

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: 05.07.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
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
<b>3</b>	<b>Aufbau</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Auswertung</b>	<b>10</b>
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 . . . . .	16
5.2.2	Ausgleichsrechnung über den Integrationsansatz . . . . .	17
5.3	Bestimmung von $\tau_0$ . . . . .	18
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>20</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>22</b>
7.1	Messaufbau . . . . .	22
7.2	Messwertfotos . . . . .	22

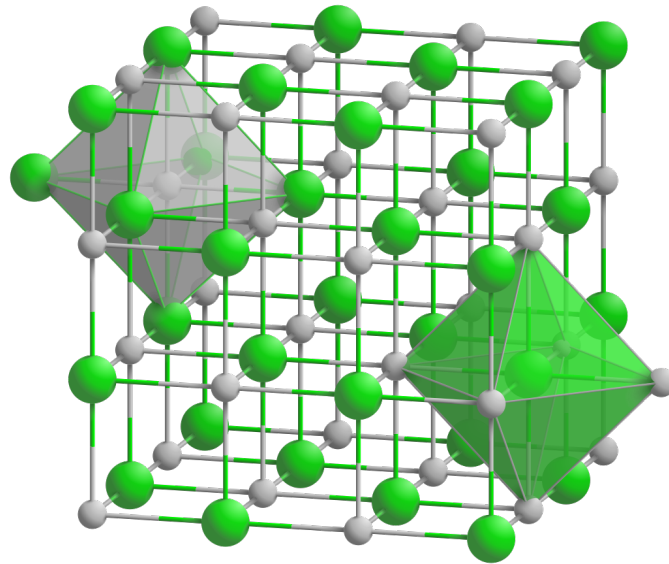
# 1 Zielsetzung

In einem Ionenkristall können durch Dotierung mit stärker geladenen Ionen Dipole erzeugt werden. Durch ein äußeres Feld werden die Dipole in die selbe Richtung ausgerichtet. Nach einfrieren und thermischer Anregung können sie zurückspringen. 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 [1].

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 ladungsneutral bleibt. Jedoch sind jetzt die vier nächsten Nachbarn negative Ladungen. Somit bildet jetzt die zweifach positive Dotierung mit den negativen Ladungen 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

Zunächst wird davon ausgegangen, 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 Kristalls 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 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:

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

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

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

Mittes 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

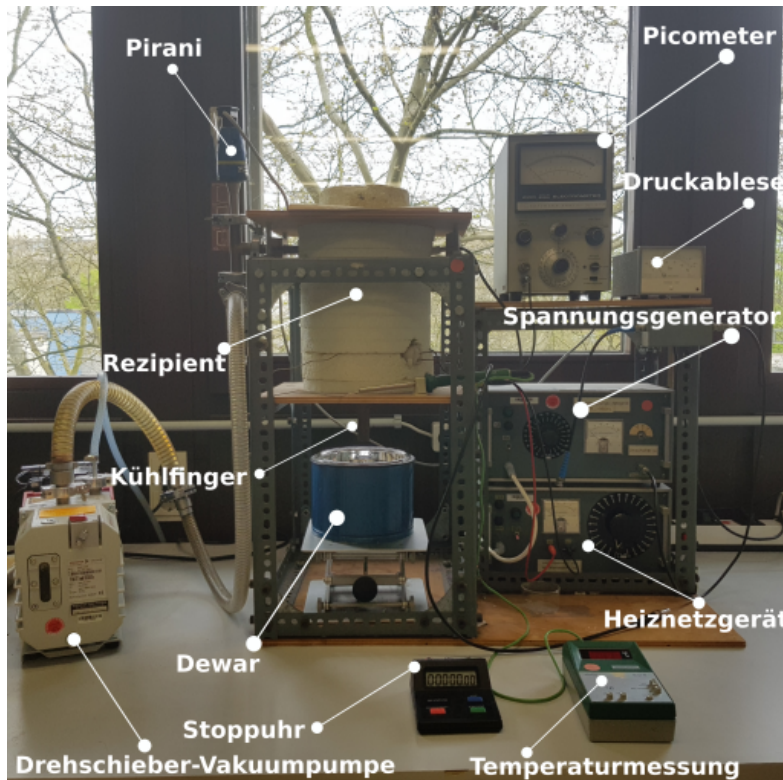
An dem Maximum der Stromstärke, bei der Temperatur  $T_{\max}$ , ist dessen Ableitung verschwindend. Dies lässt sich nutzen um die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen. Dazu wird Gleichung 13 nach der Temperatur abgeleitet:

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

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

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

### 3 Aufbau



**Abbildung 2:** Bild eines analogen Versuchsaufbaus [8].

In Abbildung 2, ist ein Bild eines Versuchsaufbaus der analog zu dem verwendeten Aufbau ist, dargestellt. In dem Aufbau auf dem Tisch ist unten rechts ein Heizgerät welches permanent an der Probe angeschlossen ist. Auf diesem steht ein Spannungsgenerator, der bei Bedarf an den Kondensator angeschlossen wird. 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. In Abbildung 3, ist die Schaltzeichnung zu dem beschriebenen Aufbau mit einem Querschnitt des Vakuumkörpers dargestellt. Hier ist zu sehen, wie der Kühlfinger direkt an der Probe anliegt und wie die Probe innerhalb des Kondensators positioniert ist.



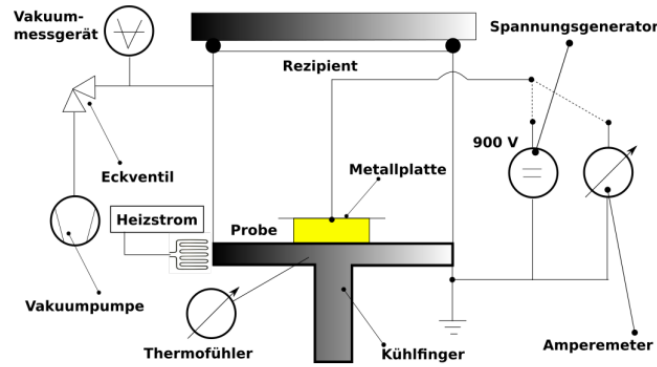


Abbildung 3: Skizze der Bauteile mit Querschnitt des Rezipienten [8].

## 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  $900\text{ V}$  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 und auf den Ständer gestellt. Der Ständer wird dann bis knapp unter die Probe hoch gedreht damit der Kühlfinger vom flüssigen Stickstoff eingeschlossen ist und die Probe abkühlt.

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 Amperemeters angeschlossen, damit auch wirklich alle Ladungen abgeflossen sind.

Nun wird der Kondensator am Amperemeter angeschlossen, um den Depolarisationsstrom zu messen, und das Heizgerät eingeschaltet. 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 60 s 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  $900\text{ V}$  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

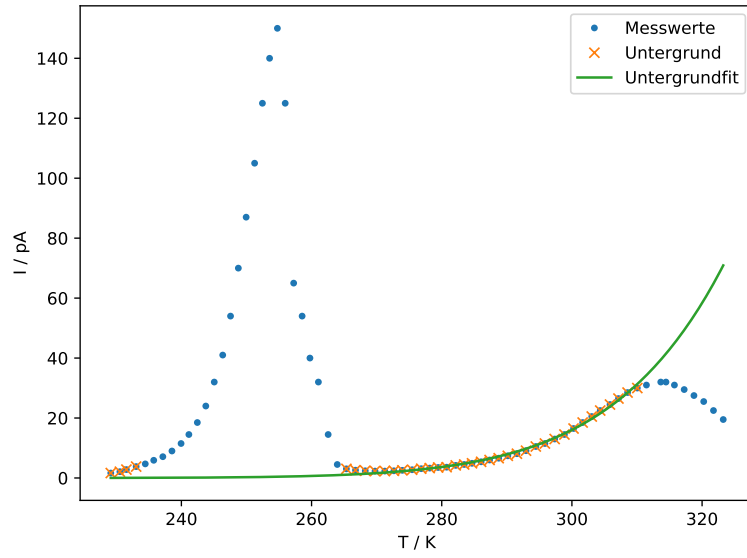
$$\tilde{I}(T_i) = I(T_i) - I_{\text{Unter}}(T_i) \quad .$$

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

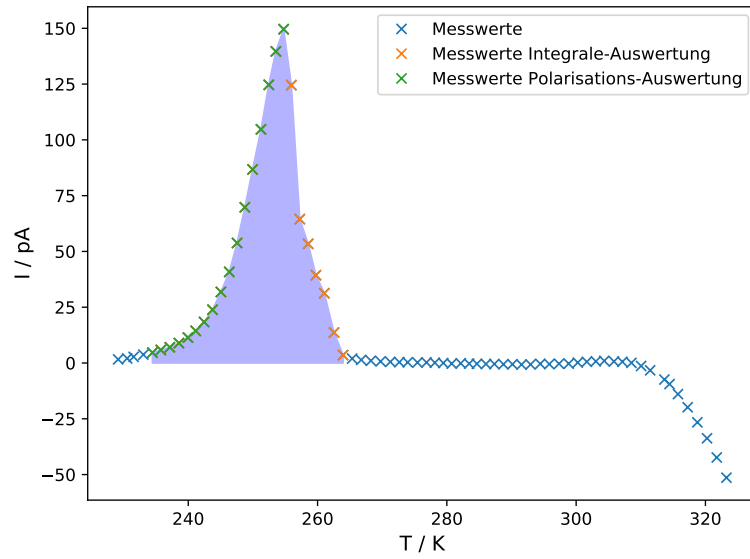
$$\begin{aligned} A &= (0,15 \pm 0,98) \text{ A} \\ b &= (6200,71 \pm 196,59) \text{ K} \quad . \end{aligned}$$

Die zur Bestimmung des Untergrunds genutzten Messwerte sind, inklusive der gesamten Messwerte und des Fits, in Abbildung 4 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 5 grafisch dargestellt. Zusätzlich sind noch die Bereiche, die für die Auswertung über den Polarisations- und über den Integrationsansatz hervorgehoben.



**Abbildung 4:** Die Messwerte des Depolarisationsstroms  $I$ , für eine Heizrate von  $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$ , gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen. Außerdem sind die Werte, die für den Untergrundfit genutzt wurden, und der Untergrundfit eingezeichnet.



**Abbildung 5:** Die bereinigten Messwerte für eine Heizrate von  $b_1 = 1,36 \text{ K/min}$  grafisch dargestellt. Dabei sind die Bereiche, die für den Polarisations- und den Integrationsansatz genutzt werden, hervorgehoben.

t in min	Temperatur in K	$I$ in pA	$\tilde{I}_{\text{bereinigt}}$ 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, aufgetragen.

### 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 die reziproke 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 6 grafisch dargestellt.

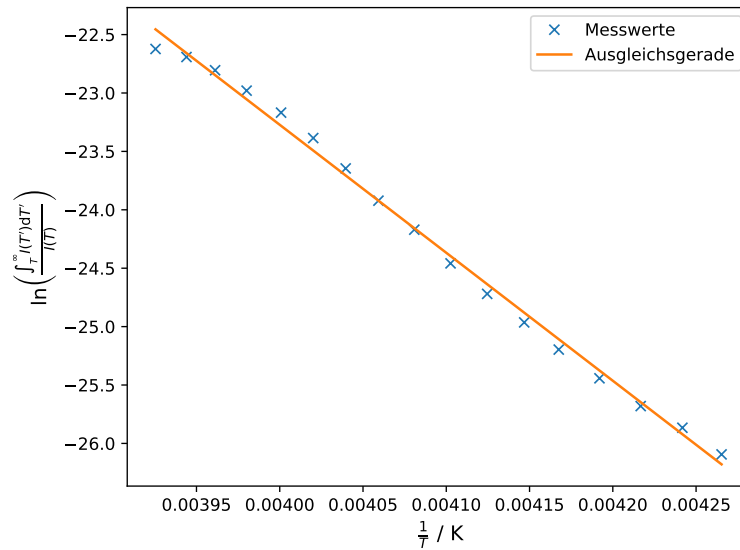
Nach Gleichung 17 lässt sich über  $W = -m \cdot k_B$ , mit  $k_B$ [6] als Boltzmannkonstante, die Aktivierungsenergie zu

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

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  $\tau_0$  bestimmt.



**Abbildung 6:** 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 7 aufgetragen.

Als Fitparameter ergeben sich

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

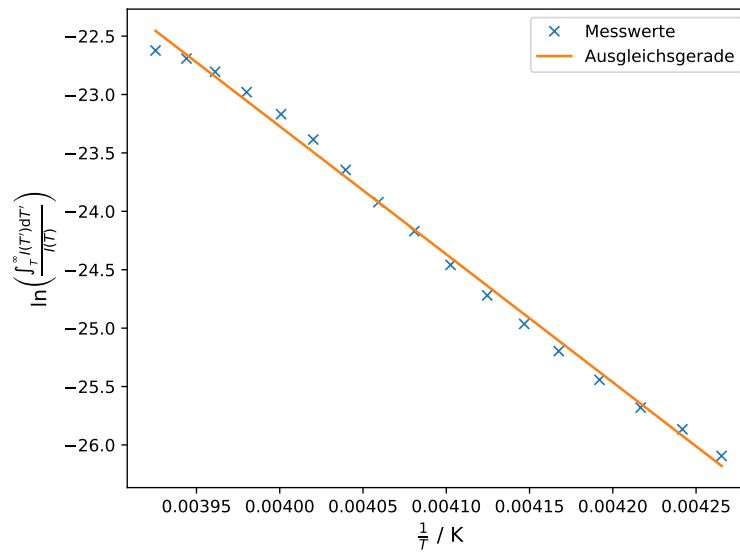
$$n = 36,10 \pm 4,01 \quad .$$

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

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

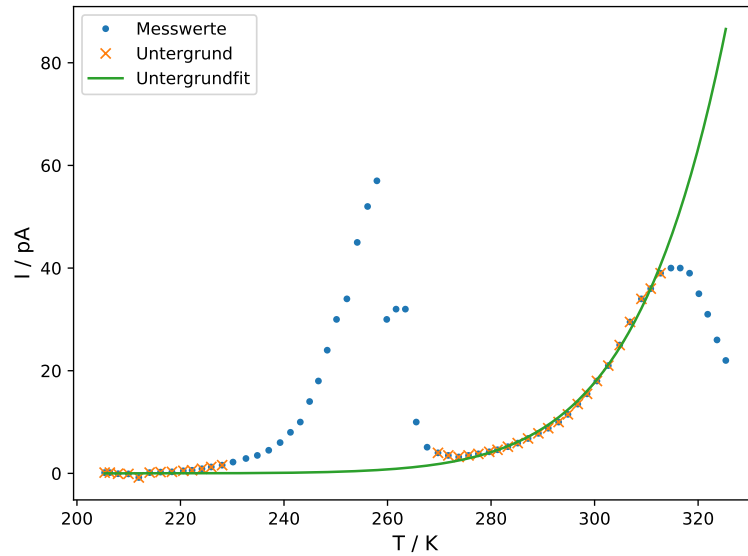
Die Auswertung für die Messreihe mit  $b_2 = (1,94 \pm 0,25) \text{ K/min}$  ist analog zu der in Abschnitt 5.1. Auf die Messwerte des Depolarisationsstroms, die in Tabelle 2 zu finden

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 8 dargestellt. Die bereinigten Messwerte sind in Tabelle 2 zu finden, sowie auch grafisch in Abbildung 9. In der Abbildung sind ebenfalls wieder die Intervalle für die weiteren Auswertungsschritte hervorgehoben.



**Abbildung 8:** Die Messwerte des Depolarisationsstroms  $I$ , für eine Heizrate von  $b_2 = 1,94 \text{ K/min}$ , gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen. Außerdem sind die Werte, die für den Untergrundfit genutzt wurden, und der Untergrundfit eingezeichnet.

t in min	Temperatur in K	$I$ in pA	$\tilde{I}_{\text{bereinigt}}$ 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	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				

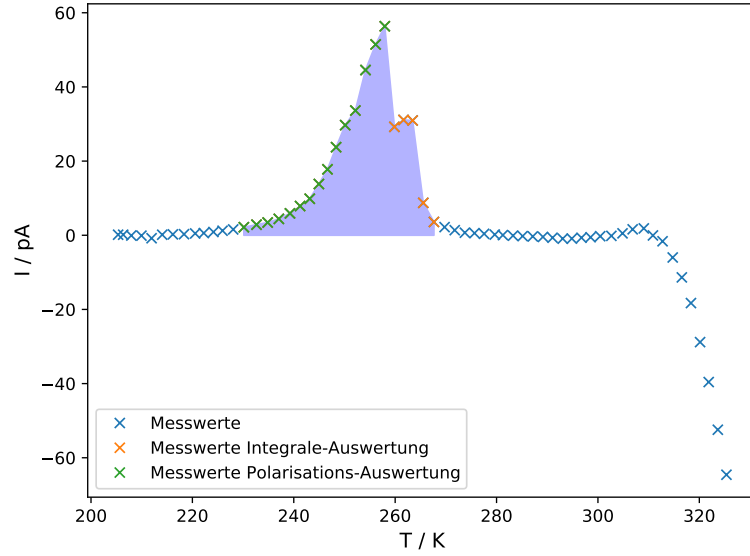
**Tabelle 2:** Messwerte der Depolarisationsstrommessung und für die vom Untergrund bereinigten Depolarisationsströme, bei einer Heizrate von  $b = 1,94$  K.

### 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  $T(t_{\text{max}} = 27) = 257,95$  K.

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





**Abbildung 9:** Die bereinigten Messwerte für eine Heizrate von  $b_1 = 1,94 \text{ K/min}$  grafisch dargestellt. Dabei sind die Bereiche, die für den Polarisations- und den Integrationsansatz genutzt werden, hervorgehoben.

aufgetragen, führt zu den Parametern

$$m = (-7504,57 \pm 177,46) \text{ K}$$

$$n = 5,64 \pm 0,73 \quad .$$

Das Ergebnis der Ausgleichsrechnung ist zusammen mit den beschriebenen Werten in Abbildung 10 grafisch dargestellt.

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

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

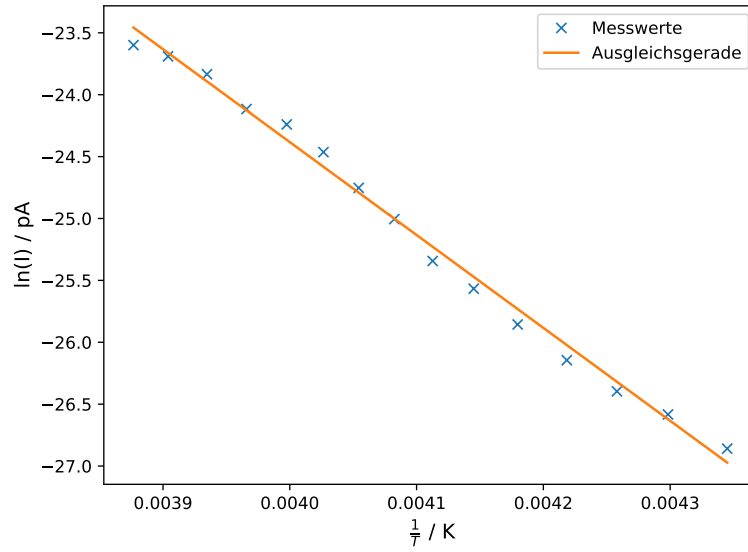
$$\tau_{\max} = (4,58 \pm 0,59) \text{ s} \quad .$$

### 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

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

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



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

Daraus lassen sich dann die Werte

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

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

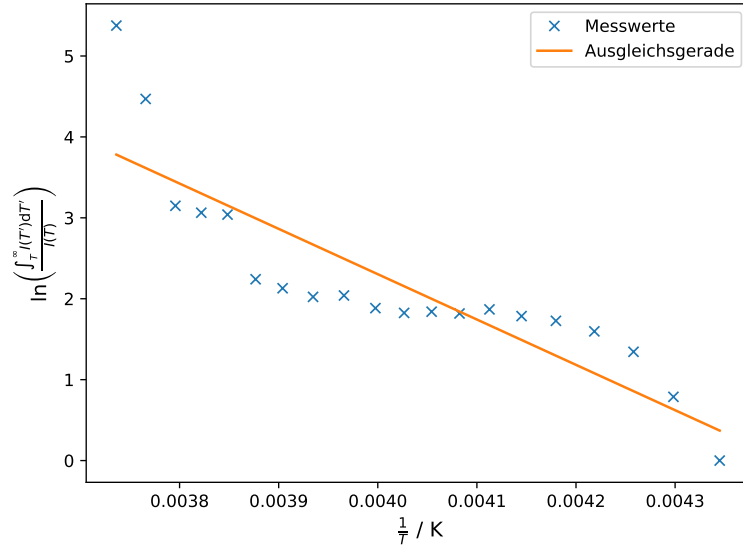
bestimmen. Die integrierten Stromwerte sind in Abbildung 11, inklusive des dazugehörigen Fits, gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen.

### 5.3 Bestimmung von $\tau_0$

Um die charakteristische Relaxationszeit  $\tau_0$  zu bestimmen, wird die Gleichung 1 genutzt und nach  $\tau_0$  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.

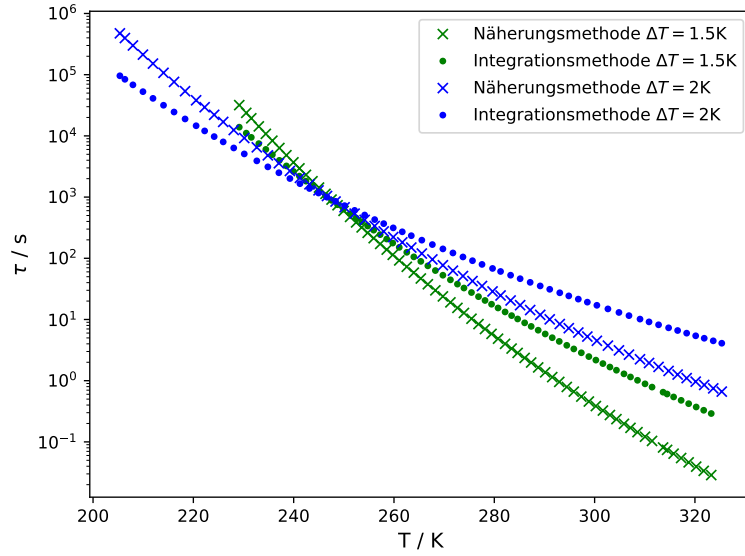


**Abbildung 11:** Die integrierten Messwerte für eine Heizrate von  $b_1 = 1,94 \text{ K/min}$  logarithmisch gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen.

Auswertungsverfahren	W / eV	$\tau_{max}$ / s	$\tau_0$ / s
Polarisation 1,36 K	$0.9442 \pm 0.0168$	$260.59 \pm 31.71$	$(54,61 \pm 43,19) \cdot 10^{-18}$
Polarisation 1,94 K	$0.7308 \pm 0.0861$	$336.68 \pm 56.70$	$(1,17 \pm 4,74) \cdot 10^{-12}$
Integration 1,36 K	$0.6467 \pm 0.0153$	$274.86 \pm 35.51$	$(63,70 \pm 46,05) \cdot 10^{-12}$
Integration 1,94 K	$0.4828 \pm 0.0642$	$368.18 \pm 67.72$	$(136,07 \pm 411,66) \cdot 10^{-9}$

**Tabelle 3:** Messwerte, die für die Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit benötigt werden und die charakteristischen Relaxationszeiten  $\tau_0$ .

Grafisch aufgetragen finden sich die Funktionen  $\tau(T)$  für die einzelnen errechneten Werte in der Abbildung 12. Dabei wurde eine halblogarithmisch Darstellung gewählt. Die Funktionen wurden dabei nur für die Temperaturwerte der einzelnen Messreihen eingezeichnet.



**Abbildung 12:**  $\tau(T)$ , für die in den einzelnen Auswertungsschritten berechneten Parameter, geplottet. Dabei wurden nur die Werte für  $T$  aus den Messreihen genutzt.

## 6 Diskussion

Die Durchführung des Versuchs lief größtenteils reibungslos ab. Das Thermometer ist in der zu den Messwerten aus Tabelle 1 gehörenden Messung einmal ausgefallen. Aus diesem Grund wurde ein Messwert erst bei  $t = 62,5$  min aufgenommen.

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  $b = 1,5$  K/min mit  $b_1 = 1,36$  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 4 und 8 ein Hauptmaximum, welches für die Auswertung genutzt wird, und ein Nebenmaximum, bei höheren Temperaturen, erkennen. Der Unterschied in der Größe des maximalen Stroms lässt sich über die unterschiedlichen Heizraten und damit unterschiedlichen Relaxationszeiten erklären. Für die Messreihe, die zur Heizrate  $b_1$  gehört, ist das Nebenmaximum, wie in Abbildung 4 zu erkennen, kleiner als erwartet. Für diese Temperaturen würde ein stärkerer durch den Untergrund ausgelöster Strom erwartet werden. Dies lässt sich über das Ablesen der Werte in der falschen Größenordnung oder andere thermische Effekte im Material erklären. Da der Untergrundfit für die Auswertung nur in der Nähe des Hauptmaximums relevant ist und das Nebenmaximum wenig Einfluss auf die annähernd lineare Form des Fits, in diesem Bereich hat, hat dieses Problem wenig Einfluss auf die Auswertungsergebnisse.

Für die Messreihe mit der Heizrate  $b_2$  besitzen, wie in Abbildung 8 zu erkennen, am Hauptmaximum drei Temperaturwerte fast identische Strommesswerte. Dies lässt sich über das Umschalten der Messgrößenordnung, während des Versuchs, oder über externe elektrische Felder, die während der Messung das feine Picoamperemeter beeinflusst haben, erklären. Da die Temperaturwerte nah beieinander liegen, sollte dies aber keinen großen Einfluss auf den berechneten Fit haben.

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  $W_{\text{theo}} = 0,66 \text{ eV}$  [5], 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	$\tau_0 / \text{s}$	$W / \text{eV}$	Relative Abweichung / %
Polarisation 1,36 K	$(54,61 \pm 43,19) \cdot 10^{-18}$	$0,9442 \pm 0,0168$	43,06
Polarisation 1,94 K	$(1,17 \pm 4,74) \cdot 10^{-12}$	$0,7308 \pm 0,0861$	10,73
Integration 1,36 K	$(63,70 \pm 46,05) \cdot 10^{-12}$	$0,6467 \pm 0,0153$	2,02
Integration 1,94 K	$(136,07 \pm 411,66) \cdot 10^{-9}$	$0,4828 \pm 0,0642$	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 Nachkommastellen auftreten.

Der große Unterschied der charakteristischen Relaxationszeiten  $\tau_0$  untereinander und zum Literaturwert  $\tau_{0,\text{theo}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$  [5] 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  $T_{\text{max}}$  führen durch den exponentiellen Zusammenhang dann zu großen Änderungen in der charakteristischen Relaxationszeit. Dies erklärt auch warum die errechneten Werte über viele Größenordnungen von dem Literaturwert abweichen.

In der Abbildung 12 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

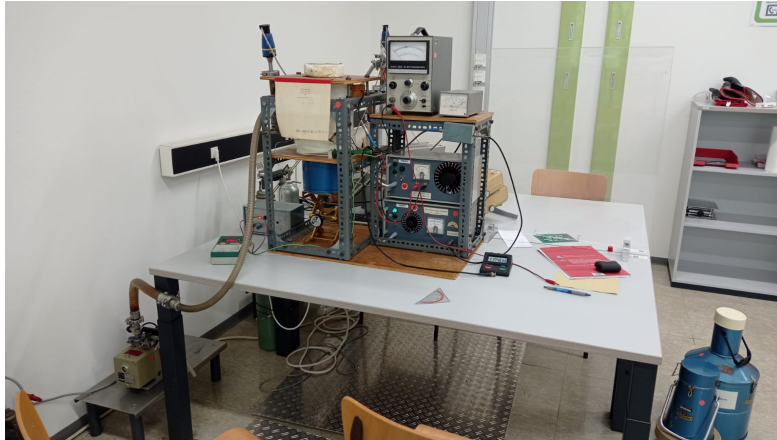


Abbildung 13: Der Aufbau des Versuchs Dipolrelaxation dargestellt.

### 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 $10^{-11} \text{ A}$	$t$ in min	$T$ in $^\circ\text{C}$	$I$ in $10^{-11} \text{ A}$
0	-4,4	0,165			
1	-47,6	0,29			
2	-47,6	0,28			
3	-38,7	0,38			
4	-37,4	0,47			
5	-36,0	0,54			
6	-34,6	0,71			
7	-33,2	0,90			
8	-32,0	1,15			
9	-30,7	1,45			
10	-29,4	1,85			
11	-28,1	2,40			
12	-26,8	3,20			
13	-25,6	4,20			
14	-24,4	5,40			
15	-23,2	7,00			
16	-21,9	8,70			
17	-20,7	10,50			
18	-19,6	12,50			
19	-18,4	14,00			
20	-17,2	15,00			
21	-15,9	17,50			
22	-14,6	20,50			
23	-13,4	24,00			
24	-12,1	28,20			
25	-10,6	33,45			
26	-9,2	40,45			
27	-7,8	50,35			
28	-6,4	62,60			
29	-4,9	80,24			
30	-3,4	102,33			
31	-1,9	129,23			
32	0,5	162,44			
33	2,0	202,55			
34	3,5	250,75			
35	5,0	307,31			
36	6,5	373,33			
37	8,0	450,35			
38	9,5	538,60			
39	11,0	647,42			
40	12,5	778,45			
41	14,0	932,49			
42	15,5	1110,50			
43	17,0	1313,54			
44	18,5	1542,60			
45	20,0	1798,66			
46	21,5	2082,74			
47	23,0	2395,81			
48	24,5	2738,85			
49	26,0	3112,91			
50	27,5	3518,96			

Abbildung 14: Die Messwerte des Versuchs Dipolrelaxation für die Heizrate 1,5 K/min.

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

t in min	T in $^\circ\text{C}$	I in $10^{-11}\text{A}$	t in min	T in $^\circ\text{C}$	I in $10^{-11}\text{A}$
0	-63.5	0.0025	41		
1	-62.2	0.005	42		
2	-60.9	0.005	43		
3	-59.2	0.0035	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	0.009	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	-32.7	0.065	56		
16	-30.8	0.085	57		
17	-28.9	0.105	58		
18	-27.1	0.125	59		
19	-25.3	0.153	60		
20	-23.5	0.188			
21	-21.7	0.22			
22	-19.8	0.28			
23	-18.0	0.35			
24	-16.1	0.44			
25	-14.0	0.57			
26	-12.1	0.74			
27	-10.1	0.94			
28	-8.2	0.57			
29					
30					
31					
32					
33					
34					
35					
36					
37					
38					
39					
40					

**Abbildung 15:** Die Messwerte des Versuchs Dipolrelaxation für die Heizrate  $2\text{ K/min}$ . Diese Messung wurde abgebrochen.



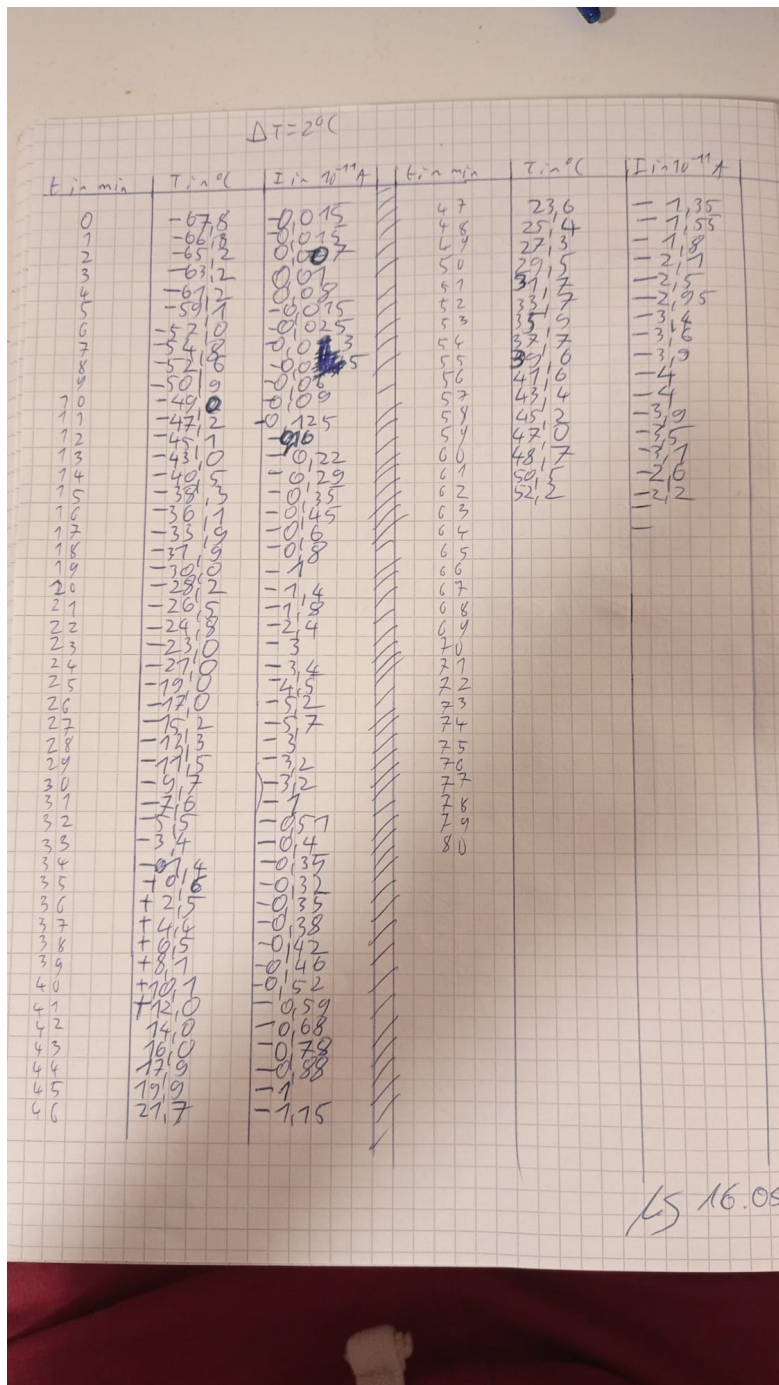


Abbildung 16: Die Messwerte des Versuchs Dipolrelaxation für die Heizrate 2 K/min.

## Literatur

- [1] Wikimedia Commons. *Struktur von Kaliumbromid*. (accessed on 28.06.2022). URL: [https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumbromid#/media/Datei:NaCl\\_polyhedra.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumbromid#/media/Datei:NaCl_polyhedra.svg).
- [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] 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/>.
- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] *Literaturwert für die Aktivierungsenergie in mit KBr-Kristallen*. 2022. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2220610223> (besucht am 25.05.2022).
- [6] *Literaturwert für die Boltzmannkonstante*. 2022. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/boltzmann-konstante/1253#> (besucht am 25.05.2022).
- [7] 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/>.
- [8] *Versuchsanleitung zu Versuch V48: "Dipolrelaxation in Ionenkristallen"*. Fakultät Physik, TU Dortmund. 2022.