

## 2 Theorie und Phänomenologie

In diesem Kapitel werden kurz die Eigenschaften von Dielektrika im elektronischen Wechselfeld eingeführt und diese dann mit den typischen Phänomenen im Glasbildnern in Zusammenhang gebracht. Außerdem werden wichtige Theorien zur Beschreibung des Glaszustands vorgestellt und eine neue Methode zur Beschreibung des Alterungsprozesses in Gläsern eingeführt.

### 2.1 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

#### 2.1.1 Elektrische Felder in Materie

Die Grundlagen der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischen Feldern stellen die Maxwell-Gleichungen mit den Materialgleichungen dar:

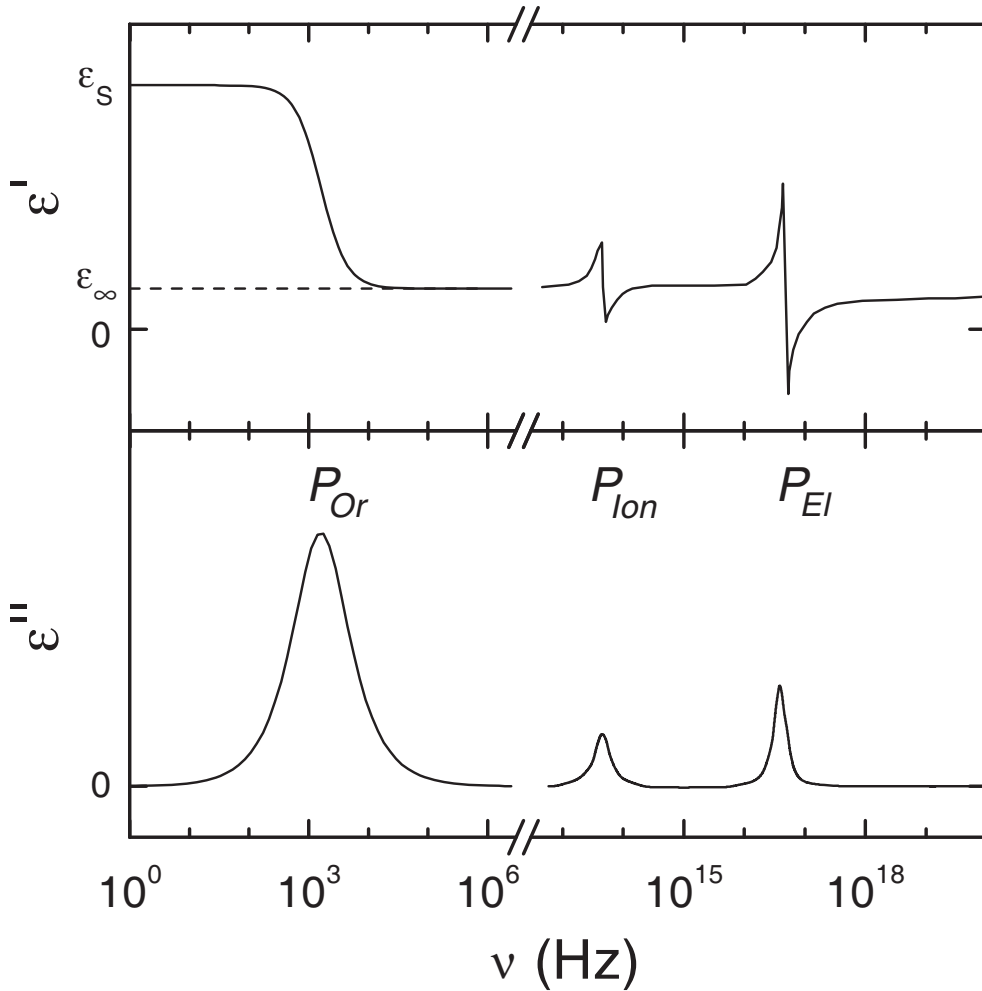
$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho & (2.1a) & & \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 & (2.1d) \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\dot{\vec{B}} & (2.1b) & & \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{i} + \dot{\vec{D}} & (2.1e) \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} & (2.1c) & & \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) & (2.1f)\end{aligned}$$

Dabei sind die angegebenen Größen definiert zu:

$\vec{D}$	: dielektrische Verschiebung	$\vec{E}$	: elektrische Feldstärke
$\vec{B}$	: magnetische Induktion	$\vec{H}$	: magnetische Feldstärke
$\vec{P}$	: Polarisation	$\vec{M}$	: Magnetisierung
$\varepsilon_0$	: elektrische Feldkonstante (8.8542 pF/m)	$\mu_0$	: magnetische Feldkonstante (1,2566 · 10 <sup>-6</sup> Vs/Am)

Ideale Dielektrika tragen keine freien Ladungen und zeigen nur ein vernachlässigbares magnetisches Verhalten. Die Polarisation repräsentiert deshalb sämtliche Eigenschaften des Dielektrikums und lässt sich aufgrund unterschiedlicher Mechanismen in drei Bereiche aufteilen [Kittel 1996]:

*P<sub>Or</sub>* – *Orientierungspolarisation*: Permanente Dipole (z. B. in Molekülen) richten sich im lokalen Feld aus.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der verschiedenen Polarisationsmechanismen und der jeweils typischen Frequenzbereiche in Dielektrika (aus [Brand 2001]).

$P_{\text{Ion}}$  – *Ionische Polarisation:* Positive und negative Ionen verschieben sich gegeneinander.

$P_{\text{EI}}$  – *Elektronische Polarisation:* Elektronenorbitale verlagern sich gegenüber den Kernen oder werden deformiert.

Die beiden letzten Polarisationsmechanismen werden unter dem Begriff der *Verschiebungspolarisation* zusammengefasst. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass äußere Felder notwendig sind, um eine Ladungstrennung hervorzurufen. Die Dynamik solcher *induzierter Dipolmomente* liegt im infraroten bis ultravioletten Bereich. Die typischen Werte von ca.  $10^{13}$  Hz bzw.  $10^{16}$  Hz werden in Abbildung 2.1 veranschaulicht, wobei die Bedeutungen der Ordinaten im nachfolgenden Abschnitt erläutert werden.

Der Zusammenhang zwischen einem angelegten elektrischen Feldes und der dadurch hervorgerufenen Polarisation in einem Dielektrikum ist über die *dielektrische Suszeptibilität*  $\widehat{\chi}$  gegeben:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \widehat{\chi} \vec{E} \quad (2.2)$$

Im allgemeinen Fall ist die dielektrische Suszeptibilität ein nichtlinearer Tensor zweiter Stufe, der allerdings für isotrope Materialien eine skalare Größe wird, womit auch alle entsprechenden Gleichungen rein skalar behandelt werden können. Bei kleinen elektrischen Feldern kann ein eventuelles nichtlineares Verhalten vernachlässigt werden [Hemberger 1997], so dass die dielektrische Suszeptibilität nur noch Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten aufweist.<sup>(1)</sup>

Im Falle eines statischen Feldes  $\vec{E}_0$  ergibt sich mit Gleichung 2.1c eine direkte Proportionalität zwischen dielektrischer Verschiebung und angelegtem Feld:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_S \vec{E}_0 \quad (2.3)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\varepsilon_S = (1 + \chi)$  wird dabei als *statische Dielektrizitätszahl* bezeichnet. Dies gilt entsprechend für Induktion und Feldstärke ( $\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}_0$ ). Mit  $\vec{i} = \sigma \vec{E}$  ( $\sigma =$  Leitfähigkeit) können die Maxwellgleichungen dann zu

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_S \varepsilon_0} \quad (2.4a) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.4c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \mu_0 \dot{\vec{H}} \quad (2.4b) \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \varepsilon_S \varepsilon_0 \dot{\vec{E}} \quad (2.4d)$$

reduziert werden.

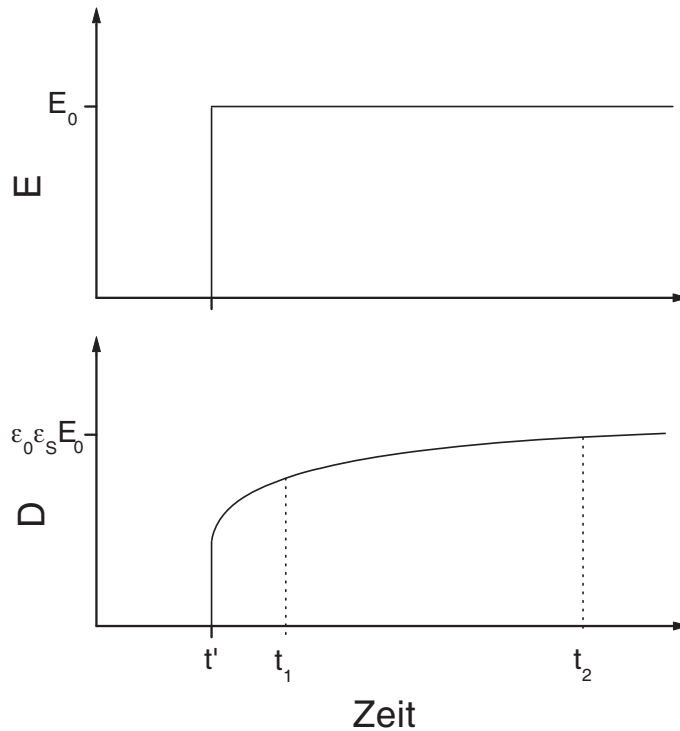
### 2.1.2 Antwortfunktion zur Herleitung der komplexe Dielektrizitätszahl

Die Dynamik von Dielektrika in zeitabhängigen elektrischen Feldern kann mit Hilfe der *Antwortfunktion* beschrieben werden. Die sogenannte *Stufenantwort*  $\vartheta(t)$  beschreibt die Reaktion des Materials auf ein plötzlich angelegtes konstantes Feld  $E_0$ :

$$E(t) = E_0 \vartheta(t - t') \quad \text{mit} \quad \vartheta(t - t') = \begin{cases} 0, & t < t' \\ 1, & t \geq t' \end{cases} \quad (2.5)$$

Im physikalisch interessanten Zeitbereich  $t \geq t'$  gilt dann für die Verschiebung:

<sup>(1)</sup>Druckabhängigkeiten der dielektrische Suszeptibilität werden hier nicht behandelt.



**Abbildung 2.2:** Dielektrische Verschiebung  $D(t)$  als Antwort auf ein plötzlich angelegtes Feld  $E_0$ . Die Anfangs- bzw. Endmesszeiten im Experiment werden durch  $t_1$  und  $t_2$  gekennzeichnet.

$$\begin{aligned} D(t) &= \epsilon_0 \epsilon_S E_0 - \epsilon_0 \epsilon_S E_0 \Psi(t - t') \\ &= \epsilon_0 \epsilon_S E_0 (1 - \Psi(t - t')) \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit den Grenzfällen  $\Psi(t = t') = 1$  und  $\Psi(t \rightarrow \infty) = 0$ .

Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Zur Darstellung beliebiger Anregungen wird eine Superposition vieler Stufenfunktion verwendet, wobei im infinitesimalen Grenzfall die Summe der Stufenantwortfunktionen in ein Integral übergeht:

$$\begin{aligned} D(t) &= \epsilon_0 \epsilon_S \int_{-\infty}^t E(t') \left\{ -\frac{\partial \Psi(t - t')}{\partial (t - t')} dt' \right\} \\ &= \epsilon_0 \epsilon_S \int_{-\infty}^t E(t') \psi(t - t') dt' \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierbei verwendet man die *Pulsantwortfunktion*

$$\psi(t) = -\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}, \quad (2.8)$$

die der zeitlichen Ableitung der Stufenantwortfunktion  $\Psi(t)$  entspricht.

Bei einer sinusförmigen Anregung  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \int_{-\infty}^t \cos(\omega t') \psi(t-t') dt' \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \cos(\omega t) \int_0^{\infty} \cos(\omega t') \psi(t') dt' \\ &+ \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \sin(\omega t) \int_0^{\infty} \sin(\omega t') \psi(t') dt' \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die Integrale in den letzten beiden Zeilen sind lediglich von der Kreisfrequenz  $\omega$  abhängig. Damit ist es sinnvoll für diese Integrale die „Definitionen“

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_S \int_0^{\infty} \cos(\omega t') \psi(t') dt' \quad (2.10a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_S \int_0^{\infty} \sin(\omega t') \psi(t') dt' \quad (2.10b)$$

einzuführen. Damit ergibt sich die komplexe *Dielektrizitätszahl*  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , welche auch *Permittivität* genannt wird. Nach den Gleichungen 2.10 ergibt sie sich direkt aus der Laplace-Transformation  $\mathcal{L}^{(2)}$  der Pulsantwortfunktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_S \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t') \psi(t') dt' = \varepsilon_S \mathcal{L} \{ \psi(t') \} \quad (2.11)$$

Die Pulsantwortfunktion beschreibt die komplette Dynamik des Systems. Betrachtet man lediglich den Bereich der Orientierungspolarisation, so gilt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \mathcal{L} \{ \psi_{Or}(t') \} \quad (2.12)$$

In dieser Gleichung kommen die Anteile der Verschiebungspolarisation durch die Grösse  $\varepsilon_{\infty}$  im Realteil der Dielektrizitätszahl zum Ausdruck (s. Abbildung 2.1). Bei einer Stufenanregung wie in Abbildung 2.2 entspricht dies dem anfänglich sprunghaften Anstieg der dielektrischen Verschiebung direkt mit dem Anlegen des Feldes.

Die komplexe Dielektrizitätszahl beschreibt den Zusammenhang zwischen einem angelegten elektrischen Wechselfeld und der daraus resultierenden (komplexen) dielektrischen Verschiebung:

$$D^*(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) E(t) \quad (2.13)$$

<sup>(2)</sup>Laplacetransformierte von  $f(t)$ :  $F(p) = \mathcal{L}(f(t)) := \int_0^{\infty} \exp(-pt') f(t') dt'$ ; mit  $p := i\omega$  ergibt sich eine Transformation in den Frequenzraum, die formal wie eine halbseitige Fouriertransformation aussieht.

Für das oben eingeführte Wechselfeld  $E_0 \cos(\omega t)$  gilt unter Berücksichtigung von Gleichung 2.9:

$$D^*(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) E_0 \cos(\omega t) - i \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) E_0 \sin(\omega t) \quad (2.14)$$

Der erste Summand mit  $\varepsilon'$  gibt hierbei den zur Anregung in Phase liegenden Anteil und damit die im System gespeicherte Energie an. Der zweite Summand mit  $\varepsilon''$  gibt den um  $90^\circ$  phasenverschobenen Anteil an und entspricht der im Dielektrikum in Wärme umgewandelten Energie. Aus diesem Grund wird der Imaginärteil  $\varepsilon''$  der Dielektrizitätskonstante auch *dielektrischer Verlust* genannt. Die Phasenverschiebung zwischen Anregung und Antwort des Systems kann auch mit dem *Verlustwinkel*  $\delta$  beschrieben werden, wobei dann gilt:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.15)$$

Da die Pulsantwortfunktion die komplette Dynamik beschreibt, kann es allerdings keine zwei unabhängige Größen  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  geben. In der Tat lässt sich mit Hilfe der Funktionentheorie zeigen, dass sie über die *Kramers-Kronig-Relation* miteinander verbunden sind:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u \varepsilon''(u) - \omega \varepsilon''(\omega)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.16)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi}{\omega} \int_0^\infty \frac{u \varepsilon'(u) - \omega \varepsilon'(\omega)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.17)$$

Dies gilt ebenso für diverse andere komplexe Messgrößen ( $\chi^*$ ,  $Z^*$  etc.), die bei anderen Messmethoden auftauchen. Der Index  $\infty$  steht dabei für den Wert für  $\omega \rightarrow \infty$ . Kennt man also den Wert des Real- oder Imaginärteils über den *gesamten* Frequenzbereich, so ist damit die komplette Relaxationsdynamik festgelegt.

### 2.1.3 Relaxation in dielektrischen Materialien

Die permanenten Dipole in dielektrischen Materialien streben immer eine Ausrichtung entlang eines elektrischen Feldes an, das heißt sie relaxieren in Richtung eines Gleichgewichtszustands (*dielektrische Relaxation*). Vernachlässigt man die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, kann man das Dielektrikum als *Dipolgas* behandeln. Dann ist es offensichtlich sinnvoll anzunehmen, dass die Rückstellkraft umso größer ist, je weiter die Dipole vom angestrebten Gleichgewicht entfernt sind. Es ergibt sich damit für die Polarisation die Differentialgleichung

$$P_S - P(t) = \tau \cdot \frac{\partial P(t)}{\partial t} \quad (2.18)$$

mit der Lösung:

$$P(t) = P_S + (P_\infty - P_S) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.19)$$

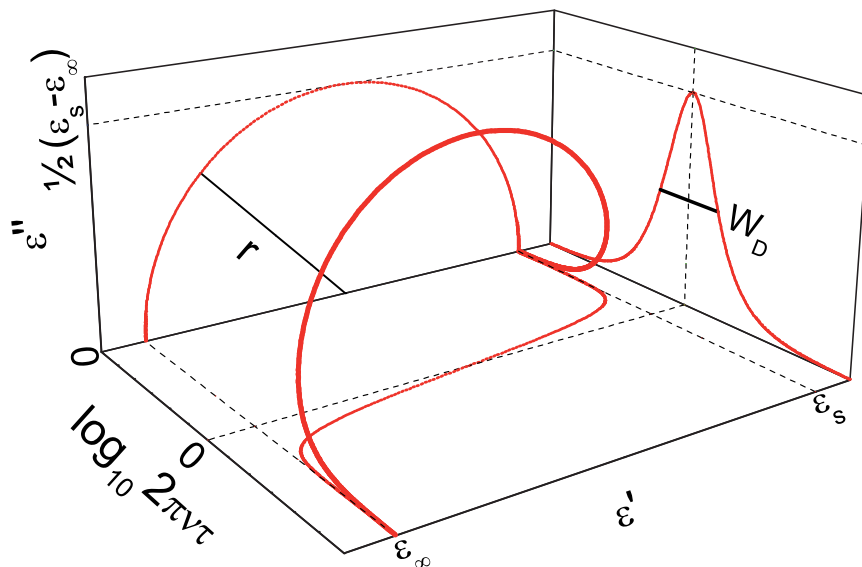
Dabei gibt  $P_\infty$  den Anteil der ionischen und elektronischen Polarisation an, der nahezu zeitgleich mit dem Anlegen des Feldes erreicht wird. Die Zeitkonstante  $\tau$  bezeichnet die *Relaxationszeit*, nach der die Polarisation auf  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist. Die zugehörige normierte Stufenantwortfunktion der Orientierungspolarisation

$$\Psi_{Or}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.20)$$

beschreibt die *Debye-Relaxation*. Mit Hilfe von Gleichung 2.8 und der Laplace-Transformation (2.11) erhält man die frequenzabhängige Debye-Gleichung:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i2\pi\nu\tau} \quad \text{mit} \quad \omega = 2\pi\nu \quad (2.21)$$

In Abbildung 2.3 ist der Verlauf der komplexen Permittivität einer Debye-Relaxation in 3 Dimensionen dargestellt. Die Projektion auf die untere und rechte Ebene stellt den Verlauf von  $\varepsilon'(\nu)$  und  $\varepsilon''(\nu)$  dar, während die linke Ebene ( $\varepsilon''(\varepsilon')$ ) den sogenannten *Cole-Cole-Plot* darstellt, der in älteren Publikationen häufig verwendet wurde und eine graphische Auswertung ermöglicht. Für eine Debye-Relaxation ergibt sich dabei ein



**Abbildung 2.3:** Dreidimensionale Darstellung des Real- und Imaginärteils der Permittivität einer Debye-Relaxation. Die verschiedenen Parameter werden im Text erläutert.