

# Spontane elektrische Polarisation im kristallisierten Schwefeldioxid : vorläufige Mitteilung

Autor(en): **Salis, G.A. von / Brüning, D.M. von / Labhart, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113998>

## **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.

Frl. I. SCHNEIDER hat mit ausserordentlicher Sorgfalt die Kristalle hergestellt und auch die magnetischen Messungen ausgeführt. Ich möchte ihr an dieser Stelle dafür herzlich danken.

Die magnetischen Messungen an den Pniktiden der Seltenen Erden gehören zu einem generellen Programm unseres Laboratoriums, das die Erforschung der Wechselwirkung von Elektronen mit magnetischen Ionen zum Gegenstand hat. Noch nicht abgeklärt ist die Frage, ob die Pniktide eventuelle Halbleiter sind, welche es uns gestatten würden, die Elektronenkonzentration in weitem Masse zu variieren, eine Grundidee, die Prof. BUSCH seit einigen Jahren konsequent verfolgt. Es scheint mir typisch zu sein für seine wissenschaftlich kompromisslose Gründlichkeit, dass er bereit war, den Rahmen des oben erwähnten Projektes zu sprengen und die vorliegenden rein magnetischen Untersuchungen mit allen Mittel zu fördern. Vielleicht werden die Erkenntnisse, die wir an einfachen Systemen gewonnen haben, einmal nützlich sein, um kompliziertere Fälle zu verstehen. Es bleibt mir die schöne Pflicht, meinem verehrten Lehrer für seine immerwährende Unterstützung und für zahlreiche Anregungen zu danken und mich gleichzeitig den besten Wünschen der Festkörperphysiker aus aller Welt anzuschliessen.

### Literaturverzeichnis

- [1] G. T. TRAMMELL, Phys. Rev. *131*, 932 (1963).
- [2] G. BUSCH, P. SCHWOB und O. VOGT, Phys. Lett. *23*, 636 (1966).
- [3] G. BUSCH und O. VOGT, Phys. Lett. *25 A*, 449 (1967).
- [4] G. BUSCH und O. VOGT, J. appl. Phys. *39*, 1334 (1968).
- [5] B. R. COOPER, Phys. Lett. *22*, 24 (1966).
- [6] O. VOGT und B. R. COOPER, J. appl. Phys. *39*, 1202 (1968).
- [7] P. JUNOD und A. MENTH, Phys. Lett. *25 A*, 602 (1967).
- [8] B. R. COOPER, Phys. Rev. *163*, 444 (1967).
- [9] G. BUSCH und O. VOGT, Phys. Lett. *20*, 152 (1966).
- [10] V. E. ADAMYAN und G. M. LOGINOV, Sov. Phys. JETP *24*, 696 (1967).

## Spontane elektrische Polarisation im kristallisierten Schwefeldioxid (vorläufige Mitteilung)

von **G. A. von Salis, D. M. von Brüning** und **H. Labhart**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

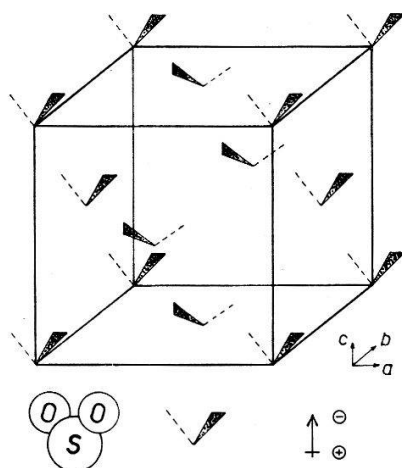
(6. V. 68)

*Abstract.* It is found that SO<sub>2</sub> shows reversible changes of spontaneous electric polarization with temperature. Sign and magnitude of this effect are strongly influenced by an external electric field applied during cristallization.

### Einleitung

Herr Dr. H. WYLER machte uns auf folgende Beobachtung aufmerksam: Sobald in ein Glasröhrchen gefülltes, flüssiges Schwefeldioxid (es wird häufig als Lösungsmittel verwendet) in der Nähe der versilberten Wand eines Dewargefässes durch

Abkühlen in flüssiger Luft kristallisiert ist, wirkt zwischen dem Glasröhrchen und der Dewarwand eine anziehende, offenbar elektrostatische Kraft.



Figur 1

Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Schwefeldioxid.

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Zellkonstanten:  $a_0 = 6,07 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 5,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 6,14 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Raumgruppe:  $C_{2v}^{17} = \text{Aba}$ .

Die von POST, SCHWARTZ und FANKUCHEN [1] bestimmte Kristallstruktur des  $\text{SO}_2$  (bei  $143^\circ\text{K}$ ) lässt auf eine starke elektrische Polarisation des Eindomänenkristalls schließen (vgl. die schematisch dargestellte Kristallstruktur in Figur 1), da alle Moleküldipole innerhalb einer Domäne parallel orientiert sind. Eigenschaften des  $\text{SO}_2$ , welche in Beziehung zu einer spontanen Polarisation stehen, wie etwa Polarisationsänderung mit der Temperatur, sind unseres Wissens bisher nicht untersucht worden. Da eine Substanz, welche aus dem flüssigen Zustand bei relativ niedriger Temperatur spontan polarisiert kristallisieren kann, in verschiedener Hinsicht von Interesse ist, haben wir begonnen, ihre Eigenschaften zu studieren.

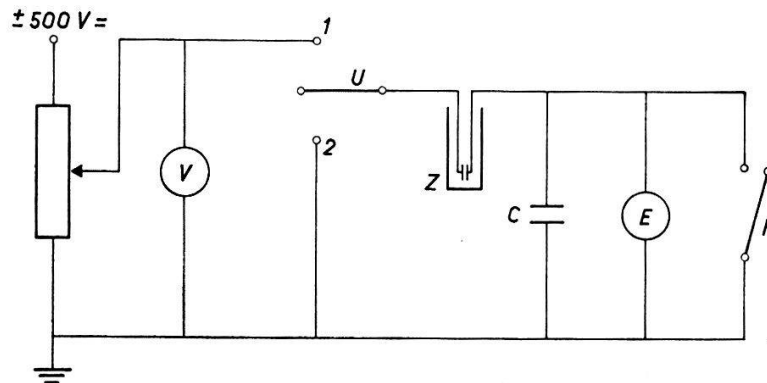
### Bisherige Experimente und Messergebnisse

Die Versuchsanordnung ist aus Figur 2 ersichtlich.

Die Messzelle besteht aus zwei parallelen Nickel- oder Platinelektroden von je  $2,7 \text{ cm}^2$  Fläche im Abstand von 2 mm, welche in einem zylindrischen Glasgefäß (Pyrex) eingeschmolzen sind. Die Temperatur wird durch verschiedenes Eintauchen der Zelle in den Gasraum eines teilweise mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäßes geregelt und mit einem Thermoelement (Kupfer-Konstantan) gemessen. Das Thermoelement ist durch ein dünnwandiges, gegen den Zellinhalt zugeschmolzenes Glasrohr in das Messgut dicht neben die Zellelektroden geführt. Die Temperatur in der Zelle konnte im Gebiet zwischen dem Tripelpunkt des  $\text{SO}_2$  und der Siedetemperatur des  $\text{N}_2$  während ca. 5 min. auf  $\pm 1/2^\circ$  konstant gehalten werden. Während des Kristallisierens des flüssigen  $\text{SO}_2$  in der Zelle wurden Spannungen zwischen 0 (Kurzschluss) und  $\pm 100 \text{ V}$  über den Umschalter U in Stellung 1 an die Zellelektrode gelegt (Erdschlüssel K geschlossen).

Zur Messung der Polarisationsänderung des  $\text{SO}_2$  mit der Temperatur stand der Umschalter U in Stellung 2. Die Spannung am Elektrometer wurde in Funktion der

Temperatur registriert und jeweils durch kurzes Betätigen des Erdschlüssels K nach Erreichen von 50 Volt auf 0 zurückgestellt. Normalerweise wurde mit einer Temperaturdrift von ca.  $1^\circ$  pro Minute gemessen. Das  $\text{SO}_2$  (Reinheit 99,97% von Fluka) wurde direkt aus der Vorratsflasche in die vorher evakuierte Zelle einkondensiert.



Figur 2

Darstellung der Messanordnung.

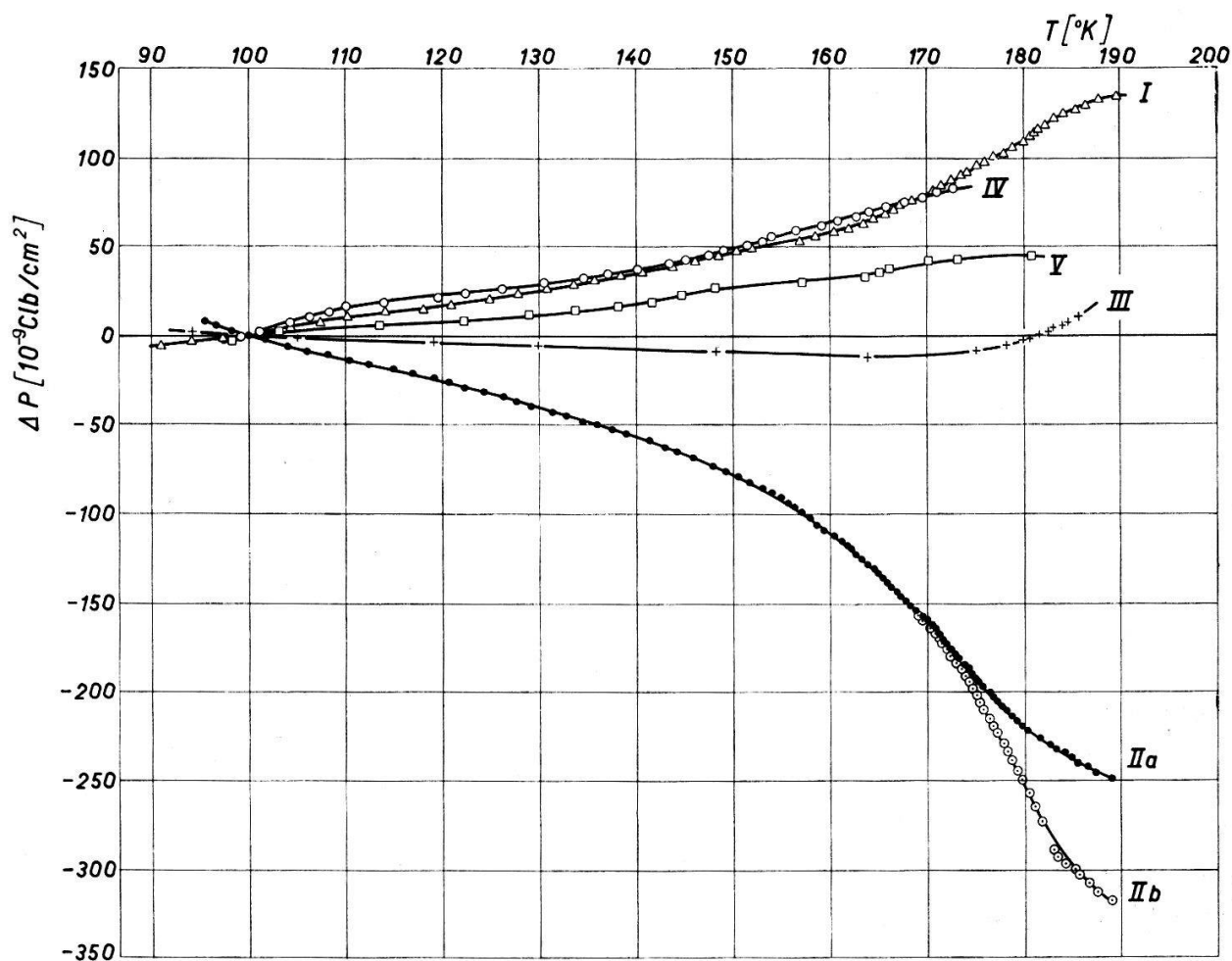
V = Voltmeter; U = Umschalter; Z = Messzelle; E = Elektrometer (Keithley; Modell 610); K = Erdschlüssel; C = Summe der Kapazitäten von Messzelle, Leitungen und Elektrometer = 147 pF.

Wir beobachteten eine spezifische elektrische Leitfähigkeit des flüssigen  $\text{SO}_2$  von ca.  $5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  oberhalb seiner Tripelpunkttemperatur ( $197,6^\circ\text{K}$ ). Sie zeigte am Tripelpunkt scheinbar ein Maximum, fiel aber mit dem Erstarren des  $\text{SO}_2$  sprunghaft und im festen  $\text{SO}_2$  rasch weiter ab und erreichte bei  $160^\circ\text{K}$  die Größenordnung von  $10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Im Bereich oberhalb  $160^\circ$  werden folglich mit steigender Temperatur zunehmend zu kleine Polarisationsänderungen beobachtet, weil während der Messung ein Teil der Ladung durch das elektrisch leitende  $\text{SO}_2$  abfließt. Unterhalb  $190^\circ\text{K}$  war es möglich, diesen systematischen Fehler auf Grund der bei kleinen Spannungen gemessenen Aufladegeschwindigkeit weitgehend zu korrigieren (Kurve IIb in Figur 3).

In Figur 3 ist die Differenz  $\Delta P$  der Polarisation beim Erwärmen des  $\text{SO}_2$  zu der unbekanntem Polarisation bei  $100^\circ\text{K}$  in Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf ist von Grösse und Vorzeichen der beim Einkristallisieren zwischen den Elektroden liegenden elektrischen Spannung abhängig. Offenbar wird er aber auch vom Oberflächenzustand der Elektroden beeinflusst, zwischen denen nach dem Schmelzen des Schwefeldioxids stets eine kleine elektrische Restspannung besteht.

Unterhalb von  $150^\circ\text{K}$  war die Polarisationsänderung des  $\text{SO}_2$  beim Abkühlen und Erwärmen innerhalb der Messfehler entgegengesetzt gleich gross. Oberhalb  $150^\circ\text{K}$  haben wir beim Abkühlen stets eine absolut kleinere Polarisationsänderung gefunden als beim Erwärmen. Im Gegensatz dazu zeigte in einem starken elektrischen Feld (ca.  $5 \cdot 10^4 \text{ Volt/cm}$ ) glasig erstarrtes Äthanol beim Erwärmen und Abkühlen stets gleichsinnige Polarisationsänderungen, welche schliesslich verschwanden. In Chloroform, das unter denselben Bedingungen wie Äthanol kristallisiert war, konnte beim Aufwärmen erst knapp unterhalb der Schmelztemperatur eine relativ schwache Polarisationsänderung (15mal kleiner als in Äthanol) beobachtet werden.

Mit Feldern bis zu  $5 \cdot 10^3$  Volt/cm gelang es  $15^\circ$  unterhalb der Tripelpunkttemperatur von  $\text{SO}_2$  nicht, seine spontane Polarisation umzuklappen. Die Dielektrizitätskonstante des festen  $\text{SO}_2$  beträgt  $\epsilon \approx 3,8$  (gemessen mit  $10^3$  Hertz, ca. 0,3 Volt). Sie ist oberhalb  $90^\circ\text{K}$  praktisch konstant und nimmt erst knapp unterhalb der Tripelpunkttemperatur mit steigender Temperatur etwas zu.



Figur 3

Unterschied der Polarisation gegenüber der unbekanntem Polarisation bei  $100^\circ\text{K}$ . Aufgenommen mit dem Elektrometer (Figur 2) während Erwärmung (ca.  $1^\circ/\text{min}$ ).

$\Delta P = \Delta u \cdot C/F$ ;  $\Delta u$  = Spannungsänderung am Elektrometer E;  $F$  = Fläche einer Zellelektrode.  
 $\triangle$  Kurve I: Kristallisationsspannung  $-100$  V;  $\bullet$  Kurve IIa: Kristallisationsspannung  $+100$  V;  
 $\circ$  Kurve IIb: Für Leitfähigkeitsverluste korrigierte Kurve;  $+$  Kurve III: Kristallisation bei kurzgeschlossenen Elektroden;  $\circ$  Kurve IV: Kristallisationsspannung  $-50$  V;  $\square$  Kurve V: Kristallisationsspannung  $-5$  V.

### Diskussion

Da es nicht gelang, durch ein äusseres elektrisches Feld die spontane Polarisation des  $\text{SO}_2$  umzuklappen, und weil es infolge der zu hohen elektrischen Leitfähigkeit am Tripelpunkt nicht möglich war, ihre Änderung beim Schmelzen festzustellen, können wir vorläufig für unsere Probe keinen Messwert der absoluten Grösse der Polarisation angeben.

Die Polarisation  $P_{max}$  eines Eindomänenkristalls lässt sich abschätzen, wenn man annimmt, dass sich die Dipolmomente der  $\text{SO}_2$ -Moleküle ohne gegenseitige Beeinflussung addieren. Aus der Kristallstruktur [1] und der Dichte  $\rho = 1,928$  g/cm<sup>3</sup> bei

82°K (2) erhält man bei Verwendung des Dipolmomentes von  $1,60 \pm 0,02$  D (3) des freien SO<sub>2</sub>-Moleküls  $P_{max} = 9,65 \cdot 10^{-6}$  Clb/cm<sup>2</sup>.

Die in dem uns zugänglichen Temperaturbereich gemessenen Polarisationsänderungen betragen höchstens ca.  $0,3 \cdot 10^{-6}$  Clb/cm<sup>2</sup>, also rund 3% der geschätzten Polarisation des Eindomänenkristalls. Diese Tatsache lässt sich auf verschiedene Weise deuten:

Erstens kann man annehmen, dass auch bei Kristallisation in den höchsten von uns angelegten Feldern die Ausrichtung der verschiedenen Kristallite oder Domänen sehr unvollständig ist, so dass die resultierende Polarisation der Probe nur einen kleinen Bruchteil der Polarisation des Eindomänenkristalls beträgt. Die beobachtete reversible Änderung der Polarisation zwischen 95° und 150°K würde dann im Verhältnis zur Gesamtpolarisation beträchtlich sein. Die Reversibilität schliesst Rekristallisierungsprozesse oder Wandverschiebungen zwischen Domänen aus. Dies bedeutet, dass sich in diesem Fall die Polarisation des Eindomänenkristalls zwischen 95° und 150°K um denselben beträchtlichen Bruchteil ändern müsste. Dies ist so weit unterhalb des Tripelpunktes unwahrscheinlich.

Nimmt man andererseits an, dass nach dem Kristallisieren unter Spannungen von 50–100 Volt die gebildeten Domänen weitgehend parallel orientiert sind, so ist zu folgern, dass sich der grösste Teil der Polarisation innerhalb weniger Grad unterhalb des Tripelpunktes ausgebildet haben muss und sich im Bereich der Reversibilität nur noch um wenige Prozente ändert.

Da die Kurven I und II von Figur 3, welche Kristallisationen bei – 100 V bzw. + 100 V entsprechen, nicht symmetrisch zur Temperaturachse verlaufen, muss – wie im experimentellen Teil erwähnt – in Betracht gezogen werden, dass nicht nur das elektrische Feld, sondern auch die etwas verschiedene Beschaffenheit der Elektroden die Orientierung der Kristallkeime beeinflusst. Die nach Kristallisation zwischen kurzgeschlossenen Elektroden aufgenommene Kurve III zeigt denn auch eine nicht verschwindende Polarisationsänderung. In bezug auf diese Kurve liegen die Kurven I und II innerhalb der Messfehler im reversiblen Gebiet symmetrisch. Dass die Kurve IV (Kristallisation bei – 50 V) sehr nahe bei Kurve I (Kristallisation bei – 100 V) verläuft, stützt die zweite Deutung. Die Kurve V (Kristallisation bei – 5 V) deutet an, dass die Orientierung unter dieser Bedingung noch merklich geringer ist. Im Gebiet oberhalb 150° ist die Änderung der Polarisation beim Abkühlen (nicht abgebildet) stets kleiner als beim Aufwärmen. Diese Erscheinung können wir nicht auf den Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des SO<sub>2</sub> zurückführen.

Wir betrachten es als wahrscheinlich, dass in diesem Temperaturgebiet Rekristallisationserscheinungen oder Wandverschiebungen zwischen Domänen das irreversible Verhalten bedingen. Insbesondere könnte die Änderung des Vorzeichens bei Kurve III dadurch zustandekommen.

Die Arbeiten an dieser Substanz werden von uns weiter verfolgt. Wir beabsichtigen auch, das Verhalten anderer Molekülkristalle mit polarer Elementarzelle zu untersuchen.

#### Literaturverzeichnis

- [1] B. POST, R. S. SCHWARTZ, J. FANKUCHEN, *Acta crystallog.* 5, 372 (1952).
- [2] W. BILTZ, O. HÜLSMANN, *Z. anorg. Chem.* 207, 377 (1932).
- [3] A. SMITS, N. F. MOERMAN, J. C. PATHIUS, *Z. phys. Chem.* B35, 60 (1937).