

Versuch 48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Lars Hoffmann
lars.hoffmann@udo.edu

Vukan Jevtic
vukan.jevtic@udo.edu

Durchführung: 26.10.2015

Abgabe: 02.11.2015

1 Ziel

Werden in einen Ionenkristall, der aus einwertigen Ionen aufgebaut ist, zweifach geladene Kationen eingebaut, stellt das Kation-Leerstelle-Paar einen elektrischen Dipol dar. Die Leerstellen werden zusammen mit dem Einbau des zweiwertigen Kations erzeugt, damit der Kristall weiterhin insgesamt elektrisch neutral bleibt. Die Verbindungsachse zwischen Kation und Leerstelle legt dabei die Richtung des Dipolmomentes fest. Experimentell lässt sich zeigen, dass nur Leerstellen bei hohen Temperaturen ab ca. 500 °C durch den Kristall diffundieren. Für die damit verbundene Richtungsänderung des Dipols ist eine materialspezifische Aktivierungsenergie W erforderlich. Geht man von einem idealen Dielektrikum mit einander nicht beeinflussenden Dipolen aus, lässt sich der Anteil der Dipole, der die entsprechende Energie aufbringen kann, darstellen als $\exp(-W/kT)$ gemäß der Boltzmann-Statistik. Die Zeit, die im Mittel zwischen zwei Dipol-Umorientierungen vergeht, wird als Relaxationszeit τ bezeichnet und berechnet sich als

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

Die Proportionalitätskonstante τ_0 wird charakteristische Relaxationszeit genannt.

Ziel des Versuchs ist es, die beiden Konstanten W und τ_0 experimentell zu bestimmen.

2 Theorie

Die Probe, ein Dielektrikum, wird zwischen den Platten eines Kondensators befestigt. Dann wird am Kondensator eine Gleichspannung angelegt, sodass sich die zuvor willkürlich verteilten Dipole in Feldrichtung ausrichten. Wegen der thermischen Bewegung der Gitterbausteine richtet sich allerdings nur ein gewisser Anteil aller Dipole in Feldrichtung aus. Dieser Anteil wird als y bezeichnet und ist durch die Langevin-Funktion bestimmt

$$y = L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad \text{mit} \quad x = \frac{pE}{kT}$$

Für $pE \ll kT$ gilt $L(x) = \frac{x}{3} + \mathcal{O}(x^3)$ und damit

$$y(T) = \frac{pE}{3kT} \quad (2)$$

Das elektrische Feld bleibt für eine Dauer t , die groß gegen die Relaxationszeit $\tau(T)$ ist, eingeschaltet. So kann sichergestellt werden, dass der Dipol-Anteil $y(T)$ ausgerichtet ist.

Nun wird die Probe bei eingeschaltetem E -Feld auf eine Temperatur T_0 abgekühlt. Dadurch vergrößert sich die Relaxationszeit der Dipole stark. Danach wird das elektrische

Feld entfernt, die Probe mit einem Strommessgerät verbunden und mit konstanter Heizrate $b = \dot{T} = \text{const}$ erwärmt. Dabei verlieren die Dipole schrittweise ihre Orientierung, was als Dipolrelaxation beschrieben wird. Deswegen lässt sich an der Probe ein sogenannter Depolarisationsstrom messen. Er steigt zunächst, da sich mit wachsender Temperatur die Relaxationszeit verringert, durchläuft ein Maximum und fällt dann monoton, da sich die Zahl der relaxierenden Dipole verringert.

Der Depolarisationsstrom lässt sich darstellen als

$$j(T) = y(T_p) p \dot{N}. \quad (3)$$

T_p bezeichnet dabei die Polarisations-temperatur, \dot{N} ist die pro Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit relaxierenden Dipole. Zudem ist die zeitliche Änderungsrate der Anzahl der relaxierenden Dipole proportional zur Zahl der noch orientierten Dipole. Die Proportionalitätskonstante ist dabei der Kehrwert der Relaxationszeit. Folglich ergibt sich

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)}.$$

Mit den Gleichungen (1), (2) und (3) folgt dann

$$j(T) = j(T) = \frac{p^2 E N_p}{3kT_p \tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{kT'}\right) dT'\right). \quad (4)$$

Für den Anfangsteil der Depolarisationskurve reduziert sich (4) auf

$$j(T) \approx \frac{p^2 E N_p}{3kT_p \tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (5)$$

Logarithmieren führt auf

$$\ln(j(T)) = \text{const} - \frac{W}{kT}. \quad (6)$$

Hiermit lässt sich die Aktivierungsenergie W ermitteln. Um τ_0 zu berechnen wird folgender Zusammenhang ausgenutzt:[1]

$$T_{\text{Max}} = \sqrt{\frac{bW\tau(T_{\text{Max}})}{k_B}} = \sqrt{\frac{bW\tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT_{\text{Max}}}\right)}{k_B}} \quad (7)$$

Zusätzlich lässt sich die Aktivierungsenergie W und die charakteristische Relaxationszeit aus dem gesamten Kurvenverlauf bestimmen. Dazu wird die Polarisations P betrachtet, welche die folgende Differentialgleichung erfüllt:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T(t))}. \quad (8)$$

Mit $i(t) = F \cdot dP/dt$, F bezeichnet dabei den Probenquerschnitt, folgt

$$\frac{W}{kT} = \ln \left(\frac{\int_T^\infty j(T') dT'}{j(T)\tau_0 b} \right). \quad (9)$$

Die obere Integrationsgrenze liefert dabei den Funktionswert 0 für den Strom.

3 Durchführung

Die Strom-Temperaturkurven bei zwei verschiedenen Heizraten werden für einen KBr(Sr) Kristall aufgenommen. Die Probe mit einer Dicke von 3 mm ist mit Wärmeleitpaste auf dem Boden eines Probenbehälters platziert. Der Probenbehälter ist auf 10^{-2} mbar evakuiert; anschließend wird das elektrische Feld an der Probe angelegt. Die Kondensatorspannung beträgt $600 \text{ V} \leq U \leq 900 \text{ V}$. Der Kristall KBr(Sr) sollte sich dabei mindestens 900 s lang bei 320 K im E-Feld befinden. Dann wird die Probe mit flüssigen Stickstoff auf ca. 210 K gekühlt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird die Spannungsquelle abgeschaltet und die Kondensatorplatten werden für 5 min kurzgeschlossen. Nach diesem Entladevorgang wird das Picoamperemeter angeschlossen und die Probe langsam aufgeheizt. Der Kristall wird anschließend mit einer Heizrate von möglichst 2 K/min im ersten, und 3 K/min im zweiten Durchlauf erwärmt und der entstehende Depolarisationsstrom wird gemessen. Um die Heizrate konstant zu halten, muss gegebenenfalls der Heizstrom während des Wärmvorgangs angepasst werden. Aus den Messwerten werden dann die Aktivierungsenergie W und die Relaxationszeit τ berechnet.

4 Fehlerrechnung

Wird eine Größe f aus N fehlerbehafteten Größen x_1, \dots, x_N berechnet, so gilt für den Fehler von $f(x_1, \dots, x_N)$

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\left. \frac{\partial f(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_i} \right|_{x_1, \dots, x_N} \cdot \Delta x_i \right)^2}.$$

Für den Fehler des Mittelwerts $\bar{x} = 1/N \sum_{i=1}^N x_i$ gilt

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}.$$

Im Folgenden wird, sofern nichts anderes angegeben wird, die Programmiersprache PYTHON mit den Bibliothekserweiterungen NUMPY[5], SCIPY[3], MATPLOTLIB[2] und UNCERTAINTIES[4] zur Erstellung der Grafiken und linearen Regressionen verwendet.

5 Auswertung

5.1 Versuchsteil I: Auswertung eines Kurvenstücks

Bei der erneuten Erwärmung des Kristalls wird der Depolarisationsstrom gemessen und aufgezeichnet. Die Messwerte sind in den Tabellen 3 und 4 zu finden. Die im Versuch erreichten Temperaturen sind in Abb.1 eingetragen. Die vollständige Stromkurve ist

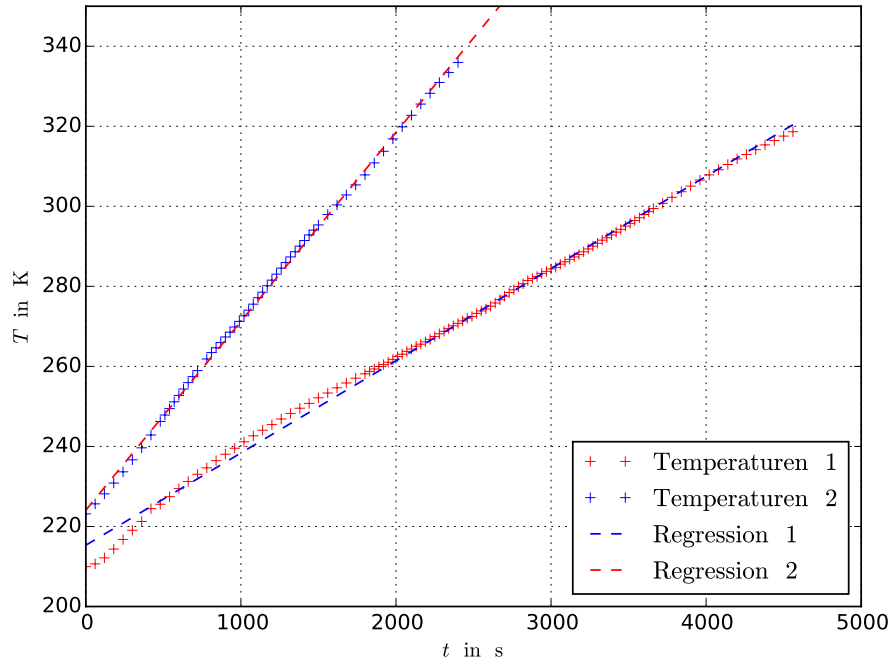


Abbildung 1: Im Versuch gemessene Temperaturen

in Abb.2 gezeigt. In Abbildung 2 ist erkennbar, dass die Kurve im Bereich von etwa $t = 29$ min bis $t = 38$ min exponentiell ansteigt. Dieser Verlauf wird nun näher untersucht. Ab diesem Zeitpunkt wird der Kurvenverlauf näherungsweise durch Gleichung (5) charakterisiert. Bevor jedoch eine lineare Regression durchgeführt werden kann, muss der Hintergrund wie in Abb. 2 abgezogen werden. Diese Gleichung wird logarithmiert und vereinfacht sich zu Gleichung (6). In Abb.3 ist die Funktion $\log(j(T^{-1}))$ gezeigt. Mithilfe einer linearen Regression wird dann der Parameter W bestimmt. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt

$$\left| \frac{W}{k_B} \right| = (10,4 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ K}$$

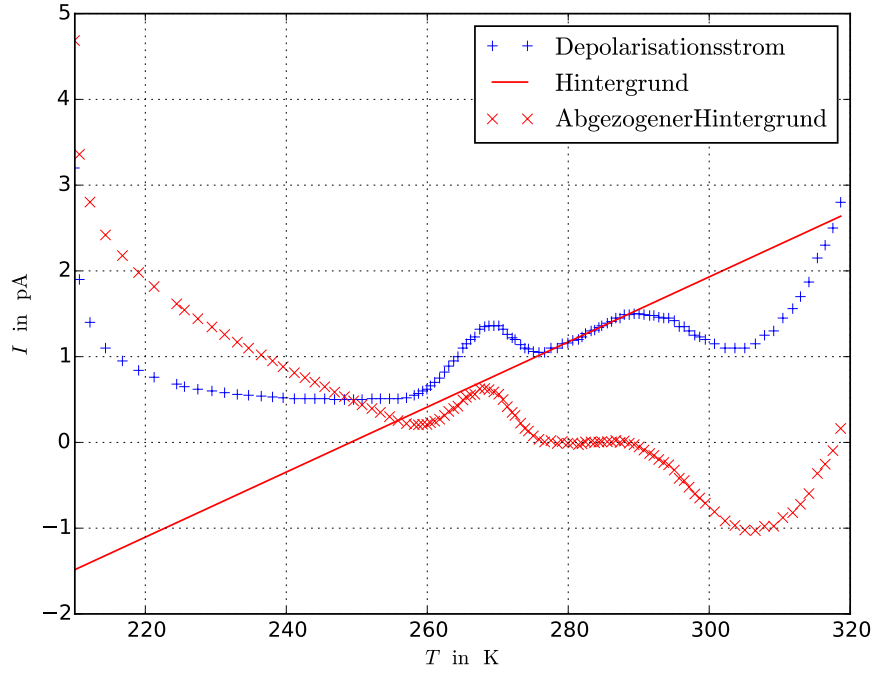


Abbildung 2: Depolarisationsstromkurve für den ersten Durchlauf

	Wert	Einheit
k_B	$1,381(29) \cdot 10^{-23}$	JK^{-1}
e	$1,602(27) \cdot 10^{-19}$	C

Tabelle 1: Verwendete Konstanten[6]

und damit beträgt der Kurvenparameter W , d. h. die Aktivierungsenergie

$$|W| = (1,44 \pm 0,05) \cdot 10^{-19} \text{ J} = (0,90 \pm 0,03) \text{ eV}$$

Nun wird die Aktivierungsenergie für den zweiten Durchlauf bestimmt. Die Auswertung läuft analog zum ersten Teil. Im zweiten Durchlauf wird eine Heizrate von möglichst 3 K/min gewählt. Der Stromverlauf ist in Abb. 4 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Kurve im Bereich von etwa $t = 14,5$ min bis $t = 17,5$ min exponentiell ansteigt. Analog zum ersten Versuchsteil wird dieser Bereich linearisiert und die Steigung der Regressionsgeraden wird bestimmt. Die Regressionsgerade ist in Abb. 5 gezeigt, ihre Steigung beträgt

$$\left| \frac{W}{k_B} \right| = (10,7 \pm 1,2) \cdot 10^3 \text{ K}$$

und damit beträgt die Aktivierungsenergie des Kristalls

$$|W| = (1,48 \pm 0,16) \cdot 10^{-19} \text{ J} = (0,92 \pm 0,10) \text{ eV}$$

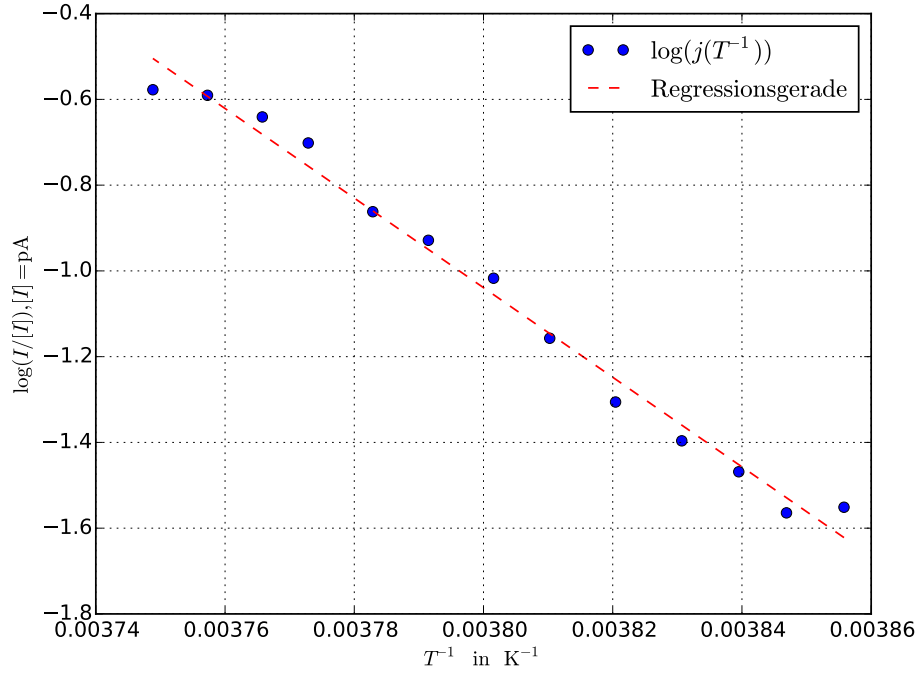


Abbildung 3: Linearisierter Ausschnitt der Stromkurve

Eine Approximation des Hintergrunds durch eine Exponentialfunktion führt zu starken Inkonsistenzen mit den restlichen Versuchsergebnissen.

5.2 Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit

Um die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen, wird Gleichung (7) verwendet. τ_0 berechnet sich demnach zu

$$\tau_0 = \frac{T_{\text{Max}}^2 k_B}{bW} \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\text{Max}}}\right),$$

dabei steht b für die konstante Heizrate. Nun werden zuerst die Temperaturkurven in Abb. 1 linearisiert um die fehlerbehafteten Konstanten zu bestimmen. Die Steigungen der Temperaturgeraden betragen

$$b_1 = (1,382 \pm 0,007) \frac{\text{K}}{\text{min}} = (230 \pm 1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{K}}{\text{s}}$$

$$b_2 = (2,832 \pm 0,011) \frac{\text{K}}{\text{min}} = (472 \pm 2) \cdot 10^{-4} \frac{\text{K}}{\text{s}}$$

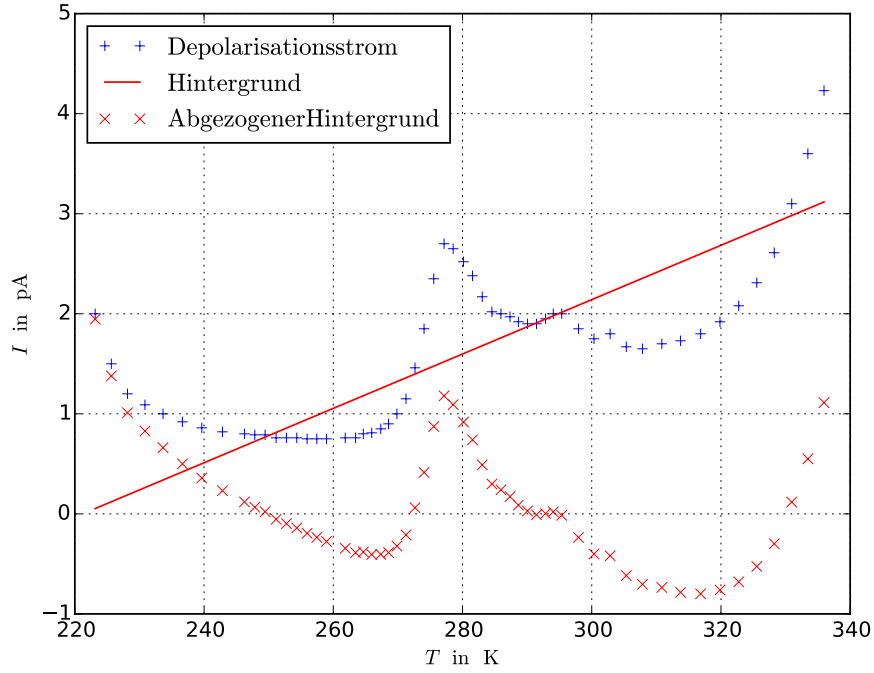


Abbildung 4: Depolarisationsstromkurve für den zweiten Durchlauf

Nach Gleichung (7) betragen die charakteristischen Relaxationszeiten $\tau_{0,\{1,2\}}$:

$$\tau_{0,0} = (4,7 \pm 6,4) \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

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

Der Zusammenhang zwischen der charakteristischen Relaxationszeit ist durch

$$\tau_i(T) = \tau_{0,i} \exp\left(\frac{W_i}{kT}\right), \quad \text{mit } i \in \{0, 1\}$$

gegeben[1]. In Abbildung 6 ist der Verlauf der charakteristischen Relaxationszeiten nach Gleichung (5.2) gezeigt.

5.3 Versuchsteil II: Auswertung des gesamten Kurvenverlaufs

Es ist möglich die Aktivierungsenergie des Kristalls zu bestimmen, indem die gesamte Kurve, bzw. das gesamte Kurvenstück betrachtet wird. Dabei wird die Kurve vom Beginn des exponentiellen Anstiegs bis zu einer Temperatur T^* ausgewertet, bei der der Depolarisationsstrom abbricht. Damit ein solches T^* gefunden werden kann, muss zuerst der Hintergrund abgezogen werden. Anschließend werden die Messdaten erst durch ein

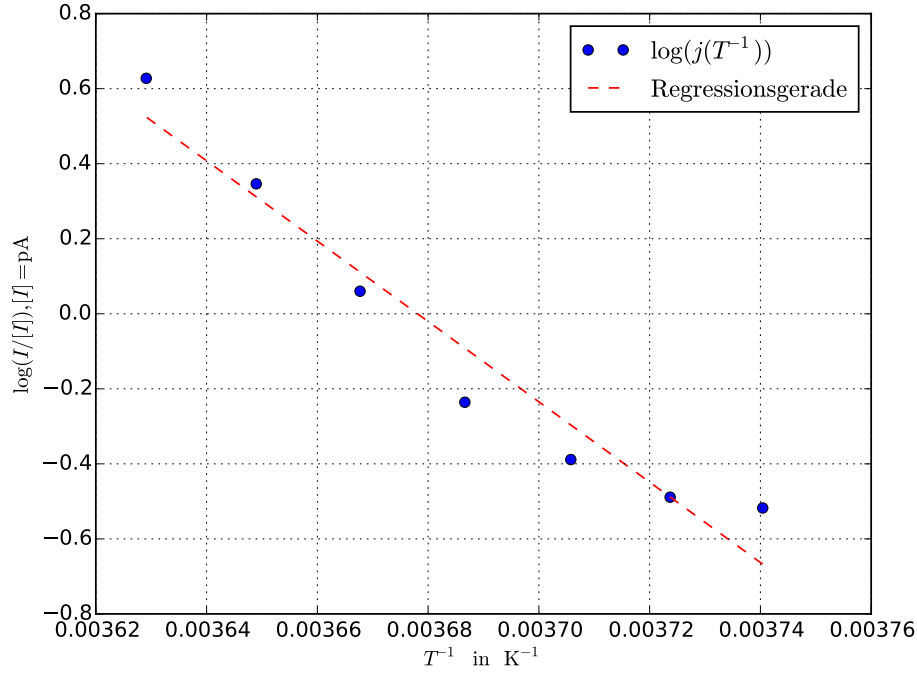


Abbildung 5: Regressionsgerade für den zweiten Versuchsteil

kubisches Spline interpoliert und anschließend numerisch integriert. Die Auswertung der zweiten Kurve liefert nicht linearisierbare Daten und wird aus diesem Grund ausgelassen. Die integrierte Kurve ist in Abb. 7 gezeigt. Der gefärbte Bereich zeigt den jeweils maximalen Integrationsbereich. Gleichung (9) zufolge, muss die Stromkurve für jede Temperatur im Intervall $[T, \infty)$ integriert werden. Als obere Integrationsgrenze wird T^* gewählt. Das maximale Integrationsintervall lautet $I_1 = [259, 95; 277, 55]$, $[T \in I_1] = 1$ K. Die Konstanten τ_0 und b erhalten hierbei die Werte, die für den Durchlauf berechnet wurden. In Abbildung 8 ist Gleichung (9) für die Stromkurve $j(T)$ gezeigt. Aus der Steigung der Regressionsgeraden im Bereich von (9) in dem auch die Kurve $j(T)$ ansteigt, lässt sich wieder die Aktivierungsenergie des Kristalls berechnen. Die Steigung beträgt

$$\left| \frac{W}{k_B} \right| = (15,37 \pm 0,64) \cdot 10^3 \text{ K}$$

Die Aktivierungsenergien lauten entsprechend

$$|W| = (2,12 \pm 0,09) \cdot 10^{-19} \text{ J} = (1,32 \pm 0,06) \text{ eV}$$

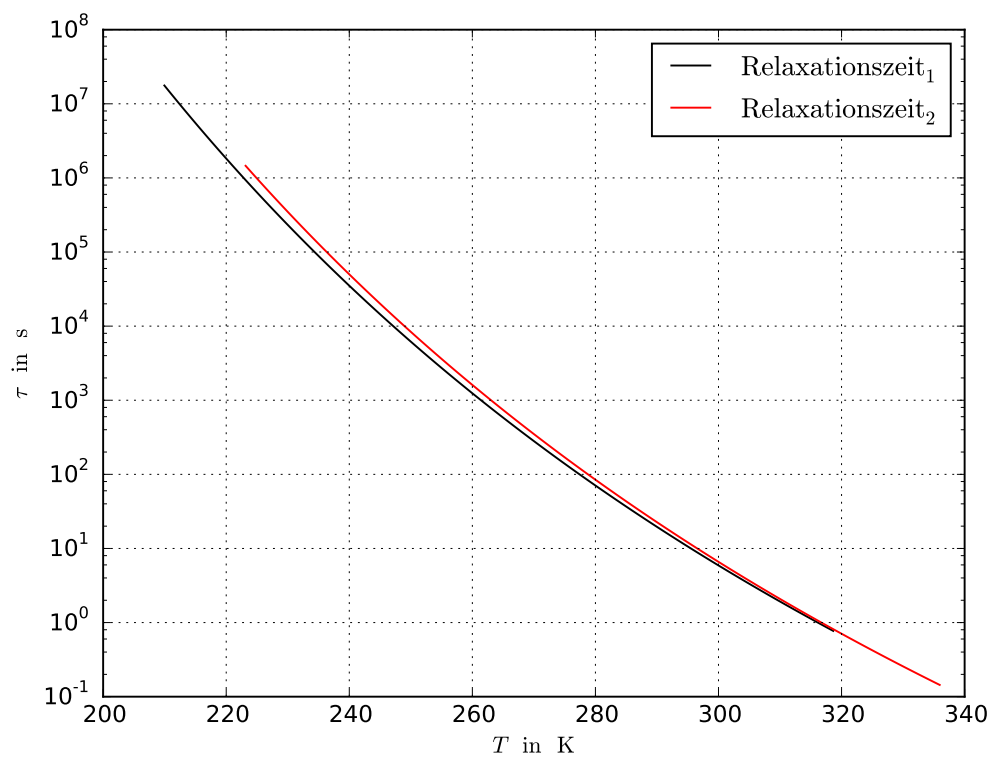


Abbildung 6: Verlauf der charakteristischen Relaxationszeit bei steigender Temperatur

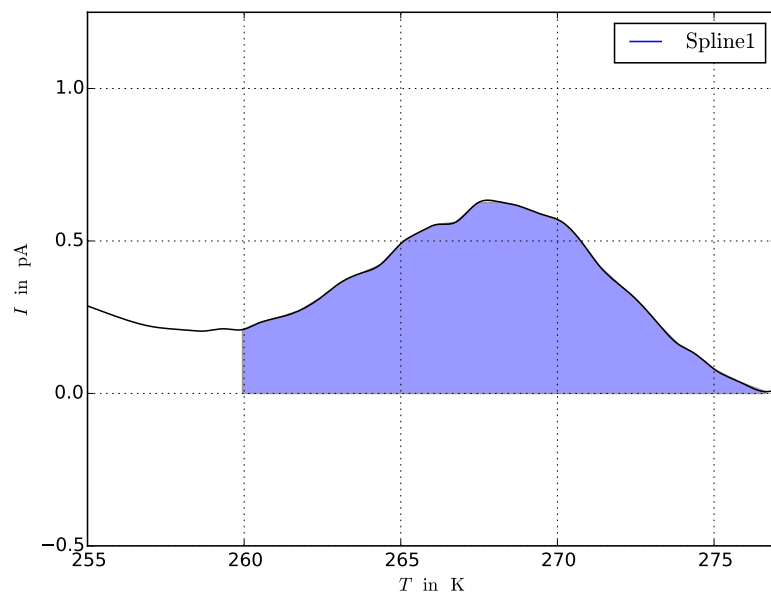


Abbildung 7: Interpolierte Stromkurven

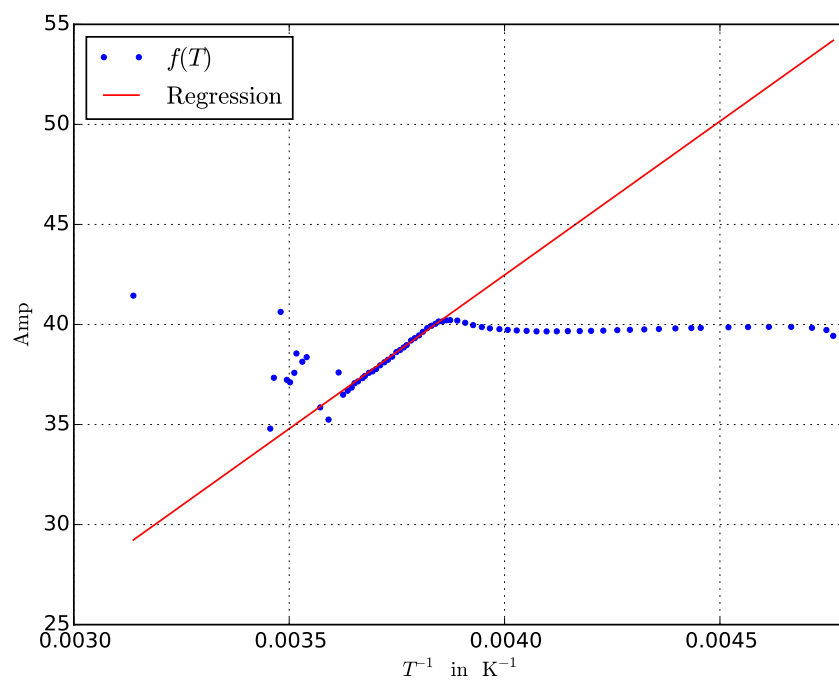


Abbildung 8: Auswertung des Kurvenverlaufs und Ausgleichsgeraden

6 Diskussion

Messgröße	Wert	Rel.Fehler
W	$(0.90 \pm 0.03) \text{ eV}$	3,33 %
W	$(0.92 \pm 0.10) \text{ eV}$	10,87 %
τ_0	$(4,7 \pm 6,4) \cdot 10^{-15} \text{ s}$	136 %
τ_0	$(0,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-14} \text{ s}$	500 %
W	$(1,32 \pm 0,06) \text{ eV}$	4,5 %

Tabelle 2: Versuchsergebnisse

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse des Versuchs aufgelistet. Der Vergleichswert[1] für die Aktivierungsenergie eines KBr(BaBr₂) Kristalls beträgt etwa 0,69 eV. Des Weiteren lassen sich die Aktivierungsenergien weiterer Kristalle aus dem Artikel "Ionic Thermocurrents in Dielectrics" [1] entnehmen. Dabei wird deutlich, dass die Aktivierungsenergien alle im Elektronenvoltbereich liegen. Obwohl der Vergleichskristall eine andere Dotierung besitzt, kann der Wert mit den im Versuch ermittelten verglichen werden. Das Linearisieren der Teilkurve und die Näherung für kleine T scheint in einer höheren Aktivierungsenergie zu resultieren. Die Abweichung von den Literaturwerten nach oben kann aber auch besonders im zweiten Durchlauf auf einen Mangel an Messwerten im exponentiellen Bereich der Kurve liegen. Ein weiterer Grund für die Abweichung können die zu geringen Heizraten sein, die zu einem Überschuss an noch nicht ausgerichteten Dipolen führen, und so einen stärkeren Hintergrundeffekt verursachen. Die Vergleichsweise großen Abweichen der Relaxationszeiten liegen vermutlich an den relativen Abweichungen der Aktivierungsenergie. Der Quelle [1] zufolge sind große Fehler bei der Bestimmung der Relaxationszeit im Rahmen dieses Experimentes nicht ungewöhnlich. Bei der zweiten Auswertungsmethode ist ein deutlich größerer Wert für die Aktivierungsenergie feststellbar. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der Hintergrundeffekt durch eine Gerade nicht hinreichend gut dargestellt werden kann, oder im Bereich der linearen Regression als zu groß eingeschätzt wurde. Insgesamt liefert dieser Versuch inkonsistente Ergebnisse die nicht eindeutig auf eine bestimmte Aktivierungsenergie schließen lassen. Trotzdem ist eine grobe Ähnlichkeit der erzielten Ergebnissen mit den Vergleichswerten[1] feststellbar.

7 Messwerte

t in min	T in K	I in pA	t in min	T in K	I in pA
0	209,95	3,20	42	273,25	1,14
1	210,65	1,90	42,5	273,85	1,10
2	212,15	1,40	43	274,35	1,09
3	214,35	1,10	43,5	275,05	1,06
4	216,75	0,95	44	275,85	1,05
5	219,05	0,84	44,5	276,65	1,05
6	221,25	0,76	45	277,55	1,10
7	224,45	0,68	45,5	278,45	1,10
8	225,55	0,65	46	279,15	1,15
9	227,45	0,62	46,5	279,95	1,16
10	229,45	0,60	47	280,65	1,19
11	231,25	0,58	47,5	281,45	1,20
12	233,05	0,56	48	281,95	1,23
13	234,65	0,55	48,5	282,45	1,27
14	236,45	0,54	49	283,25	1,30
15	238,05	0,53	49,5	283,75	1,31
16	239,55	0,52	50	284,35	1,34
17	241,15	0,51	50,5	284,75	1,36
18	242,65	0,51	51	285,55	1,39
19	244,05	0,51	51,5	286,15	1,41
20	245,45	0,51	52	286,75	1,45
21	246,85	0,50	52,5	287,35	1,45
22	248,25	0,50	53	287,95	1,49
23	249,55	0,50	53,5	288,65	1,49
24	250,75	0,50	54	289,35	1,50
25	252,15	0,51	54,5	290,05	1,50
26	253,35	0,51	55	290,75	1,49
27	254,65	0,51	55,5	291,55	1,48
28	255,85	0,51	56	292,15	1,48
29	257,05	0,52	56,5	292,85	1,46
30	258,15	0,55	57	293,55	1,45
30,5	258,75	0,57	57,5	294,25	1,45
31	259,35	0,60	58	295,05	1,42
31,5	259,95	0,62	58,5	295,75	1,35
32	260,45	0,66	59	296,45	1,35
32,5	261,05	0,70	59,5	297,15	1,30
33	261,75	0,75	60	297,95	1,25
33,5	262,45	0,82	60,5	298,65	1,23
34	263,05	0,89	61	299,45	1,20
34,5	263,75	0,95	62	300,75	1,15

35	264,35	1,00	63	302,25	1,10
35,5	265,05	1,10	64	303,65	1,10
36	265,55	1,15	65	305,05	1,10
36,5	266,15	1,20	66	306,55	1,15
37	266,75	1,23	67	307,85	1,25
37,5	267,45	1,32	68	309,15	1,30
38	268,15	1,35	69	310,45	1,45
38,5	268,75	1,36	70	311,85	1,56
39	269,45	1,36	71	312,95	1,70
39,5	270,15	1,36	72	314,15	1,87
40	270,75	1,32	73	315,35	2,15
40,5	271,35	1,26	74	316,45	2,30
41	272,05	1,22	75	317,55	2,50
41,5	272,45	1,20	76	318,65	2,80

Tabelle 3: Messwerte, geringe Heizrate

t in min	T in K	I in pA	t in min	T in K	I in pA
0	223,15	2,00	19	278,55	2,65
1	225,65	1,50	19,5	280,15	2,52
2	228,15	1,20	20	281,55	2,38
3	230,85	1,09	20,5	283,05	2,17
4	233,65	1,00	21	284,55	2,02
5	236,65	0,92	21,5	285,95	2,00
6	239,65	0,86	22	287,35	1,97
7	242,85	0,82	22,5	288,65	1,92
8	246,25	0,80	23	290,05	1,90
8,5	247,85	0,79	23,5	291,45	1,90
9	249,45	0,79	24	292,85	1,95
9,5	251,15	0,76	24,5	294,05	2,00
10	252,75	0,76	25	295,35	2,00
10,5	254,35	0,76	26	297,95	1,85
11	255,95	0,75	27	300,35	1,75
11,5	257,45	0,75	28	302,85	1,80
12	258,95	0,75	29	305,35	1,67
13	261,85	0,76	30	307,85	1,65
13,5	263,45	0,76	31	310,85	1,70
14	264,65	0,80	32	313,75	1,73
14,5	265,95	0,81	33	316,85	1,80
15	267,35	0,85	34	319,85	1,92
15,5	268,55	0,90	35	322,75	2,08
16	269,85	1,00	36	325,55	2,31
16,5	271,25	1,15	37	328,25	2,61
17	272,65	1,46	38	330,95	3,10
17,5	274,05	1,85	39	333,45	3,60
18	275,55	2,35	40	335,95	4,23
18,5	277,15	2,70			

Tabelle 4: Messwerte, höhere Heizrate

Literatur

- [1] Cesare Bucci, Roberto Fieschi und Germano Guidi. „Ionic Thermocurrents in Dielectrics“. In: *Phys. Rev.* 148 (2 Aug. 1966), S. 816–823. DOI: 10.1103/PhysRev.148.816. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.148.816> (besucht am 26. 10. 2015).
- [2] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/90/1>. Version 1.3.1.

- [3] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. 2001–. URL: <http://www.scipy.org/>. Version 0.14.0.
- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>. Version 2.4.5.
- [5] Travis E. Oliphant. „Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/10/1>. Version 1.8.1.
- [6] NIST – National Institute of Standards und Technology. *CODATA Internationally recommended 2010 values of the Fundamental Physical Constants*. URL: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/> (besucht am 01.06.2015).