

## **Dipolrelaxation in Ionenkristallen**

Yvonne Kasper  
yvonne.kasper@udo.edu

Robert Appel  
robert.appel@udo.edu

Durchführung: 15.10.2018

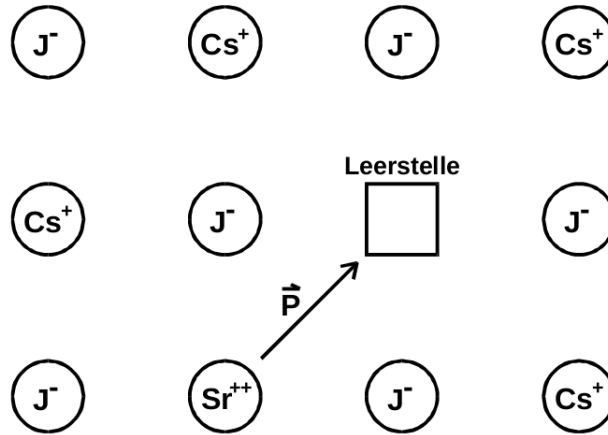
Abgabe: 26.10.2018

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Theorie</b>	<b>1</b>
<b>2. Durchführung</b>	<b>2</b>
<b>3. Auswertung</b>	<b>3</b>
<b>4. Diskussion</b>	<b>6</b>
<b>Literatur</b>	<b>7</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>7</b>
A.1. Untergunddaten . . . . .	7
A.2. Daten der Nährungsmethode . . . . .	8
A.3. Daten zur Integralmethode . . . . .	9

# 1. Theorie

Ionenkristalle, wie beispielsweise Kaliumbromid (KBr), bestehen aus Kationen ( $K^+$ ) und Anionen ( $Br^-$ ), welche auf festen Gitterplätzen angeordnet sind. Wird eine Störstelle wie ein zweiwertiges Kation, zum Beispiel  $Sr^{2+}$ , in den Kristall eingebaut, so entsteht eine Leerstelle an einer anderen Kationen-Stelle um die lokale Ladungsneutralität aufrecht zu erhalten. So entsteht ein elektrischer Dipol mit Richtung entlang der Achse der Störstellen. Dies ist in Abbildung 1 beispielsweise für einen Cäsiumjodid-Kristall dargestellt.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines Ionenkristalls mit einem, durch zwei Störstellen erzeugten, elektrischen Dipol [1].

Die Orientierung der Dipole sind statistisch im Raum verteilt, jedoch sind dabei auf Grund der Gitterstruktur nur diskrete Richtungen und Beträge möglich. Eine Änderung der Richtung kann unter einer Temperatur von 500 K nur durch Leerstellendiffusion erfolgen. Dazu wird eine bestimmte, materialspezifische Energie  $W$  benötigt, um das Gitterpotential zu überwinden. Die Anzahl der Dipole mit einer ausreichend großen thermischen Energie folgt der Boltzmann-Statistik. Ebenso folgt die mittlere Zeit zwischen zwei Umorientierungen, die Relaxationszeit  $\tau$ , dieser Verteilung:

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

Dabei ist  $\tau_0$  die charakteristische Relaxationszeit.

Wird der Kristall in ein elektrisches Feld gebracht richtet sich ein Teil  $y$  der Dipole in Richtung des Feldes aus. Dieser wird durch die Langevin-Funktion

$$y = L\left(\frac{pE}{kT}\right) = \coth\left(\frac{pE}{kT}\right) - \frac{kT}{pE} \quad (2)$$

beschrieben, welche für  $pE \ll kT$  mit

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

genähert werden kann. Da die Relaxation thermisch bedingt ist, lässt sich die Ausrichtung bei tiefen Temperaturen einfrieren. Da Gleichung 1 Temperaturabhängig ist, richten sich die Dipole bei zunehmender Temperatur wieder nach einer statistischen Verteilung aus. Dies erzeugt einen Depolarisationsstrom, falls die bewegten Ladungsträger im Ionenkristall entfernt wurden. Die Stromdichte

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

setzt sich aus der Anzahl der vorher ausgerichteten Dipole  $y(T_p)$ , dem Dipolmoment  $p$  und der Rate der relaxierenden Dipole  $\frac{dN}{dt}$  zusammen. Dies lässt sich mit Gleichung 3 als

$$j(T) = \frac{p^2 E}{3kT_p} \frac{dN}{dt} \quad (5)$$

schreiben. Die Zahl der pro Zeitintervall relaxierenden Dipole ist proportional zur Zahl der noch orientierten Dipole und antiproportional zur Relaxationszeit  $\tau(T)$ . Dies lässt sich unter der Berücksichtigung einer konstanten Heizrate durch

$$j(T) = \frac{p^2 E}{3kT_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp \left( -\frac{1}{\tau_0 \cdot b} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{W}{kT'} \right) dT' \right) \exp \left( -\frac{W}{kT} \right). \quad (6)$$

ausdrücken, was sich durch

$$j(T) = \frac{p^2 E}{3kT_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp \left( \frac{-W}{kT} \right) \quad (7)$$

nähern lässt.

Für den Verlauf der Kurve des Depolarisationsstrom in Abhängigkeit der Temperatur wird ein steiler Anstieg, ein Maximum und danach wieder ein Abfallen des Stroms erwartet. Da der Strom durch den Abfall von  $\tau(T)$  mit steigender Temperatur zunächst zunimmt und die Relaxationsrate stetig fällt. Es kann ein zweites Maximum auftreten, welches durch weitere Relaxationen mit höherem  $W$  hervorgerufen wird.

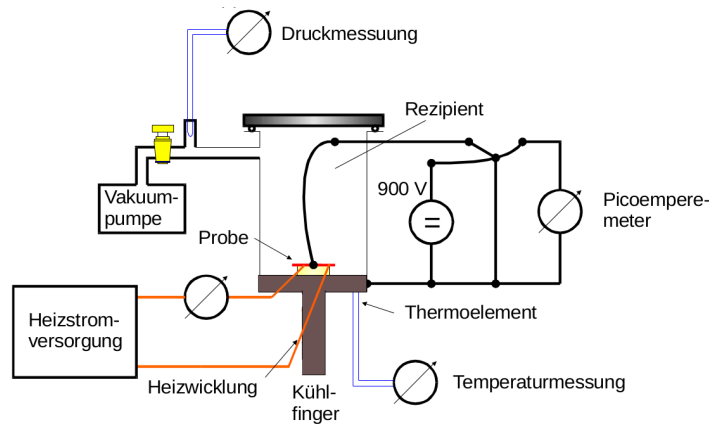
Ohne das Integral zu nähern lässt sich  $\tau(T)$  durch Integration des Stromes nach

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty i(T') dT'}{b \cdot i(T)} \quad (8)$$

berechnen. Aus einem gemessenen Verlauf  $i(T)$  lässt sich somit  $W$  durch die Steigung einer linearen Ausgleichsgeraden an die logarithmierten Verläufe von Gleichung 8, bzw. Gleichung 7, bestimmen. Aus Gleichung 8 lässt sich mit Gleichung 1 sowohl  $W$  als auch  $\tau_0$  bestimmen.

## 2. Durchführung

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 2 zu finden.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus [1].

Die mit Strontium dotierte Kaliumbromid Probe befindet sich in einem Plattenkondensator, welcher sich wiederum in einem, mit einer Vakuumpumpe auf ca.  $10^{-2}$  Torr evakuiertem, Rezipienten befindet. Dies wird gemacht, um die Umgebung der Probe von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen zu befreien, da diese auch Dipole besitzen, welche die Messung verfälschen würden. Des weiteren sind Heizstromversorgung, ein Gleichspannungs-Netzgerät sowie ein Thermoelement und ein empfindliches Amperemeter angeschlossen.

Die Probe wird zunächst auf eine Temperatur von ca.  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach wird das Netzgerät mit einer Spannung von 950 V eingeschaltet und die Probe für 900 s im Feld gelassen. Nach dieser Polarisationszeit wird die Probe, durch das Eintauchen des Kühlfingers in flüssigen Stickstoff, auf ca.  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der Plattenkondensator wird kurzgeschlossen und das Picoamperemeter angeschlossen. Nach der Messung des Offsets des Amperemeter wird mit der Messung begonnen. Mit einer konstanten Heizrate von  $1,5^\circ\text{C}$  pro Minute wird die Probe erwärmt und in einem Abstand von jeweils einer Minute wird sowohl die Temperatur als auch der gemessene Relaxationsstrom gemessen. In einer zweiten Messreihe wird das selbe Verfahren noch einmal durchgeführt, jedoch mit einer Heizrate von  $2^\circ\text{C}$  pro Minute.

### 3. Auswertung

Im Rahmen des Versuches wurde der Relaxationsstrom gemessen, dieser ist bis auf einen konstanten Faktor proportional zur Stromdichte. Deshalb können die zuvor dargestellten Zusammenhänge untersucht werden, ohne das darauf Rücksicht genommen werden muss. Die Daten zu den jeweiligen Diagrammen finden sich im Anhang A.

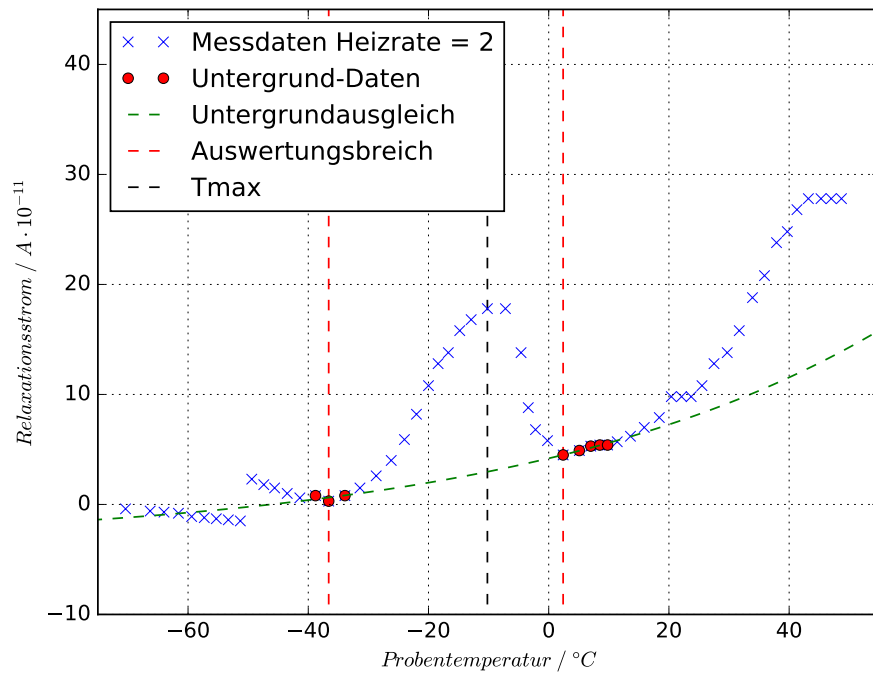
**Bestimmung und Abzug des Untergrundes** In den Abbildungen 3,4 sind die Relaxationsströme gegen die Proben temperaturen aufgetragen, diese wurden mit verschiedenen Heizraten aufgenommen. Es wurde versucht eine Messreihe mit einer Heizrate von  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  und eine mit Heizrate  $1,5^\circ\text{C min}^{-1}$  aufzunehmen. Die berechneten, also die tatsächlichen Heizraten betragen bei der Messreihe mit Soll-Heizrate  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $2,089^\circ\text{C min}^{-1} = 0,035 \text{ K s}^{-1}$  und bei der Messreihe mit  $1,5^\circ\text{C min}^{-1}$  Soll-Heizrate,  $1,37^\circ\text{C min}^{-1} = 0,023 \text{ K s}^{-1}$ . Zur Beginn der Auswertung wird der apparative Vorlauf des Amperemeter von den Daten abgezogen. Danach werden die Minima der Relaxationskurven ausfindig gemacht (rote Punkte), da diese den Verlauf des Untergrundes abzeichnen. Der Untergrund nimmt exponentiell mit der Temperatur zu. Deshalb wird dieser mit der Gleichung

$$U(T) = A \cdot \exp(C \cdot T) + B \quad (9)$$

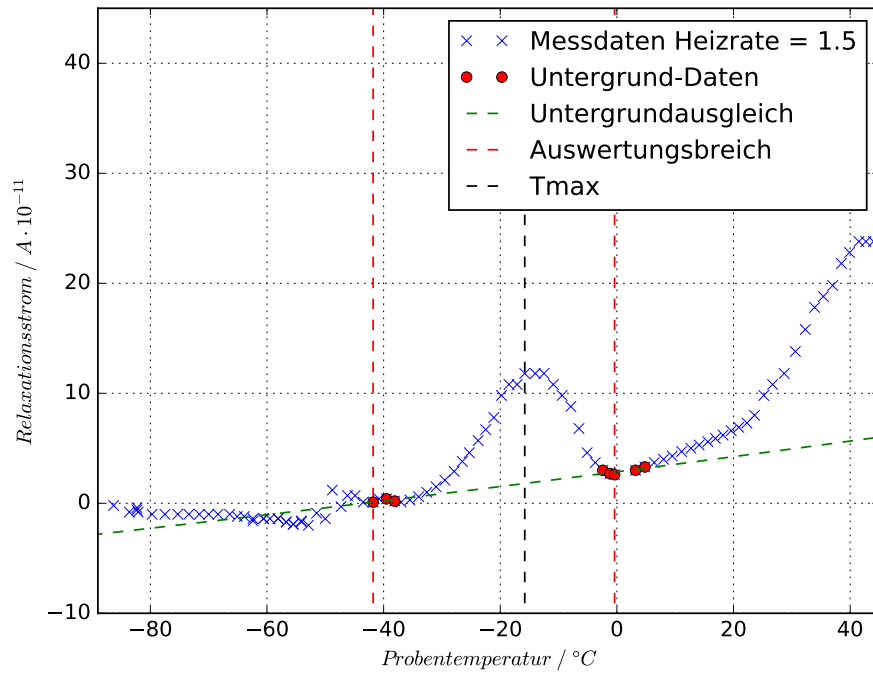
angenähert und mit nicht-linearer Ausgleichsrechnung die Parameter  $A, B, C$  bestimmt. Die Parameter sind für die jeweiligen Messreihen in der Tabelle 1 dargestellt. Die Untergrundkurven sind auch in den Abbildungen 3,4 zu finden. Zudem wurden in den Abbildungen der Bereich der den ersten Relaxationsprozess zeigt eingeschränkt (rote Linien), nur dieser Bereich wird in der späteren Auswertung betrachtet. Außerdem ist das Maximum der Relaxationskurve eingezeichnet, dieser Punkt ist ebenfalls für die spätere Auswertung interessant. Nachdem der Untergrund bestimmt ist wird dieser von den Daten abgezogen und nur noch der eingeschränkte Bereich betrachtet.

**Tabelle 1:** Untergrund Parameter

Heizrate	$2^\circ\text{C min}^{-1}$	$1.5^\circ\text{C min}^{-1}$
A	$8 \pm 5$	$0 \pm 7 \cdot 10^2$
B	$-4 \pm 5$	$0 \pm 7 \cdot 10^2$
C	$0,02 \pm 0,01$	$0,001 \pm 0,02$



**Abbildung 3:** Darstellung der Daten die mit Heizrate 2 °C min<sup>-1</sup> aufgenommen wurden.



**Abbildung 4:** Darstellung der Daten die mit Heizrate 1,5 °C min<sup>-1</sup> aufgenommen wurden.

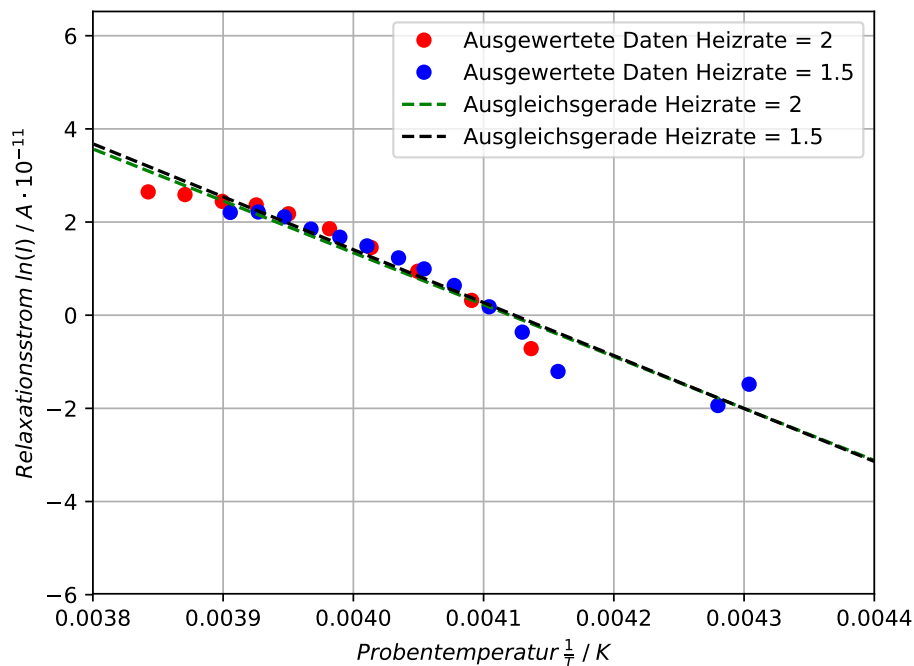
**Bestimmung der Aktivierungsenergie anhand der Näherung der Stromdichte** Der folgende Teil der Auswertung bezieht sich auf die Näherung (7) der Stromdichte. Durch logarithmieren dieser Gleichung ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\ln(i(T)) = -\frac{W}{kT} + \text{const} = A \cdot \frac{1}{T} + B. \quad (10)$$

Dabei ist zu beachten, dass diese Näherung nur im Anfangsbereich der Kurve gültig ist. In dieser Auswertung wurden die Bereiche des ersten Minimums bis zum Maximums der Relaxationskurve verwendet, die in den Abbildungen 3,4 zuvor eingezeichnet waren. Die Parameter sind in der Tabelle 2 dargestellt. Die Daten mit Ausgleichsgerade sind in der Abbildung 5 dargestellt. Aus den Werten lässt sich die Aktivierungsenergie  $W$  berechnen mit  $A \cdot (-k) = W$ . Die Werte dazu sind ebenfalls in der Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:** Parameter der Ausgleichsgeraden

Heizrate	2/°C min <sup>-1</sup>		1.5/°C min <sup>-1</sup>	
A	-1,1 · 10 <sup>4</sup>	± 0,1 · 10 <sup>4</sup>	-1,14 · 10 <sup>4</sup>	± 0,08 · 10 <sup>4</sup>
B	46	± 4	46	± 3
W / J	1,5 · 10 <sup>-19</sup>	± 0,1 · 10 <sup>-19</sup>	1,6 · 10 <sup>-19</sup>	± 0,1 · 10 <sup>-19</sup>



**Abbildung 5:** Darstellung der Daten im Gültigkeitsbereich der Näherung.

**Bestimmung der Aktivierungsenergie und der charakteristischen Relaxationszeit** Zuerst wird die Gleichung (8) betrachtet. Darin wird die Definition der Relaxationszeit (1) eingesetzt, nun wird die Gleichung logarithmiert und es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\ln \left( \frac{\int_T^{T^*} i(T') dT'}{b \cdot i(T)} \right) = \frac{W}{kT} + \ln \left( \frac{1}{\tau_0} \right) = \frac{W}{kT} + \text{const} \rightarrow A \cdot \frac{1}{T} + B = (10) \quad \text{mit} \quad i(T^*) \approx 0. \quad (11)$$

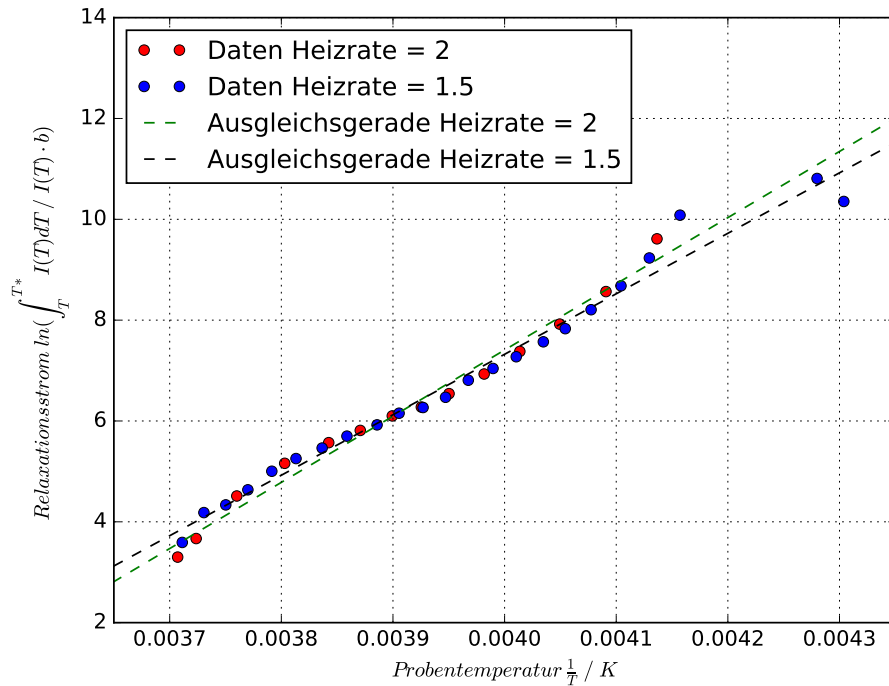
Hier kann also wieder mit der linearen Ausgleichsrechnung (10) gearbeitet werden. Dazu wird

$$\ln \left( \frac{\int_T^{T^*} i(T') dT'}{b \cdot i(T)} \right)$$

gegen  $1/T$  aufgetragen, wie in Abbildung 6 dargestellt. Die dadurch erhaltenen Werte für die Parameter sind in Tabelle 3 dargestellt. Aus den Parametern lassen sich dann die Größen

$$W = A \cdot k \quad \text{und} \quad \tau_0 = \exp(-B)$$

berechnen, diese sind ebenfalls in der Tabelle 3 dargestellt.



**Abbildung 6:** Darstellung der Daten nach Gleichung 11.

**Tabelle 3:** Parameter der Ausgleichsgeraden

Heizrate	$2/^{\circ}\text{C min}^{-1}$		$1.5/^{\circ}\text{C min}^{-1}$	
A	$1,31 \cdot 10^4$	$\pm 0,05 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^4$	$\pm 0,04 \cdot 10^4$
B	-45	$\pm 2$	-40	$\pm 1$
$W / \text{J}$	$1,81 \cdot 10^{-19}$	$\pm 0,07 \cdot 10^{-19}$	$1,66 \cdot 10^{-19}$	$\pm 0,05 \cdot 10^{-19}$
$\tau / \text{s}$	$2,59 \cdot 10^{-20}$		$2,19 \cdot 10^{-18}$	

## 4. Diskussion

Alle relativen Abweichungen wurden nach der Formel

$$\tilde{x} = \frac{|x_{lit} - x_{mess}|}{|x_{lit}|} \cdot 100\%$$



berechnet. In [2] wurde die charakteristische Relaxationszeit und Aktivierungsenergie von Strontiumionen in Kaliumbromid gemessen, dabei ergab sich eine charakteristische Relaxationszeit von  $(4 \pm 2) \cdot 10^{-14}$  s und eine Aktivierungsenergie von  $(0,66 \pm 0,01)$  eV =  $(1,06 \pm 0,02) \cdot 10^{-19}$  J. Die Integralmethode ermöglicht die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen, diese wurde für die Heizrate  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  zu  $2,59 \cdot 10^{-20}$  s und für die Heizrate  $1,5^\circ\text{C min}^{-1}$  zu  $2,19 \cdot 10^{-18}$  s bestimmt. Die Werte liegen mehrere Größenordnung auseinander, weshalb sich eine Bestimmung der relativen Abweichungen erübrigt. Die Aktivierungsenergie wurde für die Heizrate  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  mit der Nähierungsmethode zu  $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-19}$  J und mit der Integralmethode zu  $(1,81 \pm 0,07) \cdot 10^{-19}$  J bestimmt. Daraus ergibt sich eine relative Abweichung vom Literaturwert von 45 % für die Nähierungsmethode und 71 % für die Integralmethode. Für die Heizrate  $1,5^\circ\text{C min}^{-1}$  ergab sich  $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-19}$  J und  $(1,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-19}$  J. Damit ergibt sich eine relative Abweichung vom Literaturwert von 48 % und 57 % für die Integralmethode. Es zeigt sich, dass die Werte der Integralmethode sehr stark von den Literaturwerten abweichen. Die Integrationsmethode ist sehr empfindlich im Bezug auf die Abweichung der Werte aufgrund der vielen numerischen Mittel, die gebraucht werden, um diese zu verwirklichen. Abweichungen werden dadurch erklärt, dass die Heizrate nicht immer konstant gehalten werden kann. Besonders die ersten aufgenommenen Werte sind davon betroffen, da sich die Probe besonders schnell erwärmt, wenn der Kühlfinger aus dem Stickstoff genommen wird. Zudem wird ein sehr geringer Strom gemessen, der durch magnetische und elektrische Felder gestört werden kann. Ist der Kondensator der in der Apparatur verbaut ist nicht vollständig entladen, kommt es deshalb zu systematischen Fehlern.

## Literatur

- [1] TU Dortmund. *Dipolrelaxation in Ionenkristallen*. 2018. URL: <http://129.217.224.2/HOME PAGE/PHYSIKER/MASTER/SKRIPT/V48.pdf>.
- [2] R. Muccillo und J. Rolfe. „Effect of Irradiation on Impurity–Vacancy Dipoles in KBr Crystals Doped with Strontium“. In: *physica status solidi (b)* 61.2 (), S. 579–587. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2220610223>.

## A. Anhang

### A.1. Untergunddaten

$T/^\circ\text{C}$	$I/\text{pA}$
−38,8	0,8
−36,6	0,3
−33,9	0,8
2,4	4,5
5,1	4,9
7,0	5,3
8,5	5,4
9,8	5,4

**Tabelle 4:** Untergunddaten für die Messreihe mit Heizrate 2

$T/^{\circ}\text{C}$	$I/\text{pA}$
-41,8	0,1
-39,5	0,4
-38,1	0,2
-2,4	3,0
-1,2	2,7
-0,4	2,6
3,2	3,0
4,8	3,3

**Tabelle 5:** Untergrunddaten für die Messreihe mit Heizrate 1.5

## A.2. Daten der Nähierungsmethode

$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$\ln(I)/\text{pA}$
0,0041	-0,72
0,0041	0,32
0,0040	0,94
0,0040	1,45
0,0040	1,86
0,0040	2,18
0,0039	2,37
0,0039	2,44
0,0039	2,59
0,0038	2,65

**Tabelle 6:** Daten für die Nähierungsmethode aus der Messreihe mit Heizrate 2

$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$\ln(I)/\text{pA}$
0,0043	−1,48
0,0043	−1,94
0,0042	−1,21
0,0041	−0,36
0,0041	0,18
0,0041	0,64
0,0041	0,99
0,0040	1,23
0,0040	1,49
0,0040	1,68
0,0040	1,85
0,0039	2,11
0,0039	2,22
0,0039	2,21

**Tabelle 7:** Daten für die Nähierungsmethode aus der Messreihe mit Heizrate 1.5

### A.3. Daten zur Integralmethode

$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	Integralwerte
0,0041	10
0,0041	9
0,0040	8
0,0040	7
0,0040	7
0,0040	7
0,0039	6
0,0039	6
0,0039	6
0,0038	6
0,0038	5
0,0038	5
0,0037	4
0,0037	3

**Tabelle 8:** Daten für die Integralmethode aus der Messreihe mit Heizrate 2

$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	Integralwerte
0,0043	10
0,0043	11
0,0042	10
0,0041	9
0,0041	9
0,0041	8
0,0041	8
0,0040	8
0,0040	7
0,0040	7
0,0040	7
0,0039	6
0,0039	6
0,0039	6
0,0039	6
0,0039	6
0,0038	5
0,0038	5
0,0038	5
0,0038	5
0,0038	4
0,0037	4
0,0037	4

**Tabelle 9:** Daten für die Integralmethode aus der Messreihe mit Heizrate 1.5