

Igor Ross

**Untersuchung der komplexen frequenzabhängigen
ionischen Leitfähigkeit von RbAg_4I_5
unterhalb der Raumtemperatur**

2002

Physikalische Chemie

**Untersuchung der komplexen frequenzabhängigen
ionischen Leitfähigkeit von RbAg_4I_5
unterhalb der Raumtemperatur**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Igor Ross, geb. Svistunovitch

aus Nemtchinovska

Dekan:

Prof. Dr. J. Leker

Erster Gutachter:

Prof. Dr. K. Funke

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. H. Mehrer

Tag der mündlicher Prüfung:

24.01.; 30.01.; 04.02.2003

Tag der Promotion:

04.02.2003

Herrn Prof. Dr. K. Funke möchte ich für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit danken.

Frau HD Dr. C. Cramer-Kellers, Herrn PD Dr. B. Roling und Herrn PD Dr. D. Wilmer möchte ich für ihre vielseitige Hilfe und ständige Diskussionsbereitschaft besonders danken.

Des weiteren bedanke ich mich bei *allen* Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Unterstützung. Besonders dankbar bin ich Frau Dipl.-Chem. S. Brückner, Frau Dr. R. D. Banhatti, Herrn Dipl.-Phys. H. Feldmann, Herrn Dipl.-Chem. Y. Gao, Herrn Dipl.-Ing. H. Kreiterling, Herrn Dr. A. Mandanici, Herrn Dr. C. Martiny, Herrn Dr. S. Murugavel und Herrn Dr. C. Stuhmann.

Ferner danke ich Herrn G. Geisler, Herrn J. Kröninger und den Mitarbeitern der Werkstätten für schnelle und präzise Anfertigung der Bauteile.

Liste der verwendeten Naturkonstanten:

Elementarladung:	$q = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
BOLTZMANN-Konstante:	$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
AVOGADRO-Konstante:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Elektrische SI-Konstante:	$\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Magnetische SI-Konstante:	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum:	$c = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Mathematische Notation:

Komplexe Größen werden durch ein Dach gekennzeichnet, z. B. \hat{Z} für die Impedanz.

Vektorielle Größen werden fett geschrieben, z. B. \mathbf{E} für die elektrische Feldstärke.

Ein hochgestellter Strich, wie in σ' , kennzeichnet den Realteil einer komplexen Größe.

Zwei hochgestellte Striche, wie in ϵ'' , kennzeichnen den Imaginärteil einer komplexen Größe.

i bedeutet die imaginäre Einheit mit der Definition: $i^2 = -1$.

Ein Stern, wie in \hat{Z}^* , kennzeichnet eine komplex konjugierte Größe.

Ein Punkt, wie in \dot{G} , kennzeichnet die zeitliche Ableitung einer Größe.

∇ steht für den Nabla-Operator: $\nabla \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	01
2 Eigenschaften von Rubidiumsilveriodid	03
2.1 Physikalische Eigenschaften von RbAg_4I_5	03
2.2 Struktur	04
2.3 Bisherige Befunde aus Leitfähigkeitsmessungen	06
3 Theoretische Aspekte	07
3.1 Grundzüge der Theorie der linearen Antwort	07
3.2 Zusammenhang zwischen Diffusion und Leitfähigkeit	12
4 Grundlagen der Impedanzspektroskopie	15
4.1 Theorie	15
4.2 Meßmethode	16
5 Grundlagen der Radio- und Mikrowellenmessungen	19
5.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen	19
5.2 Wellenausbreitung im Koaxialleiter	21
5.3 Wellenausbreitung im Rechteckhohlleiter	22
5.4 Das Verhalten der elektromagnetischen Welle an Grenzflächen	26
5.5 Wechselwirkung zwischen Probe und Feld	27
5.6 Bestimmung der Dielektrizitätsfunktion aus Meßdaten	31
6 Experimentelle Arbeiten	35
6.1 Herstellung und Präparation der Proben	35
6.1.1 Herstellung der Proben für die Impedanzmessungen	35
6.1.2 Herstellung der Proben für die Mikrowellenmessungen	36
6.2 Impedanz-, Radio- und Mikrowellenmessungen	37
6.2.1 Die Impedanzmeßzelle	37
6.2.2 Impedanzmessungen	38

6.2.3 Messungen mit den vektoriellen Netzwerkanalysatoren	40
6.2.4 Messungen mit dem skalaren Netzwerkanalysator	42
6.2.5 Temperatureinstellung	43
6.3 Fehlerdiskussion	44
6.3.1 Probenpräparation	44
6.3.2 Temperatur	45
6.3.3 Impedanzmessungen	45
6.3.4 Messungen mit dem vektoriellen Netzwerkanalysator	45
6.3.5 Messungen mit dem skalaren Netzwerkanalysator	46
7 Darstellung der Ergebnisse	47
7.1 Dispersion der elektrischen Leitfähigkeit	47
7.2 Dispersion der Dielektrizitätsfunktion	50
7.3 Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit	52
7.4 Skalierung der Ergebnisse	54
8 Diskussion	58
8.1 Allgemeine Eigenschaften der Antwortfunktionen	58
8.2 Modellmäßige Beschreibung der dynamischen Prozesse	62
8.3 Das CMR-Modell	67
8.3.1 Das Leitmotiv	67
8.3.2 Mathematische Beschreibung des Modells	69
8.3.3 Lokalisierte Bewegungen bei tiefen Temperaturen	74
8.4 Interpretation der Ergebnisse	76
9 Zusammenfassung	86
Anhang	88
Literatur	89

1 Einleitung

Substanzen, die als elektrische Leiter verwendet werden können, haben große praktische Bedeutung. Eine Substanzklasse, die beispielsweise für den Einsatz in Akkumulatoren und Brennstoffzellen in Frage kommt, ist die der festen Ionenleiter.

Der Begriff der Festkörperionenleitung beschreibt die Beobachtung, daß manche Substanzen im festen Aggregatzustand eine relativ hohe Beweglichkeit einer oder mehrerer Ionensorten aufweisen. Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes fließt durch diese Substanzen ein ionischer Strom.

Von festen Ionenleitern ist bekannt, daß die Spektren der elektrischen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen frequenzunabhängig sind und weiter einen charakteristischen Anstieg mit steigender Frequenz zeigen, der Informationen über zeitliche Korrelationen zwischen Elementarschritten der ionischen Bewegung enthält. Bei höheren Frequenzen kann, wie für einige kristalline Substanzen gezeigt wurde [1-3], die Leitfähigkeit wieder frequenzunabhängig werden (Hochfrequenzplateau).

Es wurde eine unerwartete und bisher unerklärte Universalität im Verlauf der genannten Spektren beobachtet. Kristalline Ionenleiter sowie Gläser mit sehr unterschiedlichen Anzahldichten beweglicher Ionen zeigen in der globalen Form ihrer Spektren nur geringfügige Unterschiede. Die meisten Modelle erklären dieses Verhalten nicht, sondern enthalten unnötige anpassbare Parameter.

In dieser Arbeit werden experimentelle Untersuchungen zur Ionenleitung in Festkörpern beschrieben. Die untersuchte Substanz ist polykristallines Rubidiumsilberiodid.

RbAg_4I_5 zeigt zwei thermodynamische Phasenübergänge, die sich auch in den Leitfähigkeitsspektren manifestieren. Am besten ist die Gleichstromleitfähigkeit bei Raumtemperatur [4-7] und der Verlauf der Leitfähigkeit im Schwingungsbereich [8] untersucht. Während die Daten für die α - und die β -Phase nur leichte Diskrepanzen aufweisen (z.B. für $T = 129$ K [9, 10]), sind Untersuchungen für die γ -Phase sehr rar und zeigen widersprüchliche Ergebnisse [10, 11]. Im wichtigen Bereich von 10 MHz bis 0,1 THz existierten keine zuverlässigen Leitfähigkeitsdaten der γ -Phase, so daß man keine Aussage über die Form des Spektrums machen konnte.

Ziel dieser Arbeit ist daher, die Leitfähigkeitsmessungen mit neuen hochauflösenden Geräten über einen großen Frequenz- sowie Temperaturbereich durchzuführen, um neue Informationen über den Verlauf der Spektren bei tiefen Temperaturen zu bekommen.

Auf der Grundlage der Leitfähigkeitsspektren wurde ein Modell (CMR-Modell von FUNKE) formuliert, das nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens mit den Spektren im Einklang steht und zugleich auf plausiblen Gleichungen beruht [12]. Damit spielt RbAg_4I_5 die Rolle eines Prototyps, an dem die Gültigkeit des CMR auch bei tieferen Temperaturen überprüft werden kann. Entsprechende bisher vorliegende Daten, die noch sehr unvollständig sind, wurden zum Teil in der Arbeitsgruppe von W. LORENZ [11] erhalten. Als besonders aussagekräftig werden die Leitfähigkeitsdaten im Radio- und Mikrowellenbereich anzusehen sein, denn hier macht das Modell sehr spezifische Prognosen.

Die experimentell gewonnenen Leitfähigkeitsspektren sollen mit den Modellspektren angepasst werden. Darüber hinaus sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Hochfrequenzplateauwerte, die thermisch aktiviert sein sollten, das Arrhenius-Verhalten aufweisen. Die vorgesehenen Experimente sollen sich jedoch nicht auf die Leitfähigkeit beschränken, sondern auch die frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion umfassen.

Zu diesem Zweck wurde die komplexe frequenzabhängige ionische Leitfähigkeit über 13 Frequenzdekaden von 10 mHz bis 0,11 THz ermittelt. Es wurden Isothermen im Temperaturbereich von 77 K bis 295 K aufgenommen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften von RbAg_4I_5 . In Kapitel 3 werden theoretische Aspekte der Ionenleitung und Diffusion erläutert. Im experimentellen Teil (Kapitel 4 bis Kapitel 7) werden die Grundlagen der verschiedenen Meßverfahren, die Probenpräparation sowie die Durchführung der Messungen beschrieben und die Ergebnisse dargestellt. In Kapitel 8 werden die gewonnenen Resultate diskutiert und interpretiert.

2 Eigenschaften von Rubidiumsilveriodid

2.1 Physikalische Eigenschaften von RbAg_4I_5

Der feste Ionenleiter Rubidiumsilveriodid wird im quasibinären Phasendiagramm von RbI und AgI durch die Isoplethe bei 80 Mol-% AgI charakterisiert. In Abbildung 2.1 [13] erkennt man, daß RbAg_4I_5 bei etwa 503 K ein inkongruentes Schmelzverhalten aufweist. Außerdem tritt unterhalb von 300 K eine Zersetzung auf:



Der Existenzbereich umfaßt zwar nur etwa 200 K, jedoch verläuft obiger Vorgang bei trockener Atmosphäre äußerst langsam, so daß es möglich ist, Untersuchungen auch unterhalb der Raumtemperatur an dieser Verbindung durchzuführen [14].

Wie viele Silberhalogenide ist auch RbAg_4I_5 lichtempfindlich. Durch Bestrahlung mit UV-Licht zersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod und verfärbt sich violett.

Die Dichte von Rubidiumsilveriodid bei der Raumtemperatur liegt zwischen 5.38 g/cm^3 und 5.40 g/cm^3 [10].

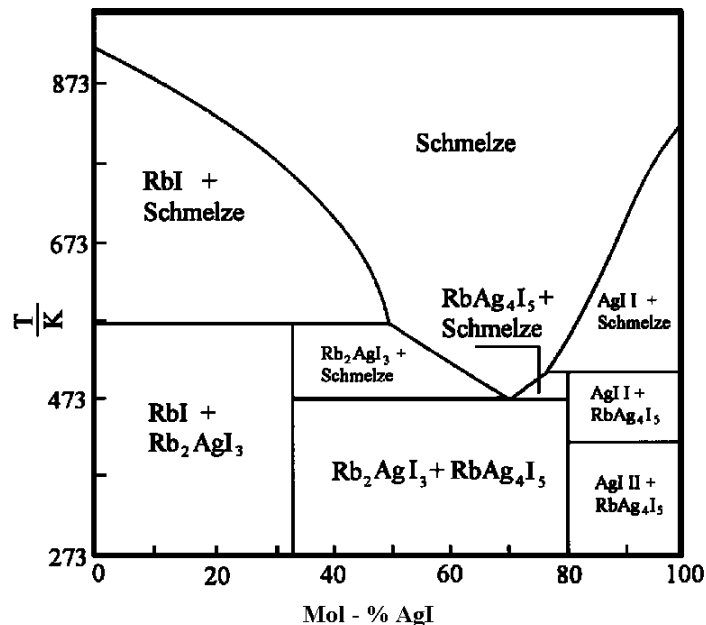


Abb. 2.1: Phasendiagramm des Systems RbI / AgI .

2.2 Struktur

Unter Normaldruck existieren drei feste Modifikationen des RbAg_4I_5 . Die Temperaturen der Umwandlungen sind $T(\alpha \leftrightarrow \beta) = 208.9 \text{ K}$ und $T(\beta \leftrightarrow \gamma) = 121.8 \text{ K}$ [15]. Der Übergang von der γ -Phase in die β -Phase ist erster Ordnung [15]. Bei der Umwandlung von der β -Phase in die α -Phase handelt es sich um einen Unordnungs-Unordnungs-Übergang, der nach [16, 17] auch erster Ordnung ist.

Das Kristallsystem von $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ist kubisch. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Sie hat kein Inversionszentrum und gehört zu einer der beiden enantiomorphen Raumgruppen $P4_332(O^6)$ und $P4_132(O^7)$ mit der Gitterkonstante $a = 11.24(2) \text{ \AA}$ [18]. Die röntgenographische Dichte bei der Raumtemperatur beträgt 5.384 g/cm^3 [10].

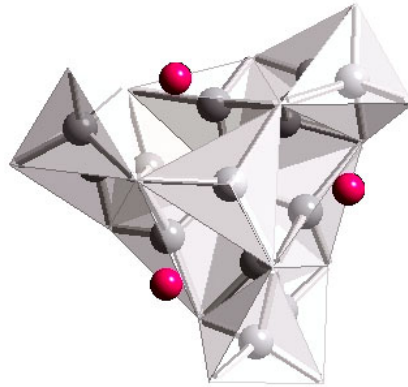


Abb. 2.2: Schematisches Strukturmodell von $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ [19].

Die Rubidium- und Iodionen des $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ bilden ein starres Untergitter, in dem die Iod-Teilchen ein Teilgitter von der Form des β -Mangan aufbauen. Ein Rubidiumion ist von zwölf Iodionen in der Form eines verzerrten Icosaeders umgeben. Das gesamte starre Untergitter kann man sich aus diesen Icosaedern aufgebaut vorstellen. Für die 16 Silberionen pro Elementarzelle stehen 56 Tetraederplätze zur Verfügung. Das Untergitter der Silberionen weist strukturelle Fehlordnung auf.

Eine detaillierte Untersuchung der Leitfähigkeitspfade an einem großen Einkristall von $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ wurde in einer Arbeit von ADAMS gegeben [20]. Die Verteilung der Ag-Ionen auf die möglichen Plätze ist nicht rein statistisch, da die 56 Tetraederplätze in drei

kristallographisch unterschiedliche Platzsorten mit verschiedenen Besetzungswahrscheinlichkeiten unterteilt werden (siehe Tabelle 2.1 aus [21]).

Platzsorte	Anzahl der Plätze	Besetzungswahrscheinlichkeit bei 298 K
Ag^{I}	24	0.3663
Ag^{II}	24	0.2848
Ag^{III}	8	0.0666

Tab. 2.1: Besetzungswahrscheinlichkeit der Silberplätze.

Wegen ihrer geringen Besetzungswahrscheinlichkeit läßt man näherungsweise die Ag^{III} -Plätze bei der Betrachtung translatorischer Bewegung der Silberionen außer acht. Die Diffusionswege im $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ werden von alternierend angeordneten Ag^{I} und Ag^{II} -Plätzen gebildet. Durch diesen Aufbau entstehen je zwei Kanäle pro Elementarzelle und Raumrichtung. In Abbildung 2.3 ist eine FOURIER-Dichtekarte des $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ dargestellt [21].

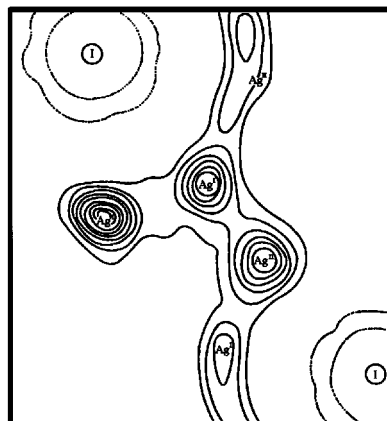


Abb. 2.3: FOURIER-Dichtekarte der Silberionen in RbAg_4I_5 in der x - z -Ebene bei Raumtemperatur (bei $z = 0$). Keiner der Silberplätze liegt in der Ebene bei $z = 0$.

Es ist einer dieser Kanäle zu erkennen, der durch die x - y -Ebene des Kristalls verläuft. Die Kanäle sind wiederum über Ag^{I} -Plätze untereinander verbunden. Einer dieser Knotenpunkte ist in Abbildung 2.3 in der linken Bildhälfte zu erkennen. Dieser Ag^{I} -Platz gehört zu einem Kanal, der senkrecht zur x - y -Ebene verläuft. Es existieren dementsprechend zwei Möglichkeiten für Platzwechsellvorgänge der Silberionen:

1. Die Ag-Teilchen bewegen sich innerhalb eines Kanals. Der Abstand zweier Plätze beträgt hier 1.68 \AA und die zu überwindende Potentialbarriere 0.046 eV ($\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^{\text{II}}$) bzw. 0.039 eV ($\text{Ag}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ag}^{\text{I}}$) [21].
2. Die Ag-Teilchen wechseln den Kanal, so daß ein Platzwechselfvorgang von einem Ag^{I} -Platz zu einem benachbarten Ag^{I} -Platz stattfindet. Diese Plätze sind 1.91 \AA voneinander entfernt [21], und die Potentialdifferenz beträgt etwa 0.1 eV [22].

Die Struktur von $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ist rhomboedrisch und zählt zur Raumgruppe $R32(D_3^7)$ [23]. Zwischen den α - und β -Phasen besteht kaum ein Unterschied in der Verteilung der Ag-Ionen auf die verschiedenen Plätze. Aus diesen Gründen kann die Einteilung der Silberplätze in Analogie zur α -Phase durchgeführt werden.

Die Untersuchungen der γ -Phase sind wegen experimenteller Schwierigkeiten (tiefe Temperaturen, Lichtempfindlichkeit usw.) nicht so vollständig, wie bei den α - und β -Phasen. Die bisherigen Ergebnisse zeigten eine trigonale Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 15.776(5) \text{ \AA}$ und $c = 19.320(5) \text{ \AA}$. Hier erfolgte eine Zuordnung zur Raumgruppe $P321(D_3^2)$ [23]. Das Volumen der Elementarzelle der γ -Phase ist fast dreimal so groß wie das der β -Phase. Trotz der geringen Temperaturen, bei denen die γ -Phase existiert, sind selbst hier die Silberionen noch nicht vollständig geordnet. Es ist nicht bekannt, ob die Diffusionskanäle beim ($\beta \rightarrow \gamma$)-Übergang erhalten bleiben.

2.3 Bisherige Befunde aus Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen an RbAg_4I_5 wurden hauptsächlich an den α - und β -Phasen durchgeführt. In der Literatur sind folgende Ergebnisse dokumentiert [4, ...11]:

- 1) Die Aktivierungsenergien der α -Phase liegen zwischen 0.1 eV und 0.12 eV , die der β -Phase liegen zwischen 0.13 eV und 0.2 eV und die der γ -Phase bei etwa 0.28 eV . Man behauptet, daß die Gleichstromleitfähigkeit bei $T < 71 \text{ K}$ temperaturunabhängig wäre.
- 2) Im Frequenzbereich zwischen 0.1 THz und 10 THz findet man zwei Maxima der Leitfähigkeit, was auf die Schwingungsbewegungen der Silberionen und die Anregung von transversal optischen Phononen zurückzuführen ist.

3 Theoretische Aspekte

3.1 Grundzüge der Theorie der linearen Antwort

Im Allgemeinen ist die Reaktion eines Systems auf eine äußere Störung als eine sehr komplizierte orts- und zeitabhängige Funktion anzusehen. Wenn aber die Störung hinreichend klein ist, läßt sich die Antwort A als Funktion der Störung S in eine TAYLOR-Reihe entwickeln:

$$A(S) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} S^k \frac{\partial^{(k)}}{\partial S^{(k)}} A(S)_{S=0} \quad (3.1.01)$$

Die *Theorie der linearen Antwort* setzt voraus, daß diese Reihe nach dem linearen Glied abgebrochen wird:

$$A(S) = A_G + \left(\frac{\partial}{\partial S} A(S)_{S=0} \right) \cdot S = \text{const} \cdot S. \quad (3.1.02)$$

Hier ist A_G der Wert der Funktion A im thermodynamischen Gleichgewicht ohne Störung. Keine Störung bedeutet keine Antwort, daher ist $A_G = 0$. Man sieht, daß die Antwort dabei einfach proportional der Störung ist. Für isotrope Medien ist der Proportionalitätsfaktor eine skalare Konstante.¹

Postuliert man, daß diese Beziehung in einem FOURIER-Raum, wo alle Größen komplexe Funktionen sind, zustande kommt und für jede Frequenz ν gelten muß, dann sieht die Formel (3.1.02) für die homogenen und isotropen Substanzen folgendermaßen aus:

$$\hat{A}(\nu) = \hat{\phi}(\nu) \cdot \hat{S}(\nu). \quad (3.1.03)$$

Dabei bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor $\hat{\phi}(\nu)$ als Antwortkoeffizienten.

Das elektrische Feld E kann im Kontinuum mit charakteristischen zwischenatomaren Größen $d \approx 10^{-10}$ m und Temperaturen T ab 100 K nur dann als kleine Störung angenommen werden, wenn sein Betrag viel kleiner als ca. 1 MV/cm ist:

$$\frac{qEd}{k_B T} \approx \frac{16 \cdot 10^{-20}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \cdot \frac{10^{-10}}{10^2} \frac{E}{\text{V/m}} \approx 10^{-8} \cdot \frac{E}{\text{V/m}} \quad (3.1.04)$$

¹ Falls die Störung sowie die Antwort beide vektorielle Größen sind, ist dieser Proportionalitätsfaktor ein Tensor 2. Stufe.

wobei q die Elementarladung bedeutet, und k_B für die BOLTZMANN-Konstante steht. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist diese Forderung erfüllt.

Die Antwort eines homogenen und isotropen Systems auf ein kleines elektrisches Störfeld $\mathbf{E}(\nu)$ läßt sich als Polarisation $\mathbf{P}(\nu)$ oder als Stromdichte $\mathbf{J}(\nu)$ auffassen:

$$\hat{\mathbf{P}}(\nu) = \varepsilon_0 \cdot \hat{\chi}(\nu) \cdot \hat{\mathbf{E}}(\nu), \quad (3.1.05)$$

$$\hat{\mathbf{J}}(\nu) = \hat{\sigma}(\nu) \cdot \hat{\mathbf{E}}(\nu). \quad (3.1.06)$$

Die frequenzabhängigen komplexen Größen $\hat{\chi}(\nu)$ und $\hat{\sigma}(\nu)$ bezeichnet man als Suszeptibilität bzw. Leitfähigkeit des Systems. Sie sind durch FOURIER-Transformation mit den entsprechenden GREEN-Antwortfunktionen $G_p(t)$ und $G_J(t)$ verknüpft:

$$\hat{\chi}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_p(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt \Leftrightarrow G_p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\chi}(\nu) \exp(i2\pi\nu t) d\nu, \quad (3.1.07)$$

$$\hat{\sigma}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_J(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt \Leftrightarrow G_J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\sigma}(\nu) \exp(i2\pi\nu t) d\nu. \quad (3.1.08)$$

Die FOURIER-Transformation der Gl.(3.1.05) und (3.1.06) ergibt:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} G_p(t-\tau) \cdot \mathbf{E}(\tau) \cdot d\tau, \quad (3.1.09)$$

$$\mathbf{J}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_J(t-\tau) \cdot \mathbf{E}(\tau) \cdot d\tau. \quad (3.1.10)$$

Nach dem Kausalitätsprinzip ist nur eine Antwort auf Störungen aus der Vergangenheit physikalisch sinnvoll (die *retardierten* GREEN-Antwortfunktionen):

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t G_p(t-\tau) \cdot \mathbf{E}(\tau) \cdot d\tau = \varepsilon_0 \int_0^{+\infty} G_p(\tau) \cdot \mathbf{E}(t-\tau) \cdot d\tau, \quad (3.1.11)$$

$$\mathbf{J}(t) = \int_{-\infty}^t G_J(t-\tau) \cdot \mathbf{E}(\tau) \cdot d\tau = \int_0^{+\infty} G_J(\tau) \cdot \mathbf{E}(t-\tau) \cdot d\tau. \quad (3.1.12)$$

Ebenso wie $G_p(t)$ und $G_J(t)$ enthalten $\hat{\chi}(\nu)$ und $\hat{\sigma}(\nu)$ jeweils die gesamte Information über das *lineare* elektrische Antwortverhalten des Systems. Der Vorteil der fre-

quenzabhängigen Funktionen $\hat{\chi}(\nu)$ und $\hat{\sigma}(\nu)$ ist, daß ihre Messung aus technischen Gründen weitaus weniger Komplikationen bereitet als die Messung der zeitabhängigen Funktionen $G_p(t)$ und $G_j(t)$.

Aus den Definitionen der Polarisation $\mathbf{P}(t)$ und der induzierten Stromdichte $\mathbf{J}(t)$ folgt, daß beide Größen durch zeitliche Ableitung miteinander verknüpft sind [24, 25]:

$$\mathbf{J}(t) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N q_i \frac{d}{dt} \mathbf{r}_i(t) = \dot{\mathbf{P}}(t). \quad (3.1.13)$$

In Gleichung (3.1.13) stellt V das Volumen des Systems dar. N ist die Gesamtanzahl der im System vorhandenen Ladungsträger, \mathbf{v}_i und q_i bezeichnen die Geschwindigkeit bzw. die Ladung des i -ten Ladungsträgers. Aus der Kombination der Gleichungen (3.1.11) und (3.1.13) erhält man für die induzierte Stromdichte den Ausdruck:

$$\mathbf{J}(t) = \varepsilon_0 \cdot \int_{-\infty}^t \dot{G}_p(t-\tau) \cdot \mathbf{E}(\tau) \cdot d\tau, \quad (3.1.14)$$

welcher durch Vergleich mit der Gl.(3.1.12) den folgenden Zusammenhang liefert:

$$G_j(t) = \varepsilon_0 \cdot \dot{G}_p(t). \quad (3.1.15)$$

Letztendlich erhält man durch Einsetzen von Gleichung (3.1.15) in Gleichung (3.1.08) und anschließenden Vergleich mit der Beziehung (3.1.08) eine Verknüpfung zwischen der Suszeptibilität $\hat{\chi}(\nu)$ und der Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\nu)$:

$$\frac{d}{dt} G_p(t) = \int_{-\infty}^t (i2\pi\nu \hat{\chi}(\nu)) \exp(i2\pi\nu t) d\nu, \quad (3.1.16)$$

Daraus ergibt sich (mit der Kreisfrequenz $\omega \equiv 2\pi\nu$) folgende Beziehung:

$$\hat{\sigma}(\nu) = i\omega \varepsilon_0 \hat{\chi}(\nu). \quad (3.1.17)$$

Zur Festlegung der Vorzeichenkonvention für die Real- und Imaginärteile der Leitfähigkeit bzw. der Suszeptibilität wählt man die folgenden Definitionen:

$$\hat{\sigma}(\nu) = \sigma'(\nu) + i\sigma''(\nu) \quad \text{und} \quad \hat{\chi}(\nu) = \chi'(\nu) - i\chi''(\nu). \quad (3.1.18)$$

Dabei hängen die Real- und Imaginärteile der Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\nu)$ und der Suszeptibilität $\hat{\chi}(\nu)$ wie folgt wechselseitig voneinander ab:

$$\sigma'(v) = \omega \varepsilon_0 \chi''(v) \text{ und } \sigma''(v) = \omega \varepsilon_0 \chi'(v). \quad (3.1.19)$$

Man sieht, daß die Funktion $\hat{\chi}(v)$ im Punkt $v = 0$ singular wird. Dies zeigt die Entwicklung in eine Reihe (σ_{dc} bedeutet die Gleichstromleitfähigkeit):

$$\hat{\chi}(v)_{v \rightarrow 0} = \frac{\sigma_{dc}}{i \varepsilon_0 2\pi v} + \chi'(0) + \frac{1}{i} \chi''(0) v - \frac{1}{2} \chi'''(0) v^2 + \dots \quad (3.1.20)$$

Die Real- und Imaginärteile einer Suszeptibilität sind FOURIER-Transformierte einer einzigen reellen Funktion, nämlich der GREEN-Antwortfunktion. Es läßt sich naiv vermuten, daß diese Teile auch irgendwie miteinander verknüpft sind. Diese Verknüpfung (durch die sogenannte HILBERT-Transformation) existiert tatsächlich, und wurde von KRAMERS und KRONIG entdeckt [26, 27] (eine kurze Herleitung findet man im Anhang):

$$\chi'(v) = \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(z)}{z-v} dz = \frac{2}{\pi} \cdot P \int_0^{+\infty} \frac{z \chi''(z)}{z^2 - v^2} dz, \quad (3.1.21)$$

$$\chi''(v) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} - \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(z)}{z-v} dz = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} - \frac{2v}{\pi} \cdot P \int_0^{+\infty} \frac{\chi'(z)}{z^2 - v^2} dz. \quad (3.1.22)$$

Aus dem Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität $\hat{\chi}(v)$ und der Dielektrizitätsfunktion $\hat{\varepsilon}(v)$:

$$\hat{\chi}(v) = \hat{\varepsilon}(v) - 1, \quad (3.1.23)$$

ergeben sich die Beziehungen:

$$\sigma'(v) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(v) \text{ und } \sigma''(v) = \omega \varepsilon_0 (\varepsilon'(v) - 1). \quad (3.1.24)$$

Die Theorie der linearen Antwort [24, 28, ...31] besagt, daß die Suszeptibilität mit den im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindenden Fluktuationen einer für das System charakteristischen Größe, nämlich der Polarisation \mathbf{P} , verknüpft ist.

Der Frequenzbereich, in dem die Bewegungsgleichungen der Ladungsträger des Systems mit den Methoden der klassischen Physik behandelt werden können, kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$\hbar \omega \ll k_B T. \quad (3.1.25)$$

In diesem „klassischen“ Frequenzbereich, der sich z.B. bei Temperaturen von ca. 100 K bis zu 10^{12} Hz erstreckt, liefert die KUBO-Transformation [24, 29, 30] die Zusammenhänge zwischen der Suszeptibilität $\hat{\chi}(\nu)$ und der Polarisationsautokorrelationsfunktion $\langle \mathbf{P}(0)\mathbf{P}(t) \rangle$, sowie zwischen der Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\nu)$ und der Stromdichteautokorrelationsfunktion $\langle \mathbf{J}(0)\mathbf{J}(t) \rangle$:

$$\hat{\chi}(\nu) = \frac{V}{3k_B T \epsilon_0} \int_0^{+\infty} \langle \dot{\mathbf{P}}(0)\mathbf{P}(t) \rangle \exp(-i2\pi\nu t) dt. \quad (3.1.26)$$

$$\hat{\sigma}(\nu) = \frac{V}{3k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{J}(0)\mathbf{J}(t) \rangle \exp(-i2\pi\nu t) dt. \quad (3.1.27)$$

Für ein System, das nur eine Sorte beweglicher Ladungsträger enthält, läßt sich $\langle \mathbf{J}(0)\mathbf{J}(t) \rangle$ mit den Geschwindigkeiten dieser Ladungsträger wie folgt verknüpfen:

$$\langle \mathbf{J}(0)\mathbf{J}(t) \rangle = \frac{q^2}{V^2} \sum_{i,j}^{1..N} \langle \mathbf{v}_i(0)\mathbf{v}_j(t) \rangle, \quad (3.1.28)$$

wobei N die Gesamtanzahl der Ladungsträger bezeichnet. Wenn die Kreuzkorrelationen

$\sum_{i,j \neq i}^{1..N} \langle \mathbf{v}_i(0)\mathbf{v}_j(t) \rangle$ vernachlässigt werden können, vereinfacht sich die Geschwindigkeits-

korrelationsfunktion zur Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion:

$$\sum_{i,j}^{1..N} \langle \mathbf{v}_i(0)\mathbf{v}_j(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(0)\mathbf{v}_i(t) \rangle = N \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle. \quad (3.1.29)$$

Mit allen diesen Annahmen ergibt sich schließlich für die Leitfähigkeit:

$$\hat{\sigma}(\nu) = \frac{Nq^2}{3V k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle \exp(-i2\pi\nu t) dt. \quad (3.1.30)$$

3.2 Zusammenhang zwischen Diffusion und Leitfähigkeit

Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} einer isotropen Substanz läßt sich als Produkt von Anzahldichte N_V , Ladung q und Beweglichkeit b der Ladungsträger darstellen:

$$\sigma_{dc} = q N_V b. \quad (3.2.01)$$

Im dynamischen Gleichgewicht sind die Beweglichkeit b und der Diffusionskoeffizient D durch die NERNST-EINSTEIN-Beziehung miteinander verknüpft:

$$b = \frac{q}{k_B T} D. \quad (3.2.02)$$

Unter diesen Bedingungen kann man durch Kombination der Gl. (3.2.01) und Gl. (3.2.02) einen Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizient D_L definieren, der aus der Gleichstromleitfähigkeit berechnet werden kann:

$$D_L = \frac{\sigma_{dc} k_B T}{q^2 N_V}. \quad (3.2.03)$$

Da die Kreuzkorrelationen in der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion im allgemeinen nicht vernachlässigbar sind, stimmt der aus der gemessenen Gleichstromleitfähigkeit nach Gl.(3.2.03) berechnete Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizient D_L nicht mit dem aus Tracer-Experimenten gewonnenen Selbstdiffusionskoeffizienten D überein. Das Verhältnis von D zu D_L bezeichnet man als HAVEN-Verhältnis H_R :

$$H_R \equiv D / D_L. \quad (3.2.04)$$

Eine Kombination der Gleichungen (3.2.03), (3.1.31) und (3.1.32) führt zu der Beziehung (3.2.05) zwischen D_L und der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion:

$$D_L = \frac{1}{3} \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} \sum_{i,j}^{1..N} \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{v}_j(t) \rangle dt. \quad (3.2.05)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient D kann hingegen als Funktion der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion geschrieben werden:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle dt. \quad (3.2.06)$$

Durch Einsetzen der Gl.(3.2.05) und Gl.(3.2.06) in die Beziehung (3.2.04) erhält man schließlich den Bezug des HAVEN-Verhältnisses zur Bewegung der Ladungsträger:

$$H_R = \frac{D}{D_L} = \frac{\int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle dt}{\frac{1}{N} \int_0^{+\infty} \sum_{i,j}^N \langle \mathbf{v}_i(0) \mathbf{v}_j(t) \rangle dt}. \quad (3.2.07)$$

Der Begriff des Selbstdiffusionskoeffizienten kann, im Gegensatz zum chemischen Diffusionskoeffizienten, durch die Einführung der komplexen frequenzabhängigen Diffusionsfunktion $\hat{D}(\nu)$ erweitert werden, die wie folgt definiert ist:

$$\hat{D}(\nu) = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle \exp(-i2\pi\nu t) dt. \quad (3.2.08)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient D läßt sich damit als niederfrequenter Grenzwert der Diffusionsfunktion $\hat{D}(\nu)$ auffassen.

Wenn die Diffusion auf thermisch aktivierten Vorgängen beruht, folgt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten einem ARRHENIUS-Gesetz:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.2.09)$$

wobei E_a eine Aktivierungsenergie und D_0 eine charakteristische Konstante ist, die sich näherungsweise folgendermaßen darstellen läßt:

$$D_0 \propto X_0^2 \Gamma_0, \quad (3.2.10)$$

wobei X_0 die charakteristische Sprungdistanz bedeutet und Γ_0 die Versuchsfrequenz symbolisiert.

Wenn man Gl.(3.2.09), Gl.(3.2.03) und Gl.(3.2.04) kombiniert, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit:

$$\ln(\sigma_{dc} T) = \ln\left(\frac{q^2 N_V}{k_B H_R} D_0\right) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3.2.11)$$

Gemäß Gleichung (3.2.11) ergibt die Auftragung von $\ln(\sigma_{dc} T)$ gegen $(1/T)$ eine Gerade mit der Steigung $(-E_a / k_B)$, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den natürlichen Logarithmus des präexponentiellen Faktors B_P liefert:

$$B_P = \frac{q^2 N_V D_0}{k_B H_R}. \quad (3.2.12)$$

Zwischen dem Diffusionskoeffizienten und den mikroskopischen Details der Teilchenbewegung kann ein Zusammenhang hergestellt werden. Dabei führt man ein mittleres Verschiebungsquadrat ein, dessen Quadratwurzel eine mittlere Distanz darstellt, die ein mobiles Ion in einer Zeit t zurücklegt.

Durch zweifache Differenzierung des mittleren Verschiebungsquadrates bekommt man die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion:

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 2 \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle. \quad (3.2.13)$$

Diese inhomogene lineare Differentialgleichung mit den entsprechenden Anfangsbedingungen (die Anfangsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Anfangskoordinate) ist einfach zu lösen:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 2 \int_0^t d\xi (t - \xi) \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\xi) \rangle. \quad (3.2.14)$$

Durch eine Umformung

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 2t \int_0^t d\xi \left(1 - \frac{\xi}{t}\right) \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\xi) \rangle \quad (3.2.15)$$

und unter Berücksichtigung der Gl.(3.2.06) bekommt man das Verhalten des mittleren Verschiebungsquadrates bei langen Zeiten:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 6 D t. \quad (3.2.16)$$

4 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

4.1 Theorie

Die Messung der komplexen Leitfähigkeit bei Frequenzen von 1mHz bis 13 MHz wurde mit Hilfe der Impedanzmethode durchgeführt. Diese Methode hat eine obere Grenzfrequenz, die der Bereich der quasistationären Ströme für die gegebene Zuleitungslänge abgrenzt. In diesem Bereich gelten für Substanzen, bei denen die räumlichen Dispersionsphänomene vernachlässigbar klein sind, sowohl das OHM-Gesetz als auch die KIRCHHOFF-Gesetze, und man kann die Zeitverzögerung des Signals vernachlässigen. Zum Beispiel für eine Zuleitungslänge von ungefähr 3m ist der Strom im elektrischen Kreis quasistationär nur für Frequenzen, die viel kleiner als die Grenzfrequenz ν_q sind:

$$\nu_q = \frac{\text{Lichtgeschwindigkeit}}{\text{Zuleitungslänge}} \approx 10^8 \text{ Hz.} \quad (4.1.01)$$

Man mißt bei der Impedanzmethode normalerweise nur bis zu Frequenzen von 10^7 Hz.

Als *Impedanz* oder Wechselstromwiderstand \hat{Z} bezeichnet man den Quotienten aus der komplexen Wechselspannung \hat{U} und dem komplexen Wechselstrom \hat{I} :

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0 \cdot \exp(-i(2\pi\nu t + \phi_U))}{I_0 \cdot \exp(-i(2\pi\nu t + \phi_I))} = Z \cdot \exp(-i\phi) = R - iX, \quad (4.1.02)$$

wobei $\phi = \phi_U - \phi_I$ die Phasendifferenz zwischen dem Strom und der Spannung, $Z = U_0/I_0$ der Betrag der Impedanz, $R = Z\cos\phi$ der Realteil der Impedanz und $X = Z\sin\phi$ der negative Imaginärteil der Impedanz ist.

Die zur Impedanz reziproke Größe heißt *Admittanz* \hat{Y} :

$$\hat{Y} = \frac{1}{\hat{Z}} = \frac{1}{R - i \cdot X} = \frac{R + i \cdot X}{R^2 + X^2} \equiv G + i \cdot B, \quad (4.1.03)$$

wobei G der Realteil der Admittanz und B der Imaginärteil der Admittanz ist.

Die komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\nu) = \sigma'(\nu) + i\sigma''(\nu)$ ist proportional zur komplexen Admittanz. Für eine zylindrische Probe mit dem Durchmesser D_P und der Dicke d ist die Proportionalitätskonstante K_L eine Funktion von Probedicke und Probenfläche:

$$K_L = \frac{4 \cdot d}{\pi \cdot D_P^2} \quad (4.1.04)$$

Für die gesuchte komplexe Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe gilt dann:

$$\sigma' = K_L \cdot G ; \sigma'' = K_L \cdot B. \quad (4.1.05)$$

4.2. Meßmethode

Für die Messungen im Bereich von 5 Hz bis 13 MHz wurde der automatische Impedanzanalysator HP 4192A [32] eingesetzt. Er kann kleine Admittanzen bis zu 1 nS messen und funktioniert nach der Methode der selbstkompensierenden Meßbrücke. Das Blockschaltbild zeigt die wesentlichen Bestandteile des Gerätes.

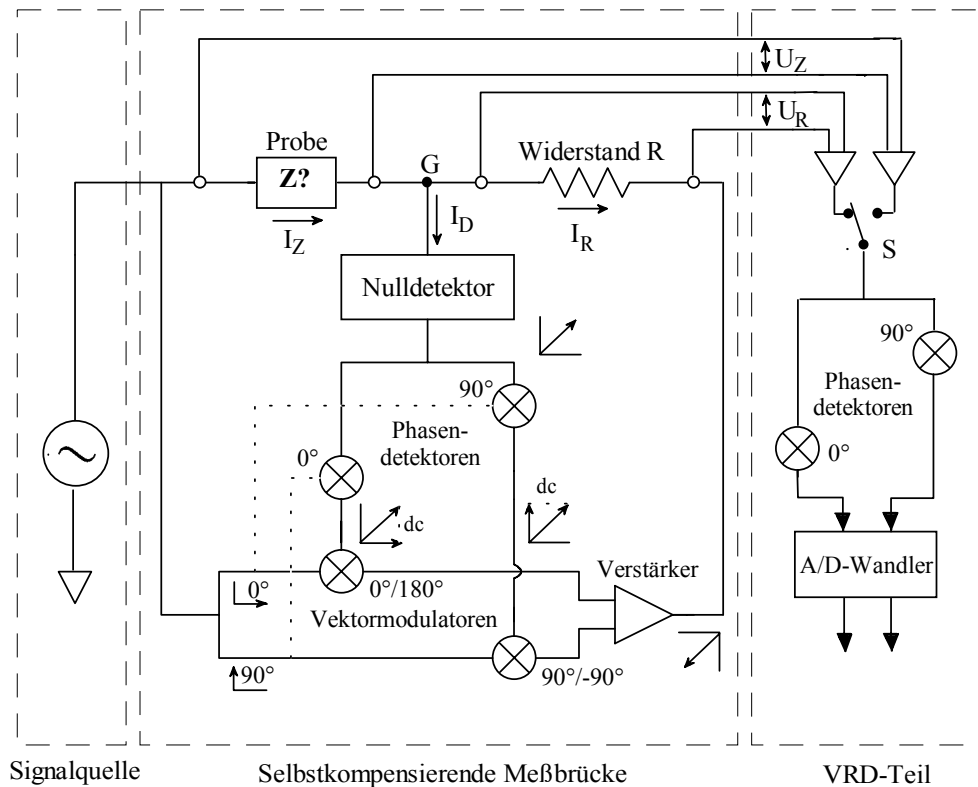


Abb. 4.1: Blockschaltbild des HP 4192A Impedanzanalysators [33].

Der Frequenzgenerator liefert eine Wechselspannung, welche an der Probe Z und dem Widerstand R abfällt, und ein Referenzsignal. Sobald die selbstkompensierende Meßbrücke im abgeglichenen Zustand ist, wird die Impedanz der Probe ermittelt. Die Strö-

me \hat{I}_Z durch die Probe und \hat{I}_R durch den OHM-Widerstand sind anfangs nicht gleich groß, so daß ein resultierender Strom \hat{I}_D fließt. Den Abgleich übernimmt eine Schaltung, die aus einem Nulldetektor und einem Modulatorteil aufgebaut ist und als Operationsverstärker arbeitet. Im unkompensierten Zustand wird vom Nulldetektor ein Wechselstrom registriert und in ein Spannungssignal umgewandelt. Dieses Wechselspannungssignal wird nun durch die Phasendetektoren in eine zum Testsignal des Sinusgenerators phasengleiche 0° -Komponente und in eine um 90° phasenverschobene Komponente aufgespalten. Die Phasendetektoren erzeugen als Ausgangssignal Gleichspannungen, deren Größen und Vorzeichen den Beträgen und Phasenlagen der Komponenten des Eingangssignals proportional sind. Mit diesen Gleichspannungssignalen werden in den Vektormodulatoren die $0^\circ/90^\circ$ -Komponenten des Testsignals amplitudenmoduliert, wobei je nach Vorzeichen der Gleichspannungen die Phasenlage erhalten bleibt oder sich umkehrt. Die modulierten Signale werden anschließend wieder zu einer um 180° phasenverschobenen Wechselspannung zusammengesetzt und verstärkt. Der gesamte Vorgang wiederholt sich solange, bis der Nullabgleich am Verzweigungspunkt G erreicht ist. Die im Blockschaltbild eingezeichneten Vektordiagramme veranschaulichen den Modulationsvorgang.

Die Impedanz ergibt sich aus ihrer Definition und den KIRCHHOFF-Gesetzen zu:

$$\hat{Z}_Z = \frac{\hat{U}_Z}{\hat{I}_Z} = \frac{\hat{U}_Z}{\hat{I}_R} = \frac{\hat{U}_Z R}{\hat{U}_R}. \quad (4.2.01)$$

Betrag und Phasendifferenz von \hat{U}_Z und \hat{U}_R detektiert der VRD („voltage ratio detector“), der die Spannungen abwechselnd abgreift und in 0° - und 90° -Gleichspannungskomponenten zerlegt. Die Umwandlung in digitale Werte und die Berechnung aller weiteren Größen übernimmt das Gerät. Schließlich gilt für den Realteil Y' und den Imaginärteil Y'' der Admittanz:

$$G = Y' = \frac{1}{R} \cdot \frac{U_R(0^\circ) \cdot U_Z(0^\circ) + U_R(90^\circ) \cdot U_Z(90^\circ)}{U_Z^2(0^\circ) + U_Z^2(90^\circ)}, \quad (4.2.02)$$

$$B = Y'' = \frac{1}{R} \cdot \frac{U_R(90^\circ) \cdot U_Z(0^\circ) - U_R(0^\circ) \cdot U_Z(90^\circ)}{U_Z^2(0^\circ) + U_Z^2(90^\circ)}. \quad (4.2.03)$$

Für die Messungen von sehr kleinen Admittanzen (unterhalb von 10^{-9} S) im Frequenzbereich von 10 MHz bis 3 MHz wurde der Hochpräzisionsimpedanzanalysator ALPHA-S HIGH RESOLUTION DIELECTRIC ANALYSER der Firma NOVOCONTROL eingesetzt. Er kann Admittanzen bis zu 10^{-14} S messen und funktioniert als Frequenzganganalysator [34]. Das Blockschaltbild zeigt die wesentlichen Bestandteile des Gerätes.

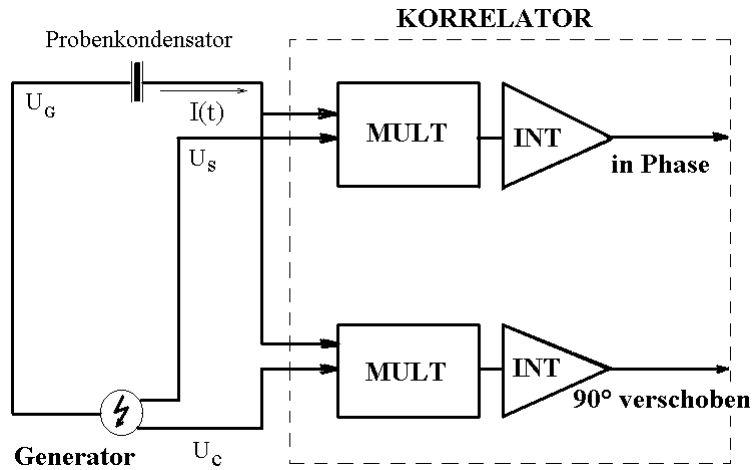


Abb. 4.2: Blockschaltbild des Frequenzganganalysators [35].

Der Frequenzganganalysator bestimmt die Korrelation zwischen der am Probenkondensator angelegten Spannung $U_G = U_0 \sin(\omega t)$ und dem resultierenden Strom $I(t)$. Der Korrelator multipliziert $I(t)$ mit $U_S = U_0 \sin(n\omega t)$ bzw. $U_C = U_0 \cos(n\omega t)$ und anschließend integriert die Produkte $(I(t) \cdot U_S)$ und $(I(t) \cdot U_C)$ über N Perioden der Dauer T (Abb. 4.2). Das Ergebnis ist eine Bestimmung der FOURIER-Koeffizienten:

$$A_n = \frac{2}{NT} \int_0^{NT} I(t) U_0 \sin(n\omega t) dt, \quad (4.2.04)$$

$$B_n = \frac{2}{NT} \int_0^{NT} I(t) U_0 \cos(n\omega t) dt. \quad (4.2.05)$$

Es wird angenommen, daß das System auf das äußere Störfeld linear reagiert, so daß alle FOURIER-Terme mit $n > 1$ durch die destruktive Interferenz wegfallen. Die resultierenden Koeffizienten $A_1 = U_0 I_0 \cos\phi$ und $B_1 = U_0 I_0 \sin\phi$ ergeben mit der Phasenverschiebung ϕ anschließend die gesuchte komplexe Admittanz \hat{Y} oder Impedanz \hat{Z} :

$$\hat{Y} = \frac{1}{\hat{Z}} = \frac{A_1}{U_0^2} + i \frac{B_1}{U_0^2}. \quad (4.2.06)$$

5 Grundlagen der Radio- und Mikrowellenmessungen

Die Bestimmung der komplexen Leitfähigkeit im Frequenzbereich oberhalb von ungefähr 10 MHz kann nicht mehr mit der Impedanzmethode erfolgen. Das elektromagnetische Feld wird nicht mehr quasistationär, und die Abstrahlung von Energie aus den Zuleitungen wird zu hoch. Bei Frequenzen jenseits von ca. 10 MHz werden statt dessen Koaxial- und Rechteckhohlleiter verwendet.

5.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen

Elektromagnetische Wellen, die sich in einer Substanz ausbreiten, werden durch die MAXWELL-Gleichungen beschrieben:

$$\nabla \times \mathbf{H}(t) = \sigma_{dc} \mathbf{E}(t) + \dot{\mathbf{D}}(t), \quad (5.1.01)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(t) = -\dot{\mathbf{B}}(t), \quad (5.1.02)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(t) = \rho(t), \quad (5.1.03)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(t) = 0. \quad (5.1.04)$$

Darin sind \mathbf{H} die magnetische Feldstärke, σ_{dc} die Gleichstromleitfähigkeit, \mathbf{E} die elektrische Feldstärke, \mathbf{D} die elektrische Verschiebungsdichte, \mathbf{B} die magnetische Induktion, ρ die elektrische Ladungsdichte.

Diese Näherung setzt ein Kontinuum voraus und gilt für Frequenzen, die viel kleiner als eine Grenzfrequenz ν_g sind:

$$\nu_g = \frac{\text{Lichtgeschwindigkeit}}{\text{Charakteristische Atomgröße}} \approx \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{10^{-10} \text{ m}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ Hz} \quad (5.1.05)$$

Weiterhin wird angenommen, daß die Gesetze der Theorie der linearen Antwort gelten,

$$\hat{\mathbf{D}}(\nu) = \epsilon_0 \hat{\epsilon}(\nu) \hat{\mathbf{E}}(\nu) = \epsilon_0 \hat{\mathbf{E}}(\nu) + \epsilon_0 \hat{\chi}(\nu) \hat{\mathbf{E}}(\nu), \quad (5.1.06)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(\nu) = \mu_0 \hat{\mu}(\nu) \hat{\mathbf{H}}(\nu), \quad (5.1.07)$$

so daß in einem FOURIER-Raum die eingeführten Gleichungen wie folgt aussehen:

$$\nabla \times \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{v}) = i\omega \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\mathbf{v}) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{v}), \quad (5.1.08)$$

$$\nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{v}) = -i\omega \mu_0 \hat{\mu}(\mathbf{v}) \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{v}), \quad (5.1.09)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\mathbf{v}) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{v})) = \hat{\rho}(\mathbf{v}), \quad (5.1.10)$$

$$\nabla \cdot (\mu_0 \hat{\mu}(\mathbf{v}) \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{v})) = 0. \quad (5.1.11)$$

Es sind $\hat{\varepsilon}(\mathbf{v})$ die komplexe Dielektrizitätsfunktion des Stoffes, $\hat{\mu}(\mathbf{v})$ die komplexe Permeabilitätsfunktion des isotropen und homogenen Stoffes. Für nichtmagnetische Stoffe ist $\hat{\mu}(\mathbf{v}) = 1$. Dies gilt bei allen weiteren Formeln.

Betrachtet man einen homogenen Festkörper, in dem $\nabla \rho = 0$ ist, kann man für elektrische und magnetische Feldstärken durch eine Kombination der Gl.(5.1.08) mit der Gl.(5.1.09) folgende HELMHOLTZ-Gleichungen aufstellen¹:

$$\nabla^2 \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{v}) + \omega^2 c^{-2} \hat{\varepsilon}(\mathbf{v}) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{v}) = 0, \quad (5.1.12)$$

$$\nabla^2 \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{v}) + \omega^2 c^{-2} \hat{\varepsilon}(\mathbf{v}) \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{v}) = 0. \quad (5.1.13)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$). Als allgemeine Lösungen dieser Gleichungen erhält man räumlich periodische Funktionen \mathbf{E} und \mathbf{H} . Da die beiden Gleichungen analog sind, genügt es, nur die Gleichungen für die elektrische Feldstärke weiter zu verfolgen. Der folgende Lösungsansatz

$$\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}_0 \exp(-i \hat{\mathbf{k}} \mathbf{r}) = \hat{\mathbf{E}}_0 \exp(-i \hat{k}_x x) \exp(-i \hat{k}_y y) \exp(-i \hat{k}_z z) \quad (5.1.14)$$

löst die Gl.(5.1.12). Hier ist $\hat{\mathbf{E}}_0$ die komplexe Amplitude des elektrischen Feldes und $\hat{\mathbf{k}}$ der komplexe Wellenvektor, dessen Betrag mit der komplexen Dielektrizitätsfunktion verknüpft ist:

$$\hat{k}^2 = \omega^2 c^{-2} \hat{\varepsilon} = \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}} = \hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2 + \hat{k}_z^2 \quad \Rightarrow \quad \hat{k} \equiv k' - i k'' = \omega c^{-1} \sqrt{\hat{\varepsilon}}. \quad (5.1.15)$$

Durch die Beziehung

$$\hat{k} \equiv \omega c^{-1} \hat{n} \quad (5.1.16)$$

¹ Dabei wird von der Identität $\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ Gebrauch gemacht

kann ein frequenzabhängiger, komplexer Brechungsindex $\hat{n}(\nu)$ eingeführt werden, der mit der komplexen Dielektrizitätsfunktion sehr einfach verknüpft ist:

$$\hat{n}(\nu) \equiv n'(\nu) - i n''(\nu) = \sqrt{\hat{\epsilon}} \quad (5.1.17)$$

Man sieht, daß der Imaginärteil des komplexen Wellenvektors, bzw. des komplexen Brechungsindex, ein Maß für die Absorption der elektromagnetischen Energie ist.

5.2 Wellenausbreitung in Koaxialleitern

Ein System aus einem hohlzylindrischen Metallaußenleiter mit einem Innenradius b und einem zylindrischen metallischen Innenleiter mit dem Radius a heißt Koaxialleiter. Für die weiteren Betrachtungen werden Zylinderkoordinaten verwendet, vgl. Abb. 5.1.

Zwischen Außen- und Innenleiter befindet sich die zu messende Substanz, die homogen, isotrop und nicht magnetisch sei. Eine weitere Annahme besteht darin, daß das Leitermaterial eine unendlich hohe Leitfähigkeit besitzt, so daß im Inneren des Leitermaterials kein elektrisches Feld existiert.

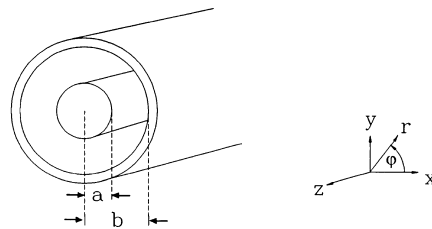


Abb. 5.1: Schematische Darstellung eines Koaxialleiters mit Koordinatensystem.

Die aus den MAXWELL-Gleichungen herleitbaren Bedingungen an Grenzflächen für elektrische und magnetische Felder besagen, daß die Tangentialkomponente von \mathbf{E} und die Normalkomponente von \mathbf{B} stetig sind. Daraus folgt, daß die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes und die Normalkomponente des magnetischen Feldes an den Grenzflächen verschwinden müssen [36, 37]:

$$\mathbf{e}_n \times \hat{\mathbf{E}} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{e}_n \cdot \hat{\mathbf{H}} = 0, \quad (5.2.01)$$

wobei \mathbf{e}_n der Normalvektor der jeweiligen Grenzfläche ist. Es wird davon ausgegangen, daß in dem Koaxialleiter transversal elektromagnetische Wellen,

$$\hat{E}_z = 0 = \hat{H}_z, \quad (5.2.02)$$

die von dem im Experiment verwendeten Wellengenerator erzeugt werden, sich nur entlang der z -Richtung ausbreiten, so daß der Wellenvektor nur die z -Komponente hat. Diese Annahme setzt voraus, daß sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung keine Welle ausbreiten kann und trifft solange zu, wie die Wellenlänge größer als ca. $2(b-a)$ ist (siehe Abb. 5.1). Eine Abschätzung für den Koaxialleiter mit den Innendurchmesser von ca. 1 cm liefert eine maximale Frequenz der Größenordnung von ca. 10^{10} Hz.

Bei höheren Frequenzen wird der Wellenvorgang auch in x - bzw. y -Richtung stattfinden, und eine einfache Beschreibung der Wellenausbreitung im Koaxialleiter ist nicht länger möglich. Eine genauere Betrachtung findet man in der Literatur (z. B. [38, 39]).

Bei einer homogenen Substanz, die den Hohlleiter ausfüllt, sind die elektrischen Feldlinien aufgrund der Zylindersymmetrie und der Tatsache, daß die Leiteroberflächen Äquipotentialflächen sind, nur von der radialen Komponente abhängig. Die elektrische Feldstärke ist dabei [38, 39]:

$$\hat{E}_r \propto \frac{1}{r} \exp(-i\hat{k}_z z). \quad (5.2.03)$$

Die magnetische Feldstärke für nichtmagnetische Substanzen ergibt sich zu:

$$\hat{H}_\varphi \propto \sqrt{\hat{\epsilon}} \hat{E}_r \quad (5.2.04)$$

Das magnetische Feld steht immer senkrecht zum elektrischen Feld. Während die elektrischen Feldlinien radial vom Innen- zum Außenleiter laufen, bilden die magnetischen Feldlinien konzentrische Kreise um den Innenleiter.

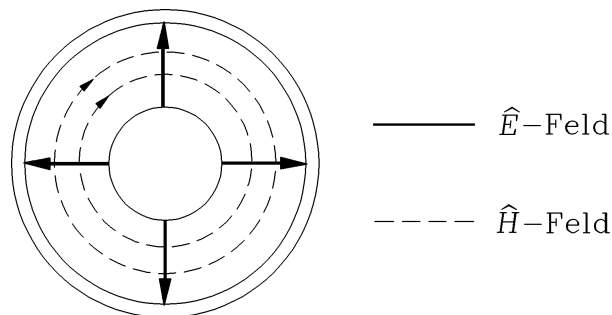


Abb. 5.2 : Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Koaxialleiter [40].

5.3 Wellenausbreitung im Rechteckhohlleiter

Ab Frequenzen von der Größenordnung 10^{10} Hz sind Messungen mit dem Koaxialleiter sehr kompliziert, da die dazu notwendigen extrem kleinen Durchmesser sowie Innenleiter mechanisch sehr schwierig herzustellen sind. Stattdessen verwendet man Rechteckhohlleiter.

Ein Rechteckhohlleiter besteht aus rechtwinklig angeordneten, metallischen Platten.

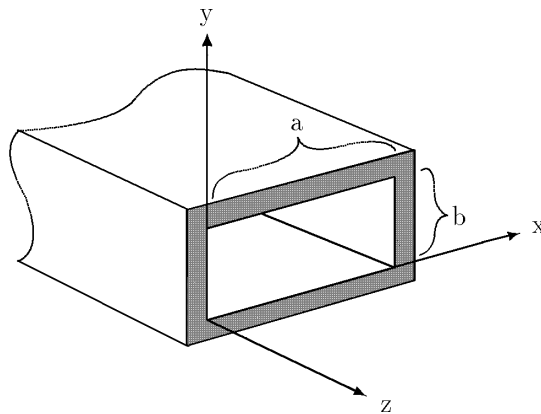


Abb. 5.3: Der Rechteckhohlleiter [40].

In Gegensatz zu einem Koaxialleiter, in dem der Wellenvektor nur eine Komponente entlang der Ausbreitungsrichtung hat, müssen in einem Rechteckhohlleiter infolge der Randbedingungen im allgemeinen noch zwei andere Komponenten berücksichtigt werden.

Da im Vakuum an der Wand für $x = 0$, $y = 0$, $x = a$, und $y = b$ die Tangentialkomponente von \mathbf{E} verschwinden muß, gibt es nur ganz bestimmte erlaubte Werte von k_x und k_y , nämlich

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = j \frac{2\pi}{2a} \quad ; \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = m \frac{2\pi}{2b} \quad ; \quad \begin{matrix} j = 1, 2, 3, \dots \\ m = 0, 1, 2, \dots \end{matrix} \quad (5.3.01)$$

Es bleibt nur der Wellenvektor entlang der z -Richtung, der keiner Wandbeschränkung unterliegt,

$$k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 - k_y^2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \left\{ \left(j \frac{c}{2av} \right)^2 + \left(m \frac{c}{2bv} \right)^2 \right\}}. \quad (5.3.02)$$

Wird k_z imaginär, kann keine Welle sich in z -Richtung ausbreiten. Daraus ergibt sich eine untere Grenzfrequenz ν_R ,

$$\nu_R = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{j}{a} \right)^2 + \left(\frac{m}{b} \right)^2}. \quad (5.3.03)$$

Der Wellenvorhang entlang der Ausbreitungsrichtung kann nur oberhalb ν_R stattfinden.

Die in einem Rechteckhohlleiter möglichen Wellen können in zwei Klassen eingeteilt werden:

- a) TM-Wellen (transversal magnetische Wellen): für sie ist $B_z = 0$,
- b) TE-Wellen (transversal elektrische Wellen): für sie ist $E_z = 0$.

Der kleinste aller Eigenwerte gehört für $a \geq 2b$ zur TE-Welle mit $j = 1$, $m = 0$ (TE₁₀).

Das ist die technisch wichtigste und stabilste Welle. Die Grenzfrequenz ν_R ist dabei

$$\nu_R = \frac{c}{2a}. \quad (5.3.04)$$

Die *reine* TE₁₀-Welle breitet sich aus bis zur Grenzfrequenz des nächsten Eigenwertes (oder der nächsten *Mode*). Es ist am einfachsten, nur diese reine Mode zu behandeln. Wenn der Hohlleiter mit einer nichtmagnetischen Substanz gefüllt ist, setzt man näherungsweise:

$$\nu_R = \frac{c}{\sqrt{\epsilon'}} \frac{1}{2a}. \quad (5.3.05)$$

Dabei werden die Grenzfrequenzen etwas verschoben.

Durch die Hohlleiterabmessung a wird daher der bei dem gegebenen Eigenwert j zur Verfügung stehende Frequenzbereich (wo sich nur eine Mode ausbreitet) eingegrenzt. Einen solchen Frequenzbereich bezeichnet man als Band. Im Bereich von 12 GHz bis 110 GHz wurden fünf Bänder, die P-, K-, R-, U-, und W-Band genannt werden, benutzt.

Band	Frequenzbereich [ν / GHz]	Abmessungen [$(a / \text{mm}) \cdot (b / \text{mm})$]
P	12.0 – 18.0	15.799 · 7.899
K	18.0 – 26.5	10.668 · 4.318
R	26.5 – 40.0	7.112 · 3.556
U	40.0 – 60.0	4.775 · 2.388
W	75.0 – 110.0	2.54 · 1.27

Tab. 5.1: Frequenzbereiche der Bänder und Abmessungen der zugehörigen Hohlleiter.

Theoretisch könnte man schon ab einer Grenzfrequenz von 1GHz den Frequenzbereich zwischen etwa 1 GHz und 2 GHz vermessen, aber die Abmessungen (in diesem Fall ist $a \approx 15 \text{ cm}$) verursachen einen sehr großen Substanzverbrauch, und es ist unpraktisch. Mit zunehmender Grenzfrequenz werden die Abmessungen des Rechteckhohlleiters immer kleiner, und die technischen Ungenauigkeiten der Rechteckhohlleiterkomponenten setzen eine obere Grenze für die Anwendbarkeit dieser Methode.

Der Verlauf des elektrischen und magnetischen Feldes in einem Rechteckhohlleiter ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

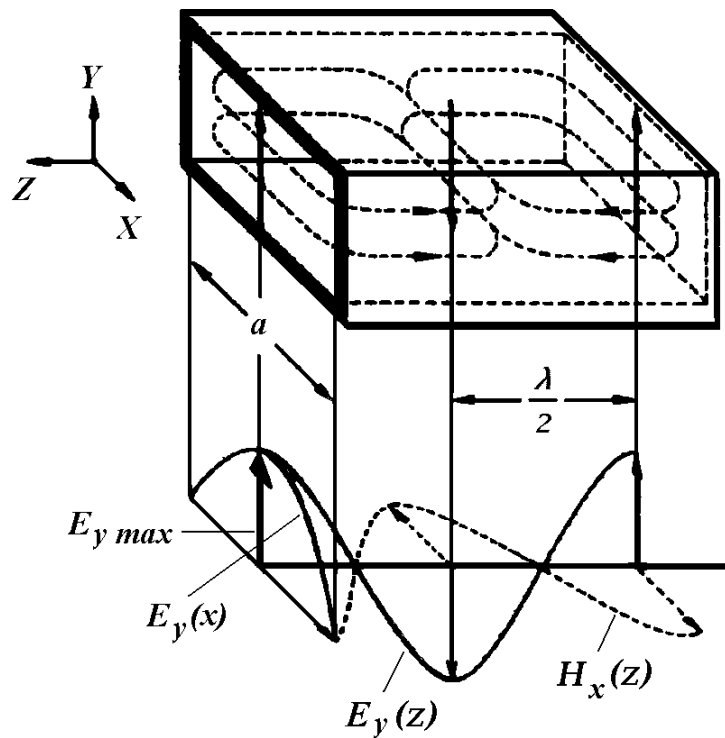


Abb. 5.4: TE_{10} -Wellen im Rechteckhohlleiter [41].

Die von Null verschiedenen Komponenten für eine *reine* TE₁₀-Welle sind:

$$\hat{E}_y \propto \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-i\hat{k}_z z), \quad (5.3.06)$$

$$\hat{H}_x \propto \left(\frac{\varepsilon_0 c^2 \hat{k}_z}{\omega}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-i\hat{k}_z z), \quad (5.3.07)$$

$$\hat{H}_z \propto \left(\frac{i \pi \varepsilon_0 c^2}{\omega a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(-i\hat{k}_z z). \quad (5.3.08)$$

Der Wellenvektor entlang der Ausbreitungsrichtung für eine reine TE₁₀-Mode ergibt sich zu:

$$\hat{k}_z(\nu) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\hat{\varepsilon}(\nu) - \left(\frac{c}{2a\nu}\right)^2}. \quad (5.3.09)$$

5.4 Das Verhalten der elektromagnetischen Welle an Grenzflächen

Trifft eine elektromagnetische Welle während der Ausbreitung **senkrecht** auf eine Grenzfläche zwischen den Medien (1) und (2), wird ein Teil der Welle an dieser Grenzfläche reflektiert, der Rest dringt in das neue Medium (2) ein.

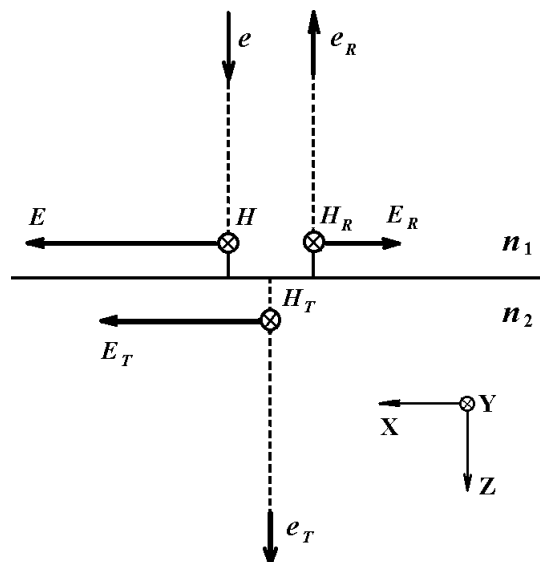


Abb. 5.5: Der senkrechte Einfall einer Welle auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 mit $n_2 > n_1$.

An der Grenzfläche müssen die tangential schwingenden elektrischen Feldstärken $\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}_0 \exp(-i\hat{k}_1 z)$, $\hat{\mathbf{E}}_T = (\hat{\mathbf{E}}_T)_0 \exp(-i\hat{k}_2 z)$, $\hat{\mathbf{E}}_R = (\hat{\mathbf{E}}_R)_0 \exp(+i\hat{k}_1 z)$ und ihre ersten Ableitungen nach z stetig sein:

$$\hat{\mathbf{E}}_T = \hat{\mathbf{E}} + \hat{\mathbf{E}}_R, \quad (5.4.01)$$

$$\hat{k}_2 \hat{\mathbf{E}}_T = \hat{k}_1 \hat{\mathbf{E}} - \hat{k}_1 \hat{\mathbf{E}}_R. \quad (5.4.02)$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen lassen sich folgende Verhältnisse zwischen den reflektierten (\mathbf{E}_R), transmittierten (\mathbf{E}_T) und einfallenden (\mathbf{E}) elektrischen Feldstärken herleiten:

$$\hat{\mathbf{E}}_R = \frac{\hat{k}_1 - \hat{k}_2}{\hat{k}_1 + \hat{k}_2} \hat{\mathbf{E}}, \quad (5.4.03)$$

$$\hat{\mathbf{E}}_T = \frac{2\hat{k}_1}{\hat{k}_1 + \hat{k}_2} \hat{\mathbf{E}}. \quad (5.4.04)$$

Daraus folgt, daß beim Übergang der Welle aus der optisch dünneren in die optisch dichtere Substanz ($n_2 > n_1$) ein π -Phasensprung für die reflektierte Feldstärke erfolgt, so daß die Projektionen der einfallenden und der reflektierten Feldstärken auf die x -Achse verschiedene Vorzeichen haben. Die komplexe Reflexion und die komplexe Transmission für den senkrechten Einfall sind folgendermaßen definiert:

$$\hat{R} = s_R \exp(i\varphi_R) = \frac{\hat{\mathbf{E}}_R}{\hat{\mathbf{E}}} = \frac{\hat{k}_1 - \hat{k}_2}{\hat{k}_1 + \hat{k}_2}, \quad (5.4.05)$$

$$\hat{T} = s_T \exp(i\varphi_T) = \frac{\hat{\mathbf{E}}_T}{\hat{\mathbf{E}}} = \frac{2\hat{k}_1}{\hat{k}_1 + \hat{k}_2}. \quad (5.4.06)$$

5.5 Wechselwirkung zwischen Probe und Feld

Im folgenden soll behandelt werden, wie eine planparallele, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung im Wellenleiter eingesetzte Probe die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle beeinflusst.

An den Grenzflächen wird die Welle teilweise reflektiert, und ihre Amplitude schwächt sich (infolge Absorption) beim Durchlaufen der Probe ab. Durch Mehrfachreflexion an den Phasengrenzen der Probe entstehen unendlich viele Teilwellenzüge. Alle die Probe

bei $z = 0$ in die negative z -Richtung verlassenden Teilwellen bilden die Gesamtreflexion, während die Gesamttransmission durch alle die Probe bei $z = d$ in die z -Richtung verlassenden Teilwellen erzeugt wird.

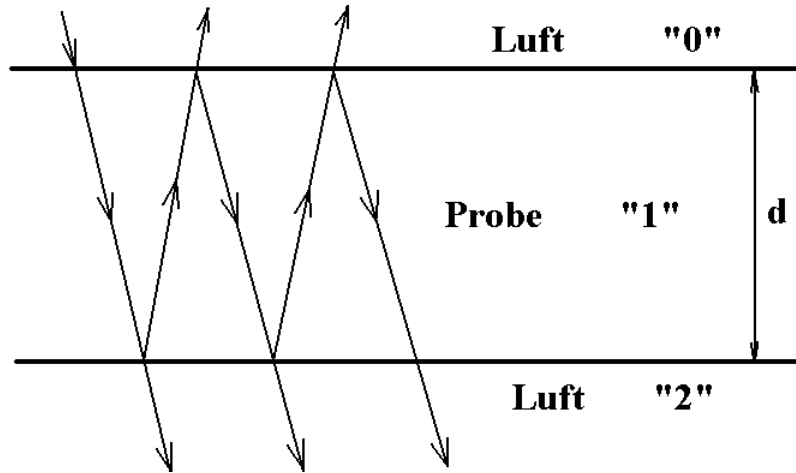


Abb. 5.6: Schematische Darstellung der Teilwellen während ihrer Ausbreitung.

Die Summe aller Veränderungen von Phase und Amplitude der Teilwellen während ihrer Ausbreitung läßt sich als Produkt von Änderungsfaktoren für jeden Teilprozeß beschreiben. Folgende Faktoren sind aus der Abb. 5.6 unmittelbar herzuleiten [42]:

$$\hat{R}_{01} = \frac{k_0 - \hat{k}_1}{k_0 + \hat{k}_1}, \quad \text{Reflexion (Luft} \rightarrow \text{Probe)} \quad (5.5.01)$$

$$\hat{R}_{10} = \hat{R}_{12} = \frac{\hat{k}_1 - k_0}{k_0 + \hat{k}_1} = -\hat{R}_{01}, \quad \text{Reflexion (Probe} \rightarrow \text{Luft)} \quad (5.5.02)$$

$$\hat{T}_{01} = \frac{2k_2}{k_2 + \hat{k}_1} = 1 + \hat{R}_{10}, \quad \text{Transmission (Luft} \rightarrow \text{Probe)} \quad (5.5.03)$$

$$\hat{T}_{12} = \frac{2k_1}{k_2 + \hat{k}_1} = 1 - \hat{R}_{10}, \quad \text{Transmission (Probe} \rightarrow \text{Luft)} \quad (5.5.04)$$

mit dem *reellen* Wellenvektor der Luft $k_0 = k_2 = \omega \cdot c^{-1}$ und dem *komplexen* Wellenvektor der Probe \hat{k}_1 , die weiter entsprechend mit k_L und \hat{k}_p bezeichnet werden. Damit lassen sich die Gesamttransmission und die Gesamtreflexion entwickeln:

$$\hat{T} = \hat{T}_{01} \hat{T}_{12} \exp(-i \hat{k}_p d) (1 + (\hat{R}_{10} \exp(-i \hat{k}_p d))^2 + \dots), \quad (5.5.05)$$

$$\hat{R} = \hat{R}_{01} + \hat{R}_{10} \hat{T}_{01} \hat{T}_{12} \exp(-2i \hat{k}_p d) (1 + (\hat{R}_{10} \exp(-i \hat{k}_p d))^2 + \dots). \quad (5.5.06)$$

Da infolge einer Absorption ($k_p'' > 0$) die Beträge der Summanden immer kleiner als 1 sind, können die Gl.(5.5.05) und (5.5.06) umgeformt werden, indem man sich an die unendliche arithmetische Reihe erinnert:

$$1 + q + q^2 + q^3 + \dots = \frac{1}{1 - q}; \quad |q| < 1. \quad (5.5.07)$$

Damit sehen die Gl.(5.5.05) und (5.5.06) folgendermaßen aus:

$$\hat{T} = s_T \exp(i\varphi_T) = \frac{(1 - \hat{x}^2) \hat{y}}{1 - \hat{x}^2 \hat{y}^2}, \quad (5.5.08)$$

$$\hat{R} = s_R \exp(i\varphi_R) = -\frac{(1 - \hat{y}^2) \hat{x}}{1 - \hat{x}^2 \hat{y}^2}. \quad (5.5.09)$$

Man erhält völlig symmetrische (gegenüber der Vertauschung von $\hat{x} = (\hat{k}_p - k_L) \cdot (\hat{k}_p + k_L)^{-1}$ und $\hat{y} = \exp(-i \hat{k}_p d)$) Ausdrücke, aus denen bei dem bekannten komplexen Wellenvektor und der bekannten Probelänge und für jede Frequenz die Gesamttransmission und die Gesamtreflexion sich direkt ausrechnen lassen. Umgekehrt ist es aber nicht möglich, aus den bekannten komplexen Gesamttransmission und Gesamtreflexion den komplexen Wellenvektor *direkt* zu ermitteln (obwohl das System vier Gleichungen und nur zwei Unbekannte hat), da die komplexen Exponenten mehrdeutig sind.

Es gibt zwei Grenzfälle, bei denen das System von (5.5.08-09) relativ leicht lösbar ist.

1) Die Absorption ist vernachlässigbar klein. Dann verschwindet der Imaginärteil des komplexen Wellenvektors, und die Beträge der Gesamttransmission und der Gesamtreflexion reduzieren sich zu den bekannten AIRY-Formeln:

$$(s_T)^2 = \frac{1}{1 + \left(\left(\frac{2N_R}{1 - (N_R)^2} \right) \sin(k'_p d) \right)^2}, \quad (5.5.10)$$

$$(s_R)^2 = \frac{\left(\left(\frac{2N_R}{1-(N_R)^2} \right) \sin(k'_p d) \right)^2}{1 + \left(\left(\frac{2N_R}{1-(N_R)^2} \right) \sin(k'_p d) \right)^2}, \quad (5.5.11)$$

wobei $N_R = (k'_p - k_L) \cdot (k'_p + k_L)^{-1}$ ist. Die Abbildung 5.7 zeigt in diesem Fall den Verlauf der Beträge der Gesamttransmission und der Gesamtreflexion als Funktion der Frequenz.

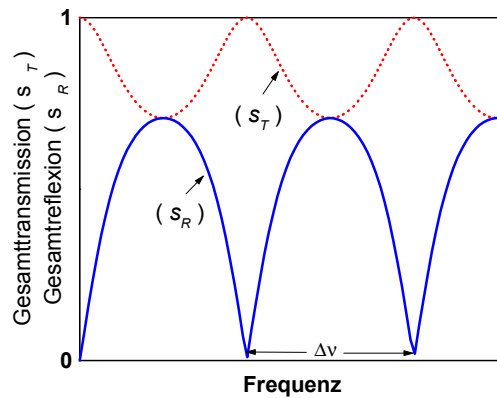


Abb. 5.7: Schematische Darstellung der Beträge der Gesamttransmission s_T und der Gesamtreflexion s_R nach den AIRY-Formeln.

Dabei wurde der Realteil des Wellenvektors k'_p als Konstante angesehen. Man sieht, daß die Welle durch das Medium geht, ohne ihre Energie zu verlieren. Die Kurven haben ausgeprägte Interferenzmuster, und ihre Form bleibt konstant (besonders die Maxima der Gesamttransmission haben dieselbe Ordinate, nämlich 1).

2) Die Absorption ist extrem groß. Dann verschwindet das Interferenzmuster sowohl bei der Gesamttransmission als auch bei der Gesamtreflexion; fast die ganze Energie wird reflektiert und/oder absorbiert, und nur ein kleiner Energiebruchteil wird transmittiert. Wenn man diesen Bruchteil vernachlässigen kann, läßt sich als Abschätzung die Formel für die sogenannte „Metallreflexion“ aufschreiben:

$$k'_p - i k''_p = \frac{\frac{\omega}{c} \cdot \left(\frac{1-s_R}{1+s_R} \right)}{1-s_R \left(\left(\frac{2}{1+s_R} \right) \sin \left(\frac{\varphi_R}{2} \right) \right)^2} - i \frac{\frac{\omega}{c} \cdot \left(\frac{2s_R}{(1+s_R)^2} \right) \sin(\varphi_R)}{1-s_R \left(\left(\frac{2}{1+s_R} \right) \sin \left(\frac{\varphi_R}{2} \right) \right)^2} \quad (5.5.12)$$

Aus dieser Formel ist zu entnehmen, daß der komplexe Wellenvektor (und daher auch die komplexe Dielektrizitätsfunktion) aus der Kenntnis *nur* der Gesamtreflexion (Betrag und Phase) ermittelt werden kann.

5.6 Bestimmung der Dielektrizitätsfunktion aus Meßdaten

Bei Messungen mit dem Koaxialleiter hängt der Betrag des komplexen Wellenvektors entlang der Ausbreitungsrichtung z , nämlich $\hat{k}_p(\nu)$, mit der Dielektrizitätsfunktion $\hat{\epsilon}(\nu)$ durch folgende Gleichung zusammen (vgl. Gl.(5.1.15)):

$$\hat{k}_p(\nu) \equiv k'_p(\nu) - i k''_p(\nu) = \omega c^{-1} \sqrt{\hat{\epsilon}} = \omega c^{-1} \sqrt{\epsilon'(\nu)} \sqrt{1 - i \left(\frac{\sigma'(\nu)}{\epsilon_0 \epsilon'(\nu) \omega} \right)}. \quad (5.6.01)$$

Bei Messungen mit den Rechteckhohlleitern für eine reine TE₁₀-Welle ergibt sich für den Betrag des komplexen Wellenvektors entlang der Ausbreitungsrichtung z (vgl. Gl.(5.3.09)):

$$\hat{k}_p(\nu) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\hat{\epsilon}(\nu) - \left(\frac{c}{2a\nu} \right)^2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon'(\nu) - f_B(\nu)} \sqrt{1 - i \left(\frac{\sigma'(\nu)}{\epsilon_0 (\epsilon'(\nu) - f_B(\nu)) \omega} \right)}. \quad (5.6.02)$$

Der zusätzliche dimensionslose Faktor $f_B(\nu) = c^2 (2a\nu)^{-2}$ ist reell, stets kleiner als Eins und sinkt mit der Frequenz *für jedes Band* von $f_B(\max) \approx 0.63$ bis $f_B(\min) \approx 0.27$.

Dabei hängen $k'_p(\nu)$, $k''_p(\nu)$, $\epsilon'(\nu)$ und $\sigma'(\nu)$ wie folgt zusammen (im Koaxialleiter ist $f_B(\nu) = 0$):

$$k'_p(\nu) = \omega c^{-1} \sqrt{\frac{\epsilon'(\nu) - f_B(\nu)}{2}} \sqrt{\sqrt{\left(\frac{\sigma'(\nu)}{\epsilon_0 (\epsilon'(\nu) - f_B(\nu)) \omega} \right)^2 + 1} + 1}, \quad (5.6.03)$$

$$k_p''(\nu) = \omega c^{-1} \sqrt{\frac{\varepsilon'(\nu) - f_B(\nu)}{2}} \sqrt{\left(\frac{\sigma'(\nu)}{\varepsilon_0 (\varepsilon'(\nu) - f_B(\nu)) \omega} \right)^2 + 1} - 1. \quad (5.6.04)$$

Aus einfachen physikalischen Überlegungen wurden es für $k_p'(\nu)$ bzw. $k_p''(\nu)$ die positiven Vorzeichen gewählt.

Die Umkehrung dieser Relationen bekommt man aus folgender Darstellung:

$$(\hat{k}_p)^2 = (k_p')^2 - (k_p'')^2 - i 2 k_p' k_p'' = (\omega c^{-1})^2 (\varepsilon' - f_B(\nu) - i \varepsilon''). \quad (5.6.05)$$

Beim Vergleich der Real- und Imaginärteile ergibt sich schließlich:

$$\varepsilon'(\nu) = (c \omega^{-1} k_p'(\nu))^2 - (c \omega^{-1} k_p''(\nu))^2 + f_B(\nu), \quad (5.6.06)$$

$$\varepsilon''(\nu) = 2 (c \omega^{-1})^2 k_p'(\nu) k_p''(\nu). \quad (5.6.07)$$

Man sieht, daß es einen dimensionslosen frequenzabhängigen Faktor F gibt,

$$F \equiv \frac{\sigma'(\nu)}{\varepsilon_0 (\varepsilon'(\nu) - f_B(\nu)) \omega} = \frac{\varepsilon''(\nu)}{\varepsilon'(\nu) - f_B(\nu)}, \quad (5.6.08)$$

von dem es abhängt, wie die Energie einer elektromagnetischen Welle sich beim Durchgang in der Substanz ändert. Man unterscheidet zwei Grenzfälle:

1) Der Faktor F ist extrem klein ($F^2 \ll 1$), so daß $k_p''(\nu) \approx 0$ wird. Die Energie einer elektromagnetischen Welle wird in der Substanz kaum absorbiert, so daß der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon''(\nu)$ praktisch verschwindet.

$$\hat{k}_p(\nu) = k_p'(\nu) = \omega c^{-1} \sqrt{\varepsilon'(\nu) - f_B(\nu)}. \quad (5.6.09)$$

Dies geschieht, wenn die Meßfrequenz ν viel größer wird als die charakteristische Konstante $\tilde{\nu}_C$, die die Dimension einer Frequenz hat:

$$\nu \gg \tilde{\nu}_C \equiv \frac{\sigma'(\nu)}{2\pi \varepsilon_0 (\varepsilon'(\nu) - f_B)}. \quad (5.6.10)$$

Daraus ergibt sich je nach Auflösung der eingesetzten Geräte die untere Grenze für den bei der gegebenen Frequenz gemessenen Realteil der Leitfähigkeit.

2) Der Faktor F ist gegenüber 1 extrem groß ($F^2 \gg 1$). Dies geschieht, wenn die Meßfrequenz die charakteristische Konstante $\tilde{\nu}_C$ bei weitem unterschreitet:

$$\nu \ll \tilde{\nu}_C \equiv \frac{\sigma'(\nu)}{2\pi \varepsilon_0 (\varepsilon'(\nu) - f_B)}. \quad (5.6.11)$$

Die Real- und Imaginärteile des komplexen Wellenvektors werden gleich, und der Realteil der komplexen Dielektrizitätsfunktion verschwindet komplett:

$$k'_p(\nu) - i k''_p(\nu) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\sigma'(\nu)}{2\varepsilon_0 \omega}} (1 - i). \quad (5.6.12)$$

Die Energie einer elektromagnetischen Welle wird bei der Ausbreitung durch die Substanz praktisch vollständig absorbiert, und man kann eine charakteristische Distanz (Eindringtiefe) λ_C einführen, die eine Länge bedeutet, bei der die Energie der Welle während der Ausbreitung durch die Substanz um einen Faktor $1/e$ abgesunken ist¹:

$$\lambda_C = \frac{c}{\sqrt{2(\sigma'/\varepsilon_0)\omega}}. \quad (5.6.13)$$

Da im allgemeinen die Meßdaten zwischen diesen zwei Grenzfällen liegen, wurde ein indirektes Simulationsverfahren gewählt. Man gibt für den zu vermessenden Frequenzbereich einen abgeschätzten Verlauf von σ' und ε' vor und berechnet daraus das Transmissions- bzw. Reflexionsspektrum. Die berechneten Spektren werden mit den gemessenen verglichen, und die Werte für σ' und ε' solange variiert, bis eine Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Spektren erzielt wird (Abb. 5.8).

Bei dieser Methode treten in der Regel keine Mehrdeutigkeiten auf, da man hier nicht einzelne Frequenzen, sondern einen ganzen Frequenzbereich betrachtet. Allerdings muß man in einem Frequenzbereich genügend viele Meßpunkte aufnehmen, um alle wichtigen Details der Spektren erkennen zu können. Die neuen Präzisionsgeräte der Firma ANRITSU erlauben es, dieses Verfahren schon ab Frequenzen von 10 MHz anzuwenden.

¹ Für Metalle ist diese Eindringtiefe sehr klein (z.B. für Silber $\lambda_C \approx 1\text{ cm}$ bei 1 Hz), was den sogenannten Skin-Effekt verursacht.

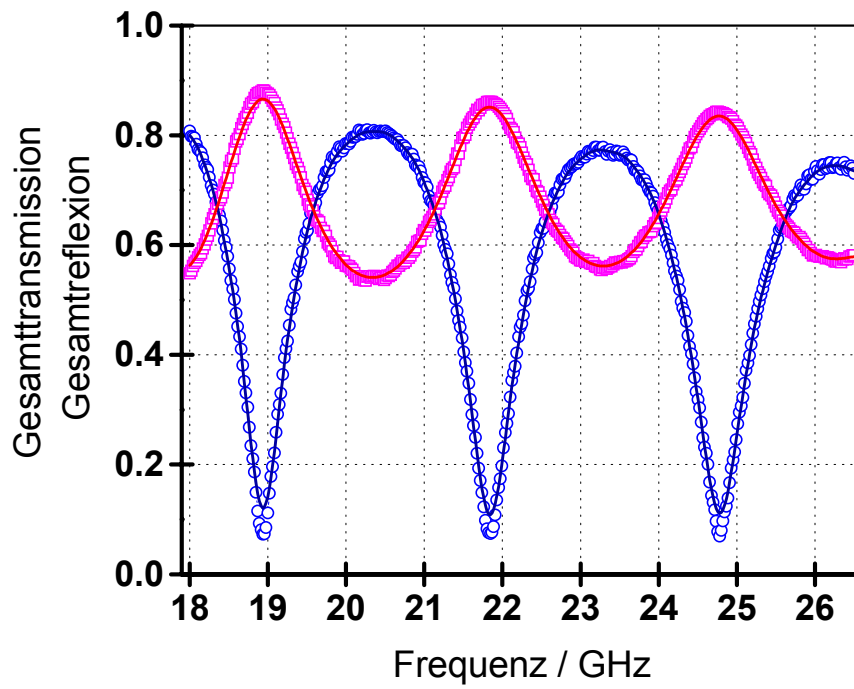


Abb. 5.8: Vergleich zwischen Meßspektren (Quadraten und Kreise) und simulierten Spektren (Linien).

6 Experimentelle Arbeiten

6.1 Herstellung und Präparation der Proben

Ein stöchiometrisches Gemisch aus AgI (Firma MERCK, 99.4%) und RbI (Firma ALFA, 99.8%) wurde in einem Quarztiegel bei 700 K ca. 10 min aufgeschmolzen. Danach wurde der Quarztiegel leicht geschüttelt und nochmals für ca. 5 min in den Ofen gestellt. Die Schmelze von RbAg_4I_5 wurde in einen anderen Quarztiegel, der auf eine Temperatur von 273 K abgekühlt worden war, sehr schnell hineingegossen und dadurch abgeschreckt. Dann wurde der abgekühlte Schmelzbrocken gemörsert und ca. 18 Stunden bei einer Temperatur von 450 K getempert. Das nach dieser Vorgehensweise hergestellte Rubidiumsilberiodid weicht von der stöchiometrischen Zusammensetzung höchstens um 0.1 % ab [9].

Das hergestellte RbAg_4I_5 -Pulver wurde in einen Exsikkator unter Vakuum gelagert. Bei allen Messungen wurden ausschließlich Proben verwendet, die von höchstens 3 Tage vorher hergestelltem RbAg_4I_5 -Pulver stammen. Damit wurde der Einfluß einer Zersetzungsreaktion minimiert. Bei allen Schritten der Herstellung von RbAg_4I_5 wurde stets unter Ausschluß von UV-Licht gearbeitet.

6.1.1 Herstellung der Proben für die Impedanzmessungen

Das getemperte RbAg_4I_5 wurde solange gemörsert, bis ein feines Pulver vorlag, und dann zu zylinderförmigen Tabletten (Durchmesser: 0.6 cm bis 1.5 cm, Dicke: 0.05 cm bis 1.25 cm) gepreßt. Die Dichte der Proben lag dabei zwischen 95% und 99% der Einkristalldichte $\rho = 5.384 \text{ g/cm}^3$.

Um die elektrische Kontaktierung zwischen Probe und Silberelektroden zu verbessern, wurde die Methode der Kathodenzerstäubung („Sputtern“) benutzt.

Bei dieser Methode wird in einer Argon-Atmosphäre unter vermindertem Druck ($p < 10^{-2} \text{ Pa}$) eine Gasentladung erzeugt. Die Ar^+ -Ionen werden im elektrischen Feld beschleunigt und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf die Kathode aus Silber. Dabei werden Atome aus der Kathode herausgelöst, die sich als dünne Schicht auf der Probe

niederschlagen (vgl. Abb. 6.1). In dieser Arbeit wurde das Gerät SCD 005 der Firma BALTEC verwendet. Die Tabletten wurden auf jeder Seite 10 min „besputtert“.

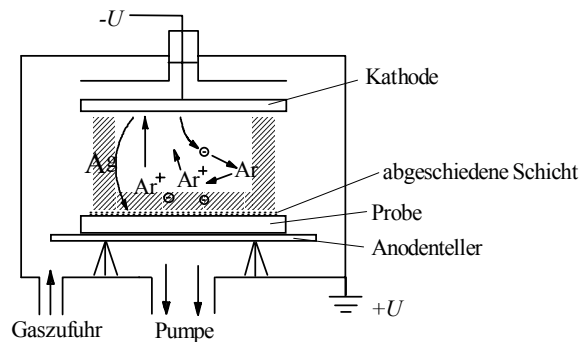


Abb. 6.1: Anordnung zur Kathodenzerstäubung [33].

6.1.2 Herstellung der Proben für die Mikrowellenmessungen

Für die Messungen mit dem vektoriiellen Netzwerkanalysator (VNA) und dem skalaren Netzwerkanalysator (SNA) wurde die gleiche Herstellungsmethode verwendet, nämlich das Pressen des Pulvers in den Koaxial- bzw. Rechteckhohlleiter. Der Preßdruck wurde so gewählt, daß sich das Preßwerkzeug nicht verformen konnte. Die Dichte der Proben lag dabei zwischen 85% und 90% der Einkristalldichte.

Für die Messungen im Koaxialleiter wurde das Pulver mit einem speziellen Werkzeug zwischen zwei Zylinder aus Edelstahl gepreßt. Der innere Zylinder diente als Innenleiter des Koaxialleiters (Abb. 6.2).

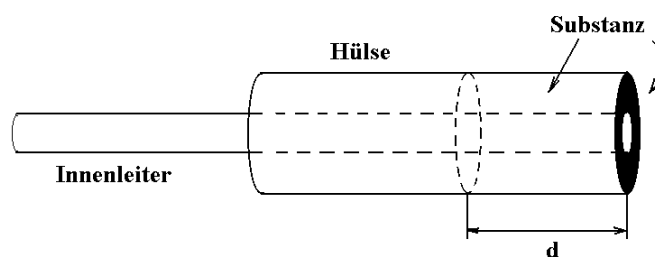


Abb. 6.2: Anordnung zur Koaxialmessungen.

Für die Messungen im Rechteckhohlleiter wurde das Pulver mit einem speziellen Preßwerkzeug zwischen zwei aneinander geschraubte Rechteckhohlleiterteile aus Edelstahl gepreßt (Abb. 6.3).

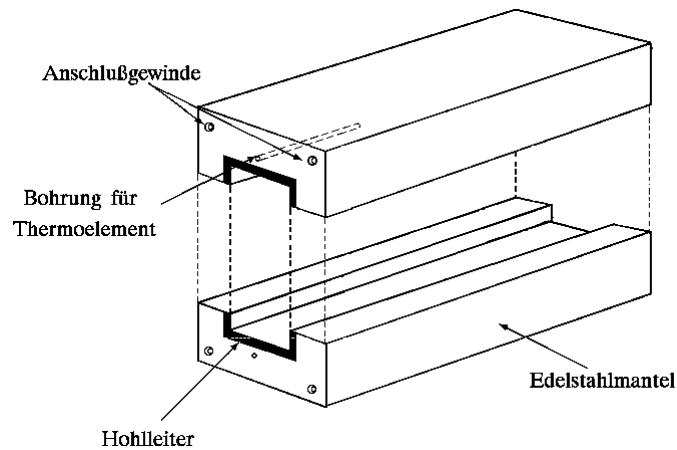


Abb. 6.3: Anordnung zur Rechteckhohlleitermessungen [40].

6.2 Impedanz-, Radio- und Mikrowellenmessungen

Die Leitfähigkeit der RbAg_4I_5 -Proben wurde im Frequenzbereich von 10 mHz bis 0.11 THz bestimmt. Das Temperaturintervall lag im Bereich von 77 K bis 295 K.

6.2.1 Die Impedanzmeßzelle

Bei allen Impedanzmessungen wurde eine spezielle Probenhalterung aus Keramik und Edelstahl verwendet (Abb. 6.4).

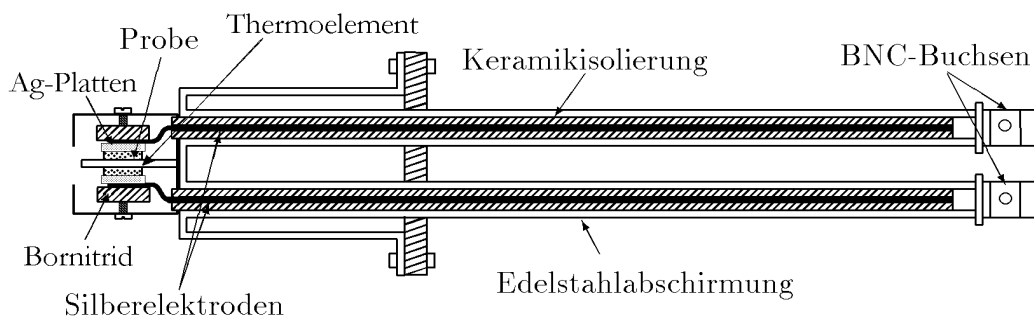


Abb. 6.4: Probenhalterung [43].

Die zu untersuchende zylinderförmige Probe befindet sich zwischen zwei Silberelektroden, die durch Bornitridplättchen von der metallischen Probenhalterung isoliert sind. Um für jede Messung den gleichen Anpreßdruck der Elektroden auf die Probe zu erhalten, wurde zum Festschrauben ein Drehmomentschlüssel verwendet.

Zwischen Bornitridplättchen und Silberelektroden wird je ein Silberdraht geklemmt, der durch eine Edelstahlabschirmung zu den BNC-Anschlußbuchsen geführt wird. Die Silberdrähte haben einen Durchmesser von 0.5 mm und sind durch Keramikröhrchen von der Abschirmung isoliert.

6.2.2 Meßaufbau und Durchführung der Impedanzmessungen

Für die Messungen der Admittanzen bis 1 nS im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz kam ein Impedanz-Analysator HP 4192A der Firma HEWLETT-PACKARD zum Einsatz. Der verwendete Meßaufbau ist in Abb. 6.5 schematisch wiedergegeben.

Die über eine geeichte Zuleitung mit der Meßbrücke verbundene Meßzellenhalterung mit Probe befand sich in einer mit Styropor abgedichteten Kühleinrichtung, die mit Messingspänen gefüllt wurde. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, das so nah wie möglich an die Probe herangeführt wurde. Die Ermittlung der Temperatur, die Steuerung der Meßbrücke sowie die Aufnahme der Daten erfolgte über einen Computer mittels eines Steuerungsprogramms.

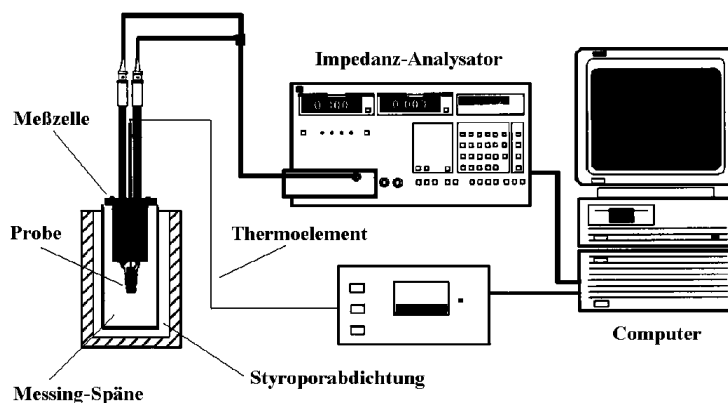


Abb. 6.5: Meßaufbau mit dem HP 4192A-Impedanzanalysator [33].

Für die Messungen bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 103$ K) und sehr kleinen Admittanzen (unter 1 nS) im Bereich von 10 MHz bis 3 MHz wurde der Hochpräzisionsimpedanzanalysator ALPHA-S HIGH RESOLUTION DIELECTRIC ANALYSER der Firma NOVOCONTROL eingesetzt. Obwohl das Gerät über eine eigene sehr empfindliche aktive Meßzelle verfügt, wurden die Messungen trotzdem mit der oben beschriebenen Probenhalterung durchgeführt, da die aktive Meßzelle erst oberhalb von 113 K funktionsfähig ist. Von dieser aktiven Meßzelle, die sich in einem Faraday-Käfig befand, wurden zwei Koaxialkabel an die Meßzellenhalterung angebracht. Nach der Kalibration konnte die Messung durchgeführt werden. Der Meßaufbau ist dem Meßaufbau mit dem Impedanz-Analysator HP 4192A ähnlich (Abb. 6.6). Bei den Messungen mit dem ALPHA-S-Analysator wurde die Messung bei der entsprechenden Temperatur manuell gestartet.

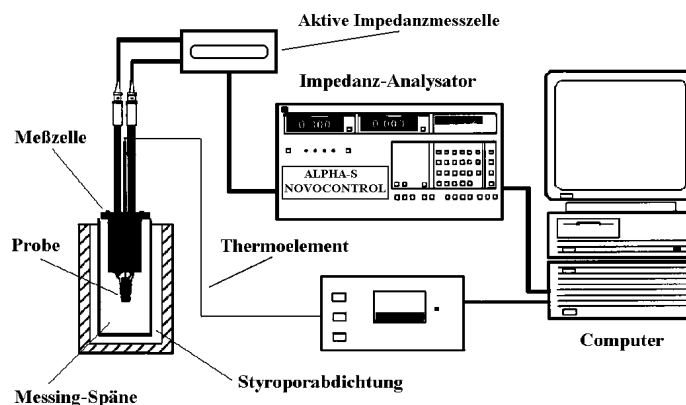


Abb. 6.6: Meßaufbau mit dem ALPHA-S-Impedanzanalysator.

6.2.3 Meßaufbau und Durchführung der Messungen mit dem vektoriellen Netzwerkanalysator

Für die Messungen im Frequenzbereich von 10 MHz bis 60 GHz wurden vektorielle Netzwerkanalysatoren (VNA) des Typs MS4623B bzw. 37397C der Firma ANRITSU eingesetzt. Mit diesen Geräten können sowohl die Amplituden als auch die Phasen der transmittierten und reflektierten Wellen gemessen werden [44]. Mit dem vektoriellen Netzwerkanalysator des Typs NIS4623B wurden unter Verwendung koaxialer Wellenleiter Messungen im Frequenzbereich von 10 MHz bis 6 GHz durchgeführt. Ein Meßbereich der unterschiedlichen Rechteckhohlleiter zwischen 18.0 und 60.0 GHz wurde mit dem Netzwerkanalysator des Typs 37397C abgedeckt.

Beide Geräte verfügen über zwei unabhängige Meßkanäle, mit denen sowohl die Amplitude als auch die Phasendifferenz der von einer Probe transmittierten oder reflektierten elektromagnetischen Welle in Bezug auf die eintretende Welle gemessen werden. Die Geräte setzen sich jeweils aus einer kompakten Einheit, bestehend aus einem Mikrowellen-Generator und einem Empfänger zur Detektion der Mikrowellen, zusammen. Beide Geräte sind in der Lage, eine Welle mit hoher Konstanz der Intensität und Wellenlänge zu generieren. Die Konstanz der Intensität wird über eine interne „Leveling-Loop“ geregelt, die einen Teil der Welle schon vor dem Ausgang detektiert. Es können damit an beiden Anschlüssen (Port 1 und Port 2) Amplituden und Phasenwinkel der Reflexion und der Transmission an beiden Seiten in zwei Richtungen bestimmt werden, wodurch bei einer Auswertung insgesamt acht Informationen zur Verfügung stehen. Die im internen Frequenzgenerator des VNA erzeugten Radio- bzw. Mikrowellen werden über hochwertige Koaxialkabel auf die Meßzelle übertragen und an der Probe zu einem Teil reflektiert und transmittiert. Die Phasendifferenz und das Leistungsverhältnis werden in Bezug auf die ankommende Welle registriert und am Monitor des eingebauten Oszilloskops angezeigt. Der gesamte Frequenzbereich der zu erzeugenden elektromagnetischen Wellen wird automatisch in ca. 1,5 s durchlaufen. Es können dabei bis zu 1601 Datenpunkte in dem jeweiligen Frequenzbereich registriert werden. Den gesamten Meßaufbau zeigt Abbildung 6.7.

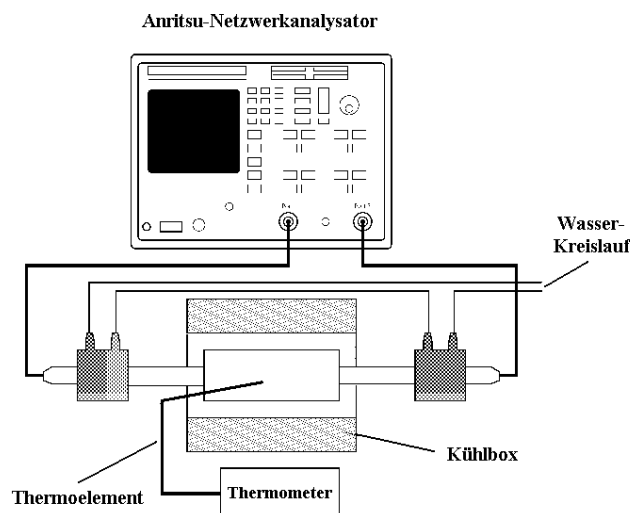


Abb. 6.7: Meßaufbau mit dem VNA [45].

Für die Messungen mit Rechteckbändern wurde an den Koaxialkabeln des VNA 37397C ein entsprechender Adapter verwendet.

Die in den Experimenten verwendete Probenhalterung bestand aus Edelstahl. Vor der Messung wurde die Außenleiterausparung mit den Probenstücken und passenden Edelstahlrohren so zusammengesteckt, daß keine Unterbrechung des Außenleiters entstand. Die beiden Innenleiterstücke wurden verbunden und die Flansche verschraubt. Auf die äußeren Gewinde konnten die Anschlußstücke der Koaxialkabel geschraubt werden.

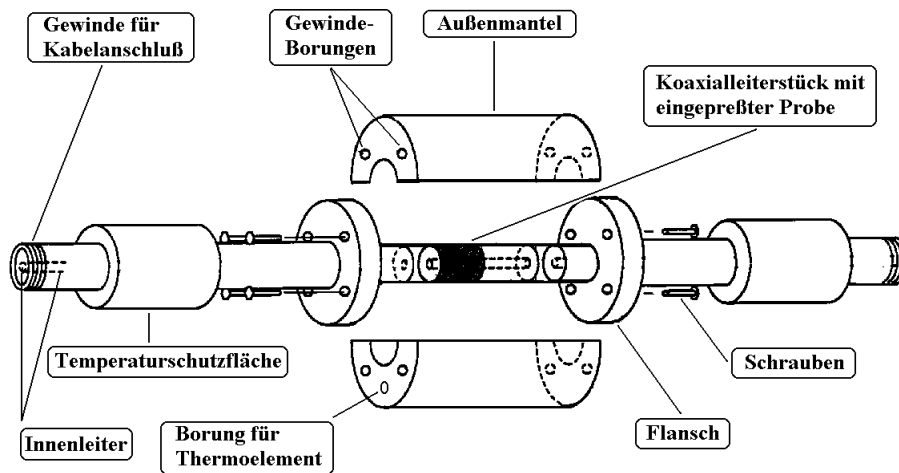


Abb. 6.8: Koaxial-Probenhalterung [46].

Bei den Messungen sollten die von der Probe verursachten Dämpfungen und Phasenverschiebungen ermittelt werden. Um den Einfluß der verwendeten Bauteile zu eliminieren, wurde dieser zunächst durch Leermessungen bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß dieser Einfluß bei den Messungen mit Probe der gleiche ist, lassen sich die von der Probe verursachten Signale durch Subtraktion¹ der bei der Leermessung ermittelten Werte von den bei der Probenmessung ermittelten Werten gewinnen.

¹ Die Subtraktion wird bei Amplituden auf logarithmischer Skala und bei Phaseneinheiten auf nichtlogarithmischer Skala durchgeführt.

6.2.4 Meßaufbau und Durchführung der Messungen mit dem skalaren Netzwerkanalysator

Im Frequenzbereich von 75 GHz bis 110 GHz wurde der skalare Netzwerkanalysator (SNA) HP 8757A mit einem Modul HP 83558A der Firma HEWLETT-PACKARD eingesetzt [47]. Damit lassen sich die Amplituden der von der Probe reflektierten und transmittierten Wellen bestimmen. Abb. 6.9 zeigt den Aufbau mit dem SNA.

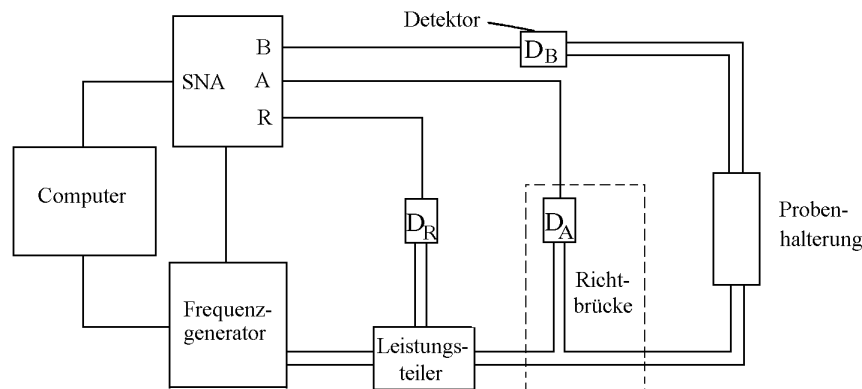


Abb. 6.9: Meßaufbau mit dem SNA [40].

Die im Frequenzgenerator erzeugte Welle wird zunächst zu einem Leistungsteiler geführt, der sie in zwei Wellenzüge gleicher Leistung aufteilt. Der eine Wellenzug dient auch hier wieder als Referenz. Der andere Wellenzug wird zur Probe geführt und dort zum Teil transmittiert, zum Teil reflektiert. Der transmittierte Teil wird vom Detektor B registriert. Der reflektierte Teil wird in eine Richtbrücke geleitet, die auch den Detektor A enthält.

Zuerst wurden alle Detektoren auf bestimmte Dämpfungen kalibriert. Dadurch wurde ein eventuelles nichtlineares Verhalten der Ausgangsspannung als Funktion der Dämpfungsleistung beseitigt.

Die Leistungen der Wellen, die den SNA über die Eingänge A, B und R erreichen, werden aufgenommen, mit den kalibrierten Daten linearisiert und ins Verhältnis zum Referenzsignal gesetzt. Die Steuerung des SNA, den Datentransfer und die Speicherung der Daten übernimmt ein Computer.

Wie bei den Messungen mit dem VNA wurden auch bei dem SNA Leermessungen durchgeführt. Die Transmissionsleermessung erfolgte mit der leeren Probenhalterung. Bei der Reflexionsleermessung wurde ein Kupferkurzschluß an die Stelle gesetzt, an der sich bei der Probenmessung die erste Probenoberfläche befindet.

6.2.5 Temperatureinstellung

Die Probenhalterung für die Impedanzmessungen wurde in eine mit Messingspänen gefüllte Kühleinrichtung hineingesetzt, die aus zwei ineinander gestellten Blecheimern bestand, zwischen denen sich eine Styroporabdichtung befand.

Die Probenhalterung für die Mikrowellenmessungen befand sich in einer speziell angefertigten Kühlbox aus Eisenblech mit Doppelwänden, zwischen denen eine Styroporabdichtung eingesetzt wurde (Abb. 6.10).

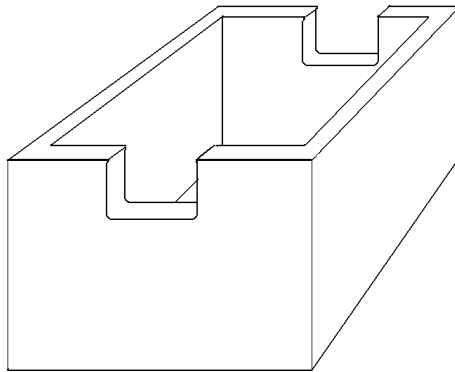


Abb. 6.10: Die Kühlbox für die VNA- bzw. SNA-Messungen.

Ein Deckel, ebenfalls aus Styropor, diente zur Abdichtung der Kühlbox von oben. Die Kühlbox wurde mit Messingspänen gefüllt.

Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, das so nah wie möglich an die Probe herangeführt wurde. Vor der Messung wurde der flüssige Stickstoff in die mit Messingspänen gefüllte Kühleinrichtung/Kühlbox hineingegossen. Nachdem die Probe auf diese Weise bis auf 77 K abgekühlt wurde, war die Temperatur ca. 2 bis 3 Stunden stabil. Danach stieg die Temperatur so langsam, daß sie während der Meßzeit des Gerätes als konstant angenommen werden konnte. Bei den Impedanzmessungen mit dem HP 4192A-Analysator erfolgte die Temperatursteuerung automatisch. Bei den Messungen

mit dem ALPHA-S-Impedanzanalysator sowie bei den VNA- und SNA-Messungen wurde die Messung bei der entsprechenden Temperatur manuell gestartet. Die Temperaturbestimmung bei den Impedanzmessungen erfolgte über ein NiCr-Ni-Thermoelement, das sich nah an der Probe befand. Die Temperatur bei den VNA- und SNA-Messungen wurde mit einem Thermometer der Firma TESTO kontrolliert. Um Temperaturschäden an den Kabeln zu vermeiden, waren die Hohlleiter-Anschlüsse mit einer Heizschlangenvorrichtung versehen.

6.3 Fehlerdiskussion

Die Meßergebnisse unterliegen aufgrund experimenteller Fehlerquellen gewissen Schwankungen. Welche Fehlerquellen zu beachten sind und wie sich diese auf die Genauigkeit der Bestimmung von $\sigma'(v)$ und $\varepsilon'(v)$ auswirken, soll nun diskutiert werden.

6.3.1 Probenpräparation

Wie schon erwähnt wurde, haben die hergestellten RbAg_4I_5 -Proben einen Zusammensetzungsfehler von ca. 0.1%.

Die Dicke und der Durchmesser der Probe wurden mit Hilfe einer Mikrometerschraube, die eine Toleranz von ± 0.001 mm hatte, bestimmt. Wegen des Abschleifens der Zylinderseitenflächen nach dem „Besputtern“ ergab sich für die Impedanzproben ein zusätzlicher Fehler des Quotienten von Probendicke und Probenfläche von maximal 1%. Die Längen und Durchmesser der für die Mikrowellenmessungen verwendeten Proben wurden mit einer Schieblehre bestimmt, die eine Toleranz von ± 0.05 mm aufwies. Der Gesamtfehler des Probenvolumens beträgt ca. 2%.

6.3.2 Temperatur

Während der Impedanzmessungen mit dem Impedanz-Analysator HP 4192A wurden die Proben kontinuierlich mit einer Rate von weniger als 0.2 K pro Minute von 77 K auf Raumtemperatur erwärmt. Die Registrierung aller 65 Meßpunkte einer Isotherme dauerte weniger als eineinhalb Minuten, so daß die Temperaturänderung während des Meßvorganges ca. 0.3 K betrug.

Bei den Messungen mit dem ALPHA-S-Impedanzanalysator (ab 10 mHz) wurde die Meßzelle zusätzlich so abgedichtet, daß die kontinuierliche Temperatursteigerung von 83 K bis 103 K den Wert von 0.1 K/min nicht überstieg, was eine maximale Temperaturänderung während des Meßvorganges von ca. 0.4 K bedeutete.

Die Toleranz des verwendeten Thermoelementes beträgt 0.5 K. Daher ergibt sich ein Fehler bei der Temperaturbestimmung von höchstens ± 1 K.

6.3.3 Impedanzmessungen

Die Impedanzmeßbrücke HP 4192A, die mit der höchsten Auflösung im G/B-Modus eingesetzt wurde, kann die absoluten Leitfähigkeiten zwischen 1 nS und 10 S mit einer maximalen Auflösung von 0.1 nS messen [32]. Bei tiefen Temperaturen liegen die gemessenen Daten teilweise außerhalb des Meßbereichs, so daß die Bestimmung der Leitfähigkeit bei Temperaturen unter 93 K mit Hilfe des ALPHA-S-Impedanzanalysator vorgenommen wurde, der laut Herstellerangabe [34] einen absoluten Fehler von 100% erst 10^{-14} S aufweist.

Die Ausbildung von Raumladungen an den Grenzflächen zwischen Probe und Elektroden verursacht Polarisierungseffekte bei niedrigen Frequenzen. Dieser Effekt wird mit abnehmender Frequenz größer und äußert sich in einem starken Anwachsen des Realteils der relativen Dielektrizitätsfunktion zu sehr großen Werten. Das führt dazu, daß es unmöglich ist, den Wert $\varepsilon'(\nu = 0)$ direkt aus den Messungen mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln. Der Realteil der Leitfähigkeit fällt entsprechend ab.

Induktionseffekte, die bei hohen Frequenzen einen Abfall des Realteils der Leitfähigkeit verursachen können, sind bei niedrigen Leitfähigkeiten schon ab ca. 10 kHz erkennbar.

6.3.4 Messungen mit den vektoriellen Netzwerkanalysatoren

Als Minimalfehler werden vom Hersteller 0.15 dB für den Transmissionsbetrag und 1.1° für die Transmissionsphase angegeben [28]. Damit ergibt sich ein maximaler Fehler von 5 % bei einer Dämpfung von 3 dB.

Die wirklichen Fehler hängen jedoch sehr stark von der Frequenz ab, so daß sie pauschal nicht anzugeben sind. Schwer abschätzbare Fehler ergeben sich durch Reflexionen der Wellenzüge an Übergängen (z.B. vom Kabel zur Probenhalterung) und an den Detektoren. Aufgrund der sehr geringen Gleichstromleitfähigkeit der zu vermessenden Proben von $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ unter 113 K waren die Beträge der Transmissionsdämpfungen bei dem Koaxialleiter trotz Verwendung langer Proben sehr gering, so daß sie von Beträgen der Transmissionsdämpfungen der leeren Probenhalterung nicht zu unterscheiden waren. Damit wird die Transmissionsdämpfung der leeren Probenhalterung pro Längeneinheit zu einer natürlichen Grenze für die Bestimmung des Imaginärteiles des Wellenvektors und damit, der Leitfähigkeit.

6.3.5 Messungen mit dem skalaren Netzwerkanalysator

Hier betragen die aus den technischen Spezifikationen [47] entnommenen Maximalfehler bei der Transmissionsdämpfung ± 0.2 dB und bei der Reflexionsdämpfung ± 0.8 dB. Die tatsächlichen Fehler sind aber größer. Der Grund dafür ist die Reflexion der Wellen an Übergängen und an den Detektoren. Die Maximalfehler betragen in diesem Frequenzbereich etwa $\pm 20\%$ [48].

7 Darstellung der Ergebnisse

7.1 Dispersion der elektrischen Leitfähigkeit

Die folgenden Abbildungen zeigen den Realteil der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz. Um die Meßpunkte besser auseinander zu halten, wurden nicht alle gemessenen Isothermen präsentiert.

Die Abbildung 7.1 zeigt die Ergebnisse der Impedanz-, VNA- und SNA-Messungen an RbAg_4I_5 im Frequenzbereich von 10 MHz bis 0,11 THz bei verschiedenen Temperaturen. Die Abbildung läßt erkennen, daß die mit den verschiedenen Meßmethoden gewonnenen Ergebnisse recht gut aneinander anschließen.

Um die gewonnenen Daten mit den Ergebnissen von HOLZGREVE [8] besser vergleichen zu können, wurden seine Daten im Frequenzbereich von 0,2 THz bis 10 THz den Meßwerten dieser Arbeit hinzugefügt. Im Bereich von 10 MHz bis 6 GHz konnte die Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb 113 K nicht bestimmt werden (siehe Kap. 6). Die Abbildung 7.2 zeigt gesondert die Daten nur für die γ -Phase von RbAg_4I_5 .

Der Verlauf der Isothermen kann in drei Bereiche unterteilt werden. Bei niedrigen Frequenzen ist die Leitfähigkeit frequenzunabhängig, und ihr Wert entspricht der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} . Daran schließt sich zu höheren Frequenzen ein dispersiver Bereich an. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Beginn der Dispersion der Leitfähigkeit zu höheren Frequenzen.

Im Gegensatz zu den Daten von KLOIDT [10] gibt es bei Frequenzen zwischen 75 GHz und 110 GHz im Temperaturbereich von 77 K bis 295 K keinen Hinweis auf die Existenz eines Hochfrequenzplateaus der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit steigt kontinuierlich bis zu einem von HOLZGREVE [8] bereits gemessenen Maximalwert bei der Frequenz von ungefähr 0.48 THz an. Es gab Unklarheiten zwischen den Daten von KLOIDT [10] und den Daten anderer Autoren (z. B. [9]) bei $T = 129$ K. Der gemessene Verlauf der Isotherme bei $T = 129$ K ist ähnlich wie in [9], und der Gleichstromleitfähigkeitswert liegt im Sinne der ARRHENIUS-Auftragung auf derselben Regressionsgerade wie die anderen in der β -Phase erhaltenen Werte (siehe Kap. 7.3).

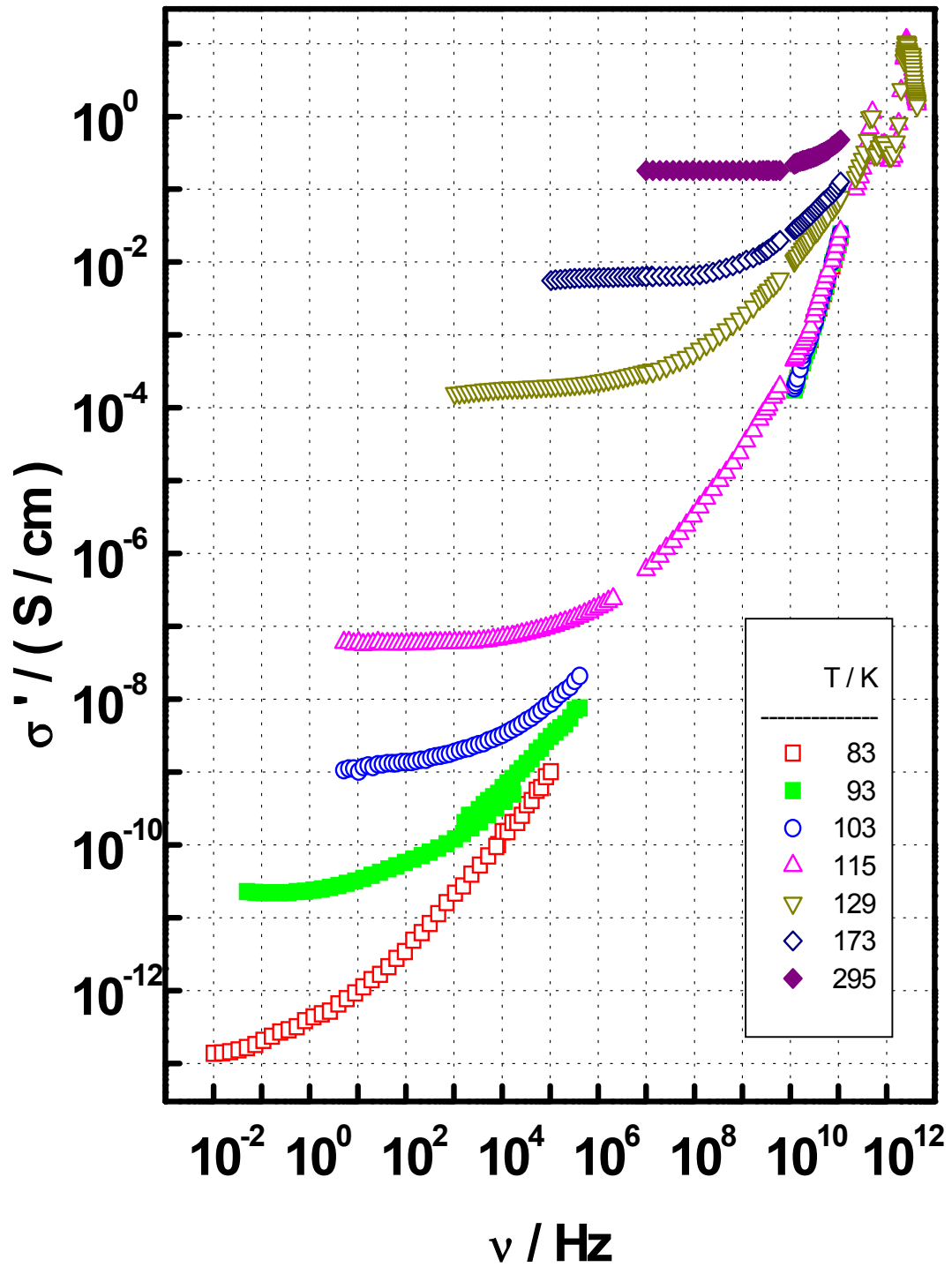


Abb. 7.1: Leitfähigkeit von RbAg_4I_5 als Funktion der Frequenz.

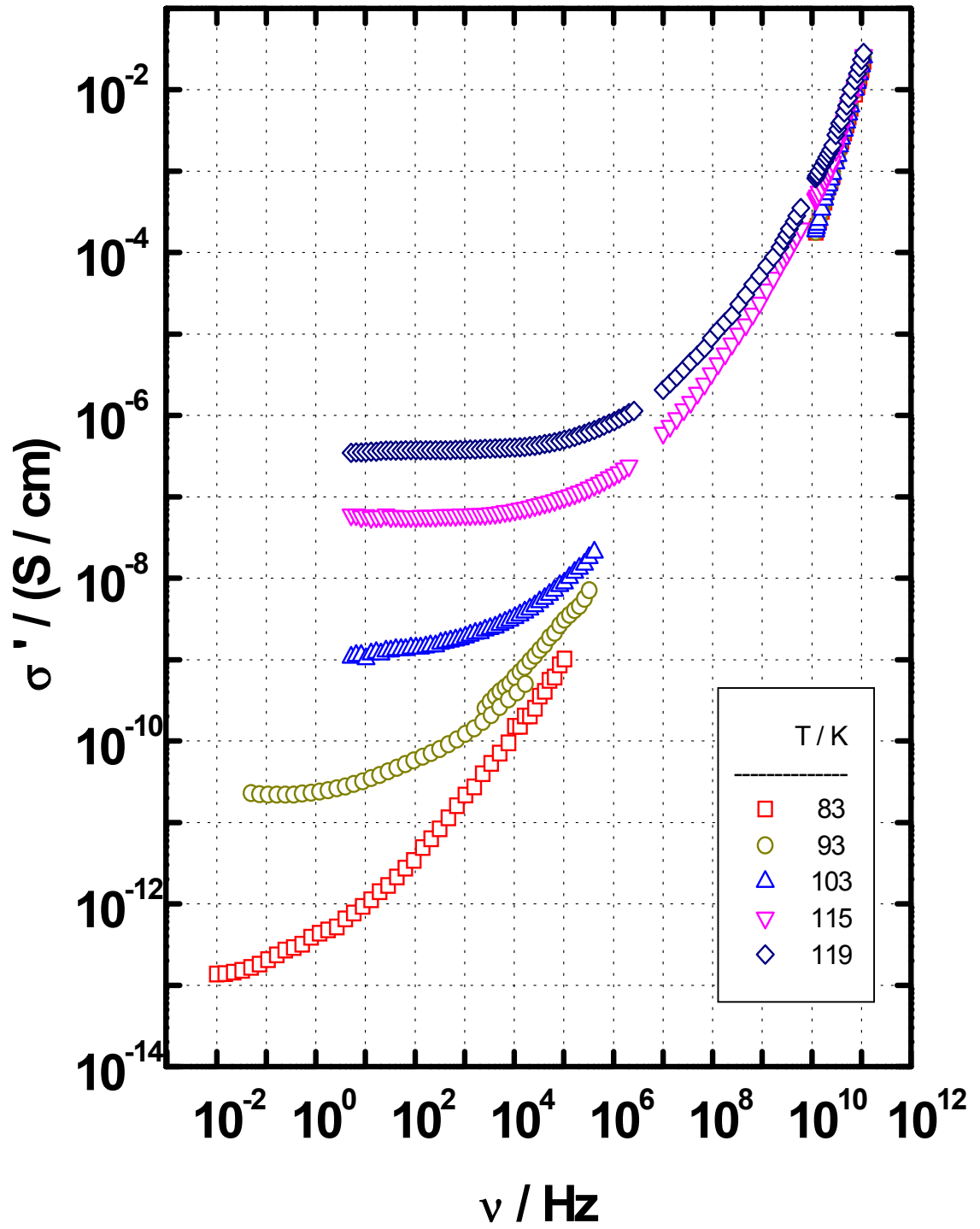


Abb. 7.2: Dispersion der Leitfähigkeit von γ -RbAg₄I₅.

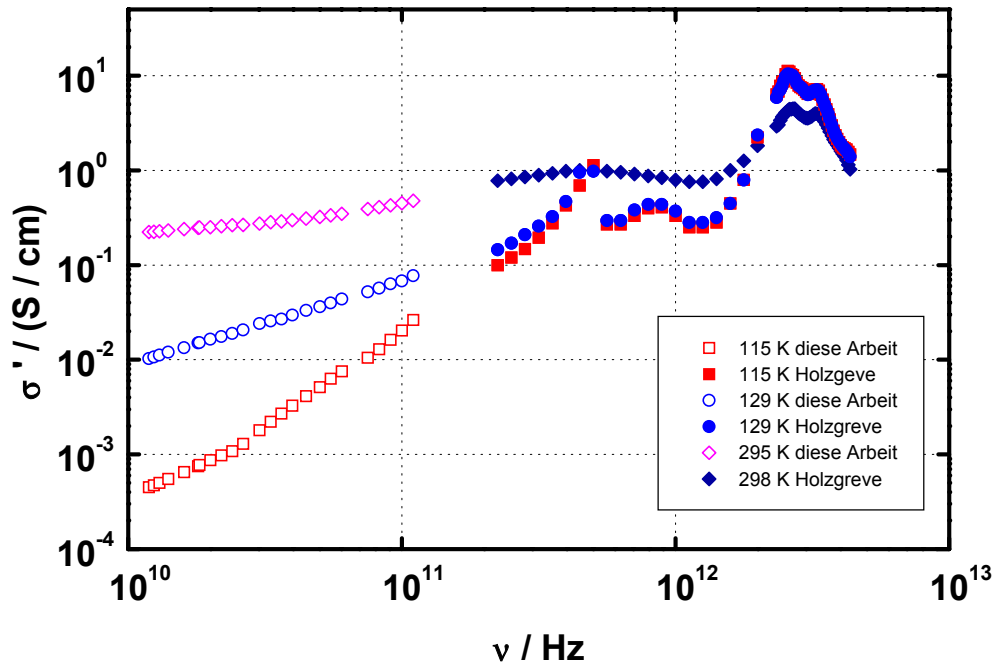


Abb. 7.3: Anschluß von Daten dieser Arbeit an die Daten von HOLZGREVE [8].

7.2 Dispersion der Dielektrizitätsfunktion

Die Abbildungen 7.4 und 7.5 zeigen den Verlauf der Dielektrizitätsfunktion in Abhängigkeit von der Frequenz. Bei niedrigen Frequenzen werden die Spektren von Elektrodipolpolarisationseffekten bestimmt, so daß der Realteil der Dielektrizitätsfunktion sich für $\nu \rightarrow 0$ keinem Grenzwert ϵ_{dc} nähert. Allerdings läßt sich bei einigen Kurven zu kleinen Frequenzen hin eine Tendenz zum Umbiegen in einen Grenzwert erkennen (z.B. bei $T = 115 \text{ K}$). In der einfachlogarithmischen Darstellung sind nur Daten der γ -Phase gezeigt. Im Bereich von 10^7 Hz bis 10^8 Hz waren die Daten mit einem Fehler von ca. 50% behaftet, was der entsprechende Fehlerbalken zeigt. Bei hohen Frequenzen, die allerdings die Schwingungsfrequenzen noch nicht überschreiten, streben die verschiedenen Isothermen einem anderen Grenzwert ϵ_U entgegen, der auf nicht diffusive Vorgänge wie Schwingungs- und Elektronenpolarisation zurückzuführen ist. Ebenso wie bei den Leitfähigkeitsdaten wurden die gewonnenen Daten mit den hinzugefügten Ergebnissen von HOLZGREVE [8] (ab 0.2 THz) dargestellt.

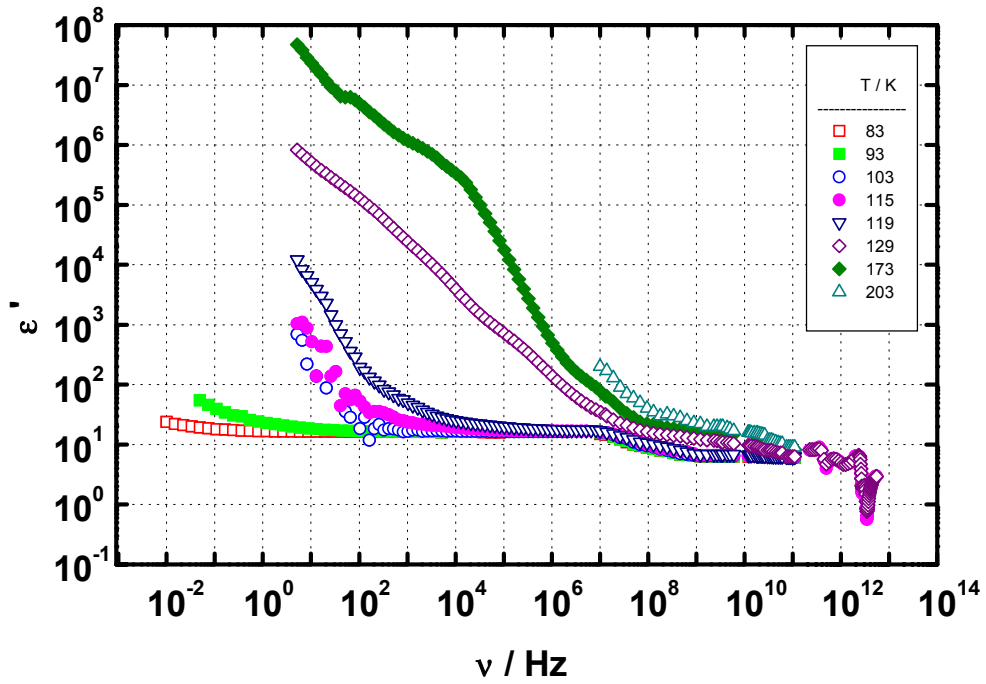


Abb. 7.4: Dispersion der Dielektrizitätsfunktion.

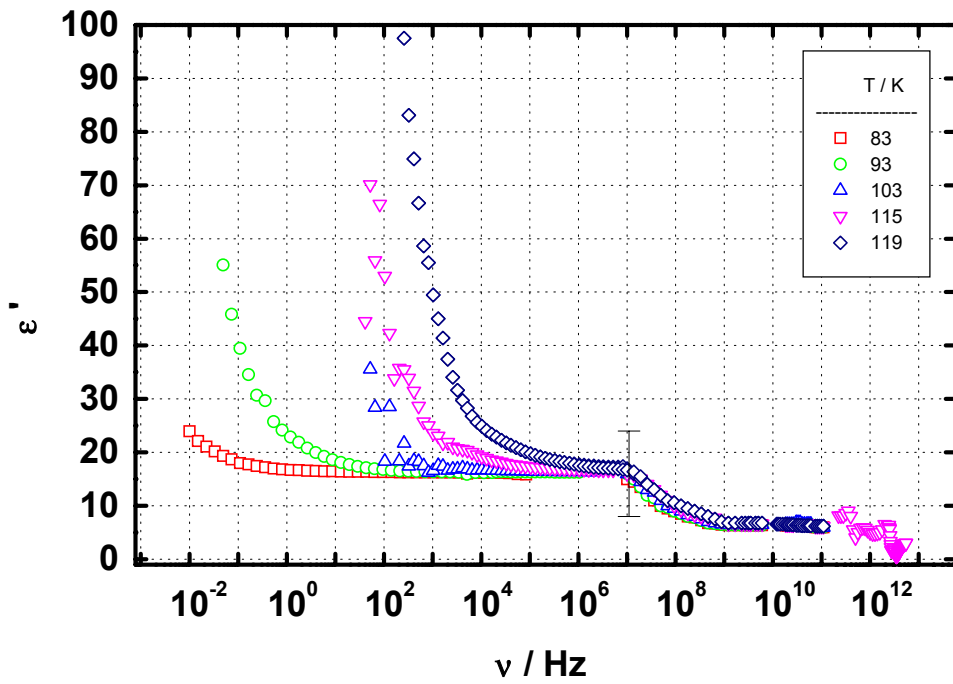


Abb. 7.5: Dispersion der Dielektrizitätsfunktion in der γ -Phase.

7.3 Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit

Im Frequenzbereich unterhalb von 10^7 Hz kann zur Beschreibung des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Probe näherungsweise ein Ersatzschaltbild (siehe Abb. 7.6) verwendet werden.

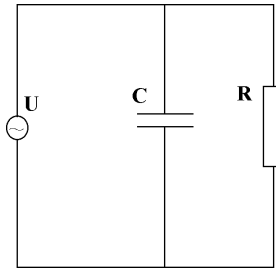


Abb. 7.6: Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator.

Die Impedanz einer solchen Schaltung beträgt:

$$\hat{Z} = (R^{-1} + i\omega C)^{-1} \quad (7.3.01)$$

Durch die Eliminierung von (ωC) bekommt man schließlich eine Kreisgleichung:

$$(Z' - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2 \quad (7.3.02)$$

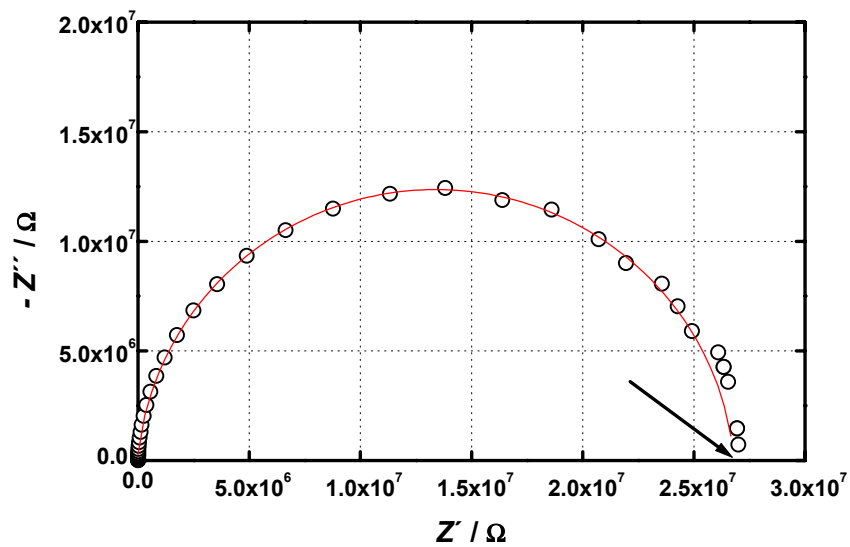


Abb. 7.7: Graphische Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit bei $T=115$ K.

Der Mittelpunkt dieses Kreises liegt auf der reellen Achse. Bei einer Darstellung der Meßdaten (Z'' als Funktion von Z') bildet sich ein Bogen, der als Halbkreis interpretiert werden kann (Abb. 7.7). Dabei lag der Mittelpunkt dieses aus den experimentellen Daten gebildeten Kreises unterhalb der reellen Achse. Der Punkt, an dem der Bogen die reelle Achse erreichen sollte (mit dem Pfeil angedeutet), ist der Gleichstromwiderstand.

Diese Näherung kann sehr gut für die Daten angewendet werden, bei denen die Gleichstromleitfähigkeit relativ niedrige Werte hat. Die Daten wurden mit der Kreisgleichung angepasst, dabei lag die relative Abweichung des Mittelpunktes des angepassten Kreises von der reellen Achse für die Daten der γ -Phase unterhalb von 1%.

Alle Gleichstromleitfähigkeitswerte wurden entweder nach dieser Kreis Anpassungsmethode (und auch zum Vergleich visuell) oder rein visuell aus Daten des Gleichstromleitfähigkeitsplateaus ermittelt, allerdings sind die Werte dann mit einem größeren relativen Fehler behaftet. Nachdem die Gleichstromleitfähigkeitswerte bestimmt wurden, konnte das ARRHENIUS-Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit überprüft werden (Gl.(3.2.11)).

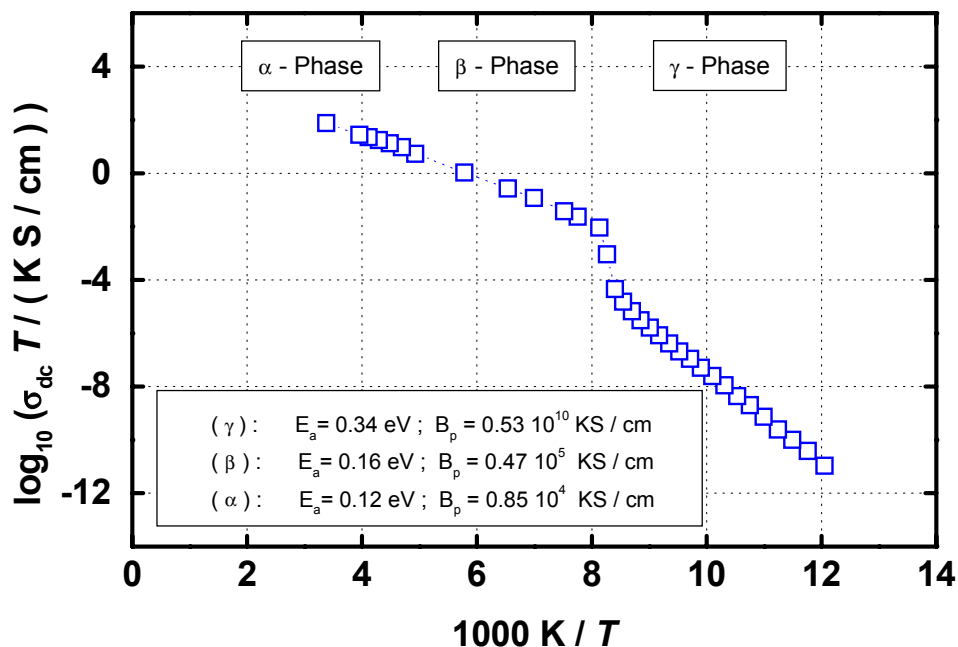


Abb. 7.8: ARRHENIUS-Auftragung der Gleichstromleitfähigkeit.

Aus der Abbildung 7.8 läßt sich entnehmen, daß die Gleichstromleitfähigkeiten von RbAg_4I_5 innerhalb einer Phase einem ARRHENIUS-Gesetz folgen. Die Aktivierungsenergien der α - und β -Phase ($E_a = (0.12 \pm 0.02)$ eV und $E_a = (0.16 \pm 0.02)$ eV) sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [49, 50, 51].

Die Aktivierungsenergie der γ -Phase ($E_a = (0.34 \pm 0.03)$ eV) stimmt mit den Daten von LORENZ ($E_a = (0.28 \pm 0.03)$ eV [11]) nur an der Fehlergrenze überein.

7.4 Skalierung der Ergebnisse

Das sogenannte Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip (TZP) besagt, daß bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Spektren eines festen Ionenleiters sich genau überlagern können, wenn man die Achsen durch irgendwelche Skalierung ändert [52, 53, 54].

Eine Ordinatenkalierung ist offensichtlich (σ'/σ_{dc}), damit alle Isothermen einen Minimalwert 1 haben. Für eine Abszissenskalierung gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Nach SIDEBOTTOM [54] ist der Abszissenskalierungsfaktor dem Wert $(\Delta\varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \sigma_{dc})$ gleich, wobei $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{dc} - \varepsilon_U)$ bedeutet. Eine entsprechende Überlagerung ist in der Abbildung 7.9 präsentiert.

Aus der Theorie der linearen Antwort (Kap. 3) folgt eine Darstellung für $\Delta\varepsilon$:

$$\Delta\varepsilon \propto \frac{1}{T} \int_0^{+\infty} \langle \dot{P}(0) P(t) \rangle dt. \quad (7.4.01)$$

Falls die Temperaturabhängigkeit des Integrals in der Gl.(7.5.03) vernachlässigbar klein ist, wird $\Delta\varepsilon \cdot T = \text{const}$, und man kann statt $\Delta\varepsilon$ eine reziproke Temperatur als Faktor in die Abszissensskalierung einführen. Diese SUMMERFIELD-Skalierung [52] ist in der Abbildung 7.10 präsentiert.

Zur SUMMERFIELD-Skalierung kann man auch durch andere Überlegungen gelangen. Eine Kombination einer zunächst nur qualitativ festgelegten charakteristischen Kreisfrequenz ω_C , die das niederfrequente Ausklingen der Dispersion bzw. den Übergang in die Gleichstromleitfähigkeit markiert, mit dem Diffusionskoeffizienten D ergibt temperaturunabhängige Werte, die in der Nähe der elementaren Sprungdistanz X_0 liegen:

$$X_0^2 = 6D/\omega_C. \quad (7.4.02)$$

Aus der Proportionalität

$$\sigma_{dc} T \propto D \propto \omega_C \quad (7.4.03)$$

und der Temperaturunabhängigkeit der spektralen Form im Anfangsbereich der Dispersion ergibt sich schließlich die SUMMERFIELD-Skalierung.

Eine wesentliche Feststellung ist, daß der Zusammenhang zwischen ω_C und der elementaren Sprungdistanz X_0 von vornherein alle Modelle ausschließen würde, die die Leitfähigkeitsdispersion auf eine Sprungdiffusion in einer Potentiallandschaft zurückführen, in der äquivalente Positionen erst nach Zurücklegung größerer Distanzen erreicht werden [55].

Alle Masterkurven für drei verschiedene Phasen (γ , β und α) weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Bei niedrigen Frequenzen ist ein Gleichstromleitfähigkeitsbereich zu sehen, dann kommt mit steigender Frequenz ein Umbiegebereich, und bei noch höheren Frequenzen schließt sich ein dispersiver Bereich an, in dem die Steigung der Masterkurven mit der Frequenz wächst. Dieses Anwachsen der Steigung hört bei dem Wert 1 auf, und bei hohen Frequenzen können die Schwingungsanteile dazu beitragen, daß die Steigung größer als 1 wird (Abb. 7.9).

Die SUMMERFIELD-Skalierung weist darauf hin, daß (falls die Kreuzkorrelationen vernachlässigt werden können, und die Sprungdistanz X_0 als Konstante angenommen werden darf) die Anzahldichte der beweglichen Ladungsträger (N/V) nicht von der Temperatur abhängt. Innerhalb der γ - und der β -Phase ist dies offensichtlich der Fall, und man sieht eine Überlagerung der Kurven (Abb. 7.10). Somit ist die Anzahldichte der beweglichen Ladungsträger für der β -Phase ca. eineinhalb Dekaden größer als in der γ -Phase.

Ein wesentlicher Aspekt dieses Ergebnisses ist die Unabhängigkeit der Form der Dispersion von der Anzahldichte der beweglichen Ionen und damit von der Stärke der COULOMB-Wechselwirkung, die ein Ion inmitten seiner Nachbarn verspürt. Ganz analoge Skalierungen können auch für die Dielektrizitätsfunktion erstellt werden (Abb. 7.11).

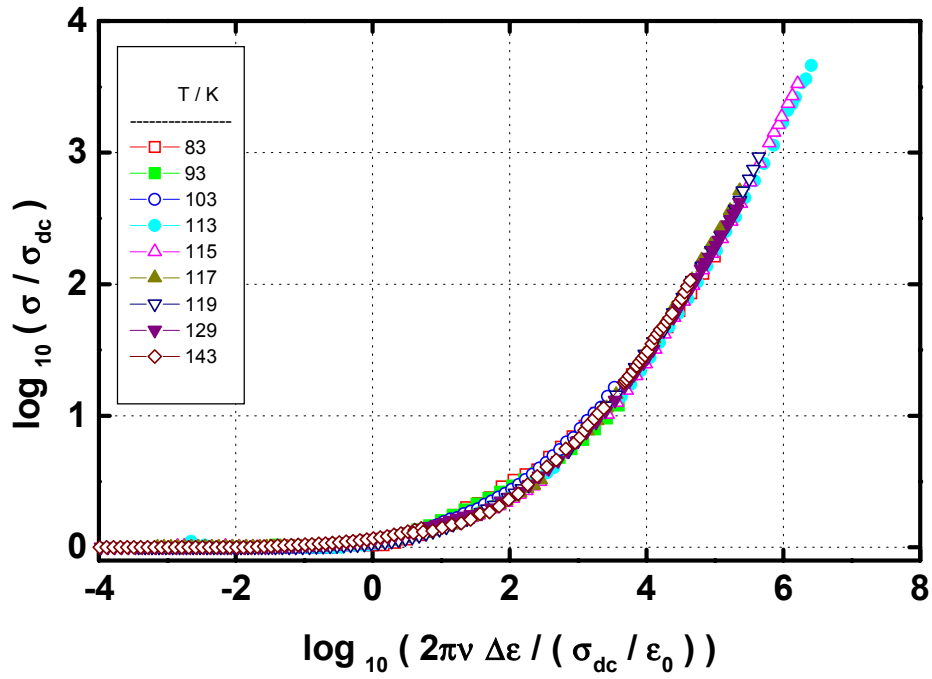


Abb. 7.9: Masterkurven der Leitfähigkeit mit SIDEBOTTOM-Skalierung.

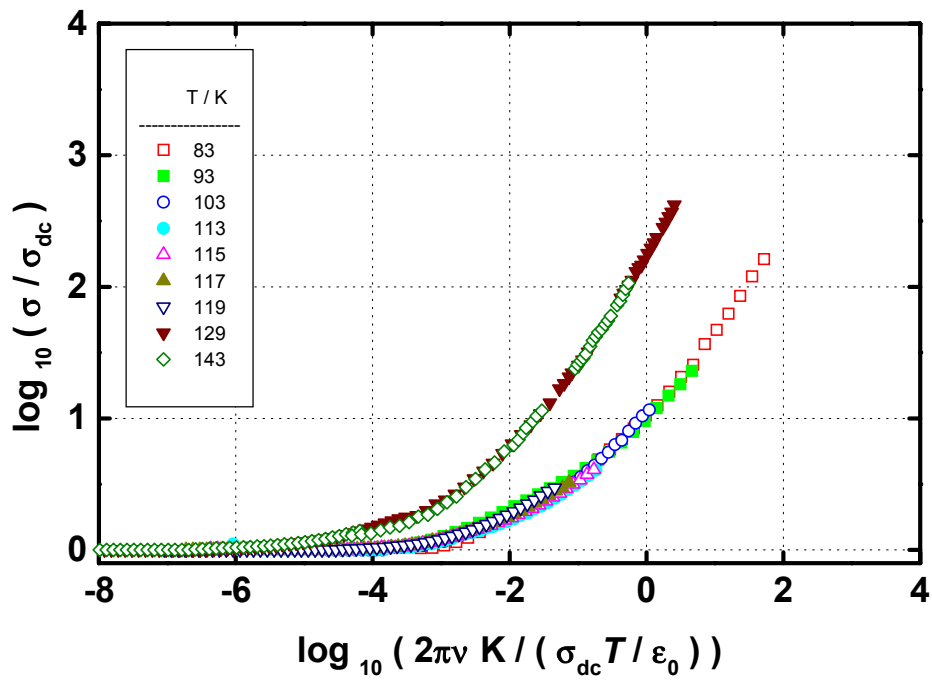


Abb. 7.10: Masterkurven der Leitfähigkeit mit SUMMERFIELD-Skalierung.

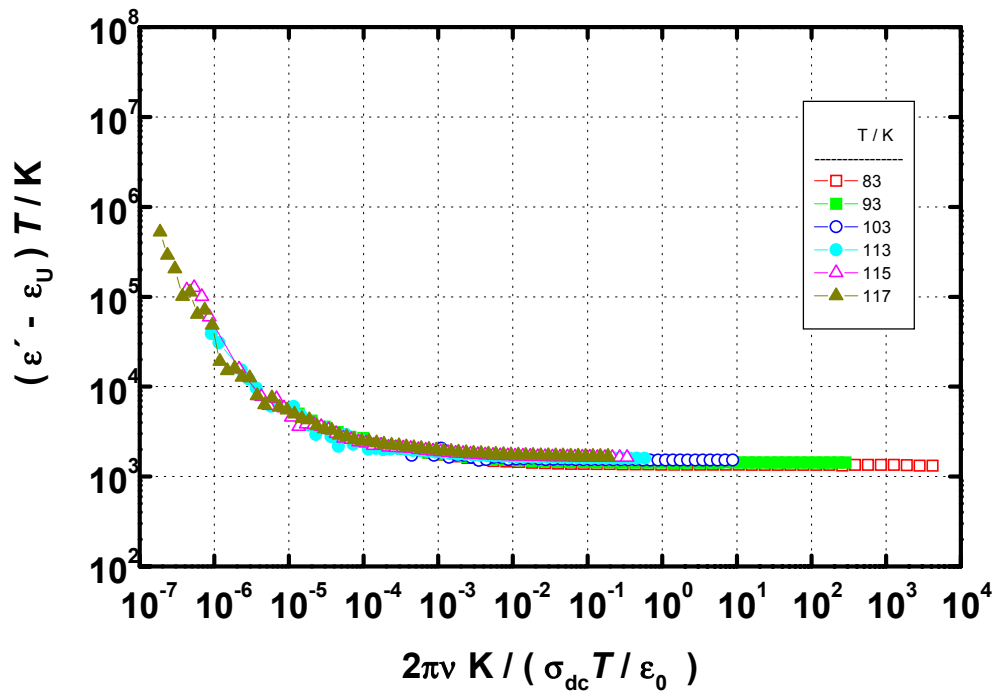


Abb. 7.11: Masterkurven der Dielektrizitätsfunktion.

In der Tabelle 7.1 sind alle wichtigen berechneten Werte aufgeführt.

$T / (\text{K})$	$\sigma_{dc} / (\text{S/cm})$	ε_U
83	$1.33 \cdot 10^{-13}$	6.5
93	$2.17 \cdot 10^{-11}$	6.5
103	$1.27 \cdot 10^{-9}$	6.5
113	$2.78 \cdot 10^{-8}$	6.5
115	$5.85 \cdot 10^{-8}$	6.5
117	$1.31 \cdot 10^{-7}$	6.5
119	$3.83 \cdot 10^{-7}$	6.5
129	$1.85 \cdot 10^{-4}$	7.5
143	$7.81 \cdot 10^{-4}$	7.5
173	$6.13 \cdot 10^{-3}$	7.5
203	$2.62 \cdot 10^{-2}$	9
295	$2.10 \cdot 10^{-1}$	12

Tab. 7.1: Makroskopische Parameter von Rubidiumsilberiodid.

8 Diskussion der Ergebnisse

Der Versuch, das Leitfähigkeitsverhalten von festen Ionenleitern und anderen Festkörpern durch eine mathematische Funktion zu beschreiben, brachte eine Vielzahl von Modellen sowie empirischen Anpassungsfunktionen hervor, die mehr oder weniger gut die experimentellen Spektren der Suszeptibilität bzw. Leitfähigkeit wiedergeben. Eine ausführliche Behandlung dieser Anpassungsfunktionen findet man in verschiedenen Literaturquellen [33, 56, ... 60]. Hier werden nur die Grundzüge der wichtigsten Modellfunktionen dargestellt. Die Beschreibung der translatorischen Diffusionsbewegung der Silberionen in RbAg_4I_5 erfolgt mit dem modifizierten CMR-Modell von FUNKE [12]. Zuerst sind einige allgemeine Bemerkungen zur GREEN-Antwortfunktionen zu machen.

8.1 Allgemeine Eigenschaften der Antwortfunktionen

Alle Antwortfunktionen müssen für $t \rightarrow \infty$ verschwinden, sonst wäre eine FOURIER-Transformation nicht möglich. Während die Stromdichte-Antwortfunktion $G_J(t)$ für große Zeiten unmittelbar verschwindet, muß von der Polarisations-Antwortfunktion $G_P(t)$ erst der Gleichstromleitfähigkeitsanteil (σ_{dc}/ϵ_0) abgezogen werden:

$$\left(G_P(t) - \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0} \theta(t) \right) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0, \quad G_J(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0. \quad (8.1.01)$$

Das Symbol $\theta(t)$ steht für die HEAVISIDE-Distribution:

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t > 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases}. \quad (8.1.02)$$

Für $t = 0$ ist die HEAVISIDE-Distribution eine Nullmenge, damit kann man als Funktionswert für $t = 0$ eine beliebige Konstante (z.B. 0, 1 oder 1/2) setzen.

Dabei kann die Stromdichte-Antwortfunktion $G_J(t)$ in zwei Anteile zerlegt werden:

$$\epsilon_0 \frac{d}{dt} G_P(t) = \epsilon_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0} \theta(t) + \tilde{G}_P(t) \right) = G_J(t) = \left(\sigma_{dc} \delta(t) + \epsilon_0 \dot{\tilde{G}}_P(t) \right), \quad (8.1.03)$$

wobei $\delta(t)$ eine DIRAC-Distribution (eine Erweiterung des KRONECKER-Symbols δ_{mn} auf die Funktionen) ist. $\tilde{G}_p(t)$ bedeutet die Polarisations-Antwortfunktion ohne den Gleichstromleitfähigkeitsanteil.

Durch eine FOURIER-Transformation von $G_J(t)$ bekommt man aus der Gl.(8.1.03) die Leitfähigkeit (vgl. Gl.(3.1.09)):

$$\hat{\sigma}(\nu) = \sigma_{dc} + i \varepsilon_0 \omega \hat{\chi}_R(\nu). \quad (8.1.04)$$

Den zweiten Summanden in der Gl.(8.1.04) kann man rein formal als „Verschiebungsstromleitfähigkeit“ bezeichnen. Das Symbol $\hat{\chi}_R(\nu)$ steht für die rein dielektrische Suszeptibilität.

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich die Suszeptibilität als Funktion der Frequenz,

$$\chi' - i\chi'' = \int_0^{+\infty} G_p(t) \cos(2\pi\nu t) dt - i \int_0^{+\infty} G_p(t) \sin(2\pi\nu t) dt, \quad (8.1.05)$$

in der Umgebung vom Punkt Null in eine Reihe entwickeln (vgl. Gl.(3.1.22)):

$$\chi'(\nu \rightarrow 0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n (2\pi\nu)^{(2n)}}{(2n)!} \int_0^{+\infty} G_p(t) t^{(2n)} dt \right), \quad (8.1.06)$$

$$\chi''(\nu \rightarrow 0) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 2\pi\nu} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{n-1} (2\pi\nu)^{(2n-1)}}{(2n-1)!} \int_0^{+\infty} \tilde{G}_p(t) t^{(2n-1)} dt \right). \quad (8.1.07)$$

Da die Leitfähigkeit ähnlich dargestellt werden kann, ergibt sich für deren Realteil:

$$\sigma'(\nu \rightarrow 0) = \sigma_{dc} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^{n-1} (2\pi\nu)^{(2n)}}{(2n-1)!} \underbrace{\int_0^{+\infty} \tilde{G}_p(t) t^{(2n-1)} dt}_{\text{const}} \right), \quad (8.1.08)$$

$$\sigma'(\nu \rightarrow 0) = \sigma_{dc} + C_2 \nu^2 - C_4 \nu^4 + C_6 \nu^6 - \dots \quad (8.1.09)$$

wobei die C_k Konstanten sind. Diese Konstanten sind alle endlich (sonst wäre die Leitfähigkeit unendlich, was physikalisch sinnlos ist). Diese Entwicklung ist nicht nur für Frequenzen in der Umgebung vom Punkt Null gültig, sondern auch für Frequenzen, die

als klein im Vergleich zur Frequenz $\nu = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi \varepsilon_0 \Delta \varepsilon}$ angesehen werden können (vgl. mit

der SIDEBOTTOM-Skalierung aus Kap. 7).

Eine Auftragung $(\sigma'(\nu) - \sigma_{dc})$ als Funktion der Frequenz ist in der Abbildung 8.1 zu sehen. Man sieht, daß die Anfangssteigung aller Kurven nahezu 2 ist, und weiter läßt sich das Umbiegen bei höheren Frequenzen erkennen.

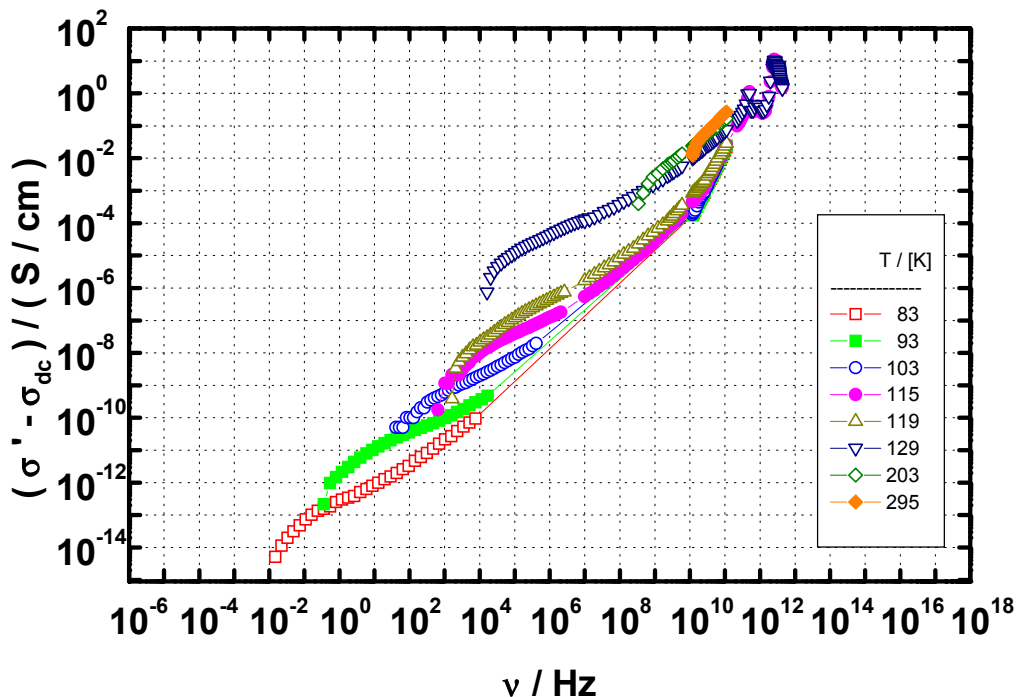


Abb. 8.1: „Verschiebungsstromleitfähigkeit“ von RbAg_4I_5 .

Alle Integrale in der Gl.(8.1.08) müssen konvergieren. Um das zu gewährleisten, muß die GREEN-Antwortfunktion $\tilde{G}_p(t)$ für jedes n , bei dem die Fakultät noch nicht die Konvergenz sichert, schneller abfallen als die entsprechende Potenzfunktion steigt. Damit ist klar, daß die GREEN-Antwortfunktionen keine einfachen Potenzfunktionen sein können. Da die FOURIER-Transformation einer Potenzfunktion t^{-P} für $0 < P < 2$ im Zeit-Raum eine Potenzfunktion im Frequenz-Raum ist [61],

$$\nu^{P-1} \propto \int_0^{+\infty} t^{-P} \exp(-i2\pi\nu t) dt \quad (8.1.10)$$

können die Antwortkoeffizienten (Suszeptibilität oder Leitfähigkeit) wiederum zumindest für „kleine“ Frequenzen keine einfachen Potenzfunktionen sein.

Das asymptotische Verhalten der Suszeptibilität für große Frequenzen bzw. kleine Zeiten bekommt man aus der Entwicklung von $\tilde{G}_p(t)$ für $t \rightarrow 0$ [62]:

$$\tilde{G}_p(t \rightarrow 0) = \tilde{G}_p(0) + \dot{\tilde{G}}_p(0)t + \frac{1}{2}\ddot{\tilde{G}}_p(0)t^2 + \dots \quad (8.1.11)$$

Das Einsetzen der Gl.(8.1.11) in die Gl.(8.1.05) führt zu einer Darstellung der Suszeptibilität ohne den Gleichstromleitfähigkeitsanteil für große Frequenzen:

$$\chi_R'(v \rightarrow \infty) \propto -\frac{\text{const}}{v^2}, \quad (8.1.12)$$

$$\chi_R''(v \rightarrow \infty) \propto \frac{\text{const}}{v^3}. \quad (8.1.13)$$

Die Leitfähigkeit bei großen Frequenzen fällt entsprechend ab:

$$\sigma_R'(v \rightarrow \infty) \propto \frac{\text{const}}{v^2}. \quad (8.1.14)$$

Damit wurde ein einfaches Kriterium hergeleitet, um die analytischen Anpassungsfunktionen auf das Verhalten für kleine und große Frequenzen zu prüfen. Praktisch jedoch wird dieses Kriterium fast ausschließlich nur für die kleinen Frequenzen angewendet (die „großen Frequenzen“ sind auf der hochfrequenten Flanke der Schwingungs-Leitfähigkeit), nämlich: Jede analytische Anpassungsfunktion für die Dielektrizitätsfunktion oder für die Leitfähigkeit muß sich für kleine Frequenzen folgendermaßen darstellen lassen:

$$\varepsilon'(v)_{v \rightarrow 0} = \varepsilon_{dc} - D_2 v^2 + D_4 v^4 - D_6 v^6 + \dots, \quad (8.1.15)$$

$$\sigma'(v)_{v \rightarrow 0} = \sigma_{dc} + C_2 v^2 - C_4 v^4 + C_6 v^6 - \dots \quad (8.1.09)$$

Dabei sind D_k die entsprechenden Konstanten. Für große Zeiten müssen beide Anpassungsfunktionen stark (zumindest exponentiell) abfallen. Da dieses Kriterium allgemein gültig ist, sind alle Anpassungsfunktionen unangemessen, die es nicht erfüllen.

Nach JONSCHER [63, 64] folgt eine Kurve des Realteils der Leitfähigkeit im dispersiven Bereich näherungsweise einem „Potenzgesetz“:

$$\sigma'(v) - \sigma_{dc} = \text{const} \cdot v^\alpha, \quad (8.1.16)$$

dabei sollte der Exponent α immer kleiner als 1 sein.

Diese Näherung widerspricht dem oben eingeführten Kriterium und spiegelt die experimentellen Spektren nur für die ausgewählten kleinen Frequenzintervalle wider (Abb. 8.1). Da hinter diesem „Potenzgesetz“ kein physikalisches Modell steht, ist diese Näherung nur historisch von Bedeutung.

8.2 Modellmäßige Beschreibung der dynamischen Prozesse

Eines der ersten Modelle für die Suszeptibilität kommt von DRUDE. Nach diesem Modell ist jeder Stoff, der *keinen elektrischen Strom leiten kann*, als Ensemble von *gleichen* Oszillatoren aufzufassen [36]. Als derartige Oszillatoren, die durch ein äußeres elektrisches Wechselfeld in erzwungene Schwingungen versetzt werden können, kommen im Festkörper z.B. die induzierten (oder die permanenten) Dipole und quasifreien Elektronen in Frage. Unter der Annahme, daß die Ionen gedämpft an ihre Gleichgewichtslagen gebunden sind, kann man nach dem zweiten NEWTON-Gesetz eine entsprechende Gleichung aufstellen. Wird das Ion aus seiner Gleichgewichtslage um eine Distanz x verschoben, dann gibt es neben der äußeren elektrischen Kraft eine rücktreibende Kraft. Die Beschleunigung ist proportional der Summe aller Kräfte, nämlich der elektrischen Kraft des angelegten Feldes F_1 , und der rücktreibenden F_2 , die auch eine in erster Näherung lineare Dämpfung berücksichtigt:

$$m \ddot{x} = F_1 + F_2 = qE + (-2\beta_r \dot{x} - D_d x). \quad (8.2.01)$$

Das Symbol β_r steht für die Dämpfungskonstante und D_d bezeichnet eine Kraftkonstante.

Setzt man zur Abkürzung:

$$\beta = \beta_r / m ; \quad \omega_0^2 = D_d / m, \quad (8.2.02)$$

und merkt, daß alle Vektoren dieselbe Richtung haben, so kann die Gl.(8.2.01) skalar umgeschrieben werden:

$$\ddot{x} + 2\beta \dot{x} + \omega_0^2 x = (q/m)E, \quad (8.2.03)$$

oder im FOURIER-Raum:

$$(-\omega^2 + 2\beta i\omega + \omega_0^2) \hat{x} = (q/m) \hat{E}. \quad (8.2.04)$$

Die Polarisation der N gleichen Ionen im Volumen V ist proportional der Auslenkung

$$P = (N/V)qx, \quad (8.2.05)$$

so ergibt sich für die gesamte Polarisation:

$$\hat{P}(\omega) = \frac{Nq^2}{Vm} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega} \right) \hat{E}(\omega). \quad (8.2.06)$$

Ein Vergleich mit der Gl.(3.1.05) zeigt, daß für die Suszeptibilität in diesem Fall steht:

$$\hat{\chi}_R(\omega) = \frac{Nq^2}{Vm\epsilon_0} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega} \right). \quad (8.2.07)$$

Die GREEN-Antwortfunktion bekommt man durch die FOURIER-Transformation:

$$\tilde{G}_P(t) = \frac{Nq^2}{2\pi Vm\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\beta i\omega} \right) \exp(i\omega t) d\omega = \frac{Nq^2\theta(t)}{Vm\epsilon_0} Z(t) \quad (8.2.08)$$

Dabei sind drei Fälle zu unterscheiden:

$$Z(t) = \begin{cases} (\omega_0^2 - \beta^2)^{-1/2} \exp(-\beta t) \sin(\sqrt{\omega_0^2 - \beta^2} \cdot t) & \text{für } \omega_0^2 > \beta^2 \\ (\beta^2 - \omega_0^2)^{-1/2} \exp(-\beta t) \sinh(\sqrt{\beta^2 - \omega_0^2} \cdot t) & \text{für } \omega_0^2 < \beta^2 \\ t \exp(-\beta t) & \text{für } \omega_0^2 = \beta^2 \end{cases}. \quad (8.2.09)$$

Nur im ersten Fall führt das Teilchen gedämpfte Schwingungen aus. Die anderen Fälle beschreiben aperiodisch stark gedämpfte Vorgänge.

Eine Zerlegung der Suszeptibilität in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\hat{\chi}_R(\omega) = \frac{Nq^2}{Vm\epsilon_0} \left\{ \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\beta\omega)^2} \right) - i \left(\frac{2\beta\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\beta\omega)^2} \right) \right\}. \quad (8.2.10)$$

Diese Gleichung beschreibt das Verhalten der Suszeptibilität von Ionenleiter (und weiter der Leitfähigkeit) im Schwingungsbereich qualitativ und in manchen Fällen (vgl. [8]) quantitativ sehr gut. Dabei ist ω_0 als Resonanzfrequenz anzusehen.

Ein wichtiger Sonderfall ergibt sich, wenn in der Gl.(8.2.01) die wirksame Masse m verschwindet. In diesem Falle fehlt der erste Term, oder Trägheitsterm:

$$0 = F_1 + F_2 = qE + (-2\beta_r \dot{x} - D_d x). \quad (8.2.11)$$

In Abwesenheit der Trägheit kann die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage nicht über den Gleichgewichtspunkt hinausgehen. Stattdessen findet eine Relaxation statt:

$$\dot{x} + \omega_C x = AqE. \quad (8.2.12)$$

Die Abkürzungen bedeuten:

$$A = (2\beta_r)^{-1}; \quad \omega_C = D_d A. \quad (8.2.13)$$

Die gesamte Polarisation kann dabei folgendermaßen dargestellt werden:

$$\hat{P}(\omega) = \frac{Nq^2 A}{V} \left(\frac{1}{\omega_C + i\omega} \right) \hat{E}(\omega). \quad (8.2.14)$$

Für die Suszeptibilität in diesem Fall (DEBYE-Relaxation [24]) ergibt sich:

$$\hat{\chi}_R(\omega) = \frac{Nq^2 A}{V\epsilon_0} \left\{ \left[\frac{\omega_C}{(\omega_C)^2 + (\omega)^2} \right] - i \left[\frac{\omega}{(\omega_C)^2 + (\omega)^2} \right] \right\}. \quad (8.2.15)$$

Die entsprechende GREEN-Antwortfunktion sieht folgendermaßen aus:

$$\tilde{G}_P(t) = \frac{Nq^2 A \theta(t)}{V} \exp(-\omega_C t). \quad (8.2.16)$$

Für den Realteil der Leitfähigkeit (ohne den Gleichstromleitfähigkeitsanteil) bekommt man schließlich:

$$\sigma'_R(\omega) = \frac{Nq^2 A}{V} \frac{\omega^2}{(\omega_C)^2 + (\omega)^2}. \quad (8.2.17)$$

Der Gleichstromanteil der Leitfähigkeit kann aus dem Modell der unkorrelierten Ionenbewegung („random walk“) entnommen werden. In diesem Modell gibt es keine Kor-

relation zwischen den Richtungen aufeinanderfolgender Sprünge. Für Zeiten, die viel größer als die Dauer des Sprunges (etwa 10^{-12} s) sind, verschwindet dann der zweite Summand in der Gl.(8.1.03) für die Stromdichte-Antwortfunktion $G_J(t)$:

$$G_J(t) = (\sigma_{dc} \delta(t) + \varepsilon_0 \ddot{G}_J(t)) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} G_J(t) = \sigma_{dc} \delta(t), \quad (8.2.18)$$

was im FOURIER-Raum eine konstante reelle Gleichstromleitfähigkeit bewirkt.

Der Verlauf der Kurve für den Realteil der Leitfähigkeit, der nach diesen zusammengesetzten Modellen (DEBYE-Relaxation und „random walk“) konstruiert wurde, zeigt fast alle wichtigen Merkmale der experimentell gewonnenen Kurven: Zuerst kommt ein Gleichstromleitfähigkeitsplateau, dann beginnt mit steigender Frequenz ein dispersiver Bereich, und schließlich ergibt sich ein Hochfrequenzplateau.

Obwohl zur Herleitung dieser Gleichungen relativ einfache Annahmen gemacht wurden, erfüllen sie die oben genannten Kriterien und beschreiben den Verlauf der Real- und Imaginärteile der Suszeptibilität sowie der Leitfähigkeit *qualitativ* gut. Vor allem weicht die Steigung der Leitfähigkeitskurve im dispersiven Bereich von dem Modellwert 2 ab. Sie erreicht diesen Wert nur im Schwingungsbereich.

Um eine *quantitative* Beschreibung zu bekommen und damit die Frage nach den physikalischen Ursachen der Leitfähigkeitsdispersion in festen Ionenleitern zu beantworten, müssen die Bewegungsvorgänge der Ladungsträger im Detail betrachtet werden.

Es ist bekannt, daß in schnellen festen Ionenleitern, zu denen RbAg_4I_5 gehört, mindestens eine Ionensorte eine ungewöhnlich hohe Beweglichkeit besitzt. Diese ist dadurch bedingt, daß die Anzahl der mobilen Ladungsträger geringer ist als die Anzahl der ihnen zur Verfügung stehenden Gitterplätze. Die Ursache dafür ist meistens in einer strukturellen Fehlordnung der beweglichen Ionensorte zu finden. Weiterhin liegt die Höhe der Potentialbarriere für den Platzwechselfvorgang im Bereich der thermischen Energie der Ionen. Um von einem zum anderen Platz zu kommen, muß das Ion eine entsprechende Aktivierungsenergie überwinden. Unmittelbar nach dem Sprung des Ions bleibt eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, daß dieses Ion in seine vorherige Position zurückspringt.

Auf der Grundlage, daß die translatorische Bewegung der Ionen im Festkörper schrittweise durch aufeinanderfolgende Sprünge erfolgt, sind MONTE-CARLO-Simulationen

durchgeführt worden [24, 25], die für die normierte Stromdichteautokorrelationsfunktion in Abb. 8.2 dargestellten typischen Verlauf liefern, der in drei Gebiete eingeteilt werden kann.

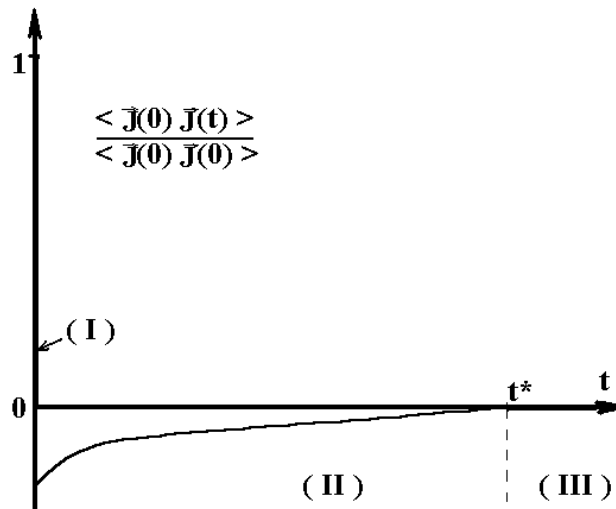


Abb. 8.2: Schematischer Verlauf der Stromdichteautokorrelationsfunktion.

Das erste Gebiet (I) von $t = 0$ bis $t = t_V$ ($t_V \sim 10^{-12}$ s) entspricht sehr kurzen Zeiten, bzw. großen Frequenzen und kann als „Vorwärtssprung-Region“ bezeichnet werden, da hier nur die Korrelation des Sprunges mit sich selbst betrachtet wird. Die normierte Stromdichteautokorrelationsfunktion hat hier ein positives Vorzeichen. Häufig wird der Verlauf der Kurve in diesem Gebiet mit einer DIRAC-Distribution approximiert [65].

Das zweite Gebiet (II) von $t = t_V$ bis $t = t^*$ kann als „Rückwärtssprung-Region“ betrachtet werden, da die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung größer als für einen Vorwärtssprung ist. Die normierte Stromdichteautokorrelationsfunktion ist hier negativ.

Das dritte Gebiet (III) fängt erst bei $t = t^*$ an und ist dadurch charakterisiert, daß die Stromdichteautokorrelationsfunktion praktisch verschwindet. In diesem Gebiet können die frequenzabhängigen Funktionen (z. B. die Leitfähigkeit) durch ihren langzeitigen Limes ersetzt werden. Die reziproke Größe der charakteristischen Zeit $1/t^*$ stellt eine Grenzfrequenz zwischen dem Gleichstrombereich und dem dispersiven Bereich der Leitfähigkeit dar.

Das Problem, die dynamischen Eigenschaften von ionenleitenden Festkörpern theoretisch zu erklären, ist bis heute immer noch nicht gelöst. Man hat es hier mit einem Vielteilchenproblem zu tun, das prinzipiell nicht gelöst werden kann, weil es unmöglich ist, alle Wechselwirkungen vieler Teilchen untereinander analytisch umfassend zu behandeln. Man kann daher nicht erwarten, daß mit Hilfe eines theoretischen Modells die Vielzahl der experimentell beobachteten Fakten in allen Details richtig wiedergegeben werden kann.

Fast alle heutzutage bekannten Modelle enthalten die Annahme, daß für die dreidimensionalen Ionenleiter die Kreuzkorrelationen in der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion vernachlässigt werden können. In diesem Fall kann statt der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion betrachtet werden. Ein Beispiel eines Modells, das auf dieser Annahme basiert, ist das CMR-Modell („The Concept of Mismatch and Relaxation“) von FUNKE [66, 67, 68, 12].

8.3 Das CMR-Modell

Das zu präsentierende Modell betrachtet nur den Hüpfanteil der Leitfähigkeit (also ohne den Schwingungsanteil), was die Anwendbarkeit des Modells auf der Zeitskala begrenzt. Diese Abgrenzung ist von der Größenordnung des Ionensprungs, ca. 10^{-12} s, und „korreliert“ mit der Abgrenzung für die Anwendbarkeit der „klassischen“ Theorie der linearen Antwort (siehe Kap. 3).

8.3.1 Das Leitmotiv

Eine Grundvorstellung des Modells besteht darin, daß sogenannte Vorwärts-Rückwärts-Sprungsequenzen der mobilen Ladungsträger als Folge abstoßender COULOMB-Wechselwirkungen zustande kommen. Dazu betrachte man zunächst die Abbildung 8.3, die das Leitmotiv des Modells wiedergibt:

Das effektive Potential, das ein Ion auf Platz A erfährt, setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen. Zum einen wirkt ein strukturbedingtes Potential (bei Kristallen das Gitterpotential) auf das Teilchen. Hinzu kommt ein Anteil, verursacht durch die abstoßende COULOMB-Wechselwirkungen der beweglichen Ionen der Umgebung. Ist diese

Umgebung in Bezug auf das Zentralteilchen relaxiert, so hat das effektive Potential am Ort A ein absolutes Minimum. Gegeben sei nun die folgende Ausgangssituation: Zum Zeitpunkt $t = 0$ springt das Zentralteilchen thermisch aktiviert über die Potentialbarriere Δ auf Platz B . Bei diesem Sprung entsteht ein elektrisches Dipolmoment, dessen Abbau im wesentlichen durch zwei konkurrierende Relaxationsprozesse bestimmt wird:

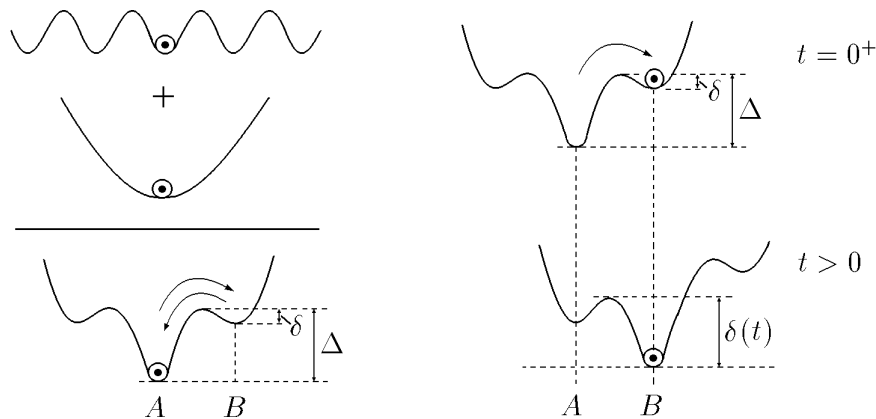


Abb. 8.3: Leitmotiv des CMR-Modells [33].

- Es erfolgt ein korrelierter Rücksprung von B nach A über die relativ kleine Potentialbarriere δ , bevor die Umgebung vollständig relaxiert ist. Der Hinsprung hat sich demnach als erfolglos erwiesen.
- Die Umgebung relaxiert vollständig in Bezug auf Platz B , indem die Nachbarteilchen bevorzugt Sprünge ausführen, die eine Verschiebung des Potentialminimums in Richtung B -Platz bewirken. Hierbei steigt die Höhe der Potentialbarriere δ an, so daß ein Rücksprung nach A mit der Zeit immer unwahrscheinlicher wird. Der Hinsprung des Zentralteilchens war in diesem Fall also erfolgreich.

Die reziproke Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle, ω^{-1} , kann als ein Zeitfenster angesehen werden, durch das die Sprungsequenzen der Ionen beobachtet werden können. Da bei niedrigen Frequenzen der Beobachtungszeitraum sehr lang ist, registriert man nur die erfolgreichen Sprünge. Sie verursachen die frequenzunabhängige Gleichstromleitfähigkeit. Unterschreitet der Beobachtungszeitraum eine bestimmte Zeitdauer, so werden auch Hinsprünge registriert, deren korrelierte Rücksprünge noch nicht erfolgt sind. Damit wird ein Anstieg der Leitfähigkeit festgestellt. Im Hochfre-

quenzbereich wird die Leitfähigkeit wieder konstant, da der Beobachtungszeitraum ω^{-1} hier so klein ist, daß jeder Platzwechselfvorgang zur Leitfähigkeit beiträgt.

Die Aktivierungsenergie eines erfolgreichen Sprunges setzt sich aus dem Anteil des Hinsprunges des Zentralions und dem Anteil der Relaxationssprünge der Nachbarionen zusammen. Daher ist die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit größer als die der Hochfrequenzleitfähigkeit, die dem Wert Δ entspricht, der Energiebarriere des Hinsprunges von A nach B .

8.3.2 Mathematische Beschreibung des Modells

Zur mathematischen Beschreibung dieser zeitabhängigen mikroskopischen Prozesse werden Ratengleichungen aufgestellt, aus denen man als zentrale Modellfunktion den sogenannten zeitabhängigen Korrelationsfaktor $W(t)$ erhält. $W(t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein korrelierter Rücksprung eines Teilchens von B nach A zur Zeit t noch nicht erfolgt ist. Der zeitabhängige Verlauf von $W(t)$ ist in Abbildung 8.4 in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt und läßt sich in drei Bereiche unterteilen:

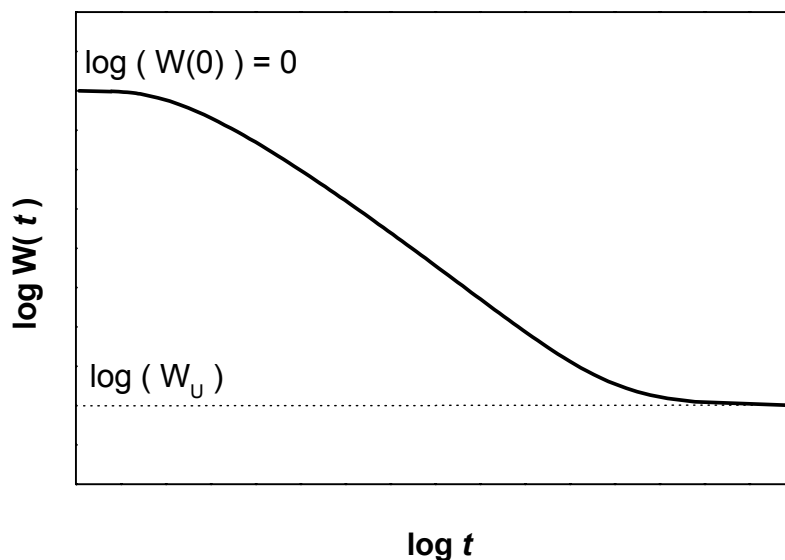


Abb. 8.4: Schematische Darstellung des zeitabhängigen Korrelationsfaktors $W(t)$.

Im Bereich kurzer Zeiten ist $W(t)$ definitionsgemäß gleich 1. Mit zunehmender Zeit wird die Wahrscheinlichkeit für einen korrelierten Rücksprung von B nach A geringer, und $W(t)$ sinkt im mittleren Zeitbereich II auf kleinere Werte ab. Bei langen Zeiten erreicht die Funktion $W(t)$ schließlich einen Grenzwert W_U . Ein korrelierter Rücksprung findet nicht mehr statt, d.h. W_U gibt die *Erfolgswahrscheinlichkeit* eines thermisch aktivierten Vorwärtssprungs an.

Eine Verbindung zwischen der Modellfunktion $W(t)$ und der komplexen frequenzabhängigen Leitfähigkeit liefert die „klassische“ Theorie der linearen Antwort. Nach der Gl.(3.1.30) ist die Leitfähigkeit proportional zur Fouriertransformierten der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion der Teilchen. Unter Betrachtung der Selbstkorrelation der Teilchensprünge, ausgedrückt durch die DIRAC-Distribution $\delta(t)$, und die Rate der korrelierten Rücksprünge, gegeben durch die zeitliche Ableitung von $W(t)$, erhält man für die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion den Ausdruck:

$$\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle = \frac{1}{2} X_0^2 \Gamma_R \{ \delta(t) + \dot{W}(t) \}, \quad (8.3.01)$$

wobei X_0 die Sprungdistanz ist. Γ_R bezeichnet die Rate der thermisch aktivierten Vorwärtssprünge. Die letztere Größe ergibt sich zu:

$$\Gamma_R = m\Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right). \quad (8.3.02)$$

Hierin ist m die Anzahl der nächsten Nachbarplätze, die durch die Potentialbarriere vom Platz A getrennt sind. Γ_0 ist die Versuchsfrequenz, in der eventuell Entropiebeiträge enthalten sein können, so daß diese Frequenz nicht die Bedeutung einer Schwingungsfrequenz haben muß.

Die Modellfunktion $W(t)$ ist durch folgende Beziehung mit dem mittleren Verschiebungsquadrat verknüpft:

$$W(t) = (X_0^2 \Gamma_R)^{-1} \frac{d}{dt} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle. \quad (8.3.03)$$

Eine andere wichtige Funktion in Rahmen des Modells ist die Fehlanpassungsfunktion $g(t)$. Für $t = 0$ ist diese Funktion auf 1 normiert. Sie klingt für große Zeiten auf Null ab. Anschaulich ist diese Funktion eine normierte Distanz zwischen der tatsächlichen Posi-

tion des Ions und der Position, bei der das Ion in Bezug auf die Nachbarpositionen optimal relaxiert wäre. Hierzu wird angenommen, dass die Fehlanpassung des Zentralions nicht nur für seinen eigenen korrelierten Rücksprung, sondern auch für die Umordnung seiner beweglichen Nachbarn als treibende Kraft fungiert und daß die Sprungbewegung der Nachbarn durch dieselben zeitabhängigen Funktionen (z. B. mittleres Verschiebungsquadrat) beschrieben werden kann, wie die des Zentralions selbst. Daraus ergeben sich folgende Gleichungen, die im Modell eine zentrale Rolle spielen:

$$-\dot{g}(t) = A(g(t))^K W(t). \quad (8.3.04)$$

$$-\frac{\dot{W}(t)}{W(t)} = -B \dot{g}(t). \quad (8.3.05)$$

A , B und K sind Konstanten. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion viel stärker zeitabhängig ist als $g(t)$ [12].

Die beiden Gleichungen lassen sich als eine Differentialgleichung auffassen:

$$-\frac{d}{dt} \tilde{W}(t) = AB \exp(-B) \left(\frac{1}{B} \ln \tilde{W}(t) \right)^K \tilde{W}^2(t). \quad (8.3.06)$$

Hier wurde eine Abkürzung eingeführt: $\tilde{W}(t) = W(t) / W_U$. Diese Gleichung ist nicht mehr analytisch, sondern nur numerisch lösbar.

Die drei eingeführten Konstanten (A , B und K) haben eine anschauliche Bedeutung.

A , die die Dimension einer Frequenz hat, ist dem Wert der Leitfähigkeit im Hochfrequenzplateau proportional: $A \propto \sigma_U$.

Die dimensionslose Konstante B ist folgendermaßen definiert:

$$\frac{\sigma_{dc}}{\sigma_U} = W_U = \exp(-B). \quad (8.3.07)$$

Wenn σ_{dc} und σ_U beide ARRHENIUS-aktiviert sind, ist B proportional der reziproken Temperatur:

$$B \propto \frac{1}{T}. \quad (8.3.08)$$

Die dimensionslose Konstante K wirkt auf die Form der Dispersionskurve des Modells. Ein steigender Wert von K bedeutet ein Abflachen der Kurve im Bereich des Einsetzens der Dispersion (Abb. 8.5).

Mit fallender Temperatur nimmt σ_U / σ_{dc} immer größere Werte an. Es zeigt sich, dass die berechnete Steigung in der doppeltlogarithmischen Darstellung von Abbildung 8.5 für beliebig großes σ_U / σ_{dc} mit steigender Frequenz kontinuierlich zunimmt und gegen eins strebt, diesen Grenzwert jedoch nie erreicht.

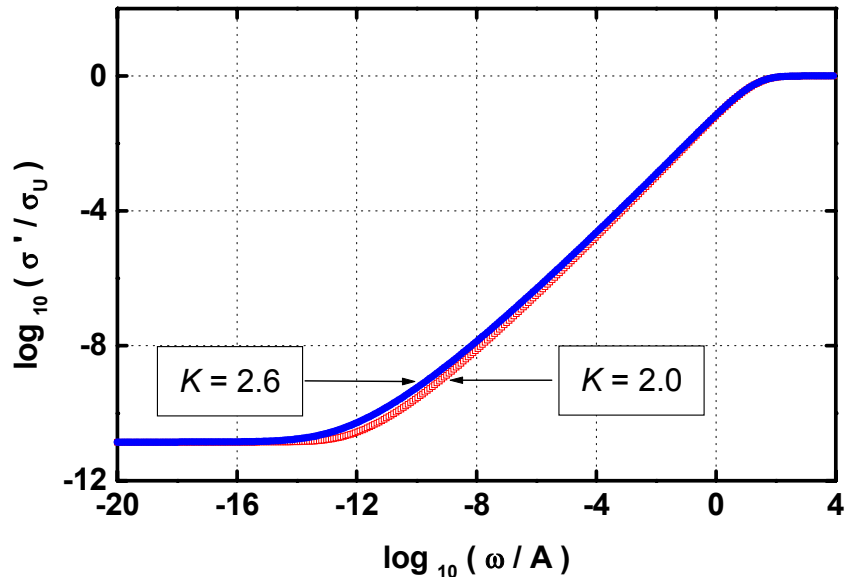


Abb. 8.5: CMR-Modellspektren für $B = 25$ mit $K = 2.0$ und $K = 2.6$.

Die drei oben eingeführten Konstanten lassen sich zu einer Konstante ω_C mit der Dimension einer Frequenz zusammenfassen:

$$\omega_C = A \cdot B^{1-K} \exp(-B). \quad (8.3.09)$$

Diese Größe ist eine reziproke charakteristische Zeit τ_C . Nach dieser Zeit verliert das Ion sein „Gedächtnis“ vom vorherigen Platz und hüpft unkorreliert auf die anderen Plätze („random walk“-Verhalten). Dementsprechend kann man ω_C als Hüpftrate der zufälligen Bewegung bezeichnen:

$$\omega_C \approx \Gamma_C = \Gamma_R \cdot W_U = \frac{6D}{a_0^2}. \quad (8.3.10)$$

Dabei ist a die Ausdehnung eines Gebiets, in dem das Ion zeitweise „gefangen“ ist. Für $K = 2$ ist a offenbar die elementare Sprungdistanz X_0 .

Bei sehr kurzen Zeiten (mit $g(t) \approx 1$) entwickeln sich die Gleichungen (8.3.04-05) zu:

$$-\dot{W}(t) = AB W^2(t). \quad (8.3.11)$$

Die Lösung der Gl.(8.3.11) mit der Anfangsbedingung $W(0) = 1$ lautet dann:

$$W(t) = (1 + ABt)^{-1}. \quad (8.3.12)$$

Mit Hilfe des „Spiegelbildansatzes“ [12] lässt sich die FOURIER-Transformation dieser Gleichung wie folgt darstellen:

$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma_U} = \frac{1}{1 + 2AB/(\pi \omega)}. \quad (8.3.13)$$

Die Kombination von A und B ($\omega_E = A \cdot B$) kann dabei als eine charakteristische Frequenz angesehen werden, die den Anfang des Hochfrequenzplateaus symbolisiert (Abb. 8.6). Mit anderen Worten markieren die Frequenzen ω_C und ω_E den Anfang und das Ende der Dispersion im Sinne des CMR-Modells.

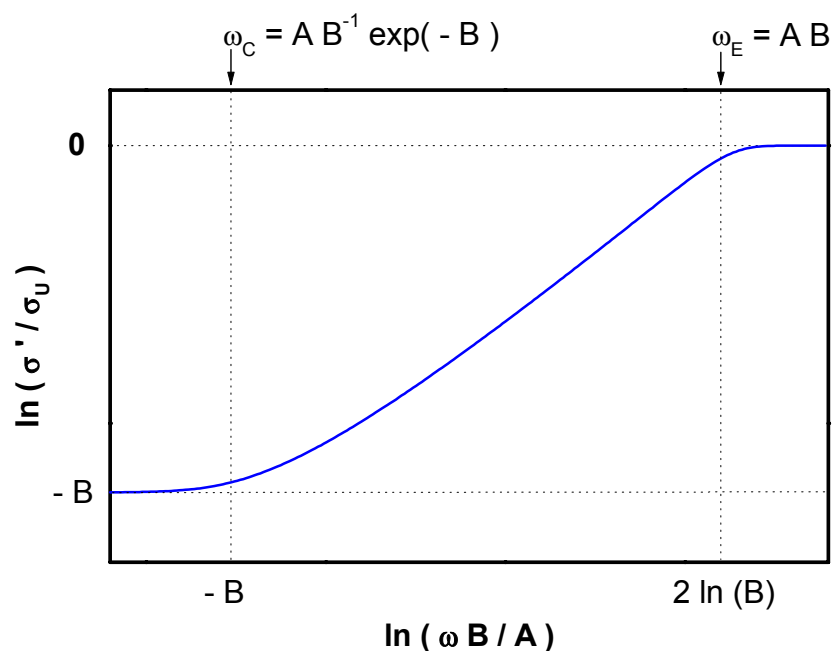


Abb. 8.6: CMR-Modellkurve für $B = 8$ mit $K = 2$.

8.3.3 Lokalisierte Bewegungen bei tiefen Temperaturen

Leitfähigkeitsmessungen an festen Ionenleitern sind in den vergangenen Jahren auch bei tieferen Temperaturen ausgeführt worden, d.h. um und unter 100 K. Dabei entdeckten A.S. NOWICK und Mitarbeiter, daß die Steigung der Leitfähigkeitskurven bei gegebener Frequenz mit fallender Temperatur gegen eins strebt. Zugleich wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei fester Frequenz vernachlässigbar gering [69].

Der Effekt ist unter den Namen „new universality“ und „nearly constant loss (NCL) behavior“ bekannt geworden. Dieser Effekt äußert sich auch in einer Anomalie der NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten, die bei tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig und proportional zu ω^{-1} werden [70]. Die Interpretation dieses Effektes ist bis heute nicht vollständig abgeschlossen. Die ersten theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet (z.B. M. POLLAK und G.E. PIKE [71]) beruhen auf dem Konzept der Doppelminimum-Potential-Systeme.

Das CMR-Modell beinhaltet das NCL-Verhalten automatisch. Einerseits zeigt schon eine Version des Modells für kurze Zeiten (Gl. (8.3.13)), daß die Leitfähigkeit bei Frequenzen, bei denen die Kreisfrequenz noch als klein gegenüber von ω_E angesehen werden kann, proportional zu ν^{-1} wird. Andererseits, kann man zeigen, daß die CMR-Gleichungen in leicht modifizierter Form eine lokalisierte Bewegung der wechselwirkenden Ionen in einem Doppelminimum-Potential beschreiben und weiter zum NCL-Verhalten führen.

Die Dynamik in einem flachen Doppelminimum-Potential ohne jede Wechselwirkung kann durch einen exponentiellen Zerfall mit der Relaxationszeit τ beschrieben werden:

$$-\frac{\dot{W}(t)}{W(t)} = \frac{1}{\tau}. \quad (8.3.14)$$

Beim Einführen des zusätzlichen Summanden $1/\tau$ zur Gleichung (8.3.05) wird dies berücksichtigt, was eine kleine Korrektur der Gleichungen (8.3.04-05) nach sich zieht:

$$-\dot{g}(t) = A(g(t))^K W(t). \quad (8.3.15)$$

$$-\frac{\dot{W}(t)}{W(t)} = -B \dot{g}(t) + \frac{1}{\tau}. \quad (8.3.16)$$

Bei tiefen Temperaturen ist σ_U für die translatorischen Hüpfvorgänge sehr klein, daher muß das bei gegebener Frequenz beobachtete σ' eine *andere* Ursache haben (die wechselwirkenden lokalen elektrischen Dipole).

Bei tiefen Temperaturen ist $1/\tau$ nur eine kleine Konstante. Bei kurzen Zeiten, wenn $1/\tau$ noch als sehr klein gegenüber dem ersten Summanden $-B \dot{g}(t)$ angesehen werden darf, kann man die Gleichungen (8.3.12) bzw. (8.3.13) benutzen, ohne den Summanden $1/\tau$ extra einzuführen. Bei sehr kleinen Gleichstromleitfähigkeitswerten (dabei ist der Parameter B sehr groß und $1/\tau$ sehr klein) findet man das NCL-Verhalten innerhalb eines breiten Frequenzintervalls. Bei sehr langen Zeiten wird der erste Summand in der Gl.(8.3.16), nämlich $-B \dot{g}(t)$, viel kleiner als $1/\tau$ und führt zu einem exponentiellen Zerfall, bzw. DEBYE-Relaxation (Gl.(8.3.15)). Dadurch werden schließlich die oben eingeführten Kriterien erfüllt (Gl.(8.1.09)), und die Leitfähigkeit fängt an mit der zweiten Potenz der Frequenz zu steigen: $\sigma'(v)_{v \rightarrow 0} \propto v^2$. Der Übergang von diesem Verhalten zum NCL-Verhalten wird durch die charakteristische Frequenz $\omega_{CROSS} = 1/t_{CROSS}$ markiert. Bei der Zeit t_{CROSS} werden die beiden rechten Summanden in der Gl.(8.3.16) gleich. Aus der Betrachtung der Gl.(8.3.05) und der Gl.(8.3.16) (bei zusätzlicher Bedingung $g(t) \approx 1$) ist ersichtlich, daß $t_{CROSS} = \tau$ ist. Alle diese Erkenntnisse illustriert die Abbildung 8.7. Das gleiche Spektrum wie in der Abb. 8.7 wurde bei der Computersimulation der Dynamik *wechselwirkender* lokaler elektrischer Dipole erhalten [72].

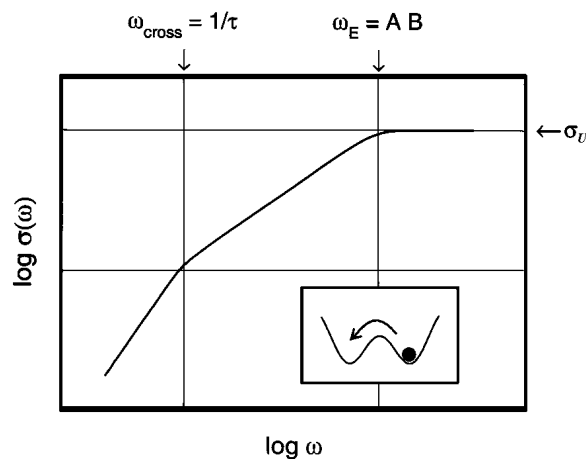


Abb. 8.7: CMR-Kurve für die lokalisierten Ionen in einer Doppelminimum-Potential-Landschaft mit den charakteristischen Frequenzen ω_{CROSS} und ω_E .

8.4 Interpretation der Meßergebnisse

Die Abbildungen 8.8 und 8.9 zeigen eine Anpassung der experimentell erhaltenen Masterkurven mit den aus der Gleichung (8.3.06) gewonnenen Modellkurven. Es besteht eine hervorragende Übereinstimmung der Modellkurven mit dem entsprechenden Dispersionsverlauf der Masterkurve für die γ - und β -Phasen.

Die Modellparameter für die γ -Phase sind nur den experimentellen Daten für den Bereich $\log(\sigma'/\sigma_{dc}) \approx 0.7$ angepasst worden, da die lokalisierten Bewegungen in dieser Phase (die weiter genauer betrachtet werden) die Leitfähigkeitsspektren im Mikrowellenbereich beeinflussen.

Um die translatorische Bewegung der Ionen von den schwingungsartigen Bewegungsvorgängen zu trennen, ist es notwendig, die Schwingungsbeiträge, die eine Steigung 2 haben und bis zur Temperatur von 103 K nahezu temperaturunabhängig sind (Abb. 7.1), von den experimentellen Leitfähigkeitsdaten zu subtrahieren. Durch diese Subtraktion bekommt man die sogenannten „reduzierten“ Leitfähigkeitsspektren (ohne den Schwingungsanteil). Dabei konnte das erwartete Hochfrequenzplateau für die Daten der γ -Phase sichtbar gemacht werden (Abb.8.10 bis 8.12).

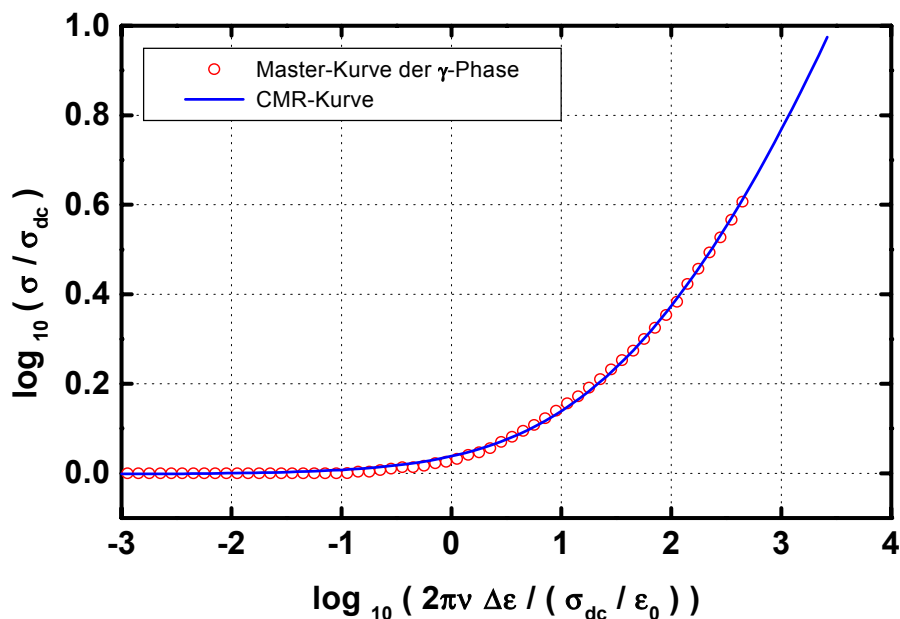


Abb. 8.8: Masterkurve der γ -Phase und CMR-Modellkurve mit $K = 2.5$.

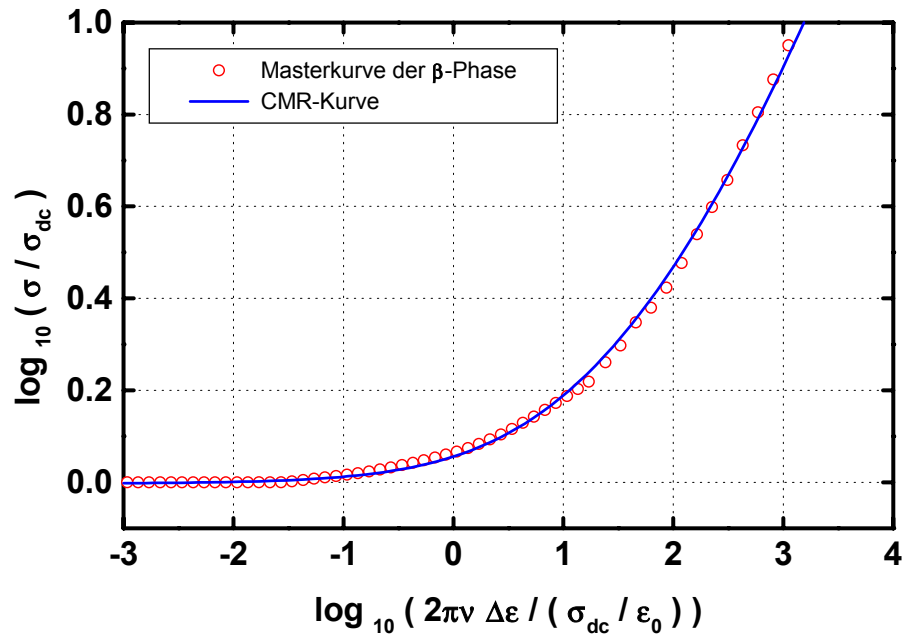


Abb. 8.9: Masterkurve der β -Phase und CMR-Modellkurve mit $K = 2.5$.

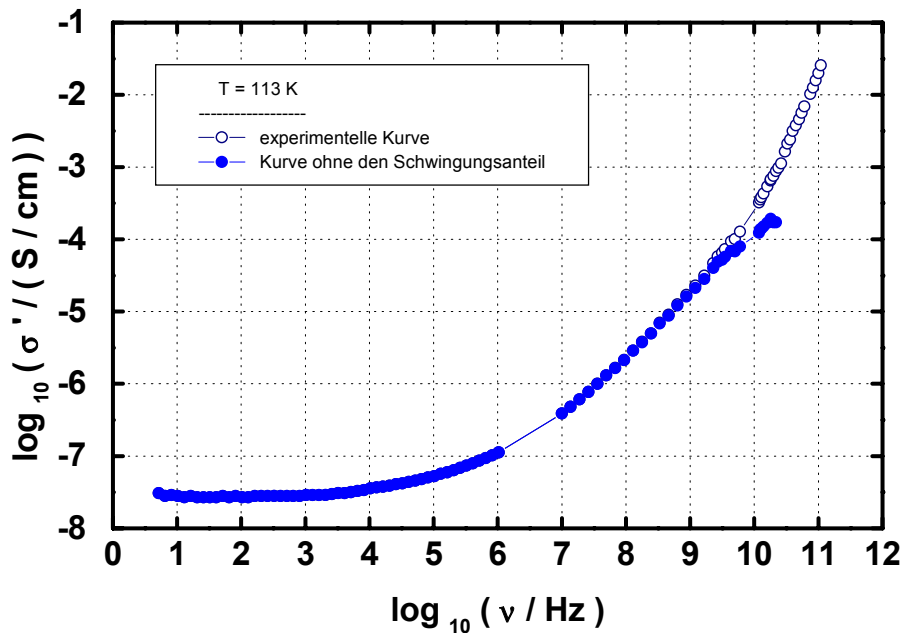


Abb. 8.10: Das reduzierte Spektrum der Leitfähigkeit bei $T = 113$ K.

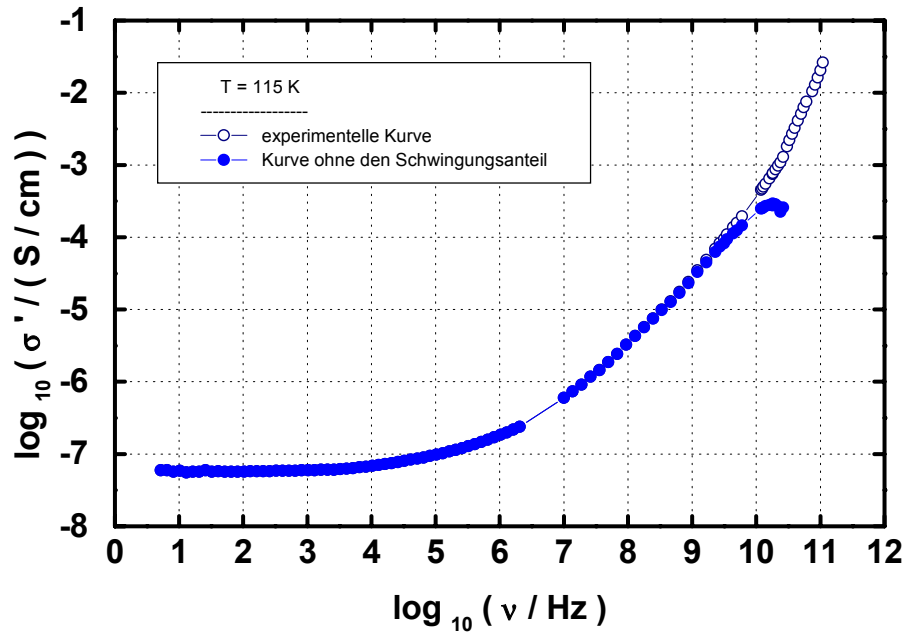


Abb. 8.11: Das reduzierte Spektrum der Leitfähigkeit bei $T = 115 \text{ K}$.

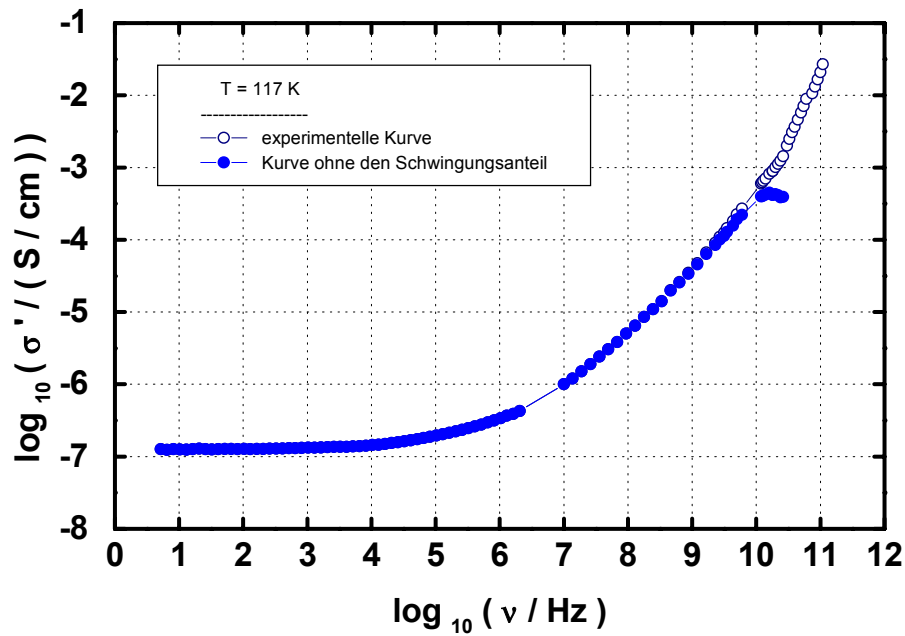


Abb. 8.12: Das reduzierte Spektrum der Leitfähigkeit bei $T = 117 \text{ K}$.

Eine ARRHENIUS-Auftragung der Leitfähigkeitswerte des Hochfrequenzplateaus der γ -Phase von RbAg_4I_5 als Funktion der reziproken Temperatur zeigt, daß sie thermisch aktiviert sind mit der Aktivierungsenergie $\Delta(\gamma) = (0.23 \pm 0.05) \text{ eV}$ (Abb. 8.13). Dieser Wert ist größer als der Wert der Aktivierungsenergie der Hochfrequenzleitfähigkeit der β -Phase, $\Delta(\beta) = (0.053 \pm 0.005) \text{ eV}$ [10].

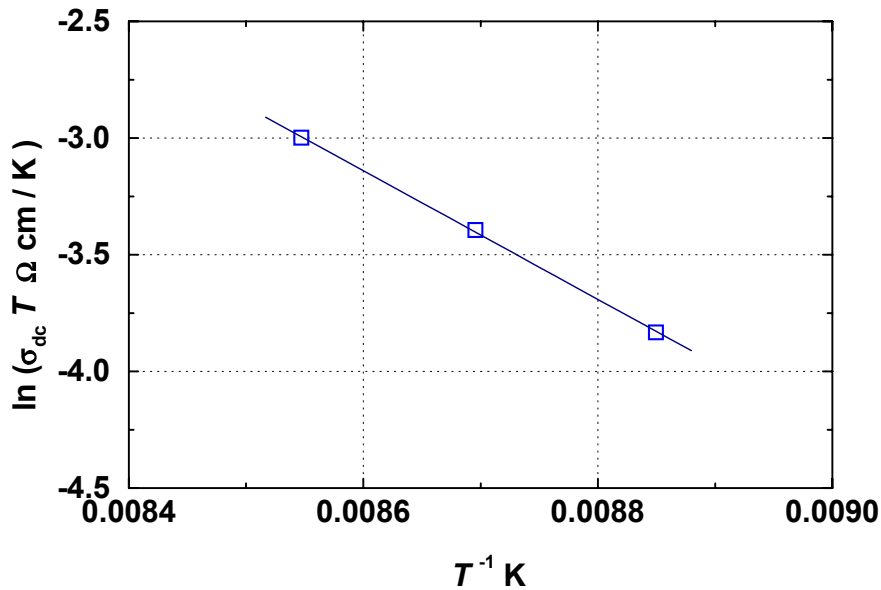


Abb. 8.13: ARRHENIUS-Auftragung der Hochfrequenzleitfähigkeit.

Wenn man weiter die Werte der CMR-Modellkurve (translatorische Bewegung der Ionen) von den „reduzierten“ Leitfähigkeitsspektren subtrahiert, bekommt man eine Kurve, die nur die lokalisierten Bewegungen der Ag^+ -Ionen in einer flachen Potentialminimum-Landschaft beschreibt (Abb. 8.14 bis 8.16).

Man sieht, daß die Steigung dieser Kurve zuerst nahe 2 ist. Dann, nach der charakteristischen Frequenz $\nu_{\text{CROSS}} = \omega_{\text{CROSS}} / 2\pi$, wird die Steigung nahezu 1 (NCL-Verhalten). Weiter, nach der charakteristischen Frequenz $\nu_E = \omega_E / 2\pi$, wird die Steigung 0 (Hochfrequenzplateau). Beim Vergleich dieser Spektren mit dem von dem CMR-Modell vorhergesagten Verlauf (Abb. 8.7) ist ersichtlich, daß das NCL-Verhalten sehr gut mit dem CMR-Modell erklärt werden kann (Abb. 8.17 bis 8.19).

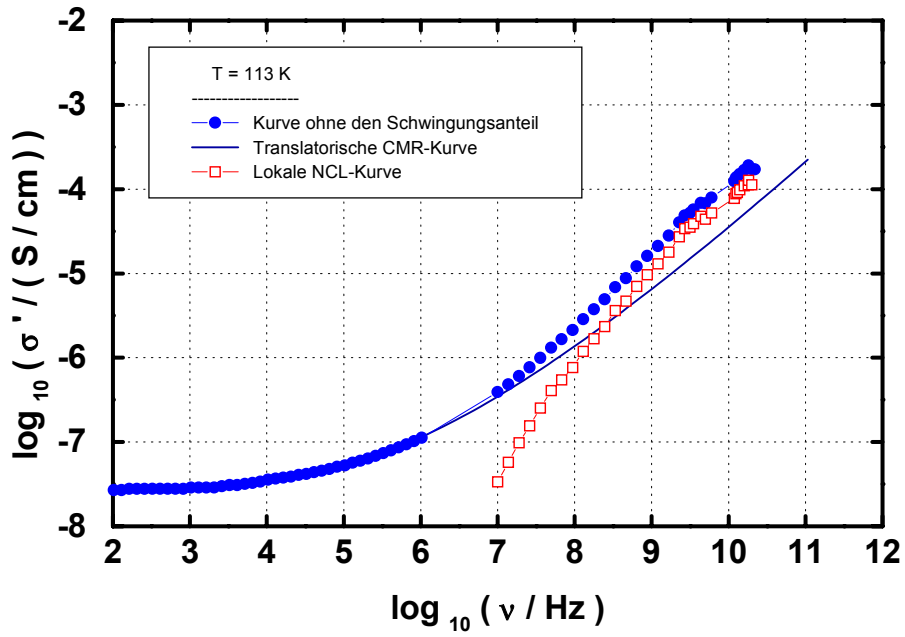


Abb. 8.14: Die lokale NCL-Kurve bei $T = 113 \text{ K}$.

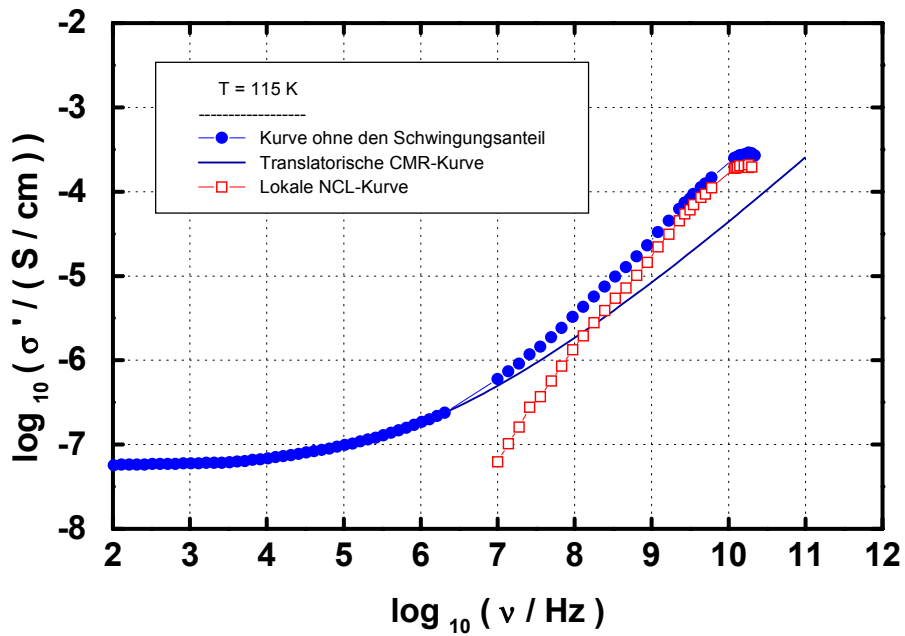


Abb. 8.15: Die lokale NCL-Kurve bei $T = 115 \text{ K}$.

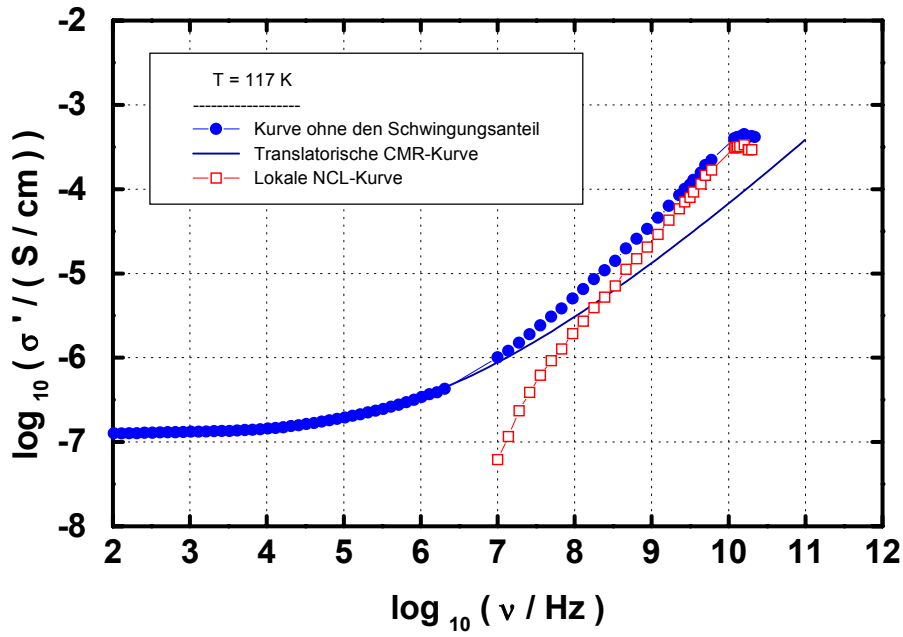


Abb. 8.16: Die lokale NCL-Kurve bei $T = 117 \text{ K}$.

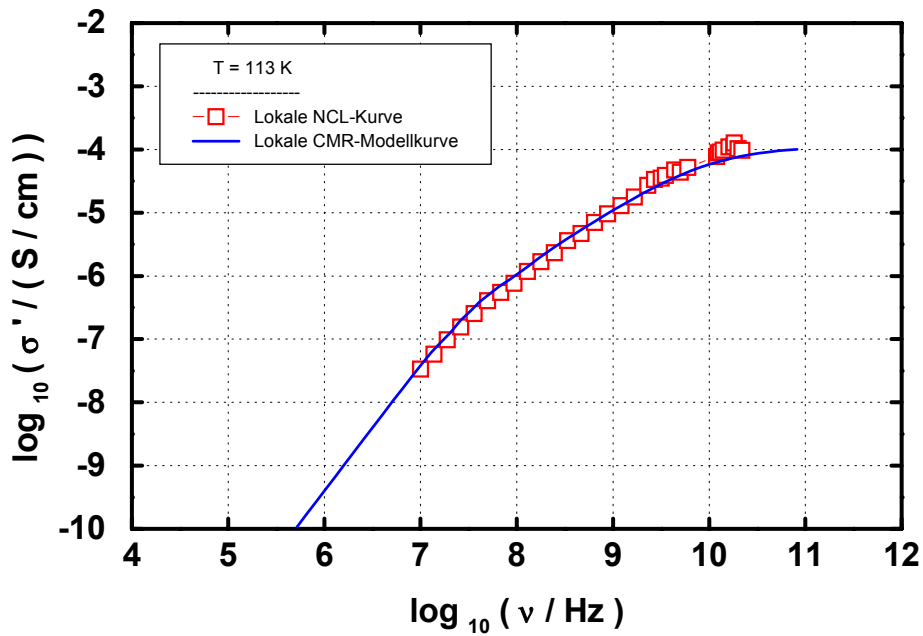


Abb. 8.17: CMR- und NCL-Verhalten der Leitfähigkeit bei $T = 113 \text{ K}$.

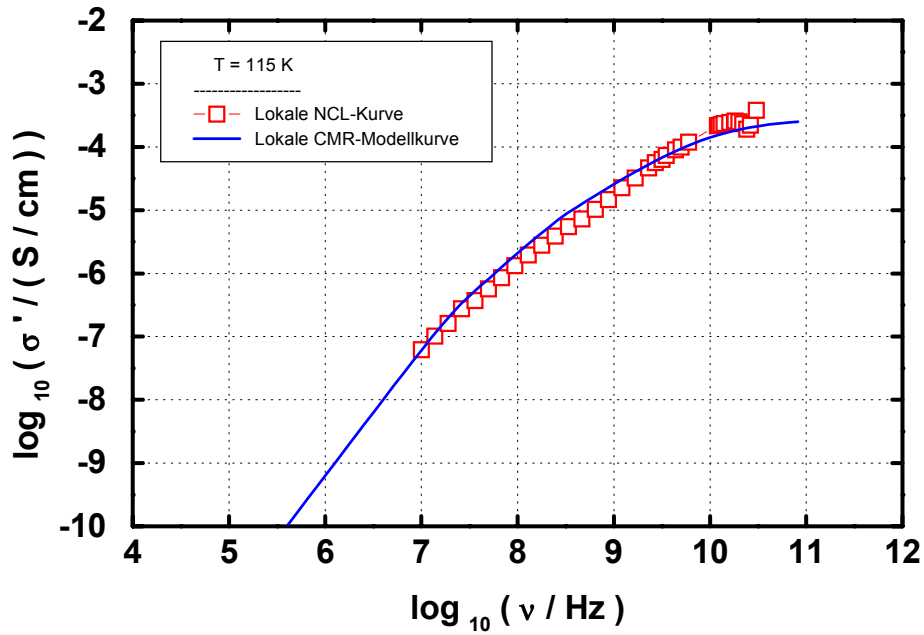


Abb. 8.18: CMR- und NCL-Verhalten der Leitfähigkeit bei $T = 115 \text{ K}$.

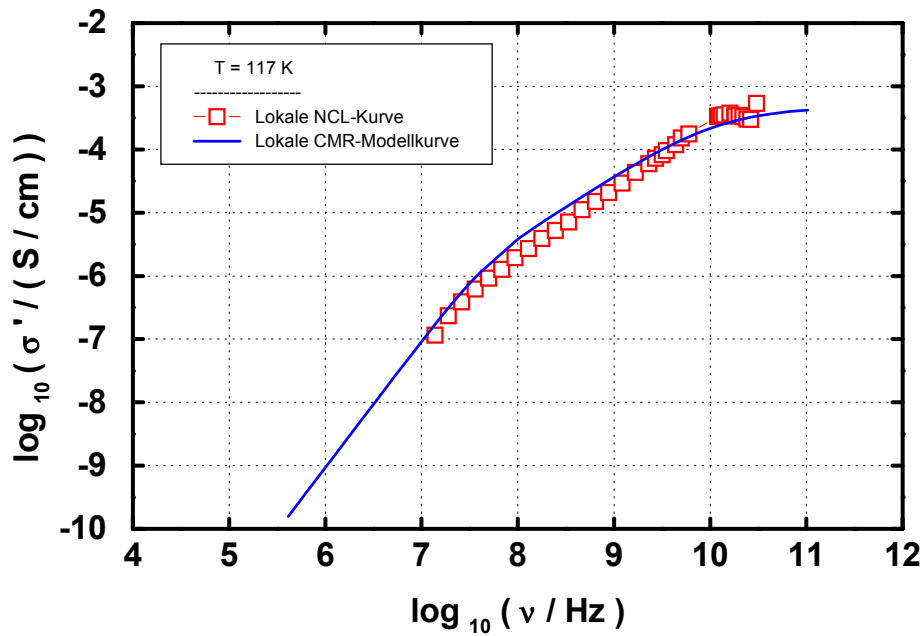


Abb. 8.19: CMR- und NCL-Verhalten der Leitfähigkeit bei $T = 117 \text{ K}$.

Für die drei Temperaturen der γ -Phase 113 K, 115 K und 117 K sind die ermittelten charakteristischen Frequenzen ν_{CROSS} und ν_E innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich: $\nu_{CROSS} = 50$ MHz und $\nu_E = 10$ GHz.

Die entsprechenden charakteristischen Zeiten sind: $t_{CROSS} = \tau = 3.2$ ns und $t_E = 16$ ps.

Die Anfangssteigung der lokalen NCL-Kurve (nahezu 2) kann mit Hilfe eines einfachen Modells erklärt werden. Dabei betrachtet man ein Ion, das in einem Doppelminimum-Potential lokalisierte Bewegungen ausführt (Abb. 8.20). Für die Überwindung der Energieschwelle von 1 nach 2 und umgekehrt braucht das Ion die entsprechende Aktivierungsenergie E_D .

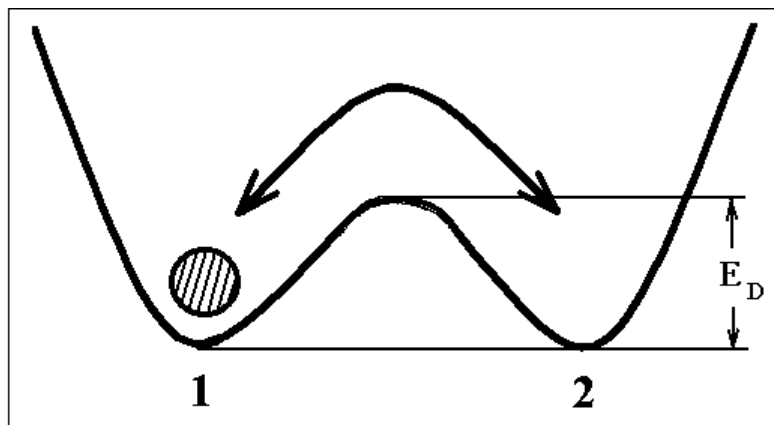


Abb. 8.20: Ein Doppelminimum-Potential.

Um die Wahrscheinlichkeit zu finden, mit der das Ion sich im Laufe der Zeit in der Position 1 (P_1) oder in der Position 2 (P_2) befindet, muß das folgende System von zwei Differentialgleichungen gelöst werden:

$$\dot{P}_1(t) = -R_1 P_1 + R_2 P_2, \quad (8.4.01)$$

$$\dot{P}_2(t) = R_1 P_1 - R_2 P_2. \quad (8.4.02)$$

Dabei sind R_1 bzw. R_2 die entsprechenden Übergangsraten von 1 nach 2 bzw. von 2 nach 1. Bei der Annahme eines symmetrischen Doppelminimum-Potentials sind die Übergangsraten von 1 nach 2 bzw. von 2 nach 1 gleich ($R_1 = R_2 = R$).

Die Lösung dieses Systems lautet:

$$P_1(t) = C_1 + C_2 \exp(-2Rt), \quad (8.4.03)$$

$$P_2(t) = C_1 - C_2 \exp(-2Rt). \quad (8.4.04)$$

Die Konstanten C_1 und C_2 können aus den Bedingungen für die Wahrscheinlichkeiten bei $t \rightarrow 0$ erhalten werden: $P_1(t \rightarrow 0) = 1$ und $P_2(t \rightarrow 0) = 0$. Die komplette Lösung sieht dann folgendermaßen aus:

$$P_1(t) = 0.5(1 + \exp(-2Rt)), \quad (8.4.05)$$

$$P_2(t) = 0.5(1 - \exp(-2Rt)), \quad (8.4.06)$$

Die Polarisation des Systems \mathbf{P} ist der Differenz der Wahrscheinlichkeit proportional:

$$|\mathbf{P}| \propto (P_1(t) - P_2(t)) = \exp(-2Rt), \quad (8.4.07)$$

Dies entspricht einer DEBYE-Relaxation mit der Relaxationszeit $\tau = (2R)^{-1}$ (vgl. Gl.(8.2.16)). Der Realteil der Leitfähigkeit in diesem Fall hat die Anfangssteigung 2 (vgl. Gl.(8.2.17)).

Im Radio- bzw. Mikrowellenbereich (10 MHz bis 6 GHz) waren wegen des Auflösungsproblems der Geräte Messungen unterhalb von 113 K nicht möglich. Beim Vergleich der Spektren von 83 K und 113 K im Sinne des CMR-Modells (Abb. 8.21) sieht man, daß durch Subtraktion der Modellspektren von den gemessenen Spektren sich eine Linie mit der Steigung 1 bildet, was unmittelbar auf den NCL-Anteil der Spektren zurückzuführen ist.

So kann man für die γ -Phase die Vorstellung einer Überlagerung von drei verschiedenen Anteilen zur Leitfähigkeit betrachten [73], wobei diesen Beiträgen ganz unterschiedliche Ursachen zuzuschreiben sind: dem lokalen CMR-Anteil (NCL), dem translatorischen CMR-Anteil und dem Schwingungsanteil.

Für die β -Phase und die α -Phase dagegen ist der lokale CMR-Anteil (NCL) von dem translatorischen CMR-Anteil und dem Schwingungsanteil überlagert.

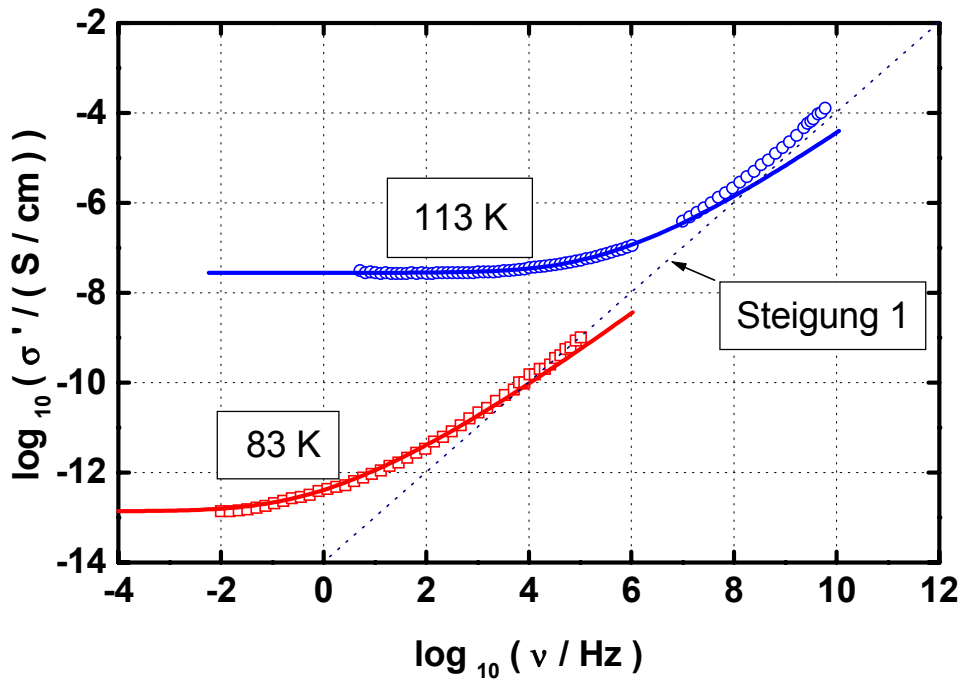


Abb. 8.21: CMR- und NCL-Verhalten der Leitfähigkeit von $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$.

Eine Abschätzung der Aktivierungsenergie E_D kann aus der Abbildung 8.21 entnommen werden. Man sieht, daß die Differenz des Überganges zum NCL-Verhalten (die charakteristische Frequenz ν_{CROSS}) für zwei Temperaturen ($T_1 = 113 \text{ K}$ und $T_2 = 83 \text{ K}$) etwa 4 Dekaden betrifft. Daraus kann die folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$10^4 \approx \frac{\exp(-E_D/k_B T_1)}{\exp(-E_D/k_B T_2)}. \quad (8.4.08)$$

Schließlich bekommt man einen abgeschätzten Wert $E_D \approx 0.2 \text{ eV}$. Dieser abgeschätzte Wert ist allerdings nur eine untere Grenze.

Eine weitere detaillierte Beschreibung der γ -Phase ist nicht möglich, da keine ausreichenden Informationen über ihre Kristallstruktur vorliegen, und auf eine weitere Interpretation wird daher verzichtet.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe von Impedanz- und Mikrowellenmessungen die temperatur- und frequenzabhängige ionische Leitfähigkeit von Rubidiumsilberiodid untersucht. Die Messungen bei Frequenzen zwischen 10 mHz und 0,11 THz umfaßten einen Temperaturbereich von 77 K bis 295 K.

Die Spektren der frequenzabhängigen ionischen Leitfähigkeit zeigen das für ionenleitende Substanzen typische Dispersionsverhalten. Die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätsfunktion wurden durch Skalierungen, die keine willkürlichen Parameter benötigen, in die sogenannten „Masterkurven“ transformiert. Diese Masterkurven wurden dank der neuen hochauflösenden Geräten nicht nur für die Daten aus dem Impedanzbereich, sondern auch für Daten aus dem Mikrowellenbereich erstellt.

Es wurde gezeigt, daß das „Potenzgesetz“ von JONSCHER nur für ausgewählte kleine Frequenzintervalle als Anpassung angewendet werden darf.

Zur Interpretation der Spektren wurde eine modifizierte Version des CMR-Modells von FUNKE verwendet. Dabei wurde gezeigt, daß dieses Modell eine hervorragende Beschreibung des Ionenplatzwechselprozesses liefert, was eine komplette Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Kurven gewährleistet.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten an Rubidiumsilberiodid ist kein *unmittelbarer* Hinweis auf die Existenz eines Hochfrequenzplateaus der Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 77 K und 295 K gefunden worden. Erst nach der Entfernung der Schwingungsbeiträge aus den Spektren der Leitfähigkeit läßt sich das Hochfrequenzplateau sichtbar machen.

Die Gleichstromleitfähigkeiten aller Phasen sowie die Hochfrequenzleitfähigkeiten in der γ -Phase zeigen ein ARRHENIUS-Verhalten. Die Aktivierungsenergien der Gleichstromleitfähigkeit entsprechen den Literaturdaten.

Zum ersten Mal ist es experimentell gelungen, die Koexistenz von zwei Prozessen zu zeigen, nämlich der *lokalisierten* Bewegung der Ionen in einer flachen Doppelminimum-Potential-Landschaft und der *translatorischen* Bewegung der Ionen.

Um genauere Erkenntnisse über den Zusammenhang der strukturellen Eigenschaften mit der Teilchendynamik der Ladungsträger in $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ zu erlangen, sind weitere präzise Informationen über die Struktur dieser Phase nötig.

Anhang (KRAMERS-KRONIG Relationen)

Man führt eine Erweiterung der einfachen Frequenz zu einer komplexen Frequenz ein und betrachtet die Suszeptibilität als eine komplexe Funktion einer komplexen Variablen z . Aus der Funktionentheorie [74] ist eine Version der CAUCHY-Formel für die Werte auf der Kontur bekannt:

$$\hat{f}(z_0) = -\frac{1}{i\pi} \cdot P \int_{\Gamma} \frac{\hat{f}(z)}{z - z_0} dz. \quad (\text{A.01})$$

Die komplexe Funktion $\hat{f}(z)$ liegt dabei in einem Gebiet G und ist dort holomorph, und es gibt eine geschlossene Kurve Γ , die samt ihrem Innengebiet ganz in G liegt und so verläuft, daß das Innengebiet *rechts* liegt. Der Punkt z_0 liegt auf der Kontur und P („principal value“) bedeutet Hauptwert des Integrals.

Die Suszeptibilität ist überall, außer im Punkt $z = 0$ (wo sie einen Pol erster Ordnung hat) endlich (vgl. Gl.(3.1.20)). Subtrahiert man diesen Summanden, so wird die Suszeptibilität eine holomorphe Funktion, die in die Gl.(A.01) eingesetzt werden kann:

$$\hat{\chi}(v) - \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} = -\frac{1}{i\pi} \cdot P \int_{\Gamma} \frac{\hat{\chi}(z)}{z - v} dz. \quad (\text{A.02})$$

Die Suszeptibilität verschwindet für große Frequenzen (siehe Gl.(8.1.12) sowie [37]), ihr Betrag verhält sich im Unendlichen wie

$$\hat{\chi}(v) \xrightarrow{v \rightarrow \infty} -(\text{const}/v)^2, \quad (\text{A.03})$$

so daß der Beitrag des Kreisbogens von der Kontur Γ ebenso verschwindet, und das Konturintegral dem Integral entlang der reellen Achse gleich wird:

$$P \int_{\Gamma} \frac{\hat{\chi}(z)}{z - v} dz = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{\chi}(z)}{z - v} dz. \quad (\text{A.04})$$

Die Aufspaltung in die Real- und Imaginärteile führt zu den KRAMERS-KRONIG Relationen:

$$\chi'(v) = \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(z)}{z - v} dz = \frac{2}{\pi} \cdot P \int_0^{+\infty} \frac{z \chi''(z)}{z^2 - v^2} dz, \quad (\text{A.05})$$

$$\chi''(v) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega} - \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(z)}{z - v} dz = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega} - \frac{2v}{\pi} \cdot P \int_0^{+\infty} \frac{\chi'(z)}{z^2 - v^2} dz. \quad (\text{A.05})$$

Literatur

1. K. Funke, T. Kloidt, D. Wilmer, C. J. Carlie, *Solid State Ionics*, **53**: 947, 1992.
2. U. Strom, K. L. Ngai, *Solid State Ionics*, **5**: 167, 1981.
3. K. Funke and D. Wilmer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 548, 1999.
4. B. B. Owens, G. R. Argue, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 898, 1970.
5. N. Valverde, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2425, 1980.
6. O. Raleigh, *J. Appl. Phys.* **41**, 1876, 1970.
7. B. Scrosati, G. Germano, G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 86, 1971.
8. R. Holzgreve, *Dissertation*, Münster 1995.
9. H. A. Lingscheid, *Dissertation*, Münster 1988.
10. T. Kloidt, *Dissertation*, Münster 1992.
11. E. C. Bucharsky, R. T. Plötzschke, G. Staikov, E. Budelski, W. J. Lorenz, W. Wiesbeck, *Solid State Ionics*, **124**, 101-108, 1999.
12. K. Funke, R. D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanici, C. Martiny, I. Ross, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3155, 2002.
13. J. N. Bradley, P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 424, 1967.
14. H. Wiedersich, W. V. Johnston, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 475, 1969.
15. W. V. Johnston, H. Wiedersich, G. W. Lindberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3739, 1969.
16. J. Genossar, A. Gordon, M. Steinitz, R. Weil, *Solid State Commun.* **40**, 253, 1981.
17. M. Midorikawa, Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3837, 1981.
18. S. Geller, *Science* **157**, 310, 1967.
19. <http://www.chem.ox.ac.uk/InorganicChemistry3/Rb/RbAg4I5.html>
20. S. Adams, *Habilitationsschrift*, Göttingen 2000.
21. W. F. Kuhs, G. Heger, Anharmonic thermal vibrations and mean potentials in the fast ionic conductor RbAg₄I₅, in: *Experimental Report*, Institut Laue-Langevin, Grenoble, 1981.
22. K. Funke, H. J. Schneider, *Solid State Ionics* **13**, 335, 1984.
23. S. Geller, *Phys. Rev.* **B 14**, 4345, 1976.
24. D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*, Harper Collins Publishers 1976.
25. F. Kohler, *The liquid state*, Verlag Chemie, 1985.

26. H. A. Kramers, *Atti Congr. intern. fis. Como* **2**, 595, 1927.
27. R. De L. Kronig, *J. Opt. Soc. Amer.* **12**, 547, 1926.
28. L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik 5, Statistische Physik*, Akademie-Verlag-Berlin, 1971.
29. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**: 570, 1957.
30. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical physics 2*, Springer 1985.
31. H. B. Callen and T. A. Welton, *Phys. Rev.*, **83**: 34, 1951.
32. Hewlett Packard, *Handbuch um Impedanzanalysator HP 4192 A*.
33. A. Happe, *Dissertation*, Münster 1997.
34. Novocontrol, *Handbuch um Impedanzanalysator ALPHA-S*.
35. D. Haarer, H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff Verlag, 1995.
36. H. Hänsel, W. Neumann, *Physik (Elektrizität)*, Spektrum 1993.
37. H. Mitter, *Elektrodynamik*, Wissenschaftsverlag 1990.
38. K. Simonyi, *Theoretische Elektrotechnik*, Johann Ambrosius Barth 1993.
39. G. Klages, *Einführung in die Mikrowellenphysik*, Steinkopf 1976.
40. B. Roling, *Dissertation*, Münster 1995.
41. T. Lauxtermann, *Dissertation*, Münster 1995.
42. R. Hoppe, *Dissertation*, Universität Münster, 1992.
43. S. Brückner, *Diplomarbeit*, Münster 1998.
44. Anritsu, *Handbuch um Netzwerkanalysator MS4623B bzw. 37397C*.
45. H. Feldmann, *Dissertation*, Universität Münster, 2002.
46. M. Witschas, *Dissertation*, Universität Münster, 2000.
47. Hewlett Packard, *Handbuch des skalaren Netzwerkanalysators HP 8757 A*.
48. C. Cramer, *Dissertation*, Münster 1991.
49. P. C. Allen, D. Lazarus, *Phys. Rev.* **B 17**, 1913, 1978.
50. T. Ishida, I. Nakada, M. Koike, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1311, 1987.
51. H. J. Brückner, H. Roemer, H.-G. Unruh, *Solid State Commun.* **49**, 149, 1984.
52. S. Summerfield, *Phil. Mag. B*, **52**, 9, 1985.
53. B. Roling, A. Happe, K. Funke and M. D. Ingram, *Phys. Rev.Lett.*, **78**: 2160, 1997.
54. D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 983, 1999.

55. J. C. Dyre, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2456, 1988.
56. C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk, *Dielectric polarisation v.2*, Amsterdam 1976.
57. D.W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1417, 1951.
58. S. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci.*, Part C **14**, 99, 1966.
59. R. Kohlrausch, *Ann. Phys.*, **12**, 393, 1847.
60. G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80, 1970.
61. I. N. Bronstein, K. A. Semendjaew, *Taschenbuch der Mathematik*, Thun 1980.
62. J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, 1981.
63. A. K. Jonscher, *Nature*, **267**, 673, 1977.
64. A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London 1983.
65. K. Funke, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **188**, 243, 1995.
66. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, **22**, 111, 1993.
67. K. Funke, B. Roling, M. Lange, *Solid State Ionics* **105**, 195, 1998.
68. K. Funke, D. Wilmer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 548, 1999.
69. W. K. Lee, J. F. Liu and A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1559, 1991.
70. M. Grüne, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs, *Solid State Ionics*, **78**, 305, 1995.
71. M. Pollak and G. E. Pike, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1449, 1972.
72. B. Rinn, W. Dietrich and P. Maass, *Philos. Mag. B*, **77**, 1283, 1998.
73. K. Funke, *Persönliche Mitteilung*, Münster 2002.
74. K. Jänich, *Analysis für Physiker und Ingenieure*, Springer-Verlag 1983.

