

# Diskussion der paramagnetischen und ferroelektrischen Eigenschaften des Alauns $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und seiner Anwendung zur Konstruktion elektrischer abstimmbarer Masers

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Kramer, Herbert

**Publication date:**

1972

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000279807>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

**DISKUSSION DER PARAMAGNETISCHEN UND  
FERROELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DES  
ALAUNS  $\text{CH}_3\text{NH}_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x) (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  UND  
SEINER ANWENDUNG ZUR KONSTRUKTION  
ELEKTRISCH ABSTIMMBARER MASERS**

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HERBERT KRAMER

Dipl. Phys. ETH

geboren am 3. Mai 1937

Leibstadt, Kanton Aargau

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. G. Epprecht, Referent  
Prof. Dr. W. Känzig, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1972

### Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, ob sich mit dem Alaun  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , der unterhalb der Temperatur  $T_U = 177^\circ\text{K}$  ferroelektrisch ist und der mit paramagnetischen, dreiwertigen Chromionen dotiert wird, ein Maser mit Hohlraumresonator konstruieren lässt, dessen Signalfrequenz sich durch ein extern angelegtes elektrostatisches Feld verändern lässt, während bei dieser Abstimmung im Gegensatz zu den bisherigen Masern das Magnetfeld konstant gehalten wird.

Wenn sich in einem diamagnetischen Wirtskristall das paramagnetische Zentrum in einer Lage ohne Inversionssymmetrie befindet, so verursacht ein an den Kristall gelegtes elektrostatisches Feld eine im lokalen elektrischen Feld lineare Verschiebung der Energieniveaux und Uebergangsfrequenzen des paramagnetischen Ions. Dieser lineare Feldeffekt ist grösser als der quadratische, der in allen Kristallen vorkommt.

Beim Abkühlen macht der Alaun  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$  bei der Temperatur  $T_U = 177^\circ\text{K}$  einen Phasenübergang von der kubischen Punktgruppe  $m\bar{3}$  nach einer solchen von kleinerer Symmetrie. Da der Kristall für  $T < T_U$  eine spontane Polarisation hat und er sich ferroelektrisch dreiaxig verhält, ist die Inversion kein Symmetrieelement der Tieftemperaturphase und die Punktgruppe wird orthorhombisch  $mm2$ . Somit ist in der ferroelektrischen Phase ein linearer elektrischer Feldeffekt zu erwarten. Der Alaun macht einen Phasenübergang 1. Ordnung, so dass die orthorhombische Struktur auch noch in einem gewissen Bereich oberhalb der Temperatur  $T_U$  durch ein extern angelegtes elektrisches Feld induziert werden kann, wodurch die Polarisation, das lokale elektrische Feld und der lineare Feldeffekt besonders stark vom äusseren Feld abhängen.

Für eine allgemeine Richtung des statischen Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen sind in diesem Alaun vier magnetisch nicht äquivalente Komplexe pro Einheitszelle vorhanden. Um für Maserwirkung alle Chromionen im Kristall auszunützen, muss das Magnetfeld längs bestimmten Richtungen gelegt werden, was zum Gegentakt-Pumpschema führt, welches ausserdem bei gegebener Pumpleistung, gegebenen Signal- und Pumpfrequenzen sowie Relaxationszeiten zum grössten Inversionsverhältnis für den Signalübergang und zur kleinsten äquivalenten Rauschtemperatur des Verstärkers führt.

In der Umgebung des Phasenumwandlungspunktes sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei obigem und anderen ferroelektrischen Alaunen besonders kurz und die Linien der paramagnetischen Resonanz verbreitern sich, so dass die zur Inversion des Signalüberganges erforderlichen Pumpleistungen unzulässig hoch werden, da sie den Kristall viel zu stark erwärmen.

Die besonders kurze Spin-Gitterrelaxationszeit beruht wahrscheinlich auf der in der Nähe der Temperatur  $T_U$  bei einem Phasenübergang 1. Ordnung fluktuierenden Polarisation und auf Wechselwirkungen des Spin-Systems mit dem niederfrequenten ferroelektrischen Mode.

Da die dielektrische Relaxation des Alauns  $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$  in der Nähe der Temperatur  $T_U$  unterhalb des Mikrowellengebietes stattfindet, sind die Dielektrizitätskonstanten und die dielektrischen Verluste im X- und K-Band relativ klein und eine Variation des von aussen angelegten elektrischen Feldes oder der Temperatur beeinflusst die Resonanzfrequenz und die Güte des Hohlraumes wenig, besonders, wenn ein zylindrischer Resonator im  $TE_{0np}$ -Modus verwendet wird und der Alaun den Topfkreis nicht vollständig ausfüllt.

Durch das externe elektrische Feld wird die Polarisation ausgerichtet und der Kristall enthält nur eine einzige Domäne, sodass die zusätzlichen dielektrischen Verluste durch die Oszillationen in den Domänenwänden klein werden.

Wegen des linearen elektrischen Feldeffektes sind die vier magnetischen Komplexe in der Einheitszelle nicht mehr ganz äquivalent, die Signal- und Pumpübergänge verbreitern sich oder spalten auf und man braucht noch mehr Energie zur Populationsinversion des Signalüberganges. Wie erwähnt muss man wegen der vier nicht äquivalenten magnetischen Komplexe in Gegenakt pumpen.

Die Störungsrechnung zur Berechnung der Energieeigenwerte und Uebergangsfrequenzen des Spin-Hamilton-Operators mit dem Zusatzterm für die Wechselwirkung mit dem lokalen elektrischen Feld ergibt daher, dass der beim Gegentaktpumpschema verwendete Signalübergang nur schwach von diesem Feld abhängt.

Bis jetzt wurde der lineare elektrische Feldeffekt in den Alaunen nicht experimentell bestimmt. Abschätzungen mit andern Verbindungen mit dreiwertigem Chrom lassen eine Verschiebung der Linien von einigen 100 MHz erwarten, wenn die Betriebstemperatur etwas über  $T_U$  liegt, so dass, wie früher erwähnt, die Tieftemperaturphase durch das elektrische Feld

induziert wird. Dann geht aber das Innere des Kristalles wahrscheinlich im Lauf der Zeit wegen der Alterungseffekte in die paraelektrische Phase über .

Wenn sich wegen des linearen elektrischen Feldeffektes die Signal- und die Pumpfrequenzen verschieben, muss der Resonator auf diese neuen Frequenzen nachgestimmt werden. Dazu werden mindestens zwei Dimensionen des Hohlraumes verändert, so dass sich ähnliche Konstruktionsprobleme für den Schwingkreis stellen wie bei den Masern, bei denen das statische Magnetfeld variiert wird.

Die Abstimmung des Resonators könnte auch durch ein weiteres ferroelektrisches Dielektrikum vorgenommen werden, das sich im Resonator befindet und an das ein weiteres elektrostatisches Feld gelegt wird, so dass sich seine Dielektrizitätskonstante und damit die Resonanzfrequenzen des Hohlraumes ändern. Es ist aber schwierig, ein Ferroelektrikum zu finden, das genügend verlustlos ist und dessen Dielektrizitätskonstante durch das zweite elektrische Feld sich so steuern lässt, dass ein Gleichlauf zwischen den Resonanzfrequenzen und den Pump- und Signalfrequenzen zu stande kommt, welche vom externen Feld, das den linearen elektrischen Feldeffekt erzeugt, eine verschiedene Abhängigkeit zeigen.

### Summary

The alum  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  is ferroelectric below  $177^\circ\text{K}$  and can be doped easily with the paramagnetic ion  $\text{Cr}^{3+}$ . In this work the possibility and the difficulties are discussed to design a cavity maser whose signal frequency can be tuned by an external electric field applied to this crystal. At the conventional masers the signal frequency is shifted by sweeping the static magnetic field which in our case remains constant, whereas the additional field is altered.

If a paramagnetic ion in a crystal occupies a site which is no centre of inversion, then a linear electric field effect is possible, so that the energy levels and the transition frequencies are linearly depending on the local electric field at this site. In general this effect is bigger than the quadratic one, occurring in all crystals.

When cooled down this alum makes a transition at a temperature  $T_U = 177^\circ\text{K}$  from the high symmetric, paraelectric phase belonging to the point group  $m\bar{3}$  to a structure of lower symmetry and becoming ferroelectric. As the crystal has a spontaneous polarization for  $T < T_U$  the inversion cannot be a symmetry element of the low-temperature-phase and because the polarization lies along one of the three cubic axes the point group of this phase is  $mm2$ , i.e. orthorhombic. This crystal lacking a centre of inversion for  $T < T_U$  one expects a linear electric field effect to occur. As the phase-transition is of first order, the orthorhombic phase can be induced by the external electric field in a certain range above the temperature  $T_U$  leading to a polarization, a local electric field and thus to a linear electric field effect strongly dependent on this field.

For an arbitrary direction of the static magnetic field the four magnetic complexes in the unit cell are inequivalent. But there are three possible directions of the magnetic field, implicating push-pull-pumping, for which the four different spectra of these complexes coalesce and all paramagnetic ions contribute to maser action. Push-pull-pumping gives the best inversion ratio of the signal transition and minimalizes the equivalent noise temperature at given pumping power, signal and pump frequencies and relaxation times in comparison to all other possible pumping schemes.

Near the phase transition the spin-lattice-relaxation-times are very short and a broadening

of the lines of the paramagnetic resonance occurs, so that the necessary pump power for an inversion of the signal transition becomes very high, thus heating up the crystal to an unduly high temperature. At a phase transition of first order the polarization in the crystal is fluctuating near the temperature  $T_U$  and the frequency of the ferroelectric mode is lowered, so that it could be an interaction between these two effects and the spin-system, enhancing the spin-lattice-transition-rate.

Near the phase transition temperature  $T_U$  the dielectric relaxation in the alum  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  occurs at some 100 MHz, thus the dielectric constant and the losses in the X- and K-Band are relatively small. Varying the applied electric field or the temperature does not change much the resonance frequencies or the quality factor of the cavity, especially if one chooses a cylindrical cavity oscillation in two  $TE_{0np}$  modes at the signal- and pump-frequencies and not being filled completely with the crystal. The polarization is aligned parallel to the external electric field, thus the crystal contains one single ferroelectric domain and additional dielectric losses by domain wall oscillations are suppressed.

The four magnetic complexes in the unit cell are no longer equivalent under the action of the linear electric field effect though one is using the push-pull-pumping-scheme as mentioned above. There results a broadening or even a splitting of the signal and pump-transitions and thus a reduced amplification of the maser. A perturbation calculation for the eigenvalues of the Spin-Hamiltonian including the additional term of the linear electric field effect shows the frequency of the signal transition to be only weakly dependent on the local electric field. However the variation of the pump frequencies is much larger. For another pumping-scheme the variation of the signal frequency would be enhanced but the four magnetic complexes are completely inequivalent and therefore the inversion ratio is reduced.

Working slightly above the phase-transition-temperature, the linear electric field effect is especially large but charge migration to the electrode-faces, i.e. aging effects, are reducing the applied electric field and the interior of the crystal becomes paraelectric.

If the signal and pump frequencies are shifted by the linear electric field effect, the cavity has to be returned to these new resonance frequencies by varying at least the dimensions.

The electrically tuned maser imposes thus the same problems as the cavity maser with a variable magnetic field, namely to design a suitable tuning mechanism.

The possibility is discussed to introduce a second ferroelectric material in the cavity whose dielectric constant is changed by an additional electric field, so that the resonance frequencies of the cavity are shifted in accordance with the variations of the signal- and pump-frequencies. But it seems difficult to find a ferroelectric material with low losses and a dielectric constant changing under the action of the second applied electric field in such a way that both frequencies of the cavity are varying synchronously with the corresponding signal- and pumping-frequencies. The fact must be recalled that the functional dependence of the latter two frequencies from the electric field, causing the field effect, is not the same.

The alum  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  is not suitable for a maser being tuned by an external electric field and working near the temperature of the phase transition. Using other ferroelectrics probably imposes similar problems.