

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

1. Problemstellung

Der Einbau zweiwertiger Kationen (wie z.B. Sr^{2+}) in das Gitter eines Ionenkristalles aus einwertigen Ionen (z.B. CsJ) erzeugt permanente elektrische Dipole; denn zusammen mit dem Einbau eines Sr^{2+} -Ions wird aus Gründen der elektrischen Ladungsneutralität des Kristalles immer eine Kationen-Leerstelle erzeugt. Die Kombination aus Sr^{2+} -Ion und Kationenleerstelle stellt einen elektrischen Dipol dar (siehe Abb.1).

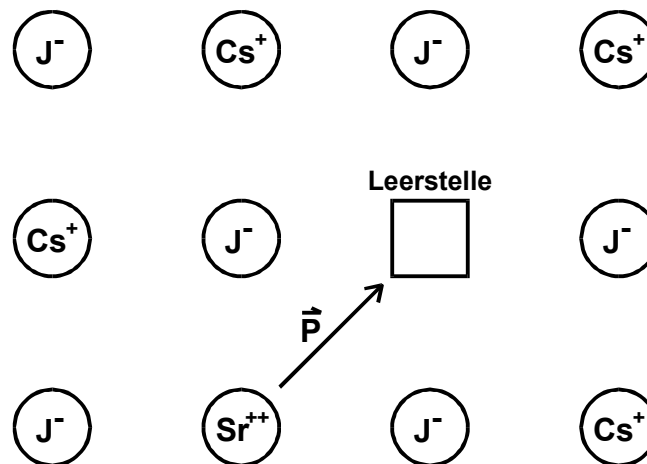


Abb.1 Entstehung eines elektrischen Dipols in einem Ionenkristall

Die Richtung dieses Dipols ist festgelegt durch die Verbindungsachse zwischen den Störstellen. Da sich beide auf Gitterplätzen aufhalten, existieren nur diskrete Dipolrichtungen im Kristall. Man hat festgestellt, dass sich bei Temperaturen unter 500°C praktisch nur Gitterleerstellen im Kristall bewegen können.^{*)} Der Dipol kann also nur durch Leerstellendiffusion seine Richtung ändern. Hierbei muss eine Potentialschwelle, die durch den räumlich periodischen Verlauf des Gitterpotentials festgelegt ist, übersprungen werden. Das heißt, zur Drehung eines Dipols im Gitterverband ist eine bestimmte, materialspezifische Aktivierungsenergie W erforderlich. Der Bruchteil der Dipolgesamtheit, der aufgrund seiner thermischen Bewegung in der Lage ist, die Energie W aufzubringen, beträgt nach der Boltzmann-Statistik: $\exp(-W/kT)$. Die mittlere Zeit zwischen zwei Umorientierungen eines Dipols bezeichnet man als Relaxationszeit. Sie muß nach dem eben gesagten proportional zu $\exp(W/kT)$ sein. Man kann diesen Sachverhalt durch die Gleichung

$$(1) \quad \tau(T) = \tau_0 \exp(W / kT)$$

ausdrücken. τ_0 wird als charakteristische Relaxationszeit bezeichnet. Es gilt $\tau_0 = \tau(\infty)$.

Aufgabe des hier beschriebenen Versuches ist es nun, die Größen W und τ_0 zu ermitteln.

^{*)} W.Jost, *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen*

2. Beschreibung des Messverfahrens

Die zu untersuchende Probe, eine kreisförmige Platte von 3 bis 5 mm Dicke, dient als Dielektrikum eines Plattenkondensators. Man legt an ihn eine elektrische Gleichspannung an, sodass im Innern der Probe ein elektrisches Feld mit der Feldstärke E herrscht. Unter seinem Einfluss drehen sich die Dipole, deren Richtungen zuvor statistisch über den ganzen Raumwinkel verteilt waren, in Feldrichtung; jedoch wird die Ausrichtung durch die thermische Bewegung der Gitterbausteine gestört, sodass im Mittel nur ein kleiner Bruchteil y der Dipolgesamtheit in Feldrichtung weist. y lässt sich durch die sogenannte **Langevin-Funktion** $L(x)$, die auch bei der Theorie des Paramagnetismus eine Rolle spielt, ausdrücken. Es gilt^{*)}

$$(1a) \quad y = L(x) := \coth x - \frac{1}{x},$$

wobei die Variable hier die Bedeutung

$$x := \frac{pE}{kT}$$

(p = Betrag des Dipolmomentes)

hat. Für den Fall, dass

$$pE \ll kT$$

ist - die Voraussetzung ist bei den herrschenden Versuchsbedingungen erfüllt -, gilt für (1a) die Näherung

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

Damit sich bei der Temperatur T auch tatsächlich der Bruchteil $y(T)$ der Dipole in Feldrichtung einstellt, muss das Feld E eine Zeit t , die groß gegen die Relaxationszeit $\tau(T)$ ist, eingeschaltet sein. Danach kühlt man die Probe bei eingeschaltetem Feld möglichst schnell auf eine Temperatur T_0 ab. Wegen der exponentiellen Zunahme der Relaxationszeit mit der Temperatur (siehe (1)) gelingt es angenähert, den bei der Temperatur T herrschenden Polarisationszustand „einzufrieren“. Man kann jetzt das Feld E abschalten, ohne die Größe y nennenswert zu ändern. Als nächstes schließt man die Kondensatorplatten kurz. Dadurch verschwindet der auch bei tiefen Temperaturen bewegliche Ladungsanteil (Elektronen), und es bleibt nur noch die durch die ausgerichteten Dipole erzeugte Ladung zurück. Sodann wird die Probe mit konstanter Heizrate

$$(2a) \quad b := dT/dt = \text{const}$$

aufgeheizt. Dabei werden die ausgerichteten Dipole im Lauf der Zeit aus ihrer Vorzugsrichtung herauspringen und wieder eine statistische Richtungsverteilung annehmen. Dieser als Dipolrelaxation bezeichnete Vorgang ruft einen Depolarisationsstrom hervor, den man messen kann, wenn man die Probe an ein empfindliches Strommessgerät an-

^{*)} siehe z.B.: V32, Kap.4 oder C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik

schließt. Der Strom wird in Abhängigkeit von der Temperatur zunächst steil anwachsen, da die Relaxationszeit schnell abnimmt, ein Maximum durchlaufen und dann wieder abnehmen, da sich die Zahl der noch nicht relaxierten Dipole laufend verringert (siehe Abb.2)^{*)}.

Die Depolarisationsstromdichte $j(T)$ ist gleich dem Produkt aus dem Bruchteil y der bei der Polarisierungstemperatur T_p orientierten Dipole, dem Dipolmoment p und der Zahl dN/dt der pro Zeit und Volumeneinheit relaxierenden Dipole:

$$(3) \quad j(T) = y(T_p) \cdot p \cdot \frac{dN}{dt} .$$

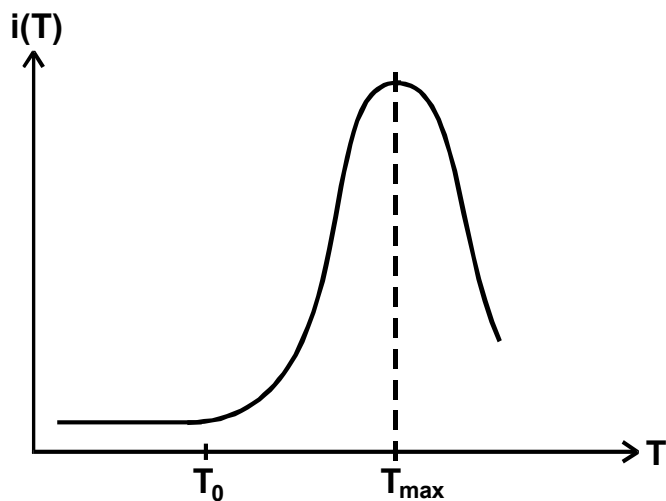


Abb.2: Der Depolarisationsstrom in Abhängigkeit von der Temperatur

Für $y(T_p)p$ erhält man aus (2)

$$(4) \quad y(T_p)p = \frac{p^2 E}{3k T_p} .$$

Da die Dipolrelaxation, wie in Kap.1 dargestellt, ein thermisch aktivierter Prozess ist, ist die Zahl dN der pro Zeitintervall dt bei der Temperatur T relaxierenden Dipole proportional zur Zahl N der im Zeitpunkt t pro Volumeneinheit noch vorhandenen, orientierten Dipole. Der Proportionalitätsfaktor ist die Relaxationsfrequenz $1/\tau$

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

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist unter Berücksichtigung von (2a)

$$(6) \quad N = N_p \exp \left(- \int_{t_0}^t \frac{dt'}{\tau(T)} \right) = N_p \exp \left(- \frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) .$$

^{*)} Gelegentlich kommt es vor, dass sich noch ein zweiter Relaxationsprozess mit höherem W anschließt. Man beobachtet dann einen erneuten Anstieg der Stromkurve. Bei der Auswertung der Ergebnisse ist es dann notwendig, den Depolarisationsstrom des 2. Prozesses von der Gesamtkurve abzuziehen.

Hierin soll N_p die Zahl der zu Beginn des Aufheizens (Zeitpunkt t_0 und Temperatur T_0) vorhandenen orientierten Dipole pro Volumeneinheit bedeuten. Die Zusammenfassung der Gleichungen (3) bis (6) liefert dann für $j(T)$ den Ausdruck

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

In (7) kann man noch $\tau(T)$ mit Hilfe der Relaxationsgleichung (1) eliminieren. Man erhält dann folgenden Ausdruck für die Depolarisationsstromdichte

$$(8) \quad j(T) = \frac{p^2 E}{3kT_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp \left(-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-W/kT') dT' \right) \exp(-W/kT) .$$

Im Anfangsteil der Depolarisationskurve (Abb.2) ist

$$\int_{T_0}^T \exp(-W/kT) dT' \approx 0 .$$

Daher kann man dort für $j(T)$ die Näherung

$$(9) \quad j(T) \approx \frac{p^2 E}{3kT_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp(-W/kT)$$

benutzen. In einem Diagramm $\ln j$ gegen $1/T$ wird man dann in dem Temperaturbereich, wo die Näherung (9) gültig ist, eine Gerade beobachten, aus deren Anstieg sich die Aktivierungsenergie W berechnen lässt.

Mit größerer Genauigkeit kann man W jedoch aus dem **gesamten** Kurvenverlauf ermitteln. Man betrachtet hierzu die Polarisation P der Probe, die nach Definition gleich dem Gesamtdipolmoment pro Volumeneinheit ist. Da P proportional zur Zahl der orientierten Dipole ist, gilt beim Aufheizvorgang für die Polarisation ebenfalls eine Relaxationsgleichung von der Form (5):

$$(10) \quad \frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T(t))} .$$

Die Änderung der Polarisation ruft in einem äußeren Stromkreis einen Strom i hervor, der gegeben ist durch

$$(11) \quad i(t) = F \frac{dP}{dt} .$$

(F = Probenquerschnitt)

Die Integration von (11) ergibt

$$(12) \quad \int_{t(T)}^{\infty} i(t) dt = -FP(t) \quad \text{da } P(\infty) = 0 .$$

Aus den letzten drei Gleichungen bekommt man dann für τ

$$(13) \quad \tau(T(t)) = \frac{\int_0^{\infty} i(t) dt}{i(t(T))} \cdot \frac{t(T)}{b} \cdot b$$

Da eine eindeutige Zuordnung zwischen t und T existiert, $-T$ soll eine lineare Funktion von t sein- lässt sich (13) auch schreiben

$$(14) \quad \tau(T) = \frac{\int_T^{\infty} i(T') dT'}{b i(T)}$$

Unter Benutzung von (1) bekommt man aus (14)

$$\frac{W}{kT} = \ln \frac{\int_T^{\infty} i(T') dT'}{i(T) \tau_0 b}$$

Trägt man nun

$$\ln \frac{\int_T^{T^*} i(T') dT'}{i(T) \text{const}}$$

gegen $1/T$ auf, so kann man das gesuchte W aus dem Anstieg der ausgleichenden Geraden ermitteln. Die obere Integrationsgrenze T^* ist hier eine beliebige, aber feste Temperatur mit $i(T^*) \approx 0$.

Zur Berechnung der Relaxationszeit τ der untersuchten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur fehlt jetzt noch die Größe τ_0 . τ_0 lässt sich indirekt aus der Lage T_{\max} des Strommaximums der $i(T)$ -Kurve bestimmen (siehe Abb.2). Durch Differentiation der Gleichung (8) kann man eine Beziehung zwischen den Größen T_{\max} und $\tau(T_{\max})$ herstellen. Aus der Messgröße T_{\max} lässt sich somit die zugehörige Relaxationszeit $\tau(T_{\max})$ berechnen. Durch Einsetzen des Wertepaares $(T_{\max}, \tau(T_{\max}))$ in (1) bekommt man schließlich den Zahlenwert für die Relaxationszeit τ_0 heraus.

3. Aufgabe:

Man nehme Strom-Temperatur-Kurven bei zwei verschiedenen Heizraten b zwischen $2^\circ/\text{min}$ und $8^\circ/\text{min}$ für eines der folgenden Materialien auf: CsJ (mit Sr dotiert), CsBr(Ba) oder KBr(Sr) und gebe die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Kationenleerstellen sowie den Temperaturverlauf der Relaxationszeit $\tau(T)$ an. Dabei bestimme man W nach den beiden im Kapitel 2 beschriebenen Methoden.

4. Apparative Hinweise:

Den Aufbau der benutzten Apparatur erkennt man in Abb.3.

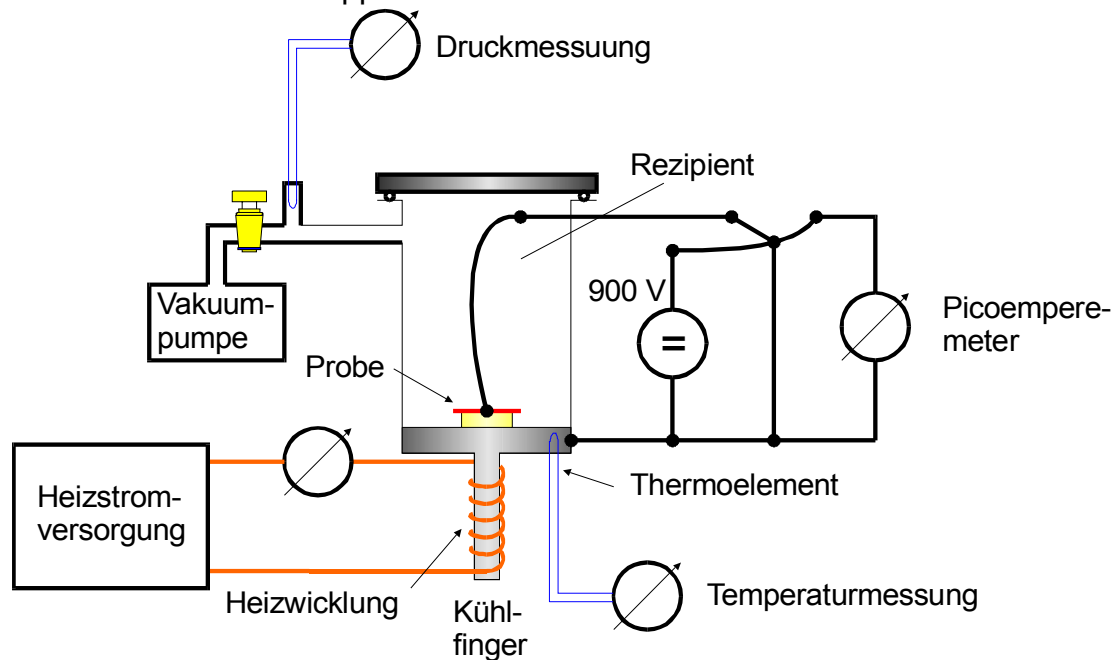


Abb.3 Schematische Darstellung der Messapparatur

Die Probe ($d = 3\text{mm}$) befindet sich auf dem Boden des Probenbehälters. Zur Erzielung eines guten Wärmekontaktes wird sie dort mit wenig Wärmeleitpaste aufgekittet. Da die zu untersuchenden Kristalle hygroskopisch sind, muss die Messung im Vakuum durchgeführt werden. Vor Beginn der Messung wird daher der Probenbehälter auf etwa 10^{-2} mbar evakuiert. Nach Erreichen dieses Druckwertes kann ein elektrisches Feld an die Probe angelegt werden ($U = 600 - 900\text{ V}$). Die Einschaltdauer sollte groß gegen die Relaxationszeit sein. Für CsJ(Sr) und CsBr(Ba) reichen 900 s bei $T_p = 295\text{K}$ aus, bei KBr(Sr) sollte T_p auf 320K erhöht werden, um mit 900 s auszukommen. Nach Beendigung der Polarisationszeit wird die Probe möglichst schnell durch Eintauchen des Kühlfingers in flüssigen Stickstoff auf etwa 210 K abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur kann man das Feld abschalten und den Probenkondensator durch Kurzschließen entladen, was einige Minuten dauert. Erst dann wird das Picoamperemeter angeklemmt und der angezeigte Strom beobachtet. Nachdem der Stromwert konstant geworden ist, kann man mit dem Aufheizen beginnen. Hierbei ist zu beachten, dass das Elektrometer empfindlich auf Änderungen des elektrischen und magnetischen Feldes seiner Umgebung reagiert. Hält man sich in seiner Nähe auf, so sollte man sich möglichst wenig bewegen.

Zur Erzielung einer konstanten Heizrate b muss die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit ständig beobachtet werden und die Heizleistung passend eingeregelt werden. Folgende Richtwerte für den Heizstrom seien hier angegeben:

Heizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Heizstrom [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: Heizstrom für die Gehäuseheizung in Abhängigkeit von der Proben­temperatur bei verschiedenen Heizraten

Maximale Temperatur des Gehäuses: 100°C

5. Literatur

C. Bucci, R. Fieschi in Physical Review, Bd. 148 (1966), 816

R.M. Fuller in American Journal of Physics, Bd. 40 (1972), 883