



Markus Martin Neiczer

Dielektrische Permittivität und elektrische
Leitfähigkeit von HY-1 Glas zwischen
80 K und 350 K

Bachelorarbeit

September 2015

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg

BACHELORARBEIT

im Studiengang Physik vorgelegt von

Markus Martin Neiczer

geboren in Aalen

September 2015

Dielektrische Permittivität und elektrische Leitfähigkeit von HY-1 Glas zwischen 80 K und 350 K

Die Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Markus Martin Neiczer am
Kirchhoff-Institut für Physik
unter der Betreuung von
Herrn Prof. Dr. C. Enss

Dielektrische Permittivität und elektrische Leitfähigkeit von HY-1 Glas zwischen 80 K und 350 K

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die dielektrische Funktion und die elektrische Leitfähigkeit des Glases HY-1 im Temperaturbereich von 80 K bis 350 K und im Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^5 Hz gemessen. Die Messungen erfolgten über Impedanzmessungen mittels zwei verschiedener Messbrücken an einem Plattenkondensator, in dem sich das Glas als Dielektrikum befand. Der Aufbau selbst wurde in einem Stickstoffkryostaten installiert. Bei Temperaturen oberhalb von 270 K konnten im Messbereich Maxima im Imaginärteil des dielektrischen Moduls beobachtet werden, die auf einen Leitfähigkeitsprozess hinweisen. Aus deren Temperaturabhängigkeit wurde eine Aktivierungsenergie von $(0,70 \pm 0,01)$ eV bestimmt. Es existiert das Modell ionischer Leitfähigkeit in Gläsern, laut welchem sich die Ladungsträger durch Hüpfen zwischen Potentialminima einer Energielandschaft fortbewegen. Dieses sagt ein Arrhenius-artiges Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit vorher. Durch Untersuchungen der Leitfähigkeit bei tiefen Frequenzen konnte diese Vorhersage innerhalb zweier unterschiedlicher Temperaturbereiche nachgewiesen werden, wobei eine Aktivierungsenergie des Vorgangs von $(0,63 \pm 0,02)$ eV berechnet wurde. Der Übergang zwischen den Bereichen könnte durch einen möglichen zweiten Glasübergang einer Ionendynamik erklärt werden.

Dielectric permittivity and electric conductivity of the glass HY-1 in the range between 80 K and 350 K

For this thesis the dielectric function and the electric conductivity of the glass HY-1 was measured in the temperature range between 80 K and 350 K, as well as in the frequency range between 10^{-1} Hz and 10^5 Hz. The experiment was conducted by measuring the impedance of a plate capacitor with two different capacitance bridges, while the glass was the dielectric. The setup itself was placed in a cryostat run by liquid nitrogen. Above 270 K, one could observe maxima in the imaginary part of the dielectric modulus, which indicate conduction processes. By analysing the temperature dependence of named maxima, an activation energy of $(0,70 \pm 0,01)$ eV was determined. There is a model of ionic conductivity in glasses which assumes that charge carriers move on by hopping between potential minima of an energy landscape. This model predicts an Arrhenius-like behaviour of the d.c. conductivity. It could be shown that at low frequencies, the conductivity of HY-1 follows this law within two ranges of temperature, while an activation energy of this process of $(0,63 \pm 0,02)$ eV was calculated. The transition between those temperature ranges could be explained by a possible second glass transition of the ionic dynamics.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Glasübergang	3
2.2	Glasstruktur	4
2.3	Energiehyperfläche nach Goldstein	5
2.4	Ionenleitung in Gläsern	6
2.5	Dielektrische Spektroskopie	7
2.5.1	Dielektrische Messgrößen	8
2.5.2	Debye'scher Relaxator	10
2.5.3	Leitfähigkeit im Modulformalismus nach Debye	11
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Experimenteller Aufbau	13
3.2	Messung der dielektrischen Funktion	15
3.3	Probe	18
4	Messergebnisse und Diskussion	19
4.1	Dielektrische Funktion und Modul von HY-1	19
4.2	Leitfähigkeit von HY-1	24
5	Zusammenfassung und Ausblick	29
	Literaturverzeichnis	31

1. Einleitung

Bei der Klassifizierung von Festkörpern anhand ihrer mikroskopischen Struktur teilt man sie in zwei große Kategorien ein: Kristalle und amorphe Festkörper. Während Kristalle sich durch eine reguläre, gleichmäßige Struktur auf großen Skalen auszeichnen, weigern sich amorphe Festkörper, zu denen auch beispielsweise Gläser gehören, auf diese Weise beschrieben zu werden. Zwar ist eine Nahordnung in ihnen durch ihre chemischen Bestandteile vorgegeben, jedoch gehen durch statistisch verteilte Bindungslängen und -winkel die großräumigen gleichmäßigen Strukturen, wie man sie von Kristallen kennt, verloren. Man sagt, amorphe Festkörper besitzen keine Fernordnung. Gerade diese Tatsache erschwert ihre mathematische Beschreibung enorm und macht sie zu bis heute physikalisch nicht vollständig verstandenen Objekten.

Viele Untersuchungen an Gläsern zielen auf die Tieftemperatureigenschaften von ihnen ab. In diesem Temperaturbereich hat sich die Beschreibung der Phänomene durch das erfolgreiche Standardtunnelmodell, das unabhängig voneinander von *Anderson et al.* und *Phillips* gefunden wurde, durchgesetzt [And72][Phi72]. Dieses Modell beschreibt viele Eigenschaften von Gläsern durch quantenmechanisches Tunneln der Teilchen in einer Potentiallandschaft auf korrekte Weise. Letztendlich wurden jedoch auch Abweichungen, welche abhängig von den Bestandteilen der Gläser waren, entdeckt. Auch bei HY-1 wurden derartige Abweichungen gefunden, für deren besseres Verständnis es nötig ist auch im Hochtemperaturbereich Messungen durchzuführen, um das theoretische Bild des Glases zu vervollständigen.

Im Rahmen früherer Arbeiten wurde bereits sowohl im hochfrequenten Bereich gemessen, als auch im MHz-Bereich bis hin zu hohen Temperaturen [Bol15]. Durch enormes Ansteigen des Verlustwinkels bei hohen Temperaturen entstand hierbei die Vermutung einer möglichen thermisch aktivierten Ionenleitung im Glas. Um an dieser Vermutung anzuknüpfen, wurden in vorliegender Arbeit dielektrische Messungen am am Glas HY-1 im Bereich zwischen 10^{-1} Hz und 10^5 Hz, sowie im Temperaturbereich zwischen 80 K und 350 K durchgeführt. Vor allem ist es Ziel die Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der dielektrischen Permittivität und der elektrischen Leitfähigkeit zu untersuchen und diese mit den Vorhersagen der Theorie der ionischen Leitfähigkeit in Gläsern zu vergleichen.

2. Physikalische Grundlagen

Im ersten Abschnitt soll auf die Eigenschaften von Gläsern, das heißt auf deren Herstellung und mikroskopische Struktur, eingegangen werden. Anhand der Energiefläche nach dem Modell von Goldstein soll eine weitere interessante Möglichkeit aufgezeigt werden das Innenleben eines Glases zu beschreiben. Im zweiten Abschnitt soll das im Experiment zur Verwendung kommende Verfahren der dielektrischen Spektroskopie dargestellt werden. Hierzu werden die typischen Messgrößen eingeführt und grundlegende Zusammenhänge aufgezeigt. Zuletzt wird das Phänomen der Ionenleitfähigkeit bei Gläsern, das auf einer Potentiallandschaft basiert, beschrieben.

2.1 Glasübergang

Durch Abkühlen einer Schmelze entsteht im Allgemeinen ein Festkörper, dessen genauere Eigenschaften davon abhängen, auf welche Weise dies geschieht. Während man bei der Herstellung von Kristallen rasche zeitliche Temperaturänderungen vermeidet, ist eine relativ große Kühlrate bei der Glasherstellung von essentieller Bedeutung [Hun11]. In Abbildung 2.1 ist das Verhalten einer Schmelze schematisch in einem Volumen-Temperatur-Diagramm (V - T -Diagramm) dargestellt. Eingezeichnet sind die Glasübergangstemperaturen T_{g2} , T_{g1} sowie die Schmelztemperatur T_m . Von hohen Temperaturen kommend setzt im Fall einer ausreichend langsamen Kühlung bei T_m der Kristallisationsprozess ein, welcher mit einer abrupten Volumenänderung einher geht. Die Atome ordnen sich in diesem Phasenübergang 1. Ordnung in einer regulären, translationsinvarianten Struktur an, die sowohl Fern- als auch Nahordnung aufweist. Sind hingegen die Kühlraten ausreichend groß, kommt es bei tieferen Temperaturen zu einer Glasbildung, da den Teilchen der Schmelze nicht genug Zeit bleibt, um sich in einer kristallinen Struktur anzuordnen. Typischerweise liegen die Glasübergangstemperaturen bei etwa $2/3$ der Schmelztemperatur des entsprechenden Kristalls [Hun11]. In amorphen Materialien wie Glas existiert durch fehlende periodische Anordnung der Atome keine Fernordnung [Ell90]. Es besteht nur noch Nahordnung, auf die jedoch erst im Abschnitt 2.2 genauer eingegangen werden soll.

In Abbildung 2.1 ist das Einsetzen der Glasbildung durch das Abflachen der Kurven bei der Glasübergangstemperatur T_g zu sehen. Abhängig von der Kühlrate entstehen unterschiedliche Gläser, welche zwar chemisch gesehen gleich sind, sich allerdings in ihrer Dichte unterscheiden. Gute Glasbildner können bereits mit Kühlraten von 10^{-6} K/s hergestellt werden, während bei schlechten Glasbildern Raten von über

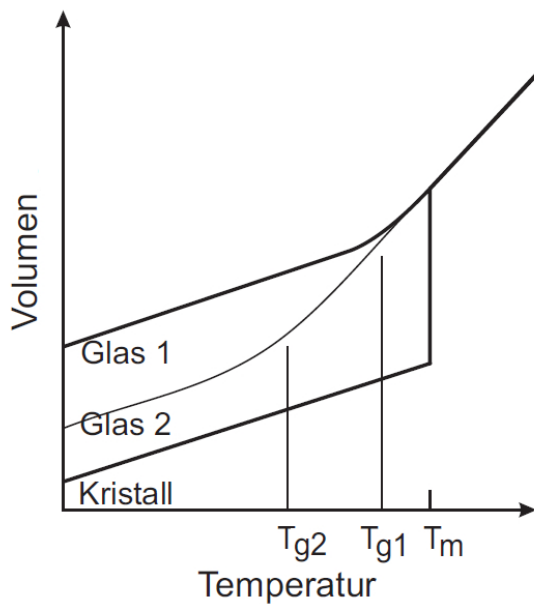


Abbildung 2.1: Verhalten einer Schmelze beim Übergang zu einem Glas bzw. zu einem Kristall im V - T -Diagramm. Die niedrigere Kühlrate bei der Bildung von Glas 2 führt zu einer höheren Dichte im Vergleich zu Glas 1. Mit größer werdender Kühlrate verschiebt sich T_g zu höheren Temperaturen [Ell90].

10^6 K/s erforderlich sind [Hun11]. Eine im Vergleich zu T_g bessere Definition für den Glasübergang erhält man über die Viskosität der Schmelze. Überschreitet diese den Wert von 10^{12} Pa · s so spricht man von einem Glas. Zwar ist dieser Wert willkürlich gewählt, er zeigt jedoch den zeitlichen Rahmen der Beobachtbarkeit in Experimenten auf [Ell90]. Weiterhin rechtfertigt diese Definition, wieso bei Gläsern auch oft von eingefrorenen Flüssigkeiten gesprochen wird.

2.2 Glasstruktur

Obwohl durch die fehlende Periodizität im amorphen Festkörper keine Fernordnung existiert, lässt sich eine Nahordnungsstruktur z. B. durch Röntgenbeugungsexperimente feststellen [Kit13]. In Abbildung 2.2 ist in einem zweidimensionalen Schema der Vergleich einer kristallinen und einer amorphen Struktur dargestellt. Beim Kristall sind alle Bindungswinkel und -längen fest vorgegeben, wodurch sich die regelmäßige Struktur ergibt. Das dargestellte Glas hingegen weist eine statistische Verteilung der Bindungswinkel und -längen auf. Dies führt dazu, dass trotz gleicher chemischer Zusammensetzung und Nahordnung, keine Periodizität auf größeren Längenskalen realisiert wird.

Eine typische Struktur wird anhand der Silikatgläser deutlich. In vielen Silikaten ergibt sich ähnlich zu Abbildung 2.2, im Dreidimensionalen ein kovalent gebundenes Tetraeder-Netzwerk aufgebaut aus SiO_2 . Dabei befinden sich an den Ecken der Tetraeder 4 Sauerstoffatome und im Zentrum ein Siliziumatom. Zusätzlich zum

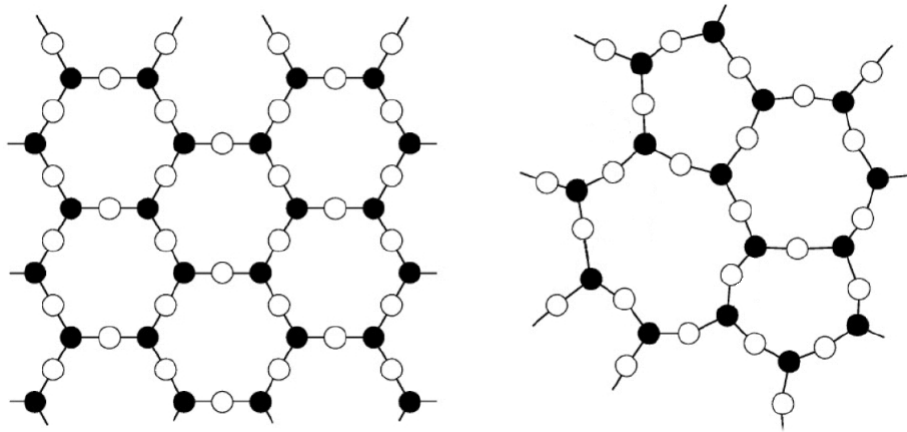


Abbildung 2.2: Schematische, zweidimensionale Darstellung der mikroskopischen Struktur eines Kristalls (links) und von Glas (rechts) [Zac32][Ens05].

Hauptbestandteil und sogenanntem Netzwerkbildner SiO_2 können weitere Metalloxide wie auch im HY-1 Glas (siehe Tabelle 3.3) enthalten sein. Durch den Zusatz dieser Metalloxide wiederum können die starken Silizium-Sauerstoff-Silizium (Si-O-Si) Brücken im Netzwerk aufbrechen und Metallionen sich in den hierdurch entstandenen Lücken anordnen. Anschaulich gesprochen, kann durch Zugabe der Oxide nicht jedes Sauerstoffatom einen Eckplatz im Tetraeder-Netzwerk erhalten, wodurch derartige Aufbrüche von Verbindungen nötig werden. Aufgrund der Umstrukturierung, die solche beigemischten Substanzen verursachen, werden sie auch als Netzwerkwandler bezeichnet [Tal74].

2.3 Energiehyperfläche nach Goldstein

Eine etwas andere Sichtweise in das Innenleben der Gläser bietet das Modell von Goldstein [Gol69], das auf dem Prinzip einer Energielandschaft basiert. Ist N die Teilchenzahl im System, so wird, statt der Struktur im Realraum, die potentielle Energie U des Glassystems in einem $3N + 1$ dimensional Konfigurationsraum der $3N$ Teilchenkoordinaten beschrieben. Das Gesamtsystem wird hierbei durch einen beweglichen Punkt auf der Energiehyperfläche repräsentiert. Weiterhin geht das Modell davon aus, dass das System sich bei ausreichend tiefen Temperaturen immer nahe eines Minimums der Energielandschaft befindet, welche deswegen genähert durch eine Summe vieler unterschiedlich tiefer harmonischer Potentiale beschrieben werden kann. Durch thermische Energie werden Übergänge zwischen den Minima ermöglicht. In Abbildung 2.3 ist eine beispielhafte Energielandschaft dargestellt. Prinzipiell kann man sich vorstellen, dass neben der groben Struktur eine feinere, aufmodulierte Substruktur existiert, welche auch Übergänge bei tiefen Temperaturen, sprich kleinen

thermischen Energien, erlaubt, wenn das System bereits in einem Minimum gefangen ist. Ähnlich zu diesem Modell basiert die Ionenleitfähigkeit in Gläsern, auf welche in Abschnitt 2.4 näher eingegangen werden wird, auch auf einer Energielandschaft, wodurch Parallelen gezogen werden können.

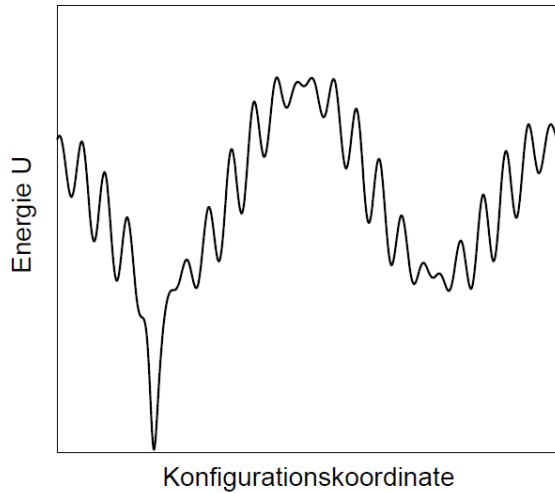


Abbildung 2.3: Veranschaulichung einer Energiefläche nach Goldstein in einer Dimension. Das System bewegt sich als Punktzustand auf der Energieoberfläche. Auf die Grobstruktur ist eine feinere Substruktur aufmoduliert, die auch bei geringen thermischen Energien Übergänge zwischen Minima erlaubt [Gol69].

2.4 Ionenleitung in Gläsern

Obwohl unterhalb der Glasübergangstemperatur die Thermokinetik in Gläsern sehr langsam ist, können trotzdem relativ hohe Leitfähigkeiten beobachtet werden. Demnach müssen in diesen Fällen zusätzliche Ladungstransportmechanismen wie die Ionenleitung möglich sein [Don92]. Grundsätzlich kann zwischen Modellen, die den Prozess als Diffusionsvorgang oder durch thermisch aktivierte Hüpfleitung zwischen den Lücken des Glasnetzwerks beschreiben, unterschieden werden. In beiden Fällen liegt jedoch das Prinzip einer Energielandschaft zugrunde, in welcher die Bewegung der Ionen durch eine Aktivierungsenergie E_A charakterisiert wird. Die genauen Prozessabläufe sind nicht gut verstanden, da die exakte Glasstruktur im Allgemeinen unbekannt ist [Ell90]. Allerdings ist bekannt, dass Alkaliionen sehr häufig Hauptladungsträger sind, da sie im Vergleich zu beispielsweise den divalenten Erdalkaliionen durch ihre Monovalenz eine größere Mobilität besitzen [Tal74]. Im HY-1 Glas könnten rein prinzipiell beide genannten Ionenarten zur Leitung beitragen, da als Bestandteil Natrium- als auch Bariumoxid festgestellt wurde (vgl Tabelle 3.3). Es sei angemerkt, dass diese Argumentation Holmium, das in HO^{3+} -Ionen vorliegt, als Ladungsträger nicht von vornherein ausschließt.

Generell geht man im Gleichstromfall bei ionischer Leitfähigkeit von einem Ladungstransport auf weite Strecken aus. Man stellt sich vor, dass sich die Ladungs-

träger in Potentialminima aufhalten und in Abwesenheit eines \vec{E} -Feldes zufällig, den Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend zwischen diesen hin- und herhüpfen. Durch Anlegen eines Feldes hingegen erniedrigt sich die potentielle Energie einiger Plätze und die Übergangswahrscheinlichkeit wird größer, so dass effektiv eine richtungsbevorzugte Ionenleitung entsteht. Im Rahmen dieses Modells ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit Arrhenius-artig: [Ell90][Tal74][Sal95]:

$$\sigma_{\text{d.c.}} = \frac{B}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

Hierbei ist B eine Konstante. Die Interpretation der Aktivierungsenergie und der Konstanten B ist unklar und modellabhängig. Nach *Anderson-Stuart* gibt es beispielsweise die Möglichkeit diese Größen aus einer mikroskopischen Struktur des Glases zu berechnen. Weitere Ansätze sind z. B. in [Ell90] aufgeführt.

Legt man frequenzabhängige Felder an, so findet man im Allgemeinen mit steigender Frequenz eine steigende Leitfähigkeit. Geht man von der zuvor beschriebenen Energielandschaft aus, so bewegen sich die Ionen über kleinere Barrieren, bis sie an einer zu hohen letztendlich gestoppt werden. Es sind folglich in diesem Bild Oszillationen zwischen hohen Potentialwällen möglich [Tal74]. Es existiert von Jonscher der empirische Ansatz die Messdaten durch

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{\text{d.c.}} + A\omega^s \quad \text{mit } s < 1 \quad (2.2)$$

zu beschreiben, wobei s eine fallende Funktion der Temperatur ist und A eine Konstante [Jon77]. Dabei beobachtet man eine starke Temperaturabhängigkeit von $\sigma_{\text{d.c.}}$ als bei dem frequenzabhängigen Term [Ell90]. Eine mikroskopische Herleitung von (2.2) ist im Rahmen einiger Modelle möglich. Erwähnt sei hier das *random-free-energy-barrier* Modell von *Dyre*, welches von einer Diffusion der Ionen durch eine zufällige Energielandschaft ausgeht. Für Genaueres und Überlegungen anderer Modelle soll an dieser Stelle auf Literatur verwiesen werden [Dyr88][Ell90].

2.5 Dielektrische Spektroskopie

Um die Dynamik in Gläsern experimentell zu erfassen, ist die dielektrische Spektroskopie ein häufig benutztes Verfahren. Hiermit können dielektrische Festkörper und Flüssigkeiten auf Relaxationsprozesse im Inneren der Substanz untersucht werden. Grundsätzlich wird bei diesem Verfahren ausgenutzt, dass ein Dielektrikum in einem elektrischen Feld \vec{E} durch verschiedene Polarisationsphänomene eine Antwort durch die Polarisation \vec{P} gibt. Für die Quantifizierung der Phänomene wird dabei die dielektrische Funktion ϵ gemessen. Im Abschnitt 3.2 wird erläutert wie dies in dieser Arbeit im Detail geschieht. Ebenfalls kann durch Leitfähigkeitsphänomene ein Beitrag zu ϵ entstehen, auf welche auch eingegangen werden muss.

Abhängig davon mit welcher Frequenz das Feld \vec{E} angelegt wird, beobachtet man unterschiedliche Phänomene die einen Beitrag zur Polarisation des Materials liefern [Hun11]. Von tiefen Frequenzen kommend, liefert die dipolare Polarisation durch permanente Dipole im Material, die sich als Reaktion auf das elektrische Feld umorientieren, den größten Beitrag. Im Mikrowellenbereich verliert dieser Prozess an Bedeutung. Bei höheren Frequenzen hingegen ist ionische und elektronische Polarisation, welche durch das Verschieben der jeweiligen Ladungsträger zueinander entsteht, dominierend. Selbsterklärend ist, dass sowohl dipolare als auch ionische Polarisation nur vorhanden ist, wenn auch permanente Dipole und Ionen im Material existieren. Die Tatsache, dass beschriebene Polarisationsprozesse bei unterschiedlichen Frequenzbereichen anzusiedeln sind, ist darauf zurückzuführen, dass Dynamiken von verschieden massereichen Systemen angeregt werden.

2.5.1 Dielektrische Messgrößen

Basis für die Beschreibung sind die Maxwell-Gleichungen. Aus der Elektrostatik ist bekannt, dass die dielektrische Verschiebung \vec{D} mit dem elektrischen Feld \vec{E} folgendermaßen zusammenhängt:

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} . \quad (2.3)$$

Die Größe ϵ_0 stellt die elektrische Feldkonstante dar, während ϵ die dielektrische Funktion ist. Im Allgemeinen ist ϵ ein Tensor, der sich bei homogenen, isotropen Materialien zu einer komplexen Zahl vereinfachen lässt. Die komplexe dielektrische Funktion ist dadurch bei zeitlich periodischen Feldern darstellbar als

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = \epsilon'(\omega)(1 + i \tan(\delta)) , \quad (2.4)$$

wobei $\epsilon'(\omega)$ den Realteil und $\epsilon''(\omega)$ den Imaginärteil darstellen, welche von der Kreisfrequenz ω des elektrischen Feldes abhängen. Die Größe $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ wird als Verlustwinkel bezeichnet. Der Realteil von ϵ ist proportional zur Energie die reversibel im System gespeichert wird, während der Imaginärteil proportional zur Energie ist, welche dissipativ in das System geht. Weiterhin definiert man die makroskopische Polarisation \vec{P} durch

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i . \quad (2.5)$$

Sie ist die volumennormierte Summe über alle mikroskopischen Dipolmomente \vec{p}_i . Verknüpft ist die Polarisation mit den Feldern \vec{D} und \vec{E} über die Gleichung

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\epsilon - 1)\epsilon_0 \vec{E} = \chi \epsilon_0 \vec{E} , \quad (2.6)$$

mit der Suszeptibilität $\chi = \epsilon - 1$. Angemerkt sei, dass der lineare Zusammenhang in Gleichung (2.6) zwischen \vec{P} und \vec{E} nur in der Näherung kleiner Feldstärken gilt und

ansonsten weitere nicht-lineare Terme berücksichtigt werden müssen. Eine weitere charakteristische Messgröße bildet der dielektrische Modul $M(\omega)$, für welchen im Frequenzraum

$$M(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{1}{\epsilon(\omega)} \quad (2.7)$$

gilt. Zusammen mit Gleichung (2.4) ergibt sich für Real- und Imaginärteil:

$$M'(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \quad , \quad (2.8)$$

$$M''(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \quad . \quad (2.9)$$

Betrachtet man zusätzlich zu den Polarisierungseffekten auch mögliche Leitfähigkeitsphänomene im Dielektrikum, erhält man weitere Beiträge zu den dielektrischen Messgrößen, sprich diese lassen sich verallgemeinern. Nach Maxwell entspricht die Rotation der magnetischen Feldstärke \vec{H} der Summe aus Stromdichte \vec{j} und dem Verschiebungsstrom :

$$\text{rot}\vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (2.10)$$

Mit dem Ohm'schen Gesetz $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, wobei σ die Gleichstromleitfähigkeit ist, und Gleichung (2.3) lässt sich unter der Annahme periodischer Felder die Gleichung (2.10) umformulieren zu

$$\text{rot}\vec{H} = \sigma\vec{E}(\omega) - i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)\vec{E}(\omega) = \tilde{\sigma}(\omega)\vec{E}(\omega) \quad \text{oder zu} \quad (2.11)$$

$$\text{rot}\vec{H} = -i\omega\epsilon_0\tilde{\epsilon}(\omega)\vec{E}(\omega) \quad , \quad (2.12)$$

wodurch sich die komplexe frequenzabhängige Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$ und die verallgemeinerte dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ergibt:

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

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma - i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega) = \omega\epsilon_0\tilde{\epsilon}''(\omega) - i\omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (2.14)$$

Es zeigt, dass sich eine rein Ohm'sche Leitfähigkeit im neu formulierten Imaginärteil $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ abschlägt, während der Realteil nicht betroffen ist. Bei einer Messung wird dieser Leitfähigkeitsbeitrag selbstverständlich mitgemessen. Es sollte sich demnach zu tiefen Frequenzen ein Anstieg im Imaginärteil bemerkbar machen. Anschaulich lässt sich ein Beitrag durch Leitfähigkeit dadurch verstehen, dass bei Wechselfeldern der Unterschied zwischen gebundenen und freien Ladungsträgern verwischt und somit beide zu dielektrischen Messungen beitragen [Hun11]. Da bei Leitfähigkeitsprozessen prinzipiell auch damit einhergehende Relaxationsvorgänge beteiligt sein können, kann dennoch auch im Realteil von ϵ ein Anstieg entstehen.

2.5.2 Debye'scher Relaxator

Im Allgemeinen versteht man unter Relaxation den Prozess, den ein aus dem Gleichgewicht gebrachtes System macht, um in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurückkehren. Dieser Prozess lässt sich durch eine Relaxationszeit τ charakterisieren. Im Fall der dielektrischen Spektroskopie relaxiert die Polarisation der Probe, welche durch ein äußeres Feld $\vec{E}(t)$ aus dem Gleichgewicht gebracht wurde. Den fundamentalsten Ansatz zur theoretischen Beschreibung bietet das Modell von Debye [Deb29]. Man geht von einem einzigen Relaxationsvorgang aus und nimmt an, dass die zeitliche Änderung der Polarisation proportional zur Differenz der aktuellen Polarisation \vec{P} zu ihrem augenblicklichen Gleichgewichtswert \vec{P}_g ist:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{\vec{P}(t) - \vec{P}_g(t)}{\tau_D} . \quad (2.15)$$

Legt man ein periodisches Wechselfeld $\vec{E}(t) = \exp(-i\omega t)$ an, so wird in gleicher Form die Gleichgewichtspolarisation mit moduliert. Dadurch bietet sich der Lösungsansatz $\vec{P}(t) = \vec{P}(\omega) \exp(-i\omega t)$ und $\vec{P}_g(t) = \vec{P}_g(0) \exp(-i\omega t)$ an [Hun11]. Setzt man diesen in die Differentialgleichung (2.15) ein, so erhält man:

$$\vec{P}(\omega) = \frac{\vec{P}_g(0)}{1 - i\omega\tau_D} . \quad (2.16)$$

Formuliert man Gleichung (2.6) um zu $\vec{P}(\omega) = \epsilon_0\chi(\omega)\vec{E}(t)$, folgt derselbe Zusammenhang für die Suszeptibilität:

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau_D} . \quad (2.17)$$

Die Gleichung (2.17) beinhaltet nur den Anteil an dipolaren Orientierungspolarisation. Hinzu kommt noch der Beitrag durch mögliche ionische und elektronische, welche im Regime der dipolaren als konstant angenommen werden kann. Es leitet sich unmittelbar die dielektrische Funktion des Debye'schen Relaxators ab:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{ion}} + \chi_e + \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau_D} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D} \quad (2.18)$$

Die Größe ϵ_∞ stellt die dielektrische Funktion bei Frequenzen gegen unendlich dar, die nur den Anteil durch elektronische Polarisation beinhaltet, während ϵ_{st} den statischen Fall repräsentiert. In Abbildung 2.4 ist sowohl Real- als auch Imaginärteil von Gleichung (2.18) gegen eine logarithmische $\omega\tau$ -Achse aufgetragen. Typisch ist das stufenförmige Verhalten in ϵ' und das Maximum in ϵ'' . Phänomenologisch lässt sich der Debye-Ansatz mit verschiedenen Modellen begründen. Eine Möglichkeit stellt das Modell des Doppelmuldenpotentials dar, welches durch ein angelegtes elektrisches

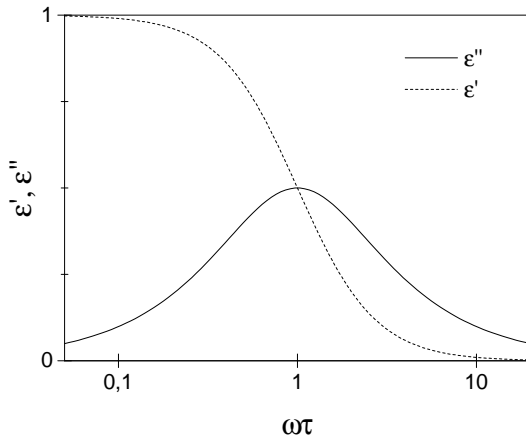


Abbildung 2.4: Dargestellt sind Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' des Debye'schen Relaxators nach Gleichung (2.18).

Feld zu einer Asymmetrie hin verschoben wird. Der Relaxationsvorgang entspricht in diesem Bild der Neubildung eines Gleichgewichtszustandes der durch Übergänge zwischen den Mulden ermöglicht wird. Genauer findet sich hierzu in [Kre03].

Der Fall einer reinen Debye'schen Relaxation ist eher selten. Häufiger sind es Nicht-Debye'sche Relaxationsvorgänge, die sich als Superposition von Debye'schen mit einer Verteilung an Relaxationszeiten darstellen lassen. Es sei angemerkt, dass dies nicht unbedingt bedeutet, dass auch physikalisch unterschiedliche, unabhängige Relaxationsprozesse in der Probe stattfinden. Dies ist rein formell zu sehen [Kre03]. Durch derartige Verteilungen in der Relaxationszeit können sich verbreiterte oder asymmetrische Kurven des Imaginärteils von (2.18) ergeben. Für diesen Fall wurden mehrere empirische Ansätze für die komplexe dielektrische Funktion entwickelt, welche letztendlich Abwandlungen von Formel (2.18) darstellen. Eine der allgemeinsten dieser Funktionen mit 2 zusätzlichen Parametern β und γ stellt beispielsweise die Havriliak/Negami-Funktion (HN-Funktion) dar:

$$\epsilon_{\text{HN}} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\beta})^{\gamma}} \quad (2.19)$$

Die Verbreiterung der Kurve wird durch β , die Asymmetrie durch γ beschrieben. Für $\beta, \gamma = 1$ geht sie in (2.18) über [Kre03].

2.5.3 Leitfähigkeit im Modulformalismus nach Debye

Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 gezeigt, tragen Leitfähigkeitsphänomene ebenfalls zu dielektrischen Messungen bei. In diesem Fall ist es typisch, dass im Formalismus des dielektrischen Moduls, bei Annahme einer einzigen Relaxationszeit für den Leitfähigkeitsprozess, sich Debye-artige Kurven ergeben [Ell90][Kre03]:

$$M = M_{\infty} + \frac{M_s - M_{\infty}}{1 + i\omega\tau_C} \quad (2.20)$$

wobei man für den Imaginärteil einen Ausdruck mit einem Maximum bei $\omega_{\max} = 1/\tau_C$ erhält:

$$M'' = M_\infty \frac{\omega\tau_C}{1 + (\omega\tau_C)^2}. \quad (2.21)$$

Für Verteilungen von Relaxationszeiten können sich ähnlich zur HN-Funktion auch asymmetrische, zu hohen Frequenzen hin schiefe Kurven bilden. Den Vorteil, den der Modulformalismus bietet ist die Charakterisierung der Leitfähigkeit durch eine Relaxationszeit τ , die durch die Temperatur moduliert wird. Man erwartet eine Arrheniusverteilung dieser Zeiten [Tal74]:

$$\tau_C = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.22)$$

Das Maximum von M'' sollte sich folglich mit steigenden Temperaturen zu höheren Frequenzen verschieben. Die an dieser Stelle vorkommende Aktivierungsenergie sollte idealerweise dieselbe wie aus Gleichung (2.1) darstellen, da beide Bilder auf Übergängen zwischen Potentialminima basieren. Anschaulich steigt mit höherer Temperatur die Wahrscheinlichkeit einen Übergang zu absolvieren, wozu demnach weniger Zeit benötigt wird, und daraus wiederum eine kurze Relaxationszeit resultiert.

Der Kurvenverlauf von M'' lässt sich in drei Regimes einteilen: Bei niedrigen Frequenzen unterhalb ω_{\max} herrscht frequenzunabhängige Gleichstromleitfähigkeit vor. Es existiert eine Temperaturabhängigkeit dieser, die durch eine Aktivierungsenergie beschrieben werden kann (2.1) und die dielektrische Funktion folgt dem Verlauf von (2.13). Im Frequenzbereich um ω_{\max} , dem sogenannten Jonscher-Regime, nimmt die Leitfähigkeit nach (2.2) mit der Frequenz zu. Ihre Temperaturabhängigkeit wird schwächer, die Aktivierungsenergie somit kleiner. Weiterhin ergibt sich das Maximum in M'' . Bei noch höheren Frequenzen folgt ein sogenanntes verlustfreies Regime [Don92]. Im Bild der Energielandschaft können die Ionen dem schnell oszillierendem Feld nicht mehr folgen, wodurch die Verluste gering sind und folglich auch M'' sinkt.

3. Experimentelle Methoden

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der dielektrischen Funktion des Glases auf ihr temperatur- und frequenzabhängiges Verhalten. Hierzu wird im Experiment ein Flüssigstickstoffkryostat verwendet, mit welchem Temperaturen zwischen 80 K und 350 K angefahren werden können. Die Messungen der dielektrischen Funktion finden mittels Impedanzmessungen an einem Plattenkondensator, in welchem sich das Glas als Dielektrikum befindet, im Frequenzbereich zwischen 10^{-1} Hz und 10^5 Hz statt. Weiterhin werden temperaturabhängige Messungen bei konstant gehaltener Frequenz mittels einer weiteren Messbrücke durchgeführt. Folgende Abschnitte sollen die genannten experimentellen Methoden im Genaueren erläutern.

3.1 Experimenteller Aufbau

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion wird ein Kryostat verwendet, bei dem flüssiger Stickstoff als Kryoflüssigkeit dient. Bei Atmosphärendruck liegt die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff bei $T = 77,36$ K [Lid95], die tatsächliche im Experiment gemessene Endtemperatur beträgt jedoch etwa 80 K. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau des verwendeten Kryostaten dargestellt, wobei vergleichbare Aufbauten bereits in früheren Experimenten verwendet wurden [Sch09][Bol15]. Lediglich das Innere des Kryostaten unterscheidet sich zu diesen.

Wie aus der Abbildung 3.1 hervorgeht, ist eine aus einem Aluminiumblock bestehende Experimentierplattform über 4 Messingstangen der Länge 37 mm und dem Durchmesser 4 mm an das Stickstoff-Kältebad thermisch angekoppelt. Die Dimensionen dieser zylindrischen Plattform sind gegeben durch eine Höhe von 20 mm und einen Durchmesser von 70 mm. Um abgesehen von der Endtemperatur auch andere Temperaturen ansteuern und stabil halten zu können ist an der Plattform ein Pt100-Widerstandsthermometer und ein $50\ \Omega$ -Heizwiderstand angebracht. Diese sind an einen Temperaturregler¹ angeschlossen, der die Temperatur nach der Kalibrationstabelle DIN EN60751 für Pt100-Widerstandsthermometer misst und elektrisch über den Heizwiderstand heizt. Der Sollwert der Temperatur kann am Gerät eingegeben werden, wodurch mithilfe einer eingebauten PID-Regelung die Heizleistung nachreguliert wird. Die Genauigkeitsklasse des Thermometer ist 1/3 DIN B, was einem maximalen Temperaturfehler von 0,39 K im Temperaturbereich zwischen 350 K und 80 K

¹Lakeshore Modell 330, 575 McCorkle Blvd. Westerville, Ohio 43082-8888 USA

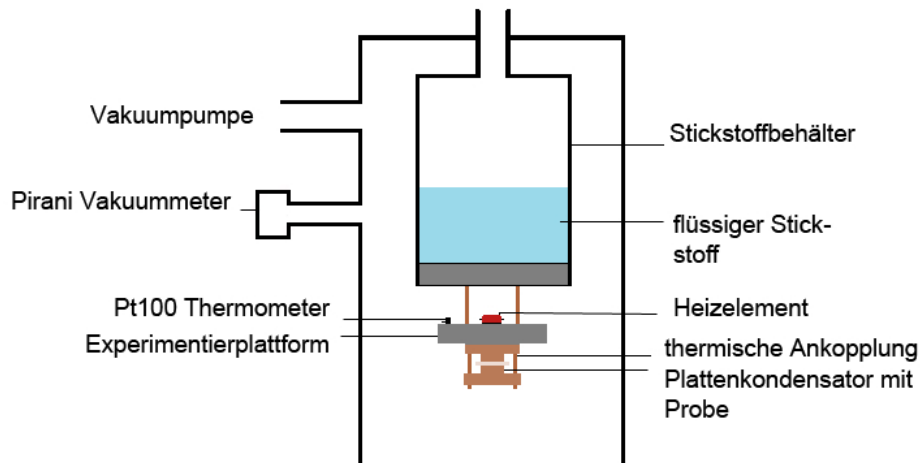


Abbildung 3.1: Dargestellt ist der schematische Aufbau des im Experiment verwendeten Stickstoffkryostaten. Die thermische Ankopplung der Experimentierplattform an den Stickstoffbehälter erfolgt über 4 Messingstangen. Auf dieser ist der Plattenkondensator mit Probe, das Pt100-Widerstandsthermometer und der Heizwiderstand positioniert. Der Aufbau ist durch ein Hochvakuum thermisch von seiner Umgebung isoliert.

entspricht. Um den Platinwiderstand möglichst exakt zu messen, wird das Prinzip einer Vierdrahtmessung verwendet, bei welcher Leitungswiderstände der Kabel nicht beitragen. Ebenfalls wichtig für die korrekte Bestimmung der Proben­temperatur ist die Position des Thermometers. Dieses ist zusammen mit der Experimentier­plattform über Messingstangen mit dem Probenkondensator thermisch verbunden. Vor den einzelnen Messungen muss daher eine Thermalisierungszeit abgewartet werden, so dass sichergestellt werden kann, dass Proben­temperatur und Platt­formtemperatur übereinstimmen. Hierzu wurde bereits in einer früheren Arbeit mit vergleichbarer Dimensionierung des Aufbaus eine Thermalisierungszeit von rund 15 Minuten abgeschätzt [Bol15].

Der verwendete zylindrische Plattenkondensator ist elektrisch isoliert mit der Experimentier­plattform fest verschraubt, wobei zur elektrischen Isolierung der Schrauben Nylon-Unterlegscheiben verwendet werden. Der eigentliche Messkondensator steht dabei voll­flächig auf einer $125\ \mu\text{m}$ dicken Kaptonfolie. In Abbildung 3.2 ist links eine schematische Darstellung des im Experiment verbauten Kondensators gezeigt, wohingegen rechts der entsprechende reale Aufbau abgebildet ist. Das Dielektrikum wird zwischen zwei aus Messing bestehenden Elektroden, deren äußerer Durchmesser 50 mm beträgt, eingeklemmt. Die in die Messung eingehende Kreisfläche besitzt hingegen einen Durchmesser von 20 mm.

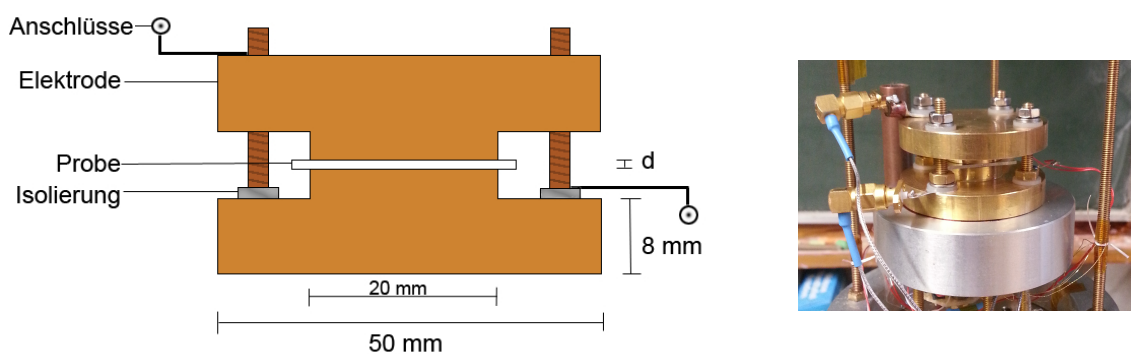


Abbildung 3.2: Dargestellt ist links eine schematische Abbildung des zylindrischen Plattenkondensators mit seinen Dimensionen. Rechts ist der entsprechende reale Aufbau zu sehen.

Weiterhin ist für die thermische Stabilisierung des Systems eine gute thermische Isolierung zur Umgebung notwendig. Der innere Teil des Kryostaten befindet sich hierfür im Hochvakuum, welches mit einer Turbomolekularpumpe erzeugt wird. Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe. Mithilfe eines Pirani-Vakuummeters kann der Druck gemessen werden. Weiterhin ist der innere Aufbau von einem Strahlungsschild, bestehend aus einem Messingübertopf und mehreren Lagen Superisolationsfolie umgeben, die aus metallisiertem Polyethylenterephthalat besteht. Der Wärmeeintrag durch Kabel, die zu den Messgeräten führen, wird minimiert, indem diese an eine an der Außenseite des Stickstofftopfes aufgeklebten flexiblen Leiterplatte angelötet werden. Die Zuleiter zum Heizer und Thermometer sind als twisted-pair Leitungen ausgeführt.

3.2 Messung der dielektrischen Funktion

Mithilfe von Impedanzmessungen soll die dielektrische Funktion ermittelt werden. Zur Messung dieser wird ein Plattenkondensator verwendet, zwischen dessen Platten sich die Probe befindet. Diese bestimmt die Kapazität C des Plattenkondensators mit, welche durch

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

gegeben ist, wobei A für die Plattenfläche und d für den Plattenabstand steht. Die Größe ϵ' ist der Realteil der dielektrischen Funktion der Probe. In Abbildung 3.3 ist die schematische Schaltung der Impedanzmessung dargestellt. Es wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(t, \omega)$ der variablen Frequenz ω am Kondensator angelegt. Diese und die phasenverschobene Stromantwort $I(t, \omega)$ wird gemessen, woraus sich schließlich die frequenzabhängige Impedanz des Kondensators mit Probe berechnen

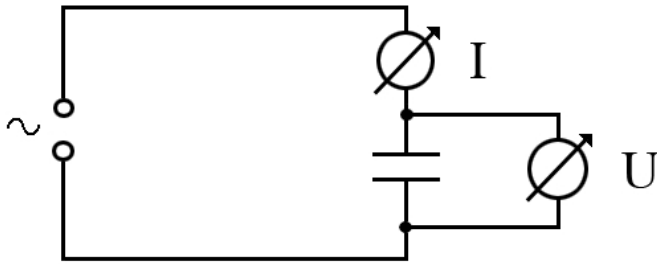


Abbildung 3.3: Dargestellt ist die schematische Schaltung der Impedanzmessung. Gemessen wird die am Kondensator anliegende Spannung und die phasenverschobene Antwort des Stroms.

lässt nach:

$$Z_C(\omega) = \frac{U(t, \omega)}{I(t, \omega)}. \quad (3.2)$$

Die fundamentalste Form einen Kondensator mit Dielektrikum zu modellieren ist durch einen RC-Parallelkreis. In Abbildung 3.4 ist diese Ersatzschaltung dargestellt. Der Widerstand R ist nicht unbedingt als klassischer Widerstand aufzufassen, sondern repräsentiert den zur angelegten Spannung phasengleichen Anteil der Stromantwort, während die Kapazität C für den um 90° phasenverschobenen Anteil steht [Doi88].

Die Impedanz eines RC-Schaltkreises ist gemäß den Kirchhoff'schen Regeln gegeben durch:

$$Z_{RC} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1}. \quad (3.3)$$

Aus (3.3) und (3.1) lassen sich die folgenden Größen zu

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

$$\epsilon'' = \tan(\delta)\epsilon' \quad (3.5)$$

$$\tan(\delta) = \omega RC \quad (3.6)$$

berechnen, wobei C_0 die Leerkapazität ist. Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, können hieraus ebenfalls alle anderen dielektrischen Messgrößen ermittelt werden. Für die Messungen wird das Gerät *Alpha-N BNC High Resolution Dielectric Analyzer* von der Firma *novocontrol* verwendet, welches über Koaxialkabel aus Edelstahl an den Kondensator angeschlossen ist. Es liefert als Messergebnisse die Kapazität und den Verlustwinkel in Abhängigkeit der Frequenz. Genauere Funktionsweise des Geräts kann dem Handbuch [Nov01] entnommen werden. Weitere temperaturabhängige Messungen werden mit der Messbrücke *AH 2500A 1 kHz Ultra-Precision Capacitance Bridge* der Firma *Andeen Hagerling* unternommen, welche bei der festen Frequenz von 1 kHz äußerst präzise Impedanzmessungen erlaubt [And94].

Durch experimentelle Bedingungen ergeben sich zu C aus Schaltung 3.4 parasitäre Kapazitäten hinzu. Diese entstehen durch Streufelder, sprich Abweichungen

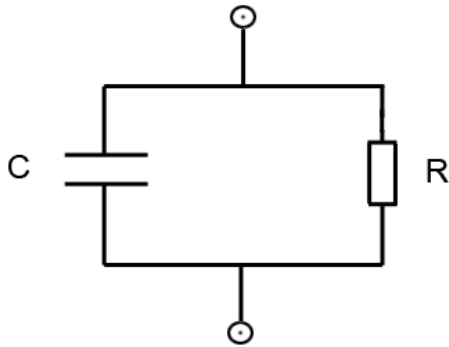


Abbildung 3.4: Abgebildet ist ein RC-Parallelkreis, der als Ersatzschaltung des Kondensators mit Dielektrikum fungiert.

vom idealen Kondensator, sowie hauptsächlich durch Kapazitäten zwischen Innen- und Außenleiter des Koaxialkabels. Folglich wird ein zu großer Wert gemessen, der auf diese Abweichung korrigiert werden muss. Im Schaltbild realisiert sich dieser parasitäre Effekt durch einen weiteren parallelgeschalteten Kondensator der Kapazität C_{para} . Diese wird durch eine Referenzmessung mit einer Teflonprobe (Polytetrafluorethylen, PTFE), deren kaum frequenz- und temperaturabhängige dielektrische Funktion $\epsilon_{\text{PTFE}} = 2$ aus der Literatur bekannt ist [Ehr53], bestimmt. Die Dicke der Probe beträgt 0,4 mm und der Durchmesser 20 mm. Mithilfe des *Dielectric Analyzer* wird die Kapazität C der PTFE Probe gemessen, wodurch sich mittels

$$C_{\text{para}} = C - C_{\text{PTFE}} = C - \epsilon_0 \epsilon'_{\text{PTFE}} \frac{A}{d} \quad (3.7)$$

die parasitäre Kapazität berechnen lässt. Diese konnte auf den Wert von

$$C_{\text{para}} = (1,90 \pm 0,78) \text{ pF} \quad (3.8)$$

bestimmt werden, wobei auf die Errechnung des Fehlers im folgenden Paragraphen eingegangen wird.

Abschließend werden die bekannten Fehlerquellen dargestellt: Bei der Untersuchung von HY-1 werden im Frequenzbereich zwischen 10^{-1} Hz und 10^5 Hz pro Dekade 10 Datenpunkte mithilfe des *Dielectric Analyzer* aufgenommen, wobei die gemessenen Kapazitäten von etwa 40 pF bis 150 pF reichen. Für diesen Messbereich kann ein relativer Fehler der Kapazität von 0,1% und ein absoluter Fehler des Verlustwinkels δ von $0,06^\circ$ dem Handbuch entnommen werden. Für die Messungen mit der Messbrücke wird quasi-statisch die Temperatur durchgestimmt, wobei die Auflösung durch einen relativen Fehler der Kapazität von 0,01% und des Verlustwinkels $\tan(\delta)$ von 0,1% spezifiziert wird. Die Messung der Temperatur erfolgt mit einem Pt100-Widerstandsthermometer der Klasse 1/3 DIN B, dessen Fehler im vorhandenen Messbereich durch $\pm(0,30 + 0,005|T|)$ gegeben ist. Bei Temperaturdifferenzen zwischen den Messreihen von bis zu 260 K muss die thermische Ausdehnung des Glases abgeschätzt werden. Nimmt man nach Herstellerangabe einen konstanten

Ausdehnungskoeffizient von $\alpha = 102 \cdot 10^{-7} \text{ 1/K}$ an, lässt sich eine maximale relative Längenänderung von 0,27% berechnen. Die Fehler der geometrischen Größen (Plattenabstand und der Radius des Kondensators) betragen $\Delta d = 0,02 \text{ mm}$ und $\Delta r = 0,1 \text{ mm}$. Im Vergleich zu den geometrischen Ungenauigkeiten ist demnach die thermische Ausdehnung vernachlässigbar. Aus diesen Angaben und einer thermisch bedingten Streuung der gemessenen Kapazität von Teflon von etwa 2/100 pF, berechnet sich der Fehler der parasitären Kapazität zu $\Delta C_{\text{para}} = 0,78 \text{ pF}$. Mit den angegebenen Fehlern lassen sich per Fehlerfortpflanzung die Ungenauigkeiten der dielektrischen Messgrößen berechnen. Abgesehen von den bisher genannten Fehlerquellen, können systematische Fehler bedingt durch die Thermalisierung der Probe beitragen. Durch Abwarten einer Thermalisierungszeit zwischen den einzelnen Messungen können diese minimiert werden.

3.3 Probe

Untersucht wird das Mehrkomponenten Glas HY-1, welches das Element Holmium als Oxid (Ho_2O_3) enthält. Dieses optische Filterglas weist starke Absorption im sichtbaren Bereich auf, weshalb es zur Wellenkalibrierung von Lasern verwendet wird. Die Bestandteile der Probe wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse im Institut für Geowissenschaften in Heidelberg ermittelt und sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Ein eventuell vorhandener Anteil an Bor konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Element	Na ₂ O	SiO ₂	BaO	Ho ₂ O ₃	Sb	Sr	B
Anteil	17 %	68 %	8 %	7 %	< 1 %	« 1 %	unbekannt

Tabelle 3.1: Ermittelten molare Bestandteile des Mehrkomponentenglases HY-1.

Für eine bessere Kontaktierung wird das Glas vor dem Einbau in den Kryostat mit einer 200 nm dicken Goldschicht besputtert. Eine einige Nanometer dicke Titanschicht zwischen Gold und Glas dient als Haftvermittler. Die Probendicke beträgt $d_{\text{HY1}} = 0,57 \text{ mm}$ und der Durchmesser 25 mm, wobei durch den kleineren Durchmesser der Kondensatorplatte effektiv 20 mm in die Messung eingehen.

4. Messergebnisse und Diskussion

Zunächst soll auf die gemessene dielektrische Funktion und Modul eingegangen werden, während im zweiten Teil die Ergebnisse der Leitfähigkeit betrachtet werden. Bei allen folgenden Ergebnissen wurde die parasitäre Kapazität subtrahiert. Die angegebenen Temperaturen in den Abbildungen sind die auf 10 K gerundeten Werte. Für die logarithmischen Darstellungen wurden Werte der Frequenz in Einheiten von Hz und die Werte der Größe $\sigma'T$ in Einheiten von $(K/(\Omega m))$ logarithmiert.

4.1 Dielektrische Funktion und Modul von HY-1

Für die Untersuchung von Relaxations- und Leitfähigkeitsprozessen im Glas kann das Verhalten ihrer dielektrischen Permittivität studiert werden. Es wurden nach den Gleichungen (3.4) und (3.5) ϵ' und ϵ'' aus den Kapazitäts- und Verlustwinkelwerten berechnet. Durch die in den Gleichungen (2.8) und (2.9) gegebenen Zusammenhänge, wurden ebenfalls M' und M'' bestimmt.

In Abbildung 4.1 ist ϵ' bei den angegebenen Temperaturen zwischen 90 K und

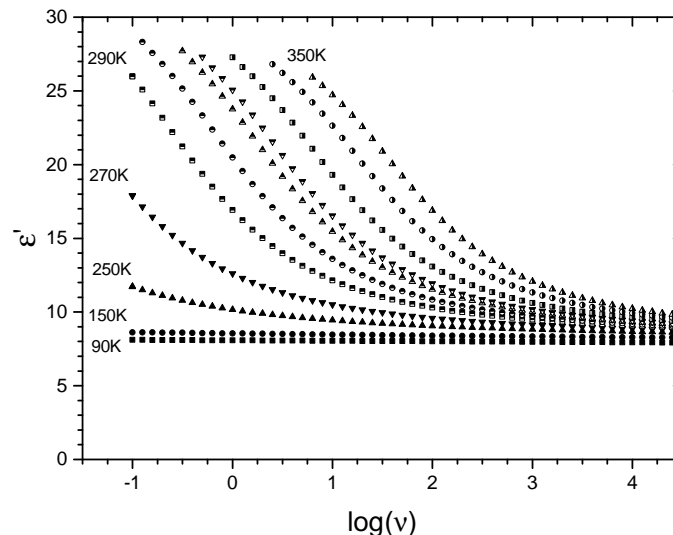


Abbildung 4.1: Aufgetragen ist ϵ' von HY-1 in Abhängigkeit der Frequenz ν in halblogarithmischer Darstellung bei den angegebenen Temperaturen; zwischen 290 K und 350 K in 10 K Schritten.

350 K frequenzabhängig in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Bei hohen Temperaturen erkennt man einen Anstieg der Kurven zu niedrigen Frequenzen hin, wobei sie in dieser Darstellung in einem näherungsweise linearen Verlauf enden. Zu niedrigen Temperaturen hin verschwindet dieser Anstieg und es ergibt sich annäherungsweise ein konstantes, frequenzunabhängiges Verhalten von $\epsilon' \approx 8$ unterhalb 150 K. Mit steigenden Temperaturen verschiebt sich der Beginn des Anstiegs zu höheren Frequenzen. Die Kurven scheinen sich bei hohen Frequenzen einem Plateau außerhalb des Messbereichs anzunähern. Im Fall Debye'scher Relaxation würde man einen stufenförmigen Anstieg des Realteils der dielektrischen Funktion erwarten, der gleichzeitig mit einem Maximum im Imaginärteil einher geht. Es muss demnach ebenfalls die Größe ϵ'' , welche in Abbildung 4.2 analog frequenzabhängig in doppeltlogarithmischer Darstellung bei unterschiedlichen Temperaturwerten aufgetragen ist, zur Interpretation herangezogen werden.

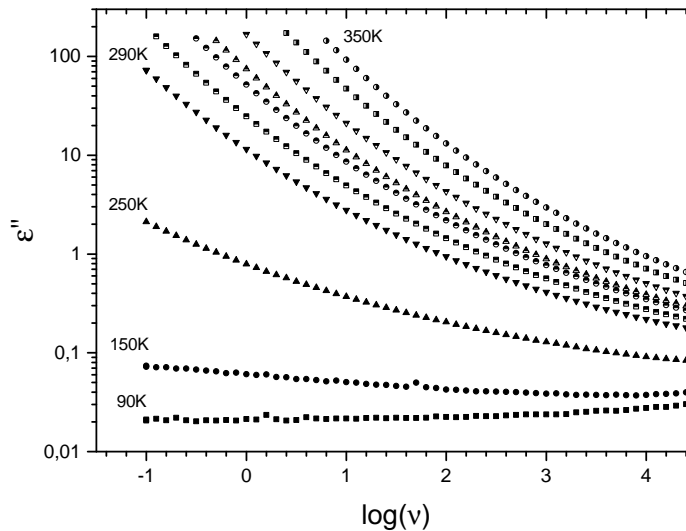


Abbildung 4.2: Aufgetragen ist ϵ'' von HY-1 in Abhängigkeit der Frequenz ν in doppeltlogarithmischer Darstellung bei den angegebenen Temperaturen; zwischen 290 K und 350 K in 10 K Schritten.

Wie im Realteil, lässt sich ebenfalls ein erheblicher Anstieg in ϵ'' über zwei Größenordnungen hinweg zu tiefen Frequenzen hin feststellen. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Steilheit der Kurven ab. Für die Messdaten bei 150 K und 90 K kann man hingegen ein leichtes Ansteigen zu hohen Frequenzen erkennen. Die beiden Kurven der Temperaturen 310 K und 320 K liegen in beiden Abbildungen im Vergleich zu den anderen näher beieinander, was auf eventuelle nicht thermalisierte Messungen hindeutet. Hierauf soll im Folgenden noch näher eingegangen werden.

Durch das Ausbleiben der Maxima in ϵ'' ist eine Relaxation durch Orientierungspolarisation nach Debye'scher Art auszuschließen. Dies ist nicht verwunderlich, da die Glasübergangstemperatur von HY-1 etwa bei $T_g = 863\text{ K}$ liegt, somit die Messungen tief im Glaszustand stattfinden, welcher durch große Viskosität kein Umordnen oder sich Umorientieren der Teilchen mehr ermöglicht. Es können allerdings Leitfähigkeitssphänomene für die Erklärung des Anstiegs im Imaginärteil herangezogen werden, denn dieser wird im Rahmen der Theorie nach Gleichung (2.13) erwartet. Da gleichzeitig jedoch auch ein zunehmender Realteil gemessen wurde, lässt sich nicht von rein Ohm'scher Leitfähigkeit ausgehen, sondern es müssen damit verbundene Relaxationsvorgänge existieren. Ein möglicher Erklärungsversuch der Beobachtungen besteht darin, dass Ionen im Glas durch eine Hüpfleitung diesen Effekt verursachen. Verwendet man das im Abschnitt 2.4 beschriebene Modell einer Energielandschaft, durch welche sich die Ladungsträger mittels Übergänge zwischen den Potentialmulden bewegen, so kann der Verlauf der Permittivität folgendermaßen verstanden werden: Durch eine höhere thermische Energie werden in diesem Modell die Übergänge zwischen den Potentialminima wahrscheinlicher, so dass schon bei kleineren Relaxationszeiten, sprich bereits schon bei höheren Frequenzen, die Leitfähigkeit deutlich wird. Dadurch driftet der Anstiegsbeginn der Kurven mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen hin. Bei tieferen Temperaturen hingegen werden die Übergänge unwahrscheinlich, so dass besagte Ladungsträgerbewegung ausstirbt, was sich wiederum in der kleiner werdenden Steigung sowohl in ϵ' , als auch in ϵ'' niederschlägt.

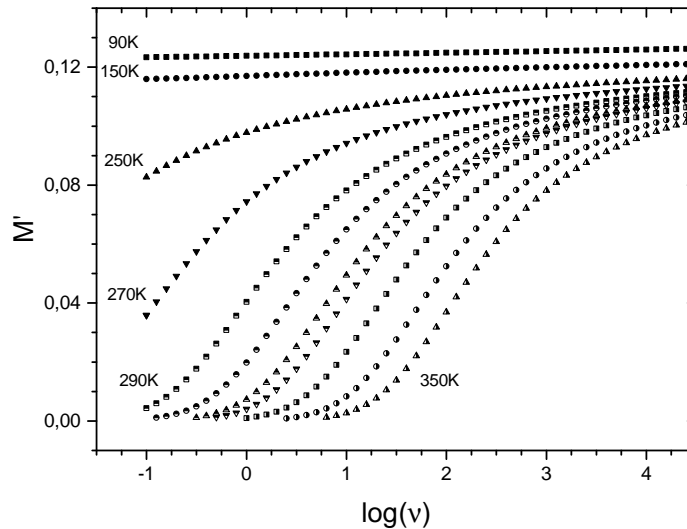


Abbildung 4.3: Dargestellt ist M' von HY-1 in Abhängigkeit der Frequenz ν in halblogarithmischer Darstellung bei den angegebenen Temperaturen; zwischen 290 K und 350 K in 10 K Schritten.

Für den erwähnten kleinen Anstieg in ϵ'' unterhalb 150 K ist es unklar, ob dieser artefaktisch ist oder ob diesem tatsächlich physikalische Eigenschaften der Probe zugrunde liegen. Mittels der vorhandenen Daten kann dies nicht ermittelt werden.

Für die genauere Charakterisierung des Leitfähigkeitsprozesses kann die äquivalente Beschreibung durch den Modulformalismus [Doi88][Dyr88] herangezogen werden. In Abbildung 4.3 und 4.4 sind Real- bzw. Imaginärteil von M bei verschiedenen

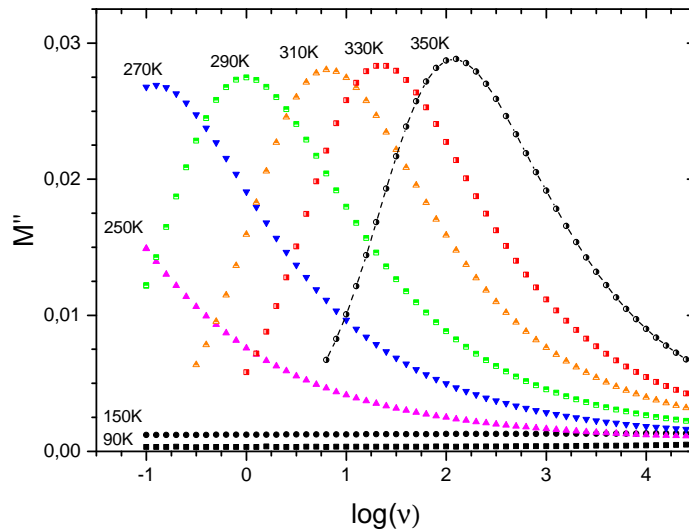


Abbildung 4.4: Dargestellt ist M'' von HY-1 in Abhängigkeit der Frequenz ν in halblogarithmischer Darstellung bei den angegebenen Temperaturen.

Temperaturen gegen die Frequenz in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Für hohe Temperaturen erkennt man in Abbildung 4.3 einen stufenförmigen Abfall zu tiefen Frequenzen, wobei dessen Beginn sich mit steigender Temperatur zu hohen Frequenzen verschiebt. Bei tieferen Temperaturen verringert sich die Steigung der Kurven, bis schließlich unterhalb etwa 150 K wiederum ein annäherungsweise frequenzunabhängiges Verhalten entsteht. Wie in Abbildung 4.1, ist festzustellen, dass die Kurvenverläufe bei 310 K und 320 K näher beieinander liegen, als die anderen zueinander. In Abbildung 4.4 hingegen prägen sich Maxima aus. Diese verschieben sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen und nehmen zu. Es lässt sich eine Asymmetrie der Kurvenverläufe zu hohen Frequenzen hin erkennen. Zu tieferen Temperaturen hingegen verbreitern sich die Kurven und die Maxima driften zu niedrigen Frequenzen hin aus dem Messbereich heraus. Unterhalb von 150 K ist bis auf einen ähnlichen Anstieg zu hohen Frequenzen, wie in Abbildung 4.2, kein frequenzabhängiges Verhalten mehr auszumachen. Die gemessenen Daten entsprechen der Erwartung einer Ionenleitfähigkeit nach Gleichung (2.20). Abweichungen

von der Debye-Form sind durch Asymmetrien im Kurvenverlauf gegeben, was durch eine Verteilung an Relaxationszeiten modelliert werden kann. Hierdurch kann man eine HN-Funktion für den Modulformalismus erhalten, welche eine gute empirische Beschreibung der Daten bietet. Es ergeben sich die für das Jonscher Regime typischen Maxima [Jon77], wobei diese sich wie von der Theorie erwartet zu höheren Frequenzen, sprich kleineren Relaxationszeiten, mit steigender Temperatur verschieben. Die Beschreibung durch den dielektrischen Modul weist demnach ebenfalls auf ein Leitfähigkeitsphänomen hin. Durch die Bestimmung der Positionen der Maxima $\log(v_{\max})$ kann dieses genauer charakterisiert werden. Hierzu wurden in dieser Darstellung quadratische Anpassungen für die Messpunkte nahe der Maxima benutzt, wodurch $\log(v_{\max})$ für die Kurven im Temperaturbereich von 270 K bis 350 K auf mindestens $\Delta \log(v_{\max}) = 0,05$ Genauigkeit bestimmt werden konnte.

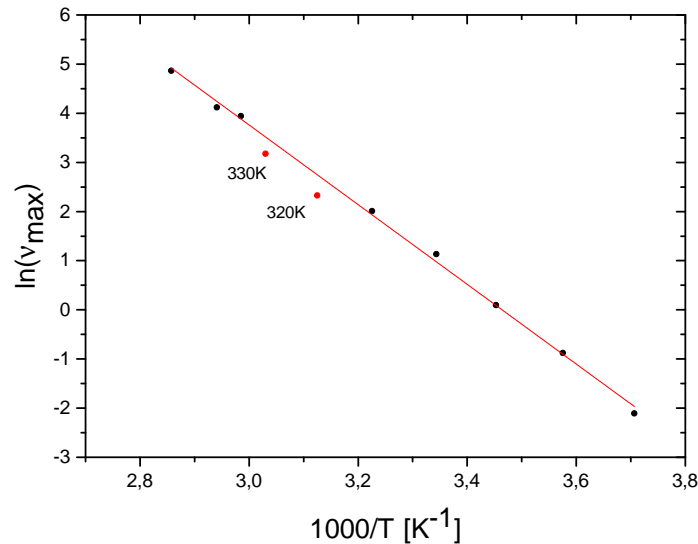


Abbildung 4.5: Aufgetragen ist $\ln(v_{\max})$ gegen die reziproke Temperatur. Die Messpunkte entstammen einem Temperaturbereich von 270 K bis 350 K, wobei die rot-markierten systematisch tiefer liegen.

In Abbildung 4.5 ist $\ln(v_{\max})$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, wobei sich der Fehler zu $\Delta \ln(v_{\max}) = \Delta \log(v_{\max}) / \log(e)$ berechnet. Wie dem Diagramm zu entnehmen, erhält man einen Verlauf, der in dieser Darstellung durch eine lineare Anpassung im Rahmen der Fehler gut beschrieben werden kann. Die zwei rot markierten Punkte stellen die Maxima der M'' Kurven der Temperatur 320 K und 330 K dar, welche systematisch tiefer liegen als erwartet. Beide Punkte entstammen Messungen, in denen die Solltemperatur von unten angenähert wurde. Zusammen mit den Unstimmigkeiten der Distanzen zwischen den Kurven der Temperaturen

310 K und 320 K in den Abbildungen der dielektrischen Funktion und des Moduls lässt sich auf eine nicht thermalisierte, kältere Probe schließen. Deshalb wurden genannte Messpunkte nicht für die lineare Anpassung hinzugezogen. Die Temperaturen der anderen Datenpunkte hingegen wurden in einigen Fällen von oben, in anderen von unten angenähert. Da diese sich dennoch durch die Anpassung hervorragend beschreiben lassen, kann hier von Thermalisierungsfehlern abgesehen werden. Es ist ersichtlich, dass die Maxima von M'' in Übereinstimmung mit der Theorie nach Gleichung (2.22), einer Arrheniusverteilung folgen. Aus der Steigung der Geraden $m = -E_A/k_B$ lässt sich eine Aktivierungsenergie für den Leitfähigkeitsprozess von $E_A = (0,70 \pm 0,01)$ eV bestimmen, wobei der angegebene Fehler der statistische Fehler der Anpassung ist. Die Energie entspricht einer Temperatur von $T_A = (8100 \pm 120)$ K.

4.2 Leitfähigkeit von HY-1

Für die weitere Auswertung der Daten, soll die Leitfähigkeit von HY-1 und deren frequenz- und temperaturabhängiges Verhalten untersucht werden. Nach Gleichung (2.14) wurde der Realteil der Leitfähigkeit mittels $\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega)$ berechnet. Die Messungen wurden mit dem *Dielectric Analyzer* durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist die Leitfähigkeit gegen die Frequenz in doppellogarithmischer Darstellung aufgetragen, wobei die Temperatur als Parameter der Kurvenschar dient. Es existieren zwei Re-

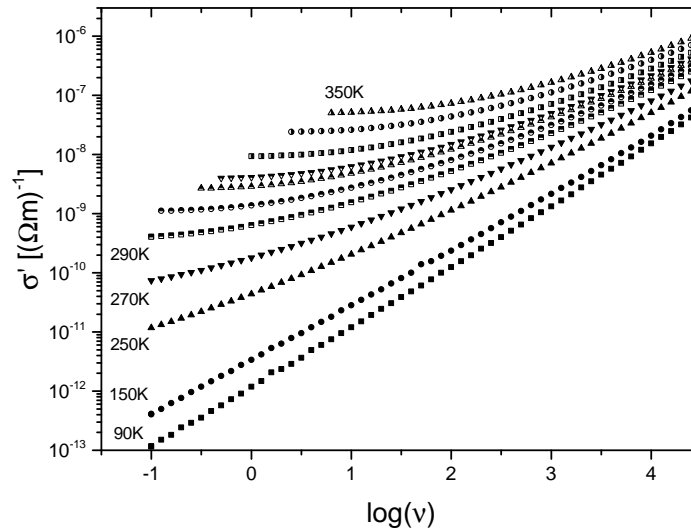


Abbildung 4.6: Abgebildet ist der Realteil der Leitfähigkeit σ' von HY-1 in Abhängigkeit der Frequenz ν in doppellogarithmischer Darstellung bei den angegebenen Temperaturen; zwischen 290 K und 350 K in 10 K Schritten.

gimes: Bei niedrigen Frequenzen bildet sich ein frequenzunabhängiges Plateau aus, das mit tieferen Temperaturen sich zu kleineren Frequenzen verschiebt und niedriger wird, sodass schließlich unterhalb 150 K nur noch annäherungsweise eine Gerade in dieser Art der Darstellung zu beobachten ist. Bei hohen Frequenzen hingegen steigt die Leitfähigkeit bei allen Kurven an und scheint im doppellogarithmischen in einem näherungsweise linearen Verlauf zu enden. Generell steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur an. Die Temperaturabhängigkeit ist im Plateau-Regime stärker ausgeprägt als bei den hohen Frequenzen, wo die Kurven nah beieinander liegen.

Vergleicht man die Beobachtungen mit den Erwartungen der Theorie, so findet man gute Übereinstimmung vor. Der Verlauf der Kurven entspricht der von Jonscher formulierten empirischen Gleichung (2.2), in welcher der frequenzabhängige Anstieg durch ω^s beschrieben wird. Das Wachsen der Leitfähigkeit durch höhere Temperaturen kann im Bild der Ionendynamik anschaulich erklärt werden, da durch eine größere thermische Energie der Ionen die Übergänge wahrscheinlicher werden. Dies entspricht einer kürzeren Relaxationszeit, wodurch auch der Beginn des Anstiegs sich zu höheren Frequenzen verschiebt.

Um mehr über die Temperaturabhängigkeit zu erfahren, wurden bei den Frequenzen 0,1, 1, 10, 100 und 1000 Hz Schnitte durch die Kurven in Abbildung 4.6 gemacht. Es wurde der Logarithmus von $\sigma'T$ gegen die reziproke Temperatur in Abbildung 4.7 aufgetragen. Zusätzlich wurden zum Vergleich die Datenpunkte der Messbrücke

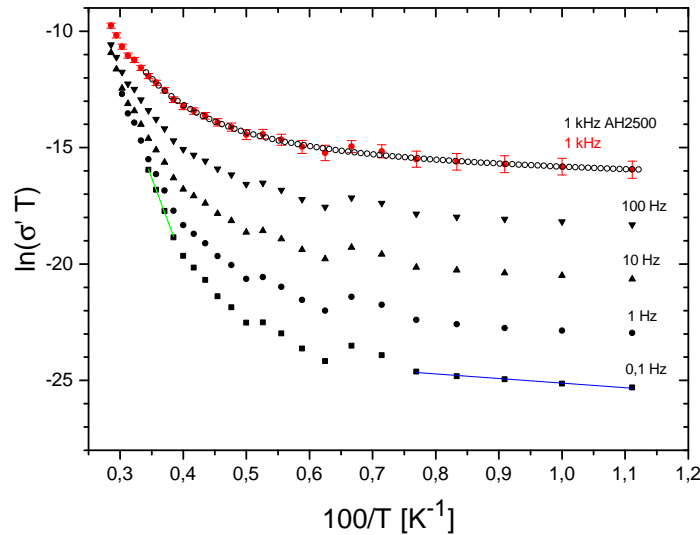


Abbildung 4.7: Abgebildet ist $\ln(\sigma'T)$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur, wobei als Parameter der Kurvenschar die Frequenz dient. Als Vergleichsmessung sind die mit der Messbrücke *AH2500* aufgenommenen Messwerte ebenfalls dargestellt.

AH2500 bei 1 kHz mit dargestellt. Auch hier sind zwei Regimes auszumachen. Zu hohen Temperaturen hin steigen die Kurven über mehrere Größenordnungen hinweg. Die Kurven scheinen in dieser Darstellung in einem linearen Verlauf zu enden, wobei dies an der zu 0,1 Hz gehörenden Kurve am besten zu erkennen ist. Zu tiefen Temperaturen hingegen fallen die Kurven, um anschließend in einen linearen, leicht abfallenden Verlauf überzugehen. Es ist festzustellen, dass sich die dargestellten Kurven näherungsweise um den gleichen Faktor unterscheiden und dass die Absolutwerte der Kurven mit höheren Frequenzen steigen. Die Datenpunkte, die mit der Messbrücke *AH2500* aufgenommen wurden, liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messpunkte des anderen Geräts.

Der Gleichung (2.1) zufolge sollte sich in dieser Art der Darstellung der Daten für den Gleichstromfall eine Gerade ergeben. Für diesen kann näherungsweise die Kurve bei 0,1 Hz herangezogen werden. Man findet nur für die Datenpunkte der Temperaturen oberhalb 260 K, als auch unterhalb von 130 K lineares Verhalten mit jeweils unterschiedlichen Steigungen in den Bereichen vor, wodurch eine Diskrepanz zwischen Beobachtung und erwarteter Theorie auftritt. Innerhalb der jeweiligen Bereiche hingegen werden die Datenpunkte durch die Theorie gut beschrieben. Durch lineare Anpassung kann in der gewählten Darstellung eine Aktivierungsenergie für die jeweiligen Temperaturbereiche berechnet werden. Der Gleichung (2.1) zufolge ist die Steigung der Geraden gegeben durch $m = -E_A/k_B$, woraus sich die Werte $E_{A1} = (0,63 \pm 0,02)$ eV für den Bereich oberhalb 260 K und $E_{A2} = (0,170 \pm 0,001)$ eV für unterhalb 130 K ergeben. Die angegebenen Fehler sind rein statistisch und der linearen Anpassung entnommen. Umgerechnet in eine Temperatur entsprechen die Energien: $T_{A1} = (7300 \pm 230)$ K bzw. $T_{A2} = (1970 \pm 10)$ K. Es existiert demnach ein Übergang, der im Formalismus der Gleichstromleitfähigkeit durch eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Eine Möglichkeit dies zu deuten, ist durch eine Art Ausfrieren einer vorhandenen Ionendynamik, wodurch die Leitfähigkeit enorm über bis zu 4 Größenordnungen abnimmt. Ähnlich einem zweiten Glasübergang werden die Ionen in der amorphen Struktur des Glases eingeschlossen, weshalb dieses Phänomen auch als einen eingeschlossenen Glasübergang bezeichnet wird [Don01]. Aus der Proportionalität $\sigma' \sim \tan(\delta) \sim \omega$ kann verstanden werden, dass sich im logarithmischen die Kurven um einen Faktor unterscheiden, um den es auch die Frequenzwerte tun. Die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der beiden Messreihen bei 1 kHz bezeugt, dass sich die Ergebnisse reproduzieren lassen.

Vergleicht man die Aktivierungsenergie des Moduls (siehe 4.5) mit dem Ergebnis aus dem Leitfähigkeitsformalismus, ergibt sich eine relative Abweichung von etwa 10%. Obwohl die Werte nicht innerhalb ihrer angegebenen Fehler liegen, kann von guter Übereinstimmung ausgegangen werden, da zwei völlig unterschiedliche Formalismen ähnliche Ergebnisse liefern. Zudem sind diese Fehlergrenzen rein statistisch

aus der linearen Anpassung entnommen. Der wahre Fehler muss als größer eingeschätzt werden, da beispielsweise durch die Thermalisierung gegebene systematische Fehler nicht berücksichtigt wurden. Anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 4.7 ist zu erwarten, dass sich bei Messungen, die dem Limes des Gleichstromfalls noch näher wären, ein steilerer Verlauf im linearen Bereich ergäbe. Hierdurch würde die daraus extrahierte Aktivierungsenergie steigen, was wiederum zu kleineren Abweichungen führte.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels dielektrischer Spektroskopie die dielektrische Permittivität des Glases HY-1 im Temperaturbereich von 90 K bis 350 K und im Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^5 Hz gemessen. Hierzu wurde ein Plattenkondensator, mit der Glasprobe als Dielektrikum, verwendet und an diesem frequenzabhängige Impedanzmessungen mit einem *Dielectric Analyzer* und einer Messbrücke (*AH 2500*) durchgeführt. Der bisher beschriebene Aufbau wurde innerhalb eines Kryostaten installiert, bei dem flüssiger Stickstoff als Kryoflüssigkeit diente.

Aus den Kurvenverläufen der dielektrischen Funktion und des Moduls konnte auf ein Leitfähigkeitsphänomen im Glas geschlossen werden. Anhand der Temperaturabhängigkeit des Maximums des Imaginärteil des dielektrischen Moduls erhielt man eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie von $E_A = (0,70 \pm 0,01)$ eV. Die Betrachtungen der Leitfähigkeit ergaben einen Anstieg dieser mit steigender Frequenz und Temperatur. Es konnten bei der Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit zwei Bereiche ausgemacht werden, in welchen sich die Leitfähigkeit Arrhenius-artig verhält. Für diese Bereiche wurde eine Aktivierungsenergie von $E_{A1} = (0,63 \pm 0,02)$ eV bzw. $E_{A2} = (0,170 \pm 0,001)$ eV bestimmt. Aus den Beobachtungen ergibt sich, dass ein Übergang zwischen den beiden bereits genannten Bereichen existiert, der im Formalismus der Gleichstromleitfähigkeit durch eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Dieses Verhalten lässt sich interpretieren als eine Art Ausfrieren einer möglichen Ionendynamik im Glas. Anhand der Kurve bei 1 kHz in Abbildung 4.7 konnte durch die Übereinstimmung der Messgeräte innerhalb der Fehlergrenzen die Reproduzierbarkeit der Messdaten gezeigt werden.

Was unklar bleibt ist letztendlich, welche Bestandteile von HY-1 für den gefundenen Leitfähigkeitsprozess verantwortlich sind. Vermuten könnte man, dass aufgrund ihrer Monovalenz und damit höheren Mobilität, Natriumionen eventuelle Hauptladungsträger darstellen. Ob dies der Fall ist kann durch systematisches Verändern der Zusammensetzung des Glases in weiteren Experimenten überprüft werden. Es wäre vor allem besonders interessant zu untersuchen ob möglicherweise Holmium zu einem Anteil der Leitfähigkeit beiträgt, da gerade dieses Element HY-1 spezifiziert. Statt der Änderung der Holmiumkonzentration bestünde eine einfachere Möglichkeit darin, dies durch Messungen am Glas N-KZFS11 zu erfahren. Dieses zeigt ähnliche Bestandteile auf wie HY-1, wobei statt Holmiumoxid die chemische Verbindung Tantaloxid (Ta_2O_5) enthalten ist. Vergleichbare dielektrische Spektroskopie an dieser Probe könnte demnach aufschlussreich sein. Weiterhin kann der Messbereich hin zu tieferen Temperaturen durch Verwendung eines anderen Kryostaten ausgebaut wer-

den, um das Bild des temperaturabhängigen dielektrischen Verhaltens bis hin zum Tieftemperaturbereich zu vervollständigen. Ebenfalls besteht die Möglichkeit mittels breitbandiger dielektrischer Spektroskopie den zur Verfügung stehenden Frequenzraum zu erweitern, um dem Limes der Gleichstromleitfähigkeit näher zu kommen und die mögliche Übereinstimmung der Aktivierungsenergien in genauere Weise zu bestätigen.

Literaturverzeichnis

- [And94] Andeen-Hagerling, Inc., *AH 2500A 1KHz Ultra-Precision Capacitance Bridge, Operations and Maintenance Manual*, 1994, Revised 1995.
- [Bol15] D. Boll, *Dielektrische Permittivität von HY-1 Glas im MHz-Bereich zwischen 10mK und 350K*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2015.
- [Deb29] P. Debye, *Polare Molekeln*, Hirzel, Leipzig, 1929.
- [Doi88] A. Doi, Is electric modulus formalism adequate for describing ionic-conduction related phenomena?, *Solid State Ionics*, **31**, 227–229, 1988.
- [Don92] E. Donth, *Relaxation and Thermodynamisc in Polymers*, Akademie Verlag, 1992.
- [Don01] E. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer, 2001.
- [Dyr88] J.C. Dyre, The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2456, 1988.
- [Ehr53] P. 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*, **51**(4), 2449, 1953.
- [Ell90] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials, Second edition*, Longman Scientific & Technical, 1990.
- [Ens05] C. Enss, S. Hunklinger, *Low temperature physics*, Springer, Heidelberg, 2005.
- [Kre03] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, 2003.
- [Sal95] F. Salam, J.Ch. Giuntini, J.V. Zanchetta, Ionic conductivity of silver chalcogenide glasses, *Solid State Ionics*, **1**, 171–176, 1995.
- [Gol69] M. Goldstein, Viscous liquids and the glass transition: A potential energy barrier picture, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3728, 1969.
- [Hun11] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2011, 3. Auflage.

- [Jon77] A.K. Jonscher, The universal dielectric response, *Nature*, **267**, 673–679, 1977.
- [Kit13] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2013, 15. Auflage.
- [Lid95] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1995.
- [Nov01] Novocontrol GmbH, *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer, User's Manual*, 2001, issue: 6/2001 Rev. 1.10.
- [And72] P.W. Anderson, C.M. Varma, B.I. Halperin, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philos. Mag.*, **25**, 1, 1972.
- [Phi72] W.A. Philips, Tunneling states in amorphous solids, *J. Low Temp. Phys.*, **7**, 351–360, 1972.
- [Sch09] Jens Schindele, *Dielektrische Polarisationsfluktuationen von organischen Glasbildnern*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [Tal74] N.M. Tallan, *Electrical Conductivity in Ceramics and Glas*, Marcel Dekker Inc., 1974.
- [Zac32] W. J. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**(3841), 1932.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 08.09.2015

.....
(Markus Neiczer)