

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Jannis Speer

jannis.speer@tu-dortmund.de

Kevin Talits

kevin.talits@tu-dortmund.de

Durchführung: 28.10.19

Abgabe: 06.11.19

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	3
1.1 Dipolentstehung in Ionenkristallen	3
1.2 Richtung des Dipols	3
1.3 Messverfahren	4
1.4 Berechnung der Aktivierungsenergie W	5
2 Aufbau	6
3 Durchführung	7
4 Auswertung	7
4.1 Untergrund	7
4.2 Stromdichteansatz	10
4.3 Polarisationsansatz	11
4.4 Relaxationszeit	13
5 Diskussion	14
Literatur	14

1 Grundlagen

In diesem Versuch wird die Dipolrelaxation in Ionenkristallen untersucht. Dazu wurde ein mit Strontium-Ionen dotierter Kalium-Bromid Kristall verwendet und seine materialspezifische Aktivierungsenergie W und die charakteristische Relaxationszeit τ_0 bestimmt.

1.1 Dipolentstehung in Ionenkristallen

Ein Ionenkristall besteht aus alternierend negativ und positiv geladenen Ionen und ist nach außen somit neutral. Wird ein solcher Kristall mit zweifach geladenen Ionen dotiert entstehen Kationen-Leerstellen um die Ladungsneutralität aufrechtzuerhalten (Abb. 1).

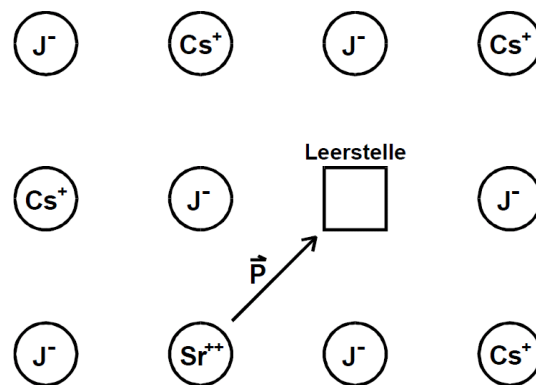


Abbildung 1: Entstehung eines elektrischen Dipols in einem Ionenkristall.

1.2 Richtung des Dipols

Der Abstand zwischen dem zweifach geladenen Ion und der Kationen-Leerstelle gibt die Richtung des Dipols an, sodass aufgrund der Gitterplätze nur diskrete Dipolrichtungen im Kristall vorliegen können. Unter 500°C ist eine Richtungsänderung der Dipole nur durch eine Leerstellendiffusion möglich, welche unter einer materialspezifischen Aktivierungsenergie W auftritt. Der Anteil der Dipole, welche durch thermische Bewegung diese Energie aufbringen können, ist durch die Boltzmann-Statistik gegeben und somit proportional zu $\exp(-W/k_{\text{B}}T)$. Daraus folgt für die Relaxationszeit eines Dipols der Zusammenhang

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

mit der charakteristischen Relaxationszeit $\tau_0 = \tau(\infty)$.

1.3 Messverfahren

Die Probe hat eine zylindrische Form und eine Dicke von etwa 3 mm to 5 mm und dient als Dielektrikum in einem Plattenkondensator. Um die Probe zu polarisieren, wird diese über einen Zeitraum $t_{\text{pol}} \gg \tau(T)$ einem elektrischen Feld E ausgesetzt. Im Mittel wird somit ein Bruchteil y der Dipole in Feldrichtung weisen, welcher näherungsweise für $pE \ll k_B T$ als

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

beschrieben werden kann. Anschließend wird die Probe auf eine Temperatur T_0 heruntergekühlt und der Polarisationszustand somit eingefroren. Daraufhin wird das elektrische Feld abgeschaltet und die verbleibende Ladung durch kurzschließen des Kondensators entfernt. Wird die Probe mit konstanter Heizrate

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

erhitzt, kehren die Dipole langsam in die statistische Richtungsverteilung zurück, was als Dipolrelaxation bezeichnet wird. Dies induziert einen Depolarisationsstrom $j(t)$, welcher in Abhängigkeit von der Temperatur zunächst steil anwächst, ein Maximum durchläuft und anschließend wieder abnimmt (Abb. 2). Beschrieben werden kann $j(t)$ durch

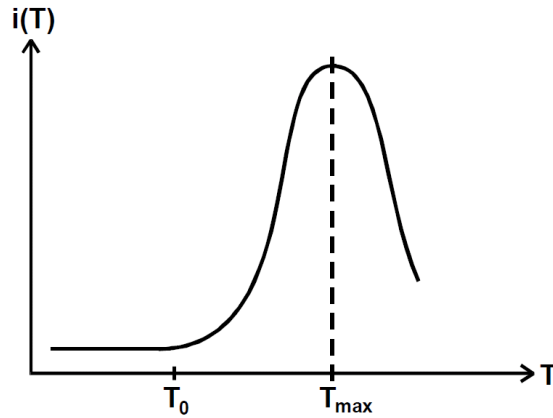


Abbildung 2: Der Polarisationsstrom in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$j(t) = y(T_P) p \frac{dN}{dt} \quad , \quad (4)$$

wobei $y(T_P)$ den Anteil y bei der Polarisierungstemperatur T_P , p das Dipolmoment und dN/dt die pro Zeit und Volumeneinheit relaxierenden Dipole darstellt.

Mithilfe von Gleichung (2) ergibt sich für den Ausdruck $y(T_P)p$

$$y(T_P)p = \frac{p^2 E}{3k_B T_P} \quad . \quad (5)$$

Zudem ist die Dipolrelaxation ein thermisch aktivierter Prozess, wodurch sich für dN/dt

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)} \quad (6)$$

eine Proportionalität zu N mit der Relaxationsfrequenz $1/\tau$ als Proportionalitätsfaktor einstellt. Integration des Ausdrucks führt zu

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

mit N_P als Zahl der zu Beginn des Aufheizens vorhandenen orientierten Dipole pro Volumeneinheit und somit ergibt sich für den Depolarisationsstrom $j(T)$

$$j(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T_P} \frac{N_P}{\tau_0} \exp \left(-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{k_B T'} \right) dT' \right) \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \quad (7)$$

1.4 Berechnung der Aktivierungsenergie W

Es werden zwei verschiedene Ansätze zur Berechnung der Aktivierungsenergie W berechnet.

Im ersten Verfahren ist das Integral in Gleichung (7) etwa

$$\int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \approx 0 \quad ,$$

woraus sich der Strom näherungsweise als

$$j(T) \approx \frac{p^2 E}{3k_B T_P} \frac{N_P}{\tau_0} \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \quad (8)$$

schreiben lässt. Über eine Halblogarithmische Darstellung kann nun W berechnet werden. Im zweiten Verfahren wird W über den gesamten Kurvenverlauf bestimmt. Dazu wird genutzt, dass für die zeitliche Änderung der Polarisation

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

gilt und diese einen äußeren Strom pro Probenquerschnitt F erzeugt

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

Da T eine lineare Funktion in t sein soll ergibt sich aus den vorangegangenen Gleichungen

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty j(T') dT'}{bj(T)}$$

und durch ersetzen von $\tau(T)$

$$\frac{W}{k_B T} = \ln \left(\frac{\int_T^\infty j(T') dT'}{b j(T) \tau_0} \right), \quad (9)$$

woraus sich nun W berechnen lässt. In der Praxis wird die obere Integrationsgrenze von ∞ in T^* geändert, wobei $j(T^*) \approx 0$ gilt.

2 Aufbau

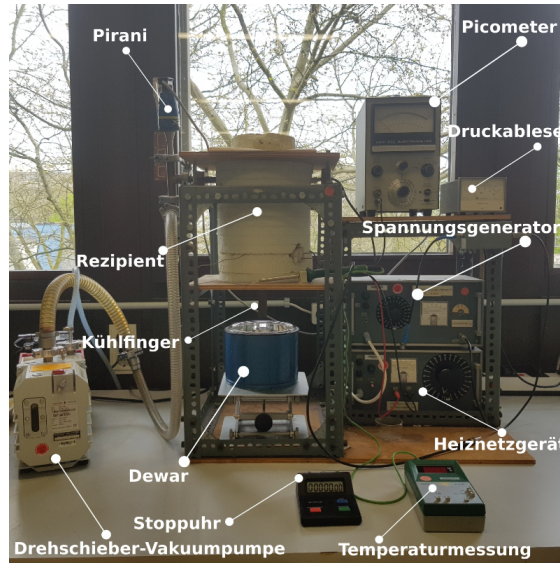


Abbildung 3: Aufbau des Versuchs mit Beschriftung der wichtigsten Teile.

Als Probe für diesen Versuch wurde KBr verwendet, welches mit Strontium dotiert ist. Diese ist auf dem Boden des Rezipienten befestigt, mit einer Metallplatte auf ihr. Diese bildet einen Plattenkondensator mit dem Boden des Behälters (siehe Skizze 4). Im Rezipienten wird durch eine Drehschieberpumpe ein Vakuum von 10^{-2} mbar aufrecht erhalten, weil die KBr Probe hygroskopisch ist. Die Temperatur der Probe kann über ein Thermoelement erhalten werden. Zum aufheizen wird eine im Boden des Behälters befindliche Heizspule benutzt und zum abkühlen wird der Kupfer Kühlfinger in flüssigen Stickstoff getaucht.

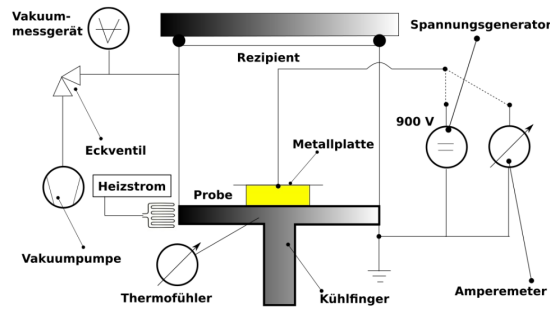


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Rezipienten.

3 Durchführung

Die Probe wird als erstes bei einer Temperatur von ca. 320 K polarisiert durch anlegen einer Spannung von 950 V an den Plattenkondensator über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten. Diese Zeit muss groß gegen die Relaxationszeit sein. Danach wird die Probe mit dem flüssigen Stickstoff auf ungefähr 220 K abgekühlt und der Kondensator für 5 Minuten durch Kurzschließen entladen. Anschließend wird das Picoamperemeter angeschlossen und darauf gewartet, dass sich ein konstanter Strom zwischen 1 und 2 pA einstellt. Sobald dies der Fall ist kann mit der Messung begonnen werden. Die Probe wird möglichst gleichmäßig bis auf ca. 320 K erwärmt und die Temperatur und der Depolarisationsstrom in gleichmäßigen Zeitabständen aufgenommen. Nach Abschluss dieser Messung wird der komplette Vorgang nochmals wiederholt mit einer anderen, aber auch konstanten Heizrate von bis zu 2 K pro Minute.

4 Auswertung

4.1 Untergrund

Für die Bestimmung des Untergrunds von $j(T)$ werden die Messdaten außerhalb von 230 K to 240 K herangezogen. Diese sind in den Abbildungen 5 und 6 blau dargestellt. Desweiteren ist auch der Untergrundfit der Form

$$I(T) = a \cdot T + b \quad (10)$$

in den Abbildungen 5 und 6 eingezeichnet. Die Parameter für die Heizrate 1 von etwa 1,43 K/min ergeben sich zu

$$a_1 = (0,070 \pm 0,002) \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}}{\text{K}}$$

$$b_1 = (-15,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-12} \text{ A.}$$

und für die Heizrate 2 von etwa 1,91 K/min zu

$$a_2 = (0,100 \pm 0,003) \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}}{\text{K}}$$

$$b_2 = (-21,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-12} \text{ A}.$$

Nach der Subtraktion des Untergrunds, sind einige Messwerte kleiner als Null. Die bereinigten Daten werden um diesen Offset (in den Abbildungen 5 und 6 gelb) korrigiert.

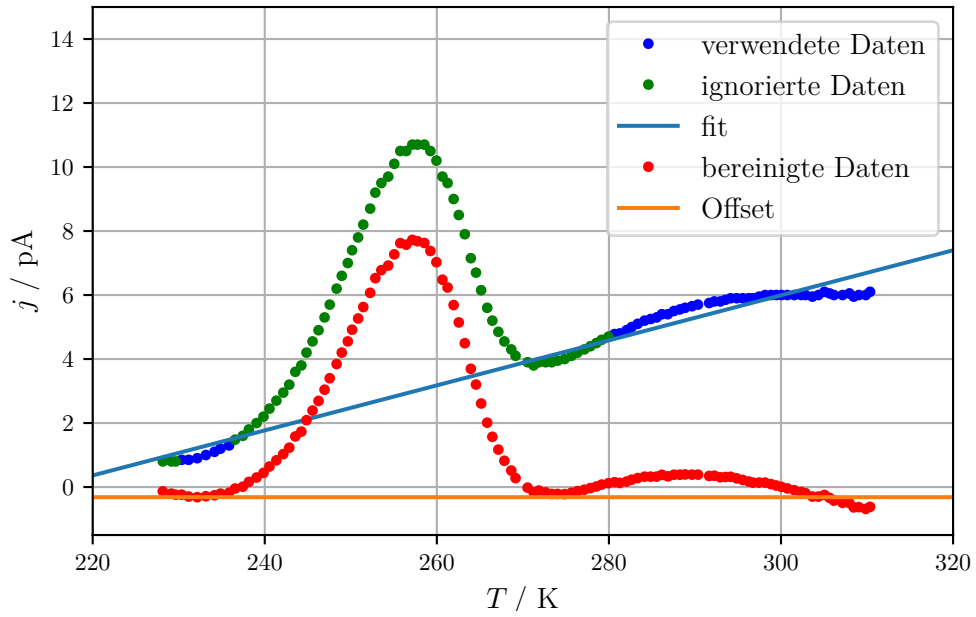


Abbildung 5: Die Messdaten für eine Heizrate 1. Nicht verwendete Messdaten sind grün und die für den Untergrund verwendeten blau dargestellt. Die bereinigten Daten sind rot, der Offset gelb.

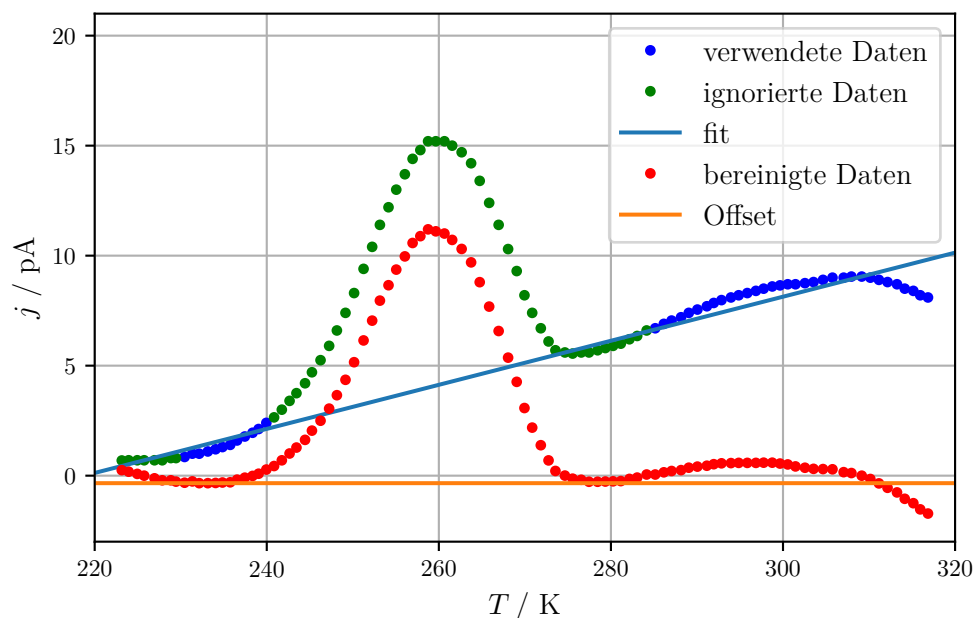


Abbildung 6: Die Messdaten für eine Heizrate 2. Nicht verwendete Messdaten sind grün und die für den Untergrund verwendeten blau dargestellt. Die bereinigten Daten sind rot, der Offset gelb.

4.2 Stromdichteansatz

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie W bei kleinen Temperaturen werden die Daten im Bereich von 236 K to 255 K für die erste Messung verwendet, für die zweite Messung im Bereich von 236 K to 255 K. Diese Bereiche sind in der halblogarithmischen Darstellung annähernd linear. Es wird die Näherung der Stromdichte für kleine Temperaturen herangezogen. Der gemessene Strom $j(T)$ ist dabei bis auf einen konstanten Faktor proportional zur Stromdichte. Der Strom wird logarithmiert und in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Für jede Heizrate erfolgt eine lineare Ausgleichsrechnung der Form

$$\ln \left(\frac{j(T)}{1 \cdot 10^{-11} \text{ A}} \right) = -\frac{W}{k_B T} + c, \quad (11)$$

welche in Abbildung 7 für Heizrate 1 und in Abbildung 7 für Heizrate 2 abgebildet sind. Somit lassen sich die Aktivierungsenergien $W_i = -a_i \cdot k_B$ und Konstanten zu

$$W_1 = (0,95 \pm 0,04) \text{ eV}$$

$$W_2 = (1,15 \pm 0,05) \text{ eV}$$

$$c_1 = 18,0 \pm 1,8$$

$$c_2 = 27,4 \pm 2,2$$

bestimmen.

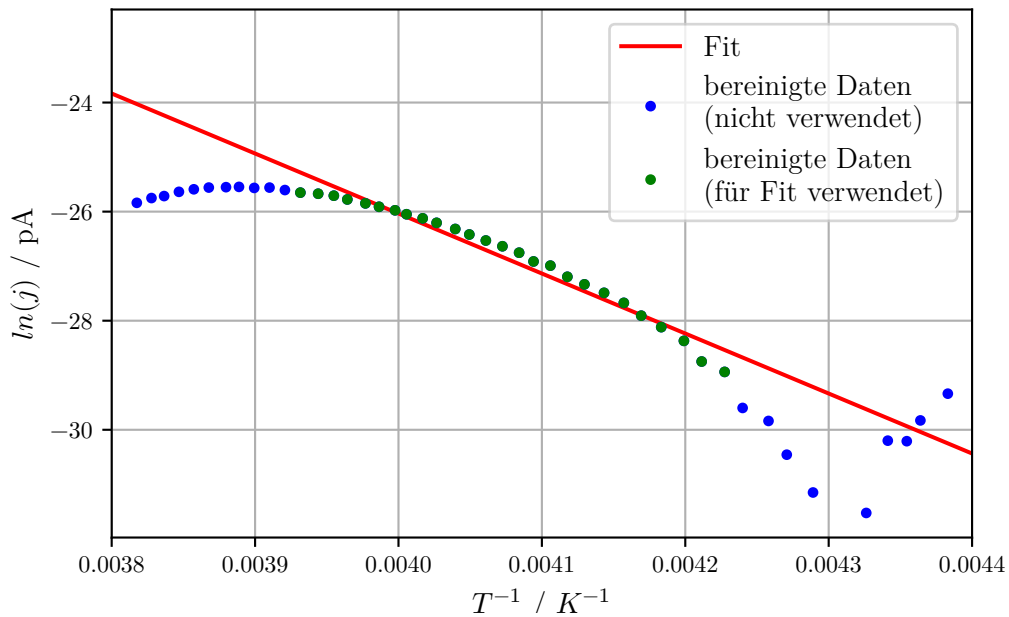


Abbildung 7: Die verwendeten Messdaten bei kleinen Temperaturen für den Stromdichteansatz bei Heizrate 1 und der dazugehörigen Ausgleichsgeraden.

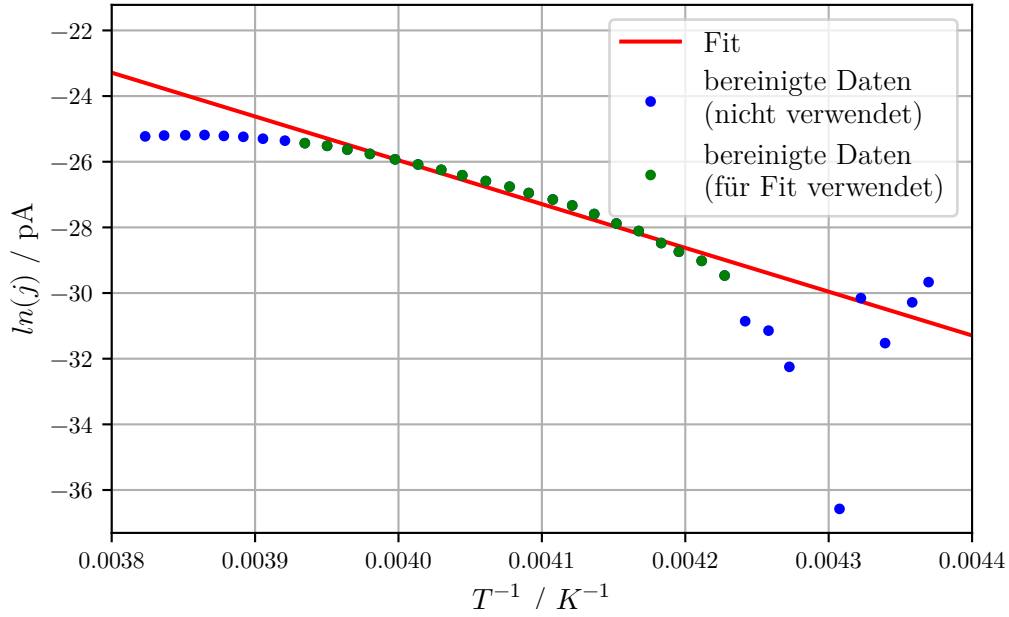


Abbildung 8: Die verwendeten Messdaten bei kleinen Temperaturen für den Stromdichteansatz bei Heizrate 2 und der dazugehörigen Ausgleichsgeraden.

4.3 Polarisationsansatz

Nun wird die Aktivierungsenergie auf Grundlage des Polarisationsansatzes bestimmt. Hierzu werden die Daten im Bereich von 240 K to 265 K für die erste Messung verwendet, für die zweite Messung im Bereich von 240 K to 276 K. Dazu wird eine numerische Integration der Form

$$\int_T^{T^*} j(T') dT' \quad (12)$$

durchgeführt. Dies erfolgt mit *Scientific Python* [1] und der Trapez-Regel. Dabei ist zu beachten, dass $j(T^*) \approx 0$ A gelten muss. Die lässt sich für die Heizrate 1 auf $T_1^* = 275,85$ K und für die Heizrate 2 auf $T_2^* = 278,45$ K approximieren, da diese den kleinsten absoluten Abstand zu 0 A haben. Wird nun

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

gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen und eine lineare Ausgleichrechnung der Form

$$\ln \left(\frac{\int_T^{T^*} j(T') dT'}{b_i \cdot j(T)} \right) = \frac{W}{k_B \cdot T} + \ln(\tau_0) = \frac{W}{k_B \cdot T} + d \quad (13)$$

durchgeführt, lässt sich die Aktivierungsenergie und theoretisch aus dem Parameter d die Relaxationszeit τ_0 bestimmen, was hier auf Grund des unbekannten Offsets nicht möglich ist. Die in Abbildung 9 gezeigte Ausgleichsgerade für Heizrate 1 ergibt die Parameter

$$W_1 = (1,114 \pm 0,033) \text{ eV}$$

$$d_1 = -48,8 \pm 1,5,$$

Für die Heizrate 2 (siehe Abbildung 10) ergeben sich diese Werte zu

$$W_2 = (0,985 \pm 0,014) \text{ eV}$$

$$d_2 = -42,1 \pm 0,6.$$

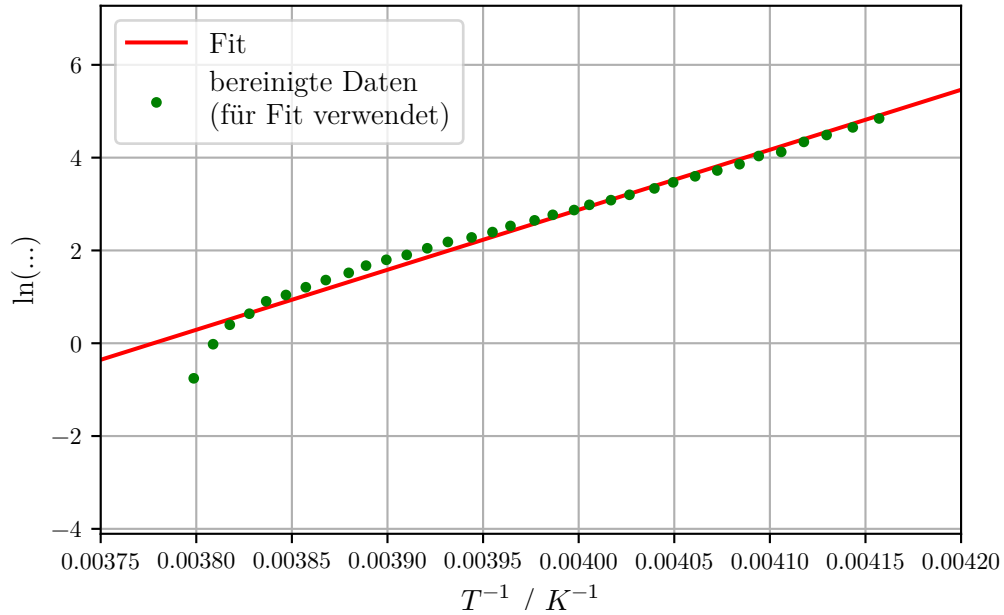


Abbildung 9: Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach dem Polarisationsansatz für die Heizrate 1.

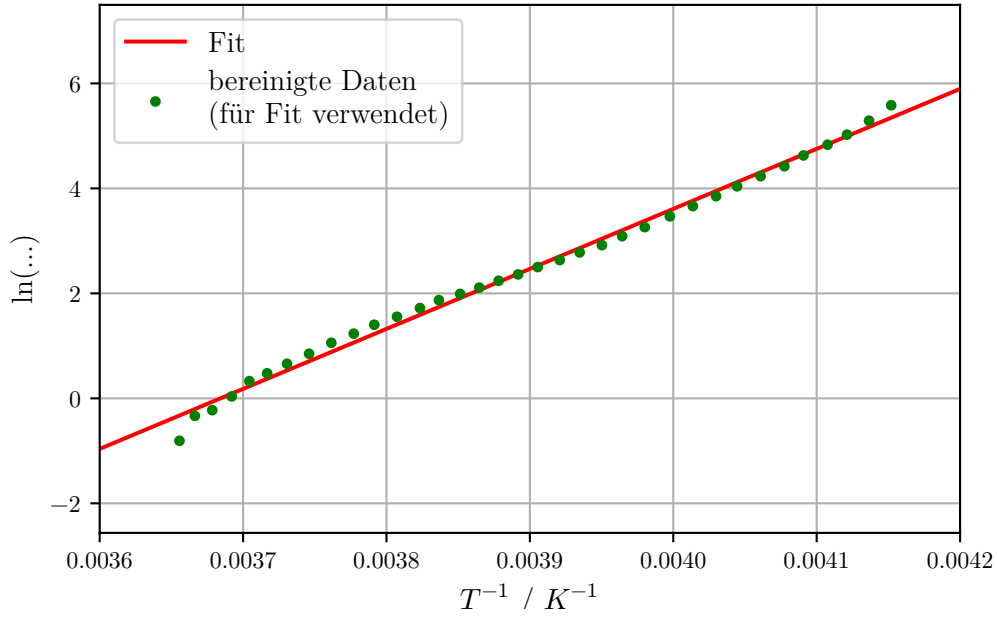


Abbildung 10: Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach dem Polarisationsansatz für die Heizrate 2.

4.4 Relaxationszeit

Des Weiteren lässt sich aus dem Maximum von $j(T)$ auch die Relaxationszeit τ_0 bestimmen:

$$\tau_0 = \frac{k_B T_{\max}^2}{W \cdot h} \exp \left(-\frac{W}{k_B T_{\max}} \right). \quad (14)$$

Dabei wird für T_{\max} das Maximum der jeweiligen Heizrate nach Abzug des Untergrunds bestimmt. Die Heizraten werden aus dem Mittelwert der mittleren Änderungsrate zwischen zwei Datenpunkten bestimmt. Wie bereits erwähnt ist Heizrate 1,43 K/min und Heizrate 1,91 K/min. Die Relaxationszeit wird für alle vier berechneten Aktivierungsenergien einzeln bestimmt.

$$\tau_0(\text{Heizrate 1, Stromdichte}) = (1,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-18} \text{ s}$$

$$\tau_0(\text{Heizrate 1, Polarisation}) = (5 \pm 8) \cdot 10^{-22} \text{ s}$$

$$\tau_0(\text{Heizrate 2, Stromdichte}) = (1,1 \pm 2,3) \cdot 10^{-22} \text{ s}$$

$$\tau_0(\text{Heizrate 2, Polarisation}) = (2,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-19} \text{ s}$$

5 Diskussion

Für die Bereinigung vom Untergrund wird ein sehr einfaches Modell angenommen. Zur Verbesserung der Ergebnisse sollte der Untergrund genauer untersucht werden und ein passenderes Modell gewählt werden.

Alle durchgeführten Methoden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie W liefern Werte im erwarteten Bereich von einigen Millielektronvolt. Die mit den verschiedenen Methoden berechneten Aktivierungsenergien weichen jedoch um mehrere Standardabweichungen voneinander ab. Diese Abweichungen deuten auf systematische Fehler und müssen mit weiteren Messungen untersucht werden.

Die bestimmten Werte der Relaxationszeit τ_0 sind schließlich nicht signifikant. Die angegebenen Unsicherheiten von τ_0 hängen stark von der Aktivierungsenergie W . Bei einer Änderung von W um einige 100 meV ändert sich der Wert der Relaxationszeit bereits um etliche Größenordnungen, wie an den berechneten Relaxationszeiten zu sehen ist. Änderungen der Aktivierungsenergie in diesem Bereich treten bereits auf, wenn der Wertebereich des Fits leicht verändert wird und einige Messpunkte mehr oder weniger betrachtet werden. Die damit verbundenen Unsicherheiten machen eine Aussage über den wahren Wert von τ_0 unmöglich.

Das höhere Maximum in der Abbildung 6 im Bezug zum Maximum in der Abbildung 5, lässt sich dadurch erklären, dass für einen schnelleren Temperaturanstieg mehr Dipole gleichzeitig relaxieren. Denn die Relaxationszeit ist exponentiell von der reziproken Temperatur abhängig. Die Position des Maximums verschiebt sich außerdem für höhere Heizraten zu höheren Temperaturen, da der Temperaturanstieg schneller abläuft, als dass die Dipole direkt folgen könnten und sich wieder statistisch verteilen.

Literatur

- [1] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.