

Versuch 48

Dipolrelaxation in Ionenkristallen

9. Juni 2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Dotierung von Ionenkristallen	3
2.2 Dipole in Ionenkristallen und Dipolrelaxation	4
2.3 Der Depolarisationsstrom	5
2.3.1 Herleitung über den Polarisationsansatz	6
2.3.2 Herleitung über die Stromdichte	7
3 Durchführung	8
4 Auswertung	10
4.1 Ausgleichsrechnung über den Polarisationsansatz	10
4.2 Ausgleichsrechnung über Integration	15
4.3 Bestimmen der charakteristischen Relaxationszeit	15
5 Diskussion	18
5.1 Messungen bei höheren Temperaturen	18
5.1.1 Kontinuierliche Messung (Messreihe 2)	18
5.1.2 Abgebrochene Messung (Messreihe 1)	19
5.2 Abweichung der charakteristischen Relaxationszeiten	19
5.3 Fazit	20
Literatur	20

1 Zielsetzung

In diesem Versuch wird die Dipolrelaxation bei Ionenkristallen untersucht, die nach Entfernen des externen elektrischen Feldes einsetzt. In diesem Zuge werden die Aktivierungsenergie und die charakteristische Relaxationszeit bestimmt. Als Ionenkristall dient exemplarisch Kaliumbromid, welches mit 0.005 % Mol Strontium dotiert ist.

2 Theorie

In der Theorie werden die grundlegenden Konzepte der Dipolrelaxation in Ionenkristallen aufbereitet und für die Auswertung vorbereitet. Dafür werden Themen wie Dotierungen, Dipolbildungen, Relaxationsströme und verschiedene Herleitungen derer aufgearbeitet.

2.1 Dotierung von Ionenkristallen

Ein Ionenkristall wie Kaliumbromid setzt sich aus einfach positiv geladenen Kationen und einfach negativ geladenen Anionen zusammen; diese sind auf einer fcc-Struktur angeordnet[6]. Der perfekte Kristall ist also ein homogener, elektrisch neutraler Körper und die Ionen haben einen festen Gitterplatz. Im realen Kristall befinden sich hingegen sogenannte Störstellen beziehungsweise Punktdefekte, die die regelmäßige Struktur des Gitters unterbrechen. Im folgenden Fall sind vor allem die Leerstellen relevant, also leere Gitterplätze, die nicht von einem Ion besetzt sind. Die Leerstellen können ihre Position im Kristall verändern, indem Ionen anderer Gitterplätze den leeren Platz einnehmen und ihrerseits einen leeren Platz hinterlassen.

Von Dotierung wird gesprochen, wenn ein Körper mit (gegebenfalls geladenen) Fremdatomen im geringen Maße versetzt wird. Bei einem Ionenkristall nehmen diese Fremdatome einen Platz im Gitter ein, der beispielsweise durch besagte Punktdefekte nicht besetzt ist. Das Gesetz der Ladungsneutralität fordert, dass mikroskopisch Ladungsneutralität herrscht. Das bedeutet für den Fall, wenn das Fremdatom eine andere elektrische Ladung als das Ion hat, dass es ersetzt, dass je Fremdatom ein Ion in der Nähe sich im Gitter entfernt und beispielsweise an die Oberfläche wandert oder ein zusätzliches Ion einen Zwischengitterplatz einnimmt. Durch die Dotierung ist der Kristall im Falle geladener Dotierelemente nicht mehr vollständig neutral, sondern leicht geladen. Das Gesetz der Ladungsneutralität macht entsprechend vor allem eine Aussage über die Ladungsverteilung im Mikroskopischen und nicht Makroskopischen.

Bei dem mit Strontium dotierten Kaliumbromid liegt ersterer Fall vor: Die zur Dotierung verwendeten Strontium-Ione sind zweifach positiv geladen und nehmen den Platz eines einfach positiv geladenen Kations, also eines Kalium-Ions, ein. Zur Kompensation der zuschüssigen positiven Ladung entsteht in der näheren Umgebung je Strontium-Ion eine Leerstelle im Gitter und das Kation wandert weiter im Festkörper, zu anderen Leerstellen oder an die Oberfläche.

In Abbildung 1 sind nochmal zur Veranschaulichung verschiedene Arten von Punktdefekten, wie sie eben erwähnt worden sind, dargestellt.

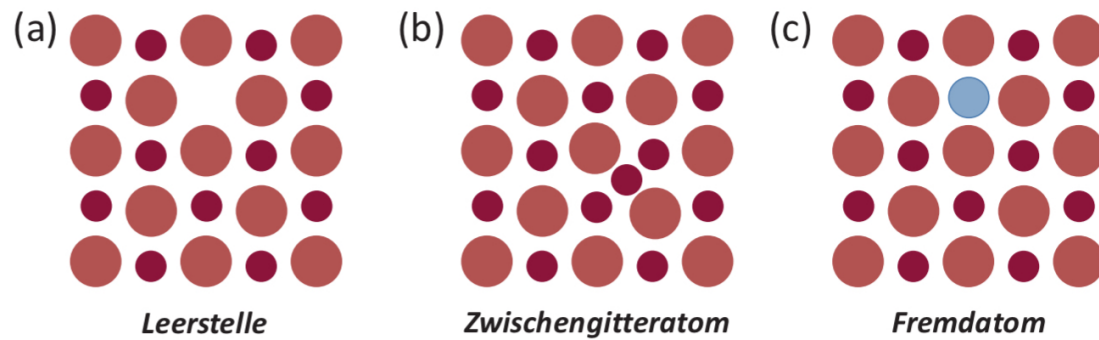


Abbildung 1: Hier sind verschiedene Formen von Punktdefekten eines Kristallgitters zu sehen: a) Eine Leerstelle, b) ein Zwischengitteratom und c) ein Fremdatom. [4, S. 38]

2.2 Dipole in Ionenkristallen und Dipolrelaxation

Es gibt verschiedene elektrische Multipole mit entsprechender Ordnung. Das Monopolmoment entspricht der Gesamtladung eines Systems. Mikroskopisch betrachtet ist dies bei den vorliegenden Kristallen aufgrund der Ladungsneutralität null. Das sogenannte elektrische Dipolmoment berechnet sich allgemein über

$$\vec{p} = \sum_i p_i \cdot \vec{r}_i$$

mit den Ladungen q_i an den Orten \vec{r}_i . Es ist von der Wahl des Koordinatensystems unabhängig, sofern die Gesamtladung

$$Q = \sum_i q_i$$

verschwindet. Die potentielle Energie eines elektrischen Dipolmoments in einem elektrischen E-Feld \vec{E} ist außerdem

$$W = -\vec{p} \cdot \vec{E} \quad .$$

Daraus lässt sich ableiten, dass sich Dipole im elektrischen Feld nicht bewegen, sondern entlang der Feldlinien ausrichten, um einen Zustand minimaler potentieller Energie einnehmen zu können.

Durch die Dotierung des Ionenkristalls entstehen Ladungsinhomogenitäten innerhalb des Kristallgitters, also kleine Dipolmomente. Die Dipole sind dabei so ausgerichtet, dass sie die Gesamtenergie des Systems minimieren. Liegt kein elektrisches Feld an, sind die Dipole, aus einem Dotieratom und einer Leerstelle bestehend, im Kristall so verteilt, dass sich ihr Gesamtdipolmoment zu Null addiert; keine Raumrichtung ist ausgezeichnet, der Kristall weist keine Gesamt-Polarisation auf. Dies gilt vor allem bei hohen Temperaturen (noch unter der Schmelztemperatur), da diese durch ihre kurzen Relaxationszeiten ausgezeichnet sind.

Wird (bei Raumtemperatur) nun ein homogenes elektrisches Feld angelegt, kann die elektrische Lageenergie der Dipole minimiert werden, wenn sie sich entlang der Feldlinien ausrichten. Da die Gitterplätze örtlich fest gebunden sind und sowohl Dotier-Ion als auch Leerstelle auf diese eingeschränkt sind, müssen die Ionen eine gewisse, materialspezifische Aktivierungsenergie W haben, um die Coulomb-Barriere des Ionengitter-Potentials überwinden zu können. Durch diese Umverteilung sind die Dipole in der Lage sich auszurichten. Dieser vor allem thermische Vorgang ist mit dem Boltzmann-Faktor $\exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$ gewichtet, mit der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante $k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ [5]. Im Experiment wird ein dotierter Kristall bei konstanter Temperatur einem elektrischen Feld ausgesetzt, sodass sich ein nicht verschwindendes Gesamtdipolmoment ausbildet. Wird das Feld anschließend ausgeschaltet, ist der Kristall bestrebt, wieder in den unpolarisierten Zustand zurückzukehren. Die Polarisierung kann bei Raumtemperatur geschehen, wobei die Probe anschließend (mit weiterhin anliegendem Feld) stark abgekühlt wird, um die temperaturabhängige Depolarisation zu beobachten. Die Bewegungen der Teilchen sind bei der Depolarisation vor allem thermischer Natur, was die Unterdrückung mit dem Boltzmann-Faktor rechtfertigt. Die benötigte Zeit ist stark temperaturabhängig und lässt sich deshalb in folgende Form bringen, wobei τ_0 die sogenannte charakteristische Relaxationszeit ist:

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

Der Zeitraum, in dem die Probe polarisiert wird, muss deshalb beim Experiment auch sehr viel größer als die Relaxationszeit $\tau(T)$ sein, damit sich im exponentiellen Limes der polarisierte Zustand aufbauen kann.

2.3 Der Depolarisationsstrom

Beim Zurückkehren der Dipole zur statistischen Richtungsverteilung wird ein Strom induziert; dieser wird gemessen und soll dabei helfen, die gesuchten Größen aus dem Experiment zu bestimmen. Im Zuge dessen folgen zwei verschiedene Herleitungen, wie mithilfe des Depolarisationsstroms die Aktivierungsenergie W und die charakteristische Relaxationszeit τ_0 berechnet werden können. Der zugehörige Strom wird mit $I(T)$ bezeichnet. Relevante Größen sind:

Die Heizrate b , die zur Erhöhung der Temperatur und somit die Dipolrelaxation einleitet, sei konstant:

$$b = \frac{dT}{dt} = \text{const} \quad .$$

Der Anteil der Dipole $y(T)$ in der zylindrischen Probe, die sich parallel zur Feldrichtung ausrichten, beträgt im klassischen Debye-Modell für $\vec{p} \cdot \vec{E} \ll k_B T$ [4, S. 585–586]

$$y(T) = \frac{pE}{3k_B T} \quad ,$$

was auf eine Polarisation P (Dipolmoment pro Volumeneinheit) von

$$P = y(T) \cdot p = \frac{p^2 E}{3k_B T}$$

schließen lässt[3]. \vec{E} beziehungsweise E sei hier das externe elektrische Feld. T_0 bezeichne im kommenden die Temperatur, bei der die Dipole wie eingefroren sind und bei der das Aufwärmen des Kristalls gestartet wird. T_1 ist die Polarisationsstemperatur, bei der die Probe über einen Zeitraum $\Delta t \gg \tau(T_1)$ polarisiert wird. T_{\max} sei im Experiment die Temperatur, bei der der Depolarisationsstrom maximal wird; die zugehörige Relaxationszeit ist die charakteristische Relaxationszeit $\tau_0 = \tau(T = \infty)$. [2] $N(t)$ ist die Anzahl der (pro Volumeneinheit) relaxierenden Dipole, also derer, die zum induzierten Strom beitragen. Andere Depolarisationsvorgänge (Leerstellenwanderung höherer Ordnungen, Polarisation der Wasser-Moleküle der Luftfeuchtigkeit und Weiteres) werden bei dieser Rechnung nicht betrachtet.

Mithilfe dieser Informationen ergibt sich für den induzierten Depolarisationsstrom

$$I(T) = P \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{p^2 E}{3k_B T_1} \cdot \frac{dN}{dt} \quad . \quad (2)$$

Für die Temperatur in $P(T)$ muss entsprechend die Polarisationsstemperatur T_1 verwendet werden. Da die Depolarisation ein thermisch getriebener Relaxationsprozess ist, gilt

$$\frac{dN}{dt} = \frac{-N(t)}{\tau(T(t))} = -\frac{N(t)}{\tau_0} e^{-\frac{W}{k_B T(t)}} \quad . \quad (3)$$

Mit Erinnerung an die konstante Heizrate b lässt sich diese Differentialgleichung lösen zu:

$$\frac{dN}{N} = -\frac{dt}{\tau(T(t))} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dT}{\tau(T)} \quad ,$$

$$N(t) = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{1}{\tau(T')} dT'\right) \quad .$$

Für den Strom (beziehungsweise dessen Betrag) ergibt sich unter Berufung auf (2) und (3) und mit Erinnerung an die Relaxationszeit (1)

$$I(T) = \frac{p^2 E}{3k_B T_1} \cdot \frac{N_0}{\tau_0} \cdot \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-W}{k_B T'}\right) dT'\right) \quad . \quad (4)$$

2.3.1 Herleitung über den Polarisationsansatz

Hier wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie W groß im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ und die Temperaturdifferenz $T - T_0$ gering ist. Mit diesen Annahmen wird

$$\int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-W}{k_B T'}\right) dT' \approx 0$$

und der Ausdruck für den Strom (4) vereinfacht sich zu

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

Durch Bilden des Logarithmus ergibt sich

$$\log(I(T)) = \text{const} - \frac{W}{k_B T} \quad , \quad (5)$$

was in der Auswertung für eine lineare Ausgleichsrechnung zwischen $\log(I)$ und T^{-1} zur Bestimmung von W verwendet wird.

Wie erwähnt wird die charakteristische Relaxationszeit τ_0 aus dem Maximum der Stromkurve bei einer Temperatur T_{\max} bestimmt. Unter Maximierung von (4) ergibt sie sich als Lösung der Gleichung

$$T_{\max}^2 = bW \frac{\tau(T_{\max})}{k_B} \quad . \quad (6)$$

Die dafür benötigte Aktivierungsenergie W wird, wie erläutert, mit (5) bestimmt und verwendet.

2.3.2 Herleitung über die Stromdichte

Der zweite Ansatz zur Bestimmung der Aktivierungsenergie W geht über die Annahme, dass die Änderung der Polarisation P mit der Zeit zum Betrag der Stromdichte $j(T)$ entspricht. Durch Gleichsetzen folgt entsprechend (A sei hier die Querschnittsfläche der Probe)

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T(t))} \stackrel{!}{=} j(T(t)) = \frac{I(T(t))}{A} \quad , \quad (7)$$

wobei an dieser Stelle ebenfalls bei der Veränderung der Polarisation von einem typischen Relaxationsvorgang ausgegangen wird. Integration des Stroms liefert einen Ausdruck für die Polarisation

$$P(T) = \frac{1}{A} \int_{t(T)}^{\infty} I(T(t')) dt' = \frac{1}{bA} \int_T^{T_{\text{end}}} I(T') dT' \quad ,$$

wobei T_{end} die Endtemperatur der Messreihe ist. Kombiniert mit der zweiten Hälfte der Gleichung (7) folgt für die Relaxationszeit folgender Ausdruck

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) = \frac{AP(T)}{I(T)} = \frac{1}{I(T)} \int_{t(T)}^{\infty} I(T(t')) dt' \quad .$$

Durch Logarithmieren folgt erneut:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{W}{k_B T} = \ln\left(\int_{t(T)}^{\infty} I(T(t')) dt'\right) - \ln(I(T)) \quad . \quad (8)$$

Die rechte Seite der Gleichung sollte nach Theorie einen Geraden-ähnlichen Verlauf haben, womit sich mit diesem Ansatz ein zweites Ergebnis für W und τ_0 errechnen lässt. Das Integral ist temperaturunabhängig, kann graphisch bestimmt werden und gibt Aufschluss über die charakteristische Relaxationszeit; der Logarithmus des Stroms weist die Temperatur-Abhängigkeit auf und wird verwendet, um die Aktivierungsenergie W zu bestimmen.

3 Durchführung

Die zu untersuchende Probe befindet sich im sogenannten Rezipienten zwischen zwei Metallplatten, von denen die untere geerdet ist. Im Rezipienten befindet sich ein Vakuum, dessen Qualität mit einem Pirani-Vakuummeter gemessen werden kann und am Druckab-leser kontrolliert wird. Das Vakuum wird benötigt, da die ionische Probe hygroskopisch, also sehr reaktionsfreudig mit Wasser ist; deshalb muss die Wechselwirkung mit in der Luft befindlichen Wasser-Molekülen minimiert werden. Die Temperatur der Probe wird über den Boden des Rezipienten geregelt: Eine Heizspule, welche mit einer Heizspannung betrieben wird und um die Probe gewickelt ist, wird im Folgenden dazu verwendet, die Probe zu erwärmen. Der unter dem Boden befestigte Kupfer-Kühlfinger wird in flüssigen Stickstoff getaucht, der in ein Dewar-Gefäß gefüllt wird, und kann dadurch die Probe kühlen. Ein Thermofühler zeigt die Temperatur der Probe an. Der Aufbau ist der Anschauung halber auf den Abbildungen 2 und 3 zu sehen.

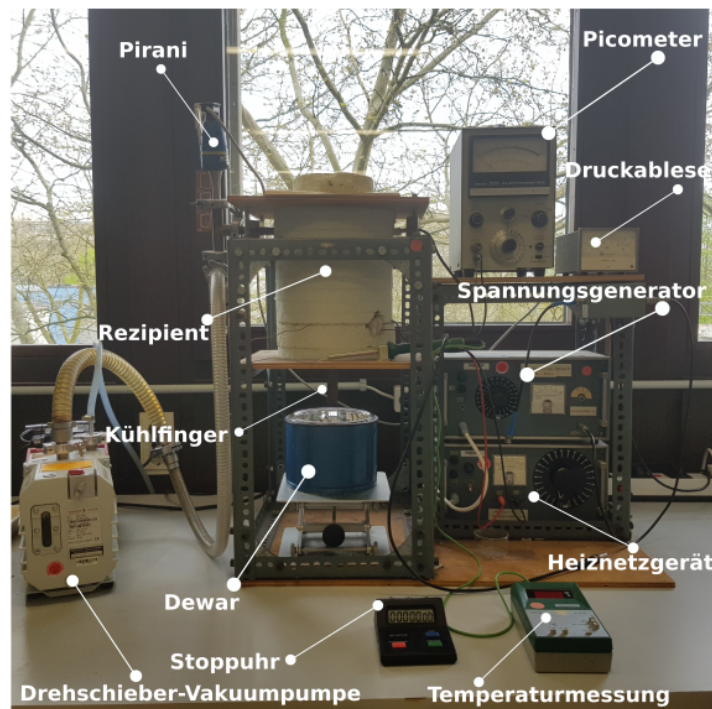


Abbildung 2: Hier ist der Versuchsaufbau zu sehen.[2]

Zuallererst wird der Plattenkondensator im Rezipienten aufgeladen, indem eine Spannung von etwa 950 V angelegt wird. Durch das elektrische Feld wird der Ionenkristall – das Dielektrikum – polarisiert. Zeitgleich wird die Probe auf etwa 50 bis 60 °C erwärmt. Zu beachten ist hierbei, dass die Polarisationszeit sehr viel größer als die charakteristische Relaxationszeit τ_0 ist. Etwa 900 s sollten ausreichen.

Ist dies geschehen, wird die Heizspannung ausgestellt, und das Dewar-Gefäß wird mit dem

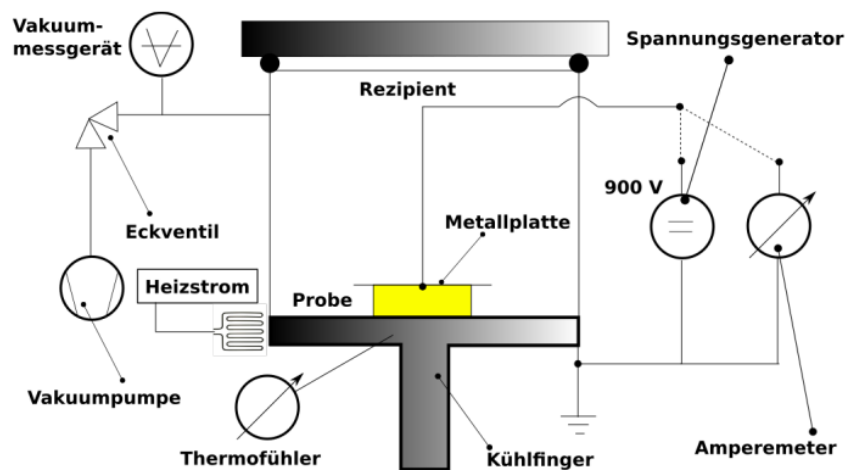


Abbildung 3: Dies zeigt, wie die einzelnen Geräte miteinander verschaltet sind.[2]

flüssigen Stickstoff befüllt. Hierbei müssen eine Schutzbrille und Kälteschutzhandschuhe getragen werden. Danach wird das Gefäß so weit hochgebogen, dass der Kühlfinger nahezu vollständig ins Stickstoff getaucht ist, und es wird so lange gewartet, bis die Probe eine Temperatur von etwa 210 K hat. Dann wird der Plattenkondensator ausgeschaltet und die obere, nicht geerdete Platte über die Erdung entladen; dies braucht ungefähr 5 min. Für den Kurzschluss wird der direkte Weg über den Anschluss des Kabels direkt an die Erdung gewählt, da der Innenwiderstand des Kabels sehr viel geringer als der des Spannungsgeräts ist, und bei diesen Temperaturen nur sehr kleine Ströme fließen. Der geringe Strom gepaart mit dem Innenwiderstand ist mitunter der Grund für die lange Entladungsdauer des Kondensators.

Im folgenden Schritt wird die Heizspannung wieder angelegt, so dass eine möglichst konstante Heizrate von 1,5 bis 2 K erreicht wird. Parallel dazu werden der Strom (hierfür wird das Picoamperemeter angeschlossen) und die Temperatur minütlich gemessen, bis die Probe ihre ursprüngliche Temperatur von 50 bis 60 °C erreicht.

Insgesamt werden zwei Messreihen aufgenommen.

4 Auswertung

Die Temperatur wie auch der Strom werden minütlich gemessen. Dadurch sind die Temperaturdifferenzen bereits normiert, sodass die Heizraten Δb die Differenzen zweier Messwerte darstellen. Weil eine Differenz notwendig ist, sind die jeweils ersten Heizraten Null.

$$\Delta b_i = \frac{T_i - T_{i-1}}{1 \text{ min}}$$

Mit $i \in [0, \dots, N]$ als Laufindex einer Messreihe und $\Delta b_0 = 0$.
Aus den Messdaten ergeben sich die mittleren Heizraten¹ von

$$\begin{aligned} b_1 &\approx (1,82 \pm 0,27) \text{ K min}^{-1} \\ b_2 &\approx (1,75 \pm 0,33) \text{ K min}^{-1} \end{aligned}$$

für die Messreihen eins und zwei.

Um Missverständnisse bei der grafischen Darstellung der Messdaten auszuschließen, sei hier zu erwähnen, dass die **erste Messreihe** aus organisatorischen Gründen unterbrochen worden ist. Um diskutierbare Daten zu sammeln, ist die Messreihe später für sechs weitere Datenpunkte fortgeführt worden. Diese werden für die Auswertung ignoriert, sodass für eine mögliche Interpretation auf den Diskussionsteil verwiesen wird.

Als exponentielle Ausgleichsgerade wird eine Funktion der Form

$$f(x) = ae^{bx} + c$$

verwendet. Die für die Ausgleichsrechnungen verwendeten Messwerte sind in den Abbildungen farblich gekennzeichnet.

Nach Abzug des exponentiellen Untergrundes haben beide Messreihen ein wie zu erwartendes klar erkennbares Maximum.

4.1 Ausgleichsrechnung über den Polarisationsansatz

Die in 2.3.1 vorgestellte Methode zur Berechnung der Aktivierungsenergie W liefert für die beiden Messreihen

$$\begin{aligned} W &= (0,99 \pm 0,06) \text{ eV} , \\ W &= (0,765 \pm 0,020) \text{ eV} . \end{aligned}$$

Die für die Ausgleichsrechnung verwendeten Datensätze sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt.

¹Numpy std und mean.

Tabelle 1: Messreihe 1 - Dipolstrom von KBr.

$t / [\text{min}]$	$T / [^\circ\text{C}]$	$I / [\text{pA}]$	$\Delta b / [\text{K/min}]$	$t / [\text{min}]$	$T / [^\circ\text{C}]$	$I / [\text{pA}]$	$\Delta b / [\text{K/min}]$
0	-65.1	0.16	0	26	-18.0	13	1.8
1	-63.5	0.17	1.6	27	-16.2	14	1.8
2	-61.1	0.17	2.4	28	-14.5	15	1.7
3	-58.5	0.19	2.6	29	-12.7	15	1.8
4	-56.4	0.23	2.1	30	-11.0	14	1.7
5	-54.2	0.26	2.2	31	-9.2	13	1.8
6	-52.5	0.29	1.7	32	-7.5	11	1.7
7	-50.9	0.32	1.6	33	-5.8	9.3	1.7
8	-49.2	0.35	1.7	34	-4.0	7.8	1.8
9	-47.6	0.40	1.6	35	-2.4	6.8	1.6
10	-45.8	0.47	1.8	36	-0.6	6.3	1.8
11	-44.0	0.51	1.8	37	1.5	6.4	2.1
12	-42.0	0.70	2.0	38	3.4	6.8	1.9
13	-39.9	0.90	2.1	39	5.4	7.3	2.0
14	-38.0	1.2	1.9	40	7.4	7.9	2.0
15	-36.3	1.4	1.7	41	9.3	8.5	1.9
16	-34.6	1.6	1.7	42	11.3	9.1	2.0
17	-33.0	2.2	1.6	43	13.3	9.7	2.0
18	-31.5	2.8	1.5	44	15.0	10	1.7
19	-29.8	3.5	1.7	45	16.7	11	1.7
20	-28.0	4.4	1.8	62	41.4	3.2	1.45
21	-26.3	5.5	1.7	63	42.8	3.1	1.4
22	-24.6	6.8	1.7	64	44.1	3.1	1.3
23	-23.0	8.1	1.6	65	46.2	3.2	2.1
24	-21.4	9.6	1.6	66	48.8	3.2	2.6
25	-19.8	11	1.6	67	51.0	3.1	2.2

Tabelle 2: Messreihe 2 - Dipolstrom von KBr.

$t / [\text{min}]$	$T / [^{\circ}\text{C}]$	$I / [\text{pA}]$	$\Delta b / [\text{K}/\text{min}]$	$t / [\text{min}]$	$T / [^{\circ}\text{C}]$	$I / [\text{pA}]$	$\Delta b / [\text{K}/\text{min}]$
0	-78.6	0.08	0	38	-11.8	12.7	1.7
1	-75.4	0.08	3.2	39	-9.9	11.7	1.9
2	-73.2	0.06	2.2	40	-8.0	10.5	1.9
3	-71.2	0.07	2.0	41	-5.9	8.7	2.1
4	-69.0	0.06	2.2	42	-3.9	7.5	2.0
5	-66.8	0.05	2.2	43	-1.8	6.3	2.1
6	-64.2	0.03	2.6	44	-0.3	5.8	1.5
7	-62.6	0	1.6	45	1.8	5.7	2.1
8	-61.4	0	1.2	46	3.5	6	1.7
9	-59.0	0.05	2.4	47	5.5	6.4	2.0
10	-57.0	0.05	2.0	48	7.7	7	2.2
11	-55.6	0.02	1.4	49	9.5	7.5	1.8
12	-53.7	0.03	1.9	50	11.1	7.8	1.6
13	-52.1	0.02	1.6	51	12.6	8.0	1.5
14	-50.6	0.17	1.5	52	14.1	8.3	1.5
15	-49.0	0.22	1.6	53	15.8	8.7	1.7
16	-47.0	0.34	2.0	54	17.4	9.3	1.6
17	-45.7	2.5	1.3	55	19.4	10	2.0
18	-44.2	3.0	1.5	56	21.2	11	1.8
19	-42.6	2.0	1.6	57	22.7	11.6	1.5
20	-41.0	1.6	1.6	58	24.2	12.5	1.5
21	-39.2	1.5	1.8	59	25.9	13.8	1.7
22	-37.7	1.6	1.5	60	27.4	15	1.5
23	-35.8	1.8	1.9	61	28.8	16.5	1.4
24	-34.2	2.2	1.6	62	30.5	18	1.7
25	-32.6	2.6	1.6	63	31.8	19.5	1.3
26	-31.0	3.3	1.6	64	33.3	21.5	1.5
27	-29.6	3.7	1.4	65	34.7	23	1.4
28	-27.8	4.6	1.8	66	36.1	24.5	1.4
29	-26.5	5.3	1.3	67	37.9	26	1.8
30	-25.1	6.2	1.4	68	39.8	28	1.9
31	-23.5	7.5	1.6	69	41.7	29.5	1.9
32	-21.8	8.8	1.7	70	43.7	31	2.0
33	-20.1	10.5	1.7	71	45.5	31	1.8
34	-18.4	11.7	1.7	72	47.4	30	1.9
35	-16.7	12.8	1.7	73	49.3	28	1.9
36	-15.2	13.2	1.5	74	50.6	25	1.3
37	-13.5	13.2	1.7				

Erste Messreihe - Exponentieller Untergrund.

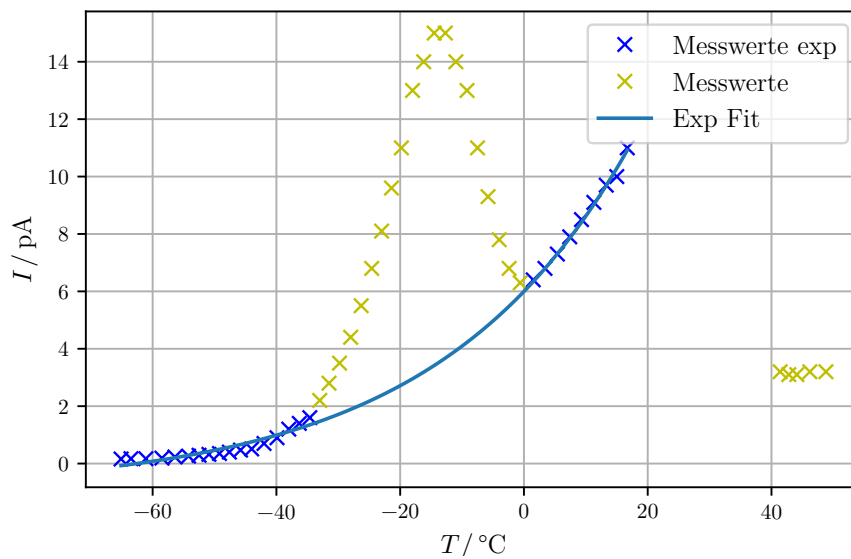


Abbildung 4: $a = (6,9 \pm 0,2)$ pA, $b = 0,032 \pm 0,001$, $c = (-0,9 \pm 0,1)$ pA.

Zweite Messreihe - Exponentieller Untergrund.

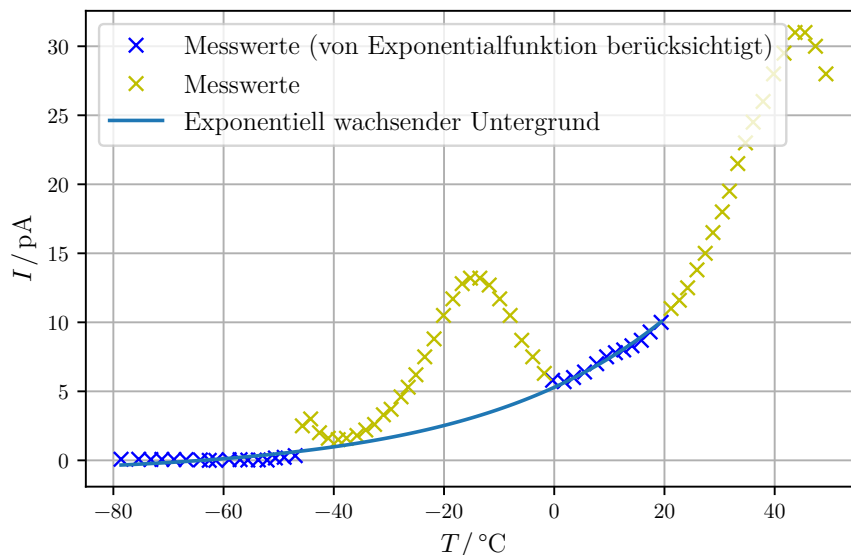


Abbildung 5: $a = (6,3 \pm 0,3)$ pA, $b = 0,029 \pm 0,002$, $c = (-1,0 \pm 0,2)$ pA.

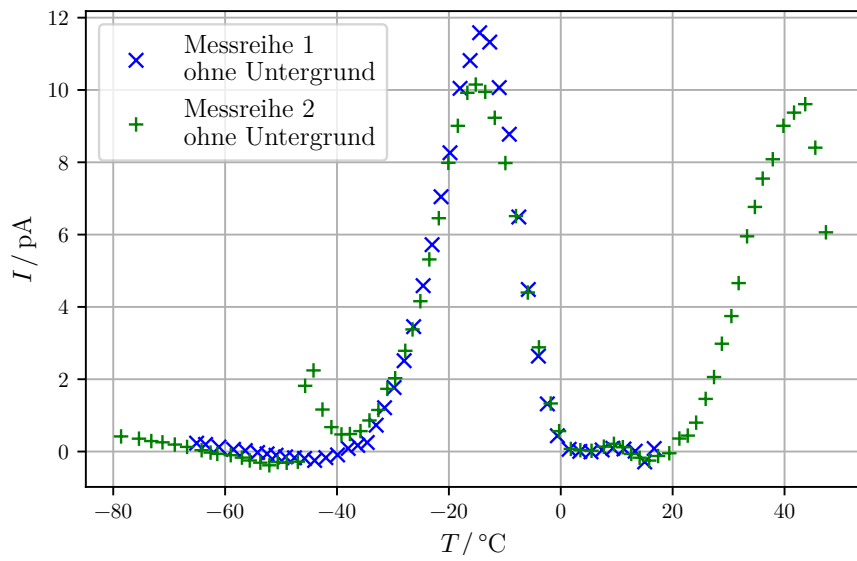


Abbildung 6: Messreihen ohne exponentiellem Untergrund.

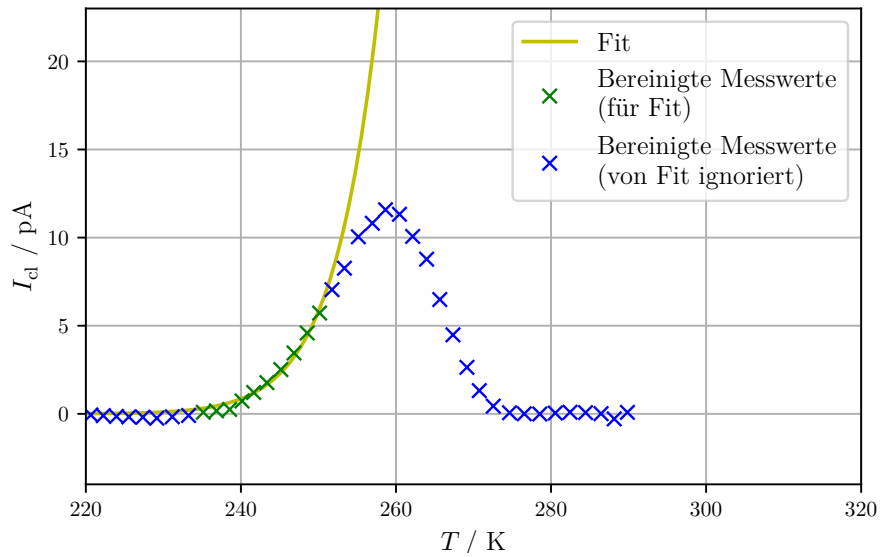


Abbildung 7: Ausgleichsrechnung der ersten Methode. Erste Messreihe.

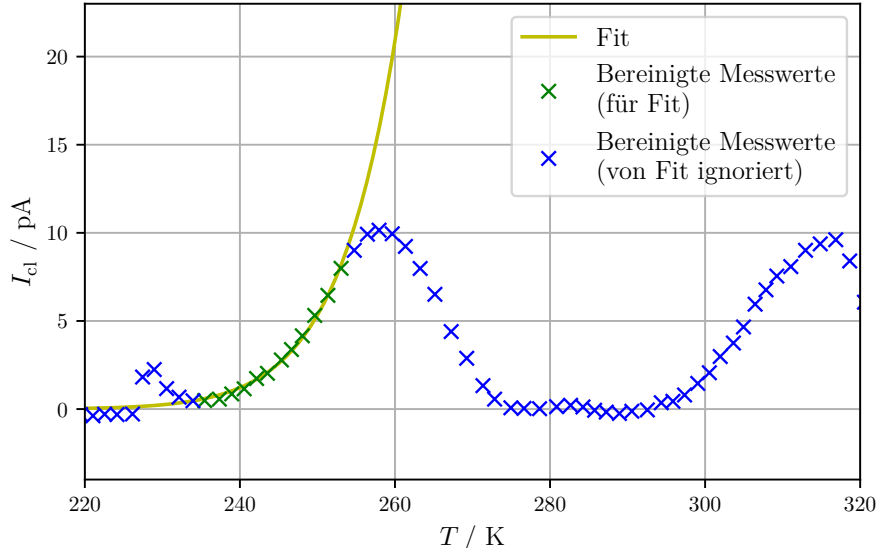


Abbildung 8: Ausgleichsrechnung der ersten Methode. Zweite Messreihe.

4.2 Ausgleichsrechnung über Integration

Die zweite, in 2.3.2 hergeleitete Methode stellt eine lineare Regression und damit eine halblogarithmische Rechnung der Form

$$F(T) = \frac{m}{T} + c$$

dar, wobei die Koeffizienten m und c mit Gleichung (8) verglichen werden können. Über (8) berechnen sich die Aktivierungsenergien zu

$$W = (1,22 \pm 0,04) \text{ eV} ,$$

$$W = (0,977 \pm 0,023) \text{ eV} .$$

Die für die Rechnung verwendeten Messwerte liegen in dem Intervall $T \in [235 \text{ K}, 280 \text{ K}]$. Die zweite Methode integriert über den gesamten Temperaturbereich. Da jedoch eine zweite Dipolrelaxation beobachtet wird, wird für die Rechnung der Bereich auf die Temperatur vor Beginn der zweiten Relaxation eingeschränkt. In den Abbildungen 9 und 10 sind die halblogarithmischen Ausgleichsrechnungen zur zweiten Methode zu sehen.

4.3 Bestimmen der charakteristischen Relaxationszeit

In der integrierenden Methode wird auch vorgestellt, wie die charakteristische Relaxationszeit τ_0 über die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann.

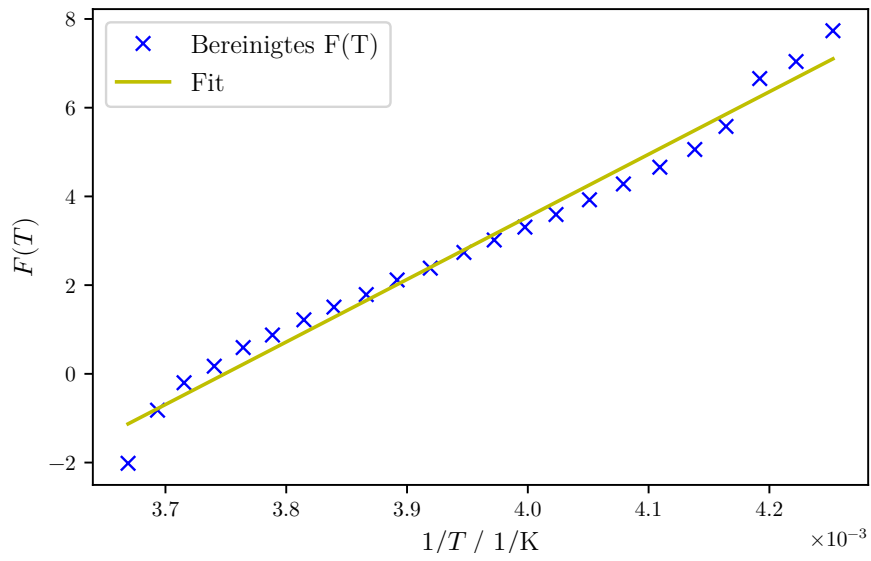


Abbildung 9: Halblogarithmischer Fit der ersten Messreihe.

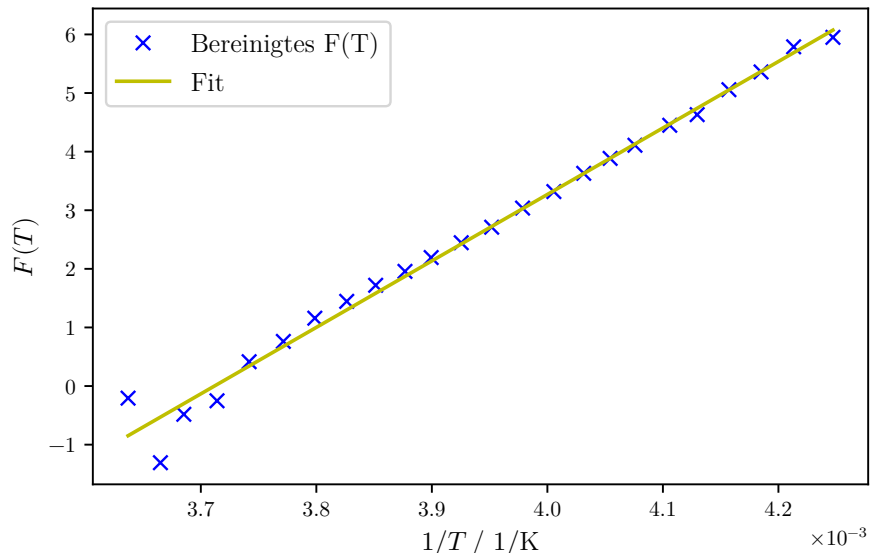


Abbildung 10: Halblogarithmischer Fit der zweiten Messreihe.

Mit Hilfe von Gleichung (6) werden die Zeiten für $T_{max,1} = (262,15 \pm 0,10)$ K und $T_{max,2} = (257,95 \pm 0,10)$ K bestimmt zu

$$\tau_0 = (1,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-23} \text{ s}$$

für die erste Messreihe und

$$\tau_0 = (0,26 \pm 0,28) \cdot 10^{-18} \text{ s}$$

für die zweite Messreihe.

Werden die Wertepaare der Aktivierungsenergien und der charakteristischen Relaxationszeiten in Gleichung (1) eingetragen ergibt sich ein grafischer Verlauf wie in 11.

Relaxationszeit in Abhängigkeit von $\tau_{0,i}$ und W_i .

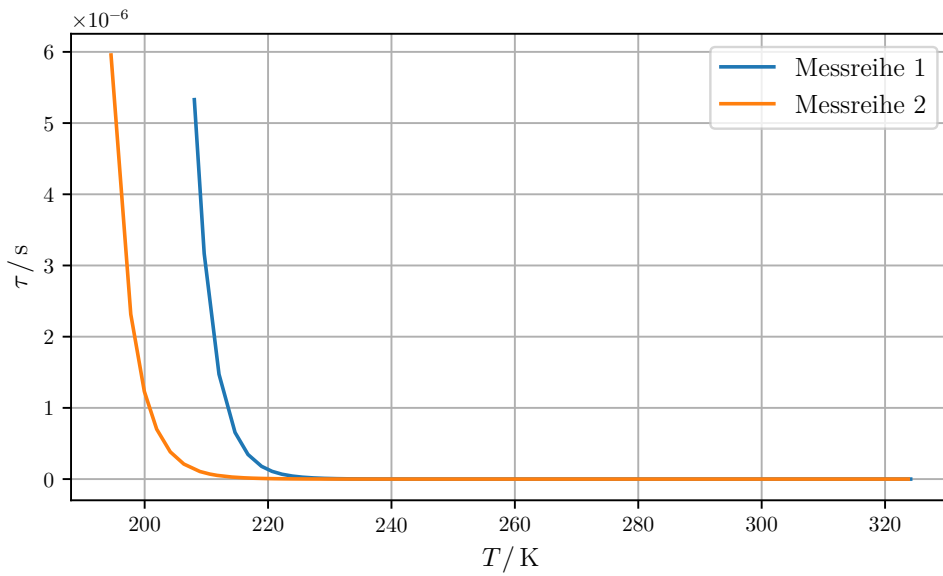


Abbildung 11: $\tau_{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-23} \text{ s}$, $W_1 = 1,22 \text{ eV}$; $\tau_{0,2} = 0,26 \cdot 10^{-18} \text{ s}$, $W_2 = 0,977 \text{ eV}$.

Die für 11 verwendeten Aktivierungsenergien und die damit verbundenen Relaxationszeiten beziehen sich nur auf die Werte der integrierenden Methode. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Relaxationszeiten von τ_0 und W birgt eine Betrachtung der Werte der ersten Methode keinen Mehrwert. Stattdessen werden die Abweichungen im Schlussteil diskutiert.

5 Diskussion

Die Aktivierungsenergien liegen in einem plausiblen Bereich, da sie der Größenordnung der mittleren kinetischen Energien des untersuchten Temperaturbereiches entsprechen.

[1] Es ist

$$\overline{W_{kin}} = \frac{3}{2} k_b T \approx \frac{3}{2} \cdot 250 \cdot 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \approx 0,03 \text{ eV}$$

die mittlere kinetische Energie eines Atoms in einem kristallinen Festkörper. [1]

Die Messungen sind verhältnismäßig stabil und einander ähnlich, was bei einem identischen Versuchsaufbau zu erwarten ist.

Die Heizraten

$$b_1 \approx (1,82 \pm 0,27) \text{ K min}^{-1}$$

$$b_2 \approx (1,75 \pm 0,33) \text{ K min}^{-1}$$

sind nicht wesentlich unterschiedlich und sollten entstandene Abweichungen oder Unsicherheiten kaum beeinflusst haben.

Tabelle 3: Übersicht der Auswertungsergebnisse mit i als Messreihenindex.

$W_{i,ersteMethode} / \text{eV}$	$W_{i,zweiteMethode} / \text{eV}$	$\tau_{0,i,zweite} / 10^{-23} \text{ s}$
0.99 ± 0.06	1.22 ± 0.04	1.3 ± 2.3
0.765 ± 0.020	0.977 ± 0.023	$(0.26 \pm 0.28) \cdot 10^5$

Erste Abweichungen sind in den Aktivierungsenergien W der unterschiedlichen Methoden feststellbar. Die Berechnung über die erste Methode liefert einen konstanten Versatz der Energien um etwa 0,25 eV. Diese Abweichungen können teilweise mit der Wahl der Messwerte und der Qualität der Ausgleichsrechnung begründet werden. Weil diese Abweichung paarweise für beide Messreihen auftritt, wird die Ursache in der Methode vermutet und ist damit voraussichtlich systematisch.

5.1 Messungen bei höheren Temperaturen

Die Messdaten der ersten und zweiten Reihe unterscheiden sich bei hohen Temperaturen signifikant. Da aufgrund organisatorischer Umstände die erste Messreihe unterbrochen werden musste, sind nur sechs Messpunkte bei hohen Temperaturen vorhanden. Werden aber diese wenigen Messpunkte mit der zweiten Messreihe verglichen, ergibt sich eine erhebliche Diskrepanz. Für eine mögliche Interpretation wird zunächst die kontinuierliche Messung diskutiert.

5.1.1 Kontinuierliche Messung (Messreihe 2)

Diese Messreihe zeigt bis auf einen zu Beginn spontan entstehenden Strom einen überwiegend erwartungsgemäßen Verlauf. In der realen Umgebung wird ebenfalls ein **Unter-**

grund erwartet, also ein passiv zu messender Störstrom. Dieser ist vor allem plausibel, wenn beachtet wird, dass im Picoampere-Bereich gemessen wird.

Nach dem Strommaximum und bei steigender Temperatur wird jedoch bei etwa 50 °C eine weitere Stromspitze beobachtet. Diese wird von der Theorie nicht vorhergesagt. Eine mögliche Erklärung ist das Eintreten von Dipolrelaxationen höherer Ordnung. Im Allgemeinen gibt es mehrere Möglichkeiten, welche Anordnung ein Dipol annehmen und wie er sich innerhalb des Gitters ausrichten kann. Diese unterscheiden sich vor allem in ihrer potentiellen Energie. In diesem Versuch wird die Dipolrelaxation mit der niedrigsten (und somit voraussichtlich dominantesten) Aktivierungsenergie betrachtet. Bei höherer Temperatur und damit höheren Aktivierungsenergien ist es aber denkbar, dass auch andere Relaxationen eintreten können. Dies würde die Temperaturabhängigkeit und die Ähnlichkeit beziehungsweise die Größenordnung plausibel machen.

5.1.2 Abgebrochene Messung (Messreihe 1)

Bei der abgebrochenen Messung muss beachtet werden, dass der Abbruch der Messung die Heizrate stark beeinflusst hat. Die Messpunkte bei etwa 50 °C unterscheiden sich um etwa 7 Minuten. Das heißt, dass die Messreihe 1 etwa 7 Minuten schneller auf 50 °C geheizt hat, als Messreihe 2. Es ist also davon auszugehen, dass die erhöhte Heizrate b_1 die Relaxation beschleunigt oder gehemmt hat.

Ein Blick in die Theorie zeigt den Zusammenhang $P(T) \propto 1/b$ für die Polarisation. Dieses reziproke Verhältnis legt eine geringere Polarisation für höhere Heizraten nahe. Die Relaxation wäre also beschleunigt. An dieser Stelle kann ausschließlich eine qualitative Interpretation gemacht werden. Eine intuitive Interpretation ist, dass hohe Heizraten auch hohe lokale Temperaturdifferenzen erzeugen, welche einen höheren Energieübertrag ermöglichen. Um etwas zu schnell zu heizen gibt es also stoßweise hohe Energien, die sich erst verteilen müssen. Dipole, die eine entsprechende Aktivierungsenergie benötigen, können diese Energie eventuell besser aufnehmen als wenn die Energien statistisch breiter verteilt wären.

5.2 Abweichung der charakteristischen Relaxationszeiten

Wird die charakteristische Relaxationszeit τ_0 gegen die Aktivierungsenergie W nach (6) aufgetragen, wird erkennbar, dass die Relaxationszeiten nicht genau bestimmt werden können. Schon Abweichungen von einigen meV verändern die Relaxationszeit um mehrere Größenordnungen. Bei der anfangs erwähnten Abweichung von etwa 50% von 1 eV auf 0,5 eV würde sich nach Abbildung 12 ein Größenordnungsverhältnis von etwa 10^8 ergeben. Daher ist die Genauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien besonders wichtig.

Es ist denkbar, dass systematische Fehler die Versuchsauswertung erschweren. Diese könnten durch mehrfache Messreihen reduziert werden. Allerdings muss beachtet werden, dass die Aufnahme der Messwerte sehr zeitaufwendig ist.

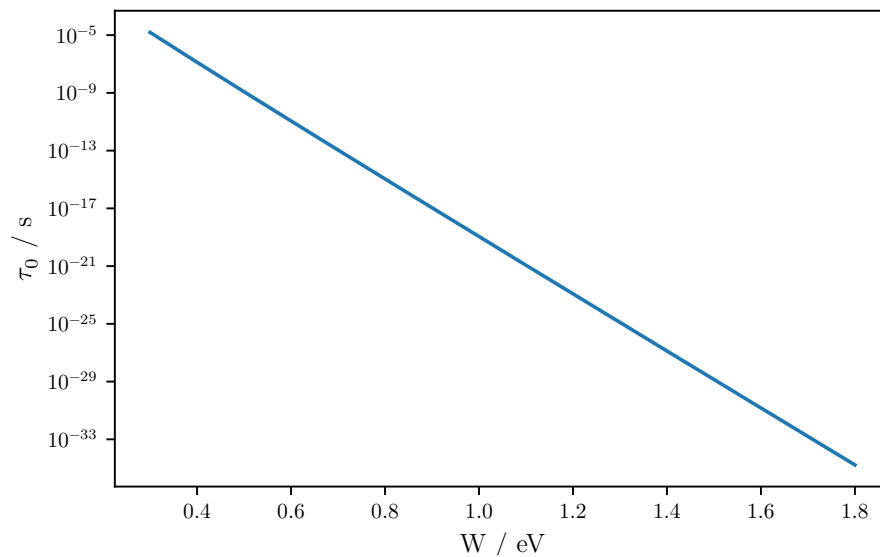


Abbildung 12: Charakteristische Relaxationszeit in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie.

5.3 Fazit

Der Versuch ist gut durchführbar und die Messdaten entsprechen den Erwartungen. Es sind für eine gründliche Auswertung viele Effekte und Bedingungen zu beachten, wie etwa der exponentielle Untergrund, die Relaxationen höherer Ordnung, eine ausreichende Polarisationszeit, die konstante Heizrate und eine möglichst (E, B)-feldfreie Umgebung. Mit diesem Versuch können gute qualitative Aussagen gemacht werden. Für das quantitative Bestimmen von charakteristischen Eigenschaften ist der Versuch nur bedingt geeignet.

Literatur

- [1] Leipzig University of Applied Sciences. *Der Festkörper*. URL: http://www.imn.htwk-leipzig.de/~lueders/informatik/lehrinhalte/b12_festkoerper.pdf (besucht am 21.05.2021).
- [2] TU Dortmund. *V48-Dipolrelaxation in Ionenkristallen*. 2021.
- [3] Richard M. Fuller und Robert G. Fuller. *Research Project for Undergraduates: Ionic Thermoconductivity in Dielectrics*. American Journal of Physics, 1977.
- [4] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. 2. Aufl. Walter de Gruyter GmbH, 2014.
- [5] 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/>.

- [6] Pimenov und Maximilian Michel. *Moderne Physik II*. 27. Aug. 2008. URL: [http://www.uni-jock2.de/Daten/Physik/Skripte/Skript%20-%20Moderne%20Physik%202%20\(Pimenov%20-%20SS%202008\).pdf](http://www.uni-jock2.de/Daten/Physik/Skripte/Skript%20-%20Moderne%20Physik%202%20(Pimenov%20-%20SS%202008).pdf) (besucht am 22.04.2021).