

Versuch Nr.V48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

Niklas Düser

niklas.dueser@tu-dortmund.de

Benedikt Sander

benedikt.sander@tu-dortmund.de

Durchführung: 16.05.2022

Abgabe: 03.06.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Dipole in dotierten Ionenkristallen	3
2.2	Depolarisationseffekte	4
2.3	Polarisationsansatz	4
2.4	Stromdichtenansatz	5
2.5	Berechnung der Aktivierungsenergie W	5
2.5.1	Bestimmung mit Hilfe des Maximums	5
2.5.2	Verwendung des gesamten Kurvenverlaufs	6
2.6	Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit	7
3	Aufbau	8
4	Durchführung	8
5	Auswertung	10
5.1	Heizrate $\mathbf{b} = 1,5 \text{ K/min}$	10
5.1.1	Ausgleichsrechnung über den Polarisationsansatz	12
5.1.2	Ausgleichsrechnung über den Integrationsansatz	14
5.2	Heizrate $\mathbf{b} = 2 \text{ K/min}$	14
5.2.1	Ausgleichsrechnung über den Polarisationsansatz	17
5.2.2	Ausgleichsrechnung über den Integrationsansatz	17
5.3	Bestimmung von τ_0	18
6	Diskussion	20
7	Anhang	22
7.1	Messaufbau	22
7.2	Messwertfotos	22
	Literatur	26

1 Zielsetzung

In einem Ionenkristall können durch Dotierung mit stärker geladenen Ionen Dipole erzeugt werden. Durch Ausrichtung in die selbe Richtung werden diese Dipole angeregt. In diesem Versuch wird die Aktivierungsenergie und die charakteristische Relaxationszeit der Relaxation, dieser Dipole bestimmt.

2 Theorie

2.1 Dipole in dotierten Ionenkristallen

Der in diesem Versuch verwendete Ionenkristall ist eine Kaliumbromid Probe mit einem Gitter aus Kalium-Kationen und Brom-Anionen. In Abbildung 1 ist eine Darstellung eines solchen Kristalles zu finden. Dieser Kristall wird nun mit Strontium $Sr^{2=}$ dotiert,

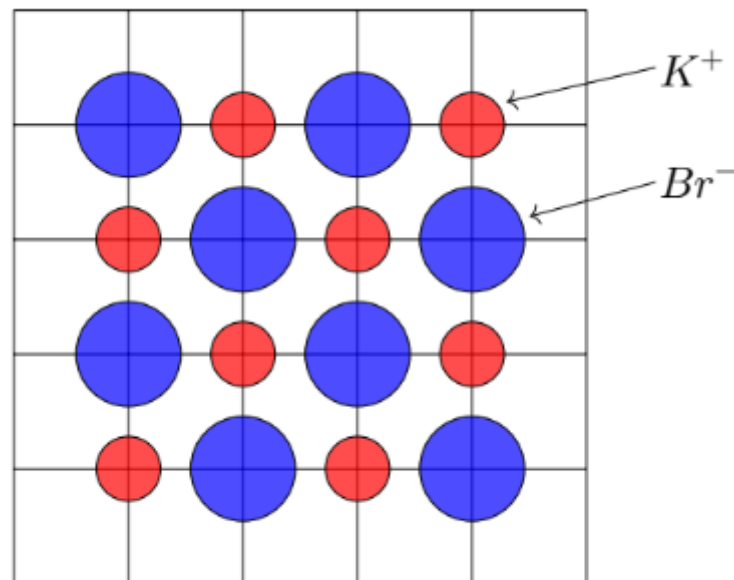


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des KBr Ionenkristalls.

indem eines der Kalium-Kationen ausgetauscht wird. Dies führt aber auch dazu, dass einer der anliegenden Kalium-Kationen so verschoben wird, dass an dessen Stelle eine Leerstelle entsteht. Die Leerstelle muss entstehen, damit der Kristall in Summe immer noch Ladungsneutral ist. Jedoch sind jetzt die vier nächsten Nachbarn negative Ladungen und die Leerstelle kann repräsentativ auch als negative Ladung betrachtet werden. Somit bildet jetzt die zweifach positive Dotierung mit der negativen Ladung der Leerstelle einen Dipol. Ohne vorherige Anregung und bei Raumtemperatur sind diese Dipole jedoch statistisch im Raum verteilt und haben somit in Summe kein Gesamtdipolmoment.

2.2 Depolarisationseffekte

Ohne der Durchführung zu weit vorzugreifen gehen wir davon aus, dass alle Dipole innerhalb des Kristalles durch eine äußere Kraft in die selbe Richtung ausgerichtet wurden und der Kristall stark abgekühlt wurde. Die Dipole stoßen sich aufgrund ihrer Ausrichtung gegenseitig ab. In dem Kristall ist jedoch nicht genug Energie um die Struktur des Gitters zu ändern. Durch Aufwärmen des Kristalls können die Leerstellen genug Energie bekommen um ihre Position innerhalb des Kristall zu ändern und somit auch den Dipol zu reorientieren. Diese Strukturänderung innerhalb des Kristalls wird Leerstellendiffusion genannt und benötigt eine gewisse materialspezifische Aktivierungsenergie W . Da die Energieverteilung im Kristall durch die Boltzmann-Statistik $\propto \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$ beschrieben wird, folgt für die Relaxationszeit:

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

mit der charakteristischen Relaxationszeit $\tau_0 = \tau(\infty)$.

2.3 Polarisationsansatz

Die Dipole sind in ihrem angeregtem Zustand alle in dieselbe Richtung ausgerichtet. Dies bedeutet auch, dass durch die Relaxation im Mittel alle positiven Ladungen in die gleiche Richtung verschoben werden und somit einen Strom erzeugen. Der Strom wird Depolarisationsstrom genannt und ist somit gleich der Änderungsrate der gesamten Polarisation $P(t)$:

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

Die Änderungsrate lässt sich auch mittels der Relaxationszeit darstellen und ergibt somit folgende Differentialgleichung:

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

Das Lösen der Differentialgleichung mittels Separation der Variablen ergibt dann:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right). \quad (4)$$

Ableiten dieser Lösung ergibt wieder die Änderung der Polarisation und somit den Depolarisationsstrom.

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

Hier gibt t die Zeit an, die benötigt wurde um T zu erreichen. Sie lässt sich auch als Integral schreiben:

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau(T)}\right) \quad (6)$$

mittels einer konstanten Heizrate

$$b := \frac{dT}{dt} = \text{const} \quad (7)$$

lässt sich der Depolarisationsstrom nun als

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp \left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \quad (8)$$

ausdrücken.

2.4 Stromdichtenansatz

Ein weiterer Ansatz für den Depolarisationsstrom ergibt, sich mittels der Debeye-Polarisation

$$\bar{P}(T) = \frac{N}{N_V} \frac{p^2 E}{3k_B T}, \quad (9)$$

mit dem Dipolmoment p , der elektrischen Feldstärke E , der Temperatur T und der Dipoldichte N_V . Die Änderung der Anzahl der Dipole lässt sich auch hier wieder über die Relaxationszeit ausdrücken:

$$\frac{dN(T)}{dt} = -\frac{N}{\tau(T)}. \quad (10)$$

Und analog zum vorherigen Kapitel ergibt sich die Lösung der Differentialgleichung zu:

$$N = N_P \exp \left(\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \quad (11)$$

Weiterhin gilt

$$I(T) = \bar{P}(T) \frac{dN}{dt} \quad \text{und} \quad I(T) = -\bar{P}(T) \frac{N}{\tau(T)} \quad (12)$$

Zusammensetzen aller dieser Terme ergibt dann einen Ausdruck für den Depolarisationsstrom

$$I(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T} \frac{N_P}{\tau_0} \exp \left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right). \quad (13)$$

2.5 Berechnung der Aktivierungsenergie W

2.5.1 Bestimmung mit Hilfe des Maximums

Aufgrund der endlichen Anzahl an Dipolen entsteht trotz konstanter Heizrate, in der Theorie und im Experiment, bei einer gewissen Temperatur T_{\max} ein Maximum des Depolarisationsstroms. Dies kann dazu genutzt werden um charakteristische Eigenschaften des Kristalles zu Bestimmen. Wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie W groß

gegenüber der Energie $k_B T$ und der Temperaturdifferenz $T - T_0$ ist, so wird das Integral in Gleichung 13 zu

$$\int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \approx 0. \quad (14)$$

Somit ergibt sich die Strom dann zu

$$I(T) = \frac{P^2 E N_P}{3k_B T \tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (15)$$

Mittels des Logarithmus entsteht hieraus eine Geradengleichung der Form

$$\ln(I(T)) = \left(\frac{P^2 E N_P}{3k_B T \tau_0}\right) - \frac{W}{k_B T}. \quad (16)$$

Die Steigung m dieser Geraden ist also $\frac{W}{k_B}$ oder

$$W = m \cdot k_B. \quad (17)$$

Dieses analytische Ergebnis gilt am besten für den Bereich vor dem Maximum und wird daher in diesem Bereich ausgewertet.

2.5.2 Verwendung des gesamten Kurvenverlaufs

Ein weiterer Ausdruck entsteht wenn der Verlauf der Gesamtpolarisation $P(T)$ betrachtet wird:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T(t))}. \quad (18)$$

Umstellen und mit $\frac{dT}{dT}$ erweitern liefert:

$$\tau(T) = P(T) \cdot \frac{dT}{\frac{dP}{dt} dT} \quad (19)$$

Auch hier ist die Änderung der Temperatur gleich der Heizrate b :

$$\tau(T) = \frac{P(t)}{b} \frac{dT}{dP}. \quad (20)$$

Durch Erweitern mit $\frac{dt}{dt}$ ergibt sich

$$\frac{P(t)}{b} \frac{\frac{dT}{dt}}{\frac{dP}{dt}} \quad (21)$$

Die Änderung Polarisation entspricht dem Strom und mit $P = \int dP$ ist dann

$$\tau(T) = \frac{\int \frac{dP}{dt} dT}{I(T)b}. \quad (22)$$

Hier kann nun erneut der Depolarisationsstrom identifiziert und eingesetzt werden:

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty I(T')dT'}{I(T)b} \quad (23)$$

und somit ergibt sich für die Aktivierungsenergie W :

$$W = k_B T \ln \left(\frac{\int_T^\infty I(T')dT'}{I(T)b\tau_0} \right) \quad (24)$$

Die obere Grenze verschwindet in der Praxis, da bei hohen Temperaturen keine Dipole mehr vorhanden sind die noch relaxieren können.

2.6 Berechnung der charakteristischen Relaxationszeit

An dem Maximum der Stromstärke, bei der Temperatur T_{\max} , ist dessen Ableitung verschwindend. Dies lässt sich nutzen um die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen. Dazu wird Gleichung 13 nach der Temperatur abgeleitet:

$$\frac{dI(T)}{dT} \approx \frac{1}{\tau_0} \left(-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{W}{k_B T'}\right) dT' - \frac{W}{k_B T} \right) \cdot \left(\frac{W}{k_B T^2} - \frac{1}{b\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \right). \quad (25)$$

Dies lässt sich nun am Maximum nach der charakteristischen Relaxationszeit umstellen:

$$\tau_0 = \tau(T_{\max}) \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) = \frac{k_B T_{\max}^2}{Wb} \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) \quad (26)$$

3 Aufbau

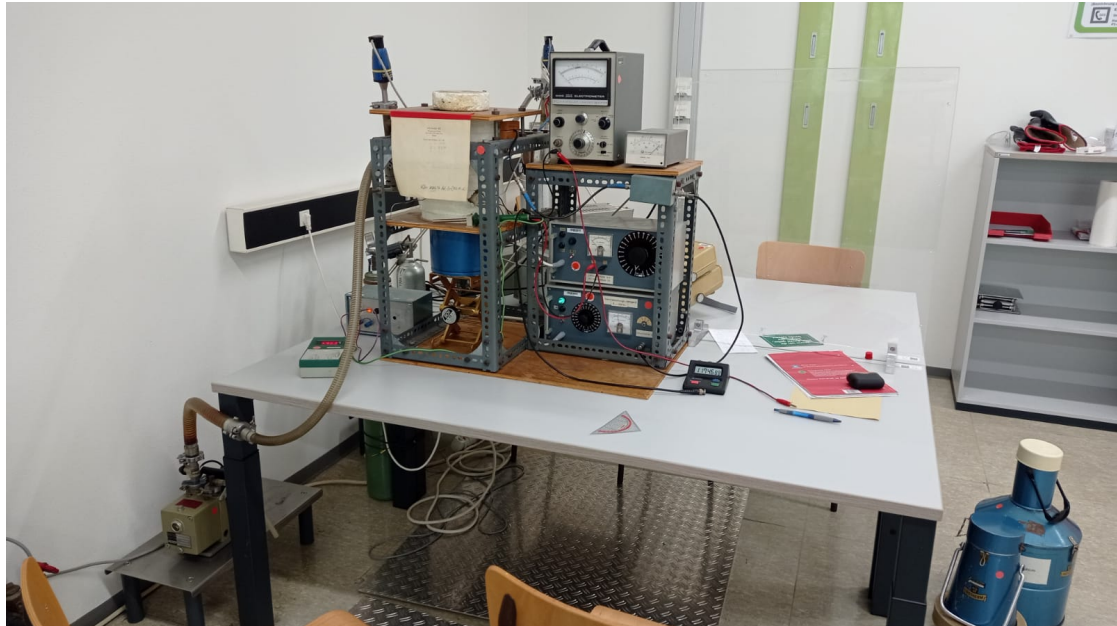


Abbildung 2: Ein Bild des verwendeten Versuchsaufbaus.

In Abbildung 2 ist eine Aufnahme des verwendeten Aufbaus. In dem Aufbau auf dem Tisch ist unten rechts ein Spannungsgenerator zu sehen, der bei Bedarf an den Kondensator angeschlossen wird. Auf diesem Spannungsgenerator steht ein Heizgerät welches permanent an der Probe angeschlossen ist. Auf den beiden Generatoren steht rechts eine Anzeige zum Ablesen des Druckes im Rezipienten und links ein Amperemeter.

In der Mitte des Aufbaus steht der Rezipient. Dieser kann durch einen Kühlfinger auf der Unterseite mit dem darunter befindlichen Dewargefäß verbunden werden. Oberhalb des Rezipienten ist das Pirani Vakuummeter zu sehen. Auf der linken Seite des Rezipienten steht auf dem Tisch noch ein elektronisches Thermometer. Auf dem Boden links neben dem Tisch steht eine Drehschieber-Vakuumpumpe welche den Unterdruck innerhalb des Rezipienten erzeugt. Rechts neben dem Tisch stehen zwei Gefäße mit flüssigem Stickstoff, welche zum Befüllen des Dewargefäßes genutzt werden.

4 Durchführung

Um die charakteristischen Größen der Dipolrelaxation zu bestimmen, werden zunächst die Dipole ausgerichtet, indem die Probe auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt und dabei ein E-Feld mit einer Spannung 900 V angelegt wird. Sobald $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Probe erreicht wurden kann die Probe nun bei weiterhin angeschaltetem E-Feld abgekühlt werden. Dazu wird das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gefüllt, auf den Ständer gestellt und bis knapp unter die Probe hoch gedreht.

Sobald die Probe auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wurde, kann nun das E-Feld abgeschaltet werden, indem der Spannungsgenerator runter geregelt und abgeschaltet wird. Nachdem die Spannung komplett abgefallen ist wird der Kondensator noch einmal für 10 Minuten an die Erdung des Ampermeters angeschlossen, damit auch wirklich alle Ladungen abgeflossen sind.

Nun wird der Kondensator am Ampermeter angeschlossen, um den Depolarisationsstrom zu messen, und das Heizgerät eingeschalten. Für die erste Messreihe wird die Heizrate so eingestellt, dass sich die Temperatur der Probe um $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute erhöht. Es wird im 60s Takt die Temperatur und der Strom dokumentiert, bis die Temperatur der Probe wieder $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht. Die zweite Messreihe wird nun vorbereitet in dem bei einer Probentemperatur von mindestens $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, das E-Feld bei einer Spannung von 900 V für mindestens 15 Minuten eingeschaltet bleibt. Die restliche Versuchsdurchführung ist nun exakt wie bei der ersten Messreihe, nur mit einer Heizrate von $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro Minute.

5 Auswertung

Es wurden im Abstand von einer Minute der Depolarisationsstrom und die Temperatur der Probe gemessen. Die Heizspule wurde dabei so eingestellt, dass sich für die beiden Messreihen unterschiedliche Heizraten b ergeben. Die Heizraten lassen sich über das Mitteln der Differenzen zwischen den Temperaturen bestimmen.

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

Zum Berechnen der Heizraten für die einzelnen Messreihen werden die Werte aus der Tabelle 1 und der Tabelle 2 genutzt.

Mit dem Fehler des Mittelwerts als Abweichung ergibt sich dann für die Messreihe mit $\Delta T = 1,5 \text{ K}$ für die Heizrate

$$b_1 = (1,36 \pm 0,16) \frac{\text{K}}{\text{min}}$$

und für die Messreihe mit $\Delta T = 2 \text{ K}$

$$b_2 = (1,94 \pm 0,25) \frac{\text{K}}{\text{min}} \quad .$$

5.1 Heizrate $b = 1,5 \text{ K/min}$

Um aus dem Depolarisationsstrom die Relaxationszeit zu bestimmen, muss zuerst der Untergrund von den gemessenen Strömen entfernt werden. Dafür wird auf grafisch abgeschätzte Messwerte eine Exponentialfunktion der Form

$$I_{\text{Unter}}(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-b}{T}\right) \quad (27)$$

gefittet. Anschließend wird der Untergrund von den Messwerten abgezogen, um sie zu bereinigen

$$\tilde{I}(T_i) = I(T_i) - I_{\text{Unter}}(T_i) \quad .$$

Für den Fit wurden die Messwerte aus den Zeitintervallen $t \in [0, 4] \text{ min}$ und $t \in [28, 61] \text{ min}$ genutzt. Als Fitparameter ergeben sich so

$$\begin{aligned} A &= (0,15 \pm 0,98) \text{ A} \\ b &= (6200,71 \pm 196,59) \text{ K} \quad . \end{aligned}$$

Die zur Bestimmung des Untergrunds genutzten Messwerte sind, inklusive der gesamten Messwerte und des Fits, in Abbildung 3 grafisch dargestellt. Die genutzten Messwerte inklusive der vom Untergrund bereinigten Werte für den Strom sind in Tabelle 1 zu finden.

Der Depolarisationsstrom ohne Untergrund ist in Abbildung 4 grafisch dargestellt. Zusätzlich sind noch die Bereiche, die für die Auswertung über den Polarisations und über den Integrationsansatz hervorgehoben.

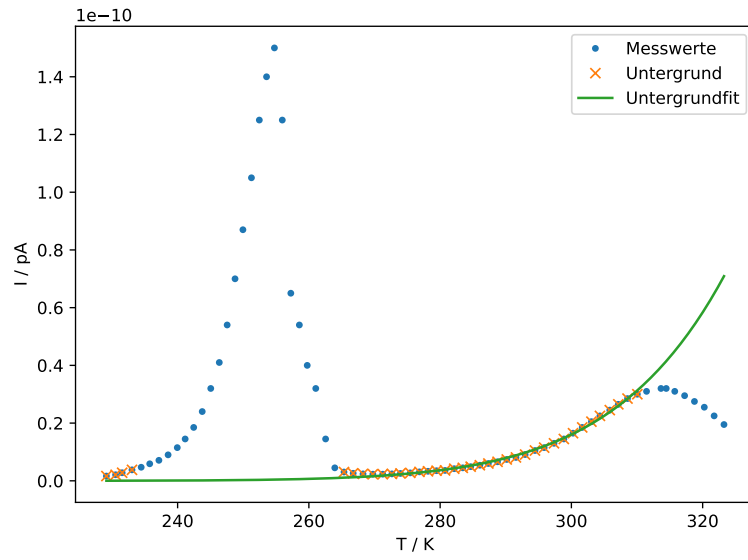


Abbildung 3: Die Messwerte für eine Heizrate von $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$. Außerdem sind die Werte, die für den Untergrundfit genutzt wurden, und der Untergrundfit eingezeichnet.

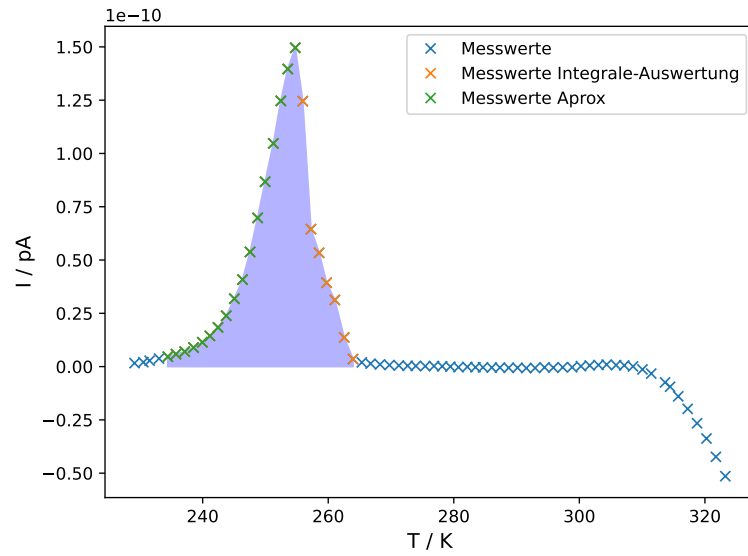


Abbildung 4: Die bereinigten Messwerte für eine Heizrate von $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$ mit den Bereichen, die für den Polarisations und den Integrationsansatz genutzt werden, hervorgehoben.

t in min	Temperatur in K	I in pA	$I_{\text{bereinigt}}$ in pA	t in min	Temperatur in K	I in pA	$\tilde{I}_{\text{bereinigt}}$ in pA
0	229,15	0,165	0.162	35	275,45	0,275	0.020
1	230,55	0,210	0.206	36	276,85	0,31	0.025
2	231,55	0,280	0.276	37	278,15	0,33	0.013
3	233,05	0,380	0.375	38	279,45	0,35	-0.0004
4	234,45	0,470	0.465	39	280,75	0,36	-0.028
5	235,75	0,590	0.584	40	282,15	0,42	-0.013
6	237,15	0,710	0.703	41	283,45	0,45	-0.029
7	238,55	0,900	0.892	42	284,65	0,49	-0.035
8	239,95	1,150	1.140	43	286,05	0,54	-0.045
9	241,15	1,450	1.439	44	287,35	0,60	-0.045
10	242,45	1,850	1.838	45	288,75	0,66	-0.056
11	243,75	2,400	2.386	46	290,15	0,74	-0.054
12	245,05	3,200	3.184	47	291,55	0,81	-0.070
13	246,35	4,100	4.082	48	292,95	0,91	-0.064
14	247,55	5,400	5.379	49	294,45	1,05	-0.036
15	248,75	7,000	6.977	50	295,85	1,15	-0.049
16	249,95	8,700	8.674	51	297,35	1,30	-0.033
17	251,25	10,500	10.470	52	298,85	1,45	-0.030
18	252,45	12,500	12.467	53	300,25	1,65	0.018
19	253,55	14,000	13.963	54	301,65	1,85	0.054
20	254,75	15,000	14.959	55	303,05	2,05	0.075
21	255,95	12,500	12.454	56	304,35	2,25	0.095
22	257,25	6,500	6.448	57	305,85	2,45	0.069
23	258,55	5,400	5.341	58	307,15	2,65	0.055
24	259,75	4,000	3.934	59	308,55	2,85	0.007
25	261,05	3,200	3.126	60	310,05	3,00	-0.133
26	262,55	1,450	1.365	61	311,45	3,10	-0.327
27	263,95	0,450	0.354	62,5	313,65	3,20	-0.741
28	265,35	0,305	0.197	63	314,45	3,20	-0.944
29	266,75	0,260	0.138	64	315,75	3,10	-1.395
30	268,25	0,240	0.101	65	317,25	2,95	-1.982
31	269,75	0,230	0.072	66	318,75	2,75	-2.658
32	271,25	0,230	0.050	67	320,25	2,55	-3.374
33	272,65	0,240	0.038	68	321,75	2,25	-4.233
34	273,95	0,255	0.030	69	323,25	1,95	-5.140

Tabelle 1: Messwerte der Depolarisationsstrommessung und für die vom Untergrund bereinigten Depolarisationsströme, bei einer Heizrate von $b = 1,36$ K.

5.1.1 Ausgleichsrechnung über den Polarisationsansatz

Um die Aktivierungsenergie W zu bestimmen wird eine lineare Ausgleichsrechnung auf dem Intervall des Depolarisationsstroms, vom Ende der genutzten Untergrundwerte bis zum Maximalwert der Temperatur, berechnet. Das Maximum liegt dabei bei $T(t_{\text{max}} = 20) = 254,75$ K. Zum Fitten werden die logarithmisch aufgetragenen Depolarisationsströme gegen das reziproke der Temperatur auf dem Intervall $t \in [5, 20]$, mit einer linearen

Funktion der Form

$$y(T) = m \cdot \frac{1}{T} + n \quad , \quad (28)$$

genutzt. Für die Parameter ergibt sich dabei

$$\begin{aligned} m &= (-10\,956,62 \pm 194,62) \text{ K} \\ n &= (20,55 \pm 0,80) \quad . \end{aligned}$$

Die Messwerte und die damit korrespondierende Ausgleichsgerade sind in Abbildung 5 grafisch dargestellt.

Nach Gleichung 17 lässt sich über $W = -m \cdot k_B$, mit k_B [5] als Boltzmannkonstante, die Aktivierungsenergie zu

$$W = (0,944 \pm 0,017) \text{ eV}$$

berechnen. Aus der Gleichung 26 lässt sich der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \tau_{\max} &= \frac{k_B \cdot T_{\max}^2}{bW} \\ \tau_{\max} &= (4,34 \pm 0,53) \text{ s} \end{aligned} \quad (29)$$

herleiten, wobei b die Heizrate ist und T_{\max} der Temperaturwert, der mit dem maximalen Strom korrespondiert. Daraus lässt sich die maximale Relaxationszeit bestimmen. Damit wird in Abschnitt 5.3 die charakteristische Relaxationszeit τ_0 bestimmt.

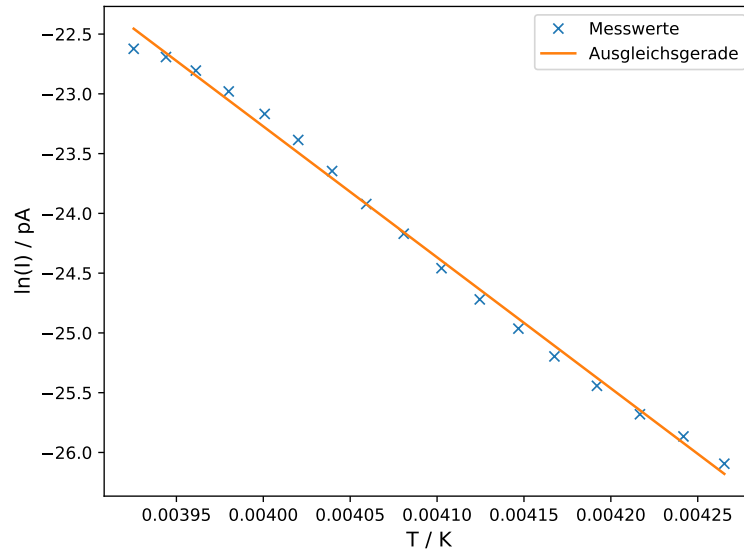


Abbildung 5: Die Messwerte für eine Heizrate von $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$ logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

5.1.2 Ausgleichsrechnung über den Integrationsansatz

Um über den Integrationsansatz die Aktivierungsenergie zu bestimmen wird im Vergleich mit Gleichung 24 ein linearer Fit in $\frac{1}{T}$ gegen die nach Gleichung 24 integrierten Werte genutzt. Dabei wurden die bereinigten Depolarisationsstromwerte des Intervalls $t \in [4, 18]$ mit der Trapezregel numerisch von ihrem korrespondierenden T -Wert bis $\frac{1}{T(t=4)}$ aufintegriert.

Der Fit und die integrierten Werte sind in Abbildung 6 aufgetragen.

Als Fitparameter ergeben sich

$$m = (-8480,55 \pm 998,64) \text{ K}$$

$$n = (36,10 \pm 4,01) \quad .$$

Über den Vergleich mit Gleichung 24 lässt sich die Energie, über $W = -mk_B$, zu

$$W = (0,731 \pm 0,086) \text{ eV}$$

bestimmen. Damit ergibt sich nach Gleichung 29 für die maximale Relaxationszeit

$$\tau_{\max} = (5,61 \pm 0,95) \text{ s} \quad .$$

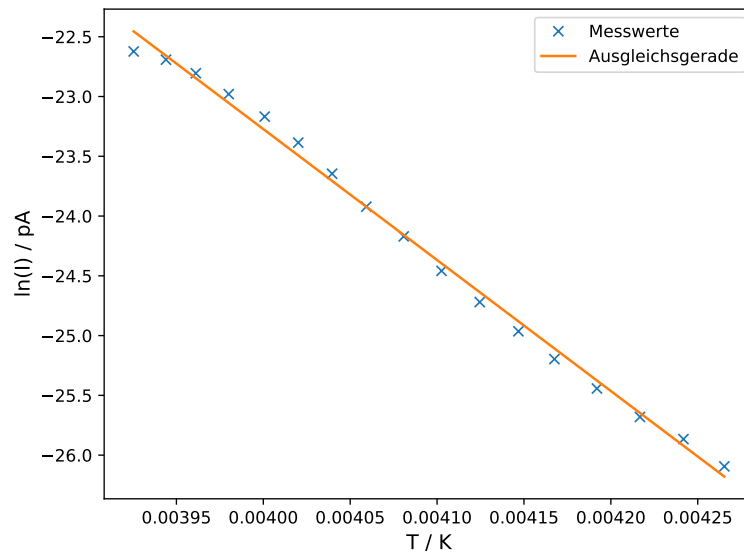


Abbildung 6: Die integrierten Messwerte für eine Heizrate von $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$ logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

5.2 Heizrate $b = 2 \text{ K/min}$

Die Auswertung für die Messreihe mit $b_2 = (1,94 \pm 0,25) \text{ K/min}$ ist analog zu der in Abschnitt 5.1. Auf die Messwerte des Depolarisationsstroms, die in Tabelle 2 zu finden

sind, wird nach Gleichung 27 ein Fit auf den Untergrund berechnet. Dafür werden die Messwerte aus den Zeitintervallen $t \in [0, 13]\text{min}$ und $t \in [33, 56]\text{min}$ gefittet. Die Parameter ergeben sich zu

$$A = (0,12 \pm 0,05) \text{ A}$$

$$b = (6110,98 \pm 134,22) \text{ K} \quad .$$

Der Untergrundfit inklusive der Messwerte aus Tabelle 2 sind in Abbildung 7 dargestellt. Die bereinigten Messwerte sind in Tabelle 2 zu finden, sowie auch grafisch in Abbildung 8. In der Abbildung sind ebenfalls wieder die Intervalle für die weiteren Auswertungsschritte hervorgehoben.

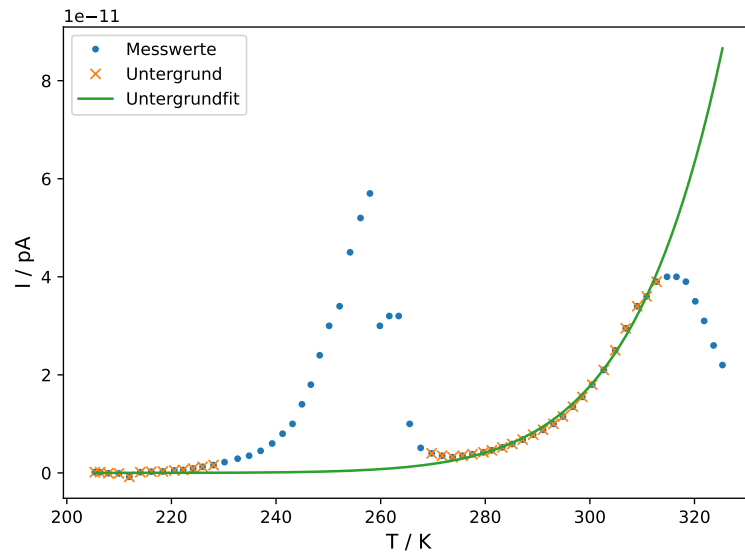


Abbildung 7: Die Messwerte für eine Heizrate von $b_2 = 1,94 \text{ K/min}$. Außerdem sind die Werte, die für den Untergrundfit genutzt wurden, und der Untergrundfit eingezeichnet.

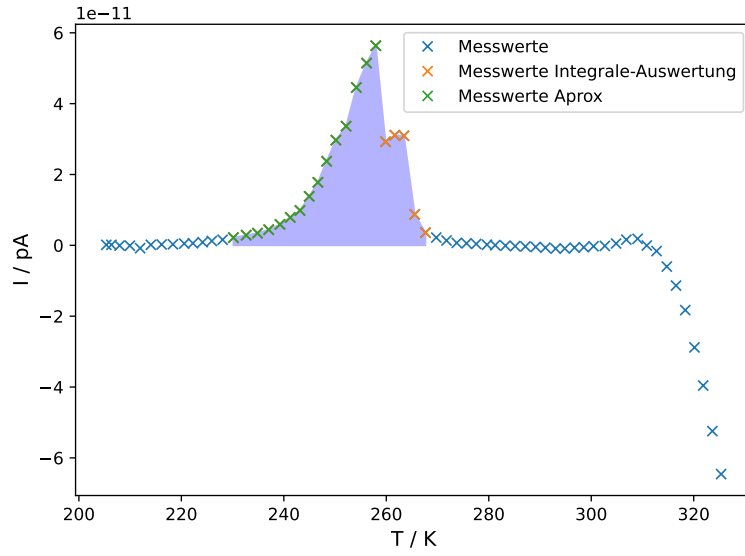


Abbildung 8: Die bereinigten Messwerte für eine Heizrate von $b_2 = 1,94 \text{ K/min}$ mit den Bereichen, die für den Polarisations und den Integrationsansatz genutzt werden, hervorgehoben.

t in min	Temperatur in K	I in pA	$I_{\text{bereinigt}}$ in pA	t in min	Temperatur in K	I in pA	$\tilde{I}_{\text{bereinigt}}$ in pA
0	205,35	0,015	0.015	32	267,65	0,510	0.359
1	206,35	0,015	0.015	33	269,75	0,400	0.219
2	207,95	-0,007	-0.007	34	271,75	0,350	0.136
3	209,95	-0,010	-0.010	35	273,75	0,320	0.068
4	211,95	-0,080	-0.080	36	275,65	0,350	0.057
5	214,05	0,015	0.015	37	277,55	0,380	0.039
6	216,15	0,025	0.024	38	279,65	0,420	0.017
7	218,35	0,030	0.029	39	281,25	0,460	0.004
8	220,55	0,050	0.049	40	283,25	0,520	-0.010
9	222,25	0,060	0.059	41	285,15	0,590	-0.022
10	224,15	0,090	0.088	42	287,15	0,680	-0.031
11	225,95	0,125	0.123	43	289,15	0,780	-0.044
12	228,05	0,160	0.157	44	291,05	0,880	-0.066
13	230,15	0,220	0.216	45	293,05	1,000	-0.092
14	232,65	0,290	0.285	46	294,85	1,150	-0.090
15	234,85	0,350	0.344	47	296,75	1,350	-0.066
16	237,05	0,450	0.442	48	298,55	1,550	-0.053
17	239,25	0,600	0.590	49	300,45	1,800	-0.025
18	241,25	0,800	0.788	50	302,65	2,100	-0.016
19	243,15	1,000	0.985	51	304,85	2,500	0.051
20	244,95	1,400	1.381	52	306,85	2,950	0.159
21	246,65	1,800	1.778	53	309,05	3,400	0.185
22	248,35	2,400	2.374	54	310,85	3,600	-0.005
23	250,15	3,000	2.969	55	312,75	3,900	-0.162
24	252,15	3,400	3.363	56	314,75	4,000	-0.599
25	254,15	4,500	4.456	57	316,55	4,000	-1.136
26	256,15	5,200	5.146	58	318,35	3,900	-1.828
27	257,95	5,700	5.636 ¹⁶	59	320,15	3,500	-2.881
28	259,85	3,000	2.924	60	321,85	3,100	-3.958
29	261,65	3,200	3.111	61	323,65	2,600	-5.244
30	263,45	3,200	3.095	62	325,35	2,200	-6.457
31	265,55	1,000	0.874				

Tabelle 2: Messwerte der Depolarisationsstrommessung und für die vom Untergrund bereinigten Depolarisationsströme, bei einer Heizrate von $b = 1,94 \text{ K}$.

5.2.1 Ausgleichsrechnung über den Polarisationsansatz

Für den Polarisationsansatz wird analog wieder eine lineare Ausgleichsrechnung durchgeführt. Dafür werden Werte aus dem Intervall $t \in [13, 27]$ genutzt. Das Maximum der Messreihe liegt in diesem Intervall und bei $T(t_{\max} = 27) = 257,95 \text{ K}$.

Der Fit der Messwerte nach Gleichung 28, auf dem logarithmierten Strom gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, führt zu den Parametern

$$m = (-5602,33 \pm 745,37) \text{ K}$$

$$n = (24,71 \pm 3,00) \quad .$$

Das Ergebnis der Ausgleichsrechnung ist zusammen mit den beschriebenen Werten in Abbildung 9 grafisch dargestellt.

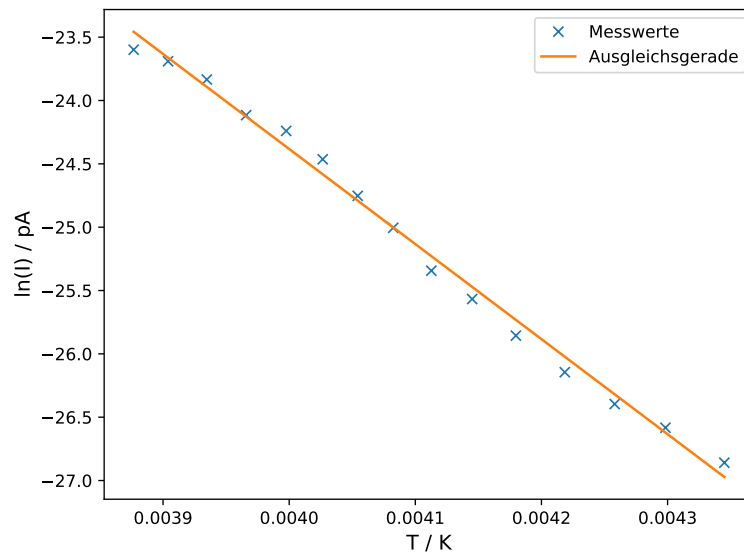


Abbildung 9: Die Messwerte für eine Heizrate von $b_1 = 1,94 \text{ K/min}$ logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

Aus den Parametern des Fits lässt sich über die Gleichungen $W = -k_B m$ und Gleichung 29 die Aktivierungsenergie und die maximale Relaxationszeit bestimmen. Dies führt zu

$$W = (0,65 \pm 0,02) \text{ eV}$$

$$\tau_{\max} = (4,58 \pm 0,59) \text{ s} \quad .$$

5.2.2 Ausgleichsrechnung über den Integrationsansatz

Die Aktivierungsenergie bestimmt sich hier über das aufintegrieren der bereinigten Messwerte für den Strom. Dies geschieht analog zu der in Abschnitt 5.1.2 durchgeführten Rechnung. Dabei werden die Messwerte aus dem Intervall $t \in [13, 33]$ verwendet. Als

Parameter für die lineare Funktion ergeben sich damit die Werte

$$m = (-5602,33 \pm 745,37) \text{ K}$$

$$n = (24,71 \pm 3,00) \quad .$$

Daraus lassen sich dann die Werte

$$W = (0,49 \pm 0,06) \text{ eV}$$

$$\tau_{\max} = (6,14 \pm 1,13) \text{ s}$$

bestimmen. Die integrierten Stromwerte sind in Abbildung 10, inklusive des dazugehörigen Fits, gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

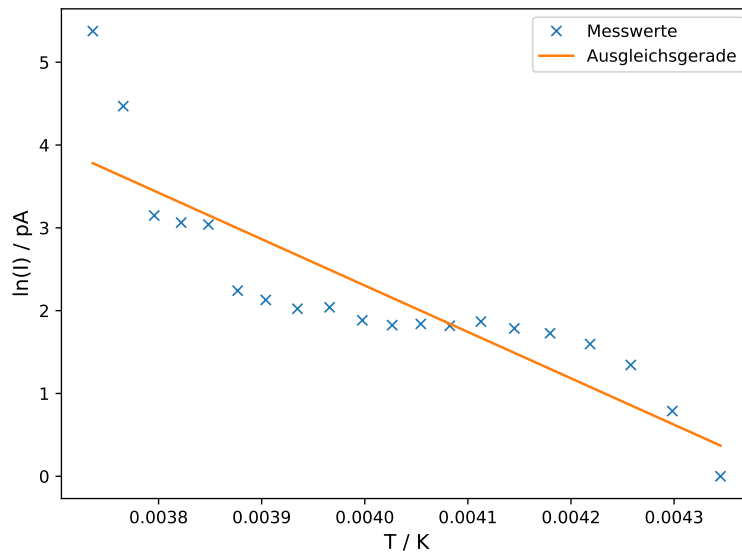


Abbildung 10: Die integrierten Messwerte für eine Heizrate von $b_1 = 1,94 \text{ K/min}$ logarithmisch gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

5.3 Bestimmung von τ_0

Um die charakteristische Relaxationszeit τ_0 zu bestimmen, wird die Gleichung 1 genutzt und nach τ_0 umgeformt. Dies führt für die Temperatur T_{\max} zu

$$\tau_0 = \tau(T_{\max}) \exp\left(\frac{W}{k_B T_{\max}}\right) \quad .$$

Die maximalen Temperaturen sind dabei für die erste Messreihe 254,75 K und 257,95 K für die zweite. Die einzusetzenden Werte und die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 3 abgebildet.

Auswertungsverfahren	W / eV	τ_{max} / s	τ_0 / as
Polarisation 1,36 K	0.9442 ± 0.0168	4.3432 ± 0.5285	$(0,91 \pm 0,72)$
Polarisation 1,94 K	0.7308 ± 0.0861	5.6113 ± 0.9450	$(19,57 \pm 79,05) \cdot 10^3$
Integration 1,36 K	0.6467 ± 0.0153	4.5810 ± 0.5918	$(1,06 \pm 0,77) \cdot 10^6$
Integration 1,94 K	0.4828 ± 0.0642	6.1364 ± 1.1287	$(2,27 \pm 0,69) \cdot 10^9$

Tabelle 3: Messwerte, die für die Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit benötigt werden und die charakteristischen Relaxationszeiten.

Grafisch aufgetragen finden sich die Funktionen $\tau(T)$ für die einzelnen errechneten Werte in der Abbildung 11. Dabei wurde eine halblogarithmisch Darstellung gewählt. Die Funktionen wurden dabei nur für die Temperaturwerte der einzelnen Messreihen eingezeichnet.

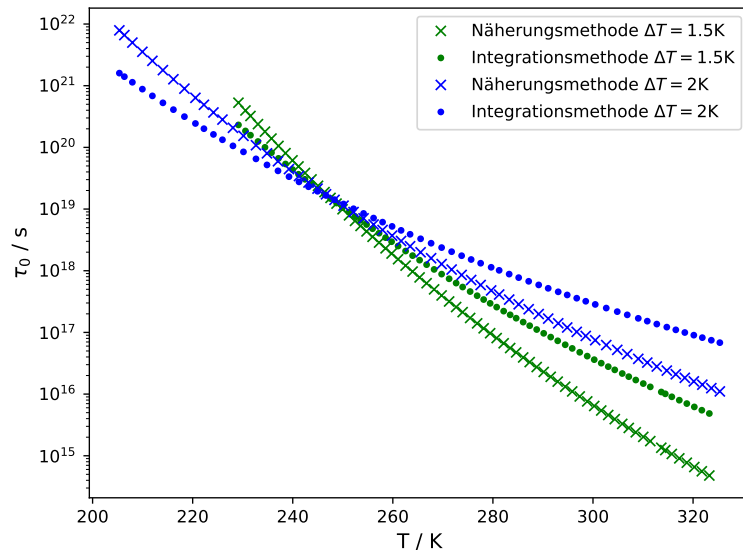


Abbildung 11: $\tau(T)$, für die in den einzelnen Auswertungsschritten berechneten Parameter, geplottet. Dabei wurden nur die Werte für T aus den Messreihen genutzt.

6 Diskussion

Insgesamt lief der Versuch bis auf ein paar kleine Probleme bei der Durchführung sehr gut. Einmal ist das Thermometer ausgefallen so, dass ein Messwert erst verspätet aufgenommen wurde.

Bei der Messung für die größere Heizrate musste eine Messung abgebrochen werden, da die Probe nicht genug magnetisiert war. Außerdem wurde das Ziel von einer Heizrate von $b = 1,5 \text{ K/min}$ mit $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$ etwas stärker verfehlt. Dies sollte aber keinen besonderen Einfluss auf die Auswertung haben, da so immer noch genügend Messwerte existieren und der Abstand zwischen den beiden Heizraten so sogar noch größer ist. Abgesehen davon gab es keine Probleme bei der Durchführung.

Bei den Messwerten lässt sich, wie in den Abbildungen 3 und 7 ein Hauptmaximum, welches für die Auswertung genutzt wird, und ein Nebenmaximum bei höheren Temperaturen erkennen. Dies ist wie zu erwarten. Der Unterschied in der Größe des maximalen Stroms lässt sich über die unterschiedlichen Heizraten und damit unterschiedlichen Relaxationszeiten erklären.

Die relevanten bestimmten Größen sind in Tabelle 4 aufgetragen. Dort ist auch zu erkennen, dass die einzelnen Aktivierungsenergien sich in derselben Größenordnung befinden. Bei dem Vergleich mit dem Literaturwert der Aktivierungsenergie, von KBr mit $W_{\text{theo}} = 0,66 \text{ eV}$ [4], lässt sich erkennen, dass die Werte sich zwar nicht immer im Rahmen ihrer Abweichungen mit der Literatur überschneiden, sich aber doch in der richtigen Größenordnung bewegen. Die relative Abweichung, die über die Formel

$$\Delta x = \left| \frac{x - x_{\text{theo}}}{x_{\text{theo}}} \right|$$

bestimmt wird, zeigt auch das die bestimmten Werte insgesamt gut sind. Die Ergebnisse der Rechnungen sind auch in Tabelle 4 zu finden.

Auswertungsverfahren	τ_0 / as	W / eV	relative Abweichung / %
Polarisation 1,36 K	$(0,91 \pm 0,72)$	0.9442 ± 0.0168	43.06
Polarisation 1,94 K	$(19,57 \pm 79,05) \cdot 10^3$	0.7308 ± 0.0861	10.73
Integration 1,36 K	$(1,06 \pm 0,77) \cdot 10^6$	0.6467 ± 0.0153	2.02
Integration 1,94 K	$(2,27 \pm 0,69) \cdot 10^9$	0.4828 ± 0.0642	26.85

Tabelle 4: Die wichtigsten bestimmten Werte und die relative Abweichung der Aktivierungsenergien vom Literaturwert von $W_{\text{theo}} = 0,66 \text{ eV}$. Für die relativen Abweichungen sind keine Fehler angegeben, da sie nicht für die ersten fünf Stellen auftreten.

Der große Unterschied der charakteristischen Relaxationszeiten τ_0 lässt sich damit erklären, dass $\tau_0 \propto \frac{T_{\text{max}}^2}{W} \exp\left(\frac{W}{T_{\text{max}}}\right)$ gilt. Kleine Änderungen in W und T_{max} führen durch den

exponentiellen Zusammenhang dann zu großen Änderungen in der charakteristischen Relaxationszeit.

In der Abbildung 11 lässt sich auch erkennen, dass die einzelnen Kurven für $\tau(T)$, halblogarithmisch aufgetragen, ähnliche Verläufe haben, was dafür spricht, dass die Größenordnungsunterschiede gerechtfertigt sind.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass die Messungen gute Ergebnisse geliefert haben.

7 Anhang

7.1 Messaufbau

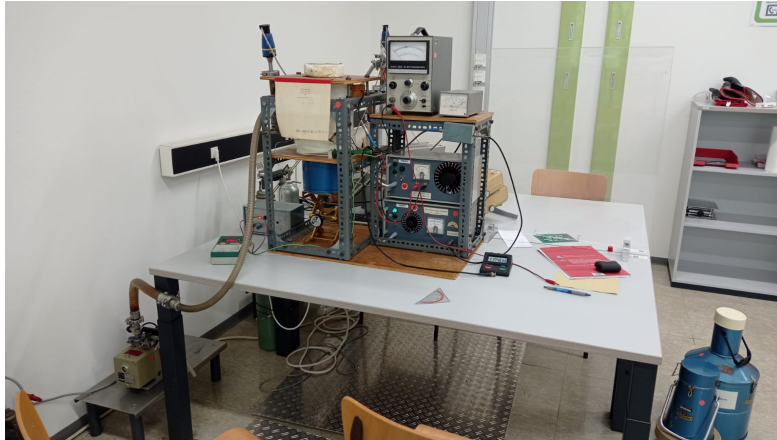


Abbildung 12: Der Aufbau des Versuchs Dipolrelaxation.

7.2 Messwertfotos

Dipolrelaxation

$T_{\text{start}} = 55.6^\circ\text{C}$
 $p = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$
 $\Delta T = 1.5^\circ\text{C}$

t in min	T in $^\circ\text{C}$	I in 10^{-11} A	t in min	T in $^\circ\text{C}$	I in 10^{-11} A
0	-4.4	0.165			
1	-4.6	0.22			
2	-4.7	0.28			
3	-4.8	0.38			
4	-3.8	0.47			
5	-3.4	0.54			
6	-3.0	0.71			
7	-2.6	0.90			
8	-2.2	1.15			
9	-1.8	1.45			
10	-1.4	1.85			
11	-1.0	2.40			
12	-0.6	3.20			
13	-0.2	4.20			
14	0.2	5.40			
15	0.6	7.00			
16	1.0	8.70			
17	1.4	10.50			
18	1.8	12.50			
19	2.2	14.00			
20	2.6	15.00			
21	3.0	17.50			
22	3.4	20.50			
23	3.8	24.0			
24	4.2	28.0			
25	4.6	32.0			
26	5.0	36.0			
27	5.4	40.0			
28	5.8	44.0			
29	6.2	48.0			
30	6.6	52.0			
31	7.0	56.0			
32	7.4	60.0			
33	7.8	64.0			
34	8.2	68.0			
35	8.6	72.0			
36	9.0	76.0			
37	9.4	80.0			
38	9.8	84.0			
39	10.2	88.0			
40	10.6	92.0			
41	11.0	96.0			
42	11.4	100.0			
43	11.8	104.0			
44	12.2	108.0			
45	12.6	112.0			
46	13.0	116.0			
47	13.4	120.0			
48	13.8	124.0			
49	14.2	128.0			
50	14.6	132.0			
51	15.0	136.0			
52	15.4	140.0			
53	15.8	144.0			
54	16.2	148.0			
55	16.6	152.0			
56	17.0	156.0			
57	17.4	160.0			
58	17.8	164.0			
59	18.2	168.0			
60	18.6	172.0			
61	19.0	176.0			
62	19.4	180.0			
63	19.8	184.0			
64	20.2	188.0			
65	20.6	192.0			
66	21.0	196.0			
67	21.4	200.0			
68	21.8	204.0			
69	22.2	208.0			
70	22.6	212.0			
71	23.0	216.0			
72	23.4	220.0			
73	23.8	224.0			
74	24.2	228.0			
75	24.6	232.0			
76	25.0	236.0			
77	25.4	240.0			
78	25.8	244.0			
79	26.2	248.0			
80	26.6	252.0			
81	27.0	256.0			
82	27.4	260.0			
83	27.8	264.0			
84	28.2	268.0			
85	28.6	272.0			
86	29.0	276.0			
87	29.4	280.0			
88	29.8	284.0			
89	30.2	288.0			
90	30.6	292.0			
91	31.0	296.0			
92	31.4	300.0			
93	31.8	304.0			
94	32.2	308.0			
95	32.6	312.0			
96	33.0	316.0			
97	33.4	320.0			
98	33.8	324.0			
99	34.2	328.0			
100	34.6	332.0			

Abbildung 13: Die Messwerte des Versuchs Dipolrelaxation.

$\Delta T = 2^\circ\text{C}$

t in min	T in $^\circ\text{C}$	I in 10^{-11}A	t in min	T in $^\circ\text{C}$	I in 10^{-11}A
0	-63.5	0.0025	41		
1	-62.2	0.005	42		
2	-60.9	0.0035	43		
3	-59.2	0	44		
4	-57.4	0	45		
5	-55.4	0	46		
6	-53.1	0	47		
7	-50.7	0	48		
8	-48.6	0	49		
9	-46.8	0.005	50		
10	-44.0	0.008	51		
11	-41.6	0.014	52		
12	-39.2	0.024	53		
13	-37.1	0.035	54		
14	-35.0	0.048	55		
15	-32.9	0.065	56		
16	-30.8	0.085	57		
17	-28.9	0.095	58		
18	-27.1	0.083	59		
19	-25.3	0.088	60		
20	-23.5	0.82			
21	-21.7	0.8			
22	-19.8	0.85			
23	-18.0	0.84			
24	-16.1	0.9			
25	-14.0	0.74			
26	-12.1	0.70			
27	-10.1	0.57			
28	-8.2				
29					
30					
31					
32					
33					
34					
35					
36					
37					
38					
39					
40					

MS 10

Abbildung 14: Die Messwerte des Versuchs Dipolrelaxation.

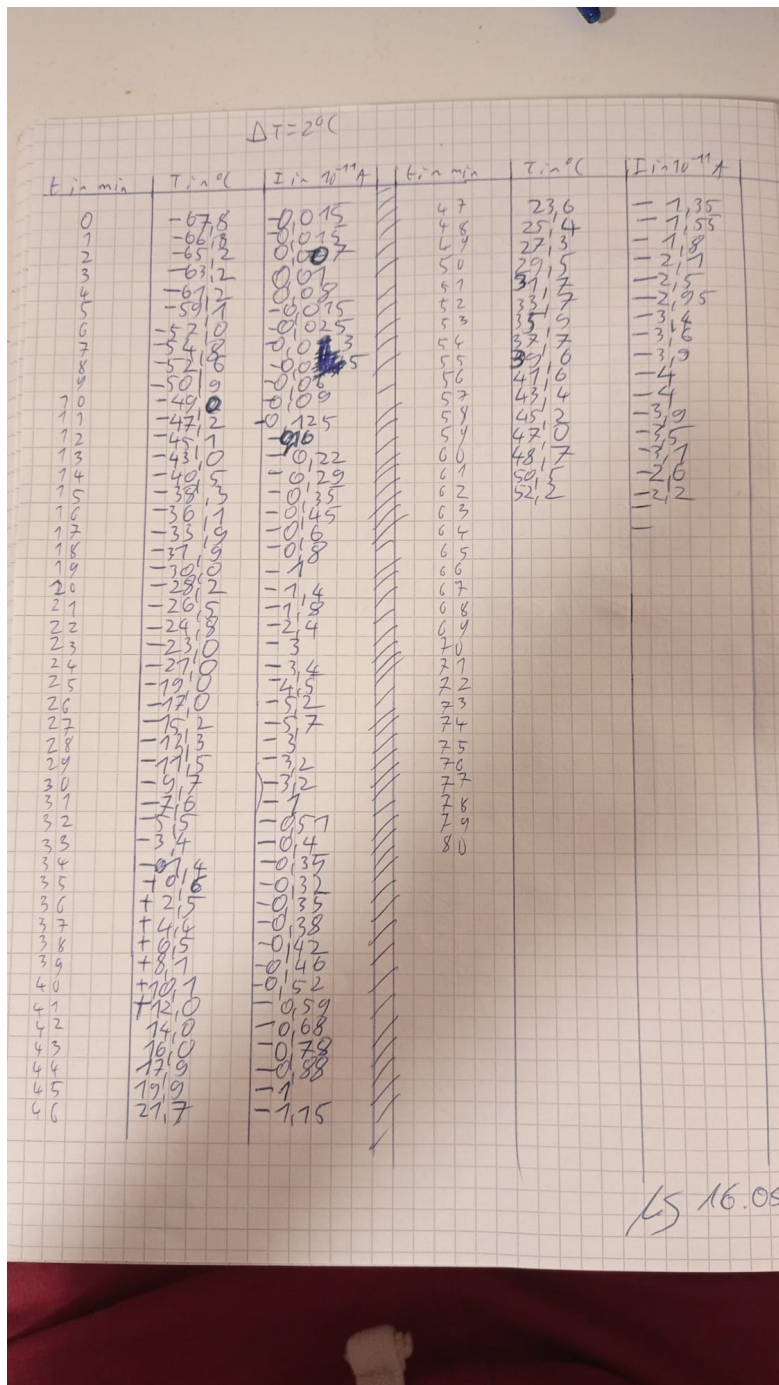


Abbildung 15: Die Messwerte des Versuchs Dipolrelaxation.

Literatur

- [1] 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/>.
- [2] 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/>.
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [4] *Literaturwert für die Aktivierungsenergie in mit KBr-Kristallen*. 2022. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2220610223>.
- [5] *Literaturwert für die Boltzmannkonstante k_B* . 2022. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/boltzmann-konstante/1253#>.
- [6] *Literaturwert für die Elementarladung*. 2020. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Elementarladung.html> (besucht am 05.12.2020).
- [7] *Literaturwert für die Lichtgeschwindigkeit c* . 2020. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/lichtgeschwindigkeit/9012> (besucht am 05.12.2020).
- [8] *Literaturwert für die Ruhemasse eines Elektrons*. 2020. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Elektron.html> (besucht am 05.12.2020).
- [9] *Literaturwerte für das plancksche Wirkungsquantum*. 2020. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Plancksches_Wirkungsquantum.html (besucht am 05.12.2020).
- [10] *Literaturwerte für die Rydberg-Konstante und Energie*. 2020. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Rydberg-Konstante.html> (besucht am 06.12.2021).
- [11] *Literaturwerte für die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*. 2020. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Feinstrukturkonstante.html> (besucht am 06.04.2021).
- [12] 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/>.
- [13] *Versuchsanleitung zu Versuch V48: "Dipolrelaxation in Ionenkristallen"*. Fakultät Physik, TU Dortmund. 2022.
- [14] *Wikipedia Seite zu der Sorption*. 2022. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Sorption>.