

Nr. 48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Sara Krieg
sara.krieg@udo.edu

Marek Karzel
marek.karzel@udo.edu

Durchführung: 22.06.2020

Abgabe: ??

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Kristallstruktur und Dipole	3
2.2 Messmethodik	3
2.3 Berechnung der Aktivierungsenergie W	5
3 Aufbau und Durchführung	6
4 Auswertung	7
5 Diskussion	7
Literatur	7

1 Zielsetzung

Ziel des Versuches ist es, die Dipolrelaxation bei Ionenkristallen zu untersuchen. Explizit sind die Aktivierungsenergie W und die charakteristische Relaxationszeit τ_0 zu bestimmen.

2 Theorie

Zunächst werden die Kaliumbromid K^+Br^- sowie Cäsiumiodid Cs^+I^- Proben betrachtet, welche jeweils mit Strontium dotiert werden.

2.1 Kristallstruktur und Dipole

Beide Proben kristallisieren in einem kubischen Gitter. Dabei nimmt das Kaliumbromid eine NaCl-Struktur an. Diese ist oktaedrisch und es sind je 6 Nachbarionen um jedes negativ geladene Brom angeordnet. Die Gitterkonstante beträgt $a = 6,598 \text{ \AA}$. Das Cäsiumiodid hingegen kristallisiert in einer CsCl-Struktur, bei der ein negatives Jodion von jeweils 8 Cäsiumionen umgeben ist. Die Gitterkonstante von Cäsiumiodid beträgt $a = 4,566 \text{ \AA}$.

Ein Ionenkristall ist aus abwechselnd positiv und negativen Ionen aufgebaut und somit von außen betrachtet neutral. Die Dotierung fügt doppelt positiv geladene Strontiumionen hinzu, sodass Kationen-Leerstellen entstehen, um die lokale Ladungsneutralität zu erhalten.

Die Richtung des Dipols wird durch den Vektor zwischen Strontium und Leerstelle bestimmt. Da die Gitterplätze diskret sind, sind auch die Ausrichtungsachsen diskret. Unter einer Temperatur T von ungefähr 500° ist eine Richtungsänderung durch Leerstellendiffusion möglich, welche bei der Aktivierungsenergie W auftritt. Diese Energie ist eine materialspezifische Größe. Die temperaturabhängige Energieverteilung, die diese Arbeit leisten kann, ist durch die Stefan-Boltzmann-Verteilung gegeben, welche die Form

$$E \approx \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right)$$

hat. Die Relaxationszeit ist dann dementsprechend mit

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

gegeben. Dabei entspricht die charakteristische Relaxationszeit τ_0 der Relaxationszeit für unendlich große Temperaturen.

2.2 Messmethodik

Die Probe befindet sich innerhalb eines Plattenkondensators. Durch das Anlegen eines starken äußeren Feldes wird die Probe zunächst polarisiert. Der Anteil

$$x'(T) = \frac{pE}{3k_B T} \quad (1)$$

der Dipole ist nun ausgerichtet. Dabei ist p das Dipolmoment. Als nächster Schritt wird die Temperatur auf T_0 abgesenkt, sodass die Polarisation der Probe bestehen bleibt. Das äußere Feld wird abgestellt und die übrige Ladung durch Kurzschließen entfernt. Der folgende Effekt der Dipolrelaxation hat nun einen induzierten Depolarisationsstrom $I_{\text{relax}}(t)$ zur Folge, der eintritt, sobald das Material wieder geheizt wird. Die Heizrate ist linear mit

$$b = 2 \frac{\text{K}}{\text{min}},$$

sodass sich eine Temperaturentwicklung von

$$T(t) = T_0 + b \cdot t(\text{min})$$

ergibt. $I(t)$ kann beschrieben werden durch

$$I(t) = x'(T_p) p \frac{dN}{dt},$$

wobei $x'(T_p)$ den Anteil x' der polarisierten Elemente bei der Polarisationstemperatur T_p und $\frac{dN}{dt}$ die pro Zeit und Volumeneinheit relaxierenden Dipole darstellt. Unter Verwendung der Gleichung (1) ergibt sich

$$x'(T_p) p = \frac{p^2 E}{3k_B T_p}.$$

Da die Dipolrelaxation ein thermisch aktiver Prozess ist, stellt sich für $\frac{dN}{dt}$ eine Proportionalität zu N mit der Relaxationsfrequenz $\frac{1}{\tau}$ als Proportionalitätsfaktor gemäß

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

ein. Eine Integration dieses Terms führt zu

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

mit N_p als Zahl der zu Beginn des Ausheizens vorhandenen orientierten Dipole pro Volumeneinheit. Für den Depolarisationsstrom $I(T)$ ergibt sich

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

Es wird angenommen, dass das Maximum dieses Stroms bei T_{max} liegt. Diese ist unabhängig von der Starttemperatur.

$$T_m^2 = \frac{bW(T_{\text{max}})}{k}$$

Für den Grenzwert kleiner Temperaturen gilt damit

$$\ln(I(T)) = \text{const.} - \frac{W}{k_B T}.$$

Das Integral über den Strom ist proportional zu der Zahl der Dipole pro Volumen. Es gilt somit

$$\int_{T_0}^{T_1} I(T) dT = P_0 A = \frac{N p^2 E}{3 k_B T}$$

mit Querschnittsfläche A der Probe, und P_0 als Polarisation bei der Temperatur T_0 . Aus der Integration über die im Material verbliebenen, noch nicht ausgerichteten Dipole und die Multiplikation mit der Ausrichtungsrate ergibt sich

$$\tau T = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) = \int_{I(T)}^{\infty} \frac{I(t') dt'}{I(T)},$$

und

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_0) + \frac{W}{k_B T} = \left(\ln \int_{I(T)}^{\infty} I(T') dT' \right) - \ln(I(T)).$$

Dieses Integral ist im Versuch graphisch zu bestimmen. Diese Gleichung ist unabhängig von der Heizrate.

2.3 Berechnung der Aktivierungsenergie W

Es werden zwei verschiedenen Ansätze zur Berechnung der Aktivierungsenergie W betrachtet. Das erste Verfahren nimmt für das Integral

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \approx 0$$

an. Diese Näherung folgt aus der Näherung für Temperaturen unterhalb der Aktivierungsenergie W . Für den Strom ergibt sich somit:

$$I(T) \approx \frac{p^2 E}{3 k_B T_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right).$$

Wird nun eine logarithmische Darstellung gewählt, kann somit W berechnet werden. Das zweite Verfahren bestimmt W über den gesamten Kurvenverlauf. Für die zeitliche Änderung der Polarisation gilt

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

Diese erzeugt einen äußeren Strom pro Probenquerschnitt F

$$\frac{dP}{dt} = \frac{I(t)}{F}.$$

Da T eine lineare Funktion von t sein soll, ergibt sich aus den vorangegangenen Gleichungen

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty j(T') dT'}{bI(T)}$$

und mit Ersetzen von $\tau(T)$

$$\frac{W}{k_B T} = \ln \left(\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{bI(T) \tau_0} \right).$$

Mit dieser Gleichung lässt sich nun W berechnen. In der Praxis wird die obere Integrationsgrenze von ∞ in T^* geändert, wobei $j(T^*) \approx 0$ gilt. T^* soll demnach groß genug sein, um eine Gleichverteilung der Dipole herbeizuführen.

3 Aufbau und Durchführung

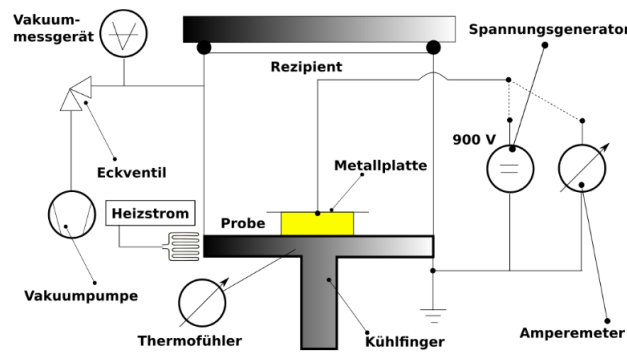


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Messvorrichtung zur Dipolrelaxation [1].

Im Folgenden wird die Kaliumbromidprobe betrachtet. Die Probe ist auf den Boden des Rezipienten aufgekittet. Der Rezipient ist vakuumiert, um Kondensation von Wasser und eine daraus resultierende Verfälschung zu verhindern. Zusammen mit einer Metallplatte, die sich auf der Probe befindet, bildet der Rezipient ein Plattenkondensator. Dieser ist zunächst mit einer Gleichspannungsquelle und später mit einem Pikoamperemeter verschaltet. Die Temperatur der Probe lässt sich mit Hilfe einer Heizspule über ein Netzgerät erhöhen. Das Abkühlen der Probe erfolgt über einen Kühlfinger aus Kupfer, welcher auf der einen Seite in Stickstoff gebadet werden kann.

Zunächst wird die Probe auf 320 K erhitzt, während ein E-Feld mit einer Spannung von 950 V anliegt. So sollen möglichst viele Dipole ausgerichtet werden. Während die Probe auf 230 K abgekühlt wird, bleibt die Dipolausrichtung unverändert. Im nächsten Schritt wird das E-Feld abgestellt und der Kondensator für 5 Minuten kurz geschlossen. Dies wird durchgeführt, weil es sich um sehr kleine Ströme handelt, die von den Anschlüssen fern gehalten sollen. Danach wird die Probe möglichst gleichmäßig auf 330 K erwärmt.

Dabei wird jede Minute die Proben­temperatur mit einem Thermofühler, sowie der Depolarisationsstrom mithilfe eines Picoamperemeters gemessen. Die Heizrate sollte dabei nicht 2 K/min überschreiten.

4 Auswertung

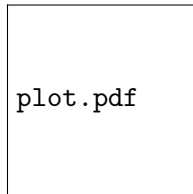


Abbildung 2: Plot.

5 Diskussion

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung V48-Dipolrelaxation in Ionenkristallen*. URL: https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1136044/mod_resource/content/1/V48.pdf.