



Edin Delic

---

Breitbandmessung der dielektrischen  
Permittivität der Gläser N-BK7 und HY-1  
zwischen 80K und 360K

Bachelorarbeit

Dezember 2015



Fakultät für Physik and Astronomie  
Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg

BACHELORARBEIT

im Studiengang Physik vorgelegt von

**Edin Delic**

geboren in Mannheim

Dezember 2015



**Breitbandmessung der dielektrischen Permittivität  
der Gläser N-BK7 und HY-1 zwischen 80K und  
360K**

Die Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Edin Delic am  
Kirchhoff-Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
**Herrn Prof. Dr. C. Enss**



Das oxidische Mehrkomponentenglas HY-1 weist im Bereich der Raumtemperatur eine vergleichsweise große elektrische Leitfähigkeit auf. Zudem zeigt dieses System einen zweiten Glasübergang bei rund 260 K [Nei15], dessen mikroskopische Ursache in der Ionendynamik der im HY-1 Glas enthaltenen Holmiumionen liegen könnte.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine vergleichende Untersuchung der dielektrischen Permittivität von HY-1 und N-BK7 Glas für Temperaturen zwischen 80 K und 360 K im Frequenzbereich zwischen 10 mHz und 10 kHz durchgeführt. N-BK7 weist eine ähnliche Elementzusammensetzung wie HY-1 auf, enthält aber im Unterschied zu HY-1 kein Holmium.

Die Glasprobe befindet sich hierfür als Dielektrikum in einem Plattenkondensator. Deswegen Impedanz wird mit einer Messbrücke und einem Impedanzanalysator gemessen. Die Messungen werden in einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kryostaten durchgeführt. Während N-BK7 im zugänglichen Temperaturbereich praktisch keine elektrische Gleichstromleitfähigkeit aufweist, ist diese bei HY-1 deutlich ausgeprägt: Die elektrische Leitfähigkeit bei 300 K ist bei HY-1 rund einen Faktor 3000 größer als bei N-BK7. Die experimentell aus dem dielektrischen Modul ermittelten Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit betragen 1,1 eV für N-BK7 und 0,7 eV für HY-1.

## Broadband measurement of the dielectric permittivity of the glasses N-BK7 and HY-1 between 80K and 360K

The oxide glass HY-1 exhibits a pronounced electric conductivity around room temperature. In addition, this system shows a second glass transition around 260 K [Nei15]. The microscopic origin of this transition may be found in the ion dynamics of the Holmium ions in HY-1.

In this thesis, a comparing study of the dielectric permittivity of HY-1 and N-BK7 glass for temperatures between 80 K and 360 K in the frequency range from 10 mHz and 10 kHz was conducted. N-BK7 has a similar chemical composition as HY-1, but does not contain any Holmium.

The glass samples are placed between the electrodes of a parallel plate capacitor. The impedance of the sample-filled capacitor is measured using a liquid nitrogen cooled cryostat.

While N-BK7 shows practically no electric conductivity in the attainable temperature range, in HY-1 a pronounced DC-conductivity is found: The electrical conductivity at 300 K differs by a factor of approximately 3000.

A second glass transition, as observed in HY-1, is not present in N-BK7. The electric conductivity activation energies determined experimentally using the dielectric modulus are 1,1 eV for N-BK7 and 0,7 eV for HY-1.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1	Glasübergang . . . . .	3
2.2	Glasstruktur . . . . .	3
2.3	Energiehyperfläche . . . . .	5
2.4	Ionenleitung in Gläsern . . . . .	6
2.5	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	7
2.5.1	Dielektrische Messgrößen . . . . .	7
2.5.2	Debye'scher Relaxator . . . . .	9
2.5.3	Modulformalismus . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>13</b>
3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	13
3.2	Messung der dielektrischen Funktion . . . . .	15
3.3	Probe . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
4.1	Dielektrische Permittivität von N-BK7 . . . . .	19
4.2	Dielektrischer Modul von N-BK7 . . . . .	21
4.3	Leitfähigkeit von N-BK7 . . . . .	23
4.4	Messergebnisse von HY-1 . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>29</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>31</b>



# 1. Einleitung

Festkörper lassen sich aufgrund ihrer mikroskopischen Struktur in zwei Kategorien einteilen, die der Kristalle und die der amorphen Festkörper.

Während die Anordnung der Atome in Kristallen völlig regulär ist und damit eine langreichweitige Ordnung existiert, weisen amorphe Festkörper lediglich eine Nahordnung auf. Die Translationssymmetrie fehlt hier völlig, was die theoretische Beschreibung kompliziert macht.

Im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern, die einen definierten Schmelzpunkt haben, geschieht der Übergang von Schmelze zum Festkörper bei Gläsern graduell. Die Glasübergangstemperatur wird als die Temperatur definiert, bei der die Viskosität der Schmelze  $10^{13}$  Pas erreicht hat. Die mikroskopischen Vorgänge beim Glasübergang sind weitgehend unverstanden. Im Glaszustand hat das System infolge der Umordnung Relaxationsmöglichkeiten, die Kristallen fehlt. Thermisch aktivierte Vorgänge - oft als strukturelle Relaxation bezeichnet - dominieren das Verhalten zwischen der Glasübergangstemperatur und einigen Kelvin. Unterhalb von einigen Kelvin wird das Verhalten amorpher Festkörper durch quantenmechanisches Tunneln bestimmt [And72, Phi72, Hun11].

Neben den strukturellen Vorgängen beim Glasübergang zeigen viele Gläser eine Iondynamik bis ganz allgemein eine Gleichstromleitfähigkeit. Der Mixed-Alkali-Effekt ist ein bekanntes Beispiel dafür. Dieser noch weitgehend unverstandene Effekt sorgt für eine Änderung der Leitfähigkeit von einigen Größenordnungen. In der vorliegenden Arbeit wurden N-BK7 (Schott AG) und HY-1 (Hoya Optics) untersucht. Die Hauptbestandteile von N-BK7 sind Silizium, Barium und Natrium. Zusätzlich enthält HY-1 zu der Zusammensetzung von N-BK7 Holmiumionen. An HY-1 wurde eine große elektrische Leitfähigkeit beobachtet [Nei15]. Die Ursache blieb allerdings unklar.

Mittels dielektrischer Spektroskopie im Frequenzbereich zwischen 10 MHz und 10 kHz werden in dieser Arbeit beide Glasproben im Temperaturbereich zwischen 80 K und 360 K untersucht und die Ergebnisse sowohl im Formalismus des dielektrischen Modulus als auch in Form der elektrischen Leitfähigkeit analysiert.

Kapitel 2 diskutiert die physikalischen Grundlagen der Dielektrika. Im dritten Kapitel wird neben dem Versuchsaufbau die Messmethode näher gebracht. Im vierten Kapitel erfolgt die Diskussion der Ergebnisse. Und im letzten werden dann die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Experimente geliefert.



## 2. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die nötigen theoretischen Grundlagen zur Beschreibung von Gläsern aufgeführt und die Messmethode vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird zunächst darauf eingegangen, was ein Glas ist. Im zweiten Abschnitt soll dann auf die Theorie der dielektrischen Spektroskopie eingegangen werden.

### 2.1 Glasübergang

Der Glasübergang wird durch die Glasübergangstemperatur  $T_G$  oder auch Glastemperatur charakterisiert.  $T_G$  wird über die Viskosität der Schmelze definiert. Überschreitet diese einen Wert von  $10^{12,3}$  Pa s [Don01] so geht die Schmelze von dem flüssigen in den Glaszustand über<sup>1</sup>. Zwischen der Viskosität  $\eta$  und der Relaxationszeit  $\tau$  besteht ein linearer Zusammenhang:

$$\eta \approx G\tau \tag{2.1}$$

Wobei hier  $G$  der Schubmodul ist und zwischen  $10^9$  Pa und  $10^{12}$  Pa liegt [Don01]. In Abbildung 2.1 sieht man den Verlauf des Volumens einer abkühlenden Schmelze in Abhängigkeit der Temperatur. Im Vergleich zum Kristall ist bei einem Glas kein abrupter Abfall des Volumens zu erkennen, sondern ein kontinuierlicher. Die Glasübergangstemperatur hängt von dem Abkühlprozess der Schmelze ab. Je langsamer abgekühlt wird, desto kleiner ist die Übergangstemperatur.

### 2.2 Glasstruktur

In diesem Abschnitt soll auf die innere Struktur in einem Glas eingegangen werden. Zunächst unterscheidet sich ein Glas grundsätzlich von einem Kristall, da dem Glas jegliche Periodizität der Anordnung der Atome und Fernordnung fehlt. Eine Charakterisierung wie beim Kristall mit Hilfe der Elementarzelle ist nicht möglich. Makroskopisch sind Gläser isotrop wie Gase oder Flüssigkeiten. Eine Nahordnung auf der Längenskala  $10 \text{ \AA}$  existiert jedoch [Ell90]. Diese Nahordnung kann beispielsweise mittels Röntgenbeugung am Glas experimentell nachgewiesen werden [Fel93].

---

<sup>1</sup>In der Literatur findet man auch andere Definitionen für diesen Wert [Ell90] gibt eine Viskosität von  $10^{13,6}$  Pa s an, was einer Relaxationszeit von einem etwa Tag entspricht. Während [Fel93] eine Viskosität von  $10^{13}$  Pa s angibt

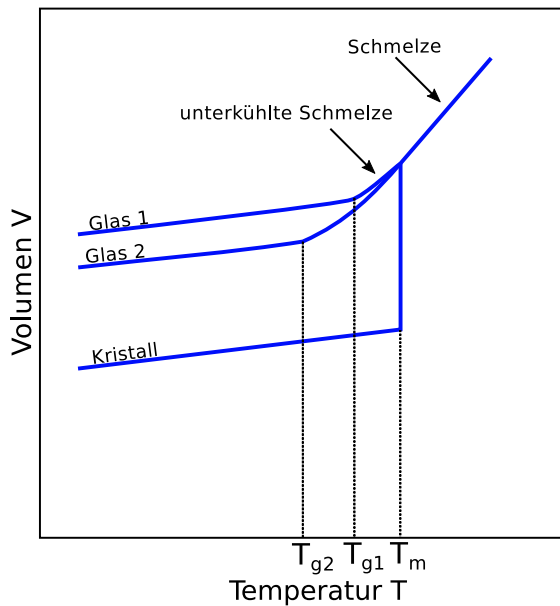


Abbildung 2.1: Typischer Glasübergang zweier gleicher Gläser, die mit unterschiedlichen Abkühlraten gekühlt wurden. Glas 1 wurde schneller als Glas 2 gekühlt und besitzt demnach eine höhere Glasübergangstemperatur  $T_g$ .  $T_m$  bezeichnet die Schmelztemperatur des Kristalls. Im Falle einer beliebig kleinen Kühlrate, wäre es ein idealer Glasübergang. [Rei05, Ell90].

In Abbildung 2.3 kann man den Unterschied der Struktur bei Gläsern und Kristallen erkennen. Hier ist ebenfalls zu sehen, dass die Bindungslängen, sowie die Bindungswinkel bei Glas variieren können, während sie beim Kristall immer gleich bleiben. Deswegen ist die freie Energie im Kristall minimiert, während Glas eine größere freie Energie aufweist. Diese kann auch nur etwas über der des Kristalls liegen, sodass die Möglichkeit der Kristallisation des Glas besteht [Fel93].

Ein Glas besteht aus verschiedenen Molekülen und Atomen, welche man in drei Klassen unterteilen kann [Tal74]. Zunächst gibt es die Netzwerkformer. Das sind Moleküle, die von selbst ein Netzwerk bilden können. Diese bestehen immer aus Sauerstoffatomen, die einen Tetraedern um das andere Atom bilden. Zu diesen gehören  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Dann gibt es die Modifikatoren, die kein neues Netzwerk bilden. Sie setzen sich zwischen die Tetraeder des Netzwerks und binden elektrostatisch an dieses (Abb. 2.2). Natrium und Kalzium sind Beispiele für solche Modifikatoren. In Abbildung 2.2 ist ein Beispiel für die Veränderung eines Netzwerks nach Hinzugabe eines Modifikators dargestellt. Zur letzten Klasse gehören die bedingten Netzwerkformer. Bedingte Netzwerkformer bilden kein Netzwerk von selbst, sie verhalten sich aber wie welche, wenn noch andere eingefügt werden. Ein Beispiel dafür wäre Aluminium.

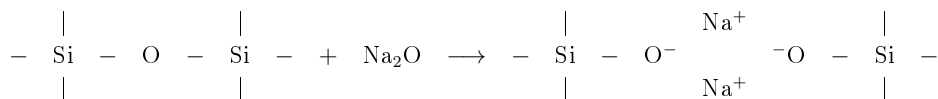


Abbildung 2.2: Dargestellt ist die Veränderung der chemischen Bindungen eines  $\text{Si}_2\text{O}$ -Netzwerks (Netzwerkformer) nach Dotierung eines  $\text{Na}_2\text{O}$ -Moleküls (Modifikator). Die  $\text{Na}^+$ -Kationen binden elektrostatisch an die  $\text{O}^-$ -Anionen [Tal74].

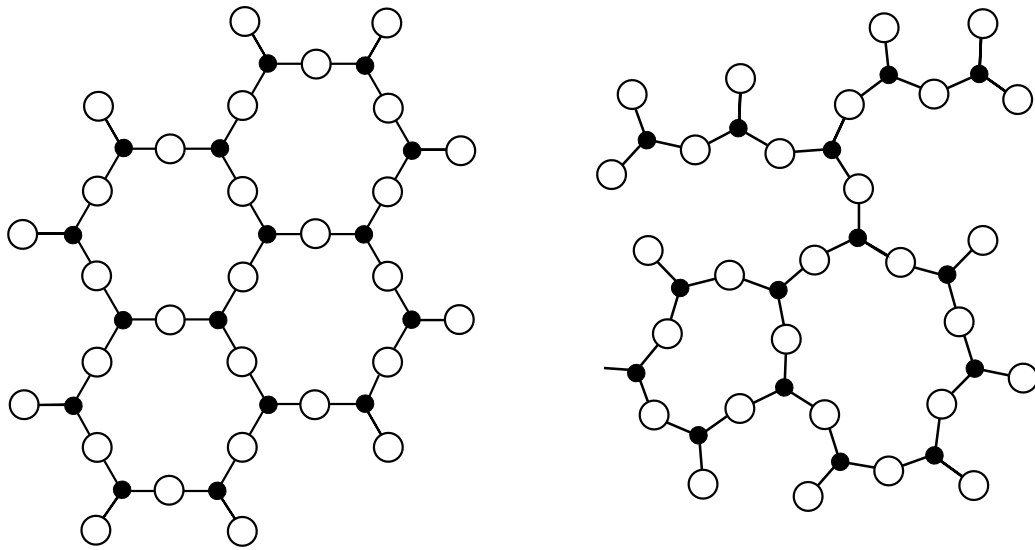


Abbildung 2.3: Vergleich zwischen Kristallstruktur (links) und Glasstruktur (rechts) der selben Zusammensetzung. Man erkennt, dass die Glasstruktur keine Fernordnung besitzt aber in der Nahordnung Regelmäßigkeiten aufweist, während der Kristall periodisch und regelmäßig ist [Zac32].

## 2.3 Energiehyperfläche

Nun soll auf eine Theorie eingegangen werden, die die molekulare Bewegung in amorphen Festkörpern, sowie in viskosen Flüssigkeiten beschreibt. Bei dieser Theorie geht Goldstein [Gol69] davon aus, dass in einem System mit  $N$  Teilchen ein Potential  $U$  existiert, welches eine Funktion von  $3N$  Konfigurationskoordinaten abhängt.  $U$  wird als Energiehyperfläche gegen einen  $(3N + 1)$ -dimensionalen Raum aufgetragen. Ein Beispiel einer solchen Hyperfläche für ein Teilchen ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Goldstein geht davon aus, dass es viele Potentialbarrieren gibt, die intrinsisch mit dem Glaszustand einhergehen. Im flüssigen Zustand kann sich ein Punkt der Energiehyperfläche „bewegen“, wenn die thermische Energie hoch genug ist. Somit kann die Flüssigkeit fließen, während Energie und Volumen unverändert bleiben.

Fängt man nun an die Flüssigkeit zu kühlen, so erstarrt diese nach gewisser Zeit zum Glas. Dieser Zustand ist so zu verstehen, dass sich der Punkt nun aufgrund seiner abnehmenden thermischen Energie in ein Minimum der Grobstruktur begibt. Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, hängt die Glasübergangstemperatur von der Geschwindigkeit des Kühlens der Schmelze ab. Dieses Phänomen kann auch mit Hilfe der Theorie erklärt werden. Da der Grobstruktur eine Substruktur aufweist, kann es beim Abkühlen dazu kommen, dass der Zustand innerhalb eines Minimums liegt, dass aber nicht der Zustand der niedrigsten Energie ist. Somit unterliegt das System anderen Bedingungen und hat folglich andere Eigenschaften.

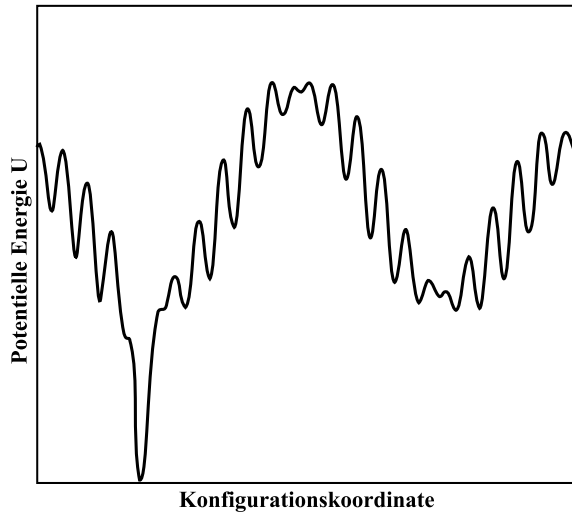


Abbildung 2.4: Dargestellt ist eine Energielandschaft nach dem Bild von Goldstein. Vereinfacht ist hier das zweidimensionale Potential einer eindimensionalen Konfigurationskoordinate abgebildet. Das System kann sich auf der Hyperfläche bewegen und Übergänge zwischen den Minima der übergeordneten Struktur stehen für strukturelle Relaxation. Dieser übergeordneten Struktur ist eine Substruktur zugeordnet, die Sekundärprozesse erklären kann.

Erhöht man nun die Temperatur, sodass man aber immer noch im Glaszustand bleibt, dann treten molekulare Neuordnungen in verschiedenen Regionen zur selben Zeit auf. Unter diesen Bedingungen hält sich der Zustand nicht mehr die ganze Zeit innerhalb eines Potentialminimums auf, jedoch in der Nähe. Also ist das System eher in einem Prozess ständiger Übergänge, aber wiederum immer in der Nähe eines Minimums. Dieser Prozess wird auch strukturelle Relaxation genannt.

## 2.4 Ionenleitung in Gläsern

Neben den strukturellen Relaxationen trägt die Ionendynamik wesentlich zu den dielektrischen Eigenschaften des Glases bei. Hierbei ist die Ionendynamik eine Art von „Hüpfen“ von einem Potentialminimum zu dem nächsten. Im Allgemeinen hat jedes Ionen aufgrund thermischer Energie eine gewisse Wahrscheinlichkeit durch Hüpfen zu einem anderen Minimum zu gelangen. Dieses Hüpfen hat jedoch keine Vorzugsrichtung und ist rein zufällig. Ionenleitung kann durch hohe Alkalikonzentrationen im Glas hervorgerufen werden. Eine Leitung von Kationen ist in der Regel üblicher als die von Anionen [Ang86].

Legt man ein elektrisches Feld an das Glas an, so ändert sich die Ionenleitung, die zuvor statistisch, also ohne Vorzugsrichtung war. Mit dem Feld ermöglicht man den Ionen eine gerichtete Bewegung, welche durch die Messung der Leitfähigkeit sichtbar wird. Das liegt daran, dass die Ionen auf ein höheres Potential befördert werden und es somit für sie einfacher ist Potentialbarrieren zu überwinden. Im allgemeinsten Fall gilt für die Leitfähigkeit  $\sigma$  folgende Gleichung [Ell90, Kre03, Tal74]:

$$\sigma = nq\mu \quad (2.2)$$



Hier ist  $n$  die Konzentration der mobilen Ladungsträger mit der Ladung  $q$  und  $\mu$  die Mobilität der Ladungsträger. Mittels dem oben genannten Modell findet man für die Leitfähigkeit [Ell90, Tal74]:

$$\sigma_{DC} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

$A$  ist hier eine Konstante, die von einigen Parametern abhängt, welches vom Modell abhängt.

Hat man nun kein statisches Feld, sondern ein periodisches Wechselfeld, so gelten neue Zusammenhänge. Das periodische Feld sorgt für eine Orientierung der Dipole im Glas, welche zu den dielektrischen Eigenschaften beitragen. Ein markanter Unterschied zur DC-Leitung ist, dass bei der AC-Leitung nicht nur die mobilen sondern auch die immobilen Ladungsträger von Bedeutung sind [Tal74]. Zwischen Leitfähigkeit und Frequenz wurde ein empirischer Zusammenhang festgestellt, welcher wie folgt beschrieben werden kann [Mar86]:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s \quad \text{mit} \quad 0 < s < 1 \quad (2.4)$$

hier wird  $\sigma(0) = \sigma(\omega \rightarrow 0)$  als DC-Leitfähigkeit definiert.  $A$  ist eine Konstante und  $s$  eine mit der Temperatur fallende Funktion.

Ein noch weitgehend unverstandenes Phänomen ist der Mixed-Alkali-Effekt. Wenn die mobilen Ladungsträger Alkaliionen sind und man einen Bruchteil dieser durch eine andere Sorte von Alkaliionen ersetzt, so ändern sich makroskopische Eigenschaften wie das molare Volumen, Dichte, etc. linear oder kaum. Jedoch ändern sich die mikroskopischen Eigenschaften, die von der Ionenbewegung abhängig sind, wie Leitfähigkeit, Viskosität, etc.[Ell90] drastisch. Die Leitfähigkeit kann sogar um 6 – 8 Größenordnungen reduziert [Swe03] werden.

## 2.5 Dielektrische Spektroskopie

In diesem Abschnitt wird auf die dielektrische Spektroskopie und die zugrunde liegende Theorie eingegangen. Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie ist es möglich die dielektrischen Eigenschaften von Materie zu untersuchen. Die Grundlage dahinter ist die Messung der frequenzabhängigen Impedanz  $Z(\omega)$  eines Systems. Wie das experimentell gemacht wird, wird im Kapitel 3 untersucht.

### 2.5.1 Dielektrische Messgrößen

Das Anlegen eines elektrischen Feldes an das Glas führt zu einer Verschiebung der Ladungen, welches zu einer Polarisation der Probe führt. Dabei stehen die Polaris-

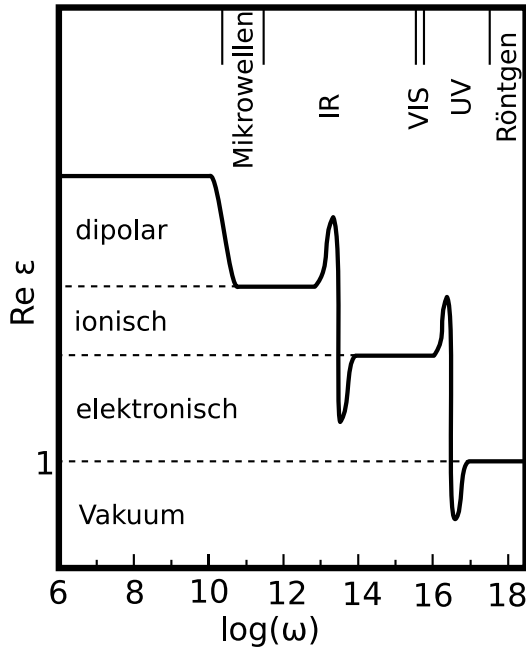


Abbildung 2.5:

Realteil der dielektrischen Funktion eines Isolators mit permanenten molekularen Dipolen [Kit04]. Zu sehen sind die Beiträge zu dipolarer, ionischer und elektronischer Polarisation und der Vakuumbeitrag. Der elektronische Beitrag stammt von der Verschiebung der Elektronenwolke relativ zum Kern, der ionische kommt von der Verschiebung eines Ionen relativ zu anderen Ionen und der dipolare entsteht durch die Änderung der Orientierung der permanenten Dipole beim Anlegen eines Feldes.

tion  $\vec{\mathcal{P}}(t)$  und das elektrische Feld  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  in einem linearen Zusammenhang:

$$\vec{\mathcal{P}}(t) = \chi \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (2.5)$$

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (2.6)$$

Hier ist  $\chi$  die dielektrische Suszeptibilität und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante. Die Polarisation ist die Summe über alle Dipolmomente, welche auf das Volumen normiert wird. Im Allgemeinen sind  $\chi$  und  $\epsilon$  Tensoren. Da aber ein Glas isotrop ist, werden die beiden Größen zu Skalaren. Die Linearität aus Gleichung 2.5 gilt bei zu großen Feldstärken nicht mehr und es müssen noch höhere Terme berücksichtigt werden. Eine andere wichtige Größe die einzuführen ist, ist die Dielektrische Verschiebung  $\vec{\mathcal{D}}$ .

$$\vec{\mathcal{D}}(t) = \epsilon_0 \vec{\mathcal{E}}(t) + \vec{\mathcal{P}}(t) = \epsilon_0 \epsilon \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (2.7)$$

$\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante. Um die Größen frequenzabhängig zu machen, führt man eine Laplace-Transformation in den Frequenzraum durch. Da die dielektrische Funktion  $\epsilon$  auch eine Funktion der Frequenz ist, gilt dann:

$$\vec{\mathcal{D}}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{\mathcal{E}}(\omega) \quad (2.8)$$

Nun müssen diese Größen noch in Verbindung mit der Leitfähigkeit gebracht werden. Dies geschieht über die Maxwell-Gleichungen. Nach dem erweiterten Durchflutungsgesetz gilt, dass die Rotation der magnetischen Feldstärke die Summe aus der Stromdichte  $\vec{j}$  der freien Ladungsträger und dem Verschiebungsstrom  $\frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t}$  ist.

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} \quad (2.9)$$

Verwendet man nun noch das Ohm'sche Gesetz  $\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$ , wobei  $\sigma$  die Leitfähigkeit ist, folgt nach dem Einsetzen:

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \sigma \vec{\mathcal{E}}(w) - i\omega \epsilon_0 \epsilon(w) \vec{\mathcal{E}} \equiv \tilde{\sigma}(w) \vec{\mathcal{E}} \quad (2.10)$$

Mit der frequenzabhängigen, verallgemeinerten Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= \sigma - i\omega \epsilon_0 \epsilon \\ &\equiv \sigma' + i\sigma'' \end{aligned} \quad (2.11)$$

Analog kann man diese Rechnung für die dielektrische Verschiebung  $\vec{\mathcal{D}}$  durchführen.

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = -i\omega \tilde{\epsilon}(\omega) \vec{\mathcal{D}} = \tilde{\sigma}(\omega) \quad (2.12)$$

Aus Gleichungen 2.10 und 2.12 folgt durch Koeffizientenvergleich eine verallgemeinerte dielektrische Funktion, die in Real- und einen Imaginärteil aufgeteilt werden kann.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.13)$$

Da die dielektrische Funktion im Allgemeinen komplexwertig ist, schreibt man auch oft:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon} &= \epsilon' + i\epsilon'' \\ &= \epsilon' \left( 1 + i \tan \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \right) \\ &= \epsilon' (1 + i \tan(\delta)) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Der  $\tan(\delta)$  wird auch als Verlust bezeichnet. Der Realteil  $\epsilon'$  ist proportional zur Energie, die reversibel im System gespeichert werden kann, während der Imaginärteil  $\epsilon''$  proportional zur Energie ist, die als Verlust in das System eingeht.

Wie man bei der verallgemeinerten Leitfähigkeit aus 2.11 erkennen kann, hängt diese von der dielektrischen Funktion ab. Benutzt man Gleichung 2.12, so folgt  $\tilde{\sigma}(\omega) = -i\omega \tilde{\epsilon}(\omega)$ . Mit Hilfe von Gleichung 2.14 kommt man dann nach Einsetzen auf einen Realteil von

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (2.15)$$

### 2.5.2 Debye'scher Relaxator

Relaxation bezeichnet den Prozess, bei dem ein aus dem Gleichgewicht gebrachtes System zum ursprünglichen Gleichgewicht zurückkehrt. Ein Relaxationsprozess wird charakterisiert durch eine Zeitkonstante  $\tau$  und die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$ . In diesem Fall geht man davon aus, dass die Dipole ausgelenkt werden, wenn das periodische elektrische Feld angelegt wird. Im einfachsten Fall kann man davon ausgehen, dass

die Änderung der Polarisation proportional zur aktuellen Polarisation ist. Dieser Ansatz zur theoretischen Beschreibung stammt von Debye [Deb12].

$$\frac{d\vec{\mathcal{P}}(t)}{dt} = -\frac{\vec{\mathcal{P}}(t) - \vec{\mathcal{P}}_g(t)}{\tau_D} \quad (2.16)$$

Hier bezeichnet  $\vec{\mathcal{P}}_g$  den augenblicklichen Gleichgewichtswert, welcher durch das angelegte Feld bestimmt wird. Legt man ein periodisches Feld  $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp(-i\omega t)$  an, so erwartet man auch einen periodischen Verlauf der Polarisation  $\vec{\mathcal{P}}$ . Also bietet sich der Lösungsansatz  $\vec{\mathcal{P}}(t) = \exp(-i\omega t)$  und  $\vec{\mathcal{P}}_g(t) = \vec{\mathcal{P}}_g(0) \exp(-i\omega t)$  an [Hun11]. Berücksichtigt man nun noch Gleichung 2.5, so folgt für die dipolare Suszeptibilität:

$$\chi_d(\omega) = \frac{\chi_d(0)}{1 - i\omega\tau} \quad (2.17)$$

Die dielektrische Funktion ist die Summe der verschiedenen Polarisationsbeiträge, zu den auch die ionische und elektronische Polarisation gehören:  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi_d + \chi_i + \chi_e$ . Der Realteil der dielektrischen Funktion wurde in Abbildung 2.5 dargestellt. Wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, sind die Beiträge der Ionen und Elektronen im Mikrowellenbereich konstant. Aus diesem Grund kann man für die dielektrische Konstante folgern:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_i + \chi_e + \frac{\chi_d(0)}{1 - i\omega\tau} \equiv \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (2.18)$$

Spaltet man die Funktion nun noch in einen Real- und einen Imaginärteil, so ergeben sich die Debye-Gleichungen:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (2.19)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (2.20)$$

Bei dem Realteil ist zu sehen, dass dieser zwei Grenzwerte aufweist. Das  $\epsilon_\infty$  ist der Grenzwert bei sehr großen Frequenzen und  $\epsilon_{st}$ , der für den statischen Fall (vgl. Abb. 2.6). Oft wird die Differenz der beiden Grenzwerte  $\Delta\epsilon = \epsilon_{st} - \epsilon_\infty$  als Relaxationsstärke bezeichnet.

Betrachtet man die Debye-Gleichungen 2.19 und 2.20, so ist zu erkennen, dass der Imaginärteil eine Resonanz bei  $\omega\tau = 1$  hat, was bedeutet, dass im resonanten Fall der Verlust im System maximal ist. Für  $\omega\tau \gg 1$  und  $\omega\tau \ll 1$  geht der Verlust gegen Null. Neben dem Debye'schen Relaxator existiert noch der Nicht-Debye'sche Relaxator, welcher eher der Realität entspricht. Die Realität zeigt eine breitere und eine asymmetrische dielektrische Funktion. Man geht davon aus, dass man nicht nur eine Relaxationszeit hat, sondern eine Superposition einer ganzen Verteilung an Relaxationszeiten. Viele empirische Modelle wurden auf Basis dieser Verteilung entwickelt

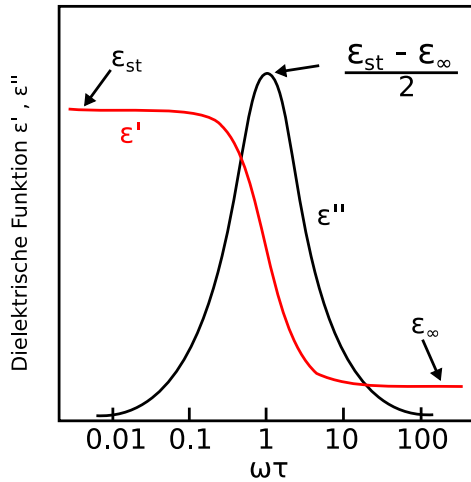


Abbildung 2.6: Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von dem Logarithmus von  $\omega\tau$ . Der Realteil  $\epsilon'$  ist rot und der Imaginärteil  $\epsilon''$  ist blau [Hun11].

[Kre03]. Havriliak und Negami [Hav67] haben die HN-Funktion entwickelt, die mit nur zwei zusätzlichen Parametern  $\gamma$  und  $\beta$  auskommt.

$$\epsilon_{HN} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{st} - \epsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau_D)^{\beta})^{\gamma}} \quad (2.21)$$

Wobei für die Parameter gilt:  $0 \leq \gamma, \beta \leq 1$ .  $\gamma$  sorgt für die Asymmetrie und  $\beta$  für die Verbreiterung.

### 2.5.3 Modulformalismus

Dielektrische Daten können zum einem mit der dielektrischen Funktion beschrieben werden und zum anderen durch das dielektrische Modul oder der Leitfähigkeit. Jedoch greift man bei Leitungsprozessen eher zu dem Modulformalismus oder der Leitfähigkeit [Kre03], da diese gewisse Vorteile mit sich bringen, auf die später eingegangen wird.

Der Modul  $M$  wird als Kehrwert der dielektrischen Funktion definiert. Es gilt  $M \cdot \epsilon = 1$ . Nun kann man auch hier den Realteil und Imaginärteil separat aufschreiben:

$$M'(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \quad (2.22)$$

$$M''(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \quad (2.23)$$

Geht man nun von einer Debye'schen Relaxation aus, also dass Gleichung 2.18 gilt, so kann man das dielektrische Modul auch in Debye-Form bringen.

$$M(\omega) = M_{\infty} + \frac{M_{st} - M_{\infty}}{1 + i\omega\tau_{DM}} \quad (2.24)$$

Hier ist  $M_{st} = 1/\epsilon_{st}$  und  $M_\infty = 1/\epsilon_\infty$ . Zudem kommt die neue, kürzere Relaxationszeit  $\tau_{DM} < \tau_D$  in der Gleichung vor. Es ist auch beim dielektrischen Modul möglich eine Verteilung von Relaxationszeiten anzugeben, um einen HN-Funktion herzuleiten, die auch wieder nur mit zwei zusätzlichen Parametern auskommt, die die Funktion asymmetrisch und breiter machen können. Eine herausragende Eigenschaft dieses Formalismus ist, dass man durch die Verschiebung des Maximums des Imaginärteils die Aktivierungsenergie des Glases ermitteln kann. Die Relaxationszeit  $\tau$  ist das Reziproke der Hüpftrate  $\nu_0$  im Glas. Diese hängt von der Temperatur ab und wird mit der Arrheniusgleichung berechnet [Tal74]. Also folgt für die Relaxationszeit  $\tau$ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

Dass sich die Relaxationszeit mit steigender Temperatur verkürzt, liegt daran, dass durch die steigende Temperatur die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang steigt, was die Zeit verkürzt. Somit sollte sich das Maximum von  $M''$  für steigende Temperaturen zu höheren Frequenzen verschieben.

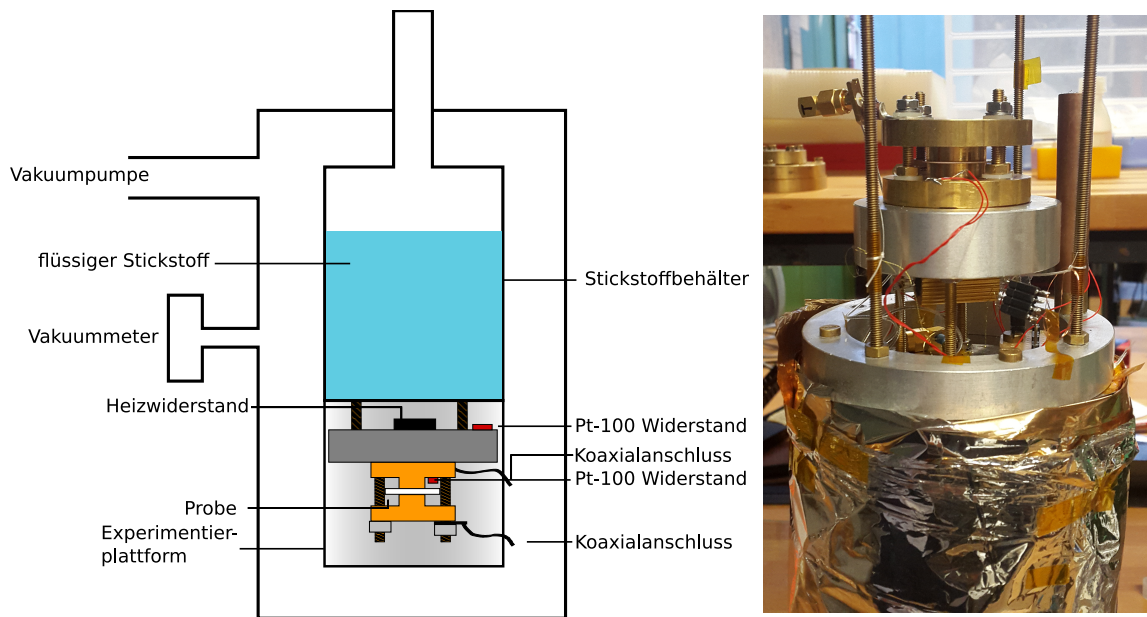
## 3. Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die dielektrischen Eigenschaften einer BK-7 Probe im Frequenzbereich von  $10^{-2}$  Hz bis  $10^5$  Hz bei Temperaturen von 80 K bis 360 K gemessen. Ebenso wurde eine HY-1 Probe bei Temperaturen von 300 K bis 350 K aufgenommen. Die Probe wurde dafür in einen Plattenkondensator gesetzt und diente dort als Dielektrikum. Der Plattenkondensator befindet sich hierfür innerhalb eines kleinen Flüssigstickstoffkryostaten.

### 3.1 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Wir verwenden für das Experiment einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kryostaten. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.1a zu sehen. Mit Hilfe des flüssigen Stickstoffs, welcher eine Temperatur von 77 K hat, ist es möglich den Kryostaten auf 84 K zu kühlen. Dieser besteht aus einem Stickstoff-Behälter, Vakuumkammer und Experimentierplattform. Für eine gute Wärmeisolierung zur Umgebung herrscht innerhalb des Kryostaten ein Hochvakuum. Zusätzlich wurden viele Schichten Isolationsfolie um den Stickstoffbehälter und Experimentierplattform gewickelt. Die Plattform besteht aus einem Heizwiderstand, zwei Thermometern, Plattenkondensator und thermischer Ankopplung an den Stickstoffbehälter. Die thermische Kopplung wird mittels Messingschrauben realisiert. Auf dem Aluminiumblock (grauer Block in Abbildung 3.1a) sind der Heizwiderstand und ein Thermometer montiert. Auf der Unterseite ist der Plattenkondensator angebracht, welcher durch eine  $125\ \mu\text{m}$  dicke Kaptonfolie elektrisch von dem Kryostaten getrennt wird. Zudem dient diese Folie zur thermischen Kopplung. Der Plattenkondensator besteht aus Messing. Ein weiteres Thermometer ist direkt auf der Kondensatorplatte angeklebt. Der Plattenkondensator hat einen Durchmesser von 20 mm. Ein Foto der Experimentierplatte ist auch in Abbildung 3.1b zu sehen. Bei dem Heizer handelt es sich um einen  $50\ \Omega$ -Heizwiderstand, die Thermometer sind Pt 100-Widerstandsthermometer der Klasse 1/3 DIN B. Der Widerstand beider Thermometer wird über eine Vierdrahtmessung ermittelt.

Eine schematische Darstellung ist zur Veranschaulichung in Abbildung 3.2 zu sehen. Nachdem die Probe in den Kondensator eingebaut wurde, wird der Kryostat verschlossen. Anschließend wird der Druck auf etwas weniger als  $10^{-4}$  bar mit einer Turbomolekularpumpe erniedrigt. Der Druck kann über ein Pirani-Vakuummeter gemessen und an der Druckanzeige abgelesen werden. Ist der gewünschte Druck erreicht,



(a) Schematischer Aufbau des Kryostats

(b) Foto der Experimentierplattform

Abbildung 3.1: In (a) ist der schematische Aufbau des Kryostaten dargestellt. Der Kryostat ist durch ein Hochvakuum von seiner Umgebung thermisch isoliert. Die thermische Ankopplung ans Bad erfolgt durch vier Messingschrauben, sowie einem Aluminiumblock. In (b) ist der reale Aufbau zu sehen.

kann der Stickstoff eingefüllt werden. Soll eine bestimmte Temperatur erreicht werden, so kann man den Temperatur-Controller <sup>1</sup> dazu benutzen. Dieser steuert den Heizwiderstand über einen PID-Regler. Er verfügt über zwei Anzeigen, eine für den Soll- und die andere für den Ist-Wert, welche über das Thermometer auf dem Aluminiumblock ermittelt wird. Bevor es zur eigentlichen Messung der dielektrischen Funktion kommt, muss eine vollständige Thermalisierung der Probe gewährleistet sein. Nachdem der Ist-Wert gleich dem Soll-Wert ist, wird das zweite Thermometer benutzt. Dieses sitzt in unmittelbarer Nähe der Probe und gibt in etwa die Temperatur der Probe wieder. Ändert sich seine Temperatur nicht mehr, so ist mit einer thermalisierten Probe zu rechnen. Die Temperatur beim zweiten Pt100-Widerstandsthermometers wird über ein digitales Multimeter <sup>2</sup> angezeigt. Anschließend kann mit der Messung begonnen werden. Hierfür wird ein *Dielectric Analyzer*. Möchte man die dielektrische Funktion in Abhängigkeit der Temperatur messen, so füllt man lediglich flüssigen Stickstoff ein und lässt ihn verdampfen. Dieses hinreichend langsame Aufwärmen sorgt für ein quasi-statisches thermisches Gleichgewicht. Diese Messung kann dann mit einer Kapazitätsmessbrücke durchgeführt werden. Die Datenakquirierung erfolgt mit dem

<sup>1</sup>Lakeshore Modell 330, 575 McCorkle Blvd. Westerville, Ohio 43082-888 USA

<sup>2</sup>Keithley Model 195 A Digital Multimeter, 28775 Aurora Road, Cleveland, Ohio 44139



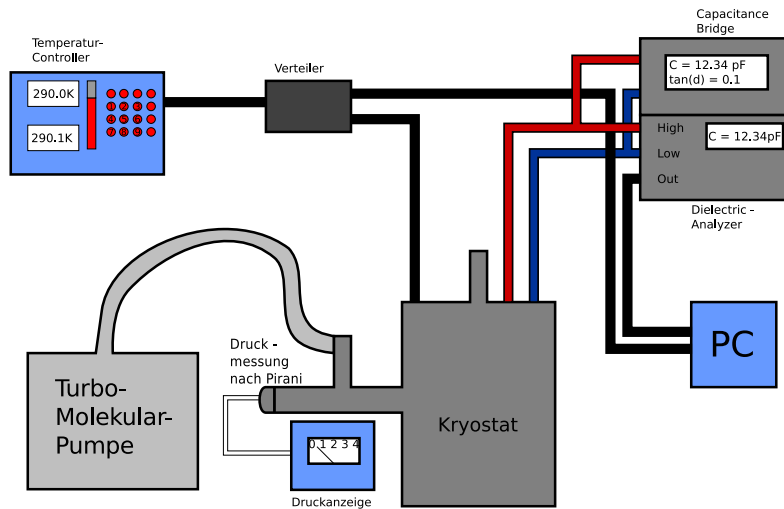


Abbildung 3.2: Kompletter Aufbau des Experiments

PC, welcher mit beiden Geräte verbunden ist.

### 3.2 Messung der dielektrischen Funktion

In diesem Abschnitt soll auf die Messung der dielektrischen Funktion der Probe eingegangen werden. Die Bestimmung der dielektrischen Funktion beruht auf der Messung der Impedanz des Dielektrikums. Hierfür wird wie oben schon beschrieben ein Plattenkondensator verwendet, in dem sich die Probe befindet. Für die Kapazität gilt:

$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

wobei hier  $A$  die Fläche der Platte,  $d$  der Plattenabstand bzw. in unserem Fall die Dicke der Probe und  $\epsilon'$  der Realteil der dielektrischen Funktion ist. In Abbildung 3.3 ist eine mögliche Schaltung der Impedanzmessung dargestellt, mit der man beim Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung die Phasenverschiebung am Kondensator zwischen Spannung und Strom messen kann. Sei nun  $U_C(t, w)$  die Wechselspannung und  $I_C(t, w)$  der Strom, so folgt für die frequenzabhängige Impedanz:

$$Z_C(w) = \frac{U_C(t, w)}{I_C(t, w)}. \quad (3.2)$$

Um nun einen Kondensator mit Dielektrikum zu modellieren, benutzt üblicherweise ein Ersatzschaltbild einer Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator [Kre03]. Dieses Ersatzschaltbild ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Impedanz der

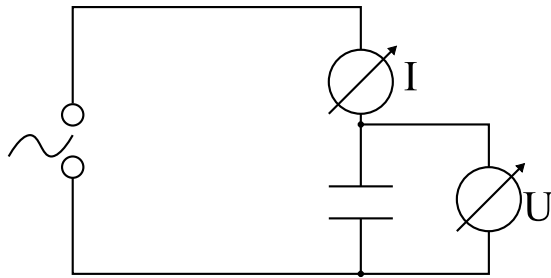


Abbildung 3.3: Schematische Schaltung mit der die Phasenverschiebung am Kondensator zwischen Strom und Spannung gemessen werden kann.

Parallelschaltung lässt sich gemäß den Kirchhoff'schen Regeln berechnen:

$$Z_{RC} = \left( \frac{1}{R} + iwC \right)^{-1} \quad (3.3)$$

$$= \frac{R}{1 + iwRC}$$

$$\epsilon' \equiv \frac{C}{C_0} = \frac{C}{C_0 \epsilon_0 A/d} \quad (3.4)$$

Aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 lassen sich folgende Größen berechnen:

$$\tan(\delta) = \frac{\text{Re}(Z_{RC})}{\text{Im}(Z_{RC})} = wRC \quad (3.5)$$

$$\epsilon'' = \tan(\delta) \cdot \epsilon' \quad (3.6)$$

$C_0$  ist hier die Leerkapazität des Kondensators. Der *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer* von *Novocontrol* und auch die *AH 2500 A 1kHz Ultra-Precision Capacitance Bridge* von der Firma *Andeen Hagerling* ermöglichen es auf direktem Wege die Kapazität  $C$  und den Verlustwinkel  $\tan(\delta)$  zu messen. Für die genauere Funktionsweise der Geräte sei auf die Gerätehandbücher verwiesen [Nov01] und [Inc95]. Mit Hilfe der gemessenen Größen lassen sich einige andere physikalische Größen herleiten, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben.

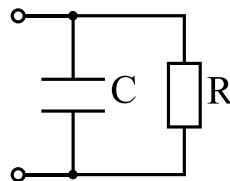


Abbildung 3.4: RC Parallelschaltung: Ersatzschaltbild eines Kondensators mit Dielektrikum

Aufgrund von Streufeldern am Rand des Kondensator und anderen Effekten, ist mit einer parasitären Kapazität zu rechnen. Um diese mit zu ermitteln, wird an Teflon (PTFE) gemessen, von der die Permittivität bekannt ist [Ehr53]. Nun wird

angesetzt, dass sich dieser parasitäre Effekt wie ein parallel geschalteter Kondensator auswirkt. Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} C_{par} &= C - C_{PTFE} \\ &= C - \epsilon_0 \epsilon'_{PTFE} \frac{A}{d} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Wobei hier für  $\epsilon = 2$  angenommen wurde<sup>3</sup>. Die Teflon-Probe hat eine von Dicke von  $(0,405 \pm 0,005)$  mm. Es ergibt sich hierdurch ein Wert von

$$C_{par} = (1,43 \pm 0,23) \text{ pF} \quad (3.8)$$

Der Fehler, der sich für die parasitäre Kapazität ergibt, besteht aus systematischen und statistischen Fehlern, auf die jetzt genauer eingegangen werden soll.

Zunächst soll auf die systematischen Fehler eingegangen werden. Zum einem ist mit einer thermischen Längenausdehnung der Probe zu rechnen, welche sich jedoch nicht auf die Messung an Teflon auswirkt, da diese bei Raumtemperatur gemessen wird. Dann gibt es noch die Ablesefehler der mechanischen Messapparate. Bei dem Messschieber erhält man einen Fehler von  $\Delta x = 0,05$  mm und bei der Bügelschraube einen Fehler von  $\Delta x = 0,005$  mm. Diese Fehler schlagen sich bei der Bestimmung der Dicken und Durchmesser der Proben nieder, sowie der Messung der Kondensatorplatten. Eine weitere Fehlerquelle geht von dem Pt 100 Widerstand aus. Wie oben erwähnt ist der Widerstand aus der Klasse 1/3 DIN B und der Fehler lässt sich wie folgt ermitteln:  $\Delta T = \pm 1/3(0.3 + 0.005|T|)$  (T in °C). Zu guter Letzt misst der *Dielectric Analyzer* im Frequenzbereich  $10^{-2}$  Hz bis  $10^5$  Hz die Kapazität mit einem relativen Fehler von  $\frac{\Delta C}{C} = 1 - 10\%$  und einem absoluten Fehler des Verlustwinkels  $\Delta\delta = 0.6 - 6^\circ$ . Diese Fehler wurden mit Hilfe des Handbuchs bestimmt [Nov01]. Für die Messbrücke gilt ein relativer Fehler der Kapazität von  $\frac{\Delta C}{C} = 0.01\%$  und ein relativen Fehler des Verlusts von  $\frac{\Delta \tan(\delta)}{\tan(\delta)} = 0.01\%$  [Nei15].

Neben den systematischen Fehler kommt noch der statistische Fehler dazu. Dieser ergibt sich durch die Mittelung der Kapazitäten im Bereich von  $10^2$  Hz bis  $10^5$  Hz. Hier ergibt sich eine Standardabweichung von  $\sigma_{Messung} = 0,1$  pF.

### 3.3 Probe

N-BK7 ist ein Borsilikat-Kronglas des Herstellers Schott. Es besitzt eine Glasübergangstemperatur von  $T = 557^\circ\text{C}$ . Um beste Voraussetzungen für die Messung zu bekommen, muss die Probe zunächst präpariert werden. Deshalb wurde eine  $200 \mu\text{m}$

---

<sup>3</sup>Wobei dieser Wert für eine Temperatur von  $23^\circ\text{C}$  und einen Frequenzbereich von  $10^2$  Hz bis  $10^5$  Hz gilt. Die bei uns benutzte Probe wurde unter den selben Bedingungen gemessen.

dicke Goldschicht aufgetragen, sodass der elektrische Kontakt zwischen Plattenkondensatorplatten und der Probe optimiert wird. Der Durchmesser der N-BK7 Probe beträgt  $D = (24,0 \pm 0,5)$  mm und die Dicke ist  $d = (0,50 \pm 0,05)$  mm. N-BK7 wurde

N-BK7						
Molekül	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO
Anteil	74.8	9.6	0.03	10.1	4.7	0.76

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung von N-BK7 [Lud03]. Alle Angaben sind in % angegeben.

aus dem Grund untersucht, da es eine ähnliche Zusammensetzung wie HY-1 Glas hat, nur das hier die Holmiumkomponente ganz fehlt. Da das HY-1 Glas eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweist [Nei15], soll untersucht werden, ob das Fehlen der Holmiumatome einen Effekt auf diese Leitfähigkeit hat.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die gemessenen Daten von den Gläsern N-BK7 und HY-1 analysiert und diskutiert werden. Zunächst wird auf die Messungen von N-BK7, dann auf die von HY-1 eingegangen. Es wurden einige Temperaturen unterhalb von 290 K für einen besseren Überblick weggelassen. Ebenfalls wurde der Frequenzbereich auf die Frequenzen zwischen 10 mHz und 10 kHz beschränkt, da bei höheren Frequenzen Erhöhungen in den gemessenen Daten zu sehen waren, die auf Kabel in der Messapparatur zurückzuführen sind.

### 4.1 Dielektrische Permittivität von N-BK7

Die dielektrische Funktion von N-BK7 wurde mit Hilfe der Gleichungen 3.4 und 3.5 aus den gemessenen Kapazitäts- und Verlustwerten berechnet. Bei der Auswertung wurde die parasitäre Kapazität (Gl. 3.8) abgezogen.

In Abbildung 4.1 ist der Realteil der dielektrischen Funktion gegen die Frequenz für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Zu sehen ist ein Anstieg von  $\epsilon'$  bei hohen Temperaturen im niederfrequenten Bereich, welcher größer wird, je höher die Temperatur ist. Der Anstieg ist bei tieferen Temperaturen ab etwa 250 K kaum noch zu sehen. Dort zeichnet sich ein frequenzunabhängiges Verhalten aus. Der Beginn des Anstiegs verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen. Für hohe Frequenzen nähert sich die Kurvenschar einem Plateau an, das temperaturabhängig ist und zwischen 6,5 und 7,5 liegt.

Im Falle eines Debye'schen Relaxators würde man bei niedrigeren Frequenzen einen Anstieg erwarten, welcher mit einem Maximum im Imaginärteil der dielektrischen Funktion einhergeht. Um das näher zu untersuchen, muss dieser jetzt betrachtet werden.

In Abbildung 4.2 ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegen die Frequenz zu verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Im niederfrequenten Bereich sieht man eine, mit der Temperatur steiler werdende Kurve. Der maximale Anstieg von  $\epsilon''$  beträgt etwa 2.5 Größenordnungen bei der Temperatur 360 K. Bei den Temperaturen unterhalb von 250 K ist ein Anstieg bei hohen sowie kleinen Frequenzen zu erkennen. Der Anstieg bei hohen Frequenzen könnte auf eine Sekundärrelaxation im Glas hindeuten. Ab der Temperatur 300 K ist dieser nicht mehr zu erkennen. Die Kurven scheinen sich auch hier bei hohen Frequenzen einem Plateau anzunähern. Da sich kein Maximum in  $\epsilon''$  auszeichnet, kann man eine Orientierungspolarisation

Debye'scher Art ausschließen. Der Anstieg bei kleinen Frequenzen kann jedoch durch eine elektrische Leitfähigkeit der Probe infolge beweglicher Ladungsträger erklärt werden. Denn wie in Gleichung 2.13 zu sehen ist, ist der Imaginärteil proportional zur reziproken Frequenz:  $\epsilon'' \sim \omega^{-1}$ . In der Realität geht man jedoch davon aus, dass der Zusammenhang zwischen den beiden schwächer [Mar86] ist:  $\epsilon'' \sim \omega^{-s}$ , mit  $s < 1$ . Dieses Verhalten zeigen die in Abbildung 4.2 dargestellten Daten.

Je höher die thermische Energie ist, desto höher ist die Übergangswahrscheinlichkeit für Ionen von einem Potentialminimum in ein anderes zu gelangen, was sich in einer größeren Leitfähigkeit niederschlägt und zu einem großen  $\epsilon''$  und einem zu kleinen Frequenzen ansteigenden  $\epsilon'$  führt. Die kleine Übergangswahrscheinlichkeit der Ionen bei kleineren Temperaturen bis 250 K, erklärt auch das Wegbleiben des Anstiegs bei  $\epsilon'$  bei diesen Temperaturen im niederfrequenten Bereich.

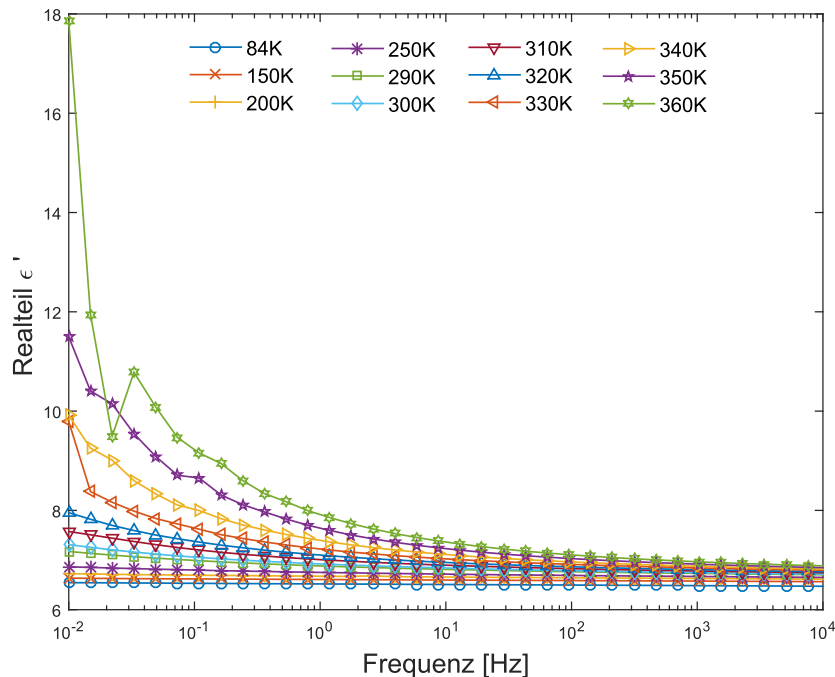


Abbildung 4.1: Realteil der dielektrischen Funktion von N-BK7 gegen die Frequenz zu verschiedenen Temperaturen.

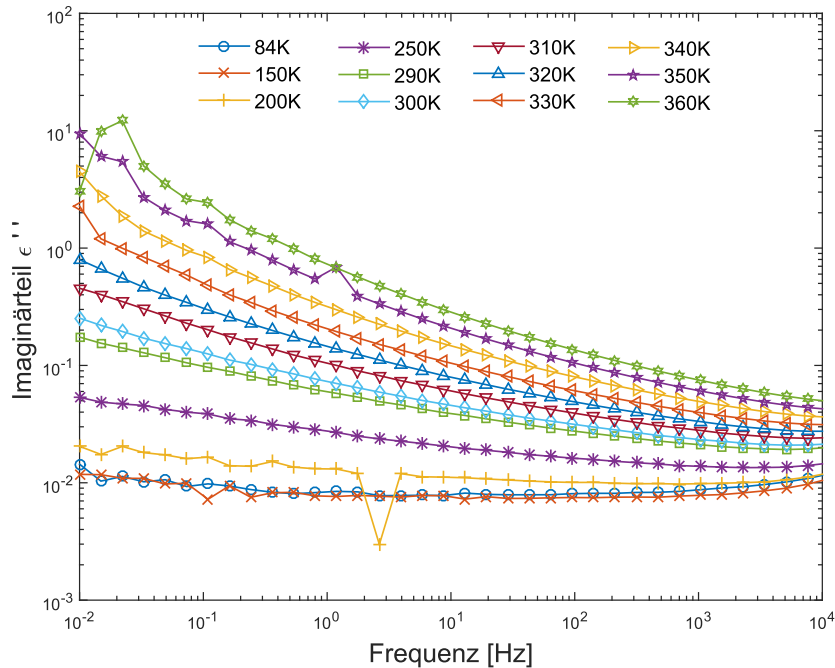


Abbildung 4.2: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von N-BK7 gegen die Frequenz zu verschiedenen Temperaturen. Der Anstieg zu hohen Frequenzen hin (84 K, 150 K, 200 K) könnte auf eine Sekundärrelaxation im Glas hindeuten, die allerdings nicht näher untersucht wird.

## 4.2 Dielektrischer Modul von N-BK7

Wie in Abschnitt 2.5.3 erwähnt, kann der dielektrische Modul auch für die Beschreibung von Leitfähigkeitsprozessen herangezogen werden. In Abbildung 4.3 ist der Realteil  $M'$  des dielektrischen Moduls als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen abgebildet. Bei kleinen Frequenzen ist ein Abfall für hohe Temperaturen erkennbar, welcher umso größer ist, je höher die Temperatur. Für Temperaturen unterhalb von 250 K ist der Realteil des Moduls konstant. Dieser liegt zwischen 0,145 und 0,155. Im Falle von hohen Frequenzen streben alle Kurven einem Plateau zu, das allerdings von der Temperatur abhängt.

Der Imaginärteil des dielektrischen Moduls ist in Abbildung 4.4 abgebildet. Dieser ist gegen die Frequenz für einige Temperaturen aufgetragen. Zu sehen ist ein Anstieg für kleine Frequenzen. Dieser wird umso stärker, je höher die Temperatur ist. Im Falle von höheren Frequenzen, scheinen sich die Kurven ab einer Temperatur von etwa 290 K einem Plateau anzunähern. Für die tieferen Temperaturen erkennt man jedoch eine Erhöhung der Kurven zu höheren Frequenzen, was auf eine Sekundärrelaxation im Glas hindeuten könnte, hier aber nicht näher untersucht werden soll.

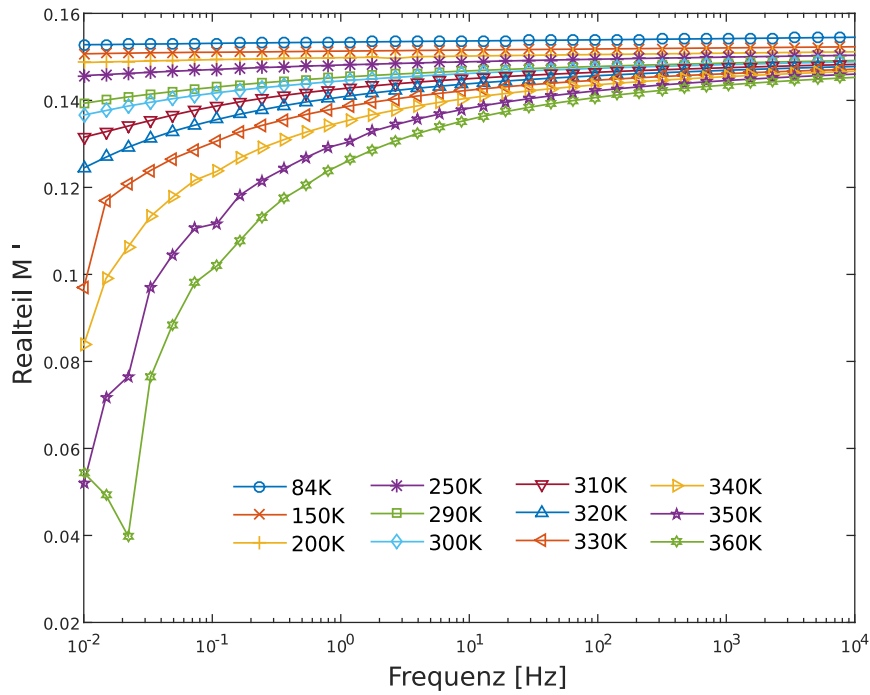


Abbildung 4.3: Realteil des dielektrischen Moduls von N-BK7 gegen die Frequenz zu verschiedenen Temperaturen.

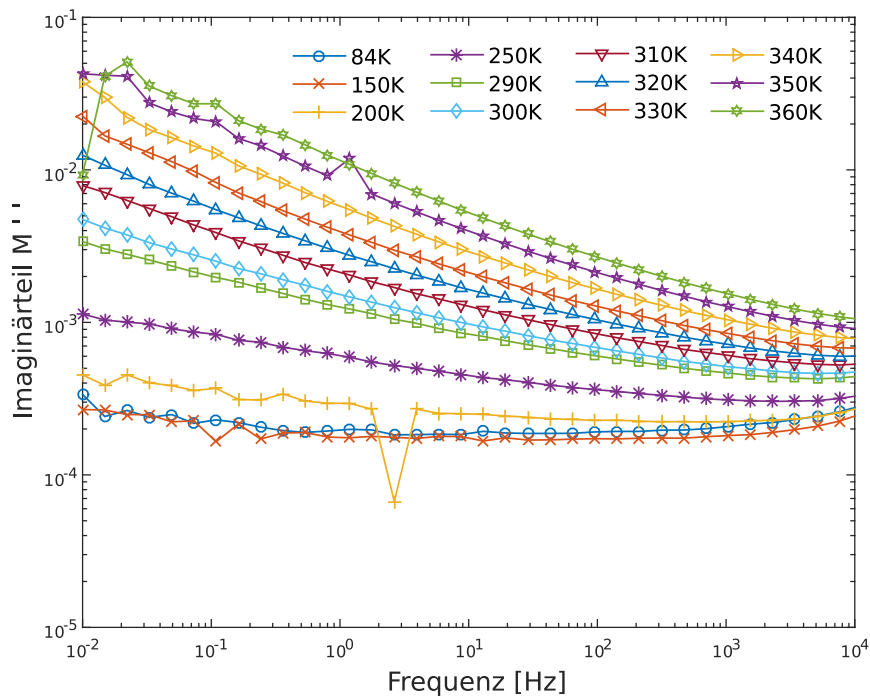


Abbildung 4.4: Imaginärteil des dielektrischen Moduls von N-BK7 gegen die Frequenz zu verschiedenen Temperaturen.



Die Aktivierungsenergie kann aus Gleichung 2.25 bestimmt werden. Hierbei wird die Verschiebung von einem Punkt von  $M''$  mit der Temperatur untersucht. Da sich in diesem Frequenzbereich/ Temperaturbereich keine Maxima gemäß 2.24 im Imaginärteil auszeichnen, wurde deshalb die Modulverschiebung bei dem Wert  $M'' = 0,008$  bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Ermittlung der Punkte auf den Kurven wurde per Hand durchgeführt. Der relative Fehler betrifft dabei rund 10%. Mit Hilfe der Steigung der Fitgerade  $m = -E_A/k_B$  wurde ein Wert von  $E_A = (1,13 \pm 0,06)$  eV berechnet. Der Fehler kommt von der Anpassung. In Abbildung 4.5 sind die Punkte und die Anpassung abgebildet.

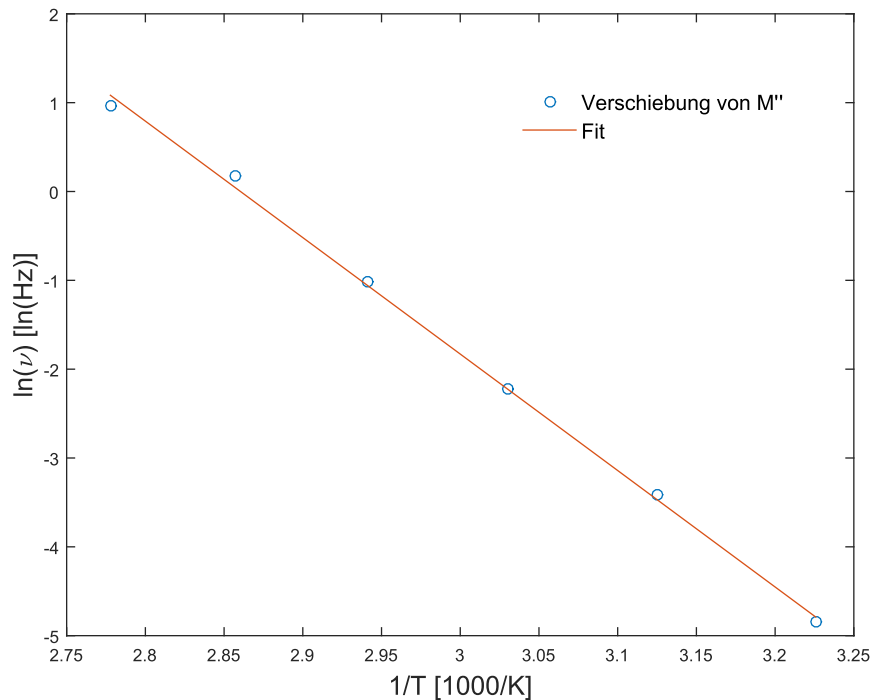


Abbildung 4.5: Abgebildet ist die Verschiebung des Imaginärteils des Moduls  $M''$  als logarithmierte Frequenz gegen die reziproke Temperatur. Die Messpunkte wurden bei einem Wert von  $M'' = 0,008$  entnommen.

### 4.3 Leitfähigkeit von N-BK7

Im weiteren soll die Leitfähigkeit genauer untersucht werden. Der Realteil  $\sigma'$  der Leitfähigkeit ist für verschiedene Temperaturen gegen die Frequenz in Abbildung 4.6 abgebildet. Die Werte wurden mit Hilfen der Gleichung 2.15 berechnet. Um die Steigung besser einzuschätzen, wurde ein Gerade (blaue Linie) mit der Steigung 1 eingezeichnet. Zu hohen Frequenzen scheint sich die Leitfähigkeit für alle Temperaturen dieser Gerade anzunähern. Je höher die Temperatur ist, desto flacher ist die

Steigung bei kleinen Frequenzen. Ebenso flacht mit zunehmender Temperatur die Steigung bei höheren Frequenzen ab. Für den Fall eines statischen Feldes sollte gemäß Gleichung 2.4 ein konstanter Wert  $\sigma(0)$  erreicht werden. Das ist hier nur bedingt sichtbar. Zwar flachen die Kurven gegen kleine Frequenzen ab, erreichen aber keinen konstanten Wert. Dennoch scheint die empirische Formel für die Leitfähigkeit ihre Gültigkeit hier nicht zu verlieren. Zudem ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit (Gl. 2.4) mit zunehmender Temperatur steigt, was für einen thermisch aktivierten Vorgang erwartet wird [Tal74].

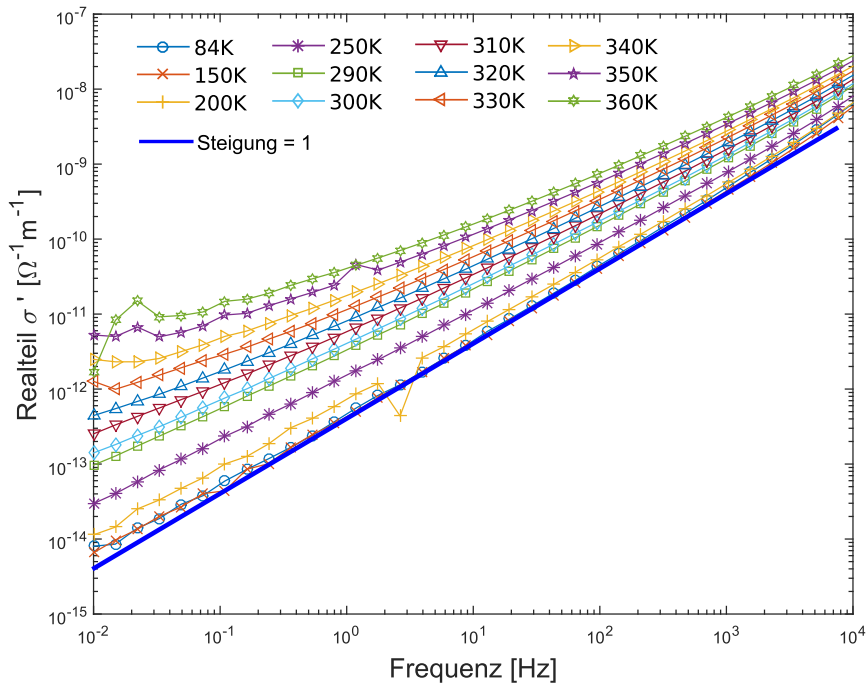


Abbildung 4.6: Zu sehen ist die Leitfähigkeit gegen die Frequenz. Zur Deutlichkeit wurde noch eine Gerade mit der Steigung 1 eingezeichnet.

Als nächstes wurde der Logarithmus von  $\sigma'T$  gegen die reziproke Temperatur für verschiedene Frequenzen in Abbildung 4.7 aufgetragen. Zusätzlich ist hier auch die Messung der Kapazitätsbrücke *AH2500* mit eingezeichnet. Die Messung stimmt gut mit der des *Dielectric Analyzers* überein. Ebenfalls sieht man zwei Geraden bei der Frequenz  $10^{-2}$  Hz. Eine im Bereich hoher Temperaturen und die andere bei tiefer Temperaturen. Mit zunehmender Frequenz steigt die Leitfähigkeit und die Abstände zwischen jeder Frequenz sind in dieser Darstellung annähernd konstant. Mit abnehmender Temperatur werden die Kurven immer steiler und bei der kleinsten Frequenz  $10^{-2}$  Hz scheint die Kurve in ein lineares Regime überzugehen. Eine von der Frequenz unabhängige Steigung ist im Tieftemperaturbereich festzustellen.

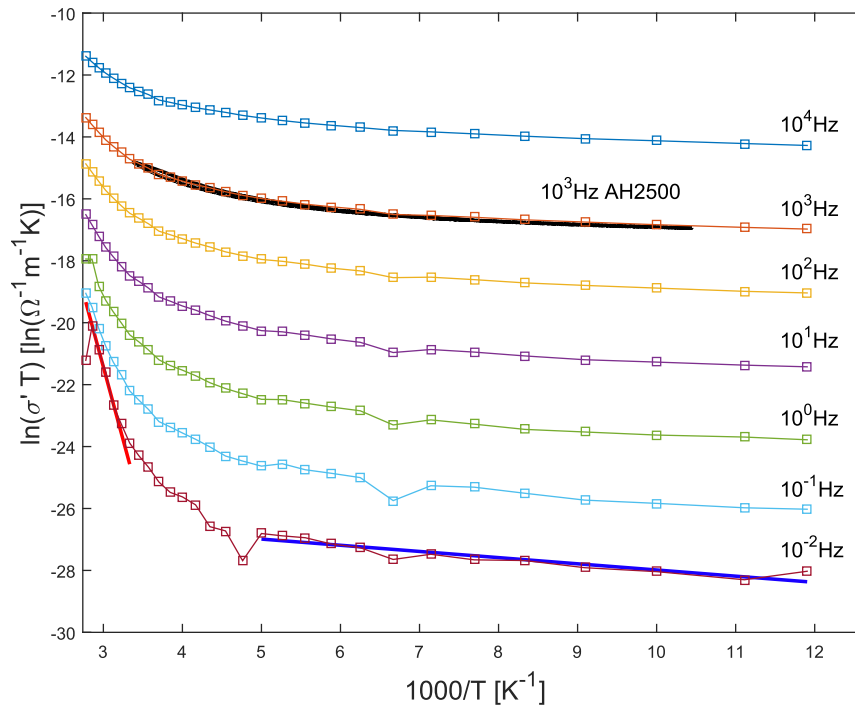


Abbildung 4.7: Zu sehen ist  $\ln(\sigma'T)$  gegen die reziproke Temperatur. Hier sind noch zusätzlich die mit der Messbrücke aufgenommenen Daten der  $10^3$  Hz und Fits für die linearen Bereiche bei hohen (rot) und niedrigen (blau) Temperaturen abgebildet.

In dieser Darstellung lässt sich Gleichung 2.3 als Gerade mit Steigung  $m = E_A/k_B$  beschreiben. Bei dieser Formel geht man von dem statischen Fall aus. Allerdings sieht man, dass dieser Fall nicht erreicht wird. Aus diesem Grund nimmt man die kleinste Frequenz als Näherung. Da die Kurve entgegen der Theorie nicht linear ist und sich zwei lineare Bereiche ausprägen, muss man hier von einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie ausgehen. Somit kann man die beiden linearen Bereiche bei der Frequenz 10 mHz anpassen. Die Fits sind in Abbildung 4.7 als durchgezogene Geraden dargestellt. Für die Anpassung von dem Hochtemperaturbereich (310 K bis 360 K) erhält man eine Aktivierungsenergie von  $E_{A_1} = (0,81 \pm 0,19)$  eV. Für die im Tieftemperaturbereich (80 K bis 200 K) erhält man eine Energie von  $E_{A_2} = (17 \pm 4)$  meV. Diese ist also um einiges kleiner als die bei hohen Temperaturen. Die angegebenen Fehler sind der Anpassung entnommen.

Wie oben erwähnt, sinkt die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen um 3 Größenordnungen relativ zu hohen Temperaturen. Man kann hier also von einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie sprechen. Grund dafür ist das sogenannte Ausfrieren der Ionendynamik im Glas. Dieses Phänomen wird auch als zweiter Glasübergang bezeichnet [Don01]. Im Vergleich zum „normalen“ Glasübergang ändert sich nicht die Viskosität drastisch aber die Leitfähigkeit. In diesem zweiten Glasübergang werden die Ionen in die amorphe Struktur des Glases eingeschlossen. Der konstante Abstand

zwischen den Kurven kommt von der Abhängigkeit von der Frequenz aus Gleichung 2.15. Es gilt:  $\ln(\sigma'T) = \ln(\epsilon_0\epsilon''T) + \ln(\omega)$ .

Vergleicht man die berechneten Aktivierungsenergien aus beiden Methoden, so sieht man, dass die Energie aus der Verschiebung des dielektrischen Moduls innerhalb des  $2\sigma$ -Bereichs der anderen im Hochtemperaturbereich liegt. Die Abweichung relativ zur Energie mittels Modul beträgt rund 26%. Diese große Abweichung kommt aufgrund beider Methoden zustande. Bei der Methode, bei der man sich die Modulverschiebung in Abhängigkeit der Temperatur angeschaut hat wurden lediglich Abschätzungen an einem willkürlich gewählten Wert von  $M''$  gemacht, die zu der Energie führten. Da man noch keine konstante Leitfähigkeit erreicht hatte, also die DC-Leitfähigkeit (vgl. Abb. 4.6), konnte die richtige Energie nicht berechnet werden. Hier verliert das Modell nach Gleichung 2.3 seine Gültigkeit.

#### 4.4 Messergebnisse von HY-1

Aus den Messungen an dem holmiumhaltigen HY-1 Glas geht hervor, dass dieses ein wesentlich besserer Leiter als N-BK7 ist. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, zeigt der Imaginärteil des dielektrischen Moduls eine Charakteristik, die zuvor bei N-BK7 nicht beobachtet wurde. Wie für den dielektrischen Modul nach Gleichung 2.24 erwartet, sieht man bei einer Frequenz ein Maximum. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen, was durch Gleichung 2.25 erklärt werden kann. Die Tieftemperaturdaten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen und sind deshalb nicht mit aufgeführt. Wie auch schon bei N-BK7 kann hier die Aktivierungsenergie von HY-1 bestimmt werden. In der Darstellung von Abbildung 4.9 wird Gleichung 2.25 zu einer linearen Funktion. Hier sind die Daten aus [Nei15] und die Daten aus dieser Arbeit von HY-1 abgebildet. Aus der Steigung folgt eine Aktivierungsenergie für HY-1 von  $E_A = (0,69 \pm 0,02)$  eV, wobei der Fehler auf der Anpassung beruht.

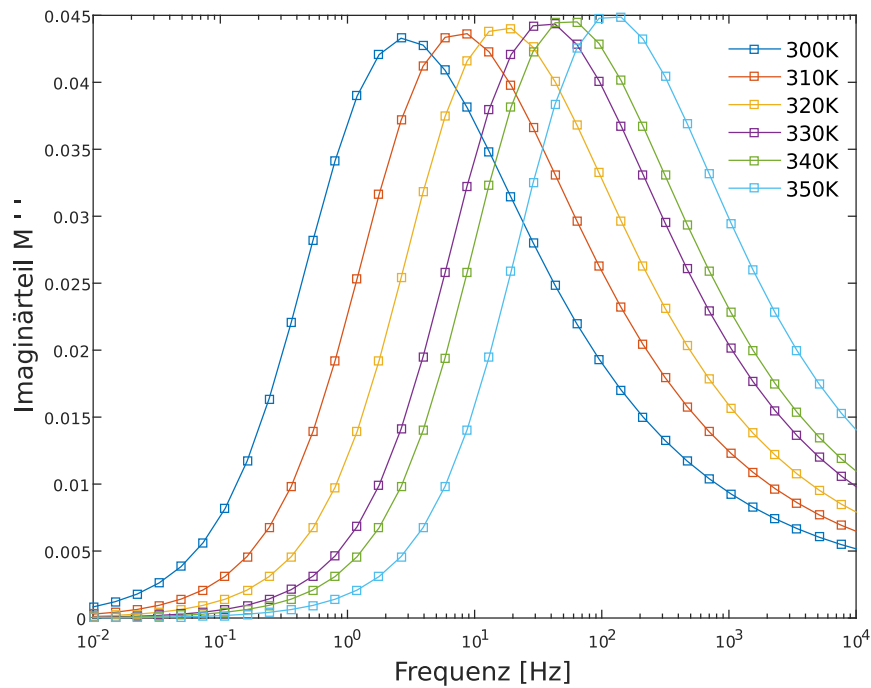


Abbildung 4.8: Imaginärteil des dielektrischen Moduls von HY-1 bei hohen Temperaturen

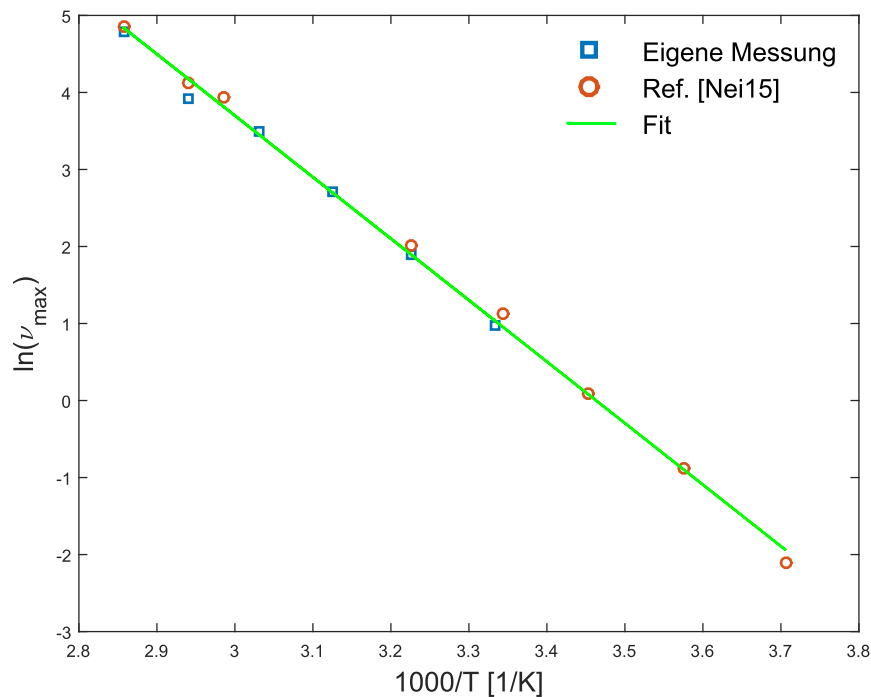


Abbildung 4.9: Die Verschiebung der Resonanzfrequenz des dielektrischen Moduls  $M''$  von HY-1 gegen die reziproke Temperatur. Der Imaginärteil  $M''$  des dielektrischen Moduls ist in Ref. [Nei15] abgebildet.

In Abbildung 4.10 ist der Realteil  $\sigma'$  der Leitfähigkeit von HY-1 als Funktion der Frequenz für hohe Temperaturen abgebildet. Was direkt auffällt ist, dass die Leitfähigkeit um einige Größenordnungen größer ist, als die von N-BK7. Hier sind drei Regime (a),(b) und (c) auszumachen. In (a) ist  $\sigma'$  konstant, welches auf eine DC-Leitfähigkeit zurückzuführen ist, hier ist die Aktivierungsenergie größer als für die anderen Regime [Don01]. Das Krümmung der Kurve in (b) wird auch Jonsches Regime genannt. Hier geht die DC- in die AC-Leitfähigkeit über. Zum Schluss ist dann noch (c), welches durch die empirische Formel 2.4 beschrieben werden kann.

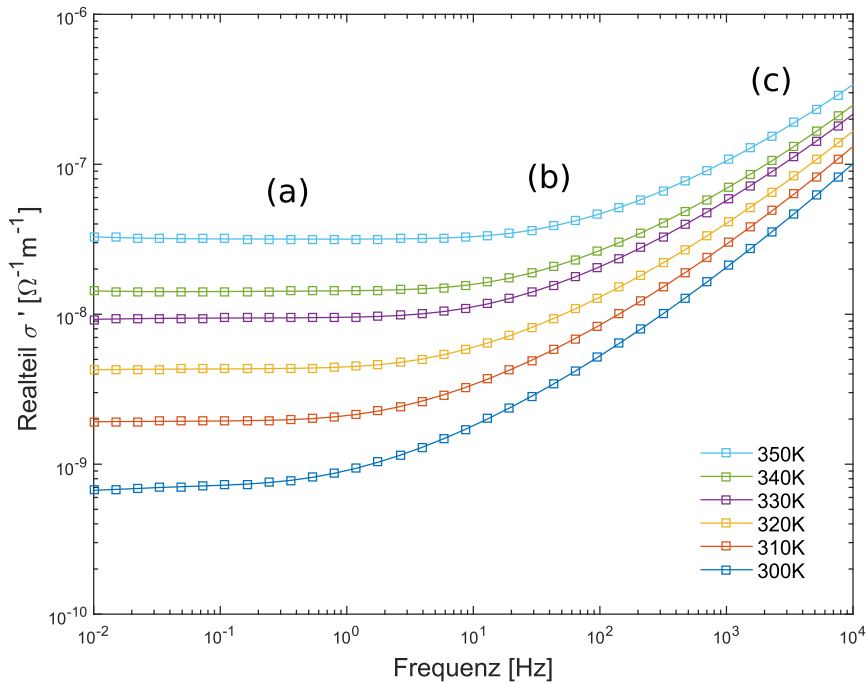


Abbildung 4.10: Leitfähigkeit  $\sigma'$  von HY-1 bei hohen Temperaturen

Zieht man noch zusätzlich die Daten aus [Nei15] mit in Betracht, so fällt auf, dass bei tiefen Frequenzen ein dramatischer Abfall der Leitfähigkeit von hohen zu tiefen Temperaturen zu sehen ist. Dieser beträgt mindestens 6 Größenordnungen. Die Ursache könnte der sogenannte zweite Glasübergang sein. Bei HY-1 ist dieser besonders stark ausgeprägt. Die Vermutung liegt also nahe, dass dieser durch die Holmiumionen verursacht wird.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die dielektrische Permittivität, sowie die Leitfähigkeit der Gläser N-BK7 und HY-1 gemessen. Die Motivation dieser Arbeit bestand darin herauszufinden, woher die ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit bei HY-1 stammt. Hierfür wurde das in der chemischen Zusammensetzung ähnliche Glas N-BK7 zur Untersuchung gewählt. Der Verdacht liegt vor, dass die erhöhte Leitfähigkeit durch die Mobilität der Holmiumionen in HY-1 verursacht wird. Um dies zu prüfen sollen Messungen in einem Temperaturbereich von 80 K bis 360 K und einem Frequenzbereich von 10 mHz und 10 kHz durchgeführt werden. Um innerhalb dieser Temperaturen zu messen, wurde ein stickstoffgekühlter Kryostat verwendet. Die Messungen beruhten auf der Impedanzmessung eines Plattenkondensators mit dem Glas als Dielektrikum, welcher sich hierfür innerhalb des Kryostaten befand.

Mit Hilfe zweier unterschiedlicher Methoden war es möglich die Aktivierungsenergie von N-BK7 zu bestimmen. Zum einem kann aus der Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Moduls eine Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit berechnet werden. Mittels dieser Methode erhalten wir für N-BK7 eine Energie von rund 1,1 eV. Für HY-1 folgt mit der selben Methode eine Aktivierungsenergie von etwa 0,7 eV.

Zum anderen, unter der Annahme von ionischer Hüpflleitfähigkeit erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von N-BK7 eine Aktivierungsenergie von rund 0,8 eV für den Bereich hoher Temperaturen oberhalb 300 K und 14 meV im Bereich tiefer Temperaturen zwischen 80 K und 200 K. Man kann hier also von einer Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ausgehen. Um die Diskrepanz zwischen den Aktivierungsenergien beider Methoden bei N-BK7 zu reduzieren, könnte man mit Hilfe eines verbesserten Messgerätes auch noch kleinere Frequenzen als 10 mHz mit hoher Genauigkeit messen und diese dann als bessere Näherung für den DC-Fall anwenden.

Während HY-1 einen ausgeprägten zweiten Glasübergang zeigt, weist das Glas N-BK7 diesen gar nicht auf. Zudem ist die elektrische Leitfähigkeit von N-BK7 um einige Größenordnungen kleiner als die Leitfähigkeit von HY-1. Abgesehen vom Holmium sind beide Gläser in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich, auch ihre Glasübergangstemperatur ist annähernd die selbe. Während N-BK7 holmiumfrei ist, enthält es zusätzlich noch einige Prozent an Kalium. Höchstwahrscheinlich beruht die ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit von HY-1 somit auf der Dynamik

der Holmiumionen. Eine finale Klärung könnten jedoch holmiumdotierte N-BK7 Proben liefern. Hier bieten sich klarerweise konzentrationsabhängige Messungen für die Untersuchung der Leitfähigkeit an.



## Literaturverzeichnis

- [And72] P. Anderson, B. Halperin, und M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philosophical Magazine*, **25**(1), 1–9, 1972.
- [Ang86] C. A. Angell, Recent developments in fast ion transport in glassy and amorphous materials, *Solid State Ionics*, **18–19, Part 1**, 72 – 88, 1986.
- [Bol15] Dominic Boll, Dielektrische Permittivität von HY-1 Glas im MHz-Bereich zwischen 10 mK und 350 K, Bachelorarbeit, Heidelberg, 2015.
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Annalen der Physik*, **344**, 789–839, 1912.
- [Doi88] A. Doi, Is Electric Modulus Formalism Adequate for Describing Ionic-Conduction Phenomena?, *Solid State Ionics*, **Vol. 31**, 227–229, 1988.
- [Don01] E. Donth, *The Glass Transition*, Springer Verlag Heidelberg, 1<sup>st</sup> edition, 2001.
- [Ehr53] Paul Ehrlich, Dielectric Properties of Teflon from Room Temperature to 314°C and from Frequencies of  $10^2$  to  $10^5$  c/s, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **Vol. 51**(No. 4), 185–188, 1953.
- [Ell90] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, 2<sup>nd</sup> edition edition, 1990.
- [Ens05] C. Enss und S. Hunklinger, *Low temperature physics*, Springer, Heidelberg, 2005.
- [Fel93] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, Wiley, 1993.
- [Gol69] Martin Goldstein, Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Barrier Picture, *The Journal of Chemical Physics*, **Vol. 51**(No. 9), 3728–3739, 1969.
- [Hav67] S. Havriliak und S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer*, **8**, 161 – 210, 1967.

- [Hun11] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg München, 2011.
- [Inc95] Andeen-Hagerling Inc., *AH 2500A 1kHz Ultra-Precision Capacitance Bridge, Operations and Maintenance Manual*, 194, Revised 1995.
- [Jon56] G. O. Jones, *Glass*, Methuen, 1956.
- [Kit04] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 2004.
- [Kre03] F. Kremer und A. Schönhal, Broadband Dielectric Spectroscopy, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [Luc11] Annina Luck, Untersuchung dielektrischer Eigenschaften zweier Gläser bei sehr tiefen Temperaturen, Diplomarbeit, Heidelberg, 2011.
- [Lud03] S. Ludwig, P. Nagel, S. Hunklinger, und C. Enss, Magnetic Field Dependent Coherent Polarization Echoes in Glasses, *Journal of Low Temperature Physics*, **131**, April 2003.
- [Mar86] S.W. Martin und C.A. Angell, Dc and ac conductivity in wide composition range  $\text{Li}_2\text{OP}_2\text{O}_5$  glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **83**(1), 185 – 207, 1986.
- [Nei15] Markus Martin Neiczer, Dielektrische Permittivität und elektrische Leitfähigkeit von HY-1 Glas zwischen 80 K und 350 K, Bachelorarbeit, Heidelberg, 2015.
- [Nov01] Novocontrol, *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer, User's Manual*, 2001.
- [Phi72] W.A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *Journal of Low Temperature Physics*, **7**(3-4), 351–360, 1972.
- [Rei05] Andreas Reiser, Glasübergang niedermolekularer organischer flüssigkeiten unter druck - dielektrische und dilatometrische studien, Dissertation, Heidelberg, 2005.
- [Swe03] Jan Swenson und Stefan Adams, Mixed alkali effect in glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 155507, 2003.
- [Tal74] N. M. Tallan, *Electrical Conductivity in Ceramics and Glasses*, Marcel Dekker Inc., part b edition, 1974.
- [Won76] J. Wong und C. A. Angell, *Glass: Structure by Spectroscopy*, Dekker, 1976.
- [Zac32] W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, **54**(10), 3841–3851, 1932.

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken, gegebenenfalls auch elektronischen Medien, entnommen sind, sind von mir durch Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Entlehnungen aus dem Internet sind durch Angabe der Quelle und des Zugriffsdatums sowie dem Ausdruck der ersten Seite belegt; sie liegen zudem für den Zeitraum von 2 Jahren entweder auf einem elektronischen Speichermedium im PDF-Format oder in gedruckter Form vor.

Heidelberg, den 07.12.2015

.....

(Edin Delic)