

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Sebastian Rüßmann

sebastian.ruessmann@tu-dortmund.de

Ben Grobecker

ben.grobecker@tu-dortmund.de

Durchführung: 27. Juni 2022

Abgabe: 12. Januar 2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Ionenkristalle	3
2.2	Dipole und Dipolrelaxation in Ionenkristallen	3
2.3	Der Depolarisationsstrom	4
2.3.1	Polarisationsansatz	4
2.3.2	Stromdichtenansatz	5
3	Durchführung	6
4	Auswertung	7
4.1	Heizrate	7
4.2	Untergrund	7
4.3	Aktivierungsenergie	10
4.3.1	Polarisationsansatz	10
4.3.2	Stromdichtenansatz	11
4.4	Relaxationszeit	13
4.4.1	Charakteristische Relaxationszeit	13
4.4.2	Temperaturabhängige Relaxationszeit	13
5	Diskussion	15
	Literatur	16

1 Zielsetzung

Zur Untersuchung der Dipolrelaxation in Ionenkristallen wird in diesem Versuch die Aktivierungsenergie und die charakteristische Relaxationszeit eines Ionenkristalles bestimmt. Als Ionenkristall wird Kaliumbromid mit einer 0,005% Mol Strontium Dotierung verwendet.

2 Theorie

2.1 Ionenkristalle

Ein Ionenkristall setzt sich zusammen aus Kationen (positiv geladen) und Anionen (negativ geladen), welche in einer Gitterstruktur angeordnet sind. Im Falle von Kaliumbromid ist dies in einer fcc-Struktur. In einem perfektem Kristall wären alle Plätze der Struktur durch diese Ionen alternierend besetzt. Dies würde einen homogenen, elektrisch neutralen Kristall ergeben. In realen Kristallen hingegen befinden sich immer wieder Störstellen, die die Struktur des Gitters unterbrechen. Für diesen Versuch besonders interessant sind die Leerstellen, also leere Gitterplätze. Diese können ihre Position im Kristall verändern, indem Ionen ihren Platz einnehmen und einen leeren Platz hinterlassen.

Bei der Dotierung werden dem Ionenkristall Fremdatome im geringen Maße hinzugefügt, welche den Platz einer Leerstelle einnehmen können. Dabei muss auf mikroskopischer Ebene Ladungsneutralität herrschen. Sobald das Fremdatom eine Ladungsänderung im Kristall vornimmt, lösen sich eine entsprechende Anzahl an Ionen aus ihren Gitterplätzen und füllen Leerstellen oder wandern an die Oberfläche. Bei einem durch Strontium dotierten Kaliumbromidkristall ersetzt ein zweifach positiv geladenes Strontium-Ion ein einfach positiv geladenes Kalium-Ion. Zum mikroskopischen Ladungsausgleich entsteht in der Umgebung eine Leerstelle und das Kation wandert im Festkörper an den Rand. Leerstelle und Dotierung bilden hier einen Dipol.

2.2 Dipole und Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Ein Dipol ist die Anordnung zweier entgegengesetzter Ladungen. Das zugehörige Dipolmoment \vec{p} berechnet sich durch

$$\vec{p} = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i$$

mit den Ladungen q_i an den Orten \vec{r}_i und zeigt immer in Richtung der positiven Ladung. Innerhalb eines elektrischen Feldes richten sich diese Dipole entlang der Feldlinien aus, um einen Zustand minimaler Energie einnehmen zu können. Dadurch bildet sich eine Vorzugsrichtung für das Dipolmoment. Ohne elektrisches Feld sind die Dipole so verteilt, dass sich ihr Gesamtdipolmoment zu Null addiert.

Die Zeit welche die Dipole nach der Polarisation benötigen, um eine Richtungsänderung zu vollführen nennt sich Relaxationszeit:

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

Sie ist abhängig von der Aktivierungsenergie W , welche benötigt wird, um die Coulomb-Barriere des Ionengitters zu überwinden, so wie der Temperatur T . Zu erkennen ist, dass die Relaxationszeit bei niedrigen Temperaturen niedrig und bei hohen hoch ist. Daher wird der Ionenkristall bei etwa 320 K in ein E-Feld gegeben, damit die Einschaltdauer möglichst groß gegenüber der Relaxationszeit ist und eine Polarisation im Kristall möglich ist. Durch das anschließende Abkühlen wird diese Polarisation auch bei abgeschaltetem E-Feld quasi festgehalten.

2.3 Der Depolarisationsstrom

Bei der stattfindenden Depolarisation wird ein Strom induziert, welcher gemessen werden kann. Aus diesem Depolarisationsstrom lassen sich die Größen Aktivierungsenergie und Relaxationszeit bestimmen. Ermittelt werden kann der Depolarisationsstrom durch zwei Ansätze.

2.3.1 Polarisationsansatz

Der Depolarisationsstrom beträgt dabei im allgemeinen

$$i(T) = -\frac{dP(t)}{dt} . \quad (2)$$

Die Polarisationsrate hängt von der übrigen Polarisation zur Zeit t und von der Relaxationsrate $\tau(T)$ ab.

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)} \quad (3)$$

Aus den beiden Gleichungen (3) und (2) ergibt sich daher

$$i(T) = \frac{P(t)}{\tau(T)} . \quad (4)$$

Gleichung (3) integriert führt zu einen Zusammenhang für $P(t)$

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) , \quad (5)$$

welcher sich mit Gleichung (4) zu

$$i(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (6)$$

ergibt. Die Zeit t wird nun als Integral über den Startpunkt bis zum Beginn des Depolarisationsstroms beschrieben

$$i(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau(T)}\right) . \quad (7)$$

Bei einer konstanten Heizrate b nimmt der der Depolarisationsstrom die Form

$$i(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) dT\right) \quad (8)$$

an.

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie W und der Relaxationszeit wird angenommen, dass W groß im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ und die Temperaturdifferenz $T - T_0$ gering ist. Mit der Annahme wird aus 8

$$i(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) dT\right) \approx 0 \quad (9)$$

und der Ausdruck für den Strom vereinfacht sich zu

$$I(T) \approx \frac{p^2 E}{3k_B T_0} \cdot \frac{N_0}{\tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (10)$$

Mit dem Bilden des Logarithmus ergibt sich

$$\log(I(T)) = \text{const} - \frac{W}{k_B T} \quad (11)$$

was in der Auswertung für eine lineare Ausgleichsrechnung zwischen $\log(I)$ und T^{-1} zur Bestimmung von W verwendet wird. Für die Relaxationszeit gilt am Maximum

$$\tau_{\max}(T_{\max}) = \frac{k_B T_{\max}^2}{bW}, \quad (12)$$

woraus die charakteristische Relaxationszeit τ_0

$$\tau_0 = \tau_{\max}(T_{\max}) \exp\left(-\frac{W}{k_B \cdot T_{\max}}\right) = \frac{k_B T_{\max}^2}{bW} \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B \cdot T_{\max}}\right) \quad (13)$$

berechnet werden kann.

2.3.2 Stromdichtenansatz

Der zweite Ansatz zur Bestimmung der Aktivierungsenergie W geht über die Annahme, dass die Änderung der Polarisation P mit der Zeit zum Betrag der Stromdichte $j(T)$ entspricht. Die Änderung der Polarisation P ist definiert als

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

Nach umstellen und erweitern mit $\frac{dT}{dT}$ folgt

$$\tau(T) = P(T) \cdot \frac{dT}{\frac{dP}{dt} dT} = \frac{P(t)}{b} \frac{dT}{dP}.$$

Durch erneute Erweiterung mit $\frac{dT}{dt}$ ergibt sich:

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

Nun wird durch die vorhergehende Annahme und $P = \int dP$ der Term für die Relaxationszeit umgeformt zu:

$$\tau(T) = \frac{\int \frac{dP}{dt} dT}{I(T) \cdot b} = \frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{I(T) \cdot b}$$

Einsetzen in Gleichung 1 ergibt:

$$\frac{\int_T^\infty I(T') dT'}{b \cdot I(T)} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (14)$$

Durch Anwenden des Logarithmus folgt:

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

Somit lässt sich durch eine Ausgleichsrechnung die Aktivierungsenergie W berechnen. In der Praxis wird die obere Integrationsgrenze von ∞ in T^* geändert, mit $I(T^*) \approx 0$. Demnach soll T^* groß genug sein, um eine Gleichverteilung der Dipole hervorzurufen.

3 Durchführung

Der Ionenkristall wird in einem Rezipienten zwischen zwei Kondensatorplatten platziert. Durch eine Drehschieberpumpe wird in dem Rezipienten ein Vakuum erzeugt, um die Wechselwirkung der hygroskopischen Probe und der Luftfeuchtigkeit zu minimieren. Über eine Heizspule im Boden kann die Temperatur der Probe erhöht werden. Gekühlt werden kann die Probe über den Kühlfinger am Boden des Rezipienten. Dazu wird dieser in flüssigen Stickstoff getaucht. Ein Thermofühler zeigt die Temperatur der Probe an. Der Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Ist ein ausreichendes Vakuum im Rezipienten hergestellt wird der Plattenkondensator aufgeladen. Durch das elektrische Feld wird der Ionenkristall langsam polarisiert. Zeitgleich wird die Probe auf etwa 320 K erhitzt. Zu beachten ist hierbei, dass die Polarisationszeit wesentlich größer als die Relaxationszeit sein soll. 5 bis 10 Minuten sollten dafür ausreichend sein. Nach der Polarisationszeit wird die Probe über den Kühlfinger auf 210 Kelvin gekühlt. Anschließend kann der Plattenkondensator ausgeschaltet werden, da die Relaxationszeit jetzt verhältnismäßig groß ist. Um Messfehler zu vermeiden wird der Plattenkondensator ca. 5 Minuten kurzgeschlossen, um ihn vollständig zu entladen. Nun wird die Heizspannung wieder angelegt und so reguliert, dass eine konstante Heizrate von $2 \frac{\text{Kelvin}}{\text{Minute}}$ bzw. $1.5 \frac{\text{Kelvin}}{\text{Minute}}$ vorliegt. Parallel wird der Strom am Kondensator mittels des Picoamperemeter gemessen. Die Probe wird bis auf ca 330 Kelvin erwärmt.

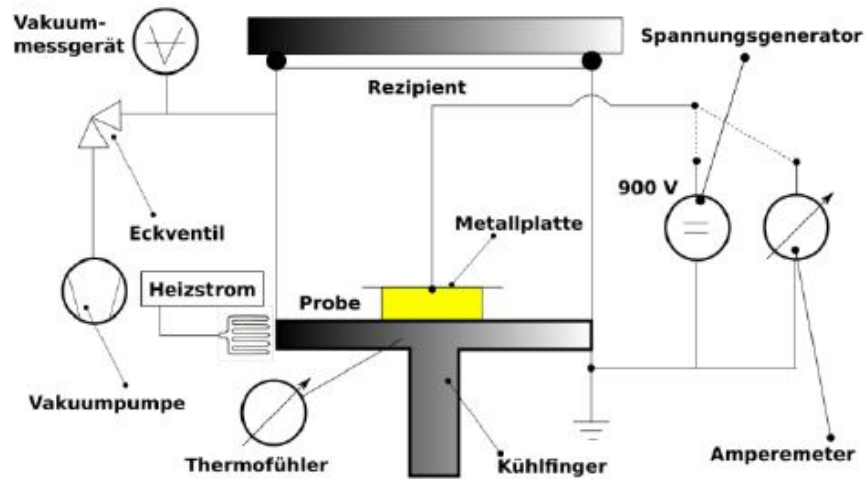


Abbildung 1: Skizze des Rezipienten [1]

4 Auswertung

4.1 Heizrate

Um zunächst die Messungen zu unterscheiden werden die Heizraten bestimmt. Sie ergeben sich aus dem Differenzquotienten der Temperatur T pro Zeit t . Durch Auftragen von T gegen t wird eine lineare Ausgleichsrechnung möglich, deren Steigung die Heizrate b_i beträgt (vgl. Abb. 2). Die dazugehörigen Ergebnisse sind

$$b_1 = (1,9518 \pm 0,0023) \frac{\text{K}}{\text{min}} \quad T_{0,1} = (223,11 \pm 0,08) \text{ K} \quad (16)$$

$$b_2 = (1,4508 \pm 0,0019) \frac{\text{K}}{\text{min}} \quad T_{0,2} = (221,72 \pm 0,09) \text{ K}. \quad (17)$$

Die Indizes $i = 1, 2$ stehen dabei für die Nummer der Messung.

4.2 Untergrund

Die aufgenommenen Messwerte, dargestellt in Abbildung 3 und Abbildung 4, enthalten einen exponentiellen Untergrund, der die Messung verfälscht. Er wird durch eine Ausgleichsrechnung der anfänglichen Messwerte nahe $I = 0$ und der Stützstellen nach komplettem Abklingen des Depolarisationsstroms an die Funktion

$$bgr(T) = c \cdot \exp(-dT) \quad (18)$$

berechnet. Dies wird mithilfe der *curvefit* Funktion aus der Python-Bibliothek SciPy[4] umgesetzt.

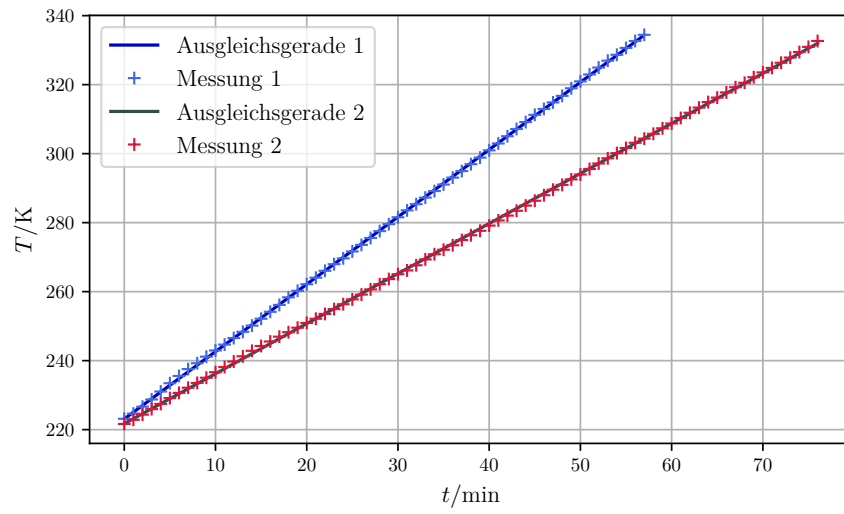


Abbildung 2: Temperatur-Zeit Diagramm der beiden Messungen.

Die berechneten Parameter sind bei der ersten Messung

$$c_1 = (1,147 \pm 0,474) \cdot 10^{-4} \text{ A} \quad d_1 = (4460 \pm 112) \frac{1}{\text{K}}. \quad (19)$$

$$(20)$$

Durch Abziehen des Untergrundes ergeben sich somit die wirklichen korrigierten Messwerte. In Abbildung 3 ist dies graphisch dargestellt.

Bei der zweiten Messung betragen die Parameter

$$c_2 = (2,93 \pm 1,45) \cdot 10^{-7} \text{ A} \quad d_2 = (3018 \pm 142) \frac{1}{\text{K}}. \quad (21)$$

$$(22)$$

Die dazugehörigen Messwerte, sowie Bereinigung, sind in Abbildung 4 zu sehen.

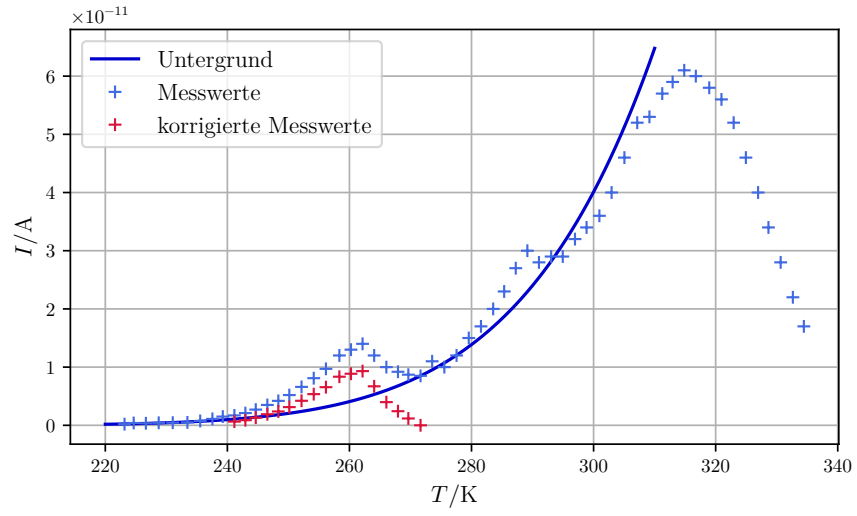


Abbildung 3: Aufgenommene Stromkurve der ersten Messreihe zur Untergrundbestimmung, sowie die bereinigten Messwerte.

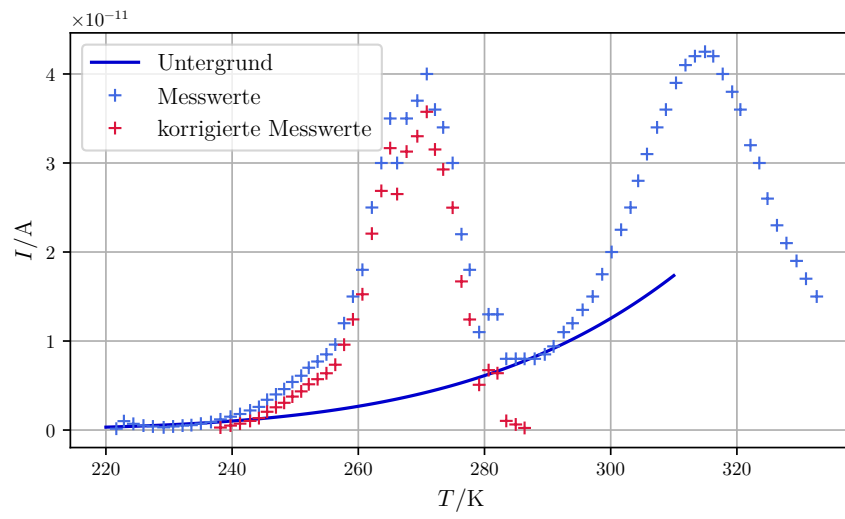


Abbildung 4: Aufgenommene Stromkurve der zweiten Messreihe zur Untergrundbestimmung, sowie die bereinigten Messwerte.

4.3 Aktivierungsenergie

Die linearen Ausgleichrechnungen der Geraden werden im folgenden Unterkapitel mit der Funktion *polyfit* der Python-Bibliothek *numpy*[6] berechnet.

4.3.1 Polarisationsansatz

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie W werden die gemessenen Depolarisationsströme $I(T)$ logarithmisch gegenüber $1/T$ aufgetragen (vgl. Abb. 5 & 6). Anschließend können durch eine lineare Ausgleichsrechnung an Gleichung 11, die Parameter

$$m_1 = -\frac{W_1}{k_B} = (-7893 \pm 472) \text{ K} \quad c_1 = \text{const} = 4,97 \pm 1,87 \quad (23)$$

$$m_2 = -\frac{W_2}{k_B} = (-8096 \pm 309) \text{ K} \quad c_2 = \text{const} = 6,09 \pm 1,24 \quad (24)$$

berechnet werden. Mit $k_B \approx 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ folgen daraus

$$W_1 = (0,680 \pm 0,041) \text{ eV} \quad (25)$$

$$W_2 = (0,698 \pm 0,027) \text{ eV}. \quad (26)$$

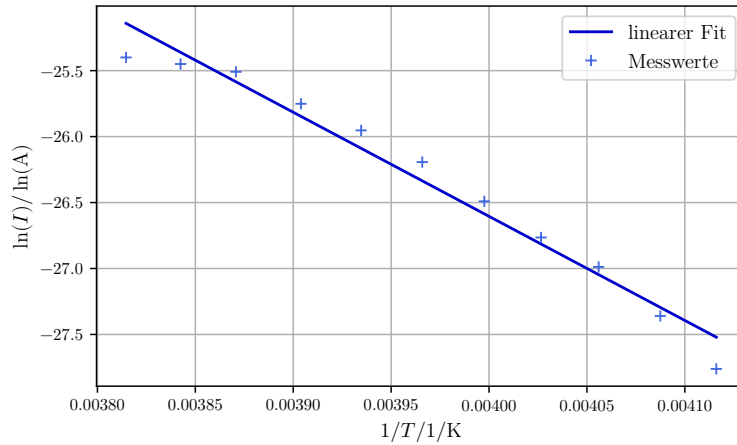


Abbildung 5: Logarithmisch aufgetragener Strom, aufgetragen gegen die inverse Temperatur, der ersten Messreihe zur Bestimmung von der Aktivierungsenergie durch den Polarisationsansatz.

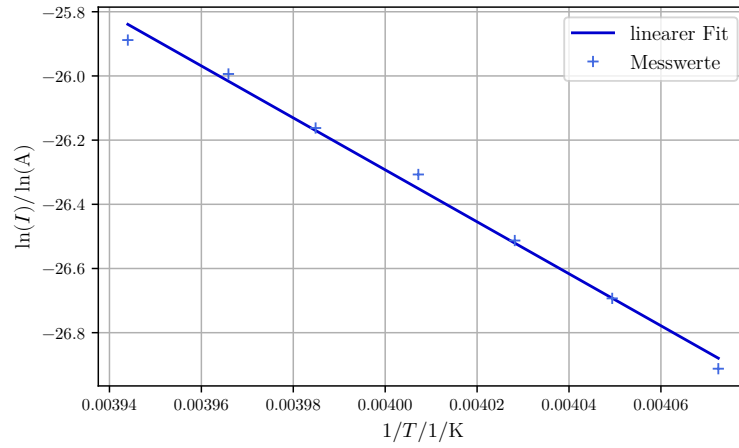


Abbildung 6: Logarithmisch aufgetragener Strom, aufgetragen gegen die inverse Temperatur, der zweiten Messreihe zur Bestimmung von der Aktivierungsenergie durch den Polarisationsansatz.

4.3.2 Stromdichtenansatz

Um durch Gleichung 15 die Aktivierungsenergie zu berechnen ist eine Ausgleichsgerade der Form

$$F(T) = a \cdot \frac{1}{T} + b$$

notwendig (vgl. Abb. 7 & 8). Die berechneten Fit-Parameter belaufen sich jeweils bei den beiden verschiedenen Heizraten auf

$$a_1 = (11\,559,24 \pm 163,02) \text{ K} \quad b_1 = -43,31 \pm 0,64 \quad (27)$$

$$a_2 = (9996,14 \pm 251,66) \text{ K} \quad b_2 = -35,32 \pm 0,95 \quad (28)$$

$$(29)$$

und somit ergibt sich für die Aktivierungsenergien mit $k_B \approx 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ und $a = W/k_B$

$$W_1 = (0,996 \pm 0,014) \text{ eV} \quad (30)$$

$$W_2 = (0,861 \pm 0,022) \text{ eV}. \quad (31)$$

Hierbei folgte die Integration der bereinigten Kurve mit der Funktion *integrate* der Python-Bibliothek SciPy[4].

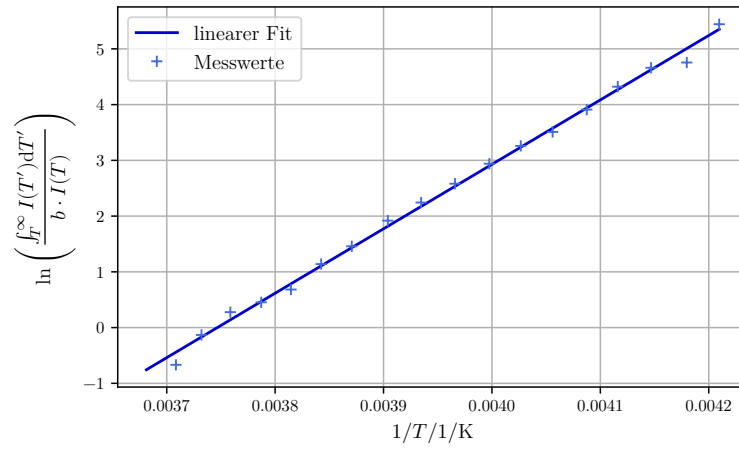


Abbildung 7: Logarithmisch aufgetragenes Integral der Relaxationszeit, aufgetragen gegen die inverse Temperatur, der ersten Messreihe zur Bestimmung der Aktivierungsenergie durch den Stromdichtenansatz.

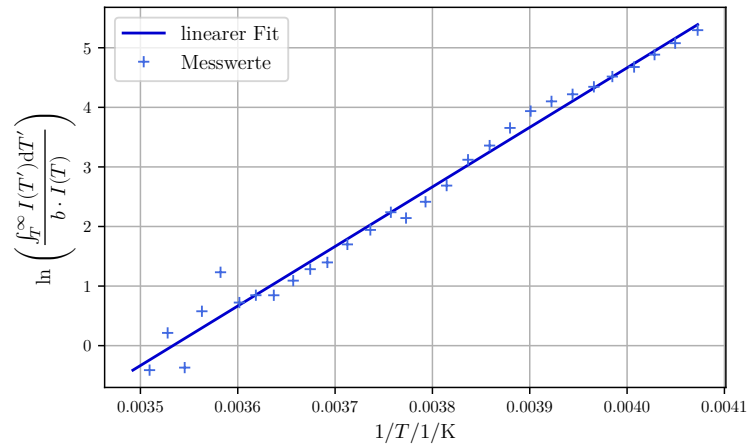


Abbildung 8: Logarithmisch aufgetragenes Integral der Relaxationszeit, aufgetragen gegen die inverse Temperatur, der zweiten Messreihe zur Bestimmung der Aktivierungsenergie durch den Stromdichtenansatz.

4.4 Relaxationszeit

4.4.1 Charakteristische Relaxationszeit

Die Temperaturen der maximalen Depolarisationsströme sind:

$$T_{max,1} = 262,15 \text{ K} \quad (32)$$

$$T_{max,2} = 270,85 \text{ K} \quad (33)$$

Nach Gleichung 13 sind mit den Aktivierungsenergien der Auswertung des Polarisationsansatzes die charakteristischen Relaxationszeiten

$$\tau_{1,1} = (1,06 \pm 2,02) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (34)$$

$$\tau_{1,2} = (1,64 \pm 1,98) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (35)$$

und mit den Aktivierungsenergien der Auswertung des Stromdichtenansatzes

$$\tau_{2,1} = (4,42 \pm 2,87) \cdot 10^{-18} \text{ s} \quad (36)$$

$$\tau_{2,2} = (1,001 \pm 0,995) \cdot 10^{-14} \text{ s} . \quad (37)$$

4.4.2 Temperaturabhängige Relaxationszeit

Die temperaturabhängige Relaxationszeit beträgt:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (38)$$

Durch das Einsetzen der Werte aus den vorherigen Auswertungsteilen ergibt sich in Abbildung 9 die halblogarithmische Temperaturabhängigkeit der ersten Messung und in Abbildung 10 die der Zweiten.

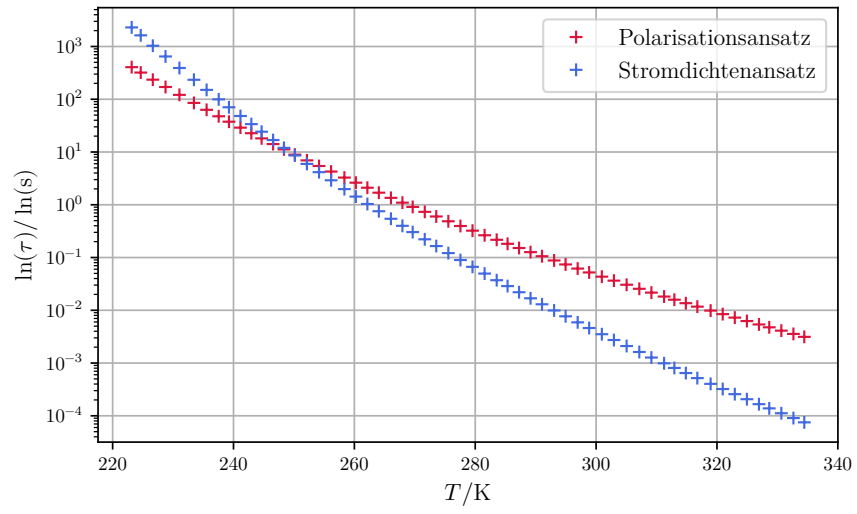


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der ersten Messung.

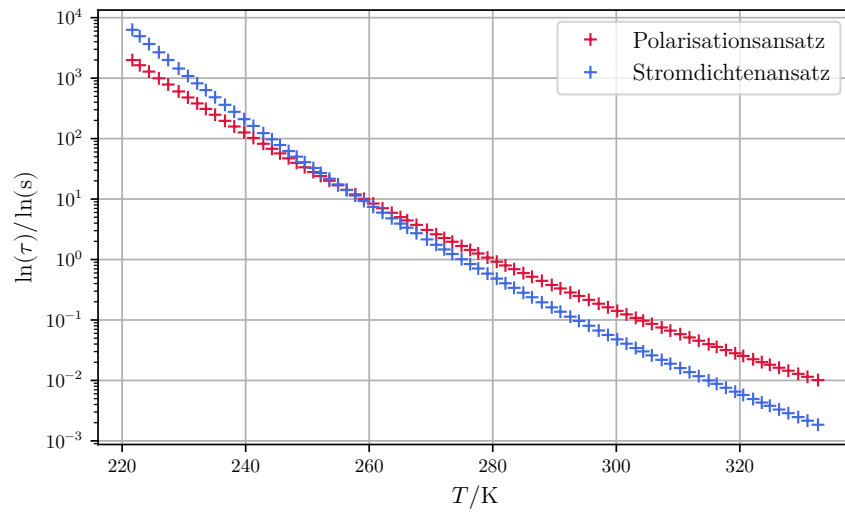


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der zweiten Messung.

5 Diskussion

Das Ablesen am Picoamperemeter gestaltete sich äußerst schwierig. Vor allem bei der zweiten Messung ist dies festzustellen. Der Kurvenverlauf des Depolarisationsstroms wurde nur undeutlich aufgenommen, jedoch ist der erwartete exponentielle Verlauf im Groben zu erkennen. Bereits die kleinsten äußerlichen Einwirkungen auf den Versuchsaufbau haben das Messergebnis unvorhersehbar verfälscht. In Tabelle 1 werden die verschiedenen Auswertungsmethoden der jeweiligen Messung miteinander verglichen.

Tabelle 1: Direkter Vergleich der Aktivierungsenergien.

Ansatz	Messreihe 1	Messreihe 2
	W_1 / eV	W_2 / eV
Polarisation	0.680(41)	0.698(27)
Stromdichte	0.996(14)	0.861(22)

Die relativen Abweichungen

$$\Delta x = \left| \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{lit}}}{x_{\text{lit}}} \right| \quad (39)$$

der Werte des Polarisationsansatzes vom Literaturwert $W_{\text{lit}} = (0,66 \pm 0,01) \text{ eV}$ [3] liegen bei:

$$\Delta W_1 \approx 3 \% \quad (40)$$

$$\Delta W_2 \approx 6 \% \quad (41)$$

Bei der ersten Messung liegt der Literaturwert in den Fehlergrenzen, jedoch ist er bei der zweiten Messung knapp außerhalb. Dies kann unter anderem auch als Rückschluss eines fehlerbehafteten Ablesens am Picoamperemeter gezogen werden (vgl. Abb. 4). Dahingegen liegen die relativen Abweichungen der Auswertung mittels des Stromdichtenansatzes bei:

$$\Delta W_1 \approx 51 \% \quad (42)$$

$$\Delta W_2 \approx 30 \% \quad (43)$$

Zudem hat letztere Methode den Literaturwert deutlich verfehlt. Dieser doch bemerkliche Unterschied der beiden Methoden spiegelt wöhlmöglich die Natur der numerischen Integration gegenüber der weniger komplexen Methode der Approximation wieder.

Die Relaxationszeiten unterscheiden sich vor allem durch Nutzung der Aktivierungsenergien des Stromdichtenansatzes (vgl. Tab. 2). Bereits Abweichungen von einigen meV führen zu einer Veränderung in der Relaxationszeit von mehreren Größenordnungen. Die Reproduzierbarkeit der charakteristischen Relaxationszeit unterliegt daher der Genauigkeit der ermittelten Aktivierungsenergien.

Tabelle 2: Direkter Vergleich der charakteristischen Relaxationszeiten.

Ansatz	Messreihe 1	Messreihe 2
	τ / s	τ / s
Polarisation	$1.06(2.02)e - 11$	$1.64(1.98)e - 11$
Stromdichte	$4.42(2.87)e - 18$	$1.001(995)e - 14$

Literatur

- [1] TU Dortmund. *V48-Dipolrelaxation in Ionenkristallen*. 2021.
- [2] 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/>.
- [3] R. Muccillo und J. Rolfe. *Effect of Irradiation on Impurity–Vacancy Dipoles in KBr Crystals Doped with Strontium*. In: *physica status solidi (b)* 61.2 (), S. 579–587. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2220610223>.
- [4] 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/>.
- [5] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [6] 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/>.