

Fortgeschrittenenpraktikum

Dipolrelaxation

Leander Flottau	Jannis Vornholt
leander.flottau@udo.edu	jannis.vornholt@udo.edu

23. October 2023

TU Dortmund University – Department of Physics

Contents

1	Theorie	3
1.1	Dipole in Ionenkristallen	3
1.2	Dipolrelaxation	3
1.3	Berechnung der Aktivierungsenergie	3
1.3.1	Stromdichteansatz	3
1.4	Polarisationsansatz	5
1.5	Bestimmung der Relaxationsdauer	5
2	Durchführung	5
2.1	Aufbau	5
2.2	Messreihen	7
3	Auswertung	8
3.1	Untergrund	8
3.2	Heizrate	8
3.3	Aktivierungsenergie - Polarisationsansatz	9
3.4	Aktivierungsenergie - Integralansatz	10
3.5	Relaxationszeit	11
4	Diskussion	12

1 Theorie

1.1 Dipole in Ionenkristallen

Als Ionenkristall bezeichnet man einen Kristall, in dem positiv geladene Kationen und negativ geladene Anionen gemeinsam ein Kristallgitter bilden. Ein Beispiel für einen solchen Kristall ist Kaliumbromid, welcher aus Kalium-Kationen und Brom-Anionen aufgebaut ist. Diese ordnen sich abwechselnd nebeneinander in einem einfachen kubischen Kristallgitter an.

Durch eine Dotierung des Ionenkristalls, beispielsweise durch Strontium, können im Kristall Dipole erzeugt werden. Im Falle von Kaliumbromid nehmen durch die Dotierung Strontium-Kationen die Gitterplätze der Kalium-Kationen ein. Da die Strontium-Kationen im Gegensatz zum Kalium zweifach positiv geladen sind entstehen im Kristall lokale positive Ladungen, welche eine Ladungverschiebung angrenzender Kalium-Kationen zur Folge haben, um die Ladungsneutralität im Kristall zu erhalten. Die daraus resultierende Fehlstelle im Kristallgitter fungiert als lokale negative Ladung und kann somit mit dem doppelt positiv geladenen Strontium einen Dipol bilden.

1.2 Dipolrelaxation

In ihrem Grundzustand und ohne äußere Anregung ist die räumliche Orientierung der Dipole zufällig, sodass durch die gleichmäßige Verteilung im gesamten Kristall das Gesamtdipolmoment verschwindet. Erst durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes über eine größere Zeit können sich die Dipole in Richtung des Feldes ausrichten. Wenn das äußere Feld nach Ausrichtung der Dipole ausgeschaltet wird, können die Dipole durch Verschiebung der Leerstellen die einheitliche Ausrichtung durch Feld wieder verlassen, was als Dipolrelaxation bezeichnet wird. Damit eine Leerstellenverschiebung im Kristall überhaupt möglich ist wird allerdings ein Mindestmaß an Energie im Kristall benötigt, welche als Aktivierungsenergie W bezeichnet wird. Die Besetzung der Zustände im Kristall folgt der Boltzmann-Verteilung, sodass die Relaxationszeit τ , also die mittlere Zeit bis ein Dipol seine Orientierung ändert, eine Temperaturabhängigkeit der Form:

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

mit der Boltzmann-Konstante k_B und der charakteristischen Relaxationszeit $\tau_0 = \tau(T = \infty)$ als materialspezifische Konstante. Durch die Relaxation der Dipole und die daraus folgende Ladungsverschiebung entsteht ein Strom, welcher an der Probe gemessen werden kann. Dieser Strom ist temperaturabhängig und zeigt typischerweise Verläufe wie in Abbildung 1.

1.3 Berechnung der Aktivierungsenergie

1.3.1 Stromdichteansatz

Um zunächst den Polarisationsstrom in Abhängigkeit von der Temperatur und daraus resultierend später die Aktivierungsenergie zu bestimmen gibt es verschiedene Ansätze.

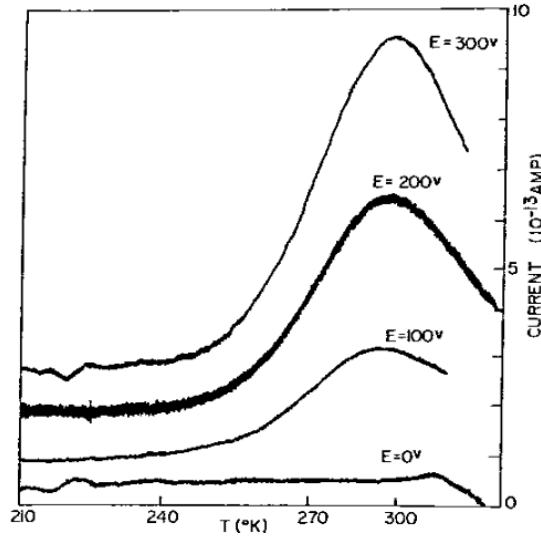


Figure 1: Typische Verläufe des Depolarisationsstroms in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche elektrische Feldstärken [fuller].

Die Debeye-Polarisation

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

mit dem Dipolmoment eines individuellen Dipols p und dem elektrischen Feld E gibt die durchschnittliche Polarisation eines Dipols an. In Kombination mit der Zahl an teilnehmenden Dipolen sowie der Relaxationsrate $1/\tau(T)$ lässt sich nun die Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen:

$$I(T) = \frac{N_p p^2 E}{3k_B T_1 \tau_0} \exp\left(-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Hierbei beschreibt N_p die Ausgangszahl an ausgerichteten Dipolen, T_1 die Polarisations-temperatur und b die Heizrate.

Im Bereich der Kurve vor dem Maximum kann nun die Annahme getroffen werden, dass die Aktivierungsenergie sehr groß ist im Vergleich zur Energie $k_B T$ wodurch das Integral in der vorigen Gleichung verschwindet:

$$\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \approx 0$$

Nun ergibt sich durch logarithmieren der Gleichung der Zusammenhang:

$$\ln(I) = \text{const} - \frac{W}{k_B T} \quad (3)$$

Dadurch werden alle unbekannten Konstanten zusammengefasst und durch den linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Stroms und dem Kehrwert der Temperatur

lässt sich die Aktivierungsenergie durch eine einfache lineare Regression als Steigung m der Gerade durch $W = mk_B$ berechnen. Das logarithmieren kompensiert außerdem die Tatsache, dass der Strom und nicht die Stromdichte gemessen wurde, da sich beide nach dem logarithmieren nur um eine Konstante unterscheiden.

1.3.2 Polarisationsansatz

Ein weiterer Ansatz lässt sich aus der Betrachtung der Gesamtpolarisation $P(t)$ herleiten. Durch das geschickte Umstellen der Gleichung

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

und unter Ausnutzung der Tatsache, dass die Änderung der Gesamtpolarisation dem Depolarisationsstrom entspricht ($dP/dt = -I$), lässt sich die Gleichung

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty I(T')dT'}{I(T)b} \quad (4)$$

gewinnen. Aus dieser Gleichung lässt sich durch Einsetzen in die ursprüngliche Formel für die Relaxationszeit und umformen die Gleichung

$$\frac{W}{k_B T} = \ln \left(\frac{\int_T^\infty I(T')dT'}{I(T)b\tau_0} \right) \quad (5)$$

herleiten aus der wiederum per Ausgleichsrechnung die Aktivierungsenergie gewonnen werden kann. Im Gegensatz zu der ersten Formel lässt sich dies auf den gesamten Kurvenverlauf anwenden.

1.4 Bestimmung der Relaxationsdauer

Ein weiterer zu bestimmender Parameter ist die Relaxationsdauer τ_0 . Um diese zu bestimmen wird ausgenutzt, dass die Änderung des Stroms am Maximum bei der Temperatur T_{max} verschwindet. Durch ableiten von Gleichung 2 ergibt sich die Formel

$$\tau_0 = \frac{k_B T_{max}^2}{Wb} \exp \left(-\frac{W}{k_B T_{max}} \right) \quad (6)$$

2 Durchführung

2.1 Aufbau

Der Aufbau, der für diesen Versuch verwendet wird, lässt sich Abbildung 2 entnehmen. Die Probe befindet sich im Rezipienten, in dem durch eine Pumpe ein Vakuum von 10 mbar bis 2 mbar erzeugt wird, um Störeffekte durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

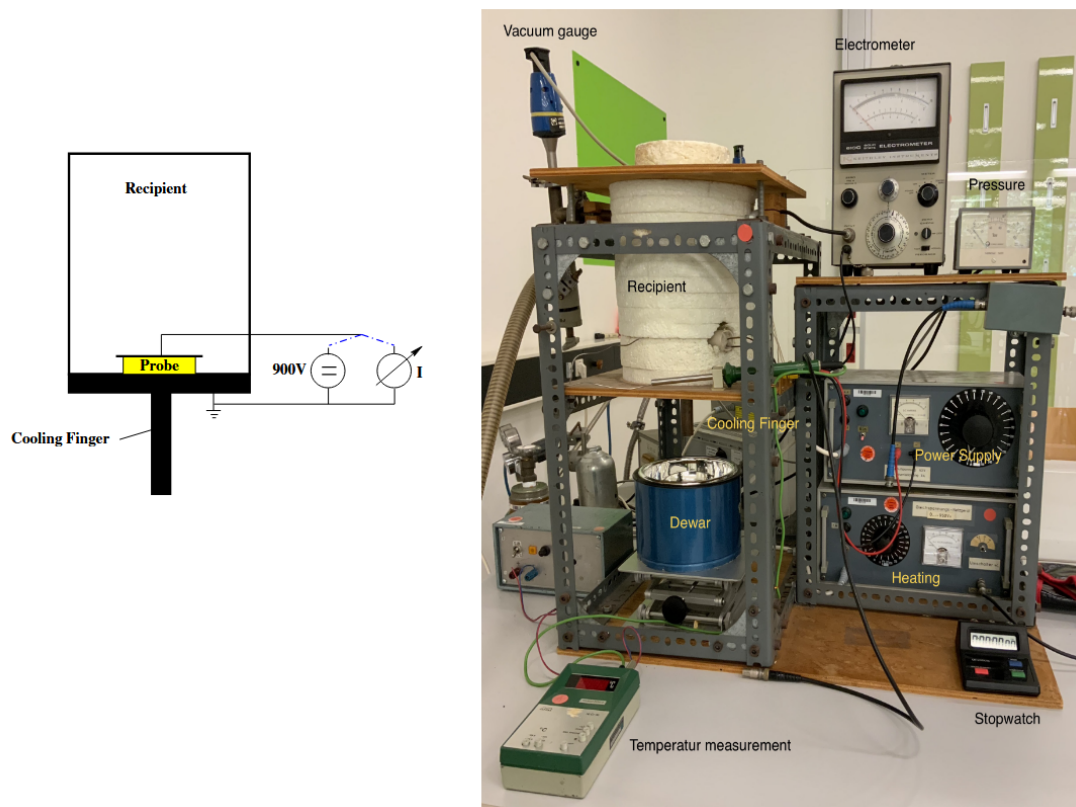


Figure 2: Gesamte Versuchsanordnung, die in diesem Versuch verwendet wurde inklusive entsprechender Beschriftung (rechts) und schematische Veranschaulichung des Rezipienten (links) [anleitung].

Auf der Probe ist eine Metallplatte, welche mit dem Rezipientenboden als Erdung einen Plattenkondensator bildet, um die Probe polarisieren zu können. Die Probe ist außerdem zu Heizzwecken mit einer Heizspule umwickelt. Unten am Rezipienten befindet sich ein Kühlungsfinger der durch Flüssigstickstoff in einem Dewargefäß zur Kühlung der Probe verwendet werden kann. Die Temperatur und der Depolarisationsstrom können an den entsprechenden Messgeräten abgelesen werden.

2.2 Messreihen

Zur Durchführung der Messung muss die Probe zunächst aufgeheizt werden. Bei aufgeheizter Probe wird dann der Plattenkondensator eingeschaltet, um die Probe zu polarisieren. Dabei muss die Zeit, in der das E-Feld wirkt groß gegenüber der Relaxationsdauer sein. Sobald die Probe ausreichend polarisiert wurde wird der Flüssigstickstoff verwendet, um die Probe langsam auf eine Temperatur von ca. -50°C bis -60°C zu kühlen. Anschließend wird der Kondensator abgeschaltet und für ca. 5 min kurzgeschlossen. Nachdem der Kondensator vollständig entladen ist wird das Picoamperemeter angeschlossen und die Probe wird wieder aufgeheizt bis zu einer Temperatur von circa 50°C . Dabei werden jeweils einmal pro Minute Depolarisationsstrom und Temperatur gemessen. Um eine möglichst Konstante Heizrate zu erreichen muss während des Heizprozesses die Heizspannung immer wieder angepasst werden. Diese Prozedur wird für zwei unterschiedliche konstante Heizraten wiederholt.

3 Auswertung

3.1 Untergrund

Die Messwerte für beide Heizraten sind in Abbildung 3 abgebildet. Dabei sind die gemessenen Ströme in pA gegen die Temperatur der Probe in K aufgetragen. Der Untergrund wird durch eine Exponentialfunktion der Form,

$$f(x) = a \cdot \exp\left(\frac{-b}{T}\right) + c, \quad (7)$$

an das zweite Maximum gefittet. Daraus ergeben sich die Parameter:

Messung 1:

$$a = (0.49 \pm 0.32) \text{ A} \quad b = (3634.88 \pm 190) \text{ K} \quad c = (-2.38 \pm 0.16) \text{ A}$$

Messung 2:

$$a = (0.09 \pm 0.04) \text{ A} \quad b = (3067.80 \pm 140) \text{ K} \quad c = (-2.72 \pm 0.23) \text{ A}$$

Diese Fits sind ebenfalls in Abbildung 3 zu sehen. Um das Signal mit reduziertem Untergrund zu erhalten, wird nun der gefittete Untergrund von den Messwerten subtrahiert. Die Untergrund bereinigten Messwerte sind in Abbildung 4 dargestellt.

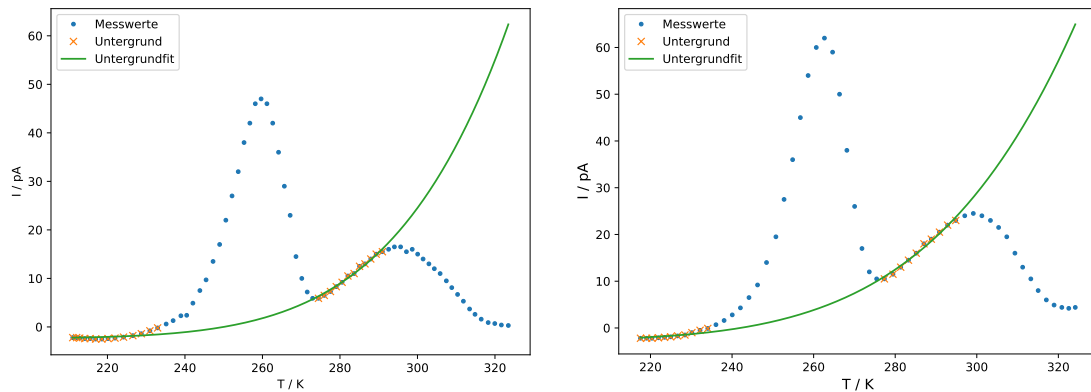


Figure 3: Die aufgenommenen Messwerte, so wie die gefittete Untergrundfunktion mit der form einer Exponentialfunktion, für Messung 1 (links) und Messung 2 (rechts).

3.2 Heizrate

Bei den im Folgenden genutzten Ansätze zur bestimmung der Aktivierungsenergie W , wird angenommen, dass die Heizrate konstant ist. Diese Heizrate wird durch Formel 8 bestimmt.

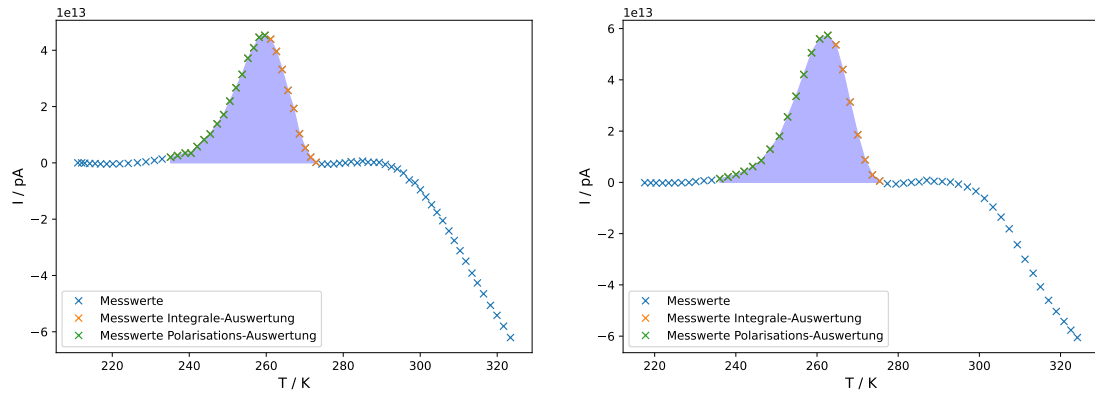


Figure 4: Die Untergrund bereinigten Messwerte von Messung 1 (links) und Messung 2 (rechts).

$$b = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{T_i - T_{i-1}}{1 \text{ min}} \quad (8)$$

Für die erste Messreihe folgt eine Heizrate von $b_1 = (1.58 \pm 0.19) \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und für die Zweite $b_2 = (1.90 \pm 0.25) \frac{\text{K}}{\text{min}}$.

3.3 Aktivierungsenergie - Polarisationsansatz

Für den Polarisationsansatz werden die Messwerte nach Formel 3 umgeformt. Es wird der Logarithmus des Depolarisationsstroms gebildet und gegen die inverse Temperatur abgebildet. Anschließend wird eine Ausgleichsrechnung der Form

$$\ln I(T) = m \cdot \frac{1}{T} + n \quad (9)$$

durchgeführt. Die ermittelten Werte sind:

Messung 1:

$$m = (-10620.99 \pm 600) T \quad n = 45.25 \pm 2.44$$

Messung 2:

$$m = (-10195.23 \pm 560) T \quad n = 33.56 \pm 4.26$$

Die Ausgleichsgeraden sind in Abbildung 5 abgebildet. Aus der Gleichung

$$W = -k_B \cdot m, \quad (10)$$

ergibt sich die Aktivierungsenergie zu

Messung 1:

$$W = (0.92 \pm 0.05) \text{ eV}$$

Messung 2:

$$W = (0.88 \pm 0.05) \text{ eV}.$$

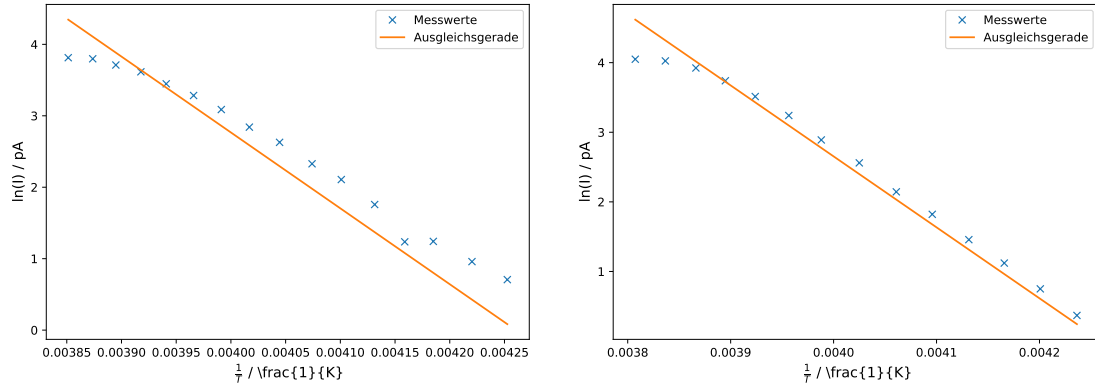


Figure 5: Messwerte des ersten Peak, so wie die Ausgleichsgerade des Polarisationsansatzes, für Messung 1 (links) und Messung 2 (rechts).

3.4 Aktivierungsenergie - Integralansatz

Bei der Integralmethode wird nach Gleichung 5, $\frac{1}{T}$ gegen $\ln \left(\frac{\int_T^\infty I(T')dT'}{b\tau_0 \cdot I(T)} \right)$ aufgetragen und eine lineare Ausgleichsrechnung der Formel

$$y = m \cdot x + b \quad (11)$$

durchgeführt. Diese Ausgleichsgeraden sind in Abbildung 6 zu finden. Mit Hilfe von (10) wird die Aktivierungsenergie W berechnet.

Messung 1:

$$W = (0.72 \pm 0.10) \text{ eV}$$

Messung 2:

$$W = (0.69 \pm 0.09) \text{ eV}$$

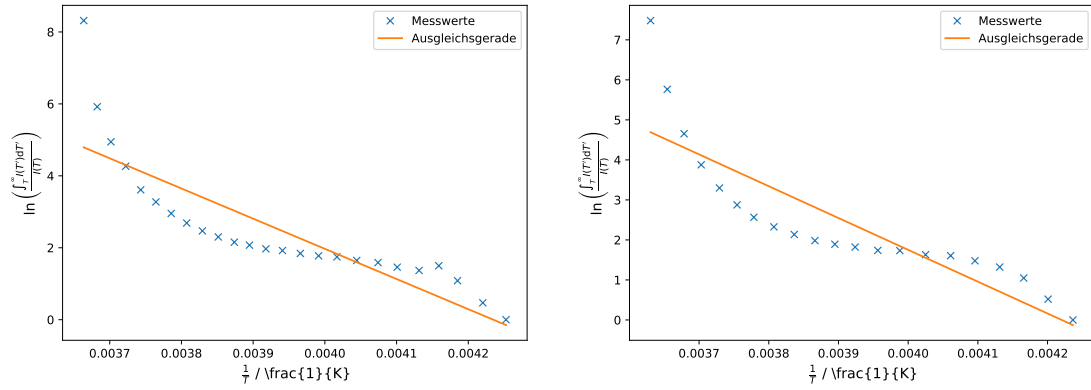


Figure 6: Messwerte des ersten Peak, so wie die Ausgleichsgerade des Integralansatzes, für Messung 1 (links) und Messung 2 (rechts).

3.5 Relaxationszeit

Mit den konstanten Heizraten und Aktivierungsenergien kann nach Gleichung 6 die Relaxationszeit berechnet werden. Für die durch den Polarisationsansatz bestimmten Aktivierungsenergien ergeben sich die folgenden Relaxationszeiten:

Messung 1:

$$\tau = (4 \pm 10) \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

Messung 2:

$$\tau = (3 \pm 0.65) \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

Mit den Temperaturen des maximalen Depolarisationsstromes $T_{max,1} = 259.65 \text{ K}$ und $T_{max,2} = 262.65 \text{ K}$. Für die durch den Integralansatz berechneten Aktivierungsenergien folgt:

Messung 1:

$$\tau = (2.82 \pm 12.62) \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Messung 2:

$$\tau = (19.45 \pm 83.32) \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

4 Diskussion

Der Literaturwert für die Aktivierungsenergie liegt bei $W = 0,66$ eV und der für die Relaxationszeit bei 10^{-18} s bis 10^{-22} s [muccillo]. Die in Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnisse liegen bei der Aktivierungsenergie in der selben Größenordnung. Dabei liegen die Ergebnisse der zweiten Messung, mit der höheren Heizrate näher am Literaturwert. Dies könnte daran liegen, dass die Heizrate bei der ersten Messung weniger konstant war, da erst ein Gespür für die Handhabung aufgebaut werden musste. Ebenfalls auffällig ist, dass die Ergebnisse des Polarisationsansatzes weiter vom Literaturwert entfernt sind als die des Integralansatzes. Dies ist verwunderlich, da vorallem bei der Integralmethode kleine Abweichungen durch das Bilden des Logarithmus, so wie das Anwenden von statistischen Methoden, wie die Integration, zu stärkeren Abweichungen führen sollte. Die ermittelten Relaxationszeiten liegen zwei bis sieben Größenordnungen entfernt vom Literaturwert. Auffällig sind die sehr großen Unsicherheiten, die bei beiden Methoden auftreten. Ein Teil der Abweichungen zwischen Messung und Literatur kann durch die hohe Empfindlichkeit des Picoampermeters, auf Bewegungen in seiner Nähe, erklärt werden.

Table 1: Zusammenfassung der ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie W , sowie die Relaxationszeit τ .

	Methode 1		Methode 2	
	$W[\text{eV}]$	$\tau[\text{s}]$	$W[\text{eV}]$	$\tau[\text{min}]$
Messung 1	0.92 ± 0.05	$(4 \pm 10) \cdot 10^{-16}$	0.72 ± 0.10	$(2.82 \pm 12.62) \cdot 10^{-12}$
Messung 2	0.88 ± 0.05	$(3 \pm 0.65) \cdot 10^{-16}$	0.69 ± 0.09	$(19.45 \pm 83.32) \cdot 10^{-12}$