

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Jannis Speer

jannis.speer@tu-dortmund.de

Kevin Talits

kevin.talits@tu-dortmund.de

Durchführung: 28.10.19

1. Abgabe: 06.11.19

Korrektur: 20.01.20

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	8
4.3 Polarisationsansatz	12
4.4 Relaxationszeit	15
5 Diskussion	15
Literatur	16

1 Grundlagen

In diesem Versuch wird die Dipolrelaxation in Ionenkristallen untersucht. Dazu wird ein mit Strontium-Ionen dotierter Kalium-Bromid Kristall verwendet und seine material-spezifische Aktivierungsenergie W und die charakteristische Relaxationszeit τ_0 bestimmt. Im folgenden Abschnitt werden die für diesen Versuch grundlegenden theoretischen Kenntnisse vermittelt.

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).

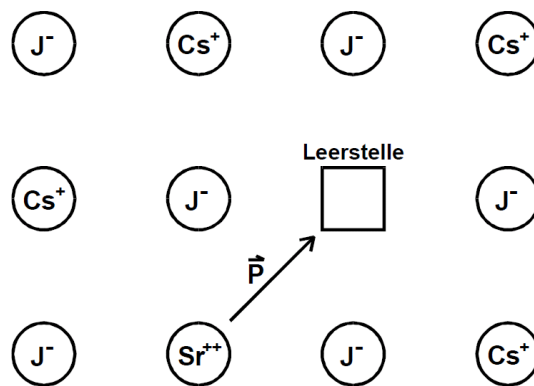


Abbildung 1: Entstehung eines elektrischen Dipols in einem Ionenkristall am Beispiel eines Cäsium Ionenkristalls.

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 bei 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 – 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 $pE \ll k_{\text{B}}T$ als

$$y(T) = \frac{pE}{3k_{\text{B}}T} \quad (2)$$

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 eine Depolarisationsstromdichte $j(t)$, welcher in Abhängigkeit von der Temperatur zunächst steil anwächst, ein Maximum durchläuft und anschließend wieder abnimmt (Abb. 2). Beschrieben werden kann $j(t)$

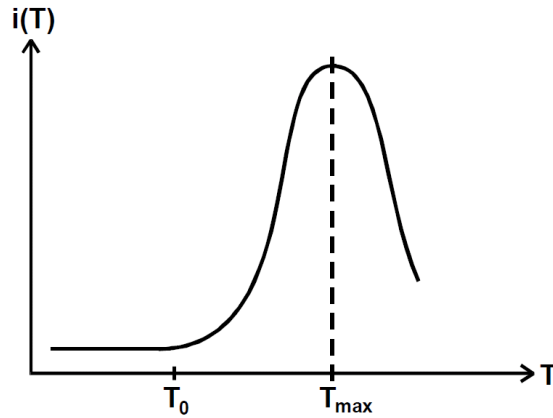


Abbildung 2: Der Polarisationsstrom in Abhängigkeit von der Temperatur.

durch

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

wobei $y(T_{\text{P}})$ 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 $y(T_{\text{P}})p$

$$y(T_{\text{P}})p = \frac{p^2 E}{3k_{\text{B}}T_{\text{P}}} \quad . \quad (5)$$

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 die Depolarisationsstromdichte $j(T)$

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

1.4 Berechnung der Aktivierungsenergie W

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

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. Für die zeitliche Änderung der Polarisierung gilt

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

und diese erzeugt einen äußeren Strom pro Probenquerschnitt F

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

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

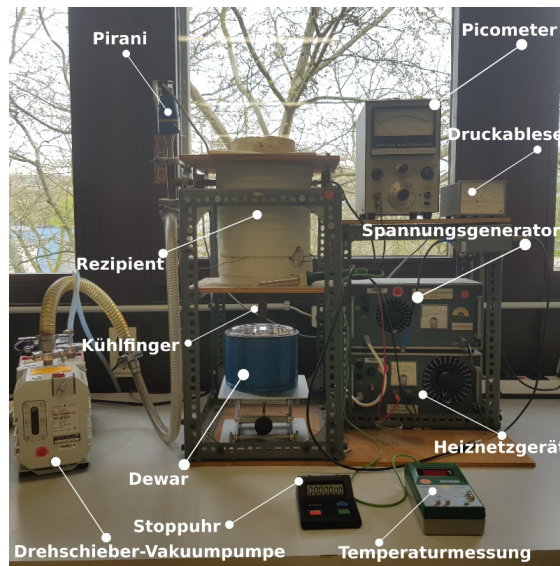


Abbildung 3: Aufbau des Versuchs mit Beschriftung der wichtigsten Bauteile.

Als Probe für diesen Versuch wird Strontium dotiertes KBr verwendet. Diese ist auf dem Boden des Rezipienten(mittig im Bild) befestigt. Auf dieser Probe ist eine Metallplatte fixiert, welche einen Plattenkondensator mit dem Boden des Behälters bildet(siehe Skizze 4). Im Rezipienten wird durch eine Drehschieberpumpe(links im Bild) ein Vakuum von 10^{-2} mbar aufrecht erhalten, weil die KBr Probe hygroskopisch ist. Die Temperatur der Probe kann über ein Thermoelement gemessen werden. Zum Aufheizen wird eine im Boden des Behälters befindliche Heizspule benutzt und zum Abkühlen wird der Kupfer Kühlfinger in flüssigen Stickstoff getaucht, welcher sich im Dewar befindet(siehe mittig unter dem Rezipienten).

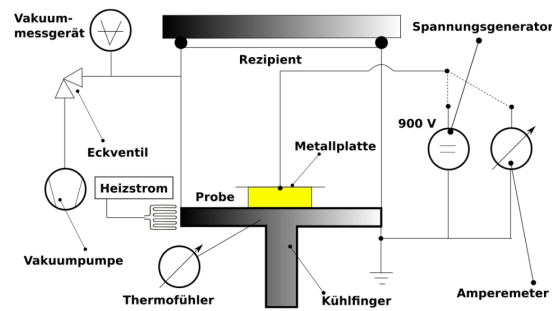


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Rezipienten.

3 Durchführung

Die Probe wird zuerst bei einer Temperatur von ca. 320 K durch das Anlegen einer Spannung von 950 V an den Plattenkondensator über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten polarisiert. 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 kurzgeschlossen, damit überflüssige freie Ladungsträger abwandern können. 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. Um die Probe mit einer konstanten Heizrate zu erwärmen muss der Heizstrom während des Versuchs kontinuierlich per Hand angepasst werden. Nach Abschluss dieser Messung wird der komplette Vorgang nochmals wiederholt mit einer anderen, aber auch konstanten Heizrate. Beim ersten Durchlauf wird versucht eine Heizrate von 1.5 K pro Minute und bei dem zweiten Durchlauf eine Heizrate von 2 K pro Minute zu halten.

4 Auswertung

4.1 Untergrund

Für die Bestimmung des Untergrunds von $j(T)$ werden die Messdaten außerhalb von 230 K bis 280 K herangezogen. Diese sind in den Abbildungen 5 und 6 blau dargestellt. Des Weiteren ist auch der Untergrundfit der Form

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

in den Abbildungen 5 und 6 eingezeichnet. Aufgrund des abflachenden Anstiegs nach 280 K ist es nicht möglich eine Exponentialfunktion als Fitfunktion zu verwenden. Die

Parameter für die Heizrate 1 von etwa $(1,43 \pm 0,28)$ 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 $(1,91 \pm 0,22)$ K/min zu

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

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

Die Heizraten werden aus dem Mittelwert der mittleren Änderungsraten zwischen zwei Datenpunkten bestimmt. 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.

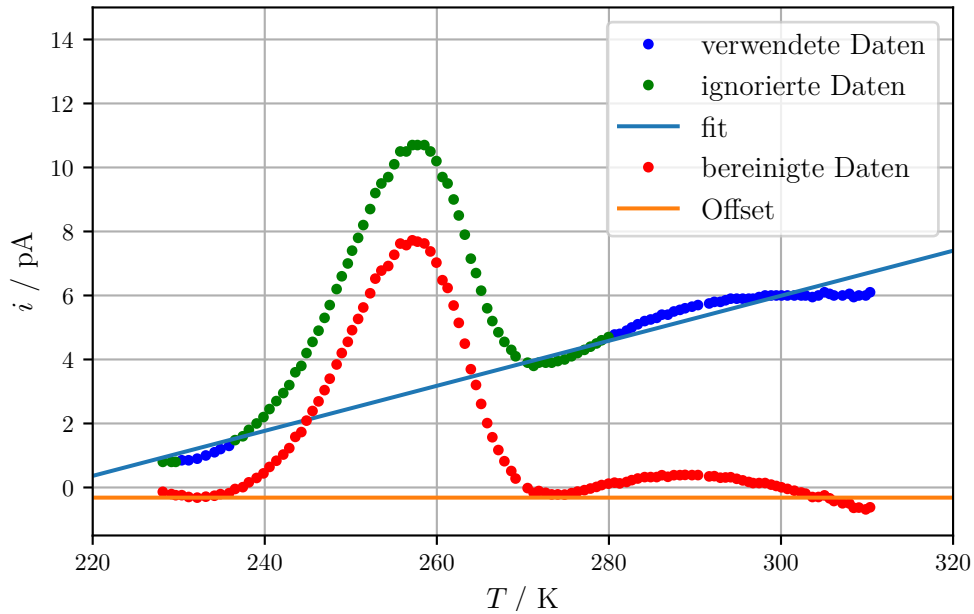


Abbildung 5: Depolarisationsstrom und Temperatur für die Heizrate 1,43 K/min. Nicht verwendete Messdaten sind grün und die für den Untergrund verwendeten blau. Die bereinigten Daten sind rot, der Offset gelb.

4.2 Stromdichteansatz

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie W bei kleinen Temperaturen werden die Daten im Bereich von 236 K bis 255 K für die erste Messung verwendet, für die zweite Messung im Bereich von 236 K bis 255 K. Diese Bereiche sind in der halblogarithmischen

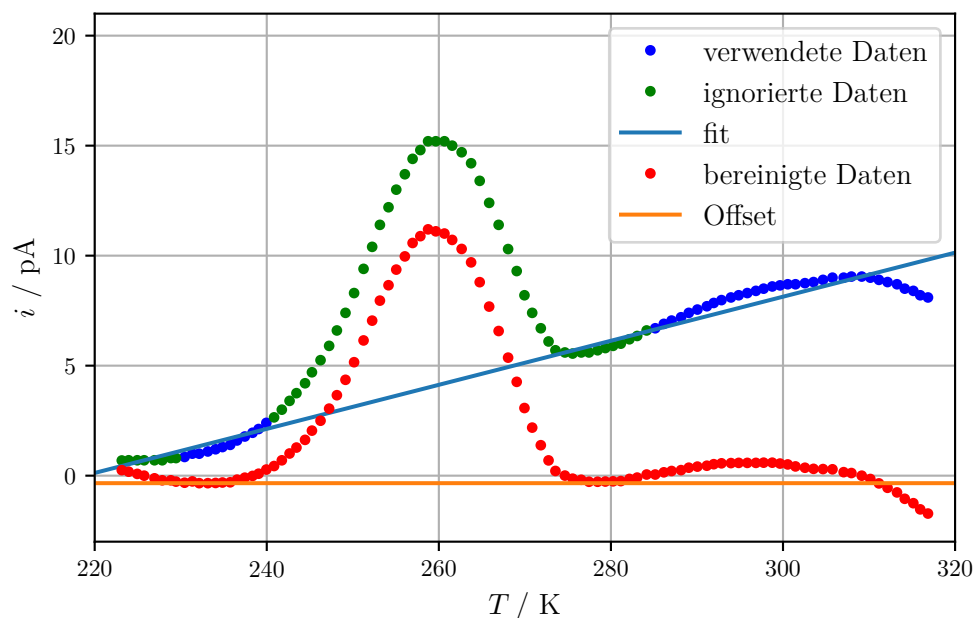


Abbildung 6: Depolarisationsstrom und Temperatur für die Heizrate 1,91 K/min. Nicht verwendete Messdaten sind grün und die für den Untergrund verwendeten blau. Die bereinigten Daten sind rot, der Offset gelb.

Darstellung annähernd linear. Es wird die Näherung der Stromdichte für kleine Temperaturen herangezogen. Der gemessene Strom $i(T)$ 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

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

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 die 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.

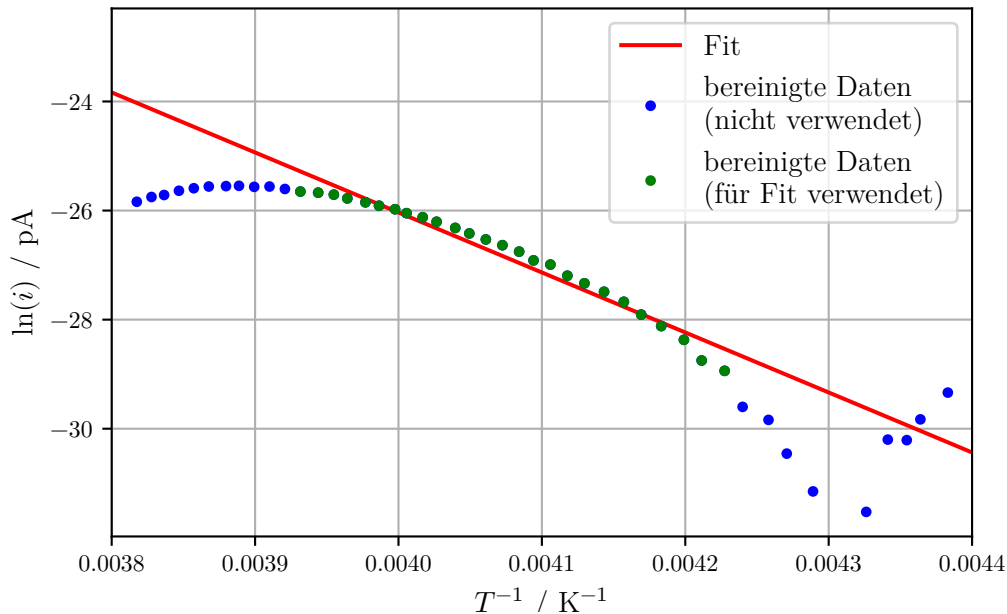


Abbildung 7: Halblogarithmische Darstellung des Stroms in Abhängigkeit der reziproken Temperatur bei kleinen Temperaturen für den Stromdichteansatz bei der Heizrate 1,43 K/min und die dazugehörige Ausgleichsgerade.

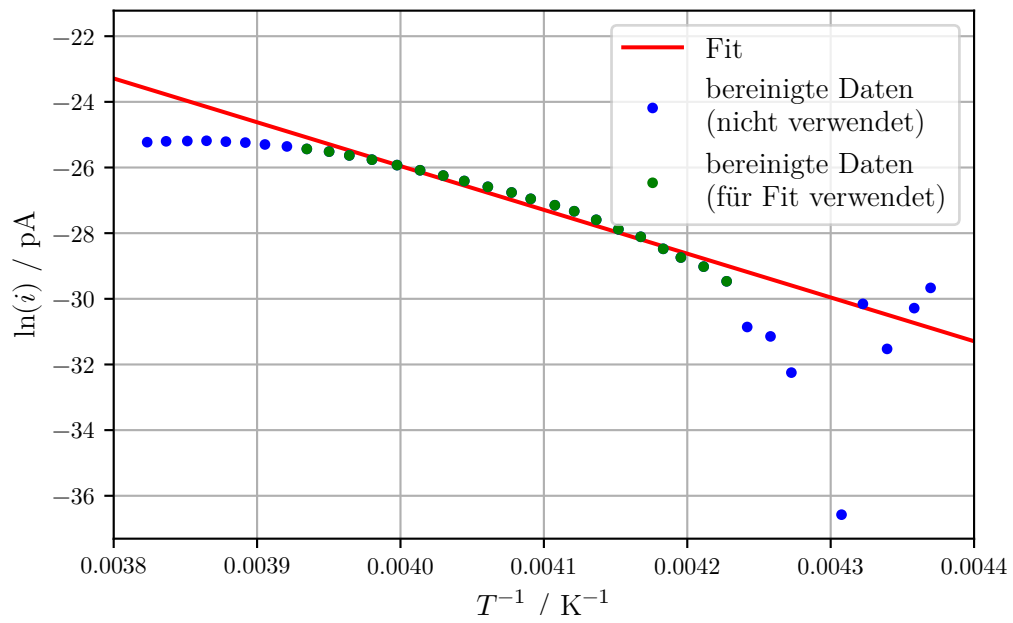


Abbildung 8: Halblogarithmische Darstellung des Stroms in Abhängigkeit der reziproken Temperatur bei kleinen Temperaturen für den Stromdichteansatz bei der Heizrate 1,91 K/min und die dazugehörige Ausgleichsgerade.

4.3 Polarisationsansatz

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

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

durchgeführt. Dies erfolgt mit *Scientific Python* [1] und der Trapez-Regel. Dabei ist zu beachten, dass $j(T^*) \approx 0$ A gelten muss. Dies 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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} W_1 &= (1,114 \pm 0,033) \text{ eV} \\ d_1 &= -48,8 \pm 1,5 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} W_2 &= (0,985 \pm 0,014) \text{ eV} \\ d_2 &= -42,1 \pm 0,6. \end{aligned}$$

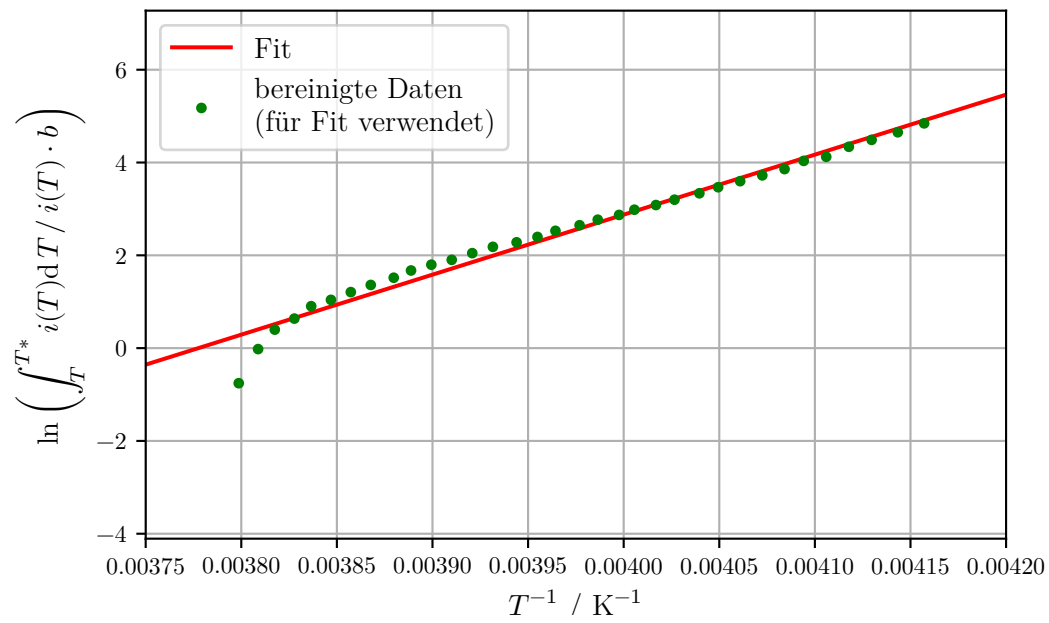


Abbildung 9: Reziproke Temperatur und integrierter Strom zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach dem Polarisationsansatz für die Heizrate 1,43 K/min.

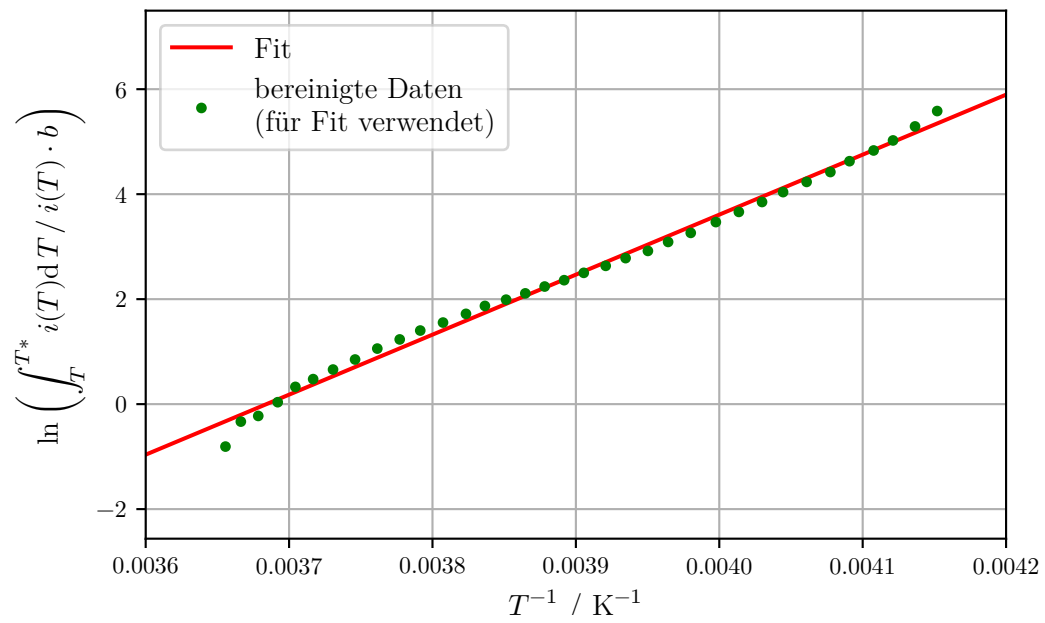


Abbildung 10: Reziproke Temperatur und integrierter Strom zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach dem Polarisationsansatz für die Heizrate 1,91 K/min.

4.4 Relaxationszeit

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

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

Der Fehler ergibt sich dabei nach

$$\Delta\tau_0 = \sqrt{\left(\frac{k_B T_{\max}^2}{W \cdot b} \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) \left(-\frac{1}{k_B T_{\max}} - \frac{1}{W}\right) \Delta W\right)^2 + \left(-\frac{k_B T_{\max}^2}{W \cdot b^2} \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) \Delta b\right)^2}.$$

Dabei wird für T_{\max} das Maximum der jeweiligen Heizrate nach Abzug des Untergrunds bestimmt. Die Heizraten werden aus dem Mittelwert der mittleren Änderungsraten zwischen zwei Datenpunkten bestimmt. Wie bereits erwähnt ist eine Heizrate $(1,43 \pm 0,28)$ K/min und die andere Heizrate $(1,91 \pm 0,22)$ 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 einem Elektronenvolt. Die mit den verschiedenen Methoden berechneten Aktivierungsenergien weichen jedoch um mehrere Standardabweichungen voneinander ab. Diese Abweichungen deuten auf systematische Fehler hin und müssen mit weiteren Messungen untersucht werden.

Die bestimmten Werte der Relaxationszeit τ_0 sind schließlich nicht signifikant. Die angegebenen Unsicherheiten von τ_0 sind stark von der Aktivierungsenergie W abhängig. 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/>.