

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	9
5.1	Fehlerrechnung	9
6	Diskussion	10

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

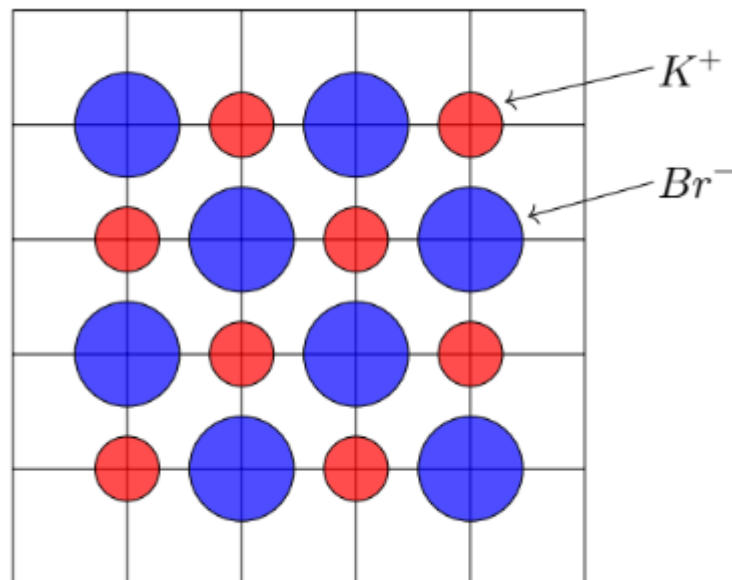


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des KBr Ionenkristalls.

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

4 Durchführung

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