

Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie

Impedanzspektroskopie

Institut für Physikalische Chemie Münster
Arbeitskreis Prof. Dr. K. Funke

Sommersemester 2002
Version vom 9. Juli 2002

Vorbemerkung

Die Impedanzspektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Untersuchung von Ionen-Transportvorgängen in Festkörpern. Moderne Impedanzanalytoren bieten die Möglichkeit, die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ und die frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ einer Probe im Frequenzbereich von einigen mHz bis zu einigen MHz zu bestimmen. Impedanzspektroskopische Messungen sind vergleichsweise einfach durchzuführen und liefern sehr präzise Ergebnisse über große Leitfähigkeitsbereiche. Aus den erhaltenen Spektren können Rückschlüsse in Bezug auf die langreichweitige Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern und in Bezug auf Transportmechanismen gezogen werden.

Impedanzmessungen werden einerseits zur Charakterisierung von elektronischen Bauteilen wie Ohmschen Widerständen, Spulen und Kondensatoren eingesetzt, andererseits dienen sie aber auch zur Untersuchung von Materialien wie z.B. Ionenleitern. Zur Beschreibung elektronischer Bauteile wird üblicherweise die komplexe Impedanz verwendet, während man man zur Beschreibung von Materialien eher die komplexe Leitfähigkeit heranzieht. Im Folgenden wird zunächst kurz auf die Wechselstromwiderstände elektronischer Bauteile eingegangen. Der Schwerpunkt liegt aber auf dem sich daran anschließenden Teil, der sich mit der frequenzabhängigen Leitfähigkeit ionischer Leiter beschäftigt.

1 Wechselstromwiderstände elektronischer Bauteile

Das Zeitverhalten einer sinusförmigen Wechselspannung kann durch eine Funktion der Form

$$U = U_0 \sin(\omega t + \phi_U) \quad (1)$$

beschrieben werden. Sie ist durch die drei Bestimmungsgrößen Amplitude U_0 , Kreisfrequenz ω und Phasenwinkel ϕ_U festgelegt. Der Phasenwinkel hängt von der Wahl des jeweiligen Zeitnullpunktes ab, der frei bestimmbar ist.

Bei vorgegebener sinusförmiger Wechselspannung mit der Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ muss der Strom ebenfalls sinusförmig sein und die gleiche Frequenz aufweisen. Damit bewirkt eine Wechselspannung $U = U_0 \sin(\omega t + \phi_U)$ einen Strom

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi_I) \quad (2)$$

Dabei hängen Amplitude I_0 und Phasenwinkel ϕ_I vom betrachteten elektrischen Schaltkreis ab. Für die Berechnung von Stromkreisen geht man von den Kirchhoffschen Regeln aus, die sich im Wechselstromfall auf die Momentanwerte von Strom und Spannung beziehen. Die Strom-Spannungsbeziehungen von Ohmschen, induktiven und kapazitiven Widerständen in einem Stromkreis sind folgendermaßen gegeben:

$$\text{Ohmscher Widerstand R: } U_R = RI \quad (3)$$

$$\text{Spule, Induktivität L: } U_L = L \frac{dI}{dt} \quad (4)$$

$$\text{Kondensator, Kapazität C: } U_C = \frac{1}{C} \int I dt \quad (5)$$

Die Verwendung der Kirchhoffschen Gesetze in Wechselstromkreisen unter Berücksichtigung von (3), (4) und (5) führt auf ein System von Differentialgleichungen, zu dessen Lösung drei Methoden gebräuchlich sind.

1. direkte Lösung, d.h. Berechnung im Reellen
2. komplexe Lösung, d.h. Übergang in die komplexe Darstellung
3. graphische Lösung, d.h. Zeigerdarstellung

1. Darstellung der Strom-Spannungsbeziehungen im Reellen

Legt man an einem Kondensator der Kapazität C (mit $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$)¹ eine sinusförmige Wechselspannung nach Gl. (1) an, so ruft diese einen Wechselstrom I der Größe

$$\begin{aligned} I &= C \frac{dU_c}{dt} = C U_0 \omega \cos(\omega t + \phi_U) = C U_0 \omega \sin(\omega t + \phi_U + \frac{\pi}{2}) \\ &= I_0 \sin(\omega t + \phi_I) \end{aligned} \quad (6)$$

hervor. Der Strom eilt der Spannung also um $\frac{\pi}{2}$ voraus. Zwischen den Amplituden besteht die Relation

$$\frac{U_0}{I_0} = \frac{1}{\omega C}. \quad (7)$$

Für den Fall einer Induktivität L im Stromkreis erhält man durch Integration von Gl. (4) nach Variablentrennung

$$\begin{aligned} I(t_2) - I(t_1) &= \int_{t_1}^{t_2} \frac{U}{L} dt = \frac{U_0}{L} \int_{t_1}^{t_2} \sin(\omega t + \phi_U) dt \\ &= -\frac{U_0}{\omega L} [\cos(\omega t + \phi_U)]_{t_1}^{t_2} = \frac{U_0}{\omega L} [\sin(\omega t + \phi_U - \frac{\pi}{2})]_{t_1}^{t_2} \end{aligned} \quad (8)$$

Da man nun t_1 so wählen kann, dass $I(t_1) = 0$ gilt, ergibt sich für den zeitabhängigen Strom

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi_U - \frac{\pi}{2}) = I_0 \sin(\omega t + \phi_I). \quad (9)$$

Hier eilt die Spannung dem Strom um $\frac{\pi}{2}$ voraus. Es besteht die folgende Beziehung zwischen den Amplituden:

$$\frac{U_0}{I_0} = \omega L. \quad (10)$$

Bei einem rein Ohmschen Widerstand R sind Strom und Spannung in Phase. Hier gilt:

$$\frac{U_0}{I_0} = R. \quad (11)$$

2. Darstellung der Strom-Spannungsbeziehungen im Komplexen

Die komplexe Darstellung der Wechselstromrechnung von Stromkreisen lässt eine einfachere mathematische Behandlung der vorkommenden zeitabhängigen Größen zu. Die Transformationsvorschrift für diese Darstellung lautet

$$U = U_0 \sin(\omega t + \phi_U) \longrightarrow \hat{U} = U_0 \exp[i(\omega t + \phi_U)] \quad (12)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi_I) \longrightarrow \hat{I} = I_0 \exp[i(\omega t + \phi_I)], \quad (13)$$

wobei anhand der Eulerschen Formel der Ausdruck $\exp[i(\omega t + \phi)] = \cos(\omega t + \phi) + i \sin(\omega t + \phi)$ in Real- und Imaginärteil aufspaltet.

Bei Einführung der komplexen Widerstände (Impedanzen) Z_R, Z_C, Z_L erhält man zusammen mit den

¹Hier ist ein typischer Plattenkondensator mit Plattenfläche A und Plattenabstand d gemeint.

komplexen Spannungen und Strömen für Wechselspannungen einen völlig analogen Formalismus zu den reellen Größen im Gleichstromfall. Die komplexen Widerstände für Kondensator und Spule ergeben sich zu

$$\frac{\widehat{U}_c}{\widehat{I}_c} = \widehat{Z}_c = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\widehat{U}_L}{\widehat{I}_L} = \widehat{Z}_L = i\omega L \quad (14)$$

Im Wechselstrom- oder auch Blindwiderstand des Kondensators bzw. der Spule steckt die Information über die Phasenverschiebung ϕ zwischen Strom und Spannung.

Bemerkung: Im Gegensatz zum Ohmschen Widerstand wird beim Blindwiderstand keine elektrische Energie $P_{\text{el}} \cdot t$ in Wärme umgesetzt. Für den Ohmschen Widerstand gilt

$$P_{\text{el}} = U \cdot I = P_{\text{Wärme}} \geq 0 \quad .$$

Die zeitabhängige Leistungsaufnahme eines Blindwiderstandes ist im Falle eines Kondensators

$$\begin{aligned} P_{\text{el}} = U \cdot I &= U_0 \sin(\omega t) \cdot U_0 C \omega \cos(\omega t) \\ &= U_0^2 C \omega \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t) = \frac{1}{2} U_0^2 C \omega \sin(2\omega t) \quad . \end{aligned}$$

Sie ändert also periodisch mit der Kreisfrequenz 2ω das Vorzeichen. Das bedeutet: Energie fließt während einer Halbperiode der Eingangsspannung vom Generator zum Blindwiderstand und wieder zurück. Die Energie "pendelt" zwischen Generator und Blindwiderstand, wobei über die Verbindungsleitungen der Blindstrom fließt. Im zeitlichen Mittel (Integration über eine Halbperiode der Länge $T/2$) wird im Blindwiderstand keine Leistung umgesetzt,

$$\bar{P} = \frac{1}{2T} \int_0^T U_0^2 C \omega \sin(2\omega t) dt = 0 \quad .$$

3. Graphische Lösung

Die Interpretation von Spannung und Strom als komplexe Größen kann in einem Zeigerdiagramm graphisch veranschaulicht werden. Dies wird deutlich, wenn man die Polardarstellung der komplexen Zahlen wählt.

Amplitude und Nullphasenlage können in einem Zeigerdiagramm vollständig beschrieben werden. Die Länge eines Zeigers kennzeichnet den Wert der Amplitude, der Winkel eines Zeigers zur Bezugsachse entspricht dem Nullphasenwinkel. Abb. 1 gibt die Strom-Spannungsbeziehungen für eine Kapazität und eine Induktivität wieder. Das Zeigerdiagramm für die Spannungen in einem Reihenstromkreis mit je einem Ohmschen, kapazitiven und induktiven Widerstand,

$$U = U_R + U_L + U_C = RI + L \frac{dI}{dt} + \frac{1}{C} \int I dt \quad ,$$

zeigt Abb. 2.

Die in der Differentialgleichung vorkommenden mathematischen Operationen werden in graphische Konstruktionsvorschriften umgesetzt.

- Multiplikation des Stroms mit einem konstanten Faktor (Widerstand) heißt: der Ergebniszeiger hat die gleiche Winkellage und eine um den Faktor R veränderte Länge.
- Differentiation bedeutet Drehung um $+\frac{\pi}{2}$ und Längenänderung um den Faktor ω .
- Integration bedeutet Drehung um $-\frac{\pi}{2}$ und Längenänderung um den Faktor $\frac{1}{\omega}$.
- Addition der Teilergebnisse erfolgt vektoriell.

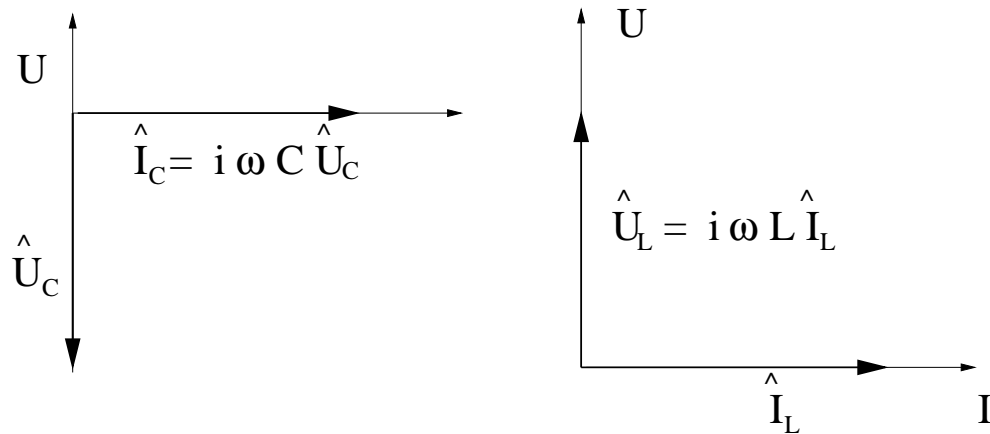


Abbildung 1: Spannungen U_C , U_L und Ströme I_C , I_L durch einen Kondensator bzw. Spule in der komplexen Zahlenebene.

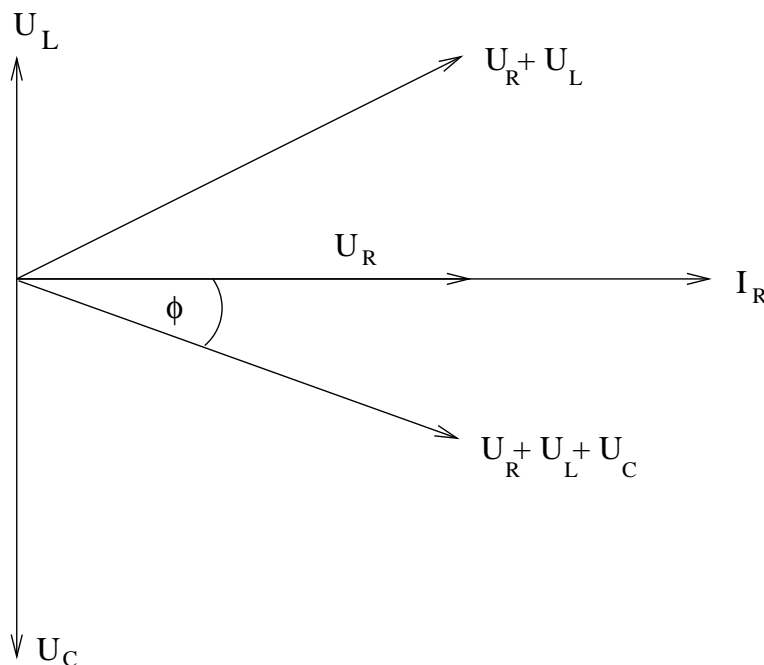


Abbildung 2: Zeigerdiagramm für eine Reihenschaltung von Ohmschem, kapazitivem und induktivem Widerstand.

2 Grundlagen der Impedanzspektroskopie zur Materialcharakterisierung

Bei der Impedanzspektroskopie an Materialien wird eine Wechselspannung niedriger Amplitude an die zu untersuchende Probe, die sich zwischen zwei Elektroden befindet, angelegt, siehe Abb. 3. Die Wechselspannung erzeugt in der Probe einen Wechselstrom gleicher Frequenz. Dieser Strom kann formal in zwei Komponenten zerlegt werden. Eine dieser Komponenten oszilliert in Phase mit der Spannung, die andere ist gegenüber der Spannung um $\pi/2$ phasenverschoben.

Wenn man die Amplitude des Stromes, der in Phase mit der Spannung ist und im Folgenden $I_{01}(\omega)$ genannt wird, durch die Spannungsamplitude $U_0(\omega)$ teilt, erhält man eine Größe, die proportional

zum Realteil der komplexen Leitfähigkeit, $\widehat{\sigma}(\omega)$, ist. Für den Realteil $\sigma'(\omega)$ gilt:

$$\sigma'(\omega) = (I_{01}/U_0) \cdot (d/A). \quad (15)$$

Darin bezeichnen A die Probenfläche und d die Probendicke. Der Realteil der Leitfähigkeit ist ein Maß für die Energie, die in der Probe dissipiert wird, d.h. in Wärmeenergie umgewandelt wird. Wenn man die Amplitude des Stroms, der gegenüber der Spannung um $\pi/2$ phasenverschoben ist und mit I_{02} bezeichnet wird, durch die Spannungsamplitude teilt, so erhält man eine Größe, die proportional zum Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit ist. Für diesen Imaginärteil $\sigma''(\omega)$ gilt:

$$\sigma''(\omega) = (I_{02}/U_0) \cdot (d/A). \quad (16)$$

Der Imaginärteil σ'' ist ein Maß für die elektrische Energie, die in der Probe gespeichert wird. Die

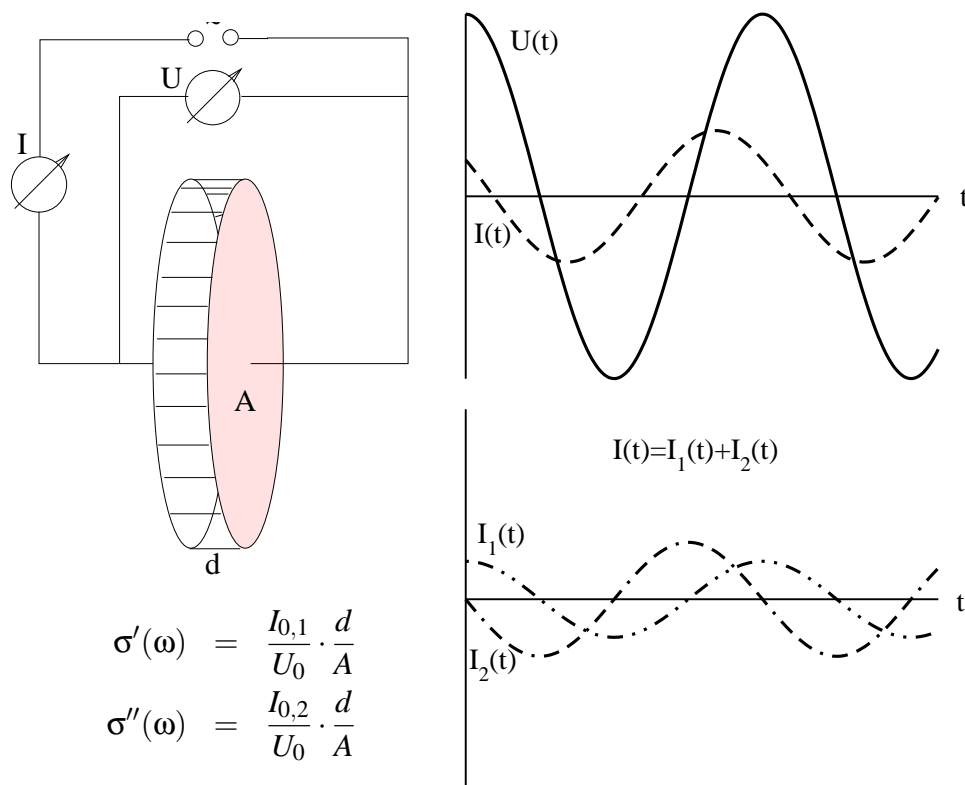


Abbildung 3: Prinzip der Impedanzspektroskopie

komplexe Leitfähigkeit ist die Summe aus Real- und Imaginärteil:

$$\widehat{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (17)$$

Die komplexe spezifische Impedanz $\widehat{Z}_s(\omega)$ ist die Wechselstromvariante des spezifischen Widerstands und ergibt sich damit zu

$$Z_s = Z \cdot \frac{A}{d}. \quad (18)$$

Daher ist sie auch das Reziproke der komplexen Leitfähigkeit. Es gilt:

$$\widehat{Z}_s(\omega) = Z'_s(\omega) - iZ''_s(\omega) = 1/\widehat{\sigma}(\omega). \quad (19)$$

Daraus erhält man für Z' und Z'' die folgenden Zusammenhänge:

$$Z'_s = \frac{\sigma'}{\sigma'^2 + \sigma''^2}, \quad (20)$$

$$Z''_s = \frac{\sigma''}{\sigma'^2 + \sigma''^2}. \quad (21)$$

Analog gilt auch:

$$\sigma' = \frac{Z'_s}{Z'^2_s + Z''^2_s}, \quad (22)$$

$$\sigma'' = \frac{Z''_s}{Z'^2_s + Z''^2_s}. \quad (23)$$

3 Komplexe Leitfähigkeit von Festkörpern

3.1 Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und dielektrischer Funktion

Die bei der Impedanzspektroskopie angelegte Wechselspannung erzeugt in der Probe ein elektrisches Wechselfeld, dessen Zeitabhängigkeit an einem festen Ort in komplexer Schreibweise durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann.

$$\hat{\mathbf{E}}(\omega) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp[i\omega t]. \quad (24)$$

\mathbf{E}_0 bezeichnet die Amplitude des elektrischen Feldes², ω ist die Kreisfrequenz, t die Zeit. Bezüglich der Art der untersuchten Probe lassen sich drei Fälle unterscheiden.

Fall 1: Nichtleitendes Dielektrikum

Unter einem nichtleitenden Dielektrikum versteht man einen Isolator, bei dem ausschließlich gebundene Ladungsträger vorhanden sind. Durch die Einwirkung des elektrischen Feldes können diese verschoben werden. Die zeitabhängige mittlere Auslenkung der Ladungen aus ihrer Ruhelage $\hat{\mathbf{x}}$ ist dabei in Phase mit dem elektrischen Feld, d.h.

$$\hat{\mathbf{x}} \propto \exp[i\omega t]. \quad (25)$$

Aus dieser Auslenkung resultiert auf mikroskopischer Ebene ein Wechselstrom, der proportional zur zeitlichen Ableitung der mittleren Auslenkung, $\hat{\mathbf{x}}$, ist. Für die Stromdichte (Ladung pro Zeit und pro Fläche) $\hat{\mathbf{j}}$ gilt mit $i = \exp(i \cdot \pi/2)$:

$$\hat{\mathbf{j}} \propto \hat{\mathbf{x}} \propto i\omega \cdot \exp[i\omega t] = \omega \cdot \exp[i(\omega t + \pi/2)]. \quad (26)$$

Die Stromdichte ist also gegenüber dem Feld um $\pi/2$ phasenverschoben.

Fall 2: Idealer Leiter

Unter einem idealen Leiter versteht man einen Stoff, der ungebundene Ladungsträger enthält. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes können diese Ladungsträger dem Wechselfeld so schnell folgen, dass das elektrische Feld und der aus der Bewegung der Ladungen resultierende Strom in Phase sind. In diesem Fall gilt für die Stromdichte:

²Hier deutet Fettdruck den vektoriellen, der Zirkumflex den komplexen Charakter einer Größe an.

$$\hat{\mathbf{j}} = \mathbf{j}_0 \cdot \exp[i\omega t]. \quad (27)$$

\mathbf{j}_0 ist die Amplitude der Stromdichte. Unter Berücksichtigung der Beziehung $\hat{\mathbf{j}} \propto \hat{\mathbf{x}}$ erhält man in diesem Fall für die mittlere Auslenkung der Ladungsträger:

$$\hat{\mathbf{x}} \propto (i\omega)^{-1} \cdot \exp[i\omega t] = \omega^{-1} \cdot \exp[i(\omega t - \pi/2)]. \quad (28)$$

Die mittlere Auslenkung der Ladungsträger ist folglich gegenüber dem Feld um $-\pi/2$ phasenverschoben.

Fall 3: “Leitendes Dielektrikum”

Unter einem “leitenden Dielektrikum” versteht man einen Stoff, dessen Ladungsträger nicht wie im Fall 1 vollständig gebunden sind, sich aber auch nicht wie im 2. Fall frei bewegen können. Ionenleitende Materialien, wie sie auch im Praktikum untersucht werden, können als “leitende Dielektrika” aufgefasst werden.

Die zeitabhängige Auslenkung der Ladungsträger setzt sich für ein leitendes Dielektrikum zusammen aus einer Komponente, die der eines idealen Isolators und einer, die der eines idealen Leiters entspricht.

Unter Berücksichtigung, dass die elektrische Verschiebungsdichte $\hat{\mathbf{D}}$ proportional zu $\hat{\mathbf{x}}$ ist, erhält man die folgende Beziehung:

$$\hat{\mathbf{x}} \propto \hat{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{E}} = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)) \cdot \hat{\mathbf{E}}. \quad (29)$$

ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und $\hat{\varepsilon}$ die komplexe relative Dielektrizitätsfunktion. Für die Stromdichte $\hat{\mathbf{j}}$ gilt:

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\omega) \hat{\mathbf{E}} = i\omega \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\omega) \hat{\mathbf{E}}. \quad (30)$$

Durch Vergleich mit dem Ohm-Gesetz

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\sigma}(\omega) \hat{\mathbf{E}} \quad (31)$$

erhält man einen Zusammenhang zwischen $\hat{\varepsilon}(\omega)$ und der komplexen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$:

$$\hat{\sigma} = i\omega \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (32)$$

Das Ohm-Gesetz, das nur für hinreichend kleine Feldstärken gilt, ergibt sich aus der Theorie der Linearen Antwort, auf die in diesem Zusammenhang nicht im Detail eingegangen werden soll. Im allgemeinen Fall sind sowohl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ als auch $\hat{\sigma}(\omega)$ tensorielle Größen. Für isotrope Ionenleiter können beide Größen jedoch als skalar betrachtet werden. Während die komplexe Leitfähigkeit ein Maß für die transportierte Ladung pro Zeit darstellt, gibt die komplexe Dielektrizitätsfunktion an, wie hoch der Ladungsfluss pro Frequenzzyklus ist. Wie Gl. (32) zu entnehmen ist, korrespondieren ε'' und σ' bzw. ε' und σ'' jeweils wechselseitig.

3.2 Leitfähigkeitsspektren ionenleitender Materialien

Der Ionen transport in kristallinen Festkörpern und ionenleitenden Gläsern findet durch Ionensprünge über freie Gitter- und Zwischengitterplätze bzw. über freie Plätze im Glasnetzwerk statt. Der Verlauf

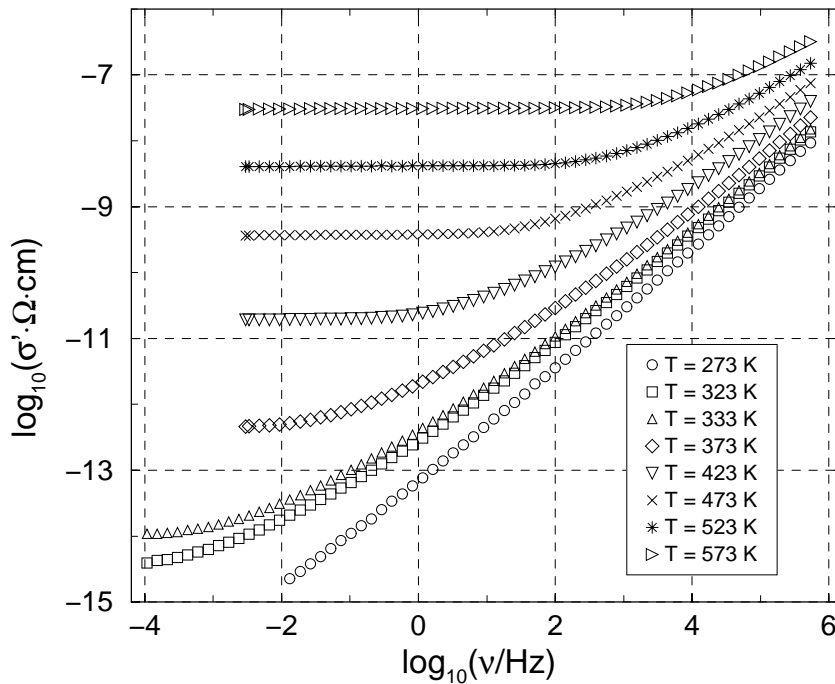


Abbildung 4: Typische Verläufe des Realteils der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für ein ionenleitendes Glas der Zusammensetzung $0.09 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.91 \text{GeO}_2$. Entnommen aus B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 085901.

der frequenzabhängigen Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ kann dabei Informationen über die Details einer solchen "Hüpfbewegung" liefern. Abb. 4 zeigt typische Verläufe des Realteils der frequenzabhängigen Leitfähigkeit in diesem Fall für ein ionenleitendes Glas.

Man erkennt, dass σ' bei kleinen Frequenzen einen frequenzunabhängigen Plateauwert erreicht. Dieser wird als "Gleichstromleitfähigkeit" $\sigma'(0)$ bezeichnet. Bei höheren Frequenzen wird die Leitfähigkeit frequenzabhängig. Diesen Bereich bezeichnet man als *Dispersionsbereich*. Je niedriger die Temperatur ist, desto kleiner ist die Frequenz, bei der die Dispersion der Leitfähigkeit einsetzt. Bei tiefen Temperaturen lässt sich selbst bei den niedrigsten Messfrequenzen kein Gleichstromwert mehr erkennen. Das Gleichstromplateau liegt außerhalb des "Messfensters" der Apparatur. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit lässt sich häufig durch eine Arrhenius-Beziehung beschreiben:

$$\sigma'(0, T) = (A/T) \cdot \exp\left(-\frac{E_{dc}}{k_B T}\right) \quad (33)$$

mit E_{dc} als Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit. Der präexponentielle Faktor A lässt sich ausdrücken durch

$$A = \frac{N_V q^2 x_0^2}{6 k_B} \cdot \Gamma_0. \quad (34)$$

Darin stehen N_V für die Anzahldichte der beweglichen Ionen, q für deren Ladung, x_0 für die mittlere Sprungdistanz, k_B für die Boltzmann-Konstante und Γ_0 für die sogenannte Versuchsfrequenz. Die letzte Größe ist ein Maß dafür, wie häufig ein Ion versucht, seinen Platz zu verlassen.

Die Erklärung, warum die Leitfähigkeit ionenleitender Materialien überhaupt eine Frequenzabhängigkeit zeigt, ist nicht trivial und soll im Rahmen des Praktikums nicht im Detail erörtert werden. An dieser Stelle soll zum Verständnis der Frequenzabhängigkeit nur die folgende Modellvorstellung herangezogen werden, die die Grundlage des von K. Funke entwickelten Sprung-Relaxations-Modells ist:

Betrachtet wird ein einzelnes bewegliches Ion (im Folgenden bezeichnet als Zentralteilchen), das sich in der Nachbarschaft von ebenfalls beweglichen gleich geladenen Ionen befindet, dessen abstoßende Coulomb-Kräfte es spürt. Das Zentralteilchen befindet sich zunächst auf dem energetisch günstigsten Platz, auf dem die Coulomb-Energie also ein absolutes Minimum hat. Springt das Teilchen nun auf einen anderen Platz, der nur ein relatives Minimum in der Energielandschaft darstellt, d.h. energetisch ungünstiger als der Startplatz ist, so fühlt das Zentralteilchen eine rücktreibende Kraft, die es dazu veranlassen kann, auf seinen Ausgangsplatz zurück zu springen. Springt das Teilchen zurück, so wird der Hinsprung als *erfolglos* bezeichnet.

Es ist aber auch denkbar, dass ein gesprungenes Zentralteilchen auf seinem neuen Platz verbleibt und die benachbarten Ionen durch Sprünge so ausweichen, dass auf dem neuen Platz des Zentralteilchens wieder ein absolutes Minimum in der Potentiellandschaft entsteht. Der neue Platz wird also durch die veränderte Anordnung der Nachbarpartikel energetisch wieder sehr günstig für das Zentralteilchen. Da das Zentralteilchen in diesem Fall auf seinem neuen Platz verbleibt, wird der Hinsprung als *erfolgreich* bezeichnet.

Mit diesem einfachen Bild lässt sich die Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit anschaulich erklären. Die Messfrequenz kann nämlich als inverses Zeitfenster aufgefasst werden, in dem man die ionischen Hüpfprozesse abbildet. Je höher die Frequenz, desto kleiner ist das Zeitfenster, in dem man die mikroskopische Bewegung beobachtet. Man kann im Rahmen des Sprung-Relaxations-Modells in den Leitfähigkeitsspektren 3 Bereiche unterscheiden:

Gleichstromplateaubereich

Hier ist das durch die Messfrequenz vorgegebene Zeitfenster so groß, dass man abwartet, ob sich ein Sprung als erfolgreich erweist oder nicht. Man detektiert nur die erfolgreichen Sprünge.

Dispersionsbereich

In diesem Bereich tragen alle Sprünge zur Leitfähigkeit bei, die sich innerhalb des durch die Messfrequenz vorgegebenen Zeitfenster noch nicht als erfolglos erwiesen haben (bei längerem Warten aber durchaus erfolglos werden könnten). Mit zunehmender Frequenz steigt die Leitfähigkeit an, weil die Anzahl solcher in dem Zeitfenster beobachtbarer Vorgänge steigt.

Hochfrequenzbereich

In diesem Bereich tragen alle Sprünge zur Leitfähigkeit bei, die Leitfähigkeit erreicht wieder einen Plateauwert (Hochfrequenzplateau). Die Frequenz, bei der solch ein Hochfrequenzplateau auftreten müsste, ist allerdings deutlich höher als die höchste durch Impedanzmessungen zugängliche Messfrequenz.

4 Messprinzip und Aufbau des Impedanzgerätes

4.1 Messung komplexer Widerstände

Unbekannte Widerstände können mit einer *Wheatstoneschen Brückenschaltung* bestimmt werden, bei der der unbekannte Widerstand mit einem "Normalwiderstand" bekannter Größe verglichen wird. Abbildung 5 zeigt das Prinzipschaltbild einer Wheatstoneschen Brücke. Der Abgleich der

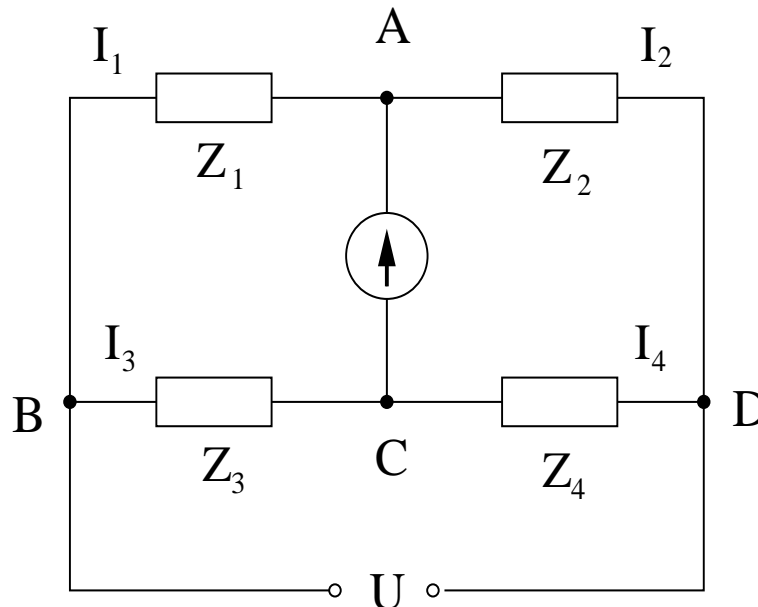


Abbildung 5: Wheatstonesche Brücke (schematisch)

Brücke ist gekennzeichnet durch Stromlosigkeit im Brückenzweig mit dem Nullinstrument, d.h. die Punkte A und C müssen auf gleichem Potential liegen. Dann muss nach dem 2. Kirchhoffschen Gesetz gelten:

$$U_{BC} = U_{BA} \quad \text{und} \quad U_{CD} = U_{AD} \quad (35)$$

Hieraus folgt:

$$Z_3 \cdot I_3 = Z_1 \cdot I_1 \quad \text{und} \quad Z_4 \cdot I_4 = Z_2 \cdot I_2 \quad (36)$$

Da bei stromloser Brücke $I_1 = I_2$ und $I_3 = I_4$ ist, folgt durch Division der Gleichungen (36):

$$Z_2 \cdot Z_3 = Z_1 \cdot Z_4 . \quad (37)$$

Die Impedanzen $Z_1 \dots Z_4$ können reine Ohmsche Widerstände oder Wechselstromwiderstände bzw. Serien- oder Parallelschaltungen von R -, C - oder L -Gliedern sein. Im Fall von komplexen Widerständen muss gleichzeitig der Abgleich für die Amplitude und Phase vorliegen. Das ist gegeben, wenn die Abgleichbedingungen simultan für Real- und Imaginärteile erfüllt sind.

4.2 Funktionsweise der selbstkompensierenden Messbrücke

Die Messung einer unbekanntem komplexen Impedanz im Versuch erfolgt über eine selbstkompensierende Messbrücke, die dem Prinzip einer *Wheatstoneschen Brückenschaltung* ähnlich ist. Das vereinfachte Prinzip der selbstkompensierenden Messbrücke des im Experiment verwendeten Impedanzanalysators HP 4192A zeigt Abb. 6.

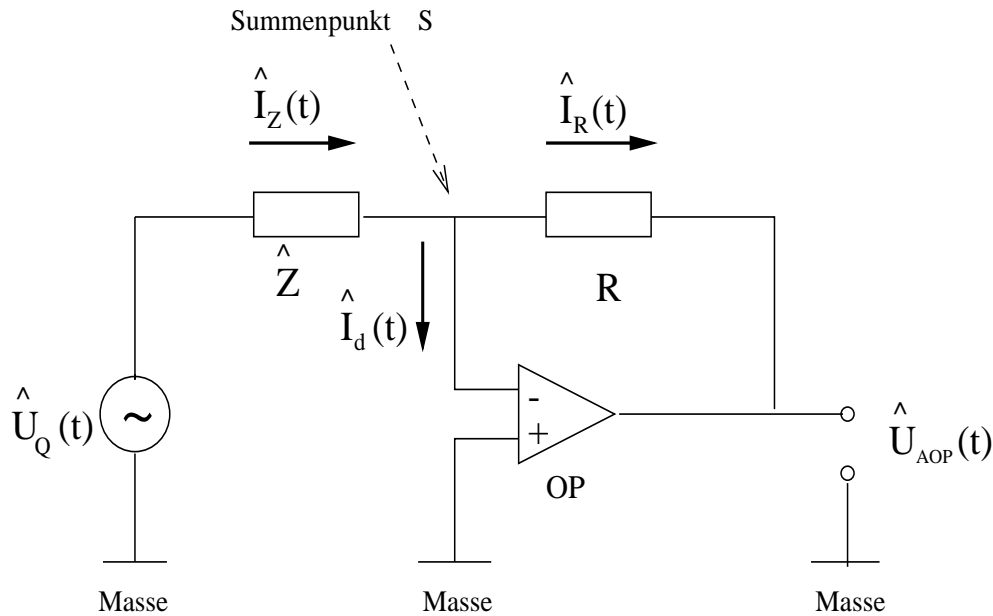


Abbildung 6: Vereinfachte Darstellung der selbstkompensierenden Messbrücke zur Messung einer unbekanntes Probenimpedanz \hat{Z}

Die Messbrücke besteht aus der zu messenden Probenimpedanz \hat{Z} , einem bekannten Ohmschen Widerstand R und einem invertierend geschalteten Operationsverstärker. Ein Sinusgenerator erzeugt eine Wechselspannung $\hat{U}_Q(t)$ einstellbarer Frequenz und Amplitude. Die angelegte Spannung verursacht einen Stromfluss im Stromkreis. Ein Abgleich der Brücke findet statt, wenn der Strom $\hat{I}_d(t)$ zum Eingang des Operationsverstärkers gleich null ist. Der nicht-invertierende Eingang des Operationsverstärkers und ein Ausgang des Sinusgenerators müssen dabei auf gleichem Bezugspotential liegen. Im abgeglichenen Zustand der Brücke ist das Potential am Summenpunkt S gleich dem Bezugspotential der Masse. Aufgrund des dadurch fehlenden Potentialgefälles fließt kein Strom mehr in den Eingang des Operationsverstärkers. Probe und Ohmscher Widerstand werden jetzt von einem gemeinsamen Strom $\hat{I}(t)$ durchflossen. Die vom Sinusgenerator erzeugte Spannung $\hat{U}_Q(t)$ fällt in diesem Zustand vollständig an der Probenimpedanz ab.

Um die Spannung zwischen seinen Eingängen auf null zu regulieren, erzeugt der Operationsverstärker an seinem Ausgang zu jedem Zeitpunkt die erforderliche Spannung $\hat{U}_{AOP}(t)$, um gemäß der Maschenregel die am Ohm'schen Widerstand abfallende Spannung auszugleichen:

$$\hat{U}_{AOP}(t) = -\hat{U}_R = -R\hat{I}(t).$$

Bei abgeglichener Brücke lässt sich die Probenimpedanz aus den beiden komplexen Spannungen $\hat{U}_Z(t)$ und $\hat{U}_R(t)$ und dem Ohm'schen Widerstand R berechnen:

$$\hat{I}_Z(t) = \hat{I}_R(t) = \hat{I}(t) \quad \Rightarrow \quad \hat{Z} = R \cdot \frac{\hat{U}_Z(t)}{\hat{U}_R(t)} \quad (38)$$

Die technische Realisierung eines Steuerelementes zum Abgleich der Messbrücke mit hoher Genauigkeit übernimmt beim Impedanzanalysator eine aufwendigere elektrische Schaltung. Diese ersetzt in ihrer Funktionsweise den in Abb. 6 dargestellten Operationsverstärker.

4.3 Eigenschaften der Probenhalterung

Um ausschließlich die elektrischen Eigenschaften des Probenmaterials zu messen, müssen Störeffekte wie die Impedanz und die Induktivität der Leitungen sowie Streukapazitäten unterdrückt werden. Der Probenhalterung (Abb. 7) angeschlossen sind zwei koaxiale Zuleitungen, die zur Stromführung und zum Abgriff der Spannung an der Probe dienen. Dadurch soll der Einfluss der Impedanz der Zuleitungen reduziert werden.

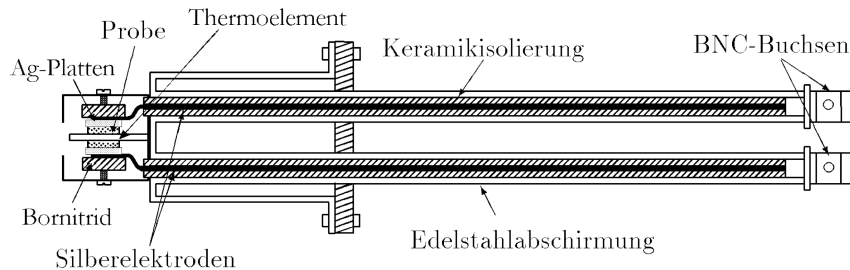


Abbildung 7: Darstellung der verwendeten Probenhalterung

Die Außenleiter der Probenhalterung bestehen aus Edelstahl, die Innenleiter aus zwei Silberdrähten, die durch Keramikrohre von den Außenleitern isoliert werden. Der Halt und die Kontaktierung der Probe mit den freiliegenden Enden der Silberdrähte geschieht mit einer Vorrichtung, in der die Probe durch Schrauben befestigt werden kann. Die Probe befindet sich dabei zwischen zwei runden Silberplatten, an denen wiederum jeweils eine elektrisch isolierende Keramikplatte anliegt. Die freiliegenden Enden der Silberdrähte werden zur Kontaktierung mit der Probe zwischen die Silberplatten und die Keramikplatte geschoben.

Um eine optimale Kontaktierung der Probe mit den Elektroden zu gewährleisten, wird die Oberfläche der Probe mit einer leitenden Metallschicht aus Silber und Platin überzogen.

Bei niedrigen Frequenzen kann es an den Grenzflächen zwischen Probe und Metallelektroden zur Ausbildung von Raumladungszonen kommen, die im elektrischen Schaltkreis wie ein zur Probe seriell geschalteter Kondensator wirken. Es bildet sich eine dielektrische Doppelschicht aus, die den Stromtransport behindert und die Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen scheinbar herabsetzt.

Bei hohen Frequenzen kann in zunehmendem Maße die Selbstinduktivität der Zuleitungen die Probenimpedanz und die gemessene Leitfähigkeit beeinflussen.

5 Durchführung der Messungen

Abbildung 8 zeigt den im Praktikum verwendeten Messaufbau. Die über eine geeichte Zuleitung mit der Messbrücke verbundene Messzellenhalterung mit Probe wird in einen Aluminiumblockofen eingehängt. Ein NiCr-Ni-Thermoelement, das möglichst nah an die Probe herangeführt wird, dient zur Temperaturmessung. Die Regelung der Messtemperatur, die Steuerung der Messbrücke, sowie die Aufnahme der Messdaten erfolgt vollautomatisch über einen PC.

Im Rahmen des Praktikumversuches sollen folgende Aufgaben durchgeführt werden:

Aufgabe 1: Im ersten Teil des Versuches sollen elektronische Bauteile wie Widerstände, Spulen und Kondensatoren bei verschiedenen Frequenzen untersucht werden. Die Güte der auf den

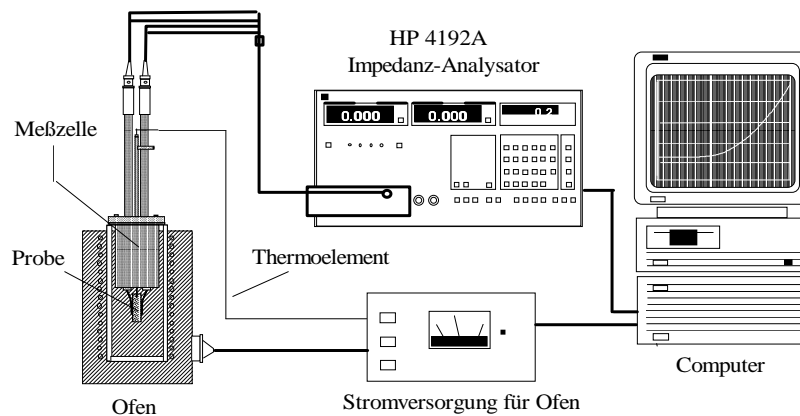


Abbildung 8: Verwendeter Messaufbau

Bauteilen spezifizierten Angaben soll überprüft werden.

Aufgabe 2: Es sollen Leitfähigkeitsisothermen $\sigma'(\omega)$ und die relative Dielektrizitätsfunktion $\epsilon'(\omega)$ für eine ionenleitende Substanz (kristallin oder glasig) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Aus den gemessenen Leitfähigkeitsisothermen sind bei niedriger Frequenz die Gleichstromleitfähigkeiten zu bestimmen. Die Gültigkeit des Arrhenius-Gesetz

$$\sigma'(0) \cdot T = A \cdot \exp(-E_{dc}/k_B T)$$

soll überprüft werden. Dabei ist $\ln(\sigma'(0) \cdot T)$ gegen $1/T$ aufzutragen. Aus der Steigung einer sich ergebenden Geraden kann die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit gemäß

$$\ln(\sigma'(0) \cdot T \cdot \Omega \cdot \text{cm/K}) = \ln(A \cdot \Omega \cdot \text{cm/K}) - E_{dc}/k_B T$$

ermittelt werden.

6 Weiterführende Literatur

K.-H. Rohe *Elektronik für Physiker*, Teubner Verlag Stuttgart, 3. Auflage (1986)

Ibach, Lüth *Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin, 4. Auflage (1995) Kapitel 11

P.W. Atkins *Physikalische Chemie*, Kapitel 27

Ch. Weißmantel, C. Hamann *Grundlagen der Festkörperphysik*, Johann Ambrosius Barth Verlag Heidelberg, 4. Auflage (1995) Kapitel 9

K. Funke *Z. Phys. Chem.* 154 (1987) 251.

K. Funke *Progr. Solid St. Chem.* 22 (1993) 111.

A.K. Jonscher *Dielectric relaxations in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London, 1983