elastische Dipole'. Das Verzerrungsfeld um das Fremdion kann mit dem Tensor des elastischen Dipols beschrieben werden [10, 11]. Der elastische Dipoltensor, ein Tensor 2.Stufe, ist definiert durch die Wechselwirkungsenergie U des Defektes mit einem elastischen Verzerrungsfeld ϵ :

$$U = -\mathbf{P} \cdot \epsilon \quad [12] \quad (1)$$

oder durch die Wechselwirkungsenergie mit einem elastischen Spannungsfeld σ :

$$U = -\mathbf{v} \cdot \sigma = -v_0 \cdot \lambda \cdot \sigma \quad [13] \quad (2)$$

wo v_0 das Volumen der Einheitszelle des Matrixkristalls bedeutet. Die Komponenten von λ werden damit dimensionslos. Sie sind für die hier diskutierten Defekte von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} . In dieser Arbeit wird ausschliesslich die zweite Definition verwendet. Die Komponenten v_{ij} des elastischen Dipoltensors haben folgende anschauliche Bedeutung: Durch den Einbau einer Konzentrationseinheit Defekte (1 Defekt/cm^3), die alle dieselbe Orientierung haben, wird eine makroskopisch messbare Verzerrung des Gitters erzeugt, die durch den Tensor \mathbf{v} beschrieben ist. Werden also N_ν Defekte pro cm^3 mit der Orientierung ν ins Gitter eingebaut, erleidet dieses die Deformation

$$\epsilon_{ij} = \sum_{\nu} N_{\nu} \cdot v_{ij}^{\nu} = v_0 \sum_{\nu} N_{\nu} \cdot \lambda_{ij}^{\nu} \quad (3)$$

wo die λ_{ij}^{ν} die Komponenten des elastischen Dipoltensors für Defekte mit der Orientierung ν bedeuten. Die Beziehung (3) wurde für statistisch homogen verteilte Defekte von Siems [10] streng hergeleitet.

Da \mathbf{v} bzw. λ elastische Verzerrungstensoren sind, sind sie symmetrisch und können auf Diagonalform gebracht werden [13]. Für jede Orientierung ν des Defektes hat der Tensor λ^{ν} die gleichen Hauptwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 . Die Hauptachsen drehen sich mit dem Defekt, wenn sich dieser reorientiert. Ein $\langle 100 \rangle$ -Defekt, wie z.B. das OH^- -Ion in KCl, hat sechs äquivalente Gleichgewichtsorientierungen längs den kubischen Richtungen. Die Molekülachse des Hydroxyls fällt mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung zusammen [14]. Der Defekt hat tetragonale Symmetrie C_{4v} mit den Hauptwerten λ_1 längs der Molekülachse und $\lambda_2 = \lambda_3$ senkrecht dazu. Für die Orientierungen des Zentrums längs [100], [010] und [001] (x -, y - und z -Orientierung) hat dann der λ -Tensor die Form:

$$\lambda^x (= \lambda^{+x} = \lambda^{-x}) = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{bmatrix},$$

$$\lambda^y (= \lambda^{+y} = \lambda^{-y}) = \begin{bmatrix} \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

$$\lambda^z (= \lambda^{+z} = \lambda^{-z}) = \begin{bmatrix} \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \end{bmatrix}.$$

Ein Zentrum mit Gleichgewichtslagen längs $\langle 111 \rangle$ erzeugt eine trigonale Verzerrung, die wie die tetragonale Verzerrung achsialen Charakter hat und ebenfalls durch zwei unabhängige Hauptwerte λ_1 (Hauptachse $\langle 111 \rangle$) und $\lambda_2 = \lambda_3$ (senkrecht zu $\langle 111 \rangle$) beschrieben werden kann. Ein $\langle 110 \rangle$ -Dipol erzeugt hingegen eine orthorhombische Verzerrung des Gitters, und es gibt daher drei unabhängige Hauptwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 mit den Hauptachsen $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ bzw. $[001]$.

2.2. Die Deformation des Gitters durch Ausrichten von elastischen $\langle 100 \rangle$ -Dipolen

Ohne äussere Einwirkung (kein angelegtes elektrisches oder elastisches Feld) befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht von total N $\langle 100 \rangle$ -Dipolen pro cm^3 je $N/6$ in jeder der sechs Gleichgewichtslagen (Langreichweitige Ordnung ist sogar bei sehr tiefen Temperaturen noch nicht beobachtet worden). Die Deformation des Gitters *durch den blossen Einbau* der Defekte ist dann (mit (3) und (4)):

$$\epsilon = v_0 \cdot \frac{N}{6} (2 \cdot \lambda^x + 2 \cdot \lambda^y + 2 \cdot \lambda^z)$$

$$= v_0 \frac{N}{6} \begin{bmatrix} 2\lambda_1 + 4\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 2\lambda_1 + 4\lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & 2\lambda_1 + 4\lambda_2 \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Gleichverteilung der Defekte auf die möglichen Orientierungen bewirkt also nur eine isotrope Verzerrung des Gitters:

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = \frac{N \cdot v_0}{3} (\lambda_1 + 2 \cdot \lambda_2).$$

Werden alle Zentren *gleich orientiert eingebaut*, z.B. mit der Orientierung $+z$, dann erleidet das Gitter gegenüber dem undotierten Kristall die Deformation:

$$\epsilon = v_0 N \lambda^z = v_0 N \begin{bmatrix} \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Die vollständige *Ausrichtung* von ursprünglich gleichverteilten Zentren in die z -Richtung hat dann eine Deformation²⁾ zur Folge, die als Differenz von (6) und (5) berechnet werden kann:

²⁾ Änderungen der Kristalldimensionen durch optisch induzierte Ausrichtung von H und V_K Zentren in KCl wurden von R. Balzer et al. [15] gemessen.

$$\begin{aligned} \epsilon &= v_0 N \begin{bmatrix} \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \end{bmatrix} - \frac{v_0 N}{3} \begin{bmatrix} \lambda_1 + 2\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 + 2\lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 + 2\lambda_2 \end{bmatrix} \\ &= \frac{v_0 N}{3} \begin{bmatrix} -(\lambda_1 - \lambda_2) & 0 & 0 \\ 0 & -(\lambda_1 - \lambda_2) & 0 \\ 0 & 0 & 2(\lambda_1 - \lambda_2) \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Mit der Abkürzung $\alpha = v_0(\lambda_1 - \lambda_2)$ erhält man die Deformation:

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = -\frac{N \cdot \alpha}{3}; \quad \epsilon_{33} = \frac{2N\alpha}{3}. \quad (7)$$

Anschaulich: $\frac{2}{3}N$ Defekte werden durch die Ausrichtung zusätzlich längs der z-Achse orientiert: α ist die Deformation pro um 90° umorientierten Dipol.

Die Ausrichtung von elastischen Dipolen mit tetragonaler Symmetrie hat eine tetragonale Deformation des Gitters zur Folge. Das Volumen wird jedoch beim Ausrichten nicht geändert:

$$\frac{\Delta V}{V} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = 0. \quad (8)$$

2.3. Permanente elektroelastische Dipole

Alle paraelektrisch-paraelastischen Zentren besitzen neben dem elastischen Dipol noch ein permanentes elektrisches Dipolmoment \vec{p} . Der Vektor \vec{p} zeigt bei den hier betrachteten Systemen in eine der Hauptachsenrichtungen des λ -Tensors. Bei Li^+ in KCl ist die verschobene Lage für das elektrische Dipolmoment verantwortlich, während bei OH^- in KCl noch das intrinsische Dipolmoment des Molekül-Ions hinzukommt.

In diesem Abschnitt wird mit Boltzmannstatistik die elastische Deformation und die elektrische Dipolpolarisation, beide induziert durch die Ausrichtung der Zentren in einem elektrischen Feld, berechnet: Dabei wird folgendes angenommen:

- (1) Die Dipole können nur die diskreten, durch das Kristallfeld bedingten Gleichgewichts-Orientierungen haben.
- (2) Das permanente elektrische Dipolmoment p und die Hauptwerte des elastischen Dipoltensors werden durch das angelegte Feld nicht verändert.
- (3) Die Tunnelaufspaltung wird vernachlässigt.

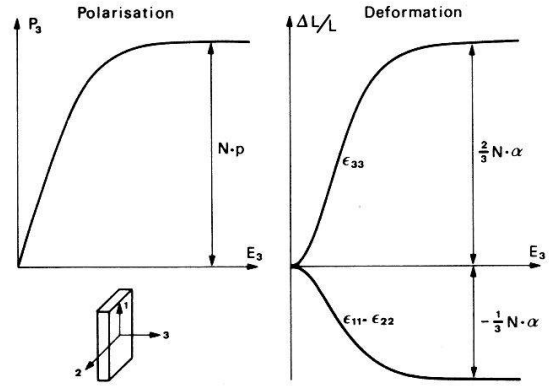
$\langle 100 \rangle$ -Dipole in einem Feld längs [001]. Betrachtet wird ein System mit $N \langle 100 \rangle$ -Dipolen pro cm^3 . In einem elektrischen Feld in $+z$ -Richtung wird das sechsfach entartete Energieniveau in ein vierfaches und zwei einfache Niveaux aufgespalten (Fig. 1). Wir stellen uns auf den Standpunkt, dass es das lokale Feld E_{loc} ist, welches diese Aufspaltung bewirkt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Konzentration der Dipole mit Orientierung $+z$ durch den Boltzmannfaktor gegeben:

$$N^{+z} = N \frac{e^x}{2(Chx + 2)} \quad \text{und analog} \quad N^{-z} = N \frac{e^{-x}}{2(Chx + 2)}$$

$\langle 100 \rangle$ - Dipole	Energie	Orientierung längs	p_E
E [001]	$+pE_{loc}$	-z	-p
	0	+x, -x, +y, -y	0
	$-pE_{loc}$	+z	+p
E [111]	$+pE_{loc}/\sqrt{3}$	-x, -y, -z	$-p/\sqrt{3}$
	0	+x, +y, +z	0
	$-pE_{loc}/\sqrt{3}$	+x, +y, +z	$+p/\sqrt{3}$

Figur 1

Energieniveauschemata von klassischen permanenten $\langle 100 \rangle$ -Dipolen für elektrische Felder längs [001] und [111]. p_E ist die Komponente des elektrischen Dipolmomentes längs der Feldrichtung.

Ausrichtung von $\langle 100 \rangle$ -Dipolen (T = konstant)

Figur 2

Gerechnete dipolare Polarisation und elastische Deformation des Gitters durch die Ausrichtung von permanenten $\langle 100 \rangle$ -Dipolen in einem elektrischen Feld längs [001].

wobei $x = pE_{loc}/kT$. Damit lässt sich sofort die z-Komponente der elektrischen Dipolpolarisation (im folgenden Polarisation genannt) angeben:

$$P = p(N^{+z} - N^{-z}) = Np \frac{Shx}{Chx + 2} \quad (\text{Fig. 2}). \quad (9)$$

In den Grenzfällen ergibt sich:

$$pE_{loc}/kT \ll 1: \quad P \simeq Np \frac{pE_{loc}}{3kT} = \frac{Np^2}{3kT} E_{loc},$$

$$pE_{loc}/kT \gg 1: \quad P \simeq Np \text{ (Sättigung).}$$

Wendet man das in den Abschnitten 2.1 und 2.2 beschriebene Verfahren zur Berechnung der Deformation an, so erhält man:

$$\epsilon_{ij} = v_0 N \frac{2\lambda_{ij}^x + 2\lambda_{ij}^y + \lambda_{ij}^z (e^x + e^{-x})}{2(Chx + 2)} - \frac{v_0 N}{3} \cdot (\lambda_1 + 2\lambda_2) \cdot \delta_{ij} \quad (\delta_{ij} = \text{Kronecker-Symbol}).$$

Der zweite Summand berücksichtigt die durch den blossen Einbau der Defekte verursachte isotrope Deformation. Damit ist

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = -\frac{v_0 N}{3} (\lambda_1 - \lambda_2) \frac{Chx - 1}{Chx + 2} = -\frac{N\alpha}{3} \frac{Chx - 1}{Chx + 2}, \quad (10)$$

$$\epsilon_{33} = +\frac{2v_0 N}{3} (\lambda_1 - \lambda_2) \frac{Chx - 1}{Chx + 2} = \frac{2N\alpha}{3} \frac{Chx - 1}{Chx + 2} \quad (\text{Fig. 2}).$$

In den Grenzfällen ergeben sich die Näherungen:

$$pE_{loc}/kT \ll 1: \quad \epsilon_{11} = \epsilon_{22} \simeq -\frac{N\alpha}{18} \left(\frac{pE_{loc}}{kT} \right)^2; \quad \epsilon_{33} \simeq \frac{N\alpha}{3} \left(\frac{pE_{loc}}{kT} \right)^2,$$

$$pE_{loc}/kT \gg 1: \quad \epsilon_{11} = \epsilon_{22} \simeq -\frac{N\alpha}{3}; \quad \epsilon_{33} \simeq \frac{2N\alpha}{3} \text{ (Sättigung).}$$

$\langle 100 \rangle$ -Dipole in einem Feld längs [111]. In einem Feld längs [111] spaltet das sechsfache Energieniveau in zwei dreifache Niveaux auf (Fig. 1). Die Konzentration der Dipole für die verschiedenen Orientierungen ist wieder durch die Boltzmannstatistik gegeben (mit $x = pE_{100}/kT$):

$$N^{+x} = N^{+y} = N^{+z} = N \frac{e^{x/\sqrt{3}}}{3e^{x/\sqrt{3}} + 3e^{-x/\sqrt{3}}}$$

und

$$N^{-x} = N^{-y} = N^{-z} = N \frac{e^{-x/\sqrt{3}}}{3e^{x/\sqrt{3}} + 3e^{-x/\sqrt{3}}}.$$

Die [111]-Komponente der elektrischen Polarisation berechnet sich daraus zu:

$$P = \frac{p}{\sqrt{3}} (N^{+x} + N^{+y} + N^{+z} - N^{-x} - N^{-y} - N^{-z}),$$

$$P = \frac{Np}{\sqrt{3}} Th(pE_{100}/\sqrt{3} kT). \quad (11)$$

In den Grenzfällen gilt

$$pE_{100}/kT \ll 1: \quad P \simeq \frac{Np}{\sqrt{3}} \frac{pE_{100}}{\sqrt{3} kT} = \frac{Np^2}{3kT} \cdot E_{100}$$

wie für Felder längs [001]. Die Polarisierbarkeit dP/dE ist für hohe Temperaturen unabhängig von der Feldrichtung.

$$pE_{100}/kT \gg 1: \quad P \simeq \frac{Np}{\sqrt{3}} \text{ (Sättigung)}.$$

Der Sättigungswert der Polarisation ist um $1/\sqrt{3}$ kleiner als im [001]-Feld.

Die Deformation lässt sich wieder mit dem Formalismus von Abschnitt 2.1 und Abschnitt 2.2 berechnen. Man findet, dass die bloße Ausrichtung der Zentren (Ausrichtung permanenter elektroelastischer $\langle 100 \rangle$ -Dipole) in einem Feld parallel [111] keine Deformation erzeugt. Dies folgt unmittelbar daraus, dass im [111]-Feld die Summen $N^{+x} + N^{-x}$, $N^{+y} + N^{-y}$ und $N^{+z} + N^{-z}$ konstant bleiben.

In der Tabelle I sind die Formeln für Deformation und Polarisation, soweit sie in dieser Arbeit benützt wurden, für die Dipolssysteme mit $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Gleichgewichtsorientierungen zusammengefasst.

Die klassische Betrachtungsweise, von der wir hier ausgehen, ignoriert die Tunnelaufspaltung Δ und ist nur richtig im Grenzfall hoher Temperaturen $kT \gg \Delta$ und hoher Felder $pE_{100} \gg \Delta$. Da in Alkalihalogeniden die durch andere Defekte verursachten statistischen innern elektrischen und elastischen Felder Energieaufspaltungen U zur Folge haben, die mindestens so gross sind wie die Tunnelaufspaltung [16–19], ist eine klassische Behandlung gerechtfertigt. Die klassischen Formeln (9) bis (11) liefern aber bei tiefen Temperaturen ($kT \lesssim U$) und kleiner Feldstärke ($pE_{100} \lesssim U$) höchstens eine qualitative Beschreibung, da sie die defektbedingten Felder nicht berücksichtigen.

Es ist deshalb notwendig, eine andere Parametrisierung des Problems anzuwenden:

Tabelle I
Feldinduzierte Ausrichtung permanenter elektroelastischer $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Dipole. Die klassisch berechneten Formeln für Deformation und Polarisierung sind in dieser Tabelle zusammengefasst ($x = pE_{100}/kT$).

	$\langle 100 \rangle$ -Dipole	$\langle 111 \rangle$ -Dipole	$\langle 110 \rangle$ -Dipole
$E \parallel [001]$	$\epsilon_{\perp E} = -\frac{N\alpha}{3} \cdot f_1$ $f_1 = \frac{Chx - 1}{Chx + 2}$ $P_{\parallel E} = Np \cdot f_2$ $f_2 = \frac{Shx}{Chx + 2}$ $\epsilon_{\perp E} = -\frac{N\alpha}{3} \cdot (\sqrt{1 + 3(P/Np)^2} - 1)$	$\epsilon_{\perp E} = \epsilon_{\parallel E} = 0$ $P_{\parallel E} = \frac{Np}{\sqrt{3}} \cdot Th(x/\sqrt{3})$	$\epsilon_{\perp E} = -\frac{N\alpha_1}{6} \cdot f_5$ $f_5 = \frac{Ch(x/\sqrt{2}) - 1}{Ch(x/\sqrt{2}) + 0.5}$
$E \parallel [111]$	$\epsilon_{\perp E} = \epsilon_{\parallel E} = 0$ $P_{\parallel E} = \frac{Np}{\sqrt{3}} \cdot Th(x/\sqrt{3})$	$\epsilon_{\perp E} = -\frac{3N\alpha_2}{8} \cdot f_3$ $f_3 = \frac{Chx - Ch(x/3)}{Chx + 3Ch(x/3)}$ $P_{\parallel E} = Np \cdot f_4$ $f_4 = \frac{Shx + Sh(x/3)}{Chx + 3Ch(x/3)}$ $\epsilon_{\perp E} = -\frac{3N\alpha_2}{8} \cdot (P/Np)^2$	
$E \parallel [110]$			$\epsilon_{[001]} = -\frac{2N\alpha_1}{3} \cdot f_6$ $\epsilon_{[1\bar{1}0]} = \frac{N\alpha_1}{3} \cdot f_6 - \frac{N\alpha_3}{2} \cdot f_7$ $f_6 = \frac{Chx - 2Ch(x/2) + 1}{Chx + 4Ch(x/2) + 1}$ $f_7 = \frac{Chx - 1}{Chx + 4Ch(x/2) + 1}$
Konstanten der elastischen Kopplung	$\alpha = v_0(\lambda_1 - \lambda_2)$	$\alpha_2 = \frac{8}{9}v_0(\lambda_1 - \lambda_2)$	$\alpha_1 = v_0 \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} - \lambda_3 \right)$ $\alpha_3 = v_0(\lambda_1 - \lambda_2)$

Man denkt sich z.B. aus (9) und (2) den Parameter pE_{10c}/kT eliminiert. Man erhält einen Ausdruck für ϵ_{11} , der nur die Dipolpolarisation P enthält:

$$\epsilon_{11} = -\frac{N\alpha}{3} (\sqrt{1 + 3(P/Np)^2} - 1). \quad (12)$$

Der Ausrichtungsgrad lässt sich also direkt experimentell bestimmen durch Messung des Anteils der Dipole an der elektrischen Polarisation:

$$\text{Ausrichtungsgrad} = \text{Polarisation/Sättigungswert der Polarisation}. \quad (13)$$

In allen Fällen, wo der Ausrichtungsgrad experimentell direkt bestimmt werden konnte, wird dieser benützt und nicht auf dem Umwege über die Boltzmannstatistik aus pE_{10c}/kT berechnet.

Die Beziehung (12) ist jedoch nicht modellunabhängig:

(1) Es steckt immer noch die Annahme von drei äquidistanten Energieniveaux darin (Niveau 1: Besetzung n_1 ; Niveau 2: Besetzung $4 \cdot n_2$; Niveau 3: Besetzung n_3). Verschiedene Dipole dürfen allerdings einen unterschiedlichen Niveauabstand haben.

(2) Für die Besetzung der Niveaux wird das Verhältnis $n_1/n_2 = n_2/n_3$ angenommen.

Diese Annahmen werden insofern durch das Experiment gestützt, als die Deformation nur von der Polarisation abhängt.

Zur Auswertung und Interpretation der Messungen wurden die in der Tabelle II aufgeführten, aus der Literatur entnommenen Daten der Systeme KCl:OH^- , KCl:Li^+ , NaBr:F^- , RbCl:Ag^+ , RbBr:Ag^+ und KBr:Li^+ benützt.

Tabelle II

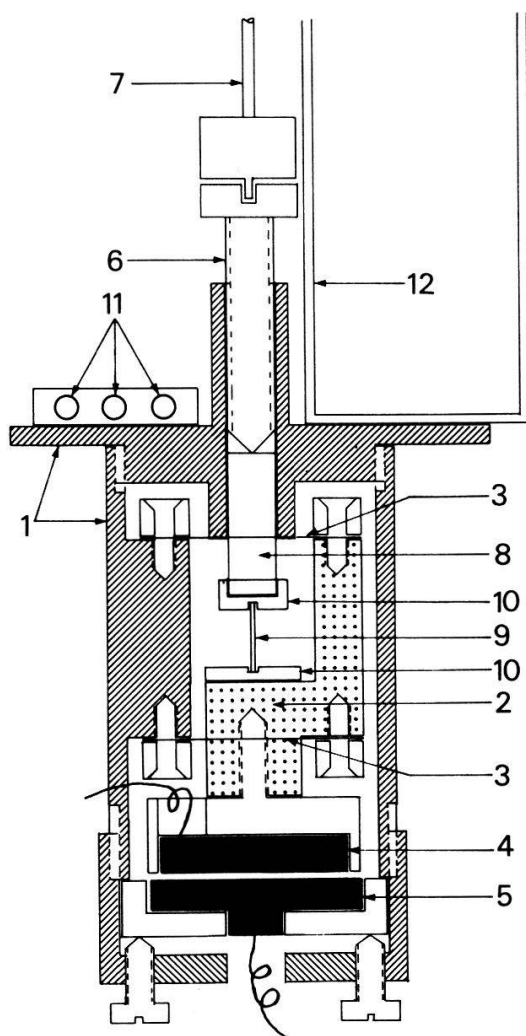
Literaturdaten der untersuchten Systeme. p = permanentes elektrisches Dipolmoment im lokalen Feld; $\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ = Konstanten der elastischen Kopplung, definiert nach Tabelle I; τ = Relaxationszeit. Wenn nicht anders erwähnt, sind die Daten aus [3, 4] entnommen.

System	Gleichgewichtslage und Orientierung	p [Debye]	$\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ [10^{-24} cm^3]	τ bei 1,3 K [sec]	η_m
KCl:OH^-	Off-center $\langle 100 \rangle$ [20]	1.82	$\alpha: 5.7$	$\sim 10^{-8}$	4.49 [22]
KCl:Li^+	Off-center $\langle 111 \rangle$	2.78	$\alpha_2: 3.8$	$\sim 10^{-8}$	4.49 [22]
NaBr:F^-	Off-center $\langle 110 \rangle$	1.56	$\alpha_1: 2.1$	$\sim 10^{-5}$	5.78 [22]
RbCl:Ag^+	Off-center $\langle 110 \rangle$	1.43	$\alpha_1: 8.3$ $\alpha_3: 2.8$ [21]	$\tau_{60}: \sim 10^{-2}$ $\tau_{90}: \sim 10^{-5}$	4.58 [22]
RbBr:Ag^+	Off-center $\langle 110 \rangle$	1.74	$\alpha_1: 14.6$ $\alpha_3: 5.9$ [21]	$\tau_{60}: \gg 5 \cdot 10^3$ $\tau_{90}: \sim 40$	4.61 [22]
KBr:Li^+	On-site	—	—	—	4.52 [22]

3. Experimentelles

3.1. Apparatur

Der verwendete Kryostat besteht aus einem ^4He -System und einem ^3He -Verdampfer-System. Die Experimentierkammer ist vollständig im flüssigen ^4He eingetaucht und enthält das ^3He -Gefäß, das Dilatometer und die Thermometer (Fig. 3).



Figur 3

Dilatometer: 1 = zylindrisches Gehäuse; 2 = beweglicher Teil; 3 = Ringfedern; 4 = obere Kondensatorplatte mit Schutzring; 5 = untere Kondensatorplatte mit Schutzring; 6 = Schraube zur Veränderung des Plattenabstandes; 7 = Drehachse mit Schraubenzieher; 8 = Zylinder; 9 = Probe (mit aufgedampften Elektroden); 10 = Teflonisolatoren; 11 = Thermometer; 12 = ^3He -Gefäß.

Während der Messung ist die Experimentierkammer evakuiert, damit bei hohen elektrischen Feldern keine Gasentladungen auftreten.

Der Wärmekontakt zwischen Probe, Thermometer und ^3He -Gefäß erfolgt über das Dilatometergehäuse, das aus Berylliumkupfer hergestellt ist. Die Probe ist über die Elektroden und die Anschlussdrähte mit dem Dilatometer verbunden, auf dem auch zwei Kohlewiderstandsthermometer montiert sind.

Zur Temperatureichung diente zwischen 1,25 und 4,2 K der ^4He -Dampfdruck und zwischen 0,3 und 1,25 K die magnetische Suszeptibilität von $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (CMN), die bis zu tiefsten Temperaturen ein Curiegesetz befolgt. Das CMN wurde als Spulenkern in einem LC-Kreis verwendet, dessen Resonanzfrequenz beobachtet wird. Um ein Selbstaufheizen der Widerstandsthermometer zu vermeiden, werden die Widerstände mit einer Leistung von weniger als 10^{-9} W gemessen. Alle elektrischen Zuleitungen in die Experimentierkammer, insbesondere auch die vier koaxialen Leitungen zur Kapazitätsmessung, sind am ^4He - und am ^3He -System thermisch verankert. Der Fehler der Temperaturmessung beträgt maximal 2%.

Zur Messung der feldinduzierten Längenänderungen wurde ein Kapazitätsdilatometer [23] verwendet (Fig. 3). Es besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Gehäuse 1, dem beweglichen Teil 2, der mit zwei Ringfedern 3 mit dem Gehäuse verbunden ist, so dass 2 sich zusammen mit der oberen Kondensatorplatte 4 nur parallel verschieben kann, der untern Kondensatorplatte 5 und einer Vorrichtung, welche die Variation des Plattenabstandes x erlaubt. Durch Drehen an der Schraube 6, die über die Drehachse 7 vom oberen Ende des Kryostaten aus bedient werden kann, wird der Zylinder 8, die Probe 9 und damit auch die obere Kondensatorplatte bewegt. Die Längenänderung der Probe ΔL wird aus der gemessenen Kapazitätsänderung ΔC berechnet mit Hilfe von $\Delta L = -\Delta x$ und

$$C = \frac{\epsilon_0 r^2 \pi}{x} + \frac{\epsilon_0 r w \pi}{x + 0,22w} \left(1 + \frac{w}{2 \cdot r} \right) \quad [23, 24] \quad (14)$$

wo C die Kapazität beim Plattenabstand x , r der Radius der kleineren Kondensatorplatte und w die Dicke der Isolationsschicht zwischen dieser Platte und deren Schutzring bedeuten.

(14) wurde überprüft durch Messung der piezoelektrischen Deformation $d_{11} \cdot E$ von Quarz bei 77 K und bei Heliumtemperaturen. Dabei wurde der Plattenabstand x zwischen 0,25 und 0,05 mm variiert. Innerhalb von 1% ist der so gemessene piezoelektrische Koeffizient unabhängig von x und stimmt mit dem Literaturwert [25, 26] überein. Die Auflösung des Dilatometers beträgt für Temperaturen unter 1,3 K etwa 0,1 Å. Bei höheren Temperaturen wird die Auflösung vor allem durch die Stabilität der Temperatur bestimmt. Zur Messung der Kapazität des Dilatometers stand eine Kapazitätsmessbrücke vom Typ General Radio 1615 A zur Verfügung.

Die differentiellen Dielektrizitätskonstanten der KCl:OH^- und KCl:Li^+ Proben wurden mit der automatischen Kapazitätsmessbrücke HP 4270 A bei der festen Frequenz von 10 kHz gemessen. Beide Messbrücken wurden in einer Dreileiterschaltung betrieben, so dass keine Korrekturen wegen den Zuleitungskapazitäten nötig waren.

3.2. Proben

Alle dotierten Einkristalle wurden nach der Kyropoulosmethode in einer Argon-Atmosphäre gezüchtet, wobei dem Ausgangsmaterial der Qualität 'ultrapure' die gewünschten Fremdionen beigefügt wurden (z.B. KOH zu KCl). Die Proben KCl:Li^+ , NaBr:F^- und KBr:Li^+ , RbCl:Ag^+ , RbBr:Ag^+ konnten, in der angegebenen Weise hergestellt, zum Teil bereits dotiert bezogen werden (von Dr. K. Korth, Kiel, BRD, bzw. von Crystal Growth Laboratory, University of Utah, USA).

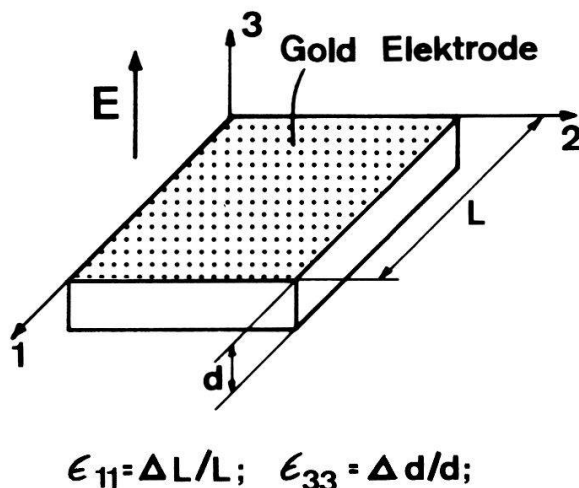
Die Konzentration der Fremdionen wurde durch chemische Titration (OH^-), mit der Methode der Atomabsorption (Li^+ , Ag^+), durch Messung der dielektrischen Polarisierbarkeit (KCl:OH^- , KCl:Li^+ und NaBr:F^-) und aus der Sättigungspolarisation (KCl:OH^- , KCl:Li^+) bestimmt.

Die aus dem Curie-Weiss Gesetz der dielektrischen Polarisierbarkeit (Reproduzierbarkeit 5%), mit der Atomabsorption (Reproduzierbarkeit 12%) und aus der Sättigungspolarisation (Reproduzierbarkeit 2%) bestimmten Werte der Konzentration N stimmen innerhalb der Messfehler überein. Für die verwendeten KCl:OH^- Proben ist die chemisch bestimmte Konzentration (Reproduzierbarkeit 15%) jedoch stets etwa 30% grösser. Zur Auswertung der Messungen wurde der aus der Sättigungspolarisation bestimmte Wert benützt, wenn die Sättigung gemessen werden konnte.

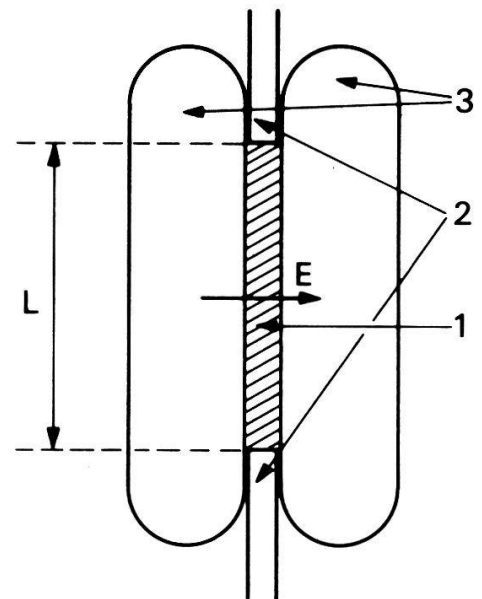
Die Konzentrationen der Verunreinigungen wie CO_3^{2-} , NO_3^- und NO_2^- , bestimmt aus dem IR-Spektrum, sind im allgemeinen etwa $10^{16}/\text{cm}^3$. Bei OH^- -dotierten Proben ist die Konzentration von CO_3^{2-} etwa 100 mal kleiner als die Hydroxylkonzentration.

Die Proben mit $\langle 100 \rangle$ -Orientierung wurden aus den Einkristallstücken gespalten, solche mit $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ -Orientierung mit einer Stahldrahtsäge geschnitten, und anschliessend auf die gewünschte Dicke geschliffen. Röntgenaufnahmen der gesägten Proben zeigen, dass der Orientierungsfehler kleiner als 1° ist.

Die Proben für die Messungen bei kleinen elektrischen Feldstärken sind dünne Plättchen von $\approx 6 \times 10 \times 0,35$ mm (Fig. 4). Die grossen Flächen sind vollständig mit aufgedampften Goldelektroden bedeckt. Bei Feldern über ≈ 30 kV/cm treten bei dieser Anordnung am Rande der Elektroden elektrische Ueberschläge auf. Für die Untersuchungen in höheren Feldern (bis 120 kV/cm) wurden daher Metallelektroden verwendet (Fig. 5), die keine scharfen Kanten aufweisen. Zur Uebertragung der



Figur 4
Probe für die Messungen bei kleinen elektrischen Feldern.



Figur 5
Messanordnung für Feldstärken bis zu 120 kV/cm. 1 = Probe ($5 \times 5 \times 0,35$ mm); 2 = Teflonplättchen zur Uebertragung der Längenänderung ΔL der Probe auf das Kapazitätsdilatometer; 3 = Metallplatten mit abgerundeten Kanten.

Längenänderung der Probe auf das Dilatometer wurden Teflonplättchen benützt. Die Elektrostriktion dieser Teflonstücke kann vernachlässigt werden, wie durch spezielle Messungen nachgeprüft wurde (Elektrostriktionskoeffizient $M_{13} = -(0,16 \pm 0,04) \times 10^{-12}$ e.s.u.; Vergleiche Tabelle IV).

4. Messungen

An allen mit OH^- und Li^+ dotierten KCl-Proben wurden die Längenänderung und die differentielle Dielektrizitätskonstante $\eta(E, T)$ gleichzeitig bei konstanter Temperatur T als Funktion des angelegten elektrischen Feldes E gemessen. Im folgenden wird diskutiert, wie aus $\eta(E, T)$ die Dipolpolarisation $P(E, T)$ gewonnen wird (der Parameter T wird dabei weggelassen).

Die totale Polarisation $P_{\text{Total}}(E)$ der Probe erhält man durch Integration:

$$P_{\text{Total}}(E) = \frac{1}{4\pi} \int_0^E [\eta(E') - 1] dE'. \quad (15)$$

P_{Total} setzt sich zusammen aus der Polarisation P des Dipolsystems und der Polarisation P_m der Matrix:

$$P_{\text{Total}}(E) = P_m + P. \quad (16)$$

Wir stellen uns hier auf den Standpunkt, dass die Polarisierung des Gitters und des Dipol-Systems primär vom Feld E_{loc} am Ort der Gitterbausteine und nicht vom externen Feld E erzeugt wird:

$$P_{\text{Total}}(E) = \alpha_m \cdot E_{\text{loc}} + P. \quad (17)$$

In der Lorentz-Approximation ist

$$E_{\text{loc}} = E + \frac{4\pi}{3} P_{\text{Total}} \quad (18)$$

α_m bedeutet eine effektive, statische Volumenpolarisierbarkeit der Matrix, die vom Dipolsystem nicht beeinflusst wird. Daher kann α_m durch die statische Dielektrizitätskonstante η_m der Matrix ausgedrückt werden. (Bei Temperaturen unter 4 K kann die Temperaturabhängigkeit von η_m vernachlässigt werden).

Im reinen Kristall ist:

$$P_m = \frac{\eta_m - 1}{4\pi} \cdot E = \alpha_m \cdot E_{\text{loc}} \quad \text{und} \quad E_{\text{loc}} = E + \frac{4\pi}{3} P_m = \frac{\eta_m + 2}{3} \cdot E.$$

Damit wird

$$\alpha_m = \frac{3}{4\pi} \frac{\eta_m - 1}{\eta_m + 2} \quad (\text{Clausius-Mossotti}). \quad (19)$$

Setzt man (18) und (19) in (17) ein, so erhält man für den dotierten Kristall:

$$P(E) = \frac{3}{\eta_m + 2} \left[P_{\text{Total}}(E) - \frac{\eta_m - 1}{4\pi} E \right] \quad (20)$$

oder mit (15):

$$P(E, T) = \frac{3}{4\pi} \int_0^E \frac{\eta(E', T) - \eta_m}{\eta_m + 2} dE' \quad (21)$$

Die Elektrostriktion des Wirtgitters wurde von der gemessenen Längenänderung abgezogen, wo diese Korrektur nicht vernachlässigt werden konnte. Dieses Verfahren ist sicher nicht ganz korrekt:

Die Elektrostriktion des Wirtgitters hängt ab von der defektbedingten Elektrostriktion, analog wie die elektrische Polarisation des Wirtgitters von der Dipolpolarisation abhängt. Die gegenseitige Abhängigkeit ist im Falle der Elektrostriktion nicht so einfach zu überblicken [28]. Da die Elektrostriktion der undotierten Kristalle

³⁾ In der früheren Arbeit [27] fehlt der Faktor $3/(\eta_m + 2)$ bei der Dipolpolarisation. Die dort angegebene Dipolpolarisation ist entsprechend zu gross.

in den meisten Fällen klein ist gegen diejenige der dotierten Kristalle, dürfte der begangene Fehler nicht sehr ins Gewicht fallen.

Die Messung der Elektrostriktionskoeffizienten M_{13} ($\epsilon_1(E) = M_{13} \cdot E_3^2$) an zongereinigttem KCl und an KBr der Qualität 'ultrapure' ergaben $M_{13} = (-1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$, bzw. $(-2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ e.s.u. (Vergleiche Tabelle IV).

Im folgenden wird gezeigt, dass die Messungen der Längenänderung und der differentiellen dielektrischen Suszeptibilität als statisch und isotherm betrachtet werden können (an den Systemen NaBr:F⁻, RbCl:Ag⁺ und RbBr:Ag⁺ wurde nur die Längenänderung gemessen):

(a) NaBr:F⁻, RbCl:Ag⁺. Statische Messung: Die Relaxationszeiten (Tabelle II) sind kurz im Vergleich zur Zeit, während der die elektrische Vorspannung U von Null zum maximalen Wert gebracht wurde ($E = U/d$: 0–100 kV/cm in ca. 200 sec). Isotherme Messung: Wegen der Langsamkeit der Aenderung des Vorfeldes hat die Probe genügend Zeit, um ihre Temperatur laufend dem Wärmebad anzugleichen, d.h. die elektrokalendarisch bedingte Temperaturänderung ist vernachlässigbar.

(b) RbBr:Ag⁺. Isotherme Messung: Aus den gleichen Gründen wie unter (a) kann die Messung als isotherm betrachtet werden. Statische Messung: In dieser Beziehung ist das System ein Spezialfall. Es wird später zusammen mit den entsprechenden Messresultaten besprochen.

(c) KBr:Li⁺ zeigt keinen elektrokalendarischen Effekt [4] und die dielektrische Relaxation ist nicht untersucht worden.

(d) KCl:OH⁻, KCl:Li⁺. An diesen Systemen wurde die Längenänderung *und* die differentielle Suszeptibilität gemessen. Zu den Argumenten wie unter (a) muss noch der Einfluss des zusätzlich angelegten Wechselfeldes diskutiert werden. Statische Messung: Die Relaxationszeiten ($\approx 10^{-8}$ sec) sind sehr kurz verglichen mit der reziproken Messfrequenz (10^{-4} sec). Isotherme Messung: Der elektrokalendarische Effekt bewirkt eine sehr kleine Temperaturschwankung im Takt der Messfrequenz. In diesem Sinne ist die gemessene differentielle Suszeptibilität adiabatisch. Die Abweichung der isothermen von der adiabatischen Suszeptibilität \mathcal{H} wurde abgeschätzt mit der Beziehung:

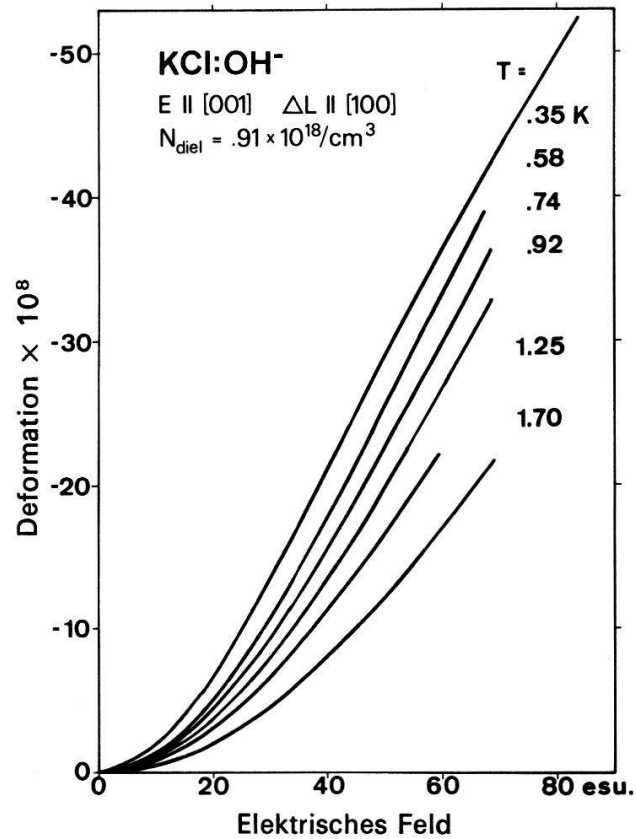
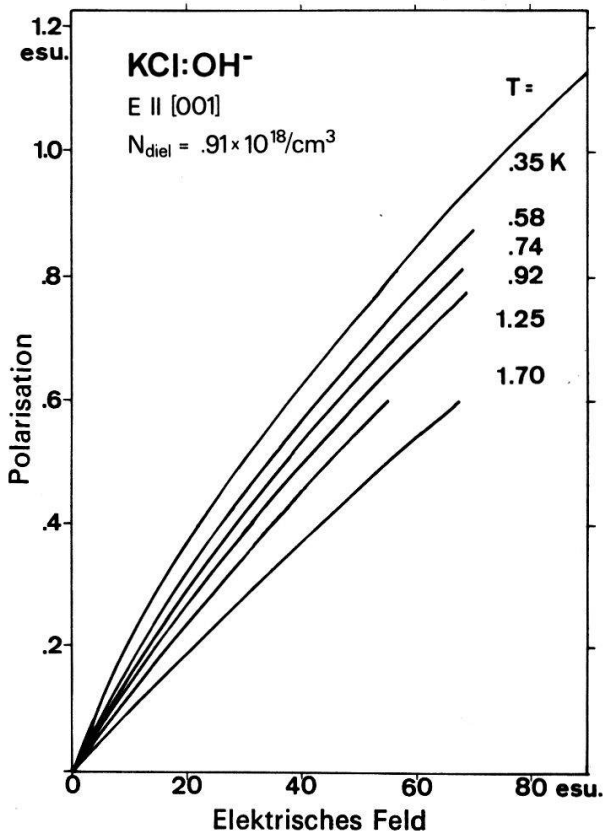
$$\frac{1}{\chi_{\text{ad}}} = \frac{1}{\chi_{\text{iso}}} + \frac{T(\partial P_{\text{Total}}/\partial T)_E^2}{c_P \chi_{\text{iso}}^2} \quad [29]$$

wo c_P die spezifische Wärme bei konstanter Polarisierung ist. Die Abweichung beträgt für die Konzentration $N = 10^{18}/\text{cm}^3$ weniger als 1% und für $N = 4 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ weniger als 5%.

4.1. Messungen bei kleinen elektrischen Feldstärken

In diesem Abschnitt wird am Beispiel von KCl:OH⁻ und KCl:Li⁺ das elektromechanische Verhalten von paraelektrischen Systemen bei kleinen Feldstärken illustriert. Die besprochenen KCl:OH⁻ Proben sind so orientiert, dass der Vektor des elektrischen Feldes in die [001]-Richtung zeigt. Die angegebenen Konzentrationen N_{die1} sind aus dem Curie-Weiss Gesetz der elektrischen Dipolpolarisierbarkeit bestimmt.

4.1.1. *Kleine Dipolkonzentrationen.* Die Polarisierung $P(E, T)$ und die Deformation $\epsilon_{11}(E, T)$ sind erwartungsgemäss stark temperaturabhängig (Figur 6 und 7,



Figur 6

Dipolpolarisation $P(E, T)$ von KCl:OH^- als Funktion der Temperatur und der elektrischen Feldstärke.

Figur 7

Relative Längenänderung $\epsilon_{11}(E, T) = \Delta L/L$ von KCl:OH^- als Funktion der Temperatur und der elektrischen Feldstärke.

$N_{\text{diel}} = 0,91 \cdot 10^{18} \text{ OH}^-/\text{cm}^3$). Aus den im Abschnitt 2.3 diskutierten Gründen kann der Ausrichtungsgrad der Dipole im Temperaturbereich $0,35 \leq T \leq 2 \text{ K}$ nicht durch eine Funktion von E/T beschrieben werden.

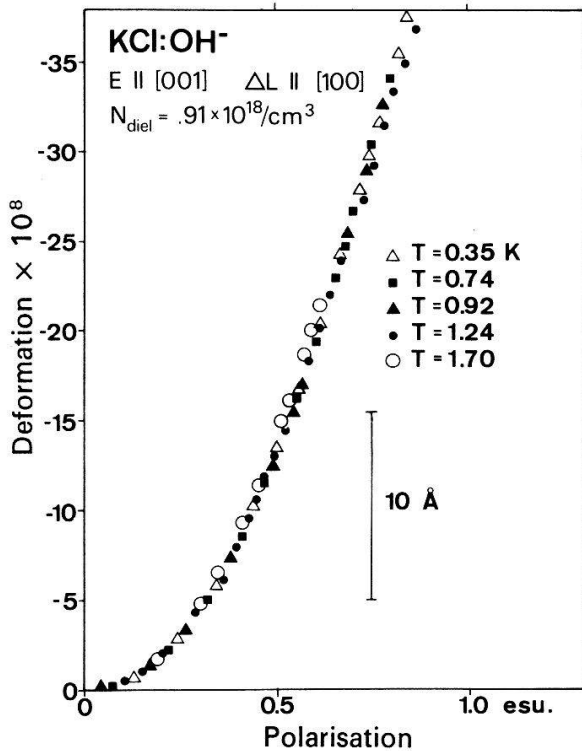
Trägt man aber $\epsilon_{11}(E, T)$ gegen $P(E, T)$ auf (Fig. 8), so erhält man innerhalb der Messgenauigkeit eine gemeinsame Kurve für alle Messpunkte. Diese Tatsache zeigt, dass die Deformation ϵ_{11} nur von der feldinduzierten Dipolpolarisation abhängt. Der Ausrichtungsgrad, definiert durch die gemessene Dipolpolarisation, ist offensichtlich unempfindlich gegen statistische innere Felder.

Bei allen schwach dotierten Proben findet man das in Figur 8 gezeigte Verhalten. Trägt man die Deformation pro Dipol ($\epsilon_{11}/N_{\text{diel}}$) gegen die Polarisation pro Dipol (P/N_{diel}) auf (Figur 9, Proben mit $N_{\text{diel}} = 0,82, 0,91, 1,75$ und $2,57 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$), so erhält man die gleiche Kurve ('universelle Kurve' für KCl:OH^-) für alle verdünnten Proben. Bei vernachlässigbarer Wechselwirkung ist dies einfach zu erklären: Für vorgegebene Werte von Feld und Temperatur sind Polarisation und Deformation proportional zur Hydroxyl-Konzentration.

Der Ausdruck (12) lässt sich in der Näherung $3(P/Np)^2 \ll 1$, also für kleine Werte des Ausrichtungsgrades vereinfachen zu:

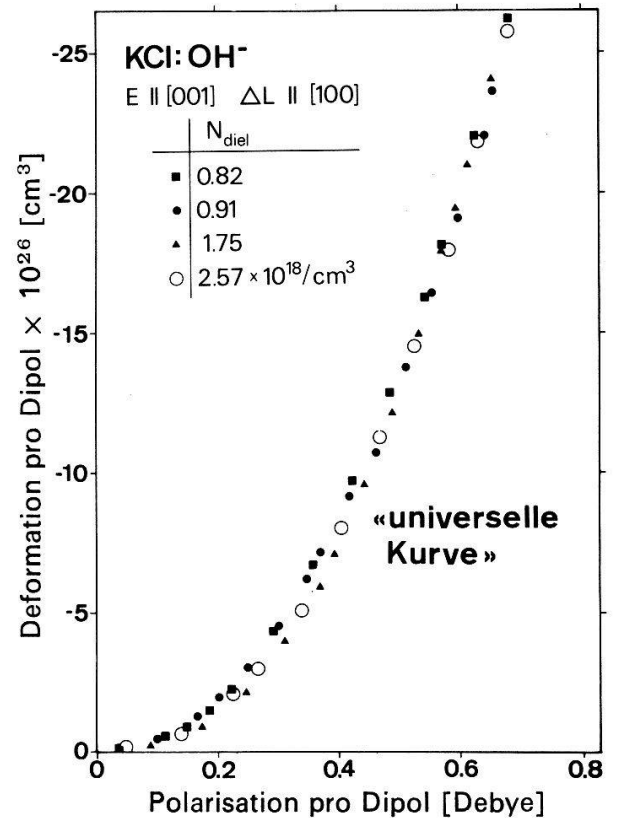
$$\epsilon_{11}/N \simeq \frac{\alpha}{2p^2} \left(\frac{P}{N} \right)^2$$

Die Darstellung $\epsilon_{11}/N_{\text{diel}}$ gegen $(P/N_{\text{diel}})^2$ (Fig. 10) sollte also eine Gerade ergeben. Mit $p = 1,82$ Debye [14] findet man aus der Steigung der Geraden für den anisotropen



Figur 8

Relative Längenänderung ϵ_{11} als Funktion der Dipolpolarisation P von $\text{KCl}:\text{OH}^-$.



Figur 9

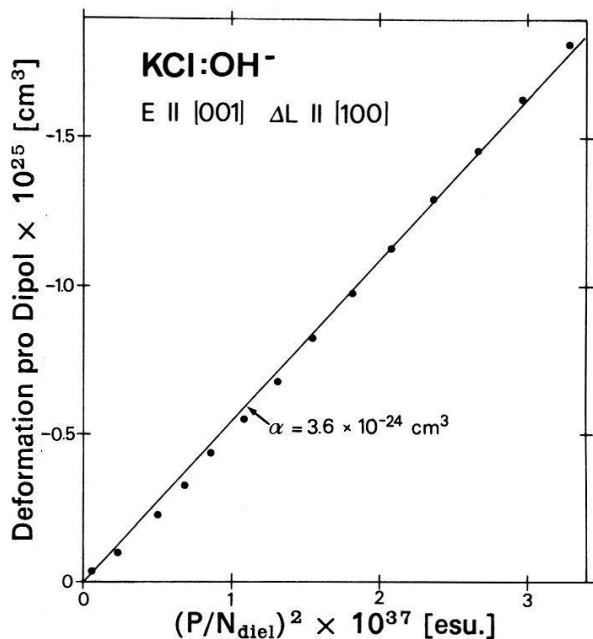
Relative Längenänderung pro Dipol als Funktion der Polarisation pro Dipol für verdünnte $\text{KCl}:\text{OH}^-$ Proben ('universelle Kurve' für $\text{KCl}:\text{OH}^-$).

Teil des elastischen Dipoltensors $\alpha = v_0(\lambda_1 - \lambda_2)$ den Wert $\alpha = (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, im Gegensatz zu $5,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ aus elasto-optischen Experimenten [30]. Wenn man annimmt, dass die elasto-optische Bestimmung problemlos ist, dann muss man diese Diskrepanz in den Methoden der Konzentrationsbestimmung suchen.

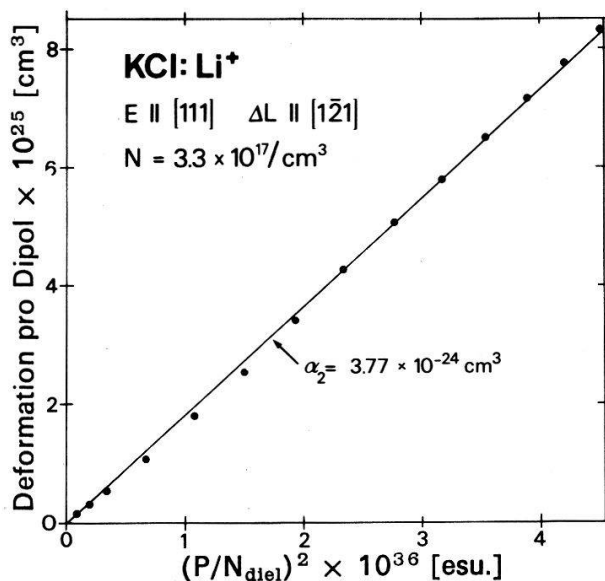
Wie bei $\text{KCl}:\text{OH}^-$ findet man bei $\text{KCl}:\text{Li}^+$ (Messungen mit dem elektrischen Feld längs [111]) eine 'universelle Kurve' [31]. In der Darstellung $\epsilon_{11}/N_{\text{diel}}$ gegen $(P/N_{\text{diel}})^2$ (Fig. 11) liegen die Messpunkte wieder auf einer Geraden. Mit der Beziehung zwischen Deformation ϵ_{11} und Ausrichtungsgrad P/Np (Tabelle I) und dem elektrischen Dipolmoment $p = 2,78$ Debye für Li^+ [3] erhält man für die Konstante der elastischen Kopplung $\alpha_2 = \frac{8}{9}v_0(\lambda_1 - \lambda_2)$ den Wert $(3,77 \pm 0,2) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, in guter Übereinstimmung mit $3,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [3], aus anderen Arbeiten.

An $\text{KCl}:\text{OH}^-$ und $\text{KCl}:\text{Li}^+$ -Proben wurde auch die Deformation $\epsilon_{33}(E, T)$, d.h. die relative Dickenänderung $\Delta d/d$ untersucht. Von der blossen Ausrichtung permanenter elektroelastischer Dipole erwartet man keine Volumenänderung: $\Delta V/V = 2\epsilon_{11} + \epsilon_{33} = 0$. Dies konnte mit Messungen bei kleinen Feldstärken nachgeprüft werden: Für Felder bis 65 e.s.u. stimmt die gemessene Deformation ϵ_{33} innerhalb von 3% mit $-2 \cdot \epsilon_{11}$ überein (Fig. 12, $\text{KCl}:\text{OH}^-$).

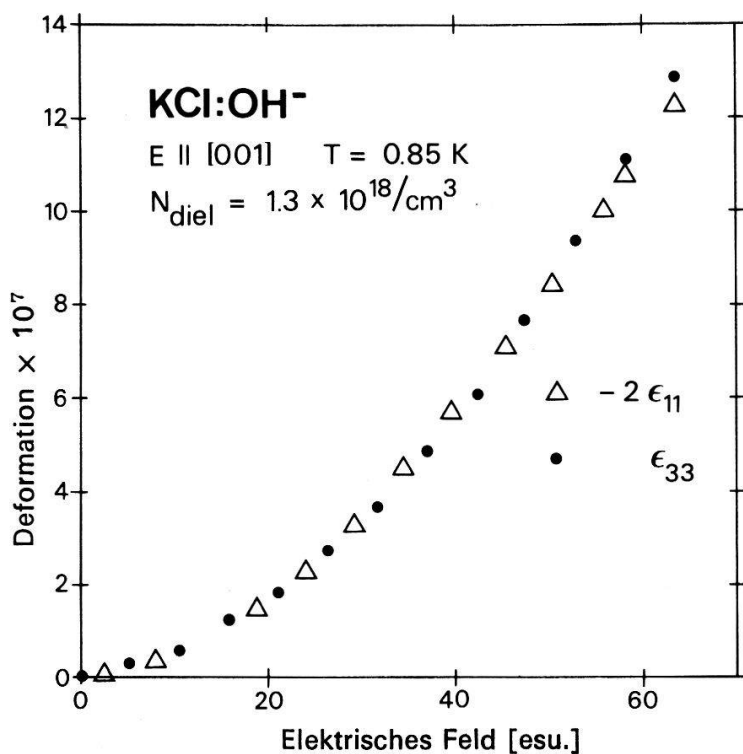
4.1.2. Grosse Dipolkonzentrationen. Die mittlere elektrische Wechselwirkungsenergie zweier Dipole ist von der Grössenordnung Np^2 [32–34]. Die elastische Wechselwirkungsenergie von OH^- -Paaren in KCl ist von derselben Grössenordnung [11, 12]. Die Wechselwirkung wird wichtig, wenn die Konzentration der Dipole so gross ist, dass Np^2 nicht mehr klein ist gegen kT .



Figur 10 Die relative Längenänderung pro Dipol von KCl:OH⁻ ist für kleine Werte des Ausrichtungsgrades proportional zu $(P/N_{\text{diele}})^2$. Die ausgezogene Gerade entspricht einer Konstanten der elastischen Kopplung $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-24}$ cm³ (Daten aus Fig. 9).



Figur 11 Die relative Längenänderung pro Dipol von KCl:Li⁺ ist proportional zu $(P/N_{\text{diele}})^2$. Die ausgezogene Gerade entspricht einer Konstanten der elastischen Kopplung $\alpha_2 = 3,77 \cdot 10^{-24}$ cm³.



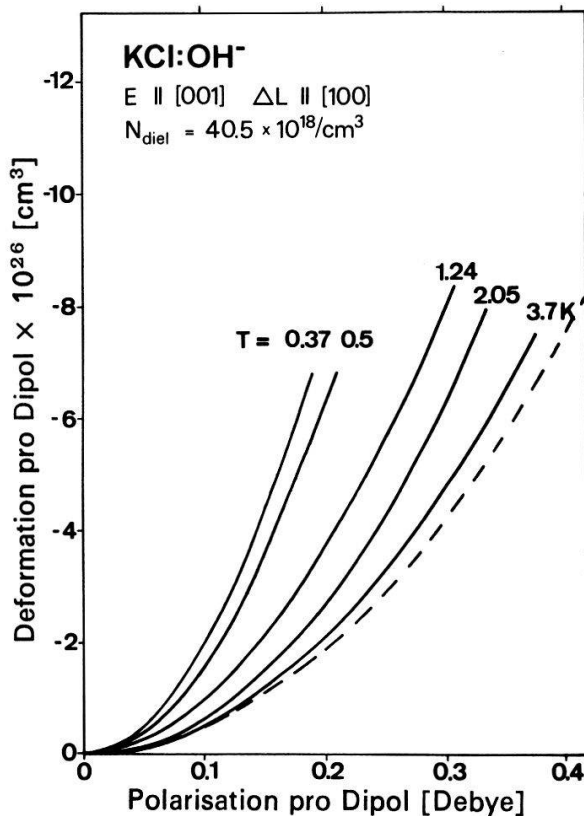
Figur 12 Deformation ϵ_{33} und $-2 \cdot \epsilon_{11}$ von KCl:OH⁻ als Funktion der elektrischen Feldstärke. Für $E \leq 65$ e.s.u. findet man innerhalb der Messgenauigkeit keine Volumenänderung: $\Delta V/V = 2\epsilon_{11} + \epsilon_{33} = 0$.

Die Resultate für eine KCl:OH⁻-Probe mit der OH⁻-Konzentration $N_{\text{diel}} = 40,5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ ($Np^2/k = 0,97 \text{ K}$) sind in Figur 13 gegeben. In der Darstellung Deformation pro Dipol gegen Polarisation pro Dipol liegen alle Messkurven oberhalb der 'universellen Kurve' für verdünnte Systeme.

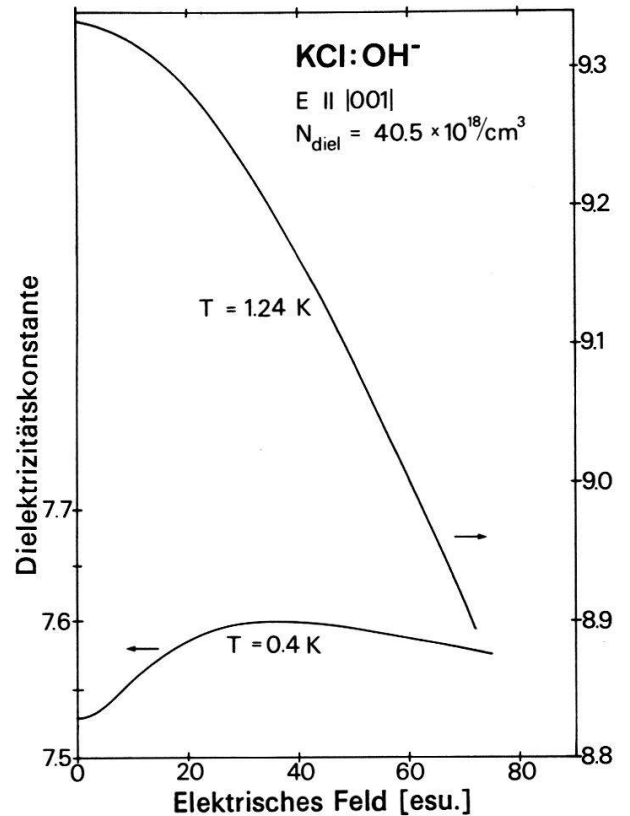
Offensichtlich handelt es sich hier um eine Manifestation der elektrischen und elastischen Wechselwirkung zwischen den Dipolen: Bei tiefen Temperaturen ($kT < Np^2$) ist die Abweichung zur 'universellen Kurve' gross, mit steigender Temperatur nimmt sie ab, und für $kT \gg Np^2$ scheint sie zu verschwinden.

Diese Abweichungen von der 'universellen Kurve' sind nicht die Folge davon, dass zur Berechnung der dipolaren Polarisation die Lorentz-Approximation für das lokale elektrische Feld benützt wurde. Wird das lokale Feld nämlich im Rahmen der Onsager-Theorie berechnet, ergibt sich dasselbe Verhalten.

Auch die differentielle Dielektrizitätskonstante $\eta(E, T)$ zeigt, verglichen mit verdünnten Systemen, ein völlig anderes Verhalten. Es ist schon lange bekannt [32], dass $\eta(E = 0, T)$ als Funktion der Temperatur ein Maximum durchläuft, das durch teilweise lokale antiparallele Ordnung der Dipole erklärt wurde [33]. Aber auch als Funktion der Feldstärke, bei konstanter Temperatur, findet man ein schwaches Maximum, solange $kT < Np^2$ ist (Fig. 14). Für $kT > Np^2$ hingegen nimmt die differentielle Dielektrizitätskonstante mit steigender Feldstärke monoton ab, wie in verdünnten Systemen.



Figur 13
Relative Längenänderung pro Dipol als Funktion der Polarisation pro Dipol für KCl:OH⁻ bei hoher Konzentration ($40,5 \cdot 10^{18} \text{ OH}^-/\text{cm}^3$). Gestrichelt: 'universelle Kurve' von Figur 9.



Figur 14
Die differentielle Dielektrizitätskonstante $\eta(E)$ von stark dotierten KCl:OH⁻-Proben durchläuft bei tiefen Temperaturen ($kT < Np^2$) ein Maximum als Funktion der Feldstärke.

Das Verhalten der stark dotierten Kristalle kann qualitativ erklärt werden durch Vergleich des Reorientierungsmechanismus von isolierten Dipolen mit demjenigen der Partner von Dipolpaaren. Die Reorientierungen von $\langle 100 \rangle$ -Dipolen durch ein Feld längs der z -Achse $[001]$ können eingeteilt werden in:

(1) Drehungen der Dipole um 90° . Der Beitrag pro gedrehten Dipol zur Polarisation P_z ist p , und der Beitrag zur Deformation ϵ_{zz} ist $\pm \alpha$ (siehe Abschnitt 2.2.).

(2) Drehungen der Dipole um 180° (für OH^- -Ionen in KCl in zwei aufeinanderfolgenden 90° -Drehungen. Direkte 180° -Reorientierungen sind unwahrscheinlich [18, 35]). Der Beitrag zur Polarisation P_z ist dabei $2p$ pro gedrehten Dipol, und der Beitrag zur Deformation ϵ_{zz} ist Null. Weil die blosse Reorientierung von elastischen Dipolen volumenerhaltend ist, kann daraus geschlossen werden, dass nur 90° -Drehungen Deformationen des Gitters ($\epsilon_{xx} \neq 0$, $\epsilon_{yy} \neq 0$ und $\epsilon_{zz} \neq 0$) induzieren.

Die klassische Behandlung liefert ein sehr einfaches qualitatives Bild für isolierte Dipole. Die Entwicklung der Besetzungszahlen der Niveaus nach Potenzen von $pE_{100}/kT = x$ (Fig. 15) zeigt, dass ein elektrisches Feld in 1. Ordnung nur Drehungen der Dipole um 180° induziert. Drehungen um 90° spielen erst in 2. Ordnung eine Rolle und sind daher bei kleinen Feldern viel seltener als 180° -Drehungen.

Die Analyse des Reorientierungsmechanismus bei Paaren ist wesentlich komplizierter. Die elektrischen und elastischen Wechselwirkungsenergien eines Paares sind abhängig von Richtung und Betrag des Dipolabstandes \vec{r} und der Orientierung beider Dipole.

Zur Berechnung der elastischen Wechselwirkungsenergie $U_{\text{elast.}}$ wurde die Theorie von Muggli [11] benützt, in der das Gitter durch ein kubisches elastisches Kontinuum approximiert wird. Für die benötigten Tensorkomponenten des elastischen Dipols werden die Werte eingesetzt, die aus elastooptischen Experimenten [30] und Dichtemessungen [36] bestimmt sind.

Für die elektrische Wechselwirkungsenergie $U_{\text{elektr.}}$ kann man nach Mahan [37] schreiben

$$U_{\text{elektr.}} = \frac{1}{\eta_m} \left(\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \vec{r})(\vec{\mu}_2 \vec{r})}{r^5} \right),$$

wo μ_1 und μ_2 die 'externen' elektrischen Dipolmomente sind ($\mu \simeq p(\eta_m + 2)/3 = 3,94$ Debye für OH^- in KCl). Dabei muss man sich bewusst sein, dass diese Formel nur eine gute Approximation ist für Dipolabstände, die gross sind im Vergleich zur Gitterkonstante.

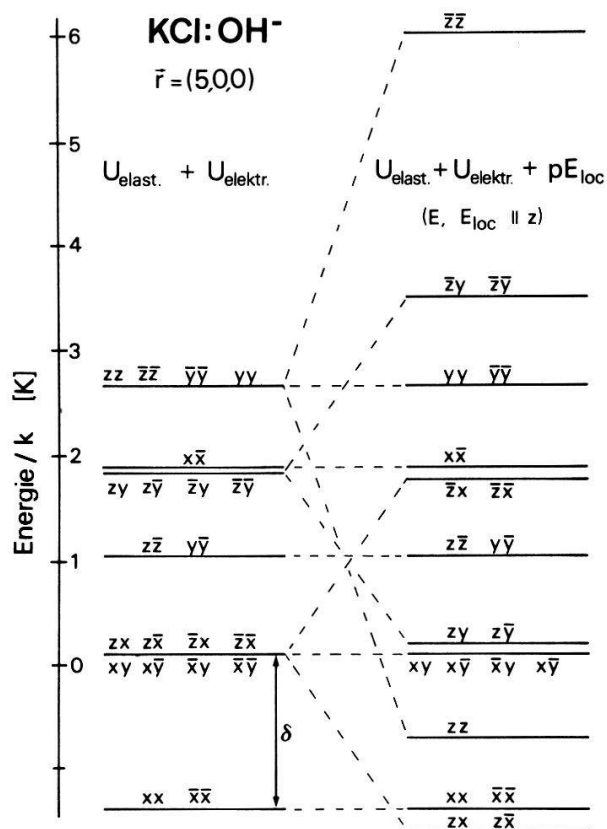
Die so berechneten Wechselwirkungsenergien $U_{\text{elast.}}$ und $U_{\text{elektr.}}$ sind beide proportional zu $1/r^3$. Zur Illustration sind in Figur 16 (linke Seite) die Energien $U_{\text{elast.}} + U_{\text{elektr.}}$ für den Dipolabstand – in Einheiten der Gitterkonstanten – $\vec{r} = (5, 0, 0)$ in Abhängigkeit von der Orientierung der Dipole aufgezeichnet. (Die Orientierung der Dipole wird durch die Symbole $x, \bar{x}, y, \bar{y}, z$ und \bar{z} angegeben. Z.B. bedeutet $x\bar{y}$ eine Konfiguration, bei der der eine Dipol in die positive x -Richtung zeigt, der andere in die negative y -Richtung).

Bei tiefer Temperatur ($kT \ll Np^2$) ist nur noch das unterste Niveau besetzt. Damit hat das Paar mit $\vec{r} = (5, 0, 0)$ die Konfiguration xx oder $\bar{x}\bar{x}$. In einem elektrischen Feld E längs $+z$ spalten einige Niveaus auf (Fig. 16, rechte Seite). Ist E genügend gross, dann haben die Konfigurationen zx oder $z\bar{x}$ eine tiefere Energie als xx und $\bar{x}\bar{x}$. Das Paar kann seine Energie verkleinern durch eine Konfigurationsänderung, die durch Drehung eines Dipols um 90° erreicht wird.

Besetzungszahl	0.Ordnung	1.Ordnung	2.Ordnung
N^{-z}/N	$\approx \frac{1}{6}$	$-\frac{1}{6}x$	$+\frac{1}{18}x^2$
$(N^{+x}+N^{-x}+N^{+y}+N^{-y})/N$	$\approx \frac{4}{6}$	0	$-\frac{2}{18}x^2$
N^{-z}/N	$\approx \frac{1}{6}$	$+\frac{1}{6}x$	$+\frac{1}{18}x^2$

pro Dipol	ΔP_z	2p	0 (im Mittel)
	$\Delta \epsilon_{zz}$	0	α

Figur 15
Reorientierungsmechanismus von isolierten $\langle 100 \rangle$ -Dipolen in einem Feld längs [001]. Das Feld induziert in erster Ordnung nur 180° -Drehungen der Dipole.



Figur 16
Berechnete Wechselwirkungsenergien (elektrisch und elastisch) für ein OH^- -Paar in KCl mit dem Dipolabstand $\vec{r} = (5, 0, 0)$. (Erklärung im Text.)

Untersucht man auf diese Weise Paare in Abhängigkeit von der Richtung des Dipolabstandes $\vec{r} = (r_x, r_y, r_z)$, so gelangt man zu folgender Klassifizierung:

(1) Paare mit $r_x > r_y, r_z$ und $r_y \neq r_z$ und solche mit $r_y > r_x, r_z$ und $r_x \neq r_z$ verhalten sich ähnlich wie das Paar mit $\vec{r} = (5, 0, 0)$. Insbesondere induziert ein Feld längs $+z$ bei tiefen Temperaturen ($kT \ll Np^2$) nur 90° -Drehungen der Dipole.

(2) Bei Paaren mit $r_z > r_x, r_y$ und $r_y \neq r_x$ hingegen findet man nur 180° -Drehungen.

(3) Die \vec{r} -Vektoren aller restlichen Paare entsprechen Lagen mit spezieller Symmetrie, wie \vec{r} proportional zu $(1, 1, 1)$, $(2, 1, 1)$, etc. Die Konfigurationsänderungen solcher Paare werden durch 90° - und 180° -Drehungen der Dipole erreicht.

Für nicht zu kleine Werte von $|\vec{r}|$ fallen in die Klasse 1 beinahe $\frac{2}{3}$ aller Paare.

Bei tiefen Temperaturen ($kT \ll Np^2$) sind also (insbesondere auch bei kleinen Feldern) Reorientierungen durch Drehungen der Dipole um 90° ebenso häufig wie solche durch 180° -Drehungen. Für eine gegebene Polarisation pro Dipol wird damit die relative Längenänderung pro Dipol grösser als bei isolierten Dipolen.

Im Grenzfall hoher Temperaturen und/oder hoher Felder verhält sich das System so, als ob die Dipole isoliert wären, d.h. auch für hochdotierte Proben nähert sich das Verhalten demjenigen verdünnter Proben (vergl. Fig. 13).

Das Maximum in der differentiellen Dielektrizitätskonstante als Funktion des Feldes kann durch ähnliche Überlegungen verstanden werden. Der Abstand der beiden

untersten Niveaus in Figur 16 werde mit δ bezeichnet. Für ein kleines angelegtes Feld E und bei tiefen Temperaturen, d.h. für $\delta - pE_{10c} \gg kT$ (Bei dieser Betrachtung ist in E_{10c} der Beitrag des Paar-Partners nicht enthalten, d.h. $E_{10c} = E \cdot (\eta + 2)/3$) sind die Paarpartner der Konfigurationen xx und $\bar{x}\bar{x}$ als 'eingefrorene' Dipole zu betrachten.

Wird durch Erhöhen des Feldes die Bedingung $|\delta - pE_{10c}| \lesssim kT$ erfüllt, oszilliert das Paar im Takt des kleinen Wechsel-Messfeldes zwischen den Konfigurationen xx und zx , bzw. zwischen $\bar{x}\bar{x}$ und $z\bar{x}$ und trägt damit zur differentiellen Dielektrizitätskonstante bei [18].

Das dafür notwendige Feld E ist abhängig von Betrag und Richtung des Dipolabstandes \vec{r} . Für die Konzentration $N = 40 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ (Probe in Fig. 14) beträgt der wahrscheinlichste Dipolabstand r etwa 5–6 Gitterkonstanten, und der Niveauabstand δ entspricht einem angelegten Feld $E \simeq 40$ e.s.u. Dies ist in guter Übereinstimmung damit, dass das Maximum der gemessenen Kurve $\eta(E)$ (Fig. 14) in der Gegend von 40 e.s.u. auftritt.

4.2. Messungen bei hohen elektrischen Feldstärken

Bei *kleinen* Feldstärken kann das elektromechanische Verhalten paraelektrischer Systeme mit der Vorstellung der Ausrichtung permanenter elektroelastischer Dipole erklärt werden.

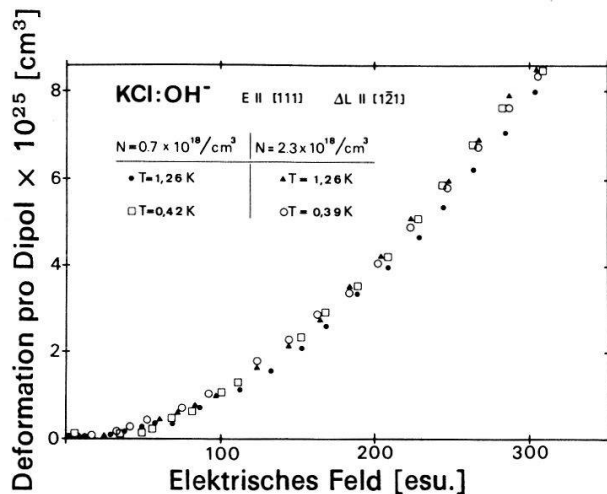
Bei *hohen* elektrischen Feldstärken indessen ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zur Elektrostriktion, der davon herrührt, dass die lokalen Gleichgewichtslagen des Fremdions unter dem Einfluss des elektrischen Feldes verschoben werden. Dieser Beitrag wäre auch vorhanden, wenn keine Ausrichtung erfolgen würde. Er wird im folgenden *Verschiebungsbeitrag* genannt. Im allgemeinen ist dieser Verschiebungsbeitrag dem *Ausrichtungsbeitrag* überlagert. Es gibt jedoch spezielle Feldrichtungen ($\mathbf{E} \parallel [111]$ bei $\langle 100 \rangle$ -Dipolssystemen, $\mathbf{E} \parallel [100]$ bei $\langle 111 \rangle$ -Systemen) für welche der Ausrichtungsbeitrag aus Symmetriegründen verschwindet.

Die Verschiebung der Fremdionen wurde bei F_A -Zentren (F -Zentren assoziiert mit je einem Li^+ -Ion) in KCl und KBr nachgewiesen: Grachev und Fedotov [38] haben mit ENDOR den isotropen Teil der Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Li^+ -Ionen und den F -Zentren in einem angelegten elektrischen Feld untersucht. Aus ihren Resultaten folgt für das Li^+ -Ion eine wesentlich grössere feldinduzierte Verschiebung als für das K^+ -Ion.

Die im folgenden diskutierten Proben sind alle so schwach dotiert, dass Wechselwirkungseffekte vernachlässigbar sind.

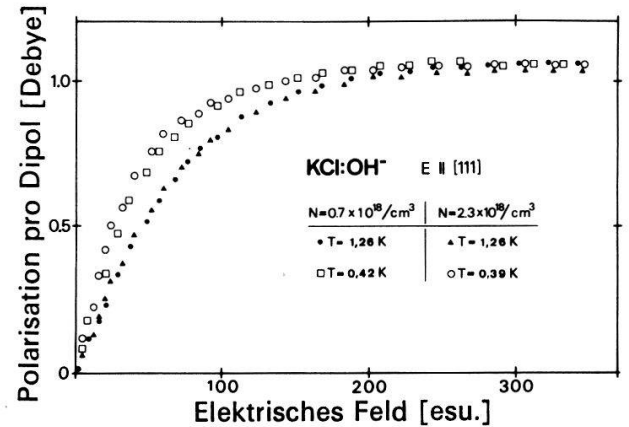
Die Längenänderungen (senkrecht zum elektrischen Feld) und die differentielle dielektrische Suszeptibilität werden mit der in Figur 5 gezeigten Anordnung gemessen. Da die Probe durch die elektrische Vorspannung piezoelektrisch wird, kann die Anordnung als zusammengesetzter piezoelektrischer Resonator aufgefasst werden. Liegt die Messfrequenz nahe bei einer mechanischen Eigenfrequenz dieses Resonators, wird die Messung der dielektrischen Suszeptibilität durch die elektromechanische Kopplung beeinflusst: So traten bei verschiedenen Proben deutliche Resonanzen in der differentiellen dielektrischen Suszeptibilität auf. Aenderung der Messfrequenz oder der Probengeometrie ermöglichten in diesen Fällen eine ungestörte Messung.

4.2.1. $\text{KCl}:\text{OH}^-$. Für dieses System verschwindet der Ausrichtungsbeitrag für $\mathbf{E} \parallel [111]$. Figur 17 zeigt die längs $[1\bar{2}1]$ gemessene Deformation pro Dipol ϵ/N , aufgetragen gegen das angelegte $[111]$ -Feld. Die dargestellte Deformation ist der reine



Figur 17

Relative Längenänderung längs $[1\bar{2}1]$ pro Dipol von zwei verschiedenen dotierten KCl:OH^- Proben für ein elektrisches Feld längs $[111]$.



Figur 18

Polarisation pro Dipol von zwei verschiedenen dotierten KCl:OH^- Proben für ein elektrisches Feld längs $[111]$.

Verschiebungsbeitrag, und dieser hat für Felder längs $[111]$ folgende Eigenschaften:

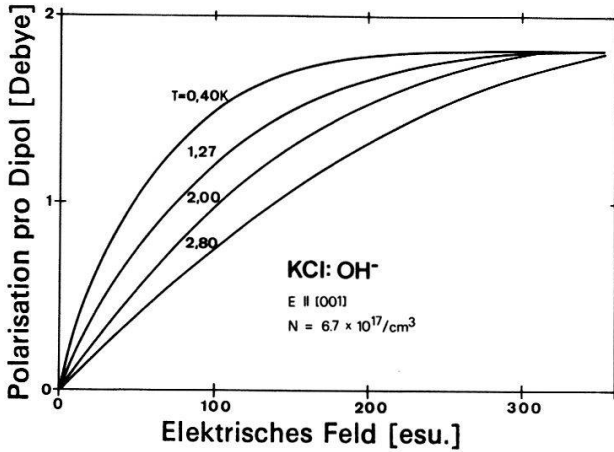
- (1) Er ist innerhalb der Messgenauigkeit temperaturunabhängig.
- (2) Er ist proportional zur Konzentration N .
- (3) Er sättigt nicht, auch wenn alle Dipole ausgerichtet sind.

Dass bei hohen Feldern alle Dipole tatsächlich ausgerichtet sind, erkennt man an der Sättigung der Polarisationskurven (Fig. 18), die an den gleichen Proben, bei der gleichen Temperatur gemessen wurden.

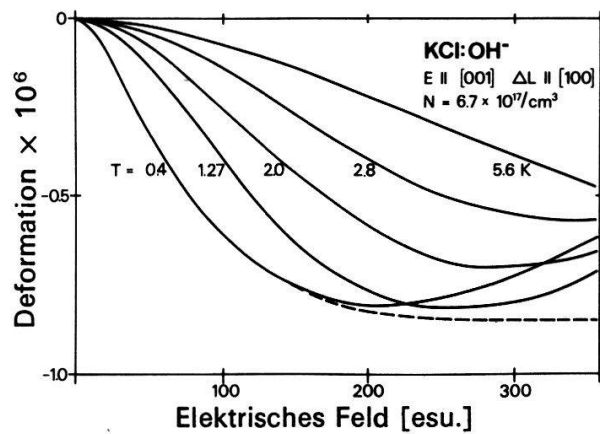
Die Verschiebung der Fremdionen trägt zur totalen Polarisation ebenfalls bei. Da wir (neben dem Ausrichtungseffekt) keinen nichtlinearen Beitrag zur Polarisation gefunden haben, kann man annehmen, dass der Verschiebungsbeitrag klein ist und einer konstanten Suszeptibilität entspricht. Es wurden keine Präzisionsmessungen der Kapazität durchgeführt, sodass dieser Beitrag in der Streukapazität unterging.

Für Felder längs $[001]$ ist das elektromechanische Verhalten komplizierter. Die Dipolpolarisation konnte zwar auch gesättigt werden (Fig. 19), aber die längs $[100]$ gemessenen Längenänderungen (Fig. 20) setzen sich zusammen aus dem Verschiebungsbeitrag und dem Ausrichtungsbeitrag. Der Ausrichtungsbeitrag, berechnet mit dem gemessenen Ausrichtungsgrad P/Np und der bei kleinen Feldstärken bestimmten Konstanten der elastischen Kopplung $\alpha = 3,6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (Abschnitt 4.1), stimmt mit den gemessenen Längenänderungen für Feldstärken bis etwa 150 e.s.u. gut überein. Der Verschiebungsbeitrag macht sich erst bei Feldern über 150 e.s.u. bemerkbar. Er ist temperaturabhängig, proportional zur Hydroxylkonzentration (wie Messungen an verschiedenen stark dotierten Proben zeigten) und für eine gegebene Konzentration kleiner als bei der Feldrichtung $[111]$.

4.2.2. KCl:Li^+ . Die Li^+ -Ionen haben kein intrinsisches Dipolmoment wie z.B. das OH^- -Ion. Das System KCl:Li^+ ist nur deshalb paraelektrisch-paraelastisch, weil die Gleichgewichtslage der Li^+ -Ionen nicht genau mit dem Kalium-Gitterplatz zusammenfällt. Es existieren acht äquivalente Gleichgewichtslagen auf den $\langle 111 \rangle$ -Achsen: 'Off-center effect'.



Figur 19 Polarisation pro Dipol von KCl:OH⁻ für ein elektrisches Feld längs [001].



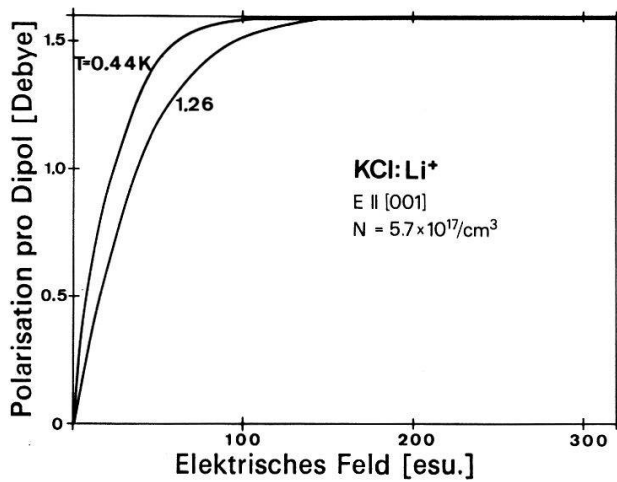
Figur 20 Relative Längenänderung längs [100] von KCl:OH⁻ für ein elektrisches Feld längs [001]. Gestrichelt: Mit dem bei T = 0,4 K gemessenen Ausrichtungsgrad P/Np und α = 3,6 · 10⁻²⁴ cm³ berechnete Deformation. Der Verschiebungsbeitrag macht sich erst bei Feldstärken über 150 e.s.u. bemerkbar.

Das gemessene elektromechanische Verhalten vom <111>-System KCl:Li⁺ (Figs. 21 bis 24) ist völlig analog zu demjenigen des <100>-Systems KCl:OH⁻, wenn man die Feldrichtungen und die Richtungen der Längenänderungen geeignet transformiert (vgl. Tabelle III): Bei KCl:Li⁺ misst man bei E || [001] den reinen Verschiebungsbeitrag und für E || [111] die Superposition vom Ausrichtungs- und Verschiebungsbeitrag.

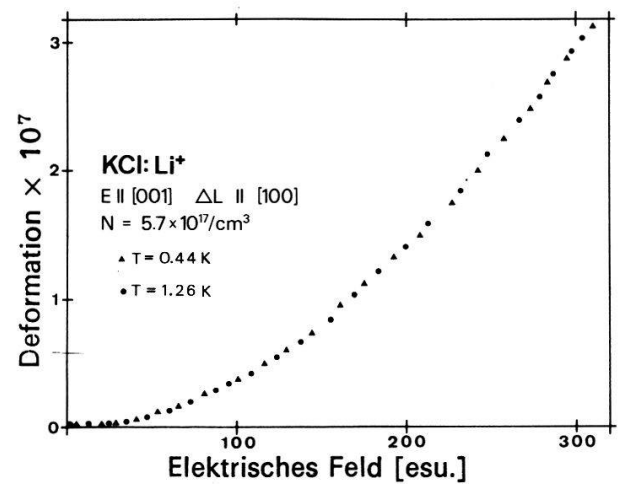
Bei KCl:Li⁺ lässt sich die Dipolpolarisation durch ein [001]-Feld (Fig. 21) leichter sättigen, als im analogen Fall bei KCl:OH⁻ durch ein [111]-Feld. Dies kann

Tabelle III Eigenschaften des Ausrichtungsbeitrages und des Verschiebungsbeitrages in den Systemen KCl:OH⁻ und KCl:Li⁺.

	KCl:OH ⁻ E [111] ΔL [1̄2̄1]	KCl:Li ⁺ E [001] ΔL [100]
Ausrichtungsbeitrag	verschwindet	
Verschiebungsbeitrag	<ol style="list-style-type: none"> positiv temperaturunabhängig proportional zur Konzentration sättigt nicht bei vollständiger Ausrichtung 	
	E [001] ΔL [100]	E [111] ΔL [1̄2̄1]
Ausrichtungsbeitrag	<ol style="list-style-type: none"> negativ temperaturabhängig proportional zur Konzentration sättigt bei vollständiger Ausrichtung 	
Verschiebungsbeitrag	<ol style="list-style-type: none"> positiv temperaturabhängig proportional zur Konzentration sättigt nicht bei vollständiger Ausrichtung 	



Figur 21
Polarisation pro Dipol von KCl:Li⁺ für ein elektrisches Feld längs [001].

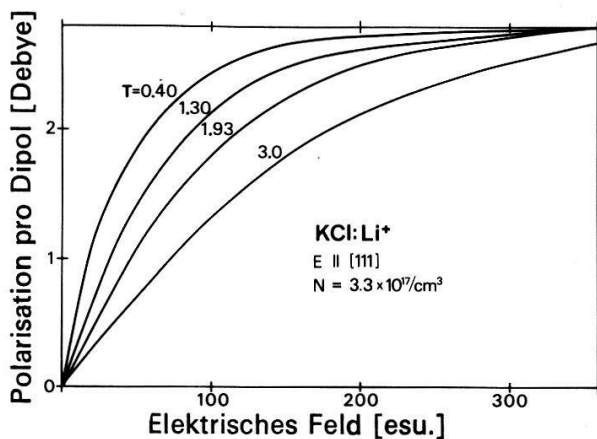


Figur 22
Relative Längenänderung längs [100] von KCl:Li⁺ für ein elektrisches Feld längs [001].

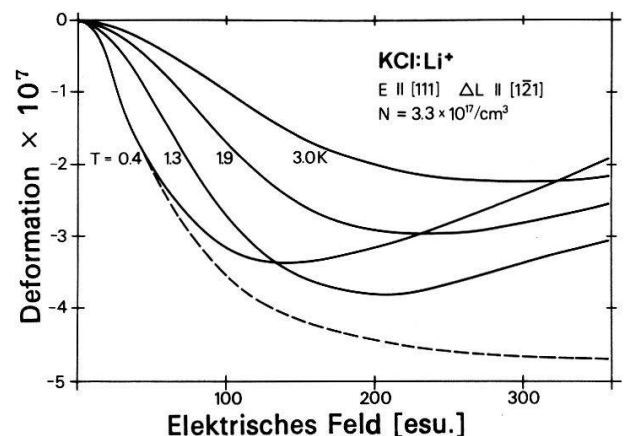
damit erklärt werden, dass dem Li⁺-Ion in KCl ein grösseres Dipolmoment entspricht als dem OH⁻-Ion in KCl ($p_{\text{Li}} = 2,78$, $p_{\text{OH}} = 1,82$ Debye), und dass ausserdem die mit Li dotierten Präparate weniger unerwünschte Verunreinigungen aufweisen, die statistische elektrische und elastische Felder erzeugen.

Für [111]-Felder bis zu 60 e.s.u. lassen sich die gemessenen Deformationen (Fig. 24) mit der blossen Ausrichtung der Dipole, d.h. mit $\epsilon_{11} = -\frac{3}{8}N\alpha_2(P/Np)^2$ (Tabelle I) beschreiben, wobei $\alpha_2 = 3,8 \times 10^{-24}$ cm³. Der Verschiebungsbeitrag macht sich bei Feldstärken über 60 e.s.u. bemerkbar.

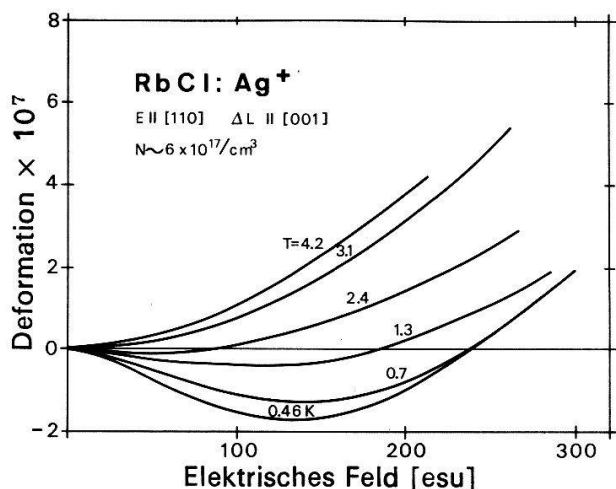
4.2.3. RbCl:Ag⁺ und NaBr:F⁻. RbCl:Ag⁺ und NaBr:F⁻ sind Off-center Systeme, bei denen die Fremdionen in <110>-Richtungen ausgelenkt sind. Bei dieser Gleichgewichtslage der Dipole gibt es keine Feldrichtung, für die der Deformationsbeitrag von der Ausrichtung der Dipole aus *Symmetriegründen* verschwindet. Die gemessenen Deformationen sind daher immer eine Superposition des Verschiebungs-



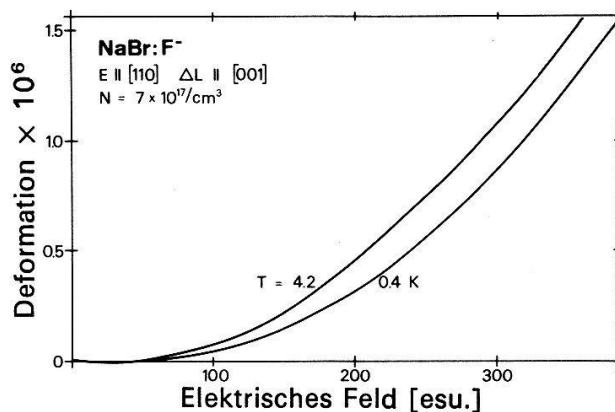
Figur 23
Polarisation pro Dipol von KCl:Li⁺ für ein elektrisches Feld längs [111].



Figur 24
Relative Längenänderung längs [121] von KCl:Li⁺ für ein elektrisches Feld längs [111]. Gestrichelt: Mit dem bei T = 0,4 K gemessenen Ausrichtungsgrad P/Np und $\alpha_2 = 3,8 \cdot 10^{-24}$ cm³ berechnete Deformation. Der Verschiebungsbeitrag macht sich schon bei Feldstärken über 60 e.s.u. bemerkbar.



Figur 25
Relative Längenänderung längs [001] von RbCl:Ag⁺ für ein elektrisches Feld längs [110].



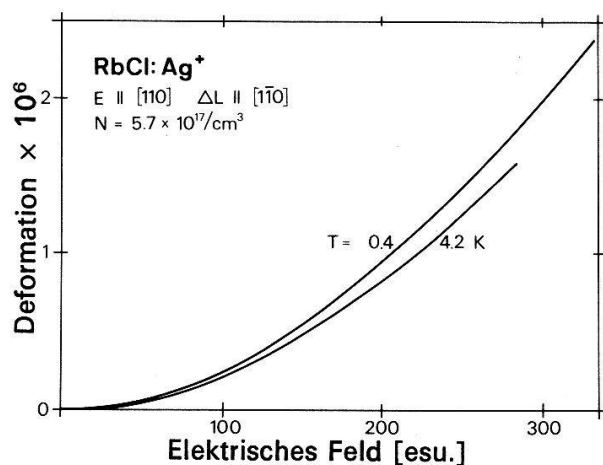
Figur 26
Relative Längenänderung längs [001] von NaBr:F⁻ für ein elektrisches Feld längs [110].

und des Ausrichtungsbeitrages. Dieser ist stark temperaturabhängig, und sein *Sättigungswert* kann aus der Konzentration und den bekannten Tensorkomponenten des elastischen Dipols (Tabellen I und II) berechnet werden.

(a) *Feld längs [110]*: Die in der [001]-Richtung beobachteten Längenänderungen sind für RbCl:Ag⁺ in Figur 25 und für NaBr:F⁻ in Figur 26 wiedergegeben. In Figur 25 ist die Ueberlagerung des positiven Verschiebungsbeitrages und des negativen Ausrichtungsbeitrages besonders deutlich erkennbar: Bei nicht zu starken Feldern überwiegt bei den tiefen Temperaturen der Ausrichtungsbeitrag (negativ), da der Ausrichtungsgrad gross ist und der Verschiebungsbeitrag klein. Bei hohen Feldern hingegen ist der Ausrichtungsbeitrag bei tiefen Temperaturen gesättigt (Sättigungswert $-3,1 \times 10^{-6}$) und der Verschiebungsbeitrag (positiv) überwiegt, da er nicht sättigt.

NaBr:F⁻ verhält sich qualitativ wie RbCl:Ag⁺, nur ist der Ausrichtungsbeitrag (negativ) sehr klein (Sättigungswert $-1,0 \times 10^{-6}$), sodass der Verschiebungsbeitrag (ausser vielleicht bei kleinen Feldstärken und sehr tiefen Temperaturen) dominiert. Die Messung zeigt, dass der Verschiebungsbeitrag nicht stark temperaturabhängig ist.

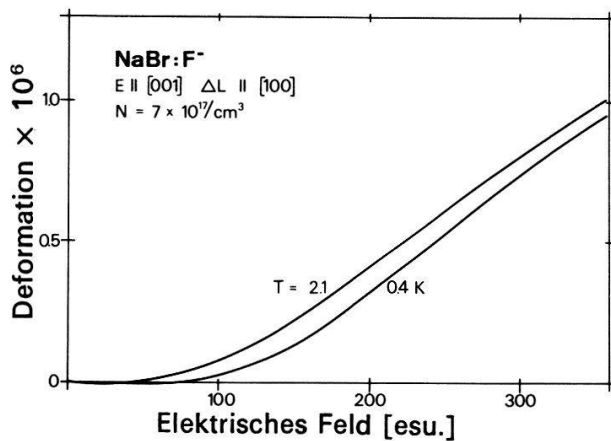
Die Längenänderung längs [1 $\bar{1}$ 0] von RbCl:Ag⁺ ist in Figur 27 dargestellt. Der



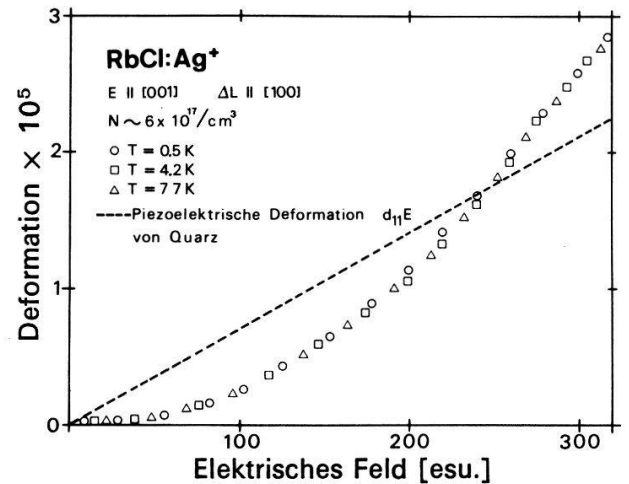
Figur 27
Relative Längenänderung längs [1 $\bar{1}$ 0] von RbCl:Ag⁺ für ein elektrisches Feld längs [110].

Ausrichtungsbeitrag ist hier positiv (Sättigungswert $+ 0,76 \times 10^{-6}$). Die Kurven zeigen wiederum, dass der Verschiebungsbeitrag höchstens schwach temperaturabhängig sein kann.

(b) *Feld längs [001]*: Bei NaBr:F⁻ ist die gemessene Längenänderung längs [100] (Fig. 28) nur schwach temperaturabhängig und bei $E = 300$ e.s.u. etwa vier mal grösser als der Sättigungswert des Ausrichtungsbeitrages ($-0,25 \times 10^{-6}$). Die Temperaturabhängigkeit stimmt auch hier qualitativ mit derjenigen des Ausrichtungsbeitrages überein. Daraus folgt, dass der Verschiebungsbeitrag für Felder längs [001] höchstens schwach temperaturabhängig sein kann.



Figur 28
Relative Längenänderung längs [100] von NaBr:F⁻ für ein elektrisches Feld längs [001].



Figur 29
Relative Längenänderung längs [100] von RbCl:Ag⁺ für ein elektrisches Feld längs [001]. Gestrichelt: Piezoelektrische Deformation $d_{11} \cdot E$ von Quarz.

Besonders gross ist der Elektrostriktionseffekt bei RbCl:Ag⁺ (Fig. 29). Er ist so gross, dass er mit dem Kapazitätsdilatometer bei 77 K noch genau gemessen werden kann (Oberhalb 77 K wurden keine Messungen durchgeführt). Im Temperaturbereich zwischen 0,5 K und 77 K ist diese gigantische Elektrostriktion innerhalb der Messgenauigkeit temperaturunabhängig. Die Deformation bei $E = 300$ e.s.u. ist mehr als 50 mal grösser als der Sättigungswert des Ausrichtungsbeitrages ($-7,8 \times 10^{-7}$). Der gemessene Effekt rührt somit fast ausschliesslich vom Verschiebungsbeitrag her. Dieser hat also folgende Eigenschaften:

- (1) Er ist positiv.
- (2) Er ist unabhängig von der Temperatur.
- (3) Er sättigt nicht.

4.2.4. RbBr:Ag⁺. Die Ag⁺-Ionen nehmen in RbBr ebenfalls $\langle 110 \rangle$ -Offcenter Positionen ein. Die entsprechenden Dipole reorientieren zwischen den 12 Gleichgewichtsorientierungen durch Drehungen um 60° oder um 90° . Die beiden Reorientierungsmechanismen zeichnen sich durch besonders lange Relaxationszeiten [39] aus, die mit fallender Temperatur rasch ansteigen:

(a) Die 90° -Relaxationszeit τ_{90} beträgt bei $T = 3$ K ungefähr 5 sec, bei 1,8 K aber bereits ≈ 30 sec.

(b) Die 60°-Relaxationszeit ist bei 4 K bereits grösser als 5000 sec. Daher ist für unsere Experimente bei $T \leq 3$ K der 60°-Reorientierungsmechanismus als 'eingefroren' zu betrachten.

Bei Temperaturen $T < 1$ K ist τ_{90} vermutlich nicht mehr kurz im Vergleich zur Zeit, während dem das elektrische Vorfeld von Null zum maximalen Wert gebracht wurde. Daher ist es fraglich, ob die Elektrostriktionsmessungen unterhalb 1 K als statische Messungen interpretiert werden dürfen.

Die im Temperaturbereich $0,4 \leq T \leq 3$ K gemessenen Längenänderungen $\Delta L_{\parallel}[100]$ mit $E_{\parallel}[001]$ sind unabhängig von der Temperatur (Tabelle IV) und ent-

Tabelle IV

Elektrostriktionskoeffizienten M_{13} und Q_{13} für Systeme, die einen beinahe temperaturunabhängigen Effekt aufweisen.

System	Defekt Konzentration in $10^{18}/\text{cm}^3$	E_{\parallel}	ΔL_{\parallel}	M_{13} in 10^{-12} e.s.u.	Q_{13} in 10^{-12} e.s.u.
KCl:OH ⁻	2.3	[111]	[1 $\bar{2}$ 1]	28.5	369
KCl:Li ⁺	0.58	[001]	[100]	2.43	31.5
NaBr:F ⁻	0.7	[110]	[001]	≈ 11	≈ 76
RbCl:Ag ⁺	0.57	[001]	[100]	270	3330
RbBr:Ag ⁺	0.29	[001]	[100]	40	485
KBr:Li ⁺	4.0	[001]	[100]	75	956
KCl	zonengereinigt	[001]	[100]	-1.38	-17.9
KBr	'ultra pure'	[001]	[100]	-2.3	-29.3
KCl 4,2 K Theorie [7]		[001]	[100]	-1.93	-25.0
KBr 4,2 K Theorie [7]		[001]	[100]	-2.42	-30.8
BaTiO ₃ kubische Phase [9]		[001]	[100]		-0.56
KNbO ₃ kubische Phase [40]		[001]	[100]		-0.61

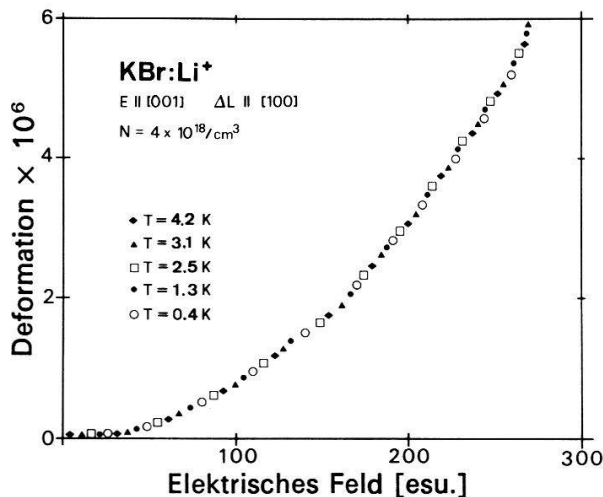
sprechen dem reinen Verschiebungsbeitrag: Die 90°-Drehungen der Dipole ergeben aus Symmetriegründen keinen Ausrichtungsbeitrag, und die 60°-Drehungen sind 'eingefroren'.

4.2.5. KBr:Li⁺. Es ist noch unklar, ob dieses System als off-center oder on-center System zu klassifizieren ist. Paraelektrische Resonanzexperimente deuten auf eine off-center Gleichgewichtslage hin. Aus der grossen Nullfeldaufspaltung müsste man allerdings schliessen, dass der Potentialwall zwischen den Gleichgewichtslagen sehr flach ist. Die Abwesenheit eines elektrokalendarischen Effektes, Messungen der spezifischen Wärme, Untersuchung der elastischen Eigenschaften und die Infrarotspektren sprechen eher für eine on-center Position [3, 4].

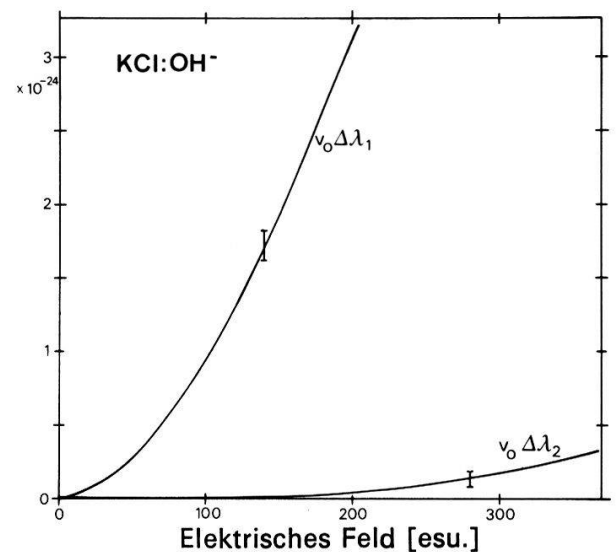
Unsere dielektrischen und elektromechanischen Untersuchungen zeigen, dass dem Defekt weder ein permanenter elektrischer noch ein permanenter anisotroper elastischer Dipol zuzuschreiben ist:

Eine temperaturabhängige Dipolpolarisierbarkeit wurde nicht gefunden im Frequenzbereich von 140 Hz bis 100 kHz. Auch die Feldabhängigkeit der differentiellen Dielektrizitätskonstanten η spricht gegen die Annahme eines permanenten, im obigen Frequenzbereich reorientierbaren Dipols: Bei paraelektrischen Systemen nimmt $\eta(E)$ mit steigender Feldstärke im allgemeinen rasch ab [18], während bei KBr:Li⁺ eine schwache (temperaturunabhängige) Zunahme beobachtet wird (0,4%

bei 100 kV/cm). Die Längenänderungsmessungen (Fig. 30) deuten daraufhin, dass sich die Li^+ -Ionen durch ein elektrisches Feld längs [001] sehr leicht in eine Off-center Position bringen lassen: Längs [100] findet man eine grosse feldinduzierte Längenänderung, die temperaturunabhängig ist und nicht sättigt.



Figur 30
Relative Längenänderung längs [100] von KBr:Li⁺ für ein elektrisches Feld längs [001].



Figur 31
Feldabhängiger Teil $\Delta \lambda_1(E)$ und $\Delta \lambda_2(E)$ der Tensorcomponenten des elastischen Dipols für KCl:OH⁻. (Erklärung im Text.)

Für Felder längs [111] hingegen sind die beobachteten Längenänderungen längs $[\bar{1}\bar{1}1]$ sehr klein und negativ. Sie lassen sich durch die Elektrostriktion des reinen Wirtgitters erklären. Dieses Resultat darf nicht übersehen werden bei einer Theorie des Verschiebungsbeitrages in KBr:Li⁺.

4.3. Diskussion des Verschiebungsbeitrages

Der Verschiebungsbeitrag zur Längenänderung (gemessen senkrecht zum angelegten Feld) bei den Systemen KCl:OH⁻, KCl:Li⁺, NaBr:F⁻, RbCl:Ag⁺, RbBr:Ag⁺ und KBr:Li⁺ kann durch die folgenden Eigenschaften beschrieben werden:

- (1) Vorzeichen: Der Verschiebungsbeitrag ist immer *positiv*.
- (2) Temperaturabhängigkeit:
 - (a) In den Fällen, wo der Ausrichtungsbeitrag verschwindet, ist der Verschiebungsbeitrag *temperaturunabhängig*.
 - (b) Bei $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Systemen tritt eine *Temperaturabhängigkeit* auf, wenn Ausrichtungs- und Verschiebungsbeitrag etwa die gleiche Grössenordnung haben.
 - (c) Bei den $\langle 110 \rangle$ -Systemen ist die Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsbeitrages schwach oder nicht vorhanden, mindestens in den Fällen, wo der Ausrichtungsbeitrag klein ist gegen den Verschiebungsbeitrag.
- (3) Konzentrationsabhängigkeit: Der Verschiebungsbeitrag ist *proportional zur Konzentration* (nur an den Systemen KCl:OH⁻ und KCl:Li⁺ nachgeprüft).
- (4) Sättigungsverhalten: Der Verschiebungsbeitrag *sättigt nicht*, auch nicht bei vollständiger Ausrichtung der permanenten Dipole.

Eigenschaft (2c) lässt vermuten, dass der Verschiebungsbeitrag für $\langle 110 \rangle$ -Systeme generell nur schwach temperaturabhängig ist.

Die Eigenschaft (2a) kann wie folgt interpretiert werden: Der Verschiebungsbeitrag hängt dann nicht vom Ausrichtungsgrad der Dipole (und damit auch nicht von der Temperatur) ab, wenn die Ausrichtung im *Endeffekt* nur einer Drehung der Dipole um 180° entspricht. Damit ist der Verschiebungsbeitrag für eine gegebene Feldrichtung derselbe, gleichgültig ob alle Dipole die Orientierung ν einnehmen, oder die entgegengesetzte Orientierung ν' .

Ein Ansatz zur *phänomenologischen Beschreibung* der beobachteten Längenänderungen ergibt sich z.B. durch die Einführung eines feldabhängigen Tensors λ^ν für den elastischen Dipol eines Defektes mit der Orientierung ν :

$$\lambda^\nu(\mathbf{E}) = \lambda^\nu(0) + \Delta\lambda^\nu(\mathbf{E}). \quad (22)$$

Dabei wird der Ausrichtungsbeitrag durch die Grösse $v_0 \sum N^\nu \lambda^\nu(0)$ und der Verschiebungsbeitrag durch $v_0 \sum N^\nu \Delta\lambda^\nu(\mathbf{E})$ beschrieben. Durch diesen Ansatz werden aber sehr viele Parameter eingeführt. Das Problem wird nur überblickbar durch stark vereinfachende Annahmen.

Für $\langle 100 \rangle$ Dipole machen wir die heuristische Annahme, dass die Hauptachsen des elastischen Dipols der Orientierung ν ihre Richtung beibehalten, dass aber die Hauptwerte $\lambda_1, \lambda_2 = \lambda_3$ feldabhängig sind, und nur von der Feldkomponente längs der Hauptachse 1 (= elektrische Dipolachse) beeinflusst werden.

Für ein Feld $\mathbf{E} \parallel [001]$ (z-Richtung) lautet damit der feldabhängige Teil des elastischen Dipols:

$$\begin{aligned} \Delta\lambda^{+x} &= \Delta\lambda^{-x} = \Delta\lambda^{+y} = \Delta\lambda^{-y} = 0, \\ \Delta\lambda^{+z} &= \begin{bmatrix} \Delta\lambda_2(E) & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\lambda_2(E) & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\lambda_1(E) \end{bmatrix}; \\ \Delta\lambda^{-z} &= \begin{bmatrix} \Delta\lambda_2(-E) & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\lambda_2(-E) & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\lambda_1(-E) \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Boltzmannstatistik erhält man daraus für den Verschiebungsbeitrag $\tilde{\epsilon}$:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon} &= v_0(N^{+z}\Delta\lambda^{+z}(E) + N^{-z}\Delta\lambda^{-z}(-E)), \\ \tilde{\epsilon}_{11} &= \frac{Nv_0}{4 + 2Chx} (e^{+x}\Delta\lambda_2(E) + e^{-x}\Delta\lambda_2(-E)) \quad \text{mit } x = pE_{\text{loc}}/kT. \end{aligned}$$

Aus der Eigenschaft (2a) schliessen wir:

$$\Delta\lambda_i(E) = \Delta\lambda_i(-E). \quad (23)$$

Damit wird

$$\tilde{\epsilon}_{11} = Nv_0\Delta\lambda_2(E) \frac{Chx}{Chx + 2}. \quad (24)$$

Bei der Feldrichtung $\mathbf{E} \parallel [111]$ beträgt die Feldkomponente längs der Richtung des elektrischen Dipolmomentes $+E/\sqrt{3}$ oder $-E/\sqrt{3}$ je nach Orientierung. Der

Verschiebungsbeitrag $\tilde{\epsilon}_\perp$ zur Längenänderung senkrecht zum Feld (z.B. längs $[\bar{1}\bar{2}1]$) wird:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_\perp = & Nv_0[2\Delta\lambda_2(E/\sqrt{3}) + \Delta\lambda_1(E/\sqrt{3})] \frac{e^{x/\sqrt{3}}}{2Ch(x/\sqrt{3})} \\ & + Nv_0[2\Delta\lambda_2(-E/\sqrt{3}) + \Delta\lambda_1(-E/\sqrt{3})] \frac{e^{-x/\sqrt{3}}}{2Ch(x/\sqrt{3})}. \end{aligned}$$

Mit (23) wird $\tilde{\epsilon}_\perp$ temperaturunabhängig (vergleiche Fig. 17, KCl:OH⁻):

$$\tilde{\epsilon}_\perp = Nv_0[2\Delta\lambda_2(E/\sqrt{3}) + \Delta\lambda_1(E/\sqrt{3})].$$

Wird die Temperatur- und Feldabhängigkeit in Gleichung (24) durch den Ausrichtungsgrad P/Np ausgedrückt, können die Funktionen $\Delta\lambda_1(E)$ und $\Delta\lambda_2(E)$ für KCl:OH⁻ aus den gemessenen Daten (Fig. 17 und 20) bestimmt werden. In Figur 31 sind die Resultate dargestellt. Mit dem Ansatz (22) und den erwähnten Vereinfachungen lassen sich die gemessenen Deformation für $E\parallel[111]$ exakt und diejenigen für $E\parallel[001]$ innerhalb 5% beschreiben. Die gleichen vereinfachenden Annahmen führen auch bei KCl:Li⁺ zu einer Beschreibung der Messkurven. Der Ansatz (22) lässt indessen grosse Variationsmöglichkeiten offen, so dass die benützten Annahmen nicht die einzigen, mit den Messresultaten kompatiblen Annahmen sein müssen.

Ueber die *Grössenordnung* der Elektrostriktion gibt Tabelle IV Auskunft. Es sind die Elektrostriktionskoeffizienten M_{13} und Q_{13} von dotierten Alkalihalogeniden, die einen praktisch temperaturunabhängigen Effekt aufweisen, sowie die gemessenen und theoretischen [7] Koeffizienten von reinem KCl und KBr zusammengefasst. Zum Vergleich ist auch der Koeffizient Q_{13} der beiden Ferroelektrika BaTiO₃ [9] und KNbO₃ [40] (wie er sich aus der spontanen Deformation und der spontanen Polarisation ergibt) eingetragen.

Die Koeffizienten M_{13} und Q_{13} sind wie folgt definiert: Die relative Längenänderung senkrecht zum Feld ist gegeben durch $\Delta L/L = M_{13}E^2$, oder, bei Bezugnahme auf die (totale) Polarisation, durch $\Delta L/L = Q_{13} \cdot P_{\text{total}}^2$. Bei der Umrechnung der gemessenen Koeffizienten M_{13} in

$$Q_{13} = M_{13} \cdot \left(\frac{\eta - 1}{4\pi} \right)^{-2}$$

wurde die Dielektrizitätskonstante η durch diejenige des Wirtgitters η_m approximiert. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da M_{13} einen temperaturunabhängigen Effekt beschreibt, und η bei steigender Temperatur gegen η_m strebt.

Vom physikalischen Standpunkt aus wäre es sinnvoller, die Deformation nicht auf die totale Polarisation oder auf die Matrixpolarisation zu beziehen, sondern auf die Polarisation, die der Verschiebung der Fremdionen aus ihrer Gleichgewichtslage entspricht. Da diese klein ist im Vergleich zur Matrixpolarisation, würde der Koeffizient Q_{13} bei einer solchen Betrachtungsweise noch viel grösser.

Verdankung

Wir danken Dr. K. Knop für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Ratschläge und Dr. J. Muggli für aufschlussreiche Korrespondenz über die Wechselwirkung elastischer Dipole und Herrn J. Balmer für Mithilfe bei den Messungen.

Prof. T. L. Estle und Dr. H. U. Beyeler haben in Diskussionen zur Klärung mancher Probleme beigetragen. Den Herren H. R. Aeschbach, M. Wächter und M. Zazzeri gebührt Dank für die technische Hilfe.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

LITERATUR

- [1] R. BECKER, *Theorie der Elektrizität*, 1. Band (Teubner Verlag, Stuttgart, 1964).
- [2] J. GRINDLAY, *Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity* (Pergamon Press, New York, 1970).
- [3] V. NARAYANAMURTI and R. O. POHL, *Rev. Mod. Phys.* **42**, 201 (1970).
- [4] F. BRIDGES, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **5**, 1 (1975).
- [5] A. J. BOSMAN and E. E. HAVINGA, *Phys. Rev.* **129**, 1593 (1963).
- [6] S. MAYBURG, *Phys. Rev.* **79**, 375 (1950).
- [7] J. GRINDLAY and H. C. WONG, *Can. J. Phys.* **47**, 1563 (1969).
- [8] I. S. ZHELUDEV, *Crystalline Dielectrics*, Band II (Plenum Press, New York, 1971).
- [9] F. JONA and G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, 1962).
- [10] K. SIEMS, KFA Jül-Report, Jül-545-FN, Jülich (1968).
- [11] J. MUGGLI, *Phys. kondens. Materie* **12**, 237 (1971).
- [12] R. T. SHUEY and H. U. BEYELER, *J. Appl. Math. Phys.* **19**, 278 (1968).
- [13] A. S. NOWICK and W. R. HELLER, *Adv. Phys.* **12**, 251 (1963).
- [14] U. KUHN and F. LÜTY, *Solid State Comm.* **2**, 281 (1964).
- [15] R. BALZER, H. PETERS, W. WAIDELICH and A. PEISL, *Phys. Rev.* **B9**, 2746 (1974).
- [16] B. DISCHLER, *Z. Naturforschung* **25a**, 1877 (1970).
- [17] V. S. VIKHNIN et al. *Phys. stat. sol. (b)* **56**, 383 (1973).
- [18] K. KNOP and W. KÄNZIG, *Helv. Phys. Acta* **46**, 889 (1974).
- [19] H. BURKARD and W. KÄNZIG, *Helv. Phys. Acta* **46**, 729 (1973).
- [20] D. L. HAGRMAN and W. D. OHLSEN, *Phys. Rev.* **B3**, 1918 (1971).
- [21] F. LÜTY, *J. Phys.* **34** (Suppl. C9), 49 (1973).
- [22] P. P. LOWNDES, *Phys. Lett.* **21**, 26 (1966).
- [23] G. BRÄNDLI and R. GRIESSEN, *Cryogenics* **13**, 299 (1973).
- [24] G. K. WHITE, *Cryogenics* **1**, 151 (1961).
- [25] H. K. ONNES and A. BECKMANN, *Proc. Royal Acad. Amsterdam* **15**, 1380 (1913).
- [26] W. G. CADY, *Piezoelectricity* (Dover Publ., New York, 1964).
- [27] J. BALMER, H. BURKARD and W. KÄNZIG, *Cryst. Lattice Defects* **6**, 69 (1975).
- [28] J. MUGGLI, *Phys. stat. sol. (b)* **44**, 279 (1971).
- [29] H. BAUMGARTNER, *Helv. Phys. Acta* **23**, 651 (1950).
- [30] R. V. JIMENEZ and F. LÜTY, *Phys. stat. sol. (b)* **52**, K27 (1972).
- [31] M. ROSSINELLI, Diplomarbeit ETH Zürich (1974), unveröffentlicht.
- [32] W. KÄNZIG, H. R. HART and S. ROBERTS, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 543 (1964).
- [33] W. N. LAWLESS, *Phys. kondens. Materie* **5**, 100 (1966).
- [34] A. T. FIORY, *Phys. Rev.* **B4**, 614 (1971).
- [35] S. KAPPHAN, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 621 (1974).
- [36] H. PAUS and F. LÜTY, *Phys. stat. sol.* **12**, 341 (1965).
- [37] G. D. MAHAN, *Phys. Rev.* **153**, 983 (1967).
- [38] V. G. GRACHEV and YU. V. FEDOTOV, *Sov. Phys. Solid State* **16**, 1717 (1975).
- [39] S. KAPPHAN and F. LÜTY, *Phys. Rev.* **B6**, 1537 (1972).
- [40] E. WIESENDANGER, *Ferroelectrics* **6**, 263 (1974).

