

VERSUCH NUMMER

TITEL

Marius Hötting
Marius.Hoetting@udo.edu

Hubertus Kaiser
Hubertus.Kaiser@udo.edu

Durchführung: DATUM

Abgabe: DATUM

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel des Versuches	3
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Messverfahren	4
3	Fehlerrechnung	6
4	Versuchsaufbau und Durchführung	7
5	Durchführung	8
6	Auswertung	9
6.1	Messdaten der ersten Heizrate	9
6.1.1	Bestimmung von W mit der "Flanken"-Methode	10
6.1.2	Bestimmung von W mit der "Vollpeak"-Methode	11
6.2	Messdaten der zweiten Heizrate	12
6.2.1	Bestimmung von W mit der "Flanken"-Methode	14
6.2.2	Bestimmung von W mit der "Vollpeak"-Methode	14
7	Diskussion	17
	Literatur	18

1 Ziel des Versuches

Ziel des Versuches ist es die Dipolrelaxation in Ionenkristallen genauer zu untersuchen. Das heißt es sollen die charakteristischen Größen wie die Relaxationszeit und die materialspezifische Aktivierungsenergie W bestimmt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Zuerst betrachten wir wie es zur Dipolen in Ionenkristallen kommt und welche Eigenschaften diese haben. Dazu betrachte man die Abbildung 2, es ist ein Ionengitter mit einwertigen Ionen abgebildet (CsJ). Zur Erzeugung der Dipole wird dieses Gitter mit Sr^{2+} dotiert. Da der Kristall elektrisch neutral ist, hat dieses eine Leerstelle zugeordnet. Es bildet sich ein Dipol zwischen dem dotierten Ion (Sr^{2+}) und der Leerstelle mit einer Vorzugsrichtung aus. Die so entstehenden Richtungen sind aufgrund des Kristalls diskretisiert. Das Verhalten dieser Dipole hängt von der

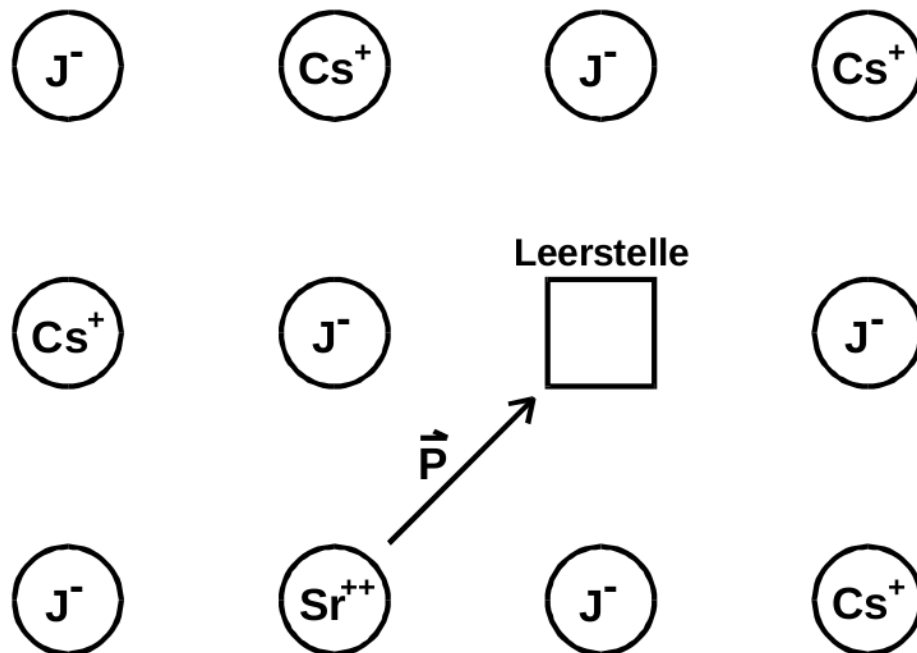


Abbildung 1: Darstellung eines Ionenkristallgitters mit einem ausgebildeten Dipol

Temperatur des Kristalls ab. Für Temperaturen unter 500°C wird eine Änderung des Dipols nur über eine Leerstellendiffusion erzeugt. Diese kann nur stattfinden, wenn eine materialspezifische Aktivierungsenergie aufgebracht werden kann. Diese wird benötigt um die Änderung des Gitterpotentials, welches durch die neue Konfiguration entsteht, zu ermöglichen. Die mittlere Zeit, die ein Dipol braucht, bis zwei Umorientierungen stattfinden, bezeichnet man als Relaxationszeit. Diese hängt davon ab, wieviel des Gesamtdipolmomentes die Energie W besitzt, um die Potentialschwelle zu überwinden. Diese Größe ist Boltzmann verteilt. Die Relaxationszeit ist gegeben durch:

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

Das τ_0 wird als charakteristische Relaxationszeit bezeichnet und gibt das Verhalten der Relaxationszeit im unendlichen an, sie ist definiert als $\tau_0 = \tau(\infty)$. Nach Definition der zu bestimmenden Größen wird nun eine Betrachtung des Messverfahren durchgeführt.

2.1 Messverfahren

Zur Untersuchung der Dipole wird ein Plattenkondensator mit Dielektrikum verwendet. Das Dielektrikum besitzt Dipole die sich ausrichten können. Hierzu wird ein elektrisches Feld der Feldstärke E angelegt. Dies führt zur einer Ausrichtung der Dipole entlang des Feldes. Effekte wie die thermische Bewegungen des Gitters und ähnliche Effekte führen dazu, dass sich nur ein Bruchteil der Dipole ausrichten kann. Dieser Bruchteil y lässt sich durch die Langevin-Funktion, welche eine Funktion zur Berechnung von Orientierungspolarisationen ist, berechnen. Sie ist gegeben durch:

$$y = L(x) = \coth(x) - 1/x$$

Die Langevin-Funktion ist eine allgemeine Funktion, für den hier betrachteten Fall lässt sich das x identifizieren als

$$x = \frac{pE}{kT}.$$

Für das durchgeführte Experiment kann die Näherung getroffen werden das

$$pE \ll KT$$

sodass sich für die Langevin-Funktion ergibt:

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

Zusätzlich muss angenommen werden, dass Dipole sich lange gegenüber der Relaxationzeit im E-Feld aufhalten. Damit die obenstehende Gleichung gilt.

Es wird nun der Strom betrachtet der entsteht wenn sich die Dipole ausrichten, dieser ist proportional zum Anteil der bei der Polarisations Temperatur T_p polarisierten Dipole, zum Probenquerschnitt F und der relaxierenden Dipole $dN/dt(t)$. Es folgt:

$$j(T) = y(T_p) F \frac{dN}{dt}(T)$$

Der Ausdruck $\frac{dN}{dt}(T)$ lässt sich Nähern, sodass gilt:

$$j(T) \approx y(T_p) \frac{FN_p}{\tau_o} \exp \frac{-W}{k_b T}$$

$$j(T) \frac{\tau_0}{F_p N_p y(T_p)} \approx \exp \frac{-W}{k_b T}$$

Sodass schließlich näherungsweise ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie W herstellen lässt:

$$\ln\left(\frac{j(T)}{1 \text{ A}}\right) + \ln(\text{const.}) = \frac{-W}{k_b T} \quad (2)$$

Alternativ kann man beginnend mit einer Betrachtung der Probenpolarisation

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

Die Polarisation lässt sich als ein Integral über die Stromdichte darstellen.

$$P(t = \infty) - P(t(T)) = \int_{t(T)}^{\infty} j(t') dt'$$

Der Term $P(t = \infty)$ verschwindet, da nach beliebig langer Zeit alle Dipole relaxiert sind. Des Weiteren wird erneut die konstante Heizrate $b = dT/dt$ angenommen, sodass folgt:

$$\tau(T) = \int_T^{\infty} j(T') dT' \frac{1}{j(T)b}$$

Mit Hilfe der Gleichung (1) lässt sich $\tau(T)$ ersetzen:

$$\ln\left(\int_T^{\infty} j(T') dT'\right) - \ln(j(T)\tau_0 b) = \frac{W}{k_B T} \quad (3)$$

Für die folgenden Umformungen wird die obere Integralgrenze des uneigentlichen Integrals auf eine Temperatur gesetzt, bei der der Strom verschwindet. Zur Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit τ_0 wird das Maximum der Stromdichte gesucht.

$$\left. \frac{dj}{dT} \right|_{T=T_{\max}}$$

Mit Hilfe des Maximierungsproblems lässt sich die Formel für das τ_0 gewinnen:

$$\tau_0 = b^{-1} \exp\left(-\frac{W}{k_b T_{\max}}\right) \frac{k_B T_{\max}^2}{W}. \quad (4)$$

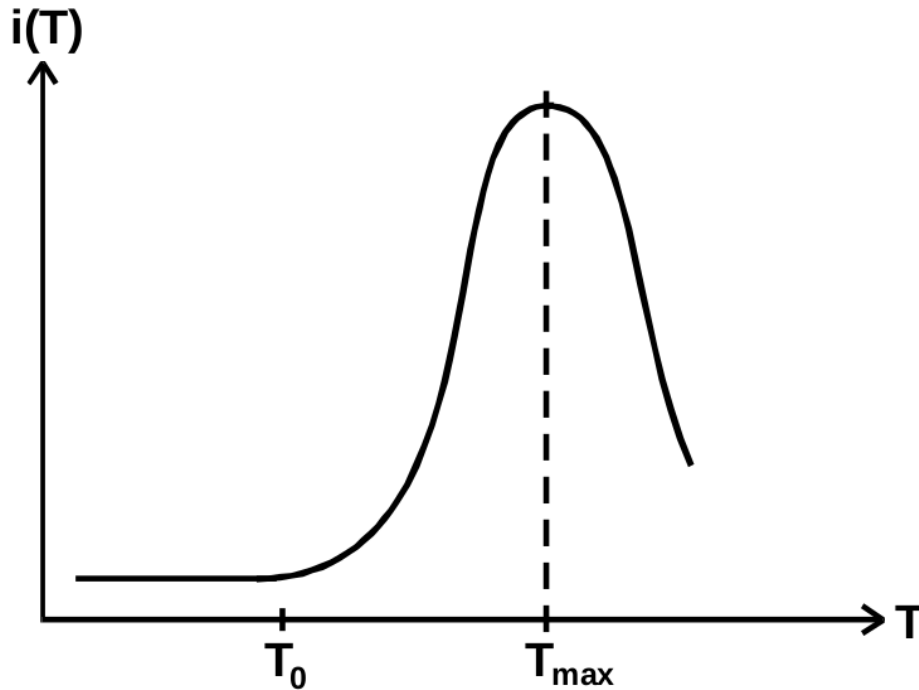


Abbildung 2: Darstellung eines Ionenkristallgitters mit einem ausgebildeten Dipol

3 Fehlerrechnung

Dieses Kapitel listet kurz und bündig die benötigten und aus den Methoden der Statistik bekannten Formeln für die Fehlerrechnung auf. Die Schätzung der Standardabweichung ist

$$\Delta X = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} . \quad (5)$$

Der Mittelwert ist

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (6)$$

Der Fehler des Mittelwertes ist

$$\Delta \bar{X} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} . \quad (7)$$

Für fehlerbehaftete Größen, die auch in folgenden Formeln verwendet werden, muss die Fehlerfortpflanzung nach Gauß berücksichtigt werden.

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (\Delta X_i)^2} \quad (8)$$

Bei der linearen Regressionsrechnung sind die Parameter m und b der Ausgleichsgerade $y = mx + b$ wie folgt gegeben:

$$m = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad b = \bar{y} - m\bar{x} . \quad (9)$$

Dabei sind x_i und y_i linear abhängige Messgrößen. Der Fehler dieser Parameter wiederum errechnet sich aus

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n(\overline{x^2} - \bar{x}^2)} \quad \sigma_b^2 = \frac{\sigma^2 \bar{x}^2}{n(\overline{x^2} - \bar{x}^2)} . \quad (10)$$

Relative Abweichungen einer Messgröße x gegenüber Literaturwerten x_{Lit} werden nach der Vorschrift

$$R_x = \frac{x - x_{\text{Lit}}}{x_{\text{Lit}}} \quad (11)$$

berechnet.

4 Versuchsaufbau und Durchführung

Zunächst wird die Probe auf 60°C erhitzt und am externen elektrischen Feld eine Spannung von 1 kV angelegt, welches zur Ausrichtung der Dipole führt und 15 min gewartet. Danach werden die nun ausgerichteten Dipole mittels flüssigen Stickstoff eingefroren. Dieses geschieht bei einer Temperatur von ca. -60°C . Jetzt kann das elektrische Feld ausgeschaltet werden und die Kondensatorplatten werden kurzgeschlossen um sich komplett zu entladen. Anschließend kann der Messprozess beginnen, dafür wird ein Pico-Ampermeter angeschlossen und die Probe mit einer konstanten Heizrate von $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gehitzt und der entstehende Strom notiert. Anschließend wird dieser Messvorgang mit einer Heizrate von $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wiederholt.

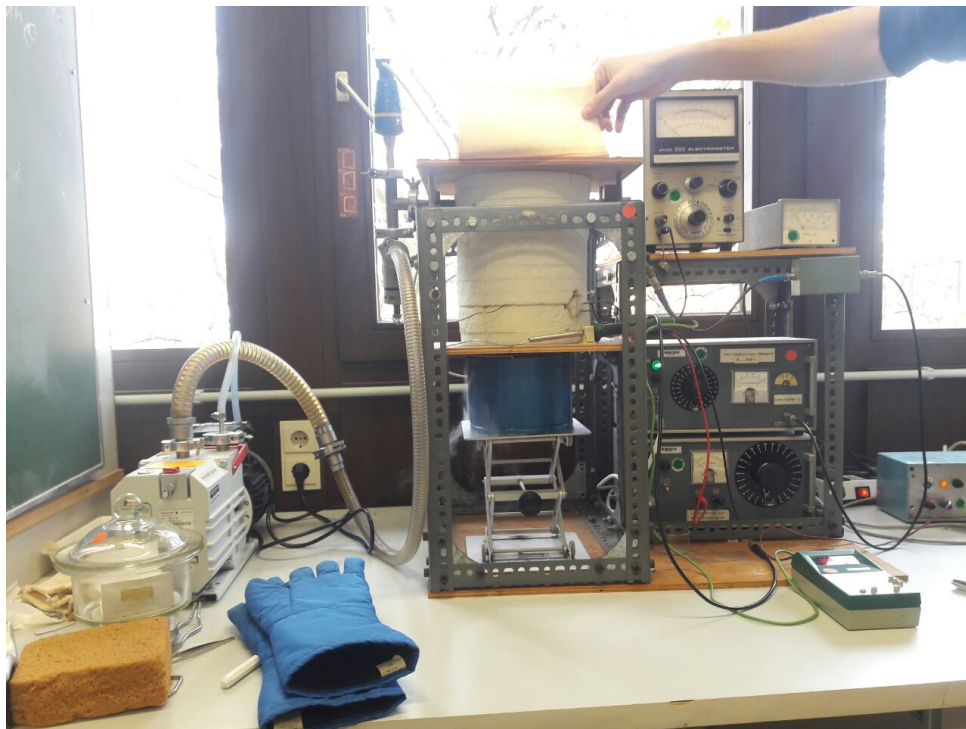


Abbildung 3: Foto des Versuchsaufbaus

5 Durchführung

6 Auswertung

Sämtliche im Folgenden durchgeführten Ausgleichsrechnungen werden mit der *curve fit* Funktion aus dem für *Python* geschriebenen package *NumPy*[1] durchgeführt. Fehlerrechnungen werden mit dem für *Python* geschriebenen package *Uncertainties*[2] ausgeführt.

6.1 Messdaten der ersten Heizrate

Bei der ersten Durchführung ist eine Heizrate von 2 K min^{-1} angestrebt worden. Die dazugehörigen Messdaten sind in Abbildung 4 dargestellt.

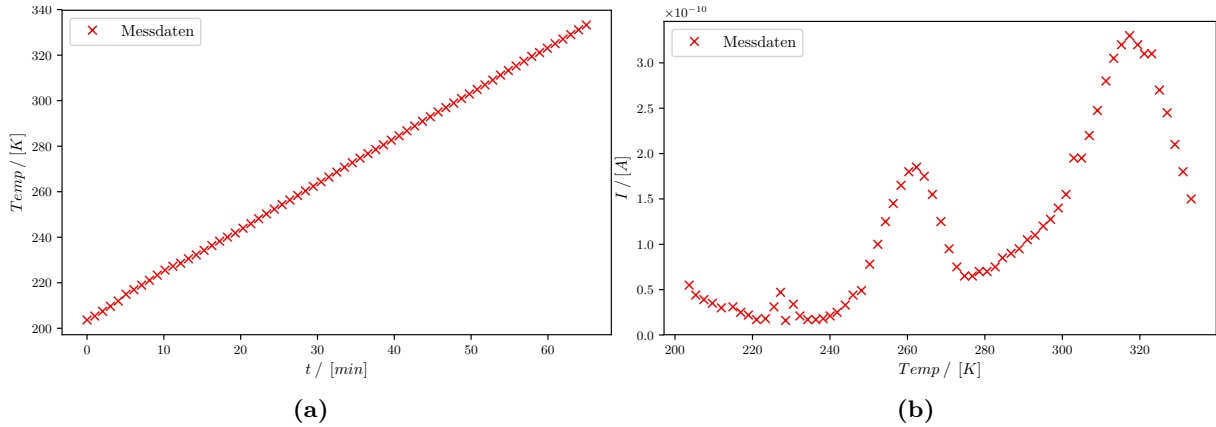


Abbildung 4: Temperaturgradient während der Messung und aufgenommene Messdaten.

Zur Berücksichtigung des Untergrunds wird die Funktion

$$I(T) = a \cdot \exp(bT) + c, \quad (12)$$

verwendet. Die in Abbildung 5a gelb markierten Messwerte werden als Untergrund interpretiert und dienen der Fitfunktion als Datengrundlage. Die Messdaten als auch der Untergrundfit sind in Abbildung 5b dargestellt.

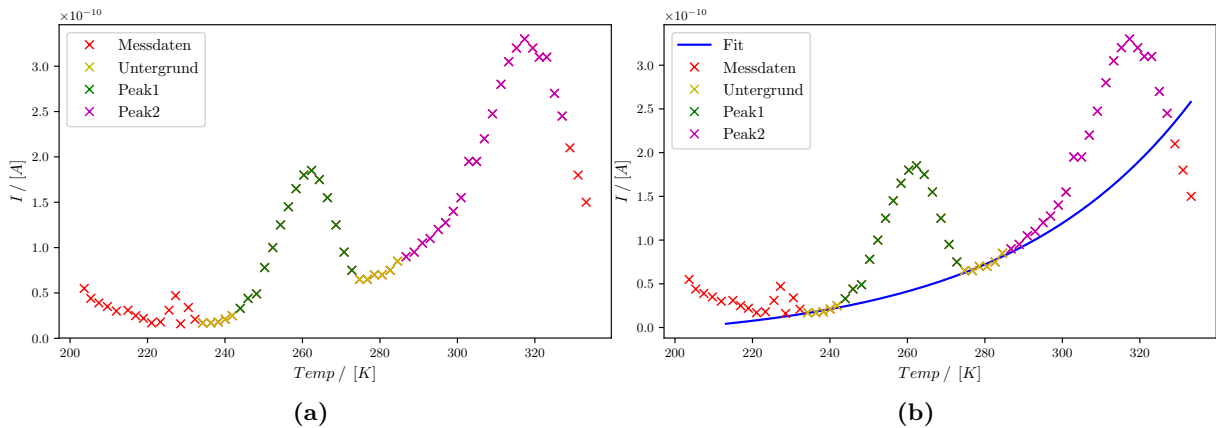


Abbildung 5: Darstellung der als Untergrund definierten Messwerte und der daraus resultierenden Ausgleichsrechnung.

Die Ausgleichsrechnung liefert folgende Parameter:

$$a = (0,24 \pm 0,62) \text{ pA} \quad (13)$$

$$b = (0,0211 \pm 0,0082) \text{ K} \quad (14)$$

$$c = (-0,02 \pm 0,13) \text{ nA} \quad (15)$$

In Abbildung 6 sind die Messdaten der beiden Maxima unter Berücksichtigung des Untergrunds nach 12 aufgetragen.

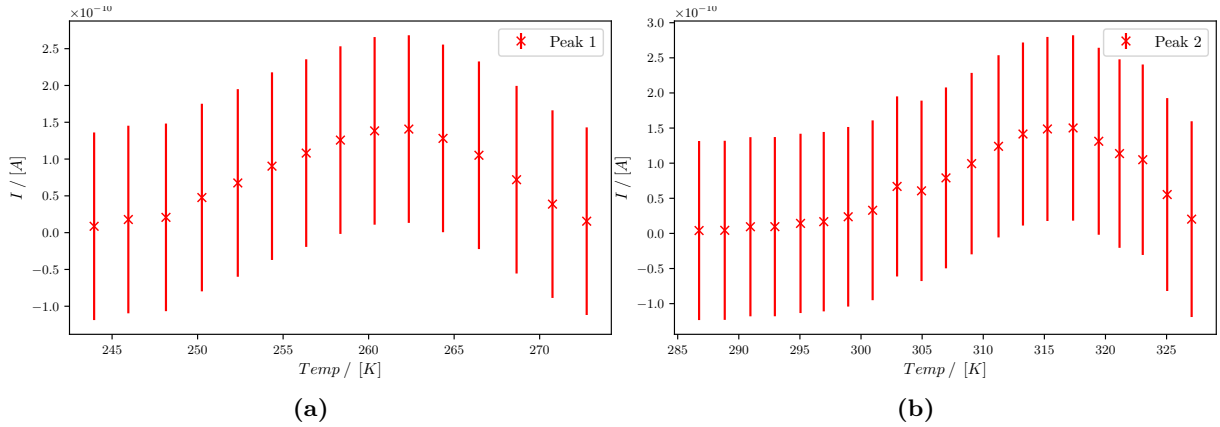


Abbildung 6: separate Darstellung der beiden Maxima, korrigiert um den Untergrund.

6.1.1 Bestimmung von W mit der "Flanken"-Methode

Die ersten 10 Messwerte des erstens Maximums und die ersten 15 Messwerte des zweiten Maximums werden der positiven Flanke zugeordnet. Mit diesen Teilintervallen wird anschließend die Ausgleichsrechnung nach Gleichung (2) durchgeführt. Die logarithmierten Ströme und die jeweilige Ausgleichsrechnung sind in Abbildung 7 zusehen.

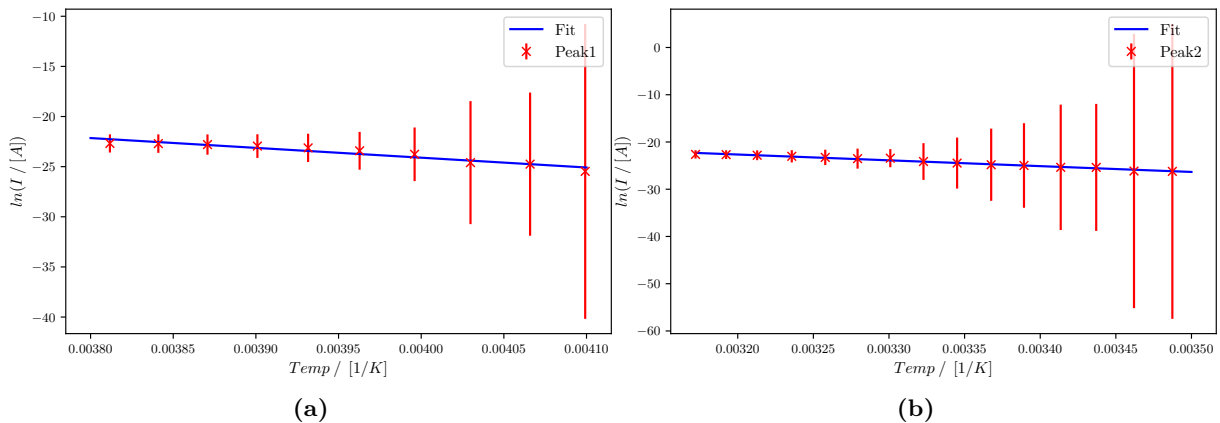


Abbildung 7: einfach logarithmierte Darstellung der Maxima mit Ausgleichsrechnung.

Aus den Fitparametern ergibt sich die Aktivierungsenergien W zu

$$W_{Peak1} = (0,844 \pm 0,089) \text{ eV} \quad \text{und} \quad W_{Peak2} = (1,059 \pm 0,045) \text{ eV} . \quad (16)$$

Für die Berechnung der minimalen Relaxationszeit τ_0 nach Gleichung (4) wird die jeweilige Heizrate b benötigt. Diese wird für jedes Maximum individuell berechnet, indem die gemessenen Temperatur im Maximum gegen die Zeit aufgetragen wird, um eine lineare Ausgleichsrechnung durchzuführen. Die in Abbildung 8 dargestellte Vorgehensweise ergibt eine Heizrate von

$$b_{Peak1} = (1,912 \pm 0,005) \text{ K min}^{-1} \quad \text{und} \quad b_{Peak2} = (1,922 \pm 0,005) \text{ K min}^{-1} . \quad (17)$$

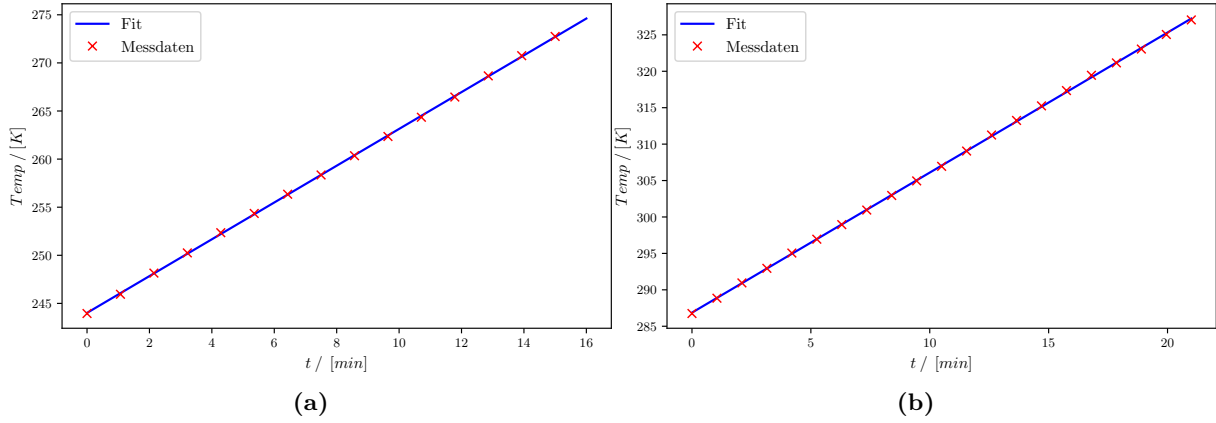


Abbildung 8: Darstellung der Temperatur gegen die Zeit zur Ermittlung der Heizrate während der Durchführung.

Daraus berechnen sich mit

$$T_{max,Peak1} = 264,35 \text{ K} \quad \text{und} \quad T_{max,Peak2} = 317,35 \text{ K} . \quad (18)$$

die Relaxationszeiten zu

$$\tau_{0,Peak1} = (0,3 \pm 1,2) \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_{0,Peak2} = (0,06 \pm 0,11) \text{ ps} . \quad (19)$$

6.1.2 Bestimmung von W mit der "Vollpeak"-Methode

Bei diesem Verfahren werden alle Messwerte der Maxima verwendet, wie in Abbildung 6 dargestellt. Für die Ausgleichsrechnung ist es erforderlich das Integral in der Gleichung

$$\ln\left(\int_T^{T_\infty} I(T')dT'\right) - \ln(I(T)) = \ln(\tau_0 \cdot b) + \frac{W}{k_B T} \quad (20)$$

zu bestimmen. Dabei stehen die Grenzen T bzw. T_∞ für den letzten bzw. des ersten Wert des Maximums. Zur numerischen Berechnung wird die Sehnentrapezformel verwendet. In Abbildung 9 sind die Messwerte und die Ausgleichsrechnung dargestellt, wobei der linke Ausdruck der Fitfunktion durch ein Ω abgekürzt wird.

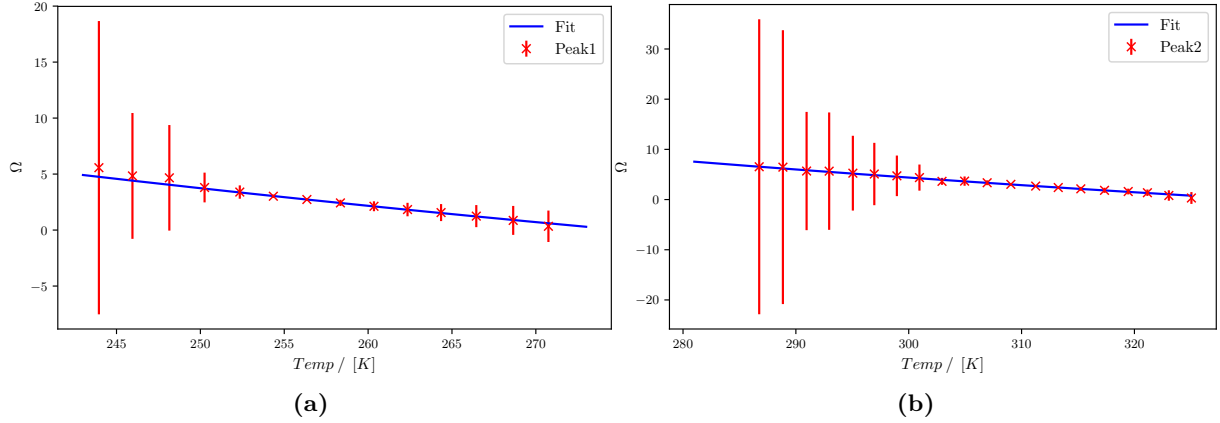


Abbildung 9: Darstellung der Messwerte mit Ausgleichsrechnung nach 20.

Aus den Fitparametern ergeben sich die Aktivierungsenergien

$$W_{Peak1} = (0,881 \pm 0,017) \text{ eV} \quad \text{und} \quad W_{Peak2} = (1,211 \pm 0,035) \text{ eV} . \quad (21)$$

Durch exponentieren des Fitparamters, der die Relation $\ln(\tau_0 \cdot b)$ darstellt und anschließend dividieren durch die zuvor berechnete Heizrate b , berechnet sich die minimale Relaxationszeit zu

$$\tau_{0,Peak1} = (38 \pm 30) \text{ as} \quad \text{und} \quad \tau_{0,Peak2} = (0,19 \pm 0,25) \text{ as} . \quad (22)$$

6.2 Messdaten der zweiten Heizrate

Bei der zweiten Durchführung des Versuchs wurde eine Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ angestrebt. Ansonsten erfolgt die Auswertung analog zu Kapitel 6.1. In Abbildung 10 ist der Temperaturgradient während des Messvorgangs und der dazugehörige Strom dargestellt.

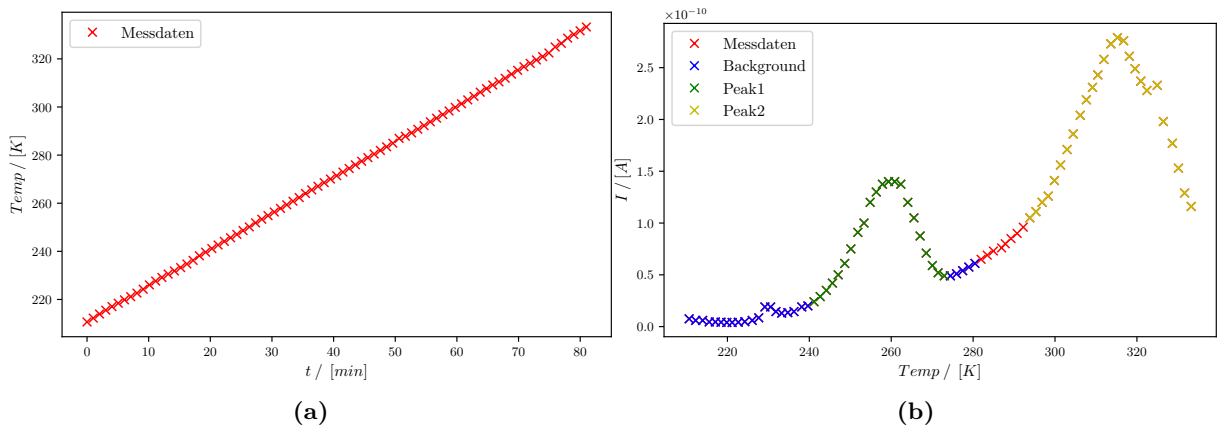


Abbildung 10: Temperaturgradient während der Messung und aufgenommene Messdaten.

Erneut werden die Messdaten sowohl vor dem ersten Maximum als auch kurz danach als Untergrund angesehen. Dieses Teilintervall der Messdaten dient als Datengrundlage für die verwendete Fitfunktion (siehe Gleichung 12). In Abbildung 11 sind gruppierten Messdaten als

auch der durchgeführte Untergrundfit darstellt. Die sich aus der Ausgleichsrechnung ergeben Parameter lauten:

$$a = (0,24 \pm 0,62) \text{ pA} \quad (23)$$

$$b = (0,0211 \pm 0,0082) \text{ K} \quad (24)$$

$$c = (-0,02 \pm 0,13) \text{ nA} \quad (25)$$

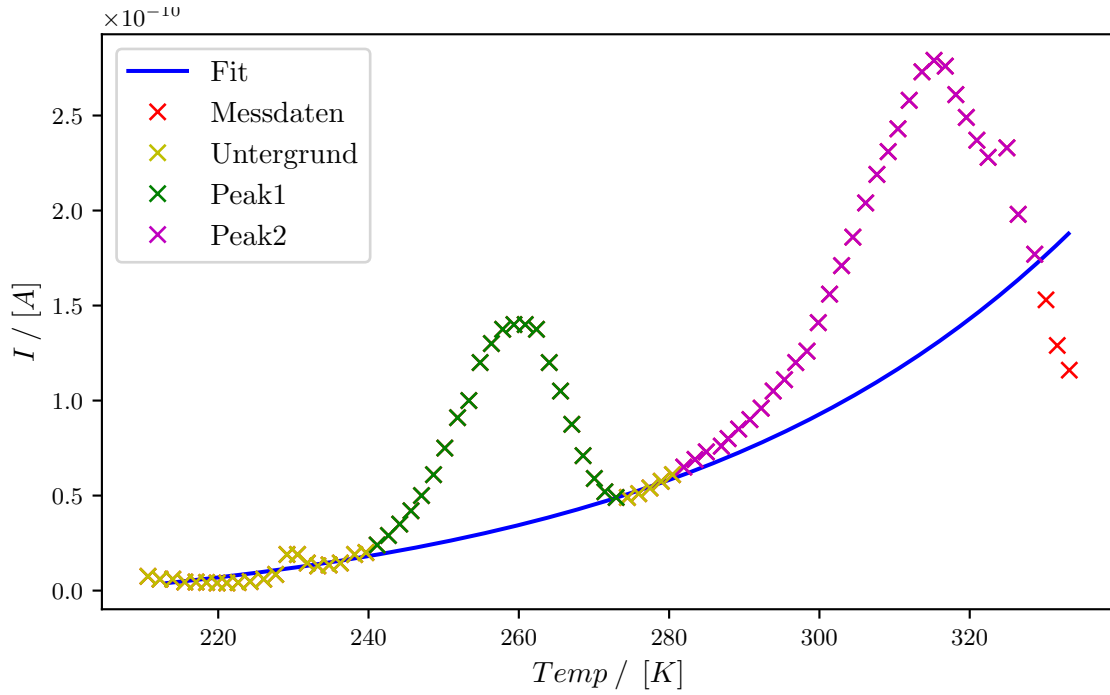


Abbildung 11: Darstellung der als Untergrund definierten Messwerte und der daraus resultierenden Ausgleichsrechnung.

Die Messdaten der beiden Maxima werden mit Hilfe der Ausgleichsrechnung korrigiert und anschließend separat in Abbildung 12 dargestellt.

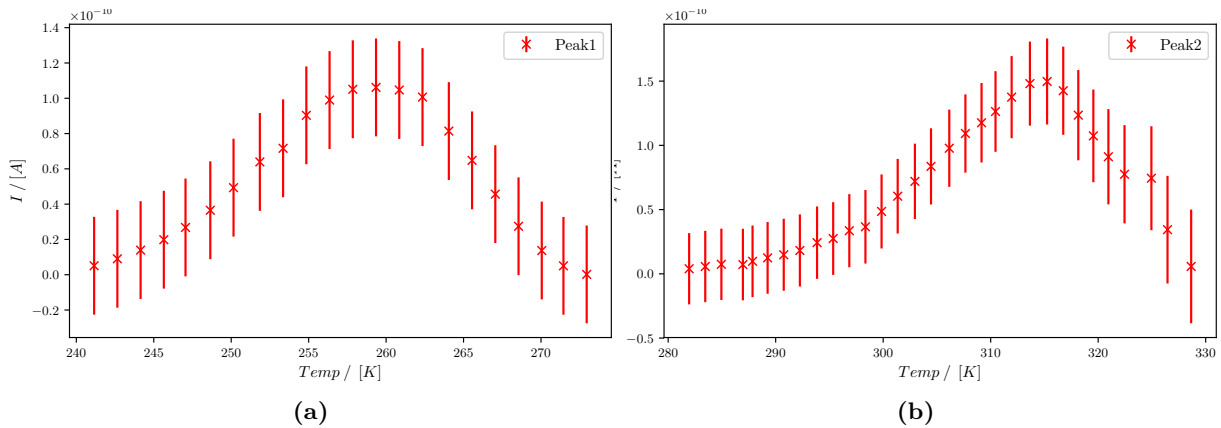


Abbildung 12: separate Darstellung der beiden Maxima, korrigiert um den Untergrund.

6.2.1 Bestimmung von W mit der "Flanken"-Methode

Die ersten 12 bzw 22 Messwerte des ersten bzw. zweiten Maximums werden als Werte der positiv ansteigenden Flanke interpretiert. Anschließend werden mit den Teilintervallen der Maxima, unter Verwendung von Gleichung (2), die Ausgleichsrechnungen durchgeführt. Das zuvor beschriebene Vorgehen in Abbildung 13 für beide Maxima separat dargestellt.

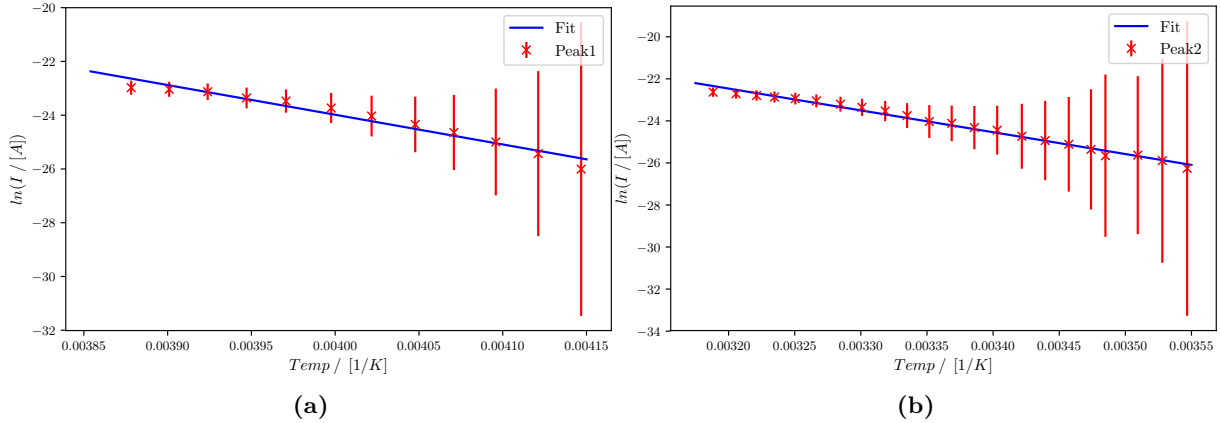


Abbildung 13: einfach logarithmierte Darstellung der Maxima mit Ausgleichsrechnung.

Aus den Fitparametern ergibt sich die Aktivierungsenergien W zu

$$W_{Peak1} = (0,952 \pm 0,064) \text{ eV} \quad \text{und} \quad W_{Peak2} = (0,894 \pm 0,023) \text{ eV} . \quad (26)$$

In die Berechnung der minimalen Relaxationszeit τ_0 nach Gleichung (4) geht die jeweilige Heizrate b ein. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Temperaturen im Intervall der Maxima gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 14) und es wird mit einer lineare Ausgleichsrechnung die Heizrate b bestimmt. Diese ergibt sich zu:

$$b_{Peak1} = (1,453 \pm 0,002) \text{ K min}^{-1} \quad \text{und} \quad b_{Peak2} = (1,477 \pm 0,007) \text{ K min}^{-1} . \quad (27)$$

Unter Verwendung von Gleichung (2) und folgt schließlich:

$$T_{max,Peak1} = 259,3 \text{ K} \quad \text{und} \quad T_{max,Peak2} = 315,2 \text{ K} . \quad (28)$$

ergibt sich schließlich für die minimale Relaxationszeit

$$\tau_{0,Peak1} = (0,001 \pm 0,004) \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_{0,Peak2} = (33 \pm 28) \text{ ps} . \quad (29)$$

6.2.2 Bestimmung von W mit der "Vollpeak"-Methode

Für dieses Verfahren werden erneut die Messdaten der gesamten Maxima verwendet. Ebenfalls wird das in der Fitfunktion enthaltene Integral, wie in Gleichung 20 beschrieben, berechnet. Somit sind in Abbildung 15 separat die beiden Maxima mit der jeweiligen Ausgleichsrechnung (siehe Gleichung 20) dargestellt.

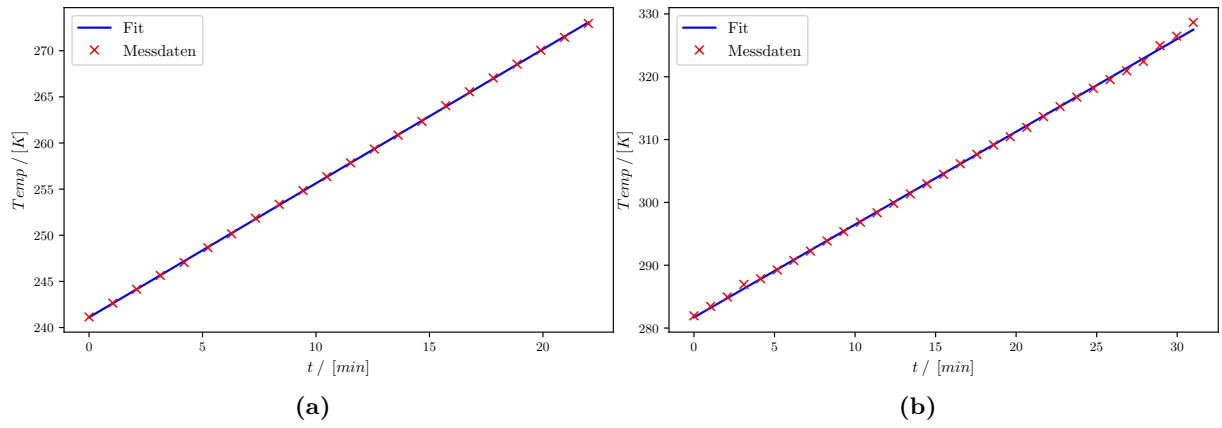


Abbildung 14: Darstellung der Temperatur gegen die Zeit zur Ermittlung der Heizrate während der Durchführung.

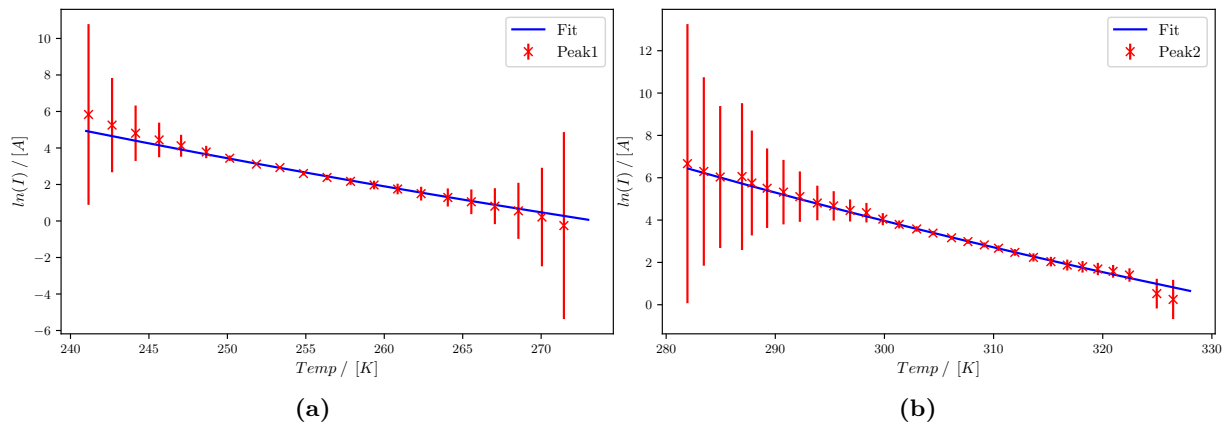


Abbildung 15: Darstellung der Messwerte mit Ausgleichsrechnung nach 20.

Aus den Fitparametern ergeben sich die Aktivierungsenergien

$$W_{Peak1} = (0,862 \pm 0,027) \text{ eV} \quad \text{und} \quad W_{Peak2} = (1,002 \pm 0,015) \text{ eV} . \quad (30)$$

Durch exponentieren des Fitparamters, der die Relation $\ln(\tau_0 \cdot b)$ darstellt und anschließend dividieren durch die zuvor berechnete Heizrate b , berechnet sich die minimale Relaxationszeit zu

$$\tau_{0,Peak1} = (92 \pm 113) \text{ as} \quad \text{und} \quad \tau_{0,Peak2} = (522 \pm 302) \text{ as} . \quad (31)$$

7 Diskussion

Die Hauptquelle der Unsicherheiten auf die Messergebnisse in Kapitel 6 sind auf die Ausgleichsrechnungen zurückzuführen. Besonders die Unsicherheit auf die Berechnung des Untergrunds hängt stark von den als Datengrundlage verwendeten Daten ab. Besonders fällt auf, dass in beiden Messreihen die Ströme nach dem zweiten Maximum unter den vermuteten Untergrund fallen. Somit basiert der berechnete Untergrund nur auf Daten vor und nach dem ersten Maximum.

Unter der Betrachtung der ersten Heizrate in Kapitel 6.1 fällt auf, dass die Berechnung der Aktivierungsenergie unter den beiden Verfahren für den erste Peak übereinstimmende Ergebnisse liefert. Für den zweiten Peak besteht jedoch eine Abweichung von $\Delta W_{Peak2} = (0,125 \pm 0,045) \%$ zwischen den Verfahren. Der Grund dafür ist in den fehlenden Untergrunddaten nach dem zweiten Maximum zu vermuten.

Bei der Auswertung der Messdaten, die mit der niedrigeren Heizrate aufgenommen wurden, fällt auf, dass die Aktivierungsenergie für das zweite Maximum kleiner ist als für das erste Maximum. Die Quelle dieses Fehlers ist erneut in den Untergrunddaten zu vermuten.

Der Vergleich der minimalen Relaxationszeiten für die beiden Heizarten und den beiden Auswertungsverfahren zeigt, dass zu einen die Unsicherheiten sehr groß ausfallen und zum anderen zwischen der Ergebnisse der beiden Verfahren knapp eine Größenordnung Unterschied zu beobachten ist. Aus beiden Umständen folgt, dass die berechneten minimalen Relaxationszeiten nicht aussagekräftig sind.

Literatur

- [1] 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/>.
- [2] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.