

Fortgeschrittenenpraktikum

V48 Dipolrelaxation von Ionenkristallen

Felix Gläsemann

`felix.glaesemann@tu-dortmund.de`

Tobias Brützel

`tobias.bruetzel@tu-dortmund.de`

Durchführung: 12.01.2022

Abgabe: 19.01.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Dipole in Ionenkristallen	3
2.2	Messverfahren	4
2.3	Aktivierungsenergie	5
2.3.1	Polarisationsansatz	5
2.3.2	Herleitung über die Stromdichte	6
3	Aufbau und Durchführung	6
3.1	Aufbau	6
3.2	Durchführung	7
4	Auswertung	8
4.1	Bestimmung des Untergrundes	8
4.2	Berechnung der Aktivierungsenergie	11
4.2.1	Polarisationsansatz	11
4.2.2	Berechnung über die Stromdichte	12
4.3	Relaxationszeit	15
5	Diskussion	16
6	Anhang	17
	Literatur	18

1 Zielsetzung

Das Ziel des Versuches ist es mithilfe der Relaxationszeit die Dipolrelaxation in Kaliumbromid zu untersuchen. Dafür werden in diesem Versuch Aktivierungsenergie W und charakteristische Relaxationszeit τ_0 bestimmt.

2 Theorie

Um die Dipolrelaxation in einem Ionenkristall zu charakterisieren, müssen die spezifische Aktivierungsenergie W sowie die Relaxationszeit τ_0 bestimmt werden, in diesem Abschnitt wird darauf im Folgenden näher eingegangen.

2.1 Dipole in Ionenkristallen

Ein Ionenkristall ist nach außen neutral geladen, dies liegt daran, dass im Inneren abwechselnd negativ und positiv geladene Ionen vorhanden sind. Durch Dotierung derartiger Kristalle mit doppelt geladenen Ionen ist es möglich, dass ein Dipol entsteht. Dies geschieht dadurch, dass um die Ladungsneutralität nach außen zu erhalten Kationen-Leerstellen im Kristall entstehen. In Abbildung (1) ist dies schematisch dargestellt. Wie

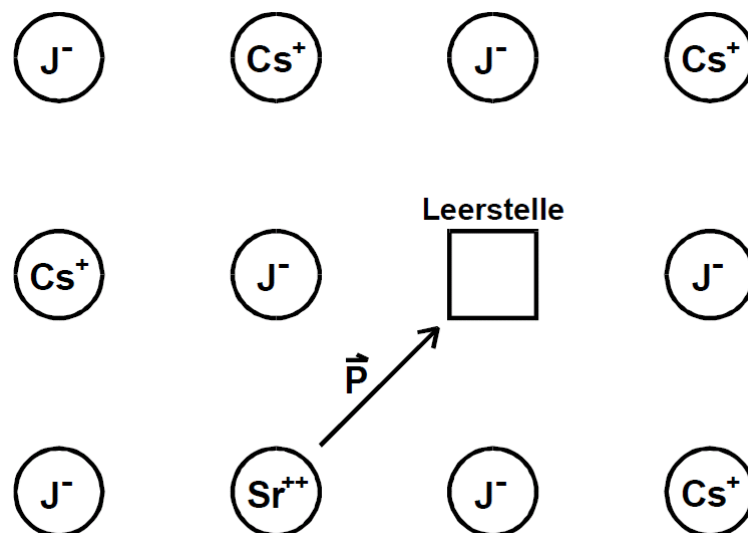


Abbildung 1: Dipolbildung innerhalb eines Cäsiumiodidkristalls.

in Abbildung (1) zu sehen, wird in diesem Beispiel ein zweifach geladenes Strontium genutzt um die Leerstelle zu bilden, dabei ist \vec{P} das Dipolmoment. Der Abstand zwischen Ion und Leerstelle gibt somit die Richtung des Dipols an. Daraus folgt, dass aufgrund der Gitterstruktur nur bestimmte Dipolrichtungen im Kristall erlaubt sind.

Eine Richtungsänderung der Dipole zu erzwingen ist für $T < 500^\circ\text{C}$ nur per Leerstellendiffusion möglich. Diese tritt ab der spezifischen Aktivierungsenergie W auf. Auf diese

wird in Abschnitt (2.3) näher eingegangen. Mithilfe der Boltzmannstatistik, die den Anteil der Dipole angibt, der die nötige Energie aufbringen kann, ist es nun möglich eine Gleichung für die Relaxationszeit eines Dipols anzugeben:

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

Dabei ist τ_0 die charakteristische Relaxationszeit, also der Wert für $T \rightarrow \infty$, k_B ist die Boltzmannkonstante, diese ist gegeben durch $k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ [6].

2.2 Messverfahren

In diesem Abschnitt wird der Messvorgang näher beschrieben und die darauffolgenden Berechnungen vorgestellt. Die verwendete Probe fungiert als Dielektrikum in einem Plattenkondensator und hat in etwa eine Dicke von $d = 3 \text{ mm}$ bis 5 mm . Zunächst wird die Probe polarisiert, dies geschieht durch das Anlegen eines elektrischen Feldes E über einen Zeitraum der wesentlich größer als die Relaxationszeit ist, also $t_{\text{pol}} \gg \tau(T)$. Der Anteil der Dipole γ der in Feldrichtung weist, kann für $pE \ll k_B T$ wie folgt genähert werden:

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

Nun wird die Probe mithilfe von flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur T_0 abgekühlt. Durch Kurzschließen des Kondensators kann die verbleibende Ladung abfließen, anschließend wird die Probe mit konstanter Heizrate a erhitzt.

$$a := \frac{dT}{dt} = \text{const.} \quad (3)$$

Der Relaxationsvorgang beginnt, das statistische Gleichgewicht stellt sich langsam ein. Die Depolarisationsstromdichte aus Gleichung (2) führt auf eine Polarisation P , diese gibt das Dipolmoment pro Volumeneinheit an. Diese wird wie folgt beschrieben:

$$P = \gamma(T) \cdot p \quad (4)$$

$N(t)$ ist nun die Anzahl der relaxierenden Dipole, also genau die Dipole die zum induzierten Polarisationsstrom beitragen damit ergibt sich:

$$I(T) = P \cdot \frac{dN}{dt}$$

und weiter:

$$I(T) = \gamma(T_p) p \frac{dN}{dt} \quad (5)$$

Dabei gibt $\gamma(T_p)$ den Anteil der Dipole an bei der Polarisationsstemperatur T_0 an, der Differenzquotient $\frac{dN}{dt}$ gibt die Anzahl der pro Zeit und Volumen relaxierenden Dipole an und p das Dipolmoment. In Abbildung (2) ist der Verlauf des Polarisationsstrom dargestellt. Mit Gleichung (2) lässt sich der erste Teil Gleichung für den Strom wie folgt

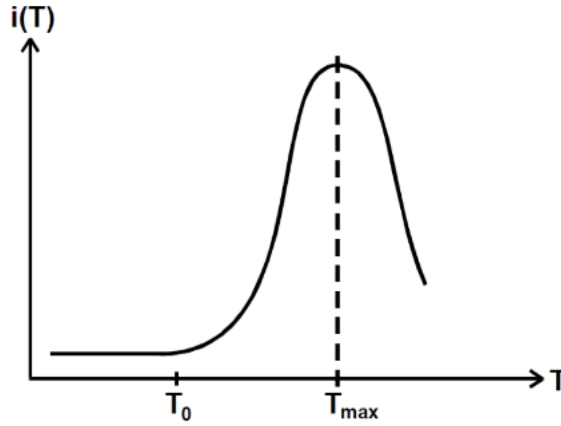


Abbildung 2: Der Polarisationsstrom aufgetragen gegen die Temperatur.

ausdrücken:

$$\gamma(T_p)p = \frac{p^2 E}{3k_b T_P} \quad (6)$$

Betrachtet man nun den Differenzquotienten $\frac{dN}{dt}$ so ist dieser proportional zu N mit dem Faktor $\frac{1}{\tau}$. Über Integration lässt sich N bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\frac{N}{\tau(T)} \\ \Leftrightarrow N &= N_0 \exp \left(-\frac{1}{a} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei gibt N_0 die Anzahl der Dipole pro Volumeneinheit die beim Beginn des Heizvorgangs bereits orientiert sind. Setzt man dies in Gleichung (6) ein ergibt sich insgesamt für den Strom $I(T)$:

$$I(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T_P} \frac{N_0}{\tau_0} \exp \left(-\frac{1}{a\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{k_B T'} \right) dT' \right) \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \quad (8)$$

2.3 Aktivierungsenergie

In diesem Abschnitt werden zwei Verfahren zur Berechnung der Aktivierungsenergie W vorgestellt.

2.3.1 Polarisationsansatz

Es wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie W groß im Vergleich zur thermischen Energie $k_b T$ ist [1, S. 585, 586]. Für eine kleine Temperaturdifferenz $T - T_0$ wird das

Integral in Gleichung (8) zu:

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) dT' \approx 0$$

Damit folgt für den Strom $I(T)$:

$$I(T) \approx \frac{p^2 E}{3k_B T_P} \frac{N_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Durch eine halblogarithmische Darstellung kann nun die Aktivierungsenergie W ermittelt werden.

2.3.2 Herleitung über die Stromdichte

Bei dieser Berechnungsart wird über die gesamte Kurve integriert und mithilfe der Ableitung der Polarisation P wird die Aktivierungsenergie bestimmt. Für die Ableitung gilt zunächst:

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

Weiter gilt, dass die Polarisation einen Strom induziert

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

Dabei ist F der Probenquerschnitt. Da eine konstante Heizrate angenommen wird ist $T(t)$ eine lineare Funktion, daraus folgt:

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty \gamma(T') dT'}{a\gamma(T)}$$

Setzt man nun $\tau(T)$ aus Gleichung (1) ein, ergibt sich für die Berechnung der Aktivierungsenergie:

$$\frac{W}{k_B T} = \ln\left(\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{aI(T)\tau_0}\right) \quad (10)$$

3 Aufbau und Durchführung

In diesem Abschnitt werden Aufbau und Durchführung des Experimentes beschrieben.

3.1 Aufbau

In Abbildung (3) ist der Aufbau des Versuches und die verwendeten Bauteile zu sehen: Innerhalb des Rezipienten befindet sich für diesen Versuch als Probe ein Kaliumbromidkristall der mit Strontium dotiert ist. Diese Probe befindet sich zwischen einer Metallplatte und dem Boden des Behälters, so entsteht ein Plattenkondensator in dem die

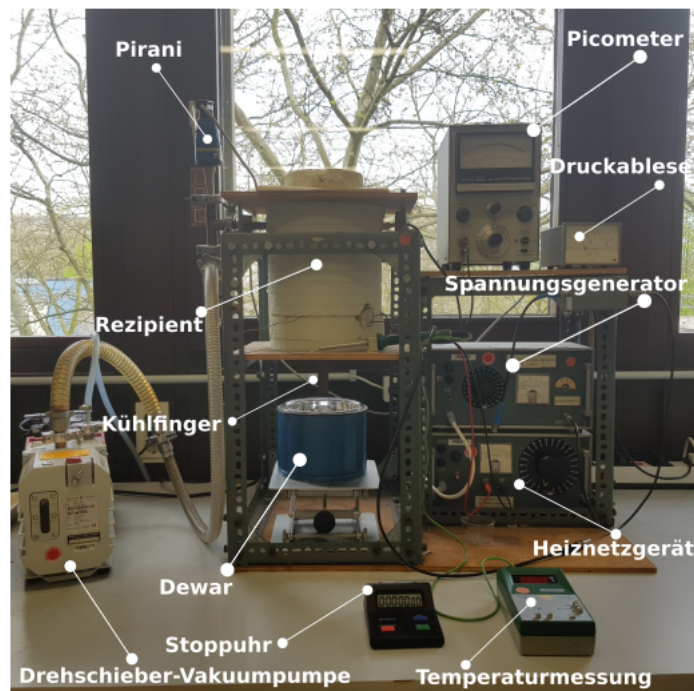


Abbildung 3: Versuchsaufbau mit beschrifteten Bauteilen [2, S. 2]

Probe als Dielektrikum wirkt. Da der verwendete Kristall hygroskopisch ist, wird mithilfe einer Pumpe ein Vakuum im Rezipienten erzeugt. Dennoch sind einige Wassermoleküle im Rezipienten vorhanden, wie später in Abschnitt (4) zu erkennen ist.

Im Dewar, der sich unter dem Rezipienten befindet, befindet sich flüssiger Stickstoff, der für die Abkühlung der Probe gebraucht wird. Zum Aufheizen der Probe ist eine Heizspule im Boden des Behälters verbaut. Gemessen wird die Temperatur der Probe mit einem Thermoelement. In Abbildung (4) ist dies schematisch dargestellt.

3.2 Durchführung

Als erstes wird die Probe mithilfe des Plattenkondensators mit einer Spannung von 950 V etwa 15 Minuten polarisiert, das bedeutet die Dipole werden ausgerichtet. Daraufhin wird die Probe durch den flüssigen Stickstoff im Dewar auf ungefähr $T = 200 \text{ K}$ abgekühlt und der Kondensator wird zusätzlich einige Minuten kurzgeschlossen, damit die restliche Ladung abfließen kann.

Jetzt wird die Probe durch die Heizspule konstant aufgeheizt und die Temperatur um $\Delta T = 100 \text{ K}$ erhöht, dabei wird pro Minute ein Messwert genommen. Anschließend wird der gesamte Vorgang mit einer anderen Heizrate wiederholt. Die verwendeten Heizraten sollen für den ersten Durchlauf 2 K/min und für den zweiten Durchlauf $1,5 \text{ K/min}$ sein.

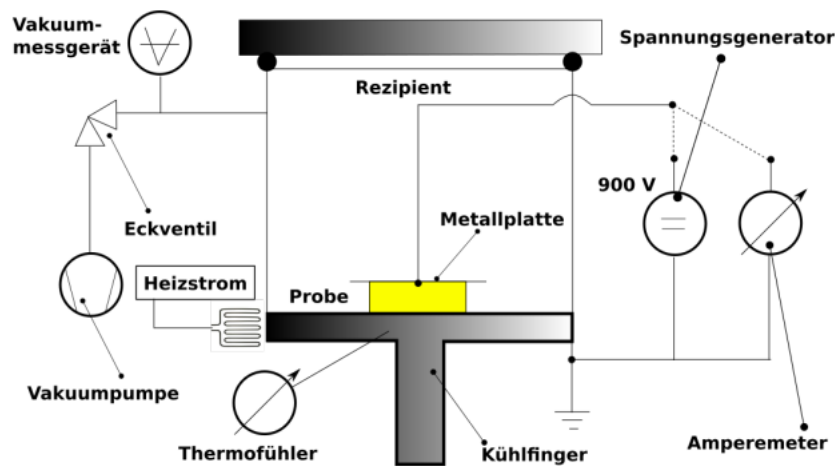


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Bauteile des Versuches [2, S. 3]

4 Auswertung

In diesem Abschnitt werden die aufgenommenen Messdaten in Grafiken sowie Tabellen dargestellt und ausgewertet. Grafiken sowie dazugehörige Rechnungen sind mit Python [5] erstellt bzw. berechnet worden.

4.1 Bestimmung des Untergrundes

Um den Untergrund zu bestimmen wird die Gaußglocke aus den aufgenommenen Daten ausgeschlossen und es wird eine Ausgleichsrechnung der Form

$$I(T) = b \cdot \exp(a \cdot T)$$

durchgeführt. In Abbildung (5) sind die Daten für die erste Heizrate von $(1,99 \pm 0,32)$ K/min und in Abbildung (6) für die zweite Heizrate von $(1,48 \pm 0,31)$ K/min dargestellt. Die Heizraten sind aus dem Mittelwert der mittleren Änderungsraten zwischen zwei Messdaten bestimmt.

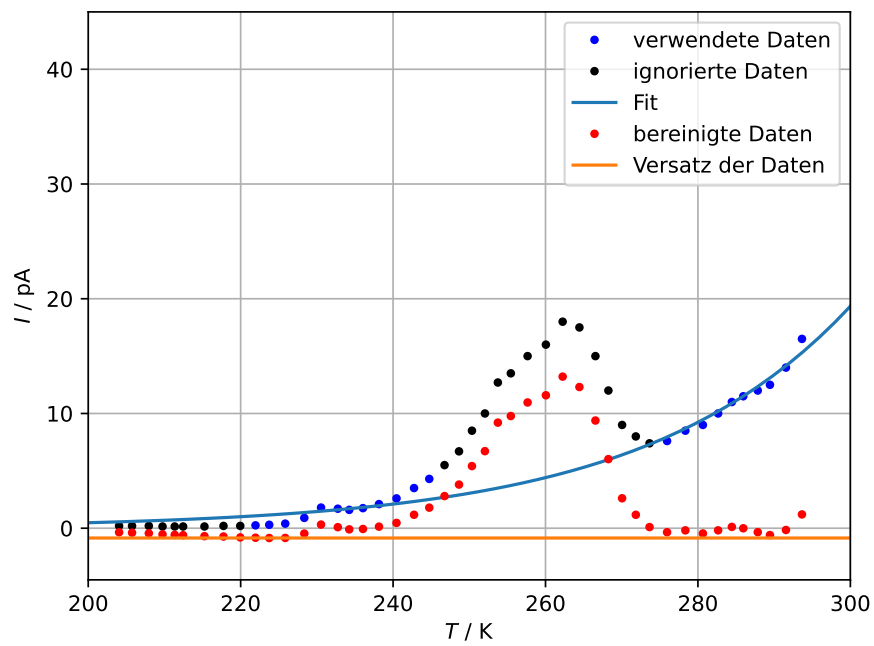


Abbildung 5: Depolarisationsstrom aufgetragen gegen die Temperatur für eine Heizrate von $(1,99 \pm 0,32)$ K/min.

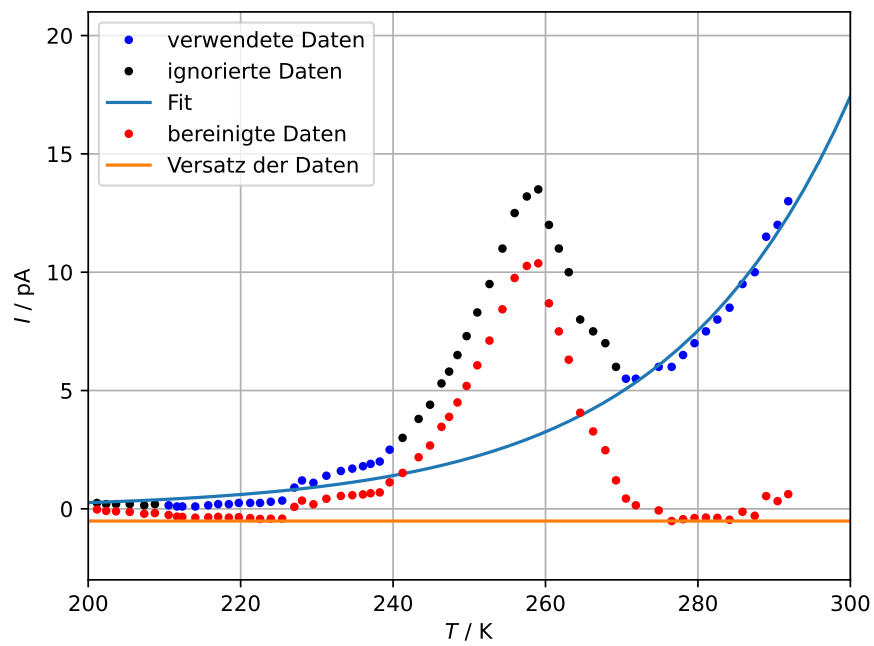


Abbildung 6: Depolarisationsstrom aufgetragen gegen die Temperatur für eine Heizrate von $(1,48 \pm 0,31)$ K/min.

Die Parameter ergeben sich für die erste Heizrate zu:

$$a_1 = (0,036 \pm 0,002) \frac{\text{A}}{\text{K}}$$

$$b_1 = (0,0002 \pm 0,0001) \text{ pA.}$$

und für die zweite Heizrate zu:

$$a_2 = (0,042 \pm 0,001) \frac{\text{A}}{\text{K}}$$

$$b_2 = (6 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ pA.}$$

4.2 Berechnung der Aktivierungsenergie

In diesem Abschnitt wird die Aktivierungsenergie mithilfe der zwei verschiedenen Ansätzen aus dem Abschnitt (2.3) bestimmt.

4.2.1 Polarisationsansatz

In den Abbildungen (7) und (8) sind die verwendeten Daten für die Berechnung der Aktivierungsenergie W für die zwei verschiedenen Heizraten dargestellt.

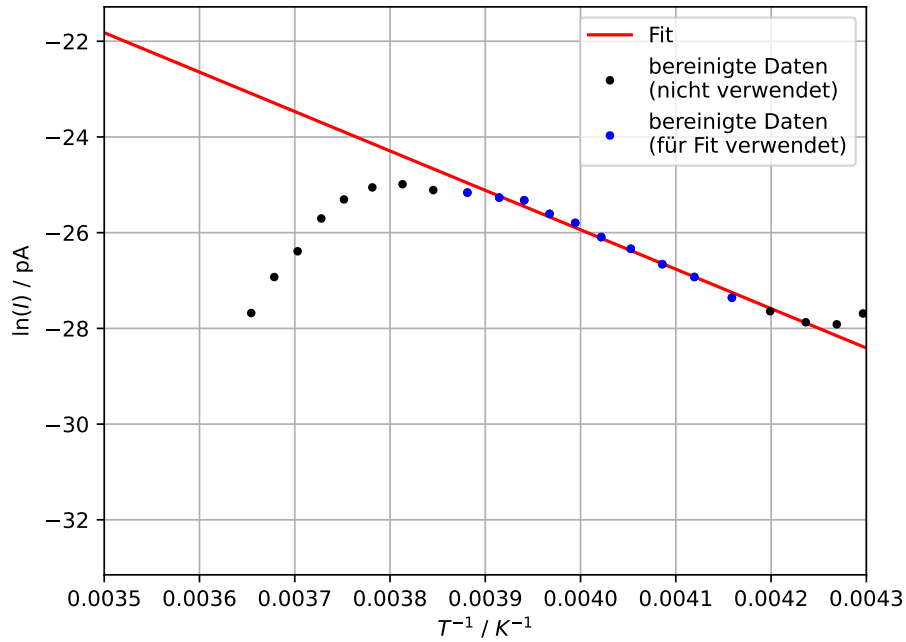


Abbildung 7: Halblogarithmische Darstellung des Polarisationsstroms gegen den Kehrwert der Temperatur für eine Heizrate von $(1,99 \pm 0,32) \text{ K/min}$.

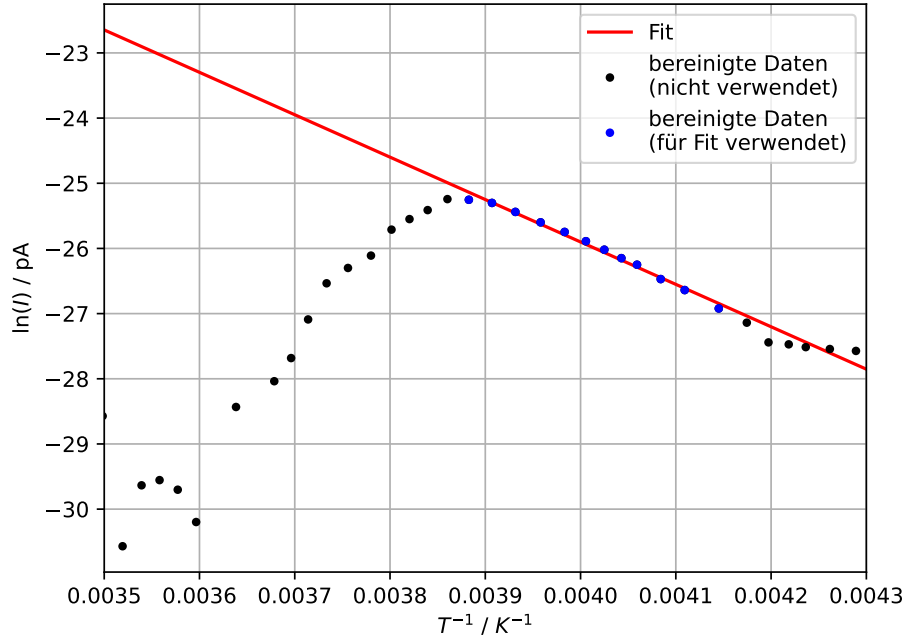


Abbildung 8: Halblogarithmische Darstellung des Polarisationsstroms gegen den Kehrwert der Temperatur für eine Heizrate von $(1,48 \pm 0,31)$ K/min.

Es wird wie aus Abschnitt (2.3.1) folgt eine Ausgleichsrechnung der Form

$$\ln(I(T)) = -\frac{W}{k_B T} + c, \quad (11)$$

durchgeführt. Daraus ergeben sich die Parameter zu:

$$W_1 = (0,71 \pm 0,03) \text{ eV}$$

$$W_2 = (0,56 \pm 0,02) \text{ eV}$$

$$c_1 = 7 \pm 2$$

$$c_2 = 0 \pm 1$$

4.2.2 Berechnung über die Stromdichte

In diesem Abschnitt wird die Methode aus Abschnitt (2.3.2) verwendet um die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die Messdaten sind in Abbildung (9) für die erste Heizrate und in Abbildung (10) dargestellt.

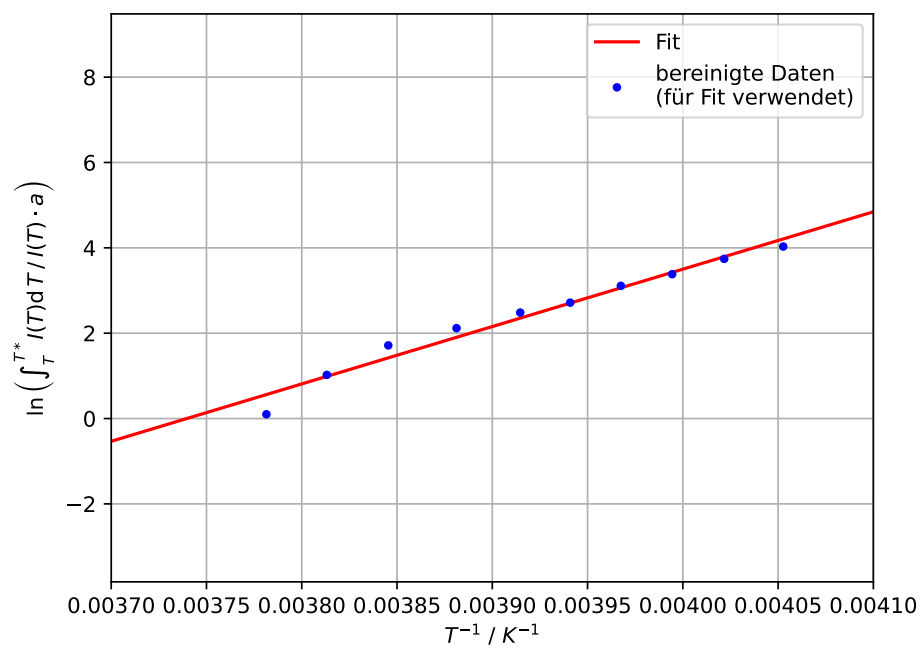


Abbildung 9: Integrierter Polarisationsstrom gegen den Kehrwert der Temperatur für eine Heizrate von $(1,99 \pm 0,32) \text{ K/min}$.

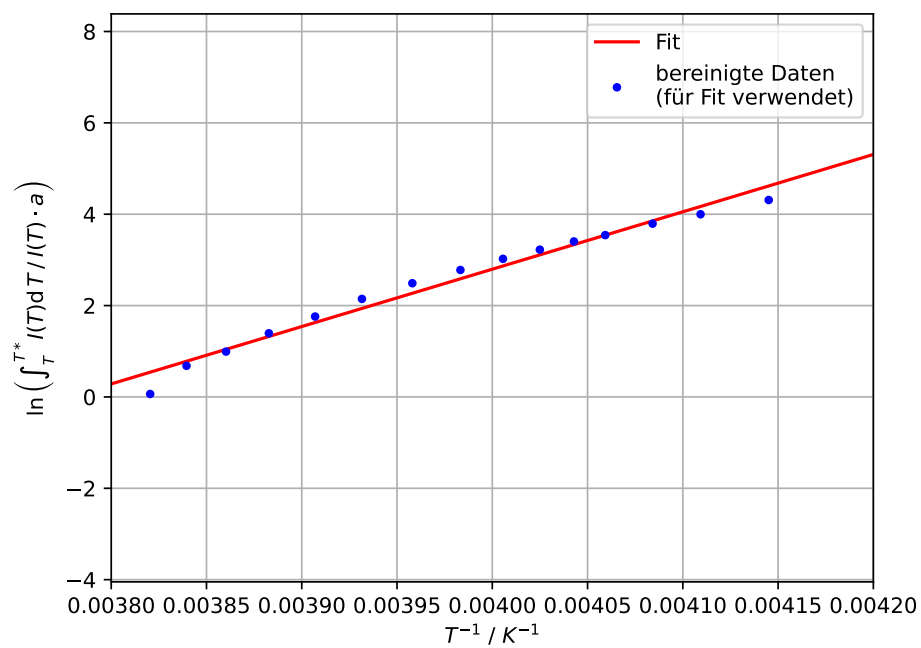


Abbildung 10: Integrierter Polarisationsstrom gegen den Kehrwert der Temperatur für eine Heizrate von $(1,48 \pm 0,31) \text{ K/min}$.

Für die Berechnung wird der Ausdruck

$$\int_T^{T^*} I(T') dT'$$

numerisch integriert. Es soll gelten $I(T^*) \approx 0$ A. Daraus folgt für die erste Heizrate $T^* = 275,95$ K und für die zweite Heizrate $T^* = 271,85$ K. Der Ausdruck

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

wird gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen und es wird wieder eine lineare Ausgleichsrechnung der Form

$$\ln \left(\frac{\int_T^{T^*} I(T') dT'}{a_i \cdot I(T)} \right) = \frac{W}{k_B T} + d$$

durchgeführt. Damit ergeben sich folgende Werte:

$$W_1 = (1,16 \pm 0,07) \text{ eV}$$

$$W_2 = (1,08 \pm 0,05) \text{ eV}$$

$$d_1 = -50 \pm 3$$

$$d_2 = -47 \pm 2$$

4.3 Relaxationszeit

Um die charakteristische Relaxationszeit zu berechnen, wird das Maximum der Stromkurve aus Gleichung (8) bei einer Temperatur T_{\max} bestimmt. Damit ergibt sich die Relaxationszeit zu:

$$\begin{aligned} T_{\max}^2 &= aW \frac{\tau(T_{\max})}{k_B} \\ \Leftrightarrow \tau_0 &= \frac{k_B T_{\max}^2}{W \cdot a} \exp \left(-\frac{W}{k_B T_{\max}} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Die Relaxationszeiten ergeben sich demnach für die erste Heizrate zu

$$\tau_0(\text{Polarisation}) = (1 \pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

$$\tau_0(\text{Stromdichte}) = (1 \pm 5) \cdot 10^{-22} \text{ s}$$

und für die zweite Heizrate zu

$$\tau_0(\text{Polarisation}) = (9 \pm 7) \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

$$\tau_0(\text{Stromdichte}) = (3 \pm 7) \cdot 10^{-21} \text{ s}$$

5 Diskussion

Die bestimmten Daten für die Aktivierungsenergie W liegen sowohl beim Polarisationsansatz als auch bei der Berechnung über die Stromdichte im Bereich von 1 eV. Der theoretische Wert bestimmt sich aus der Ionisierungsenergie von Kalium [3] und der Elektronenaffinität von Brom [7]. Diese sind gegeben durch:

$$E_{\text{Kalium}} = 4,340\,663\,3\text{ eV}$$

und

$$E_{\text{Brom}} = 3,36\text{ eV}$$

Die Differenz bestimmt den Theoriewert [4, S. 4] zu:

$$W_{\text{theo.}} \approx 0,981\text{ eV}$$

Im Vergleich mit den im Versuch bestimmten Daten ergeben sich damit für die erste Heizrate die folgenden Abweichungen:

$$\text{AbweichungPolarisationsansatz} = 27\%$$

$$\text{AbweichungStromdichte} = 18\%$$

und für die zweite Heizrate:

$$\text{AbweichungPolarisationsansatz} = 43\%$$

$$\text{AbweichungStromdichte} = 10\%$$

Die Integrationsmethode mithilfe der Stromdichte hat demnach geringere Abweichungen vom Theoriewert als der Polarisationsansatz. Allerdings ist es auffällig, dass bei beiden Heizraten die Aktivierungsenergien für die jeweilige Methode eng beieinander liegen, zwischen den beiden Methoden aber Unterschiede um mehrere Standardabweichungen vorliegen. Das deutet auf einen systematischen Fehler bei den verschiedenen Berechnungsarten hin.

Wie im letzten Abschnitt (4.3) zu sehen liegen die berechneten Relaxationszeiten um acht bzw. zehn Größenordnungen auseinander. Die Ergebnisse für die Relaxationszeiten sind somit nicht verwertbar. Diese hängen hochsensibel von den Aktivierungsenergien ab, wie durch den exponentiellen Zusammenhang in Gleichung (12) ersichtlich ist. Somit treten sehr schnell Unterschiede von mehreren Größenordnungen auf.

6 Anhang

t [min]	T [°C]	I [mA]
0	-69,1	0,2
1	-67,4	0,2
2	-65,2	0,2
3	-63,4	0,15
4	-61,8	0,15
5	-60,2	0,15
6	-57,9	0,2
7	-55,4	0,2
8	-53,2	0,25
9	-51,2	0,3
10	-49,4	0,4
11	-47,3	0,9
12	-44,8	1,8
13	-42,6	1,2
14	-40,4	1,6
15	-38,9	1,75
16	-37,1	2,1
17	-35,0	2,6
18	-32,7	3,5
19	-30,5	4,3
20	-28,4	5,5
21	-26,6	6,1
22	-25,5	8,5
23	-22,8	10
24	-21,1	12,7
25	-19,5	13,5
26	-17,8	15
27	-15,5	16
28	-13,1	18
29	-10,9	17,5
30	-8,8	15
31	-6,6	12
32	-4,9	8
33	-3,1	7,6
34	-1,3	8,5
35	0,5	9
36	2,8	10
37	5,2	11
38	7,5	11,5
39	9,5	12
40	11,3	12,5
41	12,9	14
42	14,2	16,5
43	16,3	19
44	18,4	23
45	20,5	25
46	23	27
47	25,3	28
48	27,5	30
49	29,7	32
50	31,0	32

Abbildung 11: Messdaten I

t (min)	$T_{\text{Gn}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Gn}} (^{\circ}\text{C})$	t (min)	$T_{\text{Gn}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Gn}} (^{\circ}\text{C})$
0	-74,9	0,0	52	110	8,5
1	-74,8	0,2	53	117	9,5
2	-69,7	0,2	54	113	10
3	-69,7	0,15	55	11,8	11,5
4	-69,7	0,2	56	17,3	12
5	-69,7	0,15	57	18,7	13
6	-69,7	0,1	58	29,1	15
7	-69,7	0,1	59	23,2	17
8	-69,7	0,1	60	24,7	23
9	-69,7	0,1	61	26,0	21
10	-59,1	0,15	62		
11	-59,1	0,2	63		
12	-59,1	0,2	64		
13	-59,1	0,25	65		
14	-59,1	0,25	66		
15	-59,1	0,25	67		
16	-59,1	0,3	68		
17	-59,1	0,35	69		
18	-59,1	0,3	70		
19	-59,1	0,3	71		
20	-59,1	0,3	72		
21	-59,1	0,3	73		
22	-59,1	0,3	74		
23	-59,1	0,3	75		
24	-59,1	0,3	76		
25	-59,1	0,3	77		
26	-59,1	0,3	78		
27	-59,1	0,3	79		
28	-59,1	0,3	80		
29	-59,1	0,3			
30	-59,1	0,3			
31	-59,1	0,3			
32	-59,1	0,3			
33	-59,1	0,3			
34	-59,1	0,3			
35	-59,1	0,3			
36	-59,1	0,3			
37	-59,1	0,3			
38	-59,1	0,3			
39	-59,1	0,3			
40	-59,1	0,3			
41	-59,1	0,3			
42	-59,1	0,3			
43	-59,1	0,3			
44	-59,1	0,3			
45	-59,1	0,3			
46	-59,1	0,3			
47	-59,1	0,3			
48	-59,1	0,3			
49	-59,1	0,3			
50	-59,1	0,3			
51	-59,1	0,3			
52	-59,1	0,3			
53	-59,1	0,3			
54	-59,1	0,3			
55	-59,1	0,3			
56	-59,1	0,3			
57	-59,1	0,3			
58	-59,1	0,3			
59	-59,1	0,3			
60	-59,1	0,3			
61	-59,1	0,3			
62	-59,1	0,3			
63	-59,1	0,3			
64	-59,1	0,3			
65	-59,1	0,3			
66	-59,1	0,3			
67	-59,1	0,3			
68	-59,1	0,3			
69	-59,1	0,3			
70	-59,1	0,3			
71	-59,1	0,3			
72	-59,1	0,3			
73	-59,1	0,3			
74	-59,1	0,3			
75	-59,1	0,3			
76	-59,1	0,3			
77	-59,1	0,3			
78	-59,1	0,3			
79	-59,1	0,3			
80	-59,1	0,3			

Abbildung 12: Messdaten II

Literatur

- [1] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. Walter De Gruyter GmbH, 2014.

- [2] TU Dortmund. *Anleitung zu V48 - Dipolrelaxation in Ionenkristallen*. URL: https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1732529/mod_resource/content/5/V48.pdf (besucht am 19.01.2022).
- [3] Internetchemie. *Ionisierungsenergie*. URL: <https://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/daten/i/ionisierungsenergie.php> (besucht am 03.02.2022).
- [4] HTWK Leipzig. *Der Festkörper*. URL: https://www.imn.htwk-leipzig.de/~lueders/informatik/lehrinhalte/b12_festkoerper.pdf (besucht am 03.02.2022).
- [5] Python. URL: <https://www.python.org> (besucht am 12.01.2021).
- [6] Spektrum. *Boltzmann-Konstante*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/boltzmann-konstante/1844> (besucht am 03.02.2022).
- [7] Spektrum. *Elektronenaffinität*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/elektronenaffinitaet/4071> (besucht am 03.02.2022).