

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Stefanie Hilgers
Stefanie.Hilgers@tu-dortmund.de

Lara Nollen
Lara.Nollen@tu-dortmund.de

Durchführung: 16.12.2019

Abgabe: ?????

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
3 Durchführung	5
4 Auswertung	6
4.1 Heizrate 1	6
4.2 Heizrate 2	10
4.3 Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit	13
5 Diskussion	14
Literatur	14

1 Zielsetzung

In diesem Versuch wird die Dipolrelaxation eines Ionenkristalls untersucht, wobei sowohl die charakteristische Relaxationszeit der Dipole als auch die Aktivierungsenergie des Materials experimentell bestimmt werden.

2 Theorie

Ein Ionenkristall ist im Allgemeinen eine periodische Anordnung aus positiv geladenen Kationen und negativ geladenen Anionen, die aufgrund der elektrostatischen Anziehung eine Ionenbindung eingehen und somit einen Kristall bilden. Bringt man anstelle der einfach geladenen Kationen auch doppelt geladene Kationen, wie beispielsweise Sr^{++} ein, so kommt es aufgrund der notwendigen Ladungsneutralität des Kristalls zu Leerstellen an den Stellen wo üblicherweise ein einfach positiv geladenes Kation sitzt. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Leerstellen bilden dabei mit den zweifach geladenen

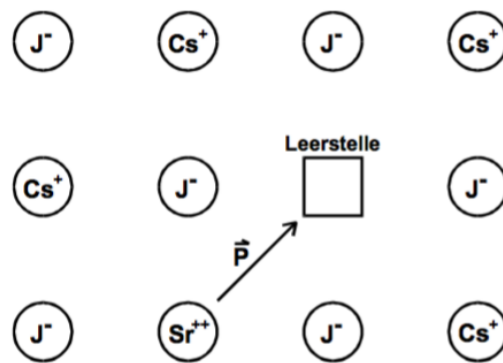


Abbildung 1: Aufbau eines CsI-Kristalls mit permanenten Dipolen durch Dotierung mit Strontium [1].

Kationen permanente Dipole im Kristall aus, welche an die Symmetrie des Gitters gebunden sind und somit nur diskrete Werte und Richtungen erlauben. Diese sind jedoch statistisch verteilt, sodass es keine Vorzugsrichtung und somit auch kein makroskopisches Dipolmoment gibt.

Durch die thermische Bewegung ist es den Leerstellen, welche die Aktivierungsenergie W besitzen um das Gitterpotential zu überwinden, möglich sich im Kristall zu bewegen, was eine Richtungsänderung des Dipols ermöglicht. Da diese Aktivierungsenergie durch die thermische Energie der Dipole aufgebracht wird, ist der Anteil dieser beweglichen Leerstellen gemäß der Boltzmann Statistik gegeben. Daraus lässt sich die Relaxationszeit, welche die mittlere Zeit zwischen zwei Umorientierungen eines Dipols bezeichnet, über

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

berechnen. Dabei bezeichnet τ_0 die charakteristische Relaxationszeit, welche den Grenzwert der Relaxationszeit bei hohen Temperaturen angibt $\tau_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \tau(T)$.

Wird ein solcher Dipol einem externen elektrischen Feld ausgesetzt, so richtet sich ein Teil $y(T)$ der Dipole, welcher durch die Langevin-Funktion gegeben ist in Richtung des Feldes aus. Dafür muss die Zeit, in der das Feld angelegt ist, groß sein gegenüber der Relaxationszeit. Unter der Annahme $pE \ll k_B T$, wobei p das Dipolmoment bezeichnet und E die Stärke des Feldes, lässt sich diese Funktion zu

$$y(T) = \frac{pE}{3k_B T} \quad (2)$$

nähern. Kühlt man den Kristall anschließend bei eingeschaltetem Feld zügig ab, so lässt sich die Anzahl der Dipole "einfrieren". Wird nun eine konstante Heizrate

$$b := \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

angelegt, so beginnen die Dipole zu relaxieren und es fließt ein Relaxationsstrom mit der Stromdichte

$$j(T) = y(T_p) \cdot p \cdot \frac{dN}{dt}, \quad (4)$$

wobei $y(T_p)$ den Anteil der Dipole bezeichnet, welche vor der Abkühlung ausgerichtet waren, p das Dipolmoment und $\frac{dN}{dt}$ die Rate, mit der die Dipole relaxieren. Diese Relaxationsrate lässt sich analog zum Radioaktiven Zerfall berechnen, mit der temperaturabhängigen Relaxationszeit $\tau(T)$ und der Annahme, dass die Rate proportional zu der Anzahl N der noch nicht relaxierten Dipole ist. Hieraus lässt sich die Differentialgleichung

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)} \quad (5)$$

herleiten, aus welcher durch Integration die Formel

$$N(T) = N_p \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{dt}\right) \quad (6)$$

folgt, mit der Anzahl N_p der vor der Abkühlung ausgerichteten Dipole und der entsprechenden Temperatur T_0 vor dem Abkühlen. Unter Verwendung der Gleichungen (1) und (2) folgt damit insgesamt für die Relaxationsstromdichte $j(T)$ die Formel

$$j(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T dT' \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) dt\right) \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (7)$$

Da sich im Anfangsbereich der Stromkurve für das Integral $\int_{T_0}^T dT' \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) \approx 0$ ergibt, lässt sich dort die Gleichung über

$$j(T) \approx \frac{p^2 E}{3k_B T_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (8)$$

nähern.

Alternativ lässt sich die Aktivierungsenergie W auch aus dem gesamten Stromverlauf

bestimmen, indem die Polarisierung P , also das Gesamtdipolmoment pro Volumeneinheit betrachtet wird, welche proportional zur Anzahl der ausgerichteten Dipole ist. Diese erfüllt dabei die Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T(t))}, \quad (9)$$

wobei durch die zeitliche Änderung der Polarisation ein Strom der Form

$$I(t) = F \frac{dP}{dt} \quad (10)$$

resultiert mit dem Probenquerschnitt F . Durch Integration ergibt sich hieraus die Formel

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{b I(T')}. \quad (11)$$

Mit der Formel (1) ergibt sich somit

$$\frac{W}{k_B T} = \ln \frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{\tau_0 b I(T')}, \quad (12)$$

sodass sich aus der Proportionalitätskonstante zwischen $\ln \frac{\int_T^{T^*} I(T') dT'}{\tau_0 b I(T')}$ und $\frac{1}{T}$ der Wert der Aktivierungsenergie ergibt. Für die obere Integrationskonstante T^* gilt dabei $I(T^*) \approx 0$. Um zudem den Wert von τ_0 zu bestimmen wird die Lage des ersten Maximums der Stromkurve betrachtet. Durch die Verschiebung zu Gitterplätzen übernächster Nachbarn entstehen auch weitere Maxima, welche für diesen Wert jedoch nicht relevant sind. Durch Differentiation der Gleichung (7) ergibt sich diese Lage zu

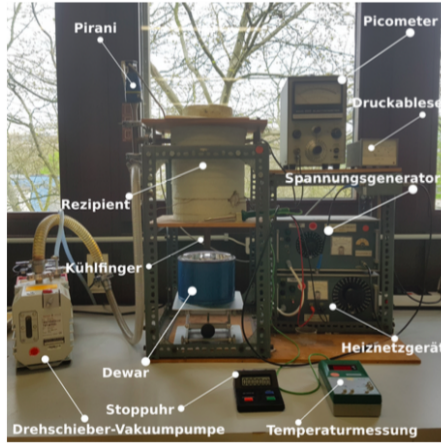
$$\tau_{\max}(T_{\max}) = \frac{k_B T_{\max}^2}{bW}, \quad (13)$$

woraus sich durch einsetzen des Wertpaares $\tau_{\max}(T_{\max})$ und T_{\max} in (1) die charakteristische Relaxationszeit τ_0 ergibt.

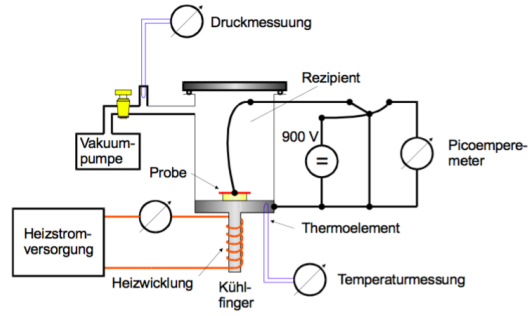
3 Durchführung

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung ?? dargestellt und zudem schematisch in Abbildung ???. Die verwendete Probe ist KBr, welches mit 0,005% Sr dotiert ist. Da dieser Kristall hygroskopisch ist, wird der Versuch im Vakuum durchgeführt, sodass vor Beginn des Versuches der Rezipient zunächst bis auf einen Druck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert wird.

Da das Feld über eine Zeit angelegt werden muss, welche lang ist gegenüber der Relaxationszeit, wird die Probe zunächst durch die Heizspannung auf 320 K erwärmt, da hier die Relaxationszeit kürzer ist als bei tieferen Temperaturen. Ist diese Temperatur erreicht wird der Kondensator mit der maximal möglichen Spannung von 950 V aufgeladen und für eine Zeit von etwa 900 s so belassen, damit sich ausreichend Dipole entlang des Feldes



(a) Darstellung des Versuchsaufbaus [1].



(b) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus [1].

ausrichten. Anschließend wird das Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff befüllt und so positioniert, dass er Kontakt mit dem Kühlfinger hat, sodass die Probe abkühlt. Hat diese eine Temperatur von 210 K erreicht wird der Kondensator für etwa 5 Minuten kurgeschlossen, damit alle Ladungen abfließen und kein äußeres Feld mehr vorhanden ist.

Daraufhin wird das Picoamperemeter angeschaltet und der Strom beobachtet, solange bis sich ein konstanter Wert eingestellt hat. Nun wird mithilfe des Heizstroms eine konstante Heizrate von etwa 2 K pro Minute eingestellt und jede Minute ein Wertepaar aus Depolarisationsstrom und Temperatur notiert. Während der Messung muss dabei der Strom immer wieder angepasst werden, da auch die Wärmekapazität temperaturabhängig ist. Die Messung wird bis zu einer Temperatur von etwa 325 K durchgeführt und anschließend wird der gesamte Prozess für eine zweite Heizrate von 1 K pro Minute wiederholt.

4 Auswertung

Aus den aufgenommenen Messreihen für den Relaxationsstrom bei zwei verschiedenen Heizraten soll nun die Aktivierungsenergie W sowie die Relaxationszeit τ bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie wird dabei auf zwei verschiedene Weisen bestimmt, zum einen aus der Anlaufkurve und zum anderen über integrieren. Da der Relaxationsstrom und die Relaxationsstromdichte sich nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden, können die zuvor gegebenen Relationen für die Relaxationsstromdichte verwendet werden.

4.1 Heizrate 1

Zunächst wird aus den Messwerten im Anhang die mittlere Heizrate bestimmt, welche sich zu

$$b_1 = (1,99 \pm 0,05) \text{ K/min} \quad (14)$$

ergibt. Um die Aktivierungsenergie durch lineare Ausgleichsrechnung zu bestimmen wird zunächst der Relaxationsstrom gegen die Temperatur aufgetragen. Dies ist in Abbildung 3 dargestellt. Da das erste Maximum des Relaxationsstroms, welches im Folgenden genauer untersucht wird, auf der steigenden Flanke des zweiten Maximums liegt, wird dieser "Untergrund" von den Messwerten abgezogen. Dazu wird eine Regression der Form

$$f(T) = a \cdot \exp(-b/T) \quad (15)$$

durchgeführt, wobei hierfür nur die in Abbildung 3 mit * markierten Messwerte verwendet werden. Die um den Untergrund bereinigten Messwerte sind in Abbildung 4 dargestellt. Dabei sind die verwendeten Messwerte für die Berechnung der Aktivierungsenergie über den Anlaufstrom in schwarz dargestellt. Für die Berechnung mittels des Integrals werden die schwarz und blau markierten Messwerte verwendet.

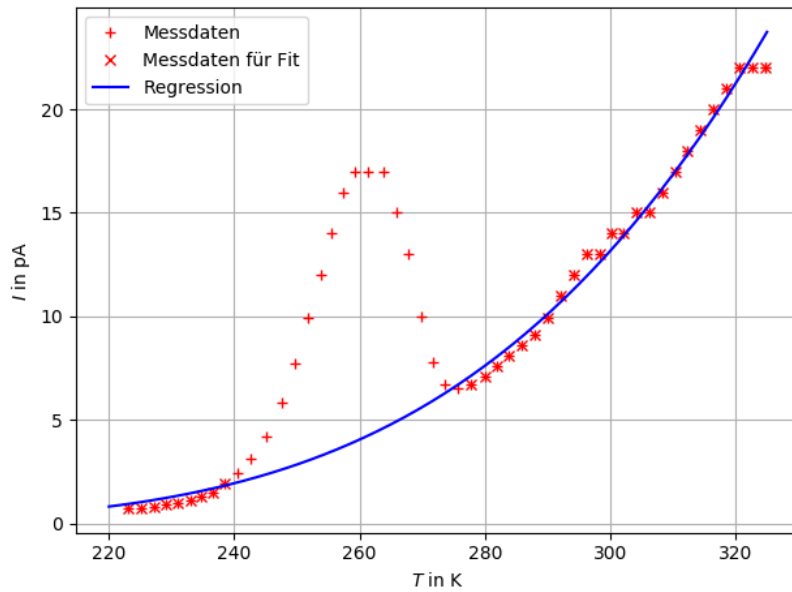


Abbildung 3: Kurve des Relaxationsstroms mit Regression für den Untergrund.

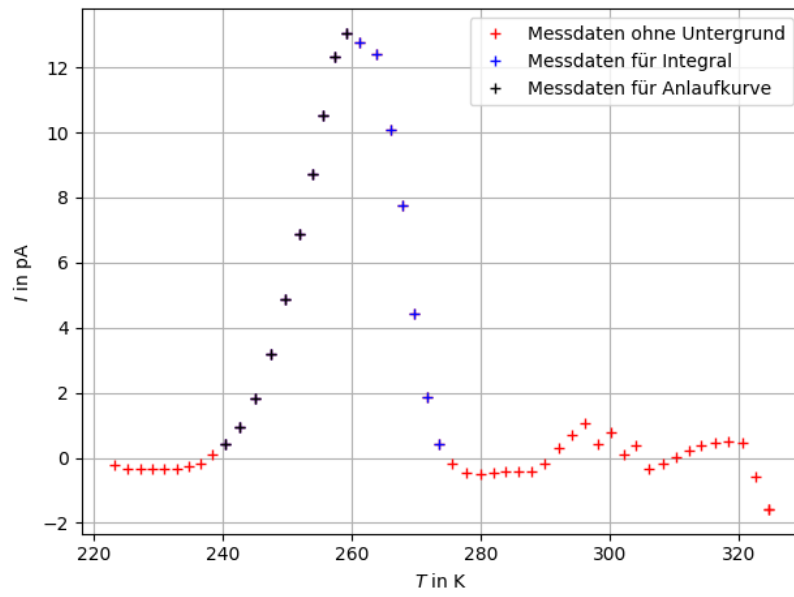


Abbildung 4: Um den Untergrund bereinigte Messwerte für den Relaxationsstrom.

Aktivierungsenergie aus der Anlaufkurve

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie W werden die in Abbildung 4 schwarz markierten Messwerte verwendet. Diese können durch die Formel 8 genähert werden, welche logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen einer linearen Ausgleichsgeraden der Form

$$f(T) = m \cdot x + b \quad (16)$$

entspricht. Die logarithmierten Messwerte als auch die Ausgleichsgerade sind in Diagramm 5 dargestellt.

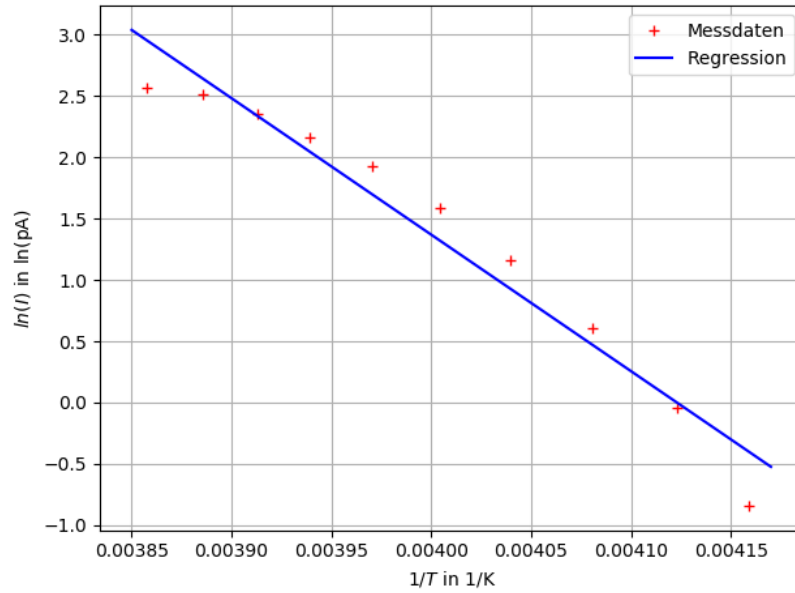


Abbildung 5: Lineare Regression der Anlaufkurve.

Aus den so erhaltenen Parametern

$$m = 11\,100 \pm 900 \text{ und}$$

$$b = 46 \pm 4$$

lässt sich über

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

die Aktivierungsenergie W aus der Steigung der Ausgleichsgeraden zu $W_{A,1} = 0,96 \text{ eV}$ bestimmen.

Aktivierungsenergie durch integrieren

Um die Aktivierungsenergie durch Integrieren zu bestimmen werden sowohl die schwarz als auch blau markierten Werte aus Diagramm 4 verwendet. Unter Verwendung von Gleichung 12 ergibt sich aufgetragen gegen $1/T$ ein nahezu linearer Verlauf, welcher erneut

mit einer linearen Ausgleichsgerade der Form $f(T) = m \cdot x + b$ angenähert werden kann. Die Ausgleichsrechnung liefert die Parameter

$$m = 9000 \pm 1000 \quad \text{und} \quad (18)$$

$$b = 38 \pm 4. \quad (19)$$

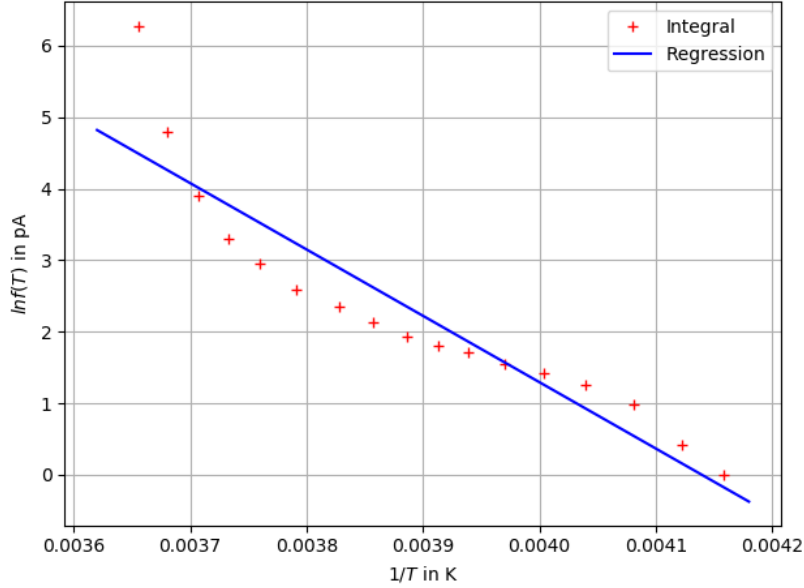


Abbildung 6: Lineare Regression der integrierten Kurve.

Für die Aktivierungsenergie folgt daraus $W_{I,1} = 0,80 \text{ eV}$.

4.2 Heizrate 2

Die Auswertung für die zweite Heizrate, dessen Mittelwert sich zu

$$b_2 = (1,06 \pm 0,02) \text{ K/min} \quad (20)$$

bestimmen lässt, erfolgt völlig analog zur Auswertung der ersten Heizrate. Der gemessene Relaxationsstrom sowie die Regression sind in Diagramm 7 dargestellt, während die um den Untergrund bereinigten Werte in Diagramm 8 zu sehen sind. Erneut sind die Messwerte, welche für die Berechnung der Aktivierungsenergie über den Anlaufstrom verwendet wurden schwarz markiert. Für die Berechnung mithilfe des Integrals werden wieder die schwarz und blau markierten Werte verwendet.

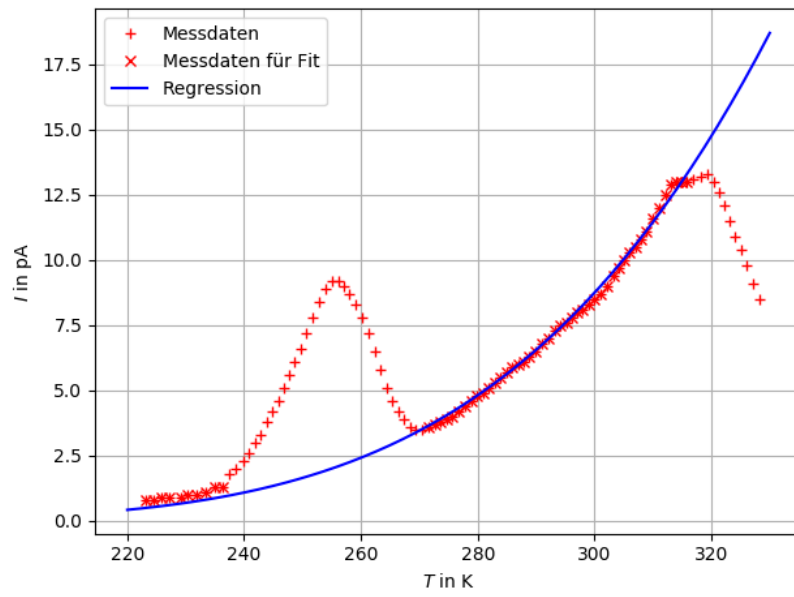


Abbildung 7: Kurve des Relaxationsstroms mit Regression für den Untergrund.

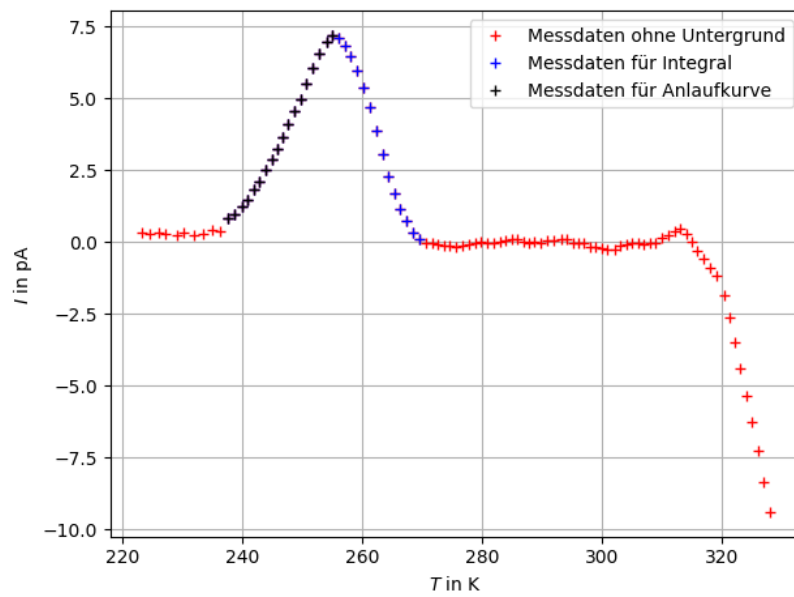


Abbildung 8: Um den Untergrund bereinigte Messwerte für den Relaxationsstrom.

Aktivierungsenergie aus der Anlaufkurve

Die lineare Ausgleichsrechnung aus der Anlaufkurve liefert die Werte

$$m = 7700 \pm 310 \text{ und}$$

$$b = 32,3 \pm 1,3$$

woraus sich nach Formel 17 die Aktivierungsenergie $W_{A,2} = 0,66 \text{ eV}$ bestimmen lässt.

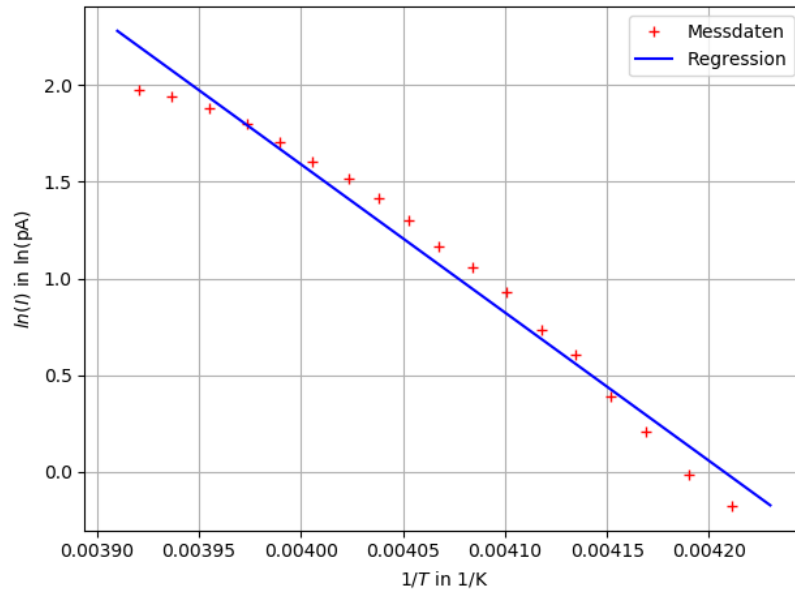


Abbildung 9: Lineare Regression der Anlaufkurve.

Aktivierungsenergie durch integrieren

Aus der linearen Ausgleichsrechnung der integrierten Werte ergeben sich die Parameter

$$m = 9800 \pm 700 \text{ und} \tag{21}$$

$$b = 41 \pm 3. \tag{22}$$

Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $W_{I,2} = 0,85 \text{ eV}$

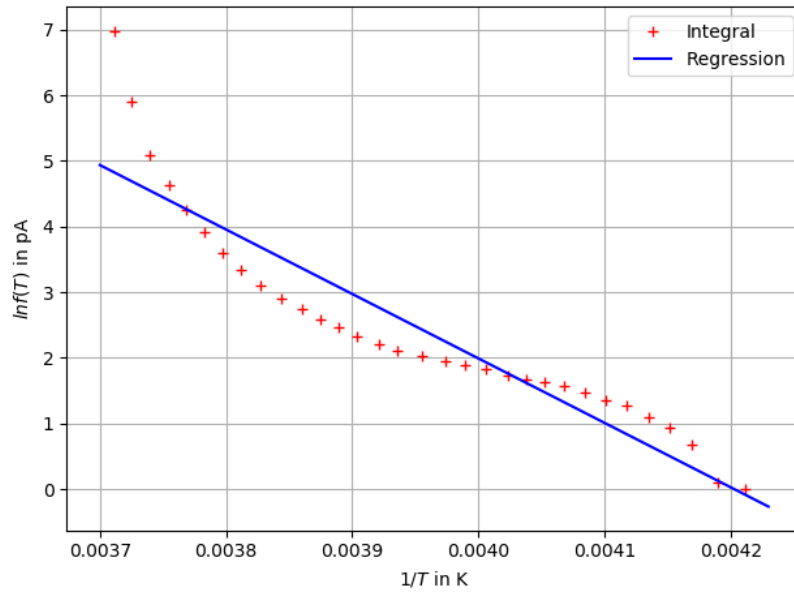


Abbildung 10: Lineare Regression der integrierten Kurve.

4.3 Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit

Mittels Gleichung 13 lässt sich zunächst τ_{\max} bestimmen. Dazu werden aus den Diagrammen 4 und 8 die Temperaturen bestimmt, an den I maximal ist:

$$T_{\max 1} = 259,25^{\circ}\text{C} \text{ und}$$

$$T_{\max 2} = 255,05^{\circ}\text{C}.$$

Unter Verwendung der berechneten Aktivierungsenergien ergeben sich mittels Gleichung 13 folgende Werte für τ_{\max} :

$$\begin{aligned} \tau_{\max 1, A} &= (3,03 \pm 0,07) \text{ s} & \tau_{\max 2, A} &= (7,99 \pm 0,13) \text{ s} \\ \tau_{\max 1, I} &= (3,64 \pm 0,08) \text{ s} & \tau_{\max 2, I} &= (6,25 \pm 0,10) \text{ s}. \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung 1 ergeben sich daraus die Werte für die charakteristische Relaxationszeit τ_0 :

$$\begin{aligned} \tau_{01, A} &= (6,78 \pm 0,16) \cdot 10^{-19} \text{ s} & \tau_{02, A} &= (6,79 \pm 0,11) \cdot 10^{-13} \text{ s} \\ \tau_{01, I} &= (1,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-15} \text{ s} & \tau_{02, I} &= (1,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-16} \text{ s}. \end{aligned}$$

5 Diskussion

Die auf verschiedene Weisen und für verschiedene Heizraten bestimmten Aktivierungsenergien lauten:

$$\begin{aligned}W_{A,1} &= 0,96 \text{ eV} & W_{A,2} &= 0,66 \text{ eV} \\W_{I,1} &= 0,80 \text{ eV} & W_{I,2} &= 0,85 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass beide über das Integral bestimmten Werte nur gering voneinander abweichen. Verglichen mit dem Literaturwert für Strontium dotiertes Kalium-Bromid von $W_{\text{lit}} = 0,66 \text{ eV}$ [2] fällt auf, dass die Berechnung über den Anlaufstrom mit einer Heizrate von $b_2 = (1,06 \pm 0,02) \text{ K/min}$ exakt den Literaturwert liefert. Die größte Abweichung mit 45,5% ergibt sich für die Berechnung über den Anlaufstrom bei einer Heizrate von $b_1 = (1,99 \pm 0,05) \text{ K/min}$. Diese Abweichung zeigt, dass die Berechnung über den Anlaufstrom nicht die bevorzugte Variante ist und das exakte Ergebnis von $W_{A,2}$ wahrscheinlich nicht reproduzierbar ist. Die Berechnung über das Integral weicht ebenfalls vom Literaturwert ab, ist mit 21,2 bzw. 28,8% Abweichung genauer.

Für die Relaxationszeiten wurden folgende Werte berechnet:

$$\begin{aligned}\tau_{01,A} &= (6,78 \pm 0,16) \cdot 10^{-19} \text{ s} & \tau_{02,A} &= (6,79 \pm 0,11) \cdot 10^{-13} \text{ s} \\ \tau_{01,I} &= (1,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-15} \text{ s} & \tau_{02,I} &= (1,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-16} \text{ s},\end{aligned}$$

während der Literaturwert durch $W_{\text{lit}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ [2] gegeben ist.

Da die Relaxationszeit von der Aktivierungsenergie abhängt pflanzen sich diese Fehler fort. Daher ergibt sich für $\tau_{02,A}$ mit 1597,5% der geringste Fehler.

Mögliche Fehlerquellen der Messung sind zum einen Schwankungen in der Heizrate, da diese immer nachreguliert werden musste und zu Beginn der Messung ein großes Temperaturgefälle vorliegt. Zum anderen ist das verwendete Picoampermeter sehr empfindlich gegenüber Erschütterungen, welche sich jedoch nicht vollständig vermeiden lassen.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung V48 Dipolrelaxation in Ionenkristallen*.
- [2] J. Rolfe R. Muccillo. *Effect of Irradiation on Impurity–Vacancy Dipoles in KBr Crystals Doped with Strontium*(abstract). 1. Feb. 1974. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.2220610223/abstract>.