

Zur Auswertung dielektrischer Relaxationsmessungen

G. Schufmann und W. Gunßer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **32a**, 1059–1060 [1977];
eingegangen am 6. August 1977)

Transformation Method for Evaluation of Dielectric Measurements

Transformation of the complex permittivity ϵ^* in a complex polarizability α' proved to be a good method for observing low frequency dispersions in solids. The effect of transformation is due to a shift in the maxima of the dispersion curves to higher frequencies.

Die Auswertung dielektrischer Relaxationsprozesse in Festkörpern, wie sie etwa bei Polarisierungen durch Fehlstellen vorkommen, ist häufig sehr schwierig, weil die Absorptionsmaxima des Imaginärteils $\epsilon''(\nu)$ und das Maximum des Verlustwinkels $\tan \delta$ der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ in vielen Fällen unterhalb der minimal möglichen Meßfrequenzen ν liegen.

Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Berechnung der komplexen Polarisierbarkeit α^* aus der Clausius-Mosotti-Gleichung

$$(\epsilon^*(\nu) - 1) / (\epsilon^*(\nu) + 2) = \alpha^* F \quad (1)$$

eine sinnvolle Transformation ist, die es häufig erlaubt, die Absorptionsmaxima in den $\alpha''(\nu)$ -Werten zu erfassen, auch wenn sie in den $\epsilon''(\nu)$ -Diagrammen nicht sichtbar sind. F ist ein Faktor, der Konstanten des Festkörpers zusammenfaßt. Er soll im folgenden gleich 1 gesetzt werden. Einen ersten Hinweis auf die Möglichkeit der Transformation hat Scaife¹ gegeben.

Die wichtigste Eigenschaft der Transformation ist die Überführung von Debye-Gleichungen für ϵ^* in Debye-Gleichungen für α^{*2} . Mit Gl. (1) wird also

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau_\epsilon^2) \quad (2)$$

transformiert in

$$\alpha' = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}}{1 + \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{(\epsilon_s + 2)^2} \omega^2 \tau_\epsilon^2} \quad (3)$$

und

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau_\epsilon^2) \quad (4)$$

$$\text{in} \quad \alpha'' = \frac{\left(\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_s + 2} \right) \omega^2 \tau_\epsilon^2}{1 + \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{(\epsilon_s + 2)^2} \omega^2 \tau_\epsilon^2} \quad (5)$$

ϵ_s : dielektrischer Wert des Realteils bei statischen Feldern;

ϵ_∞ : dielektrischer Wert des Realteils bei sehr hohen Frequenzen, verglichen mit dem Reziproken der Relaxationszeit;

τ_ϵ : Relaxationszeit (reziproker Wert der Frequenz, bei der $\epsilon''(\nu)$ den Maximalwert annimmt);

ω : $\omega = 2\pi\nu$.

Aus Gl. (3) und (5) läßt sich definieren:

$$\alpha_s = (\epsilon_s - 1) / (\epsilon_s + 2), \quad (6)$$

$$\alpha_\infty = (\epsilon_\infty - 1) / (\epsilon_\infty + 2), \quad (7)$$

$$\tau_a = (\epsilon_\infty + 2) / (\epsilon_s + 2). \quad (8)$$

Bemerkenswert ist, daß τ_a wegen $\epsilon_s > \epsilon_\infty$ kleiner ist als τ_ϵ . Das Maximum von $\alpha''(\nu)$ ist also relativ zum Maximum von $\epsilon''(\nu)$ zu höheren Frequenzen verschoben.

Der Idealfall, daß sich Polarisationsprozesse exakt durch Debye-Gleichungen beschreiben lassen, kommt praktisch nicht vor, da in realen Dielektrika eine mehr oder weniger breite Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt³. Nach Cole und Cole⁴ läßt sich in sehr vielen Fällen die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätsfunktion bei symmetrischer Verteilung von Relaxationszeiten durch

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_\epsilon)^{1-h}} \quad (9)$$

beschreiben. Der Parameter h läßt sich aus dem Argand-Diagramm von ϵ^* bestimmen. ϵ^* stellt in der komplexen Ebene einen Kreisbogen dar, dessen Radien zu den Schnittpunkten mit der reellen ϵ' -Achse und der Achse selbst einen Winkel von

$$\gamma = h(\pi/2) \quad (10)$$

einschließen.

Wir konnten zeigen, daß die Transformation (1) auch die Beziehung (9) für ϵ^* in eine entsprechende Gleichung für α^* überführt³:

$$\alpha^* = \alpha_\infty + \frac{\alpha_s - \alpha_\infty}{1 + (i\omega\tau_a)^{1-h}} \quad (11)$$

oder getrennt nach Real- und Imaginärteil mit $x = 1 - h$

$$\alpha' = \alpha_\infty + (\alpha_s - \alpha_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_a)^x \cos x \frac{\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau_a)^x \cos x \frac{\pi}{2} + (\omega\tau_a)^{2x}}, \quad (12)$$

$$\alpha'' = \frac{(\alpha_s - \alpha_\infty) (\omega \tau_a)^x \sin x \frac{\pi}{2}}{1 + 2 (\omega \tau_a)^x \cos x \frac{\pi}{2} + (\omega \tau_a)^{2x}} \quad (13)$$

α_s und α_∞ lassen sich wie oben durch die Gln. (6) und (7) ausdrücken. Der Zusammenhang zwischen τ_a und τ_ϵ ist jedoch jetzt

$$\tau_a = \frac{1-h}{\sqrt{(\epsilon_\infty + 2)/(\epsilon_s + 2)}} \cdot \tau_\epsilon \quad (14)$$

Außer durch ϵ_∞ und ϵ_s wird die Lage der Maxima hier durch $x=1-h$ bestimmt. Je breiter die Verteilung der Relaxationszeiten ist, um so weiter liegen τ_a und τ_ϵ damit die Maxima der Frequenzfunktionen auseinander.

Abbildung 1 zeigt einen Vergleich des Verlaufs der ϵ'' - und der α'' -Kurven für ein Beispiel mit folgenden Werten:

$$\epsilon_s = 15; \quad \epsilon_\infty = 2; \quad \tau_\epsilon = 10^{-3} \text{ sec}; \quad \gamma = 25^\circ.$$

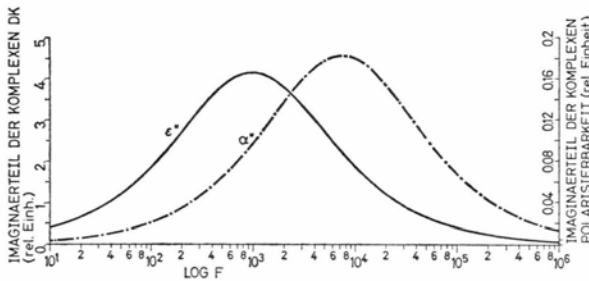


Abb. 1. Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten und der normierten komplexen Polarisierbarkeit für $\epsilon_s=15$, $\epsilon_\infty=2$, $\tau_\epsilon=10^{-3}$ sec und $\gamma=25^\circ$ (— ϵ'' , - - - α'').

Seinen Maximalwert nimmt $\epsilon''(\nu)$ also bei 1 kHz an. Nach den Transformationsgleichungen (12) und (13) ergeben sich für die entsprechenden α^* -Werte: $\alpha_s = 0,82$; $\alpha_\infty = 0,25$; $\tau_a = 1,35 \cdot 10^{-4}$ sec; $\gamma = 25^\circ$.

Wir haben die Transformation von ϵ^* in α^* auf die DK-Messungen an Zeolithen des Types NaY mit

einem Si/Al-Verhältnis von 2,5 angewandt. Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Imaginärteile von ϵ^* und α^* in Abhängigkeit von der Frequenz. Während ϵ'' keine Maxima zeigt, sind in den α'' -Kurven deutliche temperaturabhängige Maxima sichtbar. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß aus der Temperaturabhängigkeit der α'' -Maxima die Aktivierungsenergie des Polarisationsprozesses bestimmt werden kann.

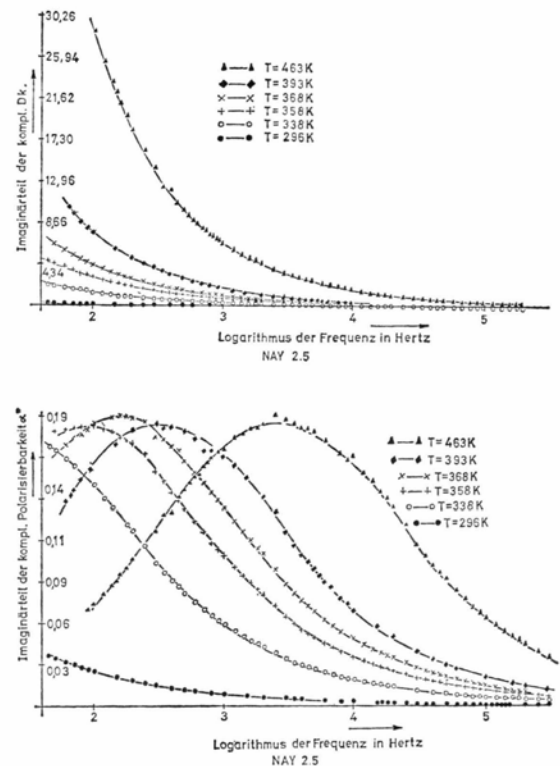


Abb. 2. Kurven des Imaginärteiles der komplexen DK und der komplexen Polarisierbarkeit von Zeolithen des Typs NaY mit Si/Al-Verhältnis von 2,5 in Abhängigkeit von der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen.

¹ B. Scaife, Proc. Phys. Soc. **81**, 124 [1963].

² G. Schufmann, Dissertation, Univ. Hamburg 1976.

³ W. Gunßer u. M. Kächele, Ber. Bunsenges. **76**, 1113 [1972].

⁴ K. S. Cole u. R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941].