

Versuch 48 - Dipolrelaxation in Ionenkristallen

**TU Dortmund, Fakultät Physik
Fortgeschrittenen-Praktikum**

Jan Adam

jan.adam@tu-dortmund.de

Dimitrios Skodras

dimitrios.skodras@tu-dortmund.de

16. April 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	1
1.1	Ionengitter	1
1.2	Messverfahren	2
2	Durchführung	4
3	Auswertung	6
3.1	Erste Methode	9
3.2	Zweite Methode	11
4	Diskussion und Fazit	13

1 Theorie

1.1 Ionengitter

Ein einwertiger Ionenkristall (CsJ) erfährt einen Einbau eines zweiwertigen Kations (Sr^{++}), wodurch ein permanenter Dipol entsteht. Denn aufgrund der Ladungserhaltung entsteht mit dem zweiwertigen Kation eine Leerstelle, die gemeinsam entsprechend Abbildung 1 den Dipol bilden.

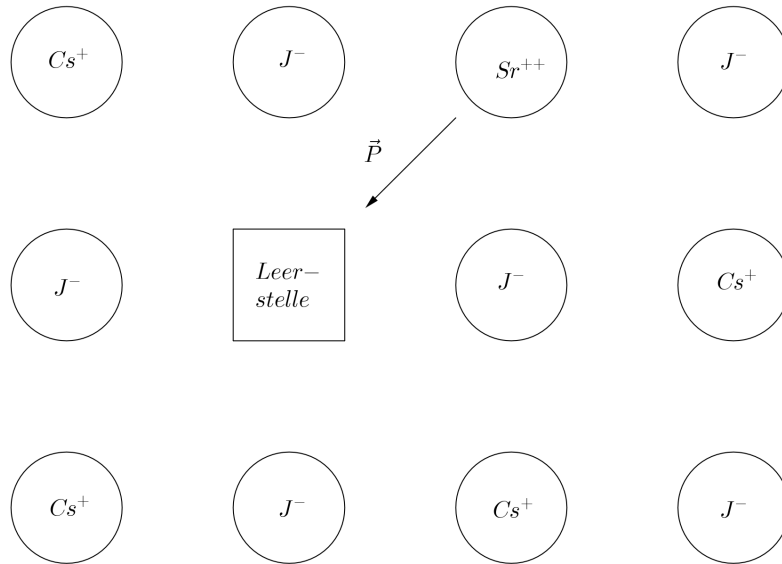


Abbildung 1: Entstehung eines elektrischen Dipols in einem Ionenkristall

Wegen der diskreten Gitterpunkte sind nur diskrete Dipolausrichtung möglich, wobei unterhalb von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sich ausschließlich die Leerstellen bewegen. Die Potentialschwelle die zu dieser Leerstellendiffusion die durch den periodischen Verlauf des Gitterpotentials festgelegt ist, muss überwunden werden. Damit ist eine Aktivierungsenergie W verbunden. Der Anteil der Dipole, die diese Energie mittels der thermischen Bewegung aufbringt ist verteilt nach der Boltzmann-Statistik $\exp(W/k_B T)$, mit k_B als Boltzmann-Konstante. Die mittlere Zeit einer Dipolumorientierung wird Relaxationszeit τ genannt, die direkt proportional zur Boltzmann-Statistik sein muss

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

mit τ_0 als charakteristische Relaxationszeit, die bei unendlicher Temperatur bestehen würde. Im Versuch sollen die Aktivierungsenergie und die charakteristische Relaxationszeit ermittelt werden.

1.2 Messverfahren

Die untersuchte mit Strontium dotierte Kaliumbromid-Probe ist kreisförmig und etwa 3-5 mm dick. Sie dient als Dielektrikum eines Plattenkondensators, an den eine Gleichspannung angeschlossen wird, sodass innerhalb der Probe ein elektrisches Feld E wirkt. Die statistisch ausgerichteten Dipole in der Probe richten sich entsprechend der Feldrichtung aus. Die Ausrichtung wird jedoch durch die thermische Bewegung der Gitterbausteine gestört, sodass nur ein Bruchteil y der Dipole in Feldrichtung zeigt. Dieser Anteil wird durch die Langevin-Funktion $L(x)$ beschrieben

$$y = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \text{mit } x = \frac{pE}{k_B T}, \quad (2)$$

die für den Fall $pE \ll k_B T$ wird zu

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

Um tatsächlich diesen Bruchteil zu erhalten, muss das Feld lange gegenüber der Relaxationszeit eingeschaltet sein. Bei eingeschaltetem E-Feld wird die Probe mit flüssigem Stickstoff schnell auf eine Temperatur T_0 gebracht. Wegen des exponentiellen Zusammenhangs, ist es möglich, diesen Polarisationszustand konstant zu halten. Nach Abschalten des Felds, wird der Kondensator kurzgeschlossen, was den Ladungsteil bei tiefen Temperaturen in Form von Elektronen verschwinden lässt. Mit konstanter Heizrate $b = dT/dt = \text{const}$ wird die Probe erhitzt, was dazu führt, dass die Dipole sich wieder statistisch ausrichten werden. Dieser Vorgang wird Dipolrelaxation genannt und bringt einen Depolarisationsstrom mit sich, der mit einem empfindlichen Strommessgerät gemessen werden kann. Zu Beginn steigt der Strom entsprechend Abbildung 2 mit der Temperatur steil an, da τ schnell abnimmt, woraufhin er ein Maximum erreicht und wieder abnimmt, da nicht relaxierte Dipole weniger werden. Die Depolarisationsstromdichte $j(T)$ setzt sich zusammen aus dem Bruchteil y , der bei Polarisations Temperatur T_p orientierten Dipole, dem Dipolmoment p und der Zahl der pro Zeiteinheit relaxierenden Dipole dN/dt

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

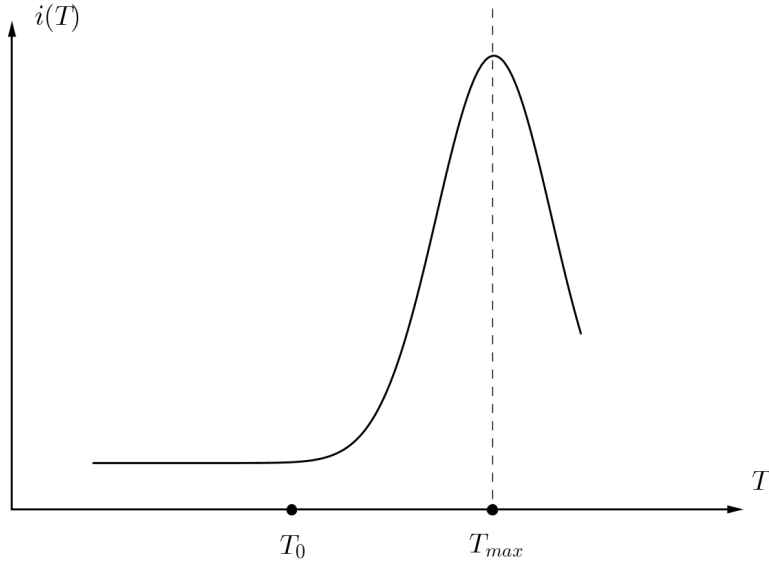


Abbildung 2: Depolarisationsstrom in Abhängigkeit der Temperatur

Nach (3) ergibt sich

$$y(T_p)p = \frac{p^2 E}{3k_B T_p}, \quad (5)$$

da es sich bei der Dipolrelaxation um einen thermischen Prozess handelt, ist dN/dt proportional zur noch vorhandenen Zahl orientierter Dipole, wobei der Proportionalitätsfaktor die inverse Relaxationszeit ist

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)}, \quad (6)$$

was eine Differentialgleichung darstellt, deren Lösung eine Exponentialfunktion darstellt und allsamt in (4) zu

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

Für das Anfangsintervall ist $\exp(W/k_B T)$ klein, was zur Näherung führt

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

und in einem $(\ln j - 1/T)$ -Diagramm zu einer Geraden führt, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie W errechnen lässt. Größere Genauigkeit hierbei liefert die Betrachtung des gesamten Kurvenverlaufs. Die Polarisation P ist dem Gesamtdipolmoment

pro Volumeneinheit entsprechend und proportional zur Zahl orientierter Dipole. Beim Aufheizen gilt hier ebenfalls eine Relaxationsgleichung

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

Durch die Änderung der Polarisierung wird ein äußerer Stromkreis i erzeugt, der integriert führt zu

$$\int_{t(T)}^{\infty} i(t) dt = \int_{t(T)}^{\infty} F \frac{dP}{dt} dt = -FP(t), \quad (10)$$

wobei $P(\infty) = 0$. Durch einen linearen Zusammenhang von $t(T)$ und T lässt sich nun schließlich τ schreiben als

$$\tau(T) = \frac{1}{b i(T)} \int_T^{\infty} i(T') dT' \quad (11)$$

und mit (1) die Aktivierungsenergie

$$W = k_B T \ln \left(\frac{1}{b \tau_0 i(T)} \int_T^{T^*} i(T') dT' \right). \quad (12)$$

Durch Auftragen des ln-Ausdrucks gegen $1/T$ kann W aus dem Geradenanstieg errechnet werden, wobei T^* eine beliebige, feste Temperatur ist, bei der $i(T^*) \approx 0$. Die charakteristische Relaxationszeit τ_0 lässt sich nun indirekt aus der Lage von T_{max} aus Abbildung 2 bestimmen. Durch Differenziation von (7) ist eine Beziehung zwischen T_{max} und $\tau(T_{max})$ herstellen. Durch Einsetzen des Wertepaars $(T_{max}, \tau(T_{max}))$ in (1) lässt sich schließlich die τ_0 bestimmen.

2 Durchführung

Im Versuch sollen für mit Strontium dotiertes Kaliumbromid $i - T$ -Kurven bei zwei verschiedenen Heizraten b zwischen $2^\circ\text{C}/\text{min}$ und $8^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgenommen werden. Der Temperaturverlauf der Relaxationszeit $\tau(T)$ soll angegeben werden, sowie die Aktivierungsenergie W durch beide vorgestellten Methoden berechnet werden.

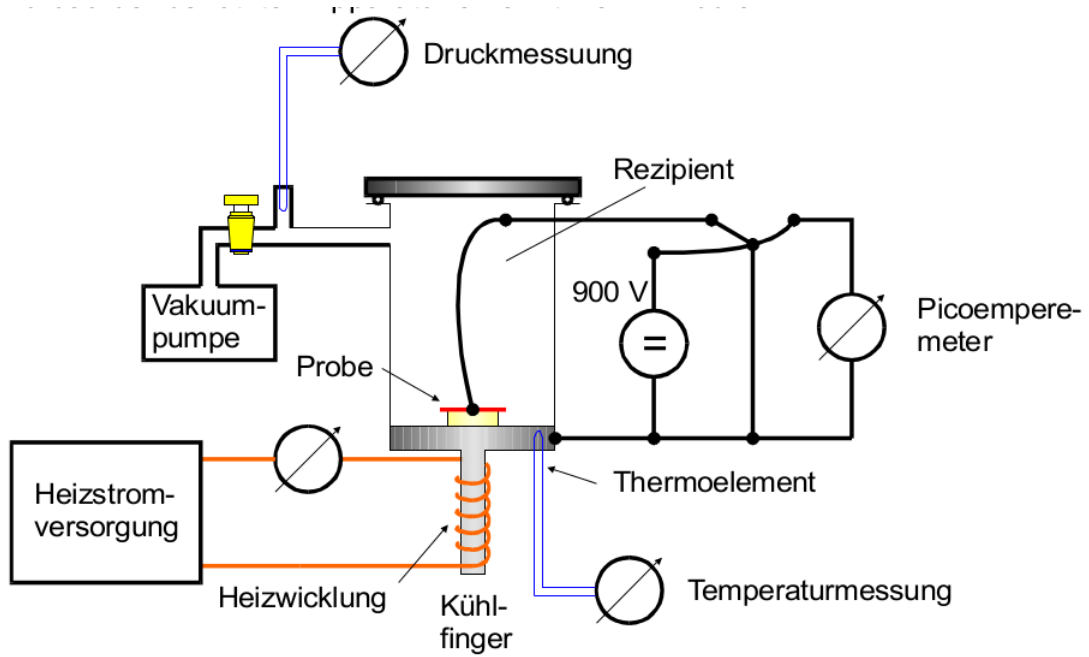


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Messapparatur

Die Probe befindet sich auf dem Boden des Probenbehälters. Da die Kristalle hygroskopisch sind, muss der Probenbehälter auf etwa 10^{-2} bar evakuiert werden. Anschließend wird das elektrische Feld bei einer Spannung zwischen $U = 600 - 900$ V über 900 s bei $T_p = 320$ K erzeugt. Nach der Polarisation wird die Probe mit flüssigem Stickstoff auf 210 K gekühlt. Das E-Feld wird abgeschaltet und der Kondensator entladen. Nun wird das Picoamperemeter angeschlossen und bei stabiler Anzeige der Aufheizprozess begonnen. Um konstante Heizraten zu erhalten ist es nötig, den Temperaturverlauf ständig zu beobachten und die Heizleistung nach Tabelle 1 angepasst werden.

b in $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	T in $^{\circ}\text{C}$	I_{Heiz} in A
2	-50	0,8
	-18	0,9
	-3	1,0
	+5	1,1
	+33	1,2
	+44	1,3
	+52	1,4
	+58	1,5
3	-50	1,0
	-20	1,1
	+2	1,3
	+28	1,4
	+41	1,5
	+51	1,7
4	-50	1,5
	-30	1,6
	-7	1,7
	+25	2,0
	+44	2,2
	+65	2,5
5	-50	1,7
	-16	2,0
	+26	2,2
	+44	2,3
	+60	2,6

Tabelle 1: Heizstrom für konsante Temperaturerhöhungen bei verschiedenen Heizraten

3 Auswertung

Bei diesem Versuch wird die durch ein Amperemeter gemessene Stromstärke in Abhängigkeit von der Proben temperatur aufgezeichnet. Aufgenommen wurden folgende zwei Messreihen

Trägt man beide Messreihen in ein Diagramm ein, so wird ersichtlich, dass der Nullpunkt linear mit der Temperatur angehoben wird. Um dieses Verhalten heraus zu korrigieren, wird mit einer Regressionsgeraden die Steigung bestimmt und die Kurve um diesen Wert abgesenkt. In Diagramm 4 und 4 sind sowohl Messwerte als auch die lineare Regression eingezeichnet.

Als Fitparameter wurde die Steigung m_i der beiden Geraden verwendet. Folgende Werte wurden errechnet:

Temp. [C°]	Strom [$10^{-12} A$]	Fortsetzung	
-61,1	0,05	-5,8	3,50
-59,1	0,01	-4,1	3,40
-55,6	0,04	-2,2	3,20
-53,5	0,50	-0,1	3,00
-52,2	0,70	2,2	2,80
-50,6	2,50	4,5	2,20
-48,5	3,00	6,6	2,30
-46,6	3,30	8,3	2,00
-44,7	3,50	10,0	1,80
-42,9	3,50	11,8	1,30
-41,1	3,50	14,0	1,20
-39,5	4,00	16,3	0,50
-37,8	3,50	18,7	0,00
-36,2	4,00	20,8	0,00
-34,4	3,90	22,9	0,01
-32,7	4,20	24,9	0,12
-30,9	4,00	26,9	0,14
-29,1	4,20	28,8	0,15
-27,2	4,10	30,6	0,20
-25,2	4,10	32,5	0,25
-23,1	4,20	34,5	0,33
-21,0	4,30	36,6	0,41
-18,9	4,20	38,7	0,50
-16,9	4,00	40,8	0,62
-14,7	4,10	42,8	0,75
-13,0	4,00	44,7	0,92
-11,2	3,90	48,6	4,50
-5,3	4,10	50,4	4,00
-7,6	3,50		

Tabelle 2: Messwerte der ersten Messreihe

Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Strom [10^{-12} A]	Fortsetzung	
-58,9	3,00	21,7	5,70
-56,0	4,90	26,7	5,60
-49,3	5,20	31,7	5,40
-41,3	5,60	36,7	5,30
-35,1	6,00	41,5	5,20
-30,3	6,10	46,3	5,00
-26,2	6,10	51,6	4,80
-22,1	6,10	57,0	4,20
-17,7	6,10	62,1	3,70
-12,9	6,30	66,9	2,70
-7,9	6,20	71,4	1,30
-2,9	6,20	76,0	0,60
2,0	6,10	80,8	0,60
6,9	6,00	85,9	0,65
11,9	6,00	90,8	1,00
16,7	5,80		

Tabelle 3: Messwerte der zweiten Messreihe

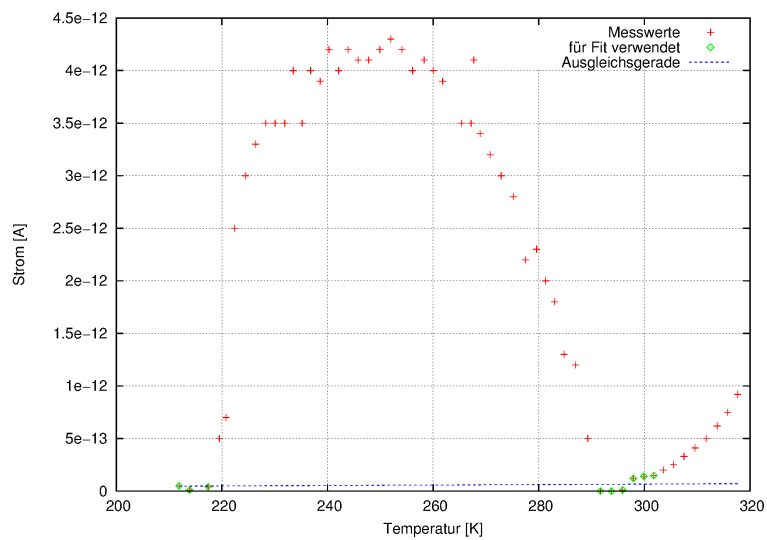


Abbildung 4: Erste Messreihe. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression mit einer Geraden durch den Ursprung benutzt.

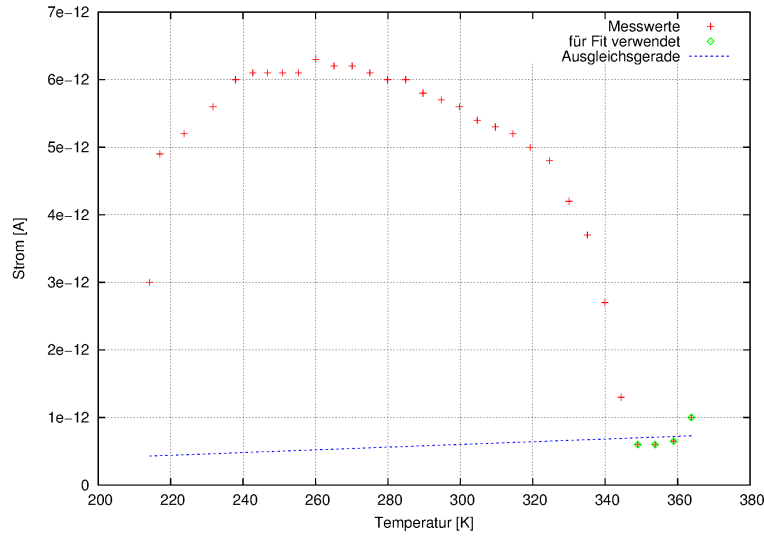


Abbildung 5: Zweite Messreihe. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression mit einer Geraden durch den Ursprung benutzt.

$$m_1 = (2,21 \pm 0,73) \cdot 10^{-16} \frac{A}{T} \quad (13)$$

$$m_2 = (2,00 \pm 0,26) \cdot 10^{-15} \frac{A}{T} \quad (14)$$

3.1 Erste Methode

Im Folgenden wurden die in (14) berechneten Korrekturen bereits angewendet. Es soll nun die Aktivierungsenergie W berechnet werden. Dazu wird ausgenutzt, dass für den frühen Kurvenverlauf die Gesetzmäßigkeit in (8) gilt. Aus den korrigierten Werte wird daher der Logarithmus gebildet und dieser dann gegen $\frac{1}{x}$ aufgetragen. Die Kurven sind in Abbildung 6 und 7 Die Steigung der Geraden entspricht der Aktivierungsenergie.

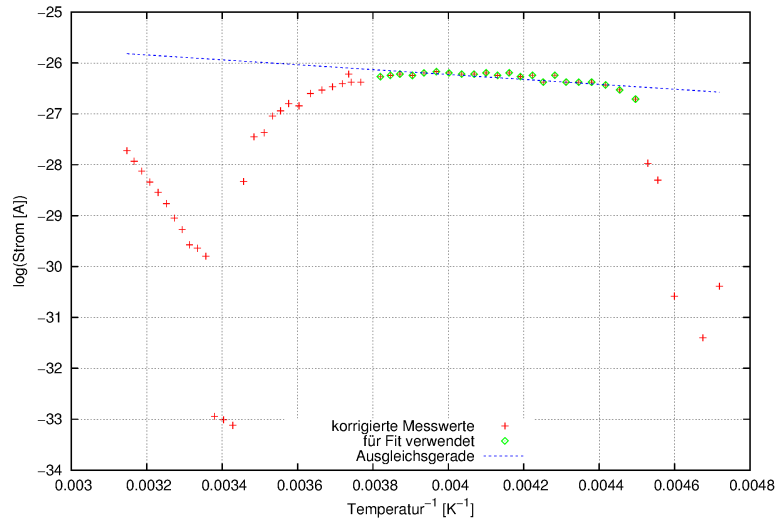


Abbildung 6: Erste Messreihe logarithmisch aufgetragen. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

Es wurden folgende Aktivierungsenergien gemessen:

$$W_1 = (-3,48 \pm 0,67) \cdot 10^{25} J \quad (15)$$

$$W_2 = (-2,298 \pm 0,29) \cdot 10^{25} J \quad (16)$$

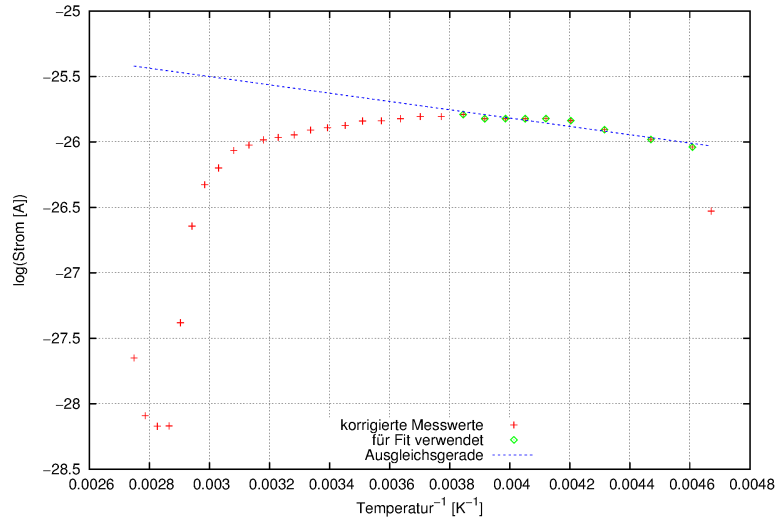


Abbildung 7: Zweite Messreihe logarithmisch aufgetragen. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

3.2 Zweite Methode

Anschließend wird die Aktivierungsenergie über eine zweite Methode bestimmt. Entsprechend Gleichung (12) lässt sich die Aktivierungsenergie auch durch die Fläche der Kurve bestimmen. Aus den Messpunkte wird dafür mittels der Trapezregel die Kurvenfläche bestimmt und diese dann gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die durch Integration erhaltenen Werte stehen in Tabellen 4 und 5. Es ergibt sich dabei der Graph in Abbildungen 8 und 9. Die Aktivierungsenergie lässt sich wieder als Steigung der Ausgleichsgeraden ablesen.

Temperatur [C°]	$\int_T^{T^*} i(T')dT'$	Fortsetzung	
-59,1	245,11	-18,9	120,52
-55,6	245,02	-16,9	112,32
-53,5	244,46	-14,7	103,41
-52,2	243,68	-13,0	96,52
-50,6	241,12	-11,2	89,41
-48,5	235,34	-9,3	65,81
-46,6	229,36	-7,6	57,07
-44,7	222,90	-5,8	50,77
-42,9	216,60	-4,1	44,91
-41,1	210,30	-2,2	38,64
-39,5	204,30	-0,1	32,13
-37,8	197,92	2,2	25,46
-36,2	191,92	4,5	19,71
-34,4	184,81	6,6	14,98
-32,7	177,93	8,3	11,33
-30,9	170,55	10,0	8,10
-29,1	163,17	11,8	5,31
-27,2	155,28	14,0	2,56
-25,2	147,08	16,3	0,60
-23,1	138,37	18,7	0,00
-21,0	129,44		

Tabelle 4: Messwerte, die durch Integration der zweiten Messreihe entstanden sind. Verwendet wurde die Trapez-Methode

Temperatur [C°]	$\int_T^{T^*} i(T')dT'$	Fortsetzung	
-58,9	700,535	11,9	288,395
-56,0	689,08	16,7	260,075
-49,3	655,245	21,7	231,325
-41,3	612,045	26,7	203,075
-35,1	576,085	31,7	175,575
-30,3	547,045	36,7	148,825
-26,2	522,035	41,5	123,625
-22,1	497,025	46,3	99,145
-17,7	470,185	51,6	73,175
-12,9	440,425	57,0	48,875
-7,9	409,175	62,1	28,73
-2,9	378,175	66,9	13,37
2,0	348,04	71,4	4,37
6,9	318,395	76,0	0,0

Tabelle 5: Messwerte, die durch Integration der ersten Messreihe entstanden sind. Verwendet wurde die Trapez-Methode

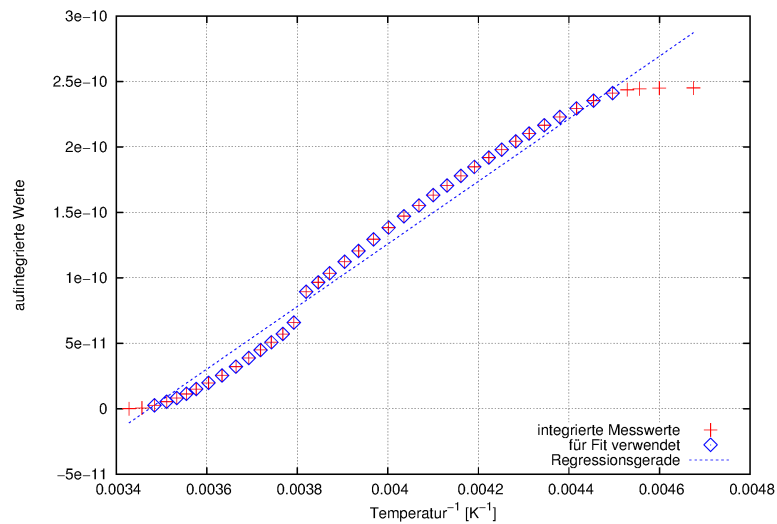


Abbildung 8: Integrierte Werte der ersten Messreihe gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die blau umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

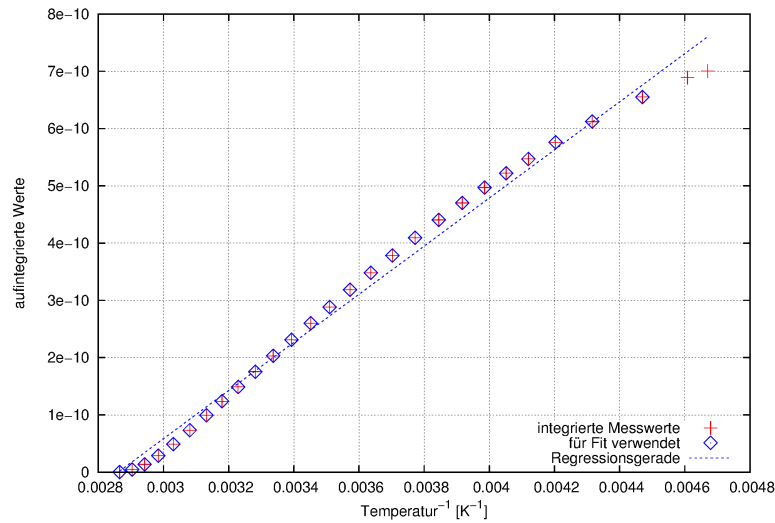


Abbildung 9: Integrierte Werte der zweiten Messreihe gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die blau umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

Es wurden folgende Aktivierungsenergien gemessen:

$$W_1 = (1,73 \pm 0,041) \cdot 10^{16} J \quad (17)$$

$$W_2 = (3,04 \pm 0,06) \cdot 10^{16} J \quad (18)$$

4 Diskussion und Fazit

Die Berechnung der Aktivierungsenergie gelang mit beiden Methoden ohne große statistische Abweichungen. Dennoch liegen die Werte um 9 Größenordnungen auseinander. Plausibler sind die Werte, die mit der zweiten Methode bestimmt wurden, da diese kleiner sind

Gut sichtbar wird bei den integrierten Werten in Abbildung 8 ein Sprung der Messwerte, der jedoch das Ergebnis hier nicht weiter beeinflusst, da nur die Steigung der Ausgleichsgeraden von Bedeutung ist. Es ist jedoch gut möglich, dass sich dieser Sprung bei Verwendung der ersten Methode stärker bemerkbar macht und somit die Diskrepanz der Ergebnisse teilweise erklärt. Der Sprung rührt vermutlich daher, dass zu diesem Zeitpunkt die Sensibilität des Amperemeters verändert wurde.

Literatur

Versuchsanleitung - Versuch Nr. 48 Dipolrelaxation in Ionenkristallen