

F49 Dielektrische Spektroskopie

Wolfgang Unger, Robert Wagner

4. Dezember 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theoretischer Hintergrund	2
2.1	Dielektrische Polarisierung	2
2.2	Die Komplexe Dielektrizitätsfunktion	3
3	Auswertung	4
3.1	Leermessung und Eichung	4
3.2	Messung an Methanol	6
3.3	Messung an Decahydronaphthalin	6
3.4	Messung an Bariumtitanat	8
4	Kritische Diskussion	13
4.1	Wolfgang Unger	13
4.2	Robert Wagner	13
5	Literatur	13

1 Einleitung

Die Messung der Dielektrizitätskonstante bei der dielektrischen Spektroskopie erfolgt indirekt durch Messung der Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom. Hierzu wird das zu untersuchende Material zwischen zwei Kondensatorplatten (diese waren in unserem Fall bei den flüssigen Proben kamm- und becherförmig ausgeprägt) gebracht. Die Dielektrizitätskonstante hängt ab von der Frequenz der Wechselspannung und von der Temperatur des Materials.

Die Dielektrizitätskonstante ist eine Materialkonstante, welche das makroskopische Verhalten der Dipole in der Probe beschreibt. Sie gibt an, wie groß das mittlere permanente Dipolmoment der Probe ist.

Aus der Kenntnis der Frequenz- und insbesondere Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante eines Materials lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Struktur der untersuchten Substanz. Hierbei interessieren ganz besonders die Phasenübergänge einer Substanz.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Dielektrische Polarisation

In elektrisch leitenden Materialien, sobald sie in ein elektrisches Feld gebracht werden, verschieben sich die Ladungsträger, bis sie das äußere Feld neutralisieren (Verschiebungspolarisation). Dies ist bei idealen Dielektrika so nicht möglich, da in ihnen keine freien Ladungsträger existieren (darum sind sie Nichtleiter), stattdessen aber gebundene Ladungen wie Ionen, bzw. permanente Dipole. Somit wird das äußere Feld durch die Ausrichtung der Dipole bzw. Variation der Entfernungen der Ionen kompensiert. (Orientierungspolarisation) Denn durch dieses Ausrichten wird ein Gesamtdipolmoment erzeugt, das ohne das äußere Feld aufgrund der zufälligen Ausrichtung der Dipole nicht vorhanden ist. Hieraus wird auch klar, warum die Dielektrizitätskonstante, welche ein Maß für die Ausrichtung ist, temperaturabhängig ist, da bei größerer thermischer Energie die ungeordnete Ausrichtung stärker ist.

Die Polarisierbarkeit eines Nichtleiters wird durch die dielektrische Suszeptibilität χ oder alternativ durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_r beschrieben:

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = \chi\epsilon_0 \vec{E}$$

Somit gilt für die Kapazität eines Kondensators mit Leerlaufkapazität C_0 :

$$C = \epsilon_r C_0$$

2.2 Die Komplexe Dielektrizitätsfunktion

Ist das angelegte elektrische Feld zeitlich veränderlich, so ist auch die Polarisation zeitabhängig, wobei die Neuausrichtung der Dipole Zeit kostet und die Polarisation der Feldstärke zeitlich verschoben folgt. Im quasistatischen Fall, für den gilt, dass die zeitliche Änderung des elektrischen Felds sehr klein gegenüber der Relaxationszeit (also der typischen Zeitdifferenz zwischen Feldänderung und Neuausrichtung) ist, gilt:

$$\vec{P}(t) = \chi \epsilon_0 \vec{E}(t) \text{ bzw. } \vec{D}(t) = (\epsilon_r) \epsilon_0 \vec{E}(t)$$

Betrachten wir den Fall eines Wechselfeldes, wie es in einem Kondensator durch anlegen einer Wechselspannung hervorgerufen wird. Bei hohen Frequenzen ist der quasistatische Fall nicht mehr angemessen, das heißt die Dipole werden dem Feld nicht mehr folgen können. Die äußert sich bei einer periodischen Anregung durch eine Phasenverschiebung δ zwischen Feld und dieletrischer Verschiebung bzw. zwischen am Kondensator anliegender Spannung (welche fürs Feld verantwortlich ist) und Strom (welcher von der Verschiebung abhängt). Es gilt mit $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta)$$

Die Phasenverschiebung δ ist frequenzabhängig, und somit ist auch ϵ_r frequenzabhängig.

Die Relaxationszeit kann definiert werden als die charakteristische Zeit, die ein Dipol benötigt, um nach Umpolung des äußeren elektrischen Felds in seine neue Gleichgewichtslage zu kommen. Geht man davon aus, dass die Rückstellkräfte, die auf die Dipole wirken, proportional zu ihrer Auslenkung sind, so gelangt man zum sogenannten Debye-Verhalten der Dielektrischen Konstante:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Hierbei ist ϵ_∞ die unrelaxierte Permittivität, die auch bei höchsten Frequenzen noch auftritt, ϵ_s die statische Permittivität, die bei niedrigsten Frequenzen (also im quasistatischen Fall) auftritt, und τ die charakteristische Relaxationszeit.

Das Debye-Verhalten ist allerdings nur selten beobachtbar, was darauf zurückzuführen ist, dass die einzelnen Dipole verschiedene Relaxationszeiten besitzen.

Spaltet man die Dielektrische Funktion in ihren Real- und Imaginäranteil auf, $\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon''$, so erhält man die sog. Debye-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon''(\omega) &= \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned}$$

Ausserdem wissen wir dass das Verhältnis von Imaginärteil zu Realteil der Phasenverschiebung der Ströme entspricht, wodurch wir erhalten:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan\delta = \frac{I_l}{I_c} = \frac{1}{\omega RC}$$

3 Auswertung

3.1 Leermessung und Eichung

Wir wollen in späteren Messungen ϵ' und ϵ'' als Funktionen der Temperatur für verschiedene Materialien plotten. Hierzu müssen wir auch ϵ' ermitteln. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis der Dielektrizität des gefüllten Kondensators zu der des leeren Kondensators.

Die Leermessung wurde vorgenommen, um die Apparatur zu eichen. Denn da neben der Probe ein weiteres Dielektrikum (eine Keramik) zwischen den Kondensatorplatten vorhanden ist (bedingt durch die Konstruktion des Kondensators), müssen spätere Messungen um diesen Effekt korrigiert werden, nämlich die Leerkapazität abgezogen werden, da sich parallel geschaltete Kapazitäten addieren. Da Luft keine signifikante Dielektrizität besitzt, können wir bei einer Leermessung annehmen, dass wir nur die Kapazität der Keramik messen.

Die Leermessung haben wir bei einer Wechselspannung von 16kHz bei Raumtemperatur (303,75 K) gemacht. Wir haben ein Temperatur-Sweep aufgenommen und aus 35 Messwerten durch Mittelung den Widerstand des Kondensators zu $43,35 \pm 0,18 M\Omega$, seine Kapazität zu $29,844 \pm 00,001 pF$ bestimmt.

Anschließend wurde eine Messung an n-Propanol gemacht, da von diesem Stoff der Brechungsindex bekannt ist. Der Literaturwert beträgt: $n=1.3840$ bei $20^\circ C$. Dies haben wir mit einem optischen Gerät, das den Grenzwinkel misst (der Winkel, bei dem vom Übergang des Lichts von einem optisch dichten in ein optisch dünnes Medium Totalreflexion einsetzt) nachgemessen und bei einer Zimmertemperatur von $28.2^\circ C$ herausbekommen: $n=1.378$.

An n-Propanol haben wir beim Abkühlvorgang (mit flüssigem Stickstoff) einen Temperature-Sweep durchgeführt. (Abb. 1 und 2)

Bei der Erwärmung des abgekühlten Stickstoff (die wesentlich länger dauert und über Nacht gemessen wurde) haben wir einen Continuous-Sweep durchgeführt (Abb. 3 und 4), das ist ein Temperatursweep, der bei (ungefähr) konstanter Temperatur einen Frequency-Sweep durchführt.

Die Fehlkapazität, um die alle gemessenen Kapazitäten korrigiert werden müssen, lässt sich mit $\epsilon_r = n^2 = 1.915$ berechnen durch:

$$C_{Fehl} = \frac{C_{Prop} - \epsilon_r C_L}{1 - \epsilon_r} = -691.3 pF$$

Der errechnete Wert ist allerdings total falsch, was auf eine fehlerhafte Messung der Kapazität C_{Prop} zurückzuführen ist. Wie anhand der Abb. 1 zu sehen ist, sind für den um zwei Zehnerpotenzen zu hohen Messwert Verschmutzungen

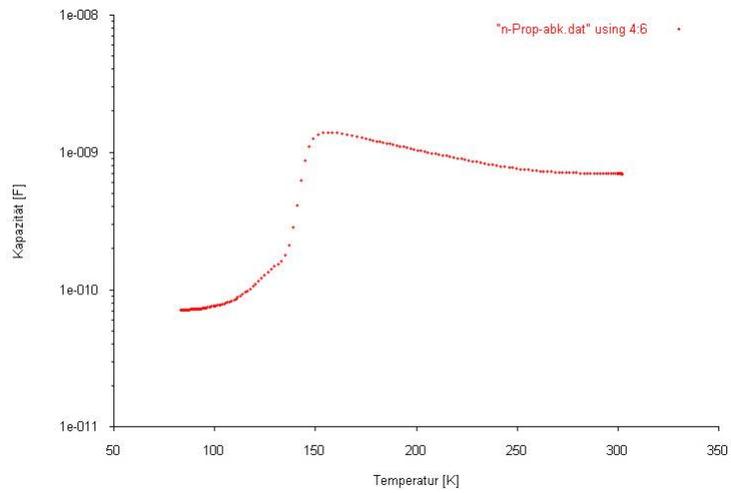


Abbildung 1: n-Propanol Abkühlung Kondensator

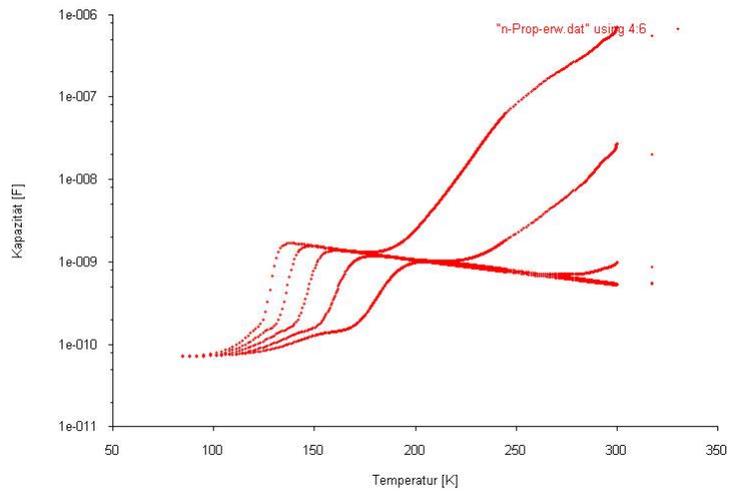


Abbildung 2: n-Propanol Erwärmung Kondensator

in der Probe verantwortlich, die bei etwa 150K ausfrieren, d.h. die Ladungsträger welche für den Verschmutzungsstrom verantwortlich sind verlieren an Beweglichkeit.

Herauskommen sollte ungefähr 9pF. Wir werden statt dessen mit diesem Sollwert arbeiten.

3.2 Messung an Methanol

Methanol haben wir für einen Temperaturbereich von 80 bis 300 K vermessen. Beim Abkühlvorgang haben wir eine Frequenz von 16 kHz gewählt, beim Aufwärmvorgang haben wir einen Frequencysweep durchgeführt.

Man kann erkennen, dass bei etwa 130 und 155 K Phasenumwandlungen stattfinden. Das unterschiedliche Verhalten der dielektrischen Funktion bei verschiedenen Frequenzen ist darauf zurückzuführen, dass für niedrige Frequenzen ein Vakuum-, ein elektronischer, ein ionischer und ein Dipolanteil zu ϵ' beitragen, bei hohen Frequenzen aber nur der Vakuumanteil (bzw. die anderen Anteil hin zu höheren Frequenzen Schritt für Schritt ausgeblendet werden.)

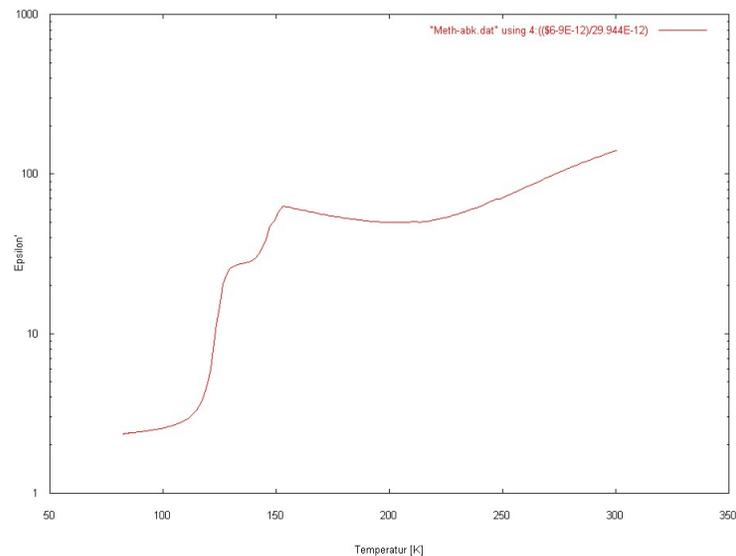


Abbildung 3: Methanol, Abkühlung, Realteil

3.3 Messung an Decahydronaphthalin

Bei Decahydronaphthalin (wir haben eine Mischung aus cis und trans Molekülen verwendet) haben wir nur die dielektrische Konstante bei Zimmertempe-

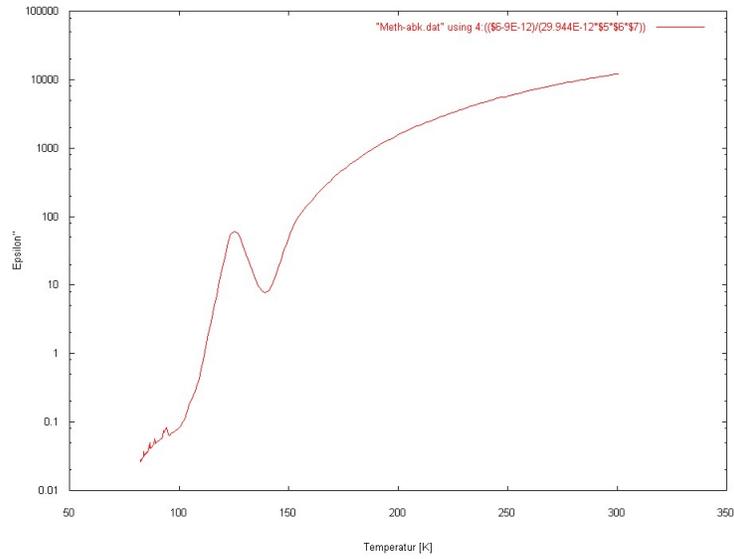


Abbildung 4: Methanol, Abkühlung, Imaginärteil

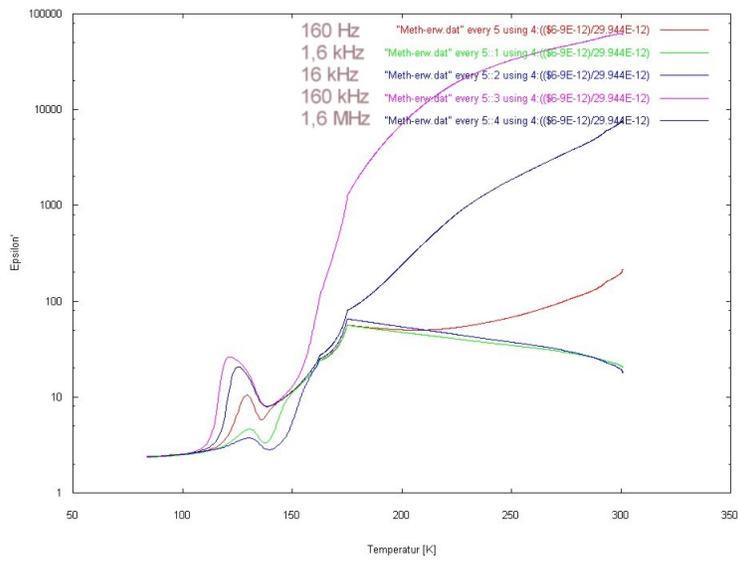


Abbildung 5: Methanol, Erwärmung, Realteil

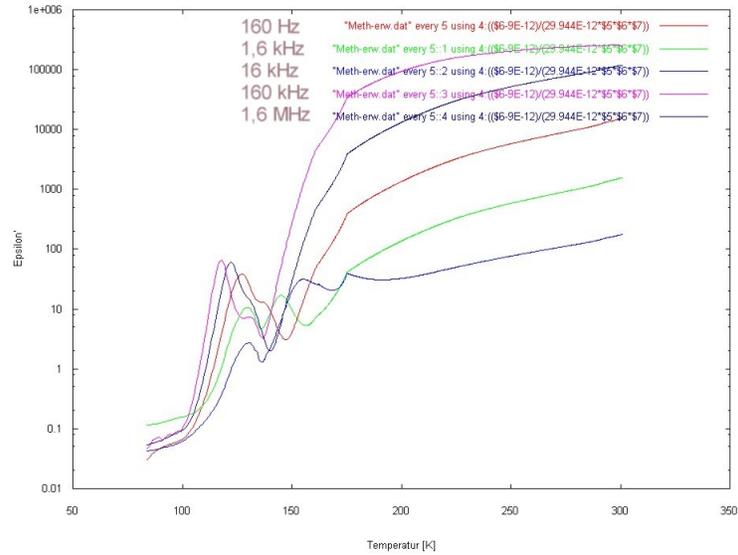


Abbildung 6: Methanol, Erwärmung, Imaginärteil

ratur und 16 kHz bestimmt. Aus $C = 61.658 \pm 0.018 pF$ und $R = 46.379 \pm 0.047 GOhm$ erhalten wir nach der Korrektur der Fehlkapazität:

$$\epsilon' = 1.759, \epsilon'' = 0.0000384$$

Fehlergrenzen können wir leider nicht machen, da die Fehlkapazität ein Schätzwert und somit sehr unbestimmt ist. Der errechnete Wert ist ausserdem, wie aus Vergleich mit 7 hervorgeht, um ca. 20% zu niedrig.

3.4 Messung an Bariumtitanat

Die Messung der Dielektrizitätsfunktion von Bariumtitanat ($BaTiO_3$) haben wir an einer anderen Apparatur vorgenommen, welche für Festkörper ausgerichtet ist und an der wir den Abkühl-/Aufwärmvorgang genauer verfolgen konnten, da sie viel langsamer abliefen.

Zuerst ist auch für diesen Kondensator die Fehlkapazität zu berechnen: Die Leerkapazität (wieder: mit Luft gefüllt) betrug $7.261 \pm 0.003 pF$.

Zudem haben wir auch die Kapazität bei unendlich großem Luftspalt gemessen: $C = 5.813 \pm 0.001 pF$

In diesem Fall ist die Fehlkapazität die Differenz der gemessenen Kapazitäten, $C_{Fehl} = 1.448 \pm 0.003 pF$

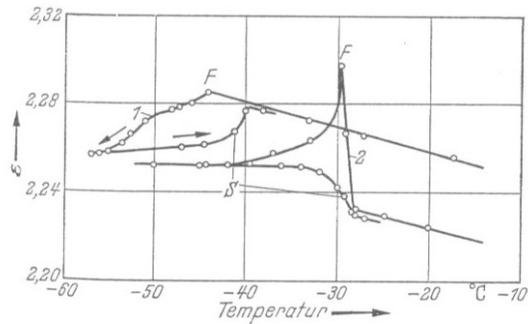


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit von ϵ bei 1) cis-Decalynaphthalin (cis-Decalin) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ und 2) trans-Decalynaphthalin (trans-Decalin) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. F = Gefrierpunkt, S = Schmelzpunkt. [S 12].

Abbildung 7: Tabelle zu Decahydronaphtalin

Bariumtitanat hat eine sehr große Dielektrizität, was sich auch durch Vergleich mit der Literatur ergibt. Wir konnten im wesentlichen drei Phasenübergänge beobachten, wobei die Phasenübergänge bei etwa 180 und 275 K kontinuierliche Phasenübergänge zu sein scheinen, dagegen der Phasenübergang bei 220 K (am besten sichtbar in 9 bei 1.6 Mhz) ein Phasenübergang 1. Art sein mag.

Bei den Diagrammen für den Erwärmungsprozess ist besonders gut der Hysteresis-Effekt zu beobachten, der sich darin äussert, dass die Phasenumwandlung auf dem Rückweg erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Der gleiche Effekt ist, wenn auch bei einer höheren Temperatur und einer anderen Phasenumwandlung, in 13 zu sehen.

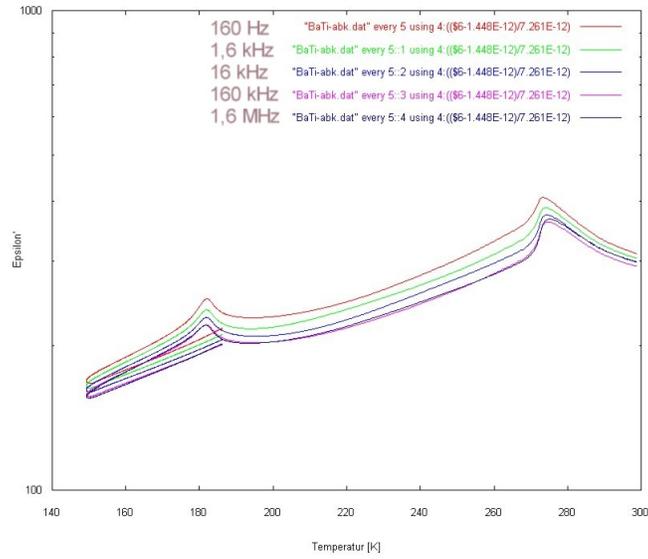


Abbildung 8: $BaTiO_3$ Abkühlung, Realteil

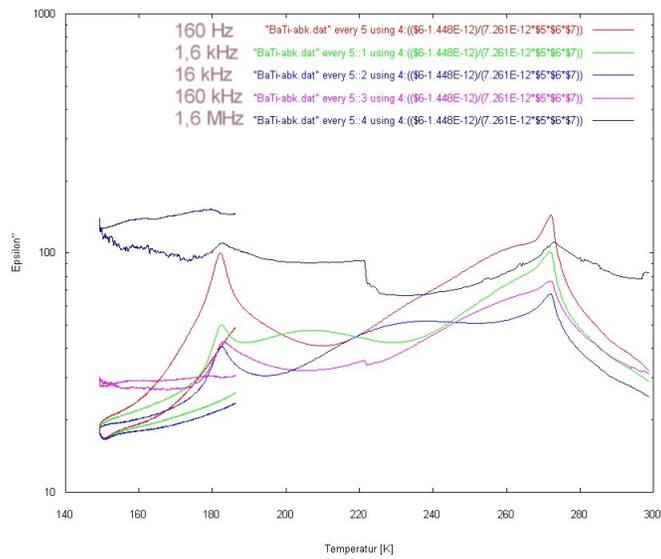


Abbildung 9: $BaTiO_3$ Abkühlung, Imaginärteil

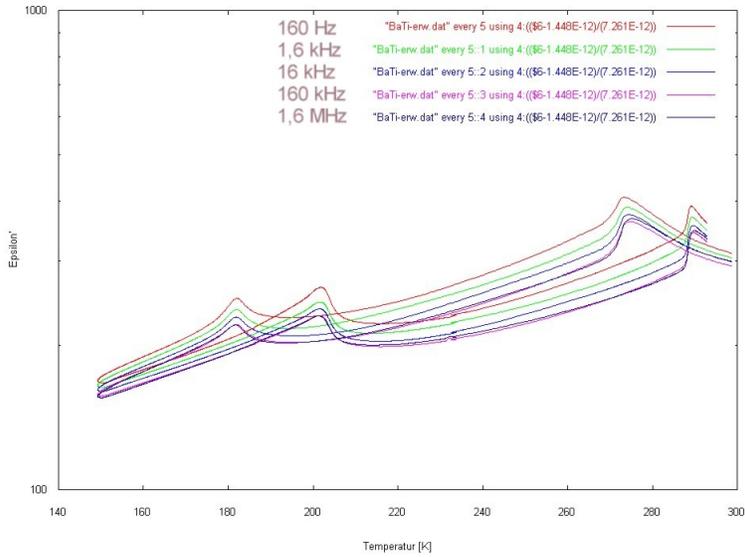


Abbildung 10: $BaTiO_3$ Erwärmung, Realteil

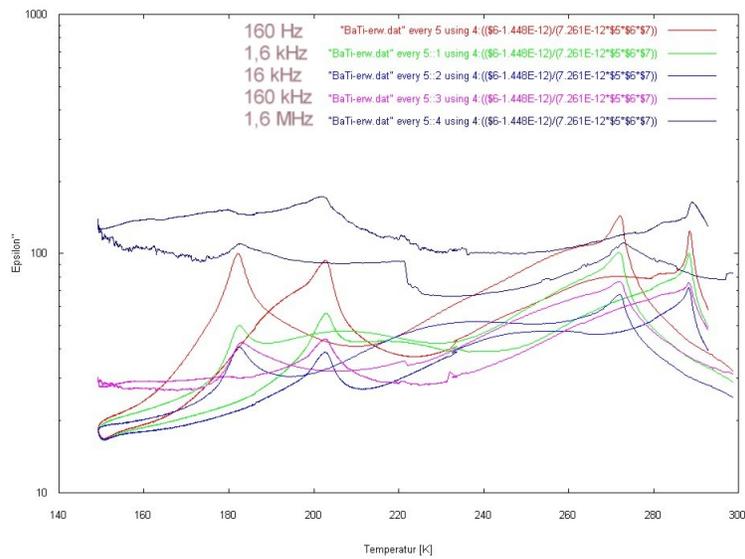


Abbildung 11: $BaTiO_3$ Erwärmung, Imaginärteil

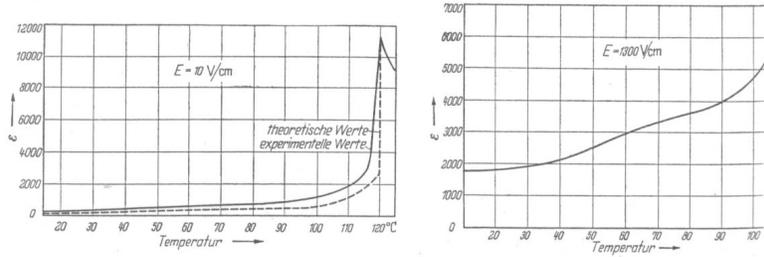


Abb. 155. Temperaturabhängigkeit von ϵ für BaTiO_3 -Einkristalle bei niedriger und hoher Feldstärke. (Br), [C 4]

Abbildung 12: Temperaturabhängigkeit

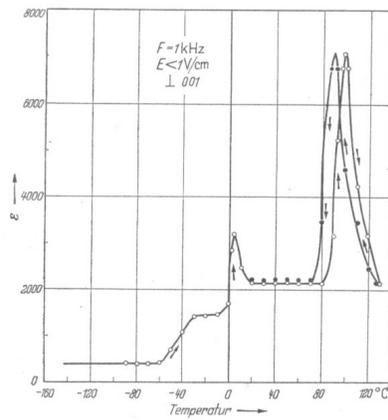


Abb. 157. Temperaturabhängigkeit von ϵ für BaTiO_3 in drei Richtungen. [M 6].

Abbildung 13: Hysterese-Effekt

4 Kritische Diskussion

4.1 Wolfgang Unger

Leider haben wir versäumt, die Eichmessung mit n-Propanol zu wiederholen. Uns war zwar aufgrund der gemessenen Kapazität klar, dass diese Messung kaum zu etwas taugt und wollten die Messung am Ende wiederholen, hatten das aber irgendwie vergessen.

Die Handhabung des großen Kondensators barg einige Schwierigkeiten, insbesondere hat der Aufwärmvorgang viel zu lange (nämlich etwa einen Tag) gedauert. Das hätten wir auch beschleunigen können. Der Einsatz eines Föns konnte dies nur geringfügig beschleunigen.

4.2 Robert Wagner

Generell hätte man sich bei diesem Versuch auch besser anstellen können, jedoch hatten wir es nicht wirklich geplant diesen Versuch durchzuführen, da in der Woche zuvor unser eigentlich geplanter Versuch wegen eines Schadens an der Versuchsapparatur abgesagt werden musste. Demzufolge hatten wir auch zu wenig Zeit uns interessante Substanzen zur Untersuchung zu wählen, wodurch wir den Versuch mehr oder weniger mit Standardsubstanzen durchgeführt haben (Die Idee mit dem Bariumtitanat kam aus der Festkörperphysikvorlesung von Herrn Hunklinger). Dieser Mangel an langwieriger Vorbereitung hat auch die Messungen beeinflusst da wir nicht genau wussten was zu erwarten war. Die etwas unkonventionelle Erwärmung mit dem Föhn war jedoch nicht ausschlaggebend, da wir es einzig für die Schlussmessung am Ende einsetzten. Es war nötig, da wir den Messzylinder nicht ohne Unterbrechung der Messung aus dem Kryostaten nehmen konnten und wir den letzten Peak noch vermessen wollten. Dabei haben wir dann gelernt, dass die Probe sehr gut isoliert war.

5 Literatur

Das Vergleichsmaterial stammt aus:

Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 2. Band, 6. Teil: Elektrische Eigenschaften; Hrsg.: K.H. und A.M. Hellwege, Springer Verlag 1959, Berlin-Göttingen-Heidelberg