

V48

Dipolrelaxation in ionischen Kristallenn

Lukas Bertsch

lukas.bertsch@tu-dortmund.de

Tom Troska

tom.troska@tu-dortmund.de

Durchführung: 20.11.2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung	3
2. Theorie	3
2.1. Elektrische Dipole in Ionenkristallen	3
2.2. Herleitung über Polarisationsstrom	4
2.3. Herleitung über die Stromdichte	5
3. Durchführung	5
4. Auswertung	6
5. Diskussion	6
Literatur	6
A. Anhang	8
A.1. Originaldaten	8

1. Zielsetzung

In diesem Versuch werden die Eigenschaften eines Ionenkristalls (Strontium dotiertes Kaliumbromid) mithilfe der Ionen-Thermostrom Methode (*ITC: ionic thermocurrents* [1]) untersucht. Dabei wird die temperaturabhängige Relaxationszeit der Dipole des Ionenkristalls vermessen und so die charakteristische Relaxationszeit τ_0 , sowie die Aktivierungsenergie W der Dipole bestimmt.

2. Theorie

Ionenkristalle sind Kristalle, bei denen der Beitrag der ionischen Bindung überwiegt. Die positiv geladenen Kationen (hier: K^+) gehen dabei eine Bindung mit den negativ geladenen Anionen (hier: Br^-) ein und bilden ein kubisches Kristallgitter. In der Realität ist dieses Gitter jedoch nicht perfekt und es kommt zu Punktdefekten (Störstellen) an denen beispielsweise ein Gitterplatz nicht besetzt ist. Leerstellen können sich wie Ladungsträger im Kristall bewegen oder von anderen Atomen besetzt werden. Diese Eigenschaft wird sich bei der Dotierung von Kristallen zu Nutze gemacht, indem (geladene) Fremdatome in diese Störstellen eingebracht werden. Bei der Dotierung von Kaliumbromid mit Strontium nehmen zweifach positiv geladenen Strontiumatome eine Leerstelle ein. Damit lokal Ladungsneutralität gewährleistet ist, wandert ein benachbartes Kaliumatom zu einer anderen Leerstelle oder an die Oberfläche des Kristalls. Es entstehen elektrische Dipole, die sich innerhalb des Kristallgitters orientieren können.

2.1. Elektrische Dipole in Ionenkristallen

Durch die unterschiedlich geladenen Atome bildet sich ein Dipolmoment

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i = \sum_i q \cdot \vec{r}_i$$

wobei q die Ladung der Dipole und r_i der Abstand ist. Ohne äußere Einflüsse sind die einzelnen Dipole des Kristalls zufällig ausgerichtet und das Gesamtdipolmoment verschwindet. Wird jedoch ein elektrisches Feld \vec{E} angelegt, kann die potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

der Dipole minimiert werden, indem sich die Dipole parallel zu den Feldlinien des elektrischen Feldes ausrichten. Da dazu die Leerstellen des Kristalls ihre Position ändern müssen (Leerstellendiffusion) ist eine materialspezifische Aktivierungsenergie W vonnöten, um die Coulombbarriere des Gitterpotentials zu überwinden. Ist genügend Energie durch thermische Anregung gegeben, richten sich die Dipole entlang des \vec{E} -Feldes aus. Durch Abschalten des elektrischen Feldes relaxieren die Dipole wieder in eine zufällige Verteilung. Die Energieverteilung des Kristalls folgt dabei der Boltzmann-Statistik, weshalb sich eine temperaturabhängige Relaxationszeit

$$\tau(T) = \tau_0 e^{W/k_B T} \quad (1)$$

angeben lässt. Die materialspezifische charakteristische Relaxationszeit des Kristalls ist $\tau_0 = \tau(\infty)$. Bei der Ionen-Thermostrom Methode wird der Kristall bei einer (hohen) Temperatur T_1 ausreichend lang durch ein elektrisches Feld E polarisiert. Anschließend wird der Kristall auf eine Temperatur T_0 herunter gekühlt, sodass die durch Gleichung 1 gegebene Relaxationszeit sehr lang ist. Durch Erwärmen des Kristalls relaxieren mehr und mehr Dipole, wodurch ein Strom an den senkrecht zum \vec{E} -Feld liegenden Flächen des Kristalls messbar ist. Anhand des Temperaturverlaufs des Stroms lassen sich τ_0 und W bestimmen. Dazu werden zwei Herleitungen eines Zusammenhangs zwischen den gesuchten Größen und dem Strom betrachtet [2].

2.2. Herleitung über Polarisationsstrom

In dieser Herleitung ist der Ansatz des Polarisationsstroms durch die Überlegung

$$i(T) = (\varnothing \text{Polarisierung}) \cdot (\# \text{ beteiligte Dipole}) \cdot (\text{Rate der Dipolrelaxation}) \quad (2)$$

gegeben. Die durchschnittliche Polarisierung ist dabei über die Debye-Polarisierung

$$P(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T}$$

gegeben, wobei p das Dipolmoment eines einzelnen Dipols ist. Die Anzahl der bei der Temperatur T beitragenden Dipole wird über die Relaxationsgleichung

$$\frac{dN}{dT} = -\frac{1}{\tau(T)} \cdot N$$

beschrieben und ist bei konstanter Heizrate b über die Lösung

$$\begin{aligned} N &= N_0 \exp \left(- \int_{t_0}^t \frac{1}{\tau(T)} dt' \right) \\ &= N_0 \exp \left(- \int_{T_0}^T (b\tau_0)^{-1} e^{-W/k_B T'} dT' \right) \end{aligned}$$

gegeben, wobei N_0 die Zahl der ursprünglich ausgerichteten Dipole bei T_0 ist. Die Rate der Dipolrelaxation ist das Inverse der Relaxationszeit (Gleichung 1). Damit folgt aus Gleichung 2 für den Strom

$$i(T) = \frac{N_0 p^2 E}{3k_B T_1 \tau_0} e^{-W/k_B T} \cdot \exp \left(- \int_{T_0}^T (b\tau_0)^{-1} e^{-W/k_B T'} dT' \right). \quad (3)$$

Für tiefe Temperaturen, also zum Beginn der Messung gilt $e^{-W/k_B T} \approx 0$

$$\Rightarrow \int_{T_0}^T e^{-W/k_B T'} dT' \approx 0,$$

weshalb sich für den Anfangsbereich (für tiefe T)

$$\ln(i(T)) = \text{const} - \frac{W}{k_B T} \quad (4)$$

schreiben lässt. Damit lässt sich durch eine lineare Regression des Anfangsbereichs die Aktivierungsenergie W der Dipole bestimmen. Des Weiteren ergibt sich ein von der Feldstärke E unabhängiges Maximum des Stromverlaufes bei

$$T_{\max}^2 = \frac{bW\tau(T_{\max})}{k_B} \quad (5)$$

durch Ableiten von Gleichung 3. Mit dem Wertepaar $(T_{\max}, \tau(T_{\max}))$ lässt sich so ebenfalls die Aktivierungsenergie W bestimmen.

2.3. Herleitung über die Stromdichte

Der zweiten Methode zur Herleitung des Depolarisationsstroms liegt die Überlegung zu Grunde, dass die zeitliche Änderungsrate der Polarisation gleich der Stromdichte j ist:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P(T)}{\tau T} = j(T). \quad (6)$$

Durch Integration folgt

$$P(T) \cdot A = \int_T^{T_f} j(T') \cdot A dT' = \int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt',$$

wobei A die Fläche der Kontakte am Kristall ist. Zusammen mit Gleichung 6 ergibt sich so

$$\begin{aligned} \tau(T) &= \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt'}{i(T)} \\ \Leftrightarrow \ln(\tau(T)) &= \ln(\tau_0) + \frac{W}{k_B T} = \ln \left(\int_{i(T)}^{\infty} i(T') dT' \right) - \ln(i(T)). \end{aligned} \quad (7)$$

Das Integral kann dabei über graphische Integration über $i(T)$ approximiert werden. Durch eine lineare Ausgleichsrechnung können W und τ_0 bestimmt werden.

3. Durchführung

Für die Durchführung des Versuches wird der in Abbildung 1 gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Die Kaliumbromid Probe befindet sich im Rezipienten, der mithilfe einer Vakkumpumpe evakuiert ist. Zuerst wird die Probe mittels des Heizgerätes auf etwa 50 °C erhitzt und eine Spannung von 950 V an den Kondensator angelegt. Nach ca. 900 s ist die Probe ausreichend polarisiert und die Heizung kann abgeschaltet werden. Flüssiger

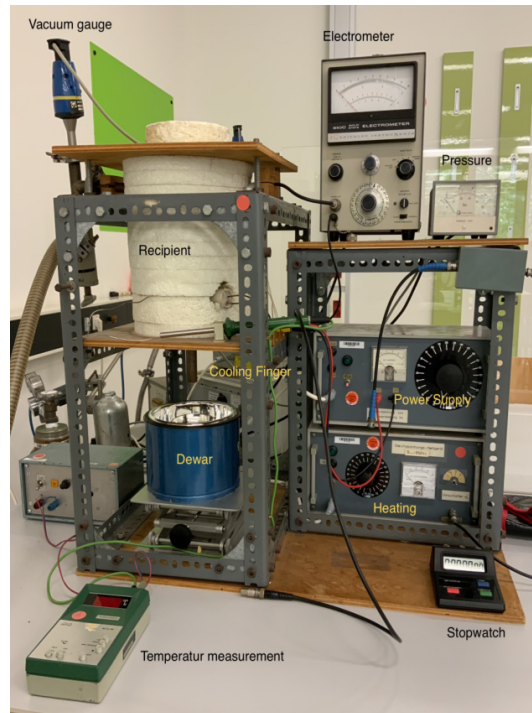


Abbildung 1: Der Aufbau des Versuches [3].

Stickstoff wird in das Dewar-Gefäß gefüllt, welcher die Probe über den Kupfer-Kühlfinger auf eine Temperatur von ungefähr $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ herunter kühlt. Ist die Zieltemperatur erreicht, kann das elektrische Feld abgeschaltet und der Kondensator über die Erdung des Amperemeters für einige Minuten entladen werden. Anschließend wird das Picoamperemeter angeschlossen. Über das Heizgerät wird die Probe langsam wieder auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer möglichst konstanten Heizrate erhitzt. Dabei wird jede Minute die Temperatur und der Depolarisationsstrom notiert. Dieses Vorgehen wird für zwei unterschiedliche Heizraten b (z.B. $b = 1,4/2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) durchgeführt.

4. Auswertung

5. Diskussion

Literatur

- [1] Cesare Bucci, Roberto Fieschi und Germano Guidi. „Ionic Thermocurrents in Dielectrics“. In: *Phys. Rev.* 148 (Aug. 1966). DOI: 10.1103/PhysRev.148.816. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.816>.
- [2] R.M. Fuller. „Research Project for Undergraduates: Ionic Thermoconductivity in Dielectrics“. In: *Am J. Phys* 40 (1972).

- [3] V48 - *Dipole relaxation in ionic crystals*. TU Dortmund.

A. Anhang

A.1. Originaldaten

V48: Dipolrelaxation in Ionenkristallen

20.11.12

t/min	T/°C	I/pA	t/min	T/°C	I/pA
0	-68,2	4,2	43	14,7	19
1	-67,9	3,4	44	16,6	20
2	-67,2	3,0	45	18,6	20,5
3	-66,3	2,6	46	20,6	21,5
4	-65,0	2,5	47	22,6	22
5	-63,4	2,4	48	24,7	22
6	-61,6	2,4	49	26,8	21,5
7	-59,7	2,4	50	28,8	20,5
8	-57,7	2,5	51	30,7	19
9	-55,7	2,6	52	32,7	17,5
10	-53,7	2,7	53	34,6	15,5
11	-51,6	2,9	54	36,6	14
12	-49,4	3,1	55	38,6	12
13	-47,2	3,4	56	40,5	11
14	-45,0	4,2	57	42,5	11
15	-42,5	5,1	58	44,6	10,5
16	-40,0	5,6	59	46,6	10,5
17	-37,2	6,1	60	48,6	11,5
18	-35,2	6,8	61	50,6	12
19	-33,0	7,7			
20	-31,0	8,5			
21	-28,5	10,5			
22	-26,7	12,5			
23	-24,6	15,5			
24	-22,8	19			
25	-21,0	23,5			
26	-19,1	29,0			
27	-17,2	35,0			
28	-15,3	42,0			
29	-13,4	48			
30	-11,6	52			
31	-9,7	54			
32	-7,7	52			
33	-5,6	47			
34	-3,5	35			
35	-1,3	30			
36	0,7	23			
37	2,8	18			
38	4,8	16			
39	6,8	16			
40	8,8	16,5			
41	10,8	17,5			
42	12,7	18,5			

[Signature]

V48 (Zweite Messung)

t/min	T/°C	I/pA
0	-67,0	1,40
1	-66,0	1,35
2	-65,0	1,25
3	-64,0	1,20
4	-63,0	1,10
5	-62,0	1,05
6	-61,0	1,10
7	-60,0	1,10
8	-59,0	1,15
9	-58,0	1,30
10	-57,0	1,45
11	-56,0	1,65
12	-55,0	1,90
13	-54,0	2,10
14	-53,0	2,40
15	-52,0	2,70
16	-51,0	3,00
17	-50,0	3,30
18	-49,0	3,60
19	-48,0	3,90
20	-47,0	4,20
21	-46,0	4,50
22	-45,0	4,80
23	-44,0	5,10
24	-43,0	5,40
25	-42,0	5,70
26	-41,0	6,00
27	-40,0	6,30
28	-39,0	6,60
29	-38,0	6,90
30	-37,0	7,20
31	-36,0	7,50
32	-35,0	7,80
33	-34,0	8,10
34	-33,0	8,40
35	-32,0	8,70
36	-31,0	9,00
37	-30,0	9,30
38	-29,0	9,60
39	-28,0	9,90
40	-27,0	10,20
41	-26,0	10,50
42	-25,0	10,80
43	-24,0	11,10
44	-23,0	11,40
45	-22,0	11,70
46	-21,0	12,00
47	-20,0	12,30
48	-19,0	12,60
49	-18,0	12,90
50	-17,0	13,20

t/min	T/°C	I/pA
51	9,8	14,0
52	11,2	14,5
53	12,6	15,0
54	14,1	15,5
55	15,5	16,0
56	17,0	16,5
57	18,5	17,0
58	20,0	17,5
59	21,4	18,0
60	22,8	18,5
61	24,3	19,0
62	25,8	19,5
63	27,2	20,0
64	28,7	20,5
65	30,1	21,0
66	31,6	21,5
67	33,0	22,0
68	34,5	22,5
69	35,9	23,0
70	37,4	23,5
71	38,8	24,0
72	40,3	24,5
73	41,7	25,0
74	43,2	25,5
75	44,6	26,0
76	46,1	26,5
77	47,5	27,0
78	49,0	27,5
79	50,5	28,0

20.11.

4