

Mikrostruktur und effektive Eigenschaften von dielektrischen und magnetischen Kompositen: das inverse Problem

Dissertation
zur Erlangung des Grades
der Doktorin der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes
von

Béatrice Hallouet



Saarbrücken
2013

Tag des Kolloquiums: 19.05.2014

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christian Wagner

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Uwe Hartmann

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rolf Pelster

2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rainer Birringer

Akademischer Mitarbeiter: Dr. rer. nat. Thomas John

Eidensstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorlegt.

Saarbrücken, den 19. Dezember 2013

Béatrice Hallouet

Mikrostruktur und effektive Eigenschaften von dielektrischen und magnetischen Kompositen: das inverse Problem

Kurzdarstellung: Materialien mit besonderen Eigenschaften können durch die Herstellung von Kompositen gewonnen werden. Z.B. erlauben Polymerkomposite, bei denen Mikro- oder Nanoteilchen in der Polymermatrix dispergiert werden, die guten mechanischen Eigenschaften des Polymers mit den dielektrischen oder den magnetischen Eigenschaften der Teilchen zu kombinieren. Die effektiven Eigenschaften solcher heterogenen Medien hängen nicht nur von den Komponenten und deren Konzentration ab, sondern auch von der unbekanntem Mikrostruktur. Die Voraussage der effektiven Eigenschaften ist daher meistens unmöglich. Umgekehrt verhindert die unbekanntem Mikrostruktur eine direkte Invertierung gemessener effektiver Eigenschaften, um die intrinsischen Teilcheneigenschaften zu bestimmen. Ziel dieser Arbeit ist es, neue Methoden zu entwickeln, um aus gemessenen effektiven Spektren einer makroskopischen Messgröße Informationen über die Komponenten eines Materials zu gewinnen. Dafür wurden u.a Formeln zur Invertierung effektiver Spektren hergeleitet, um exakte untere und obere Grenzen für die Teilcheneigenschaften zu erhalten. Diese Methoden, die auf exakten Formalismen beruhen, werden numerisch getestet und auf experimentelle Modellsysteme angewendet.

Microstructure and effective properties of magnetic and dielectric composites: the inverse problem

Abstract: New materials with unique properties can be obtained by combining two or more components. For example polymer-based composite materials, in which micro- or nanoparticles have been dispersed in a polymer matrix, combine the good mechanical properties of the polymer and the dielectric or magnetic properties of the particles. The effective properties of such a heterogeneous medium depend not only on the concentration and nature of the components, but also on the unknown microstructure. Therefore, a theoretical prediction of the effective properties is often impossible. Conversely the unknown microstructure prevents the direct inversion of the measured effective properties, in order to get access to the intrinsic properties of the components. The aim of this work is to extract information about the material's components from measured effective spectra of a macroscopically quantity. For that purpose formula have been derived to inverse effective dielectric and magnetic spectra. We obtain exact lower and higher limits for the particles properties. These methods, which are based on exact formalisms, have been numerically tested and have been applied to experimental systems.

Inhaltsverzeichnis

Eidensstattliche Versicherung	iii
Kurzdarstellung & Abstract	v
Einleitung	1
1 Dielektrische und magnetische Eigenschaften der Materie	3
1.1 Materie im statischen elektrischen Feld und im Wechselfeld	3
1.1.1 Im statischen elektrischen Feld	3
1.1.2 Im elektrischen Wechselfeld	4
1.1.3 Zeitabhängige Polarisation	5
1.2 Polarisationsmechanismen	7
1.2.1 Elektronenpolarisation	7
1.2.2 Atomare Polarisation oder Ionenpolarisation	7
1.2.3 Orientierungspolarisation	7
1.2.4 Grenzflächenpolarisation	8
1.3 Materie im magnetischen Feld	12
1.3.1 Ferromagnetismus	12
1.3.2 Ferrimagnetismus	12
1.3.3 Magnetische Verhalten in kleinen Teilchen	13
1.3.4 Magnetisierungsdynamik und ferromagnetische Resonanz	14
2 Theorie des effektiven Mediums	17
2.1 Definition der effektiven Permittivität ϵ_{eff}	17
2.2 Modellierung der effektiven Permittivität, Topologie und Grenze	18
2.2.1 Mischformeln, „Cermet-Aggregate“-Topologie	18
2.2.2 Exakte Grenzen: Wiener- und Hashin-Shtrikman-Grenze	19
2.3 Invertierung der effektiven Permittivität: Das inverse Problem	22
2.3.1 Die Spektraldarstellung	22
2.3.2 Energetische Betrachtung	23
3 Komposit-Modellsysteme	25
3.1 Magnetit(Fe_3O_4)-Mikro- und Nanokomposite	25
3.1.1 Kriterien für die Wahl der Komponenten	25
3.1.2 Das Epoxydsystem	26
3.1.3 Herstellung der Proben	26
3.2 GaAs-Komposite	27
3.2.1 Kriterien für die Wahl der Komponenten	28
3.2.2 Herstellung der Proben	28
4 Magnetit-Mikro- und Nanokomposite	31
4.1 Dielektrische Spektren und Motivation	31
4.2 Temperaturabhängige dielektrische Spektren	36
4.2.1 Das Epoxydsystem	36

4.2.2	Magnetit-Komposite	38
4.3	Analyse der Stärke des Relaxationsprozesses	42
4.4	Globale oder lokale Änderung der Polymermatrix	45
4.4.1	Größenabhängigkeit der Interphasen	46
4.4.2	DSC-Messungen: Hinweis auf den α -Prozess	46
4.4.3	Mikroskopische Erklärungen für die Änderung des Vernetzungsgrads	47
4.5	Zusammenfassung	50
5	GaAs Komposite	51
5.1	Dielektrische Spektren und Motivation	51
5.2	Exakte niederfrequente untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit	55
5.2.1	Herleitung aus energetischen Betrachtungen	55
5.2.2	Bedeutung von α	56
5.2.3	Numerischer Test	58
5.2.4	Anwendung auf experimentelle Daten	62
5.2.5	Zusammenfassung	62
5.3	Grenze für die Teilchenpermittivität (ϵ'_p, σ_p) aus der Spektraldarstellung	63
5.3.1	Prinzip	64
5.3.2	Numerischer Test	69
5.3.3	Illustration der Energieerhaltung	86
5.3.4	Anwendung auf experimentelle Daten	88
5.4	Vergleich der Formalismen und Zusammenfassung	98
6	Magnetit-Komposite: magnetische Messungen	101
6.1	Magnetische Spektren und Motivation	101
6.2	Grenze für die Teilchenpermeabilität μ_p aus der Spektraldarstellung	107
6.2.1	Prinzip	107
6.2.2	Numerischer Test	108
6.3	Anwendung auf die experimentellen Daten	116
6.3.1	Niedriger Frequenzbereich: 5-110 MHz	117
6.3.2	Hochfrequenzbereich: 300 MHz-16 GHz	118
6.4	Zusammenfassung	121
	Zusammenfassung	125
	A Dielektrische Spektren von Magnetit-Kompositen	129
	B Ga As Dielektrische Spektren	133
	C Spektraldarstellung	135
	D Magnetische Spektroskopie: HF-Messmethoden	147
	Abbildungsverzeichnis	155
	Tabellenverzeichnis	159
	Literaturverzeichnis	161
	Danksagung	169

Einleitung

Komposite, insbesondere Nanokomposite, sind vielversprechend, um neue Materialien mit besonderen Eigenschaften herzustellen [1–5]. Im Einsatz werden oft Polymere mit Teilchen gefüllt. Polymere lassen sich gut bearbeiten und haben gute mechanische Eigenschaften. Die Mikro- oder Nanoteilchen können leitfähig, magnetisch usw. sein. Sie sind so gewählt, dass sie die angestrebten Eigenschaften erfüllen können. So werden z.B. für Radar-Absorber Materialien mit einer relativ hoch Permeabilität und hohen magnetischen Verlusten im Mikrowellenbereich gesucht [6]. Im Rahmen der Theorie des effektiven Mediums wird dem Kompositmaterial eine effektive Eigenschaft (z.B. effektive Permittivität oder Permeabilität) zugeordnet, solange die Inhomogenitäten (Teilchen, Agglomerate) viel kleiner als die Wellenlänge sind [7]. Allerdings ist die Vorhersage der effektiven Eigenschaften des Komposits aus den Eigenschaften der Komponenten und der Konzentration nicht möglich, sodass viele Versuche benötigt werden, um das gewünschte Komposit zu herzustellen. Ein Grund dafür ist die Mikrostruktur, die eine erhebliche Rolle für die effektiven Eigenschaften spielt [8]. Komposite mit gleichen Komponenten und gleicher Konzentration, aber unterschiedlichen Mikrostrukturen (z.B. gute Dispergierung und starke Agglomerierung) können eventuell stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Die Herstellung solcher Komposite mit einer kontrollierten Mikrostruktur (z.B. eine gute Dispergierung der Teilchen) bleibt eine Herausforderung, insbesondere auf der Nanometer-Skala [9]. Die Vorhersage der effektiven Eigenschaften eines Komposits ist nicht das einzige ungelöste Problem der Theorie des effektiven Mediums. Das sogenannte „inverse“ Problem, das in dieser Arbeit behandelt wird, beschäftigt sich mit der umgekehrten Frage: aus den gemessenen effektiven Eigenschaften will man auf die Komponenteneigenschaften zurückgreifen. Eine solche Fragestellung ist wichtig, um z.B. Abweichungen der Komponenteneigenschaften von den Bulk-Eigenschaften detektieren zu können. Dies ist insbesondere der Fall für Nanokomposite [10, 11]. Die Nanoteilchen können andere Eigenschaften als das Volumenmaterial (Bulk) besitzen. Außerdem können die Teilchen die Matrix global (Änderung chemischer Prozesse) oder lokal (Interphasenbildung) beeinflussen. In diesem Fall ist das Komposit nicht mehr ein zwei-phasiges System, das durch die Theorie des effektiven Mediums beschrieben werden kann.

Diese Arbeit beschäftigt sich u.a. mit folgenden Fragen:

- Wie kann man aus gemessenen effektiven, dielektrischen/magnetischen Spektren Informationen über die Komponenten erhalten?
- Wie kann der Einfluss der unbekanntnen Mikrostruktur vom Einfluss der Komponenten getrennt werden ?
- Wie können Abweichungen vom Bulk-Verhalten oder von der Theorie des effektiven Mediums detektiert werden?

Hierfür werden wir exakte Formalismen einsetzen. Um unsere Methoden überprüfen zu können, werden Modellsysteme hergestellt. Zur Gliederung dieser Arbeit fassen die zwei ersten Kapitel die benötigten Grundlagen zusammen. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit den dielektrischen und magnetischen Eigenschaften von Materie. Das zweite Kapitel führt in die

Theorie des effektiven Mediums ein. Das dritte Kapitel beschreibt ausführlich die hergestellten Komposite: Magnetit- Mikro- und Nanokomposite bzw. GaAs-Komposite, die als Modellsysteme dienen. Im vierten Kapitel beginnen die experimentellen Untersuchungen. Alle Kapitel sind ähnlich gegliedert: nach einer kurzen Vorstellung des Systems und einer kurzen Motivation werden neue Methoden vorgestellt, um Informationen (z.B. Teilchenpermittivität) aus den makroskopischen Messungen zu gewinnen. Danach werden die Methoden numerisch getestet und schließlich auf experimentelle Daten angewendet. Es folgt eine Zusammenfassung der neuen Methoden und ihrer Anwendbarkeit zur Analyse reeller Systeme. Ein Teil dieser Arbeit führte zu zwei Veröffentlichungen [12, 13], zwei anderen Veröffentlichungen sind in Vorbereitung [14].

Kapitel 1

Dielektrische und magnetische Eigenschaften der Materie

Die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Materie weisen eine tiefe Analogie auf. Ihre theoretische Behandlung ist ähnlich. Für dielektrische und magnetische Materialien werden mittlere Felder auf makroskopischer Ebene definiert. Sie erlauben eine Verallgemeinerung der *Maxwell-Gleichungen im Vakuum* in der Materie. Sie hängen von spezifischen Größen des Materials ab: von der Permittivität ϵ bzw. der Permeabilität μ .

1.1 Materie im statischen elektrischen Feld und im Wechselfeld [15, 16]

1.1.1 Im statischen elektrischen Feld

Wir betrachten einen Plattenkondensator. Er sei mit einer Ladung $+Q$ bzw. $-Q$ auf der oberen bzw. unteren Platte geladen. Die Oberflächenladungsdichte κ ist dann durch $\kappa = Q/A$ gegeben, wobei A die Fläche einer Platte ist. Der Betrag des statischen elektrischen Felds E zwischen den Platten ist dann durch

$$E = \frac{\kappa}{\epsilon_0} \quad (1.1)$$

gegeben, wobei $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm die Vakuumspermittivität ist. Außerdem ist, nach dem Gauss'schen Gesetz, der Betrag der dielektrischen Verschiebung D gleich der Oberflächenladungsdichte:

$$D = \kappa = \epsilon_0 \cdot E \quad (1.2)$$

Wird jetzt ein Dielektrikum zwischen die Platten eingebracht, nimmt das elektrische Feld ab. Das Verhältnis zwischen dem elektrischen Feld nach und vor dem Einschub des Dielektrikums ist gleich der Permittivität ϵ des Dielektrikums. Im Unterschied zu einem Metall, das auch freie Ladungsträger besitzt, besitzt ein Dielektrikum nur gebundene Ladungsträger, die sich mit dem elektrischen Feld nicht frei bewegen können. Unter dem Einfluss des elektrischen Felds kommt es zur Ladungsverschiebung: Der Schwerpunkt der positiven Ladungen $+q$ und negativen Ladungen $-q$ jedes Atoms bzw. Moleküls liegt nicht zusammen. Es entstehen Dipole mit dem Dipolmoment $\mathbf{p} = q \cdot \boldsymbol{\delta}$, wobei $\boldsymbol{\delta}$ der Abstand zwischen der Ladung $+q$ und $-q$ ist. Man spricht von einer Polarisation \mathbf{P} der Materie. Diese makroskopische Größe ist die Summe aller N Dipolmomente über das Volumen V , d.h. $\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$. Welche Polarisationsprozesse auftreten können, wird später diskutiert. Diese Ladungsverschiebung wird durch einen Teil der Oberflächenladungsdichte auf den Kondensatorplatten kompensiert. Nennt man diesen Teil κ_b , so gilt:

$$\kappa = (\kappa - \kappa_b) + \kappa_b \quad (1.3)$$

$\kappa - \kappa_b$ ist die Oberflächenladungsdichte der freien Ladungsträger auf den Platten, die der dielektrischen Verschiebung im Vakuum entspricht. Daraus folgt mit der Gl. 1.3:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.4)$$

Der Unterschied zwischen der Oberflächenladungsdichte der freien Ladungsträger und der Oberflächenladungsdichte der gebundenen Ladungsträger sowie die Zusammensetzung der

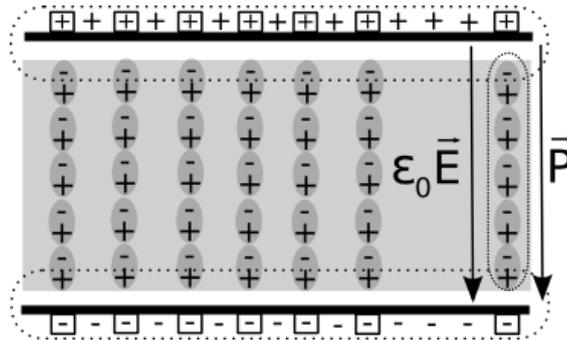


ABBILDUNG 1.1 – Einfache Skizze: Ein Dielektrikum zwischen Kondensatorplatten. Unter dem Einfluss des elektrischen Felds wird das Dielektrikum polarisiert. Die Oberflächenladungsdichte κ ist die Summe der Oberflächenladungsdichte der gebundenen Ladungen κ_b (\boxplus, \boxminus), die die Polarisation \mathbf{P} kompensiert, und der Oberflächenladungsdichte der freien Ladungen (+, -): $\kappa = (\kappa - \kappa_b) + \kappa_b = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} = \mathbf{D}$

dielektrischen Verschiebung sind in Abb. 1.1 illustriert. Die Polarisation ist proportional zum angelegten Feld: $\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \mathbf{E}$ ¹. Daraus folgt mit Gl. 1.4:

$$\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \mathbf{E} = \mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \mathbf{E} \quad (1.5)$$

$$\epsilon = 1 + \chi_e \quad (1.6)$$

χ_e ist die dielektrische Suszeptibilität und ist wie die relative Permittivität ϵ eine dimensionslose und i.a. temperaturabhängige Größe, die die Wechselwirkung der Materie mit dem elektrischen Feld beschreibt.

1.1.2 Im elektrischen Wechselfeld

Die dielektrische Verschiebung bzw. die Polarisation kann als Antwort des Systems auf eine Störung (Anlegen eines elektrischen Feldes) betrachtet werden. Abhängig von dem Polarisationsphänomen kann die Antwort eine bestimmte Reaktionszeit benötigen. Beim statischen elektrischen Feld wird angenommen, dass die Polarisation immer genügend Zeit hat, sich aufzubauen, was beim elektrischen Wechselfeld nicht mehr unbedingt der Fall ist. In der Folge betrachten wir ein harmonisches elektrisches Wechselfeld der Form² $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$. Aus der Verzögerung der Antwort resultiert eine Phasenverschiebung zwischen der dielektrischen Verschiebung und dem elektrischen Feld:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \cdot e^{i \cdot (\omega t - \phi)} \quad (1.7)$$

$$\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \mathbf{E}_0 \cdot e^{i\omega t} = \mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \cdot e^{i\omega t} \cdot (\cos(\phi) - i \cdot \sin(\phi)) \quad (1.8)$$

Daraus folgt, dass, sobald es eine Phasenverschiebung zwischen der dielektrischen Verschiebung bzw. der Polarisation und dem elektrischen Feld gibt, die Permittivität eine komplexe Größe $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$ ist:

$$\epsilon' = \frac{D_0 \cdot \cos(\phi)}{\epsilon_0 \cdot E_0}, \quad \epsilon'' = \frac{D_0 \cdot \sin(\phi)}{\epsilon_0 \cdot E_0} \quad (1.9)$$

Der Verlustfaktor ist definiert als:

$$\tan(\phi) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.10)$$

¹Nichtlineare Effekte können auftreten, wenn das elektrische Feld sehr hoch ist (i.a. für $E > 10^6$ V/m).

²Der Übergang zur komplexen Schreibweise vereinfacht die nächsten Berechnungen.

Das Verhältnis D_0/E_0 ist frequenzabhängig und somit auch die Permittivität: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \iota \varepsilon''(\omega)$. Der Realteil der Permittivität ε' ist der Teil, der verantwortlich ist für die dielektrische Verschiebung in Phase mit dem elektrischen Feld. Er ist ein Maß für die gespeicherte Feldenergie im System: Die Energiedichte \mathcal{W} , Feldenergie pro Volumen, ist durch³

$$\mathcal{W} = \int_0^{\varepsilon E} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot |E|^2 \quad (\text{D und E in Phase}) \quad (1.11)$$

gegeben. Der Imaginärteil ist verantwortlich für die dielektrische Verschiebung in Gegenphase (Phasenverschiebung: $\pi/2$) mit dem elektrischen Feld. Er ist ein Maß für die dissipierte Energie im System: Die Energieverlustrate, Leistung pro Volumen, ist durch⁴

$$\mathcal{L} = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot dt = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon'' \cdot |E|^2 \quad (\text{D und E gegenphasig}) \quad (1.12)$$

gegeben.

Bisher wurde angenommen, dass die Dielektrika keine freien Ladungsträger besitzen. Die verallgemeinerte Permittivität schließt die Verluste, die aus der Bewegung der freien Ladungsträger (Joule-Gesetz) resultieren, ein⁵:

$$\varepsilon = \varepsilon' - \iota \cdot \left(\varepsilon''_{diel} + \frac{\sigma_{frei}}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \right) = \varepsilon' - \iota \cdot \varepsilon'' = \varepsilon' - \iota \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \quad (1.13)$$

σ_{frei} ist die Leitfähigkeit der freien Ladungsträger. In dieser Schreibweise unterscheidet man nicht mehr zwischen freien und gebundenen Ladungsträger. Einer verallgemeinerten komplexen Permittivität entspricht eine verallgemeinerte Leitfähigkeit $\sigma = \iota \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot (\varepsilon - 1)$.

1.1.3 Zeitabhängige Polarisation

Das Ziel dieses Abschnitts ist es, ein erstes theoretisches Modell für die Frequenzabhängigkeit der Permittivität $\varepsilon(\omega)$ abzuleiten. Dafür betrachten wir zwei Polarisationsprozesse. Der erste Prozess P_∞ ist ein „schneller“ Prozess (z.B. elektronische Polarisation, siehe unten) und antwortet ohne Verzögerung auf das elektrische Feld, $P_\infty = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_\infty - 1) \cdot E$. Der zweite Prozess P_0 (z.B. ein Orientierungsprozess von Dipolen, siehe unten) antwortet mit Verzögerung und baut sich mit der Zeit auf, d. h. P_0 und E sind außer Phase. Falls die Störung klein ist, kann die Antwort des Systems als linear angenommen werden. Die gesamte Polarisation ist die Summe der zwei Polarisierungen:

$$P(t) = P_\infty + P_0(t) \quad (1.14)$$

Sei das elektrische Feld eine Stufenfunktion. Wie in Abb. 1.2 illustriert, wird bei $t = 0$ das elektrische Feld eingeschaltet, die Polarisation P_∞ baut sich direkt auf, während sich die Polarisation P_0 mit der Zeit aufbaut. Nach genügender Zeit ist die Polarisation P maximal und erreicht ihren statischen Wert: $P_s = P_{0,s} + P_\infty = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_s \cdot E$. Bei $t = t_0$ bzw. $t' = 0$ wird das elektrische Feld ausgeschaltet: Die Polarisation P vermindert sich sofort um P_∞ , die Polarisation $P_0(t')$ klingt

³Der Plattenkondensator ist mit einer Spannungsquelle verbunden, die eine konstante Spannung Φ liefert. Der Abstand zwischen den Platten ist l . Die infinitesimale Arbeit der Spannungsquelle, um die Ladung der Platte von Q auf $Q + dQ$ zu erhöhen, ist: $\delta w = \Phi \cdot dQ = E \cdot l \cdot dQ = E \cdot l \cdot A \cdot d\sigma = E \cdot V \cdot dD$. Allgemein $\delta w = V \cdot \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}$.

⁴Laut thermodynamischen Betrachtungen gilt: $dU = dQ - V \cdot E \cdot dD$, wobei dU bzw. dQ die infinitesimale Änderung der inneren Energie bzw. der Wärmeenergie ist. Über eine Periode $T = \frac{2\pi}{\omega}$ bleibt die innere Energie konstant.

⁵Die gesamte Stromdichte ist die Summe der Stromdichte der freien Ladungsträger und des Verschiebungsstroms der gebundenen Ladungsträger: $\mathbf{j} = \mathbf{j}_{frei} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \sigma_{frei} \cdot \mathbf{E} + \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon' - \iota \cdot \varepsilon''_{diel}) \cdot \iota \cdot \omega \cdot \mathbf{E} = \iota \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \mathbf{E} \left(\varepsilon' - \iota \cdot \left(\varepsilon''_{diel} + \frac{\sigma_{frei}}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \right) \right)$

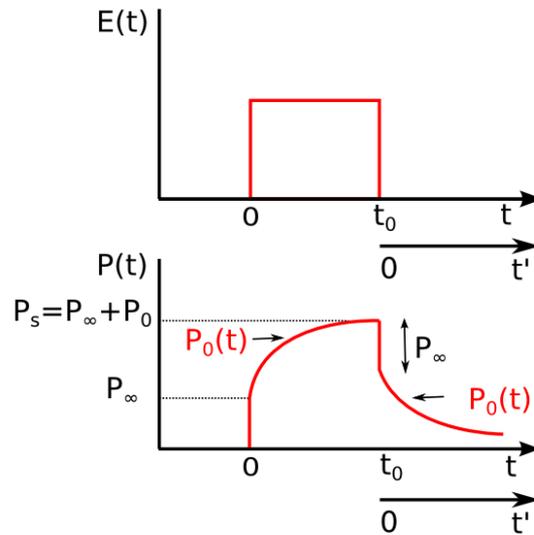


ABBILDUNG 1.2 – Einfache Skizze: Bei Anlegen eines elektrischen Felds $E(t)$ ist die Polarisation die Summe der instantanen Polarisation P_∞ und der verzögerten Polarisation $P_0(t)$ (siehe Text).

mit der Zeit auf den Gleichgewichtszustand ab. Es wird angenommen, dass die Rate der Polarisationsabnahme proportional zum zeitlichen Polarisationswert ist:

$$\frac{dP_0(t')}{dt} = -\frac{P_0(t')}{\tau} \quad (1.15)$$

τ ist die Relaxationszeit. Anders gesagt, versucht das gestörte System, wieder in den Gleichgewichtszustand zu kommen. Die Lösung der Differentialgleichung 1.15 ist:

$$P_0(t') = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot E \cdot e^{-\frac{t'}{\tau}} \quad (1.16)$$

Nach der gleichen Methode ist die Polarisationsrate nach Einschalten des elektrischen Feldes durch

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{0,s} - P_0(t)) \quad (1.17)$$

gegeben. $\frac{dP_0(t)}{dt}$ beschreibt die Polarisationsrate. Daraus folgt für die Zeitabhängigkeit der Polarisation $P_0(t)$:

$$P_0(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1.18)$$

wobei angenommen wird, dass $P_0(t=0)$ gleich null ist.

Sei E ein harmonisches Wechselfeld $E = E_0 \cdot e^{i\omega t}$. Analog zu der vorherigen Berechnung gilt für die Polarisationsrate:

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} ((\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot e^{i\omega t} - P_0(t)) \quad (1.19)$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$P_0(t) = \underbrace{P_0(t=0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}}_{\text{homogene Lösung}} + \underbrace{\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \cdot \varepsilon_0 \cdot E_0 \cdot e^{i\omega t}}_{\text{spezielle Lösung}} \quad (1.20)$$

Der erste Term ist vernachlässigbar, er nimmt exponentiell ab. So gilt mit der gesamten Pola-

risation (Gl. 1.14) für die dielektrische Verschiebung (Gl. 1.4):

$$D = \underbrace{\left(\varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \right)}_{\varepsilon(\omega)} \cdot \varepsilon_0 \cdot E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (1.21)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit Gl. 1.5, erhält man einen Ausdruck für die Frequenzabhängigkeit der Permittivität, die sogenannte *Debye-Funktion*:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \quad (1.22)$$

Das ist die einfachste Form eines Relaxationsprozesses. Wir kommen später auf ihre Bedeutung zurück.

1.2 Polarisationsmechanismen

Wird ein elektrisches Feld angelegt, polarisiert sich die Materie. Auf der Molekularebene beschreibt die Polarisierbarkeit α den Mittelwert des Dipolmoments bezogen auf das lokale elektrische Feld⁶. Als Polarisationsmechanismen kann man Elektronenpolarisation, atomare Polarisation, Orientierungspolarisation und Grenzflächenpolarisation nennen. Die zwei letzten sind die relevanten für diese Arbeit und werden tiefer behandelt. Die totale Polarisierbarkeit ist die Summe aller Polarisierbarkeitstypen.

1.2.1 Elektronenpolarisation

Unter dem Einfluss des elektrischen Felds wird die Elektronenhülle gegenüber dem positiven Atomkern aus ihrer Gleichgewichtslage leicht verschoben. Es wird ein Dipolmoment induziert. Die Coulomb-Kraft wirkt als Gegenkraft, um die Elektronenhülle wieder in ihre Gleichgewichtslage zu bringen. Die elektronische Polarisierbarkeit α_e hängt von der Kernladungszahl und von der Anzahl von Elektronen in der äußeren Schale der Elektronenhülle ab. Edelgasatome (He, Ne, Ar ...) besitzen eine kleine elektronische Polarisierbarkeit, da die äußere Schale voll ist. Im Gegensatz dazu besitzen Atome wie (Li, Na ...), die nur ein Elektron auf der äußeren Schale haben, eine höhere elektronische Polarisierbarkeit. Wegen der sehr geringen Masse der Elektronen verläuft dieser Prozess sehr schnell. Die Antwortzeit beträgt typischerweise 10^{-15} s. Daher ist dieser Prozess nur bei sehr hohen Frequenzen beobachtbar ($\nu > 10^{14}$ Hz, UV-Bereich).

1.2.2 Atomare Polarisation oder Ionenpolarisation

Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes werden die Atome bzw. Ionen eines Moleküls gegeneinander verschoben. Die Antwortzeit beträgt typischerweise 10^{-12} s. Dieser Prozess ist im Allgemeinen im Infrarotbereich beobachtbar.

1.2.3 Orientierungspolarisation

Diese Polarisation tritt in Materie auf, die permanente Dipole besitzt. Ohne externes elektrisches Feld ist die Ausrichtung der Dipolmomente wegen der thermischen Bewegung in allen Richtungen gleich verteilt. Bei Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes versuchen die Dipole, sich in Richtung des elektrischen Feldes umzuorientieren. Dieser Prozess verlangt eine gewisse Zeit. Die thermische Bewegung und die Trägheit der Nachbarmoleküle wirken gegen

⁶Das lokale elektrische Feld unterscheidet sich allgemein von dem externen elektrischen Feld.

diese Umdrehung. Deshalb ist dieser Prozess im Gegensatz zu den letzten Polarisationsprozessen stark temperaturabhängig.

Als mikroskopisches Bild kann man eine doppelte Potentialmulde betrachten: ohne elektrisches Feld ist das Potential symmetrisch, der Dipol befindet sich zufällig in einer der beiden Gleichgewichtslagen. Die Übergangsraten zwischen den zwei Gleichgewichtslagen sind gleich und hängen von der Höhe der Potentialbarriere und der Temperatur ab. Beim Einschalten eines elektrischen Feldes wird das Potential verzerrt: Es gibt eine neue Gleichgewichtslage. Die Übergangsraten (Ursprung->Neu bzw. Neu->Ursprung) ändern sich dementsprechend. Beim Ausschalten des elektrischen Feldes wird das Potential wieder symmetrisch und das Ganze relaxiert zur ursprünglichen Konfiguration. Dieses Ergebnis wurde vorher phänomenologisch für die zeitabhängige Polarisation hergeleitet, wobei die „Debye“-Funktion (Gl. 1.22) eingeführt wurde. Jedes Mal, wenn ein System auf eine Störung mit einer gewissen Zeitverzögerung antwortet, um in einer neuen Gleichgewichtslage zu landen, spricht man von einem Relaxationsprozess. Die charakteristische Zeit ist die Relaxationszeit τ .

Eine Debye-Funktion ist in Abb. 1.4 dargestellt⁷. Der Realteil, wie vorher erwähnt, beschreibt die Polarisation des Systems. Für $\nu \rightarrow 0$ haben die Dipole genug Zeit, sich umzuorientieren, die Polarisation ist maximal, $\epsilon \rightarrow \epsilon_s$; für $\nu \rightarrow \infty$ können die Dipole wegen ihrer Trägheit dem elektrischen Feld nicht mehr folgen, die Orientierungspolarisation verschwindet, $\epsilon \rightarrow \epsilon_\infty$. $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ist die Relaxationsstärke. Zwischen diesen zwei extremen Fällen wird es für die Dipole bei steigender Frequenz immer schwieriger, sich umzuorientieren: Der Realteil der Permittivität sinkt. Der Imaginärteil beschreibt die Energiedissipation im System. Für die zwei Grenzfälle ist er null. Mit steigender Frequenz nimmt er zunächst zu, bis er sein Maximum erreicht. Das Maximum des Verlustpeaks für eine Debye Funktion liegt bei $\omega\tau = 1$. Danach sinkt er wieder auf null. Die Feldenergie wird durch Stöße zwischen Nachbarmolekülen in Unordnung dissipiert. Die Debye-Funktion ist ein einfaches Modell und beschreibt nur ideale Relaxationen, wobei die Wechselwirkung zwischen Dipolen vernachlässigt wird. Reale Relaxationen sind üblicherweise breiter und asymmetrisch und haben oft eine Verteilung von Relaxationszeiten. Um dies empirisch zu beschreiben, haben Havriliak und Negami [17, 18] die folgende Funktion

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{HN})^\alpha)^\beta} \quad (1.23)$$

vorgeschlagen. α beschreibt die symmetrische Verbreiterung des Verlustpeaks, $\alpha \cdot \beta$ die asymmetrische Verbreiterung, wobei $0 < \alpha \leq 1$ und $0 < \alpha\beta \leq 1$ gilt (siehe Anhang A).

Bei der Relaxation polarer Gruppen (Teil eines Moleküls), ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz i.a. Arrhenius-artig:

$$\nu_T = \nu_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.24)$$

E_A ist die Aktivierungsenergie, die meistens in eV angegeben wird. Dies ist die Energie, die benötigt wird, um die Potentialbarriere zu überwinden. k_B ist die Boltzmann-Konstante, ν_∞ ist die Versuchsfrequenz, die eine polare Gruppe benötigt, um diese Potentialbarriere überwinden zu können.

1.2.4 Grenzflächenpolarisation [19–22]

Bis jetzt wurde nur die Polarisation in homogenen Materialien betrachtet. In inhomogenem oder verunreinigtem Material kann die Trennung von positiven und negativen Ladungsträ-

⁷Für dieses Bild ist es kein Relaxationsprozess, sondern ein Polarisationsprozess, aber die Form bleibt gleich, siehe unten.

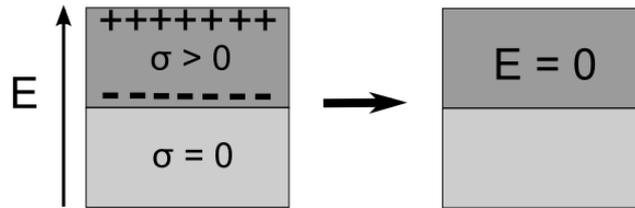


ABBILDUNG 1.3 – Einfache Skizze: MWS-Grenzflächenpolarisationsprozess in einem inhomogenen Medium bestehend aus zwei Schichten senkrecht zum elektrischen Feld. Eine Schicht ist leitfähig ($\sigma > 0$), die andere ist isolierend ($\sigma = 0$). Für Frequenzen deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ν_{pol} können die Ladungsträger dem elektrischen Feld folgen und akkumulieren sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien, so dass insgesamt das elektrische Feld in der leitfähigen Schicht verschwindet.

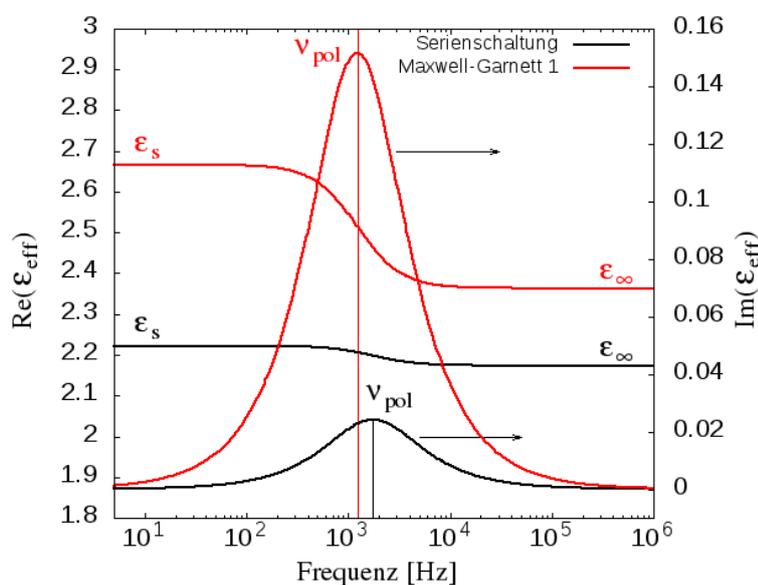


ABBILDUNG 1.4 – Real- und Imaginärteil der effektiven Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz in einem inhomogenen Medium bestehend aus einer leitfähigen Komponente und einer isolierenden Komponente für zwei Mikrostrukturen: Serienschaltung (in schwarz) und Maxwell-Garnett (in rot). In diesen dielektrischen Spektren ist ein „Debye“-artiger Grenzflächenpolarisationsprozess mit drei charakteristischen Größen ϵ_s , ϵ_∞ und ν_{pol} beobachtbar. Parameter: $\epsilon'_1 = 2$, $\epsilon'_2 = 10$, $\sigma_2 = 10^{-6}$ S/m, $f = 0.1$

gern einen zusätzlichen Beitrag zur Polarisation liefern. Man unterscheidet zwischen zwei Effekten, der sogenannten Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)-Polarisation und der Elektrodenpolarisation.

1.2.4.1 Grenzflächenpolarisation: Maxwell-Wagner-Sillars Polarisation [19, 21]

Die Grenzflächenpolarisation ergibt sich aus dem Unterschied der Leitfähigkeit zwischen Materialien eines inhomogenen Mediums. Ein einfaches Beispiel eines inhomogenen Mediums, wo Grenzflächenpolarisation auftritt, ist die Serienschaltung (siehe Abb. 1.3), d.h. Schichten von zwei Materialien senkrecht zum elektrischen Feld. Es wird angenommen, dass beide Materialien eine frequenzunabhängige Permittivität ϵ'_1 bzw. ϵ'_2 besitzen, und dass nur das zweite Material leitfähig mit Leitfähigkeit σ_2 ist, d.h. $\epsilon_2 = \epsilon'_2 - i\sigma_2/\epsilon_0\omega$. Die Volumenkonzentrationen sind f für die zweite Komponente bzw. $(1 - f)$ für die erste Komponente. Durch Einsetzen der

Parameter in Gl.2.8 kann die effektive Permittivität ε_{eff} dieses inhomogenen Mediums als

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (1.25)$$

umgeschrieben werden. τ ist die Relaxationszeit der Grenzflächenpolarisation, ε_{∞} ($\omega\tau \gg 1 \rightarrow \varepsilon_{eff} = \varepsilon_{\infty}$) bzw. ε_s ($\omega\tau \ll 1 \rightarrow \varepsilon_{eff} = \varepsilon_s$) sind der Hochfrequenz- Wert bzw. der quasistatische Wert der effektiven Permittivität ε_{eff} .

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon'_1 \cdot \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 \cdot f + \varepsilon'_2 \cdot (1 - f)} \quad (1.26a)$$

$$\varepsilon_s = \frac{\varepsilon'_1}{1 - f} \quad (1.26b)$$

$$\tau = \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon'_1 \cdot f + \varepsilon'_2 \cdot (1 - f)}{\sigma_2 \cdot (1 - f)} \quad (1.26c)$$

In Abb. 1.4 ist ein solches dielektrisches Spektrum (schwarze Kurve) aufgetragen. Dieses einfache Beispiel stellt die folgenden Bemerkungen klar heraus. Erstens ist Gl.1.25 ähnlich wie Gl. 1.22, die einen „Debye“-Prozess im Fall der Orientierungspolarisation beschreibt. Trotzdem beschreiben diese Gleichungen unterschiedliche physikalische Prozesse, so dass die Parameter $\tau, \varepsilon_{\infty}, \varepsilon_s$ in beiden Gleichungen nicht die gleiche physikalische Bedeutung haben. In einem inhomogenen Medium kann ein „Debye“-Prozess beobachtbar sein, ohne dass die Komponenten eine dipolare Relaxation zeigen. Zweitens ist die Relaxationszeit umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit. Je größer die Leitfähigkeit ist, desto höher ist die Grenzflächenpolarisationsfrequenz ν_{pol} (hier: $\nu_{pol} = 1/(2\pi\tau)$). Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz ist per Definition die Frequenz, bei der das Maximum des imaginären Teils liegt. Drittens hängt der quasi-statische Wert ε_s laut Gl. 1.26b von der Permittivität ε'_1 der nichtleitfähigen Schicht und von der Mikrostruktur durch die Volumenkonzentration f , aber nicht von den Eigenschaften (ε'_2, σ_2) der leitfähigen Schicht ab. Wie in Abb. 1.3 illustriert, können die Ladungsträger für Frequenzen deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ν_{pol} ($\nu \ll \nu_{pol}$) dem elektrischen Feld folgen und akkumulieren sich vorübergehend an der Grenzfläche, so dass insgesamt das elektrische Feld in der leitfähigen Schicht verschwindet. Man sagt, dass die Schicht vollständig polarisiert ist, d.h. $|\varepsilon_2| = \infty$ und $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_s$. Für Frequenzen deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ν_{pol} ($\nu \gg \nu_{pol}$) können die Ladungsträger dem elektrischen Feld nicht mehr folgen und tragen zur Polarisation nicht bei, d.h. $\varepsilon_2 = \varepsilon'_2$, so dass der Hochfrequenz-Wert ε_{∞} nur von der frequenzunabhängigen Permittivität $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2$ und der Konzentration abhängt. Dementsprechend hängt die Polarisationsstärke $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$ nicht von der Leitfähigkeit der Teilchen ab. Allerdings ist zu beachten, dass dieser quasistatische Wert und der Hochfrequenz-Wert abhängig von der Mikrostruktur sind, also von Teilchenform, Agglomerationsgrad usw. Nicht jede Mikrostruktur liefert die gleichen quasistatischen und Hochfrequenz-Werte. Mit Gl.1.26a und Gl.1.26b gilt für die normierte Polarisationsstärke:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon'_1} = \frac{f}{(1 - f) \cdot \left(f + \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1} \cdot (1 - f) \right)} \quad (1.27)$$

Sie hängt also nur von dem dielektrischen Kontrast $\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1}$ und von der Konzentration ab. Je größer das $\frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1}$ -Verhältnis ist, desto kleiner ist die normierte Polarisationsstärke. In dem Bereich zwischen den Grenzfällen ($\nu = 0, \nu \rightarrow \infty$) existiert eine Phasenverschiebung zwischen

elektrischem Feld und der Antwort des Systems, so dass es zu Verlusten kommt.

Ein zweites Beispiel ist das von Maxwell/Wagner/Sillars theoretische entwickelte Modell. Maxwell entwickelt eine „mean-field“-Theorie für ein inhomogenes System, wobei Kugeln mit Permittivität ϵ_p in einer Matrix mit Permittivität ϵ_m verteilt sind. Die Theorie wurde dann bei Wagner, der den Einfluss von leitfähigen Komponenten eingeführt hat, bzw. Sillars, der das Modell für Ellipsoide erweitert hat, verallgemeinert. Auch in diesem Spezialfall sagt die Theorie einen Grenzflächenpolarisationsprozess voraus. Tatsächlich liefert das Einsetzen der gleichen Parameter ($\epsilon_m = \epsilon'_m$ und $\epsilon_p = \epsilon'_p - i\sigma_p/\epsilon_0\omega$, f ist die Volumenkonzentration der Teilchen) in Gl.2.11a wieder eine „Debye“-Gleichung für die effektive Permittivität:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.28)$$

Für dispergierte Kugeln gilt:

$$\epsilon_\infty = \epsilon'_m \cdot \frac{\epsilon'_p \cdot (1 + 2f) + 2 \cdot \epsilon'_m \cdot (1 - f)}{\epsilon'_m \cdot (2 + f) + \epsilon'_p \cdot (1 - f)} \quad (1.29a)$$

$$\epsilon_s = \epsilon'_m \cdot \frac{1 + 2f}{1 - f} \quad (1.29b)$$

$$\tau = \epsilon_0 \cdot \frac{\epsilon'_m \cdot (2 + f) + \epsilon'_p \cdot (1 - f)}{(1 - f) \cdot \sigma_p} \quad (1.29c)$$

Das dielektrische Spektrum ist wieder in Abb. 1.4 aufgetragen. Dieses Beispiel illustriert wieder, dass der quasi-statische Wert nur von der isolierenden Matrix und der Konzentration abhängt, er aber unabhängig von der leitfähigen Komponente ist. Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz ist wieder abhängig von der Leitfähigkeit: $\nu_{pol} \propto \sigma_p$, die Proportionalitätskonstante ist kleiner als die der Serienschaltung. Deshalb ist die Abschätzung der Leitfähigkeit der Teilchen aus der Grenzflächenpolarisationsfrequenz nur möglich, wenn man den Realteil der Permittivität der Teilchen ϵ'_p und die Mikrostruktur kennt. Sonst kann die Abschätzung von σ_p aus der Grenzflächenpolarisationsfrequenz sehr fehlerhaft sein.

Grenzflächenpolarisationsprozesse können auch für andere Mikrostrukturen auftreten. Meistens ist die effektive Permittivität nicht mehr analytisch berechenbar und auch nicht „Debye“-artig, sondern verbreitert und asymmetrisch. Deshalb wird die empirische Formel von Havriliak-Negami [19] üblicherweise benutzt, um experimentelle Daten zu beschreiben.

1.2.4.2 Elektrodenpolarisation

Werden die Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen dem Material und den Elektroden blockiert, spricht man von Elektrodenpolarisation. Dieses Phänomen kann für reines oder verunreinigtes Material (homogen oder inhomogen) mit einer relativ hohen Leitfähigkeit auftreten. Üblicherweise wird das Phänomen mit einem „Doppelschicht“-Modell illustriert: Die Trennung der Ladungsträger erfolgt auf einem sehr kleinen Abstand an der Elektrodenoberfläche, so dass eine sehr starke Kapazität in Serie mit der Probenkapazität gemessen wird. Dies kann z.B. durch einen schlechten elektrischen Kontakt zwischen Probe und Elektroden oder durch Verunreinigungen verursacht werden. Die Zeitkonstante der Aufladung bzw. der Entladung dieses Doppelschichts hängt u.a. von der Leitfähigkeit ab: Überwiegend tritt dieses Phänomen bei tiefen Frequenzen auf. Typischerweise kann der Realteil der Permittivität für tiefe Frequenzen so stark zunehmen, dass die dielektrische Antwort des Materials in diesem Frequenzbereich verdeckt ist. Dieser Effekt ist noch nicht vollständig beschrieben und daher relativ schwierig zu korrigieren. Verschiedene Methoden sind in [19] beschrieben.

1.3 Materie im magnetischen Feld [23–27]

Die Grundfelder für den Magnetismus sind die magnetische Flussdichte \mathbf{B} in T, die magnetische Feldstärke \mathbf{H} und die Magnetisierung \mathbf{M} in A/m. In Analogie mit der dielektrischen Antwort der Materie auf Anlegen eines elektrischen Feldes (siehe Gl. 1.4 und Gl. 1.5) sind die drei Felder verbunden:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.30)$$

wobei $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am die Vakuumspermeabilität ist. Für Diamagnete und Paramagnete ist in erster Näherung die Magnetisierung \mathbf{M} proportional zur magnetischen Feldstärke \mathbf{H} ; $\mathbf{M} = \chi_m \cdot \mathbf{H}$. Die dimensionslose Proportionalitätskonstante χ_m ist die magnetische Suszeptibilität. Gl. 1.30 kann als

$$\mu_0 \cdot \mu \cdot \mathbf{H} = \mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} + \mu_0 \cdot \chi_m \cdot \mathbf{H} \quad (1.31)$$

$$\mu = 1 + \chi_m \quad (1.32)$$

umgeschrieben werden. μ ist die relative Permeabilität.

1.3.1 Ferromagnetismus

Für Ferromagnete ist die Beziehung zwischen \mathbf{M} und \mathbf{H} im Allgemeinen nicht mehr linear und hängt von der Vorgeschichte (Hysteresekurve) ab. Die Permeabilität ist dann definiert für einen bestimmten Bereich des angelegten Feldes. Unterhalb einer kritischen Temperatur („Curie“-Temperatur, T_C) zeigen Ferromagnete eine spontane Magnetisierung, d. h. ohne Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. Oberhalb dieser Temperatur verschwindet dieses Verhalten; Ferromagnete werden Paramagnete. Die mikroskopische Ursache ist die langreichweitige Wechselwirkung⁸ zwischen den einzelnen Spins. Es gibt also ausgerichtete Bereiche (magnetische Domänen), in denen die magnetischen Dipole parallel ausgerichtet sind. Diese magnetischen Domänen, auch Weissche Bezirke genannt, sind durch Domänenwände getrennt. Die Magnetisierung ändert ihre Richtung in diesem Übergangsbereich (typischerweise ist die Dicke der Wand von der Größenordnung 10-100 nm). Die Austauschenergie ist nicht die einzige Energie, die für die Eigenschaften der Domäne (Magnetisierungsrichtung, Form, Größe) verantwortlich ist. Andere Beiträge sind u. a. die magnetostatische Energie und die Anisotropieenergie. Die magnetostatische Energie resultiert aus der endlichen Ausdehnung eines Materials; an der Grenzfläche gibt es eine Diskontinuität der Normalkomponente der Magnetisierung. Die Bildung von Domänen erlaubt es, diese Energie zu verringern. In Kristallen gibt es eventuell leichte und schwere Magnetisierungsrichtungen, d. h. die Magnetisierung richtet sich günstigerweise nach bestimmten Kristallachsen. Die Anisotropieenergie beschreibt diesen Beitrag.

1.3.2 Ferrimagnetismus [23, 24]

Das magnetische Verhalten von ferrimagnetischen Substanzen oder Ferriten wurde von Louis Neel erklärt. Beispielsweise kristallisiert Magnetit Fe_3O_4 ($FeO - Fe_2O_3$) in einer inversen Spinellstruktur⁹. Eine Darstellung der komplexen Einheitszelle ist in Abb. 1.5 gezeigt. Die metallischen Ionen (Fe) sind in zwei Arten von Untergitter verteilt: A (Tetraeder-Untergitter in grau) und B (Oktaeder-Untergitter in blau). In dem A-Untergitter ist das Eisenion (bivalent, in grün)

⁸Diese Austauschwechselwirkung wird durch die Quantenmechanik beschrieben. In der Molekularfeldnäherung wird angenommen, dass dieses Austauschfeld B_E proportional zur Magnetisierung ist, d. h. jeder Spin sieht die mittlere Magnetisierung aller anderen Spins

⁹Oberhalb die Verwey-Temperatur $T_V = 120$ K [28]

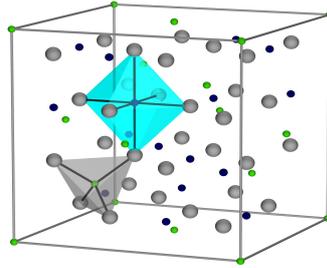


ABBILDUNG 1.5 – Einheitszelle von Magnetit, Sauerstoff (grau), bivalentes Eisen (grün), trivalentes Eisen (blau), Eisenion in Oktaederlücke (hellblauer Oktaeder), Eisenion in Tetraederlücke (grauer Tetraeder). Von David Schrupp generierte Schematisierung des Kristallgitter von Magnetit, erzeugt aus Daten von [29].

von vier Sauerstoffionen (in grau) umgeben. In dem B-Untergitter ist das Eisenion (trivalent, in blau) von sechs Sauerstoffionen (in grau) umgeben. Das Untergitterverhältnis B/A ist gleich zwei: für ein besetztes Untergitter A sind zwei Untergitter B besetzt. Die dominierende Wechselwirkung ist die antiferromagnetische Kopplung zwischen der Einheitszelle A und B (Superaustausch). Da die gekoppelten Untergitter unterschiedliche Momente besitzen, überwiegt eine Magnetisierungsrichtung. Ferrite zeigen daher ferromagnetische Eigenschaften (Curie-Temperatur, Sättigungsmagnetisierung usw.).

1.3.3 Magnetisches Verhalten in kleinen Teilchen [23, 24, 30]

Die Größe der Teilchen kann nicht unendlich verringert werden, ohne die magnetischen Eigenschaften der Teilchen zu verändern. Wird die Teilchengröße reduziert, geht man von einem Multidomänenzustand zu einem Einzeldomänenzustand, eventuell bis zu einem Superparamagnetzustand. Jeder Übergang findet bei einem kritischen Radius statt. Als kritischer Radius ist üblicherweise eher ein Übergangsbereich angegeben. Dunlop hat 1981 eine Übersicht über das magnetische Verhalten von kleinen Teilchen veröffentlicht [31]. Z.B. liegt für die Magnetite bei Raumtemperatur der kritische Durchmesser für den Übergang Multidomänen-Einzeldomäne bei 50-60 nm und der kritische Durchmesser für den Übergang zum Superparamagneten bei 25-30 nm.

1.3.3.1 Einzeldomänenteilchen [23]

In erste Näherung sind die Teilchen Einzeldomäne-Teilchen, wenn der Teilchendurchmesser von der Größenordnung der Wanddicke ist. Dabei wird die Reduzierung der magnetostatischen Energie durch die Domänenbildung nicht berücksichtigt. Vergleicht man diese Energie mit der zur Bildung einer Domänenwand benötigten Energie, erhält man einen kritischen Radius r_c für kugelförmige Teilchen, der durch

$$r_c \approx 9 \cdot \frac{(A \cdot K_u)^{1/2}}{\mu_0 \cdot M_s^2} \quad \text{für große } K_u \quad (1.33)$$

gegeben ist [23]. K_u ist die uniaxiale Anisotropiekonstante, A ist die Austauschkonstante, M_s ist die Sättigungsmagnetisierung. Diese Formel ist gültig, wenn die Anisotropiekonstante groß genug ist, um Oberflächeneffekte zu vernachlässigen, d. h. $K_u \geq \mu_0 M_s^2 / 6$. Falls die Anisotropie nicht stark genug ist, wird sich die Magnetisierung entlang der Teilchenoberfläche anstatt längs leichten Achsen orientieren. Dieser Prozess erhöht den Beitrag der Austauschenergie beträchtlich. Wird diese Energie mit der durch Domänenbildung gewonnenen magne-

tostatischen Energie verglichen, erhält man für den kritischen Radius für kugelförmige Teilchen die Formel [23] :

$$r_c = \sqrt{\frac{9 \cdot A}{\mu_0 \cdot M_s^2} \cdot \left(\ln \left(\frac{2 \cdot r_c}{a} \right) - 1 \right)} \quad \text{für kleine } K_u \quad (1.34)$$

a ist die Gitterkonstante. Die vollständigen Herleitungen für diese zwei Formeln befinden sich in [23]. Für die Bulk-Magnetite bei Raumtemperatur, mit $A = 7 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$, $M_s = 4.8 \cdot 10^5 \text{ A/m}$, $a = 839.7 \cdot 10^{-12} \text{ pm}$ und $K_u = -1.3 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ [24]¹⁰, erhält man circa 61 nm für den kritischen Radius mit Gl. 1.34. Dieser Wert ist nur eine Abschätzung. In [32] waren Magnetitteilchen mit einem Durchmesser von circa 150 nm Multidomänen, mit einem Durchmesser von circa 50 nm Einzeldomänen und mit einem Durchmesser von circa 10 nm superparamagnetisch (s.u.).

1.3.3.2 Superparamagnetismus [23]

Wird die Teilchengröße noch kleiner, ist die magnetische Energie bei einem kritischen Radius von der gleichen Größenordnung wie die thermische Energie ($k_B \cdot T$). Unterhalb dieses kritischen Radius ist die Magnetisierung nicht mehr durch die Teilchenform oder die Teilchenanisotropie gegeben: Es gibt eine spontane, thermisch-aktivierte Fluktuation der Magnetisierung zwischen zwei stabilen Zuständen ($\theta = 0$ bzw. $\theta = \pi$, θ Winkel zwischen Magnetisierungsvektor und leichter Achse der Magnetisierung). Dieser Prozess ist die sogenannte superparamagnetische Relaxation. Superparamagnete besitzen die Eigenschaften von Paramagneten (zeitlichgemittelte Magnetisierung ungleich null durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes), aber das magnetische Moment ist viel höher (Superspin). Dieser superparamagnetische kritische Radius beträgt circa 13 nm für die Magnetite [23, 24]. In [33] wurde als kritischer Durchmesser $d_c=20 \text{ nm}$ angegeben. Die meisten Beobachtungen von superparamagnetischen Verhalten wurden für einen Durchmesser kleiner oder gleich 10 nm erzielt [34–37]. In [38] waren die Magnetitteilchen mit einem Durchmesser von 21 nm ferromagnetisch. Allgemein hängen diese kritischen Radien (Multidomäne → Einzeldomäne → Superparamagnete) stark von der Herstellung der Nanoteilchen ab.

1.3.4 Magnetisierungsdynamik und ferromagnetische Resonanz [24, 26, 27]

Wie die Permittivität, so ist die Permeabilität eine komplexe Größe. Für harmonische magnetische Felder ist der Imaginärteil der Permeabilität der Anteil der Antwort von B auf H , der phasenverschoben ist. Damit beschreibt μ'' die Verluste des Systems. Als Verlustprozesse kann man die Hystereseverluste und die Verluste, die durch die ferromagnetische Resonanz verursacht werden, anführen. In einem FMR-Experiment (Ferromagnetische Resonanz) ist die Probe in einem statischen magnetischen Feld H_0 . Dieses Magnetfeld bewirkt ein Drehmoment auf die magnetischen Momente in dem Material, somit folgt eine Präzessionsbewegung der magnetischen Momente um das magnetische Feld. Wird ein magnetisches Wechselfeld mit Kreisfrequenz ω angelegt, so wird Energie absorbiert, wenn die Frequenz des Wechselfelds gleich der Präzessionsfrequenz der magnetischen Momente ist¹¹. Die Bewegungsgleichung für die Magnetisierung lautet

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_{\text{eff}} \quad (1.35)$$

¹⁰Magnetit besitzt eine kubische magnetokristalline Anisotropie. Die leichten Kristallachsen sind $\langle 111 \rangle$, die schweren Kristallachsen sind $\langle 100 \rangle$.

¹¹In der Praxis wird die Kreisfrequenz festgehalten und die Stärke des magnetischen Wechselfelds geändert. Das ist jedoch äquivalent

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist. H_{eff} ist das effektive Magnetfeld. Es enthält nicht nur das statische Feld und Wechselfeld, sondern auch innere Felder wie Demagnetisierungsfeld und Anisotropiefeld. Für eine natürliche ferromagnetische Resonanz ist das externe statische Magnetfeld H_0 null; das statische Feld ergibt sich nur aus den inneren Feldern. Die Resonanzkreisfrequenz ist durch $\omega_{res} = \gamma \cdot \mu_0 \cdot H_{eff}$ gegeben. Die Präzessionsbewegung wird mit der Zeit gedämpft. Um dies zu berücksichtigen, wird ein zweiter Term in Gl. 1.35 hinzugefügt [39]

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_{eff} - \frac{\lambda}{M_s^2} \cdot \mathbf{M} \wedge (\mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_{eff}) \quad (1.36)$$

wobei λ eine Dämpfungskonstante ist. Diese Gleichung ist die sogenannte Landau-Lifshitz-Gleichung. Eine Skizze der gedämpften Präzessionsbewegung befindet sich in Abb. 1.6. Gilbert hat eine andere Variante vorgeschlagen, die sogenannte Landau-Lifshitz-Gilbert-Gleichung (LLG) [40]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{M} \wedge \mathbf{H}_{eff} - \frac{\alpha}{M_s} \cdot \mathbf{M} \wedge \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \quad (1.37)$$

wobei $\alpha = \frac{\lambda}{\gamma \cdot M_s}$, der Gilbert-Dämpfungsparameter ist. Für kleine Dämpfungen sind Gl. 1.36 und Gl. 1.37 äquivalent. Für größere Dämpfungen wird üblicherweise die LLG-Gleichung angewendet. Ihre Lösungen liefern die magnetische Suszeptibilität bzw. die Permeabilität. Die Lösung hängt u.a. von der Gestalt der Probe (z. B. Berücksichtigung des Demagnetisierungsfaktors) ab [41]. Infolgedessen muss man eventuell die tensoriellen Eigenschaften der Permeabilität berücksichtigen.

Eine Lösung von Gl. 1.37 für $H_0 = 0$ und für ellipsoidförmigen Teilchen ist eine frequenzabhängige Teilchenpermeabilität von der Form [26, 27]:

$$\mu(\nu) = 1 + \frac{(\mu_s - 1) - i \cdot \zeta \cdot \nu}{1 - i \cdot (\nu/\nu_D) - (\nu/\nu_{res})^2} \quad (1.38)$$

wobei μ_s die statische Permeabilität ist. ζ und die Debye-Frequenz ν_D hängen von der Gilbert-Dämpfungsparameter ab. Die Debye-Frequenz ν_D liefert die Lage des Verlustpeaks (Maximum in μ'') und ν_{res} gibt die Form des Resonanzspektrums an. Für kleine Dämpfungen $\alpha \ll 1$ entspricht die frequenzabhängige Permeabilität einer Lorentzform:

$$\mu(\nu) = 1 + \frac{\mu_s - 1}{1 - i \cdot (\nu/\nu_D) - (\nu/\nu_{res})^2} \quad (1.39)$$

oder mit $\nu_D = \nu_{res}/\beta$

$$\mu(\nu) = 1 + \frac{\mu_s - 1}{1 - i \cdot \beta \cdot (\nu/\nu_{res}) - (\nu/\nu_{res})^2} \quad (1.40)$$

Das magnetische Spektrum von ferromagnetischen Materialien besitzt nicht unbedingt eine Lorentz-Form; insbesondere der Verlustpeak kann viel breiter sein. Verschiedene Prozesse können sich überlagern: ferromagnetische Resonanz, Domänenwände-Resonanz¹², Domänenwände-Bewegung¹³ usw.

¹²Beim Anlegen eines wechselnden magnetischen Feldes oszillieren die Domänenwände um ihre Gleichgewichtsposition. Wenn die Frequenz des angelegten Feldes gleich der Resonanzfrequenz der Domänenwände ist, wird Energie absorbiert [26, 27].

¹³Üblicherweise liegt dieser Prozess bei tieferen Frequenzen als die beiden anderen.

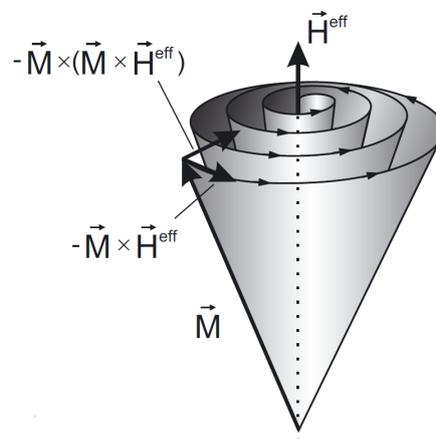


ABBILDUNG 1.6 – Skizze der gedämpften Präzessionsbewegung der Magnetisierung um das effektive magnetische Feld H_{eff} (siehe Gl. 1.36). Das Bild stammt aus [42].

Kapitel 2

Theorie des effektiven Mediums

Die Theorie des effektiven Mediums ist fächerübergreifend und versucht, makroskopische Eigenschaften wie z.B. die Permittivität, die DC-Leitfähigkeit oder die magnetische Permeabilität eines inhomogenen Mediums (Komposit) zu beschreiben. Der Formalismus ist ähnlich für alle diese Größen, so dass man sich in der Folge auf die Permittivität beschränkt. Dieses Medium kann als „effektiv“ bezeichnet werden, vorausgesetzt, dass die elektromagnetische Welle die Inhomogenitäten nicht sieht, also die Wellenlänge viel größer als die charakteristische Größe der Inhomogenitäten ist. Das Medium ist dann auf der Skala der Wellenlänge homogen. In diesem Fall wird diesem heterogenen Medium in einem über das Volumen gemittelten Feld $\langle \mathbf{E} \rangle$ eine „effektive“ Permittivität ε_{eff} zugeordnet.

2.1 Definition der effektiven Permittivität ε_{eff} [43–45]

Es gibt verschiedene, aber äquivalente theoretische Wege, um die effektive Permittivität zu definieren. Einer davon basiert auf der Definition der dielektrischen Verschiebung D als lineare Antwort des Systems auf die Störung E :

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \cdot \langle \mathbf{E} \rangle \quad (2.1)$$

wobei $\langle \rangle$ über das Volumen gemittelte Felder sind:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \frac{1}{V_{Ges}} \cdot \int \mathbf{E} \cdot dV \quad (2.2)$$

Für ein zwei-Phasen Komposit (z.B. Phase 1: Matrix, Phase 2: Teilchen, abgekürzt als m bzw. p) mit einem Füllfaktor f (Volumenkonzentration des Füllmaterials: $f = V_p/V_{Ges}$) können die Gleichungen 2.1 und 2.2 umgeschrieben werden, um die über das Volumen V_i gemittelten Felder $\langle \rangle_i$ und Permittivität ε_i in jeder Phase auszudrücken:

$$\varepsilon_{eff} \cdot \langle \mathbf{E} \rangle = (1 - f) \cdot \varepsilon_m \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_m + f \cdot \varepsilon_p \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_p \quad (2.3)$$

$$\langle \mathbf{E} \rangle = (1 - f) \langle \mathbf{E} \rangle_m + f \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_p \quad (2.4)$$

Werden diese zwei Gleichungen kombiniert, erhält man einen Ausdruck für die effektive Permittivität:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1 - f) \cdot \varepsilon_m \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_m + f \cdot \varepsilon_p \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_p}{(1 - f) \langle \mathbf{E} \rangle_m + f \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_p} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_{eff} = \mathcal{F}(\varepsilon_m, \varepsilon_p, f, \text{Mikrostruktur}) \quad (2.6)$$

und für das Verhältnis des gemittelten Felds in der Teilchenphase zu dem gemittelten Feld in dem Komposit:

$$\frac{\langle \mathbf{E} \rangle_p}{\langle \mathbf{E} \rangle} = \frac{1}{f} \cdot \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} \quad (2.7)$$

Die effektive Permittivität hängt also nicht nur von der Permittivität jeder Komponente (ε_m und ε_p) und von dem Füllfaktor f , sondern auch von den mittleren Feldern ab. Die Feldverteilung hängt wiederum von der Mikrostruktur und den Eigenschaften der Komponenten ab. Deshalb ist, selbst wenn die Konzentration und die Permittivität der Komponente bekannt sind, eine Voraussage der effektiven Permittivität ohne eine Information über die Mikrostruktur (u.a. Form, Lage und Orientierung der Teilchen) nicht möglich. Je nach Mikrostruktur kann die Berechnung der Felder beliebig kompliziert werden. Nur in einfachen Fällen ist eine exakte Berechnung der effektiven Permittivität möglich. In den meisten Fällen ist die genaue Mikrostruktur unbekannt. Deswegen werden oft Näherungsformeln, auch Mischformeln genannt, benutzt. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Modellen, die unter verschiedenen Annahmen hergeleitet wurden und deren Anwendbarkeit nicht immer einfach zu entscheiden ist. In der Folge werden einige vorgestellt. Die effektive Permittivität aus den Eigenschaften der Komponenten und der Mikrostruktur des Systems vorherzusagen, ist das sogenannte „direkte“ Problem. Die Fragestellung kann allerdings auch umgedreht werden und würde in diesem Fall lauten: Wie kann man aus der gemessenen effektiven Permittivität Informationen über die Komponenten bzw. über die Mikrostruktur des Systems ableiten? Mit einer solchen Fragestellung beschäftigt sich das sogenannte „inverse“ Problem [46–49].

2.2 Modellierung der effektiven Permittivität, Mischformeln, Topologie und Grenze: Das direkte Problem[43]

2.2.1 Mischformeln, „Cermet-Aggregate“-Topologie [7, 19, 50, 51]

Die zwei einfachsten Mikrostrukturen sind Schichten von Materialien (Permittivität $\varepsilon_1, \varepsilon_2$), die senkrecht bzw. parallel zum elektrischen Feld sind, die sogenannte Serien- (harmonisches Mittel) bzw. Parallelschaltung (arithmetisches Mittel) (siehe Abb. 2.1). Die effektive Permittivität ist exakt berechenbar:

$$\varepsilon_{eff,\perp} = \left(\frac{f}{\varepsilon_2} + \frac{1-f}{\varepsilon_1} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_{eff,\parallel} = f \cdot \varepsilon_2 + (1-f) \cdot \varepsilon_1 \quad (2.9)$$

wobei f die Volumenkonzentration von Material 2 ist: $f = V_2/(V_1 + V_2)$. Diese beiden Mikrostrukturen sind anisotrop.

Für isotrope Mikrostrukturen wird in der Literatur oft die „Cermet“- (assymetrisch) bzw. die „Aggregate“- (symmetrisch) Topologie eingeführt [19, 43–45, 50, 52]. Eigene Simulationen unterstützen die Unterscheidung zwischen diesen zwei Topologien [53]. In der „Aggregate-Topologie“ (siehe Abb. 2.2, links) sind beide Phasen topologisch äquivalent, die beiden Komponenten (1 und 2) sind morphologisch nicht unterscheidbar. Nur die relative Menge ist von Bedeutung, d.h. ein Vertauschen von ε_1 und ε_2 und von f und $1-f$ ändert die effektive Permittivität nicht. Modelle, die zu einer solchen Topologie gehören, sind z.B. die Bruggeman-Böttcher- und die Looyenga-Landau-Gleichungen. Die Looyenga-Landau Formel [54] lautet:

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = (1-f) \cdot \varepsilon_1^{1/3} + f \cdot \varepsilon_2^{1/3} \quad (2.10)$$

Modelle der „Aggregate“-Topologie werden normalerweise für kompaktes Pulver oder Polymerblends benutzt.

Die „Cermet“-Topologie (siehe Abb. 2.2, rechts) entspricht einer Mikrostruktur, bei der die diskrete zweite Phase (Teilchen oder Füller) in die kontinuierliche erste Phase (Matrix) eingebettet ist. Diesmal sind beide Phasen nicht topologisch äquivalent, ein Vertauschen von ε_m und

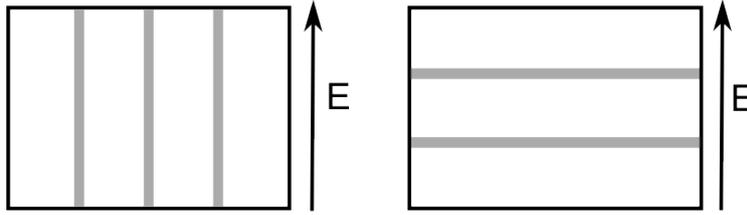


ABBILDUNG 2.1 – Einfache Skizze der Mikrostrukturen Parallelschaltung und Serienschaltung.

ϵ_p und von f und $1 - f$ ändert die effektive Permittivität. Das ist direkt einsichtig, wenn die diskrete Phase leitfähig ist. Nach Vertauschen der beiden Phasen perkoliert das System. Modelle, die zur der „Aggregate“-Topologie gehören, sind u.a das „Maxwell-Garnett 1“-Modell bzw. sein Inverses, das „Maxwell-Garnett 2“-Modell (siehe Abb.2.3):

$$\epsilon_{eff, MG1} = \epsilon_m \cdot \left(1 + f \cdot \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_m + 1/3 \cdot (1 - f) \cdot (\epsilon_p - \epsilon_m)} \right) \quad (2.11a)$$

$$\epsilon_{eff, MG2} = \epsilon_p \cdot \left(1 + (1 - f) \cdot \frac{\epsilon_m - \epsilon_p}{\epsilon_p + 1/3 \cdot f \cdot (\epsilon_m - \epsilon_p)} \right) \quad (2.11b)$$

Das Hanai-Bruggeman-Modell gehört auch zu dieser Topologie (siehe Abb. 2.3):

$$\frac{\epsilon_{eff, HB} - \epsilon_p}{\epsilon_m - \epsilon_p} \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_{eff, HB}} \right)^{1/3} = 1 - f \quad (2.12)$$

Falls die Permittivität der Teilchen unendlich ist (z. B. vollständige polarisierte leitfähige Teilchen), vereinfachen sich die Gleichungen 2.11a bzw. 2.12 zu:

$$\epsilon_{eff, MG1} = \epsilon_m \cdot \frac{1 + 2f}{1 - f} \quad (2.13)$$

$$\epsilon_{eff, HB} = \epsilon_m \cdot \frac{1}{(1 - f)^3} \quad (2.14)$$

Dies sind die quasi-statischen Fälle des *Maxwell-Garnett 1* bzw. *Hanai-Bruggeman*-Modell: ϵ_{eff} hängt nur von der Matrixpermittivität und von dem Füllfaktor ab. Das Maxwell-Garnett 1 bzw. das Hanai-Bruggeman-Modell gelten für monodisperse bzw. polydisperse Kugeln mit einer zufälligen räumlichen Verteilung [55]. In der Literatur werden oft experimentelle Daten mit diesen Modellen verglichen. Meist scheitern diese Modelle allerdings an der Beschreibung eines realen Systems aufgrund dessen komplizierter Mikrostruktur (u.a Form und Agglomerierungsgrad der Teilchen...).

Zusammenfassend gibt es eine Vielzahl von Modellen und es wurden nur einige als Beispiel vorgestellt. Alle Modelle besitzen eine besondere Anwendbarkeit und sagen sehr unterschiedliche Werte für die effektive Permittivität vorher. In Abb. 2.4 ist die effektive Permittivität in Abhängigkeit von dem Füllfaktor für verschiedene Modelle und verlustfreie Komponenten aufgetragen.

2.2.2 Exakte Grenze: Wiener- und Hashin-Shtrikman-Grenze [52, 56]

Es existieren exakte Grenzen für die effektive Permittivität. Sie sind hilfreich z. B. zur Überprüfung der Gültigkeit eines empirischen Modells, von Simulationsergebnissen oder experimentellen Daten. Einfache Informationen über die Mikrostruktur werden benutzt, um exakte

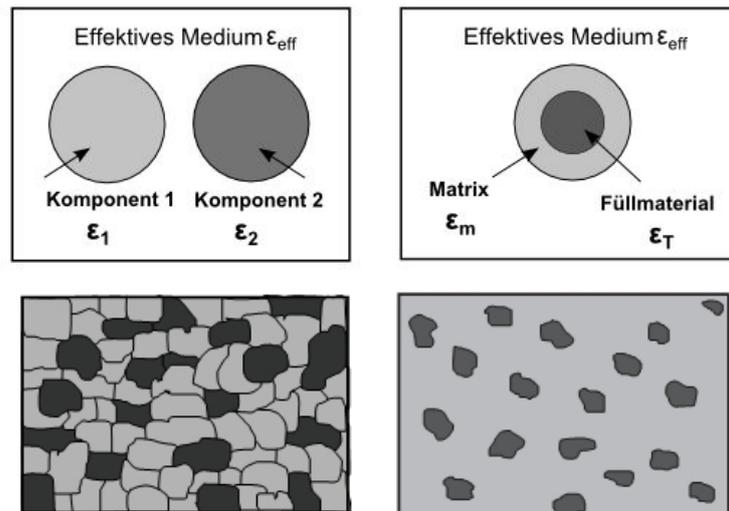


ABBILDUNG 2.2 – Einfache Skizze: *Aggregate-(symmetrisch) (links) und Cermet-(assymetrisch) (rechts) Topologie.* Die Aggregate-Topologie beschreibt eine Mikrostruktur, in der beide Phasen topologisch äquivalent sind. Die Cermet-Topologie beschreibt eine Mikrostruktur, in der eine diskrete Phase, bezeichnet als Teilchen, in eine kontinuierliche Phase, bezeichnet als Matrix, eingebettet ist. Oberes Bild angelehnt an [19]

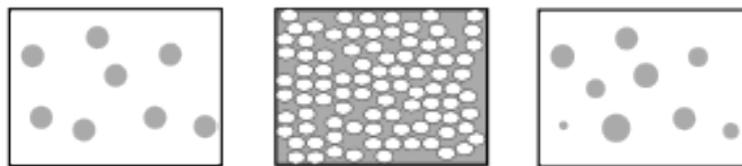


ABBILDUNG 2.3 – Einfache Skizze von den Mikrostrukturen, Maxwell-Garnett 1 (links), Maxwell-Garnett 2 (mitte), Hanai-Bruggeman (rechts).

Grenzen zu bestimmen. Je genauer diese mikrostrukturelle Information ist, desto enger werden diese Grenzen. Zuerst beschränken wir uns auf verlustfreie Komponenten.

Falls nur die Permittivität der Komponenten (ϵ_m, ϵ_p mit $\epsilon_m \leq \epsilon_p$) bekannt ist, gibt es die triviale Bedingung:

$$\epsilon_m \leq \epsilon_{eff} \leq \epsilon_p \quad (2.15)$$

Falls der Füllfaktor bekannt ist, gelten die „Wiener-Grenzen“. Der Wert der effektiven Permittivität liegt zwischen den Werten der Serienschaltung (Gl. 2.8) und der Parallelschaltung (Gl. 2.9). Alle Modelle für beliebige Mikrostrukturen müssen dazwischen liegen, d. h.:

$$\epsilon_{eff,\perp} \leq \epsilon_{eff} \leq \epsilon_{eff,\parallel} \quad (2.16)$$

Falls das System isotrop ist, verringert sich der zulässige Bereich. Die effektive Permittivität muss zwischen den Werten des Maxwell-Garnett 1- und des Maxwell-Garnett 2-Modells liegen. Das sind die sogenannten „Hashin-Shtrikman“-Grenzen[57].

$$\epsilon_{eff,MG1} \leq \epsilon_{eff} \leq \epsilon_{eff,MG2} \quad (2.17)$$

In Abb. 2.4 sind diese Grenzen für ein verlustfreies System gezeichnet.

In dem Fall von Komponenten mit Verlusten ist die Bildung der „Wiener“- und „Hashin-

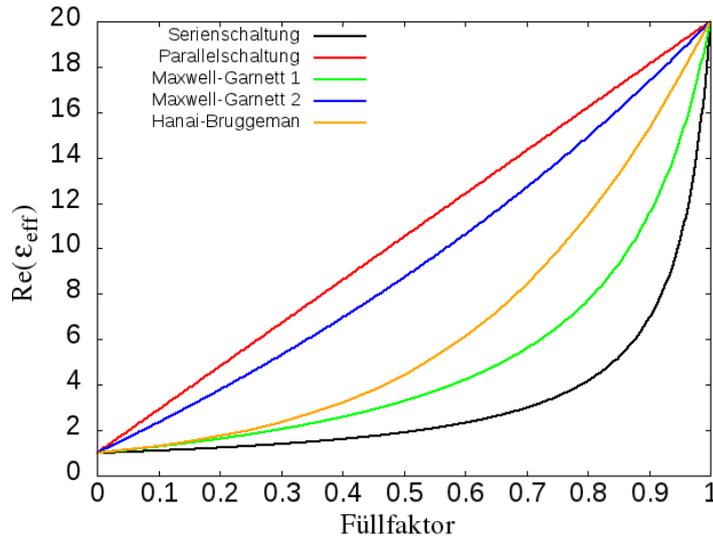


ABBILDUNG 2.4 – Berechnete effektive Permittivität für verschiedene effektive Medium-Modelle in Abhängigkeit vom Füllfaktor. Im Fall verlustfreier Komponenten sind die Serienschaltung bzw. die Parallelschaltung die untere bzw. obere Grenze der effektiven Permittivität für eine beliebige Mikrostruktur (Wiener-Grenzen). Für eine isotrope Mikrostruktur ist der erlaubte Bereich enger und begrenzt durch die Modelle von Maxwell-Garnett 1 und 2 (Hashin-Shtrikman-Grenzen). Parameter: $\epsilon_m = 1, \epsilon_p = 20$.

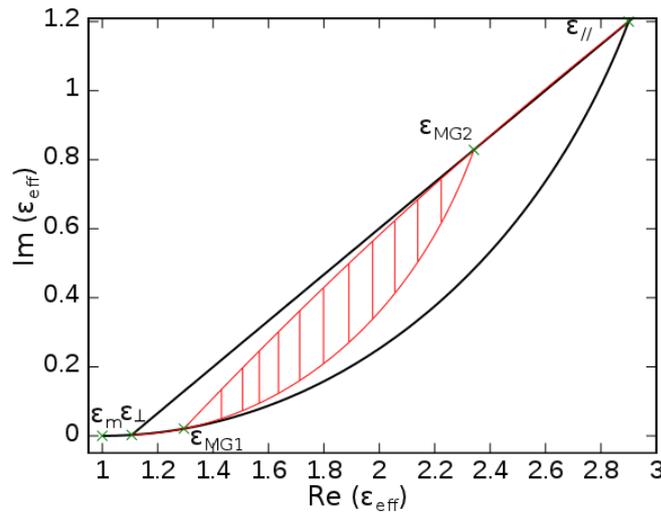


ABBILDUNG 2.5 – Darstellung der Wiener-Grenzen in der komplexen Ebene (äußerer Bereich in Schwarz) bzw. Hashin-Shtrikman-Grenzen (innerer schraffierter Bereich in Rot) für eine beliebige bzw. isotrope Mikrostruktur. Parameter: $\epsilon_m = 1, \epsilon_p = 20 - 12i, f = 0.1$

Shtrikman“-Grenzen in der komplexen Ebene aufwendiger [58–61]. Die effektive Permittivität eines beliebigen Systems liegt in einem von Kreisbögen beschränkten Bereich [62]. Der obere Kreisbogen erstreckt sich von $\epsilon_{eff,\perp}$ über $\epsilon_{eff,\parallel}$ bis $\epsilon_{eff,p}$, der untere Kreisbogen von $\epsilon_{eff,m}$ über $\epsilon_{eff,\perp}$ bis $\epsilon_{eff,\parallel}$. Falls das System isotrop ist, ist der erlaubte Bereich kleiner. Diesmal erstreckt sich der obere Kreisbogen von $\epsilon_{eff,MG1}$ über $\epsilon_{eff,MG2}$ bis $\epsilon_{eff,\parallel}$, der untere Kreisbogen von $\epsilon_{eff,\perp}$ über $\epsilon_{eff,MG1}$ bis $\epsilon_{eff,MG2}$. Exemplarisch wurden in Abb. 2.5 die „Wiener“- und „Hashin-Shtrikman“-Grenzen in der komplexen Ebene für die Parameter, $\epsilon_m = 1, \epsilon_p = 20 - 12i, f = 0.1$, dargestellt.

2.3 Invertierung der effektiven Permittivität: Das inverse Problem

Wird ein Kompositmaterial hergestellt, können die Eigenschaften der Komponenten unterschiedlich von den Bulk-Eigenschaften sein. Mögliche Ursachen sind u.a. Größen- oder Oberflächen-Effekte, strukturelle Defekte der dispergierten Teilchen, die insbesondere auf der Nanometerskala auftreten können. Außerdem kann eine chemische Änderung der Matrix (z. B. Änderung des Polymernetzwerks, Grenzflächeneffekte) stattfinden. Um solche Effekte zu detektieren, ist es wichtig, aus den effektiven Eigenschaften Informationen über die intrinsischen Eigenschaften der Komponenten zu gewinnen. Aber die meistens unbekannte Mikrostruktur verhindert eine einfache Invertierung der Daten. Oft werden Näherungsformeln, die aus einfachen Modellen des effektiven Mediums stammen, benutzt. Wie in 1.2.4.1 erwähnt, kann diese Abschätzung sehr fehlerhaft sein. In diesem Abschnitt werden zwei Formalismen, die für beliebige Mikrostrukturen gültig sind, vorgestellt.

2.3.1 Die Spektraldarstellung [56, 63]

Der Formalismus der Spektraldarstellung wurde von *Bergman, Milton* und *Fuchs* entwickelt. Er beschreibt u.a. die Permittivität eines zwei-Komponenten effektiven Mediums ε_{eff} für beliebige Mikrostrukturen und ist gegeben durch:

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m} = 1 + f \cdot \left\{ \frac{C_f}{t_\varepsilon} + \int_0^1 \frac{g_f(n)}{t_\varepsilon + n} dn \right\} \quad \text{wobei} \quad t_\varepsilon = \frac{1}{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1} \quad (2.18)$$

Die Stärke des Formalismus besteht darin, dass er die Trennung des Einflusses der Mikrostruktur, charakterisiert durch die Konstante C_f und die Funktion $g_f(n)$, von dem Einfluss der Eigenschaften der Komponenten, charakterisiert durch t_ε , ermöglicht. In perkolierenden Systemen ist C_f die Perkolationstärke eines unendlichen Clusters; sie hängt u.a. von der Geometrie und Orientierung des Perkulationspfades ab. Hingegen beschreibt die Spektraldichte $g_f(n)$ alle Beiträge nicht perkolierender Pfade. Zum Beispiel würde im Fall eines verdünnten Systems von Kugeln (Depolarisierungsfaktor $n = 1/3$) die Spektraldichte einer Delta-Funktion entsprechen, d.h. $g_f(n) = \delta(n - n_0)$ wobei $n_0 = (1 - f)/3$. Im Fall eines komplizierten Systems ist die Funktion $g_f(n)$ verbreitert und n ist eine Variable im Bereich von 0 bis 1.

Es gibt zwei Summenregeln:

$$\int_0^1 g_f(n) dn = 1 - C_f \quad (2.19a)$$

$$\int_0^1 n \cdot g_f(n) dn = \frac{1}{3} \cdot (1 - f) \quad (2.19b)$$

Die erste Regel gilt für beliebige Mikrostrukturen und folgt aus der Normalisierung der Integrale. Die zweite Regel gilt nur für isotrope Systeme. Falls die Teilchen vollständig polarisiert sind ($|\varepsilon_p| = \infty$, d. h. $t_\varepsilon = 0$) und das System nicht perkoliert ($C_f = 0$), vereinfacht sich Gl. 2.18 zu:

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m} = 1 + f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} dn \quad (2.20)$$

Der Formalismus der Spektraldarstellung liefert kein Mittel, um Spektraldichte ab initio zu berechnen, so dass er nicht die effektive Permittivität vorhersagen kann. Aber er wird hilfreich, um Informationen über das System zu gewinnen.

2.3.2 Energetische Betrachtung [14]

Ein anderer Weg, die effektive Permittivität zu definieren, besteht darin, auf die Definition der Energiedichte [64] zurückzugreifen:

$$\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{eff} \cdot |\langle \mathbf{E} \rangle|^2 = \frac{1}{2} \langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \rangle = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \langle \varepsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}|^2 \rangle \quad (2.21)$$

Wie in 1.1.2 schon erwähnt, beschreibt die Energiedichte für den Fall, dass die dielektrische Verschiebung bzw. die Polarisation in Phase mit dem elektrischen Feld ist, die gespeicherte Feldenergie und steht in direktem Zusammenhang mit dem Realteil (ε') der Permittivität. Sind die beiden allerdings gegenphasig, beschreibt die Energiedichte die dissipierte Feldenergie und steht in direktem Zusammenhang mit dem Imaginärteil (ε'') der Permittivität. In der Folge werden die Energiespeicherrate \mathcal{W}_{eff} bzw. Energieverlustrate \mathcal{L}_{eff} als über die Zeit gemittelte Energie bzw. Leistung pro Volumen V in dem Komposit eingeführt:

$$\mathcal{W}_{eff} = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_{eff} \cdot |\langle \mathbf{E} \rangle|^2 \quad (2.22a)$$

$$\mathcal{L}_{eff} = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon''_{eff} \cdot |\langle \mathbf{E} \rangle|^2 \quad (2.22b)$$

Ähnlich können die lokale Energiespeicherrate \mathcal{W}_i bzw. lokale Energieverlustrate \mathcal{L}_i in jeder Phase ($i = m, p$, pro Volumen V_i) definiert werden.

$$\mathcal{W}_i = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_i \cdot \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_i \quad (2.23a)$$

$$\mathcal{L}_i = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon''_i \cdot \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_i \quad (2.23b)$$

Die Energieerhaltung erfordert, dass die gespeicherte (dissipierte) Feldenergie in dem Komposit gleich der Summe der gespeicherten (dissipierten) lokalen Feldenergien in jeder Komponente ist, also

$$\mathcal{W}_{eff} = f \cdot \mathcal{W}_p + (1 - f) \cdot \mathcal{W}_m \quad (2.24a)$$

$$\mathcal{L}_{eff} = f \cdot \mathcal{L}_p + (1 - f) \cdot \mathcal{L}_m \quad (2.24b)$$

Setzt man Gl 2.22 und 2.23 in 2.24 ein, lässt sich die effektive Permittivität als:

$$\varepsilon'_{eff} = \frac{f \cdot \varepsilon'_p + (1 - f) \cdot \varepsilon'_m \cdot \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_m / \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p}{\alpha \cdot |\langle \mathbf{E} \rangle / \langle \mathbf{E} \rangle_p|^2} \quad (2.25a)$$

$$\varepsilon''_{eff} = \frac{f \cdot \varepsilon''_p + (1 - f) \cdot \varepsilon''_m \cdot \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_m / \langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p}{\alpha \cdot |\langle \mathbf{E} \rangle / \langle \mathbf{E} \rangle_p|^2} \quad (2.25b)$$

ausdrücken. Der eingeführte Parameter α ist real und definiert als:

$$\alpha = \frac{|\langle \mathbf{E} \rangle_p|^2}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p} \leq 1 \quad (2.26)$$

Falls sich die Verteilung des elektrischen Felds in der Phase „p“ räumlich nicht ändert, ist der Parameter α gleich eins. Andernfalls ist dieser Parameter kleiner als eins. Dieser Parameter

weist also auf die Homogenität bzw. Heterogenität der Verteilung des elektrischen Felds in der Phase „p“ hin. Dies wird mit Hilfe einer einfachen Skizze in Abb.2.6 illustriert.

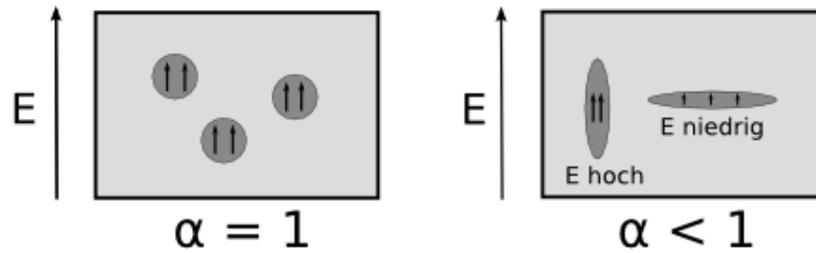


ABBILDUNG 2.6 – Einfache Skizze, um die Bedeutung des Parameters α klar herauszustellen. Falls die räumliche Verteilung des elektrischen Felds in der Phase „p“ homogen ist, ist der Parameter α gleich eins (links), sonst ist der Parameter kleiner als eins (rechts).

Selbst wenn die Gleichungen 2.25 keine direkte Berechnung der effektiven Permittivität erlauben, da sie wieder Funktionen von der unbekanntenen Mikrostruktur sind, liefert ihre Kombination das folgende Ergebnis:

$$\frac{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_m}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p} = \frac{f}{1-f} \cdot \frac{\epsilon'_p}{\epsilon'_m} \cdot \frac{\epsilon''_p/\epsilon'_p - \epsilon''_{eff}/\epsilon'_{eff}}{\epsilon''_{eff}/\epsilon'_{eff} - \epsilon''_m/\epsilon'_m} \quad (2.27)$$

Werden die Gl.2.7 und 2.27 in Gl.2.25a oder 2.25b eingesetzt, erhält man einen Ausdruck für den Parameter α :

$$\alpha = \frac{1}{f} \cdot \left| \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_p - \epsilon_m} \right|^2 \cdot \frac{\epsilon''_p - \epsilon''_m \cdot \epsilon'_p/\epsilon'_m}{\epsilon''_{eff} - \epsilon''_m \cdot \epsilon'_{eff}/\epsilon'_m} \quad (2.28)$$

Diese Gleichung bietet mehrere Möglichkeiten. Ist die Permittivität der Komponenten bekannt, kann man die Gültigkeit von gemessenen oder simulierten Daten überprüfen. Ist der Parameter α grösser als eins, sind entweder die effektiven Permittivitäten fehlerhaft oder das System ist nicht exakt bekannt: falsche Volumenkonzentration oder Änderung der Eigenschaften der Komponenten in dem Komposit. Zweitens wird man sehen, dass im Fall von leitfähigen dispergierten Teilchen dieser Parameter eine Berechnung einer unteren Grenze der Leitfähigkeit der dispergierten Teilchen erlaubt.

Kapitel 3

Komposit-Modellsysteme

Die in dieser Arbeit untersuchten Komposite sind zweiphasige Systeme, die aus in einer Polymermatrix dispergierten Teilchen bestehen. Sie sind als Modellsysteme gedacht, die für neue Methoden zur Analyse von Kompositen eingesetzt werden können: Ist es möglich, durch die Messung makroskopischer Größen Informationen über die Mikrostruktur und die Eigenschaften der Komponenten zu gewinnen? Für jedes Modellsystem werden zuerst die Kriterien für die Wahl dieses bestimmten Systems erklärt, danach werden die Zusammensetzung und die Herstellung der Komposite beschrieben.

3.1 Magnetit(Fe_3O_4)-Mikro- und Nanokomposite

Ziel ist die Herstellung von Kompositen, deren leitfähige (und magnetische) Teilchen in dem untersuchten Frequenzbereich vollständig polarisiert sind; dadurch spielt die Teilchenpermittivität keine Rolle mehr. Die effektive Permittivität hängt letztendlich von dem Füllfaktor, der Mikrostruktur und der Matrixpermittivität ab (siehe Gl. 2.6). Die gewählten Komposite bestehen aus Magnetit (Fe_3O_4) Teilchen, die in einem Epoxydsystem (DER332 + DETA) dispergiert sind. Zwei Teilchengrößen wurden für die Vorbereitung der Komposite benutzt: Mikroteilchen mit einem mittleren Durchmesser kleiner als $5 \mu\text{m}$ und Nanoteilchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 20 und 30 nm. Die wichtigsten Eigenschaften der Komponenten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.1.1 Kriterien für die Wahl der Komponenten

Diese Komposite erfüllen folgende Voraussetzungen:

- Die Eigenschaften der Matrix sind gut bekannt, insbesondere eine gute Reproduzierbarkeit ist gewährleistet: Die Arbeitsgruppe Possart (UdS) hat eine lange Erfahrung mit diesem Epoxydsystem [65, 66]. Die Matrix weist einen Relaxationsprozess auf, der in der Mitte des zugänglichen Frequenzbereichs liegt¹. Außerdem sind die Matrixverluste klein, so dass es einen guten dielektrischen Kontrast zwischen Matrix und Teilchen gibt [65].
- Die Bulkgleichstromleitfähigkeit von Magnetit ist größer als 10^4 S/m [67]. Die Gleichstromleitfähigkeit von Magnetitteilchen kann eventuell größenabhängig sein. *Senna & al* [68] haben z.B. dünne Magnetit-Filme vorbereitet und haben kleinere Werte für die Gleichstromleitfähigkeit gemessen²: für Filme mit einer Dicke von circa $1 \mu\text{m}$ bzw. 30 nm beträgt die Leitfähigkeit $\sigma \approx 500 \text{ S/m}$ bzw. $\sigma \approx 30 \text{ S/m}$. Als erste Näherung gilt für die Grenzflächenpolarisationsfrequenz³: $\nu_{Pol} = \frac{\sigma_p}{2\pi\epsilon_0\epsilon_m}$. Werden der kleinste Wert für die

¹Der Relaxationspeak liegt bei circa 10^5 Hz , siehe auch in Abb.4.3 in Kap. 4

²*Van-der-Pauw* Messung

³Im quasi-statischen Grenzfall gilt: $|\epsilon_p/\epsilon_m| \approx \frac{\sigma_p}{\epsilon_0\omega\epsilon_m} \ll 1$ (siehe Abschnitt 1.2.4.1)

Teilchenleitfähigkeit und $\epsilon_m \geq 3$ eingesetzt, liegt ν_{pol} bei $1.8 \cdot 10^{11}$ Hz. Bei höheren Werten wird sie zu höheren Frequenzen verschoben. In unserem gesamten Frequenzbereich (bis 1 GHz) sind also die Magnetitteilchen vollständig polarisiert.

- Die Magnetitteilchen besitzen ferromagnetische Eigenschaften. In der Literatur findet man eine kritische Teilchengröße, bei der dieses Verhalten verschwindet. Die Magnetitnanoteilchen werden superparamagnetisch (siehe Abschnitt 1.3.3).
- Der Endzustand der Komposite ist fest. Dies vereinfacht die magnetische Charakterisierung der Komposite.

3.1.2 Das Epoxydsystem

Das Epoxydharz D.E.R.TM332[69] ist eine Handelsmarke von *The Dow Chemical Company*. Es besteht aus Monomeren einer hoch reinen *Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA)*, dessen chemische Formel in Abb. 3.1 dargestellt ist. An den Enden des Moleküls befindet sich jeweils eine Oxyrangruppe. Ausgelagert bei Raumtemperatur kann DER332 mit der Zeit partiell kristallisieren. Dieser langsame Prozess ist reversibel bei Erhöhung der Temperatur; eine Temperatur von 50° C reicht, um die Kristallite aufzulösen. Es existiert eine Vielzahl von Härtern. Der hier benutzte Härter ist *Diethylenetriamin (DETA)* [70] (N-(2-Aminoethyl)-1,2-Ethandiamin), dessen chemische Formel in Abb. 3.1 dargestellt ist. Er besitzt zwei primäre Aminogruppen und eine sekundäre Aminogruppe. Mit diesem Härter kann die Vernetzung des Epoxydsystems bei Raumtemperatur stattfinden.

Die chemischen Mechanismen, die für den Polymerisationsprozess verantwortlich sind, wurden in früheren Arbeiten zusammengefasst [65, 71, 72] und werden hier nur zum Überblick erwähnt. Die Oxyranringe des DGEBA reagieren mit den primären und sekundären Aminogruppen des Härters, bevorzugt aber mit den primären Aminogruppen⁴. Der Oxyranring wird unter Bildung einer Hydroxylgruppe (-OH) geöffnet, die primäre Aminogruppe wird zu einer sekundären Aminogruppe⁵ und es bildet sich ein Netzwerk.

Eine wichtige Größe für die Bildung des Netzwerks ist das Massenverhältnis⁶. In dieser Arbeit wird ein Massenverhältnis von 100:14 als Standard gewählt. Dieses Massenverhältnis entspricht einem Überschuss an DETA⁷ und soll eine vollständige Umsetzung der Oxyranringe gewährleisten.

Um eine gute Reproduzierbarkeit sicherzustellen, folgt die Herstellung des Epoxydsystems einem Herstellungsprotokoll [66] der Arbeitsgruppe Possart (UDS).

3.1.3 Herstellung der Proben

Die Probenherstellung wurde in früheren Arbeiten ([73] für die Nanokomposite und [74] für die Mikrokomposite) ausführlich beschrieben. Sie erfolgt in 3 Schritten:

1. **Herstellung des Masterbatches:** Die Masterbatches wurden von Bernd Wetzel im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) in Kaiserslautern hergestellt [75]. Das IVW besitzt eine lange Erfahrung in der Dispergierung von Teilchen in Epoxydharzen. Die Magnetitteilchen werden löffelweise bei 343.15 K zu dem

⁴Beide Reaktionen laufen gleichzeitig ab, die Geschwindigkeit der Reaktion der Oxyrangruppen mit den primären Aminogruppen ist aber viel höher als mit den sekundären Aminogruppen.

⁵Analog wird eine sekundäre Aminogruppe zu einer tertiären Aminogruppe und steht für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung.

⁶ $m_{DER332} : m_{DETA}$

⁷Für den Fall, dass alle Wasserstoffe der primären und sekundären Aminogruppen reagieren, ist das stöchiometrische Verhältnis 100:12.

Harz hinzugefügt und gemischt. Mit Hilfe eines Dissolvers⁸ wird das Masterbatch homogenisiert. Erfahrungsgemäß ist dieser Prozess ausreichend, um eine gute Dispergierung der Mikroteilchen zu erzielen. Für die Nanoteilchen wird das Masterbatch weiter bei 343.15 K eine Stunde lang mit einer Tauchmühle⁹ behandelt, um die Agglomerate mechanisch zu zerstören. Vor und nach jedem Schritt wird das Masterbatch unter Vakuum gesetzt. Die Endvolumenkonzentration beträgt 11.5% für das Masterbatch mit den Nanoteilchen und 15.0% für das Masterbatch mit den Mikroteilchen.

2. **Verdünnung des Masterbatches:** Der ganze Prozess läuft bei 313.15 K, um die Kristallisation des Harzes zu vermeiden und um die Viskosität zu verringern, so dass die Bearbeitung vereinfacht wird. Das ursprüngliche Masterbatch und das reine Harz werden für eine Stunde unter Vakuum gesetzt. Die benötigte Menge von DER 332 wird zu dem Masterbatch hinzugefügt. Das Ganze wird für 30 Minuten gemischt. Schließlich wird das verdünnte Masterbatch eine Stunde evakuiert.
3. **Vernetzung und Nachvernetzung:** Letztendlich wird die benötigte Menge von DETA¹⁰ zu den verdünnten Masterbatches hinzugefügt. Die Mischung wird fünf Minuten bei 313.15 K gerührt und dann für zwei Minuten mit Ultraschall behandelt, damit wird sie auf Raumtemperatur abgekühlt. Bevor die Mischung in Teflonformen gefüllt wird, wird sie für drei Minuten evakuiert, um eine Blasenbildung zu vermeiden. Sobald der Härter hinzugefügt wird, beginnt der Polymerisationsprozess. Er läuft bei Raumtemperatur für 48 Stunden weiter. Mit der Zeit wird der Polymerisationsprozess langsamer^[76], so dass die Vernetzung nach 48 Stunden nicht vollständig ist¹¹. Deshalb werden die Proben für eine Stunde bei 393.15 K nachvernetzt. Nach dieser Zeit sollte die Vernetzung vollständig sein, die Glasübergangstemperatur beträgt (404.15 ± 3) K (DSC-Messung) [66].

Die Verdünnung des Masterbatches mit Nanoteilchen sowie die Vernetzung (Schritt 2 und 3) wurden von mir [73] durchgeführt. Die präparierten Volumenkonzentrationen (Füllfaktoren) sind: 0% (reine Matrix), 2%, 4%, 6%, 8%, 10%. Die Verdünnung des Masterbatches mit Mikroteilchen würde von Pauline Desclaux [74] durchgeführt. Die vorbereiteten Füllfaktoren sind: 0% (reine Matrix), 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 13%. Der Endzustand der dielektrischen Proben sind zylinderförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke zwischen 1 und 2 mm. Die magnetischen Proben werden in Appendix D beschrieben.

3.2 GaAs-Komposite

Ziel ist die Präparation von Kompositen, bei denen ein Grenzflächenpolarisationsprozess in dem untersuchten Frequenzbereich beobachtbar ist. Die Leitfähigkeit der Teilchen ist wieder eine entscheidende Größe. Das gewählte Komposit besteht aus GaAs-Teilchen, die durch mechanische Zerstörung eines Wafers erhalten wurden, dispergiert in einem Epoxydsystem (EPON 828+NMA+BDMA). Die wichtigsten Eigenschaften der Komponenten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die chemischen Formeln sind in Abb.3.3 dargestellt.

⁸Der Dissolver wird für das Mischen bei hoher Scherkraft eingesetzt. Die hohen Scherkräfte werden durch eine metallische Scheibe mit einer hohen Drehzahl erzeugt.

⁹Die Mischung fließt durch eine Mahlkammer mit harten Zirkon-Kugeln (Durchmesser: $\Phi = 1.2-1.7$ mm), die die Größe der Nanoteilchenagglomerate verkleinern sollen. Ein Schema des Aufbaus findet sich in [73] und [74].

¹⁰Das Massenverhältnis 100:14 entspricht 1g DER332 und 149 μ L DETA

¹¹Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Umsetzung des Oxyranrings nach 48 Stunden nur 70% beträgt. Die Glasübergangstemperatur beträgt (326.15 ± 3) K (DSC-Messung)[66].

3.2.1 Kriterien für die Wahl der Komponenten

- **Die Teilchen:** Der einkristalline (100) *GaAs*-Wafer wurde von der Firma *CrysTech GmbH* gekauft. Der angegebene spezifische Widerstand ρ ist größer als $10^5 \Omega \text{ m}$, also ist die spezifische Leitfähigkeit σ kleiner als 10^{-5} S/m ; die angegebene *GaAs*-Permittivität beträgt 13. Die Bulk-Gleichstromleitfähigkeit wurde auch mit Hilfe einer Van-der-Pauw-Messung experimentell bestimmt: $\sigma_p = (8 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$ (für eine ausführliche Diskussion siehe Abschnitt 5.2.4). Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz wird damit im kHz-Bereich liegen¹².
- **Das Epoxydsystem:** Es besteht aus dem Harz *EPON 828*, einer Handelsmarke von *Momentive Specialty Chemicals Inc* und dem Härter *NMA*, der zu der Familie der Anhydrid-Aushärter gehört. Der Polymerisationsprozess von *EPON 828* und *NMA* wird durch Hinzufügung von *BDMA* katalysiert. Das Massenverhältnis *EPON828:NMA:BDMA* beträgt 100:94:1. Das Harz wurde freundlicherweise von der Firma *Brenntag* zur Verfügung gestellt, der Aushärter und der Katalysator wurden von der Firma *Sigma-Aldrich* gekauft. Dieses Epoxydsystem weist kleine dielektrische Verluste auf, außerdem liegt die Relaxationsfrequenz deutlich oberhalb des kHz-Frequenzbereich (siehe Abb. 5.1 in Kapitel 5). Daher wird die Relaxation des Polymers den Polarizationsprozess der Teilchen nicht verdecken bzw. nicht überlagern.

3.2.2 Herstellung der Proben

Die Probenherstellung wurde von Carsten Volz durchgeführt und in seiner Diplomarbeit ausführlich beschrieben [77]. Sie folgt der in Referenz [78] beschriebenen Prozedur. Das *GaAs*-Pulver erhält man durch mechanische Zerstörung des Wafers. Vor und nach jedem Schritt wird das Ganze unter Vakuum gesetzt. Das Harz und die benötigte Menge von *NMA* werden für eine halbe Stunde bei 353.15 K gemischt. Im Unterschied zu dem Epoxydsystem *DER332-DETA*, bei dem der Polymerisationsprozess schon bei Raumtemperatur stattfinden kann, benötigt der Polymerisationsprozess *EPON828/NMA* eine höhere Temperatur 398.15 K. Bei dieser Temperatur wird die benötigte Menge des Katalysators *BDMA* hinzugefügt, das Ganze wird für 5 Minuten gemischt: der Polymerisationsprozess setzt ein. Dann wird die benötigte Menge von *GaAs* hinzugefügt und das Ganze gemischt, bis die Mischung zähflüssig ist. Schließlich wird sie in Teflonformen gefüllt und für drei weitere Stunden bei 398.15 K im Ofen gelassen. Bei dieser Temperatur ist die Viskosität von *EPON828/NMA* sehr gering. Beim Hinzufügen des Katalysators beginnt der Polymerisationsprozess, sodass die Viskosität zunimmt. Erst danach kann das *GaAs*-Pulver hinzugefügt werden, um zu verhindern, dass die *GaAs*-Teilchen sedimentieren. Anschließend wird die Dichte der hergestellten Komposite bestimmt, um den tatsächlichen Füllfaktor zu ermitteln. Es wurden Proben mit Volumenkonzentration von 2.5%, 4.2%, 6.1%, 8.2% und 9.2% hergestellt.

¹²Nach Gl. 1.29c liegt die Grenzflächenpolarisationsfrequenz bei 7 kHz für eine Konzentration von 10% und eine Matrixpermittivität von 3 (siehe auch die dielektrischen Spektren in Kapitel 5, Abb. 5.1)

Komponente	DER332	DETA	Fe ₃ O ₄ (nano)	Fe ₃ O ₄ (mikro)
CAS-Nummer	1675-54-3	000111-40-0	1317-61-9	
Hersteller (nano/mikro)	DOW/Sigma-Aldrich	DOW	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Zustand (298.15 K/343.15K)	kristallin/flüssig	flüssig	Pulver	Pulver
mittlerer Durchmesser			≈ 20-30 nm	≈ 5 μm
Dichte (g/cm ³)	1.16	0.95	5.10	4.95

TABELLE 3.1 – Wichtigste Eigenschaften der Komponenten der Magnetit-Mikro- und Nanokomposite. Angabe der Lieferanten [69, 70, 79–81]

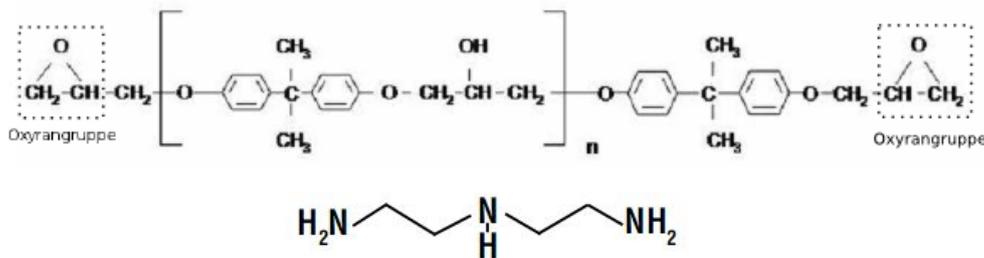


ABBILDUNG 3.1 – (Oben) Chemische Formel von Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA). DGEBA besitzt zwei Epoxydgruppen (Oxyrangruppen). D.E.R.TM332[69] ist eine Handelsmarke von The Dow Chemical Company ("Dow") und besteht aus Monomeren ($n = 0$). (Unten) Chemische Formel des Härterers Diethylenetriamin (DETA)[70].

Komponent	EPON 828	NMA	BDMA	GaAs
CAS-Nummer	25068-38-6	25134-21-8	103-83-3	1303-00-0
Lieferant	Brenntag	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	CrysTec
Zustand (298.15 K/353.15 K)	kristallin/flüssig	flüssig	flüssig	kristallin
Dichte (g/cm ³)	1.16 ⁽¹⁾	1.23 ⁽¹⁾	0.90 ⁽¹⁾	5.31 ⁽²⁾

TABELLE 3.2 – Wichtigste Eigenschaften der Komponenten der GaAs-Komposite. Die Angabe stammen von den Lieferanten ([82–86]) (1:293.15K, 2:298.15K).

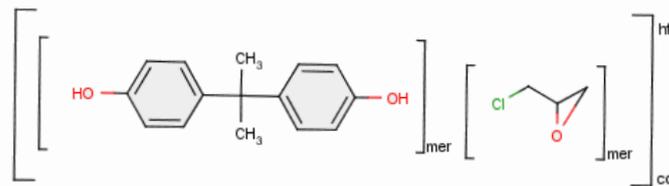


ABBILDUNG 3.2 – Chemische Formel von Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene) bis-polymer mit (chloromethyl) oxirane (Bisphenol A Epichlorohydrin based epoxy resin, EPONTM828) [87, 88].

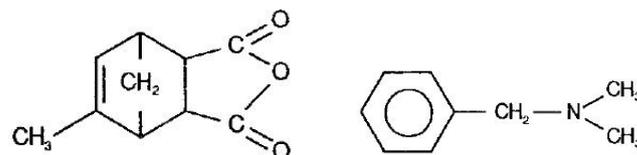


ABBILDUNG 3.3 – (Links) Chemische Formel von Methyl-5-Norbornene-2,3-Dicarboxylanhydride (NMA). Er gehört zu der Familie der Anhydrid-Aushärter[83]. (Rechts) Chemische Formel von N,N-Dimethylbenzylamine (BDMA), das die Polymerisation von EPON 828 und NMA katalysiert[84].

Kapitel 4

Magnetit-Mikro- und Nanokomposite

4.1 Dielektrische Spektren und Motivation

Die dielektrische Antwort von Kompositen hängt nicht nur von den Eigenschaften der Komponenten, sondern auch von der komplexen und meistens unbekanntem Mikrostruktur ab. Die intrinsischen Eigenschaften der Komponenten können durch die Mischung geändert werden: Die Teilchenzugabe kann das Polymer z.B. durch eine Änderung der Polymerisation oder durch eine chemische Reaktion beeinflussen. Diese Änderung kann auch lokal sein und tritt dann z.B. an der Grenzfläche zwischen Matrix und Teilchen auf, so dass es eine dritte Phase mit geänderten Eigenschaften gibt (Interphase). Je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist, desto stärker kann dieser Prozess sein. Das Ziel dieses Kapitels ist es, eine neue Methode vorzustellen, um solche Änderungen zu detektieren und quantitativ zu analysieren. Dafür wird der Formalismus der Spektraldarstellung eingesetzt, um den Einfluss der Mikrostruktur vom Einfluss der Komponenten zu trennen. Ein Teil dieser Arbeit wurde schon in der Diplomarbeit von Pauline Desclaux [74] vorgestellt und ist in zwei Veröffentlichungen [12, 13] eingeflossen. Zwei Modellsysteme wurden vorbereitet:

- **Mikrokomposite:** Magnetitteilchen mit einem mittleren Durchmesser kleiner als $5\ \mu\text{m}$ dispergiert in einem Epoxydsystem (DER332+DETA, Massenverhältnis 100:14),
- **Nanokomposite:** Magnetitteilchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 20 nm und 30 nm dispergiert in einem Epoxydsystem (DER332+DETA, Massenverhältnis 100:14).

Die detaillierte Beschreibung des Komposits ist in Kap. 3 zu finden. In Abb. 4.1 sind TEM¹-Aufnahmen der Mikro- und Nanokomposite für eine Konzentration von 10% gezeigt. Man beobachtet insbesondere für die Nanokomposite eine komplizierte Mikrostruktur mit einer nicht zufälligen Verteilung der Teilchen (Anwesenheit von Agglomeraten). Die Teilchen sind kugelförmig.

In Abb. 4.2 bzw. Abb. 4.3 sind die dielektrischen Spektren bei Raumtemperatur für die Mikrokomposite bzw. für die Nanokomposite für Konzentrationen zwischen 2% und 10% dargestellt. Für beide Komposite sehen die dielektrischen Spektren ähnlich aus, mindestens zwei Prozesse sind beobachtbar:

1. Die reine Matrix (schwarze Kurve) weist einen sehr breiten Relaxationsprozess über mehr als sieben Dekaden auf. Die quasi-statische Permittivität $\epsilon_{m,s} = \epsilon_m(\nu \rightarrow 0)$ und die Hochfrequenz Permittivität $\epsilon_{m,\infty} = \epsilon_m(\nu \rightarrow \infty)$ liegen außerhalb des gemessenen Frequenzbereiches. Das Maximum des Imaginärteils liegt in dem Frequenzintervall $10^4 - 10^5$ Hz.
2. Werden Teilchen hinzugefügt, wird die Permittivität deutlich erhöht. Insbesondere steigt die Relaxatorstärke $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ mit steigender Teilchenkonzentration deutlich

¹Transmissionselektronenmikroskopie

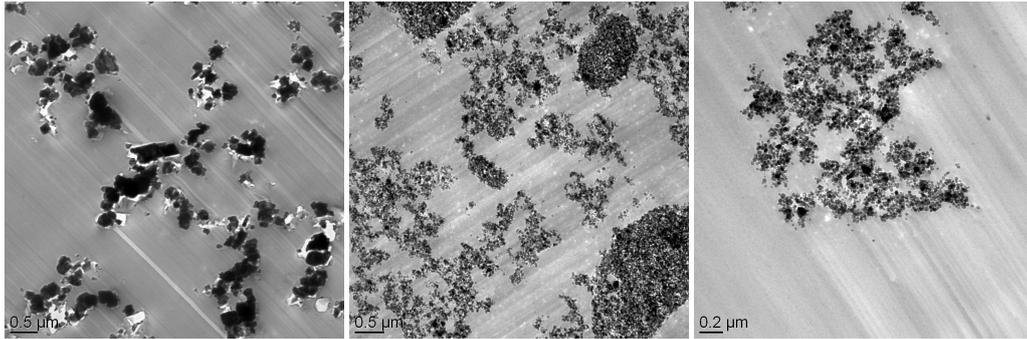


ABBILDUNG 4.1 – TEM-Aufnahme von den Mikro- (links) bzw. Nanokompositen (Mitte, rechts) für eine Konzentration von 10%. Man beachte die unterschiedlichen Vergrößerungen. [Aufnahme von J. Schmauch, Uds]

an. Oberhalb von 100 MHz gibt es eine Abweichung für manche dielektrischen Spektren. Ob es ein Artefakt der Messung oder ein anderer Effekt ist, wird später erklärt.

Auf den ersten Blick entsprechen die dielektrischen Spektren den Erwartungen. Wie im Abschnitt 3.1.1 erläutert, wurde dieses spezielle System gewählt, so dass wir im quasi-statischen Fall des MWS-Prozesses sind: unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \ll \nu_{Pol} \approx 10^{11}$ Hz) sind die leitfähigen Teilchen (Magnetit) vollständig polarisiert². Bei Teilchenzusatz wird also die Permittivität erhöht. Laut der Spektraldarstellung (siehe Abschnitt 2.3.1) ist im quasi-statischen Fall diese Zunahme der effektiven Permittivität unabhängig von der Teilchenpermittivität ($t_e = 0$, siehe Gl.2.20) und nur von der Konzentration, der Mikrostruktur und der Matrixpermittivität abhängig. Es gilt also für die normierte effektive Permittivität $\epsilon_{eff}/\epsilon_m$:

$$\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m} = 1 + f \cdot \underbrace{\int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} dn}_{h(f)=\text{Konstante}} \quad (4.1)$$

Wie vorher erwähnt, beschreibt die Spektraldichte $g_f(n)$ die Mikrostruktur für einen bestimmten Füllfaktor. Falls es keine weiteren Prozesse gibt und die Teilchen vollständig polarisiert sind, sollte die normierte effektive Permittivität reell und unabhängig von der Frequenz sein. In Abb.4.4 bzw. Abb.4.5 sind die normierten effektiven Permittivitäten für die Mikrokomposite bzw. für die Nanokomposite in Abhängigkeit von der Frequenz für die verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Für die Mikrokomposite nimmt die normierte effektive Permittivität mit dem Füllfaktor zu und ist frequenzunabhängig. Die Genauigkeit der Messungen oder eine leichte Änderung der Matrix könnten die kleinen Fluktuationen um diesen konstanten Wert erklären. Auf den ersten Blick wird also die Erhöhung der Permittivität nur durch die Polarisation der Teilchen verursacht. Die Matrix hat sich durch die Mischung der zwei Komponenten nicht geändert. Die Gleichung 4.1, die für ein zwei-phasiges System gilt, ist auf die Mikrokomposite anwendbar (zumindest wurden bei Raumtemperatur keine Änderungen oder zusätzlichen Prozesse, die das verhindern würden, beobachtet). Die Situation ist anders für die Nanokomposite, denn ihre normierte effektive Permittivität ist frequenzabhängig. Bei zunehmender Konzentration ist der Effekt deutlich stärker. Im Gegensatz zu den Mikrokompositen ist die Gleichung 4.1 nicht mehr anwendbar auf die Nanokomposite. Entweder hat sich die Matrix während der Mischung geändert oder es gibt einen weiteren Prozess, verursacht durch

²Die Ladungsträger können dem elektrischen Wechselfeld ohne Hinderung folgen, sie akkumulieren sich an der Grenzfläche zwischen isolierender Matrix und Teilchen, so dass das innere Feld in den Teilchen verschwindet (siehe Abschnitt 1.2.4.1).

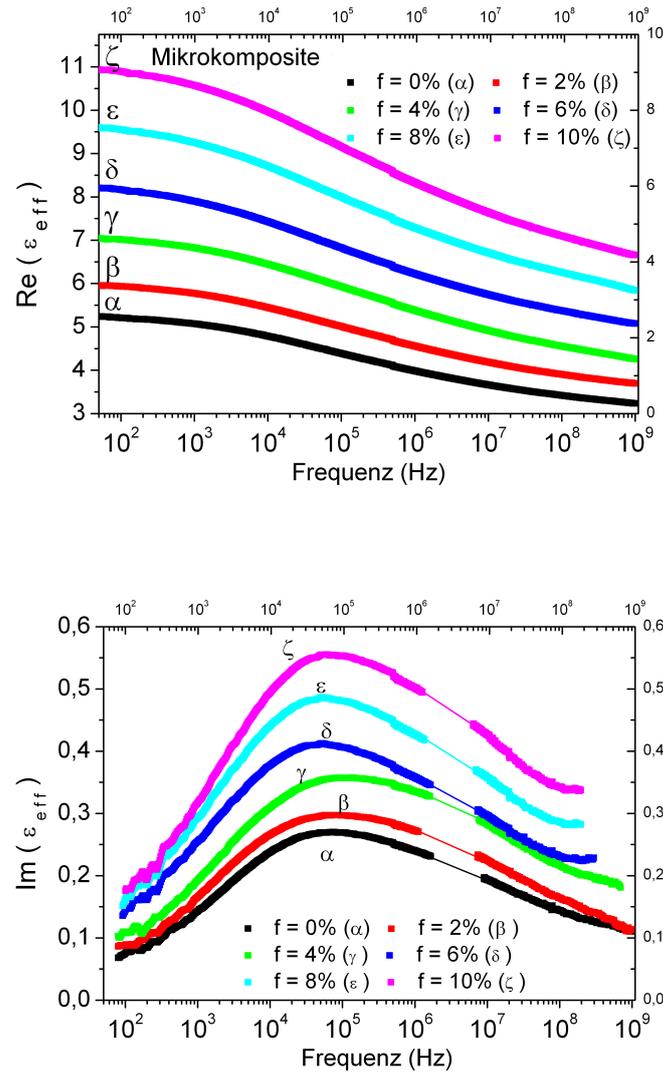


ABBILDUNG 4.2 – Real- und Imaginärteil der effektiven Permittivität von Magnetit-Mikrokompositen für verschiedene Konzentrationen in Abhängigkeit von der Frequenz bei Raumtemperatur. Zwei Prozesse sind beobachtbar: der Relaxationsprozess der Matrix (schwarze Kurve) und die Polarisation der leitfähigen Teilchen.

die Zugabe von Teilchen, z.B. einen MWS-Prozess von Agglomeraten, die eine kleinere Leitfähigkeit besitzen würden.

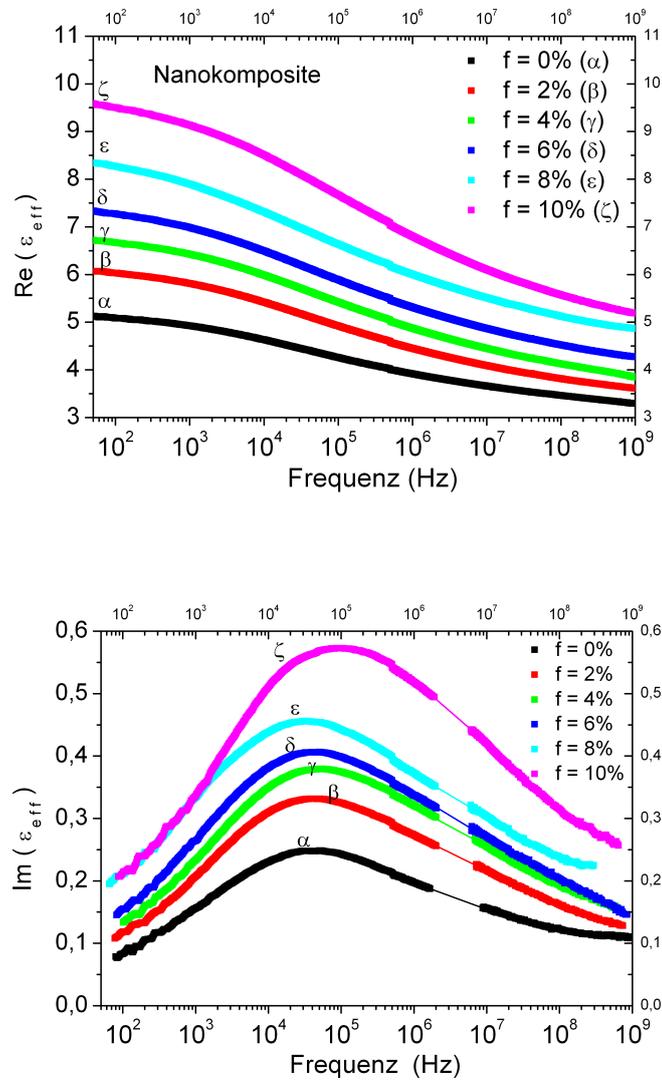


ABBILDUNG 4.3 – Real- und Imaginärteil der effektiven Permittivität von Magnetit-Nanokompositen für verschiedene Konzentrationen in Abhängigkeit von der Frequenz bei Raumtemperatur. Zwei Prozesse sind beobachtbar: der Relaxationsprozess der Matrix (schwarze Kurve) und die Polarisation der leitfähigen Teilchen.

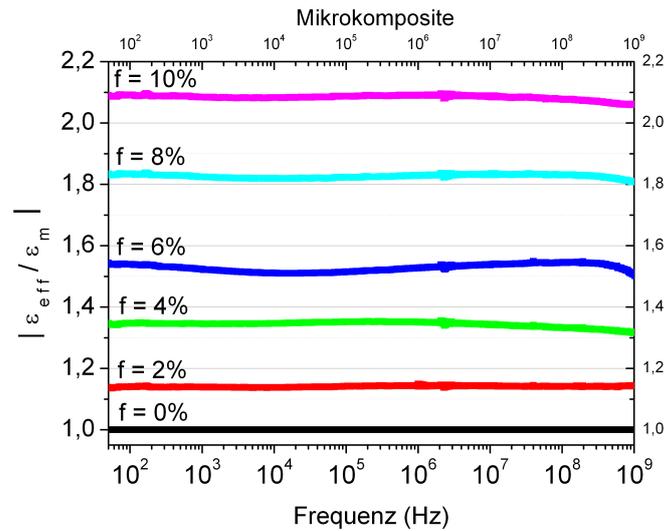


ABBILDUNG 4.4 – Absolutwert der normierten effektiven Permittivität ($\epsilon_{eff}/\epsilon_m$) in Abhängigkeit von der Frequenz für die Magnetit-Mikrokomposite bei Raumtemperatur. Die normierte effektive Permittivität nimmt bei Teilchenzugabe zu und ist nahezu frequenzunabhängig.

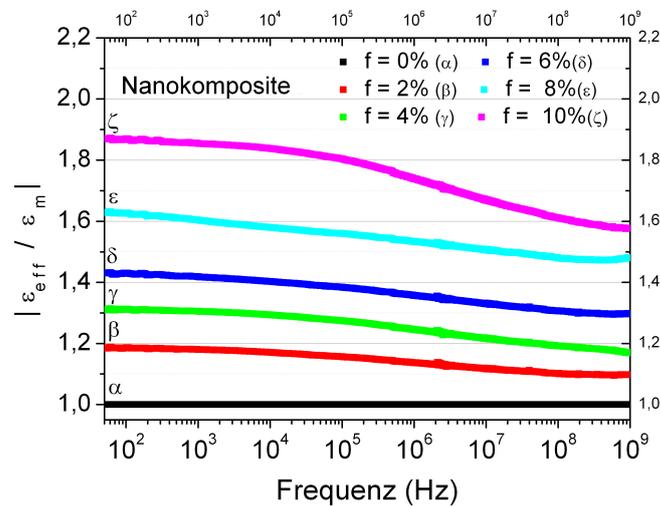


ABBILDUNG 4.5 – Absolutwert der normierten effektiven Permittivität ($\epsilon_{eff}/\epsilon_m$) in Abhängigkeit von der Frequenz für die Magnetit-Nanokomposite bei Raumtemperatur. Die normierte effektive Permittivität nimmt bei Teilchenzugabe zu und ist deutlich frequenzabhängig. Der Betrag des Imaginärteils der normierten effektiven Permittivität ist kleiner als 0.05.

4.2 Temperaturabhängige dielektrische Spektren

Zur weiteren Untersuchung wurden an Matrix und Kompositen temperaturabhängige dielektrische Messungen durchgeführt. Damit kann man unter anderem die molekulare Dynamik (hier dies des Polymers) verfolgen. Bei abnehmenden Temperaturen wird die Dynamik immer langsamer: die Relaxationsfrequenz wird zu tieferen Frequenzen verschoben. Wir beginnen mit dem Relaxationsprozess der reinen Matrix und analysieren dann die dielektrischen Spektren der Mikro- und Nanokomposite.

4.2.1 Das Epoxydsystem

In Abb.4.6 sind die dielektrischen Spektren für die reine Matrix (DER332+DETA, 100:14) in dem Temperaturbereich 173-293K deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur $T_G = 403$ K [65] dargestellt. Die Lage des Relaxationspeaks ist zu tieferen Frequenzen verschoben, der Relaxationsprozess der Matrix thermisch aktiviert. Nach einer Absenkung der Temperatur von 50K verlässt der Relaxationspeak den zugänglichen Frequenzbereich. Bei Raumtemperatur können die dielektrischen Spektren gut mit einer Havriliak-Negami-Funktion gefittet werden. Bei niedrigeren Temperaturen können die Daten nicht mehr durch eine Havriliak-Negami-Funktion beschrieben werden. Deshalb wird die Frequenz des Relaxationspeaks (beim Maximum im Imaginärteil) abgelesen. Der Peak ist sehr breit, so dass die Unsicherheit für jede Relaxationsfrequenz relativ hoch ist. Bei tiefen Frequenzen sind die Daten stark verrauscht, so dass unterhalb von 263K die Position von ν_P nicht bestimmbar ist. In Abb. 4.8 ist der natürliche Logarithmus der Relaxationsfrequenz ($\ln(\nu_P)$) in Abhängigkeit der inversen Temperatur ($1000/T$) für den Temperaturbereich 293K-263K aufgetragen (schwarze Punkte). Wir erhalten eine Gerade, d. h. die Temperaturabhängigkeit des Relaxationsprozesses ist Arrhenius-artig (siehe Gl. 1.24). Es handelt sich um eine β -Relaxation, d. h. eine Relaxation einer polaren Gruppe. Aus der Steigung kann die Aktivierungsenergie berechnet werden: $E_A = (0.84 \pm 0.03) eV$. Der Relaxationspeak ist relativ breit, so dass eine Verteilung von Aktivierungsenergien (bzw. Relaxationszeiten) möglich ist. Dieser Wert wurde für die Matrix bestimmt, die benutzt wurde, um die Mikrokomposite herzustellen. Für die Matrix der Nanokomposite ist die bestimmte Aktivierungsenergie $E_A = (0.75 \pm 0.03) eV$. Die beiden Matrizes sind leicht unterschiedlich. Die hier gefundenen Aktivierungsenergien ähneln denen, die für so präparierte Epoxydsysteme in der AG Possart bestimmt wurden (z.B. $(0.75 \pm 0.01) eV$ in [65]³).

Um die Ursache des Relaxationsprozesses auf molekularer Ebene rein qualitativ einordnen zu können, kommen wir auf den Polymerisationsprozess, beschrieben in Abschnitt 3.1.2, zurück. Die Oxyranringe von DER332 reagieren mit den Aminogruppen von DETA (siehe Abb. 3.1). DER332 besitzt zwei Oxyrangruppen, DETA zwei primäre Aminogruppen und eine sekundäre. Daher ist das stöchiometrische molare Verhältnis $N_{Epoxy}/N_{Amino} = 5/2$ und entspricht einem Massenverhältnis von 100:12. Ein Massenverhältnis von 100:14, mit einer RT-Vernetzung von 48 Stunden und einer Nachvernetzung bei 393K für eine Stunde sollte eine vollständige Umsetzung der Oxyranringe gewährleisten: für die β -Relaxation scheinen sich die resultierenden Moleküleile mit der polaren Hydroxyl-Gruppe zu bewegen. Um diese Hypothese zu unterstützen, wurden Epoxydsysteme mit verschiedenen Massenverhältnissen mit der gleichen Prozedur vorbereitet: 100:07,100:10,100:12. Um einen eventuellen Alterungseinfluss der Matrix auszuschliessen, wurde erneut eine Probe im Massenverhältnis 100:14 hergestellt. Für die zwei ersten Massenverhältnisse liegt DETA im Unterschuss vor, so dass nicht alle Oxyranringe umgesetzt werden können: Der Relaxationsprozess, verursacht durch die Bewegung

³ $E_A = (72.5 \pm 1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ wurde umgerechnet: $E_A(eV) = 10^3 \cdot E_A(\text{kJ.mol}^{-1}) / (1.602 \cdot 10^{-19} \cdot N_A)$, wobei $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ die Avogadro-Zahl ist. $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

dieser polaren Gruppe, sollte in den dielektrischen Spektren erscheinen, falls er im zugänglichen Frequenzbereich liegt. Der andere Prozess sollte kleiner werden. Dies ist natürlich ein sehr vereinfachtes Bild: bei Änderung des Massenverhältnisses kann die Beweglichkeit der polaren Gruppe sich ändern, so dass sich u.a. die Lage des Relaxationspeaks verschieben kann. In Abb. 4.7 sind die dielektrischen Spektren für zwei Temperaturen (253K und 293K) für die Matrices mit verschiedenen Massenverhältnissen dargestellt. Die vollständigen temperaturabhängigen dielektrischen Spektren sind in Anhang A gezeigt. Für die niedrigsten Massenverhältnisse sind in der Tat zwei Relaxationspeaks, die sich überlagern, beobachtbar. Der erste Peak liegt circa in der Mitte des Frequenzbereichs, der zweite ungefähr im GHz-Bereich, die rechte Flanke davon außerhalb des Frequenzbereichs. Diese Relaxationsprozesse werden in der Folge als β - bzw. γ -Relaxation bezeichnet (Teilbewegungen in der Reihenfolge des Auftretens)⁴. Bei dem Massenverhältnis 100:07 ist der zweite Peak deutlich stärker; der erste Peak ist noch zu erkennen, aber relativ schwach. Senkt man die Temperatur (siehe Kurve bei 253K bzw. Abb. A.1, oberes Bild), beginnen die beiden Peaks, sich zu trennen. Das ist ein weiterer Hinweis, dass es sich um zwei Relaxationsprozesse handelt, die eine verschiedene Aktivierungsenergie haben. Ein Fit mit zwei Havriliak-Funktionen ist nicht möglich, da die beiden Relaxationspeaks nicht gleichzeitig vollständig in dem Frequenzfenster liegen. Bei einem Massenverhältnis 100:10 sieht man also zwei Verlustpeaks (Abb. A.1, mittleres Bild). Der erste Peak ist jetzt deutlich stärker geworden, der zweite Peak noch deutlich zu sehen. Für die zwei höchsten Massenverhältnisse ist der zweite Peak bei Raumtemperatur nicht mehr erkennbar. Bei den temperaturabhängigen dielektrischen Spektren ist der zweite Peak für das Massenverhältnis 100:12 (Abb. A.1, unteres Bild) noch zu erahnen. Bei dem Massenverhältnis 100:14 (Abb. 4.6) ist der zweite Peak zumindest so schwach, dass man ihn nicht mehr beobachten kann. Bei Raumtemperatur wird für die Massenverhältnisse 100:12 und 100:14 der gesamte Peak (falls es eine Überlagerung von zwei Prozessen gibt) gefittet; damit wird die gesamte Relaxatorstärke erhalten. Qualitativ nimmt die Relaxationsstärke der β -Relaxation mit dem Massenverhältnis zu, während die Relaxationsstärke der γ -Relaxation abnimmt, bis sie nicht mehr beobachtbar ist. Die Relaxationsfrequenz für den ersten Peak scheint bei steigenden Massenverhältnissen zu tieferen Frequenzen verschoben zu werden. Mijovic und Zhang [89] haben ähnliche Untersuchungen mit DER332-DETA-Epoxydsystemen durchgeführt. Das Aushärtezeitprotokoll war unterschiedlich: 12 Stunden bei 293 K, dann 90 Minuten bei 338 K und zum Schluss wieder 90 Minuten bei 403 K. Epoxydsysteme im stöchiometrischen Verhältnis, mit Unterschuss und mit Überschuss in Aminogruppen wurden hergestellt. Die Systeme mit Unterschuss in Aminogruppen zeigen die gleiche Systematik wie vorher für die Relaxationsstärke des β - bzw. γ -Prozesses. Da der zugängliche Frequenzbereich breiter war, wurde auch die Aktivierungsenergie für beide Prozesse bestimmt: $E_{A,\beta} = 60 \text{ kJ/mol}$ (0.62 eV) bzw. $E_{A,\gamma} = 40 \text{ kJ/mol}$ (0.41 eV). Diese Werte scheinen unabhängig vom molaren Verhältnis zu sein, im Unterschied zu der Glasübergangstemperatur, die davon stark abhängig ist (von 261 K für reines DER332 bis 393 K für stöchiometrische Verhältnisse). Mijovic und Zhang haben auch den ersten Prozess als Teilbewegung der Hydroxylgruppen identifiziert, die aus dem Endprodukt der Vernetzung zwischen Epoxydgruppe und Aminogruppe entstehen. Der zweite Prozess, der mit steigenden Massenverhältnissen abnimmt, wurde auch als Resultat der Bewegungen der Glycidyl-Gruppen (Oxyrangruppe) interpretiert. Das dielektrische Spektrum des reinen Harzes zeigt auch bei 213 K diese Relaxation. Hier ist zu betonen, dass $\Delta\epsilon_\gamma$ nicht bei stöchiometrischem Verhältnis verschwindet. Entweder ist das hergestellte Epoxydsystem im Unterschuss in der Aminogruppe bzw. ist die Nachvernetzung nicht vollständig oder eine andere polare Gruppe spielt mit. Mijovic und Zhang haben auch systematisch Epoxydsysteme mit Überschuss in Aminogruppen untersucht. Die DETA-Konzentration wurde so gewählt, dass

⁴Üblicherweise ist die Bezeichnung α reserviert für die kooperative Bewegung des Polymers und daher in diesem Temperaturbereich nicht sichtbar ($T_G = 403 \text{ K}$ für das Epoxydsystem 100:14)

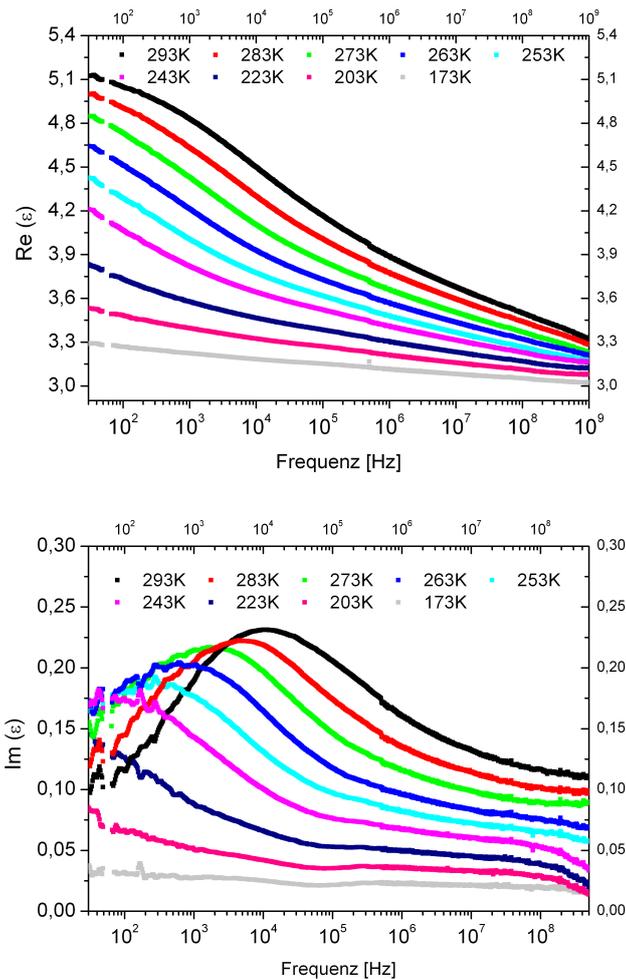


ABBILDUNG 4.6 – Real- und Imaginärteil der Permittivität für den Epoxydsystem (100:14) in Abhängigkeit der Frequenz in dem Temperaturbereich 213K-293K.

es zwei bis fünf Amingruppen pro Epoxydgruppe gibt⁵. Dabei bleibt die Relaxationsstärke des β -Prozess ungefähr konstant, aber die Relaxationsstärke des γ -Prozesses nimmt wieder zu, so dass die Bewegung der Glycidyl-Gruppe nicht mehr in Betracht kommen kann. Als Kandidaten gibt es nun noch die primären und sekundären Amingruppen. Erstaunlicherweise wurde die gleiche Aktivierungsenergie für den γ -Prozess wie vorher bestimmt.

Zusammenfassend ist das Bild auf molekularer Ebene noch nicht eindeutig. Aber es ist mindestens klar, dass die dielektrischen Eigenschaften der Matrix deutlich von der Umsetzung des Oxyranrings abhängen. Ist dieser Prozess nicht vollständig, sollte dies in den dielektrischen Spektren sichtbar sein. Falls der γ -Prozess anwesend, aber zu schwach ist, werden die β - und die γ -Relaxation gleichzeitig gefittet.

4.2.2 Magnetit-Komposite

Die Magnetit-Komposite wurden auch mit temperaturabhängigen dielektrischen Messungen untersucht. Die dielektrischen Spektren der Komposite mit einem Füllfaktor von 10% befinden sich in Anhang A (Abb. A.2 für die Mikro- und Nanokomposite). Der natürliche Loga-

⁵Für zwei Amingruppen pro Epoxydgruppe würde es einem Massenverhältnis 100:24 entsprechen

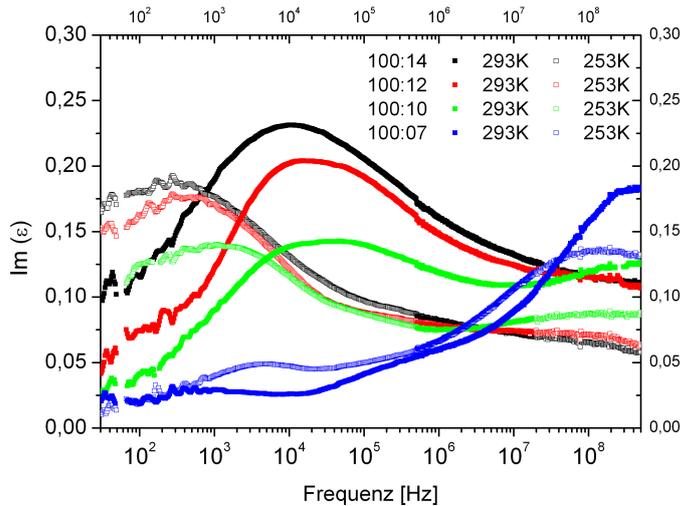


ABBILDUNG 4.7 – Imaginärteil der Permittivität für Matrices mit unterschiedlichen Massenverhältnissen in Abhängigkeit von der Frequenz bei Raumtemperatur und bei 253K.

rithmus der Relaxationsfrequenz ist in Abb. 4.8 wieder in Abhängigkeit der inversen Temperatur ($1000/T$) für zwei Konzentrationen (4% und 10%) dargestellt. Auch hier ergibt sich ein Arrhenius-artiges Verhalten für die Mikro- und die Nanokomposite. Als Aktivierungsenergie wurde 0.75 ± 0.05 eV bzw. 0.82 ± 0.05 für die Nanokomposite bzw. für die Mikrokomposite berechnet. Diese Werte entsprechen den Werten der reinen Matrix. Eine kleine systematische Verschiebung des Maximums des Verlustpeaks zu höheren Frequenzen ist für die Nanokomposite bei steigenden Füllfaktoren beobachtbar. Da das dielektrische Spektrum der reinen Matrix aber schon eine Halbwertsbreite von über 6 Dekaden hat, ist es nicht möglich, auf eine Änderung der Dynamik der Polymere zurückzuschließen. Um eine Änderung der Form des Verlustpeaks zu detektieren, wurde der Verlustpeak für die Mikro- und die Nanokomposite bei zwei Temperaturen (293 K und 273 K) normiert. Das Ergebnis $\epsilon''_{eff}/\epsilon''_{max}$ als Funktion von ν/ν_{max} ist in Abb. 4.9 dargestellt. ν_{max} ist hier die Frequenz, bei der das Maximum des Verlustpeaks liegt. Bei Raumtemperatur ändert sich die Form des Verlustpeaks fast nicht. Nur für die Mikrokomposite scheinen die normierten Kurven für $\nu \gg \nu_{max}$ höher als die reine Matrix zu sein, wobei es auch eine Messungenauigkeit im Hochfrequenzbereich sein könnte. Bei 273K sieht man einen deutlichen Effekt für $\nu \geq \nu_{max}$ bei den Nanokompositen, insbesondere für die höchste Konzentration. Es könnte schon ein Hinweis darauf sein, dass es einen weiteren Prozess gibt.

Zusammenfassend bleibt der Hauptprozess der Relaxation der Matrix durch Hinzufügung der Teilchen unberührt. Die Aktivierungsenergie des Hauptrelaxationsprozesses hängt nicht im erheblichen Maße von der Teilchenkonzentration ab. Bei Raumtemperatur ist keine deutliche Änderung der Form des Verlustpeaks erkennbar. Bei 273K liegt bei den Nanokompositen eventuell ein zweiter Prozess vor. In der Folge wird der gesamte Peak (inklusive eines eventuell zusätzlichen Prozesses) gefittet, d. h. man erhält eine Relaxatorstärke des Gesamtprozesses. In Abb. 4.5 war schon bei Raumtemperatur eine deutliche Frequenzabhängigkeit von $\epsilon_{eff}/\epsilon_m$ zu beobachten. Wir versuchen in der Folge, diese Änderung quantitativ zu analysieren.

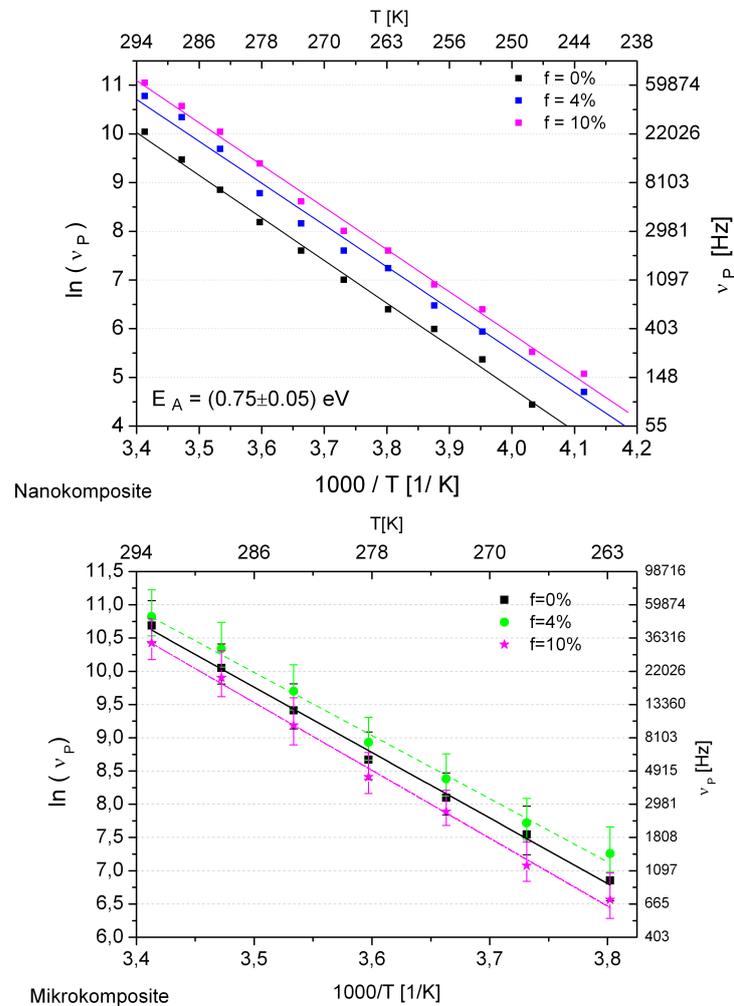


ABBILDUNG 4.8 – Natürlicher Logarithmus der Relaxationsfrequenz als Funktion der inversen Temperatur ($1000/T$) für die Nanokomposite (oben) und für die Mikrokomposite (unten). Der Relaxationprozess der Matrix ist thermisch aktiviert. Die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses ist arrheniusartig (siehe Gl. 1.24), es handelt sich um eine β -Relaxation. Die Hinzufügung von Teilchen scheint die Aktivierungsenergie der Matrix nicht zu beeinflussen.

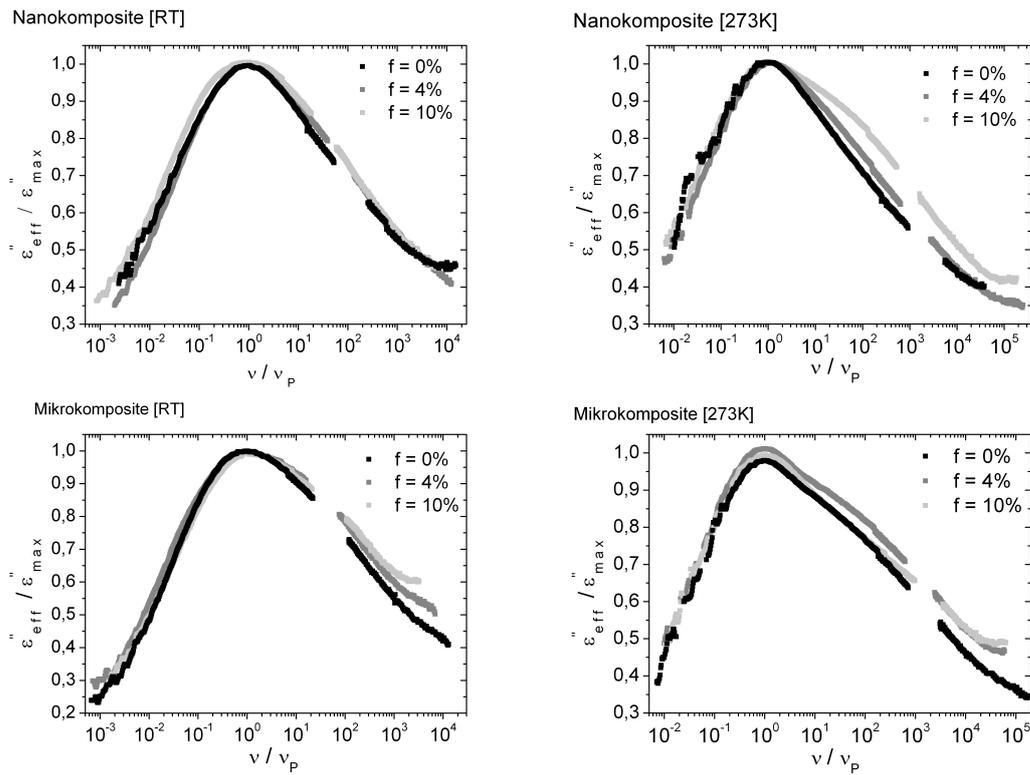


ABBILDUNG 4.9 – Normierte dielektrische Spektren ($\epsilon''_{eff}/\epsilon''_{max}$) in Abhängigkeit der normierten Frequenz (ν/ν_{max}) für die Mikro- und die Nanokomposite bei Raumtemperatur und bei 273K. Während es bei Raumtemperatur keine deutliche Formänderung des Verlustpeaks gibt, ist bei 273K für die Nanokomposite eine Änderung der rechten Flanke des normierten Spektrums beobachtbar.

4.3 Analyse der Stärke des Relaxationsprozesses

Wie bereits gesagt wird die effektive Permittivität durch die Hinzufügung von vollständig polarisierten Magnetitteilchen erhöht. In Abb. 4.10 sind die normierten hochfrequenten (extrapolierten) Werte der Permittivität in Abhängigkeit von der Konzentration für die Mikro- und Nanokomposite aufgetragen. Sie nehmen mit der Konzentration zu. Da wir im quasi-statischen Fall sind, sind diese Verhältnisse unabhängig von der Teilchenpermittivität und hängen nur von der Mikrostruktur und der Konzentration ab. Die Werte für die Mikrokomposite sind deutlich höher als die der Nanokomposite, d. h. die Mikrostrukturen sind unterschiedlich. Diese experimentellen Daten werden mit zwei theoretischen Modellen der Effektive-Medien-Theorie verglichen: Maxwell-Garnett und Hanai-Bruggeman in ihrer quasi-statischen Form (siehe Gl. 2.13 bzw. Gl. 2.14). Diese Modelle gelten für eine statistische räumliche Verteilung der Teilchen. Das Maxwell-Garnett 1-Modell gilt für monodisperse Kugeln oder bei kleinen Konzentrationen, während das Hanai-Bruggeman-Modell für polydisperse Kugeln gilt [55]. Beide Modelle können die experimentellen Daten nicht beschreiben. Ein Blick zurück auf die TEM-Bilder (siehe Abb. 4.1) zeigt die Anwesenheit von Agglomeraten, die die Polarisation erhöhen können. Unsere Mikro- und Nanokomposite können nicht durch einfache Effektive-Medien-Formeln beschrieben werden. Aber wir können empirische Funktionen bestimmen, die das Verhalten der Funktion $h(f) = (\epsilon_{eff}/\epsilon_m)(f)$ beschreiben. Für die Mikrokomposite finden wir die Funktion $h(f) = 1/(1-f)^6$ und für die Nanokomposite die Funktion $h(f) = 1/(1-f)^4$. Selbst wenn die komplizierte Mikrostruktur unbekannt ist, besitzen wir damit eine partielle Information.

Da ϵ_∞ ⁶ außerhalb des Frequenzbereichs liegt, wird er extrapoliert. Wie vorher besprochen, ist die Funktion $h(f)$ im Fall der Mikrokomposite eine frequenzunabhängige Funktion (siehe Abb. 4.4). Damit haben wir einen Weg, um die Genauigkeit unserer Extrapolation zu überprüfen. In Abb. 4.11 werden die extrapolierten Werte mit den Werten bei 1 MHz für die Mikrokomposite verglichen. Wir sehen, dass die extrapolierten Werte immer zu klein bestimmt werden. Dieser Effekt nimmt mit der Konzentration zu. Dieser systematische Fehler kann mit einem Faktor $(1+f)$ korrigiert werden. Der quasi-statische Wert $\epsilon_{eff,s}$ wird auch extrapoliert, aber der Vergleich mit Messungen bei tieferen Frequenzen zeigt, dass dies mit einer guten Genauigkeit gelingt wird. Daraus folgt, dass die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ zu hoch eingeschätzt wird.

In der Folge berücksichtigen wir ein zweiphasiges System, also ein System bei dem Komponenteneigenschaften durch die Mischung nicht geändert werden. Es entspricht z.B den Mikrokompositen. Es gilt, laut Gl. 4.1,

$$\epsilon_{eff,s} = h(f) \cdot \epsilon_{m,s} \quad (4.2)$$

Per Definition von ϵ_s gilt:

$$\epsilon_{eff,\infty} + \Delta\epsilon_{eff} = h(f) \cdot (\epsilon_{m,\infty} + \Delta\epsilon_m) \quad (4.3)$$

$$\Delta\epsilon_{eff} = h(f) \cdot \Delta\epsilon_m + \underbrace{h(f) * \epsilon_{m,\infty} - \epsilon_{eff,\infty}}_{=0} \quad (4.4)$$

Im Fall eines zweiphasigen Systems, das aus einer Matrix und vollständig polarisierten Teilchen besteht, ist die erwartete Relaxationstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ also einfach durch das Produkt von $h(f)$ und $\Delta\epsilon_m$ gegeben.

$$\Delta\epsilon_{eff} = h(f) \cdot \Delta\epsilon_m \quad (4.5)$$

Wir können diesen Formalismus mit den Mikrokompositen testen. Da die Funktion $h(f)$ (Wert

⁶Hochfrequenz-Wert bezüglich der Matrixrelaxation, aber quasi-statischer Wert bezüglich der Grenzflächenpolarisation

bei 1 MHz, siehe Abb.4.4) und $\Delta\epsilon_m$ ohne systematische Fehler bekannt sind, kann die erwartete Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ mit Gl.4.5 berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb.4.12 mit den offenen Symbolen dargestellt. Diese berechnete Werte können jetzt mit den experimentell bestimmten effektiven Relaxationsstärken verglichen werden. Aber vorher sollen diese experimentellen Daten, die zu hoch extrapoliert wurde (siehe oben), korrigiert werden. Es gilt:

$$\Delta\epsilon_{eff}^{korr} = \epsilon_{s,eff} - \epsilon_{\infty,eff} \cdot (1 + f) \quad (4.6)$$

Diese korrigierten Werte (geschlossene Symbole) sind in Abb.4.12 dargestellt und werden mit den erwarteten Relaxationsstärken verglichen. Die theoretischen Werte stimmen mit den experimentellen Werten i.A. gut überein. Die Mikrokomposite sind ein reales zweiphasiges System.

Für die Nanokomposite wissen wir, dass Gl.4.1 nicht gilt. Entweder hat sich die Relaxationsstärke der Matrix durch die Mischung der Komponenten geändert oder es gibt einen weiteren Prozess, an dem die Teilchen beteiligt sind. Zuerst fokussieren wir uns auf die erste Möglichkeit. In diesem Fall werden sich zwei Effekte überlagern: die effektive Relaxationsstärke wird durch die Hinzufügung von Teilchen erhöht und die intrinsische Relaxationstärke der Matrix hat sich geändert. Der erste Effekt kann mit Gl.4.5 berechnet werden. Die Abweichung der experimentellen Daten von der Theorie würde die Änderung der intrinsischen Relaxationstärke der Matrix liefern. In Abb.4.13 wird die Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Konzentration für die Nanokomposite dargestellt. Die experimentellen Daten werden dabei mit der erwarteten Relaxationsstärke für ein zweiphasiges System verglichen. Die experimentellen Daten liegen deutlich höher als die durch die Theorie vorhergesagten Werte. Durch Hinzufügung von Teilchen wird die Relaxationsstärke der Matrix immer größer. Es gilt:

$$\Delta\epsilon_{eff} \simeq h(f) \cdot \underbrace{\Delta\epsilon_m}_{\Delta\epsilon_{m,komp}} \cdot (1 + 5 \cdot f) \quad (4.7)$$

Die gestrichelten Linien berücksichtigen die Korrektur der extrapolierten Daten. Unter der Annahme, dass der systematische Fehler der extrapolierten Werte für die Nanokomposite der gleiche wie der für die Mikrokomposite ist, wird die Funktion $h(f)$ durch einen Faktor $(1 + f)$ korrigiert. Die effektive Relaxationsstärke wird dementsprechend korrigiert. In Gl.4.7 wird dann der Faktor $(1 + 5 \cdot f)$ durch $(1 + 2.5 \cdot f)$ ersetzt.

Dieser Formalismus gilt nur, wenn der einzige Prozess die Änderung des Relaxationprozesses der Matrix ist. Falls im zugänglichen Frequenzbereich die Teilchen nicht vollständig polarisiert wären, würde Gl.4.1 nicht mehr gelten. Die Wahrscheinlichkeit, dass dies für die Einzelteilchen der Fall ist, ist in unserem Frequenzbereich sehr gering. Dafür müsste die Leitfähigkeit der Magnetitnanoteilchen drastisch reduziert werden. Die zweite Möglichkeit wäre die Anwesenheit von Agglomeraten, die einen nicht-perfekten elektrischen Kontakt haben. Solche Agglomerate würden eine kleinere Leitfähigkeit besitzen, so dass ein Grenzflächenpolarisationsprozess in dem zugänglichen Frequenzbereich auftreten könnte. Dies könnte die Ursache für die kleine Formänderung des Verlustpeaks bei den Nanokompositen sein. Es ist aber nicht klar, warum in diesem Fall die Nanokomposite ein anderes Verhalten als die Mikrokomposite haben sollten. Wir konzentrieren uns in der Folge auf die erste Hypothese: eine Änderung der Polymermatrix nach Hinzufügung von Nanoteilchen.

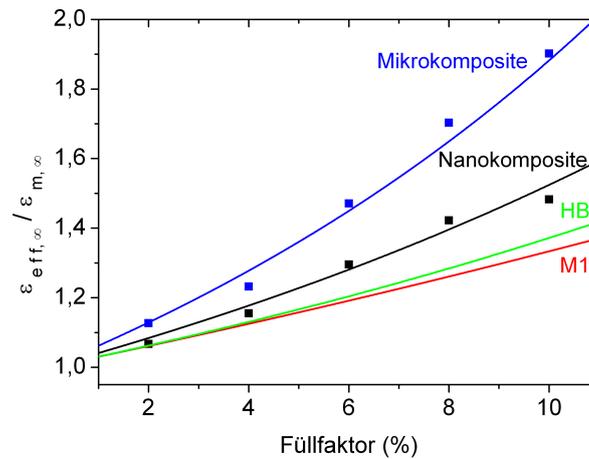


ABBILDUNG 4.10 – Normierte hochfrequente Permittivität $\epsilon_{eff,\infty} / \epsilon_{m,\infty}$ in Abhängigkeit vom Füllfaktor. Da die Teilchen vollständig polarisiert sind, ist dieses Verhältnis unabhängig von der Teilchenpermittivität. Die experimentellen Daten werden mit den Modellen von Maxwell-Garnett 1 (Gl.2.11a) und Hanai-Bruggeman (Gl. 2.12) verglichen, die für zufällige räumliche Verteilung der Teilchen gelten. Die experimentellen Daten sind deutlich höher, als die von diesen zwei Modellen vorhergesagten. Die schwarze bzw. die blaue Linie sind empirische Funktionen, die die experimentellen Daten für die Nanokomposite ($h(f) = 1/(1 - f)^4$) bzw. die Mikrokomposite ($h(f) = 1/(1 - f)^6$) beschreiben.

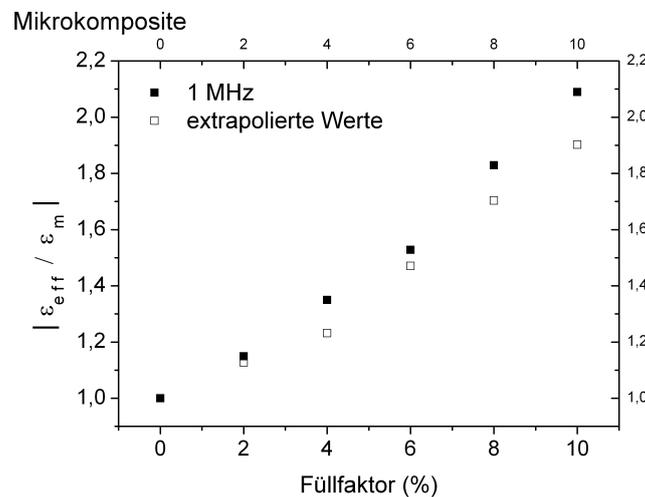


ABBILDUNG 4.11 – Normalisierte hochfrequente Permittivität $h = (\epsilon_{eff} / \epsilon_m)_\infty$ für die Mikrokomposite in Abhängigkeit von der Konzentration. Für die Mikrokomposite ist dieses Verhältnis frequenzunabhängig und kann direkt z.B. bei 1 MHz (geschlossene Symbole) ermittelt werden. Die extrapolierten Werte (offene Symbole) aus dem Havriliak-Negami Fit sind kleiner. Die extrapolierten Werte können mit einem Faktor $(1 + f)$ korrigiert werden.

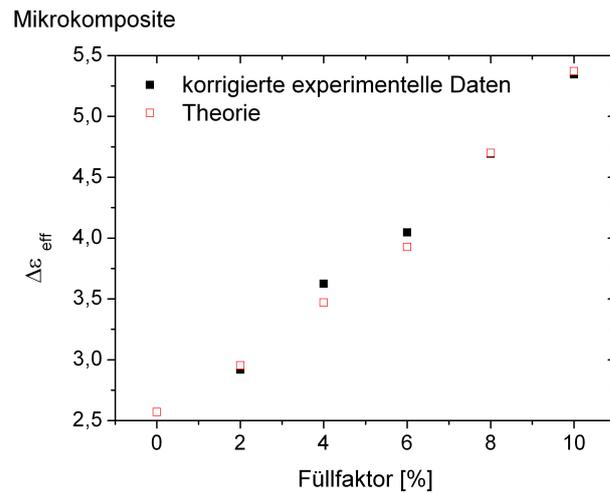


ABBILDUNG 4.12 – Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ für die Mikrokomposite in Abhängigkeit von dem Füllfaktor. Die geschlossenen Symbole sind die korrigierten experimentellen Daten (siehe Gl. 4.6); die offenen Symbole sind die erwarteten Werte (siehe Gl. 4.5).

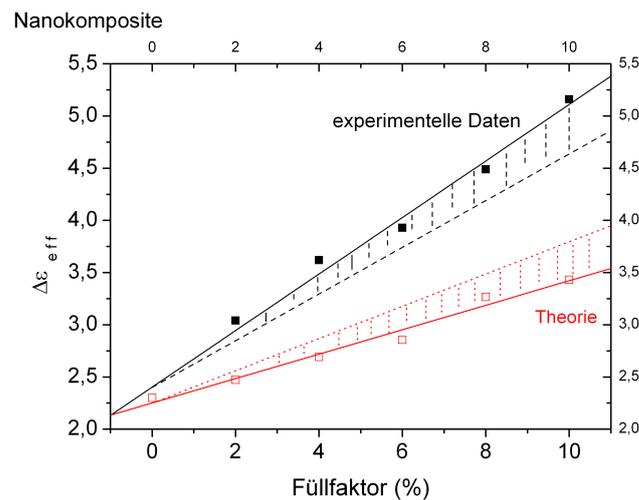


ABBILDUNG 4.13 – Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ für die Nanokomposite in Abhängigkeit vom Füllfaktor. Die geschlossenen Symbole sind die experimentellen Daten; die offenen Symbole sind die theoretischen Werte, berechnet mit Gl. 4.5. Die gestrichelten Linien berücksichtigen die Korrektur der extrapolierten Werte (siehe Text).

4.4 Globale oder lokale Änderung der Polymermatrix

Die Nanokomposite zeigen im Gegensatz zu den Mikrokompositen eine Änderung der Relaxationsstärke der Matrix. Es bleibt noch unklar, ob es sich um eine lokale oder eine globale Änderung der Matrixeigenschaften handelt. Da die dielektrischen Messungen nur eine makroskopische Information über das System liefern, können wir die beiden Fälle nicht unterscheiden.

4.4.1 Größenabhängigkeit der Interphasen

Der wichtigste Unterschied zwischen Mikro- und Nanokompositen ist das riesige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen für die Nanokomposite im Vergleich mit den Mikrokompositen⁷. Je kleiner die Teilchengröße ist, desto größer wird die angebotene Wechselwirkungsfläche zwischen Matrix und Teilchen sein. Deswegen könnten sich z.B. die Eigenschaften der Polymermatrix an der Grenzfläche zwischen Matrix und Teilchen ändern. Diese dritte Phase mit modifizierten Eigenschaften wird oft als Interphase bezeichnet [10, 11]. Solche Systeme können nicht mehr im Rahmen der Effektive-Medien-Theorie beschrieben werden. Einige Arbeiten (siehe z.B. [90–92]), haben versucht, diese Theorie auf ein 3-phasiges-System (z.B. Matrix, Teilchen mit Beschichtung) zu erweitern. Es wird oft erwartet, dass für genügend kleine Teilchen die Interphase für die dielektrischen Eigenschaften des Komposits eine immer wichtigere Rolle spielen werden [10, 11, 93, 94]. Um dies zu illustrieren, nehmen wir an, dass die kugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser d durch eine Interphasenschicht mit einer Dicke δ von modifiziertem Polymer umgeben werden (siehe Abb. 4.14). Im einfachsten Fall sind die Teilchen gut dispergiert; der maximale Füllfaktor der Interphasen ist durch

$$f_i = f \cdot \left(\left(1 + \frac{2 \cdot \delta}{d} \right)^3 - 1 \right) \quad (4.8)$$

gegeben⁸. Je kleiner der Teilchendurchmesser ist, desto größer wird dieser Füllfaktor. Nur wenn die Interphasendicke größer als der Teilchendurchmesser ist ($\delta \geq d$), kann die Anwesenheit von Interphasen eine Rolle spielen. Bei hohem Füllfaktor oder bei Interphasen, die viel größer als der Teilchendurchmesser sind, können die Interphasen die ganze Matrix abdecken, so dass diese die dielektrischen Eigenschaften bestimmen (siehe Abb. 4.14, linkeres Bild). Sind die Teilchen stark agglomeriert, ist dieser Effekt schwächer (siehe Abb. 4.14, rechteres Bild). Die realistische Situation ist das mittlere Bild in Abb. 4.14 mit einer komplizierten Mikrostruktur von Agglomeraten und Einzelteilchen. Damit können wir auf unsere Komposite zurückkommen: nur für die Nanokomposite wurde eine Änderung der Matrixeigenschaften detektiert. Falls die Interphasen-Hypothese gilt, schätzen wir die folgende Bedingung für die Dicke der Interphase ab: $20 - 30 \text{ nm} \ll \delta \ll 5 \mu\text{m}$.

4.4.2 DSC-Messungen: Hinweis auf den α -Prozess

Andreas Wurm [95] aus der AG Schick in Rostock hat freundlicherweise die Nanokomposite mittels DSC (Differential Scanning Microscopy) untersucht und damit den α -Prozess der Polymermatrix. Der Einfluss durch Hinzufügen von Nanoteilchen in einer Matrix auf den α -Prozess wird oft in der Literatur diskutiert und untersucht [94, 96–98]. Als makroskopische Referenzgröße wird meist die Glasübergangstemperatur genommen. Diese kann entweder zu höheren oder zu tieferen Temperaturen verschoben werden, was einer verlangsamten bzw. einer schnelleren Dynamik entspricht. Eine mögliche Erklärung ist die anziehende ($T_G \nearrow$) bzw. abstoßende ($T_G \searrow$) Wechselwirkung zwischen Matrix und Teilchen. Da wir eine vernetzte Matrix haben, ist der Grad der Vernetzung auch eine wichtige Größe. Die Glasübergangstemperatur und die dielektrischen Eigenschaften hängen stark vom Vernetzungsgrad ab (siehe auch Abschnitt 4.2.1) [99–102]. Je kleiner der Vernetzungsgrad ist, desto tiefer ist die Glasübergangstemperatur. Das ist ein intuitives Ergebnis, da die Vernetzung die Mobilität des Polymers verkleinert. Selbst wenn wir in unseren dielektrischen Spektren einen anderen Prozess (Bewegung eines Molekülteils) untersuchen, kann die Bestimmung der Glasübergangstemperatur

⁷ Sei $Z = 3/R$ (für kugelförmige Teilchen) dieses Verhältnis, für unsere Komposite gilt $Z_{Mikro} = 1.2 \cdot 10^6 / \text{m}$ bzw. $Z_{Nano} = 2.4 \cdot 10^8 / \text{m}$.

⁸ $f_i = V_i / V_{Ges} = V_i / V_p * V_p / V_{Ges} = f \cdot ((1 + 2 \cdot \delta) / d)^3 - 1$

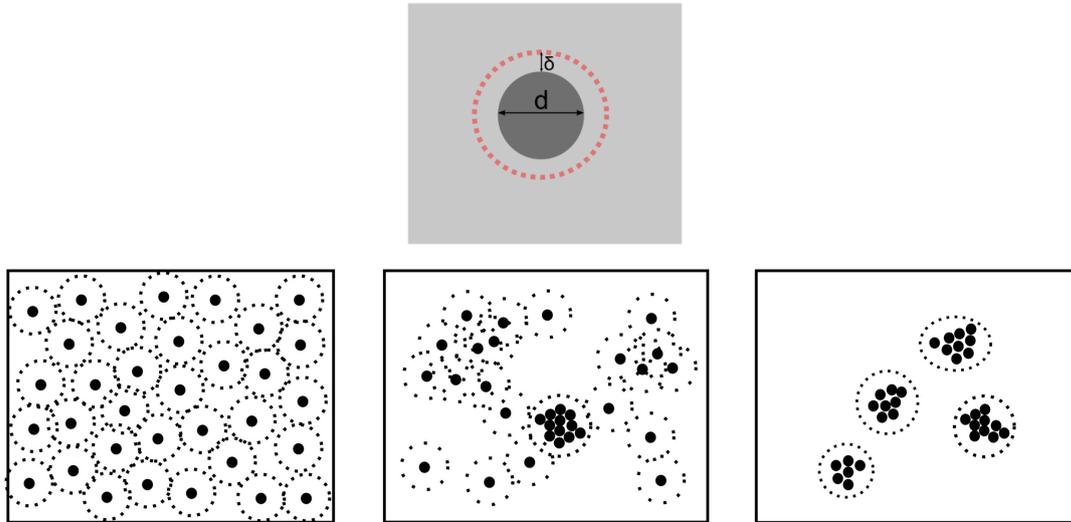


ABBILDUNG 4.14 – (Oben) Es wird angenommen, dass die Teilchen mit Durchmesser d von einer Schicht mit modifizierter Polymermatrix (Interphase) der Dicke δ umgeben sind. (Unten, links) Die Teilchen sind gut dispergiert. Das Interphasegebiet (gestrichelte Kreise) ist maximal und kann eventuell die ganze Matrix abdecken. (Unten, rechts) Die Teilchen sind stark agglomeriert, der Effekt ist deutlich schwächer. (Unten, in der Mitte) Realistische Situation als Überlagerung der beiden vorherigen Fällen.

Informationen über die Vernetzung liefern.

Die Proben wurden zweimal von Raumtemperatur auf 150 °C erhitzt. Der normalisierte Wärmefluss ist in Abb. 4.15 (oberes Bild) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Man beobachtet beim zweiten Aufheizen eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_G zu höheren Temperaturen. Das könnte ein Zeichen dafür sein, dass die Vernetzung nicht vollständig war. Für die spezifische Wärmekapazität (unteres Bild in Abb. 4.15) wurden die Kurven normalisiert, so dass der Anfangs- bzw. Endbereich übereinander liegen. Sie zeigen eine deutliche Abnahme der Glasübergangstemperatur mit steigendem Füllfaktor. Sie fällt von $T_G = 118$ °C für die reine Matrix auf $T_G = 93$ °C für einen Füllfaktor von 10%. Also scheint schon bei der reinen Matrix die Vernetzung nicht vollständig zu sein (theoretischer Wert $T_G = 131$ °C)⁹. Dieser Effekt wird bei Erhöhung der Konzentration immer stärker. Eine Probe mit einer Konzentration von 10% wurde erneut eine Stunde lang auf 120 °C gehalten und wieder dielektrisch vermessen. Es wurde keine Änderung der Relaxatorstärke bzw. der Kurvenform festgestellt. Da eine starke Abnahme von T_G mit steigenden Konzentrationen vorliegt, ist die wahrscheinlichste Erklärung eine Änderung des Vernetzungsgrads der Polymermatrix durch Hinzufügung von Nanoteilchen, die die vollständige Vernetzung von DER332 und DETA verhindert.

4.4.3 Mikroskopische Erklärungen für die Änderung des Vernetzungsgrads

Es bleibt noch kurz zu diskutieren, welche Mechanismen dies erklären können. Die erste Option ist ein systematischer Fehler während der Herstellung der Nanokomposite, wobei die hinzugefügte Härtermenge zu klein wäre. Da beim Heizen der Komposite eine weitere Vernetzung beobachtet wurde, scheinen noch nichtreagierte Aminogruppen vorhanden zu sein. Die zweite Möglichkeit ist, dass die korrekte Menge Härter hinzugefügt wurde. Aber die Vernetzung ist unvollständig und scheint nach einem bestimmten Vernetzungsgrad eingefroren zu sein. Dabei kann man sich auch verschiedene Mechanismen vorstellen:

⁹Laut Untersuchungen der AG Possart liegt die Vernetzung der Matrix vor Nachvernetzung bei 70%, die Glasübergangstemperatur liegt bei 67 °C

- Ein sterischer Effekt: die Hinzufügung von Teilchen würde die korrekte Vernetzung zwischen Harz und Härter verhindern. Es gäbe Polymerbereiche, die unvernetzt bleiben würden. Da die Größe der Nanoteilchen von der Größenordnung einer Polymerkette ist, könnten die Nanoteilchen einen starken Effekt haben.
- Eine chemische Reaktion des Härter oder des Harzes mit den Magnetit-Teilchen: Nelson & Hu [93] haben TiO_2 -Mikro- und Nanokomposite präpariert. Die Polymermatrix war auch ein DGEBA-Harz mit einem Härter, der ebenfalls Aminogruppen besitzt. Sie haben diese Komposite mit mehreren Methoden untersucht. Die Glasübergangstemperatur wurde durch die Hinzufügung von Nano- bzw. Mikroteilchen abgesenkt bzw. vergrößert. Unterhalb der Glasübergangstemperatur war die Aktivierungsenergie für die β -Relaxation nahezu unabhängig von dem untersuchten System. Mittels FTIR-Spektroskopie (Fourier transformed infra-red) beobachteten sie, dass die Vernetzung für die Nanokomposite nicht vollständig war. Auf der Oberfläche von TiO_2 -Teilchen (Mikro- und Nanoteilchen) befinden sich Hydroxyl-Gruppen (OH). Solche Hydroxyl-Gruppen können mit dem Oxiranring unter Bildung einer Ethergruppe reagieren¹⁰. Diese Oxiranringe stehen damit für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Durch die riesige Oberfläche von Nanoteilchen wurde die Anzahl von OH-Gruppen an der Oberfläche von den Nanoteilchen deutlich größer als die für die Mikrokomposite und daher die Vernetzung zwischen Härter und Harz stark beeinflusst.
- Ein Gradient des Härter: der Härter könnte sich vorzugsweise an der Oberfläche der Nanoteilchen konzentrieren, so dass ein Teil des Härter nicht mehr für die Reaktion stehen würde. Nur ein Teil der Oxirangruppen werden geöffnet, so dass die Vernetzung unvollständig bleibt.
- Diese Vernetzung könnte auch vollständig sein, falls man das richtige Aushärtezeitprotokoll wählen würde (z.B. längere Nachvernetzung, andere Temperatur). Dafür sollte die Vernetzung des Epoxydsystems bei Anwesenheit von Teilchen systematisch untersucht werden.

¹⁰Diese Reaktion ist auch normalerweise möglich für das Epoxydsystem ohne Hinzufügung von Teilchen. Aber sie sollte mit einer kleineren Geschwindigkeit als der Reaktion mit den primären und sekundären Aminogruppen laufen [65, 100].

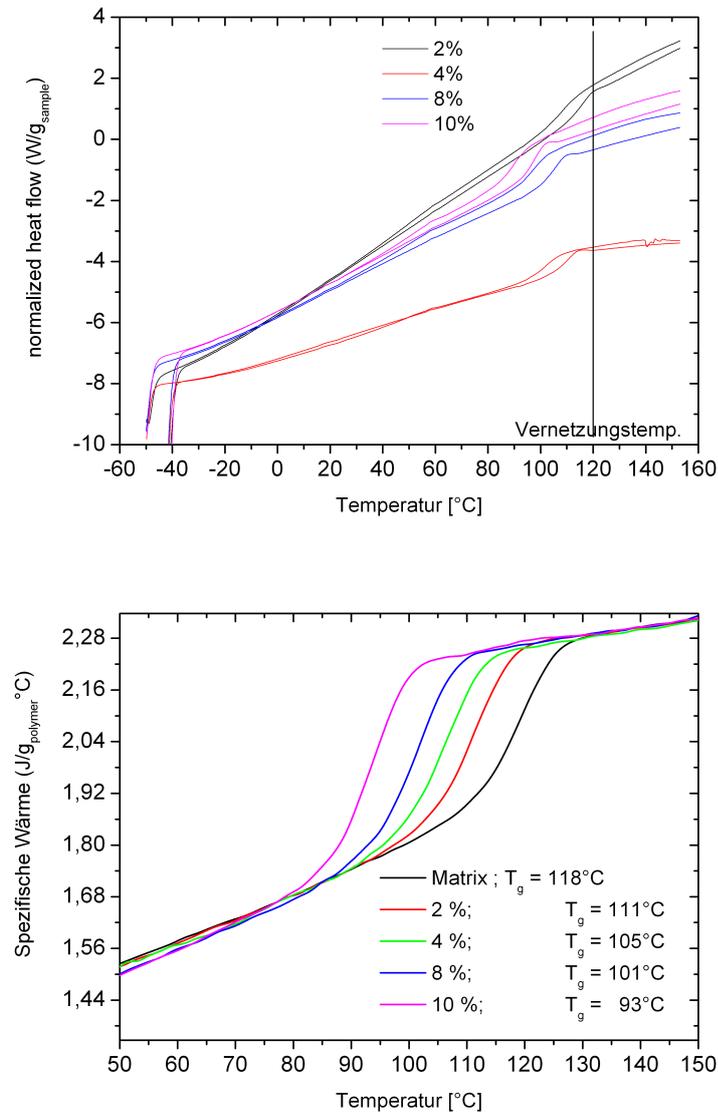


ABBILDUNG 4.15 – DSC-Messung für die Nanokomposite. (Oben) Temperaturgang. (Unten) Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur. Eine deutliche Abnahme der Glasübergangstemperatur T_G mit steigendem Füllfaktor ist beobachtet. [Messung Andreas Wurm. AG Schick. Universität Rostock]

4.5 Zusammenfassung

Mikro- und Nanokomposite, bestehend aus vollständig polarisierten Magnetit-Mikro- bzw. Nanoteilchen dispergiert in einem Epoxydsystem, wurden dielektrisch untersucht. Eine Analyse dieser dielektrischen Spektren zeigt, dass sich der Relaxationsprozess der Matrix durch Hinzufügung von Nanoteilchen, im Gegensatz zu den Mikroteilchen, sich ändert. Temperaturabhängige Messungen zeigen keine eindeutige Änderung der Dynamik des Relaxationsprozesses: die Aktivierungsenergie und Form der dielektrischen Spektren bleiben durch Hinzufügung von Nanoteilchen nahezu unbeeinflusst. Nur die intrinsische Relaxatorstärke der Matrix wird größer. Mit Hilfe der Spektraldarstellung kann dieser Effekt quantifiziert werden. Bei steigender Konzentration weicht die Polymermatrix immer mehr von ihren Bulk-Eigenschaften ab. Als makroskopische Messungen erlaubt es die dielektrische Spektroskopie nicht, zwischen einer lokalen und globalen Änderung der Polymermatrix zu unterscheiden. Aber der Vergleich beider Systeme (Mikro- und Nanokomposite) legt nahe, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen hier eine wichtige Rolle spielen sollte. DSC-Messungen zeigen eine deutliche Abnahme der Glasübergangstemperatur T_G der Polymermatrix bei Hinzufügung von Nanoteilchen, was auf eine Änderung des Vernetzungsgrads der Polymermatrix hinweist. Die Nanoteilchen scheinen die korrekte Vernetzung von Harz und Härter zu verhindern. Als mikroskopische Erklärung wurden einige Mechanismen vorgestellt. Ein Gradient des Härter würde zu einer Änderung der gesamten Polymermatrix führen, eine chemische Reaktion an der Oberfläche zu einer Änderung der Polymermatrix an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix (Interphase). Ist die Dicke der Interphasenschichten oder die Konzentration der Teilchen groß genug, könnte auch dieser Effekt das ganze Matrixvolumen beeinflussen.

Kapitel 5

GaAs Komposite

Das Ziel dieses Kapitels ist es, neue Methoden vorzustellen, die die Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften von dispergierten Teilchen (Permittivität und Leitfähigkeit) in Kompositmaterialien mit unbekannter Mikrostruktur ermöglichen. Dafür wurde ein einfaches Modellsystem vorbereitet: das Komposit besteht aus leitfähigen GaAs-Teilchen, dispergiert in einer Polymermatrix. Die detaillierte Beschreibung des Komposits ist in Kap. 3 zu finden. Die Anfänge dieser Arbeit wurden schon in der Diplomarbeit von Carsten Volz [77] vorgestellt. Zwei Veröffentlichungen sind in Vorbereitung [14].

5.1 Dielektrische Spektren und Motivation

In Abb. 5.1 sind der Real- und Imaginärteil der effektiven Permittivität des GaAs-Komposites bei Raumtemperatur in dem Frequenzbereich zwischen 20 Hz und 1 GHz für verschiedene Volumenkonzentrationen aufgetragen. Zwei Prozesse sind beobachtbar. Erstens ist der breite Relaxationsprozess der reinen Matrix ($f=0\%$, in schwarz) im oberen Frequenzbereich sichtbar. Der Realteil der Permittivität nimmt von dem quasi-statischen Wert ϵ_s zu dem Hochfrequenzwert ϵ_∞ (außerhalb des Frequenzbereichs) ab. Bei dem Imaginärteil der Permittivität ist nur die linke Flanke des Relaxationspeaks in diesem Frequenzbereich gut sichtbar; die rechte Flanke liegt meistens außerhalb des Frequenzbereichs. Das Maximum des Imaginärteils, bei der Relaxationsfrequenz ν_{rel} , liegt oberhalb des MHz-Bereichs. Werden GaAs-Teilchen hinzugefügt, tritt ein zweiter Prozess im tieferen Frequenzbereich (kHz-Bereich) auf: eine Grenzflächenpolarisation. Wie in Abschnitt 1.2.4.1 erwähnt, ist die Leitfähigkeit des GaAs verantwortlich für dieses Phänomen. Die Ladungsträger akkumulieren an der Grenzfläche zwischen den leitfähigen Teilchen und der isolierenden Matrix. Um die beiden Prozesse zu trennen, wird die effektive Permittivität des Komposits normiert auf die Matrixpermittivität (komplexer Quotient). Das Ergebnis ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die normierten dielektrischen Spektren werden mit einem Havriliak-Negami-Modell gefittet. Der Fit und seine Ergebnisse sind im Anhang B zusammengefasst. Die charakteristische Frequenz ist die Polarisationsfrequenz ν_{pol} und entspricht der Frequenz, bei der das Maximum des Imaginärteils liegt. Deutlich unterhalb dieser Frequenz sind die Teilchen vollständig polarisiert. Der Polarisationsbetrag der Ladungsträger ist maximal und der Realteil der Permittivität nimmt den quasi-statischen Wert $h = \left(\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}\right)_s$ an. Deutlich oberhalb dieser Frequenz tragen die Ladungsträger nicht zur Polarisation bei, der Realteil der Permittivität erreicht sein Minimum beim Hochfrequenzwert $e_\infty = \left(\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}\right)_\infty$. Je höher die Teilchenkonzentration ist, desto stärker ist dieses Phänomen. Die Relaxatorstärke $\Delta e = h - e_\infty$ nimmt mit der Konzentration zu. Für die höchste Konzentration an GaAs ist das dielektrische Spektrum anders als für die anderen Konzentrationen. Man sieht eine deutliche Verschiebung der Polarisationsfrequenz zu niedrigen Frequenzen und eine Verbreiterung des Polarisationspeaks, so dass entweder ein neuer Polarisationsprozess auftritt oder es eine Änderung der Mikrostruktur gibt. Dieses Phänomen ist in den gemessenen dielektrischen Spektren bei niedrigen Frequenzen deutlich sichtbar (siehe Abb. B.1).

Will man Informationen über die Leitfähigkeit der GaAs-Teilchen gewinnen, ist es üblich, die

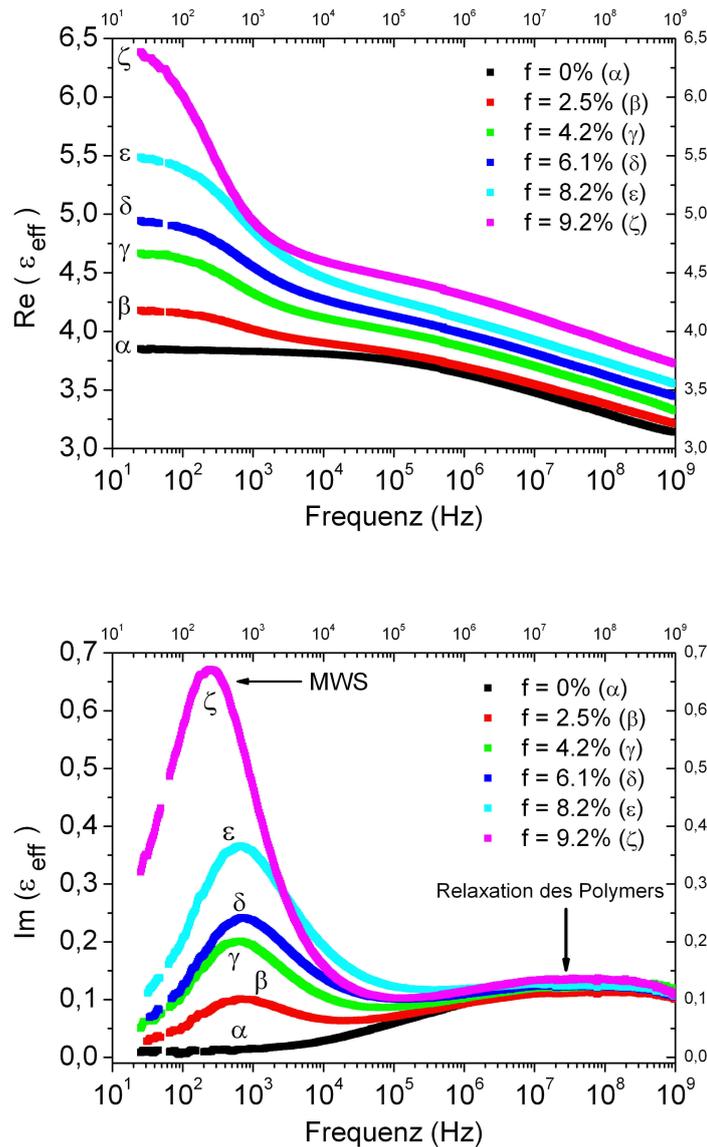


ABBILDUNG 5.1 – Real- und Imaginärteil der effektiven Permittivität von GaAs/Epoxy-Kompositen in Abhängigkeit von der Frequenz (Frequenzbereich: 20-10⁹ Hz) für Füllfaktoren zwischen 0% und 9.2%. Zwei Prozesse sind beobachtbar: der Relaxationsprozess der Matrix (f=0%), bzw. der Maxwell-Wagner-Sillars Polarisationsprozess (f>0%) im oberen Frequenzbereich, bzw. im unteren Frequenzbereich. (Maximum im Imaginärteil in der Nähe von 10⁷-10⁸ Hz bzw. 10³ Hz)

Leitfähigkeit aus der Position des Polarisationspeaks zu berechnen. In der Tat ist die Polarisationsfrequenz proportional zu der Leitfähigkeit der Teilchen $\nu_{pol} \propto \sigma_p$. Jedoch ist die Proportionalitätskonstante unterschiedlich für jede Mikrostruktur, so dass sie nur in einem idealen System bekannt ist (siehe Abschnitt 1.2.4.1). Unter der Annahme, dass die effektive Permittivität durch das Modell von Maxwell-Garnett beschrieben werden kann, kann man die Leitfähigkeit der GaAs-Teilchen aus Gl. 1.29c ($\epsilon'_p = 13$, τ und ϵ_m gefittete Parameter) berechnen. Für die Füllfaktoren zwischen 2.5% bis 8.2% beträgt die berechnete Teilchenleitfähigkeit circa $5 \cdot 10^{-7}$ S/m, für 9.2% beträgt sie $2.2 \cdot 10^{-7}$ S/m. Die Frage ist natürlich, inwiefern dieses Ergebnis eine gute Abschätzung für die Leitfähigkeit der GaAs-Teilchen ist. Um dieses Ergebnis zu

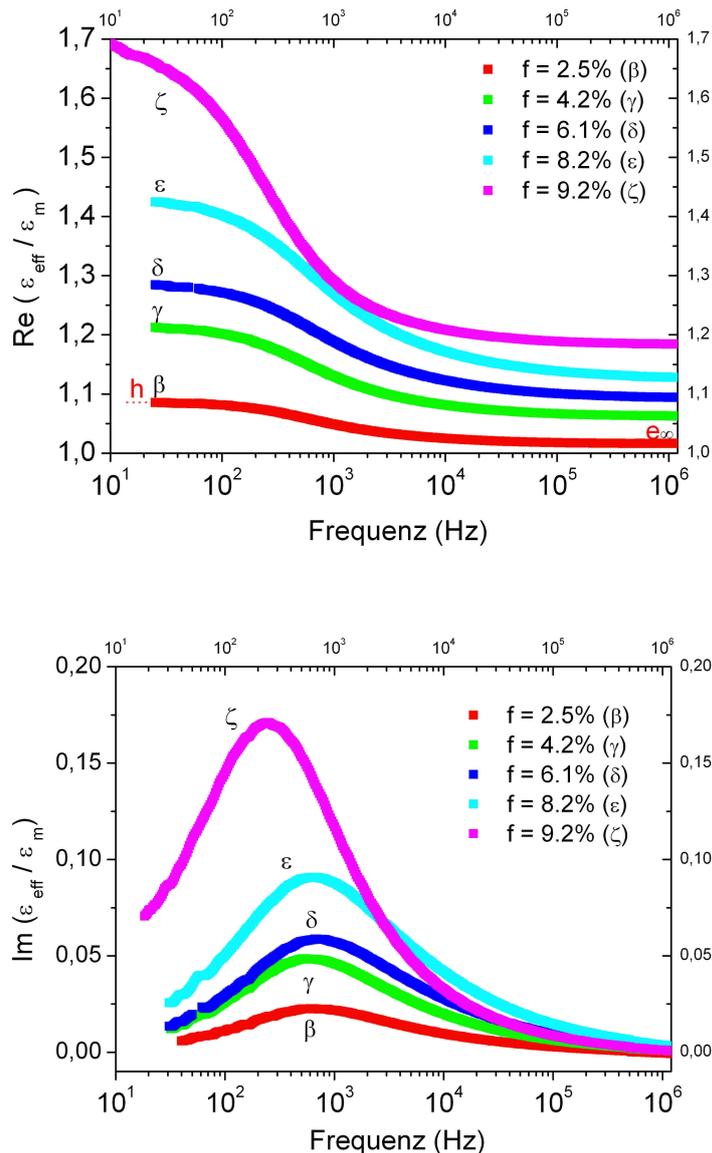


ABBILDUNG 5.2 – Real- und Imaginärteil der normierten effektiven Permittivität $\epsilon_{eff}/\epsilon_m$ (komplexer Quotient der effektiven Permittivität und die reine Matrix) von GaAs/Epoxy-Kompositen in Abhängigkeit von der Frequenz (Frequenzbereich: 20- 10^6 Hz) für Füllfaktoren zwischen 2.5% und 9.2%

erhalten, wurden zwei Informationen verwendet: erstens wurde die räumliche Verteilung der GaAs-Teilchen (Kugeln) als isotrop und monodispers angenommen, zweitens wurde für die Permittivität ϵ' der Bulk-Wert ($\epsilon'_{GaAs} = 13$) angenommen.

In Abb. 5.3 sind die normierten quasi-statischen Werte h als Funktion des Füllfaktors aufgetragen. Diese experimentellen Werte werden mit zwei Modellen, Maxwell-Garnett und Hanai-Bruggeman, verglichen. Die quasi-statischen Werte sind hilfreich, weil sie unabhängig von der Teilchenpermittivität sind und nur von dem Füllfaktor abhängen. Die Theorie sagt Werte vorher, die deutlich kleiner als die experimentellen sind. Das kann ein Zeichen sein, dass es keine zufällige räumliche Verteilung der Teilchen gibt, da beide Modelle nur unter dieser Voraussetzung gelten. Die Anwesenheit von Agglomeraten würde die Permittivität erhöhen. Aber es ist

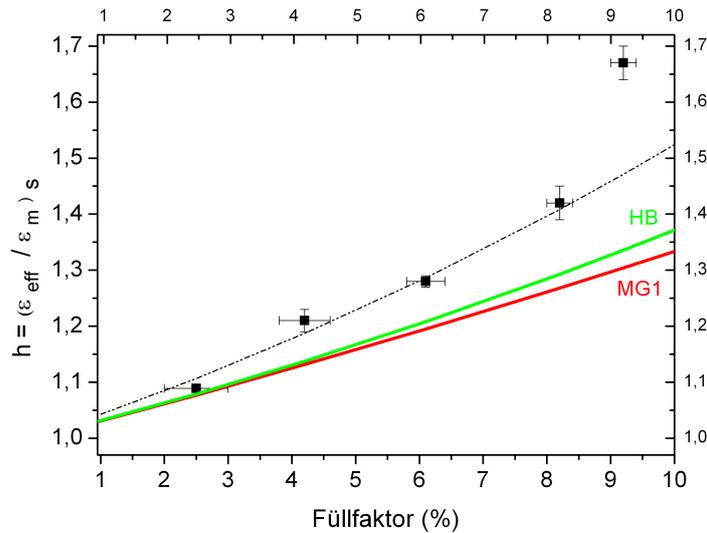


ABBILDUNG 5.3 – Normierte quasi-statische Permittivität $h = \left(\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m} \right)_s$ in Abhängigkeit des Füllfaktors für die GaAs/Epoxy-Komposite. Die experimentellen Daten werden mit den Modellen von Maxwell-Garnett (Gl. 2.11a) und Hanai-Bruggeman (Gl. 2.12) verglichen. Diese Modelle, die für zufällige räumliche Verteilung der Teilchen gelten, erwarten eine kleinere Permittivität als die gemessene. Eine mögliche Ursache ist die Anwesenheit von Agglomeraten.

zumindest klar, dass die GaAs/Epoxy-Komposite nicht durch das Maxwell-Garnett-Modell beschrieben werden.

In Abb. 5.4 ist eine TEM-Aufnahme eines GaAs-Komposits für einen Füllfaktor von 6.1%. Auf dieser Aufnahme kann man GaAs-Teilchen, die sehr irreguläre Formen und strukturelle Defekte besitzen, erkennen. Die strukturellen Defekte kommen von der groben mechanischen Zerstörung des GaAs-Wafers. Demnach entspricht wahrscheinlich die Permittivität der Teilchen nicht dem Wert der Permittivität des GaAs-Wafers, die Leitfähigkeit der Teilchen wird dabei auch verringert. Die GaAs-Teilchen haben eine Größe zwischen circa 1 und 5 μm . Auf den ersten Blick sind keine Agglomerate sichtbar, aber ihre Anwesenheit kann nicht ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen kann man sich nicht auf die oben berechnete Leitfähigkeit verlassen. Neue Methoden sollen entwickelt werden, um eine Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften ohne oder mit minimaler Information über die Mikrostruktur zu ermöglichen, sowie ohne Vorwissen über die Materialparameter. Oben wurde die Berechnung der Leitfähigkeit vorausgesetzt, dass die Permittivität der Teilchen bekannt ist, was aber eine i.a. unrealistische Situation ist.

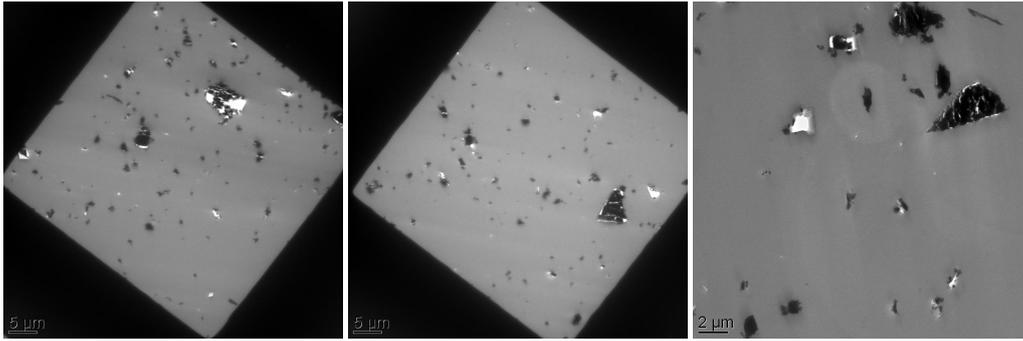


ABBILDUNG 5.4 – TEM-Aufnahmen eines GaAs/Epoxy-Komposits ($f = 6.1\%$). Man beachte die verschiedenen Vergrößerungen. (J. Schmauch, AG Birringer, Universität des Saarlandes)

5.2 Exakte niederfrequente untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit

5.2.1 Herleitung aus energetischen Betrachtungen

In Abschnitt 2.3.2 wurde der Parameter $\alpha = \frac{|\langle \mathbf{E} \rangle_p|^2}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p}$ aus energetischen Betrachtungen hergeleitet. Wie schon erwähnt zeigt dieser Parameter die Homogenität bzw. Heterogenität der Verteilung des elektrischen Felds in der Teilchenphase an und hängt daher von der Mikrostruktur ab. Setzt man $\varepsilon_p = \varepsilon'_p - i \varepsilon''_p = \varepsilon'_p - i \frac{\sigma_p}{\varepsilon_0 \omega}$ in Gl.2.28 ein, kann diese Gleichung als

$$\underbrace{\alpha \cdot \left\{ \frac{f}{|\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m|^2} \cdot \left(\varepsilon''_{eff} - \varepsilon''_m \cdot \frac{\varepsilon'_{eff}}{\varepsilon'_m} \right) \right\}}_{\text{mikrostrukturabhängig}} = \underbrace{\frac{\varepsilon''_p - \varepsilon''_m \cdot \varepsilon'_p / \varepsilon'_m}{|\varepsilon_p - \varepsilon_m|^2}}_{\text{Teilchen}} \quad (5.1)$$

umgeschrieben werden. Auf der rechten Seite der Gleichung erscheinen nur die Permittivitäten der Komponenten, die bekannte Permittivität der Matrix und die unbekannte der Teilchen. Auf der linken Seite der Gleichung gibt es zwei mikrostrukturabhängige Terme. Der erste Term α ist a priori unbekannt, aber kleiner gleich eins, der zweite Term besteht aus gemessenen Parametern. Somit ist es möglich die Teilchenpermittivität von der Mikrostruktur zu trennen. Allerdings liefert diese Gleichung noch keine analytische Formel für die Leitfähigkeit. Die rechte Seite der Gleichung wird wieder umgeschrieben:

$$\alpha \cdot \left\{ \frac{f}{|\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m|^2} \cdot \left(\varepsilon''_{eff} - \varepsilon''_m \cdot \frac{\varepsilon'_{eff}}{\varepsilon'_m} \right) \right\} = \frac{\varepsilon_0 \omega}{\sigma_p} \cdot \frac{1}{(1 - \omega t_2)^2 + (\omega t_1)^2} \cdot (1 - a \cdot \omega t_1) \quad (5.2)$$

wobei:

$$t_1 = \frac{\varepsilon_0 \cdot |\varepsilon'_p - \varepsilon'_m|}{\sigma_p} \quad (5.3a)$$

$$t_2 = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon''_m}{\sigma_p} \quad (5.3b)$$

$$a = \frac{\varepsilon''_m}{\varepsilon'_m} \cdot \frac{\varepsilon'_p}{|\varepsilon'_p - \varepsilon'_m|} \quad (5.3c)$$

Um zu sehen, welche Terme vernachlässigbar sind, wird beispielweise 10^{-6} S/m für die Teilchenleitfähigkeit eingesetzt, die Polarisationsfrequenz liegt dann in der Größenordnung von 1000 Hz.

- $\omega t_2 \ll 1$. Die Matrix kann Verluste aufweisen aber keine starke Gleichstromleitfähigkeit besitzen, die den MWS-Polarisationsprozess verstecken würde. Für $\varepsilon_m'' = 0.1$ liegt ωt_2 in der Größenordnung 10^{-6} bei 1 Hz und 10^{-3} bei 1000 Hz.
- $\omega t_1 \ll 1$. Bei 1 Hz und für einen kleinen dielektrischen Kontrast $|\varepsilon_p' - \varepsilon_m'| < 10$ liegt ωt_1 in der Größenordnung $5 \cdot 10^{-4}$ bei 1 Hz und $5 \cdot 10^{-1}$ bei 1000 Hz. Bei 1000 Hz ist dieser Term schon nicht mehr vernachlässigbar. Mit zunehmendem dielektrischen Kontrast wird der zugängliche Frequenzbereich verkleinert. Falls die Matrix keine starken Verluste besitzt, ist $a < 1$, so dass die gleichen Bedingungen für $a\omega t_1 \ll 1$ gelten.

Für $\omega t_1 \ll 1$ und $a\omega t_1 \ll 1$, d.h. im allgemeinen für Frequenzen deutlich unterhalb des Polarisationsfrequenz, ergibt sich für die Leitfähigkeit:

$$\sigma_p \geq \underbrace{\sigma_{p,min}}_{\alpha \cdot \sigma_p} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \omega}{f} \cdot \left(\frac{|\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m|^2}{\varepsilon_{eff}'' - \varepsilon_m'' \cdot \frac{\varepsilon_{eff}'}{\varepsilon_m'}} \right) \quad \text{wobei } \alpha \leq 1 \quad (5.4)$$

Für $\nu \ll \nu_{pol}$ liefert diese Gleichung eine exakte untere Grenze für die Leitfähigkeit. Sie ist gültig für jede beliebige Mikrostruktur. Außerdem sind nur die experimentell bestimmbaren dielektrischen Spektren des Komposits (ε_{eff}) und der Matrix (ε_m) nötig, um diese untere Grenze $\sigma_{p,min} < \sigma_p$ zu bestimmen. Die verbleibende Frage ist, inwieweit diese Abschätzung gut ist, da wir zunächst nur wissen, dass $\alpha \in [0 : 1]$ gilt. Um diese Frage beantworten zu können, kommen wir auf die Bedeutung von α zurück.

5.2.2 Bedeutung von α

Mit Hilfe von Gl. 2.28 kann man den Parameter α für eine bestimmte Mikrostruktur berechnen und damit Hinweise über die räumliche Feldverteilung in der Teilchenphase für diese Mikrostruktur erhalten. Wenn der Parameter α kleiner als eins ist, gibt es eine räumliche Änderung des elektrischen Felds (Amplitude, Richtung). Als Beispiel wird der Parameter α für die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Mikrostrukturen berechnet (2.8, 2.9, 2.11 und 2.12). Serienschaltung, Maxwell-Garnett 1 und Hanai-Bruggeman sind nicht-perkolierende Mikrostrukturen, Parallelschaltung und Maxwell-Garnett 2 sind perkolierende Mikrostrukturen. Als Parameter werden eine verlustfreie Matrix ($\varepsilon_m = 2$) und Teilchen mit der Permittivität ε_p ($\varepsilon_p' = 10, \sigma_p = 10^{-6}$ S/m) gewählt, die Konzentration ist 10%. Abb. 5.5 stellt die dielektrischen Spektren, bei denen außer bei der Parallelschaltung ein Grenzflächenpolarisationsprozess mit unterschiedlicher Stärke beobachtbar ist, dar. Im Unterschied zu den nicht-perkolierenden Systemen, ist der Verlustpeak für die perkolierenden Systeme unsichtbar. Wegen der Gleichstromleitfähigkeit, $\sigma_{eff} = \varepsilon_{eff}'' / \varepsilon_0 \omega$, divergiert der Imaginärteil der effektiven Permittivität bei niedrigen Frequenzen, so dass der Verlustpeak versteckt ist. Aus dem Realteil der effektiven Permittivität kann immer die Polarisationsfrequenz bestimmt werden. Als charakteristische Frequenz nehmen wir für die nicht perkolierenden-Systeme die Grenzflächenpolarisationsfrequenz ν_{pol} und für die perkolierenden Systeme die Frequenz ν_g , bei der $\varepsilon_{eff}'' = \varepsilon_{eff}'$. Diese Frequenzen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Der berechnete Parameter α ist für jede Mikrostruktur als Funktion der Frequenz in Abb. 5.6 aufgetragen. Für die Serien-, Parallelschaltung und Maxwell-Garnett 1- Modelle ist der Parameter α , wie erwartet, gleich eins, da die elektrische Feldverteilung in der Phase „p“ (siehe

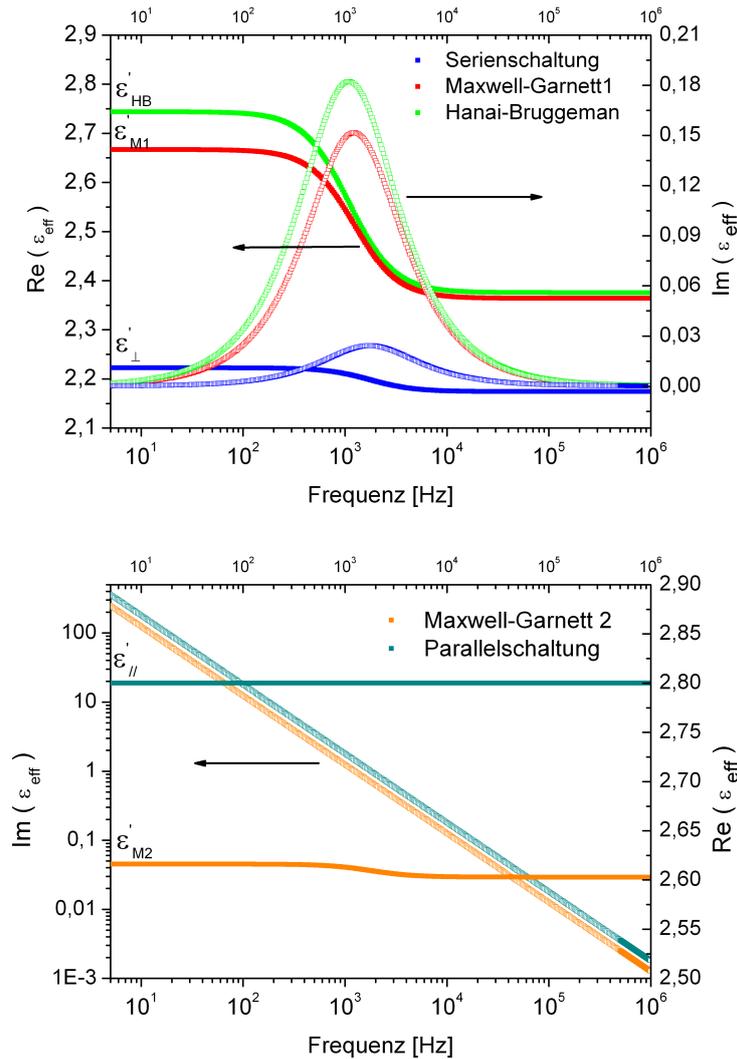


ABBILDUNG 5.5 – Real- und Imaginärteil der effektiven Permittivität als Funktion der Frequenz für drei nicht-perkolierende Mikrostrukturen: Serienschaltung (Schichten von Materialien senkrecht zum elektrischen Feld) Maxwell-Garnett 1 bzw. Hanai-Bruggeman (monodisperse bzw. polydisperse zufällige Verteilung von Kugeln) (oberes Bild), und für zwei perkolierende Mikrostrukturen: Parallelschaltung (Schichten von Materialien parallel zum elektrischen Feld) und Maxwell-Garnett 2 (Inverse Situation von Maxwell-Garnett 1) (unteres Bild). Ein Grenzflächenpolarisationprozess mit unterschiedlicher Stärke ist beobachtbar außer für die Parallelschaltung. Parameter: $\epsilon_m = 2$, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, $f = 0.1$

Abb. 2.6) homogen ist. Für die Modelle von Hanai-Bruggeman bzw. Maxwell-Garnett 2 ist der Parameter α kleiner als eins und frequenzabhängig. Für das Maxwell-Garnett 2-Modell ist die Feldverteilung homogen in der Matrixphase, aber nicht mehr in der Teilchenphase. Für das Hanai-Bruggeman-Modell wird ein Teilchen nicht nur dem externen homogenen Feld ausgesetzt, sondern auch dem Feld, das durch die umliegenden polarisierten Teilchen erzeugt wird, so dass $\alpha < 1$ ist. Bei niedrigen Frequenzen, wo der dielektrische Kontrast zwischen der Matrix und den leitfähigen Teilchen am größten ist, erreicht der α -Parameter sein Minimum, $\alpha_{\text{HB}} \approx 0.9$ bzw. $\alpha_{\text{MG2}} \approx 0.7$. Trotzdem ändert sich der Wert von α unterhalb der Polarisationsfrequenz im relevanten Frequenzbereich für die Berechnung der Leitfähigkeit in der Größenordnung von 5%. Für diese fünf Beispiele ist der Parameter gleich oder nah an eins, so dass die oben hergeleitete Gleichung Gl. 5.4 entweder eine exakte Bestimmung oder eine gute Ab-

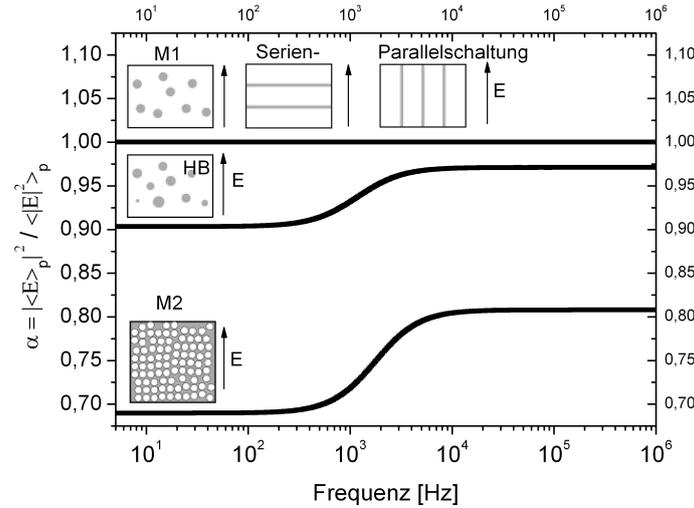


ABBILDUNG 5.6 – Berechnete $\alpha = \frac{|\langle \mathbf{E} \rangle_p|^2}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p}$ -Parameter für einfache Mikrostrukturen als Funktion der Frequenz. Er zeigt die Homogenität bzw. Heterogenität der Feldverteilung in der Teilchenphase. Für die Serienschaltung- und Parallelschaltung- und Maxwell-Garnett 1-Modelle ist sie homogen und frequenzunabhängig, während sie für die Modelle von Hanai-Bruggeman und Maxwell-Garnett 2 inhomogen und frequenzabhängig ist. Parameter: $\epsilon_m = 2, \epsilon'_p = 10, \sigma_p = 10^{-6} \text{ S/m}, f = 0.1, \epsilon_{eff}$ aus Abb. 5.5 werden in Gl 2.28 eingesetzt.

	Serienschaltung	MG1	HB
$\nu_{Pol} [\text{Hz}]$	1758	1226	1095
	Parallelschaltung	MG2	
$\nu(\epsilon''_{eff} = \epsilon'_{eff}) [\text{Hz}]$	633	475	
$\sigma_{eff} [\text{S/m}]$	1E-7	6.90E-8	

TABELLE 5.1 – Zusammenfassung der charakteristischen Frequenzen der dielektrischen Spektren bzw der Gleichstromleitfähigkeit der perkolierende Systeme in Abb. 5.5

schätzung der Leitfähigkeit der dispergierten Teilchen liefert. Dies ist möglich ohne die Verwendung von zusätzlichen Informationen. Natürlich sind Mikrostrukturen vorstellbar¹, bei denen der Parameter α sehr viel kleiner als eins wird.

5.2.3 Numerischer Test

Für Frequenzen deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationfrequenz liefert Gl. 5.4 eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit $\sigma_{p,min}$. In der Praxis ist der experimentell zugängliche Frequenzbereich begrenzt, so dass man nicht immer eine Dekade entfernt von ν_{Pol} messen kann. Es bleibt noch empirisch zu entscheiden, bis zu welcher Frequenz diese Gleichung noch angewendet werden kann. Um diese Frage beantworten zu können, invertieren wir die dielektrischen Spektren in Abb. 5.5 mit Hilfe dieser Gleichung. Das Ergebnis ist in Abb. 5.7 in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Als Hilfe sind die jeweiligen Positionen von ν_{Pol}

¹Als Beispiele kann man nennen: ein stark anisotropes System mit sehr langen Ellipsoiden, wovon nur ein vernachlässigbarer Teil parallel zum elektrischen Feld ist, oder ein perkolierendes System, wobei die Matrix keine Verluste hat, so dass sich der Parameter α auf die Perkolationsstärke C_f reduziert.

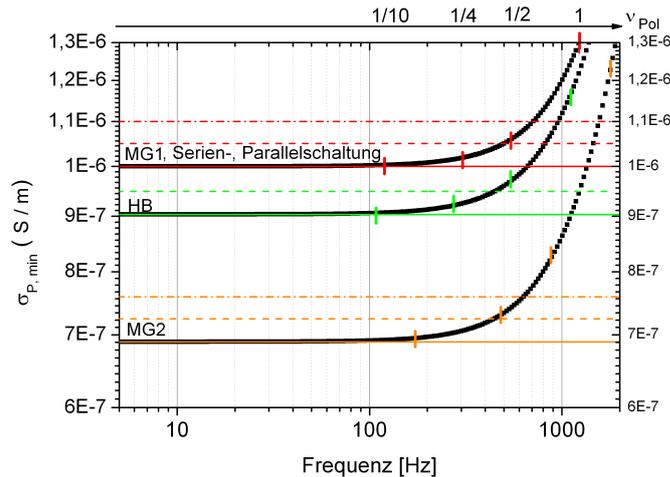


ABBILDUNG 5.7 – Berechnete untere Grenze der Teilchenleitfähigkeit ($\sigma_{p,min} \leq \sigma_p$) aus der Invertierung der dielektrischen Spektren von Abb. 5.5 für $\nu \ll \nu_{Pol}$. Die Positionen der Polarisationsfrequenzen ν_{Pol} bzw. $(0.1, 0.25, 0.5) \nu_{Pol}$ sind für die Modelle von Maxwell-Garnett 1, Hanai-Bruggeman und Maxwell-Garnett 2 eingezeichnet. Deutlich unterhalb von ν_{Pol} , $\nu \leq 0.1 \nu_{Pol}$, ist $\sigma_{p,min}$ frequenzunabhängig und ist gleich (Serien- bzw. Parallelschaltung, MG1) oder kleiner als σ_p (MG2, HB). Nähert man sich ν_{Pol} an, weicht $\sigma_{p,min}$ von diesem Plateauwert ab. Die Abweichung ist kleiner als 5% (gestrichelte Linie) bzw. 10% (Strich-Punkt-Linie) unterhalb 0.25 bzw. 0.5 ν_{Pol} . Der Effekt ist stärker für das perkolierende System MG2. ($\epsilon_m = 2, f = 0.1, \epsilon_{eff}$ aus Abb. 5.5 wurden in Gl 5.4 eingesetzt).

bzw. $(1/10, 1/4, 1/2) \cdot \nu_{Pol}$ gekennzeichnet. Im Niederfrequenzbereich ($\nu \leq 0.1 \nu_{Pol}$) sind die berechneten $\sigma_{p,min}$ -Werte frequenzunabhängig und kleiner oder gleich σ_p . Dieses Ergebnis wurde schon in Abschnitt 5.2.2 mit Hilfe des Parameters α gezeigt. In der Tat ist $\sigma_{p,min} = \alpha \cdot \sigma_p$ ($\alpha = 1$ für Maxwell-Garnett 1, Serien- und Parallelschaltung, $\alpha \approx 0.9$ für Hanai-Bruggeman und $\alpha \approx 0.7$ für Maxwell-Garnett 2). Wenn die Frequenz größer wird, steigt der Wert von $\sigma_{p,min}$ an und überschreitet letztlich σ_p . Das ist der Fall, selbst wenn α frequenzunabhängig ist. Es bedeutet nur, dass die Bedingungen für die Herleitung von Gl 5.4 nicht mehr erfüllt sind. Man unterscheidet zwei Fälle:

Nicht perkolierende Systeme: Je näher die Frequenz an ν_{Pol} ist, desto größer ist die Abweichung von $\sigma_{p,min}$ von dem Plateauwert. Unterhalb von $\nu_{Pol}/4$, bzw. $\nu_{Pol}/2$ ist die Abweichung von $\sigma_{p,min}$ von dem Plateauwert kleiner als 5% bzw. 10%. Das ist immer noch eine gute Abschätzung. Man kann also Gl 5.4 in dem Frequenzbereich unterhalb von $\nu_{Pol}/2$ anwenden. Oberhalb dieser Frequenz wird das Ergebnis immer fehlerhafter.

Perkolierende Systeme: Für perkolierende Systeme, die eine Gleichstromleitfähigkeit σ_{eff} besitzen, wurde die charakteristische Frequenz $\nu_g = \sigma_{eff}/\epsilon_0\omega$ eingeführt. Unterhalb dieser Frequenz ist die Abweichung von $\sigma_{p,min}$ von dem Plateauwert kleiner als 10%. Diese untere Grenze für die Leitfähigkeit ist schon bekannt: falls die Matrix keine Leitfähigkeit besitzt, vereinfacht sich die Gl. 5.4 zu $\sigma_{p,min} = \sigma_{eff}/f$. Mit den in Tabelle 5.1 zusammengefassten gemessenen Werten von σ_{eff} und $f = 0.1$ findet man wieder $\sigma_{p,min}$.

Bemerkungen:

- Die Grenzen $\nu_{Pol}/4$ bzw. $\nu_{Pol}/2$ sind nur empirische Hilfe. Man sollte im Gedächtnis behalten, dass diese Grenzen vom dielektrischen Kontrast $|\epsilon'_p - \epsilon'_m|$ abhängen (siehe

den Term ωt_1 in Gl. 5.3). Wählt man einen dielektrischen Kontrast gleich 5 anstatt 8, ist die Abweichung von $\sigma_{p,min}$ von dem Plateauwert kleiner als 1% bei $\nu_{Pol}/2$ und von der Größenordnung von 5% bei ν_{Pol} . Für einen dielektrischen Kontrast von 98 beträgt diese Abweichung 20% bei $\nu_{Pol}/2$ und 5% bei $\nu_{Pol}/4$. Im Allgemeinen wird $\sigma_{p,min}$ von dem Plateauwert umso eher abweichen, je größer der dielektrische Kontrast ist.

- Dieser numerische Test wurde für eine verlustfreie Matrix durchgeführt. Das Prinzip gilt auch für eine Matrix, die einen Relaxationsprozess in dem Frequenzbereich, wo der Grenzflächenpolarisationsprozess auftritt, aufweist. Diese Prozesse können sich auch überlagern. Als Grenzflächenpolarisationsfrequenz nimmt man das Maximum des Imaginärteils der normierten dielektrischen Spektren $\varepsilon_{eff}/\varepsilon_m$. Solange die Verluste der Matrix nicht stark sind, sollten sie keinen großen Einfluss auf den anwendbaren Frequenzbereich haben (siehe den Term ωt_2 in Gl. 5.2).
- Wird diese Gleichung auf ein reales System mit unbekannter Mikrostruktur angewendet, muss die mögliche Frequenzabhängigkeit von $\sigma_{p,min}$ vorsichtig interpretiert werden. Sie bedeutet nicht unbedingt, dass die Teilchenleitfähigkeit eine Frequenzabhängigkeit besitzt. Eine andere Erklärung ist, dass man entweder nicht weit genug von ν_{Pol} entfernt ist oder α keine Konstante ist.
- Es wird angenommen, dass die Eigenschaften der reinen Matrix sich in dem Komposit nicht erheblich ändern.
- Auf einer logarithmischen Skala ist nur die Größenordnung der Leitfähigkeit relevant. Eine Abschätzung der Leitfähigkeit mit 100% Fehler ist immer noch gut.

Bis jetzt wurde nur ein ideales System betrachtet. Für ein reales System sind andere Parameter, u.a. die Genauigkeit der Messung (möglicher systematischer Fehler, Rauschen der Messung), zu berücksichtigen. Außerdem kann der Füllfaktor fehlerbehaftet sein. Ist die Angabe des Füllfaktors kleiner bzw. größer als der reale Wert, wird die untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit aufwärts bzw. abwärts verschoben. Der relative Größtfehler, bedingt durch den Füllfaktor f , ist durch $\frac{\Delta\sigma_p}{\sigma_p} = \frac{\Delta f}{f}$ gegeben; er kann für kleine Konzentrationen groß werden. Falls es einen systematischen Fehler gibt, wird sich die untere Grenze auch verschieben. Als Beispiel: Eine Änderung von 5% für ε_{M1} (Abb. 5.5) entspricht einer Änderung von 40% für $\sigma_{p,min}$ (Abb. 5.7). Um den Einfluss des Rauschens der experimentellen Daten zu untersuchen, werden dielektrische Spektren künstlich verrauscht.² Das Ergebnis ist in Abb. 5.8 aufgetragen. Diese dielektrischen Spektren werden jetzt mit Hilfe der Gleichung 5.4 in eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit $\sigma_{p,min,ver}$ invertiert. Sie ist in Abb. 5.9 aufgetragen. Als Vergleich wurde auch $\sigma_{p,min}$ für die nicht verrauschten Kurven berechnet. Dieser Wert ist frequenzunabhängig. Unterhalb von $0.1 \nu_{Pol}$ schwankt $\sigma_{p,min,ver}$ sehr stark um $\sigma_{p,min}$. Oberhalb dieser Frequenz ist die Schwankung kleiner als 5%. Das ist in Gl. 5.4 schon vorhersehbar: Im Nenner dieser Gleichung gibt es ε''_{eff} und ε''_m . Beide sind bei tieferen Frequenzen sehr klein. Die kleinste Schwankung wird einen großen Einfluss auf das Ergebnis haben. Je nach Meßmethode und Frequenzbereich können solche kleinen Werte schon unterhalb der Auflösungsgrenze liegen. In der Praxis kann man also die Gl. 5.4 nur in dem Frequenzbereich anwenden, wo es noch hinreichende große Verluste gibt ($\tan(\delta) > (\tan(\delta))_{min} \geq R$).

² $\varepsilon'(v) = \varepsilon'(v) + R \cdot B(v)$, $\varepsilon''(v) = \varepsilon''(v) + R \cdot B(v)$, $B(v)$ ist eine Funktion, die eine zufällige Zahl zwischen -1 und 1 liefert, R ist der Rauschparameter.

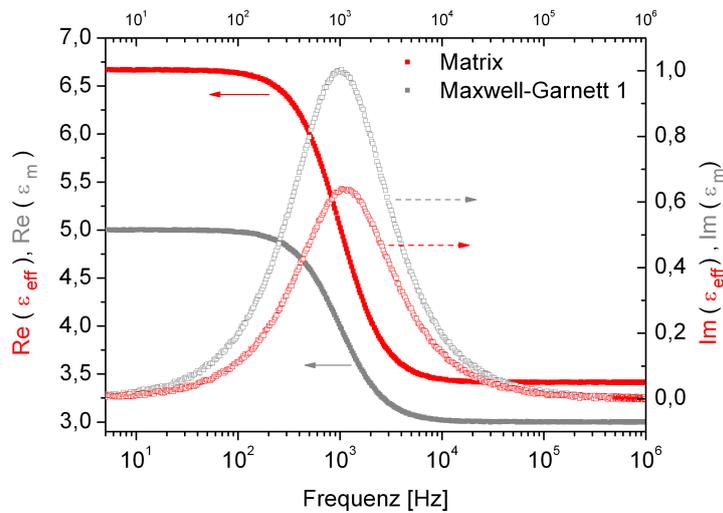


ABBILDUNG 5.8 – Real- und Imaginärteil der Permittivität der Matrix bzw. der effektiven Permittivität für die Mikrostruktur Maxwell-Garnett 1 als Funktion der Frequenz. Der Relaxationsprozess der Matrix und der Polarisationsprozess überlagern sich. Die dielektrischen Spektren werden künstlich verrauscht.

Parameter: $\epsilon_m = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}$ ($\epsilon_\infty = 3$, $\Delta\epsilon = 2$, $\tau = 1/(2000\pi)s$), $f = 0.1$, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = 10^{-6} S/m$ werden in Gl 2.11a eingesetzt, Rauschparameter: $R = 5 \cdot 10^{-3}$).

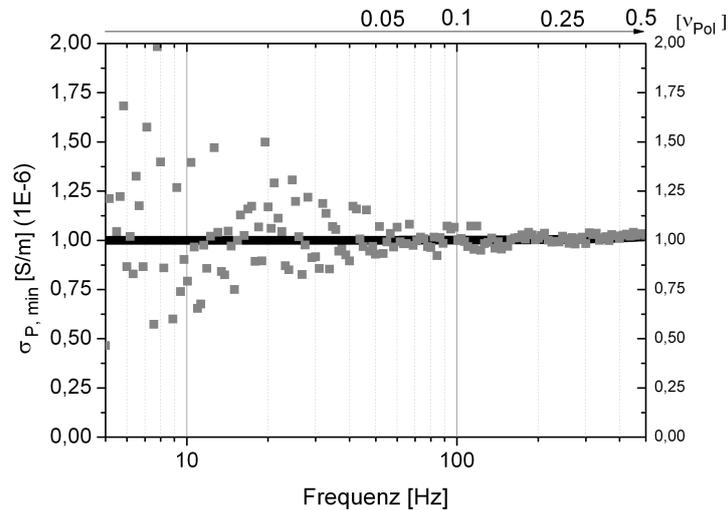


ABBILDUNG 5.9 – Berechnete untere Grenze der Teilchenleitfähigkeit ($\sigma_{p,min} \leq \sigma_p$) aus der Invertierung der dielektrischen Spektren in Abb. 5.8 für $\nu \ll \nu_{pol}$. Die schwarze Kurve ist das Ergebnis für die Invertierung der dielektrischen Spektren ohne Rauschen. Unterhalb von $0.1 \cdot \nu_{pol}$ fluktuiert $\sigma_{p,min}$ sehr stark um diesen Mittelwert. (ϵ_m , f , ϵ_{eff} aus Abb. 5.8 wurden in Gl 5.4 eingesetzt).

5.2.4 Anwendung auf experimentelle Daten

Diese Methode kann jetzt auf die GaAs/Epoxy-Komposite angewendet werden. Die dielektrischen Spektren von Abb. 5.1 werden mit Hilfe der Gl. 5.4 in einer niederfrequenten unteren Grenze $\sigma_{p,min}$ für die Teilchenleitfähigkeit invertiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.10 in dem Frequenzbereich unterhalb der halben Grenzflächenpolarisationsfrequenz dargestellt. Für dieses reale System ist kein Plateauwert erkennbar. Unterhalb von $0.1 \cdot \nu_{pol}$ ist die Frequenzabhängigkeit von $\sigma_{p,min}$ sehr stark aufgrund des starken Rauschens der Kurve bei niedrigen Frequenzen. Für drei Konzentrationen ($f=4.2, 6.1, 8.2\%$) liegen die Kurven aufeinander. Das ist ein Zeichen, dass die Analyse kohärent ist. Wie es später erläutert wird, liefert die Analyse allerdings nicht unbedingt die gleichen Grenzen bei unterschiedlicher Konzentration: Je komplizierter die Mikrostruktur ist, desto weiter entfernt kann die untere Grenze von dem realen Wert sein. Dies gilt auch bei steigender Konzentration. Da die Kurve für die niedrigste Konzentration ($f = 2\%$) deutlich unterhalb von den anderen liegt, ist wahrscheinlich eine Unsicherheit in dem Füllfaktor anzunehmen. Wie bereits oben erwähnt, deutet das abweichende dielektrische Spektrum für die höchste Konzentration ($f = 9.2\%$) auf eine andere Mikrostruktur für diese Konzentration hin, so dass man auch eine andere untere Grenze erwarten kann ($\sigma_{p,min} = \alpha \cdot \sigma_p$).

Die Bulk-Gleichstromleitfähigkeit des GaAs-Wafers wurde mit einer Van-der-Pauw Messung bestimmt [103, 104]. Diese Methode erlaubt die Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit einer Probe beliebiger Geometrie³. Sie beträgt $(8 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$ und stimmt mit der Angabe des Lieferanten *CrysTech*, der einen spezifischen Widerstand $\rho > 10^5 \Omega\text{m}$ angibt, überein. Die Permittivität des GaAs-Wafers wurde auch als Funktion der Frequenz zwischen $50 - 10^6 \text{ Hz}$ gemessen (nicht gezeigt). Der Realteil der Permittivität ist frequenzunabhängig und beträgt 14 ± 1 . Aus dem Imaginärteil kann man den Plateauwert der Leitfähigkeit berechnen. Sie ist also frequenzunabhängig und beträgt $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$. Dieser Wert ist kleiner als die von der Van-der-Pauw-Messung erhaltene Leitfähigkeit. Selbst mit der Kontaktierung der Probe sind nicht alle Kontaktwiderstände eliminiert. Aber das zeigt uns wenigstens, dass die Leitfähigkeit des GaAs frequenzunabhängig ist. Als realen Wert nehmen wir den Van-der-Pauw-Wert, da bei dieser Methode Kontaktwiderstände keine Rolle spielen.

$\sigma_{p,min}$ liegt also eine Größenordnung unterhalb des Bulk-Wertes. Dafür können wir verschiedene Erklärungen vorgebracht werden. Erstens kann aufgrund einer räumlichen Änderung des elektrischen Felds in der Phase der Teilchen der Parameter α kleiner als 1 sein. Als Beispiel kann man nennen: Wechselwirkung zwischen den Teilchen, Anwesenheit von Agglomeraten. Außerdem können die Agglomerate eine kleinere Leitfähigkeit und eine höhere Permittivität ϵ' als die Einzelteilchen besitzen, wenn es Kontaktwiderstände zwischen den Teilchen eines Agglomerats gibt. Die berechnete untere Grenze für die Leitfähigkeit kommt aus einer makroskopischen Größe und ist also eine Mittelung über alle Beiträge zur Leitfähigkeit. Zweitens entspricht die Teilchenleitfähigkeit nicht unbedingt dem Bulk-Wert des GaAs-Wafers. Durch die mechanische Zerstoßung des Wafers können strukturelle Defekte (siehe Abb. 5.4) auftreten, so dass die Leitfähigkeit reduziert wird.

5.2.5 Zusammenfassung

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Gleichung (Gl. 5.4) liefert eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit $\sigma_{p,min} = \alpha \cdot \sigma_p$ im Niederfrequenzbereich für $\nu \ll \nu_{pol}$. Sie wurde ohne Information über die Mikrostruktur hergeleitet, so dass sie für jede Mikrostruktur gilt. Da der

³Die Van-der-Pauw-Methode braucht 4 Kontaktpunkte am Rand der Probe. Der Strom fließt zwischen zwei Kontakten; zwischen den beiden anderen Kontakten wird die Spannung gemessen. Mit zyklischer Vertauschung werden insgesamt acht Messungen durchgeführt, um den Einfluss der Geometrie (die Dicke muss schon bekannt sein) und der Kontaktwiderstände zu eliminieren.

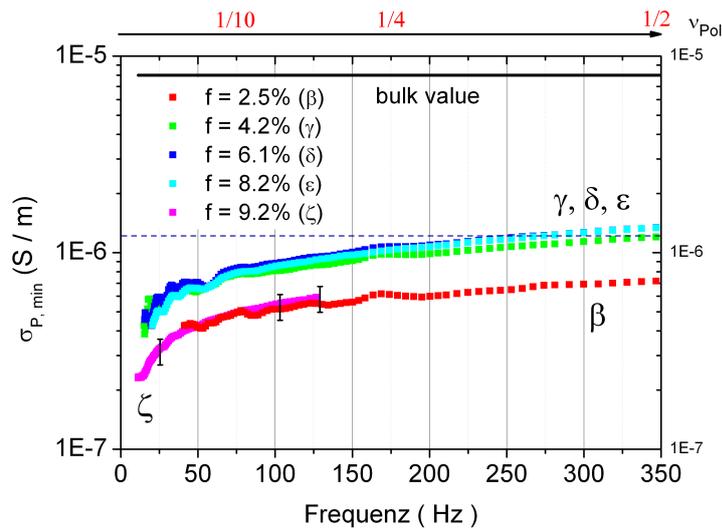


ABBILDUNG 5.10 – Berechnete untere Grenze der Teilchenleitfähigkeit ($\sigma_{p,min} \leq \sigma_p$) aus der Invertierung der dielektrischen Spektren in Abb. 5.1 für $\nu \ll \nu_{Pol}$. Die schwarze Kurve entspricht der Gleichstromleitfähigkeit des „Bulk-Wafers“ (Messung mittels einer Van der Pauw Methode). ($\epsilon_m, f, \epsilon_{eff}$ aus Abb. 5.1 werden in Gl 5.4 eingesetzt).

Parameter α häufig in der Größenordnung von 1 liegt, ist sie eine gute Abschätzung für die Teilchenleitfähigkeit. Sie ist im Niederfrequenzbereich anwendbar: im Allgemeinen unterhalb von $\nu_{Pol}/2$, wobei aus meßtechnischen Gründen der effektive Verlustwinkel $\tan(\delta)$ größer als $5 \cdot 10^{-3}$ sein sollte. Eine Frequenzabhängigkeit von $\sigma_{p,min}$ muss vorsichtig interpretiert werden. Diese Gleichung kann nicht nur benutzt werden, um Kenntnis über die Eigenschaften der Teilchen zu gewinnen. Falls die Größenordnung von σ_p bekannt ist, kann sie auch helfen, dielektrische Spektren zu interpretieren: Kann ein bestimmter Verlustpeak einem Grenzflächenpolarisationsprozess entsprechen? Letztendlich bedeutet ein Wert von $\sigma_{p,min}$ deutlich kleiner als die Bulkleitfähigkeit entweder eine Änderung der Teilchenleitfähigkeit (Größeneffekte, strukturelle Defekte) oder einen sehr kleinen α -Parameter (sehr inhomogene Feldverteilung, Agglomerate usw.).

5.3 Grenze für die Teilchenpermittivität (ϵ'_p, σ_p) aus der Spektraldarstellung

Bei dielektrischen Spektren von Kompositen, in denen ein Polarisationsprozess erkennbar ist, erlaubt der in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Formalismus der Spektraldarstellung, Informationen über die intrinsischen Eigenschaften der Teilchen zu gewinnen, solange diese nicht perkolieren ($f < f_c$). Selbst ohne oder mit minimaler Information über die Mikrostruktur (Isotropie) erhält man untere und obere Grenzen für die Permittivität und die Leitfähigkeit der Teilchen. Das Prinzip wird im Folgenden numerisch illustriert und auf experimentelle Daten angewendet.

5.3.1 Prinzip

5.3.1.1 Herleitung der Hauptgleichung

Diese Methode stützt sich auf die Gleichungen 5.5 der Spektraldarstellung mit ihrem quasi-statischen Spezialfall $h(f)$:

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m} = 1 + f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{t+n} dn, \quad h(f) \stackrel{t=0}{=} 1 + f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} dn \quad (5.5)$$

Werden die beiden Ausdrücke voneinander abgezogen, ergibt sich die Gleichung 5.6a. Unmittelbar experimentell zugänglich sind die gemessene normierte effektive Permittivität $\varepsilon_{eff}/\varepsilon_m$ und ihr quasi-statischer Wert $h(f)$; unbekannt sind die Spektraldichte $g_f(n)$ und die Funktion $t = \frac{1}{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1}$. Mittels einer Taylor-Entwicklung der Funktion $\mathcal{F}(n) = \frac{t}{t+n}$ um den Entwicklungspunkt $n = 1$ lässt sich der Term $\frac{t}{(t+n)^{k+1}}$ aus dem Integral ausklammern und wir erhalten in Gl.5.6b eine unendliche Reihe mit reellen Koeffizienten a_{k+1} .⁴

$$\underbrace{\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m}}_{\text{gemessen}} = \underbrace{h}_{\text{QS Wert}} - f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} \cdot \underbrace{\frac{t}{t+n}}_{\text{Taylor-Entwicklung (um } n=1)} \cdot dn \quad (5.6a)$$

$$= h - \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{\left(f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} \cdot (1-n)^k \cdot dn \right)}_{a_{k+1}} \cdot \frac{t}{(t+1)^{k+1}} \quad (5.6b)$$

$$= h - \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} \cdot \frac{t}{(t+1)^{k+1}} \quad (5.6c)$$

In der Folge wird die Abkürzung $\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m} := e$ benutzt, so dass diese Hauptgleichung als:

$$h - e = t \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{k+1}}{(1+t)^{k+1}} \quad (5.7)$$

umgeschrieben werden kann.

5.3.1.2 a_{k+1} -Koeffizienten

Die a_{k+1} Koeffizienten sind reell und hängen von der Mikrostruktur ab. Mit Hilfe der Summenregeln (Gl.2.19) können die drei ersten Koeffizienten a_{k+1} ($k=0,1,2$) berechnet werden:

$$a_1 = f \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} dn = h - 1 \quad (5.8a)$$

$$a_2 = f \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} (1-n) dn = a_1 - f \quad (5.8b)$$

bei isotropen Systemen:

$$a_3 = f \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} (1-n)^2 dn = a_2 - f \cdot \frac{2+f}{3} \quad (5.8c)$$

⁴Andere Taylor-Entwicklungen der Funktion $\mathcal{F}(n)$ sind möglich und führen zu der Definition einer unendlichen Reihe mit neuen Koeffizienten. Die unendliche Reihe mit den a_{k+1} -Koeffizienten konvergiert für $1/|1+t| < 1$

Für die nächsten Koeffizienten ($k > 2$) kann man rein mathematisch eine obere und untere Grenze angeben. Die Koeffizienten sind immer nur eine Funktion des quasi-statischen Werts h und der Konzentration f . In der Tat kann man mit Hilfe der Schwarzschen Ungleichung zeigen (siehe Anhang C), dass es $a_{k+1,min}$ - bzw. $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten gibt, für die allgemein gilt:

$$a_{k+1}^{min} \leq f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} \cdot (1-n)^k \cdot dn \leq a_{k+1}^{max} \quad (5.9)$$

$a_{k+1,min}$ -Koeffizienten: Die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten sind (Gl. C.6):

$$a_{k+2,min} = a_2 \cdot \left(\frac{a_3}{a_2} \right)^k \quad k \geq 1 \quad (5.10)$$

Je nachdem, ob eine beliebige oder eine isotrope Mikrostruktur, vorliegt, unterscheiden sich die Koeffizienten von a_3 aufwärts (siehe Gl. 5.8): $a_{3,iso} = h - 1 - \frac{5}{3}f - \frac{1}{3}f^2 \geq a_{3,bel} = a_2^2/a_1 = (h - 1 - f)^2/(h - 1)$. Daher ergeben sich zwei Koeffizientenreihen. Die Information über die Isotropie erlaubt die Definition einer besseren Grenze, wie man später noch sehen wird. Die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten konvergieren gegen Null, für $k \rightarrow \infty$.

$a_{k+1,max}$ -Koeffizienten: Die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten ergeben sich zu (Gl. C.27):

$$a_{k,max} = \underbrace{h - 1 - \frac{3f}{1-f}}_{a_\infty} + \frac{9 \cdot f}{(1-f) \cdot (2+f)} \cdot \left(\frac{2+f}{3} \right)^k \quad (5.11)$$

Sie sind für eine **isotrope** Mikrostruktur definiert. Die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten konvergieren gegen a_∞ . Meistens ist a_∞ von null verschieden. Nur für den Maxwell-Garnett 1-Grenzfall $h_{M1} = 1 + 3f/(1-f)$ gilt $a_\infty = 0$, obwohl $\lim_{k \rightarrow \infty} f \cdot \int_0^1 \frac{g}{n} \cdot (1-n)^k \cdot dn = 0$ für nicht perkolierende Systeme gilt ($g(n=0) = 0$). Es fehlen offensichtlich zusätzliche Informationen zur Mikrostruktur, um bessere obere Grenzen für a_k herzuleiten.

5.3.1.3 Invertierung der Hauptgleichung

Das Prinzip ist schon klar: Gl. 5.7 teilt sich in zwei Gleichungen: die erste für die minimalen Werte der a_{k+1} Koeffizienten (a_{k+1}^{min}), die zweite für die maximalen Werte (a_{k+1}^{max}). Auf den quasi-statischen Wert und die normierte Permittivität kann experimentell zugegriffen werden. Diese Gleichungen können analytisch oder numerisch, i.A. durch die Suche nach komplexen Nullstellen, gelöst werden; damit kann t bzw. die Teilchenpermittivität ϵ_p bestimmt werden. Die detaillierten Berechnungen sind in Anhang C zu finden.

Invertierung der Hauptgleichung für die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten: Für eine beliebige Mikrostruktur gilt $a_3 = a_2^2/a_1$, d. h. $a_3/a_2 = a_2/a_1$. Mit den $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten (Gl. 5.10) wird die Hauptgleichung 5.7:

$$h - e = \frac{a_1 \cdot t}{1 + t} \cdot \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a_2/a_1}{1 + t} \right)^k}_{\text{geometrische Reihe}} \quad (5.12)$$

Die analytische Lösung⁵ für eine **beliebige** Mikrostruktur lautet:

$$\frac{1}{t} = \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e} \quad (5.13)$$

bzw. $\varepsilon_p/\varepsilon_m$:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}} \quad (5.14)$$

Das niederfrequente Limit ($\nu \ll \nu_{Pol}$, $e-1 \approx h-1$) der Gl. 5.13 liefert

$$\frac{1}{t} = \frac{(h-1)^2}{f} \cdot \frac{1}{h-e} \quad (5.15)$$

wodurch sich eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit ermitteln lässt (Anhang C.4).

Das hochfrequente Limit ($\nu \gg \nu_{Pol}$, $e \rightarrow e_\infty$) der Gl. 5.14 liefert

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{e_\infty-1}{f} \cdot \frac{h-1}{h-e_\infty} \quad (5.16)$$

Diese Gleichung ist real und erlaubt es eine untere Grenze von ε'_p zu bekommen (siehe Anhang C.4). Für eine isotrope Mikrostruktur wird die Hauptgleichung 5.7 zu

$$h-e = t \cdot \left(\frac{a_1}{1+t} + \frac{a_2}{(1+t)^2} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a_3/a_2}{1+t} \right)^k \right) \quad (5.17)$$

Die analytische Lösung⁶ für eine **isotrope** Mikrostruktur lautet:

$$\boxed{t = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} + \frac{e-1-f}{e-1} \right) \cdot \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} \cdot \frac{h-e}{e-1}}{\left(\frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} + \frac{e-1-f}{e-1} \right)^2}} \right)} \quad (5.18)$$

Das niederfrequente Limit lautet:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{h-e} \cdot \left(e-1 + \frac{(h-1-f) \cdot (e-1-f)}{f \cdot (2+f)/3} \right) \quad (5.19)$$

Invertierung der Hauptgleichung für die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten: Mit den $a_{k,max}$ -Koeffizienten (Gl. 5.11) wird die Hauptgleichung 5.7 zu:

$$h-e = \frac{t}{1+t} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a_\infty}{(1+t)^k} + \frac{3f}{(1-f)} \cdot \left(\frac{2+f}{3} \cdot \frac{1}{1+t} \right)^k \right) \quad (5.20)$$

⁵Die geometrische Reihe konvergiert, falls $\frac{a_2/a_1}{|1+t|} < 1$, $\sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q}$ für $|q| < 1$

⁶Die geometrische Reihe konvergiert, falls $\frac{a_3/a_2}{|1+t|} < 1$.

Diese Gleichung wurde für eine **isotrope** Mikrostruktur hergeleitet. Die analytische Lösung⁷ lautet:

$$\frac{1}{t} = \frac{3}{1-f} \cdot \frac{e-1}{1 + \frac{3f}{1-f} - e} \quad (5.21)$$

bzw. für $\varepsilon_p/\varepsilon_m$:

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{3}{1-f} \cdot \frac{e-1}{1 + \frac{3f}{1-f} - e} \quad (5.22)$$

oder anders ausgedrückt:

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h_{M1}-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h_{M1}-e} \quad (5.23)$$

wobei h_{M1} der quasi-statische Wert für die Mikrostruktur *Maxwell-Garnett 1*, $h_{M1} = 1 + 3f/(1-f)$, ist (siehe Gl.2.13).

5.3.1.4 Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$

Für den Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$ gilt die vorherige Darlegung nur im Niederfrequenzbereich ($v \ll v_{Pol}$). Bei höheren Frequenzen bleibt das Prinzip der Herleitung gleich. Die detaillierten Erklärungen sind in Anhang C.3 zu finden. Bei höheren Frequenzen ergibt sich mittels einer Taylor-Entwicklung der Gleichung 5.6a die Hauptgleichung:

$$1 - e = \frac{1}{-t} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} f \cdot \frac{c_k}{(-t)^k} \quad (5.24)$$

wobei $c_k = f \cdot \int_0^1 g \cdot n^k dn$. Als untere Grenze für die c_k gilt:

$$c_k \geq f \cdot \left(\frac{f}{h-1} \right)^k \quad \text{beliebige Mikrostruktur} \quad (5.25a)$$

$$c_k \geq f \cdot \left(\frac{f}{h_{M1}-1} \right)^k \quad \text{isotrope Mikrostruktur} \quad (5.25b)$$

Die $c_{k,min}$ -Koeffizienten konvergieren schnell gegen null. Daraus folgt für die analytische Formel:

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e} \quad \text{beliebige Mikrostruktur} \quad (5.26a)$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h_{M1}-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h_{M1}-e} \quad \text{isotrope Mikrostruktur} \quad (5.26b)$$

Man beachte, dass die Gleichung 5.26a die gleiche ist wie die mit den $a_{k,min,bel}$ -Koeffizienten hergeleitete Gleichung für $\varepsilon_p/\varepsilon_m \geq 1$, und dass die Gleichung 5.26b der mit den $a_{k,max}$ -Koeffizienten hergeleitete Gleichung für $\varepsilon_p/\varepsilon_m \geq 1$ entspricht.

Die Hauptgleichung 5.7, wie ihre Lösungen, ist komplex. Inwieweit die Gleichungen 5.14, 5.18 und 5.22 als untere oder obere Grenze für σ_p und ε'_p gelten, wird in der Folge erläutert (Abschnitt 5.3.2 sowie Anhang C.4).

⁷Die geometrische Reihe konvergiert, falls $\frac{(2+f)/3}{|1+t|} < 1$.

5.3.1.5 Zusätzliche Wege für die Herleitung von Grenzen aus der Spektraldarstellung

Um zusätzliche Grenzen zu finden, beginnen wir wieder mit der Hauptgleichung der Spektraldarstellung (Gl. 5.5, siehe auch Anhang C.5). Die normierte effektive Permittivität $e = e' - \iota \cdot e''$ ist durch

$$e - 1 = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{1}{n+t} \cdot dn \quad (5.27a)$$

bzw. mit der Definition von $t = (((\varepsilon_p/\varepsilon_m)' - 1) - \iota \cdot (\varepsilon_p/\varepsilon_m)'')^{-1} = (a - \iota \cdot b)^{-1}$ durch

$$e - 1 = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{1}{n + \frac{1}{a-\iota b}} \cdot dn \quad (5.27b)$$

gegeben. Werden der Imaginärteil und der Realteil getrennt, erhalten wir:

$$e' - 1 = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{a \cdot (1 + a \cdot n) + n \cdot b^2}{(1 + a \cdot n)^2 + (b \cdot n)^2} \cdot dn \quad (5.28a)$$

$$e'' = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{b}{(1 + a \cdot n)^2 + (b \cdot n)^2} \cdot dn \quad (5.28b)$$

Für diese Integrale können Grenzen gefunden werden. Ist eine untere Grenze $a_{min} = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)_{min}$ mit einem anderen Verfahren bestimmt worden (s.o.), so kann man nun aus Gl. 5.28 eine untere Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$ herleiten (im Hochfrequenzbereich $\nu \gg \nu_{pol}, e'' \ll e'$). Die Details der Herleitung befinden sich in Abschnitt C.5.

Für $e_\infty > 1$ ergibt sich als untere Grenze für $b = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)'' \geq \frac{a_{min} \cdot e''}{(e' - 1) - \frac{a_{min}^2 \cdot f^2}{(h-1) + f \cdot (2a_{min} + a_{min}^2 \cdot d)}} \quad \nu \gg \nu_{pol}, e_\infty > 1 \quad (5.29)$$

wobei d gleich 1 bzw. 1/3 für eine beliebige bzw. isotrope Mikrostruktur ist. Wie in der Folge bewiesen wird, kann a_{min} aus Gl. 5.14 bzw. Gl. 5.18 für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur bestimmt werden.

Für $e_\infty < 1$ ergibt sich als untere Grenze für $b = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$, mit der Abkürzung $x = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)'$:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)'' \geq e'' \cdot \min \left(x_{min} \cdot \frac{1 - x_{min}}{1 - e'}, x_{max} \cdot \frac{1 - x_{max}}{1 - e'} \right) \quad \nu \gg \nu_{pol}, e_\infty < 1 \quad (5.30)$$

Für $x \leq 1$ sind x_{min} und x_{max} immer definiert. x_{min} kann aus Gl. 5.26a bzw. Gl. 5.26b für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur bestimmt werden. x_{max} ⁸ ist durch die Serienschaltung gegeben:

$$x_{max} = 1 - \frac{h_\perp - 1}{f} \cdot \left(\frac{1 - e}{h_\perp - e} \right)' \quad (5.31)$$

wobei $h_\perp = (1 - f)^{-1}$.

⁸Das gleiche Ergebnis kann mit der Gleichung Gl. 2.8 und $\varepsilon_{eff,\perp} < \varepsilon_{eff}$ erhalten werden: im HF-Bereich gilt, für $e' < (1 - f)^{-1}$: $x_{max} = f \cdot e' / (1 - (1 - f)e')$.

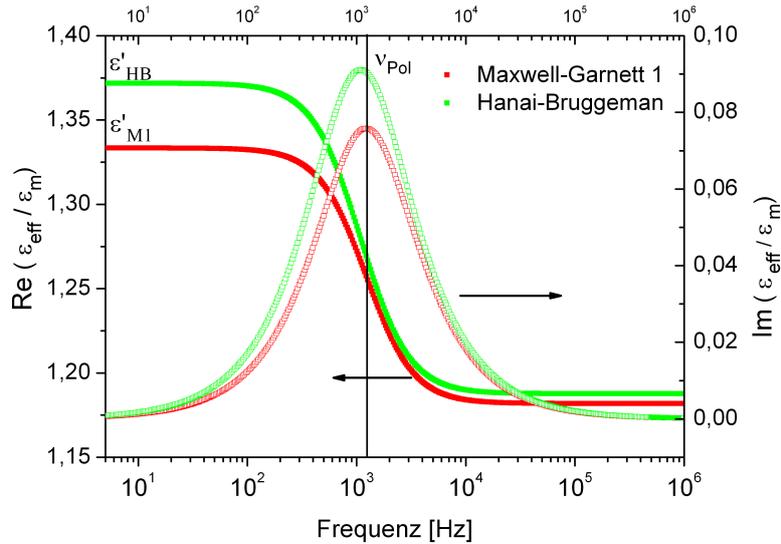


ABBILDUNG 5.11 – Real- und Imaginärteil der normierten effektiven Permittivität ($\epsilon_{eff}/\epsilon_m$) in Abhängigkeit der Frequenz für die Modelle von Maxwell-Garnett 1 und Hanai-Bruggeman. Die entsprechenden dielektrischen Spektren ϵ_{eff} sind in Abb. 5.5 dargestellt. Parameter: $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, $\epsilon'_p = 10$, $\epsilon'_m = 2$, $f = 0.1$

5.3.2 Numerischer Test

Wir illustrieren diese Methode mit der Invertierung der in Abb. 5.11 und Abb. 5.12 dargestellten normierten dielektrischen Spektren ($\epsilon_{eff}/\epsilon_m$). Diese Spektren wurden für zwei Mikrostrukturen: Maxwell-Garnett 1 und Hanai-Bruggeman modelliert. Als Parameter wurden eine verlustfreie Matrix, leitfähige Teilchen und eine Konzentration von 10% gewählt:

- $\epsilon_p/\epsilon_m > 1$: $\epsilon_m = 2$, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m (Abb. 5.11)
- $\epsilon_p/\epsilon_m < 1$: $\epsilon_m = 10$, $\epsilon'_p = 2$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m (Abb. 5.12)

Die normierten quasi-statischen Werte h_{MG1} bzw. h_{HB} sind aus den dielektrischen Spektren bestimmbar.⁹ e_∞ ist kleiner bzw. größer als eins, falls die Matrix eine höhere bzw. kleinere Permittivität als die Teilchen besitzt.

5.3.2.1 a_{k+1} -Koeffizienten

Für jedes in Abb. 5.11 dargestellte normierte Spektrum (Maxwell-Garnett 1 und Hanai-Bruggeman) können die minimalen Werte der a_{k+1} -Koeffizienten (Gl. 5.10 mit $a_{3,iso}$ bzw. $a_{3,bel}$ für eine isotrope bzw. beliebige Mikrostruktur) und die maximalen Werte der a_{k+1} -Koeffizienten (Gl. 5.11, gültig nur für eine isotrope Mikrostruktur) berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.13 dargestellt. Die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur ist ein Spezialfall: die $a_{k+1,min}$ - und die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten sind gleich. Für diesen Wert des quasi-statischen Falls $h_{M1} = \frac{1+2f}{1-f}$ ist a_∞ null, so dass die $a_{k+1,max}$ auch gegen null konvergieren. Für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur liegen die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten für eine isotrope Mikrostruktur ein wenig über der einer beliebigen Mikrostruktur und konvergieren gegen Null.

⁹ siehe auch Gl. 2.13 und Gl. 2.14

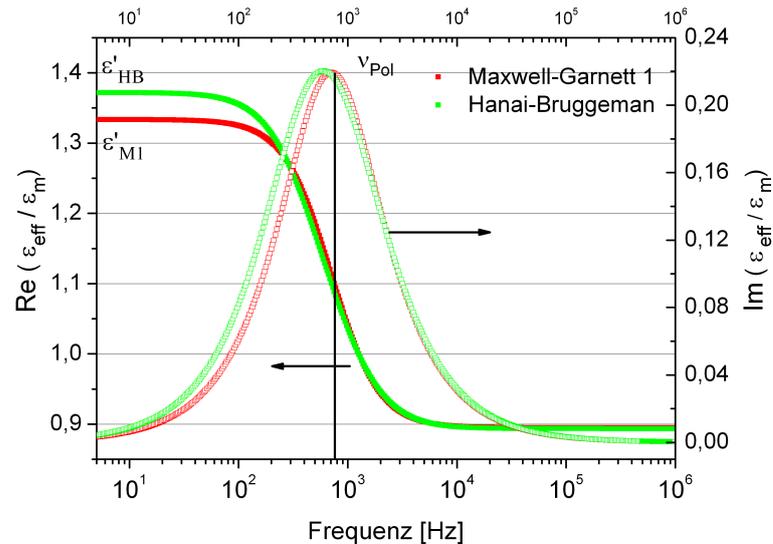


ABBILDUNG 5.12 – Real- und Imaginärteil der normierten effektiven Permittivität ($\epsilon_{eff}/\epsilon_m$) in Abhängigkeit von der Frequenz für die Modelle von Maxwell-Garnett 1 und Hanai-Bruggeman. In diesem Fall hat die Matrix eine höhere Permittivität als die Teilchen, so dass $e_\infty < 1$ gilt. Parameter: $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, $\epsilon'_p = 2$, $\epsilon'_m = 10$, $f = 0.1$

Die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten konvergieren gegen a_∞ ungleich null. Diese Koeffizienten sind also nicht optimal, d. h. zu groß gewählt, da sie nach der Definition der a_{k+1} -Koeffizienten (Gl. 5.6b) gegen Null konvergieren sollen.

5.3.2.2 Spezialfall: Die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur

Wir fangen mit der Invertierung des dielektrischen normierten Spektrums für die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur an. Diese Mikrostruktur ist ein Spezialfall: Die a_{k+1} -Koeffizienten sind exakt bekannt, so dass eine exakte Invertierung der Daten möglich ist. In Abb. 5.14 ist das Ergebnis der Dateninvertierung (ϵ'_p , σ_p) mit der Anwendung der analytischen Gleichungen 5.14, 5.18, 5.22 illustriert. Wie erwartet liefert die Invertierung des Spektrums das exakte Ergebnis für jede analytische Formel. Dies beweist schon, dass das Prinzip korrekt ist, aber es hilft nicht, die Anwendbarkeit dieser Methode im realen Fall zu illustrieren. Dafür kommt das gleiche Spiel für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur.

5.3.2.3 Beliebige Mikrostruktur: Anwendbarkeit der Gl. 5.14

Falls keine Information über die Mikrostruktur vorhanden ist, können normierte dielektrischen Spektren mit Hilfe der Gleichung 5.14 invertiert werden. Als Beispiel werden die in Abb. 5.11 ($e_\infty = 1.188 > 1$) und Abb. 5.12 ($e_\infty = 0.893 < 1$) dargestellten Spektren invertiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.15 für den Fall $e_\infty > 1$ und Abb. 5.16 für den Fall $e_\infty < 1$ dargestellt. Im Unterschied zu der Invertierung des Maxwell-Garnett 1-Spektrums sind die berechneten Permittivitäten ϵ'_p und Leitfähigkeiten σ_p frequenzabhängig. Es bleibt zu klären, inwieweit diese Lösungen der Gl. 5.14 eine Grenze für ϵ'_p und σ_p sind.

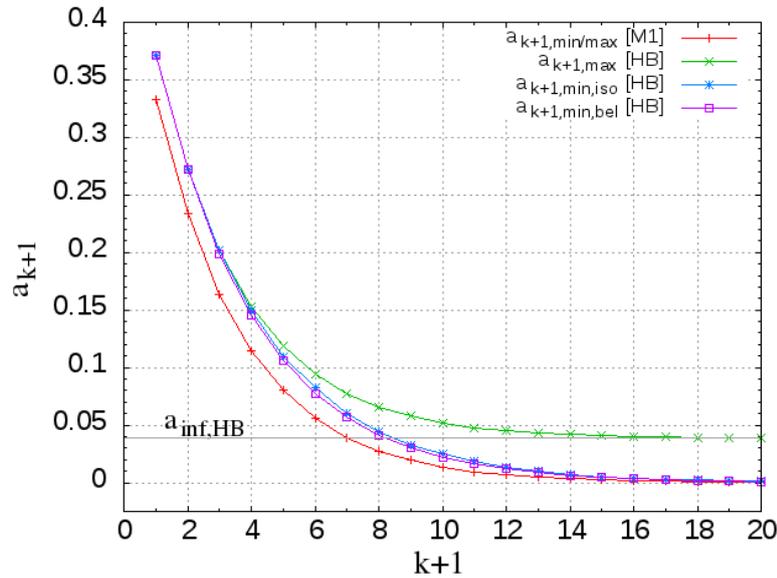


ABBILDUNG 5.13 – Berechnete $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten (Gl.5.10 mit $a_{3,iso}$ bzw $a_{3,bel}$ für eine isotrope bzw. beliebige Mikrostruktur) und $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten (Gl.5.11 ist nur für eine isotrope Mikrostruktur gültig). Die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten konvergieren gegen Null, während die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten gegen a_{∞} ungleich null außer der Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur konvergieren. Außerdem liefern die untere und obere Grenze der a_{k+1} -Koeffizienten die gleichen Werte für die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur. Parameter: h_{M1} und h_{HB} bestimmt aus Abb.5.11, $f=0.1$

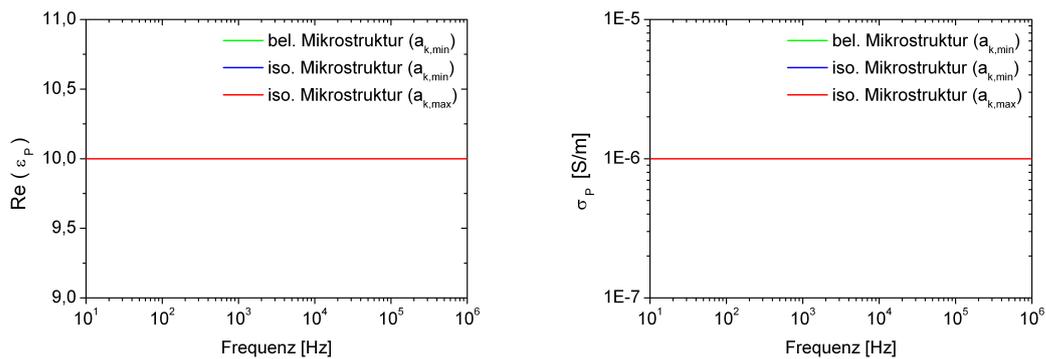


ABBILDUNG 5.14 – Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung der normierten dielektrischen Spektren (Maxwell-Garnett 1) in Abb.5.11 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Invertierung liefert das exakte Ergebnis für jede analytische Formel. ($\epsilon'_m = 2$, h_{M1} bestimmt aus Abb.5.11, $f=0.1$, $\epsilon_{eff}/\epsilon_m$ aus Abb.5.11 werden in Gl.5.14, 5.18, 5.22 eingesetzt).

Deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \ll \nu_{Pol}$): Die Teilchenleitfähigkeit dominiert ($|\varepsilon_p| = \infty, \varepsilon_p'' \gg \varepsilon_p', |t| \ll 1$) und die Hauptgleichung 5.7 kann zu:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{h-e} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1,min} \quad (5.32)$$

vereinfacht werden¹⁰. Der Imaginärteil dieser Gleichung ist:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)'' = \left(\frac{1}{h-e} \right)'' \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1,min} \quad (5.33)$$

Die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten (Gl.5.10) konvergieren gegen Null, so dass die Summe der $a_{k+1,min}$ endlich ist. Gl.5.14 liefert also eine untere Grenze für die Leitfähigkeit für $\nu \ll \nu_{Pol}$. Der berechnete Wert von $\sigma_{p,min}$ ist also $9.03 \cdot 10^{-7}$ S/m. In beiden Fällen ($e_\infty < 1$ und $e_\infty > 1$) ist dieser Wert gleich. Die Teilchenpermittivität ε_p' spielt keine Rolle für die Bestimmung von $\sigma_{p,min}$. Da die Leitfähigkeit mit steigender Frequenz zunehmen oder gleich bleiben muss, kann dieser Wert als untere Grenze für σ_p für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden (graue Linie in Abb.5.15 und Abb.5.16). Unterhalb von $1/10 \cdot \nu_{Pol}$ wird der Plateauwert für die Teilchenleitfähigkeit erreicht, oberhalb weicht die berechnete Grenze von diesem Plateauwert ab. Bei $\nu_{Pol} < \nu_{Pol}/2$ ist diese Abweichung kleiner als 1%. Für reale Systeme wird dieser Effekt stärker. Man darf die Daten also im gesamten Frequenzbereich invertieren, erhält aber nur für $\nu_{Pol} < \nu_{Pol}/2$ bzw. $\nu_{Pol} < \nu_{Pol}/4$ eine sichere untere Grenze für σ_p .

Die berechneten ε_p' -Werte sind kleiner ($e_\infty > 1$) bzw. größer ($e_\infty < 1$) als ε_p' . Allerdings wurde nicht bewiesen, dass diese Werte Grenzen darstellen. In der Praxis ist es nicht relevant, da der Realteil ($h-e$) nie mit der benötigten Genauigkeit zugänglich ist.¹¹

Deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \gg \nu_{Pol}$): Die Gl.5.7 ist real¹². Gl.5.14 liefert dann eine untere Grenze für ε_p' .

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \geq 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e} \quad \text{für } e_\infty > 1 \quad (5.34a)$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \geq 1 + \underbrace{\frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}}_{\in]0,1[} \quad \text{für } e_\infty < 1 \quad (5.34b)$$

Der Beweis mittels einfacher Ungleichungen ist im Anhang C.4.1.2 zu finden. Der berechnete Wert von ε_p' ist $9.5765 < 10$ bzw. $1.7196 < 2$. Da ε_p' mit absteigender Frequenz steigen oder gleich bleiben muss, kann dieser Wert als untere Grenze für ε_p' für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden (graue Linie in Abb.5.15 und Abb.5.16). Diese untere Grenze ist besser als die sich durch Parallelschaltung ergebende Grenze¹³: $\varepsilon_{p,min}' = 2.876 < 10$ bzw. ein negativer Wert für den Fall $e_\infty < 1$, d. h. die triviale Bedingung $\varepsilon_{p,min}' = 1 < 2$. Als Ergänzung liefert die Serienschaltung eine obere Grenze für die Teilchenpermittivität ε_p' , falls $e_\infty < (1-f)^{-1}$ gilt¹⁴. Für den Fall $e_\infty < 1$ existiert diese obere Grenze: $\varepsilon_{p,max}' = 4.549 > 2$. Das gleiche Ergeb-

¹⁰ $1/(h-e) = 1/(\underbrace{h-e'}_{\rightarrow 0} + ie'') \approx -i/e''$; dieser Term ist somit fast rein imaginär.

¹¹ Die vorgestellten Kurven wurden mit einer „long double“-Genauigkeit berechnet, bei einer „double“-Genauigkeit ist schon die Berechnung bei tieferen Frequenzen problematisch.

¹² $(h-e)' \gg (h-e)''$

¹³ Aus Gl.2.9 und $\varepsilon_{eff} < \varepsilon_{eff,||}$ folgt $\varepsilon_p/\varepsilon_m > (e_\infty - (1-f))/f$, d. h. die Invertierung dieser Gleichung liefert eine untere Grenze falls $e_\infty > (1-f)$. Für $f = 0.1$: $e_\infty > 0.9$

¹⁴ Falls $e_\infty < (1-f)^{-1}$, folgt aus Gl.2.8 und $\varepsilon_{eff} > \varepsilon_{eff,\perp}$: $\varepsilon_p/\varepsilon_m < f \cdot e_\infty / (1 - (1-f)e_\infty)$. Für $f = 0.1$: $e_\infty < 1.111$

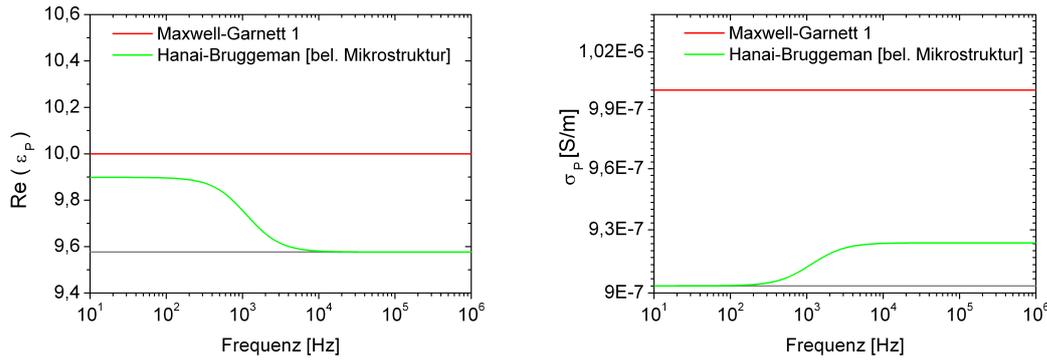


ABBILDUNG 5.15 – Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 5.11 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gl. 5.14. Die Invertierung liefert eine untere Grenze für σ_p im Niederfrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{Pol}$) und für ϵ'_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$). ($\epsilon'_m = 2$, h_{HB} bestimmt aus Abb. 5.11, $f=0.1$, die $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ -Werte aus Abb. 5.11 wurden in Gl. 5.14 eingesetzt)

nis erhält man, wenn h durch $h_{\perp} = (1 - f)^{-1}$ in Gl. 5.14 ersetzt wird. Oberhalb von $10 \cdot \nu_{Pol}$ wird der Plateauwert für ϵ'_p erreicht. Für reale Systeme wird diese Grenzfrequenz zu hohen Frequenzen verschoben.

In dem Frequenzbereich deutlich oberhalb von ν_{Pol} , wo aber $e'' \neq 0$ ist, liefert die Gleichung 5.14 für den Fall $e_{\infty} < 1$ bei gegebenen $(\epsilon_p/\epsilon_m)_{min}$ eine obere Grenze für σ_p . Um dies zu beweisen, wird das vorherige Ergebnis für ϵ'_p (Gl. 5.34b) benutzt und noch dazu die durch die Energieerhaltung hergeleitete Gleichung Gl. 2.28 verwendet. Die Details des Beweises sind im Anhang C.4.1.2 zu finden. Der berechnete Wert für $\sigma_{p,max}$ ist also $1.0852 \cdot 10^{-6}$ S/m. Da σ_p mit steigender Frequenz steigen oder gleich bleiben muss, kann dieser Wert als obere Grenze für σ_p für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden (graue Linie in Abb. 5.16). Analog liefert die Gl. 5.14 für den begrenzten Fall $1 < e_{\infty} < (1 - f)^{-1}$, wenn h durch h_{\perp} ersetzt wird, eine obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit. Das ist für unser Beispiel nicht der Fall.

Zusammenfassend liefert die Invertierung der normierten dielektrischen Spektren mit Hilfe der Gleichung 5.14 eine sehr gute untere Grenze für die Teilchenpermittivität ϵ'_p im Hochfrequenzbereich und für die Teilchenleitfähigkeit σ_p im Niederfrequenzbereich. Das Einschließen des quasi-statischen Werts erlaubt eine deutliche Verbesserung im Vergleich mit den sehr groben natürlichen Grenzen (Serien- und Parallelschaltung). Die berechneten Grenzen außerhalb dieses Frequenzbereichs sollten vorsichtig behandelt werden. Es wurde nicht bewiesen, dass diese Werte immer als Grenze gelten. Energetische Betrachtungen zeigen, dass in speziellen Fällen eine obere Grenze für die Leitfähigkeit durch Gleichung 5.14 gegeben ist. Da $\sigma_{p,min}$ nur im Niederfrequenz- und $\sigma_{p,max}$ nur im Hochfrequenzbereich bestimmbar sind, kann eine eventuelle Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit i.A. so nicht nachgewiesen werden. Dass dies in manchen Fällen trotzdem möglich ist, wird im Folgenden noch gezeigt. Die Anwendbarkeit der Gleichung 5.14 als untere und obere Grenze für ϵ'_p und σ_p ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

5.3.2.4 Isotrope Mikrostruktur: Anwendbarkeit der Gl. 5.18

Die Herleitung der Gl. 5.18 erfolgt aus den $a_{k,min}$ -Koeffizienten für eine isotrope Mikrostruktur. Die Isotropie erlaubt es, bessere Koeffizienten (d. h. größere) als für eine beliebige Mikrostruktur zu definieren. Das Ergebnis der Invertierung σ_p der in Abb. 5.11 dargestellten Spektren ($e_{\infty} = 1.188$) mit dieser Formel wird in Abb. 5.17 vorgestellt. Wie für eine beliebige Mi-

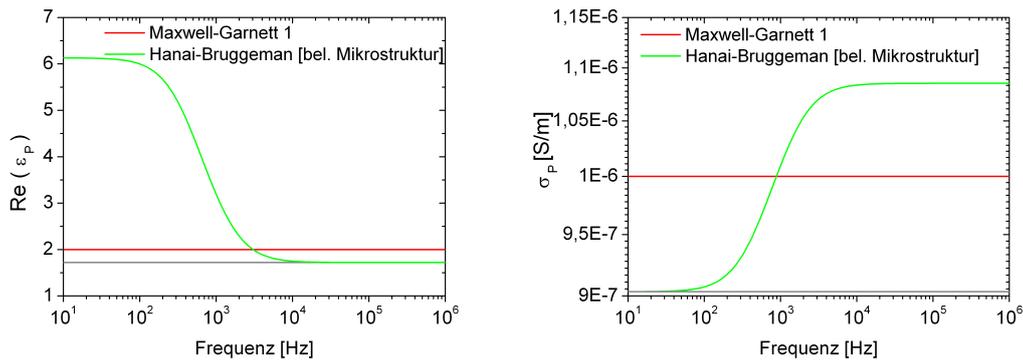


ABBILDUNG 5.16 – Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 5.12 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gl. 5.26a. Die Invertierung liefert eine untere Grenze für σ_p im Niederfrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{Pol}$) und für ϵ'_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$). Sie liefert auch eine obere Grenze für σ_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$). ($\epsilon'_m = 10$, h_{HB} bestimmt aus Abb. 5.12, $f=0.1$, die $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ -Werte aus Abb. 5.12 wurden in Gl. 5.26a eingesetzt).

Formel	Bedingung	HF ($\nu \gg \nu_{Pol}$)
Parallelschaltung	$e_\infty > (1 - f)$	ϵ'_p min ✓
Serienschaltung	$e_\infty < (1 - f)^{-1}$ $1 < e_\infty < (1 - f)^{-1}$	ϵ'_p max ✓ σ_p max ✓

TABELLE 5.2 – Zusammenfassung der natürlichen Grenzen (Serien- und Parallelschaltung) für die Teilchenpermittivität im Hochfrequenzbereich für eine beliebige Mikrostruktur und die abgeleitete Grenze für die Teilchenleitfähigkeit. Erfüllen die Meßdaten die angegebenen Bedingungen, so lassen sich die angegebenen intrinsischen Materialparameter ermitteln.

$$\epsilon_p / \epsilon_m = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}$$

beliebige Mikrostruktur

Fall:		LF ($\nu \ll \nu_{Pol}$)	HF ($\nu \gg \nu_{Pol}$)
$\epsilon_p / \epsilon_m < 1$	ϵ'_p	extrapoliert	min ✓
	σ_p	min ✓	extrapoliert
	σ_p	extrapoliert	max ✓
$\epsilon_p / \epsilon_m > 1$	ϵ'_p	extrapoliert	min ✓
	σ_p	min ✓	extrapoliert

TABELLE 5.3 – Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.14 als untere und obere Grenze für ϵ'_p und σ_p für eine beliebige Mikrostruktur. Unter der Berücksichtigung, dass die Leitfähigkeit mit steigender Frequenz nur zunehmen kann, bedeutet die Angabe „extrapoliert“, dass die im Niederfrequenzbereich gegebene untere Grenze als untere Grenze für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden kann. Analog kann der Realteil der Permittivität mit steigender Frequenz nur abnehmen, sodass die untere Grenze im Hochfrequenzbereich als untere Grenze für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden kann.

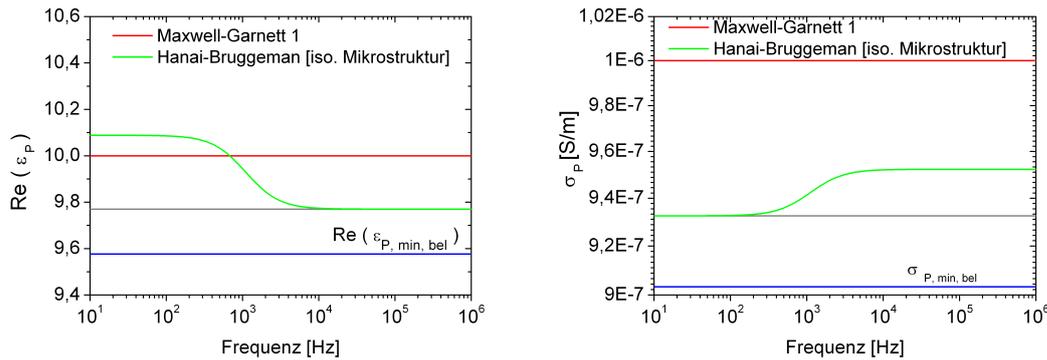


ABBILDUNG 5.17 – Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 5.11 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gleichung 5.18. Die Invertierung liefert eine untere Grenze für σ_p im Niederfrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{Pol}$) und für ϵ'_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$). Die berechneten ϵ'_p - und σ_p -Werte sind etwas besser als die unteren Grenzen für eine beliebige Mikrostruktur (Vergleich mit den blauen Linien). ($\epsilon'_m = 2$, h_{HB} bestimmt aus Abb. 5.11, $f=0.1$, die $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ -Werte aus Abb. 5.11 wurden in Gl. 5.18 eingesetzt).

Gl.5.18

isotrope Mikrostruktur

	LF($\nu \ll \nu_{Pol}$)	HF($\nu \gg \nu_{Pol}$)
ϵ'_p	extrapoliert	min ✓
σ_p	min ✓	extrapoliert

TABELLE 5.4 – Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.18 als untere Grenze für ϵ'_p und σ_p für eine isotrope Mikrostruktur. Unter der Berücksichtigung, dass die Leitfähigkeit mit steigender Frequenz nur zunehmen kann, bedeutet die Angabe „extrapoliert“, dass die im Niederfrequenzbereich gegebene untere Grenze als untere Grenze für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden kann. Analog kann der Realteil der Permittivität mit steigender Frequenz nur abnehmen, sodass die untere Grenze im Hochfrequenzbereich als untere Grenze für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden kann.

struktur liefert sie im Niederfrequenzbereich ein Minimum für die Leitfähigkeit der Teilchen $\sigma_{p,min,iso} = 9.33 \cdot 10^{-7}$ S/m. Mit derselben Argumentation wie vorher kann bewiesen werden: Die $a_{k,min,iso}$ -Koeffizienten konvergieren gegen null für $k \rightarrow \infty$, so dass die Summe der $a_{k,min,iso}$ -Koeffizienten endlich ist. Im Hochfrequenzbereich liefert sie eine untere Grenze für die Teilchenpermittivität $\epsilon'_{p,min,iso} = 9.77$. Diese Werte sind etwas besser als die vorherigen Werte $\sigma_{p,min,bel} = 9.03 \cdot 10^{-7}$ S/m, $\epsilon'_{p,min,bel} = 9.58$. Es bleibt noch offen, wie gut diese Verbesserung i.A. ist. Ist sie immer nur eine kleine Änderung oder kann sie für komplizierte Mikrostrukturen die Grenzen noch deutlich verbessern?

5.3.2.5 Isotrope Mikrostruktur: Anwendbarkeit der Gl. 5.22

Die Herleitung der Gl. 5.22 erfolgt aus dem $a_{k,max}$ -Koeffizienten für eine isotrope Mikrostruktur. Diese Gleichung wird auf die normierten dielektrischen Spektren (Abb. 5.11 ($e_\infty > 1$) und Abb. 5.12 ($e_\infty < 1$)) angewendet. Das Ergebnis kann in Abb. 5.18 bzw. Abb. 5.19 gesehen werden.

Deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \ll \nu_{Pol}$): Im Niederfrequenzbereich dominiert die Teilchenleitfähigkeit ($\epsilon_p'' \gg \epsilon_p'$). Wie in Abschnitt 5.3.2.3 erklärt, ist dann für eine beliebige Mikrostruktur die Leitfähigkeit proportional zur Summe der $a_{k,min}$ -Koeffizienten. Im Unterschied zu den $a_{k,min}$ -Koeffizienten konvergieren die $a_{k,max}$ nicht gegen Null für $k \rightarrow \infty$: die Summe der $a_{k,max}$ ist unendlich. Daher konvergiert die Summe $\sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{k+1,max}}{(1+t)^{k+1}}$ nicht. Die mit der Gl. 5.22 berechnete Teilchenleitfähigkeit divergiert also im Niederfrequenzbereich (siehe Abb. 5.18 und Abb. 5.19). Der Realteil der Teilchenpermittivität divergiert auch. Das ist eher unkritisch, da i.A. wie vorher erwähnt ϵ_p' mit diesem Formalismus im Niederfrequenzbereich nicht bestimmbar ist.

Deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \gg \nu_{Pol}$): Die Gl. 5.7 ist reell¹⁵. Gl. 5.22 ist dann eine obere (falls $e_{\infty} > 1$) bzw. eine untere Grenze (falls $e_{\infty} < 1$) für ϵ_p' :

$$\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} \geq 1 + \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e} \quad \text{für } e_{\infty} > 1 \quad (5.35a)$$

$$\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} \leq 1 + \underbrace{\frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e}}_{\in]0,1[} \quad \text{für } e_{\infty} < 1 \quad (5.35b)$$

Der Beweis mit einfachen Ungleichungen ist im Anhang C.4.2 zu finden. Diese Grenzen existieren nur, falls $h_{M1} - e_{\infty} \geq 0$. Die berechneten Werte von ϵ_p' sind $10.58 > 10$ bzw. $1.93 < 2$ ¹⁶. Für den Fall $e_{\infty} < 1$ gilt dieser Wert als untere Grenze für den gesamten Frequenzbereich (graue Linie in Abb. 5.19) und ist besser als der Wert, der für eine beliebige Mikrostruktur berechnet wird ($1.72 < 2$). Außerdem liefert diese Gleichung in beiden Fällen, $e_{\infty} < 1$ und $e_{\infty} > 1$, eine obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit, solange $e'' \neq 0$. Der Beweis findet sich in Abschnitt C.4.2. Die berechneten Werte für $\sigma_{p,max}$ sind $1.19 \cdot 10^{-6}$ S/m für den Fall $e_{\infty} > 1$ und $1.03 \cdot 10^{-6}$ S/m für den Fall $e_{\infty} < 1$, der besser als der mit Gl. 5.14 im Abschnitt 5.3.2.3 berechnete Wert für $\sigma_{p,max} = 1.09 \cdot 10^{-6}$ S/m ist. Diese Werte können als obere Grenze für σ_p für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden, da σ_p mit fallender Frequenz nicht ansteigen kann). Oberhalb von $10 \cdot \nu_{Pol}$ wird der Plateauwert für σ_p erreicht. Für reale Systeme wird diese Grenzfrequenz zu höheren Frequenzen verschoben. Als empirische Regel ist die untere Grenzfrequenz diejenige, bei der $e'' = \min(1/3 \cdot e''_{max}, 2 \cdot 10^{-2})$ ist.

Die Information über die Isotropie erlaubt eine Verbesserung bzw. eine Erweiterung der Grenzen für die komplexe Permittivität (ϵ_p', σ_p). Insbesondere für den Fall $e_{\infty} > 1$ liefert Gl. 5.22 eine obere Grenze im Hochfrequenzbereich für ϵ_p' und σ_p . Die Anwendbarkeit der Gleichung 5.22 als untere und obere Grenze für ϵ_p' und σ_p ist in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

5.3.2.6 Frequenzabhängige Teilchenleitfähigkeit: Anwendung der Gl. 5.29

Die Gleichungen 5.14 bzw. 5.18 liefern untere Grenzen ($\sigma_{p,min}$) für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich. Als Extrapolation gilt dieser Wert für den gesamten Frequenzbereich. Die Gleichung 5.29 ist hilfreich, um im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$) diese Grenzen unabhängig davon zu ergänzen. Insbesondere falls die Teilchenleitfähigkeit frequenzabhängig ist, können eventuell Gl. 5.29/5.30 bessere untere Grenzen liefern. Um dies zu testen, nehmen

¹⁵ $(h - e)' \gg (h - e)''$

¹⁶Das gleiche Ergebnis kann mit den „Hashin-Strickman“-Grenzen erhalten werden. Für eine isotrope Mikrostruktur gilt, falls die Permittivitäten reell sind: $\epsilon_{eff,M1} < \epsilon_{eff}$; aus Gl. 2.11a folgt, falls $e_{\infty} \leq 1 + \frac{3f}{1-f}$: $\epsilon_p/\epsilon_m \leq \frac{(e_{\infty} - 1)(1/f \cdot (1 - 1/3 \cdot (1 - f)) + 1)}{1 - (e_{\infty} - 1) \cdot (1/f \cdot 1/3 \cdot (1 - f))}$

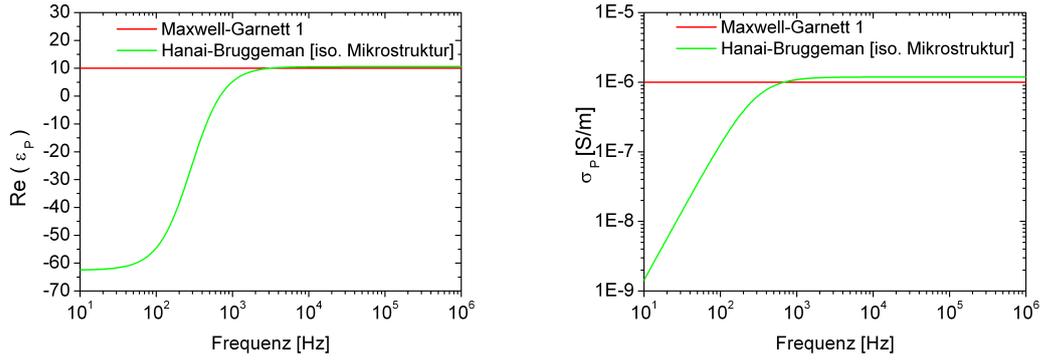


ABBILDUNG 5.18 – Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 5.11 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gl. 5.22. Die Invertierung liefert eine obere Grenze für σ_p und ϵ'_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$) ($\epsilon'_m = 2$, h_{HB} bestimmt aus Abb. 5.11, $f=0.1$, $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ aus Abb. 5.11 wurden in Gl. 5.22 eingesetzt).

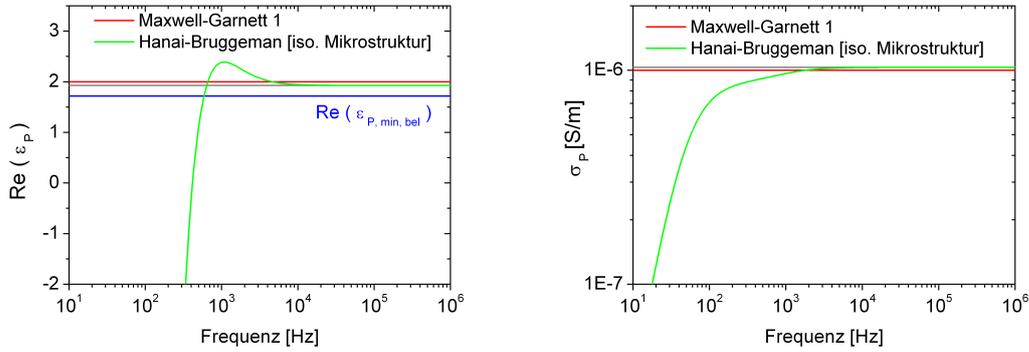


ABBILDUNG 5.19 – Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 5.12 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gl. 5.26b (gleiche wie Gl. 5.22). Die Invertierung liefert eine untere Grenze für ϵ'_p bzw. eine obere Grenze für σ_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$) ($\epsilon'_m = 10$, h_{HB} bestimmt aus Abb. 5.12, $f=0.1$, $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ aus Abb. 5.12 wurden in Gl. 5.26b (gleiche wie Gl. 5.22) eingesetzt).

wir an, dass die Frequenzabhängigkeit der Teilchenleitfähigkeit einem Potenzgesetz mit dem Exponent s ($0 < s < 1$) folgt:

$$\sigma_p(\omega) = \sigma_{p,0} + A \cdot \omega^s = \sigma_{p,0} \cdot (1 + (\omega \cdot \tau)^s) \quad (5.36)$$

$\sigma_{p,0}$ ist die Gleichstromleitfähigkeit. Dieses empirische Modell wurde von Jonscher[105] vorgeschlagen, um die Leitfähigkeit breitbandig zu beschreiben. τ ist eine charakteristische Zeitkonstante. Als Parameter nehmen wir $\tau = 10^{-4}$ s, $s = 0.5$ und $\sigma_{p,0} = 10^{-6}$ S/m. Wir wählen wieder die einfache Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur: $e = \frac{\epsilon_{HB}}{\epsilon_m}$ und $e_\infty > 1$, um die normierten dielektrischen Spektren (nicht gezeigt) zu erzeugen. Mit Hilfe der Gl. 5.29 und den a_{min} -Werten (jeweils für eine beliebige und isotrope Mikrostruktur) wird die Teilchenleitfähigkeit aus diesen Spektren berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.20 dargestellt. Im Hochfrequenzbereich ($\nu > 10\nu_{Pol}$) sind die berechneten unteren Grenzen $\sigma_{p,min}$ nah (für $a_{min,bel}$, 34% Un-

$$\varepsilon_p/\varepsilon_m = 1 + \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e}$$

isotrope Mikrostruktur

Fall:		LF($v \ll v_{Pol}$)	HF($v \gg v_{Pol}$)
$\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$	ε'_p	extrapoliert	min ✓
	σ_p	extrapoliert	max ✓
$\varepsilon_p/\varepsilon_m > 1$	ε'_p	×	max ✓
	σ_p	extrapoliert	max ✓

TABELLE 5.5 – Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.22 als untere und obere Grenze für ε'_p und σ_p für eine isotrope Mikrostruktur. Unter der Berücksichtigung, dass die Leitfähigkeit mit steigender Frequenz nur zunehmen kann, bedeutet die Angabe „extrapoliert“, dass die im Hochfrequenzbereich gegebene obere Grenze als obere Grenze für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden kann. Analog kann der Realteil der Permittivität mit steigender Frequenz nur abnehmen, sodass die untere Grenze im Hochfrequenzbereich als untere Grenze für den gesamten Frequenzbereich eingesetzt werden kann.

terschied) bzw. (für $a_{min,iso}$, 6% Unterschied) sehr nah an der realen Leitfähigkeit σ_p . Diese Grenzen sind viel besser als die niederfrequente untere Grenze, die im Limes $v \rightarrow 0$ durch Gl. 5.14 bzw. Gl. 5.18 gegeben ist¹⁷. Als Ergänzung wird im Hochfrequenzbereich auch die obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit, die durch Gl. 5.22 gegeben ist, dargestellt.

Analog berücksichtigen wir den Fall $e_\infty < 1$. Die Parameter für den Test bleiben konstant, nur die Teilchenpermittivität ist jetzt kleiner als die Matrixpermittivität. Mit Hilfe der Gl. 5.30 wird die Teilchenleitfähigkeit berechnet: das Ergebnis ist in Abb. 5.21 gezeigt. Im Hochfrequenzbereich ($v > 10v_{Pol}$) unterscheiden sich die unteren Grenzen für eine beliebige Mikrostruktur und eine isotrope Mikrostruktur nicht sehr. Diese Grenzen sind besser als die niederfrequente Grenze, die durch Gl. 5.14 gegeben ist. Im Hochfrequenzbereich ist zusätzlich die obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit, die durch Gl. 5.25b gegeben ist, dargestellt. Bei zu tiefen Frequenzen sehen wir, dass die berechneten unteren Grenzen gegen null gehen. Das ist schon zu erwarten, da diese Grenzen nur im Hochfrequenzbereich gültig sind. Es gibt noch ein Kriterium zu finden: Ab welcher Frequenz sind diese Formeln anwendbar? Um diese Frage zu beantworten, wird ein zweites Beispiel betrachtet: Dieses Mal ist die gewählte Teilchenleitfähigkeit frequenzunabhängig. Analog wie oben werden die unteren Grenzen für σ_p im Hochfrequenzbereich berechnet und in Abb. 5.22 dargestellt. Oberhalb von 10^4 Hz wird der Plateauwert der Teilchenleitfähigkeit erreicht. Die erhaltenen unteren Grenzen sind $\sigma_{p,min,bel} = 6.52 \cdot 10^{-7}$ S/m für eine beliebige Mikrostruktur und $\sigma_{p,min,iso} = 8.98 \cdot 10^{-7}$ S/m für eine isotrope Mikrostruktur. Diese Werte sind schlechter als die durch Gl. 5.14 und Gl. 5.18 gegebenen unteren Grenzen. Dieser Frequenzbereich entspricht, für die normierten dielektrischen Spektren, Verlusten e'' , die kleiner als ein Viertel des Werts bei v_{Pol} ($e'' \leq e''_{max}/4$, $v_{Pol} \approx 1100$ Hz) sind. Nähert man sich von der Grenzflächenpolarisationsfrequenz, gehen die berechneten Grenzen gegen null. Für $e'' \leq e''_{max}/3$ weichen die berechneten Grenzen von weniger als 10% von diesem Plateauwert ab und sind daher immer eine gute Näherung. Wird dieses empirische Kriterium z.B. an das vorherige Beispiel für den Fall $e_\infty > 1$ angewendet, gelten die berechneten unteren Grenzen oberhalb von $4 \cdot 10^4$ Hz. Unterhalb werden diese Grenzen immer schlechter.

¹⁷Selbst wenn diese Gleichungen keine bewiesenen unteren Grenzen für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich bilden, scheint es, dass sie im Fall einer homogenen Feldverteilung (Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur) eine gute Abschätzung sind.

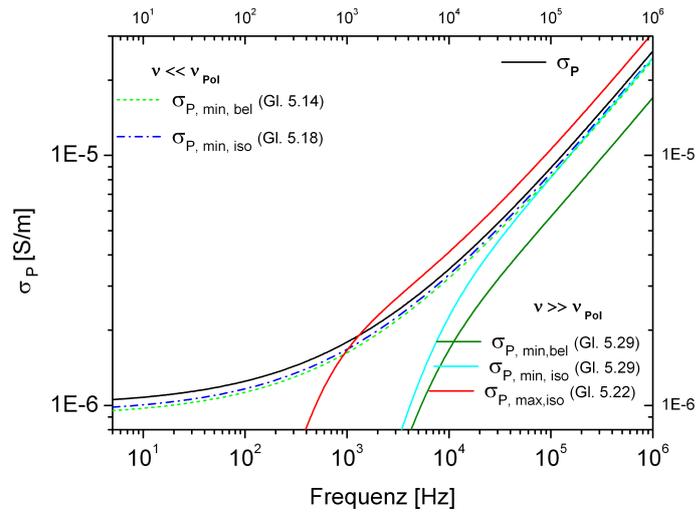


ABBILDUNG 5.20 – Als Parameter wurden eine frequenzabhängige Teilchenleitfähigkeit (σ_p) und eine Teilchenpermittivität (ϵ'_p), die größer ist als die Matrixpermittivität ($\epsilon_\infty > 1$), gewählt. Gl. 5.29 mit $a_{\min, \text{bel}}$ (bzw. $a_{\min, \text{iso}}$) liefern eine bessere untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich als die niederfrequente Grenze, die durch Gl. 5.14 für eine beliebige (bzw. gegeben durch Gl. 5.18 für eine isotrope) Mikrostruktur gegeben ist. Außerdem wurde die obere Grenze für σ_p , die durch Gl. 5.22 gegeben ist, dargestellt. ($e = \epsilon_{\text{HB}}/\epsilon_m$, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = \sigma_p(\nu)$, siehe Gl. 5.36 ($\tau = 1E - 4$, $s=0.5$, $\sigma_{p,0} = 10^{-6} \text{ S/m}$), $\epsilon_m = 2$, $f=0.1$)

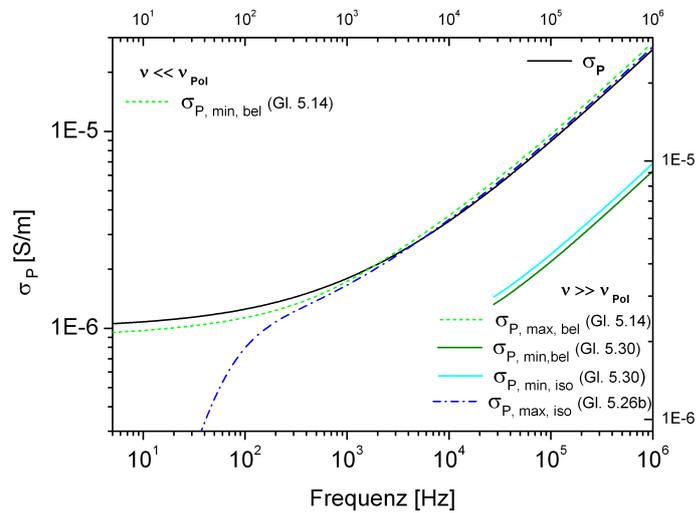


ABBILDUNG 5.21 – Als Parameter wurden eine frequenzabhängige Teilchenleitfähigkeit (σ_p) und eine Teilchenpermittivität (ϵ'_p), die kleiner als die Matrixpermittivität ($\epsilon_\infty < 1$) ist, gewählt. Gl. 5.30 liefert eine bessere untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich als die niederfrequente Grenze, die durch Gl. 5.14 für eine beliebige Mikrostruktur gegeben ist. Außerdem wurde die obere Grenze für σ_p , die durch Gl. 5.26b gegeben ist, dargestellt. ($e = \epsilon_{\text{HB}}/\epsilon_m$, $\epsilon'_p = 2$, $\sigma_p = \sigma_p(\nu)$, siehe Gl. 5.36 ($\tau = 1E - 4$, $s = 0.5$, $\sigma_{p,0} = 10^{-6} \text{ S/m}$), $\epsilon_m = 10$, $f=0.1$)

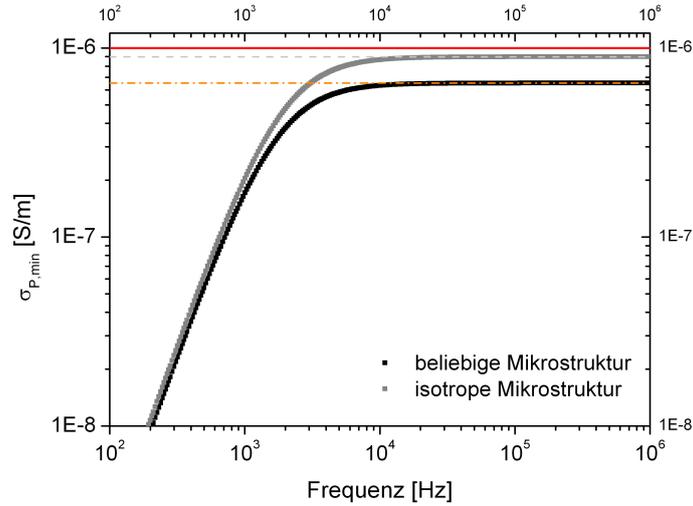


ABBILDUNG 5.22 – Als Parameter wurden eine frequenzunabhängige Teilchenleitfähigkeit (σ_p) und eine Teilchenpermittivität (ϵ'_p), die größer als die Matrixpermittivität ist ($\epsilon_\infty > 1$), gewählt. Gl. 5.29 mit $a_{min,bel}$ (bzw. $a_{min,iso}$) liefert eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich. Oberhalb von 10^4 Hz erreicht die berechnete untere Grenze einen Plateauwert. ($e = \epsilon_{HB}/\epsilon_m$, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, $\epsilon_m = 2$, $f=0.1$)

5.3.2.7 Frequenzabhängige Matrixpermittivität

Bis jetzt wurde der numerische Test für eine verlustfreie Matrix durchgeführt. Der vorherige Formalismus liefert Grenzen für den Quotient ϵ_p/ϵ_m , genauer gesagt für den Real- bzw. den Imaginärteil dieses Quotients. Ist die Matrix verlustfrei, liefert dieser Formalismus direkte Grenzen für die Teilchenleitfähigkeit und Teilchenpermittivität. Andernfalls gibt es Kreuzterme, die man berücksichtigen muss. Mit der Notation $\epsilon_p = \epsilon'_p - i \cdot \frac{\sigma_p}{\epsilon_0 \omega}$ und $\epsilon_m = \epsilon'_m - i \cdot \epsilon''_m$ folgt für den Realteil bzw. den Imaginärteil der komplexen Quotient $\epsilon_p/\epsilon_m = (\epsilon_p/\epsilon_m)' - i \cdot (\epsilon_p/\epsilon_m)''$:

$$\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m}\right)' = \frac{\epsilon'_p \cdot \epsilon'_m + \frac{\sigma_p \cdot \epsilon''_m}{\epsilon_0 \omega}}{|\epsilon_m|^2} \quad (5.37a)$$

$$\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m}\right)'' = \frac{\frac{\sigma_p \cdot \epsilon'_m}{\epsilon_0 \omega} - \epsilon'_p \cdot \epsilon''_m}{|\epsilon_m|^2} \quad (5.37b)$$

Deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \ll \nu_{Pol}$): Im Niederfrequenzbereich sind die Teilchen vollständig polarisiert. Daraus folgt $\epsilon''_m \cdot \epsilon'_p \ll \frac{\sigma_p \cdot \epsilon'_m}{\epsilon_0 \omega}$ ¹⁸, und mit $\epsilon''_m \ll \epsilon'_m$ gilt im Niederfrequenzbereich:

$$\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m}\right)'' \approx \frac{\frac{\sigma_p \cdot \epsilon'_m}{\epsilon_0 \omega}}{|\epsilon_m|^2} \approx \frac{\sigma_p}{\epsilon_0 \omega \cdot \epsilon'_m} \quad \text{für } \nu \ll \nu_{Pol} \quad (5.38)$$

Solange die Matrixpermittivität keine hohen Verluste aufweist (z.B. eine Gleichstromleitfähigkeit) oder die Teilchenpermittivität nicht sehr groß ist, beeinflusst eine nicht verlustfreie Matrix das Ergebnis für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich nicht.

¹⁸Angenommen, es gilt $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m und $\epsilon_m = 2$, so ist dieser Term bei 1 Hz ($\nu \ll \nu_{Pol}$) größer als 10^4 .

Deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ($\nu \gg \nu_{Pol}$): Im Hochfrequenzbereich wird der Term $\varepsilon''_m \cdot \sigma_p / \varepsilon_0 \omega$ ¹⁹ vernachlässigbar im Vergleich zu $\varepsilon'_p \cdot \varepsilon'_m$. Es gilt für die Gl. 5.37a:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right)' \approx \frac{\varepsilon'_p \cdot \varepsilon'_m}{|\varepsilon_m|^2} \approx \frac{\varepsilon'_p}{\varepsilon'_m} \quad \text{für } \nu \gg \nu_{Pol} \quad (5.39)$$

Für die Teilchenleitfähigkeit beeinflussen die Verluste der Matrix, solange sie niedrig bleiben, das Ergebnis im Hochfrequenzbereich nicht. Allerdings sind für den Imaginärteil auf den ersten Blick die Kreuzterme $\varepsilon'_m \cdot \sigma_p / \varepsilon_0 \omega$ und $\varepsilon'_p \cdot \varepsilon''_m$ von der gleichen Größenordnung, so dass die Matrixverluste nicht vernachlässigt werden können. Wird die Gleichung 5.37b für σ_p umgeschrieben:

$$\sigma_p = \frac{\varepsilon_0 \cdot \omega}{\varepsilon'_m} \cdot \left(\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right)'' \cdot |\varepsilon_m|^2 + \varepsilon'_p \cdot \varepsilon''_m \right) = \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon''_p \quad (5.40)$$

sieht man direkt, dass im Fall einer verlustfreien Matrix eine obere Grenze für $(\varepsilon_p / \varepsilon_m)''$ einer oberen Grenze für σ_p entspricht. Außerdem wurde Gl. 5.22 als obere Grenze für $(\varepsilon_p / \varepsilon_m)''$ bewiesen unter die Voraussetzung, dass wir in dem Frequenzbereich sind, wo e'' ²⁰ sehr klein aber von Null verschieden ist (d. h. e ist fast reell, siehe Abschnitt C.4.2). Mit einer nicht verlustfreien Matrix gibt es eine Frequenz, bei der der Tangens des Verlustwinkels der Matrix ($\tan(\delta)_m$) größer als der der Teilchen ($\tan(\delta)_p$) (e'' wird sein Vorzeichen ändern) wird, so dass die vorherige Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist. Es bedeutet nur, dass man mindestens den Frequenzbereich, in dem $\tan(\delta)_m > \tan(\delta)_p$ ist, abschneiden soll. Das ist in Abb. 5.23 illustriert. Für dieses Beispiel wurde eine Matrix mit einem Relaxationsprozess (ν_{rel} oberhalb des Frequenzbereichs) gewählt. Die Verluste der Matrix sind klein ($\varepsilon''_m < 10^{-1}$). Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz des Komposits ν_{Pol} liegt bei circa 900 Hz. Die detaillierten Parameter sind in der Legende von Abb. 5.23 zu finden. Dieses Beispiel ist noch zu einfach gewählt: Es wurde angenommen, dass die Eigenschaften der reinen Matrix und der Matrix in dem Komposit gleich sind. Das ist natürlich normalerweise nie der Fall. Selbst mit einer guten Reproduzierbarkeit der Herstellung der Proben sind die vorbereiteten Matrizen (reine und in dem Komposit) nicht 100% gleich. Außerdem können die Teilchen einen Einfluss auf den Polymerisationsprozess der Matrix haben. Der Formalismus wird jede kleine Änderung von e'' als Änderung der Teilchenleitfähigkeit interpretieren, obwohl es auch durch eine kleine Änderung der Verluste der Matrix in dem Komposit verursacht sein könnte. Der Formalismus kann die beiden Effekte nicht trennen. Vorsichtshalber soll man sich daher auf den Frequenzbereich beschränken, wo die Verluste der Teilchen die Verluste der Matrix dominieren.

5.3.2.8 Anwendung der Methode auf reale Systeme

Bis jetzt wurde der Fall betrachtet, dass zumindest zwei Systemgrößen exakt bekannt sind: die Konzentration bzw. der quasi-statische Wert. Die normierten dielektrischen Daten wurden als rauschfrei und frei von systematischen Fehlern angesehen. In diesem Abschnitt wird untersucht, was passiert, falls alle diese Größen nur mit einer bestimmten Genauigkeit bekannt sind.

Einfluss des Füllfaktors f : der relative Fehler bedingt durch den Füllfaktor ist durch $\Delta f / f$ gegeben. Bei kleiner Konzentration kann dieser Fehler groß werden. Ist der angegebene Füllfaktor kleiner bzw. größer als der reale Wert, werden die berechneten Grenzen für die Teilchen-

¹⁹Angenommen, es gilt $\varepsilon''_m = 0.1$ und $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, so ist dieser Term bei 10^5 Hz ($\nu \gg \nu_{Pol}$) von der Größenordnung 10^{-1} .

²⁰ $e'' = \frac{\varepsilon''_{eff} \cdot \varepsilon'_m - \varepsilon'_{eff} \cdot \varepsilon''_m}{\varepsilon'^2_m + \varepsilon''^2_m}$

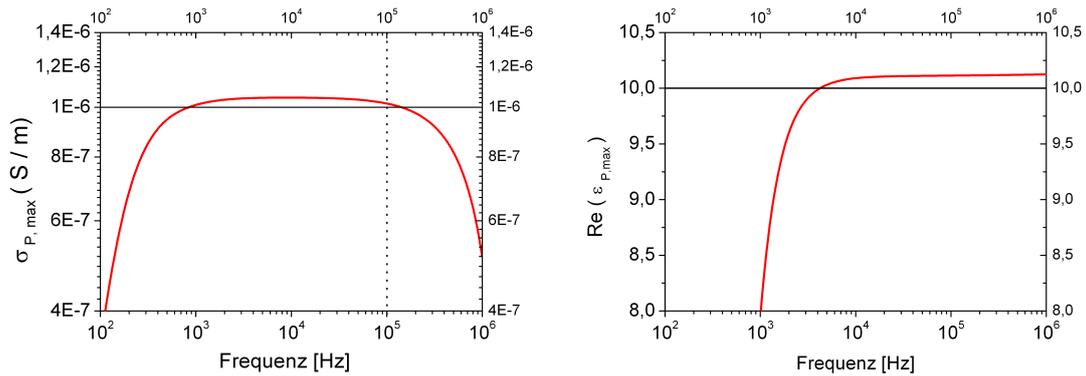


ABBILDUNG 5.23 – (Links) Der Imaginärteil der Gl. 5.22 liefert eine obere Grenze für $(\epsilon_p/\epsilon_m)''$ im Hochfrequenzbereich. Eine obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit kann in dem Frequenzbereich hergeleitet werden, in dem $\tan(\delta_m) < \tan(\delta_p)$ ist. Das ist in diesem Beispiel unterhalb von 10^5 Hz. (Rechts) Der Realteil der Gl. 5.22 liefert eine obere Grenze für ϵ'_p im Hochfrequenzbereich. Parameter des invertierten dielektrischen Spektrums: $e = \epsilon_{HB}/\epsilon_m$, $\epsilon'_p=10$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, ϵ_m ist eine Havriliak-Negami-Funktion (siehe Anhang A, Gl.A.1) mit $\Delta\epsilon = 1.73$, $\epsilon_\infty = 2.11$, $\tau=2.22 \cdot 10^{-7}$ s, $\alpha=0.39$, $\beta=0.18$, $f = 0.1$.

leitfähigkeit bzw. für die Teilchenpermittivität nach oben bzw. unten verschoben.

Einfluss des quasi-statischen Werts h : seine Bestimmung aus den experimentellen dielektrischen Spektren kann fehlerbehaftet sein. Das ist insbesondere der Fall, wenn e_s außerhalb des zugänglichen Frequenzbereichs ist, so dass dieser Wert extrapoliert werden muss. Im Hochfrequenzbereich werden die unteren (eventuell obere für σ_p) berechneten Grenzen für ϵ'_p verschoben. Ist der bestimmte Wert h zu groß, sind die Grenzen nach unten verschoben. Für das vorherige Beispiel (Abb. 5.15) entspricht $\Delta\epsilon'_p/\epsilon'_p \approx 3\%$ bei einem relativen Fehler bedingt durch h von 1%²¹. Im Niederfrequenzbereich ist eine Ungenauigkeit in der Bestimmung von h problematischer. Aufgrund des Formalismus wird versucht, aus der winzigen Differenz $h - e$ die Teilchenleitfähigkeit zu bestimmen. Ist h zu groß gewählt, wird die berechnete untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit divergieren und viel kleiner sein. Sie stellt zwar noch eine untere Grenze dar, ist aber viel schwächer als vorher. Um das zu illustrieren wird die in Abb. 5.24 vorgestellte untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit mit unterschiedlichen Werte für h neu berechnet. Selbst mit einer Ungenauigkeit von 0.5% oder 1% divergiert $\sigma_{p,min}$. Das ist insbesondere stark ausgeprägt in dem Frequenzbereich, in dem sich der Plateauwert der normierten Permittivität befindet. Eine solche Änderung von $\sigma_{p,min}$ sollte also nicht ohne weiteren Beweis als eine intrinsische Änderung der Permittivität interpretiert werden.

Einfluss der Genauigkeit der normierten Permittivität e sowie des Rauschens der Messung: Ist die normierte Permittivität mit einem systematischen Fehler Δe aber rauschfrei gemessen, werden die unteren bzw. oberen Grenzen nach oben verschoben, falls ($\Delta e > 0$), bzw. nach unten, falls ($\Delta e < 0$). Der Wert von h wird ähnlich verschoben werden. Es wird angenommen, dass $\Delta h/h = \Delta e/e$ gilt. Für das vorherige Beispiel (Abb. 5.15) entspricht $\Delta\epsilon'_p/\epsilon'_p \approx 35\%$ (Verschiebung in ϵ'_p : 9.58 \rightarrow 13.25) (bzw. 7%, 9.58 \rightarrow 10.25) bei einem relativen Fehler bedingt

²¹Mit der Abkürzung $x = (\epsilon_p/\epsilon_m)'$ gilt für den relativen Fehler bedingt durch h im Hf-Bereich: $\frac{\Delta x}{x} = \frac{(e-1)^2 \cdot h \cdot \delta}{(h-e) \cdot (f \cdot (h-e) + (h-1) \cdot (e-1))}$, wobei $\frac{\Delta h}{h} = \delta$.

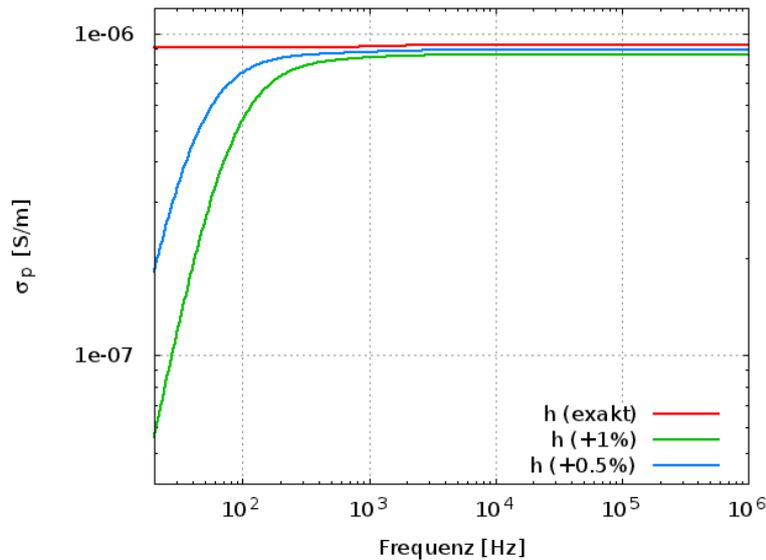


ABBILDUNG 5.24 – Teilchenleitfähigkeit (σ_p) in Abhängigkeit von der Frequenz berechnet aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb.5.11 mit der Gl.5.14 für verschiedene Werte von h (h , $h+0.5\%$, $h+1\%$). Im Niederfrequenzbereich divergiert die berechnete untere Grenze für σ_p , falls h nicht den exakten Wert annimmt. Man beachte, dass für den Hochfrequenzbereich nicht bewiesen wurde, dass Gl.5.14 eine untere Grenze für σ_p liefert. Parameter: $\epsilon'_m = 2$, $f=0.1$, $\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ aus Abb.5.11 wurden in Gl.5.14 eingesetzt.

durch e und h von 5% (bzw. 1%).²² Um den Einfluss des Rauschens zu untersuchen, werden wie in Abschnitt 5.2.3 dielektrische Spektren künstlich verrauscht: Die normierten dielektrischen Spektren werden in Abb.5.25 dargestellt. Das Rauschen ist stark bei sehr tiefen Frequenzen ($\nu < 20$ Hz) und bei sehr hohen Frequenzen ($\nu > 5 \cdot 10^4$ Hz) und insbesondere sichtbar im Imaginärteil, falls $e'' < 10^{-3}$ gilt (man beachte die logarithmische Skala). Das Ergebnis der Invertierung der normierten dielektrischen Spektren als Grenze für σ_p und ϵ'_p ist in Abb. 5.26 dargestellt. Wie erwartet, ist das Rauschen für die Teilchenleitfähigkeit stärker als für die Teilchenpermittivität. Unterhalb von 50 Hz bzw. oberhalb von $5 \cdot 10^4$ Hz ist die sich ergebende untere bzw. obere Grenze für σ_p stark verrauscht. Wegen der nicht verlustfreien Matrix ist der Effekt stärker im Hochfrequenzbereich (siehe Abschnitt 5.3.2.7). In der Praxis sind die Daten in den Frequenzbereichen, in denen $e'' < 5 \cdot 10^{-3}$ gilt, schlecht bzw. nicht in einer Grenze für die Teilchenleitfähigkeit invertierbar.

5.3.2.9 Verallgemeinerung der Ergebnisse

Bis jetzt wurden für die numerischen Beispiele zwei Parametersätze gewählt: Die Teilchenleitfähigkeit wurde konstant gehalten, die Teilchenpermittivität entweder größer ($\epsilon'_p/\epsilon'_m=5$) oder kleiner ($\epsilon'_p/\epsilon'_m=0.2$) als die Matrixpermittivität gewählt. Außerdem haben wir uns auf eine spezielle Mikrostruktur (Hanai-Bruggeman) beschränkt. Jedoch ist die vorherige Diskussion allgemeingültig und nicht auf diese speziellen Beispiele beschränkt. Zu den vorherigen Beispielen liefert die Invertierung der dielektrischen Spektren Grenzen, die nah an den realen Werten liegen. Was noch offen bleibt, ist die Frage, wie gut diese Grenzen im Allgemeinen

²²Mit der Abkürzung $x = (\epsilon_p/\epsilon_m)'$ gilt für den relativen Fehler bedingt durch h und e im HF-Bereich: $\frac{\Delta x}{x} = \frac{\delta \cdot (h \cdot e - 1)}{(h-1) \cdot (e-1) + f \cdot (h-e)}$, wobei der gleiche relative Fehler für h und e eingesetzt wird: $\frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta e}{e} = \delta$.

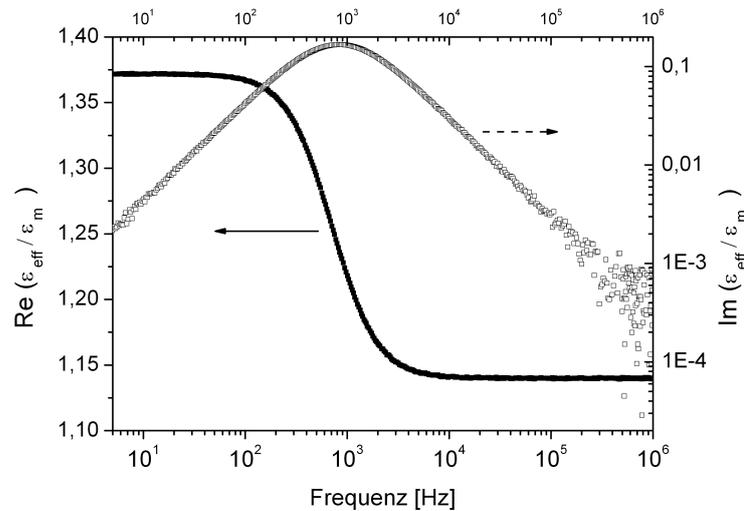


ABBILDUNG 5.25 – Normierte dielektrische Spektren in Abhängigkeit von der Frequenz. Die dielektrischen Spektren wurden künstlich verrauscht. Das Rauschen ist insbesondere stark bei sehr hohen Frequenzen (man beachte die logarithmische Skala für den Imaginärteil). Parameter: $e = \epsilon_{HB,ver}/\epsilon_{m,ver}$, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m, ϵ_m ist eine Debye-Funktion mit $\Delta\epsilon = 2$, $\epsilon_\infty = 3$, $\tau = 1.59 \cdot 10^{-4}$ s, $f = 0.1$, Rauschenparameter: 10^{-3} . (Def. siehe Fußnote auf Seite 60)

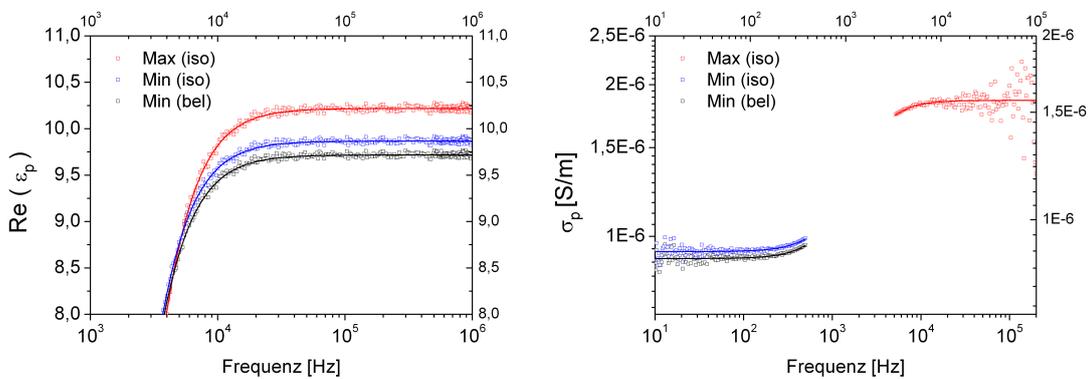


ABBILDUNG 5.26 – Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) in Abhängigkeit von der Frequenz, berechnet aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 5.25 mit der Gl. 5.14 (bel) bzw. Gl. 5.18 (iso), die eine untere Grenze für σ_p im Tieffrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{Pol}$) und für ϵ'_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$) liefert, bzw. mit der Gl. 5.22, die eine obere Grenze für σ_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$) und für ϵ'_p im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$) liefert. Das Ergebnis ist insbesondere bei sehr tiefen Frequenzen ($\nu < 50$ Hz) bzw. bei sehr hohen Frequenzen ($\nu > 10^5$ Hz) verrauscht. Für die Leitfähigkeit überlagert sich im Hochfrequenzbereich der Effekt mit dem Einfluss der Matrixverluste (siehe Abschnitt 5.3.2.7). Parameter: h bestimmt aus Abb. 5.25, $f = 0.1$, $\epsilon_m, \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m}$ aus Abb. 5.25 wurden in Gl. 5.14/Gl. 5.18/Gl. 5.22 eingesetzt.

sind. Was passiert, wenn es einen höheren dielektrischen Kontrast oder eine unterschiedliche Mikrostruktur gibt?

Dielektrischer Kontrast ϵ_p/ϵ_m : Es wurden die gleiche Teilchenleitfähigkeit, Konzentration und Mikrostruktur (Hanai-Bruggeman) wie vorher verwendet. Der dielektrische Kontrast ϵ_p/ϵ_m wird zwischen zwei und 50 variiert. Die normierten dielektrischen Spektren sind in Abb. 5.27 dargestellt. Je höher der dielektrische Kontrast ist, desto schwächer ist der MWS-Prozess. Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz wird zu tieferen Frequenzen verschoben²³. Das Ergebnis der Invertierung ist in Abb. 5.28 dargestellt. Deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz spielt der dielektrische Kontrast keine Rolle, da, wie vorher angedeutet, die Teilchen vollständig polarisiert sind (Kurve nicht gezeigt). Die untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit ist dort unabhängig vom dielektrischen Kontrast. Deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz sind die berechneten Grenzen abhängig von dem dielektrischen Kontrast. Je höher der dielektrische Kontrast ist, desto größer ist die Abweichung von dem realen Wert. Für die untere Grenze der Teilchenpermittivität ist die Abweichung nicht drastisch. Sie nimmt mit dem dielektrischen Kontrast steil zu für niedrige ϵ_p/ϵ_m -Werte und erreicht dann einen Plateauwert von circa 6% (isotrope Mikrostruktur) bzw. 9% (beliebige Mikrostruktur) für diesen Fall bei $\epsilon_p/\epsilon_m = 30$. Für die obere Grenze ist die Abweichung ausgeprägter: Sie nimmt mit dem dielektrischen Kontrast stark zu. Bei hohen dielektrischen Kontrast wird die obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit und die Teilchenpermittivität deutlich oberhalb des realen Werts liegen. Außer in speziellen Fällen, ist der dielektrische Kontrast zwischen Matrix und Teilchen i.a. relativ klein, so dass man sich insbesondere für den Bereich $\epsilon_p/\epsilon_m \in]0 : 10]$ interessiert. Die absoluten Werte sind hier natürlich u.a. abhängig von der gewählten Mikrostruktur, aber das qualitative Verhalten sollte allgemein gelten.

Andere Mikrostruktur: Die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur und die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur liefern relativ ähnliche dielektrische Spektren. Zum Beispiel ist der quasi-statische Wert h bei kleinen Konzentrationen von der gleichen Größenordnung. Da die Invertierung der dielektrischen Spektren der Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur exakte Grenzen liefert, kann man erwarten, dass die Invertierung der dielektrischen Spektren der Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur Grenzen liefert, die relativ nah an der Realität sind. Das ist insbesondere der Fall bei kleinen Konzentrationen²⁴. Der Formalismus soll jetzt für einen höheren quasi-statischen Wert getestet werden. Dafür wird die General Effective Medium (GEM)-Gleichung gewählt. Diese Gleichung, die von McLachlan ([106, 107]) für ein Komposit mit einer leitfähigen Komponente, die in einer Matrix mit kleinen Verluste dispergiert ist, vorgeschlagen wurde, lautet:

$$f \cdot \frac{\epsilon_p^{1/t} - A \cdot \epsilon_{eff}^{1/t}}{\epsilon_p^{1/t} + A \cdot \epsilon_{eff}^{1/t}} + (1-f) \cdot \frac{\epsilon_m^{1/t} - A \cdot \epsilon_{eff}^{1/t}}{\epsilon_m^{1/t} + A \cdot \epsilon_{eff}^{1/t}} = 0 \quad \text{wobei} \quad A = \frac{1-f_c}{f_c} \quad (5.41)$$

wobei f_c der Perkulationsfüllfaktor ist. Der Exponent t ist ein empirischer Wert. Der Spezialfall $t = 1$ ergibt die symmetrische Bruggeman-Gleichung. Die Gleichung ist ein empirischer Versuch, die Perkulationstheorie und die Effektive-Medium-Theorie auf einem breiten Bereich von Konzentrationen zu kombinieren. Für das folgende numerische Beispiel wird t als 1 und $f_c = 0.27$ künstlich gewählt, $\epsilon'_p = 10$, $\sigma_p = 10^{-6}$ S/m und $f = 0.1$. Die resultierenden dielektrischen Spektren sind in Abb. 5.29 (oberes Bild) dargestellt. Der quasi-statische Wert $h = 1.56$

²³Wenn die Teilchen vollständig polarisiert sind, es gilt: $\epsilon''_p(\omega) \gg \epsilon'_p$, siehe auch Abschnitt 1.2.4.1

²⁴Zur Erinnerung: Die exakte Invertierung der Daten ist möglich, falls die $a_{k+1} = \mathcal{F}(h, f)$ exakt bekannt sind. Das ist der Fall für die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur.

Mikrostruktur	ε'_p			σ_p [10^{-6} S/m]		
	$\nu \gg \nu_{Pol}$			$\nu \ll \nu_{Pol}$		$\nu \gg \nu_{Pol}$
	min,bel	min,iso	max,iso	min,bel	min,iso	max,iso
HB	9.58	9.77	10.58	0.903	0.933	1.09
GEM	8.90	9.72	14.52	0.699	0.81	2.61

TABELLE 5.6 – Berechnete untere bzw. obere Grenzen für ε'_p und σ_p aus der Invertierung von zwei normierten dielektrischen Spektren (1. Hanai-Bruggeman Abb.5.11, 2. GEM Abb.5.29). Detaillierte Angaben zu der Berechnung finden sich in Abb.5.15, Abb.5.17, Abb.5.18 und Abb.5.29.

($f = 0.1$) ist, wie gewünscht, viel größer als $h_{M1} = 1.333$. Das Ergebnis der Invertierung dieser dielektrischen Spektren ist in Abb.5.29 dargestellt. Die berechneten unteren bzw. oberen Grenzen für ε'_p und σ_p sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst und mit den vorherigen Grenzen für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur verglichen. Die berechneten unteren Grenzen für die „GEM“-Spektren sind kleiner als die für die Hanai-Bruggeman Mikrostruktur, bleiben aber noch eine gute Abschätzung. Die Abweichung für die obere Grenze ist deutlich größer. In der Tat wird für die Berechnung der oberen Grenzen nicht h sondern der quasi-statische Wert h_{M1} benutzt (siehe Gl.5.22). Ein zweites Beispiel für eine Konzentration $f=0.2$ näher an der Perkolkonzentration ist in Abb.5.30 dargestellt.

5.3.3 Illustration der Energieerhaltung

Um die vorherigen Gleichungen als untere und obere Grenze für die Teilchenpermittivität ε'_p und die Teilchenleitfähigkeit σ_p zu veranschaulichen, wird der Parameter $\alpha = \frac{|\langle \mathbf{E} \rangle_p|^2}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p}$ (Gl. 2.28) wieder eingesetzt. Dieser Parameter wurde aus der Energieerhaltung hergeleitet (siehe Abschnitt 2.3.2) und seine Bedeutung als Hinweis für die Homogenität der Feldverteilung in Abschnitt 5.2.2 gezeigt. Mit den normierten Größen kann der Parameter α als

$$\alpha = \frac{1}{f} \cdot \frac{|e-1|^2}{|\varepsilon_p/\varepsilon_m - 1|^2} \cdot \frac{(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''}{e''} \quad (5.42)$$

umgeschrieben werden²⁵. Mit $x = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)'$ und $y = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$ wird dies dann zu:

$$y = \frac{1}{2 \cdot r} \cdot ((x-1)^2 + y^2), \quad \text{wobei} \quad r = \underbrace{\frac{|e-1|^2}{2 \cdot f \cdot e''}}_{r_{min}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\alpha}}_{\in[0:1]} \quad (5.43)$$

Wird diese Gleichung umgeschrieben, erkennt man die Gleichung eines Kreises mit dem Mittelpunkt $(1, r)$ und dem Radius r :

$$(x-1)^2 + (y-1)^2 = r^2 \quad (5.44)$$

Man beachte, dass r frequenzabhängig ist. Die Energieerhaltung bedeutet also, dass alle Werte außerhalb des Kreises mit Radius r_{min} erlaubt sind. Die Abbildung 5.31 illustriert das Prinzip. Für die Gleichung 5.14 ist der α -Parameter gleich 1²⁶, so dass diese Gleichung (x, y) -Werte, die

²⁵ $\frac{(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''}{e''} = \frac{\varepsilon_p'' - \varepsilon_m'' \cdot \varepsilon_p'/\varepsilon_m'}{\varepsilon_{eff}'' - \varepsilon_m'' \cdot \varepsilon_{eff}'/\varepsilon_m'}$

²⁶ $\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}$ wird in Gl.5.42 eingesetzt.

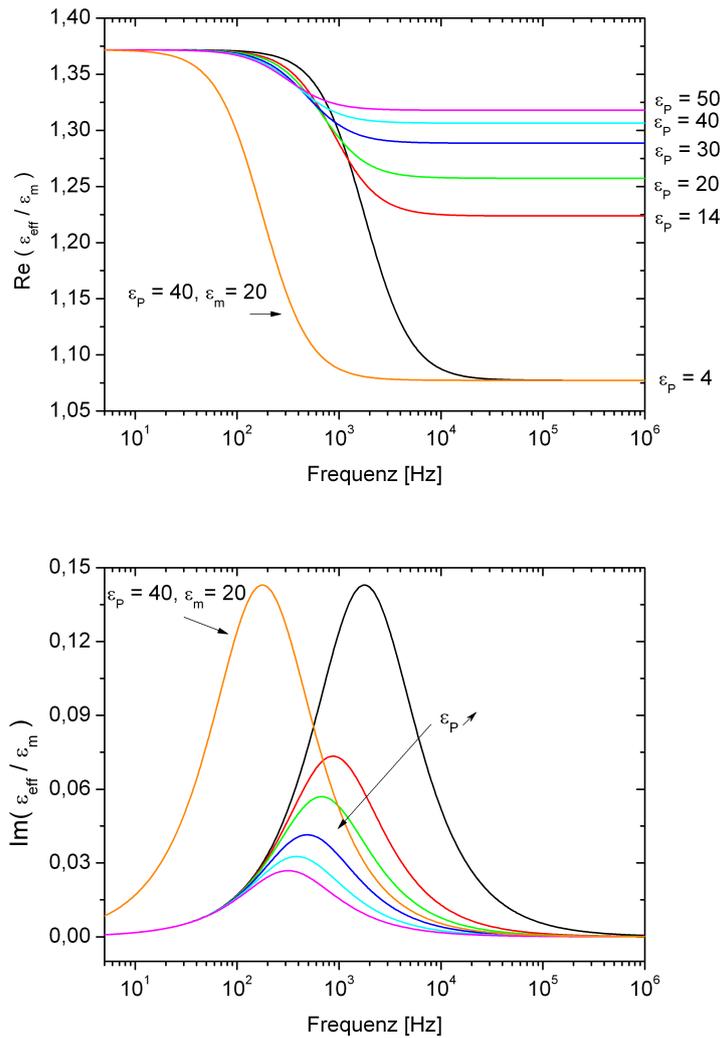


ABBILDUNG 5.27 – Normierte dielektrische Spektren (MWS-Prozess) berechnet für verschiedene dielektrische Kontraste (ϵ_p/ϵ_m) in Abhängigkeit von der Frequenz. Je höher der dielektrische Kontrast ist, desto schwächer ist der MWS-Prozess. Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz wird außerdem zu tieferen Frequenzen verschoben. Parameter: $\epsilon_m = 2$ (außer für die orangene Kurve $\epsilon_m = 20$), $f=0.1$, $\sigma_p=10^{-6}$ S/m wurden in Gl.2.12 eingesetzt.

auf dem r_{min} -Kreis liegen, liefert. Im Niederfrequenzbereich sind die Teilchen vollständig polarisiert, d. h. $y \rightarrow \infty$ und es gilt $y \geq 2r_{min}$ laut der Energieerhaltung (siehe Abb.5.32 links). Die Gleichung 5.14 liefert also eine untere Grenze für y (σ_p). Wie erwartet, ist das Ergebnis unabhängig von x , falls die Frequenz tief genug ist. Das entspricht dem, was in dem numerischen Test beobachtet wurde (siehe Abschnitt 5.3.2.3). Im Hochfrequenzbereich wird y sehr klein ($y \rightarrow 0$). Der interessante Bereich liegt zwischen der positiven x -Achse (falls man negative Permittivitäten ausschließt) und dem Kreisumfang (siehe Abb. 5.32 rechts). Man unterscheidet zwischen zwei Fällen:

- $e_\infty \leq 1$ (links von $x = 1$). Bei x_{min} finden wir y_{max} auf dem Kreis.
- $e_\infty \geq 1$ (rechts von $x = 1$). Bei x_{max} finden wir y_{max} auf dem Kreis. Für eine beliebige Mikrostruktur existiert x_{max} nur für $e_\infty \leq 1/(1-f)$. Für eine isotrope Mikrostruktur existiert der x_{max} -Wert nur für $e_\infty \leq h_{M1} = (1+2f)/(1-f)$ und entspricht dem Realteil

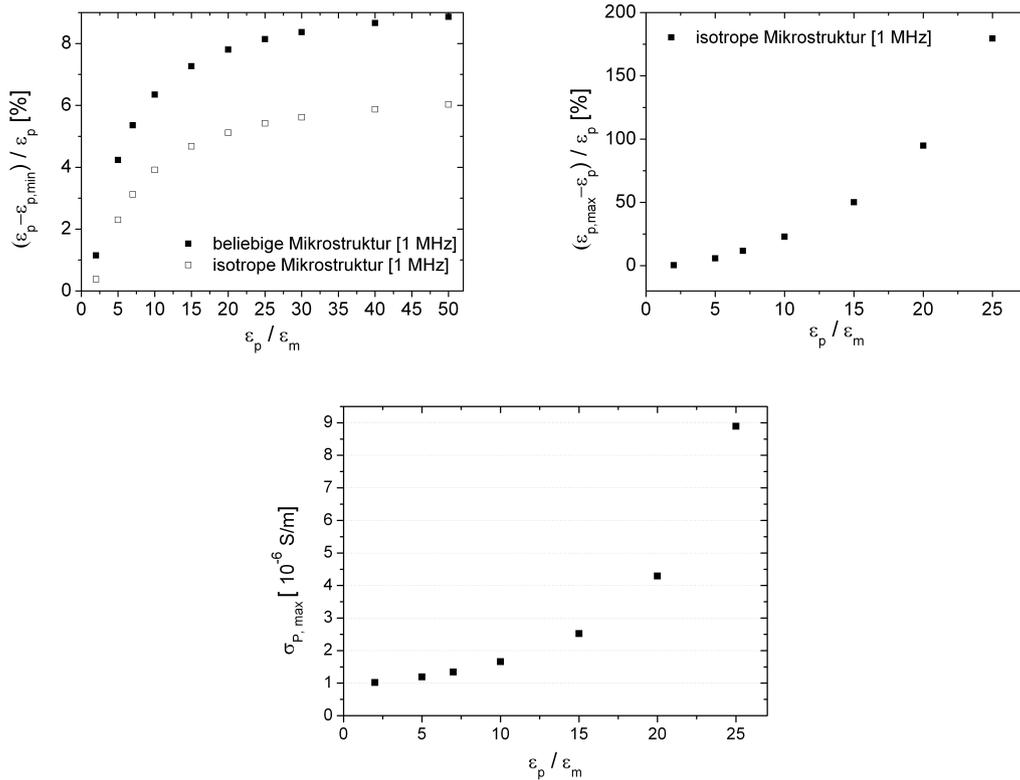


ABBILDUNG 5.28 – Untere und obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit und für die Teilchenpermittivität in Abhängigkeit von dem dielektrischen Kontrast. Man erhält sie aus der Invertierung der normierten dielektrischen Spektren bei 1 MHz ($\nu \gg \nu_{p01}$) in Abb. 5.27. Je höher der dielektrische Kontrast ist, desto größer ist die Abweichung von dem reellen Wert. ($\epsilon_m = 2$, $f = 0.1$, h und die $\epsilon_{eff} / \epsilon_m$ -Werte bei 1 MHz aus Abb. 5.27 werden in Gl. 5.14 (beliebige Mikrostruktur, oberes Bild links), Gl. 5.18 (isotrope Mikrostruktur, oberes Bild links) bzw. in Gl. 5.22 (isotrope Mikrostruktur, oberes Bild rechts und unteres Bild) eingesetzt)

von Gl. 5.22²⁷. Diese Gleichung liefert Werte, die auf einem unterschiedlichen r_{min} -Kreis liegen ($\alpha = 1$).

Außerdem können y_{min} -Werte mit der Gleichung 5.30 bzw. 5.29 für $e_\infty < 1$ bzw. $e_\infty \geq 1$ gefunden werden.

5.3.4 Anwendung auf experimentelle Daten

Der numerische Test hat es uns erlaubt, die Anwendbarkeit und die Beschränkung der Methode zu erkennen. Natürlich waren die modellierten Systeme weit entfernt von einem realen System, wo alle diskutierten Situationen gleichzeitig eine Rolle spielen können. Ist die Methode im Fall eines reellen Systems noch anwendbar, um die exakte Grenze für die Teilchenleitfähigkeit bzw. für die Teilchenpermittivität zu bestimmen? Die Messungen an den GaAs-Kompositen werden es uns erlauben, die Anwendbarkeit der Methode auf realen Systemen zu überprüfen und die Schwierigkeiten, die auftreten können, zu identifizieren. Zuerst wird die ausführliche Auswertung für einen bestimmten Füllfaktor vorgestellt. Danach werden die Ergebnisse für die verschiedenen Füllfaktoren verglichen, um Informationen nicht nur über die Eigenschaften der Teilchen, sondern auch über die Mikrostruktur zu gewinnen.

²⁷ $\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} = 1 + \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e}$

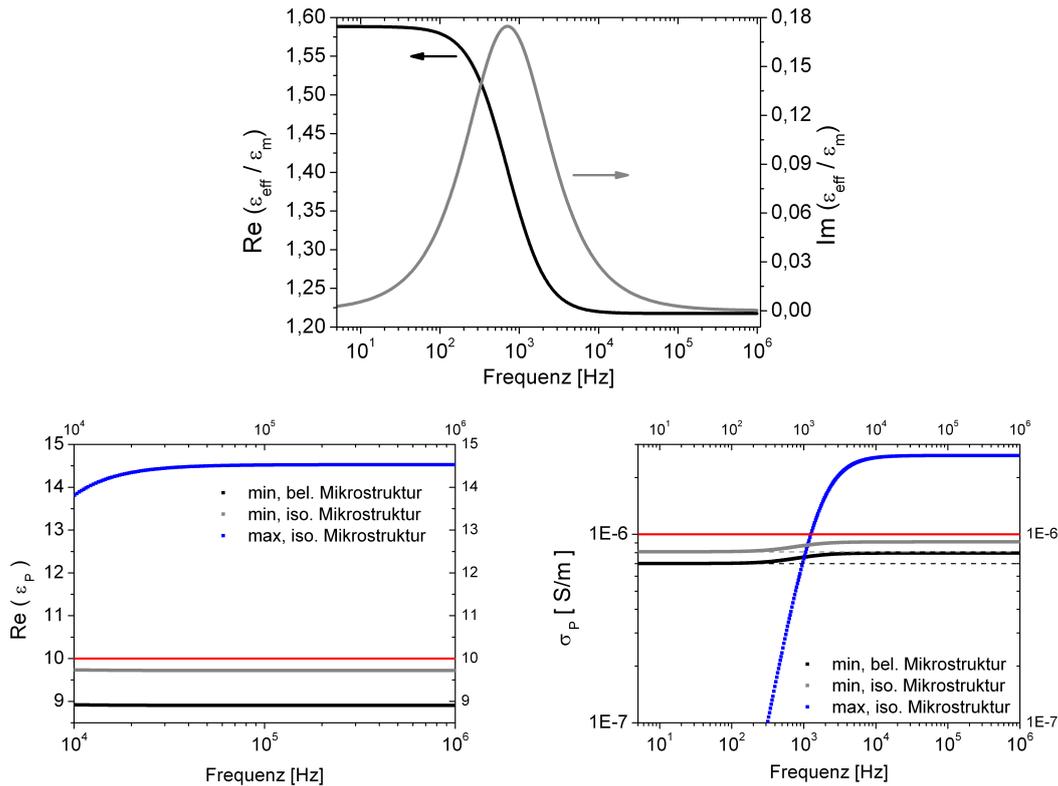


ABBILDUNG 5.29 – (Links) Normierte dielektrische Spektren berechnet mit der GEM-Gleichung (Gl. 5.41) in Abhängigkeit von der Frequenz. (Unten links) Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenpermittivität und (Unten rechts) für die Teilchenleitfähigkeit, die aus der Invertierung der dielektrischen Spektren mit Gl. 5.14 (beliebige Mikrostruktur) und Gl. 5.18 (isotrope Mikrostruktur) bzw. Gl. 5.22 berechnet wurden. Parameter: $\epsilon_m = 2$, $\epsilon'_p = 10$, $f_c = 0.27$, $f=0.1$, $\sigma_p=10^{-6}$ S/m wurden in Gl. 5.41 eingesetzt.

5.3.4.1 Ausführliche Auswertung: $f=6.1\%$

Als Muster wird ein *GaAs*-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1% gewählt. Der Imaginärteil der dielektrischen Messungen ist in Abb. 5.33 dargestellt. Die Grenzflächenpolarisationsfrequenz liegt bei circa 750 Hz.

Grenzen für ϵ'_p : Die Gleichungen 5.14 und 5.18 bzw. 5.22, die die untere bzw. obere Grenze für ϵ'_p liefern, werden auf das normierte dielektrische Spektrum angewendet. Das Ergebnis kann in Abb. 5.34 gesehen werden. Wie erwartet ist die Invertierung im Niederfrequenzbereich nicht möglich, die berechnete Teilchenpermittivität divergiert. Im Hochfrequenzbereich erreicht ϵ'_p in jedem Fall einen Plateauwert oberhalb von 10^7 Hz. Oberhalb von 10^6 Hz weicht der berechnete ϵ'_p von weniger als 5% von diesem Plateauwert ab und ist schon eine gute Näherung. Diese Frequenzen sind sehr weit entfernt von der Grenzflächenpolarisationsfrequenz, da die rechte Seite des Verlustpeaks relativ breit ist. Wie in Abschnitt 5.3.2.7 erklärt, spielt die Matrixpermittivität im Hochfrequenzbereich keine Rolle. Die berechneten unteren Grenzen sind $\epsilon'_{p,min,bel}=11.5\pm 4$, $\epsilon'_{p,min,iso}=12.0\pm 4$ und $\epsilon'_{p,max,iso}=14.0\pm 5$ ²⁸. Die berechneten Grenzen für ϵ'_p sind frequenzabhängig. Aber es bedeutet nicht unbedingt, dass die Teilchenpermittivität frequenzabhängig ist. Man muss weit genug entfernt von der Grenzflächenpo-

²⁸Die Fehler sind für eine Unsicherheit der Konzentration von 0.5 und einen relativen Fehler von 3% für die gemessenen Daten angegeben.

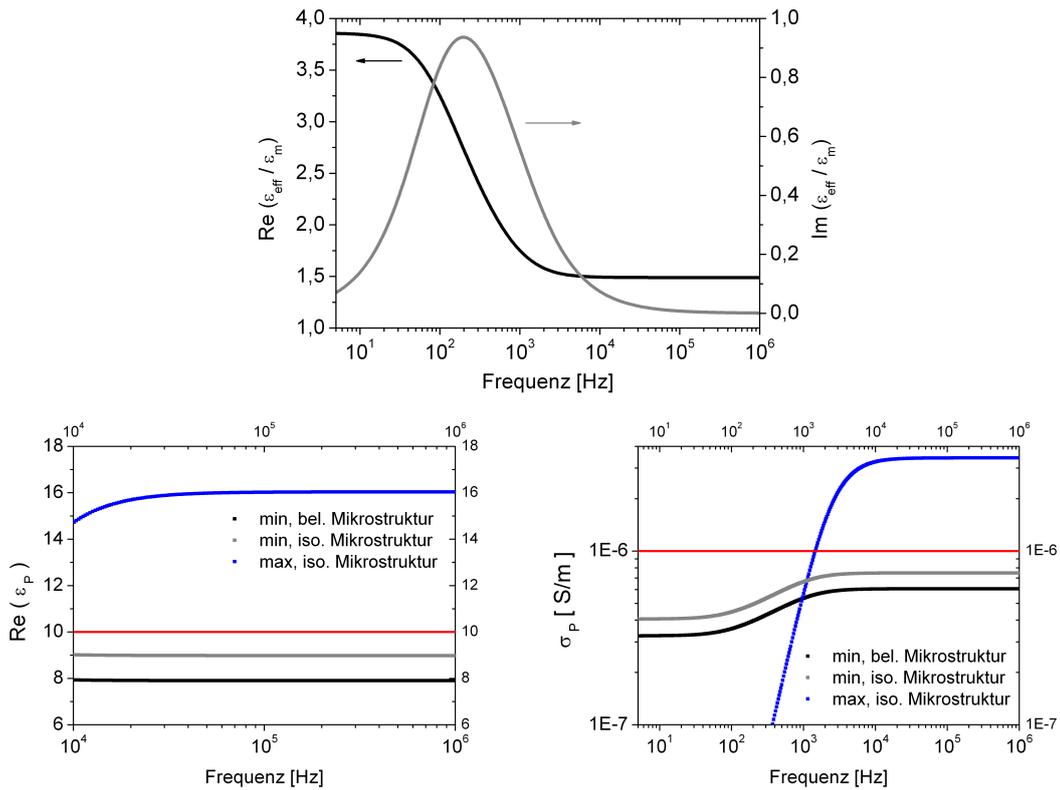


ABBILDUNG 5.30 – (Oben) Normierte dielektrische Spektren berechnet mit der GEM-Gleichung (Gl.5.41) in Abhängigkeit von der Frequenz. (Unten links) Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenpermittivität und (Unten rechts) für die Teilchenleitfähigkeit, die aus der Invertierung der dielektrischen Spektren mit Gl. 5.14 (beliebige Mikrostruktur) und Gl. 5.18 (isotrope Mikrostruktur) bzw. Gl. 5.22 berechnet wurden. Parameter: $\epsilon_m = 2$, $\epsilon'_p = 10$, $f_c = 0.27$, $f=0.2$, $\sigma_p=10^{-6}$ S/m wurden in Gl.5.41 eingesetzt.

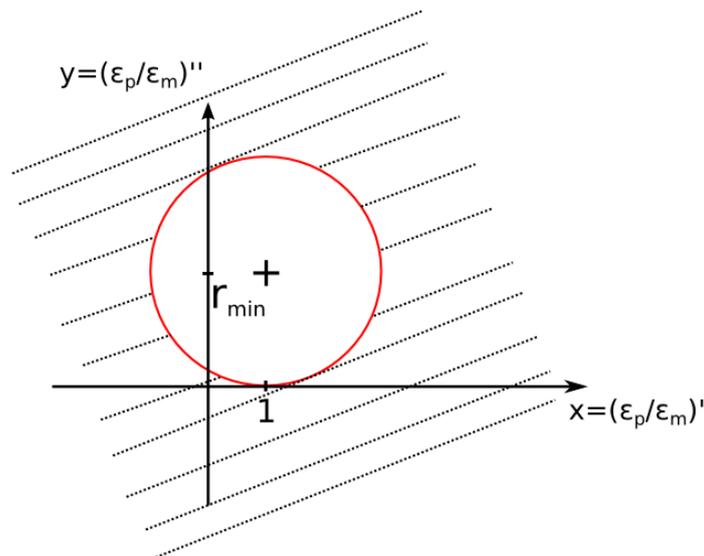


ABBILDUNG 5.31 – Kreis mit dem Mittelpunkt $(1, r_{min}(v))$ und dem Radius $r_{min}(v) = \frac{|e-1|^2}{2 \cdot f \cdot e''}$. Laut der Energieerhaltung sind alle (x,y) -Werte, die außerhalb dieses Kreis liegen (gestreifte Zone), erlaubt.

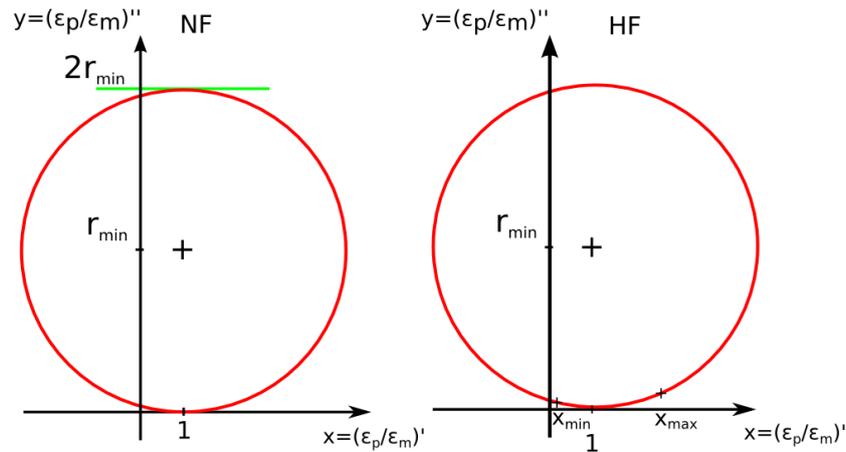


ABBILDUNG 5.32 – Im Niederfrequenzbereich (linkes Bild) sind die Teilchen vollständig polarisiert, $y \rightarrow \infty$, $y_{min} = 2r_{min}$. Im Hochfrequenzbereich (rechtes Bild) für den Fall $e_\infty \leq 1$ wird y_{max} bei dem x_{min} -Wert gefunden und für den $e_\infty \geq 1$ wird y_{max} bei dem x_{max} -Wert gefunden, insofern diese existiert ($e < 1/(1-f)$ für eine beliebige Mikrostruktur, $e < 1 + 3f/(1-f)$ für eine isotrope Mikrostruktur.)

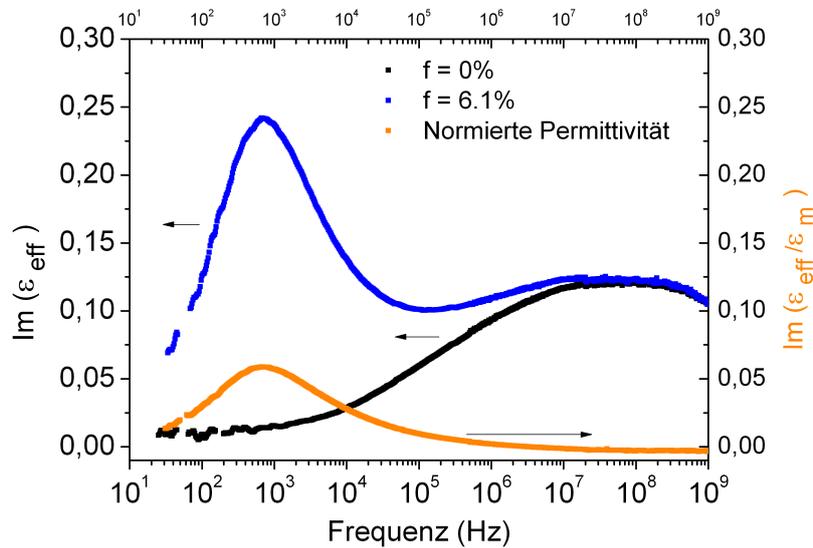


ABBILDUNG 5.33 – Imaginärteil der effektiven Permittivität (ϵ''_{eff} , blaue Kurve) bzw. normierten effektiven Permittivität ($(\epsilon_{eff}/\epsilon_m)''$, orange Kurve) des GaAs-Komposits mit einer Konzentration von 6.1% in Abhängigkeit von der Frequenz. In schwarz sind die Verluste des Matrix dargestellt.

larisationsfrequenz sein. Bei 10^6 Hz ist e'' kleiner als $2 \cdot 10^{-3}$. Die untere Grenze gilt für den ganzen Frequenzbereich, die obere Grenze nur im Hochfrequenzbereich, da ε'_p mit abnehmender Frequenz ansteigen kann.

Grenzen für σ_p : In Abb.5.35 ist das Ergebnis der Invertierung des Spektrums für die Teilchenleitfähigkeit dargestellt. Oben ist die Invertierung für den ganzen Frequenzbereich dargestellt, unten sind nur die beweisenden Grenzen gezeichnet.

- *Im Niederfrequenzbereich:* Die Gleichungen 5.14 und 5.18 liefern eine untere Grenze im Niederfrequenzbereich, unterhalb von 30Hz sind die Daten zu verrauscht, um zu invertieren. Außerdem ist der quasi-statische Wert h nicht exakt bestimmbar, so dass die berechnete Leitfähigkeit unterhalb von 10 Hz divergiert. Die Invertierung im Niederfrequenzbereich liefert also eine untere Grenze für σ_p in dem Frequenzbereich zwischen $\nu_{pol}/20 \approx 35\text{Hz}$ und $\nu_{pol}/4 \approx 163\text{Hz}$ (eventuell $\nu_{pol}/2 \approx 325\text{Hz}$). Die berechneten Grenzen sind frequenzabhängig. Wie vorher ist das kein Zeichen, dass die Teilchenleitfähigkeit frequenzabhängig ist. Die untere Grenze für $\sigma_{p,GaAs}$ liegt in der Größenordnung $7 \cdot 10^{-7} - 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$ und gilt für den ganzen Frequenzbereich, da σ_p mit zunehmender Frequenz nicht sinken kann.²⁹
- *Im Hochfrequenzbereich:* Wie in Abschnitt 5.3.2.7 erläutert, wird die Invertierung der Daten durchgeführt, solange die Verluste der Teilchen die dielektrische Antwort dominieren. Empirisch nehmen wir als obere Grenzfrequenz die Frequenz, bei der sich in etwa ein Plateauwert für ε''_{eff} ergibt ($\nu = 10^5$ Hz, siehe Abb.5.33). Oberhalb dieser Frequenz ist der Einfluss der Matrix zu groß. Eine kleine Änderung der Matrix wird das Ergebnis beachtlich beeinflussen. Zusätzlich sollte noch $e'' \leq \min(e''_{max}/3, 0.02)$ gelten. Die Gleichung 5.22 liefert eine obere Grenze für σ_p . Das Ergebnis ist wieder frequenzabhängig und liegt zwischen $8 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ ³⁰. Zusätzlich liefert Gl. 5.29 eine untere Grenze für σ_p , das Ergebnis ist in Abb.5.36 dargestellt. Die Kurven mit den offenen Symbolen sind die Ergebnisse, korrigiert unter der Berücksichtigung der Verluste (siehe Gl.5.40 mit $\varepsilon'_{p,min}$ Hochfrequenz-Grenze von Gl.5.14 bzw. 5.18). Das Ergebnis ist frequenzabhängig und liegt zwischen $1.5 \cdot 10^{-6} - 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$.³¹

Diskussion: Der theoretische Wert für die Permittivität $\varepsilon'_p=13$ liegt zwischen der gefundenen Grenzen. Die berechneten Grenzen sind sehr empfindlich auf die absolut gemessenen Daten, ein Fehler von 3% in den gemessenen Daten (Kalibrierungsfehler, Geometriefehler, ...) hat schon einen starken Einfluss. Für die Teilchenleitfähigkeit beträgt der Bulk-Wert bestimmt mit einer van der Pauw Messung $8 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$. Im Niederfrequenzbereich liegt die berechnete untere Grenze circa um einem Faktor 10 unter dem Bulk-Wert. Im Hochfrequenzbereich ist die obere berechnete Grenze ganz nah an diesem Bulk-Wert oder oberhalb. Es könnte sein, dass man für die untere Grenzfrequenz noch zu nah bei ν_{pol} ist. Man steht vor einem Dilemma, da man relativ weit entfernt von ν_{pol} sein sollte ($e'' \ll e''_{max}$), aber gleichzeitig die Verluste der Teilchen die dielektrische Antwort dominieren müssen ($\varepsilon''_p \gg \varepsilon''_m$). Die Schwierigkeit

²⁹Ein Fehler von 3% bei den dielektrischen Daten (Kalibrierungsfehler, Geometriefehler...) entspricht eine Änderung dieser Grenze um $2 \cdot 10^{-7}$, eine fehlerhafte Angabe der Konzentration von 0.5 wird diese Grenze von circa 10^{-7} verschieben.

³⁰Ein Fehler von +3% bei den dielektrischen Daten entspricht neuen Grenzen von $2 \cdot 10^{-5} - 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$, von -3% circa $4 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$. Eine fehlerhafte Angabe der Konzentration von 0.5 wird diese Grenze nicht erheblich ändern.

³¹Ein Fehler von +3% bei den dielektrischen Daten entspricht den neuen Grenzen $2 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$, von -3% circa $3 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$. Eine fehlerhafte Angabe der Konzentration von 0.5 wird das Ergebnis fast nicht ändern.

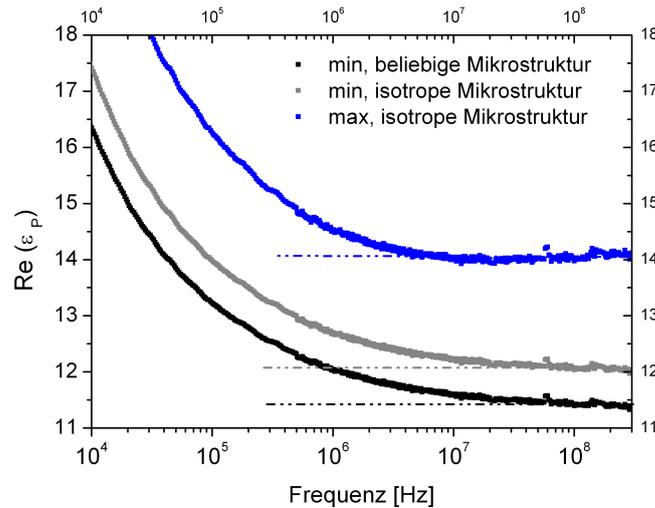


ABBILDUNG 5.34 – Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenpermittivität in Abhängigkeit der Frequenz für ein GaAs-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1%: berechnet mit Gleichung 5.14 (beliebige Mikrostruktur, schwarze Kurve) und Gleichung 5.18 (isotrope Mikrostruktur, graue Kurve) bzw. Gleichung 5.22 (isotrope Mikrostruktur, blaue Kurve). Der Plateauwert für die Teilchenpermittivität wird oberhalb von 10^7 Hz erreicht.

ist, den Frequenzbereich zu bestimmen, indem die beiden Bedingungen erfüllt sind. Für die untere Grenze für σ_p sind im Hochfrequenzbereich die Werte unterhalb oder nahe des Bulk-Werts. Sie sind höher als die im Niederfrequenzbereich berechneten Werte. Hier auch gibt es mehrere Erklärungen: Diese Werte wurden durch zwei unabhängige Verfahren berechnet, die nicht notwendigerweise das gleiche Ergebnis liefern. Außerdem, könnte die Teilchenleitfähigkeit frequenzabhängig sein, im Niederfrequenzbereich könnten z.B. Widerstandkontakte eine Rolle spielen, so dass der Wert kleiner wird. Eine ausführliche Diskussion folgt später.

5.3.4.2 Ergebnisse für alle GaAs-Komposite

Nach dem vorherigen Beispiel sind noch offene Fragen zu beantworten. Ist der Formalismus einheitlich? Erhält man das gleiche Ergebnis, wenn man die dielektrischen Spektren für die anderen Füllfaktoren invertiert. Falls nicht, kann dies auf die Unsicherheit der Messungen oder eine Änderung der Mikrostruktur oder der Eigenschaften der Proben zurückgeführt werden?

Grenzen für ϵ'_p : In Abb.5.37 ist die untere Grenze für die Teilchenpermittivität für alle GaAs-Komposite dargestellt. Die Invertierung der dielektrischen Spektren mit Gl. 5.18 (isotrope Mikrostruktur) liefert leicht höhere Werte als die Invertierung mit Gl. 5.14 (beliebige Mikrostruktur). Für die Konzentrationen $f = 4.2\%$, $f = 6.1\%$ und $f = 8.2\%$ wird oberhalb von 10^7 Hz der Plateauwert erreicht und die erhaltenen Grenzen liegen bei circa $\epsilon'_{p,min} \approx 11 - 12$ dicht zusammen. Für die Konzentration $f = 2.5\%$ liegt die berechnete Grenze deutlich unterhalb der anderen ($\epsilon'_{p,min} \approx 7$). Der dielektrische Kontrast zwischen Matrix und dem Komposit ist in diesem Fall (siehe Abb. 5.2) zu schwach, um die Daten mit einer genügenden Genauigkeit invertieren zu können. Für die höchste Konzentration ist noch keine Plateauwert für die untere Grenze erkennbar, aber die Werte liegen deutlich oberhalb der anderen. Die Invertierung der dielektrischen Spektren mit Gl. 5.22 liefert eine obere Grenze für die Teilchenpermittivität, sie ist für alle GaAs-Komposite in Abb. 5.38 dargestellt. Das gleiche Verhalten wird auch hier sichtbar. Die Kurven für die mittleren Konzentrationen liegen bei circa $\epsilon'_{p,max} = 14$ zusam-

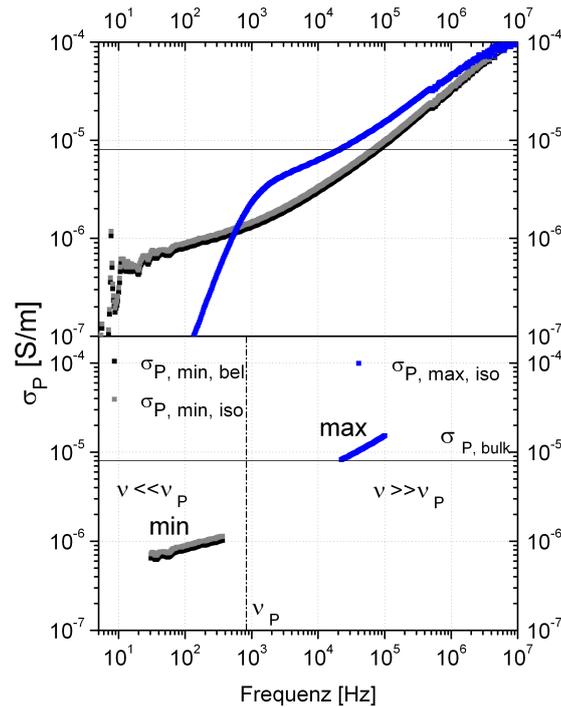


ABBILDUNG 5.35 – Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Frequenz für ein GaAs-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1%: berechnet mit Gleichung 5.14 (beliebige Mikrostruktur, schwarze Kurve) und Gleichung 5.18 (isotrope Mikrostruktur, graue Kurve) bzw. Gleichung 5.22 (isotrope Mikrostruktur, blaue Kurve). Oben sind die Ergebnisse der Invertierung für den ganzen Frequenzbereich dargestellt. Unten sind die Grenzen in ihren gültigen Frequenzbereich (siehe Text) dargestellt: im Niederfrequenzbereich wird eine untere Grenze erhalten, im Hochfrequenzbereich eine obere Grenze.

men. Die Kurve für die kleinste Konzentration liegt deutlich darunter und circa bei dem Wert der unteren Grenze. Das ist wieder ein Hinweis, dass der dielektrische Kontrast zu schwach ist, um die Daten zu invertieren. Die Grenze für die höchste Konzentration liegt wieder deutlich oberhalb der anderen.

Grenzen für σ_p :

- **Im Niederfrequenzbereich** ($v \ll v_{pol}$): Die berechneten unteren Grenzen für σ_p sind in Abhängigkeit von der Frequenz in Abb. 5.39 dargestellt. Die Invertierung der dielektrischen Spektren mit Gl. 5.18 liefert leicht höhere Werte als die Invertierung mit Gl. 5.14. Wie vorher ist kein Plateau für die Teilchenleitfähigkeit zu erkennen, die Invertierung liefert frequenzabhängige Werte für $\sigma_{p,min}$. Wie für die Teilchenpermittivität liegen die Kurven bei Werten von circa $6 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$ S/m für die Konzentrationen $f = 4.2\%$, $f = 6.1\%$ und $f = 8.2\%$ dicht beieinander. Für die anderen Konzentrationen liegen die Grenzen deutlich darunter. Das Spektrum für die kleinste Konzentration kann nicht mit einer guten Genauigkeit invertiert werden. Die Grenze für die höchste Konzentration liegt deutlich oberhalb der anderen, so dass dies auf eine kompliziertere Mikrostruktur hinweist (siehe auch das abweichende dielektrische Spektrum Abb. 5.2).
- **Im Hochfrequenzbereich** ($v \gg v_{pol}$): Die unteren (Gl. 5.29) bzw. mit oberen Grenzen

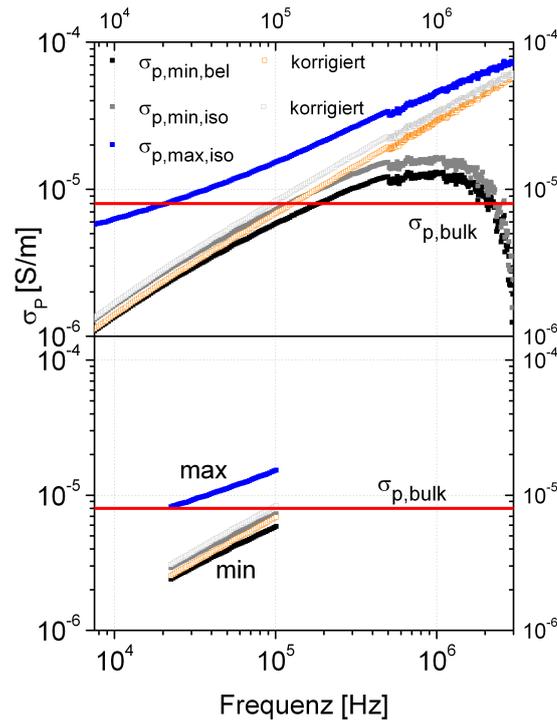


ABBILDUNG 5.36 – Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Frequenz für ein GaAs-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1%: berechnet mit Gleichung 5.29 bzw. Gleichung 5.22 im Hochfrequenzbereich. Oben sind die Ergebnisse der Invertierung für den ganzen Frequenzbereich dargestellt. Unten sind die Grenzen in ihren gültigen Frequenzbereich (siehe Text) dargestellt. Die untere Grenzen werden mit Berücksichtigung der Verluste der Matrix laut Gl.5.40 korrigiert (offene Symbole).

(Gl. 5.22) sind in Abb. 5.40 bzw. Abb. 5.41 dargestellt. Die untere Grenzen sind stark frequenzabhängig. Sie liegen deutlich oberhalb der unteren Grenzen im Niederfrequenzbereich bei circa $2 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}$ S/m und nah an dem Bulk-Wert. Für die oberen Grenzen liegen die Kurven für alle Konzentrationen (außer der kleinsten Konzentration) bei $8 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ S/m zusammen.

Diskussion:Die Invertierung der Daten liefert einheitliche Ergebnisse für drei Konzentrationen: $f = 4.2\%$, $f = 6.1\%$ und $f = 8.2\%$. Der Bulk-Wert für die Permittivität von GaAs $\epsilon'_p = 13$ ³² liegt zwischen den berechneten unteren und oberen Grenzen ($\epsilon_{min} \approx 11 - 12$ (Abb. 5.37) und $\epsilon_{max} \approx 14$ (Abb. 5.38)). Die Bulk-Teilchenleitfähigkeit liegt zwischen den unteren und oberen Grenzen. Die berechnete untere Grenze im Hochfrequenzbereich liegt deutlich oberhalb der unteren Grenze im Niederfrequenzbereich. Die Bulk-Leitfähigkeit des GaAs-Wafers ist frequenzunabhängig. Bei der Zerstörung des Wafers können aber strukturelle Defekte entstehen, so dass die Teilchenleitfähigkeit geringer wird. Transport durch „Hopping“ würde die Leitfähigkeit bei steigenden Frequenzen erhöhen. Falls es Agglomerate gibt, können sie eine kleinere Teilchenleitfähigkeit besitzen, insbesondere sichtbar im Niederfrequenzbereich wo es Widerstandskontakte zwischen den Agglomerate gäbe. Allerdings sollte dies gleichzeitig die Teilchenpermittivität erhöhen. Der MWS Grenzflächenpolarisationsprozess wäre dann eine Superposition der beiden Effekte (einzelne Teilchen und Agglomerate). Man könnte an-

³²Angabe des Herstellers. Eine eigene Messung ergab einen Wert 14 ± 1 .

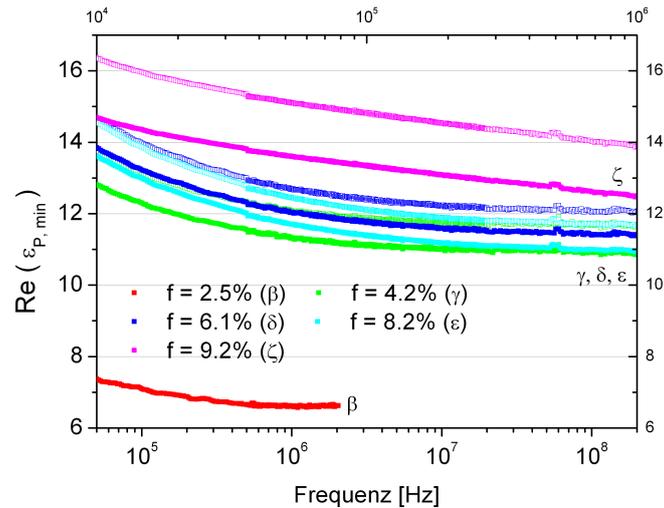


ABBILDUNG 5.37 – Untere Grenze für die Teilchenpermittivität in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllfaktoren der GaAs-Komposite: berechnet mit Gleichung 5.14 (beliebige Mikrostruktur, geschlossene Symbole) und Gleichung 5.18 (isotrope Mikrostruktur, offene Symbole). Für die Konzentrationen $f = 4.2\%$, 6.1% , 8.2% wird der Plateauwert für die Teilchenpermittivität oberhalb von 10^7 Hz erreicht, die berechneten Grenzen liegen dicht beieinander. Für die Konzentration 2.5% ist die berechnete Grenze deutlich kleiner. Für die Konzentration 9.2% ist selbst oberhalb von 10^7 Hz der Plateauwert der Teilchenpermittivität nicht erreicht. Der absolute Wert ist höher als für die anderen Konzentrationen.

nehmen, dass dieser Effekt konzentrationsabhängig ist: je höher die Konzentration ist, desto stärker sollte dieser Prozess sein. Aber das ist für die vier ersten Konzentrationen nicht der Fall: die Form und die Lage des Polarisationspeaks ändert sich nicht. Außerdem konnte mit der TEM-Aufnahme der Probe $f = 6.1\%$ die Anwesenheit von Agglomeraten nicht bewiesen werden. Im Gegensatz dazu ist das dielektrische Spektrum für die grösste Konzentration deutlich verschieden und breiter. Zusätzlich sind dort die berechneten Grenzen für die Teilchenpermittivität höher als die Bulk-Permittivität. Für die kleinste Konzentration ist keine Aussage möglich, da der dielektrische Kontrast zu klein ist, um die Daten zu invertieren.

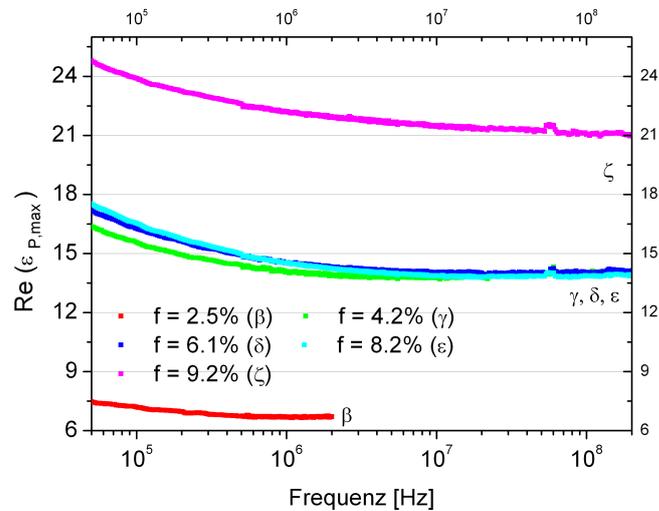


ABBILDUNG 5.38 – Obere Grenze für die Teilchenpermittivität in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllfaktoren der GaAs-Komposite: berechnet mit Gleichung 5.22 (isotrope Mikrostruktur). Für die Konzentrationen $f = 4.2\%$, 6.1% , 8.2% wird der Plateauwert für die Teilchenpermittivität oberhalb von 10^7 Hz erreicht, die berechnete Grenzen liegen zusammen. Für die Konzentration 2.5% ist die berechnete Grenze deutlich kleiner. Für die Konzentration 9.2% ist der absolute Wert höher als für die anderen Konzentrationen.

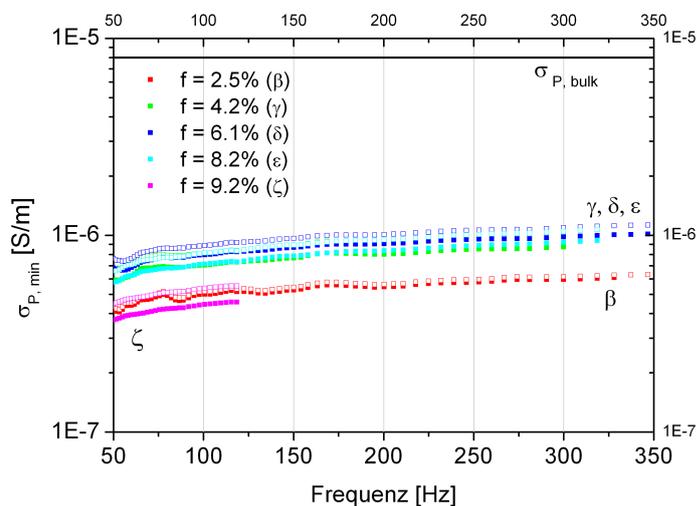


ABBILDUNG 5.39 – Untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich für verschiedene Konzentrationen der GaAs-Komposite: berechnet mit Gleichung 5.14 (beliebige Mikrostruktur, geschlossene Symbole) und Gleichung 5.18 (isotrope Mikrostruktur, offene Symbole).

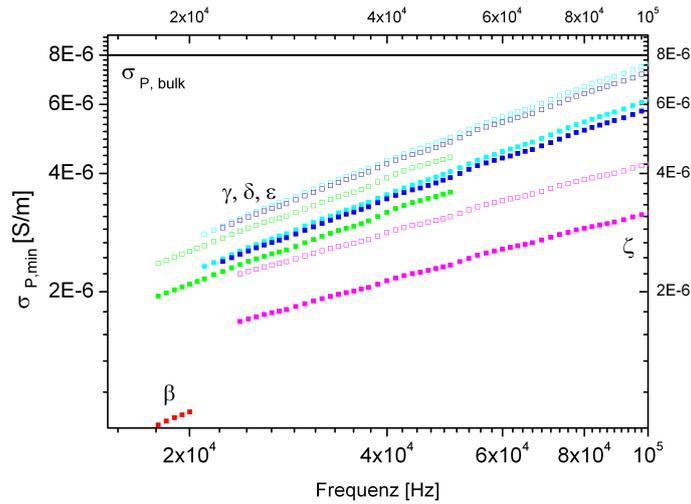


ABBILDUNG 5.40 – Untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich für verschiedene Konzentrationen der GaAs-Komposite: berechnet mit Gleichung 5.29 (beliebige Mikrostruktur, geschlossene Symbole; isotrope Mikrostruktur, offene Symbole).

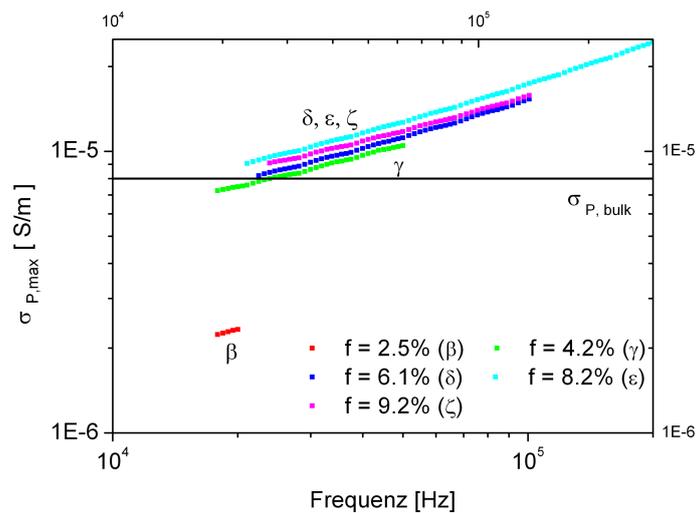


ABBILDUNG 5.41 – Obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich für verschiedene Konzentrationen der GaAs-Komposite: berechnet mit Gleichung 5.22 (isotrope Mikrostruktur).

5.4 Vergleich der Formalismen und Zusammenfassung

Die vorgestellten Formalismen erlauben die Bestimmung exakter Grenzen für die intrinsischen Eigenschaften von leitfähiger Teilchen, die in einer Matrix dispergiert sind, aus der Messung makroskopischer Größen. Der erste Formalismus, der aus der Energieerhaltung (Abschnitt 5.2) hergeleitet wurde, liefert eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{Pol}$). Der zweite Formalismus, der aus der Spektraldarstellung hergeleitet wurde, liefert ebenso eine untere Grenze (die gleiche, s.u.) im Niederfrequenzbereich und liefert im Hochfrequenzbereich ($\nu \gg \nu_{Pol}$): untere und obere Grenzen für Teilchenpermittivität und Teilchenleitfähigkeit.

In Abb.5.42 werden die unteren berechneten Grenzen $\sigma_{p,min}$ aus der Invertierung der model-

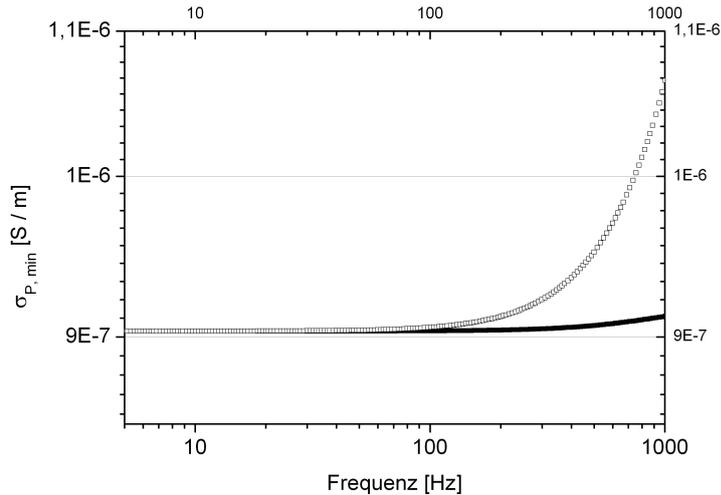


ABBILDUNG 5.42 – Vergleich der unteren Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{pol}$) berechnet mit Gleichung 5.4 („Alpha“-Formalismus, offene Symbole) bzw. mit Gleichung 5.14 („Spektraldarstellung“-Formalismus, geschlossene Symbole). Parameter: $f=0.1$, $\epsilon_m = 2$, $\epsilon_{eff}/\epsilon_m$ -Werte aus Abb. 5.11 bzw. ϵ_{eff} -Werte aus Abb. 5.5 werden in Gl. 5.14 bzw. in Gl. 5.4.

lierten Spektren (Abb. 5.5 bzw. Abb. 5.11) für die zwei Formalismen verglichen. Für Frequenzen deutlich unterhalb von ν_{pol} fallen die Kurven zusammen, für höheren Frequenzen weichen die Kurven deutlich ab. Dieses Ergebnis wurde schon in Abschnitt 5.3.3 angedeutet, Gl. 5.14 entspricht der Lösung mit einem Parameter $\alpha = 1$. Im Niederfrequenzbereich liefert der Imaginärteil von Gl. 5.14 eine minimale Teilchenleitfähigkeit ($\alpha = 1$), die durch Gl. 5.4 gegeben ist. Gl. 5.4 gilt nur deutlich unterhalb von ν_{pol} ; wird die Frequenz erhöht, weicht sie immer mehr ab. In Abb. 5.43 sind die unteren berechneten Grenzen $\sigma_{p,min}$ aus der Invertierung der dielektrischen Spektren der *GaAs*-Komposite für diese zwei Formalismen dargestellt. Gl. 5.4 liefert höhere Werte als Gl. 5.14. h ist die einzige Angabe, die zwischen diesen zwei Gleichungen unterschiedlich ist. Da dieser Wert extrapoliert wird, ist er nicht exakt bekannt, so dass diese Gleichungen unterschiedliche Grenzen liefern. Außerdem nähert man sich immer mehr ν_{pol} .

Zusammenfassung:

- Diese Methoden benötigen keine oder minimale Informationen über die Mikrostruktur (Isotropie). Falls das System isotrop ist, erhält man weitere bzw. bessere Grenzen. Die einzigen Angaben sind die gemessenen dielektrischen Spektren (inklusive eventuell der Bestimmung des quasi-statischen Wertes h) und die Konzentration.
- Der MWS-Grenzflächenpolarisationsprozess sollte in dem zugänglichen Frequenzbereich liegen. Deutlich unterhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz ist nur eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit bestimmbar. Deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz erhält man auch untere und obere (falls das System isotrop ist) Grenzen für die Teilchenpermittivität und eine obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit³³. Die Invertierung der dielektrischen Spektren in Grenzen für σ_p ist nur möglich in dem Frequenzbereich, der weit entfernt von ν_{pol} ist, aber indem die durch den MWS-Prozess verursachten Verluste noch groß genug sind. Bei zu kleinen Verlusten ist

³³Falls diese existiert.

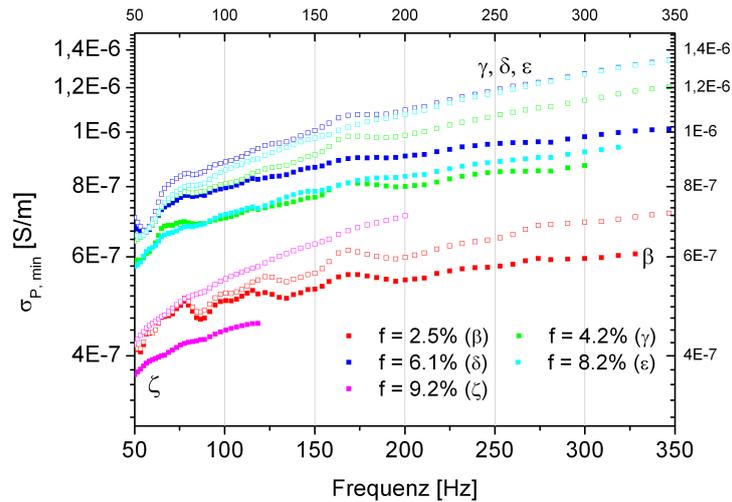


ABBILDUNG 5.43 – Vergleich der unteren Grenzen für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich ($\nu \ll \nu_{Pol}$) für verschiedene Konzentrationen der GaAs-Kompositen berechnet mit Gleichung 5.14 („Spektraldarstellung“-Formalismus, geschlossene Symbole) und mit Gleichung 5.4 („Alpha“-Formalismus, offene Symbole).

die Invertierung fehlerbehaftet (Verrauscht, Bestimmung von h u.s.w.).

- Ob der Formalismus im ganzen Frequenzbereich (insbesondere in der Nähe der Grenzflächenpolarisationsfrequenz) die Teilcheneigenschaften wiedergeben kann, ist noch offen. Mit der Modellierung wurde gesehen, dass diese Lösungen oft das korrekte Verhalten der Teilchenleitfähigkeit wiedergeben.
- Es wird angenommen, dass die Matrix ihre Eigenschaften bei der Herstellung der Komposite nicht ändert. Andernfalls würde dies fälschlicherweise als Änderung der Teilchenleitfähigkeit interpretiert.

Kapitel 6

Magnetit-Komposite: magnetische Messungen

Üblicherweise ist die Nutzung von ferromagnetischen Metallen in ihrer Bulk-Form für hochfrequente Anwendungen begrenzt. In der Tat liegt die Eindringtiefe des magnetischen Wechselfelds im GHz-Bereich in ferromagnetischen Materialien wegen ihrer hohen Leitfähigkeit im Mikrometerbereich. Um dieses Problem zu umgehen, werden entweder dünne Filme (circa $1\ \mu\text{m}$) oder magnetische Komposite hergestellt [108], wobei die Größe der magnetischen Teilchen im Mikrometer- oder Nanometerbereich liegt. Unsere Komposite gehören zu diesem zweiten Beispiel. Während der Herstellung dieser Komposite war kein statisches magnetisches Feld angelegt, so dass angenommen werden kann, dass es keine Vorzugsrichtung gibt (Isotropie). In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften im Hochfrequenzbereich der Mikro- und Nanokomposite untersucht. Wir modifizieren die Methode, die in Kap. 5 vorgestellt wurde, um exakte Grenzen für die intrinsische Teilchenpermeabilität aus effektiven magnetischen Spektren zu erhalten.

6.1 Magnetische Spektren und Motivation

Die effektive Permeabilität der Magnetit-Komposite wurde zwischen 1 MHz und 18 GHz gemessen. Zwischen 5 MHz und 110 MHz wurde die Permeabilität mit einer Reflexionsmethode (Impedanzmessung) ermittelt. Oberhalb dieses Frequenzbereichs wurden die S-Parameter gemessen: zwischen 400 MHz bis circa 2.5 GHz wurde die Permeabilität mit einer Reflexionsmessung bestimmt¹, oberhalb dieser Frequenz mit einer Reflexions-Transmissionsmessung². Einzelheiten über die Messmethoden befinden sich in Anhang D. In Abb. 6.1 ist die effektive Permeabilität für die Nanokomposite (oberes Bild) und für die Mikrokomposite (unteres Bild) in dem Frequenzbereich 5 MHz-110 MHz dargestellt. In beiden Fällen ist die effektive Permeabilität frequenzunabhängig. In diesem Frequenzbereich weist die Permeabilität keine Verluste auf. Wie erwartet nimmt sie mit der Konzentration zu. Die absoluten Werte von μ_{eff} sind relativ nah bei eins. Das ist i.A. nicht außergewöhnlich für inhomogene Materialien, insbesondere wenn der Füllfaktor relativ klein ist (siehe z.B. [109–111]). Höhere Permeabilitäten können u.a. durch die Herstellung von dünnen Filmen erzielt werden. Allerdings wird sie im GHz-Bereich wie für die Komposite drastisch abnehmen (siehe z.B. [26, 112]). In Abb. 6.2 ist die effektive Permeabilität bei 110 MHz in Abhängigkeit von dem Füllfaktor für die Mikro- und die Nanokomposite aufgetragen. Die Werte für die Mikrokomposite sind etwas kleiner als die für die Nanokomposite. Die Matrix ist unmagnetisch, sodass μ_{eff} nur eine Funktion der Mikrostruktur und der Teilchenpermeabilität ist. Da die Mikrostruktur unbekannt ist, kann die Teilchenpermeabilität μ_p nicht direkt ermittelt werden. Auf den ersten Blick hängt μ_{eff} linear von der Konzentration ab. Mit der Formel der Parallelschaltung (Gl. 2.9), die auch linear von f abhängt, ist die berechnete Teilchenpermeabilität $\mu_p=4.35$ bzw. 4.18 für die Nano- bzw. für die Mikrokomposite. Die Parallelschaltung liefert hier wieder eine untere Grenze für die Teilchenpermeabilität (siehe Tabelle 5.2). Als Beispiel wird die effektive Permeabilität, berechnet

¹Messung des S_{11} -Parameters, OLS-Kalibrierung

²Bestimmung der S_{11} - und S_{21} -Parameter, TRL-Kalibrierung

mit der Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur (Gl. 2.12) für $\mu_p=20, 40$ und 60 , gezeigt und mit den experimentellen Daten verglichen: die experimentellen Daten können auch durch diese Formel beschrieben werden. Die quasi-statische Funktion der Maxwell-Garnett-Formel (Gl. 2.13, $\mu_p = \infty$) würde auch die experimentellen Daten beschreiben (siehe Abb. 6.13). Allerdings wurde schon durch die dielektrischen Messungen (siehe Abb. 4.10) eindeutig gezeigt, dass weder die Maxwell-Garnett- noch die Hanai-Bruggeman-Formel die Mikrostruktur der Komposite beschreiben können. Die Präsenz von Agglomeraten wird die effektive Permeabilität erhöhen, so dass die mit der Hanai-Bruggeman-Formel berechneten Werte für die Teilchenpermeabilität zu groß sind. Mit solchen empirischen Formeln ist es unmöglich, die Teilchenpermeabilität zuverlässig zu bestimmen. Außerdem haben die dielektrischen Messungen schon gezeigt, dass die Mikrostruktur der Mikro- und Nanokomposite unterschiedlich sind (z.B. sind ihre quasi-statischen Werte h anders, siehe Abb. 4.10). Diese Information wird bisher für die Invertierung der magnetischen Spektren nicht benutzt.

Als erste Abschätzung ist die natürliche ferromagnetische Resonanzfrequenz für den Bulk-Magnetit durch $\omega_{res} = \gamma \cdot \mu_0 \cdot H_a$ gegeben, wobei H_a die Anisotropiefeldstärke³ ist. Für eine kubische Anisotropie wie bei Magnetit ist sie durch $H_a = \frac{4 \cdot K_1}{3 \cdot \mu_0 \cdot M_s}$ ⁴ gegeben [113]. Für den Bulk-Magnetit mit den Werten von Abschnitt 1.3.3.1 erhält man als Resonanzfrequenz circa 1 GHz. Die Eindringtiefe⁵ des magnetischen Felds ist bei dieser Frequenz maximal 0.2 mm, sodass die natürliche ferromagnetische Resonanz für Bulk-Magnetit nicht beobachtbar ist. In Abb. 6.4 bzw. Abb. 6.3 ist die effektive Permeabilität in dem Frequenzbereich 400 MHz-11 GHz für die Mikro- bzw. für die Nanokomposite dargestellt. In diesem Frequenzbereich ist im Gegensatz zum Bulk-Magnetit die ferromagnetische Resonanz der Magnetitteilchen beobachtbar. Die magnetischen Spektren für die Mikro- und die Nanokomposite sehen ähnlich aus. Die Halbwertbreite des Verlustpeaks ist kleiner als eine Dekade. Das Maximum in μ''_{eff} liegt bei circa 3 GHz für die Nanokomposite und scheint unabhängig von dem Füllfaktor zu sein. Die Halbwertbreite beträgt circa 5 ± 1 GHz. Für die Mikrokomposite ist der Verlustpeak sehr viel breiter (Halbwertbreite von circa 10 ± 1 GHz), so dass die Lage des Maximums schlecht zu finden ist. Für die Mikrokomposite wurde der Imaginärteil oberhalb von 2.5 GHz (offene Symbole) mit einem Faktor in der Größenordnung von 1.1⁶ multipliziert, so dass die Kurven oberhalb und unterhalb dieser Frequenz zusammenpassen (Restfehler der Kalibrierung bzw. nicht perfekte Probengeometrie, die sich je nach Meßmethode unterschiedlich auswirkt).

Im Fall einer frequenzabhängigen Permeabilität ergeben sich zwei Schwierigkeiten: erstens die Teilchenpermeabilität aus den effektiven Messungen zu bestimmen, zweitens das richtige Modell zu finden, um den dynamischen Prozess zu beschreiben, wobei der erste Schritt einen großen Einfluss auf den zweiten Schritt hat (siehe z.B. [110, 114–117]). Ein weiterer Ansatz benutzt den Formalismus der Spektraldarstellung. Falls die Resonanz sehr stark ist, kann die Spektraldichte, die sich dann einer δ -Funktion nähert, aus den Messungen bestimmt werden. Damit kann die Teilcheneigenschaft bestimmt werden [118]. Im Allgemeinen ist die Spektraldichte aber viel komplizierter: eine Funktion mit vielen Parametern, die einen einzigen breiten Peak beschreibt, wird z.B. in der Literatur vorgeschlagen. Diese Parameter können teilweise durch die Konzentrationsabhängigkeit der Teilchenpermeabilität auf einem breiten Konzentrationsbereich bestimmt werden, wobei hier wieder ein Modell vorgeschlagen wurde ([119–122]). Für einen Überblick über das Verhalten magnetischer Komposite kann man sich auf die

³Die Anisotropiefeldstärke ist die benötigte Feldstärke, um die Magnetisierung entlang der schwierigen Richtung zu sättigen.

⁴Für die Definition von K_1 und M_s siehe Abschnitt 1.3.3.1.

⁵ $\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma \cdot \omega \cdot \mu_0 \cdot \mu}}$, wobei σ die Leitfähigkeit ist.

⁶Für eine Konzentration von 4%/8%/13% wurde die Kurve mit einem Faktor 1.07/1.03/1.17 multipliziert.

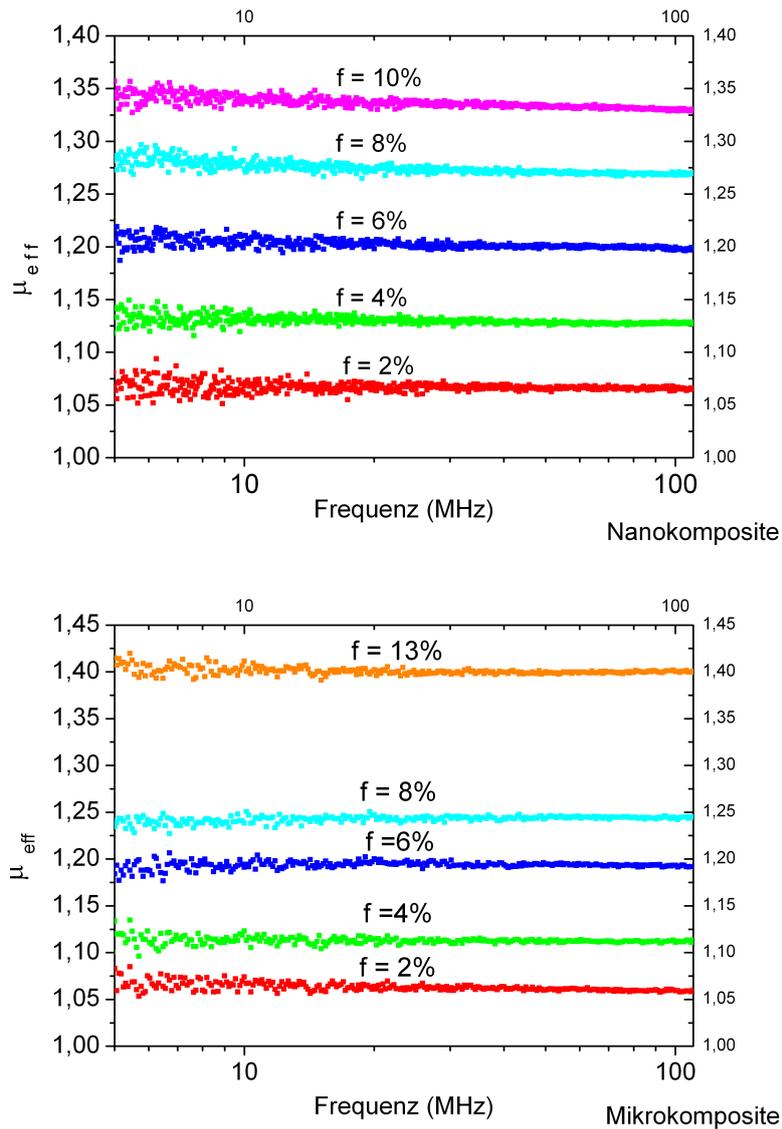


ABBILDUNG 6.1 – Realteil der effektiven Permeabilität von Magnetit-Nanokompositen (oben) bzw. Mikrokompositen (unten) in Abhängigkeit der Frequenz (Frequenzbereich: 5 MHz und 110 MHz) für verschiedene Füllfaktoren. Die effektive Permeabilität wird durch Zugabe von Teilchen erhöht. In diesem Frequenzbereich weist die Permeabilität keine Verluste auf. Die Permeabilität wurde mit einer Reflexionsmethode gemessen.

Veröffentlichung von *Rozanov & al*[123] beziehen. In diesem Kapitel stellen wir eine Methode vor, die die Invertierung von magnetischen Spektren erlaubt, ohne ein spezielles Modell einzusetzen. Wir testen diese Methode an einem einfachen numerischen Beispiel. Schließlich wird die Anwendung dieser Methode auf experimentellen Daten diskutiert.

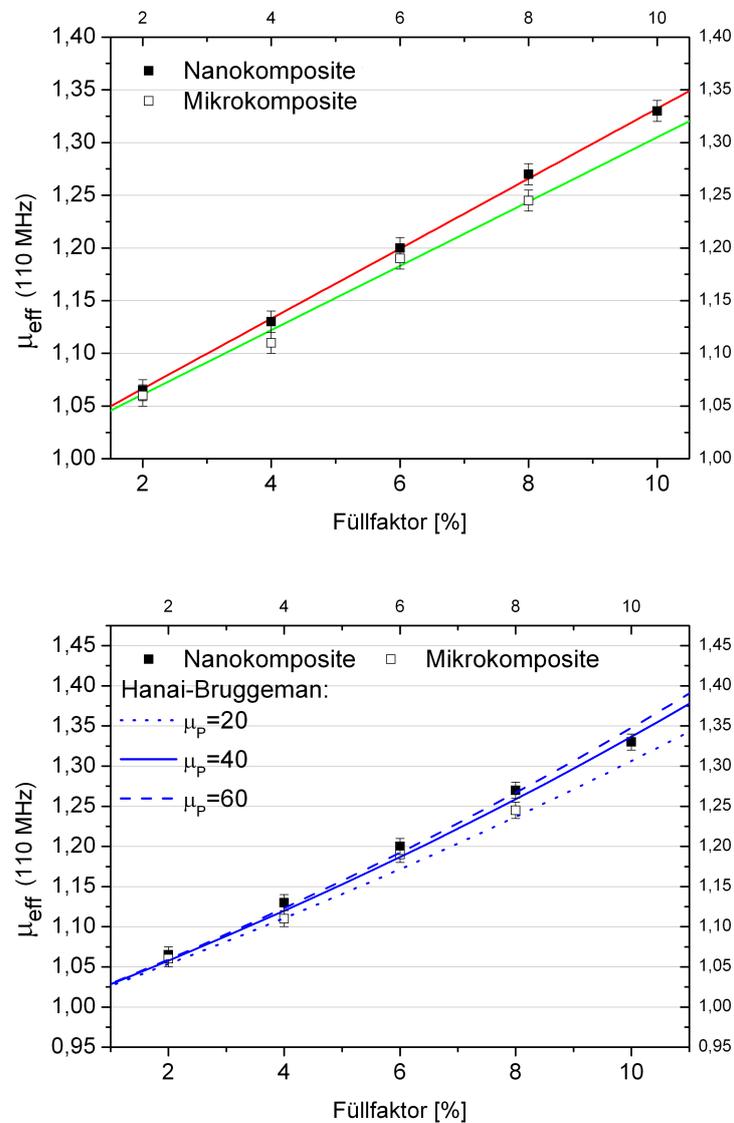


ABBILDUNG 6.2 – Realteil der effektiven Permeabilität bei 110 MHz für die Mikrokomposite bzw. für die Nanokomposite in Abhängigkeit von dem Füllfaktor. Oberes Bild: Auf den ersten Blick gibt es eine lineare Abhängigkeit zwischen der effektiven Permeabilität und dem Füllfaktor. Die Steigung für die Mikro- und Nanokomposite ist leicht unterschiedlich. Unteres Bild: Als Beispiel ist neben den Messwerten auch die effektive Permittivität (berechnet mit der Hanai-Bruggeman Formel (Gl. 2.12)) für $\mu_p=20, 40$ und 60 als Linien gezeigt.

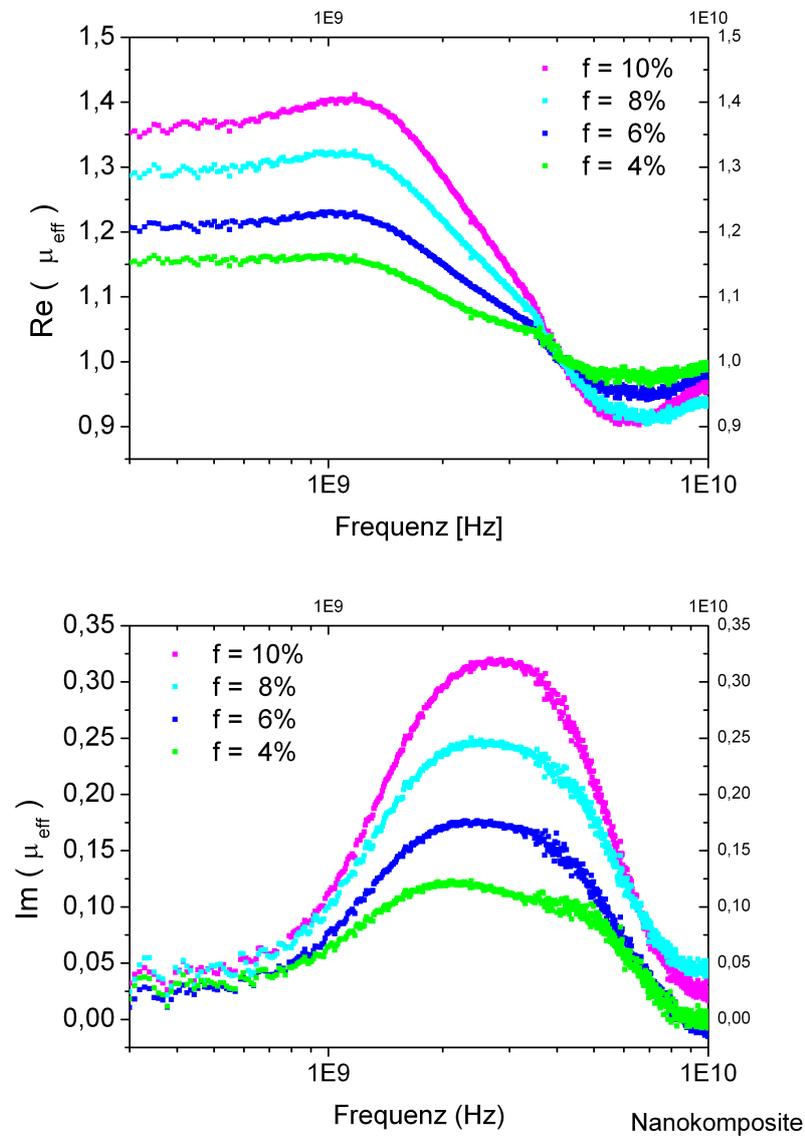


ABBILDUNG 6.3 – Real- und Imaginärteil der Permeabilität von Magnetit-Nanokompositen in Abhängigkeit der Frequenz (Frequenzbereich: 400 MHz-11 GHz) für verschiedene Füllfaktoren. In diesem Frequenzbereich ist die ferromagnetische Resonanz der Magnetit-Nanoteilchen beobachtbar. Von 400 MHz bis circa 2.5 GHz wurde die Permeabilität mit einer Reflexionsmethode (OLS-Kalibrierung, ohne Leermessung) gemessen, oberhalb wurde die Permeabilität mit einer Transmissions-Reflexionsmethode (TRL-Kalibrierung) gemessen.

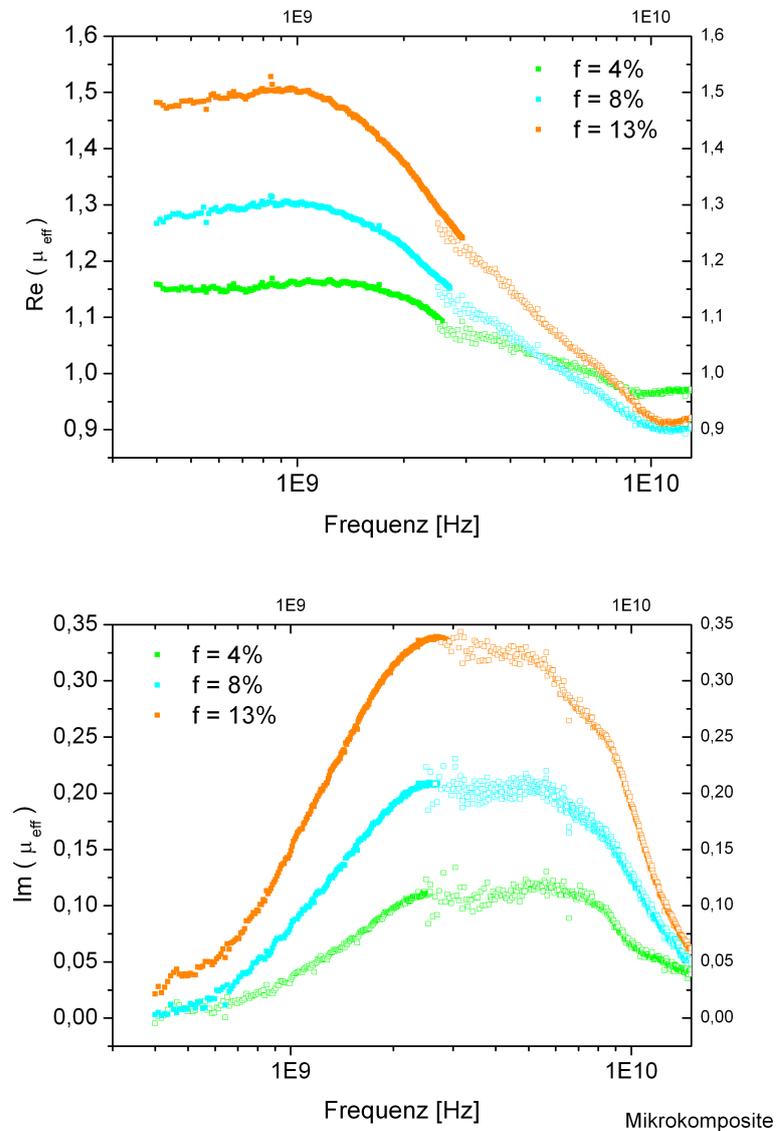


ABBILDUNG 6.4 – Real- und Imaginärteil der Permeabilität von Magnetit-Mikrokompositne in Abhängigkeit der Frequenz (Frequenzbereich: 400 MHz-11 GHz) für verschiedene Füllfaktoren. In diesem Frequenzbereich ist die ferromagnetische Resonanz der Magnetit-Mikroteilchen beobachtbar. Von 400 MHz bis circa 2.5 GHz wurde die Permeabilität mit einer Reflexionsmethode (OLS-Kalibrierung, ohne Leermessung) gemessen, oberhalb wurde die Permeabilität mit einer Transmissions-Reflexionsmethode (TRL-Kalibrierung) gemessen. Der Imaginärteil im Hochfrequenzbereich wurde mit einem Faktor von etwa 1.1 multipliziert, so dass die Kurven im Nieder- und Hochfrequenzbereich zusammenpassen.

6.2 Grenze für die Teilchenpermeabilität μ_p aus der Spektraldarstellung

Gemäß der Theorie des effektiven Mediums kann die effektive Permeabilität μ_{eff} wie die effektive Permittivität ε_{eff} behandelt werden, sodass in den vorherigen Formalismen ε durch μ ersetzt wird. Mit der Spektraldarstellung (2.18) lautet dann die effektive Permeabilität:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_m} = 1 + f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{t_\mu + n} dn \quad (6.1)$$

wobei $t_\mu = \frac{1}{\frac{\mu_p}{\mu_m} - 1}$ nun die magnetischen Eigenschaften charakterisiert. μ_p ist unbekannt, meistens ist die Matrix unmagnetisch, so dass $\mu_m = 1$ gilt. Dieselbe Spektraldichte $g_f(n)$ gilt für die Permittivität und für die Permeabilität, solange die Mikrostruktur der dielektrischen und magnetischen Proben gleich bleibt. Der vorherige Formalismus (siehe Abschnitt 5.3) kann also leicht übernommen werden, um Grenzen für die Teilchenpermeabilität zu erhalten, mit dem einzigen Unterschied, dass nun auch bei tiefen Frequenzen $\mu_p'' < \mu_p'$ gilt. Die partielle Information über die Mikrostruktur wird durch die dielektrischen Messungen gewonnen, unter der Voraussetzung, dass die Teilchen leitfähig sind und die quasi-statische Permittivität messbar ist ($h = (\varepsilon_{eff}/\varepsilon_m)_s$).

6.2.1 Prinzip

Der quasi-statische Wert h , der mit den dielektrischen Messungen bestimmbar ist, wird mit der Definition von μ_{eff} kombiniert:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_m} = 1 + f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{t_\mu + n} dn \quad , \quad h(f) \stackrel{t_\varepsilon=0}{=} 1 + f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} dn \quad (6.2)$$

$$\underbrace{\frac{\mu_{eff}}{\mu_m}}_{\text{gemessen}} = \underbrace{h}_{\text{diel. Messungen}} - f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} \cdot \underbrace{\frac{t_\mu}{t_\mu + n}}_{\text{Taylor-Entwicklung (um } n=1)} \cdot dn \quad (6.3a)$$

$$= h - \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} \cdot \frac{t_\mu}{(t_\mu + 1)^{k+1}} \quad (6.3b)$$

Wie im Abschnitt 5.3 erhalten wir eine unendliche Reihe mit reellen a_{k+1} -Koeffizienten⁷. Mit der Abkürzung $\frac{\mu_{eff}}{\mu_m} := m$ gilt:

$$h - m = t_\mu \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{k+1}}{(1 + t_\mu)^{k+1}} \quad (6.4)$$

Diese Gleichung ist der Hauptgleichung 5.7 ähnlich, ε wurde aber durch μ ersetzt. Diese komplexe Gleichung wurde analytisch für die $a_{k+1,min}$ und die $a_{k+1,max}$ gelöst (siehe Abschnitt 5.3.1.3). Für die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten lautet die Lösung für eine beliebige Mikrostruktur:

$$\boxed{\frac{\mu_p}{\mu_m} = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{m-1}{h-m}} \quad (6.5)$$

⁷Die unendliche Reihe mit den a_{k+1} -Koeffizienten konvergiert für $1/|1 + t_\mu| < 1$

in Analogie zu Gl.5.14. Für eine isotrope Mikrostruktur gilt, analog zu Gl.5.18:

$$t_{\mu} = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} + \frac{m-1-f}{m-1} \right) \cdot \left(1 \mp \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} \cdot \frac{h-m}{m-1}}{\left(\frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} + \frac{m-1-f}{m-1} \right)^2}} \right) \quad (6.6)$$

wobei \mp die zwei möglichen Lösungen bezeichnet, von denen nur eine physikalisch relevant ist. Es gilt das Vorzeichen $-$ für $\mu_p/\mu_m > 1$ und $+$ für $\mu_p/\mu_m < 1$.

Für die $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten lautet die Lösung für eine isotrope Mikrostruktur, analog zu Gl. 5.22:

$$\frac{\mu_p}{\mu_m} = 1 + \frac{h_{M1}-1}{f} \cdot \frac{m-1}{h_{M1}-m} \quad (6.7)$$

Falls μ_p reell und größer als μ_m ist und falls $h_{M1}-m$ und $h-m$ positiv sind, liefern Gl.6.5 bzw. Gl.6.7 eine untere bzw. eine obere Grenze für μ_p ⁸. Inwieweit man Grenzen für μ_p' bzw. μ_p'' aus diesen komplexen Lösungen erhalten kann, wird nachfolgend untersucht.

Zusätzlich wurden in Abschnitt 5.3.1.5 zwei weitere Grenzen (Gl. 5.29 und Gl. 5.30) aus der Energieerhaltung hergeleitet. Analog werden ε durch μ und e durch m ersetzt, um untere Grenzen für die Verluste μ_p'' zu erhalten:

$$\left(\frac{\mu_p}{\mu_m} \right)'' \geq \frac{a_{min} \cdot m''}{(m'-1) - \frac{a_{min}^2 \cdot f^2}{(h-1) + f \cdot (2a_{min} + a_{min}^2 \cdot d)}} \quad \text{für} \quad \left(\frac{\mu_p}{\mu_m} \right)' > 1 \quad (6.8a)$$

$$\left(\frac{\mu_p}{\mu_m} \right)'' \geq m'' \cdot \min \left(x_{min} \cdot \frac{1-x_{min}}{1-m'}, x_{max} \cdot \frac{1-x_{max}}{1-m'} \right) \quad \text{für} \quad \left(\frac{\mu_p}{\mu_m} \right)' < 1 \quad (6.8b)$$

wobei $a_{min} = (\mu_p/\mu_m)'_{min} - 1$ und $x = (\mu_p/\mu_m)'$, $d = 1$ für eine beliebige Mikrostruktur und $d = 1/3$ für eine isotrope Mikrostruktur gilt. a_{min} und x_{min} können aus Gl.6.5 bzw. Gl.6.7 für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur bestimmt werden. x_{max} ist durch die Serienschaltung (Gl.2.8) für eine beliebige Mikrostruktur gegeben, falls $m < (1-f)^{-1}$.

6.2.2 Numerischer Test

6.2.2.1 Magnetische Spektren

Für den numerischen Test werden die Teilchen als ferromagnetisch gewählt. Um eine komplexe Teilchenpermeabilität μ_p zu erhalten, wird die Lorentz-Form[123] benutzt:

$$\mu_p(\nu) = 1 + \frac{\mu_s - 1}{1 - i\beta(\nu/\nu_{res}) - (\nu/\nu_{res})^2} \quad (6.9)$$

wobei μ_s die statische Permeabilität, β der Dämpfungsparameter, ν_{res} die Resonanzfrequenz, und ν die Frequenz sind. Der Dämpfungsparameter bestimmt Stärke und Breite der ferromagnetischen Resonanz. Um dies zu illustrieren, wird die frequenzabhängige Teilchenpermeabilität für verschiedene Dämpfungsparameter in Abb.6.5 dargestellt. Ein kleiner Dämpfungsparameter entspricht einer starken und schmalen Resonanz. Das Maximum von μ_p'' wird für $\beta > 0$ zu tieferen Frequenzen als ν_{res} verschoben. Die effektiven magnetischen Spektren wurden

⁸Für ähnliche Beweise siehe Abschnitte C.4.1.2 bzw. C.4.2

	Maxwell-Garnett [M1]	Hanai-Bruggeman [HB]	GEM
μ_s	1.21	1.22	1.27
β	1.20	1.29	1.51
ν_{res} [GHZ]	5.02	4.99	4.65

TABELLE 6.1 – Erhaltene Lorentz-Parameter der effektiven magnetischen Spektren (Abb. 6.6).

für drei Mikrostrukturen, Maxwell-Garnett 1, Hanai-Bruggeman und „GEM“ modelliert (Gl. 2.11a, Gl. 2.12, Gl. 5.41 mit $\varepsilon \rightarrow \mu$). Als Parameter wurde eine Konzentration von 10% und eine nicht magnetische Matrix gewählt. Die Perkolationskonzentration für die GEM-Mikrostruktur liegt bei 27%. Zusätzlich liegt die ferromagnetische Resonanz der Teilchen bei $\nu_{res} = 3$ GHz, die Dämpfung beträgt $\beta = 2$ und die statische Teilchenpermeabilität beträgt $\mu_s = 7$. Die resultierenden effektiven magnetischen Spektren sind in Abb. 6.6 dargestellt. Die ferromagnetische Resonanz der magnetischen Teilchen ist beobachtbar. Das magnetische Spektrum für die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur behält eine Lorentz-Form, die Parameter $\mu_{s,M1}$, $\nu_{res,M1}$, β_{M1} können analytisch berechnet werden⁹. Für unseren Fall gilt $\mu_{s,M1} = 1.214$, $\beta_{M1} = 1.195$, $\nu_{res,M1} = 5.02$ GHz; das Maximum des Imaginärteils liegt also bei $\nu_{res,M1} / \beta_{M1} = 4.2$ GHz. Das Maximum des Imaginärteils wurde also zu höheren Frequenzen verschoben (Vergleich mit Abb. 6.5: bei $\beta = 2$ liegt das Maximum in μ_p'' bei 1.5 GHz). Das magnetische Spektrum für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur hat fast eine Lorentz-Form. Die statische effektive Permeabilität ($\mu_{s,HB} = 1.224$) und der Dämpfungsparameter ($\beta_{HB} = 1.289$) sind leicht größer als die für die Maxwell-Garnett-Mikrostruktur, daher wird die Resonanzfrequenz $\nu_{res} = 4.99$ GHz (bzw. das Maximum in μ_{eff}'' bei 3.87 GHz) zu tieferen Frequenzen verschoben. Das magnetische Spektrum für die GEM-Mikrostruktur kann nicht mit einer guten Genauigkeit durch die Lorentz-Funktion beschrieben werden. Der Verlustpeak ist deutlich breiter ($\beta_{GEM} = 1.51$) und die Resonanzfrequenz ($\nu_{res,GEM} = 4.65$ GHz) wird wieder zu tieferen Frequenzen verschoben. Fazit: Das Maximum des Verlustpeaks bzw. die Resonanzfrequenz wird zu höheren Frequenzen verschoben: $\nu_{res,eff} > \nu_{res,p}$. Je komplizierter die Mikrostruktur ist, desto höher ist die effektive Permeabilität und desto tiefer ist die Resonanzfrequenz (siehe Tabelle 6.1). Der Verlustpeak wird auch breiter. Solche Effekte sind bei dielektrischen Spektren bekannt [9]. Durch die Phasenverschiebung des elektrischen Feldes an der Grenzfläche eines inhomogenen Systems mit komplexer Teilchenpermittivität wird die Relaxationsfrequenz im Vergleich mit der Bulk-Relaxationsfrequenz zu höheren Frequenzen verschoben. Eine komplizierte Mikrostruktur liefert höhere Werte für die Permittivität (Real- und Imaginärteil), da die Wechselwirkung zwischen den Teilchen immer stärker wird. Man muss hier betonen, dass dies ein reines theoretisches Beispiel ist, wobei insbesondere angenommen wurde, dass die effektiven magnetischen Spektren im Resonanzfall durch Modelle der Effektives-Medium-Theorie beschrieben werden können. Das ist ein strittiger Punkt, auf den wir am Ende dieses Abschnitts wieder kommen werden.

6.2.2.2 Invertierung der magnetischen Spektren

In Abb. 6.7 ist das Ergebnis der Invertierung der magnetischen Spektren mit den Gleichungen 6.5 und 6.7 gezeigt. Für die Mikrostruktur Maxwell-Garnett 1 liefert die Invertierung die exakte Teilchenpermeabilität, da wie in Abschnitt 5.3.2.1 schon gezeigt, die a_{k+1} -Koeffizienten exakt bekannt sind. Die Invertierung des magnetischen Spektrums für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur gibt auf den ersten Blick das globale Verhalten der Teilchenpermeabilität wie-

⁹Beim Einsetzen Gl. 6.9 in Gl. 2.11a folgt: $\beta_{M1} = \frac{\beta}{\sqrt{(\mu_s - 1) \cdot (1 - f)/3 + 1}}$, $\nu_{res,M1} = \nu_{res} \cdot \sqrt{(\mu_s - 1) \cdot (1 - f)/3 + 1}$

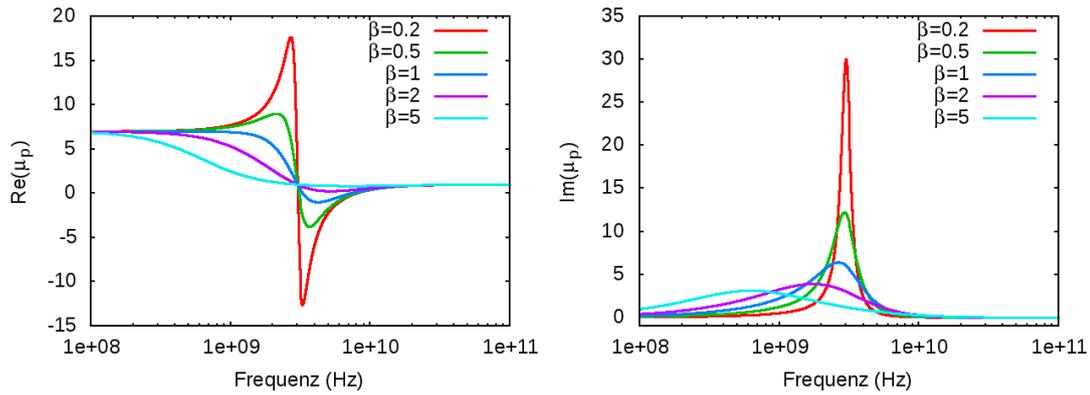


ABBILDUNG 6.5 – Real und Imaginärteil der Teilchenpermeabilität in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Dämpfungsparameter. Bei hohen Dämpfungen wird das Maximum in μ_p'' zu immer tieferen Frequenzen ($\nu < \nu_{res}$) verschoben. Parameter: $\mu_{p,s} = 7, \beta, \nu_{res} = 3 \text{ GHz}$ in Gl. 6.9.

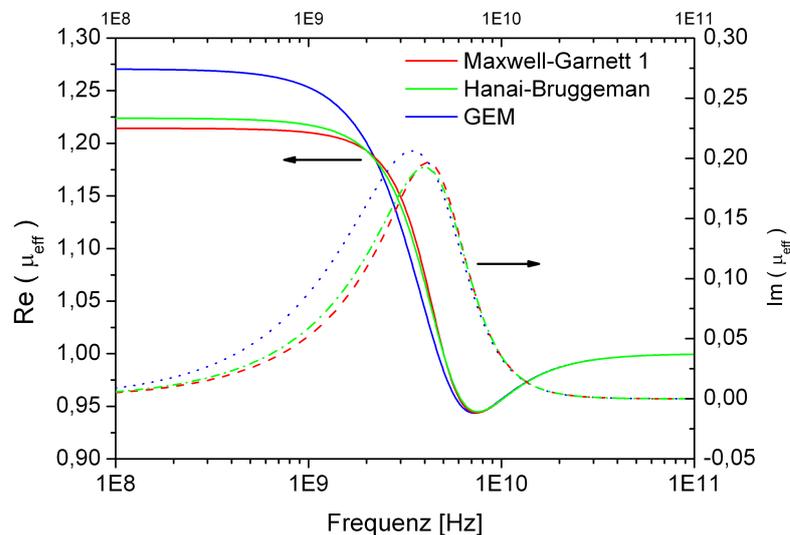


ABBILDUNG 6.6 – Real- und Imaginärteil der effektiven Permeabilität (μ_{eff}) in Abhängigkeit der Frequenz für die Modelle von Maxwell-Garnett 1, Hanai-Bruggeman und „GEM“ (Gl. 2.11a, Gl. 2.12 und Gl. 5.41). Eine ferromagnetische Resonanz ist beobachtbar. Der Verlustpeak für die GEM-Mikrostruktur ist breiter als die anderen. Parameter: $\mu_m = 1, \mu_{p,s} = 7, \beta = 2, \nu_{res} = 3 \text{ GHz}$ in Gl. 6.9; $f = 0.1, f_c = 0.27, t = 1$.

der: die Gleichungen 6.5 und 6.7 scheinen eine gute Näherung für die Teilchenpermeabilität zu sein. Deutlich unterhalb oder deutlich oberhalb des Maximums des Imaginärteils, d. h. in dem Frequenzbereich, wo die Verluste vernachlässigbar sind, sind eigentlich Gl. 6.5 bzw. Gl. 6.7 exakte untere bzw. obere Grenzen für μ_p' . Die erhaltene untere bzw. obere Grenze für μ_p' beträgt $6.62 < 7$ bzw. $7.83 > 7$ bei tiefen Frequenzen. Gl. 6.7 wird eine untere Grenze für μ_p' in dem Bereich, wo $\mu_p/\mu_m < 1$ ist. Diese Ergebnisse wurden schon für die Teilchenpermeabilität in Abschnitt C.4.1.2 bzw. C.4.2 bewiesen. Außerdem werden die berechneten Teilchenpermeabilitäten mit einem Lorentz-Gesetz gefittet: für die Teilchenpermeabilität, die mit Gl. 6.5 bzw. Gl. 6.7 berechnet wurde, erhält man als Parameter $\mu_s = 6.63, \nu_{res} = 3.15 \text{ GHz}$ und $\beta = 2.05$ bzw. $\mu_s = 7.82, \nu_{res} = 2.86 \text{ GHz}$ und $\beta = 2.26$. In diesem Beispiel wurde also fast der exakte Wert für ν_{res} und β gefunden. Vergleicht man das magnetische Spektrum für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur mit dem magnetischen Spektrum für die Maxwell-Garnett 1-Mikrostruktur, so

sieht man, dass die absoluten Werte für die Permeabilität unterschiedlich sind, der Verlustpeak jedoch ungefähr bei der gleichen Frequenz liegt, so dass die Invertierung wieder circa die richtige Resonanzfrequenz für die Teilchenpermeabilität liefert. Es gibt keinen Grund, warum dieses Ergebnis im Allgemeinen gelten sollte. Für reelle Mikrostrukturen kann die Frequenzabhängigkeit der Teilchenpermeabilität nicht immer durch das empirische Lorentz-Gesetz beschrieben werden (Superposition von mehreren ν_{res} , asymmetrische Verbreiterung des Peaks... [117, 124]). Z.B. ist das Ergebnis der Invertierung der magnetischen Spektren für die GEM-Mikrostruktur (Abb. 6.6, blaue Kurve) in Abb. 6.8 dargestellt. Gl. 6.5 bzw. Gl. 6.6 sind hier noch eine gute Näherung für die Teilchenpermeabilität. Jedoch weicht das invertierende Spektrum von einem Lorentz-Verhalten ab. Als beste Fitparameter erhält man $\mu_s = 6.01$, $\beta = 2.09$ und $\nu_{res} = 3.43$ GHz. Im Gegenteil gibt Gl. 6.7 das Verhalten der Teilchenpermeabilität nicht wieder. Der Verlustpeak ist viel breiter geworden ($\beta = 3.56$), so dass das Maximum in μ_p'' bei sehr viel tieferen Frequenzen (570 MHz) liegt. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Lorentz-Parameter befindet sich in Tabelle 6.2. Zusätzlich wurden die Gleichungen 6.8a und 6.8b für die Invertierung des magnetischen Spektrums angewendet. Das Ergebnis ist in Abb. 6.10 dargestellt. Die erhaltenen unteren Grenzen für den Imaginärteil der Teilchenpermeabilität sind nicht besser als die vorherigen Grenzen (Gl. 6.5 und Gl. 6.6, 6.7).

Da die Spektren nicht unbedingt eine Lorentz-Form besitzen, wird zusätzlich der „Gütefaktor“ $Q = \nu(\mu_{max}'')/FWMH$ eingeführt, wobei $FWMH$ die Halbwertsbreite des Peaks bezeichnet, um die Breite des Peaks abzuschätzen. Je kleiner der Gütefaktor ist, desto breiter ist der Peak. Die Gütefaktoren für unsere Beispiele sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Außerdem wird die Änderung der Form der magnetischen Spektren qualitativ untersucht. Dafür werden die normierten magnetischen Spektren (μ''/μ_{max}'') in Abhängigkeit von der normierten Frequenz ($\nu/\nu(\mu_{max}'')$) in Abb. 6.9 dargestellt. Wie vorher gesehen, ist das normierte effektive Spektrum für die GEM-Mikrostruktur deutlich breiter. Diese Verbreiterung spiegelt sich in den invertierenden Spektren wider, insbesondere im Fall einer Invertierung mit Gl. 6.7.

Fazit: Diese Beispiele bestätigen, dass diese Methode exakte untere (Gl. 6.5 bzw. Gl. 6.6) und obere Grenzen (Gl. 6.7) für die Teilchenpermeabilität weit entfernt von der Resonanzfrequenz (d. h. für μ_{eff} reell) liefert. In dem Frequenzbereich, wo der Verlustpeak liegt, scheinen die Gleichungen 6.5 bzw. 6.6 eine gute Abschätzung für die Teilchenpermeabilität sein. Hingegen gibt die Gleichung 6.7 nicht unbedingt die Form des magnetischen Spektrums wieder. Je nach Mikrostruktur liefert die Invertierung Dämpfungsparameter β , die gleich oder höher als der wahre Wert sind. Für die Invertierung mit Gl. 6.5 oder Gl. 6.6 bzw. Gl. 6.7 wird die Resonanzfrequenz zu höheren bzw. tieferen Frequenzen verschoben.

6.2.2.3 Invertierungsparameter

Die Diskussion über den Einfluss der Invertierungsparameter (h, f) und der Fehlerquellen, die im Kapitel 5 vorgestellt wurden, gilt weitgehend für die Invertierung von magnetischen Spektren. Ein Unterschied ist, dass hier h aus den dielektrischen Messungen und nicht direkt aus den magnetischen Spektren bestimmt wird. Grundsätzlich wird die Ungenauigkeit in h größer, da die Mikrostruktur der Proben für die dielektrischen und magnetischen Messungen leicht unterschiedlich sein kann. Prinzipiell wird dies nur die berechneten Grenzen verschieben¹⁰. Außerdem, wie im Abschnitt 5.3.2.9 besprochen, hängen die erhaltenen Grenzen von der Mikrostruktur ab. Je inhomogener die Feldverteilung ist, desto breiter sind die erhaltenen Grenzen, d. h. desto weiter liegen obere und untere Grenzwerte auseinander. Für eine bestimmte Mikrostruktur kann der gleiche Effekt bei zunehmender Konzentration beobachtet werden. Dies wird für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur und eine Teilchenpermeabilität

¹⁰Im Unterschied zu der Invertierung der dielektrischen Spektren im Niederfrequenzbereich, wo die winzige Differenz $h - e$ berechnet wird.

Mikrostruktur	$\mu_p/\mu_m = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{m-1}{h-m}$ beliebige			$\mu_p/\mu_m = 1 + \frac{h_{M1}-1}{f} \cdot \frac{m-1}{h_{M1}-m}$ isotrope		
	μ_s	β	$\{v_{res}; v(\mu''_{max})\}$ [GHz]	μ_s	β	$\{v_{res}; v(\mu''_{max})\}$ [GHz]
Hanai-Bruggeman	6.62	2.05	3.15; 1.54	7.83	2.26	2.86; 1.27
GEM	6.01	2.09	3.43; 1.64	15.4	3.56	2.03; 0.57

TABELLE 6.2 – Erhaltene Parameter für die Teilchenpermeabilität aus der Lorentz-Fit der invertierenden magnetischen Spektren in Abb. 6.7 (Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur) bzw. Abb. 6.8 (GEM-Mikrostruktur). Lorentz-Parameter der Modellierung: $\mu_s = 7$, $\beta = 2$, $v_{res} = 3$ GHz.

Mikrostruktur	μ_{eff}	Invertierung h (Gl.6.5)	Invertierung h_{M1} (Gl.6.7)
		$Q = \frac{v(\mu''_{max})}{FWMH}$	
Maxwell-Garnett	0.81	0.47	0.47
Hanai-Bruggeman	0.72	0.46	0.42
GEM	0.57	0.44	0.32

TABELLE 6.3 – Gütefaktor $Q = \frac{v(\mu''_{max})}{FWMH}$ als Abschätzung der Breite der magnetischen Spektren (effektive Spektren (Abb.6.6) und invertierende Spektren (Abb.6.7 und Abb.6.8)). FWMH ist die Halbwertsbreite des Verlustpeaks. Je kleiner der Gütefaktor ist, desto breiter ist der Verlustpeak. Vergleiche mit Tabellen 6.1 und 6.2.

$\mu_p = 7$ in Abb.6.11 illustriert: die berechneten unteren und oberen Grenzen sind in Abhängigkeit von dem Füllfaktor dargestellt. Je größer die Konzentration ist, desto breiter sind die erhaltenen Grenzen. Bei einer Konzentration von 2% sind die erhaltenen Grenzen $\mu_p \in 6.92 - 7.16$ (entspricht einer relativen Abweichung von 1.1% bzw. 2.3% von dem realen Wert), bei einer Konzentration von 10% $\mu_p \in 6.63 - 7.82$ (entspricht einer relativen Abweichung von 5.3% bzw. von 11.7% von dem realen Wert). Die Verbreiterung ist bei der oberen Grenze stärker. Werden magnetische Spektren für verschiedene Konzentrationen gemessen, so werden eventuell die erhaltenen Grenzen unterschiedlich sein: Die größte Konzentration hat die Grenzen, die von dem realen Wert am weitesten entfernt sind. In der Praxis ist es nicht so klar: Die Unsicherheit der gemessenen μ_{eff} -Daten bzw. des quasi-statischen Werts h ist meistens größer als die Verbreiterung der Grenzen bedingt durch die Variation der Konzentration. Schon eine kleine Änderung in den μ_{eff} -Daten hat einen großen Einfluss auf die berechneten Grenzen: Ein Fehler von +1% wird bereits die Grenzen von 6.63 nach 7.47 bzw. von 7.82 nach 9.09 verschieben¹¹. Wie vorher gesehen, hängt auch die Form der invertierenden Spektren von der Mikrostruktur ab, und von dem Füllfaktor. Dies wird für die Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur in Abb.6.12 illustriert. Je größer die Konzentration ist, desto breiter ist der invertierende Verlustpeak (sowie der effektive Verlustpeak). Die Resonanzfrequenz wird entweder zu tieferen Frequenzen (Invertierung mit Gl.6.7) oder zu höheren Frequenzen (Invertierung mit Gl.6.5) verschoben.

¹¹Allgemein gilt mit der Fehlerfortpflanzung:

$\Delta\mu_p \leq 1/f \cdot (1/(h-m)^2 \cdot ((m-1)^2 \cdot \Delta h + (h-1)^2 \cdot \Delta m) + \Delta f/f \cdot (h-1) \cdot (m-1)/(h-m))$. Für den vorherigen Fall mit einer Konzentration von 10% ist $\Delta\mu_p/\mu_p = 40\%$, unter Annahme eines relativen Fehlers $\Delta h/h = \Delta m/m = \Delta f/f = 5\%$

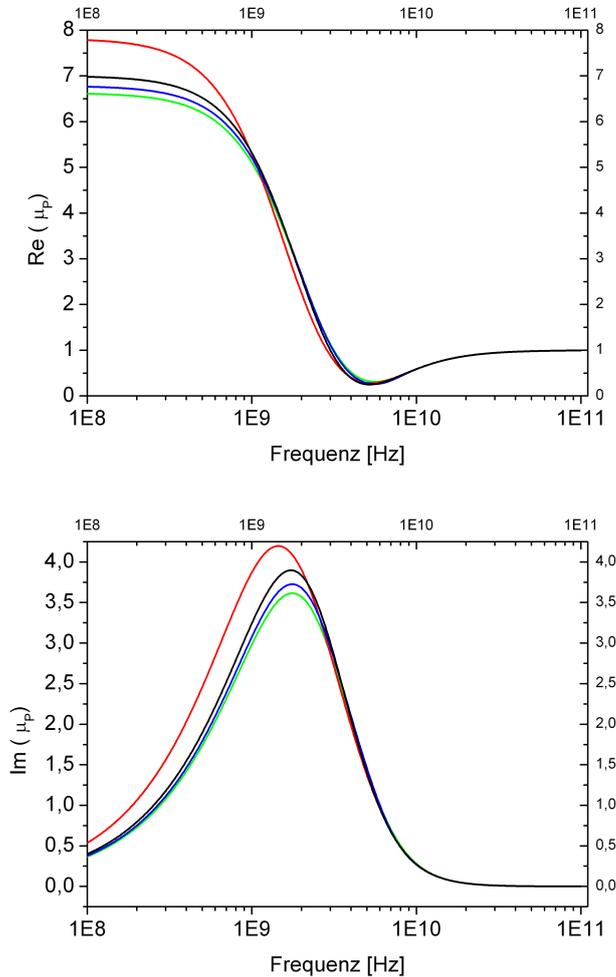
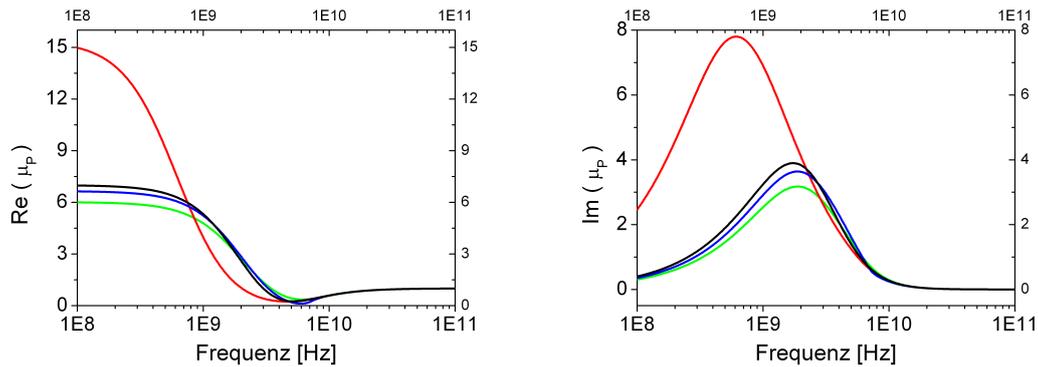
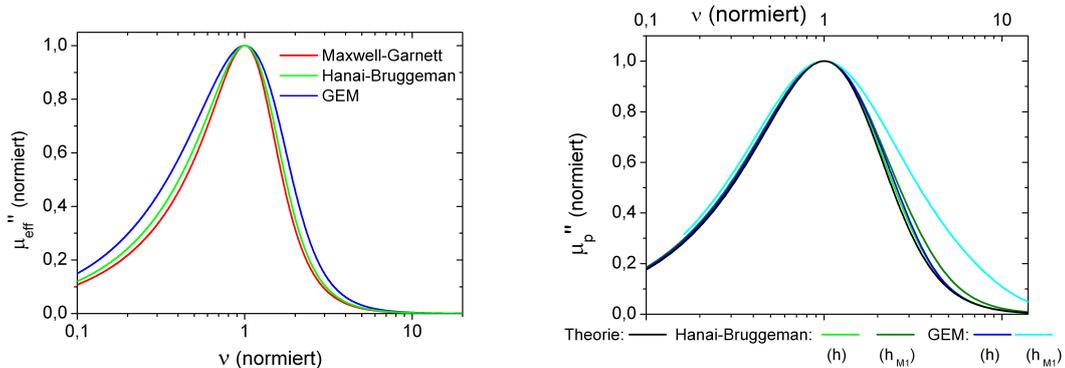


ABBILDUNG 6.7 – Berechneter Real- bzw. Imaginärteil der Teilchenpermeabilität aus der Invertierung des magnetischen Spektrums (Hanai-Bruggeman, Abb.6.6) in Abhängigkeit von der Frequenz. Die wahre Permeabilität ist in schwarz dargestellt. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gleichungen Gl.6.5 (beliebige Mikrostruktur, grüne Kurve) bzw. Gl.6.6 (isotrope Mikrostruktur, blaue Kurve). Die Invertierung mit diesen Gleichungen liefert untere Grenzen für μ_p' und μ_p'' unterhalb der Frequenz des Verlustpeaks. Zusätzlich liefert dort die Invertierung mit der Gl.6.7 (isotrope Mikrostruktur, rote Kurve) eine obere Grenze für μ_p' und μ_p'' . Deutlich oberhalb der Frequenz des Verlustpeaks liefert jede erwähnte Gleichung den realen Wert der Permeabilität, da aus einem bei hohen Frequenzen gemessenen $m = 1$ immer $\mu_p/\mu_m = 1$ folgt. Beide Gleichungen beschreiben ziemlich gut die Frequenzabhängigkeit der Teilchenpermeabilität. ($\mu_m = 1$, h_{HB} quasi-statischer Wert (i.A. aus den dielektrischen Messungen, hier Gl.2.14), $f=0.1$, μ_{eff} -Werte aus Abb.6.6)



ABILDUNG 6.8 – Berechneter Real- bzw. Imaginärteil der Teilchenpermeabilität aus der Invertierung des magnetischen Spektrums (GEM-Mikrostruktur, Abb. 6.6) in Abhängigkeit von der Frequenz. Wie für das vorherige Beispiel liefern, deutlich unterhalb der Frequenz des Verlustpeaks, Gl. 6.5 (grüne Kurve), Gl. 6.6 (blaue Kurve) bzw. Gl. 6.7 (rote Kurve) unteren Grenzen bzw. eine obere Grenze für die Teilchenpermeabilität. Im Gegenteil zur Gl. 6.7 können Gl. 6.5 und Gl. 6.6 die Frequenzabhängigkeit der Teilchen gut beschreiben. ($\mu_m = 1$, h_{HB} quasi-statischer Wert, $f=0.1$, μ_{eff} -Werte aus Abb. 6.6).



ABILDUNG 6.9 – Normierte magnetische Spektren (μ'' / μ''_{max}) in Abhängigkeit der normierten Frequenz ($v/v_{\mu''_{max}}$). (Links) Normierte effektive Spektren für drei Mikrostrukturen: Maxwell-Garnett, Hanai-Bruggeman und „GEM“ (Gl. 2.11a, Gl. 2.12 und Gl. 5.41). Je komplizierter die Mikrostruktur ist, desto breiter ist der effektive Verlustpeak. (Rechts) Normierte Spektren für die Teilchenpermeabilität aus der Invertierung der effektiven Spektren. Die Invertierung erfolgt mit Gl. 6.5 (h , hellgrüne und blaue Kurven) bzw. mit Gl. 6.7 (h_{M1} , grüne und hellblaue Kurve). Die Invertierung ist exakt für die Maxwell-Garnett-Mikrostruktur. Für die anderen Mikrostrukturen liefert die Invertierung breitere Spektren, insbesondere die Invertierung mit Gl. 6.7. ($\mu_m = 1$, h quasi-statischer Wert, h_{M1} (Gl. 2.13), $f = 0.1$, $f_c = 0.27$)

6.2.2.4 Zusammenfassung und Beschränkungen

Mit dem gewählten numerischen Test scheint die Methode die effektiven magnetischen Spektren mit einer guten Genauigkeit invertieren zu können. Exakte Grenzen können erhalten werden, wenn die effektive Permeabilität reell ist. Wenn sie komplex ist, scheint Gl. 6.5 das korrekte Verhalten der Frequenzabhängigkeit der Permeabilität wiederzugeben. Gl. 6.7 ist nicht immer eine gute Näherung. Der numerische Test wurde für typische Modelle der Effektives-Medium-Theorie durchgeführt, so dass die Ergebnisse über die Form der Spektren (Resonanzfrequenz, Breite) nicht notwendigerweise immer gelten sollten. Außerdem wurde der Fall betrachtet, dass es keine weiteren Verlustprozesse gibt. Meistens ist der Verlustpeak die Zusammensetzung von mehreren Prozessen, die noch nicht ganz verstanden sind [114, 116, 125, 126]. Unsere Analyse ist eine skalare Analyse und gilt unter der Voraussetzung, dass die Teilchenper-

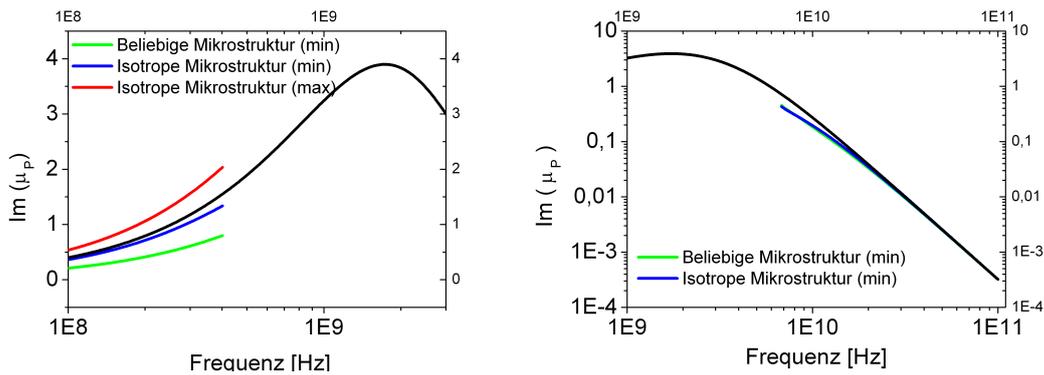


ABBILDUNG 6.10 – Berechneter Imaginärteil der Teilchenpermeabilität aus der Invertierung des magnetischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 6.6 in Abhängigkeit von der Frequenz. Die wahre Permeabilität ist schwarz dargestellt. Links: Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gleichung Gl. 6.8a (beliebige Mikrostruktur, grüne Kurve, a_{min} berechnet aus Gl. 6.5 bzw. isotrope Mikrostruktur, blaue Kurve a_{min} berechnet aus Gl. 6.6). Die Invertierung mit dieser Gleichung liefert untere Grenzen für μ_p' und μ_p'' unterhalb der Frequenz des Verlustpeaks. Zusätzlich liefert die Invertierung mit der Gl. 6.7 (isotrope Mikrostruktur, rote Kurve) eine obere Grenze für μ_p'' . Rechts: Deutlich oberhalb der Frequenz des Verlustpeaks erfolgt die Rechnung mit der Gleichung 6.8b (beliebige Mikrostruktur, grüne Kurve, a_{min} berechnet aus Gl. 6.5 bzw. isotrope Mikrostruktur, blaue Kurve a_{min} berechnet aus Gl. 6.6) und liefert wieder den realen Wert der Permeabilität. ($\mu_m = 1$, h_{HB} quasi-statischer Wert (i.A. aus den dielektrischen Messungen, hier Gl. 2.14), $f=0.1$, μ_{eff} -Werte aus Abb. 6.6)

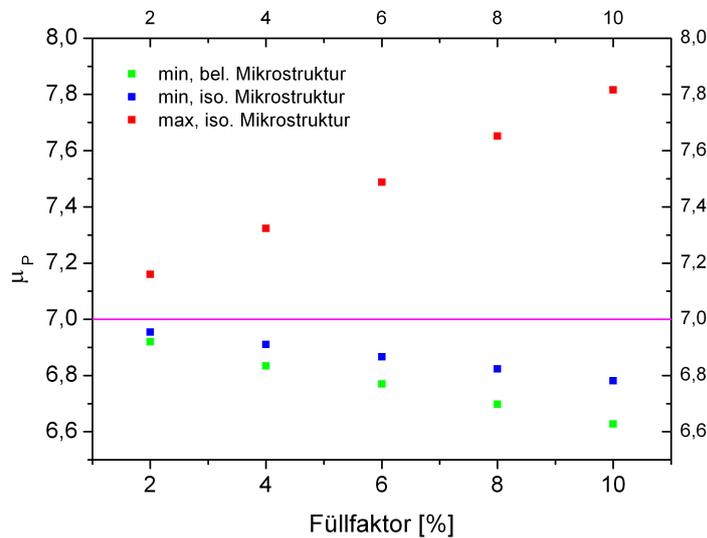


ABBILDUNG 6.11 – Exakte untere bzw. obere Grenze für die Teilchenpermeabilität μ_p berechnet mit Gl. 6.5 / Gl. 6.6 (beliebige Mikrostruktur / isotrope Mikrostruktur) bzw. Gl. 6.7 (isotrope Mikrostruktur) aus der Invertierung der magnetischen Spektren μ_{eff} (Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur, nicht gezeigt) in Abhängigkeit von dem Füllfaktor. Je größer die Konzentration ist, desto breiter sind die erhaltenen Grenzen. Dies reflektiert die zunehmende Inhomogenität des Felds bei zunehmender Konzentration (bzw. quasi-statischem Wert h). Parameter der magnetischen Spektren: $\mu_p = 7$, $\mu_m = 1$, die μ_{eff} -Daten sind mit Hilfe der Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur (Gl. 2.12, ϵ wird durch μ ersetzt) berechnet.

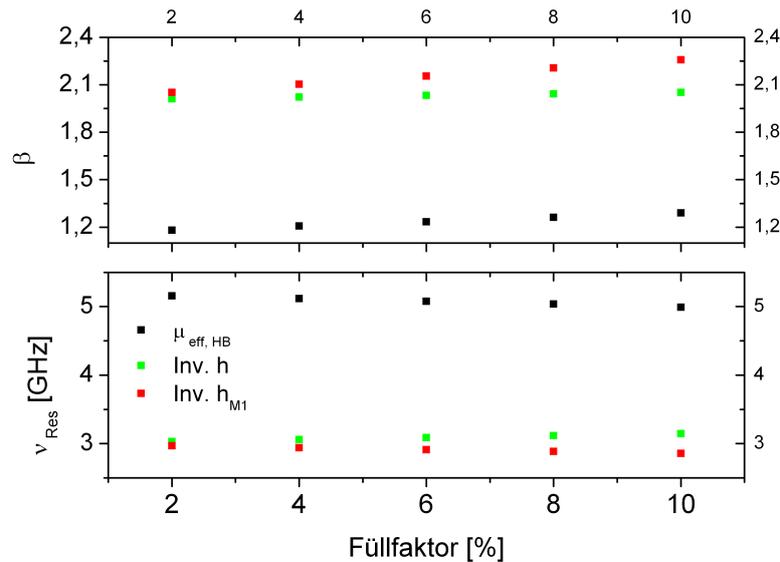


ABBILDUNG 6.12 – Erhaltene Lorentz-Parameter (β , ν_{res}) aus einem Fit der magnetischen Spektren (Hanai-Bruggeman, nicht gezeigt) in Abhängigkeit der Konzentration. In schwarz ist das Ergebnis für die effektive Permeabilität dargestellt. Grün bzw. rot sind die Ergebnisse für die invertierenden Spektren berechnet mit Gl. 6.5 bzw. mit Gl. 6.7. ($\mu_m = 1$, $\mu_{p,s} = 7$, $\beta = 2$, $\nu_{\text{res}} = 3$ GHz werden in Gl. 6.9 eingesetzt. Die μ_{eff} -Daten sind mit Hilfe der Hanai-Bruggeman-Mikrostruktur (Gl. 2.12, ϵ wird durch μ ersetzt) berechnet. h (Gl. 2.14).)

meabilität bzw. die effektive Permeabilität keine Tensor-Form besitzt. Das ist im Allgemeinen nicht der Fall für die Permeabilität von ferromagnetischen Teilchen und die effektive Permeabilität von solchen Kompositen in der Nähe der ferromagnetischen Resonanz [127]. Das ist insbesondere der Fall, wenn die Teilchen bzw. das Komposit in einem starken statischen magnetischen Feld ausgesetzt werden/wurden. In besonderen Fällen verschwinden die nicht-diagonalen Terme der Permeabilität [124, 127], z.B. für entmagnetisierte Teilchen oder Teilchen, die magnetisiert sind, aber mit einer isotropen Verteilung der Magnetisierungsrichtung. Zumindest in diesen Fällen ist die hier vorgestellte Invertierung also möglich. Für den allgemeinen Fall ist eine Beurteilung der Anwendbarkeit der Methode schwieriger. Theoretische Arbeiten mit tensoriellen Berechnungen liefern kein einheitliches Bild bezüglich der Verschiebung der Resonanzfrequenz zwischen den intrinsischen und den effektiven magnetischen Spektren und der Frequenzabhängigkeit der Resonanzfrequenz. Laut der Arbeit von Ramprecht [125] gibt es keine Frequenzverschiebung (kugelförmige Einzelteilchen). Laut der Arbeit von Bregar [127] wird die Resonanzfrequenz verschoben. In der experimentellen Arbeit von z. B. Viau [117] war keine Konzentrationabhängigkeit der Resonanzfrequenz beobachtbar, andere Messungen [26, 119, 120, 128] zeigen diese. Da die magnetischen Spektren meistens auf einer logarithmischen Skala aufgetragen werden, ist diese Verschiebung oder Nicht-Verschiebung schwer festzustellen, mindestens für einen kleinen Konzentrationsbereich.

6.3 Anwendung auf die experimentellen Daten

Nach diesem kurzen numerischen Beispiel wird der Formalismus auf die experimentellen Daten angewendet.

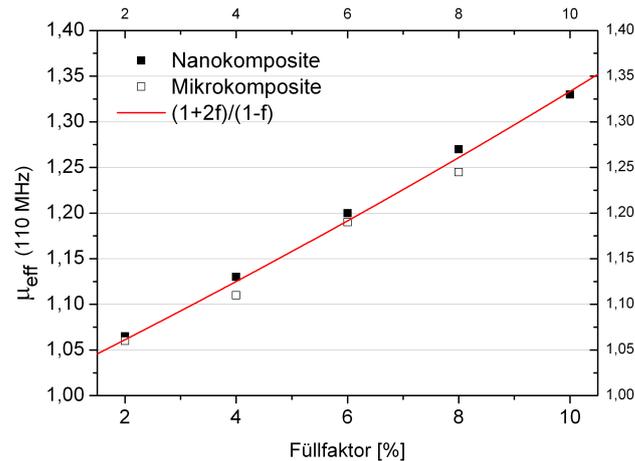


ABBILDUNG 6.13 – Realteil der effektiven Permeabilität bei 110 MHz für die Mikrokomposite bzw. für die Nanokomposite in Abhängigkeit von dem Füllfaktor. Die Daten können gut mit der Funktion $h_{M1} = \frac{1+2f}{1-f}$ beschrieben werden.

6.3.1 Niedriger Frequenzbereich: 5-110 MHz

Wir beginnen mit der Invertierung der magnetischen Spektren gemessen zwischen 5 MHz und 110 MHz (Abb.6.1). Das ist der einfachste Fall, bei dem die effektive Permeabilität reell ist, d. h. frequenzunabhängig. Um die Spektren zu invertieren, brauchen wir den quasi-statischen Wert $h = (\epsilon_{eff}/\epsilon_m)_\infty$, der mit den dielektrischen Messungen in Kap. 4 bestimmt wurde. Diese Funktion wird durch die empirische Funktion $h = 1/(1-f)^7$ für die Mikro- bzw. $h = 1/(1-f)^4$ für die Nanokomposite beschrieben (siehe Abb.4.10). In Abb.6.13 werden die gemessenen μ_{eff} -Werte mit der quasi-statischen Funktion $h_{M1}(f) = (1+2f)/(1-f)$ verglichen. Diese Funktion kann die μ_{eff} -Werte gut beschreiben, insbesondere für die Nanokomposite. Da eine Invertierung der Daten, um eine obere Grenze zu erhalten nur möglich ist, wenn $h_{M1} - m > 0$ gilt, gibt es keine bessere obere Grenze als $\mu_p < \infty$.

6.3.1.1 Mikrokomposite

In Abb.6.14 ist das Ergebnis der Invertierung für die Mikrokomposite gezeigt. Im linken Bild ist die untere Grenze für die Teilchenpermeabilität, berechnet mit Gl. 6.5 (beliebige Mikrostruktur) und Gl. 6.6 (isotrope Mikrostruktur) in Abhängigkeit von dem Füllfaktor dargestellt. Dafür wurden anstatt der gemessenen μ_{eff} -Daten ein linearer Fit dieser Daten benutzt, um die Fluktuationen der Daten zu verkleinern. Die berechneten Werte liegen zwischen circa 5 und 6 für eine beliebige bzw. zwischen 6 und 7 für eine isotrope Mikrostruktur. Die Fehlerbalken sind für den Fall einer Unsicherheit von +5% in den gemessenen μ_{eff} -Daten und -5% in dem bestimmten quasi-statischen Wert h (bzw. der umgekehrten Fall) gegeben. Wie erwartet, ist der absolute Fehler umso größer, je kleiner die Konzentration ist (die Differenz $h - m$ wird immer kleiner). Daher beträgt die untere Grenze für die Teilchenpermeabilität circa 5 für eine beliebige Mikrostruktur. Da die Magnetit-Komposite eine isotrope Mikrostruktur besitzen, kann die untere Grenze auf circa 6 leicht verbessert werden. Im rechten Bild wurde die Invertierung noch einmal durchgeführt, diesesmal mit den gemessenen Spektren. Die berechneten Grenzen liegen auch hier dicht beieinander. Wie erwartet ist das Ergebnis für die kleinste Konzentration stark verrauscht, insbesondere unterhalb von 50 MHz.

6.3.1.2 Nanokomposite

Wir folgen der gleichen Prozedur für die Nanokomposite, das Ergebnis ist in Abb. 6.15 dargestellt. Die berechneten Grenzen (geschlossene Symbole) liegen circa zwischen 10 und 17 (bel. Mikrostruktur) und zwischen 11 und 18 (iso. Mikrostruktur). Wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, ist der quasi-statische Wert für die Nanokomposite systematisch zu klein aus den dielektrischen Messungen extrapoliert. Die Fehlerbalken (minus) berücksichtigen diesen systematischen Fehler. Die Daten werden noch einmal mit einem Korrekturfaktor des quasi-statischen Werts $h_{korrr}(f) = h_{extrap}(f) \cdot (1 + f)$ invertiert. Das Ergebnis (offene Symbole) liefert deutliche kleinere untere Grenzen: sie liegen zwischen circa 7.5 und 10 für eine beliebige Mikrostruktur und zwischen circa 8.5 und 11 für eine isotrope Mikrostruktur. Mit Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Messung beträgt die untere Grenze für die Teilchenpermeabilität circa 8 unter der Annahme, dass die Mikrostruktur isotrop ist, sonst circa 7. In Abb. 6.15 rechts wurden die gemessenen magnetischen Spektren ohne die Korrektur des quasi-statischen Werts invertiert, um den Einfluss des Rauschens wieder zu sehen. Die Kurve für eine Konzentration von 2% wurde nicht dargestellt, da die Kurve zu stark verrauscht ist. Die Kurven sind deutlich mehr verrauscht, da die Differenz $h - m$ kleiner ist als für die Mikrokomposite.

6.3.1.3 Vergleich

Die bestimmten unteren Grenzen für die Teilchenpermeabilität sind kleiner für die Mikrokomposite als für die Nanokomposite: $\mu_{p,min}^{Mikro} < \mu_{p,min}^{Nano}$. Die ist auch zu erwarten, da die quasi-statischen Werte h deutlich höher für die Mikrokomposite als für die Nanokomposite sind (siehe Abb. 4.10). Also wird bei gleichen effektiven Daten die untere Grenze für die Mikrokomposite kleiner sein, als für die Nanokomposite¹². Bisher haben wir nur die Grenzen für die Teilchenpermeabilität betrachtet, jetzt interessieren wir uns für die intrinsische Teilchenpermeabilität. Sind die μ_p -Werte für die Mikro- und Nanoteilchen gleich? Ein höherer quasi-statischer Wert h entspricht üblicherweise einer komplizierten Mikrostruktur, so dass auch eine höhere effektive Teilchenpermeabilität für die Mikrokomposite zu erwarten wäre¹³. Das ist nicht der Fall (siehe Abb. 6.2), so dass auch die intrinsische Teilchenpermeabilität der Mikro- und Nanoteilchen unterschiedlich sein sollte ($\mu_{p,Mikro} < \mu_{p,Nano}$). Gründe dafür wären entweder die Eindomänen- bzw. Mehrdomänenstruktur der Nano- bzw. Mikroteilchen oder ein anderer Herstellungsprozeß, der andere magnetische Eigenschaften liefern würden.

6.3.2 Hochfrequenzbereich: 300 MHz-16 GHz

In diesem Frequenzbereich findet die ferromagnetische Resonanz statt. Die gemessene Permeabilität ist dann komplex. Da die Magnetit-Komposite isotrop (Magnetisierungsrichtung) sein sollten, dürfen wir a priori eine skalare Analyse auf unsere experimentellen Daten anwenden. Die Proben waren weder während die Vorbereitung noch während der Messung einem statischen Feld ausgesetzt. Man kann natürlich eine bestimmte Remanenz nicht ausschließen.

6.3.2.1 Frequenzabhängigkeit der effektiven magnetischen Spektren

Wie im Abschnitt 1.3.3.1 diskutiert sind die Nanoteilchen (Durchmesser von 20-30 nm) Einzeldomänenteilchen, die Mikroteilchen (Durchmesser kleiner als 5 μm) sind Multidomänenteilchen. Allerdings ist eine deutliche Agglomeration der Teilchen auf den TEM-Aufnahmen (siehe Abb. 4.1) zu erkennen, zumindest für die Nanokomposite (siehe der Agglomerate mit einem

¹²Aus Gl. 6.5 folgt $\partial\mu_{p,min}/\partial h < 0$

¹³Für $\mu_{p,Nano} = \mu_{p,micro}$ folgt aus Gl. 6.5, dass $\partial m/\partial h > 0$ ist.

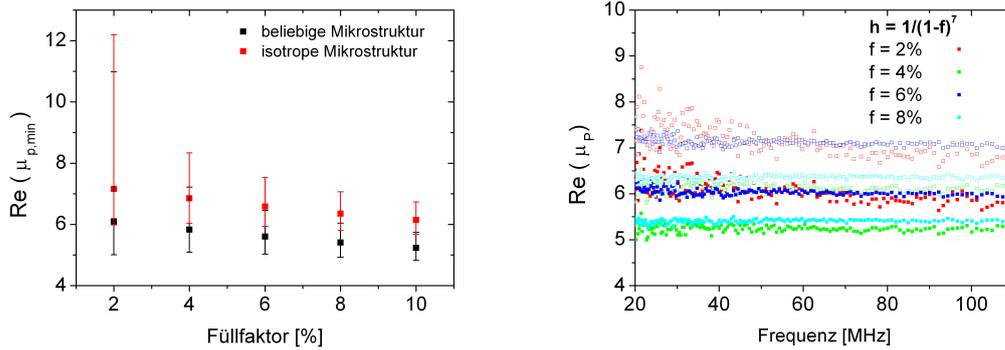


ABBILDUNG 6.14 – Untere Grenze für die Teilchenpermeabilität der Mikrokomposite. Sie ist frequenz-unabhängig. Die Berechnung erfolgt mit Gleichung 6.5 (beliebige Mikrostruktur, geschlossene Symbole) bzw. mit Gleichung 6.6 (isotrope Mikrostruktur, offene Symbole). Links ist das Ergebnis in Abhängigkeit des Füllfaktors dargestellt. Die μ_{eff} -Werte wurden durch einen linearen Fit dieser Daten ersetzt. Rechts ist das Ergebnis der Invertierung der gemessenen magnetischen Spektren (Abb. 6.1, unten) dargestellt. Die quasi-statische Funktion ist durch $h(f) = 1/(1-f)^7$ gegeben.

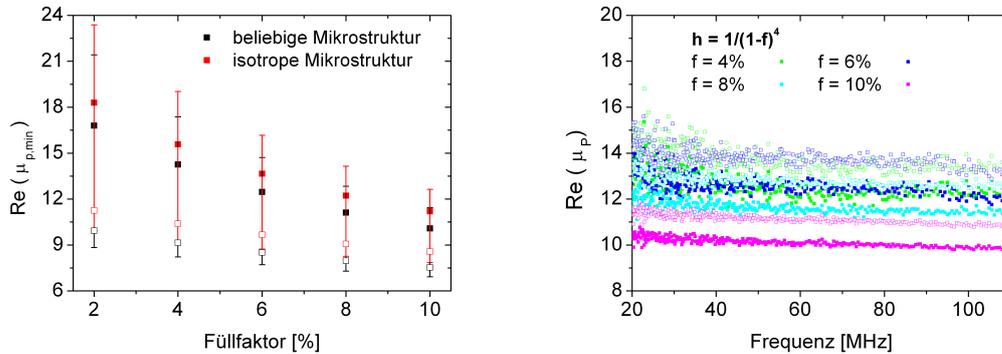


ABBILDUNG 6.15 – Untere Grenze für die Teilchenpermeabilität für die Nanokomposite. Sie ist frequenz-unabhängig. Die Berechnung erfolgt mit Gleichung 6.5 (beliebige Mikrostruktur) bzw. mit Gleichung 6.6 (isotrope Mikrostruktur). Links ist das Ergebnis in Abhängigkeit von dem Füllfaktor dargestellt. Die μ_{eff} -Werte wurden durch einen linearen Fit dieser Daten ersetzt. Die quasi-statische Funktion ist durch $h_{extrap}(f) = 1/(1-f)^4$ (geschlossene Symbole) bzw. durch $h_{korrr}(f) = h_{extrap}(f) \cdot (1+f)$ (offene Symbole) gegeben. Rechts ist, als Beispiel für h_{extrap} , das Ergebnis der Invertierung der gemessenen magnetischen Spektren (Abb. 6.1, oben) für dargestellt

Durchmesser von circa $2 \mu\text{m}$ auf dem Bild in der Mitte). Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass die Mikrokomposite auch eine starke Agglomeration aufweisen. Berechnet man die Eindringtiefe bei 1 GHz bzw. 10 GHz, erhält man mit der Bulk-Leitfähigkeit von Magnetit $\sigma = 10^4 \text{ S/m}$ und einer Teilchenpermeabilität in der Größenordnung von 10 eine Eindringtiefe von circa $50 \mu\text{m}$ bzw. $16 \mu\text{m}$. Falls die reelle Teilchenpermeabilität größer ist, wird die Eindringtiefe kleiner werden. Verluste verursacht durch Wirbelströme können bei den Mikrokompositen auftreten, eventuell auch vereinzelt bei den Nanokompositen (siehe die Agglomerate mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich). Dies könnte erklären, warum der Verlustpeak so breit für die Mikrokomposite ist (im Vergleich zu den Nanokompositen), insbesondere an der rechten Flanke und warum die Frequenz, bei der der Verlustpeak liegt, so schwer festzustellen ist. Für unseren Fall scheint die Resonanzfrequenz in den effektiven Spektren zu höheren Frequenzen verschoben zu sein (erwartete Bulk-Resonanzfrequenz bei Frequenzen kleiner als 1 GHz, s.o.). Die gewöhnliche Erklärung ist die inhomogene Feldverteilung in der

Probe aufgrund der strukturellen Inhomogenität. Dadurch wird die magnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Teilchen verzerrt. Der Entmagnetisierungsfaktor hängt von der Form der Teilchen und von der Mikrostruktur ab. Kleine Werte für die effektive Permeabilität sind auch eine übliche Konsequenz.

6.3.2.2 Invertierung der magnetischen Spektren

In Abb. 6.16 ist das Ergebnis der Invertierung des magnetischen Spektrums des Nanokomposits mit einer Konzentration von 10% gezeigt. Die Rechnung erfolgt mit Gl. 6.5 (beliebige Mikrostruktur, geschlossene Symbole) bzw. Gl. 6.6 (isotrope Mikrostruktur, offene Symbole). Zum Vergleich wird wie vorher die Berechnung für die zwei quasi-statischen Funktionen (h_{extrap} in magenta und h_{korrr} in grau) durchgeführt. Die erhaltenen Kurven sehen ähnlich aus und besitzen keine Lorentz-Form. Der Plateauwert des Realteils im Niederfrequenzbereich sinkt steil. Im Hochfrequenzbereich trifft der Realteil wieder den Wert eins. Für den Imaginärteil ist ein Verlustpeak mit einer Halbwertsbreite kleiner als eine Dekade beobachtbar. Die Invertierung für eine isotrope Mikrostruktur liefert in diesem Fall etwas leicht höhere absolute Werte als die Invertierung für eine beliebige Mikrostruktur, aber die Form der Kurven ändert sich fast nicht. Die Invertierung mit den zwei unterschiedlichen quasi-statischen Funktionen liefert wie erwartet deutlich unterschiedliche absolute Werte, aber die Form der Kurven (Position des Maximums, Breite und Steigung der linken Flanke des Verlustpeaks) wird auch geändert. Zum Beispiel beträgt die Steigung der linken Flanke circa 1.6 für h_{extrap} bzw. 1.8 für h_{korrr} (in log-log Darstellung). Dies zeigt, dass es sich um ein Resonanzphänomen handelt (Debye-Relaxator: Steigung ≤ 1). Das Maximum des Verlustpeaks liegt bei circa 1.1 GHz bzw. 1.3 GHz für h_{extrap} bzw. h_{korrr} , wurde also zu tieferen Frequenzen verschoben¹⁴ (aber $\nu(\mu''_{max}) < \nu_{res}$, s.u. für die Diskussion. Die ganze Information über die Mikrostruktur ist für die Invertierung in h gespeichert. Das stärkere Verrauschen der Daten für h_{extrap} kommt nur aus der kleineren Differenz $h - m$.

In Abb. 6.17 bzw. Abb. 6.18 ist die Invertierung für die Konzentrationen 6%, 8%, 10% mit h_{extrap} bzw. h_{korrr} dargestellt. Die Berechnung erfolgt mit Gl. 6.5. Die Invertierung liefert leicht unterschiedliche Spektren für die verschiedenen Konzentrationen. Die Analyse scheint kohärent zu sein. Wäre die Feldverteilung homogen, so wäre Gl. 6.5 eine exakte Lösung für die Teilchenpermeabilität. Falls die Feldverteilung relativ homogen ist, wie in Kapitel 5 diskutiert, ist sie eine gute Näherung für die Teilchenpermeabilität.

Die ganze Prozedur wurde noch einmal für die Mikrokomposite durchgeführt. Das Ergebnis der Invertierung für zwei Konzentrationen ist in Abb. 6.19 dargestellt. Die Invertierung liefert eine breite Resonanz bei circa 1.8 GHz, deren Frequenz $\nu_{\mu''_{max}}$ viel deutlicher zu erkennen ist als in den gemessenen effektiven Spektren (siehe Abb. 6.4). Da die Messungen für die Mikrokomposite schlecht reproduzierbar waren, ist es auch möglich, dass dies nur ein Artefakt der Messung ist und keine Teilcheneigenschaft.

Schließlich wurde der Gütefaktor Q als Abschätzung der Breite der magnetischen Spektren (effektive und invertierende) der Mikro- und Nanokomposite bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5 zusammengefasst. Wie früher erwähnt, sind die Spektren für die Mikrokomposite deutlich breiter als die für die Nanokomposite. Wie beim numerischen Beispiel sind die invertierenden Spektren breiter als die effektiven Spektren für die Mikrokomposite, wobei die Lage des Peakmaximums für die effektiven Spektren schwer zu bestimmen ist. Im Gegensatz zu den Mikrokompositen bleibt die Breite der magnetischen Spektren für die Nanokomposite durch die Invertierung etwa konstant. Keine Aussage ist über das Maximum des Verlustpeaks (bzw. die Resonanzfrequenz) möglich. Bei der Invertierung der magnetischen

¹⁴Das Maximum des Verlustpeaks liegt für die magnetischen effektiven Spektren bei circa 3 GHz

Spektren mit Gl. 6.5 wird das Maximum μ''_{max} zu höheren Frequenzen verschoben. Die Resonanzfrequenz liegt im Vergleich mit μ''_{max} bei höheren Frequenzen (für Lorentz-Kurve gilt $\nu_{Res} = \beta \cdot \nu(\mu''_{max})$). Da wir diesen Zusammenhang nicht kennen, können wir nicht sagen, wo die Resonanzfrequenz liegt.

6.4 Zusammenfassung

Eine leichte Modifizierung des Formalismus, der in Kapitel 5 vorgestellt wurde, erlaubt, exakte Grenzen für die Teilchenpermeabilität zu bestimmen. Voraussetzung für diese Methode ist, dass die Teilchen leitfähig sind und dass im untersuchten Frequenzbereich der quasi-statische Wert h meßbar ist. Die benötigte Information über die Mikrostruktur wird durch die dielektrischen Messungen durch die Bestimmung des quasi-statischen Werts gewonnen. Falls die Teilchenpermeabilität reell ist, ist die Invertierung der Spektren in exakte Grenzen unmittelbar mit den Gleichungen 6.5, 6.6, 6.7 möglich. Falls die Teilchenpermeabilität komplex ist, ist eine exakte Invertierung mit der Gl. 6.5 möglich, wenn die Feldverteilung homogen ist. Falls die Feldverteilung relativ homogen ist, ist Gl. 6.5 eine gute Näherung für die Teilchenpermeabilität. Diese Methode wurde auch auf die Magnetit-Komposite angewandt. Die intrinsische Teilchenpermeabilität der Mikroteilchen scheint kleiner als die der Nanoteilchen zu sein. Es war nicht möglich, eine obere Grenze zu bestimmen. Das bleibt ein intrinsisches Problem, da die Invertierung in diesem Fall nur möglich ist, falls $h_{M1} - m > 0$ gilt. Für die kleinsten Konzentrationen war auch keine Invertierung möglich, da der magnetische Kontrast zu schwach ist, um die Daten mit einer guten Genauigkeit zu invertieren (Rauschen usw.). Die Invertierung im Hochfrequenzbereich liefert einen qualitativen Verlauf für die intrinsische Teilchenpermeabilität. Die Resonanzfrequenz liegt bei tieferen Frequenzen als der Peak der effektiven Spektren. Die genaue Lage kann nicht bestimmt werden. Die absoluten Werte der effektiven Permeabilität sind relativ klein und die Messung solcher Werte, insbesondere im Hochfrequenzbereich, sind aufwendig und erfordern Proben mit einer hohen geometrischen Genauigkeit.

Nanokomposite	μ_{eff}	Invertierung h (Gl.6.5) $Q = \frac{\nu(\mu''_{max})}{FWMH}$
f [%]		
6	0.64	0.62
8	0.57	0.61
10	0.61	0.63

TABELLE 6.4 – Gütefaktor $Q = \frac{\nu(\mu''_{max})}{FWMH}$ als Abschätzung der Breite der effektiven magnetischen Spektren (Abb.6.3) und der invertierten Spektren (Abb.6.18) für die Nanokomposite. FWMH ist die Halbwertsbreite des Verlustpeaks. Je kleiner der Gütefaktor ist, desto breiter ist der Verlustpeak.

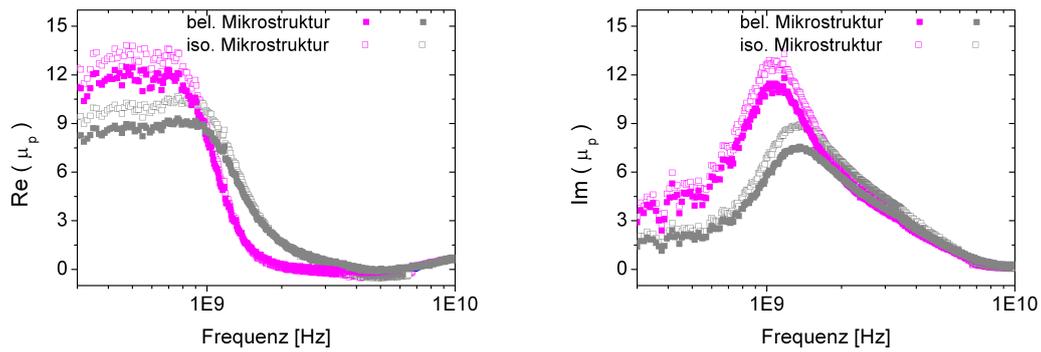


ABBILDUNG 6.16 – Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich (Abb. 6.3) für ein Nanokomposit mit einer Konzentration von 10%. Die Berechnung erfolgt mit Gl. 6.5 (beliebige Mikrostruktur, geschlossene Symbole) bzw. Gl. 6.6 (isotrope Mikrostruktur, offene Symbole). Sie wurde zum Vergleich für zwei quasi-statischen Funktionen durchgeführt: $h_{extrap}(f) = 1/(1-f)^4$ (in magenta) bzw. $h_{korr}(f) = h_{extrap}(f) \cdot (1+f)$ (in grau).

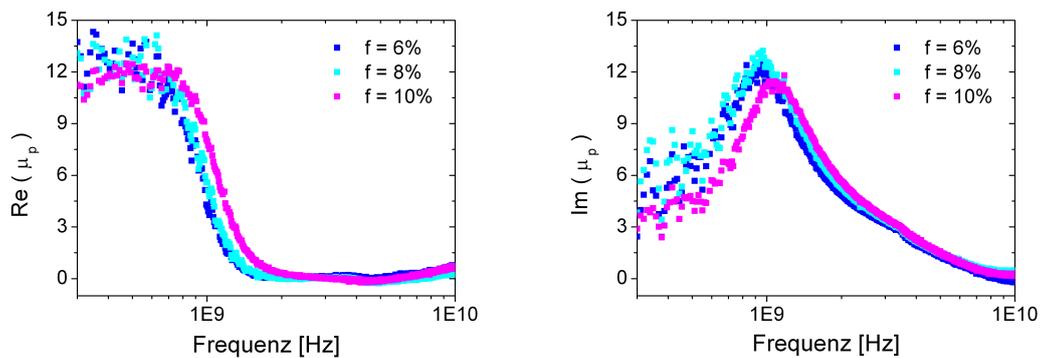


ABBILDUNG 6.17 – Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich (Abb. 6.3) für die Nanokomposite. Die Berechnung erfolgt mit Gl. 6.5 (beliebige Mikrostruktur). Sie wurde für die quasi-statische Funktion $h_{extrap}(f) = 1/(1-f)^4$ durchgeführt.

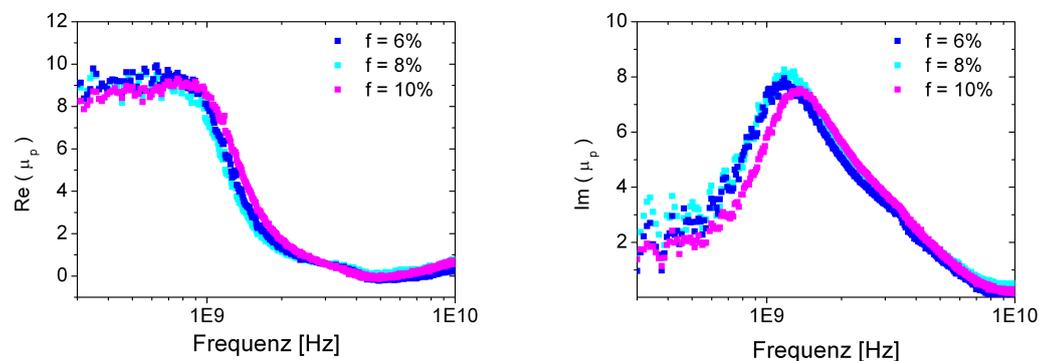


ABBILDUNG 6.18 – Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich (Abb. 6.3) für die Nanokomposite. Die Berechnung erfolgt mit Gl. 6.5 (beliebige Mikrostruktur). Sie wurde für die quasi-statische Funktion $h_{korr}(f) = h_{extrap} \cdot (1+f)$ durchgeführt.

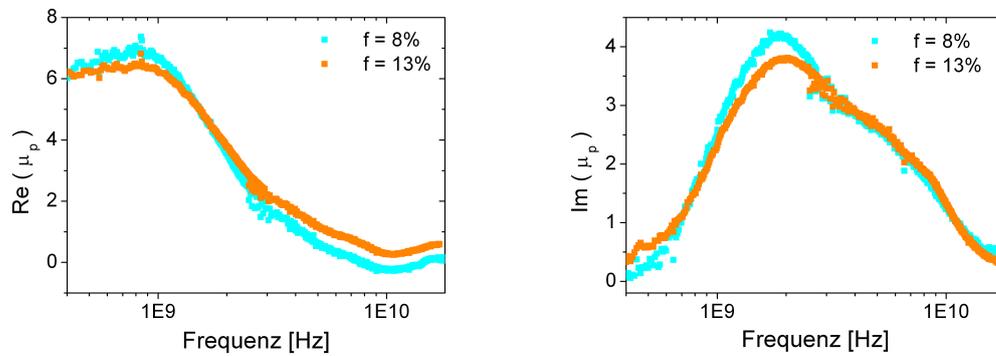


ABBILDUNG 6.19 – Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich (Abb. 6.4) für die Mikrokomposite. Die Berechnung erfolgt mit Gl. 6.5 (beliebige Mikrostruktur). Sie wurde für die quasi-statische Funktion $h(f) = 1/(1-f)^7$ durchgeführt.

Mikrokomposite	μ_{eff}	Invertierung h (Gl. 6.5)
f [%]		$Q = \frac{\nu(\mu''_{max})}{FWMH}$
8	0.41	0.34
13	0.42	0.29

TABELLE 6.5 – Gütefaktor $Q = \frac{\nu(\mu''_{max})}{FWMH}$ als Abschätzung der Breite der effektiven magnetischen Spektren (Abb. 6.6) und der invertierten Spektren (Abb. 6.7) für die Mikrokomposite. FWHM ist die Halbwertsbreite des Verlustpeaks. Je kleiner der Gütefaktor ist, desto breiter ist der Verlustpeak.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden einige Methoden vorgestellt, um aus effektiven Spektren einer makroskopischen Meßgröße Informationen über die Komponenten oder die Mikrostruktur eines Materials zu gewinnen. Dafür wurde insbesondere der Formalismus der Spektraldarstellung (siehe Kap. 2) eingesetzt. Die betroffenen Systeme sind Komposite, wobei leitfähige Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als die eingesetzte Wellenlänge in einer Polymermatrix dispergiert werden. Um diese neuen Methoden zu testen, wurden zwei Modellsysteme präpariert (siehe Kap. 3):

Die Magnetit-, Mikro- und Nanokomposite bestehen aus Magnetit-, Mikro- ($\Phi < 5\mu\text{m}$) und Nanoteilchen ($20 < \Phi < 30\text{nm}$), die in einer Polymermatrix (Epoxydsystem DER332+DETA) dispergiert wurden. Wegen ihrer hohen Leitfähigkeit sind die Magnetit-Teilchen in dem Frequenzbereich 5 Hz - 1 GHz vollständig polarisiert¹⁵. Der Relaxationsprozess der Matrix liegt in der Mitte dieses Frequenzbereichs. Die TEM-Aufnahmen dieser Komposite zeigen eine komplizierte Mikrostruktur mit einer deutlichen Agglomerierung.

Die GaAs-Komposite bestehen aus GaAs-Teilchen, die aus der mechanischen Zerstörung eines Wafers erhalten wurden, die in einer Polymermatrix (EPON828+NMA) dispergiert wurden. Wegen der kleineren Leitfähigkeit der GaAs-Teilchen im Vergleich zu den Magnetit-Teilchen tritt im kHz-Frequenzbereich ein Grenzflächenpolarisationsprozess auf. Der Relaxationsprozess der Matrix liegt im MHz-Frequenzbereich, so dass die beiden Prozesse sich nicht überlagern.

In Kapitel 4 wurden die Magnetit-, Mikro- und Nanokomposite dielektrisch untersucht. Die dielektrischen Spektren zeigen zwei Prozesse: der reine Relaxationsprozess der Matrix (β -Relaxation) und die Erhöhung der effektiven Permittivität durch Hinzufügen der Magnetit-Teilchen. Im Fall vollständig polarisierter Teilchen hängt der quasi-statische Wert h ¹⁶ nur von der Mikrostruktur ab und ist also frequenzunabhängig. Dies wurde für die Mikrokomposite, jedoch nicht für die Nanokomposite bestätigt. Der intrinsische Relaxationsprozess der Matrix scheint sich durch das Hinzufügen von Nanoteilchen zu ändern. Die Untersuchung der molekularen Dynamik zeigt keine eindeutige Änderung der Aktivierungsenergie oder der Form der dielektrischen Spektren. Nur die intrinsische Relaxatorstärke der Matrix wird erhöht. Der Formalismus der Spektraldarstellung erlaubt es diesen Effekt zu quantifizieren. Es ist möglich, zwischen der Erhöhung der effektiven Relaxatorstärke - verursacht durch die Hinzufügung vollständig polarisierter Teilchen - und der Erhöhung durch die Änderung der Relaxatorstärke zu unterscheiden. Der erste Effekt kann direkt aus den dielektrischen Messungen bestimmt werden (siehe Gl. 4.5 bzw. Gl. 4.6), der Vergleich mit den experimentellen Daten liefert den zweiten Beitrag. Bei steigender Konzentration weicht die intrinsische Relaxatorstärke der Matrix immer mehr von ihrem Bulk-Verhalten ab. Der größte Unterschied zwischen den Mikro- und Nanokompositen ist das riesige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Nanokomposite im Vergleich zu den Mikrokompositen und daher die riesige

¹⁵ $v \ll v_{pol}$, wobei v_{pol} die MWS- Grenzflächenpolarisationsfrequenz ist.

¹⁶ $h = \left(\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m} \right)_{\infty}$ (siehe Gl. 4.1)

angebotene Wechselwirkungsfläche. Eine Untersuchung der α -Relaxation mittels DSC zeigt eine deutliche Abnahme der Glasübergangstemperatur T_G mit steigender Konzentration, was auf einen modifizierten Vernetzungsgrad zwischen dem Harz (DER332) und dem Härter (DETA) hinweist. Der dafür verantwortliche mikroskopische Mechanismus bleibt unklar. Als mögliche Mechanismen wurden u.a. diskutiert: eine chemische Reaktion zwischen dem Härter bzw. Harz und den Teilchen an der Oberfläche, die eine lokale Änderung der Polymermatrix (Interphasen) bewirken würden, oder ein Konzentrationsgradient des Härters, wobei hier die ganze Matrix beeinflusst werden könnte.

In Kapitel 5 wurden die GaAs-Komposite dielektrisch untersucht. Die normierten dielektrischen Spektren zeigen einen Grenzflächenpolarisationsprozess im kHz-Bereich (ν_{pol} bei circa 500 Hz). Grund dafür ist die Ansammlung von Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen den leitfähigen Teilchen (ϵ'_p, σ_p) und der isolierenden Matrix. Deutlich unterhalb von ν_{pol} sind die Teilchen vollständig polarisiert ($|\epsilon_p| = \infty$), deutlich oberhalb von ν_{pol} können die Ladungsträger dem Feld nicht mehr folgen und tragen zur Polarisation nicht mehr bei. Es wurden zwei Methoden vorgestellt, um exakte Grenzen für die intrinsischen Eigenschaften leitfähiger Teilchen, dispergiert in einer Polymermatrix, aus den effektiven dielektrischen Spektren zu gewinnen. Diese Methoden sind zunächst beschränkt auf den Frequenzbereich von $\nu \ll \nu_{pol}$ und l oder $\nu \gg \nu_{pol}$, indem aber gleichzeitig die Verluste der Grenzflächenpolarisationsfrequenz noch groß genug sind, um sie aufzulösen. Beide Methoden stützen sich auf exakte Formalismen (Energieerhaltung und die Spektraldarstellung) und gelten allgemein. Die erste Methode liefert eine untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit $\sigma = \alpha \cdot \sigma_p$ (siehe Gl.

5.4) und wurde aus der Energieerhaltung hergeleitet. Dafür wurde der Parameter $\alpha = \frac{|\langle \mathbf{E} \rangle_p|^2}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle_p}$

eingeführt, der die Inhomogenität der Feldverteilung in der Teilchenphase beschreibt. α ist gleich eins für eine homogene Feldverteilung, sonst kleiner als eins. α wurde beispielsweise für mehrere Mikrostrukturen berechnet, und lag dabei immer in der Größenordnung von eins, so dass Gl.5.4 eine gute Näherung für σ_p ist. Numerische Tests zeigen, dass Gl.5.4 nur in dem Frequenzbereich zwischen minimal $\nu_{pol}/10$ und maximal $\nu_{pol}/2$ anwendbar ist. Oberhalb dieses Frequenzbereichs sind die Bedingungen, unter denen Gl.5.4 hergeleitet wurde, nicht mehr erfüllt. Unterhalb ist das Rauschen zu groß, um die Daten zu invertieren. Die Invertierung der experimentellen dielektrischen Spektren liefert vernünftige Ergebnisse, die untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit liegt bei einem Faktor 10 unterhalb die Bulk-Leitfähigkeit. Daher ist entweder die Feldverteilung sehr inhomogen ($\alpha \approx 0.1$) oder die Teilchenleitfähigkeit kleiner als im Bulk (strukturelle Defekte, Agglomerate). Die zweite Methode benutzt die Spektraldarstellung. Hier wurden untere und obere Grenzen für die Teilchenleitfähigkeit und für die Teilchenpermittivität erhalten. Dafür wurde die Gleichung für die Spektraldarstellung im allgemeinen Fall (Gl.2.18, nicht perkolierende Systeme, $e = \epsilon_{eff}/\epsilon_m$) und im Fall vollständig polarisierter Teilchen (Gl.2.20, h quasi-statischer Wert) in einer unendlichen Reihe mit reellen Koeffizienten a_k kombiniert:

$$h - e = t \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{k+1}}{(1+t)^{k+1}}$$

Die linke Seite der Gleichung ist experimentell bestimmbar, auf der rechten Seite sind die a_k -Koeffizienten, die die Mikrostruktur beschreiben, und die Funktion $t^{-1} = \epsilon_p/\epsilon_m - 1$, die die Eigenschaften der Komponenten beschreibt. Nur die zwei ersten bzw. die drei ersten a_k -Koeffizienten für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur sind bekannt. Für die höheren Koeffizienten wurde eine untere Grenze bestimmt – für eine beliebige und isotrope Mikrostruktur – und eine obere Grenze für eine isotrope Mikrostruktur. Die a_k -Koeffizienten konvergieren gegen null für die untere Grenze, jedoch nicht für die obere Grenze. Damit

wurden drei Hauptgleichungen für $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ hergeleitet (Gl. 5.14 $a_{k,min,bel}$, Gl. 5.18 $a_{k,min,iso}$ und Gl. 5.22 $a_{k,max,iso}$). Diese Gleichungen sind komplex und wurden als strenge Grenzen bis jetzt nur deutlich unterhalb und oberhalb von v_{Pol} bewiesen. Deutlich unterhalb von v_{Pol} dominiert die Leitfähigkeit der Teilchen die dielektrische Antwort¹⁷, so dass nur eine Grenze für die Leitfähigkeit hergeleitet werden kann. Außerdem kann nur eine untere Grenze bestimmt werden, da die $a_{k,max}$ nicht gegen null konvergieren. Deutlich oberhalb von v_{Pol} können Grenzen für die Teilchenleitfähigkeit und für die Teilchenpermittivität bestimmt werden, wobei man zwischen den Fällen $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ grösser und kleiner als eins unterscheiden muß. Für den üblichen Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m > 1$ liefern Gl. 5.14 und Gl. 5.18 eine untere Grenze für ε'_p , Gl. 5.22 liefert eine obere Grenze für ε'_p und σ_p . Für den anderen Fall liefern Gl. 5.14 und Gl. 5.22 eine untere Grenze für ε'_p und eine obere Grenze für σ_p . Diese Ergebnisse wurden theoretisch bewiesen und mit einem numerischen Test illustriert. Weitere numerische Tests haben den Einfluss von dielektrischem Kontrast und Mikrostruktur qualitativ untersucht. Je komplizierter die Mikrostruktur ist, je höher der dielektrische Kontrast oder die Konzentration sind, desto breiter sind die erhaltenen Grenzen, wobei die obere Grenze immer mehr von dem realen Wert abweichen kann. Die Anwendung auf die experimentellen Daten liefert vernünftige Ergebnisse für die untere und obere Grenze für die Teilchenpermittivität im Hochfrequenzbereich. Die Invertierung der Daten in Grenzen für die Teilchenleitfähigkeit ist schwieriger zu interpretieren. Wir erhalten frequenzabhängige Grenzen, wobei es nicht klar ist, wie man zwischen der intrinsischen Frequenzabhängigkeit der Teilchenleitfähigkeit und der Frequenzabhängigkeit verursacht durch die Anwendung des Formalismus unterscheiden kann.

In Kapitel 6 wurden die Magnetit-Komposite magnetisch untersucht. Die effektive Permeabilität wurde in dem Frequenzbereich zwischen 10 MHz und 10 GHz ermittelt. Im GHz-Bereich zeigen die magnetischen Spektren eine ferromagnetische Resonanz, verursacht durch die Anwesenheit der ferromagnetischen Teilchen. Die Methode, die in Kap. 5 vorgestellt wurde, wurde ergänzt, um exakte Grenzen für die Teilchenpermeabilität zu erhalten. Diese Methode ist eine skalare Analyse. Die minimale Information über die Mikrostruktur wird durch die dielektrischen Messungen erbracht, vorausgesetzt, die Teilchen sind in dem zugänglichen Frequenzbereich vollständig polarisiert, so dass der quasi-statische Wert bestimmbar ist. Aus diesen Überlegungen erfolgt eine ähnliche unendliche Reihe wie vorher

$$h - m = t_\mu \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{k+1}}{(1 + t_\mu)^{k+1}}$$

wobei $m = \mu_{eff}/\mu_m$ ($m = \mu_{eff}$ für eine nicht magnetische Matrix) und $t_\mu^{-1} = \mu_p/\mu_m - 1$. Drei Hauptgleichungen werden für μ_p/μ_m hergeleitet (Gl. 6.5 $a_{k,min,bel}$, Gl. 6.6 $a_{k,min,iso}$ und Gl. 6.7 $a_{k,max,iso}$). Im Unterschied zu dem vorherigen Fall ist die Teilchenpermeabilität ungleich unendlich im gesamten Frequenzbereich, d. h. dies entspricht dem dielektrischen Fall „deutlich oberhalb der Grenzflächenpolarisationsfrequenz“. Allerdings ist das Vorzeichen $1 - \mu_p/\mu_m$ hier relevant. Wie vorher wurden diese komplexen Gleichungen deutlich unter- und oberhalb der Resonanzfrequenz als Grenzen bewiesen. Trotzdem zeigen numerische Tests, dass Gl. 6.5 oft eine gute Näherung für die Teilchenpermeabilität ist. Dagegen reproduziert Gl. 6.7 oft nicht das richtige Verhalten der Teilchenpermeabilität in der Nähe der Resonanzfrequenz: die Resonanzfrequenz wird verschoben, der Resonanzpeak verbreitert. Die Anwendung auf die experimentellen Daten liefert exakte untere Grenzen für die Teilchenpermeabilität im Niederfrequenzbereich (1 MHz-110 MHz). Die intrinsische Teilchenpermeabilität der Mikroteilchen ist größer als die für die Nanoteilchen. Da $h_{M1} - m < 1$, wurde keine obere

¹⁷ $h - e = t \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1}$

Grenze bestimmt. Die Daten wurden auch im Hochfrequenzbereich invertiert. Qualitativ liefert die Invertierung den Verlauf für die intrinsische Teilchenpermeabilität, aber keine quantitative Aussage über die Lage der Resonanzfrequenz.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass keine Näherungsformel angewendet werden muss. Keine Annahme über die Mikrostruktur wurde gemacht. Die erhaltenen Grenzen gelten für jede Mikrostruktur. Systematisch zu untersuchen ist die Gültigkeit der hergeleiteten Gleichungen in der Nähe der Grenzflächenpolarisationsfrequenz sowie der Resonanzfrequenz untersuchen. Ein Nachteil dieser Methode ist – insbesondere für die Bestimmung von unteren und eventuell oberen Grenzen – dass es keinen Hinweis gibt, wie nah man am reellen Wert ist. Eine Untersuchung der Inhomogenität der Feldverteilung (siehe z.B. der Parameter α) könnte uns hier weiterhelfen. Eine aktuelle Masterarbeit beschäftigt sich mit einer solchen Problemstellung: die Feldverteilung in effektiven Medien wird mittels eines Simulationsprogramms (CST-Studio) numerisch berechnet. Dabei wird die Inhomogenität der Feldverteilung untersucht sowie seinen Einfluss auf die effektiven Eigenschaften bzw. auf die lokalen Eigenschaften (z.B. Anwesenheit von Heizpunkten).

Anhang A

Dielektrische Spektren von Magnetit-Kompositen

A.1 Dielektrische Spektroskopie

Die Permittivität wurde breitbandig im Frequenzbereich zwischen 5 Hz und 1 GHz mit einer einzigen Probenzelle gemessen. Die Probe liegt zwischen zwei Kondensatorplatten. Aus der Messung des Transmissionskoeffizienten kann die Permittivität der Probe bestimmt werden. Einzelheiten über die Messmethode finden sich in [129, 130]. Für den praktischen Einsatz werden hier zwei Netzwerkanalysatoren mit der Probenzelle durch Koaxialleitungen verbunden. Der erste Netzwerkanalysator HP3577B [131] deckt den Frequenzbereich 5 Hz - 20 MHz, der zweite Netzwerkanalysator HP8753D [132] überdeckt den restlichen Frequenzbereich 20 MHz - 1 GHz. Die Kalibrierung erfolgt in zwei Schritten: Messung eines Kurzschlusses und danach eine leere Messung mit Hilfe eines Abstandshalters (Teflonring). Temperaturabhängige Messungen sind durch eine Stickstoff-Kühlung auch möglich. Die Steuerung erfolgt durch das Messprogramm.

Alternativ kann die Permittivität in dem Frequenzbereich 0.01 Hz - 1 MHz durch eine Impedanzmessung $Z = (i\omega C)^{-1}$ bestimmt werden. Die Probenzelle befindet sich dabei in einem Helium-Kryostat, wodurch tiefere Temperaturen erreicht werden können. Die Messung erfolgt durch einen „Frequency Response Analyser SI 1255“ [133], verbunden mit einem „Dielectric Interface 1296“ [134] der Firma Solartron. Die Kalibrierung erfolgt auf die gleiche Art und Weise wie für die vorherige Methode. Das Messprogramm wird von der Firma Solartron zur Verfügung gestellt. Einzelheiten befinden sich in [74].

A.2 Havriliak-Negami-Funktion:

Die Havriliak-Negami-Funktion ist eine empirische Funktion, um die Frequenzabhängigkeit der Permittivität (Relaxationsprozess) zu beschreiben und ist durch [17–19]

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha})^{\beta}} \quad (\text{A.1})$$

gegeben. Der Real- bzw. der Imaginärteil der Permittivität sind durch

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \cdot r(\omega) \cdot \cos(\beta \cdot \Phi(\omega)) \quad (\text{A.2a})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot r(\omega) \cdot \sin(\beta \cdot \Phi(\omega)) \quad (\text{A.2b})$$

gegeben, wobei

$$r(\omega) = (1 + 2(\omega\tau_{HN})^{\alpha} \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_{HN})^{2\alpha})^{-\beta/2} \quad (\text{A.2c})$$

$$\Phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\sin(\alpha\pi/2)}{(\omega\tau_{HN})^{-\alpha} + \cos(\alpha\pi/2)}\right) \quad (\text{A.2d})$$

gilt. ε_{∞} ist der Hochfrequenz-Wert der Permittivität, $\Delta\varepsilon$ die Relaxatorstärke, τ_{HN} die Relaxationszeit. α beschreibt die symmetrische Verbreiterung des Verlustpeaks, $\alpha \cdot \beta$ die asymmetri-

sche Verbreiterung, wobei $0 < \alpha$ und $0 < \alpha \cdot \beta < 1$ gilt. Die Relaxationsfrequenz ist dann durch

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi\tau_{HN}} \cdot \left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2+2\beta}\right) \right)^{1/\alpha} \cdot \left(\sin\left(\frac{\alpha\beta\pi}{2+2\beta}\right) \right)^{-1/\alpha} \quad (\text{A.3})$$

gegeben.

A.3 Polymerisationsgrad des Epoxydsystems

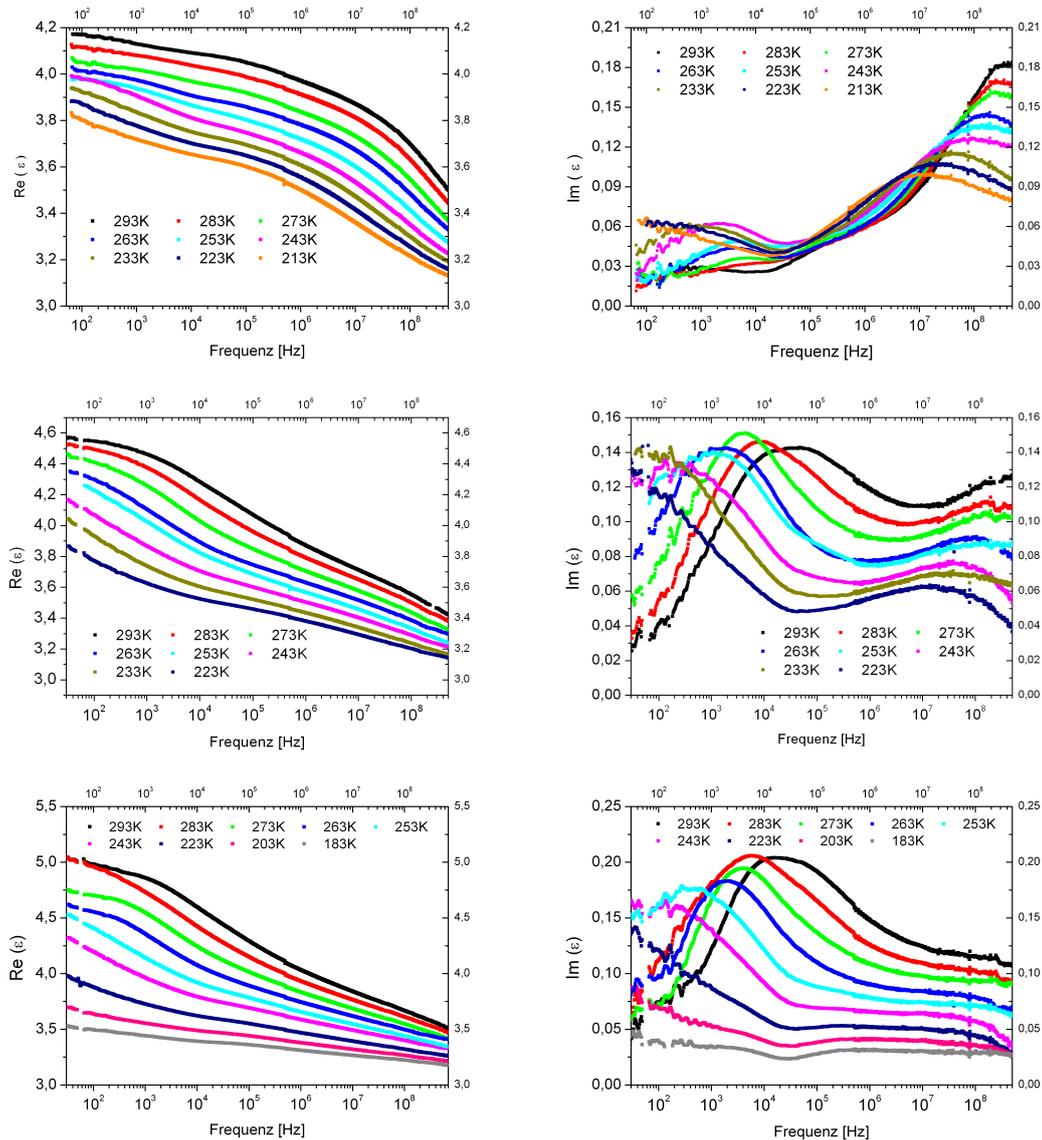


ABBILDUNG A.1 – Real- und Imaginärteil der Permittivität für unterschiedliche Epoxydsysteme 100:07 (oberes Bild), 100:10 (mittleres Bild) und 100:12 (unteres Bild) in Abhängigkeit der Frequenz in dem Temperaturbereich 213K-293K. Zwei Relaxationsprozesse der Matrix sind beobachtbar.

A.4 Mikro- und Nanokomposite

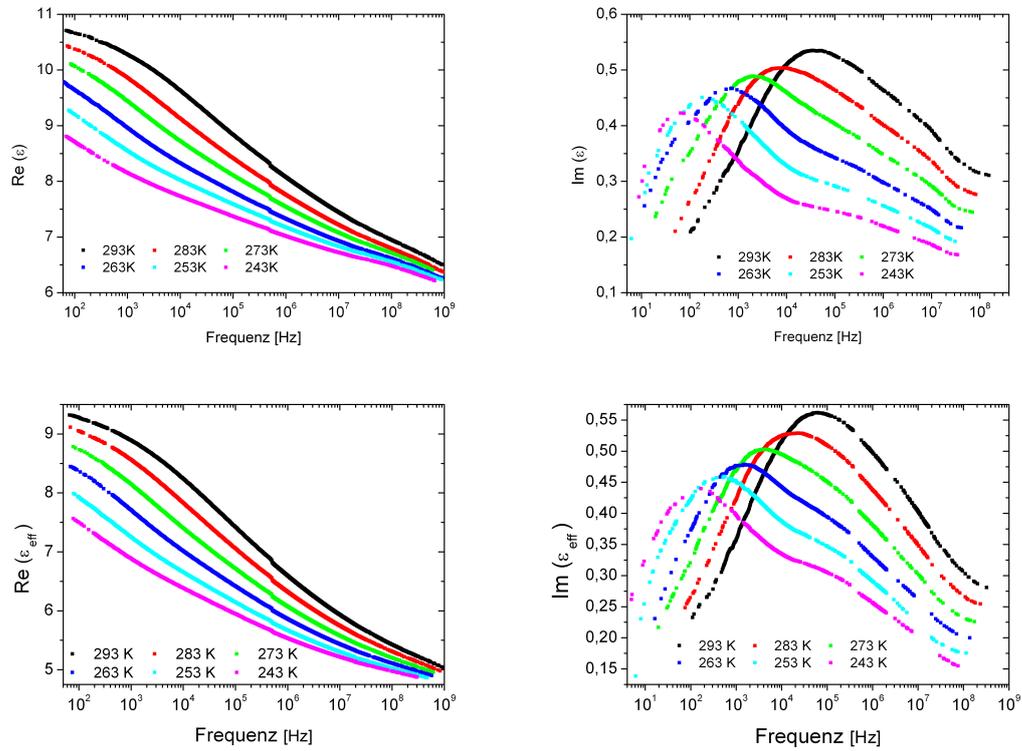


ABBILDUNG A.2 – Real- und Imaginärteil der Permittivität für ein 10%-Konzentration Mikro- bzw. Nanokomposits in Abhängigkeit der Frequenz in dem Temperaturbereich 243K-293K.

Anhang B

Ga As Dielektrische Spektren

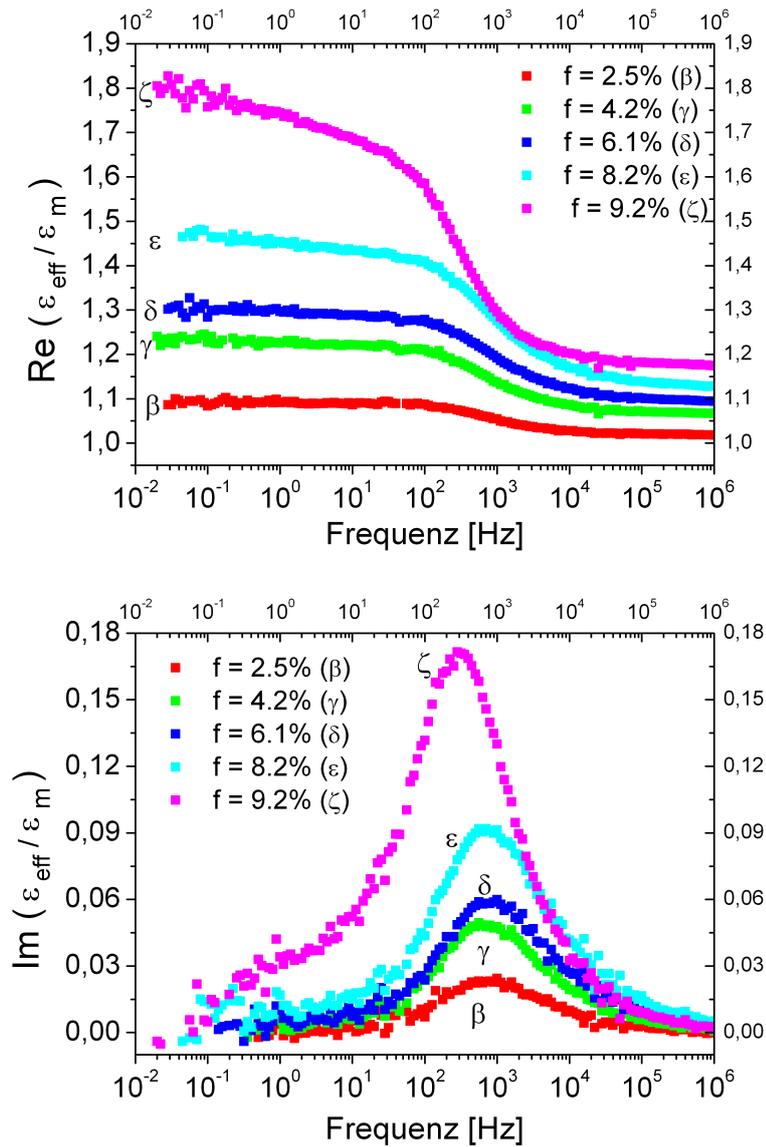


ABBILDUNG B.1 – Real- und Imaginärteil der normierten effektiven Permittivität $\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_m$ (komplexer Quotient der effektiven Permittivität und die reine Matrix) von GaAs/Epoxy Komposite in Abhängigkeit der Frequenz (Frequenzbereich: 10^{-2} - 10^6 Hz) für Füllfaktoren zwischen 2.5% und 9.2%. Niederfrequenzmessung. Für die höheren Konzentrationen ist ein weiterer Prozess bzw. eine Überlagerung von verschiedenen Prozessen im tieferen Frequenzbereich erkennbar.

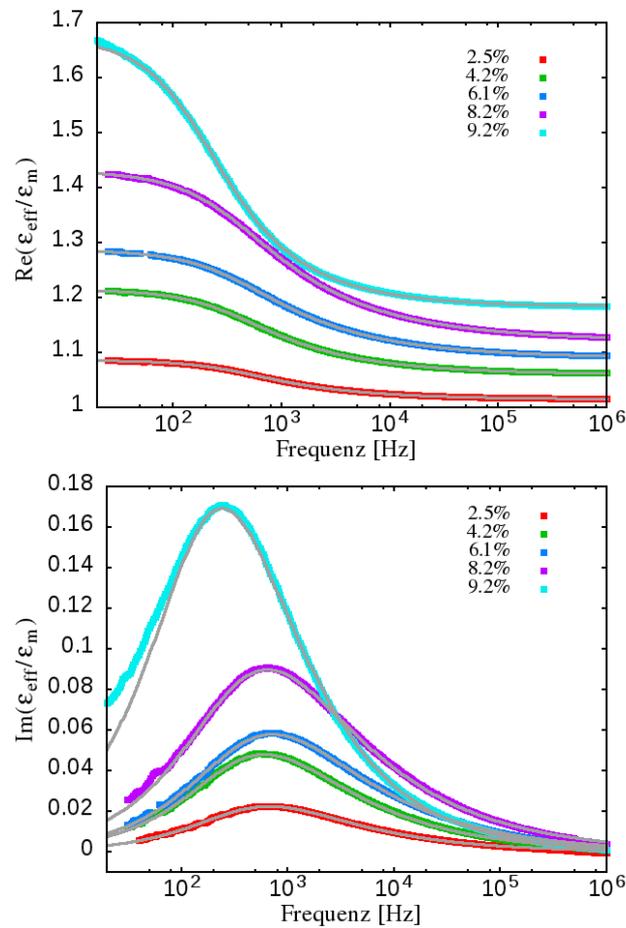


ABBILDUNG B.2 – Real- und Imaginärteil der normierten effektiven Permittivität $\epsilon_{eff}/\epsilon_m$ (komplexe Quotient der effektiven Permittivität und der reinen Matrix) von GaAs Kompositen in Abhängigkeit der Frequenz (Frequenzbereich: $20\text{-}10^6$ Hz) für Füllfaktoren zwischen 2.5% und 9.2%. Die grauen Kurven sind die jeweiligen Havriliak-Negami Fit. Diese Fit Funktion kann die niederfrequente normierte Permittivität für die Konzentrationen $f = 8.2\%$ und $f = 9.2\%$ nicht beschreiben.

f (%)	2.5	4.2	6.1	8.2	9.2
Δe	0.072 ± 0.001	0.152 ± 0.007	0.195 ± 0.005	0.30 ± 0.02	0.50 ± 0.01
e_∞	1.017 ± 0.002	1.06 ± 0.01	1.088 ± 0.006	1.12 ± 0.01	1.17 ± 0.02
$h = e_s$	1.089 ± 0.003	1.21 ± 0.02	1.28 ± 0.01	1.42 ± 0.03	1.67 ± 0.03
α	0.844 ± 0.004	0.83 ± 0.03	0.80 ± 0.02	0.80 ± 0.04	0.816 ± 0.005
β	0.63 ± 0.01	0.62 ± 0.07	0.61 ± 0.06	0.61 ± 0.08	0.77 ± 0.03
τ_{HN} [s]	$(3.8 \pm 0.2)E-4$	$(4.2 \pm 0.6)E-4$	$(3.6 \pm 0.5)E-4$	$(4.1 \pm 0.6)E-4$	$(8.6 \pm 1)E-4$
ν_{pol} [Hz]	680 ± 40	630 ± 120	750 ± 130	680 ± 140	240 ± 40

TABELLE B.1 – Zusammenfassung der erhaltenen Fit-Parameter für die normierten Ga As dielektrischen Spektren.

Anhang C

Spektraldarstellung

In Abschnitt 5.3.1.1 wurde die komplexe Funktion $h - e$ ($h := \left(\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m}\right)_s$, $e := \left(\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m}\right)$) mit Hilfe der Spektraldarstellung als eine unendliche Reihe¹

$$h - e = t \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{k+1}}{(1+t)^{k+1}} \quad (\text{C.1})$$

geschrieben, wobei

$$a_{k+1} = f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} \cdot (1-n)^k dn \quad (\text{C.2})$$
$$a_1 = h - 1, \quad a_2 = h - 1 - f, \quad k \geq 2 \quad a_{k+1, \min} \leq a_{k+1} \leq a_{k+1, \max}$$

Die a_{k+1} sind reelle Koeffizienten, die nur von der Mikrostruktur abhängen. Nur die zwei bzw. die drei ersten (falls die Mikrostruktur isotrop ist) Koeffizienten sind exakt bekannt. Für die andere Koeffizienten können untere ($a_{k, \min}$) und obere ($a_{k, \max}$) Grenzen gefunden werden. Werden diese Koeffizienten in Hauptgleichung C.1 eingesetzt, können analytische Formeln für die Funktion $t = (\varepsilon_p/\varepsilon_m - 1)^{-1}$ hergeleitet werden, und daher für die komplexe Permittivität der Teilchen (ε'_p, σ_p). Dieser Anhang beschreibt rein mathematisch die Berechnung der $a_{k, \min}$ bzw. $a_{k, \max}$ -Koeffizienten und die Invertierung der Gleichung C.1. Die Diskussion über die Anwendbarkeit dieser Gleichungen erfolgt am Ende dieses Anhangs.

C.1 Berechnung der $a_{k, \min}$ und Lösung der Gleichung C.1

C.1.1 $a_{k, \min}$ -Koeffizienten

Sei $\mathcal{F} = \sqrt{\frac{f \cdot g}{n}} \cdot (1-n)^{\frac{k-1}{2}}$ und $\mathcal{G} = \sqrt{\frac{f \cdot g}{n}} \cdot (1-n)^{\frac{k+1}{2}}$. Mit der Schwarzschen Ungleichung:

$$\underbrace{\left| \int \mathcal{F} \cdot \mathcal{G} dn \right|^2}_{a_{k+1}^2} \leq \underbrace{\int |\mathcal{F}|^2 dn}_{a_k} \cdot \underbrace{\int |\mathcal{G}|^2 dn}_{a_{k+2}} \quad (\text{C.3})$$

folgt die folgende rekursive Bedingung:

$$a_{k+2} \geq \frac{a_{k+1}^2}{a_k} \quad \text{wobei } k = 1, 2, \dots \quad (\text{C.4})$$

¹Diese Gleichung folgt aus der Taylor-Entwicklung um $n = 1$ der Funktion $1/(n+t)$ (siehe 5.3.1.1)

d.h.

$$a_3 \geq \frac{a_2^2}{a_1} = a_1 \cdot \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 \quad (\text{C.5a})$$

$$a_4 \geq \frac{a_3^2}{a_2} = a_2 \cdot \left(\frac{a_3}{a_2}\right)^2 \quad (\text{C.5b})$$

$$a_5 \geq \frac{a_4^2}{a_3} \geq \frac{a_3^4}{a_2^2 \cdot a_3} = a_2 \cdot \left(\frac{a_3}{a_2}\right)^3 \quad (\text{C.5c})$$

Also gilt für die direkte Berechnung der $a_{k,min}$ -Koeffizienten allgemein:

$$a_{k+2,min} = a_2 \cdot \left(\frac{a_3}{a_2}\right)^k \quad (\text{C.6})$$

Ab a_3 sind die Koeffizienten für eine isotrope Mikrostruktur und eine beliebige Mikrostruktur unterschiedlich (siehe Seite 65, $a_{3,bel} = a_2^2/a_1 = (h-1-f)^2/(h-1)$ und $a_{3,iso} = a_2 - f \cdot \frac{2+f}{3}$).

C.1.2 Analytische Formel für eine beliebige Mikrostruktur

Aus Gl. C.5a folgt:

$$\frac{a_3}{a_2} \geq \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{C.7})$$

Diese Ungleichung wird in Gl. C.6 eingesetzt, wir erhalten:

$$a_{k+1,min} = a_2 \cdot \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{k-1} = a_1 \cdot \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^k \quad (\text{C.8})$$

Die Hauptgleichung C.1 kann dann als:

$$h - e = \frac{a_1 \cdot t}{1 + t} \cdot \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a_2/a_1}{1+t}\right)^k}_{\text{geometrische Reihe}} \quad (\text{C.9a})$$

$$h - e = \frac{a_1 \cdot t}{(1 - a_2/a_1) + t} \quad (\text{C.9b})$$

umgeschrieben werden. Fügt man die Definitionen $a_1 = h-1$ und $a_2 = h-1-f$ ein, bekommen wir eine analytische Formel für t :

$$\frac{1}{t} = \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e} \quad (\text{C.10})$$

bzw. $\varepsilon_p/\varepsilon_m$:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}} \quad (\text{C.11})$$

Der quasistatische Grenzfall ($\nu \ll \nu_{Pol}$, $e-1 \approx h-1$) der Gl. C.10 liefert:

$$\frac{1}{t} = \frac{(h-1)^2}{f} \cdot \frac{1}{h-e} \quad (\text{C.12})$$

Der Grenzfall höher Frequenzen ($\nu \gg \nu_{Pol}$, $e \rightarrow e_\infty$) der Gl. C.11 liefert:

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{e_\infty - 1}{f} \cdot \frac{h-1}{h-e_\infty} \quad (\text{C.13})$$

C.1.3 Analytische Formel für eine isotrope Mikrostruktur

Für eine isotrope Mikrostruktur gilt Gl. C.7 zwar, allerdings ist a_3 exakt bekannt und gleich $a_3 = a_1 - \frac{5}{3}f - \frac{1}{3}f^2 > \frac{a_2^2}{a_1}$. Mit Hilfe der Gleichung C.6 kann die Hauptgleichung C.1 als:

$$h - e = t \cdot \left(\frac{a_1}{1+t} + \frac{a_2}{(1+t)^2} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a_3/a_2}{1+t} \right)^k \right) \quad (\text{C.14a})$$

$$h - e = \frac{t}{1+t} \cdot \left(a_1 + \frac{a_2}{(1 - a_3/a_2) + t} \right) \quad (\text{C.14b})$$

umgeschrieben werden. Diese Gleichung kann in eine quadratische Gleichung für t umgeformt werden:

$$t^2 + t \cdot \left(1 - \frac{a_3}{a_2} + \frac{e-1-f}{e-1} \right) - \left(1 - \frac{a_3}{a_2} \right) \cdot \left(\frac{h-e}{e-1} \right) = 0 \quad (\text{C.15})$$

Von den beiden Lösungen dieser Gleichung ist nur diejenige sinnvoll, für die im NF-imit $t = 0$, also:

$$t = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} + \frac{e-1-f}{e-1} \right) \cdot \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} \cdot \frac{h-e}{e-1}}{\left(\frac{f \cdot (2+f)/3}{h-1-f} + \frac{e-1-f}{e-1} \right)^2}} \right) \quad (\text{C.16})$$

Für das Niederfrequenz-Limit ($\nu \ll \nu_{Pol}$, $|h-e| \rightarrow 0$, $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$) vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{h-e} \cdot \left(e-1 + \frac{(h-1-f) \cdot (e-1-f)}{f \cdot (2+f)/3} \right) \quad (\text{C.17})$$

C.2 Berechnung der $a_{k,max}$ und Lösung der Gleichung C.1

Für $k \geq 1$:

$$a_{k+1} = f \cdot \int_0^1 \frac{g}{n} \cdot (1-n)^{k-1} \cdot (1-n) \cdot dn \quad (\text{C.18a})$$

$$a_{k+1} = f \cdot \underbrace{\int_0^1 \frac{g}{n} \cdot (1-n)^{k-1} \cdot dn}_{a_k} - f \cdot \int_0^1 g \cdot (1-n)^{k-1} dn \quad (\text{C.18b})$$

C.2.1 Untere Grenze für das Integral $b_k := f \int_0^1 g \cdot (1-n)^k dn$

Für die zwei ersten Terme ist das Integral exakt bekannt: $b_0 = f$, $b_1 = f(2+f)/3$ (bei isotroper Mikrostruktur). Sei $\mathcal{F} = \sqrt{f g} \cdot (1-n)^{\frac{k-1}{2}}$ und $\mathcal{G} = \sqrt{f g} \cdot (1-n)^{\frac{k+1}{2}}$, aus der Schwarzischen Ungleichung:

$$\underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot (1-n)^k dn \right)^2}_{b_k^2} \leq \underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot (1-n)^{k-1} dn \right)}_{b_{k-1}} \cdot \underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot (1-n)^{k+1} dn \right)}_{b_{k+1}} \quad (\text{C.19})$$

folgt die folgende rekursive Bedingung:

$$b_{k+1} \geq \frac{b_k^2}{b_{k-1}} \quad (\text{C.20})$$

d.h.

$$b_2 \geq \frac{b_1^2}{b_0} = f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^2 \quad (\text{C.21a})$$

$$b_3 \geq \frac{b_2^2}{b_1} \geq \frac{b_1^4}{b_0^2 \cdot b_1} = f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^3 \quad (\text{C.21b})$$

$$b_4 \geq \frac{b_3^2}{b_2} \geq \frac{b_2^3}{b_1^2} \geq \frac{b_1^4}{b_0^3} = f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^4 \quad (\text{C.21c})$$

Es folgt die folgende untere Grenze für das Integral b_k :

$$f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^k \leq f \cdot \int_0^1 g \cdot (1-n)^k dn \quad (\text{C.22})$$

C.2.2 $a_{k,max}$ -Koeffizienten

Aus Gl. C.18b und Gl. C.22 können die $a_{k,max}$ rekursiv berechnet werden:

$$a_{k+1} \leq a_k - f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^{k-1} \quad (\text{C.23})$$

d.h.

$$a_1 = h - 1 \quad (\text{C.24a})$$

$$a_2 = a_1 - f \quad (\text{C.24b})$$

$$a_3 = a_2 - f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right) = a_1 - f \cdot \left(1 + \left(\frac{2+f}{3}\right)\right) \quad (\text{C.24c})$$

$$a_4 \leq a_3 - f \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^2 = a_1 - f \cdot \left(1 + \left(\frac{2+f}{3}\right) + \left(\frac{2+f}{3}\right)^2\right) \quad (\text{C.24d})$$

Also gilt für die direkte Berechnung der $a_{k,max}$ -Koeffizienten²:

$$a_{k+1} \leq a_1 - f \cdot \left(\sum_{i=0}^{k-1} \left(\frac{2+f}{3}\right)^i\right) \quad (\text{C.25})$$

$$a_{k+1} \leq a_1 - f \cdot \frac{1 - \left(\frac{2+f}{3}\right)^k}{1 - \frac{2+f}{3}} \quad (\text{C.26})$$

oder anders ausgedrückt:

$$a_{k,max} = \underbrace{h - 1 - \frac{3f}{1-f}}_{a_\infty} + \frac{9 \cdot f}{(1-f) \cdot (2+f)} \cdot \left(\frac{2+f}{3}\right)^k \quad (\text{C.27})$$

² $\sum_{i=0}^{k-1} q^i = \frac{1-q^k}{1-q}$

C.2.3 Analytische Formel für eine isotrope Mikrostruktur

Mit Hilfe der Gleichung C.27 kann die Hauptgleichung C.1 als:

$$h - e = \frac{t}{1+t} \cdot \left(\sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a_{\infty}}{(1+t)^k} + \frac{3f}{(1-f)} \cdot \left(\frac{2+f}{3} \cdot \frac{1}{1+t} \right)^k \right) \right) \quad (\text{C.28a})$$

$$h - e = a_{\infty} + \frac{9 \cdot f}{1-f} \cdot \frac{t}{1-f+3 \cdot t} \quad (\text{C.28b})$$

umgeschrieben werden. Die analytischen Formeln für t bzw. $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ lauten:

$$\frac{1}{t} = \frac{3}{1-f} \cdot \frac{e-1}{1 + \frac{3f}{1-f} - e} \quad (\text{C.29})$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{3}{1-f} \cdot \frac{e-1}{1 + \frac{3f}{1-f} - e} \quad (\text{C.30})$$

oder anders ausgedrückt:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e-1}{h_{M1} - e}} \quad (\text{C.31})$$

wobei h_{M1} der quasi-statische Wert für die Mikrostruktur *Maxwell-Garnett* ($h_{M1} = 1 + 3f/(1-f)$) ist.

C.3 Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$:

Die bisherige Entwicklung gilt für den Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$ nur im Niederfrequenzbereich, wenn die Leitfähigkeit der Teilchen dominiert und $|t| < 1$. Daher wird die Gl. ?? als:

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m} = h - f \cdot \int_0^1 \frac{g_f(n)}{n} \cdot \frac{1}{1-x} dn \quad (\text{C.32})$$

umgeschrieben, wobei $x = n/-t = (1 - \varepsilon_p/\varepsilon_m) \cdot n$.³ Mittels einer Taylor-Entwicklung der Funktion $\mathcal{F}(x) = \frac{1}{1-x}$ um den Entwicklungspunkt $n = 0$ erhalten wir:

$$h - e = f \cdot \underbrace{\int_0^1 \frac{g}{n} dn}_{h-1} + \frac{1}{-t} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{n^k}{(-t)^k} dn \quad (\text{C.33a})$$

$$1 - e = \frac{1}{-t} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} f \cdot \frac{c_k}{(-t)^k} \quad (\text{C.33b})$$

wobei $c_k = f \cdot \int_0^1 g \cdot n^k dn$.

³ $|x| < 1$ für $0 \leq (\varepsilon_p/\varepsilon_m)' < 1$ und $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)'' \ll 1$ d. h. im Hochfrequenzbereich.

C.3.1 $c_{k,min}$ -Koeffizienten

Die Koeffizienten $c_{-1} = h-1$ und $c_0 = f$ sind bekannt. Sei $\mathcal{F} = \sqrt{f g} \cdot n^{\frac{k-1}{2}}$ und $\mathcal{G} = \sqrt{f g} \cdot n^{\frac{k+1}{2}}$, aus der Schwarzschen Ungleichung:

$$\underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot n^k dn\right)^2}_{c_k^2} \leq \underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot n^{k-1} dn\right)}_{c_{k-1}} \cdot \underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot n^{k+1} dn\right)}_{c_{k+1}} \quad (\text{C.34})$$

folgt die folgende rekursive Bedingung:

$$c_{k+1} \geq \frac{c_k^2}{c_{k-1}} \quad (\text{C.35})$$

d. h. für eine beliebige Mikrostruktur:

$$c_1 \geq \frac{c_0^2}{c_{-1}} = f \cdot \frac{f}{h-1} \quad (\text{C.36a})$$

$$c_2 \geq \frac{c_1^2}{c_0} \geq f \cdot \left(\frac{f}{h-1}\right)^2 \quad (\text{C.36b})$$

$$c_3 \geq \frac{c_2^2}{c_1} = f \cdot \left(\frac{f}{h-1}\right)^3 \quad (\text{C.36c})$$

Für eine isotrope Mikrostruktur gilt $c_1 = f \cdot \frac{1-f}{3} = f \cdot \frac{f}{h_{M1}-1}$.

Es gilt allgemein für die $c_{k,min}$ -Koeffizienten:

$$c_k \geq f \cdot \left(\frac{f}{h-1}\right)^k \quad \text{beliebige Mikrostruktur} \quad (\text{C.37a})$$

$$c_k \geq f \cdot \left(\frac{f}{h_{M1}-1}\right)^k \quad \text{isotrope Mikrostruktur} \quad (\text{C.37b})$$

C.3.2 Analytische Formel für eine beliebige Mikrostruktur

Mit Hilfe der Gleichung 5.25a kann die Hauptgleichung C.33 als:

$$1 - e = \frac{1}{-t} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} f \cdot \frac{\left(\frac{f}{h-1}\right)^k}{(-t)^k} \quad (\text{C.38a})$$

$$1 - e = f \cdot \frac{h-1}{(h-1) \cdot (-t) - f} \quad (\text{C.38b})$$

umgeschrieben werden. Es folgt:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}} \quad \text{beliebige Mikrostruktur} \quad (\text{C.39})$$

Man bemerke, dass diese Gleichung die gleiche wie die mit den $a_{k,min,bel}$ -Koeffizienten hergeleitete Gleichung für $\varepsilon_p/\varepsilon_m \geq 1$ ist.

C.3.3 Analytische Formel für eine isotrope Mikrostruktur

Die Herleitung des analytischen Prinzips folgt dem gleichen Prinzip wie für die beliebige Mikrostruktur: h wird nur durch h_{M1} ersetzt. Es folgt:

$$\boxed{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} = 1 + \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e}} \quad \text{isotrope Mikrostruktur} \quad (\text{C.40})$$

Man bemerke, dass diese Gleichung der mit den $a_{k,max}$ -Koeffizienten hergeleitete Gleichung für $\varepsilon_p/\varepsilon_m \geq 1$ entspricht.

C.4 Interpretation der analytischen Formeln als Grenze für ε'_p und σ_p

C.4.1 beliebige Mikrostruktur Gl. C.11

C.4.1.1 $v \ll v_{Pol}$

Für genügenden tiefen Frequenzen ($v \ll v_{Pol}, |\varepsilon_p| = \infty$) ist die Funktion t im Vergleich mit 1 vernachlässigbar, so dass die Hauptgleichung C.1 sich als:

$$h - e \simeq t \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} \quad (\text{C.41a})$$

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{h - e} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} \quad (\text{C.41b})$$

vereinfacht. Der Imaginärteil lautet dann:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right)'' = \left(\frac{1}{h - e}\right)'' \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} \quad (\text{C.42})$$

Für die $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten konvergiert die unendliche Summe, so dass diese Gleichung der unteren Grenze für σ_p ($\sigma_{p,min}$) entspricht.

C.4.1.2 $v \gg v_{Pol}$

Für genügend hohe Frequenzen ($v \gg v_{Pol}$) ist die Funktion t real⁴. Man unterscheidet zwei Fälle:

1. $\varepsilon_p/\varepsilon_m > 1$: $t \in]0, \infty[$

2. $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$: $t \in]-\infty, -1[$, d. h. $-t \in]1, \infty[$

⁴d. h. $\varepsilon'_p \gg \varepsilon''_p$

Fall 1: Mit der realen Gleichung C.9b⁵ gilt:

$$h - e \geq \frac{(h-1) \cdot t}{f/(h-1) + t} \quad (\text{C.43a})$$

$$(h - e) \cdot \left(\frac{f}{h-1} + t \right) \geq (h-1) \cdot t \quad (\text{C.43b})$$

$$\frac{1}{t} \geq \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e} \quad (\text{C.43c})$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \geq 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e} \quad (\text{C.43d})$$

Fall 2: Mit der realen Gleichung C.38b gilt:

$$\underbrace{1-e}_{>0} \geq f \cdot \underbrace{\frac{h-1}{(h-1) \cdot (-t) - f}}_{>0} \quad (\text{C.44a})$$

$$(1 - e) \cdot ((h-1) \cdot (-t) - f) \geq f \cdot (h-1) \quad (\text{C.44b})$$

$$-t \geq f \cdot \frac{h-e}{(1-e) \cdot (h-1)} \quad (\text{C.44c})$$

$$-\frac{1}{t} \leq \frac{h-1}{f} \cdot \frac{1-e}{h-e} \quad (\text{C.44d})$$

$$1 - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \leq \frac{h-1}{f} \cdot \frac{1-e}{h-e} \quad (\text{C.44e})$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \geq 1 + \underbrace{\frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}}_{\in]0,1[} \quad (\text{C.44f})$$

Zusammenfassend liefert die Gleichung C.11 immer die untere Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)$ für $\nu \gg \nu_{Pol}$.

Andere Grenze: In dem Frequenzbereich weit entfernt von ν_{Pol} , wo aber $e'' \neq 0$ ist, entspricht Gl.C.39 außerdem einer oberen Grenze für σ_p . Um dies zu beweisen, benutzen wir die mit der Energieerhaltung hergeleitete Gleichung (Gl.2.28) Es folgt:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)'' \leq \frac{f \cdot e''}{|e-1|^2} \cdot \left| \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1 \right|^2 \leq \frac{f \cdot e''}{|e-1|^2} \cdot \left| \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1 \right|_{max}^2 \quad (\text{C.45})$$

Aus $\varepsilon'_p \gg \varepsilon''_p$ und $0 \leq (\varepsilon_p/\varepsilon_m)' \leq 1$ folgt:

$$\left| \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1 \right|_{max}^2 \simeq \underbrace{\left| \left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)' - 1 \right|_{max}^2}_{|(\varepsilon_p/\varepsilon_m)'_{min} - 1|^2} \quad (\text{C.46a})$$

$$\left| \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1 \right|_{max}^2 \simeq \left(\frac{h-1}{f} \right)^2 \cdot \left| \frac{e-1}{h-e} \right| \quad (\text{C.46b})$$

⁵Diese Gleichung kann auch als $(h-e)/(h-1) = 1/(1 + f/(h-1) \cdot (\varepsilon_p/\varepsilon_m - 1))$ umgeschrieben werden. In der Praxis ist diese Gleichung real falls die gemessene Werte die folgende Bedingung erfüllen: $(h-e)''/(h-e)' \ll 1$, daraus folgt $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)'' \cdot f/(h-1) \ll 1 + f/(h-1) \cdot ((\varepsilon_p/\varepsilon_m)' - 1)$. Diese Bedingung soll a posteriori überprüft werden.

Die Gleichung C.45 wird:

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right)'' \leq \frac{f \cdot e''}{|e-1|^2} \cdot \left(\frac{h-1}{f}\right)^2 \cdot \left|\frac{e-1}{h-e}\right|^2 = \underbrace{\frac{e''}{f} \cdot \frac{(h-1)^2}{|h-e|^2}}_{\text{Im(Gl.C.39)}} \quad \text{q.e.d} \quad (\text{C.47})$$

Im Hochfrequenzbereich liefert also Gl.C.39 bei gegebenen $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)'_{min}$ eine obere Grenze für σ_p ($\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$).

Die Anwendbarkeit der Gleichung C.11 als untere und obere Grenze für ε'_p und σ_p ist in Tabelle C.1 zusammengefasst.

C.4.2 isotrope Mikrostruktur Gl. C.40

Allgemein ist diese Gleichung nur in dem Frequenzbereich anwendbar, wo $h_{M1} - e > 0$. Für genügend hohe Frequenzen ($\nu \gg \nu_{Pol}$) ist die Funktion t real⁶. Man unterscheidet zwei Fälle:

1. $\varepsilon_p/\varepsilon_m > 1$: $t \in]0, \infty[$
2. $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$: $t \in]-\infty, -1[$, d. h. $-t \in]1, \infty[$

Fall 1: Mit der realen Gleichung C.28b gilt:

$$h - e \leq (h - h_{M1}) + \frac{9 \cdot f}{1 - f} \cdot \frac{t}{(1 - f) + 3t} \quad (\text{C.48a})$$

$$h_{M1} - e \leq \frac{9 \cdot f}{1 - f} \cdot \frac{t}{(1 - f) + 3t} \quad (\text{C.48b})$$

$$(h_{M1} - e) \cdot \frac{1 - f}{3} + (h_{M1} - e) \cdot t \leq \frac{3 \cdot f}{1 - f} \cdot t \quad (\text{C.48c})$$

$$f \cdot \frac{h_{M1} - e}{h_{M1} - 1} \leq (e - 1) \cdot t \quad (\text{C.48d})$$

$$\frac{1}{t} \leq \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e} \quad (\text{C.48e})$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \leq 1 + \frac{h_{M1} - 1}{f} \cdot \frac{e - 1}{h_{M1} - e} \quad (\text{C.48f})$$

Im Hochfrequenzbereich, im Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m > 1$, liefert die Gleichung C.40 eine obere Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)$. In dem Frequenzbereich weit entfernt von ν_{Pol} , wo aber $e'' \neq 0$ ist, entspricht Gl.C.40 außerdem eine obere Grenze für σ_p . Der Beweis benutzt wieder die mit der Energieerhaltung hergeleitete Gleichung (s.o) (Gl.2.28). Aus $\varepsilon'_p \gg \varepsilon''_p$ und $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)' \geq 1$ folgt:

$$\left|\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1\right|_{max}^2 \simeq \underbrace{\left|\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right)' - 1\right|_{max}^2}_{|(\varepsilon_p/\varepsilon_m)'_{max} - 1|^2} \quad (\text{C.49a})$$

$$\left|\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1\right|_{max}^2 \simeq \left(\frac{h_{M1} - 1}{f}\right)^2 \cdot \left|\frac{e - 1}{h_{M1} - e}\right|^2 \quad (\text{C.49b})$$

Die Gleichung C.45 wird:

$$\varepsilon''_p \leq \varepsilon''_{eff} \cdot \frac{f}{|e-1|^2} \cdot \left(\frac{h_{M1} - 1}{f}\right)^2 \cdot \left|\frac{e-1}{h_{M1} - e}\right|^2 = \frac{\varepsilon''_{eff}}{f} \cdot \frac{(h_{M1} - 1)^2}{|h_{M1} - e|^2} \quad \text{q.e.d} \quad (\text{C.50})$$

⁶d. h. $\varepsilon'_p \gg \varepsilon''_p$

		$\varepsilon_p/\varepsilon_m = 1 + \frac{h-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h-e}$ (C.11)		$\varepsilon_p/\varepsilon_m = 1 + \frac{h_{M1}-1}{f} \cdot \frac{e-1}{h_{M1}-e}$ (C.40)	
		beliebige Mikrostruktur		isotrope Mikrostruktur	
		LF($v \ll v_{pol}$)	HF($v \gg v_{pol}$)	LF($v \ll v_{pol}$)	HF($v \gg v_{pol}$)
$\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$	ε'_p	×	min ✓	×	min ✓
	σ_p	min ✓	max ✓	×	max ✓
$\varepsilon_p/\varepsilon_m > 1$	ε'_p	×	min ✓	×	max ✓
	σ_p	min ✓	×	×	max ✓

TABELLE C.1 – Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichungen C.11 bzw. C.40 als untere und obere Grenze für ε'_p und σ_p für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur.

Fall 2: Im Hochfrequenzbereich, im Fall $\varepsilon_p/\varepsilon_m < 1$, liefert die Gleichung C.40 eine untere Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)$. Der Beweis ist der gleiche wie oben: h wird durch h_{M1} in Gl.C.44b ersetzt. In dem Frequenzbereich weit entfernt von v_{pol} , wo aber $\varepsilon'' \neq 0$ ist, entspricht Gl. C.40 eine obere Grenze für σ_p . Der Beweis wurde schon in Abschnitt C.4.1.2 vorgestellt.

Die Anwendbarkeit der Gleichung C.40 als untere und obere Grenze für ε'_p und σ_p ist in Tabelle C.1 zusammengefasst.

C.5 Zusätzliche Wege für die Herleitung von Grenzen

In diesem Abschnitt werden weitere Ansätze, die die Spektraldarstellung benutzen, vorgestellt, um zusätzliche Grenzen für die komplexe Permittivität zu finden. Laut der Spektraldarstellung (Gl.5.5) ist die normierte effektive Permittivität $e = e' - i \cdot e''$ durch

$$e - 1 = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{1}{n+t} \cdot dn \quad (C.51a)$$

bzw. mit der Definition von $t = ((\varepsilon_p/\varepsilon_m)' - 1) - i \cdot (\varepsilon_p/\varepsilon_m)''^{-1} = (a - i \cdot b)^{-1}$ durch

$$e - 1 = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{1}{n + \frac{1}{a-ib}} \cdot dn \quad (C.51b)$$

gegeben. Werden der Imaginärteil und der Realteil getrennt, erhalten wir:

$$e' - 1 = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{a \cdot (1 + a \cdot n) + n \cdot b^2}{(1 + a \cdot n)^2 + (b \cdot n)^2} \cdot dn \quad (C.52a)$$

$$e'' = f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{b}{(1 + a \cdot n)^2 + (b \cdot n)^2} \cdot dn \quad (C.52b)$$

Im Hochfrequenzbereich ($v \gg v_{pol}$, so dass $e'' \ll e'$) lassen sich daraus direkt Grenzen für $b = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$ ableiten. Wir berücksichtigen in der Folge nur den Fall $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)' > 0$, d. h. $a \in]-1 : \infty[$

C.5.1 Untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit $e_\infty \geq 1$ ($a = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)' - 1 \geq 0$)

Der Realteil (Gl.C.52a) kann als Funktion des Imaginärteils (Gl.C.52b) umgeschrieben werden:

$$e' - 1 = \underbrace{\frac{a}{b} \int_0^1 \frac{f \cdot g \cdot b}{(1 + an)^2 + (bn)^2} dn}_{e''} + \underbrace{(a^2 + b^2) \int_0^1 \frac{f \cdot g \cdot n}{(1 + an)^2 + (bn)^2} dn}_{\geq 0} \quad (C.53)$$

Nun muß eine bessere untere Grenze als Null für den zweiten Term dieser Gleichung gefunden werden. Sei $\mathcal{F} = \sqrt{f \cdot g \cdot \frac{n}{(1+an)^2+(bn)^2}}$ und $\mathcal{G} = \sqrt{f \cdot g \cdot \frac{(1+an)^2+(bn)^2}{n}}$. Mit der Schwarzischen Ungleichung folgt:

$$\begin{aligned} \left| \int \mathcal{F} \cdot \mathcal{G} \, dn \right|^2 &\leq \int |\mathcal{F}|^2 \, dn \cdot \int |\mathcal{G}|^2 \, dn \\ f^2 &\leq \int_0^1 \frac{f \cdot g \cdot n}{(1+an)^2+(bn)^2} \, dn \cdot \underbrace{\left(f \int_0^1 g \cdot \frac{1+2an+n^2(a^2+b^2)}{n} \, dn \right)}_{f \int_0^1 g \cdot \left(\frac{1}{n} + 2a + n(a^2+b^2) \right) \, dn} \end{aligned} \quad (C.54)$$

Das Integral $f \int_0^1 g \cdot n \cdot dn$ ist bekannt für eine isotrope Mikrostruktur, für eine beliebige Mikrostruktur gilt: $f \int_0^1 g \cdot n \cdot dn \leq f$. Um die beiden Fälle zu unterscheiden wird der Parameter d eingefügt, wobei d gleich 1 bzw. $(1-f)/3$ für eine beliebige bzw. isotrope Mikrostruktur, so dass $f \int_0^1 g \cdot n \cdot dn \leq f \cdot d$ gilt. Mit den Summenregeln (Gl. 2.19) und der Definition des quasi-statischen Falls der Spektraldarstellung h ergibt sich aus Gl. C.54 die gesuchte untere Grenze:

$$f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{n}{(1+an)^2+(bn)^2} \cdot dn \geq \frac{f^2}{(h-1)+2af+(a^2+b^2) \cdot f \cdot d} \geq 0 \quad (C.55)$$

Aus Gl. C.53 und Gl. C.55 folgt:

$$(e' - 1) \geq \frac{a}{b} \cdot e'' + \frac{(a^2+b^2) \cdot f^2}{(h-1)+f \cdot (2a+(a^2+b^2) \cdot d)} \quad (C.56)$$

Für Frequenzen deutlich oberhalb von v_{pol} gilt $b \ll a$ und somit

$$(e' - 1) \geq \frac{a}{b} \cdot e'' + \underbrace{\frac{a^2 \cdot f^2}{(h-1)+f \cdot (2a+a^2 \cdot d)}}_c \quad (C.57)$$

Für den Fall $a = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)' - 1 \geq 0$, d. h. $e_\infty > 1$, gilt $\frac{\partial c}{\partial a} \geq 0$, so dass Gl. C.56 bei gegebenen $((\varepsilon_p/\varepsilon_m)' - 1)_{min}$ also einer unteren Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$ entspricht:

$$b \geq \frac{a_{min} \cdot e''}{(e' - 1) - \frac{a_{min}^2 \cdot f^2}{(h-1)+f \cdot (2a_{min}+a_{min}^2 \cdot d)}} \quad v \gg v_{pol} \quad (C.58)$$

a_{min} kann aus Gl. C.11 bzw. Gl. C.16 für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur bestimmt werden. $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''_{min}$ kann auch direkt durch die numerische Lösung von Gl. C.56 bestimmt werden, wobei a_{min} wie zuvor eingesetzt wird.

C.5.2 Untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit für $e_\infty \leq 1$ ($a \in]-1; 0[$)

In diesem Fall ist $a \in]-1; 0[$. Allgemein gilt

$$\frac{a \cdot (1+a \cdot n) + n \cdot b^2}{(1+a \cdot n)^2 + (b \cdot n)^2} \geq \frac{a}{1+a \cdot n} \quad (C.59a)$$

$$\frac{b}{(1+a \cdot n)^2 + (b \cdot n)^2} \leq \frac{b}{(1+a \cdot n)^2} \quad (C.59b)$$

Die erste Ungleichung kann durch Ausmultiplizieren bewiesen werden und gilt, falls $(1 + n \cdot a) > 0$, d. h. $a > -1/n$ ist, was immer der Fall ($n \in [0 : 1]$) ist. Für $b \rightarrow 0$, d. h. im Hochfrequenzbereich $\nu \gg \nu_{pol}$ gilt in C.59a und C.59b sogar Gleichheit. Das Zusammenfügen der Gleichungen C.52 und C.59 liefert die folgende Ungleichungen:

$$e'' \leq f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{b}{(1 + a \cdot n)^2} \cdot dn = \frac{b}{a} \cdot f \int_0^1 g \cdot \frac{a}{(1 + a \cdot n)^2} \cdot dn \quad (C.60a)$$

$$e' - 1 \geq f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{a}{1 + an} \cdot dn \quad (C.60b)$$

Wird beachtet, dass für $a \leq 0$ die Ungleichung $(1 + an)^{-2} \leq (1 + an)^{-1} \cdot (1 + a)^{-1}$ gilt, können die Ungleichungen C.60 kombiniert werden:

$$e'' \leq \frac{b}{a \cdot (1 + a)} \cdot f \cdot \int_0^1 g \cdot \frac{a}{1 + a \cdot n} \cdot dn \stackrel{C.60b}{\leq} b \cdot \frac{e' - 1}{a \cdot (1 + a)} \quad (C.61)$$

Daraus folgt:

$$b \geq (-a) \cdot \frac{1 + a}{1 - e'} \cdot e'' = e'' \cdot \frac{1 - (\varepsilon_p/\varepsilon_m)'}{1 - e'} \cdot \left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)' \quad (C.62)$$

Zur Abkürzung benutzen wir $x = (\varepsilon_p/\varepsilon_m)'$. Um eine Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$ zu erhalten, soll das Minimum der konkaven Funktion $(1 - x) \cdot x$ gesucht werden. Für $x \leq 1$ sind x_{min} und x_{max} immer definiert. x_{min} ⁷ entspricht dem Realteil von Gl. C.39:

$$x_{min} = 1 - \frac{h-1}{f} \cdot \left(\frac{1-e}{h-e} \right)' \quad (C.63)$$

x_{max} ⁸ ist durch die Serienschaltung gegeben:

$$x_{max} = 1 - \frac{h_{\perp}-1}{f} \cdot \left(\frac{1-e}{h_{\perp}-e} \right)' \quad (C.64)$$

wobei $h_{\perp} = (1 - f)^{-1}$. Die Gleichung C.62 kann in

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \right)'' \geq e'' \cdot \min \left(x_{min} \cdot \frac{1 - x_{min}}{1 - e'}, x_{max} \cdot \frac{1 - x_{max}}{1 - e'} \right) \quad \nu \gg \nu_{pol} \quad (C.65)$$

umgeschrieben werden und stellt eine untere Grenze für $(\varepsilon_p/\varepsilon_m)''$ dar.

⁷im HF-Bereich gilt: $x_{min} \approx 1 - \frac{h-1}{f} \cdot \frac{1-e'}{h-e'}$

⁸Das gleiche Ergebnis kann mit der Gleichung Gl.2.8 erhalten werden: im HF-Bereich gilt, für $e' < (1-f)^{-1}$: $x_{max} = f \cdot e' / (1 - (1-f)e')$.

Anhang D

Magnetische Spektroskopie: HF-Messmethoden

D.1 Vorwort [20, 135, 136]

In diesem Anhang beschäftigen wir uns mit Messmethoden, die die Bestimmung der Permeabilität (bzw. der Permittivität) im Hochfrequenzbereich (oberhalb von circa 1MHz) in sogenannter Koaxialgeometrie erlauben. Dafür beginnen wir mit Grundlagen zur Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Koaxialkabel [137–140].

D.1.1 Ausbreitung einer TEM-Welle in Koaxialkabeln. Leitungstheorie

Ein Koaxialkabel besteht aus einem zentralen, zylindrischen Leiter (*Seele*), der von einem zweiten zylindrischen Leiter (*Außenleiter*) umschlossen wird. Der Zwischenraum wird durch ein Dielektrikum gefüllt. Die von uns benutzten Koaxialkabel sind für hochfrequente Anwendungen konfektioniert und besitzen eine APC-7 Geometrie (APC-7-Steckverbinder): der Innenleiter hat einen Durchmesser von 3.04 mm, der Außenleiter hat einen inneren Durchmesser von 7.00 mm. Das Dielektrikum ist Luft, für die mechanische Stabilität der Anordnung wurden Teflon-Abstandshalter eingesetzt. In Abb.D.1 ist eine Skizze der Anordnung dargestellt. Unterhalb von 18 GHz können sich für eine APC-7-Geometrie nur transversale elektromagnetische Wellen (TEM) ausbreiten: sei die z-Richtung die Ausbreitungsrichtung, so liegen das magnetische Feld (H, rote Kreise) und das elektrische Feld (E, grüne Pfeile) in der x-y Ebene senkrecht zueinander (siehe Abb.D.1 rechts). Wie bei freien Wellen sind die TEM-Wellen in koaxialer Geometrie ebene Wellen und von der Form¹:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t - \gamma \cdot z) \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t - \gamma \cdot z) \quad (\text{D.1})$$

wobei γ die Ausbreitungskonstante in m^{-1} ist ($\gamma = \iota \cdot k = \iota \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon \cdot \mu}$). Die Ausbreitung (u.a. Reflexion, Transmission) von elektromagnetischen Wellen in Wellenleitern wird üblicherweise mit Hilfe der Leitungstheorie behandelt. Anstatt elektrische und magnetische Felder zu benutzen, werden die messbaren Größen Strom und Potential benutzt. Da die Wellenlänge klein im Vergleich zu Leitungslänge ist, wird die Leitung ersetzt durch eine Folge von Leitungselementen, deren Ersatzschaltbild in Abb.D.2 dargestellt ist: R' [$\Omega \cdot \text{m}^{-1}$], L' [$\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$], G' [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$] und C' [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$] sind Widerstands-, Induktivitäts-, Leitwert- und Kapazitätsbelag. R' und G' beschreiben die Verluste der Leistungslinie. Mittels diesem Ersatzschaltbild² werden zwei wichtige Größen für die Signalausbreitung eingeführt: die charakteristische Impedanz Z_c (d. h. das „U/I“-Verhältnis, auch Leitungswellenimpedanz) und die Ausbreitungskonstante γ . Die cha-

¹Sie sind die Lösungen der Helmholtz Gleichungen $\Delta \mathbf{E} + k^2 \cdot \mathbf{E} = \mathbf{0}$ und $\Delta \mathbf{H} + k^2 \cdot \mathbf{H} = \mathbf{0}$ wobei $k = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon \cdot \mu}$ der Wellenvektor ist. Dieses Ergebnis kann aus den Maxwell-Gleichungen in einem homogenen, isotropen und linearen Medium mit Permittivität ϵ und Permeabilität μ hergeleitet werden.

²Mit der komplexen Notation $\underline{u}(z, t) = \underline{U}(z) \cdot \exp(\iota \cdot \omega \cdot t)$ und $\underline{i}(z, t) = \underline{I}(z) \cdot \exp(\iota \cdot \omega \cdot t)$ gilt:
 $\frac{\partial \underline{u}}{\partial z} = -R' \cdot \underline{i} - L' \cdot \frac{\partial \underline{i}}{\partial t} = -(R' + \iota \cdot \omega \cdot L') \cdot \underline{i}$ und $\frac{\partial \underline{i}}{\partial z} = -G' \cdot \underline{u} - C' \cdot \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} = -(G' + \iota \cdot \omega \cdot C') \cdot \underline{u}$.
Daraus folgt für die Ausbreitung ($A = U$ bzw. I): $\frac{\partial^2 \underline{A}}{\partial z^2} = \gamma^2 \cdot \underline{A}$, deren Lösungen sind: $\underline{A}(z) = \underline{A}_i \cdot \exp(-\gamma \cdot z) + \underline{A}_r \cdot \exp(\gamma \cdot z)$. Die Impedanz Z_c ist gleich das Verhältnis $\underline{U}_i / \underline{I}_i = -\underline{U}_r / \underline{I}_r$

Charakteristische Impedanz³ ist durch:

$$Z_c = \sqrt{\frac{R' + i \cdot \omega \cdot L'}{G' + i \cdot \omega \cdot C'}} \quad (\text{D.2})$$

gegeben. Falls das Koaxialkabel verlustfrei ($R' = 0$, $G' = 0$) ist oder falls $R' \ll \omega L'$ bzw. $G' \ll \omega C'$ ist, vereinfacht sich D.2 zu $Z_c = \sqrt{L'/C'}$. Die charakteristische Impedanz hängt von dem Material und von der Geometrie der Leitung ab. Die Ausbreitungskonstante ist dann durch:

$$\gamma = \sqrt{(R' + i \cdot \omega \cdot L') \cdot (G' + i \cdot \omega \cdot C')} \quad (\text{D.3})$$

gegeben.

Wir betrachten jetzt den Fall, wo sich am Ende dieser Leitungslinie mit charakteristischer Impedanz Z_c eine Impedanz Z_R ($z = 0$) befindet (siehe Abb. D.3). Wir wollen die Eingangsimpedanz Z_e am Ort $-d$ bestimmen. Ein Teil der Welle wird bei $z = 0$ reflektiert, so dass $U(z)$ bzw. $I(z)$ die Summe der einfallenden Welle und der reflektierten Welle sind:

$$U(z) = U_i \cdot e^{\gamma \cdot z} + U_r \cdot e^{-\gamma \cdot z} \quad (\text{D.4})$$

$$I(z) = I_i \cdot e^{\gamma \cdot z} + I_r \cdot e^{-\gamma \cdot z} \quad (\text{D.5})$$

$$= \frac{U_i}{Z_c} \cdot e^{\gamma \cdot z} - \frac{U_r}{Z_c} \cdot e^{-\gamma \cdot z} \quad (\text{D.6})$$

Mit den Randbedingungen bei $z = 0$ ist der Reflexionskoeffizient $\Gamma = U_r/U_i$ durch:

$$\Gamma = \frac{Z_R - Z_c}{Z_R + Z_c} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Z_R}{Z_c} = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \quad (\text{D.7})$$

gegeben. Damit ist die Eingangsimpedanz Z_e ($z=-d$) durch:

$$Z_e = Z_c \cdot \frac{Z_R + Z_c \cdot \tanh(\gamma \cdot d)}{Z_c + Z_R \cdot \tanh(\gamma \cdot d)} \quad (\text{D.8})$$

gegeben. Es gibt zwei Spezialfälle:

- Für $Z_R = Z_c$ ist der Reflexionskoeffizient Γ null (Impedanzanpassung). Es gibt keine reflektierte Welle: $Z_e = Z_c$.
- Für $Z_R = 0$ gibt es einen Kurzschluss am Ende der Leitungslinie. Die Welle wird vollständig reflektiert werden: der Reflexionskoeffizient Γ ist gleich minus eins, es bildet sich eine stehende Welle. Die Eingangsimpedanz vereinfacht sich zu:

$$Z_e = Z_c \cdot \tanh(\gamma \cdot d) \quad (\text{D.9})$$

Diese Formel wird im folgenden für die Bestimmung der Permeabilität mit einer Reflexionsmessung angewendet.

D.1.2 Bestimmung der Permeabilität: Reflexionsmessung

Die Probe (innerer Durchmesser $\Phi_1=3.04$ mm bzw äußerer Durchmesser $\Phi_2=7$ mm, Dicke d , Permeabilität μ) befindet sich am Ende eine APC-7 Koaxialleitung (siehe Abb. D.4a). Die ge-

³Sie ist eine komplexe Größe. Nachfolgend wird dies nicht mehr explizit angegeben.

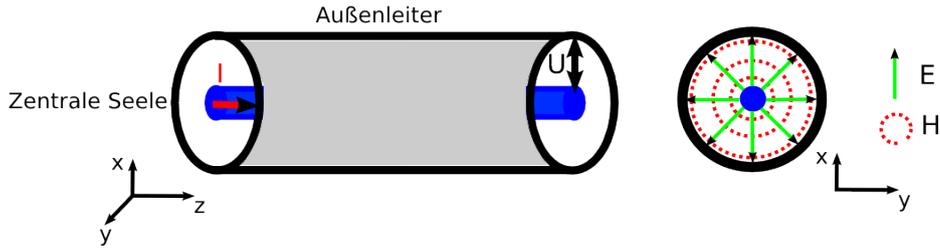


ABBILDUNG D.1 – Skizze eines Koaxialkabels. Links: Der zentrale, zylindrische Leiter (Seele in blau) wird von einem zweiten zylindrischen Leiter (Außenleiter in schwarz) umschlossen. Die elektromagnetische Welle (TEM-Welle) breitet sich in z-Richtung aus. Rechts: Vorderansicht des Koaxialkabels in der x-y Ebene, E und H-Feldlinien.

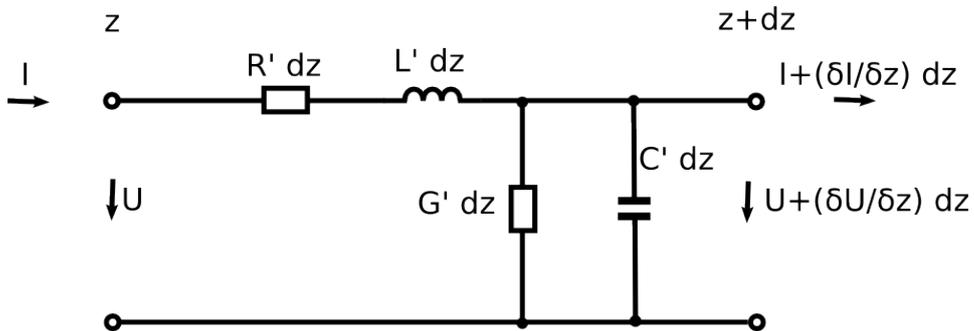


ABBILDUNG D.2 – Ersatzschaltbild einer Koaxiallinie. R' , L' , G' und C' sind Widerstands-, Induktivitäts-, Leitwert- und Kapazitätsbelag. R' und G' beschreiben die Verluste durch Ströme in den metallischen Leitern bzw. Polarisationsänderungen im Dielektrikum.

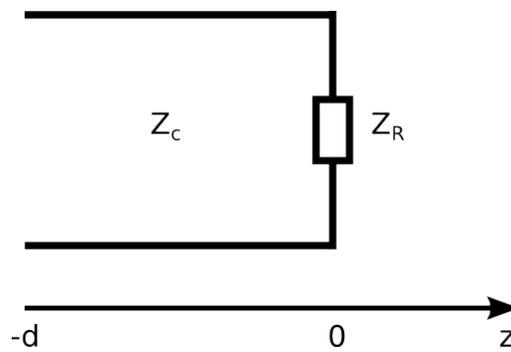


ABBILDUNG D.3 – Leitungslinie mit Abschlussimpedanz Z_R .

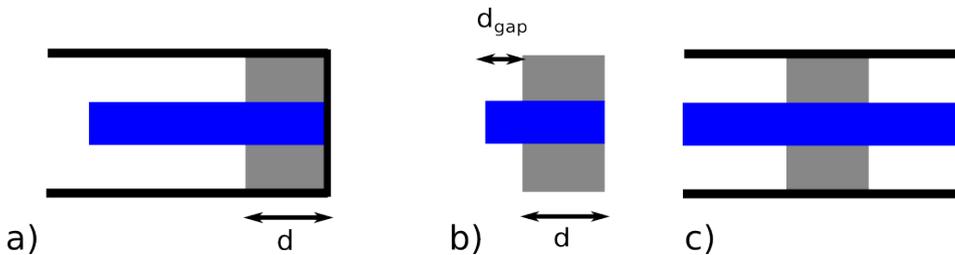


ABBILDUNG D.4 – a) Skizze einer Reflexionsmessung. b) Mit einer Luftspalte. c) Skizze einer Transmissionsreflexionsmessung.

gemessene charakteristische Eingangsimpedanz ist durch:

$$Z_{e,gem} = Z_c \cdot \tanh(\gamma \cdot d) \quad (D.10)$$

$$Z_{e,gem} = \sqrt{\frac{R' + i\omega L'}{G' + i\omega C'}} \cdot \tanh(\sqrt{(R' + i\omega L') \cdot (G' + i\omega C')} \cdot d) \quad (D.11)$$

gegeben. Für $\gamma \cdot d \ll 1$: $\tanh(\gamma \cdot d) \approx \gamma \cdot d$, $L' = L/d$:

$$Z_{e,gem} = R + i \cdot \omega \cdot L \quad \text{wobei} \quad L = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \mu \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \cdot d \quad (D.12)$$

R ist u.a. der Kontaktwiderstand zwischen den zwei Innenleiterkontakten. Ist eine gute Reproduzierbarkeit des elektrischen Kontakts gewährleistet, erlaubt eine Messung der leeren Zelle $Z_{e,leer}$ diesen Parameter zu eliminieren:

$$Z_{e,gem} - Z_{e,leer} = i \cdot \omega \cdot (L - L_{leer}) \quad (D.13)$$

$$= i\omega \cdot \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \cdot d \cdot (\mu - 1) \quad (D.14)$$

und somit:

$$\mu = 1 + \frac{Z_{e,gem} - Z_{e,leer}}{i \cdot \omega \cdot \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \cdot d} \quad (D.15)$$

Wäre der Kontaktwiderstand zwischen der leeren Messung und der Messung mit der Probe nicht reproduzierbar, würde diese Formel die Ergebnisse verfälschen, eine Änderung von R würde als Änderung von μ interpretiert werden. Das ist insbesondere bei niedrigen Frequenzen der Fall, wo R nicht vernachlässigbar im Vergleich zum Term $i\omega L$ ist. Eine Messung ohne Leermessung ist dann vorzuziehen. Falls es einen Luftspalte der Dicke d_{Gap} (siehe Abb. D.4) gibt, gilt für die gemessene Impedanz gemäß Gl. D.12:

$$Z_{e,gem} = R + i\omega L'_0 \cdot (d_{Gap} + \mu \cdot d) \quad (D.16)$$

Nach Umformung nach μ :

$$\mu - i \frac{R}{\omega L'_0 d} = -\frac{d_{Gap}}{d} - i \frac{Z_{e,gem}}{\omega L'_0 d} \quad (D.17)$$

wobei $L'_0 = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$. Es gibt also einen unbekanntem Beitrag von R zu dem Imaginärteil. Nur bei hohen Frequenzen wird der Term $i\omega L$ dominieren, so dass der Real- und der Imaginärteil von μ bestimmbar sind.

D.2 Magnetische Spektroskopie: HF-Messmethoden

Um die Permeabilität breitbandig zu bestimmen, werden drei Methoden eingesetzt. Im Niederfrequenzbereich wird die Probe vor einem Kurzschluss angebracht. Das elektrische Feld ist in dieser Konfiguration fast null, hingegen ist das magnetische Feld hoch, so dass wir zunächst nur den Einfluss der Permeabilität sehen können. Wird die Frequenz noch erhöht, kann der Einfluss der Permittivität nicht mehr vernachlässigt werden. Bei höheren Frequenzen wird die Probe zwischen zwei APC7-Koaxialkabeln eingebracht, die Messung der S11- und S21-Parameter (Reflexions- und Transmissionskoeffizienten) erlaubt die simultane Bestimmung der Permittivität und der Permeabilität.

D.2.1 Niederfrequenzbereich 1 MHz - 110 MHz: Impedanzmessung

Zwischen circa 1 MHz und 110 MHz wird die Permeabilität mittels eines Impedanzanalysators von *Agilent* (Agilent 4294A) und ein Test Fixture (*Meßzelle*) für magnetisches Material von *Agilent* (Agilent 16454A) bestimmt [141]. Die Meßzelle ist mit einem APC7-Adapter an den Impedanzanalysator verknüpft. Die Messung erfolgt in drei bis vier Schritten:

1. Einstellung des Impedanzanalysators. Zu dieser Kategorie gehört u.a die Wahl des Frequenzbereichs, der Bandbreite, der Anzahl der Messungen oder der Mittelung.
2. Anpassung des APC-7 Adapters: Definition der Kalibrierungsebene. Dieser Schritt erfordert die Messung von drei Kalibrierstandards: OPEN (in zwei Schritte gemessen, $Z = \infty \Omega$), SHORT (Kurzschluss mit $Z = 0 \Omega$) und LOAD (Widerstand mit $Z = 50 \Omega$). Die Anpassung des Adapters erfolgt in dem ganzen Frequenzbereich des Impedanzanalysators also von 40 Hz bis 110 MHz.
3. Verbindung der Meßzelle mit dem APC7-Adapter und Messung der komplexen Impedanz der leeren Messzelle Z_{leer} .
4. Einsetzen der Probe in die Messzelle und Messung der komplexen Impedanz der Probe und Zelle Z_{probe} .

Agilent bietet ein fertiges Programm „PERMEABI.BAS“ an, das in dem Impedanzanalysator intern gespeichert ist und das die Durchführung der Messung steuert. Das Program erlaubt also die Berechnung und die Darstellung der Permeabilität bzw. des Verlustwinkels in Abhängigkeit der Frequenz. Die Ergebnisse sollen dann auf dem Rechner aufgerufen und gespeichert werden. Das interne gespeicherte Programm bietet nicht die Möglichkeit an, die gemessenen Impedanzen oder die berechneten Permeabilitäten zu speichern. Aber es ist auch möglich die ganze Prozedur manuell oder mit dem Rechner gesteuert durchzuführen (inklusive Speicherung der gemessenen Impedanzen) und dann die Daten unabhängig davon mit der Gleichung D.15 auszuwerten. Das heißt eine spätere Korrektur der Berechnung der Permeabilität ist dann immer möglich.

D.2.2 Hochfrequenzbereich 300 MHz - 18 GHz:

In diesem Frequenzbereich wurden die Messungen mit einem Netzwerkanalysator durchgeführt. Ein Netzwerkanalysator misst Amplitude und Phase der Streuparameter (*S-Parameter*) als Funktion der Frequenz. Das Prinzip ist relativ einfach: ein Signal wird auf das Messobjekt (auch DUT genannt, für Device under Test) gesendet. Das Signal wird durch die DUT entweder reflektiert oder weitergeleitet. Der Vergleich mit dem Referenzsignal liefert die S11 bzw. S22-Parameter und die S21 bzw. S12-Parameter. Die Nummern sind die Bezeichnung der zwei Tore (d. h. S21: Signal gesendet durch Tor 1 empfangen durch Tor 2).

D.2.2.1 Reflexionsmessung: Messung des S11-Koeffizienten

Die Messmethode ist ähnlich wie die vorherige Messung mit dem Impedanzmeter. Die Probe wird am Ende einer Koaxialleitung und vor einem modifizierten Kurzschluss von Rosenberger⁴ angebracht. Für die *Agilent-Messzelle* wurde die Probe in die Koaxialleitung mit vergrößerten Außendurchmesser eingebracht, der elektrische Kontakt zwischen den zwei Innelleitern war reproduzierbar: man konnte eine Leermessung durchführen. Das ist nicht mehr der Fall für die Messung mit dem modifizierten Kurzschluss. Für jede Probe werden Innenleiter

⁴Der modifizierte Kurzschluss besitzt einen speziellen Innenleiterkontakt (Tulpe).

(Durchmesser $\Phi=3.04$ mm, Probendicke) und Außenleiter (innerer Durchmesser $\Phi = 7$ mm, äußere Durchmesser $\Phi=9.5$ mm, Probendicke) aus Messing angefertigt, und deshalb hat jede Probe einen unterschiedlichen Kontaktwiderstand. Die Messung erfolgt also ohne Leermessung. Die Proben werden an den Ränder mit Silberleitleitlack kontaktiert, so dass es keine Luftspalte zwischen Probe und Leiter gibt. Eine OLS-Kalibrierung wird durchgeführt. Für die Berechnung der Permeabilität wird die Gleichung D.17 benutzt, wobei die gemessene Impedanz $Z_{e,gem}$ durch den Term $Z_c \cdot \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}}$ ersetzt wird⁵ (Vergleiche mit Gl.D.7).

Diese Methode ist mindestens bis 2.5 GHz geeignet. Oberhalb dieser Frequenz sind einige Faktoren zu berücksichtigen:

- Eine andere Prozedur für die Kalibrierung wird benötigt. Das Load-Standard ist im Hochfrequenzbereich nicht mehr geeignet: seine Impedanz ist nicht mehr frequenzunabhängig wegen des Skin Effekts. Je höher die Frequenz ist, desto grösser ist die Abweichung. Die technischen Daten des Open-Standards ändern sich auch, aber es ist normalerweise möglich, diese Abweichung mit einer frequenzabhängigen Kapazität, gegeben durch den Hersteller, zu korrigieren.
- In den vorherigen Methode wurde die Probe vor einem Kurzschluss angebracht, so dass in ersten Näherung das elektrische Feld null ist und der Einfluss der Permittivität vernachlässigt werden kann. Wird die Frequenz erhöht, wird die Permittivität eine Rolle spielen: die vorherige Methode wird immer fehlerhafte Ergebnisse liefern: Die vorherige Berechnung gilt für $\tanh(\gamma \cdot d) \approx \gamma \cdot d$, d. h. für $\gamma \cdot d \ll 1$. Bei hohen Frequenzen gilt: $\gamma \cdot d = \iota \cdot \omega / c \cdot \sqrt{\epsilon \cdot \mu} \cdot d$. Für eine Probe mit einer Dicke von 2 mm, einer Permittivität von 5 und einer Permeabilität von 1.3 soll die Frequenz deutlich unterhalb 9.4 GHz sein.

D.2.2.2 Transmission- und Reflexionsmessung: Messung des S11-Koeffizienten und des S21-Koeffizienten

Um diese Beschränkungen zu beheben, wird üblicherweise die untersuchte Probe zwischen zwei APC-7 Koaxialleitungen angebracht (siehe Abb.D.4c). Ein Teil des gesendeten Signals wird an der Grenzfläche Luft-Probe reflektiert, der andere wird übertragen bis zur zweiten Grenzfläche Probe/Luft, wo er wieder entweder reflektiert oder transmittiert wird. Der Reflexionskoeffizient S_{11} und der Transmissionskoeffizient S_{21} werden gemessen. Nach einer Methode von Nicolson und Ross ist es damit möglich die Permittivität und die Permeabilität gleichzeitig zu bestimmen [142, 143]. Eine vollständige TRL⁶-Kalibrierung (Full 2 Port (Tor)) sollte durchgeführt werden. „Thru“ bezeichnet eine direkte Verbindung der Koaxialkabel, „Reflect“ steht für den Kurzschlussstandard: eine Kurzschlussmessung wird für jedes Tor durchgeführt. Letzlich werden Luftleitungen mit sehr genauen Längen eingesetzt: die Phasendifferenz zwischen zwei Luftleitungen legt den Frequenzbereich fest⁷. Damit ist eine vollständige Kalibrierung des Netzwerkanalysators möglich. Die ganze Prozedur ist zeitaufwändig. Zwei TRL-Kalibrierungssätze von *Rosenberger* stehen zur Verfügung. Eigenschaften und Anwendbarkeit sind in Tabelle D.1-D.2 zusammengefasst.

⁵Für einen zylindrischen Kondensator ist der Kapazitätsbelag: $C'_0 = \frac{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0}{\ln(r_2/r_1)}$. Im Hochfrequenzbereich gilt $Z_c = \sqrt{L'/C'}$, so dass $Z_c = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$. Für die APC7-Geometrie: $Z_c = 50 \Omega$.

⁶Thru, Reflect, Line

⁷Sei $\Delta\varphi$ die minimale (20°) bzw. die maximale (160°) Phasendifferenz zwischen zwei Leitungen, so ergibt sich für die untere bzw. obere Frequenzgrenze: $f = \frac{\Delta\varphi}{360} \cdot \frac{c}{l}$ wobei c die Lichtgeschwindigkeit und l die Differenzlänge der Leitungen sind.

	Luftleitung I	Luftleitung II	Luftleitung III
Länge [mm]	34.010	41.509	94.013

Short Line	Long Line	Frequenzbereich [GHz]	Min- und Maximale Phasendifferenz [°]
I	II	2.499-19.4	22.5-175
II	III	0.3-2.5	18.8-157.5
0	III	0.1-1.0	11.1-113

TABELLE D.1 – Länge der Leitungslinien des ersten Rosenberger Kalibrierungskits. Leitungskombinationen des ersten Rosenberger Kalibrierungskits (Luftleitungen) und ihre anwendbaren Frequenzbereiche für die TRL-Kalibrierung.

Leitungskombinationen	Differenzlänge (mm)	f_{min} (20 °) (GHz)	f_{max} (160 °) (GHz)
0/I	34.00	0.49	3.92
0/II	41.00	0.41	3.25
0/III	68.00	0.25	1.96
I/II	7.00	2.38	19.03
II/III	27.00	0.62	4.94
I/III	34.00	0.49	3.92

TABELLE D.2 – Leitungslinie des zweiten Rosenberger Kalibrierungskits und ihre anwendbaren Frequenzbereiche für die TRL-Kalibrierung.

D.3 Magnetische Spektren

In Abb. D.5 sind die gemessenen magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich (300 MHz-16 GHz) als Beispiele für die Nanokomposite dargestellt. Die gemessene Permeabilität ist relativ klein. Man kann eine ferromagnetische Resonanz beobachten. Oben sind die mit der Reflexionsmethode (OLS-Kalibrierung) zwischen 300 MHz und 8 GHz gemessenen Spektren gezeigt. Selbst oberhalb von 1 GHz liefert die Methode vernünftige Spektren. Nur oberhalb von 5-6 GHz steigt der Realteil wieder und sein Wert wird größer als eins, d. h. diese Methode kann dort nicht mehr angewandt werden. In der Mitte sind die mit der Reflexions- und Transmissionsmessung gemessenen Spektren dargestellt. Die Messung wurde mit einer einzigen TRL-Kalibrierung durchgeführt; es wurden zwei verschiedene Leitungskombinationen eingesetzt, um den ganzen Frequenzbereich abzudecken. Man erkennt die verschiedenen Frequenzbereiche an der Lücke im Realteil. Oberhalb von 10 GHz erreicht der Realteil der Permeabilität den Plateauwert eins. Ganz unten werden die Spektren der beiden Methoden verglichen: Unterhalb von 2 GHz weicht der Imaginärteil für die Reflexions-Transmission Messung von der Reflexions-Messung ab. Der S11-Koeffizient ist in dieser Konfiguration (Reflexions-Transmission) wahrscheinlich bei niedrigen Frequenzen zu klein. Oberhalb von 3 GHz weichen die Realteile voneinander ab, wobei die Reflexionstransmissionsmessung diesmal genauer wird. In Kap. 6 werden die Spektren so dargestellt: Im Niederfrequenzbereich (bis circa 2-3 GHz) werden die Daten aus der Reflexionsmessung genommen, danach die Daten aus der Reflexionstransmissionsmessung.

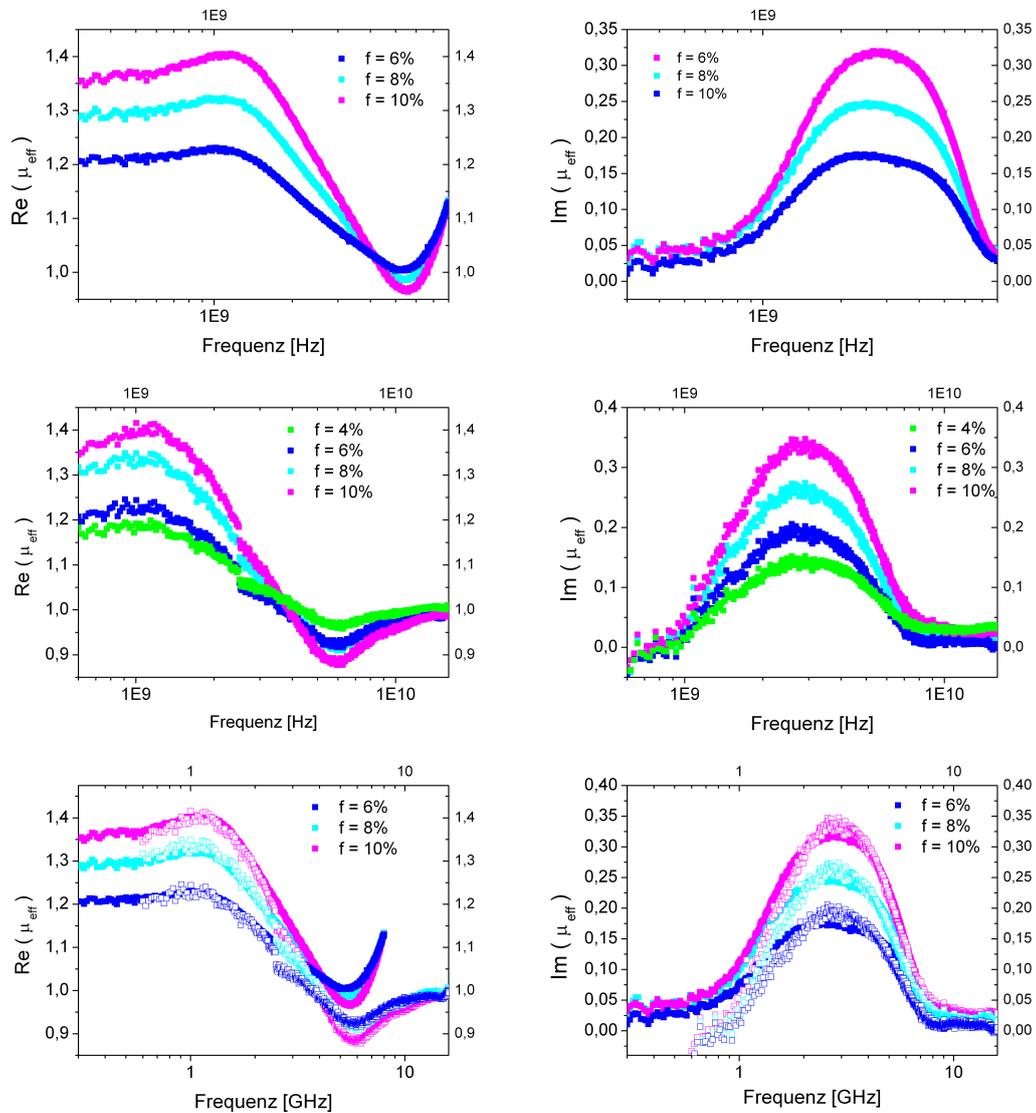


ABBILDUNG D.5 – Real- und Imaginärteil der Permeabilität von Magnetit-Nanokompositen in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllfaktoren. Die magnetische Spektren wurden mit folgenden Methoden gemessen: Reflexionsmessung (oben, OLS-Kalibrierung, ohne Leermessung, 300 MHz-8 GHz), Reflexions- und Transmissionsmessung (in der Mitte, TRL-Kalibrierung, 300MHz-16GHz), Vergleich der beiden Messungen (unten, Symbole: offen (Reflexion und Transmission), geschlossen (Reflexion)).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Einfache Skizze: Ein Dielektrikum zwischen Kondensatorplatten. Unter dem Einfluss des elektrischen Felds wird das Dielektrikum polarisiert.	4
1.2	Einfache Skizze: Zeitabhängigkeit der Polarisation.	6
1.3	Einfache Skizze: Grenzflächenpolarisationsprozess in einem inhomogenen Medium bestehend aus zwei Schichten senkrecht zum elektrischen Feld.	9
1.4	Dielektrischen Spektren eines inhomogenen Mediums bestehend aus einer leitfähigen Komponente und einer isolierenden Komponente. Ein Grenzflächenpolarisationsprozess auftritt	9
1.5	Einheitszelle von Magnetit	13
1.6	Skizze der gedämpften Präzessionsbewegung der Magnetisierung um das effektive magnetische Feld H_{eff}	16
2.1	Einfache Skizze der Mikrostrukturen Parallel- und Serienschaltung	19
2.2	Einfache Skizze: Aggregat- und Cermet-Topologie	20
2.3	Einfache Skizze von den Mikrostrukturen Maxwell-Garnett 1, Maxwell-Garnett 2, Hanai-Bruggeman	20
2.4	Wiener-Grenzen bzw. Hashin-Shtrikman-Grenzen für verlustfreien Permittivitäten	21
2.5	Wiener-Grenzen bzw. Hashin-Shtrikman-Grenzen in der komplexen Ebene	21
2.6	Einfache Skizze: Bedeutung der α -Parameter	24
3.1	Chemische Formel von Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) und Diethylenetriamin (DETA)	29
3.2	Chemische Formel von Bisphenol A Epichlorohydrin based epoxy resin (EPON™828).	29
3.3	Chemische Formel von Methyl-5-Norbornene-2,3-Dicarboxylanhydride (NMA) und N-N-Dimethylbenzylamine (BDMA).	29
4.1	TEM-Aufnahme von den Mikro bzw. Nanokompositen	32
4.2	Dielektrische Spektren der Magnetit/Epoxy-Mikrokompositen bei Raumtemperatur	33
4.3	Dielektrische Spektren der Magnetit/Epoxy-Nanokompositen bei Raumtemperatur	34
4.4	Normierte dielektrische Spektren für die Mikrokomposite.	35
4.5	Normierte dielektrische Spektren für die Nanokomposite.	35
4.6	Temperaturabhängige dielektrische Spektren für das Epoxydsystem (100:14)	38
4.7	Dielektrische Spektren (Verlustpeak) für Matrizen mit unterschiedlichen Massenverhältnisse bei Raumtemperatur und bei 253K.	39
4.8	Natürlicher Logarithmus der Relaxationsfrequenz als Funktion der inversen Temperatur (1000/T) für die Nanokomposite und für die Mikrokomposite	40
4.9	Normierte Verlustpeaks für die Mikro- und die Nanokomposite bei Raumtemperatur und bei 273K	41
4.10	Normierte hochfrequente Permittivität ($\epsilon_{eff,\infty}/\epsilon_{m,\infty}$) der Mikro- und Nanokomposite in Abhängigkeit vom Füllfaktor	44
4.11	Vergleich der normalisierten hochfrequente Permittivität bei 1 MHz und extrapolierte Werte für die Mikrokomposite in Abhängigkeit von der Konzentration	44
4.12	Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ für die Mikrokomposite in Abhängigkeit von dem Füllfaktor	45
4.13	Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{eff}$ für die Nanokomposite in Abhängigkeit vom Füllfaktor	45
4.14	Komposite mit Interphasen: Einfluss der Mikrostruktur.	47
4.15	DSC-Messung für die Nanokomposite	49
5.1	Dielektrische Spektren des GaAs/Epoxy-Komposite	52
5.2	Normierte dielektrische Spektren des GaAs/Epoxy-Komposite	53

5.3	Normierte quasi-statische Permittivität h in Abhängigkeit des Füllfaktors für die GaAs/Epoxy-Komposite	54
5.4	TEM-Aufnahmen eines GaAs/Epoxy Komposits	55
5.5	Dielektrischen Spektren eines Komposits mit leitfähigen Teilchen und verlustfreie Matrix für verschiedene Mikrostrukturen	57
5.6	Berechnete α -Parameter für verschiedene Mikrostrukturen	58
5.7	Berechnete untere Grenze der Teilchenleitfähigkeit ($\sigma_{p,min} \leq \sigma_p$) aus der Invertierung der dielektrischen Spektren von Abb.5.5 für $\nu \ll \nu_{Pol}$	59
5.8	Verrauschte dielektrische Spektren eines Komposits bzw. einer Matrix mit Verluste.	61
5.9	Berechnete untere Grenze der Teilchenleitfähigkeit ($\sigma_{p,min} \leq \sigma_p$) aus der Invertierung der dielektrischen Spektren von Abb.5.8 für $\nu \ll \nu_{Pol}$	61
5.10	Berechnete untere Grenze der Teilchenleitfähigkeit ($\sigma_{p,min} \leq \sigma_p$) aus der Invertierung der dielektrischen Spektren von Abb.5.1 für $\nu \ll \nu_{Pol}$	63
5.11	Normierte dielektrische Spektren eines Komposits mit leitfähigen Teilchen und verlustfreie Matrix für zwei Mikrostrukturen (Fall: $e_\infty > 1$).	69
5.12	Normierte dielektrische Spektren eines Komposits mit leitfähigen Teilchen und verlustfreie Matrix für zwei Mikrostrukturen (Fall: $e_\infty < 1$).	70
5.13	Berechnete $a_{k+1,min}$ -Koeffizienten und $a_{k+1,max}$ -Koeffizienten	71
5.14	Berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung der normierten dielektrischen Spektren (Maxwell-Garnett 1) in Abb.5.11	71
5.15	Beliebige Mikrostruktur: berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (HB) in Abb.5.11.	73
5.16	Beliebige Mikrostruktur: berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (HB) in Abb.5.12	74
5.17	Isotrope Mikrostruktur: berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (HB) in Abb.5.11. Anwendung der Gl.5.18.	75
5.18	Isotrope Mikrostruktur: berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (HB) in Abb.5.11. Anwendung der Gl.5.22. ($e_\infty > 1$).	77
5.19	Isotrope Mikrostruktur: berechnete Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung des normierten dielektrischen Spektrums (HB) in Abb.5.12. Anwendung der Gl.5.22. ($e_\infty < 1$).	77
5.20	Berechnete Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung von dielektrischen Spektren, wobei die Teilchen eine frequenzabhängige Leitfähigkeit besitzen. Anwendung der Gleichung Gl.5.29. ($e_\infty > 1$)	79
5.21	Berechnete Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung von dielektrischen Spektren, wobei die Teilchen eine frequenzabhängige Leitfähigkeit besitzen. Anwendung der Gleichung Gl.5.30. ($e_\infty < 1$)	79
5.22	Berechnete Teilchenleitfähigkeit (σ_p) aus der Invertierung von dielektrischen Spektren, wobei die Teilchen eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit besitzen. Anwendung der Gleichung Gl.5.29. ($e_\infty > 1$)	80
5.23	Berechnete Grenze für die Teilchenpermittivität und die Teilchenleitfähigkeit. Einfluss eines nicht verlustfreien Matrix.	82
5.24	Berechnete untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit. Einfluss des quasi-statischen Werts h	83
5.25	Künstliche verrauschte normierte dielektrische Spektren.	84
5.26	Berechnete Grenzen für die Teilchenpermittivität bzw. Teilchenleitfähigkeit aus der Invertierung von den verrauschten normierten dielektrischen Spektren in Abb.5.25.	84
5.27	Normierte dielektrischen Spektren (MWS-Prozess) berechnet für verschiedene dielektrische Kontraste (ϵ_p/ϵ_m) in Abhängigkeit von der Frequenz.	87
5.28	Untere und obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit und für die Teilchenpermittivität: Einfluß des dielektrischen Kontrasts.	88
5.29	Normierte dielektrische Spektren für eine GEM-Mikrostruktur und eine Konzentration $f=10\%$. Invertierung dieser Spektren: untere und obere Grenze für die Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und die Teilchenleitfähigkeit (σ_p).	89

5.30	Normierte dielektrische Spektren für eine GEM-Mikrostruktur und eine Konzentration $f=20\%$. Invertierung dieser Spektren: untere und obere Grenze für die Teilchenpermittivität (ϵ'_p) und die Teilchenleitfähigkeit (σ_p).	90
5.31	Illustration der Energieerhaltung	90
5.32	Illustration der Lösungen im Niederfrequenzbereich bzw. im Hochfrequenzbereich.	91
5.33	Effektive und normierte effektive Permittivität des des GaAs-Komposits mit einer Konzentration von 6.1% in Abhängigkeit von der Frequenz.	91
5.34	Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenpermittivität für ein GaAs-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1%.	93
5.35	Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit für ein GaAs-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1%.	94
5.36	Untere bzw. obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit für ein GaAs-Komposit mit einem Füllfaktor von 6.1%.	95
5.37	Untere Grenze für die Teilchenpermittivität für die GaAs-Komposite.	96
5.38	Obere Grenze für die Teilchenpermittivität für die GaAs-Komposite.	97
5.39	Untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich für die GaAs Komposite.	97
5.40	Untere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich für die GaAs-Komposite.	98
5.41	Obere Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich für die GaAs-Komposite	98
5.42	Vergleich der unteren Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich berechnet mit dem „Alpha“-Formalismus bzw. mit dem „Spektraldarstellung“-Formalismus.	99
5.43	Vergleich der unteren Grenze für die Teilchenleitfähigkeit im Niederfrequenzbereich berechnet mit dem „Alpha“-Formalismus bzw. mit dem „Spektraldarstellung“-Formalismus für die GaAs-Komposite.	100
6.1	Magnetische Spektren von Magnetit-Nano bzw. Mikrokomposite zwischen 5 MHz und 110 MHz.	103
6.2	Effektive Permeabilität bei 110 MHz für die Mikrokomposite bzw. für die Nanokomposite in Abhängigkeit von dem Füllfaktor	104
6.3	Magnetische Spektrum von Magnetit-Nanokompositen zwischen 400 MHz und 11 GHz.	105
6.4	Magnetische Spektrum von Magnetit-Mikrokompositen zwischen 400 MHz und 11 GHz.	106
6.5	Numerischer Test: Frequenzabhängige Teilchenpermeabilität für verschiedene Dämpfungsparameter (Lorentz-Form).	110
6.6	Numerischer Test: Real- und Imaginärteil der effektiven Permeabilität (μ_{eff}) in Abhängigkeit der Frequenz für die Modelle von Maxwell-Garnett 1, Hanai-Bruggeman und GEM.	110
6.7	Numerischer Test: Berechneter Real bzw. Imaginärteil der Teilchenpermeabilität aus der Invertierung des magnetischen Spektrums (Hanai-Bruggeman, Abb.6.6) in Abhängigkeit von der Frequenz.	113
6.8	Numerischer Test: Berechneter Real bzw. Imaginärteil der Teilchenpermeabilität aus der Invertierung des magnetischen Spektrums (GEM-Mikrostruktur, Abb.6.6) in Abhängigkeit von der Frequenz.	114
6.9	Numerischer Test: Normierte magnetische Spektren für die effektive Permeabilität und für die Teilchenpermeabilität.	114
6.10	Numerischer Test: Berechneter Real bzw. Imaginärteil der Teilchenpermeabilität aus der Invertierung des magnetischen Spektrums (Hanai-Bruggeman) in Abb. 6.6 in Abhängigkeit von der Frequenz.	115
6.11	Numerischer Test: Exakte untere bzw. obere Grenze für die Teilchenpermeabilität μ_p in Abhängigkeit von dem Füllfaktor.	115
6.12	Numerischer Test: Dämpfungsparameter und Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von dem Füllfaktor.	116
6.13	Effektive Permeabilität für die Mikrokomposite und für die Nanokomposite in Abhängigkeit von dem Füllfaktor.	117
6.14	Untere Grenze für die Teilchenpermeabilität aus der Invertierung der magnetischen Spektren für die Mikrokomposite im Niederfrequenzbereich.	119

6.15 Untere Grenze für die Teilchenpermeabilität aus der Invertierung der magnetischen Spektren für die Nanokomposite im Niederfrequenzbereich.	119
6.16 Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich für ein Nanokomposit mit einer Konzentration von 10%	122
6.17 Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich für die Nanokomposite für die extrapolierte quasi-Funktion $h(f)$	122
6.18 Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich für die Nanokomposite für die korrigierte quasi-Funktion $h(f)$	122
6.19 Invertierung der magnetischen Spektren im Hochfrequenzbereich für die Mikrokomposite.	123
A.1 Temperaturabhängige dielektrische Spektren für den Epoxydsystem mit unterschiedlichen Polymerisationsgrad	130
A.2 Temperaturabhängige dielektrische Spektren für ein 10%-Konzentration eines Mikrokomposit bzw. Nanokomposits	131
B.1 Normierte dielektrische Spektren des GaAs/Epoxy Komposite. Niederfrequenzbereich . .	133
B.2 Real- und Imaginärteil der normierten effektiven Permittivität von GaAs-Kompositen in Abhängigkeit der Frequenz	134
D.1 Skizze eines Koaxialkabels und Feldlinien in einer Koaxialleitung	149
D.2 Ersatzschaltbild einer Koaxialleitung.	149
D.3 Skizze einer Leitungslinie mit Abschlussimpedanz Z_R	149
D.4 Skizze einer Reflexionsmessung und einer Transmissionsreflexionmessung.	149
D.5 Magnetische Spektren von Magnetit-Nanokompositen zwischen 300 MHz und 16 GHz. Reflexionsmessung und Reflexions-Transmissionsmessung.	154

Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften der Komponenten der Magnetit-Mikro- und Nanokomposite	29
3.2	Wichtigste Eigenschaften der Komponenten der <i>GaAs</i> -Komposite.	29
5.1	Zusammenfassung der charakteristischen Frequenzen der dielektrischen Spektren bzw der Gleichstromleitfähigkeit der perkolierende Systeme in Abb.5.5	58
5.2	Zusammenfassung der natürlichen Grenzen (Serien- und Parallelschaltung) für ϵ'_p und σ_p . 74	
5.3	Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.14 als untere und obere Grenze für ϵ'_p und σ_p für eine beliebige Mikrostruktur.	74
5.4	Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.18 als untere Grenze für ϵ'_p und σ_p für eine isotrope Mikrostruktur.	75
5.5	Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.22 als untere und obere Grenze für ϵ'_p und σ_p für eine isotrope Mikrostruktur.	78
5.6	Berechnete untere bzw. obere Grenzen für ϵ'_p und σ_p aus der Invertierung von zwei normierten dielektrischen Spektren (Hanai-Bruggeman und GEM).	86
6.1	Numerischer Test: Lorentz-Parameter der effektiven magnetischen Spektren	109
6.2	Numerischer Test: Lorentz-Parameter der invertierenden Spektren (Hanai-Bruggeman- und GEM- Mikrostruktur)	112
6.3	Numerischer Test: Gütefaktor als Abschätzung der Breite der magnetischen Spektren . . .	112
6.4	Nanokomposite: Gütefaktor als Abschätzung der Breite der magnetischen Spektren . . .	121
6.5	Mikrokomposite: Gütefaktor als Abschätzung der Breite der magnetischen Spektren . . .	123
B.1	Zusammenfassung der erhaltenen Fit-Parameter für die normierten Ga As dielektrischen Spektren.	134
C.1	Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Gleichungen C.11 bzw. C.40 als untere und obere Grenze für ϵ'_p und σ_p für eine beliebige bzw. eine isotrope Mikrostruktur.	144
D.1	Leitungslinie des ersten Rosenberger Kalibrierungskits und ihre anwendbaren Frequenzbereiche für die TRL-Kalibrierung.	153
D.2	Leitungslinie des zweiten Rosenberger Kalibrierungskits und ihre anwendbaren Frequenzbereiche für die TRL-Kalibrierung.	153

Literaturverzeichnis

- [1] O. Acher. Modern microwave magnetic materials: Recent advances and trends. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321:2033–2034, 2009. doi:10.1016/j.jmmm.2008.09.021.
- [2] E. Tuncer, I. Sauers, D.R. James, A.R. Ellis, M.P. Paranthaman, T. Aytug, S. Sathyamurthy, K.L. More, J. Li, and A. Goyal. Electrical properties of epoxy resin based nanocomposites. *Nanotechnology*, 18(2):025703, 2007. doi:10.1088/0957-4484/18/2/025703.
- [3] E. Tuncer, I. Sauers, D.R. James, A.R. Ellis, M.P. Paranthaman, A. Goyal, and K.L. More. Enhancement of dielectric strength in nanocomposites. *Nanotechnology*, 18(32):325704, 2007. doi:10.1088/0957-4484/18/32/325704.
- [4] Christian Brosseau, Patrick Queffelec, and Philippe Talbot. Microwave characterization of filled polymers. *Journal of Applied Physics*, 89(8):4532–4540, 2001. doi:10.1063/1.1343521.
- [5] A.C. Balazs, T. Emrick, and T.P. Russell. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. *Science*, 314(5802):1107–1110, 2006. doi:10.1126/science.1130557.
- [6] V.B. Bregar. Advantages of ferromagnetic nanoparticle composites in microwave absorbers. *IEEE Transactions on Magnetics*, 40(3):1679–1684, 2004. doi:10.1109/TMAG.2004.826622.
- [7] L.K.H. Van Beek. Dielectric Behavior of Heterogeneous Systems. *Progress in Dielectrics*, 7:69–114, 1967.
- [8] R. Pelster, A. Spanoudaki, and T. Kruse. Microstructure and effective properties of nanocomposites: ferrofluids as tunable model systems. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(3):307, 2004. doi:10.1088/0022-3727/37/3/001.
- [9] R. Pelster and U. Simon. Nanodispersions of conducting particles: preparation, microstructure and dielectric properties. *Colloid & Polymer Science*, 277(1):2–14, February 1999. doi:10.1007/s003960050361.
- [10] T.J. Lewis. Interfaces: nanometric dielectrics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(2):202, 2005. doi:10.1088/0022-3727/38/2/004.
- [11] T. J. Lewis. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, 11(5):739–753, 2004. doi:10.1109/TDEI.2004.1349779.
- [12] B. Hallouet, B. Wetzel, and R. Pelster. On the dielectric and magnetic properties of nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2007:34527, 2007.
- [13] B. Hallouet, P. Desclaux, B. Wetzel, A.K. Schlarb, and R. Pelster. Analysing dielectric interphases in composites containing nano- and micro-particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6):064004, 2009.
- [14] R. Pelster and B. Hallouet. Evaluation of exact lower limits for the intrinsic conductivity of dispersed particles in composites with unknown microstructure. *in preparation*.
- [15] C.J.F. Böttcher. *Theory of Electric Polarisation, Volume 1, Dielectric in static fields*. Elsevier Scientific, second edition, 1978. ISBN 0-444-41019-8.
- [16] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk. *Theory of Electric Polarisation, Volume 2, Dielectric in time-dependent fields*. Elsevier Scientific, second edition, 1978. ISBN 0-444-41579-3.
- [17] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 14(1):99–117, 1966. doi:10.1002/polc.5070140111.
- [18] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8(0):161 – 210, 1967. doi:10.1016/0032-3861(67)90021-3.

- [19] F. Kremer, A. Schönhalz and Al. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2003. ISBN 3-510-43407-0.
- [20] J.C. Peuzin D. Gignoux. *Physique des diélectriques*. EDP Sciences, 2009. ISBN 978 2 7598 0385 9.
- [21] A.R. Blythe D.Bloor. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press, 2005. ISBN 0-521-55219-2.
- [22] K C Kao. *Dielectric Phenomena in Solids*. Elsevier Academic Press, 2004. ISBN 0-12-396561-6.
- [23] R.C. O' Handley. *Modern magnetic materials: Principle and applications*. Wiley-Interscience publication, 2000. ISBN 0-471-15566-7.
- [24] J.M.D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010. ISBN 978-0-521-81614-4.
- [25] D.E.G. Williams. *The magnetic properties of matter*. American Elsevier Pub. Co., 1966.
- [26] Natalie E. Kazantseva. *Magnetic Particle-Filled Polymer Microcomposites*, pages 613–672. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. ISBN 9783527645213. doi:10.1002/9783527645213.ch20.
- [27] T. Sabu, J. Kuruville, S.K Malhotra, K. Goda, and M. S. Sreekala. *Polymer composites: Volume I: Macro- and Microcomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. ISBN 9783527645213. doi:10.1002/9783527645213.
- [28] E.J.W. Verwey. Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*, 144:327–328, 1939. doi:10.1038/144327b0.
- [29] W.H. Bragg and F.R.S. Cavendish. The Structure of the Spinel Group of Crystals. *Philosophical Magazine*, 30(176):303–315, 1915. doi:10.1080/14786440808635400.
- [30] R.H Kodama. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1&3):359 – 372, 1999. ISSN 0304-8853. doi:10.1016/S0304-8853(99)00347-9.
- [31] D.J. Dunlop. The rock magnetism of fine particles. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 26:1–26, 1981. doi:10.1016/0031-9201(81)90093-5.
- [32] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca and M.P. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3520, 2003. doi:10.1063/1.1599959.
- [33] R.M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley, 2003. ISBN 9783527302741.
- [34] X. Cao, B. Zhang, F. Zhao and L. Feng. Synthesis and Properties of MPEG-Coated Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2012:607296, 2012. doi:10.1155/2012/607296.
- [35] G.F. Goya and M.P. Morales. Field Dependence of Blocking Temperature in Magnetite Nanoparticles. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21:673–678, 2004. doi:10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.673.
- [36] W. Cai and J. Wan. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(2):366 – 370, 2007. doi:10.1016/j.jcis.2006.10.023.
- [37] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, and B. von Rechenberg. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1):483 – 496, 2005. ISSN 0304-8853. doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.064.
- [38] B. Veriansyah, J-D. Kim, B.K. Min, and J. Kim. Continuous synthesis of magnetite nanoparticles in supercritical methanol. *Materials Letters*, 64(20):2197–2200, 2010. doi:10.1016/j.matlet.2010.07.018.
- [39] L. Landau and E.M. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Physic Z. Sowjetunion*, 8:153, 1935.
- [40] T.L Gilbert. A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetism*, 40(6):3443–3449, 2004. doi:10.1109/TMAG.2004.836740. In Gilbert, T.L. (1955), A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetic field, *Physical Review* 100: 1243 wurde einen Abstrakt veröffentlicht.

- [41] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, 1996. ISBN 3-486-23596-6.
- [42] K. Lenz. *Magnetische Anisotropie und Dämpfungsmechanismen in ultradünnen 3d-Ferromagneten: eine FMR-Studie*. PhD thesis, Freien Universität Berlin, 2005.
- [43] J. Monecke. *Physikalische Eigenschaften heterogener Materialien*. 1994.
- [44] G. Banhegyi. Comparison of electrical mixture rules for composites. *Colloid & Polymer Science*, 264(12):1030–1050, 1986. ISSN 0303-402X. doi:10.1007/BF01410321.
- [45] G. Banhegyi. Numerical analysis of complex dielectric mixture formulae. *Colloid & Polymer Science*, 266(1):11–28, 1988. ISSN 0303-402X. doi:10.1007/BF01451527.
- [46] A. Gully, L.G.E. Backstrom, H. Eicken, and K.M. Golden. Complex bounds and microstructural recovery from measurements of sea ice permittivity. *Physica B: Condensed Matter*, 394(2):357 – 362, 2007. doi:10.1016/j.physb.2006.12.067.
- [47] E. Cherkaeva and K.M. Golden. Inverse bounds for microstructural parameters of composite media derived from complex permittivity measurements. *Waves in Random Media*, 8(4):437–450, 1998. doi:10.1088/0959-7174/8/4/004.
- [48] M. Essone Mezene, S. El Bouazzaoui, M.E. Achour and C. Brosseau. Uncovering the intrinsic permittivity of the carbonaceous phase in carbon black filled polymers from broadband dielectric relaxation. *Journal of Applied Physics*, 109(10):074107, 2011. doi:10.1063/1.3556431.
- [49] E. Tuncer, N. Bowler, and I.J. Youngs. Application of the spectral density function method to a composite system. *Physica B: Condensed Matter*, 373(2):306 – 312, 2006. doi:10.1016/j.physb.2005.12.001.
- [50] S.S. Dukhin. Dielectric Properties of Disperse Systems. *Surface & Colloid Science*, 3:83–165, 1971.
- [51] A. Sihvola. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. IEEE Electromagnetic Waves Series 47. The Institution of Engineering and Technology, 1999. ISBN 978-0-85296-772-0.
- [52] S Torquato. *Random Heterogeneous Materials, Microstructure and Macroscopic Properties*. Interdisciplinary Applied Mathematics, Volume 16. Springer, 2002.
- [53] B. Hallouet and R. Pelster. 3D-Simulation of Topology-Induced Changes of Effective Permeability and Permittivity in Composite Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2007(2):1–8, 2007. ISSN 1687-4110. doi:10.1155/2007/80814.
- [54] H. Looyenga. Dielectric constant of heterogeneous mixtures. *Physica*, 31:401–406, 1965. doi:10.1016/0031-8914(65)90045-5.
- [55] Anna Spanoudaki and Rolf Pelster. Effective dielectric properties of composite materials: The dependence on the particle size distribution. *Physical Review B*, 64(6):1–6, July 2001. ISSN 0163-1829. doi:10.1103/PhysRevB.64.064205.
- [56] T.C. Choy. *Effective Medium Theory, Principles and Applications*. International Series of Monographs on Physics-102). Oxford University Press, 1999. ISBN 978-0-19-851892.
- [57] Z. Hashin and S. Shtrikman. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *Journal of Applied Physics*, 33(10):3125, 1962. ISSN 00218979. doi:10.1063/1.1728579.
- [58] G. W. Milton. Bounds on the complex dielectric constant of a composite material. *Applied Physics Letters*, 37(3):300, 1980. ISSN 00036951. doi:10.1063/1.91895.
- [59] D. J. Bergman. Exactly Solvable Microscopic Geometries and Rigorous Bounds for the Complex Dielectric Constant of a Two-Component Composite Material. *Physical Review Letters*, 44(19), 1980.
- [60] D. J. Bergman. Bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite material. *Physical Review B*, 23(6): 3058–3065, 1981.
- [61] D. J. Bergman. Rigorous Bounds for the Complex Dielectric of a Two-Component Composite. *Annals of Physics*, 138:78–114, 1982.
- [62] R Pelster. Bounds for local and average microwave absorption in heterogeneous

- systems. *Journal of colloid and interface science*, 318(2):534–40, 2008. ISSN 0021-9797. doi:10.1016/j.jcis.2007.10.048.
- [63] Vladimir M Shalaev. Electromagnetic properties of small-particle composites. *Physics Reports*, 272:61–137, 1996.
- [64] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics, Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Oxford University Press, 1949.
- [65] H. Neurohr. *Molekulare Dynamik in dünnen Polymerschichten auf Metallen: Vernetzung, Netzwerkzustand und Alterung*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2005.
- [66] C. Wehlack. *Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2008.
- [67] P.A. Miles, W.B. Westphal, and A. von Hippel. Dielectric Spectroscopy of Ferromagnetic Semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 29(3):279–308, 1957.
- [68] S.P Sena, R.A Lindley, H.J Blythe, Ch. Sauer, M. Al-Kafarji, and G.A. Gehring. Investigation of magnetite thin films produced by pulsed laser deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 176:111–126, 1997.
- [69] The Dow Chemical Company Dow. D.E.R.TM 332 Liquid Epoxy Resin. Product Information Form No. 296-01447-0109X-TD[®]TM Trademark of The Dow Chemical Company (Dow) or an affiliated company of Dow, .
- [70] The Dow Chemical Company Dow. Diethylenetriamine (DETA) CAS 000111-40-0, N-(2-aminoethyl-1,2-ethanediamine). Product Information Form No. 108-01352-1001 AMS, .
- [71] J. Kanzow. *Struktur, Vernetzung und Metallisierung duroplastischer Polymere*. PhD thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2004.
- [72] R. Bactavatchalou. *Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2007.
- [73] B. Hallouet. Simulationen und experimentelle Untersuchungen der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften von Nanokompositen. Master's thesis, Universität des Saarlandes, 2006.
- [74] P. Desclaux. Dielektrische Analyse von Interphasen in Polymer-Kompositen. Master's thesis, Universität des Saarlandes, 2008.
- [75] B. Wetzel. Dispergierung von Magnetit-Nanopartikeln in Epoxydharz. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH Kaiserslautern, 2005.
- [76] R. Volponi, S. Corezzi, and D. Fioretto. Correlation between structural relaxation and distribution of particle clusters in glass-forming epoxyamine mixtures undergoing step polymerization. *Macromolecules*, 40(9):3450–3460, 2007. doi:10.1021/ma0627323.
- [77] C. Volz. Der Einfluss von Grenzflächen auf die effektiven Eigenschaften inhomogener Systeme. Master's thesis, Universität des Saarlandes, 2009.
- [78] R.J. Matyi, D.R. Uhlmann, and J.A. Koutsky. Structure of Glassy Polymers. VII. Small-Angle X-Ray Scattering from Epoxy-Resins. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18(5):1053–1063, 1980.
- [79] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt D.E.R.®332 Version 1.4. Produktnummer 31185, March 2006, .
- [80] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt Fe₃O₄ Version 1.3. Powder 20-30 nm, 98%, March 2004, .
- [81] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt Fe₃O₄ Version 1.4. Powder < 5 μm, 98%, Februar 2006, .
- [82] HEXIONTM. Technical Data Sheet EPIKOTETM Resin 828LEVEL (EPON 828). February 2007.
- [83] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt Methyl-5-Norbornene-2,3-Dicarboxylic Anhydride (NMA). Produktnummer 68165, Oktober 2008, .
- [84] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt N,N-Dimethylbenzylamine 99% (BDMA). Produktnummer 185582, Oktober 2008, .
- [85] Crystec Kristalltechnologie. Datenblatt III/V Semiconductors for Research and Development. Gallium Arsenide Semiinsulating Undoped.

- [86] Alfa Aesar GmbH & Co.KG. Sicherheitsdatenblatt Gallium Arsenide. Artikelnummer 88458, Februar 2010.
- [87] MOMENTIVE™. Technical Data Sheet EPON™ Resin 828. September 2005.
- [88] Chem IDplus Advanced. Structure RN:25068-38-6. Marvin View 5.3.6 Software, ChemAxon Ltd.
- [89] J. Mijovic and H. Zhang. Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, ftir, and molecular simulations. *Macromolecules*, 36(4):1279–1288, 2003. doi:10.1021/ma021568q.
- [90] N. Harfield. Bulk permittivity of a composite with coated spheroidal filler particles. *Journal of Materials Science*, 35(23):5809–5816, 2000. doi:10.1023/A:1026731603229.
- [91] I.J. Youngs, N. Bowler, K.P. Lymer, and S. Hussain. Dielectric relaxation in metal-coated particles: the dramatic role of nanoscale coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(2):188, 2005. doi:10.1088/0022-3727/38/2/003.
- [92] N. Bowler. Effects of lossy, layered filler particles on the bulk permittivity of a composite material. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(3):326, 2004. doi:10.1088/0022-3727/37/3/003.
- [93] J.K. Nelson and Y. Hu. Nanocomposite dielectrics – properties and implications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(2):213, 2005. doi:10.1088/0022-3727/38/2/005.
- [94] L.S. Schadler, L.C. Brinson, and W.G. Sawyer. Polymer nanocomposites: A small part of the story. *JOM*, 59(3):53–60, 2007. doi:10.1007/s11837-007-0040-5.
- [95] A. Wurm. *Das Verhältnis von irreversiblen und reversiblen Prozessen während des Kristallisierens und Schmelzens von Polymeren*. PhD thesis, Universität Rostock, 2001.
- [96] J. Jancar, J.F. Douglas, F.W. Starr, S.K. Kumar, P. Cassagnau, A.J. Lesser, S.S. Sternstein, and M.J. Buehler. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 51:3321–3343, 2010. doi:10.1016/j.polymer.2010.04.074.
- [97] Z.S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon, and G. Banhegyi. Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(2):133–151, 2000. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000411)76:2<133::AID-APP3>3.0.CO;2-K.
- [98] P.S. Thomas, S. Thomas, S. Bandyopadhyay, A. Wurm, and C. Schick. Polystyrene/calcium phosphate nanocomposites: Dynamic mechanical and differential scanning calorimetric studies. *Composites Science and Technology*, 68(15â16):3220 – 3229, 2008. doi:10.1016/j.compscitech.2008.08.008.
- [99] K.W. Putz, M.J. Palmeri, R.B. Cohn, R. Andrews, and L.C. Brinson. Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 41(18):6752–6756, 2008. doi:10.1021/ma800830p.
- [100] L. Zong, S. Zhou, R. Sun, L.C. Kempel, and M.C. Hawley. Dielectric analysis of a cross-linking epoxy resin at a high microwave frequency. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42(15):2871–2877, 2004. doi:10.1002/polb.20154.
- [101] L. Zong, L.C. Kempel, and M.C. Hawley. Dielectric studies of three epoxy resin systems during microwave cure. *Polymer*, 46(8):2638–2645, 2005. doi:10.1016/j.polymer.2005.01.083.
- [102] G. Levita, A. Livi, P.A. Rolla, and G. Gallone. Time evolution of dielectric parameters during the crosslink of epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*, 7(12):873–878, 1996. doi:10.1002/(SICI)1099-1581(199612)7:12<873::AID-PAT596>3.0.CO;2-R.
- [103] L.J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13(1):1–9, 1958.
- [104] Keithley. *Low Level Measurements Handbook: Precision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements*. 6th edition.
- [105] A.K. Jonscher. The universal dielectric response. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 6(2):16–22, 1990. doi:10.1109/57.50801.
- [106] D.S. McLachlan, A. Priou, I. Chenerie, E. Issac, F. Henry. Modeling the permittivity of

- composite materials with a General Effective Medium Equation. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 6(9):1099–1131, 1992. doi:10.1163/156939392X01660.
- [107] D.S. McLachlan. The complex permittivity of emulsions: An effective media-percolation equation. *Solid State Communications*, 72(8):831 – 834, 1989. ISSN 0038-1098. doi:10.1016/0038-1098(89)90919-8.
- [108] R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, and P. Renaud. Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites. *Journal of Applied Physics*, 96(1):519, 2004. ISSN 00218979. doi:10.1063/1.1759073.
- [109] Yu-Jin Chen, Gang Xiao, Tie-Shi Wang, Qiu-Yun Ouyang, Li-Hong Qi, Yang Ma, Peng Gao, Chun-Ling Zhu, Mao-Sheng Cao, and Hai-Bo Jin. Porous Fe₃O₄/Carbon Core/Shell Nanorods: Synthesis and Electromagnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(28):13603–13608, 2011. doi:10.1021/jp202473y.
- [110] C.P. Neo, Y. Yang and J. Ding,. Calculation of complex permeability of magnetic composite materials using ferromagnetic resonance model. *Journal of Applied Physics*, 107:083906, 2010. doi:10.1063/1.3383054.
- [111] A. Caprile, M. Coisson, F. Fiorillo, P. Kabos, O.M. Manu, E.S. Olivietti, M.A. Olariu, M. Pasquale and V.A. Scarlatache. Microwave behavior of polymer bonded iron oxide nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(11):3394–3397, 2012. doi:10.1109/TMAG.2012.2200462.
- [112] M. Ledieu and O. Acher. New achievements in high-frequency permeability measurements of magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259.
- [113] D.J. Dunlop and O. Özdemir. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press, 1997. ISBN 0521325145.
- [114] C. Brosseau, J. Ben Youssef, P. Talbot and A. Konn. Electromagnetic and magnetic properties of multicomponent metal oxides heterostructures: Nanometer versus micrometer-sized particles. *Journal of Applied Physics*, 93:9243, 2003. doi:10.1063/1.1570935.
- [115] T. Liu, P.H. Zhou, J.L. Xie and L.J. Deng. Extrinsic permeability of Fe-based flake composites from intrinsic parameters: A comparison between the aligned and random cases. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324:519–523, 2012. doi:10.1016/j.jmmm.2011.08.032.
- [116] P. Zhou, T. Liu, J. Xie and L. Deng. Damping effect on resonance bounds relationship of nanostructured ferromagnets and composites. *Journal of Applied Physics*, 111:113912, 2012. doi:10.1063/1.4724351.
- [117] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, P. Toneguzzo, F. Ravel, and al. Size dependence of microwave permeability of spherical ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, 81:2749, 1997. doi:10.1063/1.363979.
- [118] A.R. Day, A.R. Grant, A.J. Sievers, and M.F. Thorpe. Spectral function of composites from reflectivity measurements. *Physical Review Letters*, 84(9):1978–1981, 2000. doi:10.1103/PhysRevLett.84.1978.
- [119] K.N. Rozanov, M.Y. Koledintseva, and E. P. Yelsukov. *Frequency-Dependent Effective Material Parameters of Composites as a Function of Inclusion Shape, Composites and Their Properties*. InTech, second edition, 2012. ISBN 978-953-51-0711-8. doi:10.5772/48769.
- [120] K.N. Rozanov, Z.W. Li, L.F. Chen, and M.Y. Koledintseva. Microwave permeability of Co₂Z composites. *Journal of Applied Physics*, 97:013905, 2005. doi:10.1063/1.1827911.
- [121] K.N. Rozanov, M.Y. Koledintseva, and J.L. Drewniak. A mixing rule for predicting frequency dependence of material parameters in magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(6):1063–1066, March 2012. ISSN 03048853. doi:10.1016/j.jmmm.2011.10.028.
- [122] A.V. Osipov, K.N. Rozanov, N.A. Simonov, and S.N. Starostenko. Reconstruction of intrinsic parameters of a composite from the measured frequency dependence of permeability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:9507–9523. doi:10.1088/0953-8984/14/41/308.
- [123] A.N. Lagarkov and KN Rozanov. High-frequency behavior of magnetic composites. *Journal of Magnetism and Ma-*

- getic Materials*, 321:2082–2092, 2009. doi:10.1016/j.jmmm.2008.08.099.
- [124] J.P. Bouchaud, and P.G. Zerah. The initial susceptibility of ferrites: A quantitative theory. *Journal of Applied Physics*, 67:5512–5514, 1990. doi:10.1063/1.345868.
- [125] J. Ramprecht and D. Sjöberg. Magnetic losses in composite materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41:135005, 2008. doi:10.1088/0022-3727/41/13/135005.
- [126] S. Serrano-Guisan, H-C. Wu, C. Boothman, M. Abid, B.S. Chun, I.V. Shvets, and H.W. Schumacher. Thickness dependence of the effective damping in epitaxial Fe₃O₄/MgO thin films. *Journal of Applied Physics*, 109(1), JAN 1 2011. doi:10.1063/1.3531989.
- [127] V.B. Bregar. Effective-medium approach to the magnetic susceptibility of composites with ferromagnetic inclusions. *Physical Review B*, 71:174418, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.71.174418.
- [128] T. Nakamura, T. Tsutaoka, and K. Hatekeyama. Frequency dispersion of permeability in ferrite composite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 138: 319–328, 1994. doi:10.1063/1.363979.
- [129] R. Pelster. *Ladungstransport und dielektrische Relaxation in mesoskopischen Polyanilin/PETG-Blends*. PhD thesis, Universität zu Köln, 1993.
- [130] R. Pelster. A novel analytic method for the broadband determination of electromagnetic impedances and material parameters. *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 43(7):1494–1501, 1995. doi:10.1109/22.392906.
- [131] Hewlett-Packard. *HP3577B Network Analyser, Service Manual and Operating Manual*, 1990.
- [132] Hewlett-Packard. *HP8753D Network Analyser, Programmer's guide and User's Guide*, 1994.
- [133] Solartron Instruments. *1255 H.F Frequency Response Analyser, Operating Manual*, 1991.
- [134] Solartron Instruments. *1296 Dielectric Interface, Operating Manual*, 1991.
- [135] P.F. Combes. *Micro-ondes 1. Lignes, guides et cavités*. Dunod, 1996. ISBN 2100028405.
- [136] A. Rost. *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*. Vieweg Braunschweig, 1978. ISBN 3-528-06839-6.
- [137] H Schilling. *Elektromagnetische Felder und Wellen*. Verlag Harri Deutsch, 1975. ISBN 3871442143.
- [138] R. Lenk. *Elektromagnetische Felder und Wellen*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.
- [139] Reibiger, A., Küpfmüller, K., Mathis, W. *Theoretische Elektrotechnik*. Springer, 2004. ISBN 3-540-20792-9.
- [140] Fleckinger, R., Pérez, J.P., Carles, R. *Électromagnétisme: Fondements et Applications*. Dunod, Masson Sciences, 2002.
- [141] Agilent Technology. *Agilent 16454A Magnetic Material Test Fixture Operation and Service Manual (Agilent Part No. 16454-90020)*, 2001.
- [142] Hewlett-Packard. *Measuring Dielectric Constant with the HP 8510 Network-Analyser: the measurement of both permittivity and permeability of solid materials (Product Note NÁ° 8510-3)*.
- [143] A. M. Nicolson and G. F. Ross. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time Domain Techniques. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 19(4):377–382, 1970. doi:10.1109/TIM.1970.4313932.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beruflich oder privat unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Pelster für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit. Herrn Prof. Pelster gelingt es, eine angenehme und zuverlässige Arbeitsatmosphäre zu schaffen und trotz seiner vielen Verantwortungen nimmt er sich immer die Zeit, über die Forschung und die aufgetretenen Probleme zu diskutieren. Für die kontinuierliche Unterstützung und sein Vertrauen bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Pelster. Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Birringer für seine Bereitschaft, diese Arbeit als Zweitgutachter zu lesen.

Herzlichen Dank an unsere Sekretärin Frau Christina Werle, die Wunder vollbringen kann. „Unmögliches wird sofort erledigt, Wunder dauern etwas länger“. Selten ist diese Redewendung so gut zutreffend. Ohne ihre Unterstützung könnte die Arbeitsgruppe nicht so gut arbeiten. Danke für ihr Engagement für die Arbeitsgruppe, für die Studenten und selbstverständlich auch für mich. Danke auch für die unzählbaren Korrekturen der deutschen Sprache.

Bester Dank gilt meinen Kollegen für die immer gute Stimmung innerhalb der Arbeitsgruppe und die gute Zusammenarbeit. Dankeschön an Herrn Michael Konter, der mit mir das Büro geteilt hat, für seine Freundschaft, sein humorvolles Temperament und die leckeren mitgebrachten Kuchen. Dankeschön an Herrn Klaus Schappert für seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und für die Korrekturen der deutschen Sprache. Dankeschön an Herrn Daniel Rau und Herrn Sebastian Kiepsch für die gute Zusammenarbeit, insbesondere bei der Vorbereitung der Festkörperphysikübungsblätter und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich möchte mich auch bei allen Studenten, die bei uns einige Monate oder länger verbracht haben, für ihren lebendigen Beitrag zur Arbeitsgruppe bedanken. Herzlichst möchte ich auch Frau Pauline Desclaux, Herr Carsten Volz, Frau Erika Robert und Frau Cintia Hartmann danken, deren Arbeit ich betreuen durfte. Danke für das Vertrauen und die gute Zusammenarbeit.

Mein Dank geht natürlich auch an die mechanische Werkstatt, an Herrn Stefan Loew der elektronischen Werkstatt, an Herrn Rolf Kiefer und an Frau Karin Kretsch für ihre technische Unterstützung.

Letzendlich möchte ich mich auch bei allen bedanken, die nicht direkt an meiner Arbeit beteiligt sind, aber die zu meinem Glück beigetragen haben.

Thanks to Cheng-Hua, my great roommate, for her warm and cheerfully personality and her extraordinarily cooking talents.

Je remercie de tout coeur mes amis physiciens, ceux avec qui j'ai eu la chance d'étudier et de me lier d'amitié aux cours de nos pérégrinations dans la Grande Région. Ce sont bien sûr ceux de ma promotion, les deux Sven, Mathias, Mike, Stella, Martine et Christelle, mais aussi ceux des autres générations, Ravi, Nicolas, Pauline, Lucia, Virginie. Un grand merci à Ravi, Martine, Virginie, Pauline, Lucia et Christelle, merci pour support, votre amitié m'est très précieuse.

Je tiens en tout dernier à remercier ma famille, et tout particulièrement mes parents, qui m'ont toujours soutenue dans la voie, que j'avais choisie. Je n'oublie pas mon grand petit frère, Thanks brother.