

Versuch Nr.V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Niklas Düser

niklas.dueser@tu-dortmund.de

Benedikt Sander

benedikt.sander@tu-dortmund.de

Durchführung: 16.05.2022

Abgabe: .05.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Zielsetzung | 3 |
| 2 | Theorie | 3 |
| 2.1 | Dipole in dotierten Ionenkristallen | 3 |
| 2.2 | Depolarisationseffekte | 4 |
| 2.3 | Polarisationsansatz | 4 |
| 2.4 | Stromdichtenansatz | 5 |
| 2.5 | Berechnung der Aktivierungsenergie W | 5 |
| 2.5.1 | Bestimmung mithilfe des Maximums | 5 |
| 2.5.2 | Verwendung des gesamten Kurvenverlaufs | 6 |
| 2.6 | Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit | 7 |
| 3 | Aufbau | 8 |
| 4 | Durchführung | 8 |
| 5 | Auswertung | 10 |
| 5.1 | Fehlerrechnung | 10 |
| 6 | Diskussion | 11 |

1 Zielsetzung

In einem Ionenkristall können durch Dotierung mit stärker geladenen Ionen, Dipole erzeugt werden. In diesem Versuch wird die Anregungsenergie und die charakteristische Relaxationszeit, der Diffusion dieser Durch Dotierung eines Ionenkristalls mit geladenen Ionen, entstehen Dipole in

2 Theorie

2.1 Dipole in dotierten Ionenkristallen

Der in diesem Versuch verwendete Ionenkristall ist eine Kaliumbromid Probe mit einem Gitter aus Kalium-Kationen und Brom-Anionen. In Abbildung ?? ist eine Darstellung eines solchen Kristalles. Dieser Kristall wird nun mit Strontium Sr^{2+} dotiert, indem

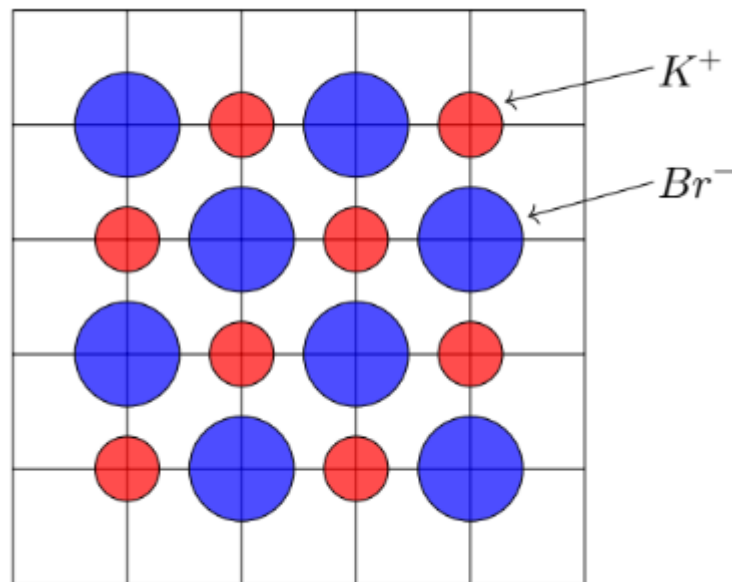


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des KBr Ionenkristalls.

einer der Kalium-Kationen ausgetauscht wird. Dies führt aber auch dazu, dass einer der aliegenden Kalium-Kationen so verschoben wird, dass an dessen Stelle eine Leerstelle entsteht. Die Leerstelle muss entstehen, damit der Kristall in Summe immernoch Ladungsneutral ist. Jedoch sind jetzt die vier nächsten Nachbarn negative Ladungen und die Leerstelle kann repräsentativ auch als negative Ladung betrachtet werden. Somit bildet jetzt die zweifach positive Dotierung mit der negativen Ladung der Leerstelle, einen Dipol. Ohne vorherige Anreue und bei Raumtemperatur sind diese Dipole jedoch statistisch im Raum verteilt und haben somit in Summe kein Gesamtdipolmoment.

2.2 Depolarisationseffekte

Ohne der Durchführung zu weit vorzugreifen, gehen wir davon aus, dass alle Dipole innerhalb des Kristalles durch eine äußere Kraft in die selbe Richtung ausgerichtet wurden und der Kristall stark abgekühlt wurde. Die Dipole stoßen sich aufgrund ihrer Ausrichtung gegenseitig ab, in dem Kristall ist jedoch nicht genug Energie um die Struktur des Gitters zu ändern. Durch aufwärmen des Kristalles können die Leerstellen genug Energie bekommen um ihre Position innerhalb des Kristall zu ändern und somit auch den Dipol zu reorientieren. Diese Strukturänderung innerhalb des Kristalles wird Leerstellendiffusion genannt und benötigt eine gewisse materialspezifische Aktivierungsenergie W . Da die Energieverteilung im Kristall durch die Boltzmann-Statistik $\approx \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$ beschrieben wird, folgt für die Relaxationszeit:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (1)$$

mit der charakteristischen Relaxationszeit $\tau_0 = \tau(\infty)$.

2.3 Polarisationsansatz

Die Dipole sind in ihrem angeregtem Zustand alle in die selbe Richtung ausgerichtet. Dies bedeutet auch, dass durch die Relaxation im Mittel alle positiven Ladungen in die gleiche Richtung verschoben werden und somit einen Strom erzeugen. Der Strom wird Depolarisationsstrom genannt und ist somit gleich der Änderungsrate der gesamten Polarisation $P(t)$:

$$I(T) = -\frac{dP(t)}{dt}. \quad (2)$$

Die Änderungsrate lässt sich auch mittels der Relaxationszeit darstellen und ergibt somit folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T)}. \quad (3)$$

Das Lösen der Differentialgleichung mittels Separation der Variablen ergibt dann:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right). \quad (4)$$

Ableiten dieser Lösung ergibt wieder die Änderung der Polarisation und somit den Depolarisationsstrom.

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (5)$$

Hier gibt t die Zeit an, die benötigt wurde um T zu erreichen, sie lässt sich auch als Integral schreiben:

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau(T)}\right) \quad (6)$$

mittels einer konstanten Heizrate

$$b := \frac{dT}{dt} = \text{const} \quad (7)$$

lässt sich der Depolarisationsstrom nun als

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp \left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \quad (8)$$

ausdrücken.

2.4 Stromdichtenansatz

Ein weiterer Ansatz für den Depolarisationsstrom ergibt, sich mittels der Debeye-Polarisation

$$\bar{P}(T) = \frac{N}{N_V} \frac{p^2 E}{3k_B T}, \quad (9)$$

mit dem Dipolmoment p , der elektrischen Feldstärke E , der Temperatur T und der Dipoldichte N_V . Die Änderung der Anzahl der Dipole lässt sich auch hier wieder über die Relaxationszeit ausdrücken:

$$\frac{dN(T)}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)}. \quad (10)$$

Und analog zum vorherigen Kapitel ergibt sich die Lösung der Differentialgleichung zu:

$$N = N_P \exp \left(\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \quad (11)$$

Weiterhin gilt

$$I(T) = \bar{P}(T) \frac{dN}{dt} \quad \text{und} \quad I(T) = -\bar{P}(T) \frac{N}{\tau(T)} \quad (12)$$

Zusammensetzen aller dieser Terme ergibt dann einen Ausdruck für den Depolarisationsstrom

$$I(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T} \frac{N_P}{\tau_0} \exp \left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right). \quad (13)$$

2.5 Berechnung der Aktivierungsenergie W

2.5.1 Bestimmung mithilfe des Maximums

Aufgrund der endlichen Anzahl an Dipolen entsteht trotz konstanter Heizrate, in der Theorie und im Experiment bei einer gewissen Temperatur T_{\max} ein Maximum des Depolarisationsstroms. Dies kann dazu genutzt werden um charakteristische Eigenschaften des Kristalles zu Bestimmen. Wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie W groß

gegenüber der Energie $k_B T$ und der Temperaturdifferenz $T - T_0$, so wird das Integral in Gleichung 13

$$\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \approx 0. \quad (14)$$

Somit ergibt sich der Strom dann zu

$$I(T) = \frac{P^2 E}{3k_B T} \frac{N_P}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (15)$$

Mittes des Logarithmus entsteht hieraus eine Geradengleichung

$$\ln(I(T)) = \left(\frac{P^2 E N_P}{3k_B T \tau_0}\right) - \frac{W}{k_B} \frac{1}{T}. \quad (16)$$

Die Steigung m dieser Geraden ist also $\frac{W}{k_B}$ oder

$$W = m \cdot k_B. \quad (17)$$

2.5.2 Verwendung des gesamten Kurvenverlaufs

Ein weiterer Ausdruck entsteht wenn der Verlauf der Gesamtpolarisation $P(T)$ betrachtet wird:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T(t))}. \quad (18)$$

Umstellen und mit $\frac{dT}{dT}$ erweitern liefert:

$$\tau(T) = P(T) \cdot \frac{dT}{\frac{dP}{dt} dT} \quad (19)$$

Auch hier ist die Änderung der Temperatur gleich der Heizrate b :

$$\tau(T) = \frac{P(t)}{b} \frac{dT}{dP}. \quad (20)$$

Durch Erweitern mit $\frac{dt}{dt}$ ergibt sich

$$\frac{P(t)}{b} \frac{\frac{dT}{dt}}{\frac{dP}{dt}} \quad (21)$$

Die Änderung Polarisation entspricht dem Strom und mit $P = \int dP$ ist dann

$$\tau(T) = \frac{\int \frac{dP}{dt} dT}{I(T)b} \quad (22)$$

Hier kann nun erneut der Depolarisationsstrom identifiziert und eingesetzt werden:

$$\tau(T) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(T') dT'}{I(T)b} \quad (23)$$

und somit ergibt sich für die Aktivierungsenergie W :

$$W = k_B T B \left(\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{I(T) b \tau_0} \right) \quad (24)$$

Die obere Grenze ist in der Praxis verschwindend da bei hohen Temperaturen keine Dipole mehr vorhanden sind, die noch relaxieren können.

2.6 Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit

An dem Maximum der Stromstärke bei der Temperatur T_{\max} , ist dessen Ableitung verschwindend, dies lässt sich nutzen um die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen. Dazu wird Gleichung 13 nach der Temperatur abgeleitet:

$$\frac{dI(T)}{dT} \approx \frac{1}{\tau_0} \left(-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) dT' - \frac{W}{k_B T^2} \right) \cdot \left(\frac{W}{k_B T^2} - \frac{1}{b\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \right). \quad (25)$$

Dies lässt sich nun am Maximum nach der charakteristischen Relaxationszeit umstellen:

$$\tau_0 = \tau(T_{\max}) \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) = \frac{k_B T_{\max}^2}{W b} \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) \quad (26)$$

3 Aufbau

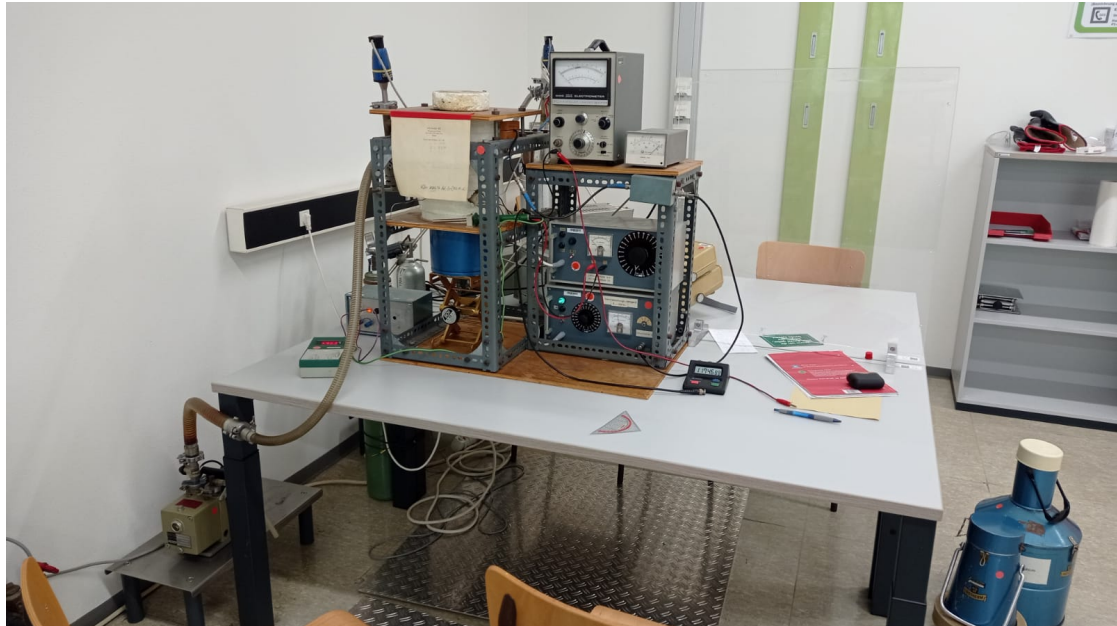


Abbildung 2: Ein Bild des verwendeten Versuchsaufbau.

In Abbildung 2 ist eine Aufnahme des verwendeten Aufbaus. In dem Aufbau auf dem Tisch ist unten rechts ein Spannungsgenerator der bei Bedarf an den Kondensator angeschlossen wird. Auf diesem Spannungsgenerator steht ein Heizgerät welches permanent an der Probe angeschlossen ist. Auf den beiden Generatoren steht rechts eine Anzeige zum Ablesen des Druckes im Rezipienten und links ein Amperemeter. In der Mitte des Aufbaus steht der Rezipient, dieser kann durch einen Kühlfinger auf der Unterseite mit dem darunter Dewargefäß verbunden werden. Oberhalb des Rezipienten ist ebenfalls das Pirani Vakuummeter zu sehen. Auf der linken Seite des Rezipienten steht auf dem Tisch noch ein Gerät zum Ablesen der Temperatur. Auf dem Boden links neben dem Tisch steht eine Drehschieber Vakuumpumpe welche den Druck innerhalb des Rezipienten erzeugt. Rechts neben dem Tisch stehen zwei Gefäße mit flüssigem Stickstoff, welche zum Befüllen des Dewargefäßes genutzt werden.

4 Durchführung

Um die charakteristischen Größen der Dipolrelaxation zu bestimmen, werden zunächst die Dipole Ausgerichtet indem die Probe auf 50°C aufgewärmt und dabei ein E-Feld mit einer Spannung 900 V angelegt wird. Sobald 50°C in der Probe erreicht wurden, kann die Probe nun bei weiterhin angeschaltetem E-Feld abgekühlt werden. Dazu wird das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gefüllt, auf den Ständer gestellt und bis knapp unter der Probe hoch gedreht. Sobald die Probe auf -50°C abgekühlt wurde, kann nun

das E-Feld abgeschaltet werden, indem der Spannungsgenerator runter gedreht und abgeschaltet wird. Nachdem die Spannung komplett abgefallen ist, wird der Kondensator noch einmal für 10 Minuten an die Erdung des Ampermeters angeschlossen, damit auch wirklich alle Ladungen abgeflossen sind. Nun wird der Kondensator am Ampermeter angeschlossen um den Depolarisationsstrom zu messen, und das Heizgerät eingeschaltet. Für die erste Messreihe wird die Heizrate so eingestellt, dass sich die Temperatur der Probe um $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ alle 30 s erhöht. Es wird im 30 s Takt die Temperatur und der Strom dokumentiert bis die Temperatur der Probe wieder $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht. Die zweite Messreihe wird nun vorbereitet in dem bei einer Probertemperatur von mindestens $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, das E-Feld bei einer Spannung von 900 V für mindestens 15 Minuten eingeschalten bleibt. Die restliche Versuchsdurchführung ist nun exakt wie bei der ersten Messreihe, nur die Heizrate ist jetzt $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute.

5 Auswertung

5.1 Fehlerrechnung

Die Fortpflanzung von Messungenauigkeiten für mehrere unabhängige Fehler wird durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}$$

beschrieben. Dabei gibt Δx die Unsicherheit des arithmetischen Mittelwerts \bar{x} einer Observablen x an:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}.$$

Die Zahl n gibt die Anzahl der unabhängigen Messungen an.

Die Messwerte, die bei Messungen mit der Turbopumpe aufgenommen wurden, besitzen im Bereich $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bis 100 mbar eine Ungenauigkeit von 30%. Im Bereich von 100 mbar bis 1000 mbar sind es sogar 50 %.

Für die Messungen mit der Drehschieberpumpe sind es für Werte kleiner als $2 \cdot 10^{-3}$ mbar ein Faktor 2 vom Messwert. Zusätzlich sind es von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar bis 10 mbar ± 120 mbar und von 10 mbar bis 1200 mbar $\pm 3,6$ mbar.

genutzt. Des Weiteren wird für die relative Abweichung berechneter Werte vom Theoriewert die Formel

$$\Delta x = \frac{x - x_{theo}}{x_{theo}}$$

genutzt.

6 Diskussion