

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Tahir Kamcili
tahir.kamcili@udo.edu

Marina Andreß
marina.andress@udo.edu

Durchführung: 11.07.2022

Abgabe: 15.07.2022

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Dipole in Ionenkristallen	3
2.2 Herleitung des Polarisationsstroms über die Stromdichte	3
2.3 Herleitung des Polarisationsstroms über den Polarisationsansatz	4
2.4 Die Aktivierungsenergie	5
3 Durchführung	5
4 Auswertung	7
4.1 Heizrate	7
4.2 Untergrund	7
4.3 Berechnung der Aktivierungsenergie über den Strom	8
4.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie nach der Integrationsmethode	11
4.5 Relaxationszeit	11
5 Diskussion	13
Literatur	14

1 Zielsetzung

Ziel des Versuches ist es, die Dipolrelaxation in Ionenkristallen zu untersuchen. Dafür soll die Relaxationszeit der Dipole sowie die Aktivierungsenergie ermittelt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Dipole in Ionenkristallen

Ein Ionenkristall ist eine Gitterstruktur, in der Kationen und Anionen alternierend angeordnet sind und über Ionenbindung zusammengehalten werden. In diesem Versuch wird durch Dotierung mit doppelt positiv geladenen Strontium Atomen ein Ladungsungleichgewicht erzeugt. Durch die geforderte Ladungsneutralität wird ein einfach positiv geladenes Kation nach außen verdrängt und es entsteht eine Leerstelle. Zwischen dem Strontium Atom und der Leerstelle liegt nun eine Ladungsdifferenz vor und ein Dipolmoment liegt an, welches zur Leerstelle hin ausgerichtet ist.

Da bei Raumtemperatur die Zustandswahrscheinlichkeiten näherungsweise durch die Boltzmann-Statistik gegeben sind, ist das Gesamtdipolmoment null. Eine Umorientierung der Dipolmomente kann durch Zuführung thermischer Energie hervorgerufen werden, wenn dabei die nötige Aktivierungsenergie W aufgebracht wird. Die Zeit die ein Dipolmoment für eine Umorientierung benötigt, ist durch

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

gegeben, wobei τ_0 die charakteristische Relaxationszeit für $\tau(T \rightarrow \infty)$ ist. Befindet sich der Ionenkristall in einem elektrischen Feld, richten sich die Dipolmomente entlang der Feldlinien aus. Wird ein Kristall mit ausgerichteten Dipolen in einem elektrischen Feld abgekühlt, ändert sich die Ausrichtung der Dipolmomente auch nach abschalten des elektrischen Feldes nicht, da sich die Leerstellen bei niedrigen Temperaturen nicht mehr verschieben. Wenn der Kristall wieder langsam erwärmt wird, kommt es zur Relaxation und die Dipolmomente richten sich zurück in ihren Anfangszustand aus. Geschieht dies in einem unaufgeladenen Plattenkondensator, kann durch Induktion ein Polarisationsstrom gemessen werden. In den folgenden Kapiteln soll der Polarisationsstrom hergeleitet werden.

2.2 Herleitung des Polarisationsstroms über die Stromdichte

Der Polarisationsstrom ist im Allgemeinen gegeben durch

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

mit der Polarisation

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right). \quad (3)$$

Wird Gleichung 3 in Gleichung 2 eingesetzt und der Exponent in Integralschreibweise ausgedrückt, ergibt sich

$$j(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau(T)}\right), \quad (4)$$

und mit der Heizrate $b := \frac{dT}{dt}$:

$$j(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) dT'\right). \quad (5)$$

2.3 Herleitung des Polarisationsstroms über den Polarisationsansatz

Für hohe Temperaturen $pE \ll k_B T$ ist die genäherte Polarisation durch

$$P = \frac{N p^2 E}{3 k_B T} \quad (6)$$

gegeben. Dabei ist N die Dichte der Dipole pro Volumen und $P(T_p)$ die Polarisation der ausgerichteten Dipole, die mit der Stromdichte

$$j(T) = P(T_p) p \frac{dN}{dt}. \quad (7)$$

Mit dem Zusammenhang $\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau T}$ ergibt sich

$$N = N_p \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dt'}{\tau(T')}\right), \quad (8)$$

wobei N_p die Zahl der bestehenden ausgerichteten Dipole pro Volumen zum Beginn des Heizprozesses beschreibt. Schließlich lässt sich der Polarisationsstrom durch

$$j(T) = \frac{p^2 E N_p}{3 k_B T_p \tau_0} \exp\left(-\frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) dT'\right) \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (9)$$

ausdrücken, wobei für tiefe Temperaturen die Näherung

$$j(T) \approx \frac{p^2 E N_p}{3 k_B T_p \tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (10)$$

gilt. Wird Gleichung 9 nach der Temperatur differenziert, ergibt sich folgende Proportionalität:

$$\frac{dj(T)}{dT} \propto \frac{1}{\tau_0} \left(-\frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \frac{W}{k_B T} dT' - \frac{W}{k_B T} \right) \left(\frac{W}{k_B T^2} - \frac{1}{b \tau_0} \left(\exp - \frac{W}{k_B T} \right) \right). \quad (11)$$

Es folgt für τ_0 in Abhängigkeit der Maximaltemperatur

$$\tau_0 = \tau(T_{\max}) \exp\left(-\frac{W}{k_b T_{\max}}\right) = \frac{k_B T_{\max}^2}{Wb} \exp\left(-\frac{W}{k_b T_{\max}}\right). \quad (12)$$

2.4 Die Aktivierungsenergie

Die Änderung der Polarisation führt zu einem Strom durch den Querschnitt F und es gilt

$$\frac{I(t)}{F} = \frac{dP}{dt}. \quad (13)$$

Durch Umformung und Integration lässt sich Gleichung 13 schreiben als

$$\int_{t(T)}^{\infty} I(t) dt = -FP(t). \quad (14)$$

Mit Gleichungen 2 und 1 folgt für die Aktivierungsenergie

$$W = k_B T \ln \left(\frac{\int_T^{\infty} I(T') dT'}{I(T) \tau_0 b} \right). \quad (15)$$

3 Durchführung

Zur Aufnahme der Temperatur-Strom Kurven wird der in Abbildung 1 skizzierte Aufbau verwendet.

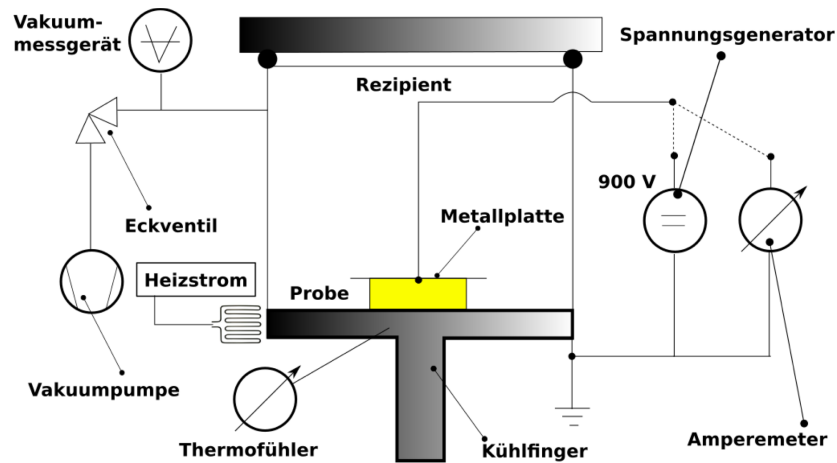


Abbildung 1: Skizzenhafte Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Depolarisationsstroms zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Relaxationszeit [6].

Der Aufbau besteht aus einem evakuierten Rezipienten, in dem sich die Probe, aus Strontium dotiertem Kaliumbromid, in einem Plattenkondensator befindet. Der Druck

im Rezipienten beträgt 0,01 mbar, was einen Untergrundstrom unterdrückt, der sonst durch das sich in der Luft befindliche Wasser ausgelöst wird. Die Probe kann durch einen Heizstrom erwärmt werden, wobei die Temperatur mithilfe eines Thermofühlers abgelesen werden kann. Durch Unterstellen eines mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäßes kann die Probe über den Kühlfinger abgekühlt werden.

Damit sich die Dipole ausrichten können, wird zunächst die Heizspannung auf 60V gestellt und gewartet, bis der Kristall eine Temperatur von 50°C erreicht. Parallel dazu kann eine Spannung am Plattenkondensator angelegt werden, damit ein elektrisches Feld entsteht nach welchem sich die Dipolmomente ausrichten können. Wenn der Kristall eine Temperatur von 50°C erreicht hat, wird die Heizspannung ausgeschaltet und das Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff unter den Kühlfinger gestellt. Erreicht der Kristall durch das Abkühlen eine Temperatur von -50°C, wird die Kondensatorspannung abgeschaltet und der Kondensator wird 15 Minuten geerdet. Danach wird der Kondensator an ein Amperemeter angeschlossen und die Heizspannung wird so angelegt, dass eine Heizrate von $b=2\frac{\text{K}}{\text{min}}$ eingehalten wird. Pro Minute wird die Temperatur des Kristalls und die vom Amperemeter abgelesene Stromstärke aufgenommen, wobei die Heizspannung nachreguliert wird um eine konstante Heizrate einzuhalten. Die Messung wird beendet, wenn der Kristall eine Temperatur von 50°C erreicht hat. Die Dipole werden erneut ausgerichtet und die Messung wird für eine Heizrate von $b=1,5\frac{\text{K}}{\text{min}}$ wiederholt.

4 Auswertung

4.1 Heizrate

Zunächst ist es sinnvoll die Heizrate bei dem Versuch zu untersuchen, da diese händisch immer wieder nachgeregelt und dadurch verändert wurde. Dazu bietet sich an die gemessene Temperatur gegen die Zeit aufzutragen und eine lineare Regression durchzuführen.

Die gefittete Funktion hat die Form

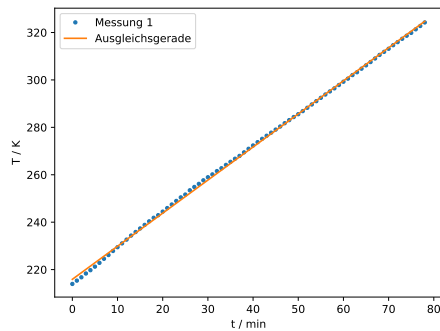
$$T(t) = b \cdot t + T_0.$$

Aus dieser folgt, dass für die Messung in 1,5 K Temperaturschritten eine Heizrate b_1 und bei 2 K Temperaturschritten eine Heizrate von b_2 vorliegt.

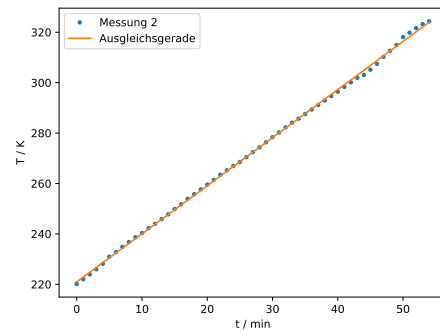
$$b_1 = (1,41 \pm 0,13) \frac{\text{K}}{\text{min}}$$
$$b_2 = (1,93 \pm 0,33) \frac{\text{K}}{\text{min}}.$$

Die Notation, die Variablen die sich auf die Messung mit 1,5 K Temperaturschritten bezieht mit $_1$ und die Variablen welche sich auf die Messung mit 2 K Temperaturerhöhungsschritten bezieht mit $_2$ zu vermerken, wird in dem gesamten Abschnitt 4 und Abschnitt 5 beibehalten.

In Abbildung 2 sind die gefitteten Funktion aufgetragen.



(a) Die gemessene Temperatur gegen die Zeit aufgetragen für die Messung 1 inklusive Fit Funktion



(b) Die gemessene Temperatur gegen die Zeit aufgetragen für die Messung 2 inklusive Fit Funktion

Abbildung 2

4.2 Untergrund

Da bei der Messung der Daten nicht nur der Strom, welcher durch Dipolrelaxationen im Kristall entsteht, gemessen wurde, sondern auch ein exponentiell wachsender Untergrund,

ist es sinnvoll für die weitere Auswertung diesen durch eine e-Funktion der Form

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

zu approximieren. Das Temperatur-Strom Diagramm inklusive der gefitteten e-Funktion ist in Abbildung 3 zu sehen. Es werden nur die Datenpunkte für den Fit des Untergrundes ausgewählt, welche nicht zu stark durch die entstehenden Maxima verzehrt werden. Daraus folgen folgende Werte:

$$\begin{aligned} a_1 &= (1,829 \pm 1,840) \cdot 10^6 \text{ pA} & m_1 &= (4304,28 \pm 284,44) \text{ K}, \\ a_2 &= (7,091 \pm 7,723) \cdot 10^6 \text{ pA} & m_2 &= (4575,12 \pm 312,07) \text{ K}. \end{aligned}$$

4.3 Berechnung der Aktivierungsenergie über den Strom

Es gibt 2 Möglichkeiten den Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die erste Möglichkeit ergibt sich aus dem Zusammenhang (10). Dabei kann von der Gleichung 10 der natürliche Logarithmus gebildet werden und die Stromdichte in den Strom mithilfe der Querschnittsfläche durchwelche er fließt überführt werden. So ergibt sich

$$\ln(I(T)) = \underbrace{\ln\left(A \frac{p^2 E}{3k_B T} \frac{N_p}{\tau_0}\right)}_{\text{const.}} - \underbrace{\frac{W}{k_B}}_{\text{Steigung}} \frac{1}{T}. \quad (16)$$

und damit folgt für die Aktivierungsenergie W der Zusammenhang

$$W = m \cdot k_B, \quad (17)$$

wobei m die Steigung dargestellt.

Durch diese Form bietet sich, zur Bestimmung der Energie, ein Fit der Form

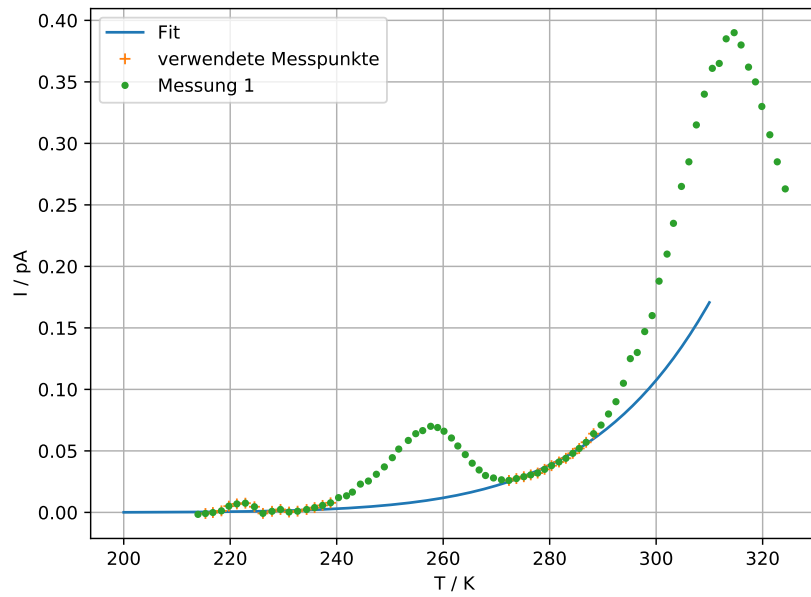
$$\ln(I(T)) = c - m \cdot \frac{1}{T}.$$

an. Die Fits sind in Abbildung 4 dargestellt. Aus diesen folgen die Werte

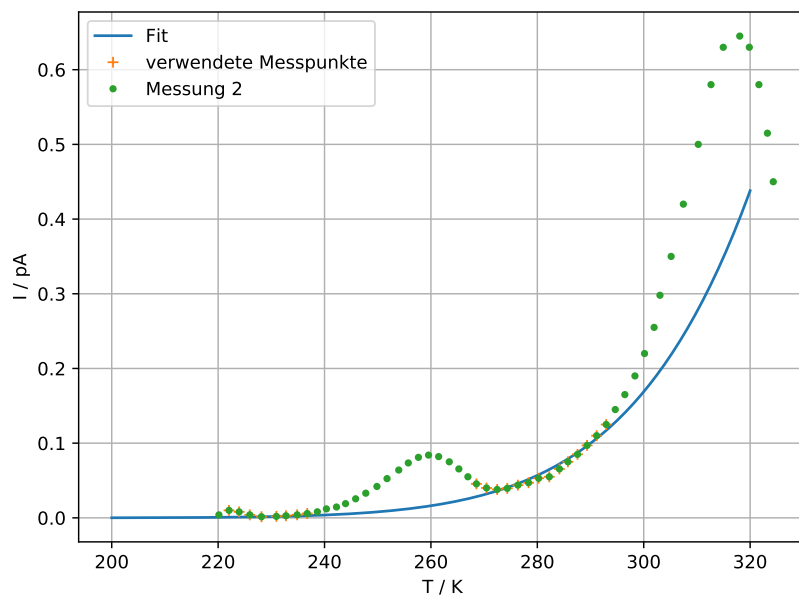
$$\begin{aligned} c_1 &= (35,81 \pm 2,72) \ln(\text{pA}) & m_1 &= (-9807.50 \pm 669.77) \text{ K} \\ c_2 &= (22,91 \pm 2,13) \ln(\text{pA}) & m_2 &= (-6591.49 \pm 535.87) \text{ K}, \end{aligned}$$

womit sich die Aktivierungsenergie W bestimmen lässt zu

$$\begin{aligned} W_1 &= (1,35 \pm 0,09) \cdot 10^{-19} \text{ J} = (0,85 \pm 0,06) \text{ eV} \\ W_2 &= (9,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-20} \text{ J} = (0,57 \pm 0,05) \text{ eV}. \end{aligned}$$

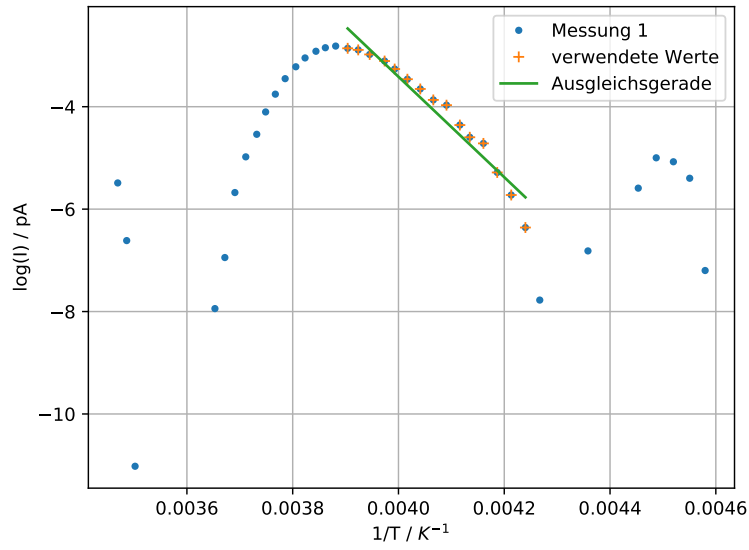


(a) Die gemessene Temperatur gegen den gemessenen Strom aufgetragen für die Messung 1 inklusive Fit für den Untergrund

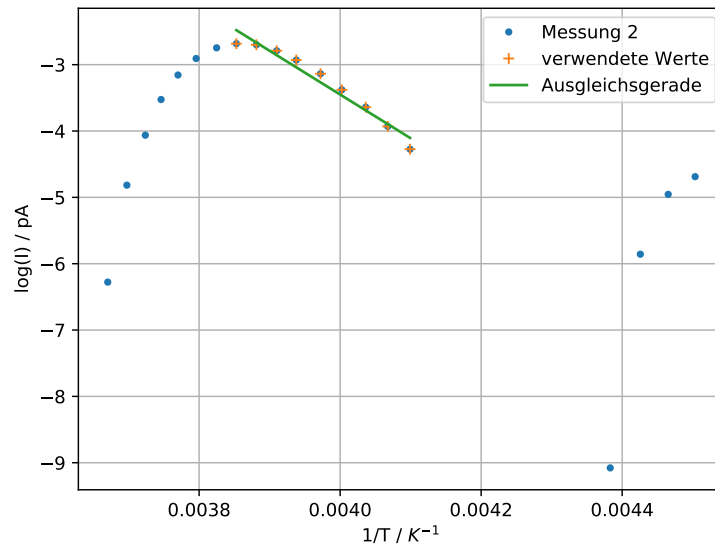


(b) Die gemessene Temperatur gegen den gemessenen Strom aufgetragen für die Messung 2 inklusive Fit für den Untergrund

Abbildung 3



(a) Inverse Temperatur gegen den logarithmus des gemessenen Strom aufgetragen für die Messung 1 inklusive Ausgleichsgeraden für die Bestimmung der Energie.



(b) Inverse Temperatur gegen den logarithmus des gemessenen Strom aufgetragen für die Messung 2 inklusive Ausgleichsgeraden für die Bestimmung der Energie.

Anmerkung: Bei diesem Plot fehlen 8 Werte, welche auch in der Auswertung nicht berücksichtigt wurden, da diese einen Wert von $I \leq 0$ besitzen und der Logarithmus für solche Werte nicht definiert ist.

Abbildung 4

4.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie nach der Integrationsmethode

Die 2. Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie lässt sich über die Gleichung 15 bewerkstelligen. Dazu wird, wie zuvor, $\frac{1}{T}$ aufgetragen, diesmal jedoch gegen das Integral $\ln\left(\frac{\int_T^\infty I(T')dT'}{b\tau_0 \cdot I(T)}\right)$. Dieses wird numerisch bestimmt, mithilfe des Peaks und einer linearen Regression der Form

$$y = a \cdot x + b.$$

Diese liefert die Werte

$$\begin{aligned} a_1 &= (12538.82 \pm 575.11) \text{ K} & b_1 &= -47,01 \pm 2,31, \\ a_2 &= (12136.67 \pm 318.36) \text{ K} & b_2 &= -45,28 \pm 1,24. \end{aligned}$$

somit kann die Aktivierungsenergie W nach der Gleichung 15 bestimmt werden

$$\begin{aligned} W_1 &= (1,73 \pm 0,08) \cdot 10^{-19} \text{ J} = (1,08 \pm 0,05) \text{ eV} \\ W_2 &= (1,68 \pm 0,04) \cdot 10^{-19} \text{ J} = (1,046 \pm 0,027) \text{ eV}. \end{aligned}$$

Die Grafiken zur Visualisierung sind in Abbildung 5 zu finden.

4.5 Relaxationszeit

Zusätzlich zu der Aktivierungsenergie kann die Relaxationszeit berechnet werden (12). Dazu werden die Heizraten aus Unterabschnitt 4.1 genutzt, sowie die bereits berechneten Aktivierungsenergien.

Die Temperaturen für die der Strom maximal wird können abgelesen werden zu

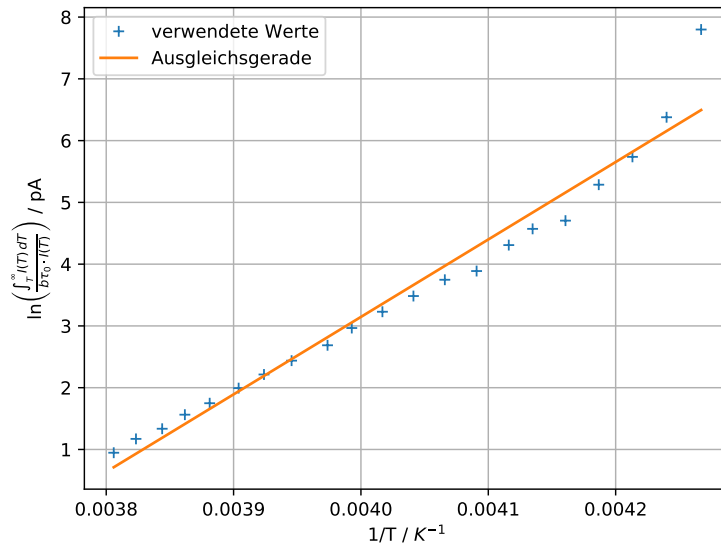
$$\begin{aligned} T_{1,\max} &= -15,5^\circ\text{C} = 257,65\text{K}, \\ T_{2,\max} &= -13,6^\circ\text{C} = 259,55\text{K}. \end{aligned}$$

Die Relaxationszeit für die erste Methode lautet somit

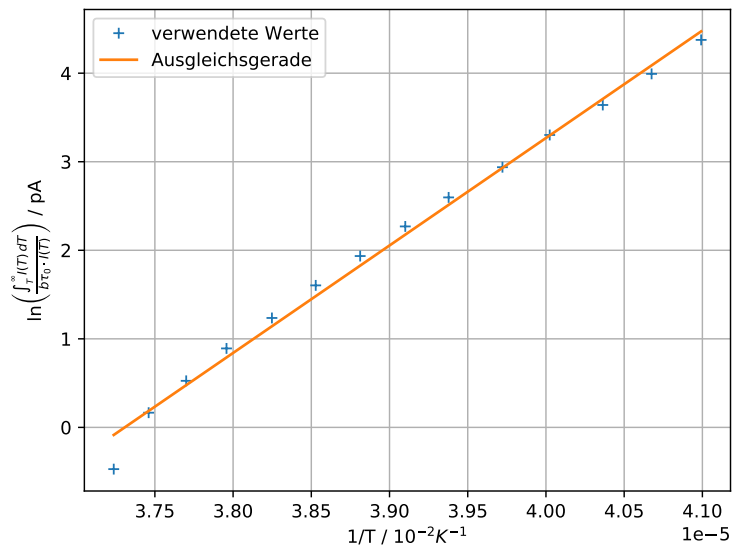
$$\tau_1 = (3 \pm 5) \cdot 10^{-15} \text{ min} \qquad \tau_2 = (5 \pm 8) \cdot 10^{-15} \text{ min}$$

und für die zweite Methode

$$\tau_1 = (8 \pm 9) \cdot 10^{-17} \text{ min} \qquad \tau_2 = (2 \pm 4) \cdot 10^{-14} \text{ min}.$$



(a) Inverse Temperatur gegen das Integral $\ln \left(\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{b \tau_0 \cdot I(T)} \right)$ aufgetragen für die Messung 1 inklusive Ausgleichsgeraden für die Bestimmung der Energie.



(b) Inverse Temperatur gegen das Integral $\ln \left(\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{b \tau_0 \cdot I(T)} \right)$ aufgetragen für die Messung 2 inklusive Ausgleichsgeraden für die Bestimmung der Energie.

Abbildung 5

5 Diskussion

Wenn die Heizraten, welche mit unterschiedlichen Methoden berechnet wurden, miteinander verglichen werden, dann fällt auf, dass diese etwas voneinander abweichen. Diese lässt sich nach

$$\Delta W_{\%} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \quad (18)$$

berechnen, wobei W_1 und W_2 die zu untersuchenden Zahlen sind und $\Delta W_{\%}$ die Abweichung von W_1 zu W_2 angibt.

$$\Delta W_{1,\%} = 21,30\%$$

$$\Delta W_{2,\%} = 45,51\%$$

Dies kann zum einen daran liegen, dass ein paar Werte nicht ausgewertet werden konnten, da Aufgrund der Approximation des Untergrundes negative Zahlenwerte, sowie Nullen, entstanden sind, welche im Logarithmus nicht zum einem finiten Zahlenwert führen beziehungsweise nicht definiert sind. Daher fehlen diese auch in den Plots. Besonders stark fiel dies bei der 2. Messung ins Gewicht. Ein weiterer Grund kann in der Wahl der zu untersuchenden Intervalle liegen, da es zum Beispiel für die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 4b einen drastischen Unterschied gemacht hat, ob der Punkt, bei ungefähr 0,0044K, im Interpolationsintervall drin liegt oder nicht.

Die Ergebnisse der beiden Messungen, sowie der beiden Auswertungsmethoden können mit den Theoriewerten aus der Literatur verglichen werden. Der Wert für die Aktivierungsenergie beträgt $W_{\text{theo}} = 0,66 \text{ eV}$ und der Theoriewert für die Relaxationszeit ist bei $\tau_{\text{theo}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. [4].

Tabelle 1: Die Abweichung von den Theoriewerten für die Aktivierungsenergie W , sowie die Relaxationszeit τ berechnet nach Gleichung 18.

	Methode 1		Methode 2	
	ΔW	$\Delta \tau$	ΔW	$\Delta \tau$
Messung 1	$(28,05 \pm 8,93)\%$	$0,77 \pm 0,09$	$(13,97 \pm 7,08)\%$	$7,33 \pm 4,40$
Messung 2	$(63,71 \pm 7,93)\%$	$0,86 \pm 0,08$	$(58,46 \pm 4,54)\%$	$0,96 \pm 0,2$

Diese starken Abweichungen können aus unterschiedlichen Gründen zustandekommen. Es gab hin und wieder bei dem Ablesen der Werte Probleme, da leichte Erschütterungen schon die Nadel wackeln ließen, genau wie Bewegungen in der Nähe des pico-Amperimeters, welche zu starken Verzerrungen aufgrund der statischen Ladung des Körpers geführt hat. Zudem war die Heizrate nicht ganz konstant und musste immer wieder händisch nachgeregelt werden.

Die starken Abweichungen in der zweiten Methode werden aus den selben Gründen, wie bereits, oben erwähnt zustandekommen. Zudem sollte erwähnt werden, dass sich bei der zweiten Methode die Abweichung zwischen der Messung 1 und Messung 2 um den Faktor 10^3 unterscheiden.

Literatur

- [1] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://matplotlib.org/>.
- [2] 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/>.
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [4] R. Muccillo und J. Rolfe. „Effect of Irradiation on Impurity-Vacancy Dipoles in K Br Crystals Doped with Strontium“. In: *physica status solidi* 61 (1974), S. 579–587.
- [5] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. Version 1.9.2. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://www.numpy.org/>.
- [6] *Versuchsanleitung zu Versuch V48*. Fakultät Phyik, TU Dortmund. 2022.