V48

Dipolrelaxationen in Ionenkristallen

 $\begin{array}{c} {\bf Philipp~Zolthoff}\\ {\bf philipp.zolthoff@tu-dortmund.de} \end{array}$

Moritz Bosse moritz.bosse@tu-dortmund.de

Durchführung: 08.12.2021 Abgabe: 12.12.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel	setzung	3					
2	The 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	oretische Grundlagen Ionenkristalle	3 3 4 5 6 6					
3	Aufl 3.1 3.2	Dau und Durchführung Aufbau	6 6 7					
4	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5	Temperatur-Strom-Kurve	14					
5 Diskussion								
6	Anh	ang	19					
Lit	Literatur							

1 Zielsetzung

In diesem Versuch geht es um die Bestimmung der Relaxationszeit τ_0 einer strontium-dotierten Kaliumbromitprobe in Abgängigkeit von der Temperatur. Ebenfalls wird die charakteristische Aktivierungsenergie W für die Diffusion der Leerstellen untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Prinzipien von Polarisationen in Ionenkristallen erläutert und die wichtigen Beziehungen für die Auswertung hergeleitet.

2.1 Ionenkristalle

Ionenkristalle beschreiben die periodische Anordnung von verschieden geladenen Atomen (Ionen). Diese sind auf Grund ihrer unterschiedlichen Ladungsvorzeichen vor allem über eine Ionenbindung gebunden. Ein idealer Kristall besitzt lokal sowie makroskopisch eine Ladungsneutralität, da die Gesamtbindungsenergie so maximiert wird. In einem reellen Kristall kommt es allerdings in den meisten Fällen auf Grund von Unreinheiten durch Wechselwirkung mit der Umgebung, nur lokal zu Ladungsneutralen Konfigurationen, da die Coulombwechselwirkung vorallem bei kleinen Abständen von Bedeutung ist. Denn es gilt

$$F_C \propto \frac{1}{r^2}$$
.

Nun können ebenfalls weitere Stoffe in den Kristall eingebaut werden. Dieser Prozess wird als Dotierung bezeichnet und ist vor allem dann von Interesse, wenn die Eigenschaften des Kristalls beinflusst werden wollen. Die Dotierung von Ionenkristallen mit einem weiteren Ion, welches eine andere Ladung im Vergleich zu den jeweils anderen Basisatomen in dem Kristall hat, sorgt für eine permanente Dipolausbildung. Ein Beispiel für eine solche Dipolbildung ist anhand einer strontiumdotierten Caesiumiodidkristallstruktur in Abbildung 1 angedeutet. Das Dotierungsmaterial, sowie die Leerstelle, verdrängen hierbei die vorher vorliegenden Gitteratome. Die Einbindung der Leerstellen sorgt für eine lokale Ladungsneutralität. Unterhalb sehr großer Temperaturen sind sowohl Leerstelle, als auch Strontium, an die diskreten Gitterplätze gebunden. Es liegen somit nur diskrete Dipolmomente \vec{P} vor.

Bei Temperaturen unterhalb $T=500\,^{\circ}\mathrm{C}$ bewegen sich hauptsächlich die Leerstellen durch den Kristall [1]. Somit wird in diesem Versuch nur diese Art von Polarisation berücksichtigt. Damit es zur Umpolarisation kommt müssen die Leerstellen nun die periodischen Potentialschwellen überwinden können. Die benötigte Energie ist eine charakteristische Größe für die verwendete Probe und sie wird Aktivierungsenergie W bezeichnet.

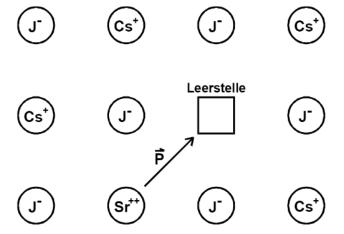


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Caesiumiodidkristallstruktur mit Strontiumdotierung. Zu sehen ist die Dipolbildung \vec{P} zwischen Strontium und Leerstelle. Abbildung nach [1].

2.2 Dipolrelaxation und Boltzmann-Statistik

In einem makroskopischen Kristall der zuvor genannten Art ist die Richtung der vorliegenden Dipole statistisch verteilt, wodurch sich im Mittel ohne äußere Einwirkung ein Gesamtdipolmoment

$$\sum_{i} \vec{P}_{i} = \vec{0}$$

ergibt. Wird nun als äußere Einwirkung eine Temperatur T der Probe betrachtet, so erhalten die Gitteratome eine thermische Energie die sich aus der Boltzmann-Statistik bestimmen lässt. Hierbei gilt nun für die Wahrscheinlichtkeit eines Zustandes n nach [2]

$$P_n \propto e^{-E_n/k_B T}$$
.

Interessant wird es bei Energien $E_n \geq W$, dann haben die Leerstellen genügend Energie um sich im Raum zu bewegen.

Die Relaxationszeit beschreibt nun die Zeit τ_0 zwischen der ersten Umpolarisation des Dipols und der Rückkehr an seine ursprünglichen Stelle. Somit lässt sich für die Relaxationszeit die folgende Proportionalität erwarten

$$\tau(\mathrm{T}) \propto \left(e^{-W/k_B\mathrm{T}}\right)^{-1} \quad \rightarrow \quad \tau(\mathrm{T}) = \tau_0 e^{W/k_B\mathrm{T}}$$
 (1)

Dabei beschreibt das τ_0 die charakteristische Relaxationszeit. Die herausgearbeitete Gleichung (1) zeigt dabei schon eine Möglichkeit die Relaxationszeit möglichst groß werden zu lassen. Dies kann in diesem Versuch durch die starke Abkühlung der Probe erreicht werden, wodurch die Polarisation förmlich "eingefroren" wird.

Es gibt nun zwei mögliche Herangehensweisen um die Aktivierungsenergie W zu berechnen. Diese sind im Folgenden erläutert.

2.3 Depolarisationsstrommethode

Der Depolarisationsstrom beschreibt den messbaren Strom der bei einer Polarisationsänderung einhergeht. Das E-Feld innerhalb der Probe ändert somit seinen Wert und über einen Kondensator lässt sich der abfließende Strom beobachten.

Wichtig für den Strom stellt der Anteil aller Dipole dar, welche in Richtung des Gesamtdipolmoments zeigen. Werden die Dipole von außen über ein E-Feld in eine bestimmte Richtung ausgerichtet, so entspricht dies genau dieser. Mathematisch lässt sich dieser Anteil über eine Langevin-Funktion beschreiben. Für sie gilt nach [4]

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \qquad x := \frac{|\vec{P}||E|}{k_B T}$$

mit der Definition für x aus [1]. Für kleine Temperaturen T lässt sich diese Gleichung bis zur zweiten Ordnung Taylorentwickeln. Es folgt

$$y(\mathbf{T}) = \frac{|\vec{P}||E|}{3k_B \mathbf{T}}.$$

Nun lässt sich folgende Form einer Stromdichte nach [3] definieren

 $j(T) \propto \{\text{Anteil der zu Beginn ausgerichteten Dipole}y(T = T_P)\}$

$$\cdot$$
 {Dipolmoment} \cdot {Relaxations rate}. (2)

Daraus folgt also

$$j(\mathbf{T}) = y(\mathbf{T}_P) |\vec{P}| \left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right).$$

Wobei die Rate proportional zur Anzahl der Dipole ist und es gilt

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\frac{N}{\tau(\mathrm{T})}.$$

Zusammen mit Gleichung (1) folgt daraus bei einer konstanten Heizrate

$$b := \frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const},$$

der folgende Zusammenhang

$$j\left(\mathbf{T}\right) = \frac{\mathbf{p}^{2}\mathbf{E}}{3\mathbf{k}_{\mathrm{b}}\mathbf{T}_{\mathrm{p}}} \frac{\mathbf{N}_{\mathrm{p}}}{\tau_{0}} \exp\left(-\frac{1}{\mathbf{b}\tau_{0}} \int_{\mathbf{T}_{0}}^{\mathbf{T}} \exp\left(-\frac{\mathbf{W}}{\mathbf{k}_{\mathrm{B}}\mathbf{T'}}\right) d\mathbf{T'}\right) \exp\left(-\frac{\mathbf{W}}{\mathbf{k}_{\mathrm{b}}\mathbf{T}}\right). \tag{3}$$

Für kleine Temperaturen $T \approx T_0$ folgt daraus

$$\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{W}{k_B T'}\right) dT' \approx 0 \quad \rightarrow \quad j(T) \approx \frac{p^2 E}{3k_b T_p} \frac{N_p}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{k_b T}\right). \tag{4}$$

Nun kann dieser Ausdruck logarithmiert werden uns es ergibt sich eine lineare Gleichung gegenüber reziproker Temperatur mit Steigung W. Es folgt also

$$\ln(j(\mathbf{T})) = -\frac{W}{k_B} \left(\frac{1}{\mathbf{T}}\right) + \underbrace{\ln\left(\frac{|\vec{P}|^2 |E| \mathbf{N}_P}{3k_B \mathbf{T}_P \tau_0}\right)}_{:=\text{const}}.$$
 (5)

2.4 Polarisationsmethode

Der Unterschied zur vorherigen Methode besteht in der Betrachtung der Gesamtpolarisation \vec{P} des Kristalls. Diese ergibt sich aus dem Gesamtdipolmoment pro Volumeneinheit. Nun wird die Polarisation als proportional zur Anzahl der orientierten Dipole angenommen. Hierbei gilt nun wieder

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = -\frac{P(t)}{\tau(\mathrm{T}(t))}.\tag{6}$$

Die Änderung der Polarisation führt nun zu einem Strom um den Querschnitt F, somit lässt sich schreiben

 $I(t) = F \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}.\tag{7}$

Zusammen mit der Randbedingung, dass die Polarisation zum Zeitpunkt $t \to \infty$ wieder auf Null, also einer reinen statistischen Verteilung folgen soll, kann die Gleichung (7) integriert werden und es ergibt sich

$$\int_{t(T)}^{\infty} I(t)dt = -FP(t). \tag{8}$$

Unter Verwendung von Gleichung (1) und (6) folgt daraus nun

$$\frac{W}{k_B T} = \ln \left(\frac{\int_{\Gamma}^{\infty} I(T') dT'}{I(T) \tau_0 b} \right). \tag{9}$$

Das Problem der oberen Integrationsgrenze lässt sich durch die Wahl einer Temperatur T^* beheben, diese sollte dabei so groß gewählt werden, dass ab der Temperatur $I(T \ge T^*) = 0$ gilt. Unter Berücksichtigung von Untergrundraten.

2.5 Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit

Für die Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit τ_0 wird Gleichung (3) nach T abgeleitet

$$\left. \frac{\partial j}{\partial T} \right|_{T_{\text{max}}} \stackrel{!}{=} 0. \tag{10}$$

Dadurch lässt sich das Maximum $T_{\rm max}$ bestimmen und in Gleichung (1) einsetzen und nach τ_0 auflösen. Es folgt

$$\tau_0 = \frac{k_B T_{\text{max}}^2}{W b} \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B T_{\text{max}}}\right). \tag{11}$$

3 Aufbau und Durchführung

3.1 Aufbau

Zentrales Element zur Messung ist die Probe selbst, die in den Rezipenten gelegt wird. Diese gilt es im Verlauf entsprechend zu erwärmen und zu kühlen. Als Probe lässt sich

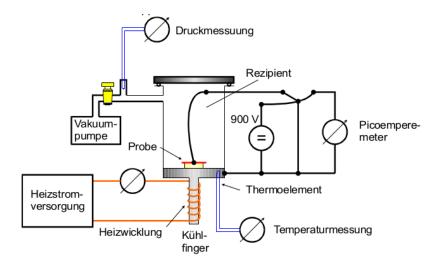


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Anlage zur Messung der Dipolrelaxation nach [6].

Kaliumbromid, der mit Strontium dotiert ist, verwenden. Die Aufwärmung erfolgt durch ein Heiznetzgerät, welches die Heizrate durch Veränderung der angelegten Spannung ändern kann. Hilfreich ist es diesen Prozess durch Wärmeleitpaste zu unterstützen um Verlust durch nicht gut verbundene Kontaktflächen zu vermeiden. Nötig ist es außerdem ein hinreichend gutes Vakuum in einem Rezipienten von $10 \cdot 10^{-2}$ mbar durch eine angeschlossene Vakuumpumpe zu erzeugen. Eventuelle Druckmessungen lassen sich durch ein Messgerät zwischen der Pumpe und dem Vakuum tätigen. Oberhalb und unterhalb der Probe lässt es sich durch einen Plattenkondensator eine Spannung anlegen um so ein elektrisches Feld (um die Probe herum) zu erzeugen. Um die Temperatur zu messen bietet sich ein, am Aufbau angebrachtes, Thermometer an. Konträr zur Heizvorrichtung, lässt sich die Probe durch einen Kühlfinger, der in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß getaucht wird, abkühlen. Ein empfindliches Picoampermeter, angeschlossen an den Kondensatorplatten, steht außerdem bereit im richitgen Moment auch kleine Stromflüsse zu messen.

Im Rezipienten selbst liegt auf der Probe noch eine Metallplatte um das elektrische Feld anlegen zukönnen. Dieses Feld wir mit einer Spannung von bis zu 900 V aufrecht gehalten.

3.2 Durchführung

Zunächst gilt es ein Vakuum im Rezipienten zu erzeugen. Dafür wird die Drehschieber-Vakuumpumpe aktiviert die in der Lage ist einen Unterdruck von bis zu $10 \cdot 10^{-2}$ mbar aufrecht zu halten. Dazu muss die Temperatur der Probe maßgeblich erhöht werden, auf bis zu $320\,\mathrm{K}$ für Kaliumbromit. Kontrolliert wird der Wert mit einem Thermometer. Nun

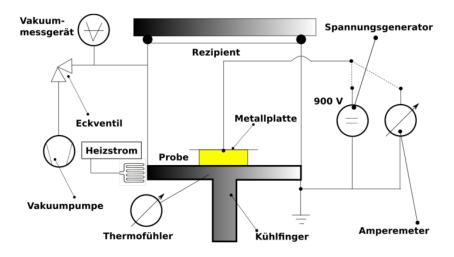


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Anlage zur Messung der Dipolrelaxation mit besonderem Fokus auf den Rezipienten nach [6].

wird eine Spannung von 950 V an die Metallplatte, bzw. den Kondensator, angelegt. Es entsteht also ein elektrisches Feld durch die Probe hindurch. Der Kondensator braucht einige Zeit um vollständig geladen zu sein, so soll also etwa 900 s gewartet werden um eine hinreichende Ladung zu garantieren. Außerdem ist die so gewählte Ladezeit groß gegenüber der Relaxationszeit τ . Sobald die Zeit abgelaufen ist, es bietet sich an diese mit einer Stoppuhr zu messen, gilt es die Probe mit flüssigen Stickstoff auf etwa 210 K zu kühlen. Bevor Messungen stattfinden dürfen, muss die elektrische Spannung ausgeschaltet werden. Da der Kondensator seine Ladung behalten wird, muss dieser Kurzgeschlossen werden und es wird gewartet, bis er die von ihm erzeugte Spannung verloren hat. Nach einigen Minuten darf das Picoampermeter angeschlossen werden. Jedoch muss, wenn dies noch nicht der Fall ist, darauf gewartet werden bis der Stromwert konstant ist. Mit der Heizstromversorgung soll die Probe nun wieder erwärmt werden, wobei die Heizrate, die konstant sein soll, gut beobachtet werden muss. Aus der thermodynamischen Natur folgt, dass es bei ansteigender Tempatur immer mehr Arbeit braucht um etwaige Materie bei konstanter Umgebungstemperatur zu erwärmen. Also sei der Heizstrom variabel am Gerät einstellbar und muss im Verlauf angepasst, bzw. erhöht werden.

Die wichtigen Messdaten für den Versuch die es zu Messen gilt, ist die am Picoampermeter abgelesene Spannung beim Aufheizen und die dabei auftretende Temperatur der Probe. Es werden zwei Messreihen gestartet, wobei die Heizrate von ursprünglich $1\,^\circ$ /min auf $2\,^\circ$ /min variiert wird.

4 Auswertung

In dem Versuch wurde die Dipol
relaxation für zwei unterschiedliche Heizraten b untersucht. Da
 die Temperatur zum Teil manuell nachgeregelt werden musste, bietet es sich an die Heizrate über die gemessenen Temperatur-Zeit-Abstände zu bestimmen. In der Abbildung 4 sind die Temperatur-Zeit Verläufe dargestellt. Durch eine Lineare Regression lässt sich die Heizrate b jeweils bestimmen zu

$$\begin{split} b_1 &= (1{,}009 \pm 0{,}009) \, \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}, \\ b_2 &= (2{,}050 \pm 0{,}023) \, \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}. \end{split}$$

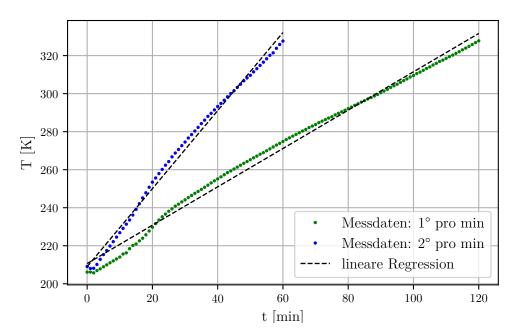


Abbildung 4: Gemessene Temperaturverläufe beider Heizraten b_1 und b_2 .

4.1 Temperatur-Strom-Kurve

Aus den gemessenen Daten 2 und 1 lassen sich nun die Temperatur-Strom Kurven auftragen. Dies ist in den Abbildungen 5 und 6 für die verschiedenen Heizraten gezeigt. Zusätzlich wird der Untergrund durch einen Exponentialfit angedeutet. Dieser besitzt also die Form

$$I(T) = m \cdot \exp(nT)$$
.

Aus den Strom-Temperatur Wertepaaren ergeben sich somit die Parameter m und n, für die jeweilige Heizrate angedeutet durch die Indizes, zu

$$\begin{split} m_1 &= (4{,}050 \pm 2{,}121) \cdot 10^{-9} \, \mathrm{pA}, \\ n_1 &= (0{,}059 \pm 0{,}018) \, \frac{1}{\mathrm{K}}, \\ m_2 &= (1{,}309 \pm 0{,}581) \cdot 10^{-7} \, \mathrm{pA}, \\ n_2 &= (0{,}057 \pm 0{,}015) \, \frac{1}{\mathrm{K}}. \end{split}$$

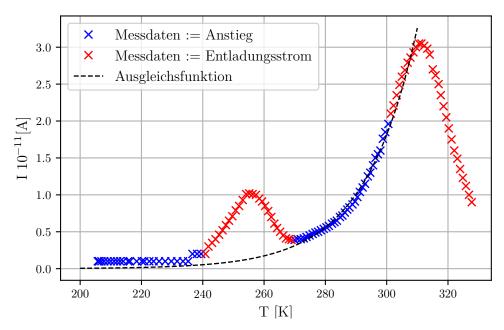


Abbildung 5: Gemessene Strom-Temperaturverläufe bei einer Heizrate $b_1=(1{,}009\pm0{,}009)\,\rm K/min\ mit\ Exponentialfit\ der\ Untergrundrate.$

Ebenfalls lassen sich noch die zuvor gefundenen Ausgleichsfunktionen für die Untergrundrate von den Werten abziehen. Dies ist in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt.

4.2 Berechnung der Aktivierungsenergie über den Strom

Die Aktivierungsenergie W lässt sich wie in dem Abschnitt 2.3 beschrieben nach Gleichung (5) berechnen. Dabei werden die Strommessdaten logarithmiert und gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Wichtig hierbei ist, dass nur ein kleiner Abschnitt von Temperaturen verwendet werden darf, da die Näherung (4) noch gelten soll. Dafür wurde

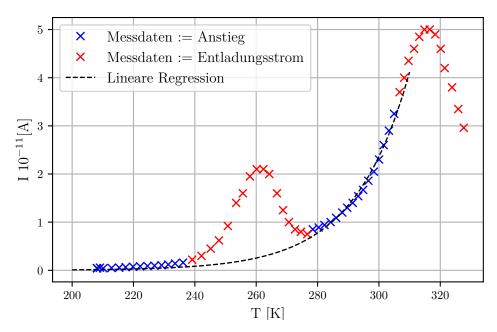


Abbildung 6: Gemessene Strom-Temperaturverläufe bei einer Heizrate $b_2=(2{,}050\pm0{,}023)\,\rm K/min\ mit\ Exponentialfit\ der\ Untergrundrate.$

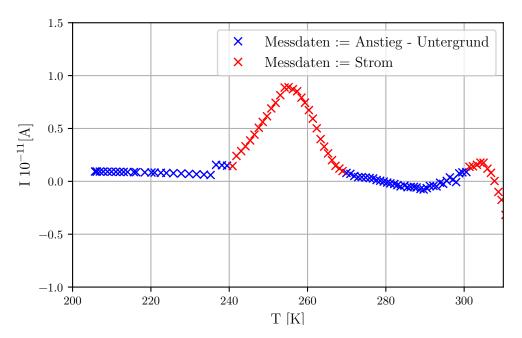


Abbildung 7: Gemessene Strom-Temperaturverläufe bei einer Heizrate $b_1=(1{,}009\pm0{,}009)\,\rm K/min\ mit\ abgezogener\ Untergrundrate.$

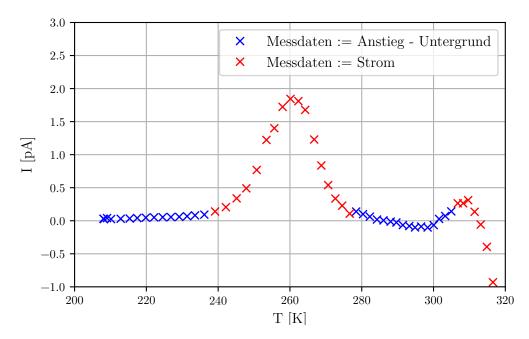


Abbildung 8: Gemessene Strom-Temperaturverläufe bei einer Heizrate $b_2=(2{,}050\pm0{,}023)\,\rm K/min~mit~abgezogener~Untergrundrate.$

hier die Linke Flanke, der in Abbildung 7 und 8 dargestellten ersten Maxima verwendet. Eine Ausgleichsgerade der Form

$$ln(I(T)) = a \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + c,$$
(12)

liefert die Fitparameter für die einzelnen Heizraten

$$\begin{split} a_1 &= (-7374, 38 \pm 528, 68) \, \mathrm{K}, \\ c_1 &= 29, 02 \pm 2, 14, \\ a_2 &= (-9171, 08 \pm 247, 11) \, \mathrm{K}, \\ c_2 &= 36, 33 \pm 1, 00. \end{split}$$

Aus Gleichung (5) lässt sich nun der Zusammenhang zur Aktivierungsenergie W durch folgende Beziehung erreichen

$$W_i = -k_B \cdot a_i. (13)$$

Somit folgt für die Aktivierungsenergien

$$W_1 = (0.64 \pm 0.05) \,\mathrm{eV}, \tag{14}$$

$$W_2 = (0.79 \pm 0.02) \,\text{eV}.$$
 (15)

In den Abbildungen 9 und 10 sind die logarithmierten Messdaten, sowie die Ausgleichsgeraden für die jeweiligen Heizraten dargestellt.

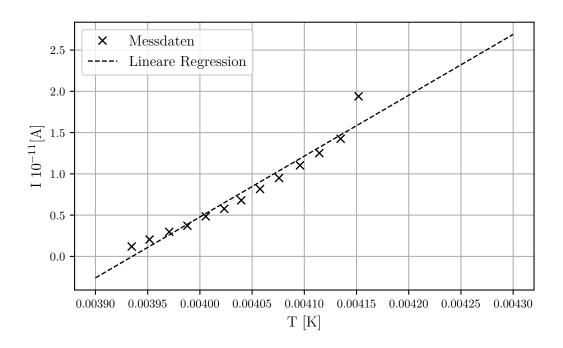


Abbildung 9: Logarithmierter Stromverlauf bei einer Heizrate $b_1=(1{,}009\pm0{,}009)\,\rm K/min~der~linken~Flanke~des~ersten~Maximums.$

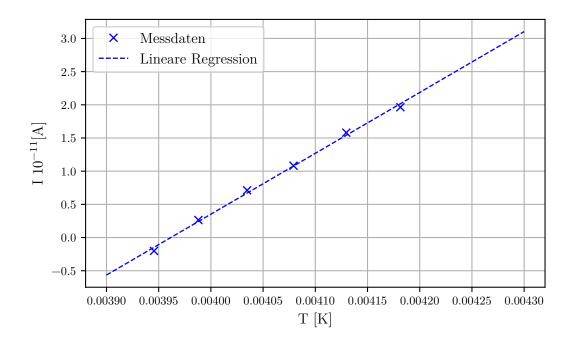


Abbildung 10: Logarithmierter Stromverlauf bei einer Heizrate $b_2=(2{,}050\pm0{,}023)\,\rm K/min~der~linken~Flanke~des~ersten~Maximums.$

4.3 Berechnung der Aktivierungsenergie über die Polarisation

Die zweite Methode die Aktivierungsenergien zu berechnen, verwendet die Polarisationsmethode nach Abschnitt 2.4. Hierfür muss eine numerische Integration des Integrals in Gleichung (9) durchgeführt werden. Eine Möglichkeit stellt eine Integration durch Aufsummieren von Trapeznäherungen. Hierbei gilt

$$I_{\int_{T(x_1)}^{T(x_n)}} = \sum_{i=1}^{n-1} \left((x_{i+1} - x_i) \frac{f(x_{i+1}) + f(x_i)}{2} \right). \tag{16}$$

Wird dies nun für passende Temperaturintervalle für die unterschiedlichen Heizraten durchgeführt, können die Integrale so genähert werden. Bei der Wahl der Intervalle muss stets die genannte Bedingung aus 2.4 erfüllt sein. Es bieten sich die Intervalle

$$\begin{split} \Delta T_1 &= \{240,\!85\,\mathrm{K},\,...,\underbrace{268,\!95\,\mathrm{K}}_{T*_1}\},\\ \Delta T_2 &= \{239,\!15\,\mathrm{K},\,...,\underbrace{280,\!35\,\mathrm{K}}_{T*_2}\}, \end{split}$$

an. Die Integrale bilden für die Zwischenschritte der Temperatur, in den vorher genannten Intervallen, Wertepaare zusammen mit der reziproken Temperatur nach Gleichung (9). Diese wurden in den Abbildungen 11 und 12 aufgetragen. Die Austrittsarbeit ergibt sich dabei wieder durch eine lineare Regression. Die Ausgleichsfunktion der Form

$$\ln\left(\frac{\int_{\Gamma}^{\infty} I(T')dT'}{I(T)b}\right) = a \cdot \frac{1}{T} + c \tag{17}$$

liefert die Parameter

$$\begin{split} a_1 &= (9551,\!42 \pm 253,\!16) \, \mathrm{K}, \\ c_1 &= -35,\!32 \pm 0,\!96, \\ a_2 &= (7902,\!61 \pm 414,\!23) \, \mathrm{K}, \\ c_2 &= -28,\!54 \pm 1,\!60. \end{split}$$

Woraus sich nun die Aktivierungsenergien aus dem Zusammenhang zu Gleichung (9) bestimmen lassen als

$$W_1 = (0.82 \pm 0.02) \,\text{eV},\tag{18}$$

$$W_2 = (0.68 \pm 0.04) \,\text{eV}.$$
 (19)

4.4 Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit

Für die Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit wird die Gleichung (11) verwendet. Dazu werden aus den Abbildungen 7 und 8 die Temperaturwerte des ersten

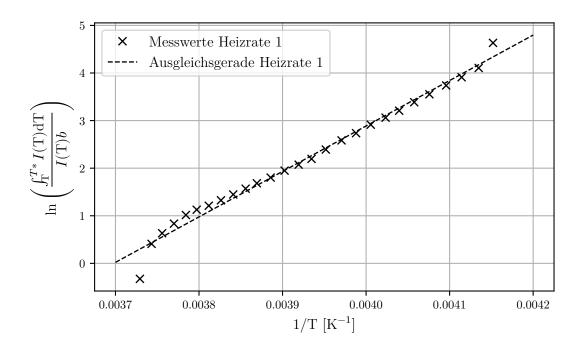


Abbildung 11: Integrierte Messwerte der ersten Heizrate $b_1=(1{,}009\pm0{,}009)\,\rm K/min~gegen~die~reziproke~Temperatur.$

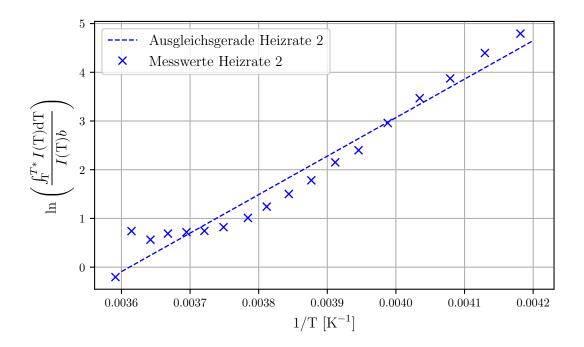


Abbildung 12: Integrierte Messwerte der ersten Heizrate $b_2=(2{,}050\pm0{,}023)\,\rm K/min~gegen~die~reziproke~Temperatur.$

Maximums abgelesen zu

$$T_{1,\text{max}} = 255,45 \,\text{K},$$
 (20)

$$T_{2 \text{ max}} = 260,35 \text{ K}.$$
 (21)

Nun wurden verschiedene Aktivierungsenergie W für die jeweiligen Heizraten berechnet und somit liefern beide einen anderen Wert für τ_0 . Eingesetzt in Gleichung (11) ergibt sich für die erste Heizrate $b_1 = (1,009 \pm 0,009) \, \text{K/min}$:

$$\tau_{0,1,\alpha} = (2.058 \pm 4.834) \cdot 10^{-12} \,\mathrm{s}, \tag{22}$$

$$\tau_{0.1,\beta} = (4.513 \pm 4.211) \cdot 10^{-16} \,\mathrm{s}.$$
 (23)

Sowie für die zweite Heizrate $b_2 = (2,050 \pm 0,023) \, \mathrm{K/min}$:

$$\tau_{0.2,\alpha} = (1,839 \pm 1,686) \cdot 10^{-15} \,\mathrm{s},$$
 (24)

$$\tau_{0.2.\beta} = (2.877 \pm 5.299) \cdot 10^{-13} \,\mathrm{s}.$$
 (25)

Dabei steht der zweite Index für die Heizrate und der dritte Index für die Methode. Die Stromdichtenmethode wird mit α und die Polarisationsmethode mit β gekennzeichnet.

4.5 Darstellung des Temperaturverlaufs der Relaxationszeit

Nun wurden alle wichtigen Parameter für Gleichung (1) für jeweils zwei Heizraten bestimmt. Da es für τ_0 und die Aktivierungsenergie W jeweils zwei Werte gibt, werden diese gemittelt

$$\overline{\tau_{0,1}} = (1,029 \pm 2,417) \cdot 10^{-12} \,\mathrm{s},$$
 (26)

$$\overline{\tau_{0,2}} = (1,448 \pm 2,650) \cdot 10^{-13} \,\mathrm{s},$$
(27)

$$\overline{W_1} = (0.7301 \pm 0.0269) \,\text{eV},$$
 (28)

$$\overline{W}_2 = (0.7351 \pm 0.0224) \,\text{eV}.$$
 (29)

Nach Einsetzen in Gleichung (1) können die resultierenden Funktionen in Abbildung 13 dargestellt werden.

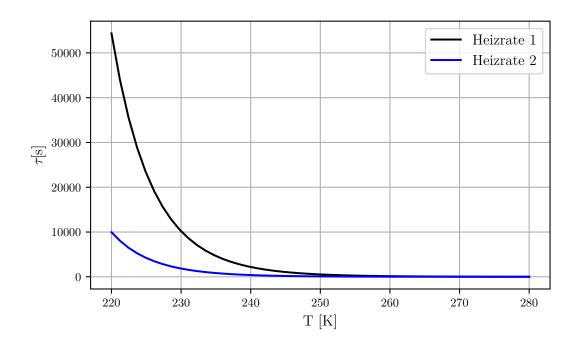


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit bei verschiedenen Heizraten.

5 Diskussion

Die Temperatur weicht besonders am Anfang von der vorgenommenen Heizrate ab. Das liegt daran, dass die Probe noch gekühlt wird und die Heizdrähte noch nicht die erhöhte Temperatur angenommen haben. Bei den späteren Messungen passt sich der Verlauf immer besser an und wird hinreichend gut durch die Veränderung an der Heizspannung korriegert. In der Abbildung 4 sieht man einen guten linearen Verlauf. Das Dewargefäß wurde während des Aufheizen nicht von dem Kühlfinger entfernt, weswegen gerade zu Beginn mit erhöhter Heizspannung erwärmt wurde.

Die gemittelten, nach den zwei Methoden gefundenen, Aktivierungsenergien $\overline{W_b}$, mit Heizrate b, liegen sehr nahe bei beieinander und weisen folgende Abweichung $W_{i,\%}$ zu dem Theoriewert W_{theo} , nach [5], auf.

$$\begin{split} W_{\rm theo} &= 0.66\,\mathrm{eV} \\ W_{1,\%} &= (9.6 \pm 3.3)\,\% \\ W_{2,\%} &= (10.2 \pm 2.7)\,\% \end{split}$$

Die Abweichungen liegen also auch dicht beieinander, was Sinn macht, da mit ansteigender Heizrate keine Veränderung der Aktivierungsenergien einhergehen sollte. Unsicherheiten bei der Berechnung ergeben sich aus den gewählten Intervallen, die die Untergrundrate

von den eigentlich gemessenen Strömen abgrenzen soll. Diese Intervalle sind schwierig zu definieren, da keine klaren Grenzen erkennbar sind. Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Energien wird gefunden, dass die Methode über die Polarisation genauer ist.

Die errechnete Relaxationszeit weicht stark von dem Theoriewert ab. Die Diskrepanz, nicht nur durch die verschiedenen Heizraten, sondern auch durch die unterschiedlichen Methoden, sorgen vorallem in der Berechnung der Relaxationszeit für einen großen Unterschied, da sie mit einer Exponentialfunktion gewichtet werden.

$$\begin{split} \tau_{0,\mathrm{theo}} &= 4 \cdot 10^{-14} \, \mathrm{s} \\ \tau_{1,\%} &= (96 \pm 9) \, \% \\ \tau_{2\,\%} &= (70 \pm 50) \, \% \end{split}$$

Auffällig sind zudem die unterschiedlich hohen Peaks des gemessenen Stroms in Abhängigkeit der Temperatur. Diese folgen daraus, dass bei erhöhter Heizrate die meisten Dipole noch nicht relaxiert sind und die Temperatur weiter stetig steigt. Also liegt eine hohe Anzahl an immer noch orientierten Dipolen vor, die alle wegen der hohen Temperatur fast zeitgelich relaxieren und sich als hohen Strom messen lassen.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass sich mit den uns vorgestellten Methoden gut die Aktivierungsenergien errechnen lassen können. Gleiches gilt weniger für die Relaxationszeit bei der hohe Abweichungen zur Theorie auftreten.

6 Anhang

Tabelle 1: Messreihe zur Bestimmung des anliegenden Stroms, Temperatur und Zeit zur Bestimmung der Dipolrelaxation bei einer Heizrate von $b_2=(2{,}050\pm0{,}023)\,\mathrm{K/min}.$

t [min]	T [K]	$I 10^{-11}[A]$	t [min]	T [K]	$I 10^{-11}[A]$	t [min]	T [K]	I 10 ⁻¹¹ [A]
0	-64.1	0.055	21	-17.5	1.600	42	23.4	1.860
1	-65.1	0.455	22	-15.2	1.950	43	25.2	2.050
2	-65.0	0.040	23	-13.0	2.100	44	26.9	2.300
3	-63.0	0.041	24	-10.8	2.100	45	28.4	2.600
4	-60.3	0.049	25	-8.9	2.000	46	30.1	2.900
5	-57.8	0.055	26	-6.4	1.600	47	31.8	3.250
6	-55.7	0.065	27	-4.4	1.250	48	33.6	3.700
7	-53.3	0.074	28	-2.5	1.000	49	35.1	4.000
8	-51.0	0.082	29	-0.5	0.850	50	36.5	4.350
9	-48.6	0.089	30	1.4	0.800	51	38.3	4.600
10	-46.3	0.096	31	3.5	0.750	52	40.0	4.850
11	-44.0	0.105	32	5.3	0.850	53	41.7	5.000
12	-41.8	0.120	33	7.2	0.890	54	43.4	5.000
13	-39.6	0.140	34	9.1	0.940	55	45.2	4.900
14	-37.0	0.160	35	11.1	1.000	56	47.0	4.600
15	-34.0	0.220	36	12.9	1.090	57	48.3	4.200
16	-31.0	0.300	37	14.9	1.20	58	50.7	3.800
17	-28.0	0.450	38	16.5	1.30	59	52.7	3.350
18	-25.3	0.620	39	18.3	1.400	60	54.5	2.960
19	-22.4	0.920	40	20.1	1.540			
20	-19.7	1.400	41	21.7	1.670			

Tabelle 2: Messreihe zur Bestimmung des anliegenden Stroms, Temperatur und Zeit zur Bestimmung der Dipolrelaxation bei einer Heizrate von $b_1=(1{,}009\pm0{,}009)\,\mathrm{K/min}.$

t [min]	T [K]	I 10 ⁻¹¹ [A]	t [min]	T [K]	$I 10^{-11}[A]$	t [min]	T [K]	I 10 ⁻¹¹ [A]
0	-67.0	0.100	41	-16.9	1.010	82	20.7	1.250
1	-67.0	0.100	42	-15.8	1.000	83	21.5	1.300
2	-67.4	0.100	43	-14.7	0.950	84	22.4	1.400
3	-66.2	0.100	44	-13.8	0.910	85	23.2	1.500
4	-65.3	0.100	45	-12.8	0.850	86	24.0	1.550
5	-64.2	0.100	46	-11.8	0.780	87	24.8	1.600
6	-63.2	0.100	47	-10.8	0.700	88	25.6	1.760
7	-62.1	0.100	48	-9.8	0.610	89	26.4	1.850
8	-61.1	0.100	49	-8.9	0.550	90	27.4	1.960
9	-60.1	0.100	50	-7.9	0.500	91	28.2	2.100
10	-59.1	0.100	51	-6.9	0.450	92	29.1	2.210
11	-57.5	0.100	52	-6.0	0.410	93	30.1	2.350
12	-56.9	0.100	53	-5.0	0.400	94	31.0	2.490
13	-54.7	0.100	54	-4.2	0.390	95	31.8	2.600
14	-53.0	0.100	55	-3.2	0.390	96	32.8	2.690
15	-52.2	0.100	56	-2.2	0.400	97	33.7	2.790
16	-50.6	0.100	57	-1.2	0.400	98	34.6	2.860
17	-49.2	0.100	58	-0.2	0.410	99	35.6	2.930
18	-47.4	0.100	59	0.7	0.430	100	36.4	3.000
19	-45.4	0.100	60	1.7	0.450	101	37.4	3.050
20	-43.4	0.100	61	2.7	0.470	102	38.2	3.050
21	-41.5	0.100	62	3.6	0.490	103	39.1	3.020
22	-39.6	0.100	63	4.5	0.500	104	40.1	2.980
23	-37.9	0.100	64	5.4	0.520	105	40.9	2.900
24	-36.5	0.200	65	6.3	0.540	106	41.9	2.700
25	-35.0	0.200	66	7.2	0.560	107	42.8	2.620
26	-33.7	0.200	67	8.0	0.580	108	43.8	2.500
27	-32.3	0.200	68	9.0	0.610	109	44.5	2.350
28	-31.3	0.300	69	9.8	0.630	110	45.4	2.200
29	-30.1	0.350	70	10.6	0.650	111	46.3	2.050
30	-29.0	0.400	71	11.6	0.700	112	47.1	1.900
31	-27.8	0.460	72	12.4	0.720	113	48.0	1.750
32	-26.7	0.520	73	13.2	0.760	114	48.9	1.600
33	-25.6	0.590	74	14.0	0.800	115	49.9	1.490
34	-24.6	0.650	75	14.7	0.830	116	50.8	1.350
35	-23.5	0.710	76	15.7	0.870	117	51.7	1.230
36	-22.4	0.790	77	16.5	0.910	118	52.7	1.120
37	-21.3	0.850	78	17.3	0.970	119	53.7	1.000
38	-20.1	0.930	79	18.1	1.040	120	54.6	0.900
39	-19.0	1.010	80	19.0	1.100			
40	-18.0	1.020	81	19.8	1.150			

Literatur

- [1] Altanleitung V48 Dipolrelaxation in Ionenkristallen. Fakultät Physik, TU Dortmund. 2021.
- [2] W. J. Briels und J. K. G. Dhont. "Basics of Statistical Physics". In: Soft Matter at Aqueous Interfaces. Hrsg. von Peter Lang und Yi Liu. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 189–220. ISBN: 978-3-319-24502-7. DOI: 10.1007/978-3-319-24502-7_7. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-24502-7_7.
- [3] Richard M. Fuller. "Ionic Thermoconductivity in Dielectrics". In: 1972, S. 1–6. URL: https://digitalcommons.unl.edu/physicsfuller/18/.
- [4] Martin Kröger. "Simple, admissible, and accurate approximants of the inverse Langevin and Brillouin functions, relevant for strong polymer deformations and flows". In: 2015, S. 77–87. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2015.05.007. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025715001007.
- [5] R. Muccillo und J. Rolfe. "Effect of Irradiation on Impurity-Vacancy Dipoles in KBr Crystals Doped with Strontium". In: *physica status solidi* (b) 61.2 (1974), S. 579-587. DOI: https://doi.org/10.1002/pssb.2220610223. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2220610223.
- [6] V48 Dipolrelaxation in Ionenkristallen. Fakultät Physik, TU Dortmund. 2021.