

# **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

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>1</b>
1.1	Ionengitter . . . . .	1
1.2	Messverfahren . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>6</b>
3.1	Erste Methode . . . . .	9
3.2	Zweite Methode . . . . .	11
3.3	$\tau(T)$ -Graph . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Diskussion und Fazit</b>	<b>14</b>

# 1 Theorie

## 1.1 Ionengitter

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

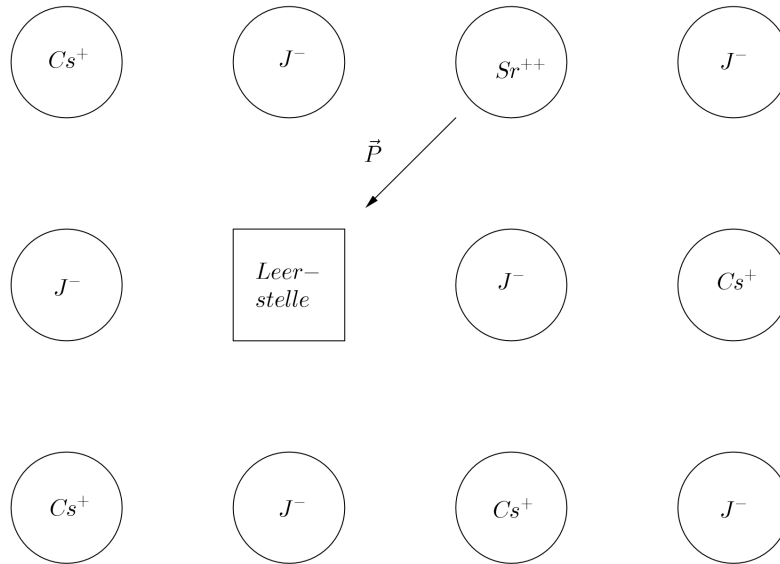


Abbildung 1: Entstehung eines elektrischen Dipols in einem Ionenkristall

Wegen der diskreten Gitterpunkte sind nur diskrete Dipolausrichtung möglich, wobei unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  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 Dipolorientierung wird Relaxationszeit  $\tau$  genannt, die direkt proportional zur Boltzmann-Statistik sein muss

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

mit  $\tau_0$  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  $\tau$  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  $dN/dt$

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

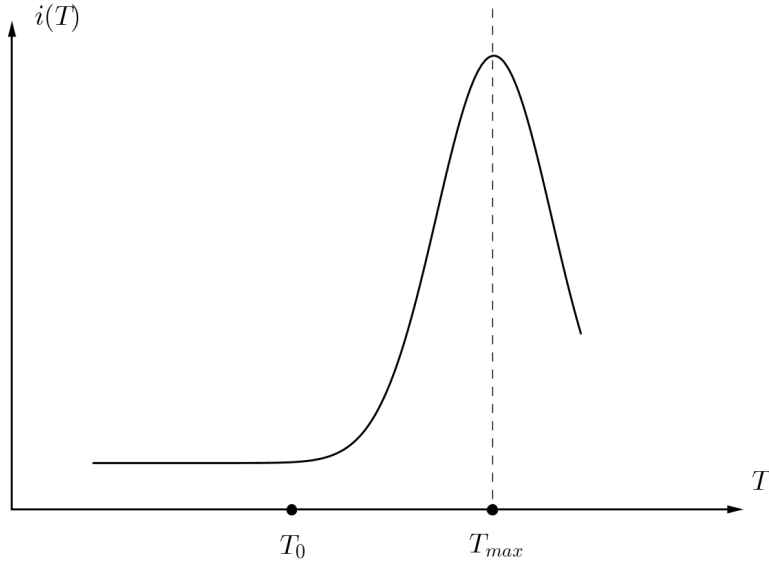


Abbildung 2: Depolarisationsstrom in Abhängigkeit der Temperatur

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 Polarisation 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  $\tau$  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  $\tau_0$  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  $\tau_0$  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.

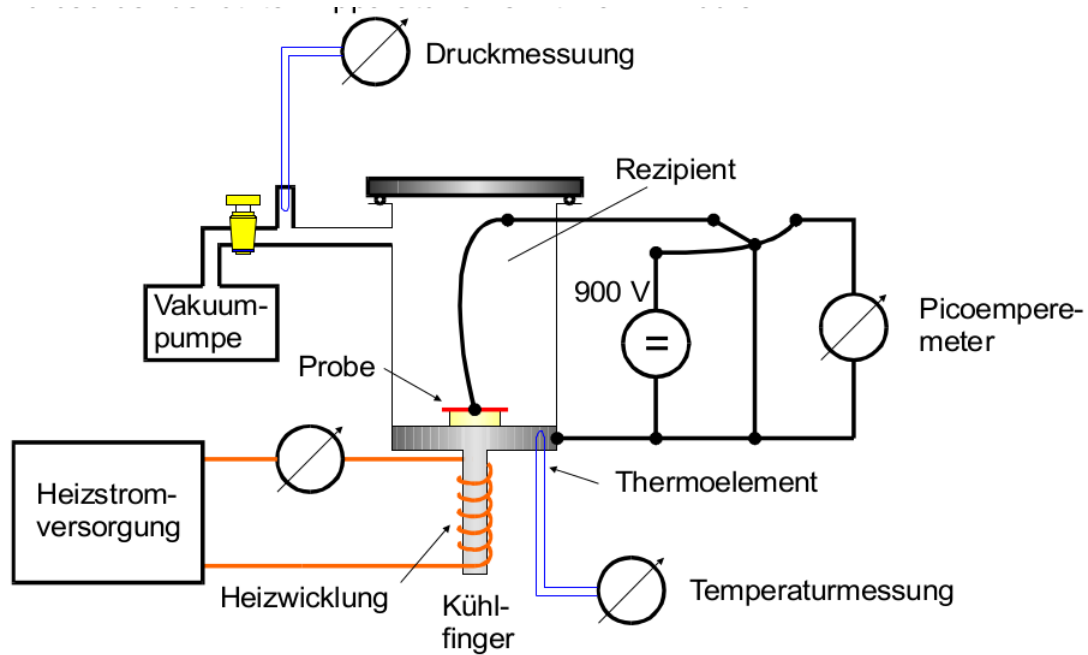


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Messapparatur

Die Probe befindet sich auf dem Boden des Probenbehälters. Da die Kristalle hygroskopisch sind, muss der Probenbehälter auf etwa  $10\text{bar}^{-2}$  evakuiert werden. Anschließend wird das elektrische Feld bei einer Spannung zwischen  $U = 600 - 900\text{V}$  über 900s bei  $T_p = 320\text{K}$  erzeugt. Nach der Polarisierung wird die Probe mit flüssigem Stickstoff auf  $210\text{K}$  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 $^{\circ}\text{C}$	$I_{\text{Heiz}}$ 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

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 5 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. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Strom [ $\text{A}$ ] $\cdot 10^{-12}$	Fortsetzung	
-61,1	0,05	-5,8	3,50
-59,1	0,01	-4,1	3,40
-55,6	0,40	-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 Messreihe, die bei einer Heizrate von  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen wurde

Temp. [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 Messreihe, die bei einer Heizrate von  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen wurde

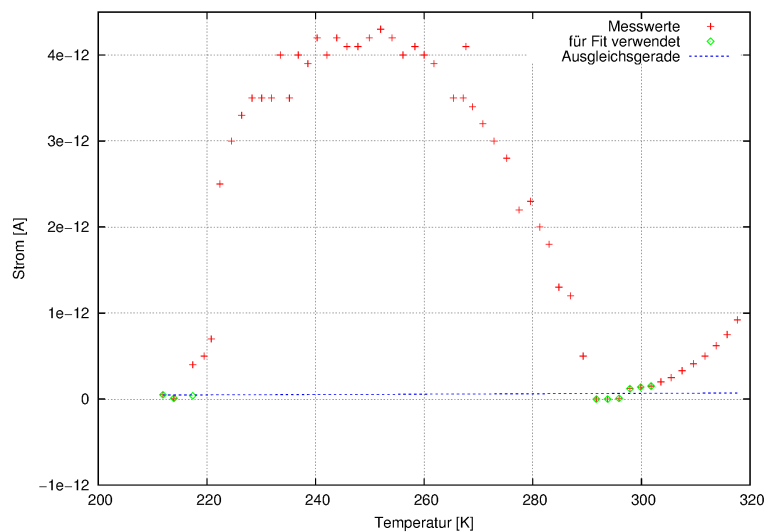


Abbildung 4: Messreihe, die bei einer Heizrate von  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen wurden. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression mit einer Geraden durch den Ursprung benutzt.

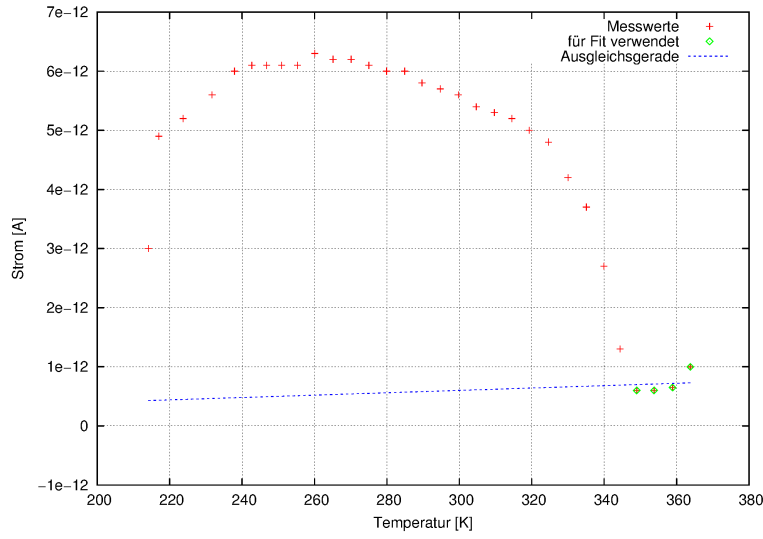


Abbildung 5: Messreihe, die bei einer Heizrate von  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen wurden. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression mit einer Geraden durch den Ursprung benutzt.

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

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

$$b_{1,2} = 0 \text{ A} \quad (15)$$

### 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 zu sehen. Die Steigungen der Geraden entsprechen den Aktivierungsenergien.

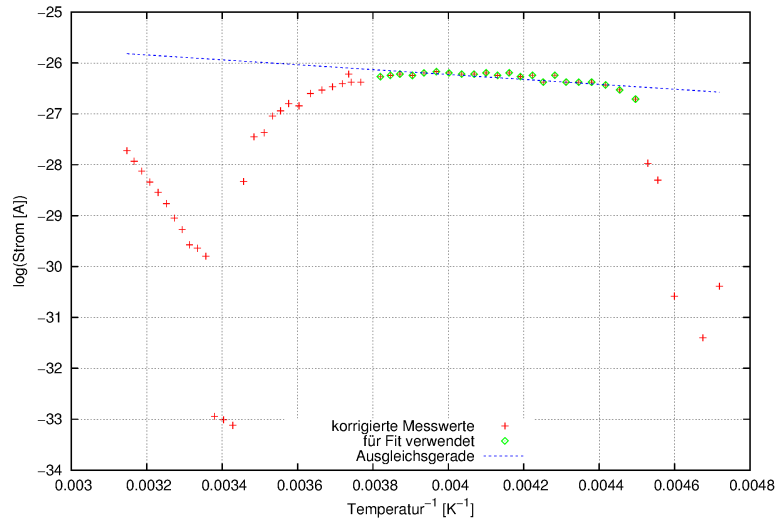


Abbildung 6: Messwerte: 2°C pro Minute logarithmisch aufgetragen. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

Aus der Steigung ließen sich folgende Aktivierungsenergien errechnen:

$$W_1 = (-2,17 \pm 0,42) \cdot 10^{44} \text{ eV} \quad (16)$$

$$W_2 = (-1,43 \pm 0,18) \cdot 10^{44} \text{ eV} \quad (17)$$

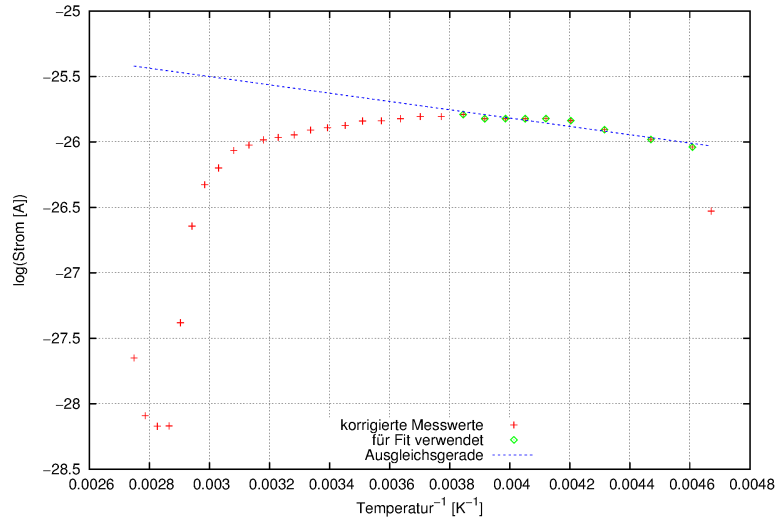


Abbildung 7: Messreihe, die bei einer Heizrate von 5°C/min aufgenommen wurden logarithmisch aufgetragen. Die in grün umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

### 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. Graphisch dargestellt sind diese Werte in Abbildungen 8 und 9. Die Aktivierungsenergie lässt sich wieder aus der Steigung der Ausgleichsgeraden errechnen.

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 Messreihe: 5°C pro Minute 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 Messreihe: 2°C pro Minute entstanden sind. Verwendet wurde die Trapez-Methode

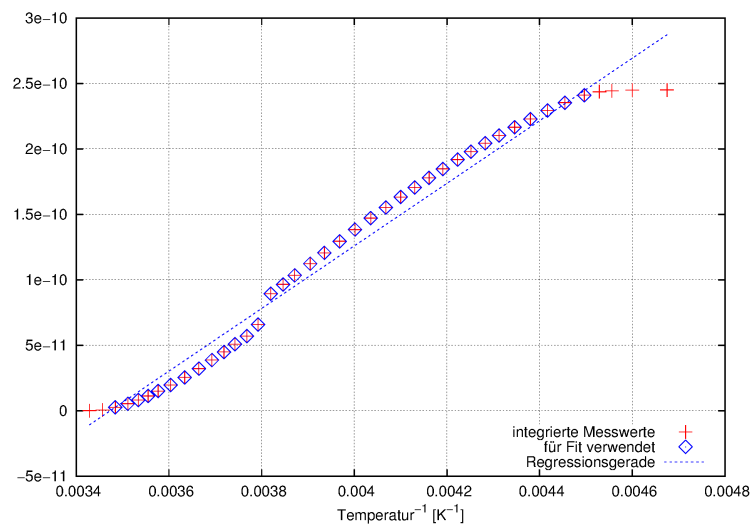


Abbildung 8: Integrierte Werte aus Tabelle 4 gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen. Die blau umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

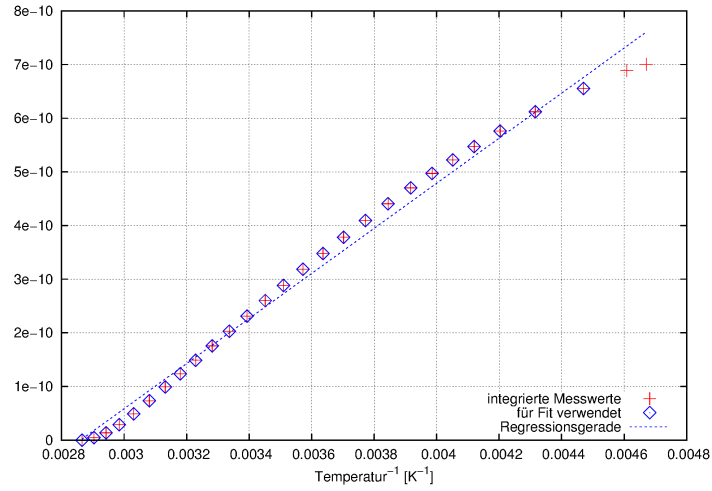


Abbildung 9: Integrierte Werte aus Tabelle 5 gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen. Die blau umrahmten Werte wurden für die lineare Regression verwendet

Die lineare Regression ergab folgende Parameter:

$$\begin{aligned}
 m_1 &= (2,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-7} \\
 b_1 &= -(8,30 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \\
 m_2 &= (4,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-7} \\
 b_2 &= -(1,20 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}
 \end{aligned}$$

Zwischen der Steigung der Geraden und der Aktivierungsenergie besteht dabei der Zusammenhang

$$W = \frac{m_i}{k_B} \quad (18)$$

Damit errechnen sich folgende Aktivierungsenergien:

$$W_1 = (1,08 \pm 0,03) \cdot 10^{35} \text{eV} \quad (19)$$

$$W_2 = (1,90 \pm 0,04) \cdot 10^{35} \text{eV} \quad (20)$$

### 3.3 $\tau(T)$ -Graph

Der Graph der Relaxations-Zeit  $\tau(T)$  (Gleichung (1)) soll graphisch dargestellt werden. Hierfür wird noch die Amplitude  $\tau_0$  der Exponentialfunktion benötigt. Diese erhält man durch Differenzieren der Gleichung (7). Die Änderung der Stromdichte im Bereich um  $T = T_{\max}$  ist gleich 0, daraus folgt dann

$$\tau_0 = \frac{k_B T_{\max}^2}{bW} \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right)$$

Die Temperatur  $T_{\max}$  kann wie in Abbildung 2 aus den Graphen abgelesen werden. Für die im Versuch aufgenommenen Werte erhält man:

$$T_{\max,1} = -21,0\text{C}^\circ = 252,15\text{K}$$

$$T_{\max,2} = -12,9\text{C}^\circ = 260,25\text{K}$$

und mit den Werten für die Aktivierungsenergien folgt in beiden Fällen

$$\tau_{0,1} = \text{const} \cdot e^{-10^{16}} \approx 0$$

$$\tau_{0,2} = \text{const} \cdot e^{-10^{25}} \approx 0$$

Graphisch dargestellt ist dies ebenfalls konstant 0.

## 4 Diskussion und Fazit

Die im Versuch aufgenommenen Werte sind sehr schlecht. Die berechneten Werte der Aktivierungsenergien von beiden Methoden liegen um 9 Größenordnungen auseinander. Nochmal deutlich größer ist die Abweichung zum Literaturwert, welcher in der Größenordnung weniger eV liegt.

Heizrate	Methode	Ergebnis [eV]
2°C pro Minute	1	$(-2,17 \pm 0,42) \cdot 10^{44}$
	2	$(-1,43 \pm 0,18) \cdot 10^{44}$
5°C pro Minute	1	$(1,08 \pm 0,03) \cdot 10^{35}$
	2	$(1,90 \pm 0,04) \cdot 10^{35}$

Gut sichtbar wird zudem 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.

Ein möglicher Grund für die schlechten Ergebnisse wäre zum Beispiel, dass die Probe nicht richtig vorbereitet wurde. Damit ein Strom gemessen werden kann, müssen sich zunächst möglichst alle Spins in der Probe im angelegten E-Feld ausrichten und dann muss diese Stellung durch ein rasches Abkühlen der Probe beibehalten werden. Geschieht dies nicht, so ist eine korrekte Datennahme im Anschluss daran nicht möglich. Vermutlich ist dies in diesem Datensatz nicht geschehen.



## Literatur

Versuchsanleitung - Versuch Nr. 48 Dipolrelaxation in Ionenkristallen (FP Praktikum der TU-Dortmund)