

V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Sebastian Rüßmann

sebastian.ruessmann@tu-dortmund.de

Ben Grobecker

ben.grobecker@tu-dortmund.de

Durchführung: 27. Juni 2022

Abgabe: 8. Juli 2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Ionenkristalle	3
2.2	Dipole und Dipolrelaxion 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	8
4.3.1	Polarisationsansatz	9
4.3.2	Stromdichtenansatz	9
4.4	Relaxationszeit	11
4.4.1	charakteristische Relaxationszeit	11
4.4.2	temperaturabhängige Relaxationszeit	12
5	Diskussion	14
	Literatur	15

1 Zielsetzung

Zur Untersuchung der Dipolrelaxion in Ionenkristallen wird in diesem Versuch die Aktivierungsenergie und die charakteristische Relaxionszeit 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 fcc-Struktur angeordnet sind. In einem perfektem Krtistall wären alle Plätze der Struktur durch diese Ionen alternierend besetzt. Dies würde ein homogenen, elektrisch neutralen Kristall ergeben. In reelen 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. Das bedeutet, wenn das Fremdatom eine Ladungsänderung im Kristall vornimmt, dass sich eine entsprechende Anzahl an Ionen in der Nähe sich im Gitter entfernen und Leerstellen füllen, oder an die Oberfläche wandern. Bei einem durch Strontium dotierten Kaliumbromid ersetzen zweifach positiv geladene Strontium-Ione 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 mit der Folge, dass der Kristall im Markroskopischen leicht geladen ist.

2.2 Dipole und Dipolrelaxion 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 Feld richten sich diese Dipole entlang der Feldlinien aus, um einen Zustand minimaler Energie ein nehmen zu können. Dadurch bildet sich eine Forzugsrichtung 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 sich wieder zu depolarisieren nennt sich Relaxionszeit:

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

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 Relaxionszeit bei niedrigen Temperaturen niedrig und bei hohen hoch ist. Daher wird der Ionenkristall bei Raumtemperatur in ein E-Feld gegeben, um schnell eine polarisation im Kristall zu erhalten. 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 Relaxionszeit bestimmen. Ermittelt werden kann er 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

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

Integriert man Gleichung (3) erhält man einen Zusammenhang für $P(t)$.

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

welcher sich mit Gleichung (4) zu

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

bestimmt wird. 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

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

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 Polarisierung P mit der Zeit zum Betrag der Stromdichte $j(T)$ entspricht. Die Änderung der Polarisierung 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 und die Gleichung zur Aktivierungsenergie W umstellen ergibt:

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

Somit lässt sich nun 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 kann die Probe über den Kühlfinger am Boden des Rezipienten werden. 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

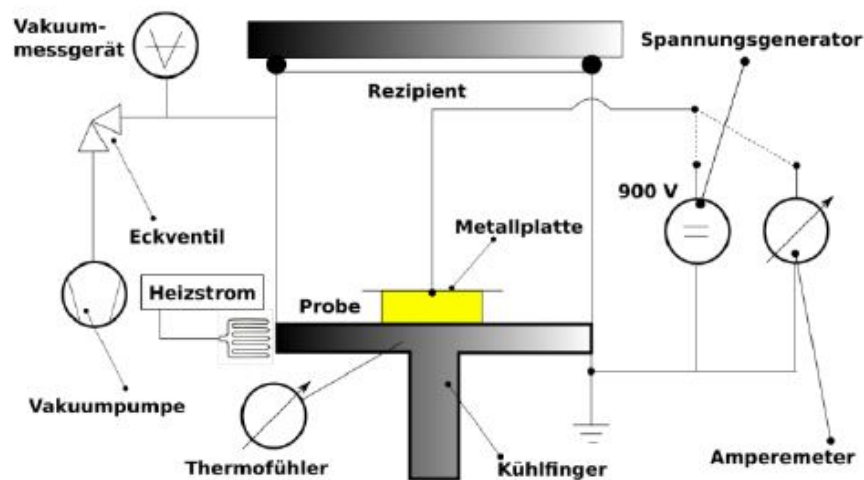


Abbildung 1: Skizze des Rezipienten [1]

Plattenkondensator aufgeladen. Durch das elektrische Feld wird der Ionenkristall langsam polarisiert. Daher sollte die Polarisationszeit wesentlich größer als die Relaxationszeit sein. 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.

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, dessen Steigung die Heizrate b_i beträgt (vgl. Abb. 2). Die dazugehörigen Ergebnisse sind

$$b_1 = (1,9518 \pm 0,0023) \frac{\text{K}}{\text{min}} \quad T_{0,1} = (223,11 \pm 0,08) \text{ K} \quad (15)$$

$$b_2 = (1,4508 \pm 0,0019) \frac{\text{K}}{\text{min}} \quad T_{0,2} = (221,72 \pm 0,09) \text{ K}. \quad (16)$$

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

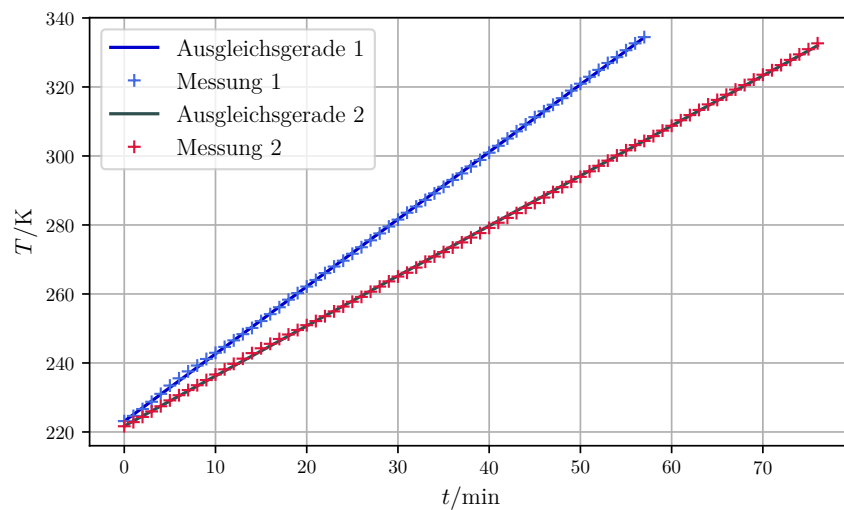


Abbildung 2: Temperatur-Zeit Diagramm der beiden Messungen.

4.2 Untergrund

Die aufgenommenen Messwerte enthalten einen exponentiellen Untergrund, der die Messung verfälscht. Dieser lässt sich betrachten indem man eine Ausgleichsrechnung der

anfänglichen Messwerte nahe $I = 0$ und der Stützstellen nach kompletten Abklingen des Depolarisationsstroms an die Funktion

$$bgr(T) = c \cdot \exp(-dT) \quad (17)$$

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

Die berechneten Parameter sind bei der ersten Messung

$$c_1 = (1,147 \pm 0,474) \cdot 10^{-4} \text{ Ad}_1 = (4460 \pm 112) \frac{1}{\text{K}}. \quad (18)$$

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

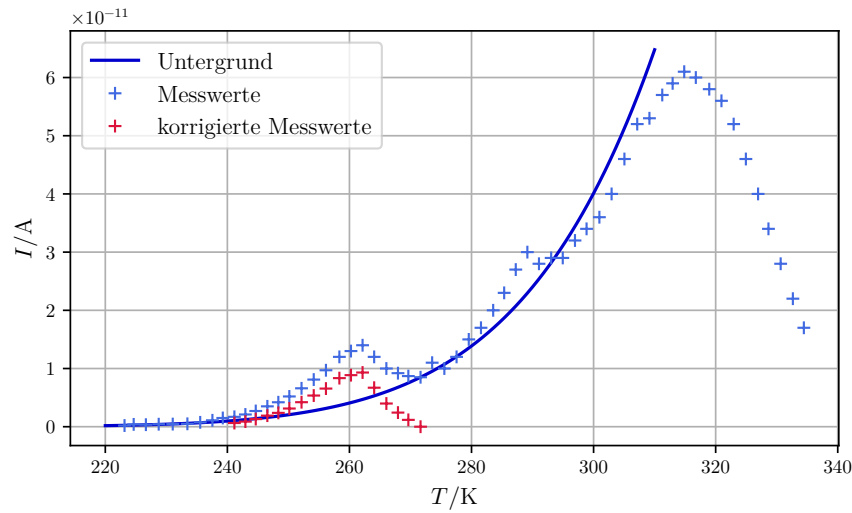


Abbildung 3: Untergrundbereinigung der Messung 1.

Bei der zweiten Messung betragen die Parameter

$$c_1 = (2,93 \pm 1,45) \cdot 10^{-7} \text{ Ad}_1 = (3018 \pm 142) \frac{1}{\text{K}}. \quad (19)$$

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

4.3 Aktivierungsenergie

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

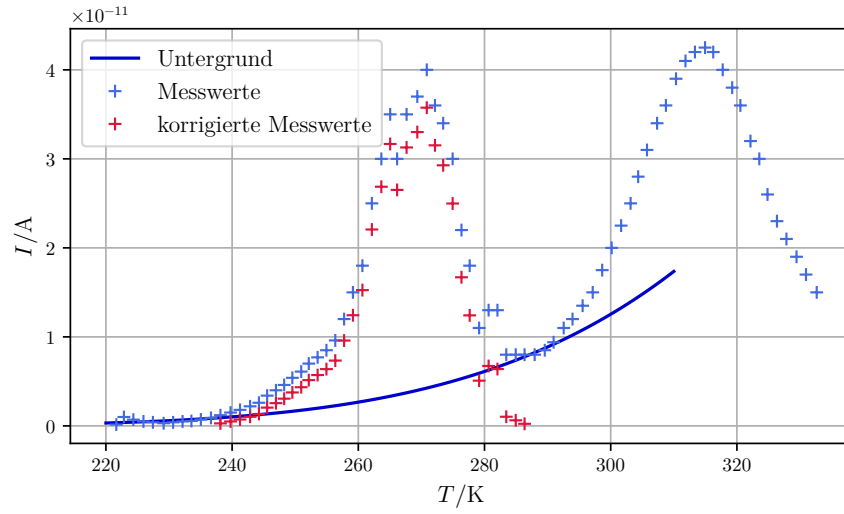


Abbildung 4: Untergrundbereinigung der Messung 2.

4.3.1 Polarisationsansatz

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

$$m_1 = -\frac{W_1}{k_B} = (-7893 \pm 472) \text{ K} \quad c_1 = \text{const} = 4,97 \pm 1,87 \quad (20)$$

$$m_2 = -\frac{W_2}{k_B} = (-8034 \pm 364) \text{ K} \quad c_1 = \text{const} = 5,86 \pm 1,41 \quad (21)$$

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

$$W_1 = (0,680 \pm 0,041) \text{ eV} \quad (22)$$

$$W_2 = (0,692 \pm 0,031) \text{ eV}. \quad (23)$$

4.3.2 Stromdichtenansatz

Durch umstellen von Gleichung 14 zu

$$\ln \left(\frac{\int_{T_0}^{T_{I=0}} I(T') dT'}{bI(T)} \right) = \frac{W}{k_B} \frac{1}{T} + \ln(\tau_0) := m \cdot \frac{1}{T} + y$$

kann nach Auftragen von $\ln \left(\frac{\int_{T_0}^{T_{I=0}} I(T') dT'}{bI(T)} \right)$ gegen $1/T$ (vgl. Abb. 7 & 8) erneut durch eine lineare Ausgleichsrechnung die Aktivierungsenergie berechnet werden. Hierbei folgte

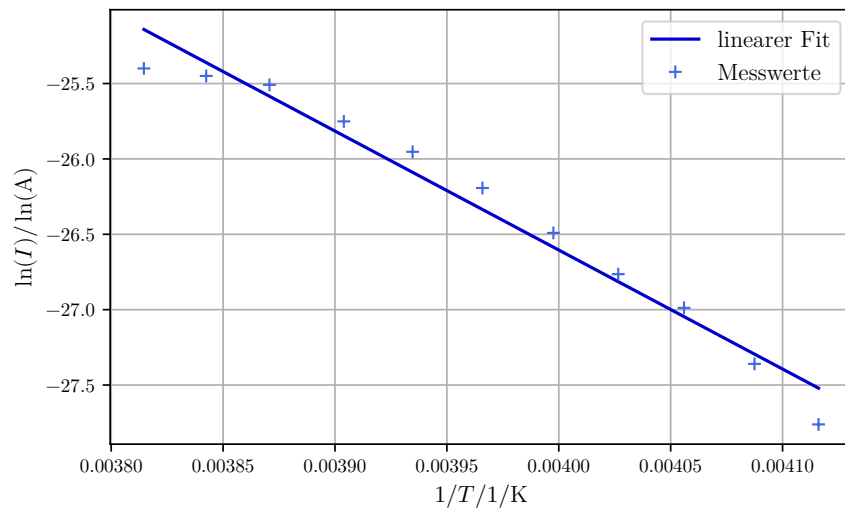


Abbildung 5: Logarithmisches Strom gegen inverse Temperatur Diagramm der Messung 1.

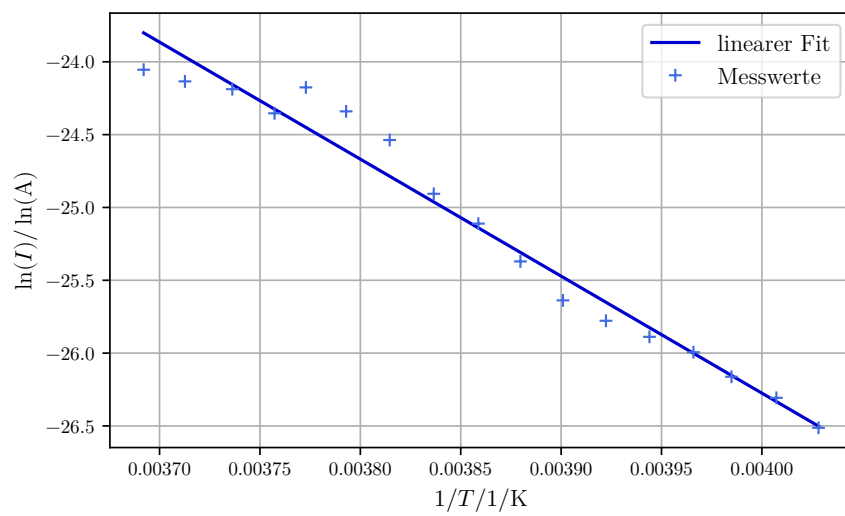


Abbildung 6: Logarithmisches Strom gegen inverse Temperatur Diagramm der Messung 2.

die Integration der bereinigten Kurve mit *scipy.integrate* der Python-Bibliothek SciPy[4]. Die berechneten Fit-Parameter belaufen sich auf

$$m_1 = (7893 \pm 472) \text{ K} \quad y_1 = -28,74 \pm 1,87 \quad (24)$$

$$m_2 = (8034 \pm 364) \text{ K} \quad y_2 = -27,92 \pm 1,41 \quad (25)$$

$$(26)$$

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

$$W_1 = (0,680 \pm 0,041) \text{ eV} \quad (27)$$

$$W_2 = (0,692 \pm 0,031) \text{ eV}. \quad (28)$$

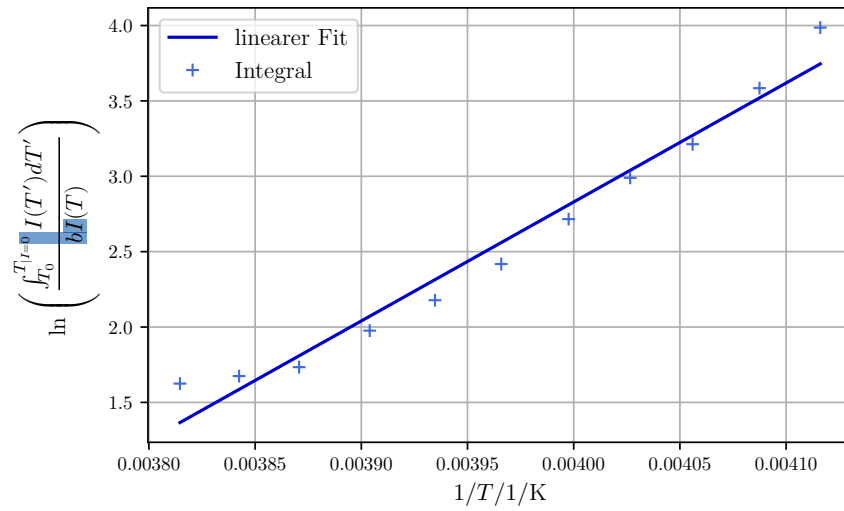


Abbildung 7: Nach Vorschrift integrierte Messwerte der ersten Reihe.

4.4 Relaxationszeit

4.4.1 charakteristische Relaxationszeit

Die Temperaturen der maximalen Depolarisationsströme sind:

$$T_{max,1} = 262,15 \text{ K} \quad (29)$$

$$T_{max,2} = 270,85 \text{ K} \quad (30)$$

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

$$\tau_{1,1} = (2,25 \pm 4,18) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (31)$$

$$\tau_{1,2} = (4,96 \pm 6,90) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (32)$$

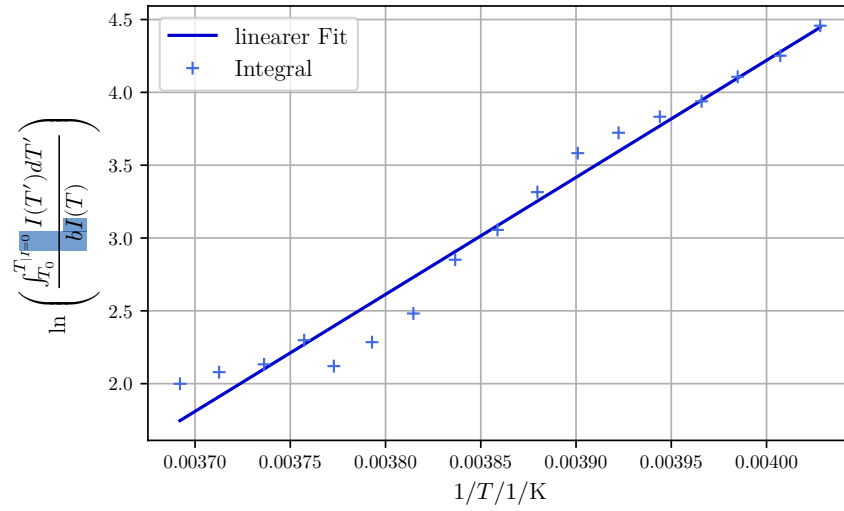


Abbildung 8: Nach Vorschrift integrierte Messwerte der zweiten Reihe.

Aufgrund der Umstellung von Gleichung 14 in der Auswertung des Stromdichtenansatzes ist es ebenfalls möglich, die charakteristischen Relaxationszeiten durch die konstanten Fit-Paramter y auszudrücken,

$$\exp(y) = \exp(\ln(\tau_0)) = \tau_0 \quad (33)$$

indem man die Exponentialfunktion anwendet. Die dadurch berechneten Zeiten belaufen sich auf:

$$\tau_{2,1} = (1,97 \pm 3,70) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (34)$$

$$\tau_{2,2} = (4,52 \pm 6,35) \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (35)$$

4.4.2 temperaturabhängige Relaxationszeit

Die temperaturabhängige Relaxationszeit beträgt

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (36)$$

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.

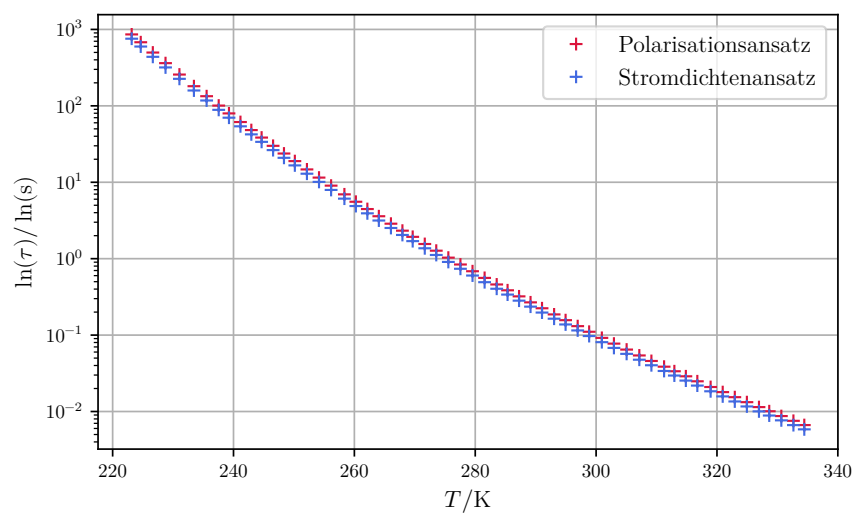


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der ersten Messung.

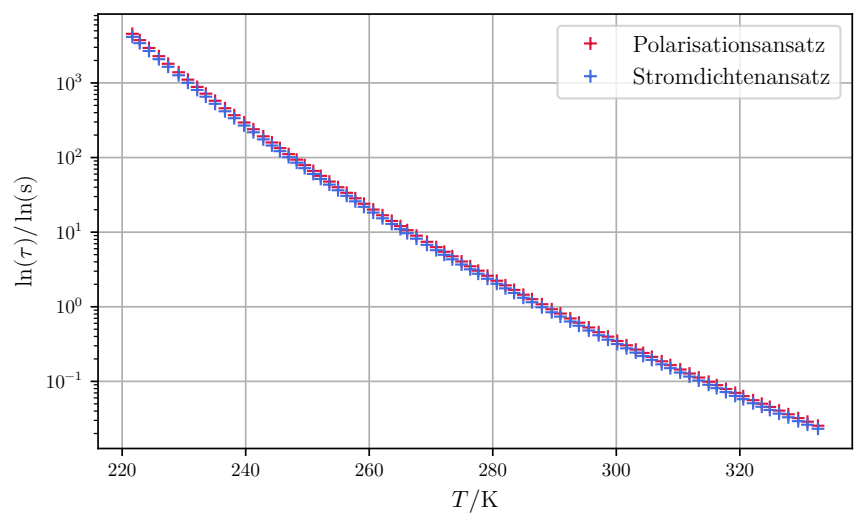


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der zweiten Messung.

5 Diskussion

Das Ablesen am Picoamperemeter gestaltete sich äußerst schwierig. Vor allem bei der zweiten Messung ist dies zu festzustellen. Der erwartete exponentielle Verlauf ist lediglich im Groben zu erkennen. In der bereits erfolgten Auswertung wurde zugunsten der Übersichtlichkeit auf nur wenige Nachkommastellen gerundet. Demnach ist kein Unterschied in den Aktivierungsenergien der einzelnen Methoden zu erkennen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse mit ausreichend Nachkommastellen aufgeführt um erkenntlich zu machen, dass beide Verfahren zur Auswertung der Messergebnisse gleichwertig sind. Ein Unterschied in lediglich der sechszehnten Nachkommastelle kann in diesem Sinne vernachlässigbar sein.

Tabelle 1: Direkter Vergleich der Aktivierungsenergien.

Ansatz		Messreihe 1
		W / eV
Polarisation		0.68017317334993044(4070451497351078)
Stromdichte		0.68017317334992955(4070451497351080)
Ansatz		Messreihe 2
		W / eV
Polarisation		0.69228766608574221(3139876552290468)
Stromdichte		0.69228766608574244(3139876552290468)

Die relative Abweichung

$$\Delta x = \left| \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{lit}}}{x_{\text{lit}}} \right| \quad (37)$$

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

$$\Delta W_1 = 3 \% \quad (38)$$

$$\Delta W_2 = 5 \% \quad (39)$$

Bei der ersten Messung liegt der Literaturwert in den Fehlergrenzen, jedoch ist er bei der zweiten Messung knapp außerhalb. Dies kann unter anderem auch Rückschlüsse zum fehlerbehafteten Ablesen am Picoamperemeter ziehen.

Im Gegensatz dazu weichen die charakteristischen Relaxationszeiten weiter von einander ab (vgl. Tab. 2). Dies ist aber auf eine zusätzliche andere Vorhergehensweise in der Ausgleichsrechnung des Stromdichtenansatzes zurückzuführen. Wendet man anstelle der angewandten Umformung ebenfalls Gleichung 13 an, so verringern auch hier sich die anliegenden Unterschiede.

Tabelle 2: Direkter Vergleich der charakteristischen Relaxationszeiten.

Ansatz	Messreihe 1	Messreihe 2
	τ / s	τ / s
Polarisation	$2.25(4.18)e - 11$	$4.96(6.90)e - 11$
Stromdichte	$1.97(3.70)e - 11$	$4.52(6.35)e - 11$

Literatur

- [1] TU Dortmund. *V48-Dipolrelaxion 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/>.