

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Sonia Chander

sonia.chander@tu-dortmund.de

Jana Schlücking

jana.schluecking@tu-dortmund.de

Durchführung: 23.05.2022

Abgabe: DATUM

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Dipole im dotierte Ionenkristall	3
2.2 Depolarisationsstrom	4
2.3 Berechnung der Aktivierungsenergie	5
2.4 Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit	7
3 Aufbau und Durchführung	7
4 Auswertung	8
4.1 Untergrund	8
4.2 Heizrate	9
4.3 Aktivierungsenergie - Erste Methode	11
4.4 Aktivierungsenergie - Zweite Methode	12
4.5 Relaxationszeit	16
5 Diskussion	16
Literatur	17

1 Zielsetzung

In diesem Versuch werden Dipole in dotierten Ionenkristallen näher betrachtet. Dabei sollen die Aktivierungsenergie W und die charakteristische Relaxationszeit τ_0 des hier benutzten Kaliumbromid ermittelt werden.

2 Theorie

Ein Ionenkristall ist ein Festkörper aus Kationen und Anionen, welche regelmäßig auf einem Gitter angeordnet sind. Die Anordnung wird durch die Ionenbindung zusammengehalten.

2.1 Dipole im dotierte Ionenkristall

Die im Versuch benutzte Probe besteht aus Kalium-Kationen und Bromid-Anionen, welche wie in der Abbildung 1 auf einem einfachen Gitter angeordnet sind. Kalium ist ein Alkalimetall, die Kalium-Kationen sind also einfach positiv geladen, Brom ist ein Halogen, die Bromid-Anionen also einfach negativ geladen. Nun kann ein Ionenkristall dotiert werden, es werden Ionen eines anderen Stoffes in das Gitter eingebaut. Der Kaliumbromidkristall wird mit Strontium dotiert. Ein einfach positives Kalium-Kation wird durch ein zweifach positives Strontium-Kation (Sr^{2+}) ersetzt. Damit im Kristall insgesamt noch Ladungsneutralität herrscht, wird ein anderes Kalium-Kation ausgestoßen, sodass im Kristall eine Leerstelle ausgebildet wird. Diese Kombination aus zweifach positiv geladenem Strontium-Ion und der Leerstelle stellt einen Dipol im Ionenkristall dar. Bei Raumtemperatur sind die Dipole statistisch verteilt, sodass das Gesamtdipolmoment des Kristalls verschwindet.

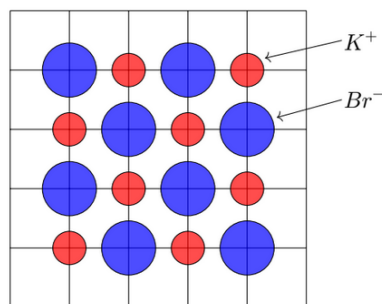


Abbildung 1: Eine schematische Abbildung des Kaliumbromid-Ionenkristalls.

Der Dipol kann im Ionenkristall nur diskrete Dipolrichtungen einnehmen, da die Leerstelle einen Gitterplatz einnehmen muss. In einem Temperaturbereich von unter 500°C kann der Dipol nur unter Leerstellendiffusion seine Richtung ändern. Die dafür benötigte Energie W ist die materialspezifische Aktivierungsenergie. Durch die Boltzmann-Statistik ist der Anteil der Dipole beschrieben, die diese Energie W durch thermische Bewegung

aufbringen können, also es gilt $\exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$. Die Zeit, in welcher sich der Dipol seinem Ausgangszustand nähert, wird Relaxationszeit genannt. Es gilt der Zusammenhang

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

wobei $\tau_0 = \tau(\infty)$ die charakteristische Relaxationszeit eines spezifischen Stoffes ist.

2.2 Depolarisationsstrom

In diesem Versuch werden die Dipole im Kristall ausgerichtet und in diesem Zustand eingefroren. Beim Erwärmen der Probe wird ein Strom gemessen, welcher aufgrund der Reorientierung der Dipole zurück in ihre Ausgangslage existiert. Dieser Depolarisationsstrom kann über zwei verschiedene Ansätze hergeleitet werden.

Bei dem Polarisationsansatz wird der Depolarisationsstrom im Allgemeinen betrachtet, also

$$I(T) = -\frac{dP(t)}{dt}. \quad (1)$$

Die zeitliche Änderung der Polarisation ist von der Polarisation zum Zeitpunkt t und von der Relaxationszeit $\tau(T)$ ab

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)}, \quad (2)$$

eingesetzt in die Gleichung (1) ergibt sich

$$I(T) = \frac{P(t)}{\tau(T)}. \quad (3)$$

Die Gleichung (2) ist eine Differentialgleichung für die Polarisation $P(t)$, welche durch einfache Integration gelöst werden kann:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (4)$$

Die Zeit t gibt die Zeit an, welche benötigt wird um die Temperatur T zu erreichen, somit kann dies auch als Integral geschrieben werden

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau(T)}\right). \quad (5)$$

Wenn eine konstante Heizrate b vorausgesetzt wird

$$b := \frac{dT}{dt} = \text{const}, \quad (6)$$

ergibt letztendlich für den Depolarisationsstrom

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp \left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right). \quad (7)$$

Ein weiterer Ansatz um den Depolarisationsstrom herzuleiten ergibt sich durch Betrachtung der Stromdichte. Wird ein Dipol einem externen elektrischen Feld ausgesetzt, dann richtet sich der Teil $y(t)$ der Dipole, welcher durch die Langevin Funktion gegeben ist, in Richtung des Feldes aus. Unter der Annahme, dass $pE \ll k_B T$ mit dem Dipolmoment p und dem elektrischen Feld E , lässt sich nähern:

$$y(t) = \frac{pE}{3k_B T} \quad (8)$$

Wird die konstante Heizrate b aus der Gleichung (6) angelegt, so fließt ein Strom mit der Dichte

$$j(T) = y(T_0) \cdot p \cdot \frac{dN}{dt}, \quad (9)$$

wobei hier $y(T_0)$ der Anteil der Dipole ist, welcher beim Start der Kühlung ausgerichtet sind. Das Differential der Anzahl N bezeichnet die Rate, mit der die Dipole relaxieren. Mit der Annahme, dass die Rate proportional ist, zur Anzahl der noch nicht relaxierten Dipole ist, lässt sich schreiben:

$$\frac{dN(T)}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)} \quad (10)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist gegeben durch

$$N = N_0 \exp \left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right). \quad (11)$$

Die Konstante N_0 bezeichnet die Anzahl der ausgerichteten Dipole vor der Kühlung. Die Stromdichte ist dann insgesamt gegeben durch:

$$j(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T} \frac{N_0}{\tau_0} \exp \left(-\frac{1}{b \cdot \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{k_B T'} \right) dT' \right) \cdot \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \quad (12)$$

2.3 Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Eigenschaften des dotierten Ionenkristalles, welche in diesem Versuch untersucht werden sollen, ist unter anderen die materialspezifische Aktivierungsenergie W . Diese kann auf zwei verschiedene Wege ermittelt werden.

Im ersten Verfahren wird das Integral in der Gleichung (12) näherungsweise gleich null gesetzt:

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

Damit lässt sich der Strom wie folgt schreiben

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

Durch die Anwendung des natürlichen Logarithmus ergibt sich eine Geradengleichung für $\ln(I(T))$ gegen $\frac{1}{T}$:

$$\ln(I(T)) = \underbrace{\left(\frac{p^2 E}{3k_B T} \frac{N_0}{\tau_0}\right)}_{\text{const.}} - \underbrace{\frac{W}{k_B}}_{\text{Steigung}} \frac{1}{T} \quad (13)$$

Die Aktivierungsenergie W errechnet sich also zu

$$W = m \cdot k_B,$$

wobei m die Steigung der Gerade ist.

Bei dem zweiten Verfahren wird der gesamte Kurvenverlauf genutzt. Für die Gesamtpolarisation gilt

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

Nach dem Umstellen und der Erweiterung mit $\frac{dT}{dT}$ wird der Term zu

$$\tau(T) = P(T) \cdot \frac{dT}{\frac{dP}{dt} dT} = \frac{P(t)}{b} \frac{dT}{dP},$$

wobei im zweiten Umformungsschritt die Heizrate b eingesetzt wird, welche in der Gleichung (6) eingeführt wird. Nun wird mit $\frac{dT}{dT}$ erweitert, sodass sich folgender Term ergibt:

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

Der Ausdruck für die Relaxationszeit kann umgeformt werden, wenn eingesetzt wird, dass die zeitliche Änderung der Polarisation dem Strom entspricht (1) und die Polarisation P als $\int dP$ geschrieben werden kann.

$$\tau(T) = \frac{\int \frac{dP}{dt} dT}{I(T) \cdot b} = \frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{I(T) \cdot b}$$

Nun wird für die Relaxationszeit eingesetzt und die Gleichung zur Aktivierungsenergie W umgestellt, sodass sich

$$W = k_B T \cdot \ln\left(\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{b \tau_0 \cdot I(T)}\right) \quad (14)$$

ergibt. Die obere Grenze wird auf T^* gesetzt, wobei $I(T^*) \approx 0$ ist.

2.4 Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit

Am Maximalwert der Stromstärke I bei der Temperatur T_{\max} ist die Ableitung der Stromstärke gleich null. Um die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen wird also die Gleichung (12) abgeleitet. Es ergibt sich folgende Proportionalität:

$$\frac{dI}{dT} \propto \frac{1}{\tau_0} \left(-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{W}{k_B T'}\right) dT' - \frac{W}{k_B T} \right) \cdot \left(\frac{W}{k_B T^2} - \frac{1}{b\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \right) \quad (15)$$

Für die Relaxationszeit gilt am Maximum

$$\tau_{\max}(T_{\max}) = \frac{k_B T_{\max}^2}{bW}, \quad (16)$$

woraus die charakteristische Relaxationszeit τ_0 berechnet werden kann, wenn $\tau_{\max}(T_{\max})$ und T_{\max} in Gleichung (15) eingesetzt wird.

3 Aufbau und Durchführung

In dem Versuch soll die Aktivierungsenergie und die Relaxationszeit von Dipolen in dotierten Ionenkristallen ermittelt werden. Der Aufbau ist in der Abbildung 2 zu sehen. Die zu untersuchende Probe ist in dem mit Styropor ummantelten Zylinder zu finden. Die Kondensatorplatten sind am oberen und am unteren Ende des Zylinders angebracht. Die Hochspannung wird mit dem unteren Generator auf der rechten Seite eingestellt. Die untere Kondensatorplatte ist mit dem Heizgerät verbunden, welche über den oberen Generator eingestellt wird. In dem Foto wird die Probe durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Dieser befindet sich in dem Dewargefäß unter dem Zylinder, wobei in diesen ein Kühlfinger taucht. Die Temperatur ist auf dem grünen Messgerät abzulesen. Der dicke Schlauch führt von der Drehschieber-Vakuumpumpe zum Zylinder. Auf der rechten Seite steht oben ein Picoamperemeter und ein Manometer, welches den Druck des Vakuums an der Probe misst. Die Handschuh auf der rechten Seite werden dafür benutzt das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff zu befühlen.

Um die Eigenschaften von Dipolen in Ionenkristallen zu ermitteln, muss der Depolarisationsstrom bei einer gewissen Temperatur kontrolliert gemessen werden. Dafür wird der Kristall zuerst erwärmt auf eine Temperatur von $50^\circ\text{C}/323,15\text{ K}$, während ein Vakuum von etwa 10^{-2} mbar aufrecht gehalten werden soll, da die Kristalle hygroskopisch sind und sich sonst sehr viele Wasserdipole ausbilden, die einen größeren Untergrund in der Messung darstellen. Bei der Erwärmung des Kristalles wird das elektrische Feld mittels des Plattenkondensators an einer Spannung von 900 V aufgebaut. Dadurch werden die Dipole entlang des elektrischen Feldes ausgerichtet. Das elektrische Feld wird aufrechterhalten und die Probe mit flüssigen Stickstoff gekühlt, sodass die Ausrichtung der Dipole beibehalten wird. Bei einer Temperatur von etwa $-60^\circ\text{C}/213,15\text{ K}$ ist die Relaxationszeit so groß, dass der Kondensator abgeschaltet wird und die gesamte Ladung innerhalb von 5 min vom Kondensator abgefließen soll. Nachdem der Kondensator entladen ist, wird das Picoamperemeter angeschlossen und die Messung angefangen. Mit dem Heizgerät soll

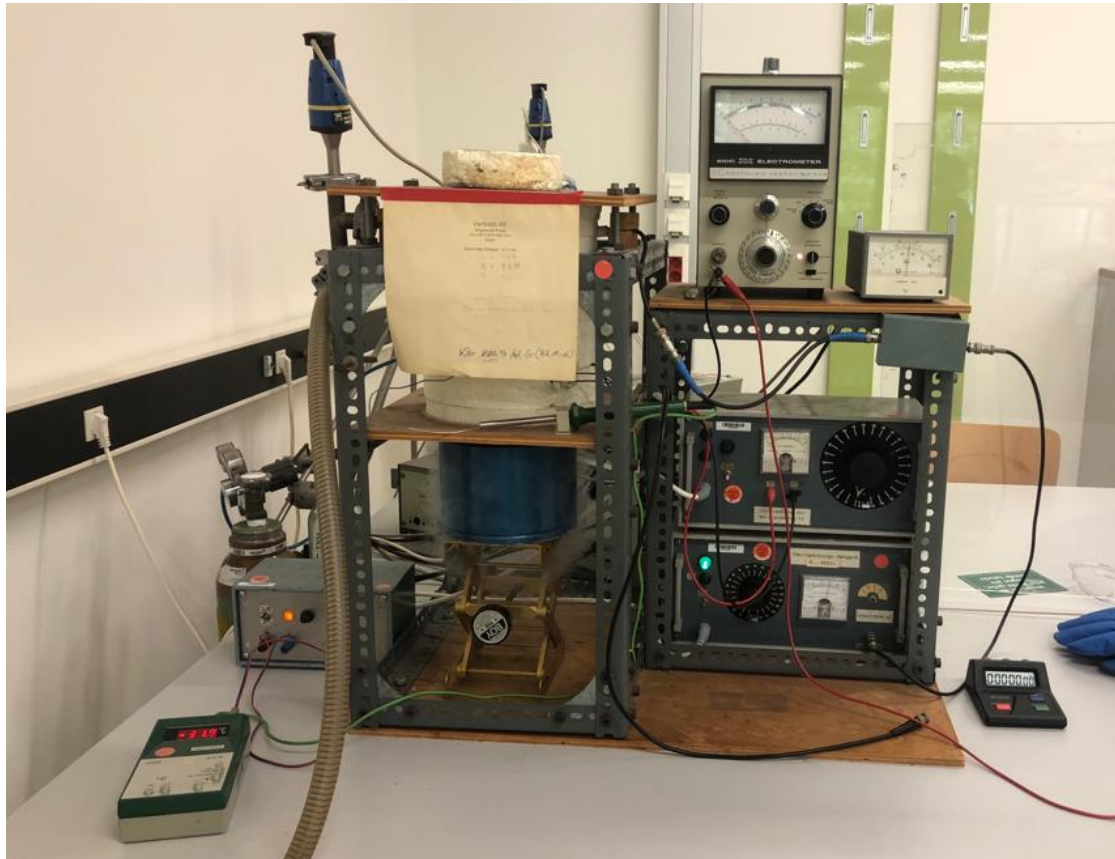


Abbildung 2: Die Messapparatur, wie sie im Versuch benutzt wird. [1]

eine konstante Heizrate eingestellt werden, 1,5 K/min oder 2 K/min, und dann wird jede Minute die Temperatur und der Strom gemessen und aufgeschrieben. Der Ionenkristall hat ein Gesamtdipolmoment, da die Dipole gleich ausgerichtet sind. Orientiert sich ein Dipol um, da er die Aktivierungsenergie W aufbringen kann, verändert sich das Gesamtdipolmoment und somit auch das elektrische Feld, welches vom Kristall ausgeht. Da das komplette elektrische Feld zwischen den Platten des Kondensator gleich bleiben soll, muss ein Strom fließen. Die Messung wird bei einer Temperatur von 60 °C/333,15 K abgeschlossen.

4 Auswertung

4.1 Untergrund

Die aufgenommenen Messwerte sind in Abbildung 3 zu sehen. Der Depolarisationsstrom ist hier in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe geplottet worden. Der Untergrund

wird nun durch eine e-Funktion dargestellt. Dafür wird die Funktion

$$f(T) = a \cdot \exp\left(\frac{-m}{T}\right)$$

an den Anstieg des zweiten Maximums gefittet. Dabei ergeben sich folgende Werte:

Messung 1

$$a = 4694721532.15 \pm 2346550842.93 \quad m = 5899.27 \pm 150.55 ,$$

Messung 2

$$a = 903022970.16 \pm 484903733.29 \quad m = 5359.79 \pm 165.24 .$$

In Abbildung 4 sind die entsprechenden Untergrund-Fits zu sehen.

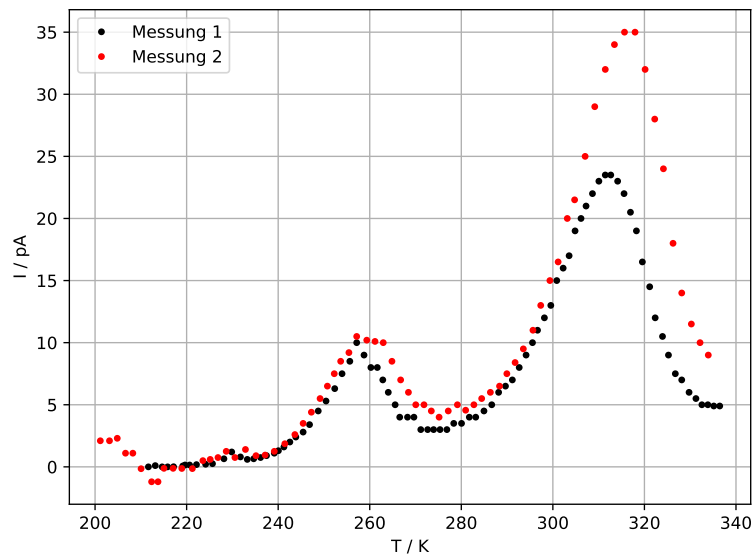


Abbildung 3: Die aufgenommenen Messwerte. Bei Messung 1 wird eine Heizrate von $b = 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ erzielt, bei Messung 2 soll $b = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ betragen.

4.2 Heizrate

Die aufgenommenen Messwerte können auch in ein Zeit-Temperatur Diagramm dargestellt werden. Dieses ist in Abbildung 5 zu sehen. Um die Heizrate der jeweiligen Messung zu bestimmen, wird eine lineare Ausgleichsrechnung durchgeführt. Die zu fittende Funktion hat die Form

$$T(t) = b * t + T_0 .$$

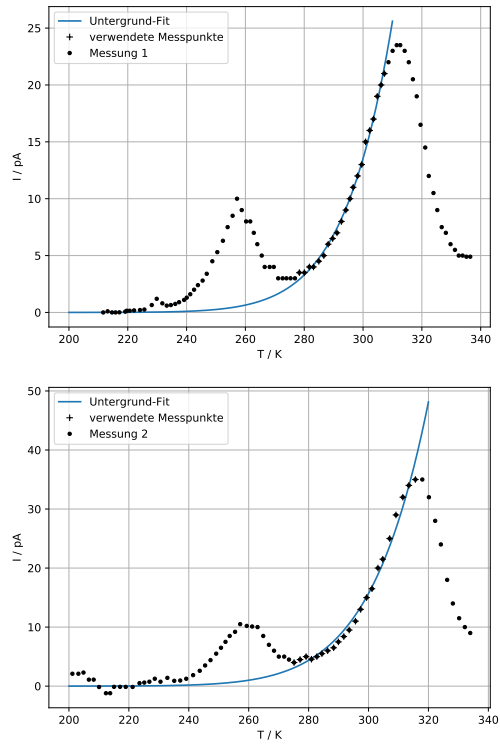


Abbildung 4: Die gefittete Untergrundfunktion mit der Form einer e-Funktion. Die Messwerte, die den Anstieg des zweiten Maximums bilden, werden für den Fit verwendet.

Es ergibt sich für die erste Messung:

$$b = (1.46 \pm 0.0037) \frac{\text{K}}{\text{min}} \quad T_0 = 210.92 \pm 0.1885$$

und für die zweite Messung:

$$b = 1.87 \pm 0.0049 \quad T_0 = 198.95 \pm 0.2027.$$

Die beiden Messungen sowie ihre jeweiligen Ausgleichsgeraden sind in Abbildung 6a und Abbildung 6b zu sehen.

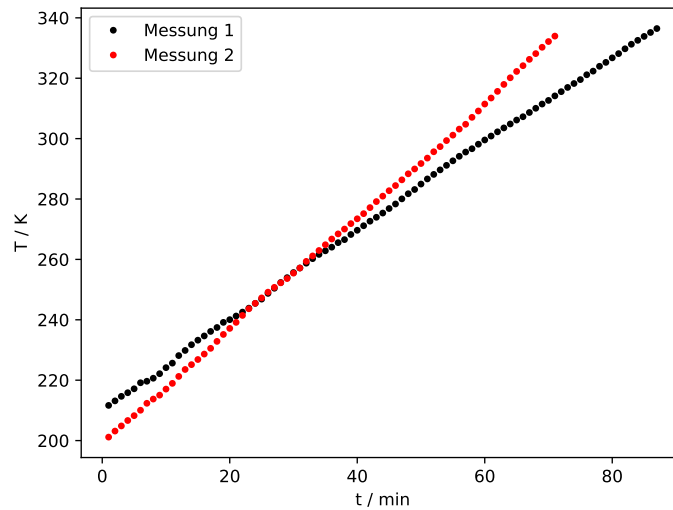
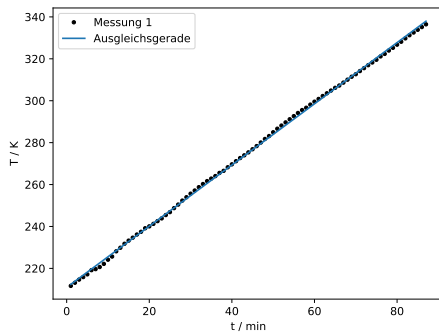


Abbildung 5: Die aufgenommenen Messwerte. Bei Messung 1 wird eine Heizrate von $b = 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ erzielt, bei Messung 2 soll $b = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ betragen.

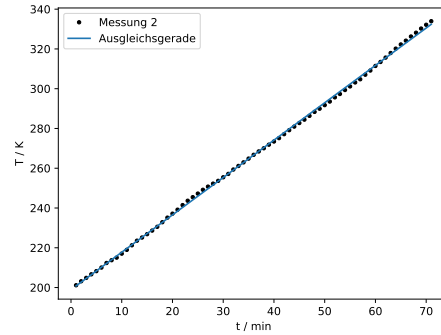
4.3 Aktivierungsenergie - Erste Methode

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie mithilfe des Maximums werden die Messwerte zunächst in eine andere Darstellung gebracht. Nach THEORIE wird der Logarithmus des Depolarisationsstrom gebildet und gegen die inverse Temperatur abgebildet. Die jeweiligen Diagramme sind in Abbildung 7a und Abbildung 7b zu finden. Mithilfe von THEORIE wird eine Ausgleichsrechnung durchgeführt. Die zu fittende Funktion hat dabei die Form

$$\ln I(T) = c - m \cdot \frac{1}{T}.$$



(a) Durch den Fit ergibt sich für $b = ^\circ\text{C}/\text{min}$.



(b) Durch den Fit ergibt sich für $b = ^\circ\text{C}/\text{min}$.

Abbildung 6: Die aufgenommenen Messwerte der Messungen und der dazugehörige Fit um die Heizrate zu bestimmen.

Die ermittelten Werte sind für Messung 1:

$$c = 31.97 \pm 0.62$$

$$m = -7618.67 \pm 150.70$$

und für Messung 2:

$$c = 22.97 \pm 1.84$$

$$m = -5348.16 \pm 444.14.$$

Die Ausgleichsgeraden sind ebenfalls in Abbildung 7a und Abbildung 7b zu finden. Aus THEORIE ergibt sich dann für die jeweilige Aktivierungsenergie W

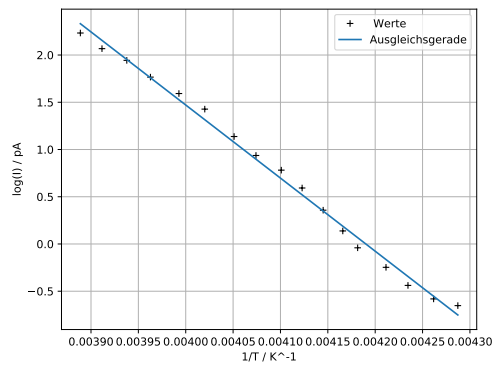
$$\begin{aligned} W &= -k_B \cdot m \\ \Rightarrow W_{1,1} &= (1.052 \pm 0.021) \cdot 10^{-19} \text{ J} &= (0.657 \pm 0.013) \text{ eV}, \\ \Rightarrow W_{1,2} &= (7.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-20} \text{ J} &= (0.657 \pm 0.013) \text{ eV}. \end{aligned}$$

4.4 Aktivierungsenergie - Zweite Methode

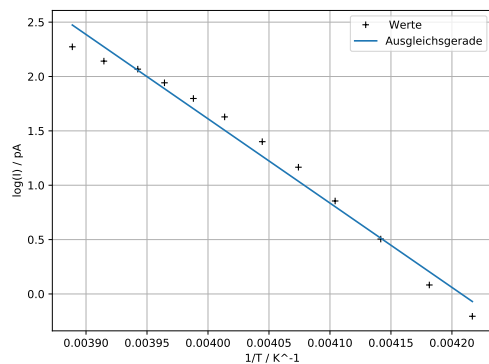
Der korrigierte Stromverlauf wird nun betrachtet. Dieser ist für beide Messungen in Abbildung 8 zu finden.

Zusätzlich wird nur der Peak der jeweiligen Messung betrachtet. Nach THEORIE wird $\frac{1}{T}$ gegen $\ln()$ aufgenommen um dadurch eine lineare Ausgleichsrechnung der Form

$$y = m \cdot x + b$$



(a) $\log I$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.



(b) was sagt uns das? genau. gar nichts

Abbildung 7: Korrigierte Messwerte, nur erster Peak, Ausgleichsrechnung

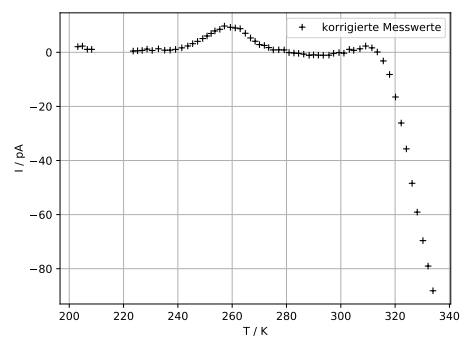
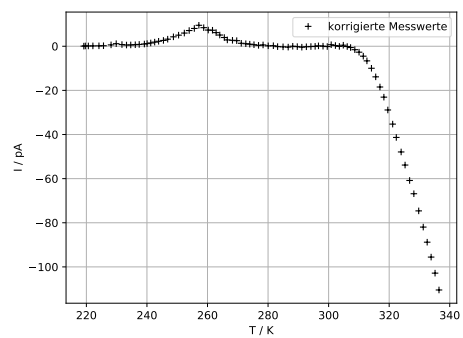


Abbildung 8: Die korrigierten Messwerte der jeweiligen Messung.

durchzuführen. Die Diagramme mit den dazugehörigen Ausgleichsgeraden sind in Abbildung 9 zu finden. Die ermittelten Werte betragen:

Messung 1

$$m = 9541.25 \pm 135.01$$

$$b = -34.97 \pm 0.54,$$

Messung 2

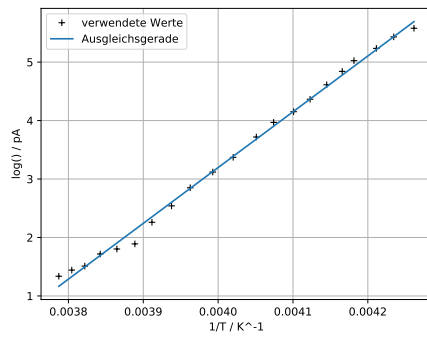
$$m = 10269.27 \pm 133.28$$

$$b = -37.83 \pm 0.53.$$

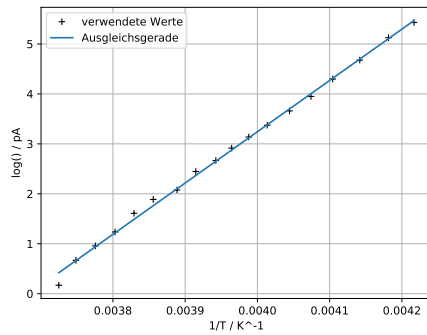
Mithilfe von THEORIE wird die Aktivierungsenergie W und die Relaxationszeit τ bestimmt. Es folgt:

$$W_{2,1} = (1.317 \pm 0.019) \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad = (0.822 \pm 0.012) \text{ eV},$$

$$W_{2,2} = (1.418 \pm 0.018) \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad = (0.885 \pm 0.011) \text{ eV}.$$



(a) Messung 1



(b) Messung 2

Abbildung 9: Messwerte der Messungen und die jeweiligen Fits.

4.5 Relaxationszeit

Mit den ermittelten Heizraten und Aktivierungsenergien kann nach THEORIE die Relaxationszeit bestimmt werden. Die Heizrate für Messung 1 beträgt $b_1 =$ und für Messung 2 $b_2 =$. Somit folgt für die jeweilige Relaxationszeit τ mit den Aktivierungsenergien W aus der ersten Methode:

$$\tau_{1,1} = -0.00167 \pm 0.00007 \quad \tau_{1,2} = -0.0034 \pm 0.0006 .$$

Dabei wurde für $T_{\max,1} = 38,3^\circ\text{C} = 311,45\text{ K}$ und $T_{\max,2} = 42,5^\circ\text{C} = 315,65\text{ K}$ ermittelt. Bei dieser Temperatur wurde der maximale Depolarisationsstrom beobachtet. Mithilfe der zweiten Methode wird die Relaxationszeit auch mit THEORIE bestimmt. Es folgt für die jeweilige Messung:

$$\tau_{2,1} = 0.001066 \pm 0.000030 \quad \tau_{2,2} = 0.000920 \pm 0.000024 .$$

5 Diskussion

Bei der Versuchsdurchführung gab es kleinere Probleme, die die Messwerte beeinflusst haben können. Zum einen hat der Plattenkondensator sich nicht voll aufgeladen. Keine Ahnung wie man das sagt. Zwar wurde eine Spannung von 900 V eingestellt, diese wurde aber vom Messgerät nicht so angezeigt. ka. Auch das Ablesen des Depolarisationsstromes gestaltete sich schwierig, da das Picoamperemeter von allen Bewegungen beeinflusst wurde. Es konnte teilweise nur schwer ein Messwert abgelesen werden. Für kurze Zeit wurde auch nur negativer Strom gemessen. Sonst lief die Durchführung gut. Beim Kühlen musste etwas Stickstoff nachgekippt werden, da die Temperatur ab -40°C nicht mehr abnahm.

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 1 einmal zusammengefasst. Für die Heizrate wurde für $b_1 = (1.46 \pm 0.0037)\text{K/min}$ und für $b_2 = (1.87 \pm 0.0049)\text{K/min}$. Der Theoriewert der Aktivierungsenergie liegt bei 0,66 eV, der Wert für die Relaxationszeit bei 10^{-18} s bis 10^{-22} s . Somit liegt eine Abweichung für die Aktivierungsenergie von 1% (Methode 1) bzw. von ungefähr 20% (Methode 2) vor. Bei der Relaxationszeit beträgt die Abweichung ungefähr $10^{-16}???$

Ein möglicher Grund für die größere Abweichung der Aktivierungsenergie bei der zweiten Methode wäre die Rechnung. Der Logarithmus wurde angewendet, sowie eine numerische Integration und Kehrwerte wurden gebildet. Dies führt zu einer ungenaueren Rechnung. Die Relaxationszeit hat hingegen bei beiden Methoden Abweichungen in derselben Größenordnung.

Tabelle 1: Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie W , sowie die Relaxationszeit τ sortiert nach Methode 1 und 2.

	Methode 1		Methode 2	
	W / eV	τ / min	W / eV	τ / min
Messung 1	$0,657 \pm 0,013$	$-0,00167 \pm 0,00007$	$0,822 \pm 0,012$	$0,001066 \pm 0,000030$
Messung 2	$0,657 \pm 0,013$	$-0,0034 \pm 0,0006$	$0,885 \pm 0,011$	$0,000920 \pm 0,000024$

Literatur

- [1] TU Dortmund. *V48- Dipolrelaxation in Ionenkristallen*. 2022.