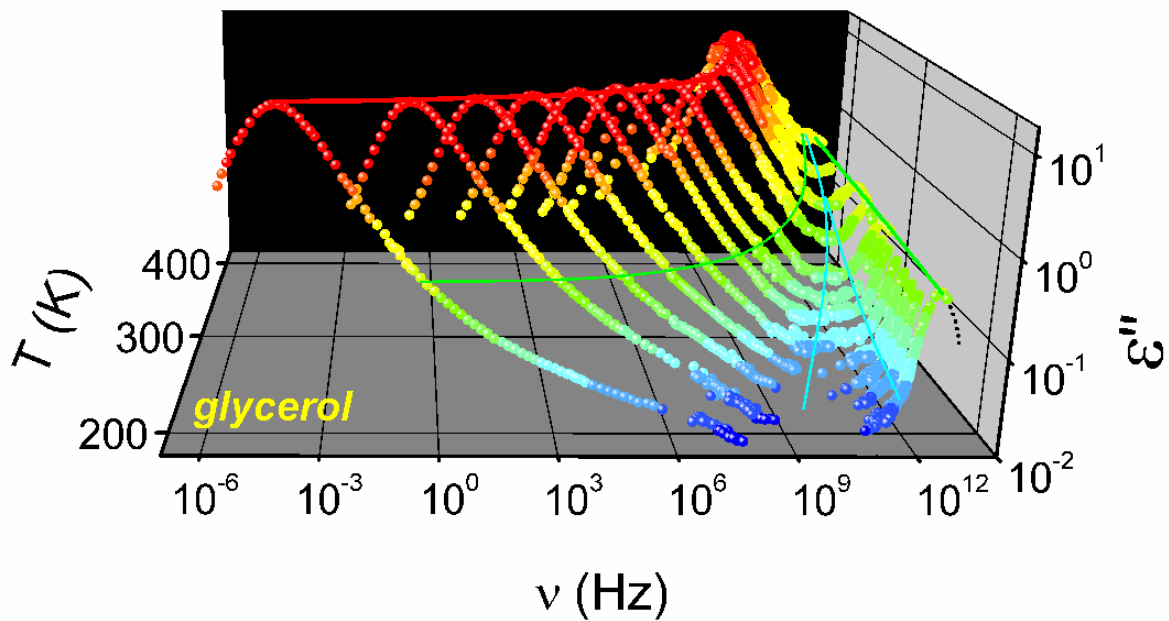


Versuch FP 19

Dielektrische Materialeigenschaften

Raum 208 (Flügel A), Institut für Physik, Gebäude Süd



Inhalt:

1. Dielektrische Materialeigenschaften
 - a) Einführung
 - b) Dielektrische Eigenschaften von Gläsern
2. Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie
 - a) Meßgrößen
 - b) Meßmethoden
3. Mit dielektrischer Spektroskopie untersuchte Phänomene
 - a) Dielektrische Relaxation
 - b) Hüpfleitung
 - c) Ionenleitung
 - d) Sonstige
4. Der Praktikumsversuch
 - a) Aufbau
 - b) untersuchte Materialien
5. Aufgaben
6. Tips zur Vorbereitung
7. Literaturliste
8. Anhang

1. Dielektrische Materialeigenschaften

a) Einführung

Dielektrische Spektroskopie dient zur Untersuchung des Verhaltens einer Probe bei Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes. Die Antwort eines Materials auf ein solches Wechselfeld läßt sich mit verschiedenen komplexen Materialgrößen erfassen (zur Bedeutung komplexer Größen, s. z.B. [Ro]). Am gebräuchlichsten sind die *komplexe dielektrische Konstante* oder *Permittivität* $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ und die *komplexe Leitfähigkeit* $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ (Definitionen in Abschnitt 2a). Die dielektrische Spektroskopie ist eine der wichtigsten Meßmethoden in der Festkörperphysik. Die Messung der dielektrischen Materialeigenschaften trägt viel zum Verständnis der vielfältigen molekulardynamischen Vorgänge in Festkörpern bei, was in Abschnitt 3 genauer erläutert wird. Als Beispiel werden diesem Praktikumsversuch zwei glasbildende Materialien untersucht, die zwei der wichtigsten mit dielektrischer Spektroskopie untersuchbaren Phänomene zeigen: dielektrische Relaxation und Ionenleitung. Speziell für Gläser liefert die Untersuchung der dielektrischen Materialeigenschaften wichtige Beiträge zum Verständnis der mikroskopischen Vorgänge, was im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

Neben diesem für die Grundlagenforschung wichtigen Aspekt ist die Kenntnis der dielektrischen Materialeigenschaften auch für die technische Anwendung von enormer Bedeutung. Ein klassisches Anwendungsbeispiel ist die Herstellung von Kondensatoren unter Verwendung von Materialien mit hoher dielektrischer Konstante ϵ' . Weiterhin ist z.B. die Untersuchung der Ionenleitungseigenschaften von Festkörperelektrolyten durch Messung der komplexen Leitfähigkeit für die Entwicklung neuer Batterietypen und Brennstoffzellen von großer Bedeutung. Neuerdings treten auch die dielektrischen Hochfrequenzeigenschaften ($n > 1$ GHz) in den Vordergrund, da sowohl in der Digitalelektronik als auch in der Kommunikationstechnik ("Handy") immer höhere Frequenzbereiche für die Anwendung erschlossen werden. So müssen zum Beispiel die dielektrische Konstante und der Verlust ϵ'' der in elektronischen Schaltungen verwendeten Isolatormaterialien minimiert werden, um auch bei hoher Miniaturisierung große Signalgeschwindigkeiten und geringes Übersprechen zwischen Leitungen zu gewährleisten.

b) Dielektrische Eigenschaften von Gläsern

"The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition"

(P.W. Anderson, 1995)

Gläser gehören zu den ältesten von Menschen benutzten Materialien. Heute ist Glas nicht mehr aus unserem täglichen Leben wegzudenken und von herausragender technologischer Bedeutung. Dies betrifft natürlich nicht nur die klassischen Anwendungen in Form von Fensterglas, Behältern und optischen Geräten, sondern auch neue Anwendungsgebiete, z.B. in der Kommunikationstechnik (Glasfasern) oder Medizin (bioaktive Implantate). Der moderne wissenschaftliche Glasbegriff eines Materials mit amorpher, d.h. nicht-kristalliner Struktur umfaßt auch die großen Gruppen der Polymere, Glaskeramiken und metallischen Gläser.

Kühlt man eine Flüssigkeit ab, kommt es beim Schmelzpunkt T_s in der Regel zur Kristallisation. Wird die Kristallisation vermieden, z.B. durch schnelles Abkühlen, gelangt man zu einer unterkühlten Flüssigkeit. Beim weiteren Abkühlen erhöht sich die Viskosität *kontinuierlich* über viele Größenordnungen, im Gegensatz zur sprunghaften Erhöhung bei der Kristallisation.

Die *Glastemperatur* T_g läßt sich über die Viskosität definieren: Sie erreicht bei T_g einen Wert von etwa 10^{12} Pa·s, hier findet der Übergang in das starre Glas statt. Die die Viskosität bestimmende Moleküldynamik (Diffusionsprozesse, Reorientierungen) ist durch die *strukturelle Relaxationszeit* t_s gekennzeichnet, die festlegt, wie schnell die Moleküle nach einer Störung in eine Gleichgewichtslage zurückkehren. Eine alternative Festlegung der Glastemperatur erfolgt über die strukturelle Relaxationszeit: $t(T_g) \gg 100$ s. Offensichtlich ist der Glasübergang ein dynamisches Phänomen: Die Größen 10^{12} Pa·s bzw. 100 s sind willkürlich festgelegt; sie lassen sich noch bequem messen, bei größeren Werten werden die Experimente langwierig.

Beim Übergang von der Flüssigkeit zum Glas ändert sich entsprechend der Viskosität auch die strukturelle Relaxationszeit über viele Größenordnungen. Ein mikroskopisches Verständnis dieser Dynamik kann nur erreicht werden, wenn experimentell ein möglichst großes Zeit- bzw. Frequenzfenster abgedeckt wird. Hierzu ist die dielektrische Spektroskopie oder Impedanzspektroskopie ideal geeignet, deren Ergebnisse meist als Frequenzspektren der komplexen dielektrischen Permittivität dargestellt werden. Es wird im Wesentlichen die Relaxationsdynamik der Orientierungen von Molekülen bei einer Auslenkung durch das angelegte elektrische Feld gemessen. Voraussetzung ist natürlich, daß die Moleküle ein Dipolmoment besitzen. Diese Reorientierungsprozesse sind meist eng mit den strukturellen Relaxationsprozessen verknüpft, d.h. die Reorientierungs-Relaxationszeit ist gleich der strukturellen Relaxationszeit.

Neben diesen Relaxationsprozessen ist in vielen Gläsern auch Ladungstransport, meist getragen von Ionen, zu beobachten. Ionenleitende Gläser haben eine erhebliche technische Bedeutung als Festkörperelektrolyte, z.B. bei der Entwicklung neuer Batterietypen. Die Frequenzabhängigkeit der komplexen Leitfähigkeit kann wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus des Ionentransports liefern und zur Entwicklung besser leitender Materialien beitragen.

Die Entwicklung neuer dielektrischer Meßmethoden erlaubt die nahezu kontinuierliche Erfassung von bis zu 20 Frequenzdekaden (s. Titelbild). Dies wird zur Zeit von keiner anderen experimentellen Methode erreicht. Dielektrische Spektroskopie ist daher von herausragender Bedeutung bei der Erforschung der Moleküldynamik von Gläsern.

2. Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

a) Meßgrößen

Die gebräuchlichsten Meßgrößen sind Impedanz, Admittanz, und komplexe Kapazität. Unter Einbeziehung der Geometrie der Probe lassen sich hieraus die Materialkonstanten spezifischer Widerstand r^* , Leitfähigkeit s^* und die Dielektrizitätskonstante ϵ^* gewinnen. All diese Größen sind durch *einfache arithmetische Beziehungen* verknüpft. Es folgt eine kurze Definition der einzelnen Meßgrößen und einige wichtige Umrechnungsvorschriften.

- Impedanz

Die Impedanz ist der komplexe Widerstand. Es wird definiert: $Z \equiv U/I$, wobei U die anliegende Spannung und I der resultierende Strom sind. Der Realteil der Impedanz ist der Widerstand (auch Wirkwiderstand oder Resistanz genannt), der Imaginärteil die Reaktanz X (der Blindwiderstand), also $Z = R + iX$. Der Betrag $|Z|$ wird oft als Scheinwiderstand bezeichnet. Der spezifische Widerstand ergibt sich aus der Definition $r^* = r' + i r'' \circ A/l \times Z$, wobei A der stromdurchflossene Querschnitt und l die Länge des Leiters ist.

- Admittanz

Die Admittanz ist der komplexe Leitwert. Es wird definiert: $Y \equiv I/U$, also gilt $Y = 1/Z$. Der Realteil der Admittanz ist der Leitwert G' (auch Wirkleitwert, Konduktanz). Der Imaginärteil ist die Suszeptanz G'' (auch Blindleitwert B), somit $Y = G' + i G''$. (Manchmal findet man auch $Y = G' - iG''$). Der spezifische Leitwert - die Leitfähigkeit - berechnet sich aus der Geometrie der Probe zu $S^* = S' + i S'' \circ l/A \times Y$.

- Kapazität

Während Impedanz und Admittanz meist zur Charakterisierung des Ladungstransportes in Metallen oder Halbleitern verwendet werden, findet die komplexe Kapazität bzw. die geometrieunabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ^* bei Systemen mit kleinen Leitfähigkeiten Verwendung, deren elektrische Eigenschaften von Polarisierungseffekten dominiert werden.

Die Kapazität C' ist definiert als $C' = Q/U$. Hierbei ist Q die bei Anlegen der Spannung U auf zwei beliebig geformten Leitern vorhandene Ladung. Meist haben die Leiter die Form paralleler Platten. Die Kapazität hängt von der Permittivität ϵ_p des zwischen den Leitern befindlichen Materials ab. ϵ_p ist definiert als $\epsilon_p \equiv D/E$, wobei D die dielektrische Verschiebung und E das elektrische Feld bezeichnen. Bei einem Plattenkondensator ergibt sich $C' = \epsilon_p \cdot A/d$. A ist die Fläche und d der Abstand der Platten. Die dimensionslose Dielektrizitätskonstante ϵ' ist definiert als $\epsilon' \equiv \epsilon_p/\epsilon_0$. Hier ist ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. (Anmerkung: Oft wird auch ϵ_p als Dielektrizitätskonstante und ϵ als relative Dielektrizitätskonstante oder relative Permittivität bezeichnet). Bei Verwendung eines Plattenkondensators berechnet sich also ϵ' nach

$$\epsilon' = C'/C_0, \quad (1)$$

wobei C_0 die Leerkapazität

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot A/d \quad (2)$$

des Kondensators ist.

Die in jedem Material vorhandenen Leistungsverluste (z.B. durch Leitfähigkeit) lassen sich durch Einführen einer komplexen Kapazität $C^* \circ C' - i C''$ bzw. einer komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ erfassen, wenn man definiert: $i\omega C^* \equiv Y = I/U$. Es ergibt sich $C'' = G'/\omega$ und $C' = G''/\omega$, bzw. $\epsilon'' = S''/(e_0\omega)$ und $\epsilon' = S''/(e_0\omega)$. $\omega = 2\pi n$ ist die Kreisfrequenz des elektrischen Wechselfeldes. Man kann zeigen, daß der Imaginärteil von C^* (bzw. ϵ^*) proportional der Energiedissipation des angelegten Feldes in der Probe ist, ϵ'' bezeichnet man daher als dielektrischen Verlust (natürlich geht keine Energie verloren, sondern die Probe wird erwärmt). Oft wird auch der Verlustwinkel δ angegeben. Es gilt $\tan \delta = C''/C' = \epsilon''/\epsilon'$.

Auch in gut isolierenden Materialien gibt es stets eine kleine Restleitfähigkeit. Wegen $C'' = G'/\omega$ führt dies oft für $n \rightarrow 0$ zu einer $1/\omega$ -Divergenz von ϵ'' zu kleinen Frequenzen.

Es sei noch angemerkt, daß oft anstelle der Auftragung der Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil obiger Größen eine Auftragung der Meßergebnisse in der Form Imaginärteil gegen Realteil gewählt wird (sog. Cole-Cole-Plots).

b) Meßmethoden

Zur Abdeckung eines möglichst breiten Frequenzbereiches kommen in der dielektrischen Spektroskopie eine Vielzahl unterschiedlicher Meßmethoden zum Einsatz. Einige der wichtigeren sind:

- Zeitdomäne (10^{-6} - 10^4 Hz)

Der Auf- oder Entladevorgang eines mit dem Probenmaterial gefüllten Kondensators wird zeitabhängig gemessen. Durch Laplacetransformation erhält man die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante. Vorteil: schnelle Erfassung eines breiten Frequenzbereichs, Nachteil: schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, nur für Proben mit kleiner Leitfähigkeit geeignet.

- *LCR-Meter* (10^4 - $3 \cdot 10^6$ Hz)

Selbstabgleichende Meßbrücken (LCR-Meter) ermitteln die Impedanz in Vierpunkttechnik. Siehe Abschnitt 4a. Vorteil: gutes Signal-Rauschverhältnis, genaue Bestimmung der Absolutwerte. Nachteil: lange Meßzeiten bei tiefen Frequenzen, bei hohen Frequenzen stören Kabeleffekte.

- *Reflexionstechnik* (10^6 - $3 \cdot 10^9$ Hz)

Impedanz- oder Netzwerkanalysatoren messen den Reflexionskoeffizienten einer Koaxialleitung, deren Ende durch die Probe abgeschlossen ist. Siehe Abschnitt 4a. Nachteil: geringe Sensitivität, wenn Probenwiderstand deutlich von 50Ω verschieden ist.

- *Resonanzmethoden* (10^8 - $3 \cdot 10^{11}$ Hz)

Die Probe befindet sich in einem Resonator (Hohlraumresonator im Mikrowellenbereich oder Spule bei tieferen Frequenzen). Die Resonanzfrequenz und Güte des Resonators wird gemessen. Vorteil: hohe Sensitivität, Nachteil: für großen Frequenzbereich werden viele verschiedene Resonatoren benötigt, ungenaue Bestimmung der Absolutwerte.

- *Transmissionstechnik* (10^7 - $4 \cdot 10^{10}$ Hz)

Ein Netzwerkanalysator mißt die Transmission einer Koaxialleitung oder eines Hohlleiters. Die Leitung ist mit dem Probenmaterial gefüllt. Vorteil: genaue Absolutwerte, kontinuierlicher Frequenzbereich (Koax), Nachteil: nur für Flüssigkeiten oder leicht bearbeitbare Proben.

- *quasi-optische Methode* ($4 \cdot 10^{10}$ - 10^{12} Hz)

Analog zu einem optischen Spektrometer (z.B. Mach-Zehnder-Aufbau), aber Teflon-Linsen, etc.. Transmission und Phasenverschiebung durch die Probe werden gemessen. Vorteil: Kontinuierlicher Frequenzbereich (im Gegensatz zu Resonanzmethoden), Information über Real- und Imaginärteil (im Gegensatz zu Infrarot), präzise Absolutwerte, Nachteil: Messungen sind aufwendig und teuer.

- *Infrarot-Spektroskopie* (10^{11} - 10^{16} Hz)

Messung der Transmission von Infrarot-Strahlung. Vorteil: hohe Frequenzen, Nachteil: Zur Bestimmung von Real- und Imaginärteil ist Kramers-Kronig-Transformation nötig (ungenau).

Normale Impedanzlabors decken i.d.R. nicht mehr als 10 Frequenz-Dekaden ab, sehr gut ausgestattete Labors höchstens 15. Größere Frequenzbereiche werden weltweit nur in sehr wenigen Labors erreicht. 20 Dekaden wie am hiesigen Institut für Physik sind Weltspitze. 8 Dekaden stehen für das Fortgeschrittenen-Praktikum zur Verfügung.

3. Mit dielektrischer Spektroskopie untersuchte Phänomene

a) Dielektrische Relaxation

Mit dielektrischer Relaxation wird die Antwort eines dipolaren Systems auf ein zeitlich veränderliches Feld bezeichnet. Das Dipolmoment kann dabei entweder permanenter Natur sein (z.B. Glyzerin-Moleküle) oder durch einen zwischen zwei (oder mehr) Positionen hüpfenden Ladungsträger (z.B. ein Proton in einer Wasserstoffbrückenbindung) erzeugt sein. Allgemein kann ein Dipol in einem Festkörper durch ein Teilchen in einem Doppel- (oder Mehrfach-) Muldenpotential angenähert werden. Die Potentialminima entsprechen bestimmten bevorzugten Ausrichtungen des Dipols. Zum Beispiel führt die räumliche Behinderung durch

die umgebenden Moleküle und die Wechselwirkung mit deren Dipolmomenten zur Entstehung einer Energiebarriere, die bei einer Drehung des Glycerin-Moleküls überwunden werden muß. Ein solches System ist durch seine *Relaxationszeit* τ (charakteristische Rückkehrzeit in Gleichgewichtszustand) gekennzeichnet, die die Dynamik des aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkten Dipols angibt. Die Annahme scheint plausibel, daß die zeitliche Änderung der Auslenkung \mathbf{a} nach Abschalten des Feldes proportional der Auslenkung selbst ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die inverse Relaxationszeit:

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot \mathbf{a}(t) \quad (3)$$

Nimmt man ferner an, daß die Dipole unabhängig und mit der gleichen charakteristischen Relaxationszeit τ relaxieren, ergibt sich für die zeitabhängige Polarisierung nach Abschalten des Feldes (Abb. 1a) :

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

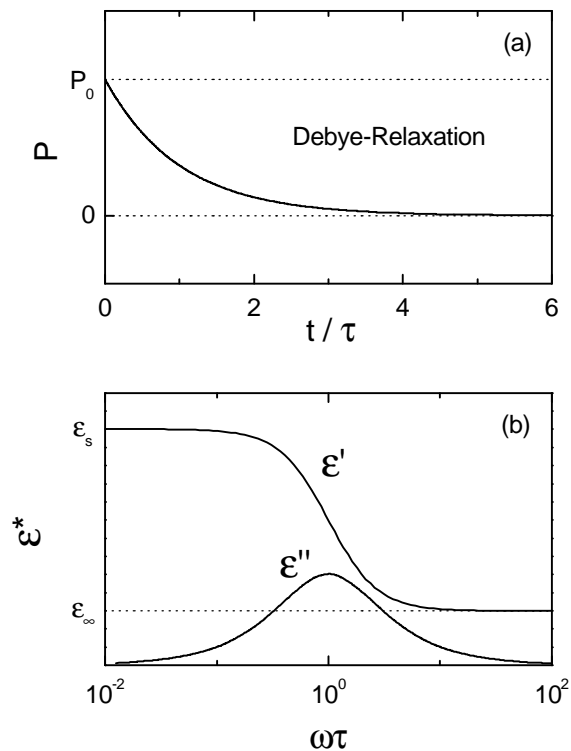


Abbildung 1: (a) Zeitabhängige Polarisation nach Gl. (4). (b) Real und Imaginärteil von $\epsilon^*(\omega)$ für den Debye-Fall (Gl. (5b)).

Hier bezeichnet P_0 die Anfangspolarisation. Mit Hilfe einer Fouriertransformation läßt sich die Frequenzantwort des Systems in Form der frequenzabhängigen komplexen Dielektrizitätskonstanten ermitteln:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (5a)$$

Die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil ergibt dann:

$$\mathbf{e}'(\mathbf{w}) = \mathbf{e}_\infty + \frac{(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty)}{1 + \mathbf{w}^2 \mathbf{t}^2} \quad \mathbf{e}''(\mathbf{w}) = \frac{(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_\infty) \mathbf{w} \mathbf{t}}{1 + \mathbf{w}^2 \mathbf{t}^2} \quad (5b)$$

ϵ_∞ rührt von der *ionischen und elektronischen Polarisierbarkeit* her und kann bei den in diesem Versuch benutzten Frequenzen als konstant angenommen werden. \mathbf{e}_s ist die *statische Dielektrizitätskonstante*, die die Antwort des Systems auf ein statisches elektrisches Feld beschreibt. Formel (5b) führt zu einem Maximum in $\mathbf{e}''(\lg \mathbf{w})$ bei $\mathbf{w} = 1/\mathbf{t}$ mit $\mathbf{e}'' \sim \mathbf{w}$ für $\mathbf{w} \ll 1/\mathbf{t}$ und $\mathbf{e}'' \sim 1/\mathbf{w}$ für $\mathbf{w} \gg 1/\mathbf{t}$. Entsprechend weist $\mathbf{e}'(\lg \mathbf{w})$ bei $\mathbf{w} = 1/\mathbf{t}$ einen Wendepunkt auf und fällt stufenartig von \mathbf{e}_s auf \mathbf{e}_∞ ab (Abb. 1b). Die Halbwertsbreite der Verlustkurve $\mathbf{e}''(\mathbf{w})$ beträgt 1.144 Dekaden. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß für $\mathbf{w} \ll 1$ die Dipole dem Feld folgen können, während für $\mathbf{w} \gg 1/\mathbf{t}$ dies nicht mehr der Fall ist. In beiden Fällen ist der Verlust 0. Ähnlich wie bei einer angeregten Schwingung hat der Verlust dann ein Maximum, wenn die Anregungsfrequenz gleich der Relaxationsrate $1/\mathbf{t}$ der Dipole ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit folgt bei Annahme eines thermisch aktivierten Überspringens der Energiebarriere E einem *Arrheniusgesetz*:

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$

k ist die Boltzmannkonstante. Der "Kehrwert" des Vorfaktors $\mathbf{n}_0 = 1 / (2\pi \mathbf{t}_0)$ heißt Anklopf- oder Versuchsfrequenz. Dem liegt die Vorstellung zugrunde, daß der Dipol mit dieser Frequenz (etwa der einer typischen Gitterschwingung, $\mathbf{n}_0 \approx 10^{12} - 10^{14}$ Hz) versucht, die Barriere zu überwinden. In vielen Systemen, insbesondere auch in vielen ungeordneten Materialien (Gläsern), findet man Abweichungen vom thermisch aktivierten Verhalten. Oft läßt sich dann $\mathbf{t}(T)$ mit dem *Vogel-Fulcher-Gesetz*

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_0 \exp\left[\frac{E_{VF}}{T - T_{VF}}\right] \quad (7)$$

beschreiben, was einer Divergenz der Relaxationszeit bei der sog. *Vogel-Fulcher Temperatur* T_{VF} entspricht. In Abb. 2 sind beide Gesetze in einer sog. Arrhenius-Auftragung aufgetragen. Die Versuche, Gl. (7) mikroskopisch zu deuten sind zahlreich. Keines der vorgeschlagenen Modelle kann jedoch als allgemein akzeptiert gelten, weshalb hierauf nicht näher eingegangen werden soll.

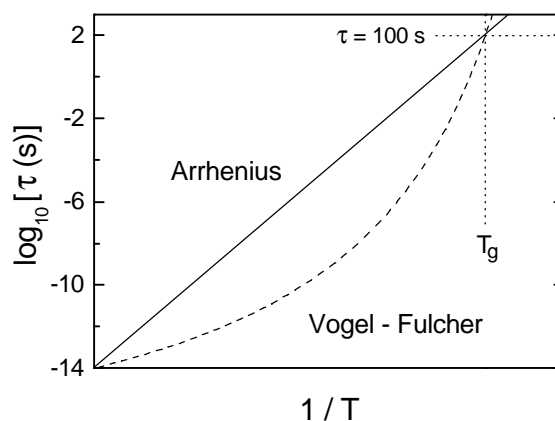


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit in Arrhenius-Auftragung. Gezeigt sind zwei typische Fälle gemäß Gl. (6) und (7). Die Glastemperatur, gemäß der Definition $\mathbf{t}(T_g) = 100\text{s}$ ist eingezeichnet.

Das mit Gl. (3) - (5) beschriebene Frequenz- und Zeitverhalten (Abb. 1) wird als *Debye-Fall* bezeichnet. Der Debye-Fall kommt in der Natur nur äußerst selten vor. Meist sind die Verlustkurven wesentlich verbreitert und zudem oft asymmetrisch. Die Flanken der

Verlustkurven folgen meist Exponentialgesetzen w^m bzw. w^n , mit $0 < m < 1$ und $0 < n < 1$. Zur Erklärung der experimentellen Befunde wird oft eine *Verteilung von Relaxationszeiten* $g(t)$ herangezogen:

$$e^*(w) = e_\infty + (e_s - e_\infty) \int_0^\infty \frac{g(t)}{1+iwt} dt \quad (8)$$

Die Annahme einer Verteilung von Relaxationszeiten liegt nahe, da t in Abhängigkeit von der mikroskopischen Umgebung des Relaxators lokal variieren sollte. Allerdings ist es meist unmöglich, die sich ergebenden Verteilungen mikroskopisch zu erklären.

Oft werden gemessene $e^*(w)$ -Kurven durch einfache Modifikationen von Gl. (5) parametrisiert. Die allgemeinste Form ist die von *Havriliak und Negami* vorgeschlagene Formel:

$$e^*(w) = e_\infty + \frac{e_s - e_\infty}{[1+(iwt)^{1-a}]^b} \quad (9)$$

Die Parameter $0 \leq a < 1$ und $0 < b \leq 1$ bzw. die Exponenten $n = -b(1-a)$ und $m = 1-a$ bestimmen Breite und Asymmetrie der Verlustkurve. Spezialfälle sind die *Cole-Cole-Formel* (symmetrische Verbreiterung) mit $a \neq 0$, $b=1$ und die *Cole-Davidson-Formel* (asymmetrische Verbreiterung) mit $a=0$, $b \neq 1$ (Abb. 3). Separiert man Gl. (9) in Real- und Imaginärteil, erhält man:

$$e' = e_\infty + (e_s - e_\infty) \cos(by) [1 + 2(wt)^{1-a} \sin(a/2) + (wt)^{2(1-a)}]^{-b/2} \quad (10a)$$

$$e'' = (e_s - e_\infty) \sin(by) [1 + 2(wt)^{1-a} \sin(a/2) + (wt)^{2(1-a)}]^{-b/2} \quad (10b)$$

mit

$$\tan(y) = (wt)^{1-a} \frac{\cos(a/2)}{1 + (wt)^{1-a} \sin(a/2)}. \quad (10c)$$

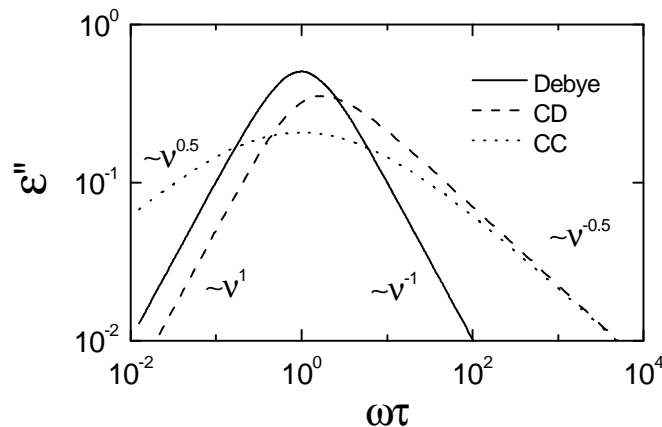


Abbildung 3: $e''(\omega)$ für den Debye-Fall und für die beiden Grenzfälle der Havriliak-Negami-Formel (9), die Cole-Davidson (CD, $b=0.5$) und Cole-Cole (CC) Formel ($a=0.5$).

Es muß betont werden, daß Gl. (9) und die davon abzuleitenden Spezialfälle rein phänomenologische Beschreibungen der experimentell gefundenen $e^*(w)$ -Kurven sind, denen keine mikroskopischen Modelle zugrunde liegen. Allerdings ergibt sich so die Möglichkeit

einer einheitlichen Parameterisierung dielektrischer Meßergebnisse, was eine Voraussetzung für den Vergleich des Verhaltens unterschiedlicher Materialien ist.

b) Hüpfleitung

- *Was ist Hüpfleitung ?*

Die Elektronen in Metallen und im Leitungsband von Halbleitern sind aufgrund der Ausbildung von Bloch-Wellen fast frei beweglich. Ihre Wellenfunktion dehnt sich über den gesamten Festkörper aus. Eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit tritt erst bei sehr hohen Frequenzen auf (>THz). Voraussetzung für die Ausbildung von Bloch-Wellen ist die Periodizität des Kristallgitters. Das Vorhandensein von Unordnung irgendwelcher Art (z.B. bei amorphen Materialien, Defektzentren usw.) führt zur Lokalisierung der Wellenfunktionen.

Diese lokalisierten Ladungsträger können auf das Anlegen eines elektrischen Feldes durch Hüpfen auf einen benachbarten lokalisierten Platz reagieren. Die Aufenthaltszeit an einem Platz ist dabei größer als die Hüpfzeit. Das Hüpfen kann durch thermisch aktiviertes Springen über oder quantenmechanisches Tunneln durch die zwischen den Plätzen vorhandenen Energiebarrieren geschehen. Unabhängig davon haben diese Hüpf-Übergänge stark unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten je nach Hüpfedistanz, der Höhe der Energiebarriere und der Energiedifferenz zwischen den lokalisierten Zuständen. Diese Größen unterliegen aber aufgrund der vorausgesetzten Unordnung einer Zufallsverteilung.

- *Frequenzabhängige Leitfähigkeit bei Hüpfleitung*

Hüpfleitung bedingt im allgemeinen eine frequenzabhängige Leitfähigkeit. Das läßt sich in folgendem stark vereinfachten Bild leicht anschaulich machen. Bei hohen Frequenzen bewegt sich der Ladungsträger im wesentlichen zwischen zwei Plätzen. Bei kleineren Frequenzen werden größere Distanzen zurückgelegt, d.h. es erfolgen mehrere Sprünge, bevor die Feldumkehr auftritt. Mit abnehmender Frequenz steigt die Wahrscheinlichkeit, auf hohe Energiebarrieren oder einen einen relativ weiten Sprung erfordernden Gitterplatz zu stoßen. Daher ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit mit abnehmender Frequenz fällt. Tatsächlich wird bei vielen Materialien Hüpfleitung in Verbindung mit einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit beobachtet.

Es existiert eine große Zahl von mikroskopischen Theorien zur Hüpfleitung, die z.T. nur auf bestimmte Stoffgruppen anwendbar sind. Eines der bekanntesten ist das "Variable Range Hopping"-Modell von Mott, das die Leitfähigkeit in vielen dotierten oder amorphen Halbleitern beschreibt. Der Ladungstransport erfolgt hier durch Tunneln von Elektronen oder Löchern. Für Ionenleiter haben vor allem das "Jump Relaxation"-Modell und das "Diffusion Controlled Relaxation"-Modell Verbreitung gefunden, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

- *Universal Dielectric Response*

Für die Auswertung der im Praktikumsversuch gewonnenen Meßdaten soll das Konzept der "Universal Dielectric Response" (UDR) zur Anwendung kommen. Dieser Begriff wurde erstmals 1977 von Jonscher geprägt. Nach Auswertung von $\mathbf{s}^*(\omega)$ -Daten einer Vielzahl sehr unterschiedlicher Materialien fand Jonscher eine Universalität in der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Form eines Potenzgesetzes $\mathbf{s}' \sim \omega^s$. Für kleine Frequenzen nähert sich $\mathbf{s}'(\omega)$ oft einem konstanten Wert, der mit der *dc-Leitfähigkeit* \mathbf{s}_{dc} übereinstimmt, so daß sich insgesamt ergibt:

$$\mathbf{s}' = \mathbf{s}_{dc} + \mathbf{s}_0 \omega^s \quad (11)$$

Der Exponent s ist stets kleiner als 1 (meist > 0.5) und oftmals temperaturabhängig. Ein

solches Verhalten wurde in amorphen Halbleitern, kristallinen Halbleitern mit Defektzuständen, Gläsern, Polymeren, Ionenleitern und einer Vielzahl anderer Systeme gefunden (eine Übersicht findet man in [Jo77]). Wichtig ist, daß im Gegensatz zu den Vorhersagen der meisten Hüpfleitungs-Theorien s frequenzunabhängig ist. Mit der Kramers-Kronig-Relation (ermöglicht die Berechnung des Imaginärteils aus dem Realteil einer Größe und umgekehrt) ergibt sich dann für den Imaginärteil ebenfalls ein Potenzgesetz mit identischem Exponenten:

$$\mathbf{s}'' = \tan(s\pi/2) \cdot \mathbf{s}_0 \mathbf{w}^s \quad (12)$$

Abb. 4 zeigt das UDR-Verhalten für typische Parameter in einer doppelt-logarithmischen Auftragung. Obwohl die universelle Gültigkeit des UDR umstritten ist und ihr Ursprung weitgehend ungeklärt ist, hat der UDR-Formalismus zur modellneutralen Auswertung von $\mathbf{s}^*(\mathbf{w})$ -Daten große Verbreitung gefunden.

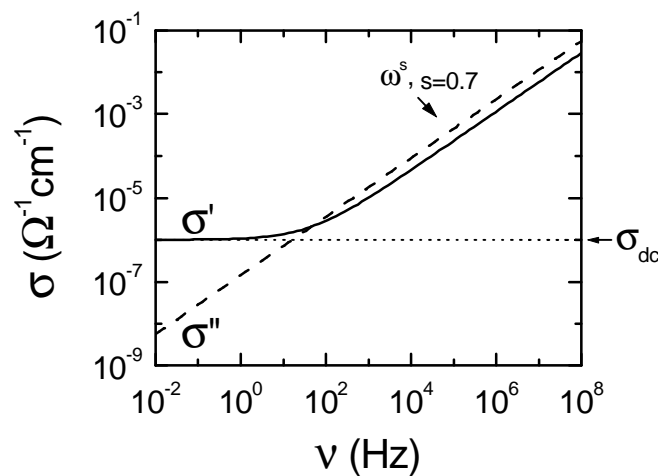


Abbildung 4: $\sigma(\nu)$ für UDR mit $s=0.7$

Zum Schluß sei noch angemerkt, daß in \mathbf{s}'' bei hohen Frequenzen oft ein Übergang vom \mathbf{w}^s Verhalten in einen linearen Anstieg, $\mathbf{s}'' \sim \mathbf{w}$ zu beobachten ist. Dies ist auf den Beitrag von \mathbf{e}_\times zurückzuführen, das von der ionischen und elektronischen Polarisierbarkeit herrührt. Wegen $\mathbf{s}'' = \mathbf{e}'\mathbf{e}_0\mathbf{w}$ (Abschnitt 2a), führt dies zu dem beobachteten linearen Anstieg, der bei hinreichend hohen Frequenzen immer über das \mathbf{w}^s -Gesetz dominieren wird.

c) Ionenleitung

Ionenleiter zeigen i.d.R. Hüpfleitung, d.h. die Leitfähigkeit folgt im wesentlichen dem UDR-Verhalten. In verschiedenen konkurrierenden Modellen wird versucht die mikroskopischen Prozesse beim Ladungstransport zu beschreiben. Da keines dieser Modelle allgemein anerkannt ist, soll hierauf nicht näher eingegangen werden. Die frequenzabhängige Leitfähigkeit von Ionenleitern zeigt einige Besonderheiten, die hier kurz beschrieben werden sollen.

Mit abnehmender Frequenz nähert sich $\mathbf{s}'(\mathbf{w})$ zunächst dem dc-Wert \mathbf{s}_{dc} . Mit weiter abnehmender Frequenz beginnt $\mathbf{s}'(\mathbf{w})$ jedoch weiter zu fallen und dem Wert 0 zuzustreben. Im Realteil der dielektrischen Konstante $\mathbf{e}'(\mathbf{w})$ ist dies von einem starken Anstieg begleitet. Dieses Phänomen ist auf die Ausbildung sogenannter *blockierender Elektroden* (BE) zurückzuführen. Die Ursache ist die Ausbildung einer Raumladungszone durch eine Ansammlung von Ionen vor der Elektrode, die i.d.R. für diese nicht durchlässig ist. Je tiefer die Frequenz ist, desto mehr Ionen bleiben vor der Elektrode "stecken", und die Leitfähigkeit fällt. \mathbf{e}' steigt aufgrund der Ausbildung der Raumladungszone, die wie eine dünne isolierende Schicht nahe der

Probenoberfläche wirkt. Effekte von BE können durch Variation der Probendicke identifiziert werden. Bei Ausbildung von BE kann paradoxerweise die "wahre" Gleichstromleitfähigkeit nur durch frequenzabhängige Messungen korrekt bestimmt werden.

Ein weiteres oft gefundenes Phänomen ist die sog. "Low Frequency Dispersion" (LFD), die sich als leichter Anstieg im dc-Bereich von $s'(n)$ äußert.

d) Sonstige

Mit der dielektrischen Spektroskopie lassen sich eine Vielzahl weiterer interessanter Effekte untersuchen, wovon einige hier kurz Erwähnung finden sollen:

Oft kann die Probe als aus mehreren Komponenten zusammengesetzt gedacht werden (z.B. Körner, Korngrenzen, äußere Kontakte). Um die intrinsischen "bulk"-Eigenschaften von den Einflüssen der Kontakte, Korngrenzen, etc. zu trennen, kann man die Probe durch ein Ersatzschaltbild beschreiben und aus den frequenzabhängigen Impedanzkurven die Größe der einzelnen Elemente bestimmen.

Bei Metallen ergibt sich für sehr hohe Frequenzen ein Abfall von $s'(n)$, was mit der klassischen Theorie von Drude für ein Fermi-Gas erklärbar ist. Er kann als eine Art Trägheitseffekt der Leitungselektronen gedeutet werden und erlaubt Aufschluß über die effektive Masse und die Streurate der Ladungsträger.

Im supraleitenden Zustand ermöglicht die dielektrische Spektroskopie Tests der theoretischen Voraussagen verschiedener Supraleitungs-Modelle. Auch charakteristische Größen, wie die Eindringtiefe können bestimmt werden.

4. Der Praktikumsversuch

Der Versuch soll einen Überblick über die wichtigsten Techniken und Möglichkeiten der dielektrischen Spektroskopie geben. Zum Einsatz kommen relativ moderne Impedanz-Analysatoren, wie sie in vielen Labors für die aktuelle Forschung genutzt werden. Die Experimente sind weitgehend computergesteuert.

a) Aufbau

-Impedanz-Analysator HP4192A (5Hz-13MHz)

Für tiefe Frequenzen (Audiowellbereich) wird ein Impedanz-Analysator HP4192A von Hewlett-Packard verwendet. Dieses Gerät arbeitet nach dem Vektor-Strom-Spannungs Meßverfahren (Abb. 5). Hierbei werden die Ströme durch die Probe und eine in Serie geschaltete Referenz-Impedanz R mit Hilfe einer durch einen Modulator geregelten Gegenspannung auf gleiche Amplitude und Phase gebracht, was mit einem Null-Detektor nachgewiesen wird. Aus der hierzu nötigen Phasen- und Amplitudenverschiebung läßt sich die Impedanz der Probe berechnen. Die Messung erfolgt in Vierpunkttechnik. Im gesamten nominellen Frequenzbereich von 5Hz-13MHz kann nur unter günstigen Umständen gemessen werden. Tatsächlich ist für die tiefsten und höchsten Frequenzen mit systematischen Meßfehlern zu rechnen. Die Steuerung der Frequenzweeps und die Datenaufnahme erfolgt über einen PC.

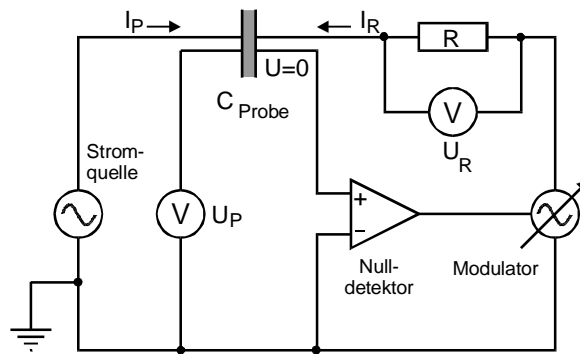


Abbildung 5: Prinzipschaltbild HP4192A

-Impedanz-Analysator HP4191A (1MHz - 1GHz)

Für hohe Frequenzen (Radiowellenbereich) kommt das Reflexionsprinzip zum Einsatz. Die Probe wird an das Ende einer Koaxialleitung montiert und überbrückt Innen- und Außenleiter. Primär wird der komplexe Reflexionskoeffizient G der Probe bestimmt, woraus dann die Impedanz berechnet werden kann. Hierzu besitzt das Gerät entsprechende Rechenkapazitäten. Der gemessene Reflexionskoeffizient stimmt i.d.R. nicht mit dem "wahren" G der Probe überein, da allein schon bedingt durch den Weg, den die Radiowellen bis zur Probe zurückzulegen haben, eine zusätzliche Phasenverschiebung eingeführt wird und außerdem unerwünschte Reflexionen an Übergangsstellen auftreten. Zur Korrektur dieser Effekte bietet der Impedanz-Analysator die Möglichkeit der Kalibration mit drei Standardwiderständen (0Ω , 50Ω , $0S$). Die Steuerung der Frequenzsweeps und die Datenaufnahme erfolgt über einen PC.

-Proben temperierung

Die Niederfrequenzmessungen werden für verschiedene Temperaturen durchgeführt. Die Kühlung der Probe erfolgt durch Höhenjustierung eines Probenstabes in einem Dewargefäß mit Flüssigstickstoff. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Platin-Drahtwiderstand mit bekannter Widerstands-Temperatur-Eichkurve in Verbindung mit einem Temperaturkontroller, der auch zur Temperaturstabilisierung der Probe dient. Nach Vorgabe einer Solltemperatur am Temperaturkontroller wird eine Heizspirale entsprechend angesteuert.

Für Temperaturen oberhalb Raumtemperatur kommt ein elektrisch beheizter, vakuumisolierter Ofen, ebenfalls in Verbindung mit einem Temperaturkontroller zum Einsatz.

b) untersuchte Systeme und Materialien

-Glycerin

Glycerin (Propan-1.2.3-triol) ist ein dreiwertiger Alkohol. Es findet vielseitige Anwendung, z.B. in der Pharmazie, bei der Tabakveredelung, als Frostschutzmittel und in der Sprengstoffindustrie (Nitroglycerin). Für den Physiker ist es insofern von Interesse als es sehr leicht als unterkühlte Flüssigkeit und Glas präpariert werden kann (durch einfaches Abkühlen). Daher wurde und wird Glycerin vielfach zur Untersuchung des Glasübergangs und Glaszustandes verwendet. Impedanz- oder dielektrische Spektroskopie spielt hier eine wichtige Rolle. In diesem Praktikumsversuch werden Messungen oberhalb T_g , d.h. im Übergangsbereich von der Flüssigkeit zum festen Glas durchgeführt. Der auffälligste Befund im dielektrischen

Spektrum von Glycerin ist ein deutlich ausgeprägter Relaxationsprozeß (d.h. ein Verlustpeak in $\epsilon''(\omega)$ und eine Stufe in $\epsilon'(\omega)$, s. Abschnitt 3a). Eine solche sog. α -Relaxation ist typisch für glasbildende Materialien und kann hier mit einer Reorientierung der dipolaren Glycerinmoleküle in Verbindung gebracht werden. Diese Reorientierungsprozesse, die in Glycerin eng mit den strukturellen Relaxationsprozessen verknüpft sind, zeigen die typische kontinuierliche Verlangsamung bei Annäherung an T_g . Zu tiefen Frequenzen findet man zusätzlich einen $1/\omega$ Anstieg von $\epsilon''(\omega)$, der auf eine kleine Restleitfähigkeit aufgrund ionischer Verunreinigungen zurückzuführen ist.

-Zerodur

Als Beispiel für ein ionenleitendes Glas wird Zerodur gemessen, ein Glas auf $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Basis, das von der Firma Schott Glaswerke, Mainz entwickelt wurde. Als Glaskeramik (ein Gemisch aus kristallinen und amorphen Anteilen) besitzt Zerodur eine sehr geringe thermische Ausdehnung und kommt z.B. als Trägermaterial für Spiegelteleskope zur Anwendung. Im Praktikum wird das noch nicht keramisierte "Precursor"-Glas untersucht. Alle Messungen werden weit unterhalb T_g durchgeführt, die Ionen bewegen sich in einer festen Glasmatrix.

-Probenpräparation

Für die Messung von Glycerin (flüssig bei Raumtemperatur) stehen verschiedene Flüssigkeitskondensatoren zur Verfügung. Die Dicke und Fläche der gemessenen Flüssigkeitsschicht muß bestimmt werden. Glycerin ist hygroskopisch, d.h. es sollte nicht zu lange der Luft ausgesetzt sein.

Für die Messung des Ionenleiters stehen für beide Meßmethoden passende Plättchen des Probenmaterials zur Verfügung, die beidseitig metallisch beschichtet sind. Die Metallflächen bilden einen Plattenkondensator. Die kontaktierte Fläche und die Dicke der Proben muß bestimmt werden. Bei der Hochfrequenzmessung wird die Probe zwischen zwei Metallstempel eingelegt. Für die Niederfrequenzmessung sind beide Seiten mit je zwei dünnen Drähten kontaktiert. Die Drähte werden an die Enden der Koaxialleitungen des Probenhalters gelötet.

5. Aufgaben

- Experiment

1. Kalibrieren Sie den HP4191A Impedanz-Analysator.
2. Messen Sie $C'(\omega)$ und $G'(\omega)$ von Glycerin mit dem 4191A Impedanz-Analysator (1MHz-1GHz) bei Raumtemperatur. Messen Sie die Geometriefaktoren zur Berechnung von ϵ' und ϵ'' .
3. Messen Sie $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ von Zerodur-Glas mit dem 4191A Impedanz-Analysator bei Raumtemperatur. Bestimmen Sie die Geometriefaktoren zur Berechnung von σ' und σ'' .
4. Messen Sie $C'(\omega)$ und $G'(\omega)$ von Glycerin mit dem 4192A Impedanz-Analysator (5Hz-13MHz) bei Raumtemperatur und mindestens 4 Temperaturen zwischen 210 und 250K. Bestimmen Sie die Geometriefaktoren zur Berechnung von ϵ' und ϵ'' .
5. Messen Sie $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ eines Ionenleiters mit dem 4192A Impedanz-Analysator bei mindestens 5 Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 650 K. Bestimmen Sie die Geometriefaktoren zur Berechnung von σ' und σ'' .

-Auswertung

1. Erstellen Sie graphische Ausdrücke der Ergebnisse. Für Glycerin sollten $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$, für den Ionenleiter $\sigma'(\omega)$ und $\sigma''(\omega)$ geplottet werden und zwar jeweils die Kurven für alle Temperaturen (für Raumtemperatur Nieder- und Hochfrequenz) in einem Bild (benutzen Sie doppelt-logarithmische Auftragungen).
2. Diskutieren Sie qualitativ die Ergebnisse für $\epsilon''(\omega)$ von Glycerin: Welche der in Abschnitt 3a vorgestellten Kurvenformen paßt am ehesten?
3. Schätzen Sie die Relaxationszeit τ von Glycerin aus der Peakposition in $\epsilon''(\omega)$ ab. Tragen Sie $\log_{10}(\tau)$ gegen $1/T$ auf. Bestimmen Sie die Glasktemperatur ($\tau(T_g) = 100\text{s}$) durch Extrapolation der Kurve.
4. Lesen Sie σ_{dc} von Zerodur-Glas aus dem Niederfrequenz-Plateau der gemessenen $\sigma'(\omega)$ -Kurven ab. Tragen Sie $\log_{10}(\sigma_{dc})$ gegen $1/T$ auf. Bestimmen Sie die Energiebarriere.
5. Bestimmen Sie den Frequenzexponenten s durch Ablesen der Hochfrequenz-Steigung in der doppelt-logarithmischen Auftragung von $\sigma'(\omega)$. Tragen Sie $s(T)$ auf.

Anmerkung: Wegen der bei Impedanzmessungen anfallenden großen Datenmenge empfiehlt sich zur Auswertung die Verwendung eines PC mit entsprechender Plot-Software. Falls kein eigener Rechner zur Verfügung steht, kann die Auswertung im Institut erfolgen.

6. Tips zur Vorbereitung:

Zur Durchführung des Versuchs genügt das Durchlesen der Anleitung. Für Interessierte ist weiterführende Literatur unten aufgeführt (z.T. im Anhang). Eine aktuelle Übersicht über die Untersuchung der Glasdynamik mit dielektrischer Spektroskopie findet sich in [Lu00]. Zur Bedeutung komplexer elektrischer Meßgrößen, s. z.B. [Ro] oder andere Elektronik-Bücher. Einiges zur Relaxationsdynamik, zur Ionenleitung und zur Meßtechnik findet man z.B. in [We] oder anderen Festkörperphysik-Büchern. Etwas ausführlicher sind diese Themen in [Ma] und [Bö] abgehandelt. Für eine zusammenfassende Darstellung des UDR, siehe [Jo77] und [Jo90].

7. Literatur:

- [Bö] C.J.F. Böttcher and P. Bordewijk, "Theory of Electric Polarization", Vol. II (Elsevier, Amsterdam, 1978). (Auszug im Anhang)
- [Jo77] A.K. Jonscher, Nature **267**, 673 (1977).
- [Jo90] A.K. Jonscher, IEEE Electr. Insul. Mag. **6**, No. 2, 16 (1990).
- [Lu00] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand und A. Loidl, Physikalische Blätter, Juni 2000, S. 35.
P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl, Contemporary Physics **41**, 15 (2000).
- [Ma] J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy" (Wiley & Sons, New York), Chap. 2.
- [Ro] K.H. Rohe: "Elektronik für Physiker" (Teubner, Stuttgart).
- [We] C. Weißmantel und C. Hamann, "Grundlagen der Festkörperphysik" (Springer, Berlin), Kap. 9.

8. Anhang

- a) C.J.F. Böttcher and P. Bordewijk, "Theory of Electric Polarization", Vol. II (Elsevier, Amsterdam, 1978). (Auszug)
- b) A.K. Jonscher, IEEE Electr. Insul. Mag. **6**, No. 2, 16 (1990).
- c) P. Lunkenheimer *et al.*, Physikalische Blätter, Juni 2000, S. 35.
- d) P. Lunkenheimer *et al.*, Contemporary Physics **41**, 15 (2000).