

**Li⁺-Diffusion und lokaler Ordnungsgrad:
NMR-Spektroskopie an nanokristallinem
und amorphem Li_xTiS₂**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
—Dr. rer. nat.—
genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Chem. Rudolf Winter
geboren am 31.01.1970 in Lüdenscheid

1998

Referent: Prof. Dr. P. Heitjans

Korreferent: Prof. Dr. K.-D. Becker

Tag der mündlichen Prüfung: 03.02.1998

Kurzfassung

Li_xTiS_2 ist ein schichtstrukturierter schneller Ionenleiter mit zweidimensionaler Li^+ -Diffusion. Das Material dient als Modellsystem bei der Entwicklung von Energiespeicher-Kathoden. Lokale Unordnung kann die Diffusion erheblich befördern. In dieser Arbeit wird der Einfluss lokaler heterogener und homogener Unordnung auf die Diffusion durch Vergleich des poly- mit nanokristallinem und amorphem Li_xTiS_2 untersucht. Dabei kommen primär NMR-Techniken (Relaxation und Spektren), daneben Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie zur Anwendung. Die Ergebnisse deuten auf eine Zwischenstellung des nanokristallinen zwischen amorphem und polykristallinem Material hin. Die Diffusion in Grenzflächen des nanokristallinen ist der in den Schichten des polykristallinen Materials ähnlich.

Abstract

Li_xTiS_2 is a layered fast ion conductor exhibiting two-dimensional diffusion of Li^+ ions. The material has been employed as a model compound in the development of cathodes for high energy density cells. Local disorder can markedly improve diffusion. This work is investigating the impact of local heterogeneous and homogeneous disorder on diffusion by comparing poly- to nanocrystalline and amorphous Li_xTiS_2 . To this end, NMR techniques (relaxation and spectra) are employed, assisted by x-ray diffraction and transmission electron microscopy studies. The results imply that nanocrystalline Li_xTiS_2 has to be considered an intermediate between the amorphous and polycrystalline modifications. Diffusion in the interphases of nanocrystalline Li_xTiS_2 is closely related to the intra-layer diffusion in the polycrystalline material.

Schlüsselwörter: NMR-Spektroskopie, Nanokristalle, amorphe Materialien

Key Words: NMR spectroscopy, nanocrystals, amorphous materials

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Ungeordnete Festkörper	5
2.1	Amorphe Materialien	7
2.2	Nanostrukturierte Materialien	9
3	Schichtstrukturierte Ionenleiter	13
3.1	Kathodenmaterialien	13
3.2	Interkalationsverbindungen	17
3.3	Li_xTiS_2 : 2D- und 3D-Ionenleiter	20
4	Präparation	21
4.1	Interkalation	22
4.2	Kugelmahlen	23
4.3	Synthese des amorphen Li_xTiS_2	25
4.4	Aufbau einer CVD-Apparatur	26
5	Kernresonanzspektroskopie	31
5.1	Puls-NMR	31
5.1.1	Spin-Gitter-Relaxation im festen Koordinatensystem	37
5.1.2	Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem	38
5.1.3	Linienbreite und Magic Angle Spinning	41
5.2	β -NMR	42
6	Apparatives	44
6.1	NMR-Spektrometer	44
6.2	β -NMR-Spektrometer am Forschungsreaktor Jülich	45
6.3	Röntgendiffraktometer und Transmissions- elektronenmikroskop	46

7	Ergebnisse	48
7.1	Teilchengröße — XRD	48
7.2	Kristallitform — Transmissionselektronenmikroskopie	50
7.3	Ausheilcharakteristik — NMR-Temperversuche	52
7.4	Spin-Gitter-Relaxation	54
7.4.1	Datenbearbeitung	55
7.4.2	Aktivierungsenergien	64
7.4.3	Frequenzabhängigkeit	73
7.4.4	Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem	76
7.4.5	⁸ Li Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (β -NMR)	79
7.5	NMR-Spektren — Bewegungsverschmälerung	82
7.5.1	Datenbearbeitung	82
7.5.2	Halbwertsbreite und Linienseparation	85
7.6	Linienverschiebung — Magic Angle Spinning	89
8	Interpretation	93
8.1	Temperaturabhängigkeit	93
8.2	Frequenzabhängigkeit	96
8.3	Diffusion entlang Grenzflächen und Schichten	98
9	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	TEM-Bilder	104
B	Symbole und Abkürzungen	110
	Literaturverzeichnis	114

Kapitel 1

Einleitung

In der Materialwissenschaft kommt den ungeordneten Materialien eine große Bedeutung zu, weil sie neben der Variation der chemischen Zusammensetzung zusätzlich die Variation ihrer mikroskopischen Struktur erlauben, so dass Werkstoffe mit bestimmten Eigenschaften, zum Teil gezielt, herstellbar sind. Grundlage dafür ist die detaillierte Kenntnis des Zusammenhangs der makroskopischen Eigenschaften mit ihren mikroskopischen Grundlagen.

Viele makroskopische Materialgrößen basieren auf lokaler Teilchenbewegung: Entmischungsprozesse, die zu Materialermüdung führen können, Verhalten unter mechanischer Spannung, elektrische Leitfähigkeit sind einige Beispiele dafür. Während Modelle die Diffusion in einkristallinen Materialien mittlerweile recht gut beschreiben, sind für ungeordnete Materialien, bei denen die Störung des kristallinen Bauplans so weit geht, dass sich die Modelle nicht mehr einfach übertragen lassen, noch keine allgemeingültigen Konzepte vorhanden. Bei näherer Betrachtung stellt sich allerdings auch heraus, dass lokale Unordnung kein einheitliches Phänomen ist und zunächst Modelle zur passenden Beschreibung ungeordneter Strukturen gefunden werden müssen.

Eine grobe Einteilung der ungeordneten Materialien kann man durch die Unterscheidung homogen ungeordneter von heterogen ungeordneten Strukturen finden. In die erste Klasse gehören die Gläser, in die zweite Kategorie die fein-, speziell nanokristallinen Materialien. Daneben gibt es Komposite, also mikroskopische Mischungen mit Domänen verschiedener Zusammensetzung.

In dieser Arbeit werden ungeordnete schnelle Ionenleiter untersucht. Dabei wird ein Vergleich zwischen einem homogen und einem heterogen ungeordneten Material gleicher chemischer Zusammensetzung gezogen. Das Modellsystem ist

Li_xTiS_2 , als zweidimensionaler Ionenleiter bekannt und in der Entwicklung von Kathoden für Energiespeicherezellen als Standard etabliert. Die Dimensionalität der Lithiumdiffusion in hexagonalem, also schichtstrukturiertem, und kubischem Li_xTiS_2 wurde in einer früheren Doktorarbeit in diesem Arbeitskreis behandelt[1]. Zur Untersuchung der Li^+ -Diffusion in amorphem, nano- und polykristallinem Li_xTiS_2 wird hier die NMR-Spektroskopie verwendet. Diese Methode ist als nukleare Sondentechnik in der Lage, die Vorgänge auf atomarer Ebene wiederzugeben. Aussagen, die aus den verschiedenen hier angewandten NMR-Techniken abgeleitet werden können, betreffen die Aktivierungsenergien für individuelle Ionsprünge, den Diffusionskoeffizienten und, zusammen mit einigen Modellvorstellungen, die lokale Struktur und den Diffusionsmechanismus auf lokaler Ebene. Zur Unterstützung wurden Röntgenbeugungsexperimente und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, aus denen eine Abschätzung über die mittlere Teilchengröße und, wiederum mit Modellbezug, über die Teilchenform gemacht wird.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Konzepte, die hinter den Begriffen homogene und heterogene Unordnung stehen, näher erläutert und ein Überblick über die technische und die wissenschaftliche Relevanz des Modellsystems Li_xTiS_2 gegeben. Da alle hier verwendeten Proben im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wird in Kap. 4 ein Überblick über die verwendeten Präparationstechniken gegeben. Die angewandten Untersuchungsmethoden und Geräte werden kurz in den daran anschließenden Kapiteln behandelt. Die Darstellung der Messungen und Ergebnisse gliedert sich in die Abschnitte zur Röntgenbeugung, zu den NMR-Relaxationstechniken, den NMR-Spektren und schließlich zu den Transmissionselektronenbildern. Im abschließenden Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und interpretiert, und es wird ein Ausblick auf Ansatzpunkte für weitergehende Projekte gegeben.

Kapitel 2

Ungeordnete Festkörper

In kristallinen Festkörpern treten Störungen der idealen weiträumig ausgedehnten translatorischen Ordnung auf. Diese basieren zum Teil auf der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts (intrinsische Punktdefekte), zum wesentlichen Teil aber auch aus Nichtgleichgewichtszuständen. Solche Störungen – Punktdefekte wie auch Versetzungen und Stapelfehler – werden summarisch als *Fehlordnung* bezeichnet. Bei Vorhandensein von Korngrenzen beginnt der Übergang zum polykristallinen Material. Geht die Störung noch weiter, so dass das Konzept von der weiträumigen translatorischen Ordnung, das einen Kristall definiert, aufgegeben werden muss, spricht man von *ungeordneten* Festkörpern. Dabei sind Fälle homogener Unordnung von solchen heterogener Unordnung zu trennen: Homogene Unordnung findet man in Gläsern und anderen amorphen Materialien. Hierbei ist die Umgebung aller Teilchen im Mittel identisch. Bei nanokristallinen Materialien findet man hingegen Zonen hoher translatorischer Ordnung auf der Längenskala weniger Gitterebenen, während zwischen diesen “Körnern” ungeordnetes Material vorliegt. Diese Auftrennung in verschiedenen geordnete Bereiche wird als heterogene Unordnung bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten wird ein kurzer Überblick über typische Vertreter beider ungeordneter Materialklassen, gängige Herstellungsverfahren und wichtige Eigenschaften ungeordneter Materialien gegeben. Die oben skizzierte Grundvorstellung vom Aufbau geordneter und ungeordneter Festkörper ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Hier sind der Vollständigkeit halber auch die Nanogläser aufgeführt, die ein zugleich homogen und heterogen ungeordnetes System darstellen.

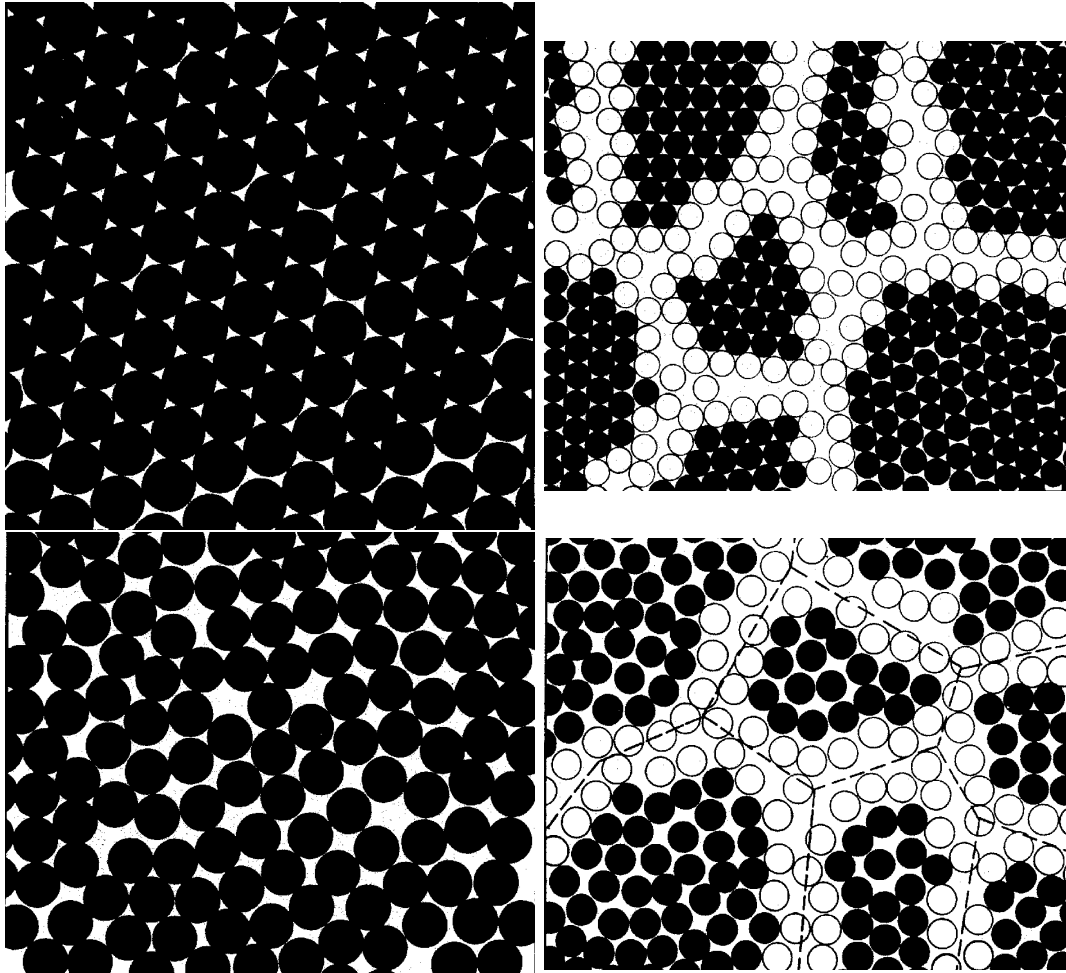


Abbildung 2.1: **Ordnungsgrad:** In kristallinen Festkörpern (**links oben**) liegt eine langreichweitige translatorische Ordnung vor. Einzelne Defekte tun dieser Beschreibung keinen Abbruch. In amorphen Materialien (**links unten**) gibt es keine langreichweitige Ordnung, lediglich die lokale Koordination ist im Mittel gleichbleibend (homogene Unordnung). In nanokristallinem Material (**rechts oben**) liegen einzelne kristalline Körner und ein Netzwerk aus Grenzschichten vor (heterogene Unordnung). Ein Grenzfall sind Nanogläser (**rechts unten**). Hier überlagern sich beide Formen der Unordnung. Bilder aus[2].

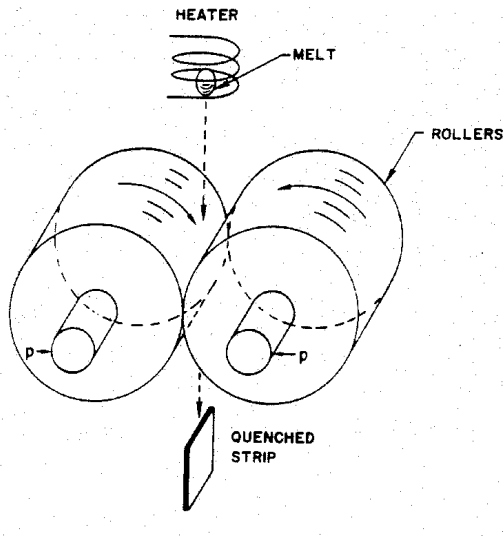


Abbildung 2.2: **Roller Quenching.** Durch schnelles gegenläufiges Rotieren zweier Walzen wird ein Schmelztropfen mit Raten bis 10^7 K/s abgekühlt[3].

2.1 Amorphe Materialien

Amorphe Materialien sind in Form der Gläser seit Beginn der überlieferten Geschichte gebräuchliche Werkstoffe. Ihre leichte Verarbeitbarkeit basiert auf der ungeordneten Struktur: Im Temperaturbereich des Glasübergangs besitzen sie eine Viskosität, die hoch genug ist, dass das Werkstück nicht zerfließt, andererseits aber niedrig genug ist, dass es sich leicht durch Druck verformen lässt.

Eine Unterscheidung zwischen amorphen Substanzen und Gläsern ist vom physikalischen Standpunkt kaum gerechtfertigt. Mit “Glas” wird ursprünglich ein aus der Schmelze abgeschrecktes Material gemeint, während der Begriff “amorph” weniger die Herstellungsweise als den strukturellen Aspekt beschreibt. Heute werden beide Begriffe häufig synonym verwendet.

Zur Herstellung von amorphen Materialien werden daher primär Techniken angewandt, bei denen eine Schmelze sehr rasch abgekühlt wird. Beim Roller Quenching-Verfahren[3] werden Abkühlraten in der Größenordnung von 10^7 K/s erreicht, indem Tropfen einer Schmelze zwischen zwei gegensinnig rotierende Metallwalzen geschleudert werden (vgl. Abb. 2.2). Nicht von der Schmelze, sondern von einer Lösung ausgehend, wird bei der Sol-Gel-Synthese[4] durch Hydrolyse von organometallischen Precursorverbindungen ein amorphes Gel hergestellt, das nach dem Trocknen ein amorpher Festkörper wird. Die in dieser Arbeit verwendete-

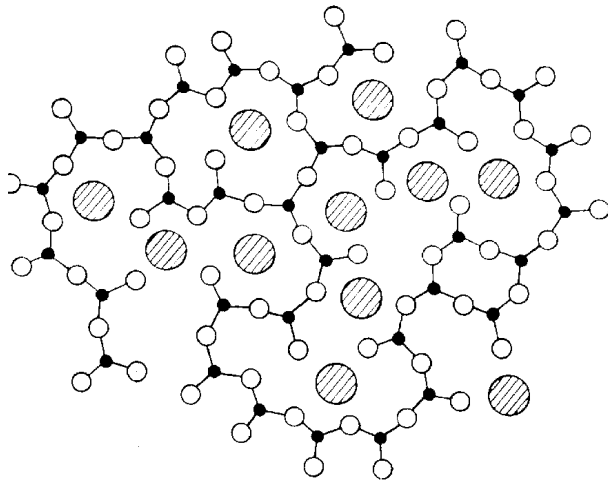


Abbildung 2.3: **Schema eines Glases nach dem Netzwerk-Modell.** Bild aus [6].

te Syntheseroute zum $\alpha\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ ist ein verwandtes Verfahren (vgl. Kap. 4.3), das ebenfalls durch sterische Hinderung eine kristalline Abscheidung aus der Lösung vermeidet.

Zur Struktur von amorphen Substanzen gibt es eine Reihe von Modellen, die in der Regel, vom Glasherstellungsprozess ausgehend, eine unterkühlte Schmelze zum Ansatz haben. Im klassischen Netzwerkmodell nach Zachariasen[5], das zunächst für Silikatgläser konstruiert wurde, werden netzwerkbildende und netzwerk wandelnde Komponenten unterschieden. Erstere bilden ein kontinuierliches Gerüst, z.B. aus SiO_4 -Tetraedern, während Letztere aufgrund der kleineren Wertigkeit ihres Metallatoms Bindungen lösen (“depolymerisieren”) und eingelagerte Kationen bereitstellen. Ein Schema eines Glas-Netzwerks ist in Abb. 2.3 gezeigt. Neuere Modelle sind Verfeinerungen dieses grundsätzlichen Ansatzes.

Infolge der aufgelockerten Struktur sind alkalihaltige Gläser häufig schnelle Ionenleiter[7]. Daher gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Alkalidiffusion in Gläsern[8]-[13]. Besondere Aufmerksamkeit hat der Mischalkali-Effekt gefunden. Dabei handelt es sich um eine Leitfähigkeitsabnahme bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Alkaliionensorten im Glasnetzwerk[14] im Vergleich zu den Gläsern mit jeweils nur einer der Ionensorten. Die Arbeiten zum Mischalkaliefekt haben auch die Theorieentwicklung zur Ionendiffusion in Gläsern maßgeblich mit beeinflusst[15].

Ein zweiter Aspekt aus der Physik der Gläser, der ausgiebig untersucht wird, ist der Glasübergang, also der Bereich, in dem die Schmelze zum Glas erstarrt. Die Glasübergangstemperatur T_g wird zumeist über die Viskosität ($\eta = 10^{13}$ Poise ist die Viskosität bei T_g) definiert. Bei einer Differenzthermoanalyse (DTA) sieht man in diesem Temperaturbereich einen breiten exothermen Peak, der der strukturellen Relaxation beim Übergang zur Schmelze entspricht. Für Untersuchungen zum Glasübergang werden häufig Polymere verwendet, da hier T_g in Nähe der Raumtemperatur liegt. Einige Untersuchungen zu dieser Thematik werden in [16] vorgestellt.

2.2 Nanostrukturierte Materialien

Mit dem Präfix “nano” versehene Begriffe tauchen in der Materialwissenschaft in sehr unterschiedlichem Zusammenhang auf. Es ist also zunächst einmal notwendig das Gebiet etwas einzugrenzen. Abb. 2.4 teilt die nanostrukturierten Materialien in Klassen entsprechend der Dimensionalität ihrer Ausdehnung ein: Es gibt einzelne nanometergroße Cluster, nanometerdicke Vielfachschichten, Coatings mit nanometerfeiner Körnung und schließlich Nanokristalle, die auch als Nanophasen-Materialien[17] bezeichnet werden.

Im Zusammenhang dieser Arbeit geht es um die letztgenannte Sorte nanostrukturierter Materialien, die Nanokristalle. Sie sind, vom Standpunkt der Anwendung betrachtet, im Gegensatz zu den amorphen Materialien weniger wegen ihrer Verarbeitbarkeit als wegen ihrer Variabilität interessant. Durch den Übergang zu kleinen Teilchengrößen lassen sich Materialeigenschaften gezielt über die Teilchengröße einstellen. Das gilt vor allem für mechanische Größen wie z.B. den Elastizitätsmodul, aber auch für optische Eigenschaften und natürlich die chemische Reaktivität.

Das gängigste Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Materialien[2] ist das Edelgas-Kondensations-Verfahren (vgl. Abb. 2.5), bei dem in einer dünnen, konvektiven Edelgasatmosphäre das nanokristallin zu gewinnende Material oder Vorläuferverbindungen dazu verdampft werden. Die verdampften Partikel verlieren durch Stöße mit Edelgasatomen an Energie und bilden dann sehr feine Aggregate, die an einem Kühlfinger abgeschieden werden. Nah verwandt mit dieser Technik sind Chemical/Physical Vapor Deposition/Condensation (CVD/PVD/CVC), wo ebenfalls bei niedrigem Druck, jedoch ohne Inertgas das

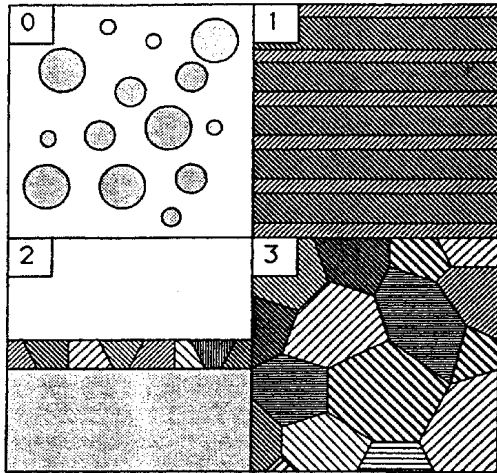


Abbildung 2.4: **Einteilung der nanostrukturierten Materialien nach der Dimensionalität ihrer makroskopischen räumlichen Ausdehnung. 0D: Nano-Cluster, 1D: Nano-Schichten, 2D: Coatings mit Nano-Körnung, 3D: Nanokristalle.** Bild aus [17].

polykristalline Rohprodukt oder Vorläufersubstanzen verdampft und dann an einer kalten Fläche abgeschieden werden.

Neben diesen Gasphasenmethoden gibt es eine grundsätzlich andere Herangehensweise an die Präparation nanokristalliner Materialien: Durch Kugelmahlen in Geräten mit hinreichend hohen Beschleunigungen (Hochenergiekugelmühlen) kann polykristalline Substanz in nanometergroße Stücke zerlegt werden. Bei dieser Technik kommt man also von der Seite grobkristalliner Teilchen, während bei den vorher geschilderten Techniken die Nanoteilchen aus molekularen Einheiten aufgebaut werden. Ein direkter Vergleich zweier nanokristalliner Proben gleicher Zusammensetzung und Teilchengröße, die aber entsprechend dieser beiden Konzepte erzeugt worden sind, steht meines Wissens noch aus.

Neben diesen beiden Grundkonzepten der Nanokristall-Präparation gibt es noch einige seltenere, weil nicht so generell anwendbare Techniken. Auch auf chemischem Wege lassen sich Nanoteilchen synthetisieren, etwa per Sol-Gel-Synthese, die nicht immer amorphes Material liefert. Außerdem werden gelegentlich Nanopartikel durch Beschuss von Oberflächen mit Lasern oder Ionenstrahlen (Sputtern) erzeugt.

Mit den Gasphasentechniken gewonnenes Material besteht zunächst aus einzelnen

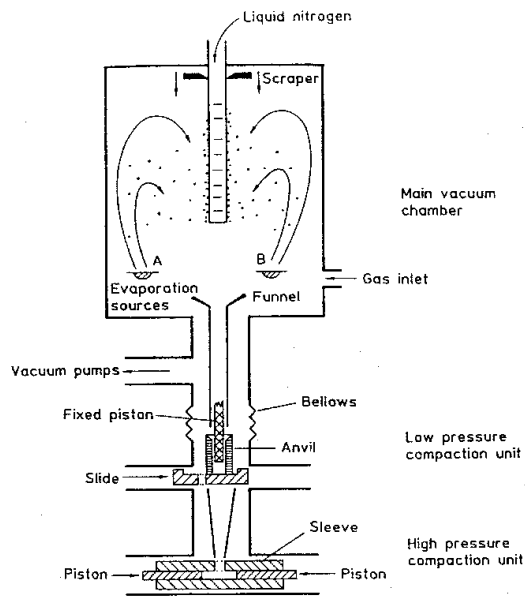


Abbildung 2.5: **Edelgas-Kondensations-Apparatur.** *Erklärung s. Text. Bild aus [17]*

Kristalliten, deren Struktur, da rundum nicht starr begrenzt, frei relaxieren kann. Die Grenzflächen des nanokristallinen Materials entstehen erst, wenn dieses Rohmaterial kompaktiert, d.h. mit mehreren GPa zusammengepresst wird. Bei dieser Behandlung werden Poren im kompaktierten Material weitgehend ausgefüllt, und es bildet sich eine nanokristalline Struktur wie in dem entsprechenden Bild in Abb. 2.1. Bei kugelmahlenem Material ändert die Kompaktierung das Verhalten der Probe nicht, wie bei LiNbO_3 gezeigt wurde[18]. Bei beiden grundsätzlichen Herstellungsansätzen wird von der Theorie eine Log-Normalverteilung der individuellen Teilchengrößen gefordert. Bei den Gasphasentechniken wird das mit der Stoßwahrscheinlichkeit unterschiedlich großer Partikel begründet[2], bei den mechanischen Verfahren mit der Segregation der Teilchen bei intensiver Bewegung, wie sie auch von makroskopischen Schüttungen (Sand am Meer u.Ä.) bekannt sind[19].

In jüngerer Zeit wurden auch Beziehungen zwischen den beiden Typen ungeordneten Materials untersucht[20]. Beim Tempern amorpher Substanzen mit sehr kurzen Heizpulsen, etwa durch hohe Ströme ("flash annealing"), kann eine Gleichgewichtseinstellung der Bildung von Kristallkeimen in der amorphen Matrix nicht folgen, und es entstehen nanokristalline aus glasigen Materialien[21]. Auch durch Kugelmahlen wurden amorphe Substanzen (z.B. Eisen-Silizium-Boratgläser)[22]

in den *nanokristallinen* Zustand überführt. In theoretischer Hinsicht sind Modelle für die Thermodynamik eines amorph-nanokristallin-Übergangs aufgestellt worden[23]. Hierbei muss der Tatsache Rechnung getragen werden, dass ungeordnete Systeme weit vom Gleichgewicht entfernt sind. Immerhin kann damit u.a. die Variation des Schmelzpunkts mit der mittleren Teilchengröße erklärt werden, die schon lange experimentell bekannt ist[24].

Kapitel 3

Schichtstrukturierte Ionenleiter

Für die *anwendungsorientierte* Materialwissenschaft ist Li_xTiS_2 als Modellsystem für Kathodenmaterialien von Bedeutung, da es alle physikalischen Anforderungen an ein Kathodenmaterial für Feststoffzellen nahezu idealtypisch erfüllt. Diese Eigenschaft basiert auf der zweidimensionalen Ionenleitung, die ihrerseits durch die Schichtstruktur verursacht wird. Für die *grundlagenorientierte* Materialforschung ist Li_xTiS_2 daher als Modellsystem eines schnellen niedrigdimensionalen Ionenleiters von Interesse.

3.1 Kathodenmaterialien

Bei der Entwicklung von Batteriesystemen mit hoher Energiedichte werden Kathodenmaterialien benötigt, die eine rasche Aufnahme und Abgabe der beweglichen Ladungsträger (Li^+ , Na^+ , Ag^+ ...) ermöglichen. Neben flüssigen Kathoden, bei denen eine Durchmischung mit dem Elektrolyten aufwendig vermieden werden muss, kommen hier, wie auch bei den Elektrolytmaterialien, feste schnelle Ionenleiter in Frage. Bei diesen liegen Gitterplätze für die mobilen Ionen vor, die kontinuierlich besetzt und wieder freigegeben werden können ohne die Wirtstruktur grundsätzlich zu verändern. Die schnelle Ionenleitung folgt dabei aus den geringen Aktivierungsbarrieren für Sprünge zwischen den Plätzen und aus dem Überangebot an freien Gitterplätzen mit den daraus resultierenden langen unblockierten Diffusionspfaden. Feste Kathodenmaterialien müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllen, um für Batterien mit hoher Energiedichte geeignet zu sein[25]:

- hohe freie Enthalpie der Elektrodenreaktion, weitgehend unabhängig vom

Beladungsgrad x ;

- große Phasenbreite, d.h. weiter Bereich, in dem die Beladung x variiert werden kann ohne einen Phasenübergang auszulösen;
- hohe ionische und zugleich hohe elektronische Leitfähigkeiten;
- reversible Beladungsreaktion;
- Unlöslichkeit im Elektrolyten.

Die ersten beiden Punkte sind Forderungen, die sich auf die Leistungsdichte einer Batterie beziehen; eine kleinere Phasenbreite kann durch eine entsprechend höhere freie Enthalpie der Zellenreaktion kompensiert werden. Die erforderliche schnelle Ionenleitung setzt entweder eine Struktur voraus, die entlang von Schichten oder Kanälen Pfade mit geringer Aktivierungsenergie bietet, oder eine Struktur, die infolge von Unordnung eine Bewegung in einer ungleichmäßig gegliederten Potentiallandschaft unabhängig von wohldefinierten Gitterplätzen ermöglicht. Gute elektronische Leitfähigkeit wird benötigt, damit der Umladungsprozess in der Elektrode über einen großen räumlichen Bereich verteilt ist, und somit hohe Stromdichten aus der Zelle entnommen werden können. Halbmetalle und Halbleiter mit kleiner Bandlücke sind daher gut geeignet.

Hexagonales Li_xTiS_2 erfüllt diese Voraussetzungen sehr gut[26]. In [27] wird die partielle molare freie Enthalpie (gemessen als elektromotorische Kraft) in Abhängigkeit der Beladung x in Li_xTiS_2 angegeben (vgl. Abb. 3.1). Diese Größe fällt stetig und im Wesentlichen linear mit der Beladung; bei Annäherung an $x = 1$ tritt ein etwas stärkerer Abfall der Zellenspannung ein.

Die Phasenbreite von Li_xTiS_2 ist ideal: Die Beladung kann im ganzen Intervall $0 \leq x \leq 1$ kontinuierlich und ohne Phasenübergang variiert werden. Dabei ändert sich lediglich die Gitterkonstante c senkrecht zu den Schichten, d.h. der Schichtenabstand wächst durch den Einbau von Li^+ -Ionen. Diese Abhängigkeit (vgl. Abb. 3.1) ist nicht linear; wie geometrisch zu erwarten, nimmt bei zunehmender Füllung der Schichten der zusätzliche Effekt neuer Li^+ ab.

Hinsichtlich der elektronischen Struktur von hexagonalem Li_xTiS_2 gibt es sich widersprechende Arbeiten. Bandstrukturechnungen[28] ergeben eher halbmetallisches Verhalten mit geringer, aber endlicher Zustandsdichte bei der Fermienergie. Experimentelle Arbeiten deuten eher auf einen Halbleiter mit kleiner Bandlücke hin. Beispiele sind die vergleichende Elektronendichtebestimmung

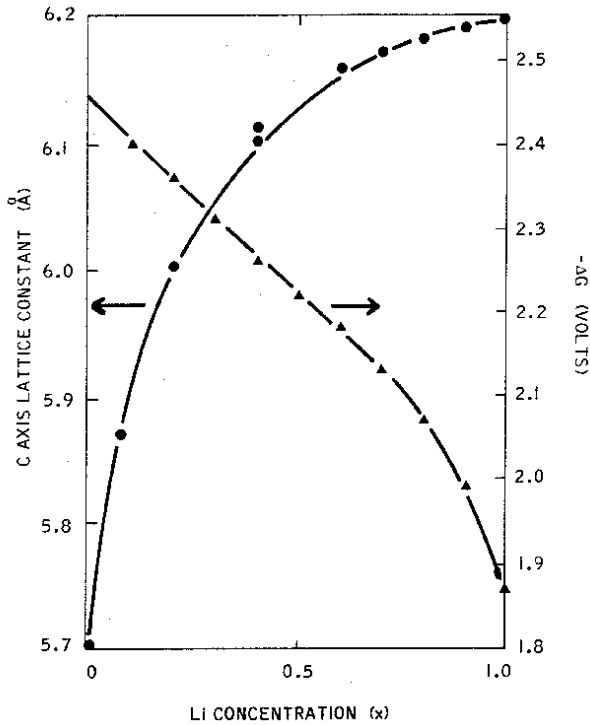


Abbildung 3.1: Änderung der Gitterkonstante c in Stapelrichtung und der partiellen molaren freien Enthalpie $-\Delta G$ der Beladungsreaktion[27].

über den Hall-Effekt und infrarotoptische Messungen[29], die ein für Halbleiter typisches Verhältnis der Elektronendichte aus beiden Techniken ergibt. Für ein endliches Bandgap sprechen auch die Messungen zur NMR-Linienverschiebung aus dieser Arbeitsgruppe[1].

Der chemische Diffusionskoeffizient von Li^+ in hexagonalem Li_xTiS_2 ist unabhängig von der Beladung x und wird in der Literatur mit $\tilde{D}_{\text{Li}} = 5.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [30] angegeben. Li_xTiS_2 ist damit als Superionenleiter einzustufen. Bei dieser Verbindungsklasse ist die ionische Leitfähigkeit ähnlich der für das entsprechende bewegliche Ion in Salzschnmelzen gefundenen[31].

Die Reversibilität der Beladungsreaktion kann per Zyklovoltammetrie gemessen werden, d.h. eine elektrochemische Zelle mit dem zu untersuchenden Kathodenmaterial wird wiederholt vollständig be- und entladen. Dabei wird die Klemmenspannung der Zelle verfolgt. Reversibilität ist gegeben, wenn die gemessene Hystereseschleife von konstanter Form und Größe ist. Wie in Abb. 3.2[25] gezeigt,

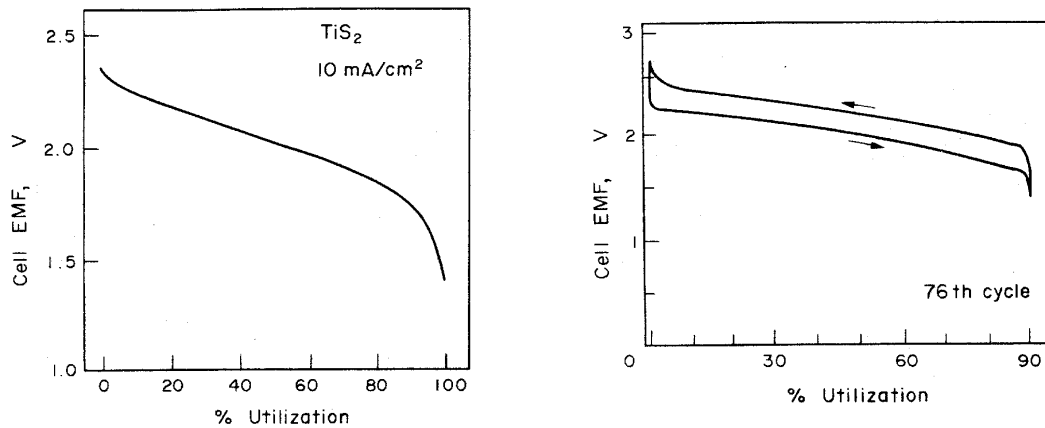


Abbildung 3.2: **Be- und Entladung von hexagonalem Li_xTiS_2 .** Links: Erste Entladung einer elektrochemischen Zelle mit Li_xTiS_2 -Kathode. Rechts: Zyklovoltammogramm derselben Zelle beim 76. Zyklus[25].

ist das bei Li_xTiS_2 selbst bei hoher Stromdichte (10 mA/cm^2) gegeben.

Obwohl Li_xTiS_2 offensichtlich hinsichtlich der o.g. Kriterien ein sehr gutes Kathodenmaterial ist, ist es bei der Entwicklung von Energiespeichern von anderen Materialien verdrängt worden. Bei der Umsetzung vom Laborsystem zum Anwendungsfall kommen zu den genannten Eigenschaften noch einige weitere Kriterien hinzu:

- **Kosten.** Das Rohmaterial muss billig zu beschaffen und die Herstellung darf nicht aufwendig sein.
- **Sicherheit in der Handhabung.** Auch bei falscher Bedienung (z. B. Überladung) dürfen keine negativen Folgen eintreten.
- **Umweltverträglichkeit.** Verwendete Materialien und deren Abbauprodukte dürfen keine Gefährdung der Umwelt mit sich bringen.

Diese drei Punkte sprechen gegen die unmittelbare Verwendung von Li_xTiS_2 als Kathodenmaterial. Einige der primären (also physikalisch bedingten) Voraussetzungen können durch Verwendung von Verbundmaterialien verbessert werden (z.B. durch Beimengung von Graphit zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit), so dass originär schlechter geeignete Materialien unter Berücksichtigung der sekundären Bedingungen die bessere Wahl sind. Daher sind in den letzten Jahren

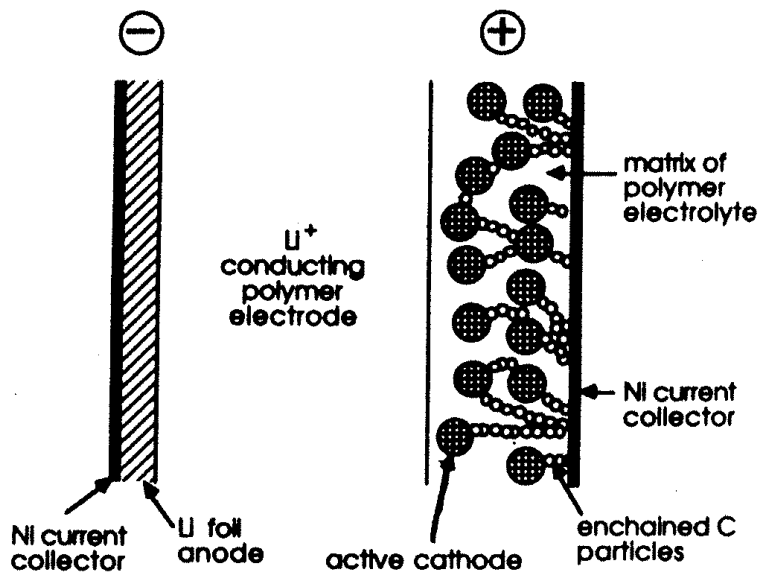


Abbildung 3.3: Schema einer Lithium-Polymerelektrolyt-Zelle[32].

neue Verbund-Ionenleiter entwickelt worden, die nun als Kandidaten für Energiespeichersysteme angeführt werden. Ein Beispiel dafür sind Polymerelektrolytzellen mit einer Kathode aus in den Polymerelektrolyten eingebetteten Rußpartikeln, die zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit dienen (vgl. Abb. 3.3 und [32]). Solche Li^+ leitenden Polymere sind bekannt für ihre hohe ionische Leitfähigkeit[33] und wurden auch in dieser Arbeitsgruppe bereits mit NMR-Relaxationstechniken untersucht[34].

Auch auf der Basis von Li_xTiS_2 und anderen Schichtstrukturen wurden durch Kointerkalation von Polymeren Nanokomposite hergestellt[35, 36]. Diese sind jedoch noch nicht zur Anwendungsreife entwickelt.

3.2 Interkalationsverbindungen

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene Prozess der Be- und Entladung eines schichtstrukturierten Wirtsgitters mit Ionen oder auch Molekülen wird als Interkalation bezeichnet.

Viele Verbindungen lassen sich als Schichtstrukturen beschreiben. Häufig dient das aber nur der übersichtlichen Angabe der Atomlagen und trifft keine Aussage über den Zusammenhalt der Schichten und die atomaren Abstände zwischen ihnen. So lässt sich z.B. die NaCl-Struktur sehr einfach als kubisch-dichteste

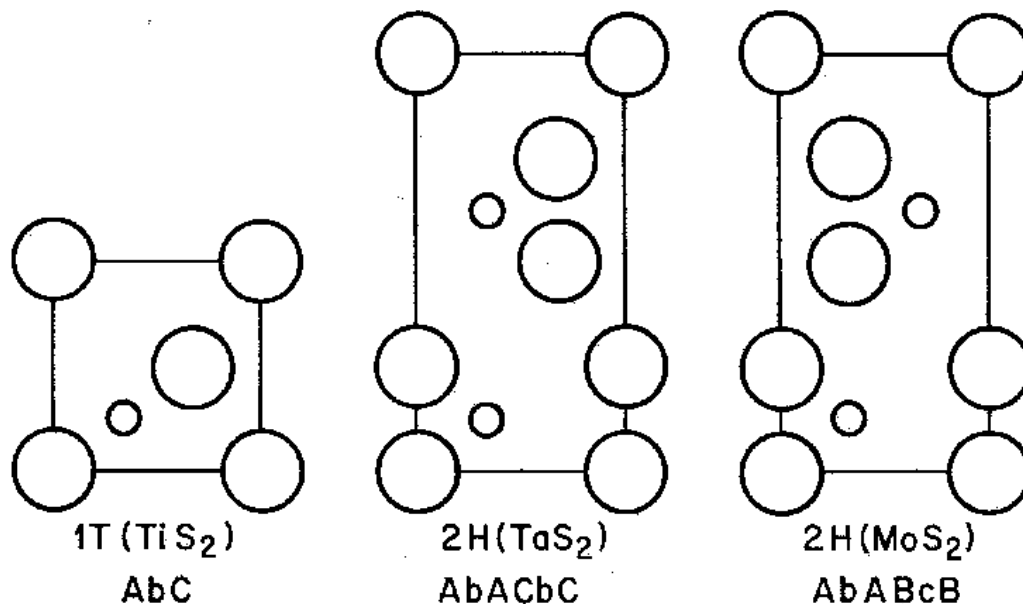


Abbildung 3.4: **Typische Schichtstrukturen**[38]. Durch unterschiedliche Stapelfolgen ergeben sich verschiedene Wirtsstrukturen. Links ist die Struktur von TiS_2 gezeigt. Zwischen zwei Schwefelschichten (große Kreise) liegt entweder eine Titanschicht (kleine Kreise) oder es ist Platz für Interkalate vorhanden.

Kugelpackung beschreiben, bei der sich Na^+ - und Cl^- -Schichten abwechseln[37]. Diese Schichten sind natürlich nicht voneinander zu trennen, da dabei die Ladungsneutralität des Gesamtkristalls massiv verletzt würde. Eine Interkalation in diese "Schichtstruktur" ist unmöglich, weil die elektrostatische Wechselwirkung der benachbarten Schichten untereinander für ein eindringendes Teilchen eine Aktivierungsenergie erfordern würde, die oberhalb des Schmelzpunkts des Gitters liegt.

Anders ist die Lage bei Schichtstrukturen, deren Schichten nur durch die van-der-Waals-Wechselwirkung, also induzierte elektrische Dipole, zusammengehalten werden. Ein solcher Fall ist bei hexagonalem TiS_2 gegeben: Die Struktur besteht aus Titanschichten, die von jeweils zwei Schwefelschichten umgeben sind. Ein solches Schichtenpaket stößt mit zwei Schwefelschichten aneinander, und die nach außen stark abgeschirmte Ladung der Titanatome tritt mit der Schwefelschicht der Nachbarblöcke in Wechselwirkung. Wie in Abb. 3.4, links, gezeigt, ist die Stapelfolge bei $\text{Li}_x\text{TiS}_2 \cdots \text{S-Ti-S-Gast-S-Ti-S-Gast} \cdots$. Die Gastatome wer-

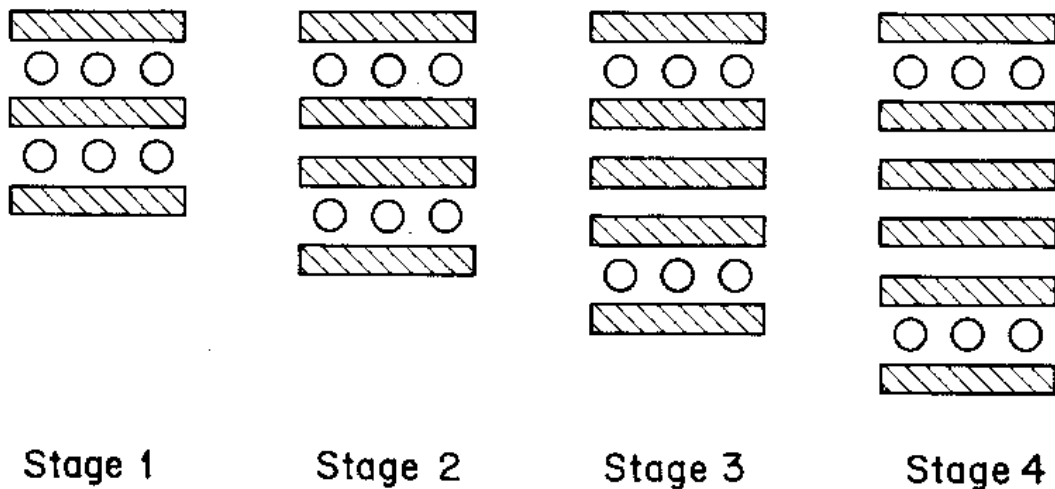


Abbildung 3.5: **Staging**[38]. Bei Interkalationsverbindungen der Stufe n werden Gastatome in jede n -te Schicht interkaliert.

den also auf den Ti-Atomen äquivalenten Plätzen eingebaut, und die Titan- und die Gastschichten sind in beiden Richtungen jeweils durch eine Schwefelschicht getrennt.

Ein Einbau ist wegen der starken, zwischen Titan- und Schwefel-Schichten wirkenden Coulombkräfte nur in diesen speziellen Gastschichten möglich. Daher liegt es nah, für die weitere Betrachtung die TiS_2 -Schichtenblöcke als *eine* Schicht anzusehen. Zwischen jeweils zwei Schichten dieser Struktur ist dann Interkation möglich. Bei einigen Schichtverbindungen, z.B. Graphit, werden Schichten bevorzugt besetzt, wenn bereits Atome dort eingelagert sind. Dieser Effekt wird "Staging" genannt (vgl. Abb. 3.5). Ein solches Staging wird in [39] für Li_xTiS_2 aufgrund von Neutronenstreuexperimenten allerdings ausgeschlossen.

Beim Staging handelt es sich um einen Ordnungseffekt längs der c -Achse. Auch innerhalb der Schichten gibt es Ordnungseffekte. Diese sind experimentell schwer zugänglich, weil die Proben selten im thermodynamischen Gleichgewicht sind und Konzentrationsgradienten infolge des Interkalationsprozesses kaum auszuschließen sind. Theoretische Arbeiten zu diesem Thema gibt es etliche, die zumeist von einem zweidimensionalen trigonalen Gitter (Abb. 3.6) ausgehen. In einer Gastschicht liegen dann drei äquivalente, gegeneinander verschobene Untergitter vor. Je nach Annahmen über die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Ionen kommen die Autoren dabei neben den augenfälligen Lösungen $x=1/3$ und $x=2/3$ [40]

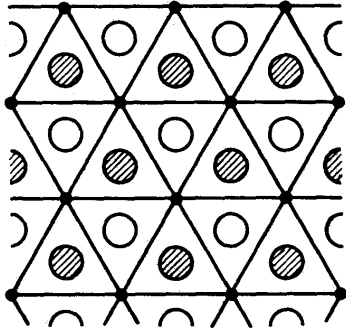


Abbildung 3.6: **Drei äquivalente trigonale Untergitter spannen eine Gastschicht auf.** Die offenen Kreise, die schraffierten Kreise und die Linien deuten jeweils ein Untergitter an[38].

auf andere geordnete Zustände bei $x=1/4$, $1/7$, $1/9$ und weiteren, kleineren Beladungen[41].

Über den Mechanismus der Interkalation gibt es eine Reihe experimenteller [42] und theoretischer Arbeiten[43]. Dabei wird ein zweistufiger Interkalationsprozess vorgeschlagen, der aus der Anlagerung des solvatisierten Li^+ und der anschließenden Diffusion des Ions in die Wirtsstruktur unter Zurücklassung der Solvathülle besteht. Der zweite Schritt ist ratenbestimmend. Eine Studie zur Interkalationskinetik bei TaS_2 , einer nah verwandten Struktur (vgl. Abb. 3.4), zeigt den blockierenden Effekt der ersten in die Schichten eindiffundierten Ionen[44]. Eine weitergehende Interkalation hängt dann von der Diffusion der Ionen im Wirtsgitter ab, wie durch die Untersuchung der lokalen Struktur in der Umgebung der mobilen Ionen mit zeitdifferenzieller gestörter Winkelkorrelation gezeigt wurde.

3.3 Li_xTiS_2 : 2D- und 3D-Ionenleiter

Neben der hexagonalen Modifikation h- TiS_2 gibt es eine weitere kristalline Form, kubisches c- TiS_2 [45]. c- TiS_2 ist keine Schichtstruktur. Die Diffusion von Li^+ in c- Li_xTiS_2 ist dreidimensional und wurde in dieser Arbeitsgruppe NMR-spektroskopisch untersucht[1, 46]. Die Ergebnisse der zitierten Arbeit stehen in engem Zusammenhang mit dem hier bearbeiteten Gebiet. Während bei der früheren Untersuchung das Augenmerk auf dem Einfluss der Dimensionalität der Diffusion lag, wird in dieser Arbeit der Einfluss von Unordnung auf die Diffusion untersucht. Referenzsystem für beide Arbeiten ist hexagonales, polykristallines Li_xTiS_2 . Vergleiche zwischen beiden Experimentlinien werden daher im Verlauf der Beschreibung der Ergebnisse und bei der Diskussion angestellt.

Kapitel 4

Präparation

Die Herstellung der Proben besteht aus der chemischen Synthese und der Einstellung des gewünschten Ordnungszustands. Die polykristallinen Proben werden aus polykristallinem TiS_2 durch Li-Interkalation hergestellt. Das nanokristalline Material wird durch Kugelmahlen aus polykristallinem Li_xTiS_2 gewonnen, und amorphes Li_xTiS_2 wird über eine organometallische Syntheseroute mit anschließender Li-Beladung erzeugt. (Der Begriff “Interkalation” setzt nach dem unmittelbaren Wortsinn eine als schichtartig beschreibbare kristalline Struktur voraus; im Folgenden wird er dennoch synonym mit dem neutraleren Begriff “Beladung” unabhängig von der Struktur der Wirtssubstanz verwendet.)

Zur Vereinfachung der Beschreibung werden im Folgenden die Vorsätze h-,c-,m- und a- Li_xTiS_2 verwendet, um den Ordnungszustand des Materials zu bezeichnen. Dabei sind h- Li_xTiS_2 und c- Li_xTiS_2 die beiden polykristallinen Modifikationen (hexagonale bzw. kubische Struktur), m- Li_xTiS_2 gemahlenes, also nanokristallines Li_xTiS_2 (Das Präfix “n-” wurde zur eventuellen Unterscheidung von nach einem CVD-Verfahren hergestelltem nanokristallinem Material vermieden.) und a- Li_xTiS_2 die amorphe Probe. Beim m- Li_xTiS_2 wird zur Unterscheidung der Proben zusätzlich die Mahldauer angegeben; m2- Li_xTiS_2 bezeichnet demnach zwei Stunden gemahlene Substanz.

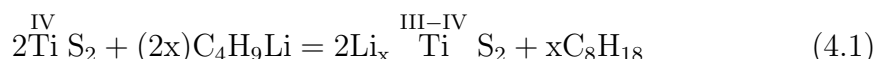
Die Experimente zum Anlassverhalten des nanokristallinen Materials (Kap. 7.3) zeigen, dass eine Homogenisierung der Lithiumverteilung in der Probe sinnvoll ist. Aus diesem Grund wurde bei den poly- und nanokristallinen Proben nach dem Interkalieren noch ein Temperschritt eingefügt. Da bei der amorphen Probe der Ordnungszustand schon bei der Synthese festgelegt wird, muss dieser Temperschritt bei a- Li_xTiS_2 entfallen, da die Probe sonst kristallisieren würde.

4.1 Interkalation

Allen Probenpräparationen gemein ist die Interkalation. Dabei werden in der Literatur[47, 48] als Verfahren die Reaktion der Wirtssubstanz mit geschmolzenem Lithium-Metall, mit einer lithiumionenhaltigen Lösung in einem organischen Lösungsmittel und die direkte Synthese aus TiCl_4 und einem Lithiumsalz in Gegenwart von H_2S genannt. Auch eine Festkörperreaktion von Li_2CO_3 und TiS_2 wird berichtet[49]. Neben diesen Herstellungsmethoden haben sich zwei Varianten durchgesetzt: Chemisch[47], d.h. durch Redoxreaktion des TiS_2 mit n-Butyllithium (“Buli”, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) und elektrochemisch[25] in einer $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{TiS}_2$ -Zelle. Hier wurde dem chemischen Verfahren der Vorzug gegeben, da die Ergebnisse nach Lage der Literatur vergleichbar[50] sind und der apparative Aufwand hierbei deutlich geringer ist.

Bei allen Interkalationen wurden etwa 3 g TiS_2 mit einer äquimolaren Menge Buli (300 mmol l^{-1} in Hexan) versetzt. Da alle beteiligten Substanzen leicht mit Feuchtigkeit reagieren, wurde die Glasapparatur (vgl. Bild 4.1) vor Gebrauch im Trockenschrank ausgeheizt, das TiS_2 in der Argonbox eingefüllt, die Flüssigkeit per Kanüle durch das Septum eingespritzt und während der Reaktion die Apparatur unter leichtem Argon-Überdruck gehalten. Zur Herstellung der poly- und nanokristallinen Proben wurde TiS_2 -Pulver ($1 \mu\text{m}$ Körnung, 99.9%) und 1.6 mol l^{-1} Buli-Stammlösung in Hexan von der Firma Aldrich verwendet.

Die Reaktion verläuft unter Rühren bei Raumtemperatur gemäß



und wurde jeweils nach 48 Stunden abgebrochen, indem die Flüssigkeiten mit einer Ölrotationspumpe abgesaugt wurden. Der schwarze Rückstand wurde noch einige Stunden weiter im Vakuum getrocknet.

Die polykristallinen (und die noch ungemahlene späteren nanokristallinen) Proben wurden anschließend 10 Tage bei 700 K getempert um eine homogene Lithiumverteilung zu gewährleisten.

Einige repräsentative Proben, darunter je eine poly- und nanokristalline sowie eine amorphe Probe, wurden von der Zentralabteilung Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich mit optischer Emissionsspektroskopie quantitativ analysiert. Der Beladungsgrad wurde dabei jeweils zu etwa $x=2/3$ bestimmt. Außerdem enthalten die Proben wenige Prozent Kohlenstoff (Kointerkalation des Lösungsmittels).

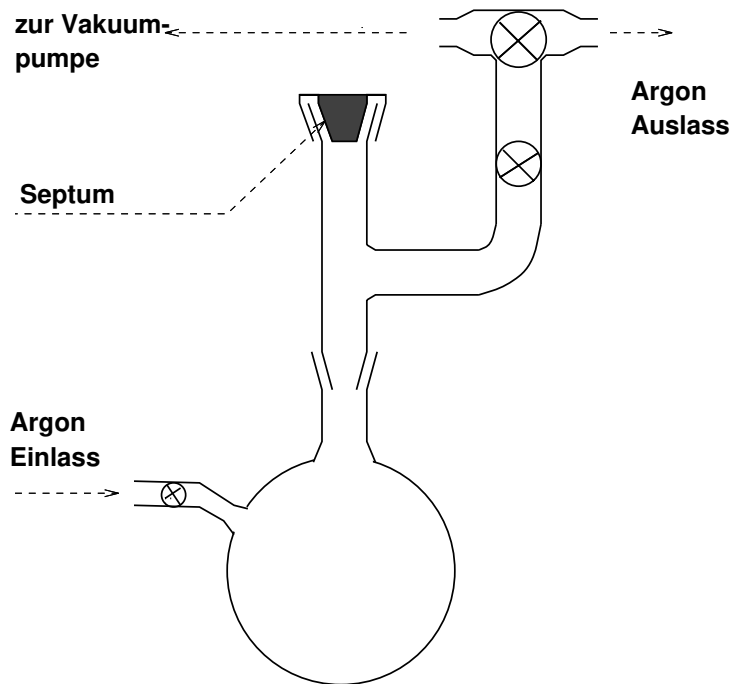


Abbildung 4.1: Interkalationsapparatur

4.2 Kugelmahlen

Zur Präparation der nanokristallinen Proben wurde jeweils etwa ein halbes Gramm getempertes polykristallines Li_xTiS_2 in einer SPEX 8000 Kugelmühle gemahlen. Details zur Technik der Kugelmühle können zwei anderen Arbeiten aus diesem Arbeitskreis entnommen werden [18, 51]. Für die Untersuchungen am Li_xTiS_2 wurde eine Mahlgarnitur (Becher und Kugel) aus Korund verwendet.

Da es sich bei Li_xTiS_2 , insbesondere im gemahlten Zustand, um ein sehr wasserempfindliches Material handelt, wurde ein Edelstahlgehäuse für den Mahlbecher (vgl. Abb. 4.2) konstruiert, so dass das Mahlgut in einer Argonbox eingefüllt werden kann und dann unter Luftabschluss gemahlen wird. Dass diese Vorsichtsmaßnahme nötig ist, zeigte sich, als bei einem Mahlgang der Dichtring des Gehäusebechers nicht richtig eingesetzt war und das Mahlgut hellgrau, also mit wesentlichen Mengen TiO_2 verunreinigt, war.

Um Proben unterschiedlicher Korngröße zu erhalten wurde die Mahldauer variiert. Es wurde $m\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 0.5, 1, 2, 10, 20, 30, 40 und 50 h Mahldauer hergestellt. Wie die Röntgenbeugungsexperimente zeigen (vgl. Kap.7.1), ist die Zerkleinerung des Materials bereits nach 2 h bei einer mittleren Korngröße von ca. 10 nm

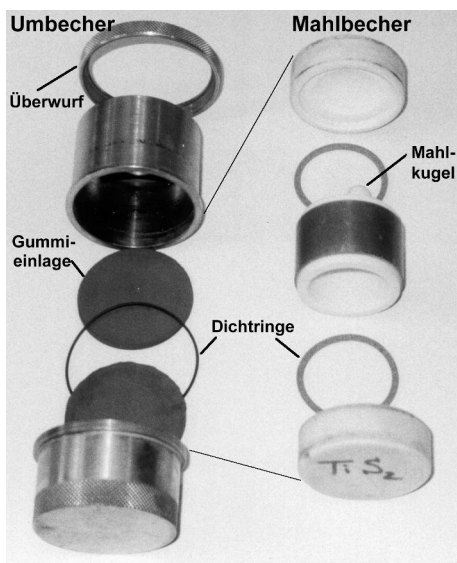
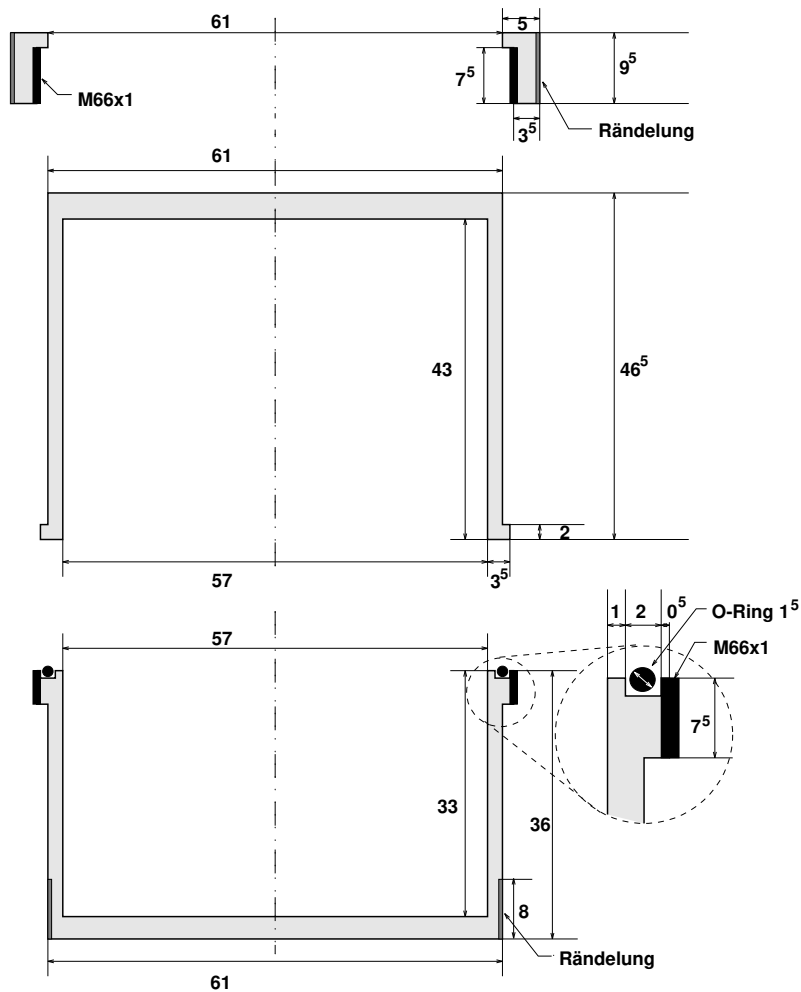


Abbildung 4.2: Edelstahlgehäuse zum luftdichten Abschluss des Mahlbechers. a) Konstruktions-skizze. b) Fotografie. Das Gehäuse besteht aus zwei einseitig geöffneten Bechern, die beim Zusammensetzen durch einen O-Ring abgedichtet werden. Der dazu nötige Anpressdruck wird durch Festschrauben des Überwurfs (Ring, oben in (a)) erzeugt. Um ein Rutschen des Korundmahlbechers zu verhindern, wird dieser in beiden Gehäuseteilen mit einer am Boden eingelegten Gummiplatte (nicht gezeigt) gepuffert. Maße in mm.

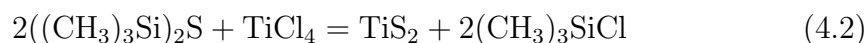
im Wesentlichen abgeschlossen. Beim Kugelmahlen werden Mahlbecher und -gut etwa 60 °C warm. Mit einer besseren Wärmeabführung wären, falls ein Temperprozess bereits während des Mahlens der limitierende Faktor ist, eventuell noch kleinere Teilchengrößen zu erzielen.

4.3 Synthese des amorphen Li_xTiS_2

Amorphes TiS_2 wird aus TiCl_4 und Hexamethyldisilthian (HMDST, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{S}$) durch eine Substitutionsreaktion hergestellt[52]. Dieses Verfahren führt sicher zum amorphen Produkt, weil der starke sterische Effekt der beiden Trimethylsilylgruppen des HMDST ausgenutzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aus entropischen Gründen (Ausfällung eines Feststoffs aus einer Lösung) höher als die Keimbildungsgeschwindigkeit von TiS_2 -Kristalliten. Diese Synthesemethode wurde auch für andere amorphe Übergangsmetallsulfide erfolgreich angewendet[53].

Die Synthese des $\text{a-Li}_x\text{TiS}_2$ wurde mit Hilfe von Torsten Müller, der damals wissenschaftliche Hilfskraft in diesem Arbeitskreis war, in einem Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt, um die dortigen Einrichtungen zur unterbrechungsfrei umschaltbaren Vakuum- und Schutzgasversorgung nutzen zu können, da unser Labor nicht für die Durchführung größerer chemischer Experimente ausgelegt ist. Als Edukte wurde TiCl_4 99.9% von Aldrich und HMDST von Fluka verwendet, dazu CH_2Cl_2 ebenfalls von Aldrich. Das TiCl_4 wurde vor Beginn der Versuche einmal destilliert.

Für einen Ansatz wurden 15 ml HMDST in einem Zweihalskolben mit aufgesetzter Mikrodestillationsapparatur mit CaH_2 getrocknet und dann fraktioniert destilliert. Nach ca. 2 ml Vorlauf wurde das Destillat separiert und mit 20 ml CH_2Cl_2 verdünnt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und dann langsam mit einer Lösung von 3 ml TiCl_4 in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Reaktion



ist stark exotherm und verläuft sehr schnell. Hier konnte nach einer Stunde keine weitere Wärmeproduktion mehr festgestellt werden. Nach 24 h wurde die Reaktion durch Abfiltrieren durch eine geschlossene Fritte sehr feiner Porosität (Typ P5) unter Schutzgas bei Unterdruck beendet. Das Produkt wurde mehrere Stunden vakuumgetrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Rohprodukt einen Tag

lang in einer Halbmikroextraktionsapparatur[54] mit Acetonitril extrahiert. Danach waren im Massenspektrum keine auf siliciumhaltige Fragmente deutenden Peaks mehr zu erkennen.

Anschließend wurde diese Probe, wie in Kap. 4.1 beschrieben, mit Lithium beladen. Ein Röntgendiffraktogramm zeigt keine Linien, so dass es sich offenbar um amorphes Li_xTiS_2 handelt.

4.4 Aufbau einer CVD-Apparatur

Bei der Herstellung nanokristallinen Materials ist man vor die Alternative gestellt, vom polykristallinen Festkörper ausgehende oder über die Gasphase führende Techniken zu benutzen. Im ersteren Fall, also z.B. beim Kugelmahlen, besteht die Möglichkeit, dass im Innern der Nanokörner eine der polykristallinen Ordnung verwandte Struktur mit Fehlordnungseffekten vorliegt. Bei aus der Gasphase abgeschiedenen Nanokristallen sind die einzelnen Körner im Innern weitgehend perfekt kristallin. Bei diesen können, im Unterschied zu mechanisch hergestelltem Material, echte Oberflächen- anstatt Grenzflächeneffekte dominieren, wenn keine ausreichende Kompaktierung erzielt wird. Aus diesem Grund ist es wünschenswert an *einer* Substanz beide Präparationstechniken anzuwenden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine einfache CVD-Anlage aufgebaut, die zur Präparation nanokristalliner Materialien über einen CVC- oder CVD-Prozess eingesetzt werden soll. Ultrahochvakuumbedingungen lassen sich in der Glasapparatur zwar nicht erreichen; dafür bietet die Anlage den Vorteil der visuellen Kontrolle des Prozesses.

Die Apparatur ist in zwei Teile gegliedert, einen Diffusionspumpstand und die aus Glas gebaute Abscheideeinheit (vgl. Abb. 4.3). Der Pumpstand besteht aus einer Ölrotationspumpe und einer Diffusionspumpe, die bei hinreichendem Vorvakuum zugeschaltet werden kann. Die Förderleistung des Pumpstands beträgt 600 l s^{-1} . Der Druck in der Apparatur wird mit einem Pirani- und einem Penningmanometer gemessen.

Die eigentliche Abscheideeinheit gliedert sich in einen Röhrenofen (Abb. 4.4) aus Quarzglas, der so mit zwei dosierbaren Gaszuführungen versehen ist, dass die Reaktanden zunächst einzeln vorgewärmt werden und dann in einer Mischzone in parallelem Gasstrom zusammengeführt werden. Je näher das Ende des Innenrohrs (vom Gaseinlass #1) an die Verengung in der Mischzone herangebracht wird, des-

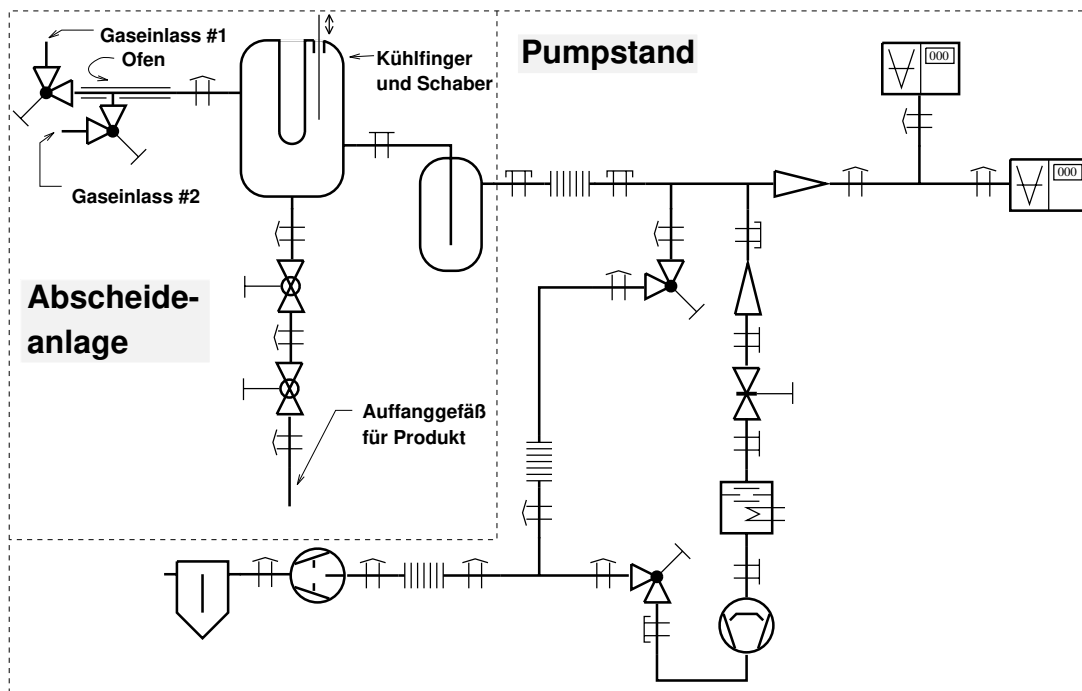
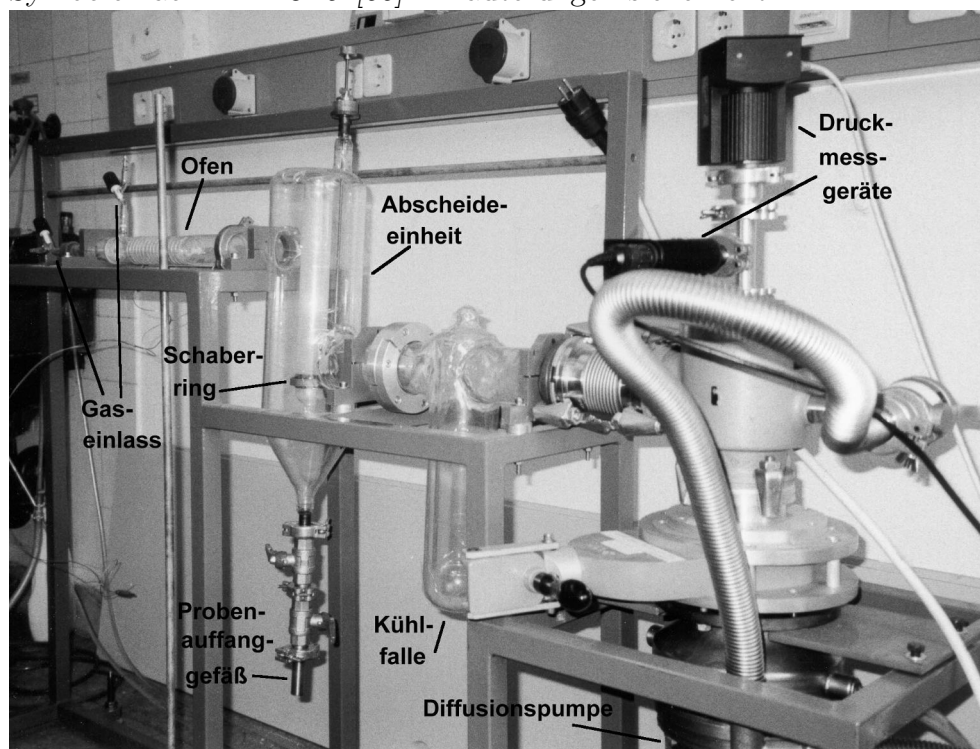


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der CVD-Anlage. Vakuumtechnische Symbole nach DIN 28 401[55]. Erläuterungen siehe Text.



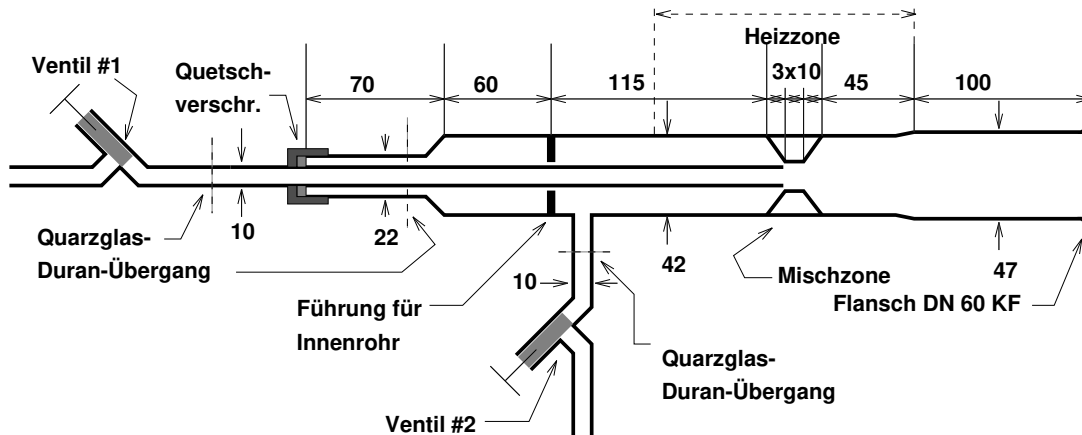


Abbildung 4.4: **Ofen der CVD-Anlage.** Die Reaktionsgase werden durch die beiden Ventile links bzw. unten in den Ofen eingelassen; Strömungsrichtung von links nach rechts. Rechts schließt sich die Depositionskammer an. Im Bereich der Heizzone ist außen in das Quarzglasrohr eine spiralförmige Nut eingefräst, in der sich ein Mantelheizleiter befindet. Maße in mm.

to turbulenter wird der Gasstrom in der Mischzone, weil die Strömungsrichtung von Gas #2 dadurch steiler entlang der Kante der Barriere geleitet wird. Zur Reaktionsführung lassen sich demnach die Parameter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit der beiden gasförmigen Komponenten sowie Länge und Turbulenz der Mischzone variieren.

Am Ofenausgang ist mit einem Kleinflansch die Depositionskammer (Abb. 4.5) aus Duranglas angeschlossen. Der Abstand Heizzone (im Ofen) — Kühlfinger (in der Depositionskammer) sollte möglichst kurz sein, damit sich das Reaktionsprodukt erst am Kühlfinger abscheidet; ein Mindestabstand von etwa 25 cm ist allerdings nicht zu vermeiden, wenn Ofen und Kammer per Flansch verbunden sind, da die Dichtung sonst zu heiß würde. Der alternative Aufbau in einem Stück wurde verworfen, weil eine Reinigung dann kaum mehr möglich wäre.

Die Depositionskammer ist aus Duranglas gebaut und hat neben den beiden Ansatzrohren in Strömungsrichtung einen Kleinflansch am Boden, an den über zwei Kugelhähne ein einseitig zugeschweißtes Stahlrohr als Auffanggefäß angeschlossen wird. Durch die Verwendung zweier Hähne wird gewährleistet, dass eine Probenentnahme während des laufenden Betriebs möglich ist ohne entweder die Apparatur oder das Auffanggefäß zu belüften. Am oberen Ende der Kammer ist in exzentrischer Position eine Schiebedurchführung angesetzt, durch die eine Welle

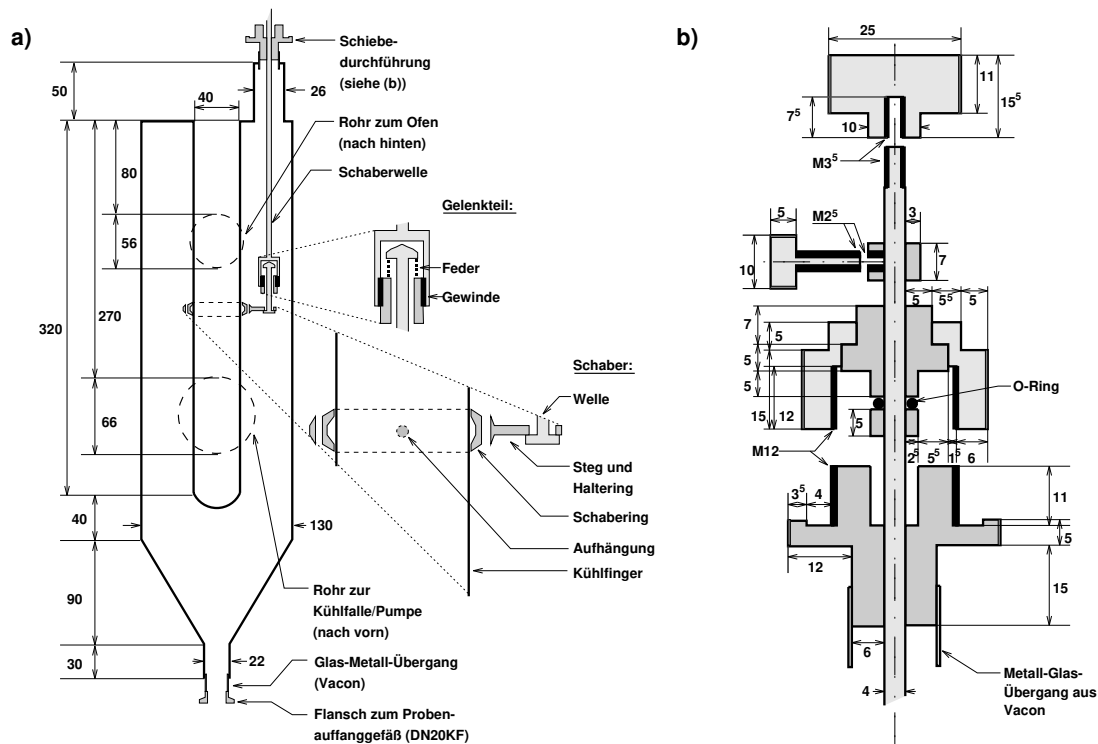


Abbildung 4.5: **Depositionskammer.** a) **Querschnitt senkrecht zum Gasstrom.** Die Reaktionsgase werden durch das obere Ansatzrohr (von hinter der Papierebene) in die Kammer eingetragen; die Pumpe ist über eine Kühlfalle an das untere Ansatzrohr (vor der Papierebene) angeschlossen. Unter dem Kühlfinger wird ein Probenauffanggefäß über zwei Kugelhähne angeflanscht. Die beiden vergrößerten Ausschnitte zeigen die Gelenkkonstruktion in der Schaberwelle und die Aufhängung des Schabers. b) **Konstruktions-skizze der Schiebedurchführung.** Maße jeweils in mm.

in vertikaler Richtung bewegt werden kann, um damit einen Schaber zum Abkratzen des abgeschiedenen Materials entlang des Kühlfingers zu verschieben. Um eine möglichst gute Passung von Schabering und Kühlfinger zu erzielen, wurde das Glasrohr des Kühlfingers vor dem Einbau auf einer Drehbank exakt rund geschliffen und der Schaber dann passend dazu gefertigt. Um kleine Abweichungen von der Parallelität von Kühlfinger- und Schaberwellenachse sowie ungleichmäßige Krafteinwirkung auf die Welle auszugleichen, sind drei bewegliche Abschnitte mit Freiheitsgraden in allen Richtungen außer der Vertikalen eingebaut worden: Ein Gelenkteil in der Welle nimmt die Verspannung aus dem o.g. Achsenfehler auf, die lockere Verbindung des Halterings mit der Welle erlaubt kleine Abwei-

chungen der Position des Wellenendes in der Horizontalen und die senkrecht zum Steg angebrachte axiale Aufhängung des Schaberings im Haltering schützt vor Verkanten des Schabers (z.B. falls Probematerial zwischen Schaberling und Kühlfinger gerät).

Überschüssige Reaktionsgase werden in einer Kühlfalle aufgefangen, die zwischen Depositionskammer und Pumpstand eingesetzt ist.

Zur Herstellung von aus der Gasphase abgeschiedenem n-TiS₂ müssten im Ofen H₂S und TiCl₄ zusammengebracht werden. Diese aufgrund der hohen Korrosivität und Toxizität dieser Substanzen problematische Reaktion kann erst durchgeführt werden, wenn die Anlage mit weniger risikobehafteten Prozessen getestet worden ist. Durch Erweiterung der Apparatur um eine Knudsenzelle wäre z.B. als ein nächster Schritt die Verdampfung und Abscheidung von LiBO₂ denkbar. Ein *Plasma-CVD*-Prozess zur Herstellung dünner TiS₂-Filme ist in der Literatur beschrieben[56, 57]. Die Dicke der so erzeugten Filme ist von der Größenordnung 10 μm und die einzelnen Partikel sind einige 10 nm groß.

Kapitel 5

Kernresonanzspektroskopie

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Kernresonanzmethoden vorgestellt. Für die meisten Techniken gibt es gute Fachliteratur in Buch- oder Review-Form, so dass für eine detailliertere Übersicht auf die in den einzelnen Abschnitten zitierten Werke verwiesen wird. Auf die beiden unterstützend verwendeten Methoden Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie wird hier nicht näher eingegangen. Einführende Literatur dazu gibt es reichlich, z.B. [58] für die Röntgenbeugung und [59] für elektronenmikroskopische Techniken, u.a. TEM. Ein Reviewartikel, der die Möglichkeiten der hochauflösenden Elektronenmikroskopie aufzeigt [60], ist kürzlich erschienen.

In den beiden nächsten Abschnitten wird die klassische NMR nach Zeeman-Polarisation in einem starken Magnetfeld und die β -strahlungsdetektierte NMR nach Neutroneneinfang beschrieben. Die hier gewählte Unterscheidung in “Puls-NMR” und “ β -NMR” ist etwas verkürzt, weil beide Methoden sowohl mit als auch ohne gepulste Hochfrequenzfelder (HF) betrieben werden können. Die Unterscheidung entspricht aber den jeweils gängigeren Techniken (klassische NMR gepulst, β -NMR ohne HF-Einstrahlung).

5.1 Puls-NMR

Atomkerne mit einem von Null verschiedenen Gesamtspin I können anhand ihrer magnetischen Spinquantenzahl m_I unterscheidbare Zustände annehmen. Für einen Spin I gibt es $2I + 1$ verschiedene Zustände mit den Quantenzahlen $m_I = -I \dots + I$. Ohne Wechselwirkung mit Magnetfeldern oder elektrischen Feldgradienten (EFGs) sind diese Zustände energetisch entartet und somit ma-

kroskopisch nicht unterscheidbar. In einem äußeren Magnetfeld B_0 spalten sie jedoch energetisch auf (Kern-Zeeman-Effekt, vgl. Abb. 5.1); die Energie E_{m_I} eines Zeeman-Niveaus ist dann gegeben durch

$$E_{m_I} = -\gamma B_0 \hbar m_I \quad , \quad (5.1)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis des betreffenden Nuklids ist. Die Energieaufspaltung ist demnach proportional zum Magnetfeld B_0 . Einmal in ein Magnetfeld gebracht, stellt sich im Spinsystem schnell ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, so dass die Besetzung n_{m_I} der Niveaus nach der Boltzmannverteilung

$$n_{m_I} \propto \exp\left(-\frac{E_{m_I}}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

bestimmt ist. Ein Übergang zwischen den Niveaus mit der Energiedifferenz $\Delta E = \gamma B_0 \hbar$ wird von Quanten mit einer Frequenz $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ angeregt.

Alle NMR-Techniken basieren auf einer Störung dieses Gleichgewichts und der Relaxation des Spinsystems zurück zu diesem Ensemblezustand. Die makroskopische Messgröße ist die Magnetisierung, also die Vektorsumme der magnetischen Kernmomente bzw. die Spinpolarisation (Vektorsumme der Kernspins). Die magnetischen Momente präzedieren mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$ um die Achse des Magnetfeldes, da im Magnetfeld ein Drehmoment \vec{T} senkrecht zu $\vec{\mu}_I$ und Magnetfeld auf die magnetischen Momente $\vec{\mu}_I$ der Spins wirkt:

$$\vec{T} = \frac{\partial \vec{\mu}_I}{\partial t} = \vec{\mu}_I \times \vec{B}_0 \quad . \quad (5.3)$$

Zur einfacheren Beschreibung des Geschehens wird eine Transformation vom ortsfesten ins mit der Larmorfrequenz ω_0 rotierende Koordinatensystem durchgeführt. Legt man die z -Achse beider Systeme entlang der Richtung des äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 , so ist die im festen System präzedierende Magnetisierung im rotierenden System in Ruhe. Das Drehmoment \vec{T} aus Gl. 5.3 erhält bei dieser Transformation einen zusätzlichen Coriolisterm aus der Relativbewegung der beiden Koordinatensysteme

$$\begin{aligned} \vec{T} = \frac{\partial \vec{\mu}_I}{\partial t} &= \vec{\mu}_I \times \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} \times \vec{\mu}_I \\ &= \vec{\mu}_I \times \left(\vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} \right) \quad . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Hier wurde das Vorzeichen des Coriolisterms so gewählt, dass $\vec{\omega}_0$ die zuvor definierte Präzessionsfrequenz der Spins im *festen* System ist, die relative Winkelgeschwindigkeit des rotierenden zum festen System mithin $-\vec{\omega}_0$. Da die Spins im

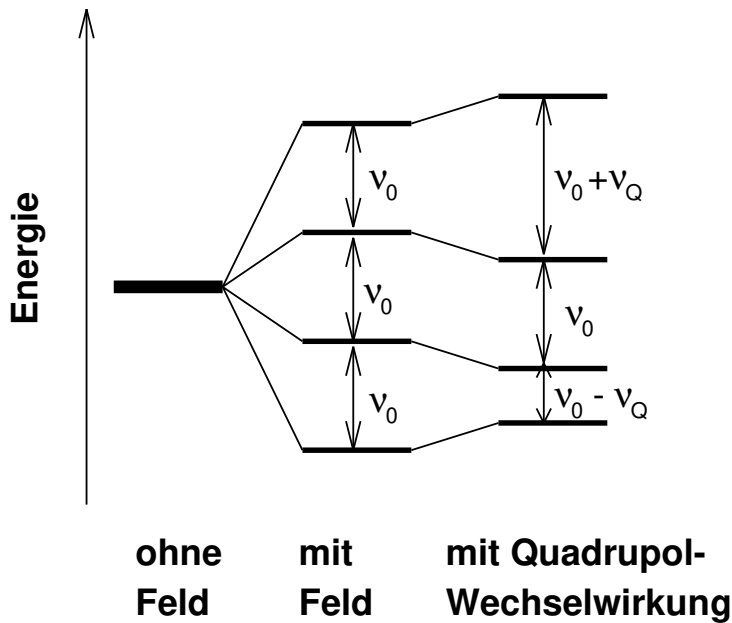


Abbildung 5.1: **Kern-Zeeman-Effekt am Beispiel eines $I = 3/2$ -Kerns.** **Links:** Ohne Magnetfeld sind die Spinniveaus mit unterschiedlicher Quantenzahl m_I entartet. **Mitte:** Bei Anlegen eines Magnetfelds spalten die Niveaus energetisch auf. Die Energieniveaus sind äquidistant. **Rechts:** Existiert darüberhinaus eine Quadrupolwechselwirkung, verschieben sich die Niveaus, und es resultiert eine asymmetrische Aufspaltung. Die Darstellung ist nicht maßstäblich; die Quadrupolwechselwirkung ist i.A. viel schwächer und wird als Störung erster Ordnung der Zeemanniveaus beschrieben.

mit der Larmorfrequenz ω_0 rotierenden System in Ruhe sind, d.h. $\partial\vec{\mu}_I/\partial t = 0$, ist im rotierenden System das effektive Magnetfeld entsprechend Gl. 5.4

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} = 0 \quad , \quad (5.5)$$

bei der hier angesetzten Rotation mit ω_0 verschwindet somit das effektive Feld. Durch den Beitrag des Coriolisterms wird also scheinbar das Magnetfeld im rotierenden System ausgeschaltet, während Energieniveaus, Übergangsfrequenzen und damit auch Betrag und Richtung der Magnetisierung nach wie vor durch das äußere Magnetfeld im ortsfesten System bestimmt sind. Auf diesen Scheineffekt, der ein Resultat der Koordinatentransformation in gegeneinander beschleunigten Systemen ist, wird in [61] näher eingegangen.

Ein Hochfrequenzpuls, der über die Sende- und Empfangsspule im Probenkopf in die Probe eingestrahlt wird, ist ein linear polarisiertes Magnetfeld \vec{B}_{hf} z.B.

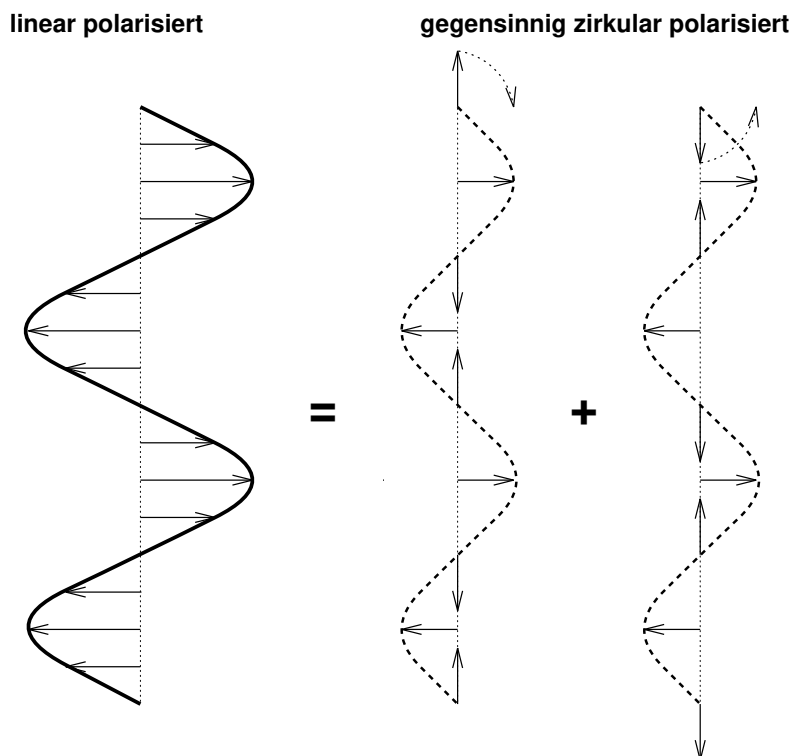


Abbildung 5.2: **Zerlegung eines linear polarisierten Feldes in zwei phasengleiche gegensinnig zirkular polarisierte Felder.** Gezeigt ist die Bewegung der Oszillatoren (Pfeile) und der Wert der x-Komponenten der Felder.

entlang der x-Achse des ortsfesten Koordinatensystems. Ein solches linear polarisiertes Feld (in Abb. 5.2 links) kann durch eine Überlagerung zweier gleichphasiger, gegensinnig zirkular polarisierter Felder beschrieben werden (rechte Seite der Abbildung):

$$\vec{B}_{hf} = 2B_1 \cos(\omega_0 t) \vec{e}_x \quad (5.6)$$

$$= B_1 [\cos(\omega_0 t) \vec{e}_x - \sin(\omega_0 t) \vec{e}_y] + B_1 [\cos(\omega_0 t) \vec{e}_x + \sin(\omega_0 t) \vec{e}_y] \quad (5.7)$$

Im mit ω_0 rotierenden Koordinatensystem ist dann eine der beiden Komponenten in Ruhe, während die andere sich mit $2\omega_0$ dreht und damit weit außerhalb der Resonanz liegt. Ein statisches Feld \vec{B}_1 entlang der rotierenden x' -Achse (Einheitsvektor $\vec{e}_{x'}$) wird also durch ein linear polarisiertes hochfrequentes Feld senkrecht zum äußeren Magnetfeld B_0 (in der xy-Ebene) im ortsfesten System erzeugt.

Ein solcher bezüglich der Übergangsfrequenz ν_0 resonanter Hochfrequenzpuls in Richtung der rotierenden x' -Achse bringt die Magnetisierung im rotierenden System in eine Präzessionsbewegung, und die Pulslänge kann so gewählt werden,

dass beliebige Drehwinkel eingestellt werden. Ein $\pi/2$ -Puls hat demnach gerade die Pulsdauer t_p , die benötigt wird um die Magnetisierung um 90° in die Spulenebene (xy-Ebene) zu drehen. Im Energieniveau-Bild entspricht das einer Gleichverteilung auf die Niveaus. Ein π -Puls ist doppelt so lang und schafft eine Besetzungsinversion. Eine weitere Auslenkung aus dem Gleichgewicht ist so nicht möglich, da die Einstein-Koeffizienten für induzierte Absorption und induzierte Emission gleich sind und somit die Anzahl der Emissions- und Absorptionsprozesse (unter Vernachlässigung spontaner Emission) nur von den Besetzungszahlen der Niveaus bestimmt ist.

Nach einem solchen Hochfrequenzpuls kommt es zu zwei verschiedenen Relaxationsprozessen, der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxation. Der erstgenannte Prozess ist die Wiedererlangung des thermodynamischen Gleichgewichts und damit Rückkehr zu der durch Gl. 5.2 gegebenen Verteilung der Spins auf die Energieniveaus. Dazu wird Energie an das Gitter abgegeben, und einige Spins drehen sich in den günstigeren Zustand. Dazu muss eine Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Spinsystem und der durch den abstrakten Begriff "Gitter" unzulänglich beschriebenen Umgebung zustande kommen. Die Zeitkonstante dieser exponentiell verlaufenden Relaxation heisst Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Es gibt eine Reihe von Wechselwirkungsarten, die jeweils Beiträge zur Relaxation liefern können. Das magnetische Dipolmoment des Sondenkerns kann mit dem Magnetfeld benachbarter Kerndipole koppeln ("Dipol-Dipol-Wechselwirkung"), was neben der T_1 -Relaxation zu einer Linienverbreiterung führt. Außerdem gibt es eine dipolare Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit internen Magnetfeldern, die durch benachbarte Elektronenhüllen erzeugt werden. Diese führt zu einer Verschiebung der Resonanzlinie und wird daher als "Chemical Shift-Wechselwirkung" bezeichnet. Bei Kernen mit von Null verschiedenem Quadrupolmoment ($I > 1/2$) kann auch das Kernquadrupolmoment mit elektrischen Feldgradienten in Umgebungen entsprechend niedriger Symmetrie wechselwirken[14]. Diese Mechanismen werden beschleunigt, wenn die betrachteten Spins und Teile ihrer Umgebung sich relativ zueinander bewegen, weil die Wechselwirkung auf der zeitlichen Änderung der Felder bzw. EFGs basiert, die auch durch Bewegung in einer räumlich inhomogenen Umgebung gegeben ist. Die zeitliche Entwicklung der elektrischen und magnetischen Felder $F(t)$ wird durch Autokorrelationsfunktionen $G(\tau)$

$$G(\tau) = \int_0^\infty F(t)^* F(t + \tau) dt \quad (5.8)$$

beschrieben, deren Fouriertransformierte, die Spektralen Dichten $J(\omega)$ an der Stelle der Larmorfrequenz ω_0 die Relaxationsrate bestimmen. Die genaue Abhängigkeit hängt von der Art der Wechselwirkung (dipolar, quadrupolar) ab[62, 63]. Relaxationsmodelle machen Annahmen über den Verlauf der Korrelationsfunktion $G(\tau)$. Im einfachsten Fall isotroper Diffusion wird eine einfach-exponentielle Korrelationsfunktion angesetzt[64, 65].

Schließlich gibt es die Möglichkeit der Spindiffusion, d.h. des energieverlustfreien gegenseitigen Umklappens benachbarter Spins, bis dass eine Wechselwirkung mit paramagnetischen Elektronenspins zur Relaxation führt. In metallischen Systemen kommt noch die Wechselwirkung der Kernspins mit delokalisierten Elektronen (Fermi-Kontakt) hinzu; sie führt zu einer paramagnetischen Verschiebung der Resonanzlinie (Knight-Shift). Das Ausmaß der Verschiebung $K = \Delta\nu_0/\nu_0$ und der durch die Fermi-Kontaktwechselwirkung verursachte Relaxationsbeitrag T_{1fc} sind über die Knight-Korringa-Relation

$$T_{1fc}K^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B T} \frac{\gamma_e^2}{\gamma^2} \quad (5.9)$$

verknüpft[63]. Darin sind γ_e bzw. γ die gyromagnetischen Verhältnisse des Elektrons bzw. des Sondenkerns. In Metallen wird daher eine lineare Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate bei tiefen Temperaturen erwartet.

Makroskopisch messbar wird die Spin-Gitter-Relaxation durch das Anwachsen der z-Komponente der Magnetisierung zum Gleichgewichtswert. Zur Charakterisierung des Relaxationsprozesses wird als Zeitkonstante die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 eingeführt:

$$M(t) = M_\infty \left(A - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad , \quad (5.10)$$

wobei M_∞ die Gleichgewichtsmagnetisierung und A der Pulswinkel in Einheiten von $\pi/2$ ist.

Spin-Spin-Relaxation ist im Gegensatz zur Spin-Gitter-Relaxation kein energetischer sondern ein entropischer Prozess. Im Gleichgewicht wird die in z-Richtung zeigende Magnetisierung aus um die z-Achse präzedierenden magnetischen Momenten aufgebaut. Dass dabei keine x- und y-Komponenten der Magnetisierung auftreten, liegt an der statistischen Verteilung der Spins auf dem Präzessionskegel. Nach einem Puls sind die Spins entlang einer zur Pulsrichtung senkrechten Achse fokussiert. Die Zeitkonstante mit der die Spins danach diese festgelegte

Phasenbeziehung wieder verlieren (durch sehr geringe Abweichungen von der Resonanzfrequenz) wird als Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bezeichnet; sie ist ebenfalls über ein Exponentialgesetz definiert.

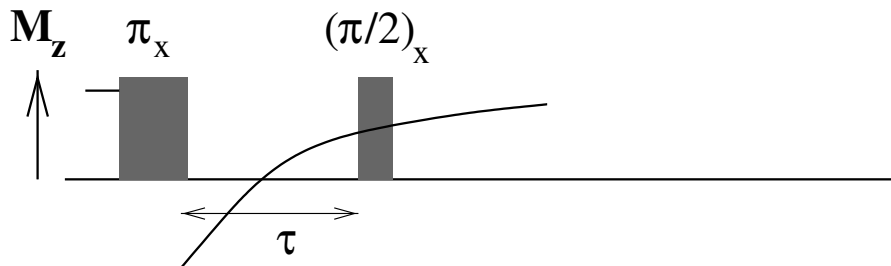
5.1.1 Spin-Gitter-Relaxation im festen Koordinatensystem

Da zwei wesentliche Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen, die dipolare magnetische und die quadrupolare elektrische Wechselwirkung, von der Diffusion der betrachteten Spins befördert werden, ist die Spin-Gitter-Relaxation gut geeignet, um damit mittelbar die Ionendiffusion zu messen.

Zur Messung von T_1 gibt es zwei gebräuchliche Verfahren, die Inversions- und die Sättigungspulsfolge. Bei der Inversionspulsfolge (Abb. 5.3, oben) wird zunächst ein π -Puls eingestrahlt und damit die Magnetisierung umgedreht. Nach einer Wartezeit τ folgt ein $\pi/2$ -Detektionspuls, mit dem die relaxierte Magnetisierung (z -Komponente) in die Spulenebene gedreht wird, so dass in der Spule eine Spannung induziert wird, die exponentiell abklingt. Dieses Signal wird FID (“free induction decay”) genannt; die Abkling-Zeitkonstante ist im Wesentlichen durch T_2 bestimmt. Zur Unterscheidung von der “reinen” Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 wird sie als T_2^* bezeichnet, weil neben der Spin-Spin-Relaxation noch andere Prozesse, u.a. Spin-Gitter-Relaxation und Drift des äußeren Magnetfelds, das Abklingverhalten der FIDs mitbestimmen[66]. Bei Wiederholung des Experiments kann durch Variation der Wartezeit τ der Transient der Magnetisierung bis zum Gleichgewicht verfolgt werden. Diese Pulsfolge kann angewendet werden, wenn $T_2 \ll T_1$, so dass die Spins zum Zeitpunkt des Detektionspulses bereits dephasieren sind. Ausserdem kann nach einem Detektionspuls die nächste Einzelmessung erst begonnen werden wenn die Magnetisierung wieder im Gleichgewicht ist, was bei langem T_1 eine beträchtliche Einschränkung der Effektivität bedeutet.

Die Sättigungspulsfolge (Abb. 5.3, unten) umgeht dieses Problem, indem zu Beginn jeder Einzelmessung einheitliche Startbedingungen durch eine Reihe von $\pi/2$ -Pulsen (“Sättigungskamm”) erzeugt werden. Jeder dieser Pulse vernichtet die z -Komponente der Magnetisierung. Nach einem Pulsabstand t_s mit $T_2 \ll t_s \ll T_1$ wird die nun kleinere relaxierte Magnetisierung wieder vernichtet. Nach einer Reihe solcher Pulse (typischerweise zehn) beginnt dann wieder die Wartezeit τ , die wie oben durch einen Detektionspuls beendet wird. Der genannte Vorteil einheitlicher Startbedingungen wird mit einem kleineren Wertebereich für die

Inversionspulsfolge



Sättigungspulsfolge

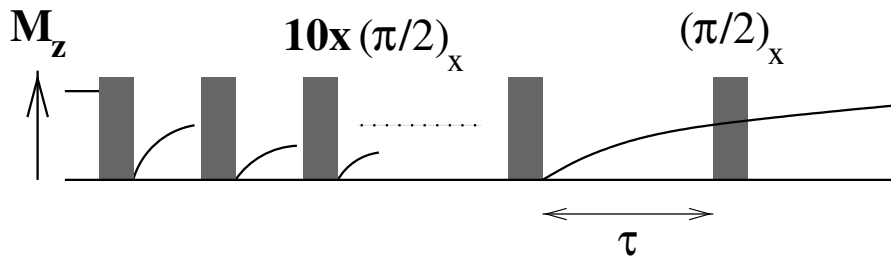


Abbildung 5.3: **Pulsfolgen zur T_1 -Messung.** Erläuterung s. Text.

Magnetisierung erkauft: Die Wartezeit beginnt bei Gleich-, nicht bei invertierter Besetzung. Bei den meisten T_1 -Messungen in dieser Arbeit wurde diese Technik verwendet.

Bei beiden Messverfahren macht man sich zunutze, dass die Abklingkonstante der FIDs T_2^* unabhängig von der Wartezeit τ ist. Man kann daher anstelle der eigentlich interessierenden Spannung in der Spule direkt nach dem Detektionspuls das Integral über die FIDs verwenden, da beide Größen wegen der Ähnlichkeit der FIDs proportional sind. Dadurch wird der Effekt des Rauschens beträchtlich unterdrückt.

5.1.2 Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Die NMR-Frequenzen, bei denen T_1 gemessen wird, werden bei gegebenem gyromagnetischen Verhältnis vom Magnetfeld B_0 bestimmt. Zugleich mit der Larmorfrequenz wird durch das Feld auch die Energieaufspaltung und damit der

Betrag der Polarisation bzw. Magnetisierung vorgegeben. Bei einem Magnetfeld von typischerweise einigen T liegt die Resonanzfrequenz bei einigen 10 MHz. Soll mit der Relaxationszeitmessung ein atomarer Bewegungsprozess beobachtet werden, so muss er demnach mit einer Platzwechselfrequenz von derselben Größenordnung stattfinden, weil andernfalls die Relaxationsmechanismen außerhalb des Zeitfensters der Methode wirksam wären. Sollen langsamere Bewegungsprozesse beobachtet werden, muss eine andere Technik gefunden werden, denn eine Reduktion des Magnetfeldes B_0 würde zwar die Resonanzfrequenz, zugleich aber auch die Polarisation verringern und damit ein zu kleines Mess-Signal hervorrufen. Eine Möglichkeit bieten Field-Cycling-Experimente, bei denen das äußere Magnetfeld nur zur Erzeugung der Polarisation eingesetzt und danach abgeschaltet bzw. die Probe zur Messung aus dem Magneten herausbefördert wird. Solche Techniken werden aber besonders für die direkte Messung interner Felder bzw. EFGs und weniger für Relaxationsmessungen verwendet. Ein etwas exotisches Beispiel ist die Nullfeldspektroskopie im Hochfeld (ZFHF)[67], bei der durch geeignete Kombination von HF-Pulsen und Probenrotationen gezielt einzelne Wechselwirkungskomponenten abgeschaltet werden können. Zu den Techniken, bei denen die Anfangspolarisation nicht der Gleichgewichtseinstellung durch den Kern-Zeeman-Effekt entspricht, gehört auch die im nächsten Abschnitt besprochene β -NMR, bei der die Polarisation durch einen Strahl polarisierter Teilchen in die Probe gebracht wird.

Eine Alternative bieten die Relaxationstechniken im rotierenden Koordinatensystem. Dabei werden die Spins nach einem anfänglichen $\pi/2$ -Puls durch ein längeranhaltendes, weniger intensives Hochfrequenzfeld B_1 , das "Lockingfeld", in der xy-Ebene gehalten. Die Frequenz des Lockingpulses entspricht der Larmorfrequenz, so dass B_1 im rotierenden Koordinatensystem statisch ist. Während des Lockingpulses findet Spin-Gitter-Relaxation zu der dem statischen Magnetfeld B_1 im rotierenden System entsprechenden Gleichgewichtsmagnetisierung statt. Im Gegensatz zur Messung im ortsfesten System ist also die Ausgangsmagnetisierung nach dem Präparationspuls nicht kleiner, sondern viel größer als die Gleichgewichtsmagnetisierung. Demzufolge muss für die Relaxation statt Gl. 5.10 der Ansatz

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_{1\rho}}\right) \quad (5.11)$$

gewählt werden, wobei M_0 die anfängliche y-Komponente der Magnetisierung ist. Der so beschriebene Magnetisierungsverlauf wird durch Variation der Locking-

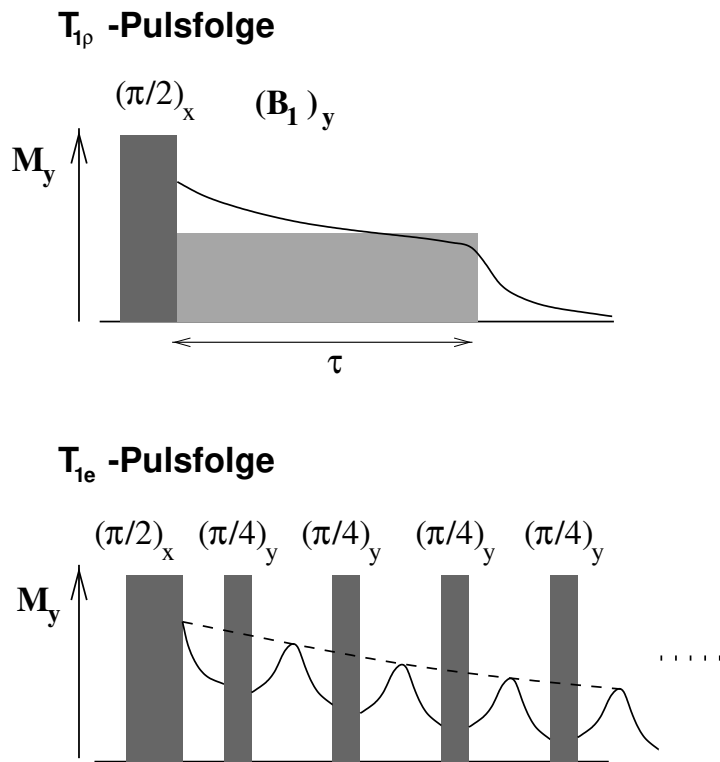


Abbildung 5.4: **Pulsfolgen für die Messung der Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem.** *Erläuterung s. Text.*

pulsdauer τ abgefahren. Die Resonanzfrequenz im rotierenden System wird bestimmt durch die Intensität des hochfrequenten B_1 -Feldes. Diese wird kalibriert indem bei gegebener Sendeleistung die $\pi/2$ -Pulsdauer bestimmt wird. Damit ist die Rotationsfrequenz der Magnetisierung unter dem Einfluss eines Hochfrequenzpulses bekannt. Wird mit kleinerer Leistung gesendet, ist die Rotationsfrequenz entsprechend niedriger, so dass man durch Wahl des Verhältnisses der Präparations- und Lockingpulsamplituden die Resonanzfrequenz im rotierenden System festlegen kann. Damit sind Frequenzen der Größenordnung 10^4 Hz einstellbar. Nach dem Ende des Lockingpulses wird wie bei der T_1 -Messung ein FID aufgenommen. Diese Pulsfolge ist in Abb. 5.4, oben, dargestellt[68, 69].

Eine verwandte Technik ist die Messung von T_{1e} , der effektiven Relaxationszeit im rotierenden System, bei der (vgl. unteres Bild) anstelle eines langen, kontinuierlichen Lockingfeldes eine Serie von Refokussierungspulsen gesendet wird[70]. Durch jeden Refokussierungspuls werden die dephasierenden Spins in ihrer Umlaufrichtung umgekehrt, so dass in der Mitte zwischen zwei Pulsen ein Spinecho auftritt.

Die Echoamplitude wird zeitabhängig aufgenommen; die Zeitkonstante T_{1e} ihres Abklingens ist analog zu Gl. 5.11 definiert. Der Vorteil dieser Technik ist, dass der gesamte Magnetisierungstransient während einer Einzelmessung aufgenommen wird; die Messung ist also viel schneller. Nachteilig wirkt sich häufig ein sehr hoher Untergrund aus, der den diffusionsinduzierten Beitrag völlig überdecken kann[18]. Für die T_{1e} -Technik ist ein schneller Analog-Digital-Wandler Voraussetzung, der extern getriggert werden kann. Bei sehr schneller Relaxation ist das der limitierende Faktor für die Anwendbarkeit der Methode. Die $T_{1\rho}$ -Technik arbeitet hingegen mit einer kontinuierlichen Datenaufnahme, wofür bei konventionellen Geräten wesentlich schnellere Wandlerfrequenzen möglich sind als bei externer Schaltung durch einen Steuerpuls. Obwohl bei der Analyse der Messdaten (vgl. Kap. 7.4.4) besonderer Wert auf die langsame Komponente der Relaxation gelegt wird, soll die bei Li_xTiS_2 extrem schnelle Anfangs-Relaxationsrate mit erfasst werden. Daher wurde in dieser Arbeit wegen der o.g. technischen Begrenzung der T_{1e} -Methode der $T_{1\rho}$ -Technik der Vorzug gegeben.

Eine weitere in der Literatur[71] beschriebene Technik zur Messung der Spingitter-Relaxation im rotierenden System ist ein Lockingpuls, der mehrfach unterbrochen wird. Während dieser Pulslücken wird jeweils ein Datenpunkt aufgenommen und so der Magnetisierungstransient abgefahren. Die Autoren weisen darauf hin, dass diese Technik nur bei rein dipolar wechselwirkenden Kernen einsetzbar ist.

5.1.3 Linienbreite und Magic Angle Spinning

Ein Hochfrequenzpuls mit rechteckiger Hüllkurve besteht aus einer Überlagerung unendlich vieler Kosinusschwingungen mit Frequenzen in der Größenordnung der Trägerfrequenz ν_0 . Je kürzer der Puls wird, desto größer wird die Bandbreite $\Delta\nu$ des Pulses. Ein Puls von $t_p = 10\mu\text{s}$ Dauer hat eine Bandbreite von $\Delta\nu = 1/t_p = 100\text{ kHz}$. Spinübergänge mit Resonanzfrequenzen im Bereich der Bandbreite um die Trägerfrequenz werden bei Einstrahlung eines solchen Pulses angeregt.

Sofern eine Resonanzlinie vollständig innerhalb der Bandbreite des Pulses liegt, wird die Linienbreite von den Relaxationsmechanismen, im Wesentlichen der Spin-Spin-Relaxation, bestimmt. Eine schnelle T_2^* -Relaxation ist gleichbedeutend mit einer breiten Linie. Bei den Linienbreiten können, wie bei der T_1 -Relaxation, dipolare oder quadrupolare Wechselwirkungsarten dominierend sein[14]. Wird der Einfluss einer Wechselwirkung durch atomare Bewegung herausgemittelt, weil

die mobile Sonde auf der Zeitskala des Experiments mit einer gemittelten Umgebung anstelle vieler einzelner lokaler Umgebungen wechselwirkt, so wird die Linie schmaler (“Bewegungsver schmäl erung” oder “Motional Narrowing”). Beim Vergleich von Linienbreiten muss berücksichtigt werden, dass grundsätzlich auch apparative Komponenten wie die Güte Q des Probenkopf-Schwingkreises und die Homogenität $\partial B_0/\partial(x, y, z)$ und Stabilität $\partial B_0/\partial t$ des äußeren Magnetfelds B_0 einen Beitrag zur Linienbreite liefern. Von den Absolutwerten der Linienbreite sind deshalb auch nur solche Messungen vergleichbar, die mit derselben *Probe* (nicht nur demselben *Probenmaterial*) und in derselben Spule gemessen worden sind. In den in dieser Arbeit vorgestellten Linienbreiten ist das berücksichtigt.

Die Linienposition kann bei hinreichend genauer Messung Aufschluss über die lokalen Magnetfelder und elektrischen Feldgradienten geben. In metallischen Systemen wird eine Verschiebung zu höheren Magnetfeldern (Knight Shift) beobachtet, in Materialien mit Bandlücke hingegen eine chemische Verschiebung der Resonanzlinie zu niedrigeren Frequenzen. Will man hochauflösende NMR-Spektroskopie betreiben, etwa um Gitterplätze in Festkörpern anhand ihrer Linienpositionen zu unterscheiden, müssen die Linienbreiten durch geeignete Techniken reduziert werden. Die dipolare Wechselwirkung kann durch Magic Angle Spinning (MAS) beseitigt werden. Hier wird ausgenutzt, dass die dipolare Wechselwirkung eine Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen dem Verbindungsvektor r_{ij} der interagierenden Kerne und dem Magnetfeld \vec{B}_0 zeigt. Die Stärke der Wechselwirkung geht mit $3 \cos^2 \theta - 1$, so dass für den “magischen Winkel” $\theta_m = 54.74^\circ$ die Wechselwirkung verschwindet. Um in einer Pulverprobe unter zeitlicher Mittelung diese Bedingung zu erfüllen, wird die Probe unter dem Winkel θ_m zum Magnetfeld mit Frequenzen im kHz-Bereich rotiert[66].

5.2 β -NMR

Bei der klassischen NMR wird die Kernspinpolarisation durch den Kern-Zeeman-Effekt im äußeren Magnetfeld erzeugt. Bei der β -NMR wird hingegen das Magnetfeld nur benutzt um eine Vorzugsrichtung zu definieren, entlang derer sich die Spins ausrichten. Die Polarisation wird hingegen durch Bestrahlung der Probe mit spinpolarisierten Teilchen erzeugt. Dabei kann es sich um Neutronen handeln, die dann in einer Kernreaktion mit stabilen Probenkernen zu den radioaktiven Sonden reagieren, oder um schwere Ionen, die als β -emittierende Sondenkerne in

die Probe implantiert werden. In dieser Arbeit wurde die Neutroneneinfangtechnik genutzt.

Der allgemeine Verlauf einer Einfangreaktion



führt zu einem angeregten Kern des Ausgangselements X mit einer um 1 vergrößerten Massenzahl. Bei Verwendung eines polarisierten Neutronenstrahls wird die Polarisation mit hoher Ausbeute auf den Targetkern übertragen. Bei der γ -Kaskade, die der Kernreaktion folgt, und bei der der erzeugte Kern in seinen Grundzustand übergeht, geht ein Teil der Polarisation verloren. Die verbleibende Grundzustands-Polarisation f_1 führt zu einer Asymmetrie des β -Zerfalls dieses instabilen Nuklids. Für die Wahrscheinlichkeit W_β der β -Emission unter dem Winkel θ zwischen der Flugrichtung des Elektrons v_{β^-} und der Richtung des Polarisationsvektors \vec{f}_1 gilt

$$W_\beta(\theta) = 1 + f_1(t) \frac{v_{\beta^-}}{c} A \cos \theta \quad . \quad (5.13)$$

Darin ist c die Lichtgeschwindigkeit und A der Asymmetriekoeffizient. Die Beschreibung der Polarisation f_1 als $f_1(t)$ soll verdeutlichen, dass hier eine durch Relaxationsprozesse zeitabhängige Polarisation angesetzt wird. Die Asymmetrie $a(t)$ des β -Zerfalls ist darin durch den Ausdruck $a(t) = f_1(t)v_{\beta^-}A/c$ enthalten; praktisch gemessen wird sie als normierte Zählratendifferenz zweier Zähler auf den Polschuhen des Elektromagneten:

$$a(t) = \frac{W_0 - W_{2\pi}}{W_0 + W_{2\pi}} \quad . \quad (5.14)$$

Die auf diese Weise experimentell bestimmte Asymmetrie ist um einen Faktor $5 \cdot \dots \cdot 10$ kleiner als die theoretische aus Gl. 5.13, weil viele der Elektronen vor dem Verlassen der Probe zurückgestreut werden.

Aus dem Transienten der Asymmetrie kann in Analogie zu Gl. 5.11 die T_1 -Zeit für den radioaktiven Sondenkern in der Umgebung des Probenmaterials bestimmt werden:

$$a(t) = a(0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad . \quad (5.15)$$

Die hier angegebenen Gleichungen gelten für die dipolare Wechselwirkung. Wenn während der γ -Kaskade oder der Relaxation Wechselwirkungen höherer Ordnung auftreten, sind sie nicht mehr streng gültig. Diese Einschränkung wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Kapitel 6

Apparatives

6.1 NMR-Spektrometer

Soweit weiter unten nicht anders beschrieben, wurden die NMR-Messungen an einem Bruker MSL 100 Spektrometer durchgeführt. Der Aufbau des Geräts ist in [1] beschrieben. Für die hier beschriebenen Messungen wurde das Gerät hinsichtlich des Endverstärkers modifiziert: Anstelle des eingebauten 200 W-Verstärkers und der 1 000 W-Röhrenendstufe wurde ein Kalmus LP 400 HF Verstärker (500 W max.) verwendet. Dieser Verstärker kann im Frequenzbereich 5 · 175 MHz 400 W-Pulse bis 20 ms Dauer und 150 W kontinuierlich verstärken. Die Pulsanstiegszeit ist kleiner als 70 ns. Für die Messungen im rotierenden Koordinatensystem ist ein schnelles Umschalten zwischen einem kurzen, intensiven Puls und einem langen, weniger intensiven Puls nötig. Für diesen Zweck ist dieser Verstärker daher besser geeignet und zudem einfacher zu handhaben als die 1 000 W-Röhrenendstufe des ursprünglichen Messplatzes, die bei höheren benötigten Pulsleistungen allerdings unentbehrlich bleibt. Für die Messungen im ortsfesten Koordinatensystem wurde dieselbe Apparatur verwendet. Bei allen Messungen an diesem Messplatz wurde ein feldvariabler (0 · · 7 T) Oxford Kryomagnet[11] eingesetzt.

Für die meisten Messungen wurde ein Breitbandprobenkopf von Bruker mit Spuleneinsätzen für verschiedene Frequenzbereiche verwendet. Einige der Messungen oberhalb Raumtemperatur wurden mit einem in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Probenkopf für hohe Temperaturen[73] durchgeführt. Zur Temperaturregelung wurde ein Oxford ITC 4 Regelgerät, z.T. mit zwischengeschaltetem 1 000 W-Heizleistungsverstärker, verwendet. Beim Hochtemperaturprobenkopf wird damit direkt ein Heizleiter in der Nähe der NMR-Spule versorgt, bei dem kommerziel-

len Probenkopf wird ein Gasstrom (Druckluft oder frisch verdampfter Stickstoff) beheizt, der dann ein Dewargefäß, in dem sich der Spulenträger befindet, temperiert.

Die NMR-Proben wurden jeweils unter Argon in etwa 2 cm lange Quarzglasampullen (9 mm Durchmesser) eingefüllt, die dann evakuiert und abgeschmolzen wurden. Um ein Absaugen des Probenmaterials zu vermeiden und die thermische Belastung der Proben beim Abschmelzen zu minimieren, wurde die Probe jeweils mit etwas Glaswolle bedeckt.

MAS-Messungen

Die MAS-Messungen fanden am Bruker MSL 200 Spektrometer des Instituts für Anorganische Chemie statt. Dieses Spektrometer wird mit einem für hochauflösende Messungen geeigneten Oxford 4.7 T Magneten betrieben. Bei diesem Gerät ist die Feldstärke nicht variabel. Der Messplatz ist mit einer pneumatischen Regeleinheit ausgerüstet, die ein Rotieren der Probe mit einer MAS-Frequenz (vgl. Kap.5.1.3) von bis etwa 5 kHz ermöglicht. Für diese Technik werden spezielle Probenröhrchen aus Zirkonoxid mit hoher Symmetrie benötigt, so dass für die MAS-Messungen das Probenmaterial unmittelbar vor der Messung abgefüllt wurde.

6.2 β -NMR-Spektrometer am Forschungsreaktor Jülich

Das β -NMR-Spektrometer im Externen Neutronenleiter-Labor (ELLA) am Forschungsreaktor FRJ-2 des Forschungszentrums Jülich[74] ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt.

Aus einem der Neutronenleiter für kalte Neutronen wird mit einem Makrobender ein Teil des Neutronenstrahls durch Totalreflexion an dünnen, gebogenen, mit Nickel bedampften Platten abgezweigt. Im Polarisator, einem CoTi-Vielschichtspiegel, wird der Neutronenstrahl polarisiert, indem die in einem Magnetfeld ausgerichteten Spins je nach Ausrichtung selektiv entlang der Spiegelschichten in Richtung des Experiments totalreflektiert bzw. durch die Schichten durchgelassen und damit aussortiert werden. Ein hinter dem Polarisator befindlicher Spinflipper ermöglicht, durch Hochfrequenzeinstrahlung senkrecht zu einem in Strahlrichtung stehenden Magnetfeldgradienten die Polarisationsrichtung zu

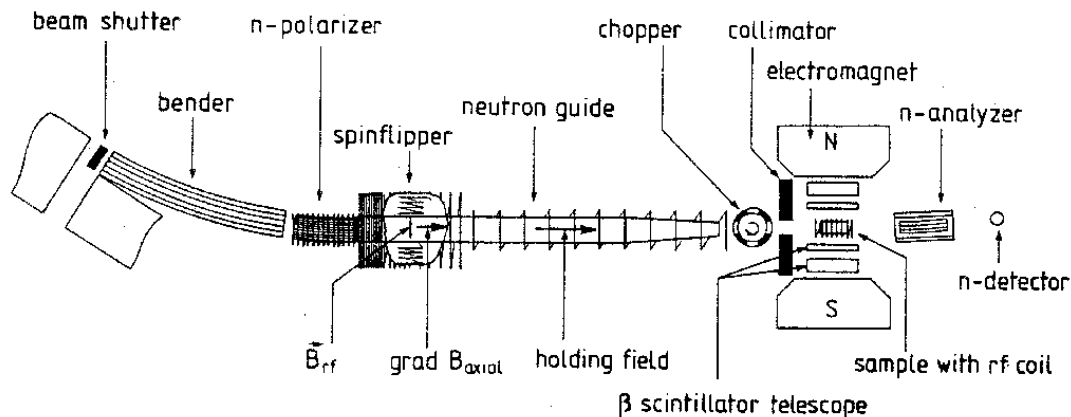


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des β -NMR-Spektrometers[74]. Neutronenstrahl kommt von links. Erläuterungen s. Text.

drehen. Bis zum Magneten wird die Polarisation des Neutronenstrahls mit einem Haltefeld (Solenoid um den Neutronenleiter) aufrecht erhalten. Direkt vor dem Elektromagneten mit dem äußeren Magnetfeld für das eigentliche β -NMR-Experiment befindet sich ein Chopper, der aus dem kontinuierlichen Neutronenstrahl Pulse ausschneidet, deren Länge etwa der Lebensdauer des β -NMR-Kerns entspricht.

Zwischen den Polschuhen des Magneten befinden sich auf jeder Seite zwei Szintillationszähler für die beim Zerfall der Sondenkerne emittierten Elektronen. Über eine Koinzidenzschaltung werden nur Zählimpulse registriert, die von beiden Zählern aufgenommen werden.

Neutronen-Analysator und -Detektor werden nur zur Überprüfung des Strahls benötigt und dienen nicht dem eigentlichen Experiment.

6.3 Röntgendiffraktometer und Transmissions-elektronenmikroskop

Röntgendiffraktometer

Für die XRD-Messungen wurde ein Diffraktometer vom Typ Philips PW 17 10 aus dem Arbeitskreis von Prof. H. Schmalzried verwendet. Das Gerät arbeitet nach dem Bragg-Brentano-Prinzip, d.h. die Probe wird von einem divergierenden Strahlenbündel bestrahlt, während der Beugungswinkel 2θ durch Drehen

der Probe um eine zur Strahlrichtung senkrechte Achse durch die Probenmitte variiert wird.

Die Röntgenquelle ist dabei fest montiert, und der Detektor wird mit einem Goniometer auf einem Kreis, dessen Mittelpunkt in der Mitte der Probenoberfläche liegt, mitbewegt. Hinter der Quelle und vor dem Detektor werden jeweils Divergenzblenden von typischerweise 1° Öffnungswinkel eingesetzt. Außerdem gibt es eine Detektorblende, die an Luft gestreute Anteile des Strahls, die nicht axial mit dem Strahlenbündel am Detektor einfallen, ausblendet.

Als Probenhalter wird ein Objektträger verwendet, in den mit Hilfe eines Ultraschallbohrers ein $(5 \times 10) \text{ mm}^2$ großes und etwa $400 \mu\text{m}$ tiefes Sackloch gebohrt wird.

Transmissionselektronenmikroskop

Die TEM-Messungen wurden am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Dankenswerterweise hat mir Herr Dr. H.J. Penkalla vom dortigen Institut für Werkstoffe der Energietechnik die Gelegenheit gegeben, einen kleinen Einblick in Theorie und Praxis dieser faszinierenden Technik zu bekommen, als wir die hier gezeigten Bilder aufgenommen haben. Das dortige Mikroskop, Typ CM 200 von Philips, kann mit Beschleunigungsspannungen bis 200 kV betrieben werden. Als Kathode dient LaB_6 , mit dem eine bessere Kohärenz des Elektronenstrahls erzielt werden kann als mit einer herkömmlichen Wolframdrahtkathode, da dieses Material in einer günstigeren Geometrie hergestellt werden kann. Mit dem Gerät kann eine Auflösung von 140 pm für Gitterebenen und 240 pm für Punktabstände (lineare Vergrößerung bis 10^6) erreicht werden. Für die direkte Beobachtung am Mikroskop wird das Transmissionsbild auf einem zur Filmbelichtung aus dem Strahlengang herausklappbaren Fluoreszenzschirm aus amorphem Kohlenstoff abgebildet. Mit Hilfe eines kleinen Spiegels aus demselben Material kann das Zentrum des Bildes auf ein Okular projiziert werden, so dass es nochmals lichtoptisch vergrößert wird. Für die Aufnahme von Negativen steht eine Filmkamera zur Verfügung, die unterhalb des Fluoreszenzschirms angebracht ist.

Als Probenträger wird ein rundes, sehr feines Kupferdrahtnetz eingesetzt, auf dem eine Suspension der Pulverprobe in n-Butanol aufgetragen wird. Die Proben werden ultraschallt, um die Agglomeration der einzelnen Partikel einzuschränken. Anschließend wird das Präparat mehrere Stunden im Vakuum einer Ölrotationspumpe getrocknet.

Kapitel 7

Ergebnisse

7.1 Teilchengröße — XRD

Eine Abschätzung der mittleren Korngröße wird aus dem Vergleich der Röntgenbeugungs-Linienbreiten von poly- und nanokristallinem Material ausgeführt. Die Teilchengröße L_i einer i -stündig gemahlen Probe wird gemäß

$$L_i = \frac{k\lambda}{\sqrt{B_i^2 - B_h^2} \cos \Theta} \frac{360^\circ}{2\pi} \quad (7.1)$$

bestimmt. Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, B_i die Halbhöhenbreite der Beugungslinie nach i -stündigem Mahlen, B_h die Breite der polykristallinen Linie und Θ der Beugungswinkel. Der Parameter $k \approx 0.9$ wird Formfaktor genannt und dient dazu, die Symmetrie der Körner zu berücksichtigen[58]. Damit ist allerdings noch nicht ein möglicher Fehler durch eine geordnete Schüttung der Pulverprobe auf dem Probenträger ausgeschlossen, der bei z.B. scheibenförmigen Kristalliten präparationsbedingt kaum vermeidbar ist. Gl. 7.1 gilt im Übrigen nur für einzelne Gauss-förmige Beugungslinien. Demzufolge sind daraus gewonnene Teilchengrößen keine absoluten Größen; sie dienen vielmehr primär dem Zweck, verwandte Proben untereinander zu vergleichen.

Die in Abb. 7.1 gezeigten Diffraktogramme zeigen die 35° -Beugungslinie von h-, m1/2-, m1- und m2-Li_xTiS₂. Die Linien der polykristallinen und der m1/2-Modifikation lassen sich gut mit einer Gauss-Funktion anpassen; daher wurde Gl. 7.1 zur Bestimmung der Teilchengrößen benutzt. Damit ergeben sich die in Tab. 7.1 aufgelisteten Werte.

Bei den längeren Mahldauern fällt auf, dass eine zweite Linie als Schulter am linken Rand der untersuchten Linie entsteht. Die Herkunft dieser Linie ist nicht

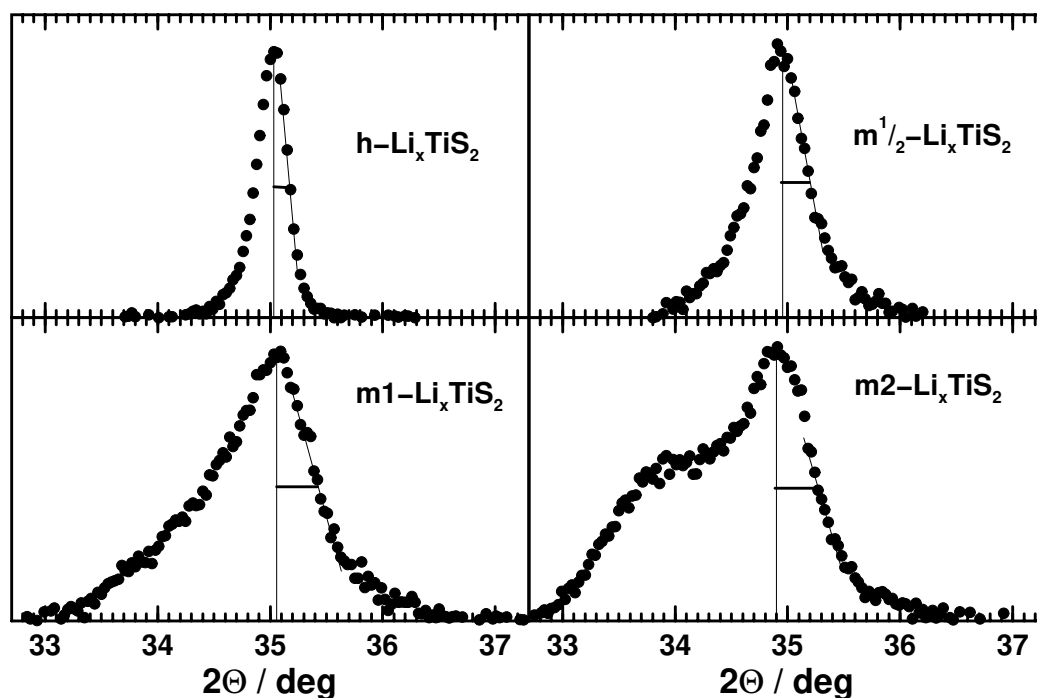


Abbildung 7.1: Röntgendiffraktogramme von poly- und von nanokristallinem Li_xTiS_2 verschiedener Mahldauer. Die beiden links abgebildeten Linien stammen von Material aus demselben Interkalationsgang, die beiden rechten aus einem anderen.

geklärt. Ausgeschlossen ist ein Verwitterungsprodukt von $(\text{Li})\text{TiS}_2$, eine bekannte andere Modifikation von Li_xTiS_2 und Korund (als Abrieb des Mahlbeckers), die jeweils keine Beugungslinien an dieser Stelle haben. Da die $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ - und die $\text{m1-Li}_x\text{TiS}_2$ - Probe einerseits und die beiden anderen Proben andererseits aus jeweils demselben Interkalationsansatz hergestellt wurden, kann auch eine anderweitige chemische Verunreinigung als Ursache ausgeschlossen werden, weil aus beiden Ansätzen nur die jeweils länger gemahlene Probe dieses Verhalten zeigt. Eine denkbare Erklärung für die erst bei längeren Mahldauern entstehende Schulter wäre eine durch Verzerrung des Gitters verschobene Beugungslinie. Da es sich nicht um eine extrem breite Überlagerung handelt, sondern um eine zweite Linie, folgt aus diesem Erklärungsansatz ein das Nanokorn umgebender Grenzschichtenbereich mit einer beträchtlichen Ausdehnung, in dem eine geordnete, aber gegenüber dem Korn verzerrte Struktur vorliegt. Für einen *Beweis* dieser Hypothese reicht die statistische Sicherheit der hier gezeigten Messungen, die unter Folie durchgeführt werden mussten, allerdings nicht aus.

	m1/2	m1	m2	h
FWHM $[\text{°}(2\Theta)]$	0.54	0.70	0.78	0.33
L_i [nm]	20	13.5	11.8	$\approx 1\,000$

Tabelle 7.1: **Linienbreiten und nach Gl. 7.1 bestimmte Teilchengrößen verschiedener gemahlener Li_xTiS_2 -Proben.** Zum Vergleich ist die Linienbreite und die Herstellerangabe für die Teilchengröße des polykristallinen Materials mit angegeben.

Die Lage der Beugungslinie knapp unterhalb bzw. oberhalb $35^\circ(2\Theta)$ entspricht einer etwas unterschiedlichen Beladung x mit Lithium-Ionen und einer daraus resultierenden abweichenden Gitteraufweitung längs der c -Achse.

Zur Bestimmung der Teilchengrößen dieser überlagerten Linien wurde die *halbe* Linienbreite der Linie auf der der Schulter abgewandten Seite verwendet und daraus die Halbhöhenbreite (FWHM) bestimmt. Bei Mahldauern von mehr als 2 h ist keine weitere Teilchengrößereduzierung festzustellen. Die amorphe Probe zeigt keinerlei Röntgenreflexe.

7.2 Kristallitform — Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden: Zum einen können Beugungsbilder (entsprechend den Laue-Aufnahmen bei der Röntgenbeugung) aufgenommen werden, zum anderen lassen sich mikroskopische Aufnahmen mit sehr hoher Auflösung machen.

Trotz Abscheidung der TEM-Objekte aus einer ultraschallbehandelten Aufschlämmung liegen die ohne Weiteres beobachtbaren Nanokristallite zumeist in Form unregelmäßiger Agglomerate vor. Ein solches, aus mehreren äquivalenten Exemplaren ausgewähltes, zusammengesetztes Teilchen zeigt Abb. A.1 (Die Abbildungen zu diesem Abschnitt sind aus technischen Gründen im Anhang A zusammengefasst.). Die Größe dieses Agglomerats kann als typisch angenommen werden. Auf den ersten Blick erkennt man keine einzelnen Partikel; es sind offensichtlich mehrere Einzel-Teilchen übereinandergelagert. Eine Dunkelfeldaufnahme desselben Agglomerats (Abb. A.2) zeigt, dass die einzelnen Bereiche unterschiedliche kristallographische Orientierungen besitzen. Es handelt sich also

bei diesen Bereichen um separate Nanokristallite, nicht um Zonen unterschiedlicher Dicke, die im Hellfeldbild ebenfalls verschiedene Intensitäten hätten. Das Beugungsbild, das von demselben Agglomerat stammt (Abb. A.6, oben) zeigt auf konzentrischen Ringen um den Primärstrahl relativ scharfe, runde Reflexe, die wenigen verschiedenen einzelnen Kristalliten entsprechen.

Eine nochmalige Vergrößerung eines Ausschnitts von Abb. A.1 ist in Abb. A.3 wiedergegeben. Soweit in den Randbereichen des Agglomerats und unter Berücksichtigung der Dunkelfeldaufnahme einzelne Nanokristallite ausgemacht werden können, sind diese wenige bis wenige zehn Nanometer groß. Zwei Beispiele, die sich durch ihren Kontrast abheben, sind durch Paare aufeinander ausgerichteter Pfeile markiert. Am oberen Ende des Fotos ist ein helles, recht großes rundes Teilchen zur Hälfte auszumachen. Die gestrichelten Linien sollen die vermutete Fortsetzung unter den benachbarten Agglomeratteilchen andeuten. Sollten diese "Funde" repräsentativ sein, hätte die Teilchengrößenverteilung eine Breite von mehr als einer Größenordnung. Hier wird allerdings ein Manko einer jeden mikroskopischen Methode offenbar: Statistische Aussagen lassen sich nur schwer aus einzelnen Mikrofotografien ableiten. Selbst bei Erhöhung der Zahl der Stichproben (mehr Bilder) würde der Auswahleffekt infolge der besseren Auffälligkeit größerer Objekte eine abgesichertere statistische Aussage kaum ermöglichen. In Abb. A.3 sind schließlich noch drei parallele Pfeile angebracht, die auf eine linienförmige Substruktur im Inneren eines Kornes hinweisen. Der Abstand dieser Linien ist etwa 5.5 nm, was etwa dem 9-fachen Schichtenabstand in Li_xTiS_2 entspricht. Eine direkte Beobachtung der Schichten scheidet daher als Erklärung für die Linien aus. Vorstellbar wäre aber ein schräg abgebrochener Kristallit, bei dem infolge dieses Anschnitts Terrassen unterschiedlicher Schichtenzahl in regelmäßiger Anordnung auftreten.

Bei den Intensitätskontrastaufnahmen sind nur Agglomerate, keine einzelnen Nanokristallite zu erkennen, weil diese zu dünn sind und daher zu wenig Kontrast bieten. In einem Phasenkontrastbild ist das anders: Einzelne nicht agglomerierte Teilchen sind, allerdings bei extrem schwachem Kontrast, auszumachen. Ein solches, etwa 30 nm großes Teilchen, ist in Abb. A.4 gezeigt.

In amorphem Li_xTiS_2 liegen neben einem gleichmäßigen, diffus streuenden Untergrund einige 60 bis 100 nm große Zusammenballungen vor. Ein solches Gebilde ist in Abb. A.5 dargestellt. Diese Gebilde heben sich gegen den Hintergrund deutlich ab, haben also kohärent streuende und damit kristalline Anteile. Dass es sich dabei nicht um eine massive kristalline Kugel handelt, kann aus dem gleichmäßigen

Kontrast des gesamten Gebildes abgeleitet werden: Die Schichtdicke kristallinen Materials ist an allen Stellen der Zusammenballung ähnlich. Diese amorphen Agglomerate scheinen also eine äußere Kristallschicht zu haben. Für die Röntgenbeugung sind diese kristallinen Bereiche offenbar zu klein, denn dieselbe Probe ist nach den XRD-Messungen eindeutig röntgenamorph.

Ein Vergleich der Beugungsbilder von nanokristallinen und amorphen Li_xTiS_2 -Agglomeraten zeigt, dass die amorphen "Körner" entsprechend ihrer dünnen kristallinen Randschicht wesentlich breitere Reflexe zeigen (Abb. A.6, oben links (m2) und oben rechts (a)), eine Nahordnung ist aber zweifelsfrei vorhanden. Das in der amorphen, nicht aber in der nanokristallinen Probe zwischen den Agglomeraten vorhandene Material ist hingegen echt amorph, wie das Beugungsbild links unten beweist.

7.3 Ausheilcharakteristik — NMR-Temperver-suche

Für alle temperaturabhängigen Messungen an ungeordneten Materialien ist es wichtig, die Geschwindigkeit des Kornwachstums (Ausheilen) zu kennen, damit die Messungen unter definierten strukturellen Bedingungen stattfinden. Deshalb wurde die ^7Li Spin-Gitter-Relaxationszeit einer m50-Probe wiederholt bei 300 K und 77.5 MHz gemessen, und zwischen diesen Messungen wurde die Probe jeweils bei einer inkrementierten Maximaltemperatur T_{max} getempert (vgl. Abb. 7.2). Um die Heiz- und Kühlrampen dabei möglichst kurz zu halten, wurden die Temperatur-Regelparameter so gewählt, dass die anfängliche Temperaturänderung sehr steil ist. Dieser Vorteil wird allerdings mit einer erhöhten Unsicherheit in der Zieltemperatur erkauft, weil die Heizung dann während der Temperphase einige Grad um die Solltemperatur oszilliert. Vergleichbarkeit der Temperzeiten bei niedrigen und bei hohen T_{max} wird erzielt, indem die Heizrampe zur Temperzeit von 1 h mitgezählt wird, die Abkühlrampe jedoch nicht.

In Abb. 7.3 ist die Relaxationszeit bei 300 K gegen die Maximaltemperatur T_{max} aufgetragen. Bei Anlasstemperaturen bis etwa 460 K ist ein leichter, aber signifikanter Anstieg der Relaxationszeit zu erkennen, gefolgt von einem Abfall auf den Anfangswert, der bei $T_{max} \approx 600$ K erreicht wird. Danach steigt die Raumtemperatur-Relaxationszeit scheinbar linear mit T_{max} .

Der vorübergehende Anstieg der Relaxationszeit im Bereich 1 (vgl. Abb. 7.3) ist

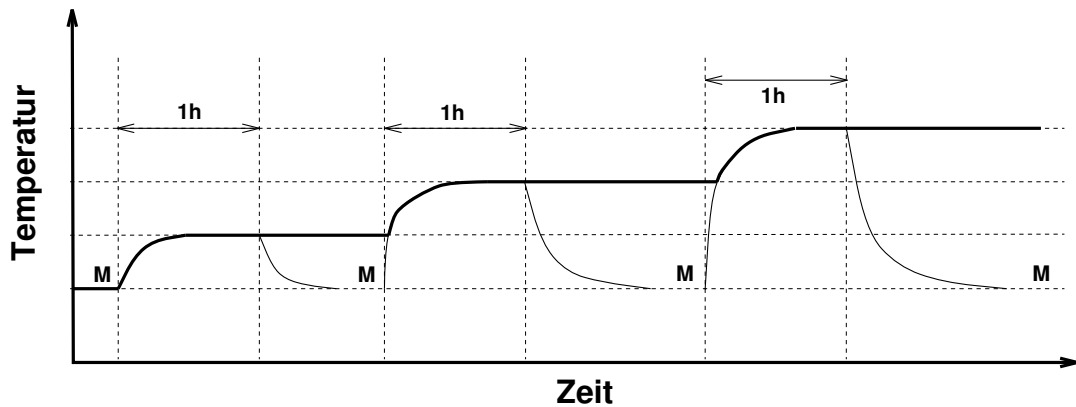


Abbildung 7.2: Schematisches Temperprogramm zur Bestimmung der Ausheilcharakteristik von $m50\text{-Li}_x\text{TiS}_2$. Zwischen den Messungen wird die Probe jeweils für eine Stunde auf eine schrittweise erhöhte Maximaltemperatur T_{max} gebracht. Das jeweils gültige T_{max} ist durch die fette Linie gezeigt, der tatsächliche Temperaturverlauf durch die dünne ausgezogene Linie. Bei "M" findet jeweils die Messung statt.

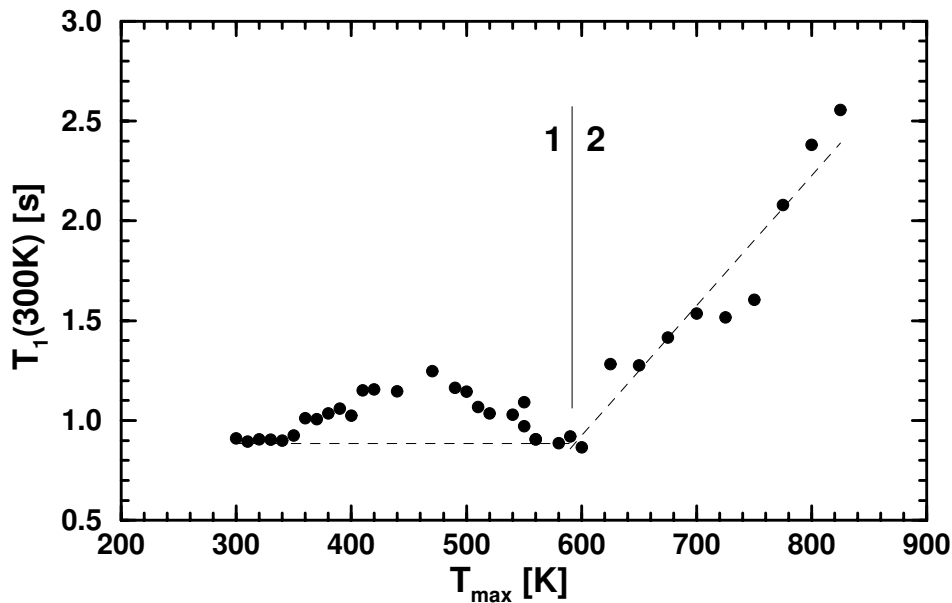


Abbildung 7.3: Relaxationszeit von $m50\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 300 K und 77.5 MHz als Funktion von T_{max} . (vgl. Text). Bei $T_{max} \approx 600$ K setzt erkennbares Ausheilen ein.

nicht auf ein Ausheilen zurückzuführen, sondern auf die Tatsache, dass die Probe, die im Gegensatz zu den später für die übrigen Messungen verwendeten vor dem Kugelmahlen nicht getempert (vgl. Kap. 4.2) war, eine ungleichmäßige Li^+ -Verteilung hat. Dieses Verhalten kann mit der Interkalationskinetik erklärt werden (vgl. Kap. 3.2).

Im Bereich 2 steigt die bei 300 K gemessene Relaxationszeit ungefähr linear mit der Annealingtemperatur an (ansteigende Gerade in Abb. 7.3). Da T_{max} in diesem Temperaturbereich ($T_{max} \geq 600$ K) in jedem Tempersschritt ebenfalls linear um 25 K erhöht worden ist, ist die lineare Abhängigkeit nicht unmittelbar von der Annealingtemperatur sondern von der Annealingdauer oberhalb 600 K anzunehmen, da während einer Stunde Temperns mit Sicherheit noch kein thermodynamisches Gleichgewicht erzielt wird. Die Ausgleichsgerade in Abb. 7.3 liefert in dieser Umrechnung eine Steigung von $0.163(16) \text{ s h}^{-1}$ (Relaxationszeitzunahme pro Anlassdauer oberhalb 600 K). Die zugrunde liegende Annahme, dass unterhalb einer Grenz-Annealingtemperatur keine, darüber eine temperaturunabhängige Ausheilrate auftritt, ist sicherlich zu einfach; sie wird legitimiert durch die Tatsache, dass Kornwachstum und der thermisch bedingt höhere Diffusionskoeffizient einen gegenläufigen Effekt auf die Ausheilgeschwindigkeit haben. Für die prinzipielle Richtigkeit dieses einfachen Modells spricht auch die Beobachtung, dass trotz der insgesamt mehrstündigen Temperdauer der T_1 -Wert (≈ 8 s) für polykristallines $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ unter denselben Bedingungen noch nicht erreicht wird. Für die weiteren Messungen wurde aus diesen Ergebnissen die Konsequenz gezogen, dass für eine Untersuchung der *Selbstdiffusion* eine Temperung der Proben (wegen der Inhomogenität, vgl. Bereich 1) vor dem Kugelmahlen nötig ist, und dass Messungen am nanokristallinen Material nur bis etwa 600 K aussagekräftig sind, weil oberhalb dieser Schwelle während der Dauer einer typischen Relaxationszeitmessung merkliche Ausheileffekte auftreten.

7.4 Spin-Gitter-Relaxation

Messungen zur ^7Li -Spin-Gitter-Relaxation liefern Informationen zur Dynamik der Li-Ionen (Aktivierungsenergie für Sprünge, Korrelation der Ionenbewegung, Versuchsfrequenz für die Temperatur des Ratenmaximums, Diffusionskoeffizient) und über elektronische Eigenschaften (Potenzgesetz für den Tieftemperaturbereich).

7.4.1 Datenbearbeitung

Bei temperaturabhängigen Messungen an ungeordneten Materialien ist es besonders wichtig, die Meßzeiten kurz zu halten, um das Ausheilen der Probe schon während einer Messung zu minimieren. Die Statistik solcher Messungen kann also nicht durch beliebiges Verlängern der Messdauer erhöht werden. Dieses Manko lässt sich nur zum Teil durch sorgfältige Einstellung der Messparameter (Abstimmung des Schwingkreises, Pulslänge, Signaldämpfung u.s.w.) beheben, weil diese Einstellungen bei erhöhter Temperatur nicht zu lange dauern dürfen. Eine rechnerische Aufbereitung der Messdaten, die den Effekt statistischer und systematischer Fehler minimiert, kann daher die Aussagekraft der Ergebnisse erheblich verbessern. Da zur Bestimmung der Magnetisierungstransienten das Integral über die Realteile der FIDs ausgewertet wird, kann mit einer *Phasenkorrektur* die Fläche und damit die Genauigkeit der Integrale vergrößert werden. Natürlich müssen dabei alle zu einer Messung gehörenden FIDs gleich behandelt werden. Bei hohem Magnetfeld macht sich eine starke *Felddrift* bemerkbar, die bereits im Verlauf einer Messung zu einer deutlichen Verstimmung (“Offresonanz”) des Signals führt. Diese Drift verändert den Wert des FID-Integrals erheblich und muss daher ebenfalls korrigiert werden. Schließlich gibt es gelegentlich Störfrequenzen, die über die Zuleitungen zum Probenkopf eingefangen werden und sich mit einem *digitalen Filter* leicht beseitigen lassen. Die so gewonnenen FIDs werden dann integriert, wobei die *Integrationsgrenze* wiederum möglichst für alle Messungen einer Reihe gleich gewählt werden sollte. Schließlich kann das Rauschen der FIDs als Maß für den *statistischen Fehler* der Messung herangezogen werden. Die Bestimmung der *Spin-Gitter-Relaxationszeit* berücksichtigt die unterschiedliche Qualität der Einzelmessungen.

Im Folgenden werden die Konzepte, die hinter dieser Datenaufbereitung stecken, kurz erläutert und an einigen Beispielen demonstriert. Um den Grundgedanken, personengebundene Effekte durch Einsatz von aus den Rohdaten ermittelten Kennzahlen (z.B. der Integrationsgrenze, des Phasenwinkels oder des Rauschens) auszuschließen, in die Praxis umzusetzen, wurden Auswerteskripte geschrieben, die mit dem Freeware-Programm “fudgit” betrieben werden[75]. Sie sind für den Betrieb unter Linux optimiert, sind aber im Prinzip für jedes andere Betriebssystem übertragbar.

Phasenkorrektur

Ziel der Phasenkorrektur ist es, die gesamte Intensität des FIDs als Realteil vorliegen zu haben, um bei der Integration der FIDs nicht mit komplexen Größen rechnen zu müssen. Abb. 7.4a zeigt ein extremes Beispiel nichtideal eingestellter Phase: Real- und Imaginärteil des Signals sind etwa gleich groß (Eine solche Einstellung kann man im Allgemeinen im Vorfeld der Messung vermeiden, aber schon wesentlich kleinere Abweichungen der Phase verschlechtern die Qualität der Messung deutlich.). In Abb. 7.4b ist derselbe FID nach der Phasenkorrektur gezeigt.

Der Phasenwinkel ϕ_j eines einzelnen Datenpunkts j ist entsprechend Abb. 7.4c gegeben durch

$$\phi_j = \arctan \frac{\text{Im}_j}{\text{Re}_j} \quad . \quad (7.2)$$

Da durch das Rauschen der Phasenwinkel nicht für alle Punkte exakt identisch ist, muss über mehrere Datenpunkte mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis gemittelt und diese gemittelte Phase Φ dann für alle Datenpunkte angewendet werden:

$$\Phi = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \phi_j \quad (7.3)$$

Standardmäßig sind hier die ersten 60 Datenpunkte für die Phasenkorrektur herangezogen worden ($n=60$). Der korrigierte Realteil des FIDs wird dann durch Drehung der komplexen Ebene um Φ erzeugt und ist entsprechend Abb. 7.4d gegeben durch:

$$\text{Re}'_j = \sqrt{\text{Re}_j^2 + \text{Im}_j^2} \cos(\phi_j - \Phi) \quad , \quad (7.4)$$

wobei der Wurzelausdruck der Absolutbetrag des komplexen Datenpunkts j ist.

Driftkorrektur

Bei hohen Magnetfeldern macht sich eine deutliche Drift des Magnetfelds bemerkbar. Während diese bei $\nu_0(^7\text{Li}) = 38.9 \text{ MHz}$ auf der Zeitskala einer typischen T_1 -Messung vernachlässigbar ist, wird bei 110 MHz eine Drift von 1.4 kHz h^{-1} beobachtet, die zu einer deutlichen Verstimmung der Resonanz im Verlaufe einer Messung führt. In Abb. 7.5a sind drei unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommene FIDs (Realteile) mit einem zeitlichen Abstand von etwa 45 Minuten gezeigt. Nach der Driftkorrektur sind die drei FIDs (Abb. 7.5b) im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

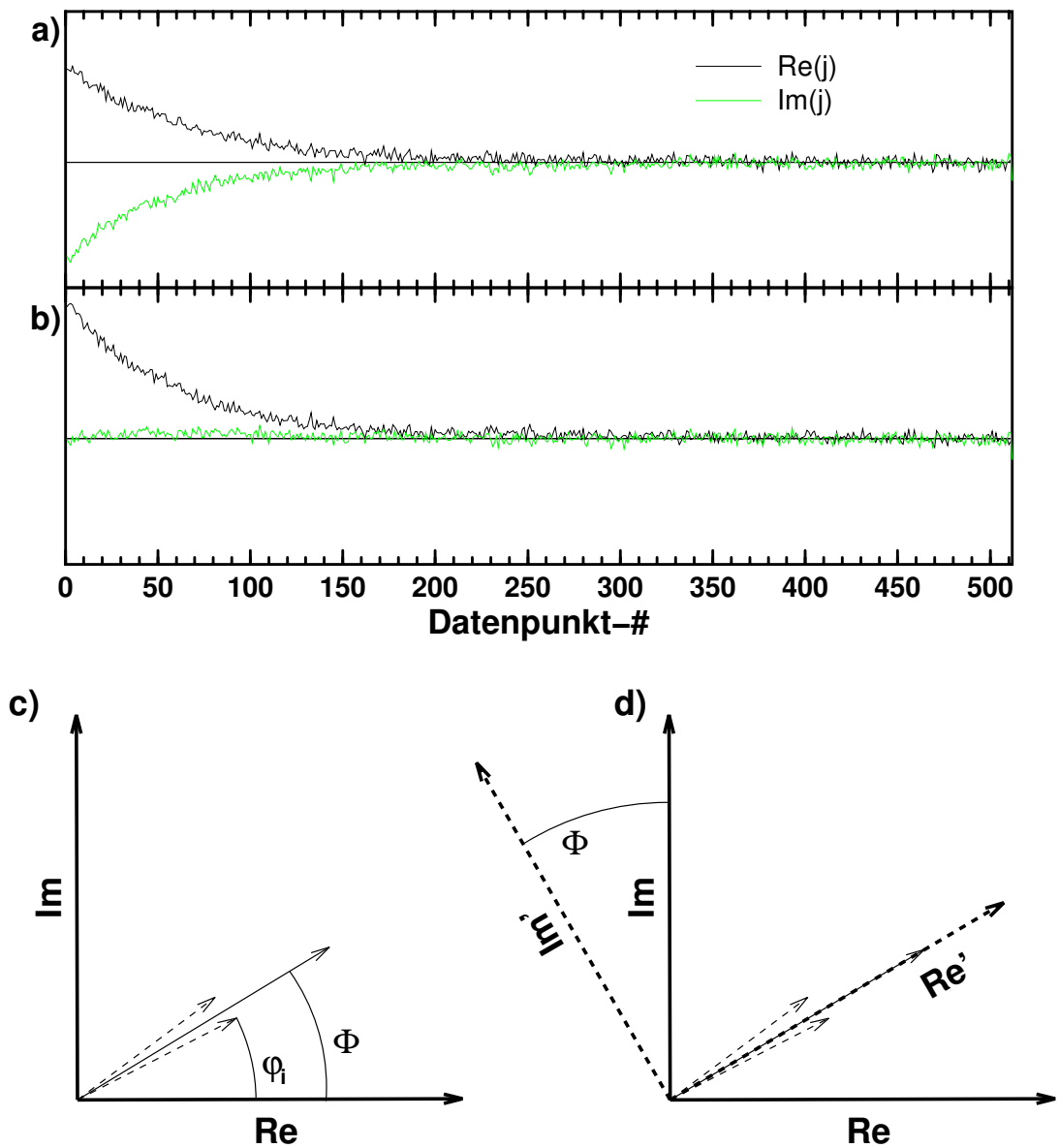


Abbildung 7.4: **Phasenkorrektur.** FID von $m_2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 38.9 MHz, 140 K und einer Wartezeit $\tau=100$ s; gezeigt sind Real- und Imaginärteil. (a) mit großem Phasenwinkel, (b) nach Phasenkorrektur. Die Ordinaten sind gleich skaliert. (c) Zur Definition des Phasenwinkels Φ . (d) Komplexe Ebene vor und nach der Korrektur.

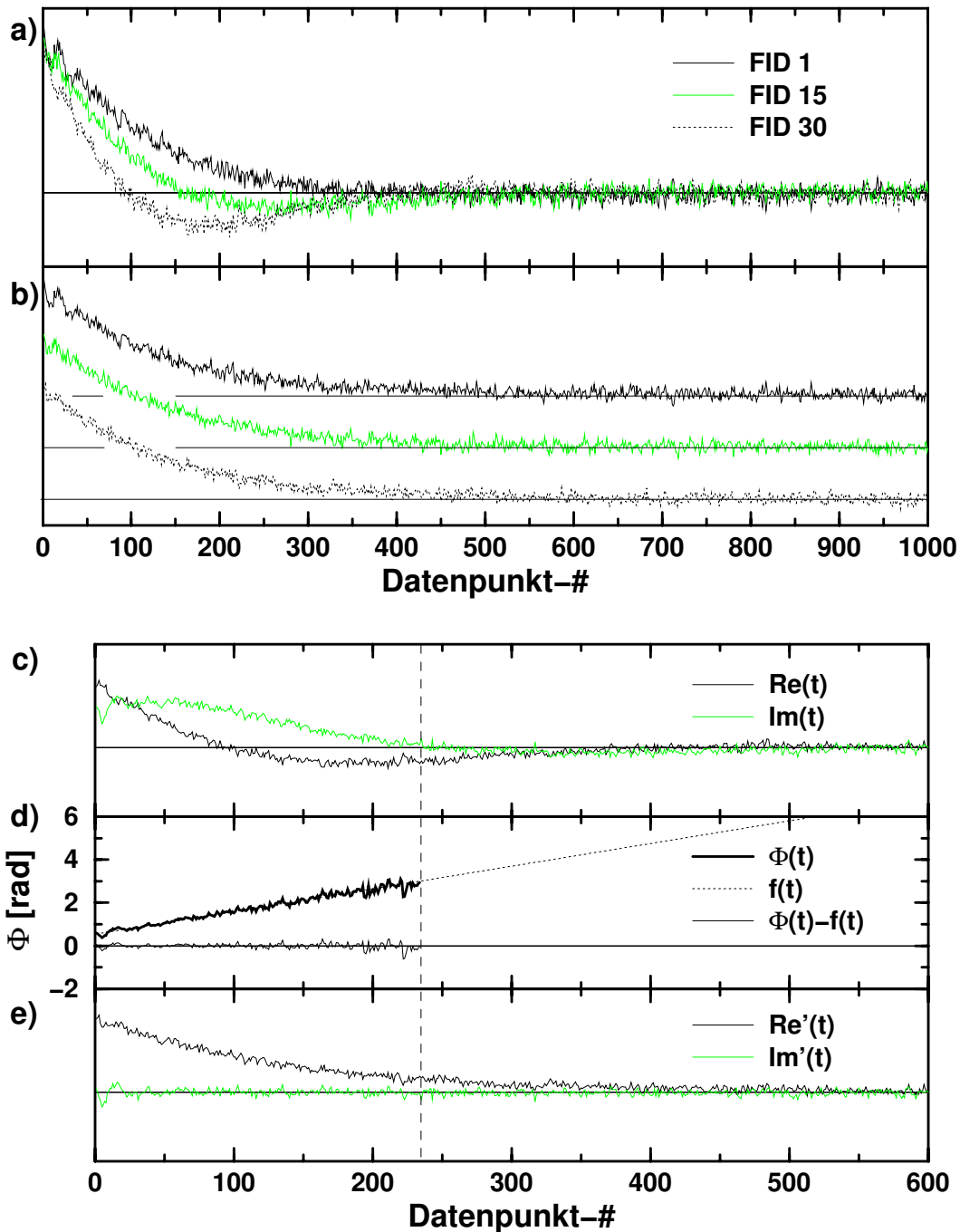


Abbildung 7.5: **Driftkorrektur.** (a) Realteil des FID von $m_2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 109.9 MHz, 290 K und einer Wartezeit $\tau=30\text{ s}$, gemessen 0, 45 und 90 Minuten nach Einstellen der Trägerfrequenz. (b) dgl., nach Driftkorrektur. (c) FID 30 aus (a), Real- und Imaginärteil. (d) Zeitabhängiger Phasenwinkel $\Phi(t)$, linearer Fit $f(t)$ und linear korrigierte Phase $\Phi(t) - f(t)$. Die senkrechte Linie markiert den für die Korrektur verwendbaren Datenbereich. (e) Real- und Imaginärteil nach der Korrektur.

Bei resonanter Einstrahlung des Hochfrequenzfeldes ist der Realteil des Antwortsignals ein Exponentialterm, dem eine Kosinusschwingung mit der Trägerfrequenz überlagert ist:

$$\operatorname{Re}(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \cos(\omega_0 t) \quad . \quad (7.5)$$

Im Spektrometer wird dieses Signal demoduliert, und angezeigt wird nur der exponentielle Teil, der die relevante Information trägt. Wenn nun Resonanz- und Trägerfrequenz gegeneinander verstimmt sind, die Resonanzlinie also nicht genau bei der eingestrahlten Frequenz liegt, bleibt bei der Demodulation der Trägerfrequenz ein Kosinusbeitrag mit der Differenzfrequenz erhalten. Im Imaginärteil liegt ein entsprechender Sinusbeitrag vor, so dass permanent Intensität zwischen Real- und Imaginärteil ausgetauscht wird. Es resultiert also eine zeitabhängige Phase $\Phi(t)$, und entsprechend Gl.7.2 ist:

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \arctan \frac{\operatorname{Im}(t)}{\operatorname{Re}(t)} \\ &= \arctan \frac{\sin(\Delta\omega t)}{\cos(\Delta\omega t)} \\ &= \arctan \tan \Delta\omega t \\ &= \Delta\omega t \quad . \end{aligned} \quad (7.6)$$

Um diesen Driftfehler zu korrigieren wird bei hohen Feldern die Proportionalitätskonstante $\Delta\omega$ aus Gl.7.6 durch lineare Regression bestimmt und dann die so ermittelte zeitabhängige Phase $\Phi(t)$ in die weiter oben beschriebene Phasenkorrektur eingesetzt.

Digitaler Filter

Bei einigen Messungen, insbesondere oberhalb von 100 MHz (wo die eingebauten analogen Filter des MSL 100 Spektrometers nicht mehr zuverlässig arbeiten) und bei Verwendung des Hochtemperaturprobenkopfs (Antennenwirkung der Heizwicklung), ist den FIDs gelegentlich eine Störfrequenz überlagert, die nach Fouriertransformation durch Multiplikation mit einer Stufenfunktion entfernt werden kann. Die rücktransformierten FIDs sind dann bis auf das übliche Rauschen glatt (vgl. Abb. 7.6).

Um eine automatische Erkennung der Störlinie zu gewährleisten, wird zunächst der Rauschlevel am Rand des Spektrums bestimmt. Danach wird im Spektrum, ausgehend von der Trägerfrequenz, die Frequenz durchgeföhren bis nacheinander

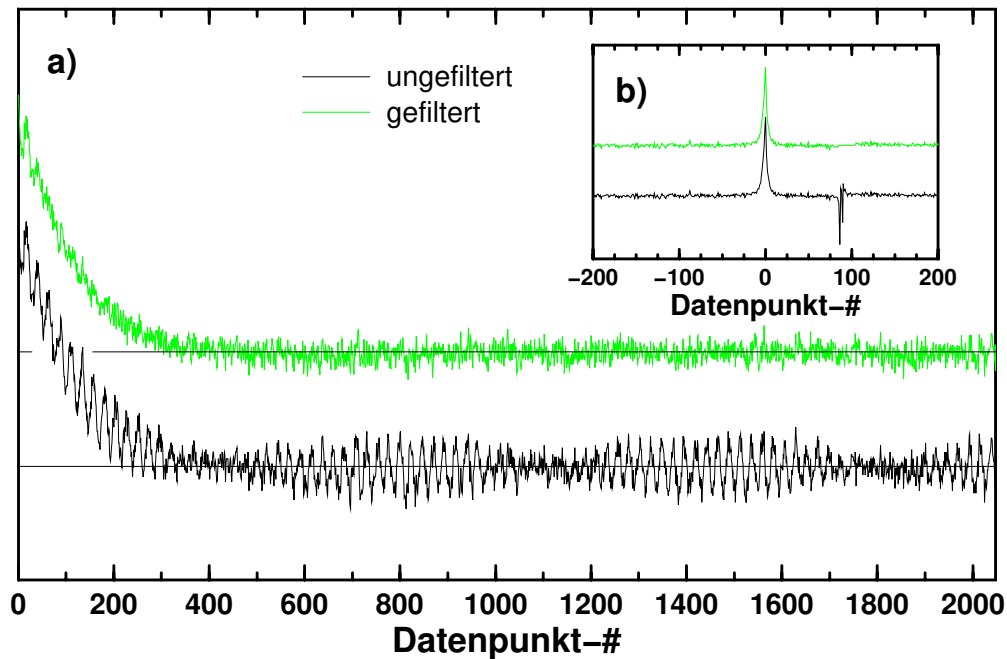


Abbildung 7.6: **Digitaler Filter.** (a) FID von $m_2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 109.9 MHz, 290 K und einer Wartezeit $\tau = 30\text{ s}$ im ungefilterten und gefilterten Zustand. (b) Die Störlinie im Spektrum wird durch den Durchschnittswert des umgebenden Rauschens ersetzt.

zunächst fünf Punkte *unterhalb* des doppelten Rauschlevels (Ende der Resonanzlinie) und dann fünf Punkte *oberhalb* des doppelten Rauschlevels (Beginn der Störlinie) gefunden werden. Das Ende der Störlinie wird entsprechend gesucht. Der als Störlinie identifizierte Bereich wird dann in allen Spektren der so betrachteten Messung durch den Durchschnittswert des umgebenden Rauschens ersetzt.

Integration

Wie in Kap.5.1.1 dargelegt, wird bei der Bestimmung der Magnetisierungstransienten zur Unterdrückung des Rauschens anstelle der Amplitude zu Beginn der FIDs das Integral über die FIDs verwendet. Dazu muss eine obere Integrationsgrenze bestimmt werden. Wird diese zu hoch angesetzt, werden Datenpunkte mitgezählt, die praktisch nur Rauschen beitragen, ist sie zu niedrig gewählt, wird unnötig Signalintensität verworfen. Das Optimum, d.h. das größte Signal-Rausch-Verhältnis der FID-Integrale, findet man etwa für den Fall, dass beim größten FID

(der längsten Wartezeit τ) die Integration bei der dreifachen Rauschamplitude abgebrochen wird. Die so bestimmte Integrationsgrenze wird dann natürlich für alle FIDs derselben Messung angewendet, da das Integrationsverfahren auf der geometrischen Ähnlichkeit aller FIDs einer Messung basiert.

Im Integrations-Skript wird dieses Verfahren realisiert, indem zunächst die Rauschamplitude aus den letzten 50 Datenpunkten des intensivsten FID bestimmt wird, und dann für jeden FID der Messung die Summe aller Datenpunkte vom Beginn der Datenaufnahme bis zu dem durch die dreifache Rauschamplitude definierten Grenzwert gebildet wird.

Fehlerabschätzung

Als Maß für den statistischen Fehler der Messung kann der Rauschanteil der FIDs herangezogen werden. Hier wird zunächst, wiederum für den größten FID, die Standardabweichung σ_1 der letzten 50 Datenpunkte als Maß für das Rauschen bestimmt:

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{\sum_{j=n-49}^n \text{Re}_j^2}{49}} \quad , \quad (7.7)$$

wobei n die Anzahl der insgesamt aufgenommenen Datenpunkte ist. Die Standardabweichung σ_{FID} eines FID-Integrals ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{FID}} &= m \frac{1}{\sqrt{m}} \sigma_1 \\ &= \sqrt{m} \sigma_1 \quad , \end{aligned} \quad (7.8)$$

wobei m die Integrationsgrenze, also die Anzahl der Datenpunkte, über die integriert wird, darstellt. Der Ansatz ist analog zur Mittelwertbildung einer Stichprobe, jedoch wird mit der Zahl der Datenpunkte multipliziert, da im Gegensatz zur Mittelwertbildung die *Summe* aller Einzelpunkte gesucht ist. Unter der Annahme, dass das Rauschen während einer ganzen Messung konstant bleibt, wird diese Standardabweichung σ_{FID} als Fehler eines jeden FID-Integrals, also eines jeden Punktes des Magnetisierungstransienten verwendet.

Bestimmung der Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wird aus den Magnetisierungsverläufen durch nichtlineare Anpassung der Theoriefunktion

$$M_3(\tau) = M_\infty (1 - \exp(-\tau R_1)) + M_0 \quad (7.9)$$

an die Messdaten ermittelt. Dabei sind die Fitparameter M_∞ die Gleichgewichtsmagnetisierung, $R_1 = T_1^{-1}$ die Relaxationsrate und M_0 eine Restmagnetisierung, die z.B. aus einer ungenauen Einstellung des Detektionspulses resultieren kann. Eine solche Theriefunktion ist zutreffend, wenn die Relaxation entweder von *einem* Prozess dominiert wird oder dem Spinsystem mehrere konkurrierende Relaxationskanäle offenstehen, so dass R_1 in Gl. 7.9 eine Summe mehrerer Relaxationsraten ist. Gibt es hingegen keinen Austausch zwischen den Relaxationskanälen verschiedener Spinsysteme (z.B. Spins in der Nähe paramagnetischer Zentren und Spins in größerer Entfernung davon), so ist die Summe mehrerer individueller Exponentialterme der Form der Gl. 7.9 anzusetzen, und es folgt ein gestreckt-exponentieller Magnetisierungsverlauf [76, 77]. Im Bereich des diffusionsinduzierten Ratenmaximums wird der bedeutendste Relaxationsbeitrag mit dem thermisch aktivierten Sprungprozess der Li^+ -Ionen identifiziert. Daneben treten aber auch Spindiffusion zu paramagnetischen Zentren und Relaxation durch Kopplung der Spins mit den Leitungselektronen auf, die jeweils andere Relaxationszeiten haben. Wenn die Spindiffusion langsam genug ist, dass es kein thermodynamisches Gleichgewicht der Spins untereinander gibt (keine wohldefinierte Spintemperatur), ist mit einer Streckung der Transienten zu rechnen, die empirisch durch einen Exponenten α als zusätzlichem Fitparameter beschrieben werden kann:

$$M_4(\tau) = M_\infty (1 - \exp(-(\tau R_1)^\alpha)) + M_0 \quad . \quad (7.10)$$

Die genannten Prozesse sind im Allgemeinen schnell im Vergleich zur diffusionsbedingten Relaxation. Daher kann zur Bestimmung der diffusionsinduzierten Relaxationszeit $T_{1\text{diff}}$ der anfängliche Teil der Transienten abgeschnitten werden bis der Magnetisierungsverlauf hinreichend gut im einfach-exponentiellen Modell (Gl. 7.9) angepasst werden kann. Hierbei ist es besonders wichtig, ein allgemein angewandtes Kriterium zu finden, mit dem eine einfach-exponentielle Anpassung als hinreichend gut qualifiziert wird. Zu diesem Zweck wird zunächst ein exponentieller (Gl. 7.9) und ein gestreckter Fit (Gl. 7.10) versucht. Die summierten Fehlerquadrate

$$\chi_k^2 = \sum_{j=1}^n [(m_j - M_{k_j})^2] \quad (7.11)$$

(mit m_j als Messergebnis, M_{k_j} als Wert der Theriefunktion $M_k(\tau)$ an der Stelle j , n als Zahl der Messpunkte im Magnetisierungsverlauf und $k = 3, 4$ für den

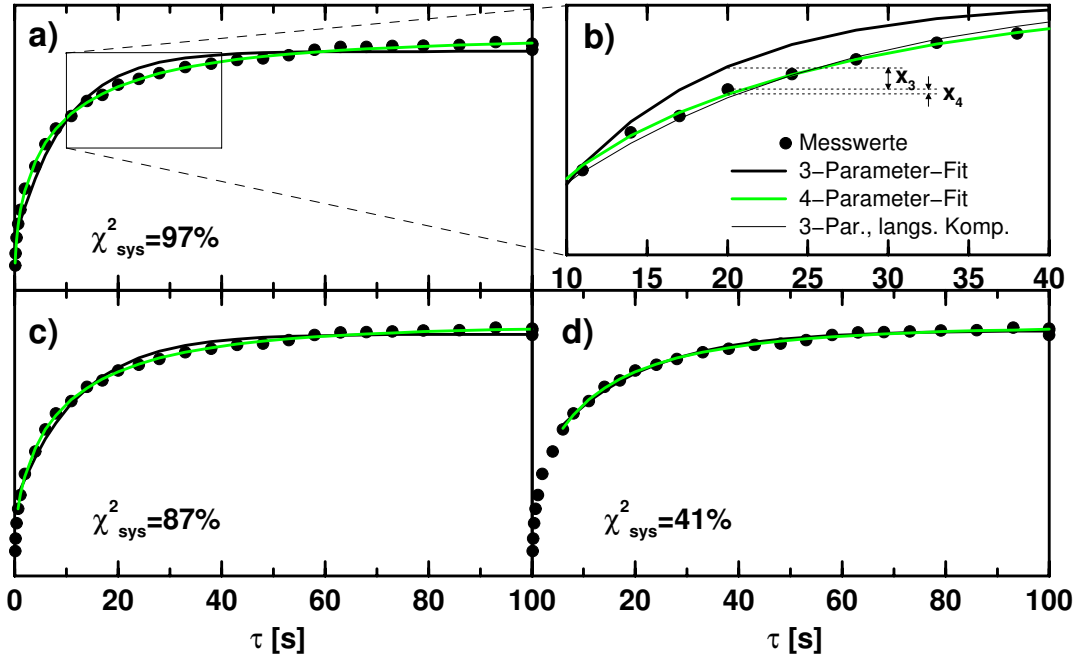


Abbildung 7.7: Separation des diffusionsbedingten Relaxationsbeitrages. Magnetisierungstransient von $m_2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 140 K und 38.9 MHz. (a) Neben den gemessenen Datenpunkten ist der 3- und der 4-Parameterfit (schwarz bzw. grau; s. Text) gezeigt. (b) Vergrößerter Ausschnitt aus (a). x_3 bzw. x_4 sind die Beiträge des gezeigten Datenpunkts zu den Abweichungen χ_3^2 bzw. χ_4^2 . Der Beitrag zu χ_{sys}^2 entspricht der (vorzeichenbeachtenden) Summe aus x_3 und x_4 . Bei Nichtberücksichtigung der ersten 7 Datenpunkte fallen beide Fits praktisch zusammen. (c) Fit ohne die ersten 3 bzw. (d) 7 Punkte.

3- bzw. 4-Parameter-Fit) werden jeweils bestimmt. Der 4-Parameter-Fit ist, unabhängig von seinem physikalischen Sinngehalt, als optimale Anpassung (“Ausgleichskurve”) anzusehen, d.h. seine Abweichung χ_4^2 entspricht der statistischen Streuung der Messwerte. Es bietet sich daher an, als Maß für die Qualität einer einfach-exponentiellen Anpassung (3-Parameter-Fit) anstelle von deren Abweichung χ_3^2 von den Messdaten, die Abweichung χ_{sys}^2 von der Ausgleichskurve

$$\chi_{sys}^2 = \sum_{j=1}^n (M_{4j} - M_{3j})^2 \quad (7.12)$$

zu verwenden und so gezielt den *systematischen* Fehler des 3-Parameter-Fits von den statistischen Schwankungen zu trennen. Wenn diese systematische Abweichung weniger als 50% der gesamten Abweichung χ_3^2 der einfach-exponentiellen

Anpassung ausmacht ($\chi_{sys}^2/\chi_3^2 \leq 0.5$), dann wird der einfach-exponentielle Fit als hinreichend gut angesehen. Andernfalls werden solange Punkte am Beginn des Transienten entfernt bis die schnellen Komponenten soweit ausgeschaltet sind, dass das Kriterium erfüllt wird. Ein Beispiel für dieses Vorgehen ist in Abb. 7.7 gezeigt.

Für die weitere Auswertung der Spin-Gitter-Relaxationsdaten wurden nur die einfach-exponentiellen Fits (des gesamten Datensatzes bzw. der langsamen Komponente) verwendet, weil der Fitparameter α des 4-Parameterfits nicht schlüssig mit einem mikroskopischen Relaxationsmodell erklärbar ist.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Auswerteroutinen sind in den Skripten `integ.fsc` (Phasen-, Driftkorrektur, Integration, Fehlerabschätzung), `digifilt.fsc` (Digitaler Filter) und `t1.fsc` (Fit der Magnetisierungs transienten) enthalten.

7.4.2 Aktivierungsenergien

Bei logarithmischer Auftragung der Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} gegen die reziproke Temperatur (“Arrhenius-Darstellung”) erhält man im Bereich diffusionsinduzierter Relaxation ein Maximum. Die Lage dieses Ratenmaximums auf der Temperaturachse variiert mit der NMR-Frequenz, weil bei gegebener Resonanzfrequenz ν_0 für genau eine Temperatur T_{res} das Drehen der Spins mit der Sprungrate τ_c^{-1} synchronisiert ist. Bei dieser Temperatur T_{res} gilt

$$2\pi\nu_0 \propto \tau_c^{-1} \quad . \quad (7.13)$$

Die Proportionalitätskonstante ist abhängig vom Wechselwirkungsmechanismus und von der Größenordnung 1.

Die Flankensteigungen des Ratenmaximums werden gemäß

$$T_1^{-1} \propto \exp\left(-\frac{E_{nmr}^{lT}}{k_B T}\right) \quad ; \quad T < T_{res} \quad (7.14)$$

$$T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_{nmr}^{hT}}{k_B T}\right) \quad ; \quad T > T_{res} \quad (7.15)$$

als Aktivierungsenergie des Sprungprozesses (Tieftemperaturflanke, E_{nmr}^{lT}) bzw. der langreichweitigen Diffusion (Hochtemperaturflanke, E_{nmr}^{hT}) interpretiert.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arrheniusdiagramme sind jeweils gleich skaliert um eine leichte Vergleichbarkeit auch zwischen den einzelnen Abbildungen auf den ersten Blick zu ermöglichen. Die in den einzelnen Unterabschnitten

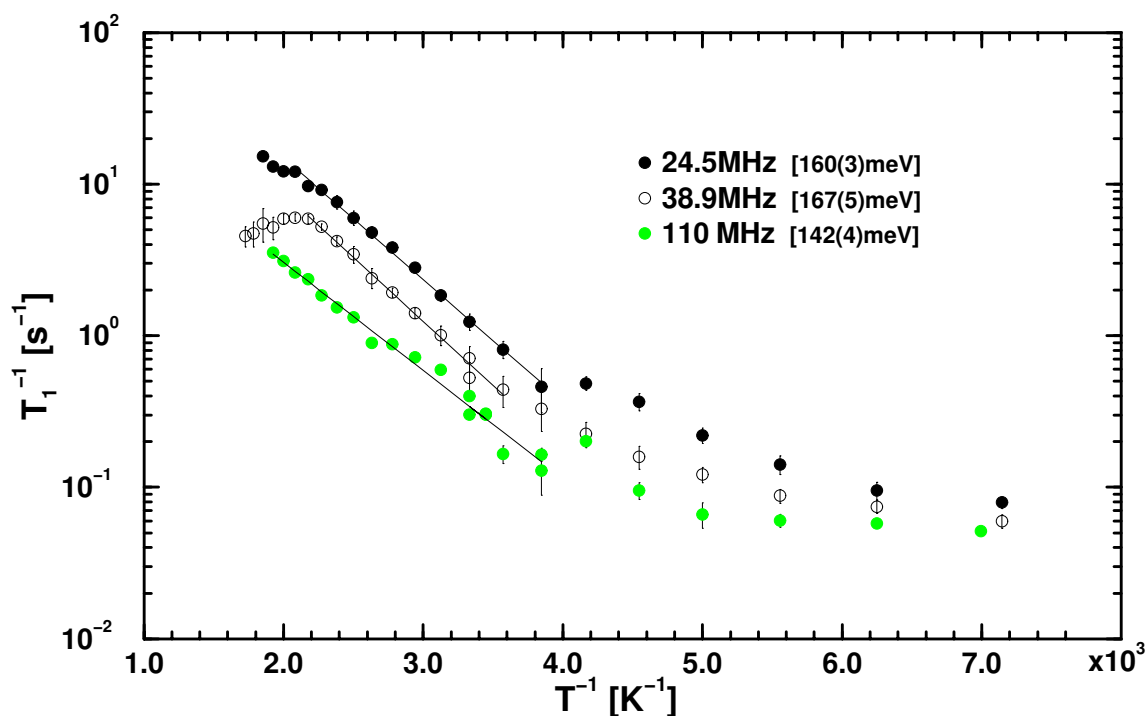


Abbildung 7.8: Relaxationsrate von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur, bei drei verschiedenen Resonanzfrequenzen. Die in der Legende angegebenen Aktivierungsenergien wurden durch lineare Regression in dem durch die durchgezogenen Linien angedeuteten Temperaturbereich ermittelt.

angegebenen Aktivierungsenergien sind am Ende dieses Abschnitts in Tab 7.2 aufgelistet.

$m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei verschiedenen Frequenzen

Bei Materialien mit ausgeprägter struktureller Unordnung setzt mit erhöhter Temperatur auch eine verstärkte strukturelle Relaxation ein, die zum Ausheilen bzw. zur Kristallisation führt. Daher ist bei diesen Substanzen in der Regel die Hochtemperaturflanke der Messung nicht zugänglich.

In Abb. 7.8 ist die Relaxationsrate von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Ab etwa 250 K wird die Relaxationsrate im Wesentlichen von der Li^+ -Diffusion bestimmt; bei tieferen Temperaturen zeigt sich ein temperaturabhängiger Untergrund der Relaxationsrate. Die Aktivierungsenergie E_{nmr}^{IT} aus dem diffusionskontrollierten Bereich wird zu 160(3), 167(5) bzw. 142(4) meV für die Messungen bei 24.5, 38.9 und 109.9 MHz bestimmt. Die Feh-

lerangabe bezieht sich lediglich auf die statistische Unsicherheit der linearen Regression. Der tatsächliche Fehler liegt bei etwa ± 9 meV bei 24.5 und 38.9 MHz bzw. bei ± 15 meV für die 110 MHz-Messung. Er ergibt sich aus der Streuung des Wertes von E_{nmr}^{lT} bei Variation des für die Anpassung ausgewählten Temperaturbereichs. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man demnach einen Wert von $E_{nmr}^{lT} \approx 160$ meV für Ionensprünge in m2-Li_xTiS₂ annehmen.

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe fällt zunächst ein deutliches Ratenmaximum bei der 38.9 MHz-Messung auf. Aus diesem Ratenmaximum ergibt sich eine Sprungrate von $\tau_c^{-1} = 2\pi\nu_0 = 2\pi \times 38.9$ MHz bei $T_{res} = 480 \pm 20$ K. Bei der Messung bei 24.5 MHz ist das Maximum nur sehr schwach ausgeprägt und von der Streuung der Messpunkte und der in diesem Temperaturbereich beginnenden schnellen strukturellen Veränderung der Probe überlagert. Bei der höchsten Frequenz wird ein Ratenmaximum in dem der Messung zugänglichen Temperaturbereich nicht erreicht.

Einfluss der Unordnung

Die Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation vom Ausmaß struktureller Unordnung in Li_xTiS₂ wird aus Abb. 7.9 deutlich. Die dort gezeigten Messdaten zu h-Li_xTiS₂ entstammen [1]. Um die Vergleichbarkeit der Daten sicherzustellen, wurden die zitierten Messungen mit der alten und einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten h-Li_xTiS₂-Probe stichprobenhaft wiederholt. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Messfehler reproduzierbar.

Amorphes Li_xTiS₂ zeigt eine gegenüber h-Li_xTiS₂ auf ein Drittel reduzierte Aktivierungsenergie E_{nmr}^{lT} von 66 meV. Die Unsicherheit des Wertes infolge Auswahl des Temperaturbereichs für die Anpassung ist hier ± 17 meV. Für m2-Li_xTiS₂ wird mit 160 meV eine nur leicht reduzierte Aktivierungsenergie gefunden.

Die Relaxationsrate beim Maximum ist bei a- und m2-Li_xTiS₂ mit $T_1^{-1} \approx 20$ s⁻¹ mehr als eine Größenordnung höher als bei der polykristallinen Modifikation. Das Ratenmaximum liegt im Fall des poly- und des nanokristallinen Li_xTiS₂ bei etwa $T_{res} = 480$ K (bei der nanokristallinen Modifikation nur als Schulter erkennbar). Bei der amorphen Probe steigt die Rate bereits bei $T_{res} = 380$ K nicht weiter an. Der bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur gemessene Untergrund ist für die poly- und nanokristalline Form ähnlich, beim amorphen Material hingegen über eine Größenordnung höher.

Offensichtlich nimmt die nanokristalline Probe hinsichtlich der Spin-Gitter-Relaxation eine Zwischenstellung zwischen a- und h-Li_xTiS₂ ein: Hinsichtlich der

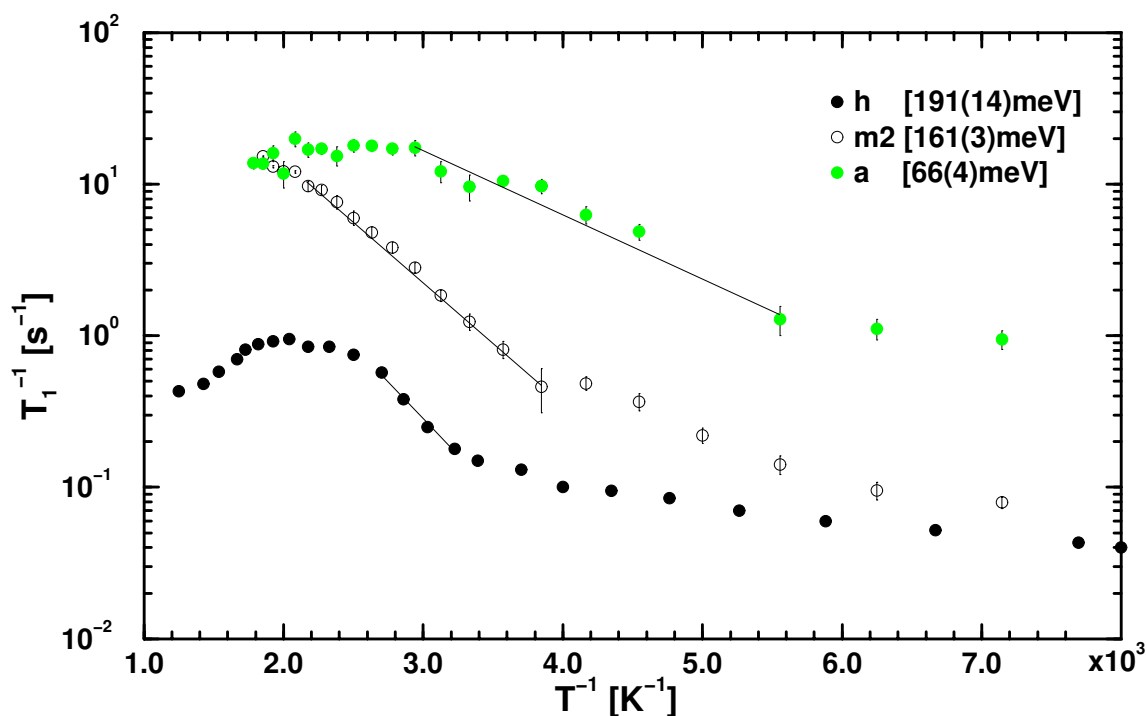


Abbildung 7.9: Relaxationsrate von amorphem, nanokristallinem und polykristallinem Li_xTiS_2 bei 24.5 MHz, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Messdaten zu $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ nach [1].

maximalen Relaxationsrate ähnelt sie der amorphen Substanz, während bezüglich der Aktivierungsenergie, des Untergrundes und der Temperatur des Ratenmaximums eine Ähnlichkeit mit $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ gefunden wird.

Die verschiedenen nanokristallinen Proben unterscheiden sich hinsichtlich der Spin-Gitter-Relaxation nicht sehr stark. Dazu sind Arrheniuskurven für $m1/2$ -, $m1$ - und $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ in Abb. 7.10 vorgestellt. Die Kurvenverläufe sind sehr ähnlich, und auch die absoluten Raten sind nahezu identisch. Die $m1$ -Probe hat die höchste Aktivierungsenergie, so dass die chemischen Unterschiede der Proben (Beladungsgrad x , Verunreinigungen) offenbar stärker wirken als ein Unterschied der Teilchengröße im Nanometerbereich (12 nm bis 20 nm nach den XRD-Ergebnissen).

Trennung von diffusionsinduzierter und Untergrund-Rate

Die in Kap. 7.4.1 vorgestellte Methode zur Separation der Beiträge verschiedener Relaxationsmechanismen zu den Magnetisierungstransienten grenzt das Zeitfenster der Messung auf einen Ausschnitt ein, in dem sich die Magnetisie-

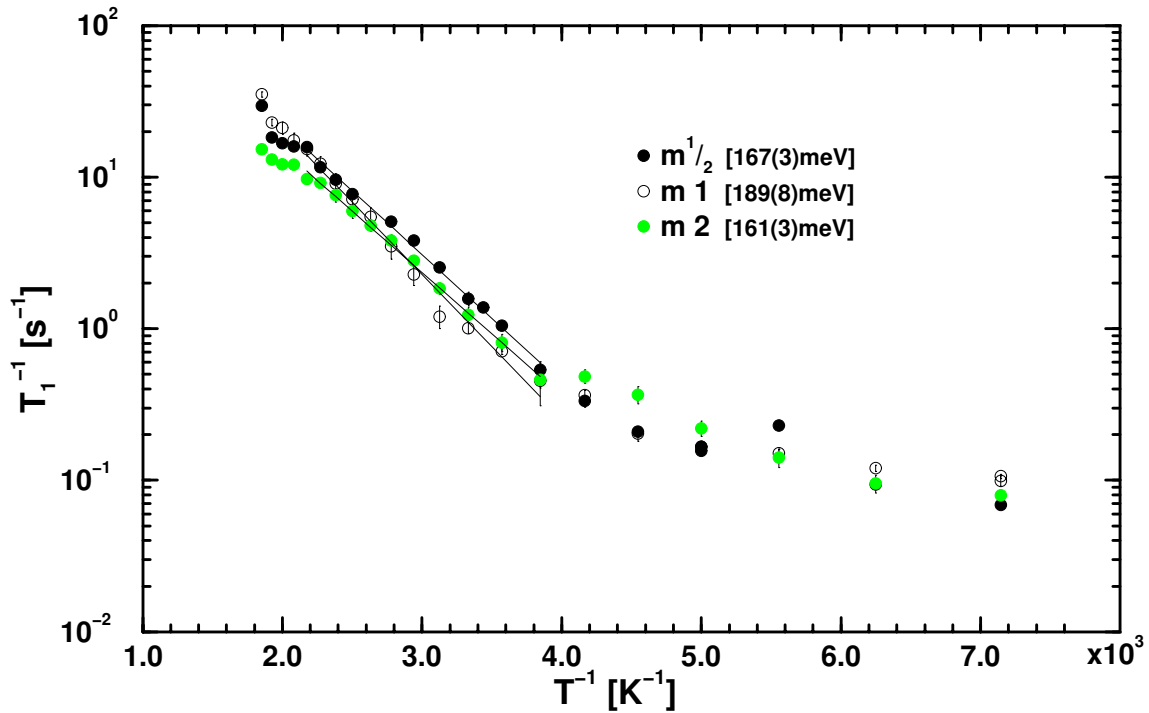


Abbildung 7.10: Relaxationsrate von nanokristallinem Li_xTiS_2 unterschiedlicher Mahldauer bei 24.5 MHz, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur.

rungsverläufe einfach-exponentiell, also mit einer einzelnen Zeitkonstante anpassen lassen. Der Unterschied zwischen der einfach-exponentiellen Anpassung der vollständigen und der auf diese Weise eingeschränkten Transienten ist in Abb. 7.11 am Beispiel von m2- Li_xTiS_2 bei einer Resonanzfrequenz von 38.9 MHz dargestellt. Im Bereich der diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanke (ab etwa 260 K aufwärts) können die Magnetisierungsverläufe einfach-exponentiell beschrieben werden. Im Bereich des Untergrundes ergibt sich allerdings ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Fits. Für die Aktivierungsenergien E_{nmr}^{IT} und die Temperatur T_{res} des Ratenmaximums folgt daraus keine Abweichung, weil die Korrektur nur in dem Bereich greift, wo die diffusionsinduzierten und die Untergrundprozesse in verschiedenen Zeitfenstern ablaufen und sich deshalb trennen lassen.

Eine weitergehende Untergrundkorrektur lässt sich unter der Annahme, die bei den tiefsten Temperaturen (hier $140 \cdot \cdot 160$ K) gemessenen Relaxationsraten seien frei von Diffusionsbeiträgen, durchführen. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate in diesem Temperaturbereich wird durch Potenzgesetz ($T_{1_{ugr}}^{-1} \propto T^\gamma$) erfasst. Der Exponent der Temperaturabhängigkeit γ wurde damit zu etwa

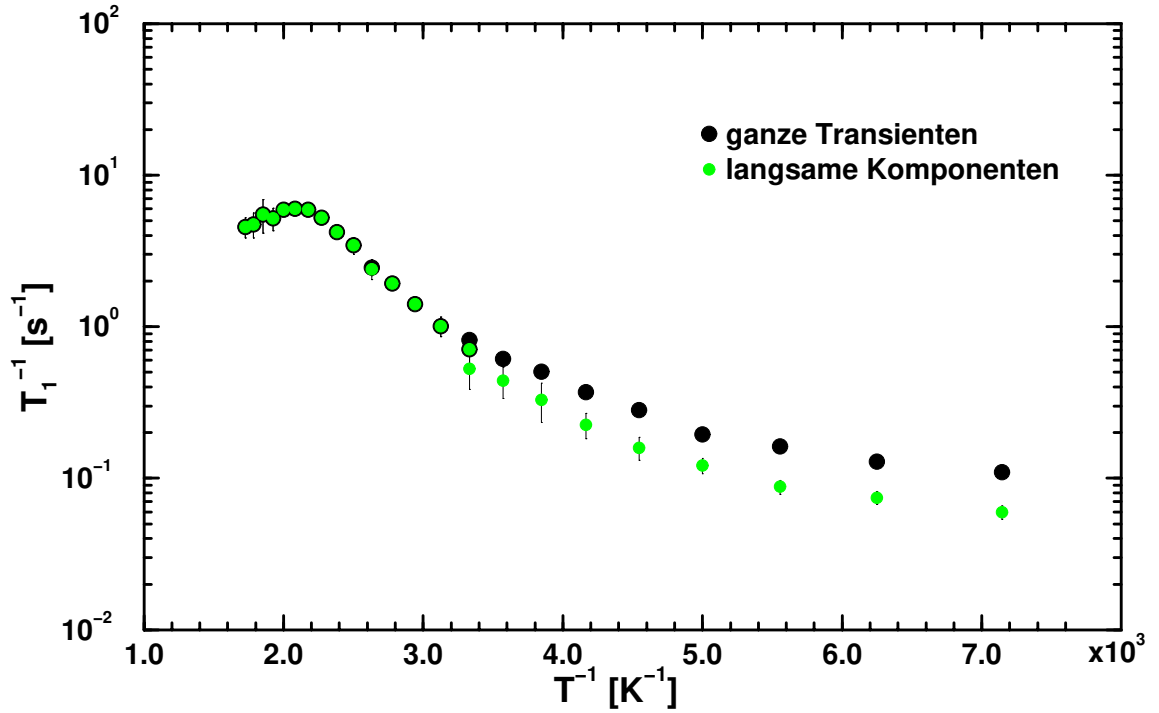


Abbildung 7.11: Relaxationsraten aus der Anpassung der vollständigen Magnetisierungstransienten bzw. nur der langsamen Komponenten von $m_2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 38.9 MHz. Zur Bestimmung der langsamen Komponente vgl. Kap.7.4.1.

1.4.1.5 bestimmt, was ein für ungeordnete Systeme durchaus typischer Wert ist [78, 79]. Aus dem Tieftemperaturbereich wird die Untergrundrate auf alle Temperaturen extrapoliert ($T_{1\text{ugr}}^{-1}$; gestrichelte Linie in Abb. 7.12) und von den gemessenen Relaxationsraten T_1^{-1} subtrahiert:

$$T_{1\text{diff}}^{-1} = T_1^{-1} - T_{1\text{ugr}}^{-1} \quad (7.16)$$

Zur Fehlerabschätzung dieser Untergrundkorrektur wird zunächst der statistische Fehler des Potenzgesetzes im Tieftemperaturbereich angesetzt. Er liegt für den Exponenten γ der Temperaturabhängigkeit der Rate bei etwa $\Delta\gamma/\gamma \approx 15\%$. Der Fehler $\Delta T_{1\text{ugr}}^{-1}$ der extrapolierten Untergrundrelaxationsraten ist temperaturabhängig gemäß

$$\begin{aligned} \Delta T_{1\text{ugr}}^{-1}(T) &= \frac{\partial T_{1\text{ugr}}^{-1}(T)}{\partial \gamma} \Delta\gamma \\ &= \Delta\gamma T_1^{-1}(T_0) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-\gamma} \end{aligned}$$

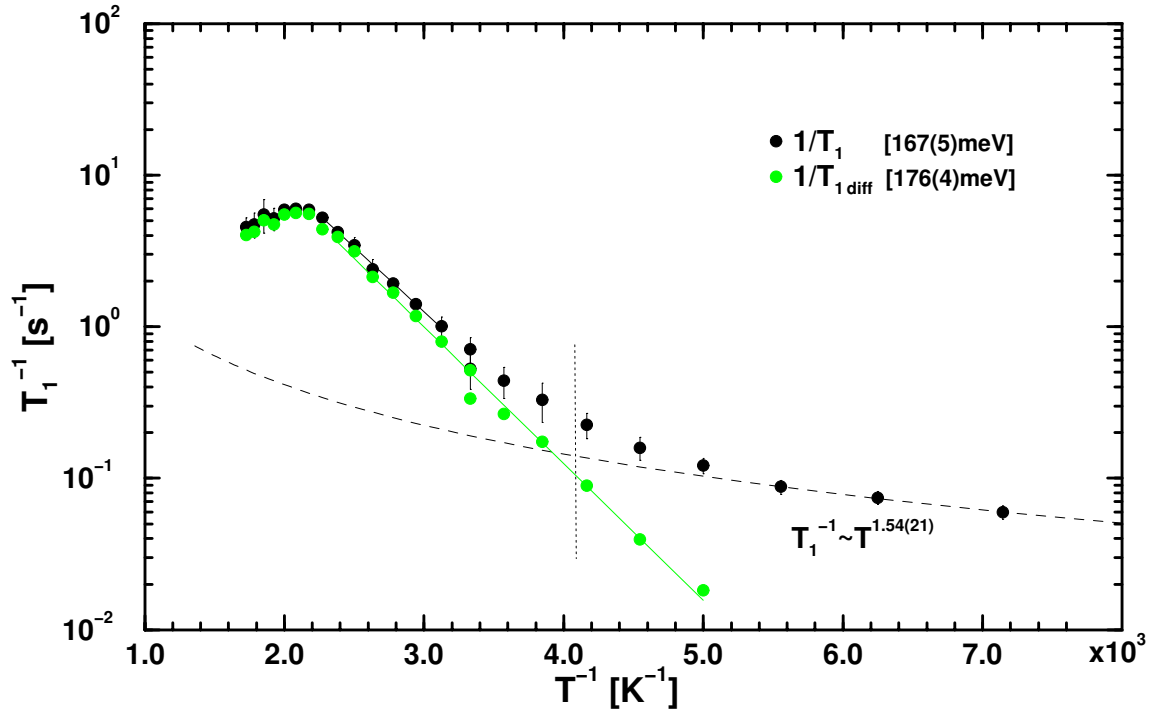


Abbildung 7.12: Relaxationsrate (langsame Komponente T_1^{-1} bzw. untergrundkorrigiert $T_{1\text{diff}}^{-1}$) von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 38.9 MHz. Der Untergrundkorrektur liegt das angegebene Potenzgesetz für den Tieftemperaturbereich zugrunde. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der daraus extrapolierten Untergrundrate wieder.

$$= \Delta\gamma T_1^{-1}(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-\gamma} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad , \quad (7.17)$$

wobei T_0 der Schwerpunkt des Temperaturbereichs ist, in dem das Potenzgesetz bestimmt wurde; hier also 150 K. Damit ergibt sich eine Unsicherheit der Extrapolation auf 300 K von etwa 5% zusätzlich zum experimentellen Fehler des Ankerpunktes $T_1^{-1}(T_0)$ von typischerweise 10%. Der Fehler eines untergrundkorrigierten Datenpunkts ist

$$\frac{\Delta T_{1\text{diff}}^{-1}}{T_{1\text{diff}}^{-1}} = \frac{\Delta T_1^{-1} + \Delta T_{1\text{ugr}}^{-1}}{T_1^{-1} - T_{1\text{ugr}}^{-1}} \quad (7.18)$$

und mit obigen Fehlermargen $\Delta T_1^{-1}/T_1^{-1} = 10\%$ für den Messwert und $\Delta T_{1\text{ugr}}^{-1}/T_{1\text{ugr}}^{-1} = 15\%$ für die Extrapolation nur dann kleiner als 50%, wenn die Untergrundrate (gestrichelte Kurve in Abb. 7.12) weniger als etwa 2/3 der gemessenen Relaxationsrate beträgt. Dieses Kriterium ist im Bild links von der senkrechten Linie erfüllt.

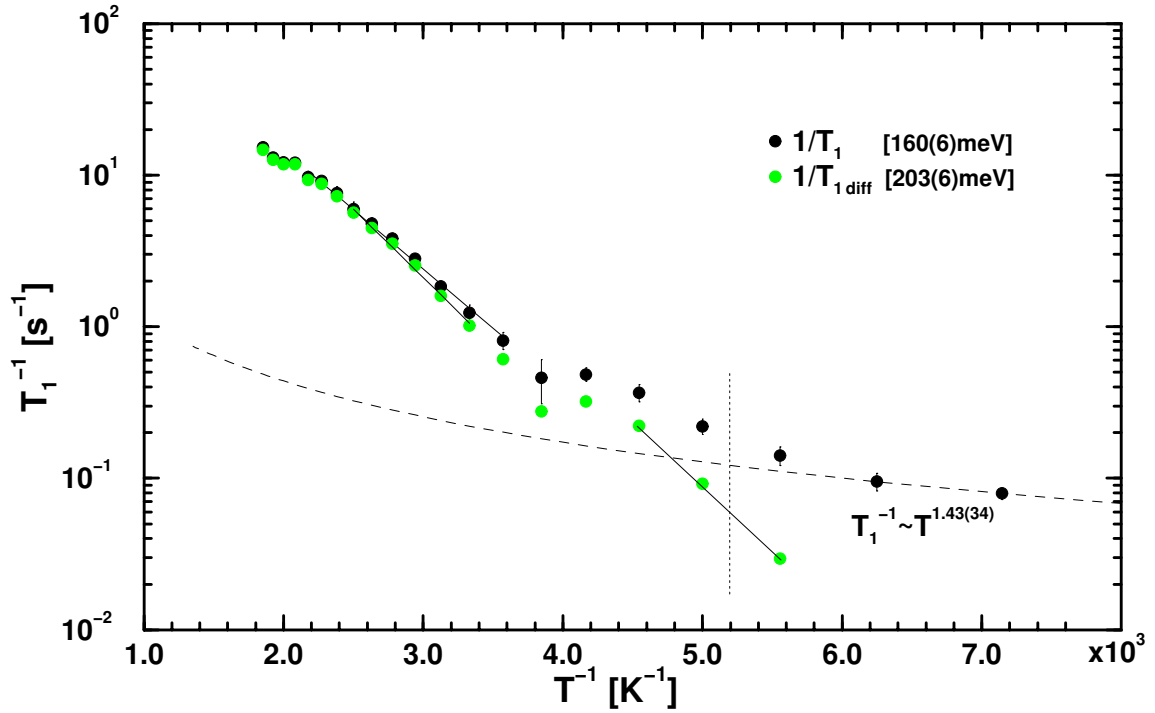


Abbildung 7.13: Relaxationsrate (langsame Komponente T_1^{-1} bzw. untergrundkorrigiert $T_{1,\text{diff}}^{-1}$) von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 24.5 MHz. Das relative Ratennormales bei 240 K wird durch die Untergrundkorrektur verdeutlicht. Die Flankensteigung ist beim Haupt- und Nebenmaximum gleich.

Die Aktivierungsenergie E_{nmr}^{lT} , die unter Berücksichtigung der auf diese Weise untergrundkorrigierten Relaxationsrate bestimmt wird, liegt etwas höher als die der Rohdaten (vgl. Tab. 7.2 am Schluss dieses Abschnitts).

Die in den Rohdaten (vgl. Abb. 7.8) sich bereits abzeichnenden relativen Ratennormales bei etwa 240 K bei $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ werden bei Anwendung der Untergrundkorrektur deutlicher erkennbar. Abb. 7.13 stellt Roh- und untergrundkorrigierte Daten gegenüber, und man erkennt, dass ein aus mehreren Datenpunkten bestehendes relatives Maximum vorliegt. Nach Anwendung der Untergrundkorrektur wird aus der Flanke des Nebenmaximums und aus der bei höherer Temperatur liegenden Flanke des Hauptmaximums dieselbe Aktivierungsenergie $E_{nmr}^{lT} = 203 \text{ meV}$ bestimmt. Allerdings ist die Unsicherheit dieses Wertes beim Nebenmaximum beträchtlich, da nur zwei der Datenpunkte einen nach Gl. 7.18 akzeptablen statistischen Fehler aufweisen.

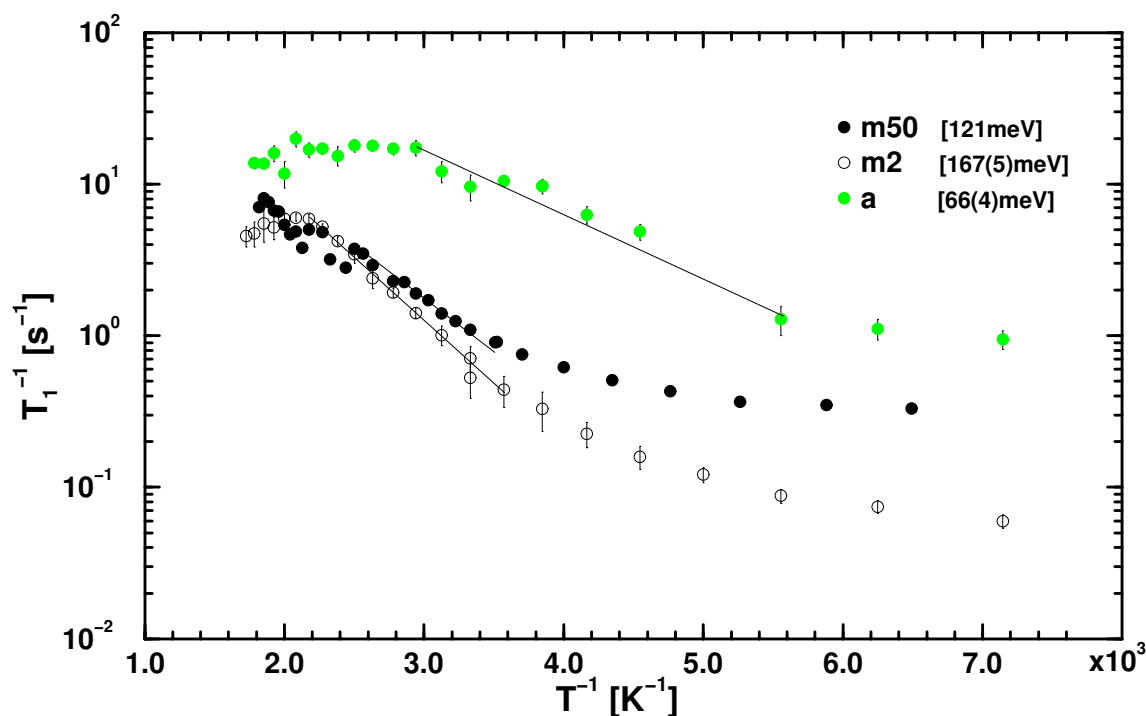


Abbildung 7.14: Relaxationsrate von ungetempertem m50-, getempertem m2- und ungetempertem a- Li_xTiS_2 , aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Hier sind nur die Aktivierungsenergien zu vergleichen, da die Proben bei unterschiedlichen NMR-Frequenzen (m50: 77.7 MHz, m2: 38.9 MHz, a: 24.5 MHz) gemessen wurden.

Einfluss des Temperns

Im Rahmen der Temperexperimente (Kap. 7.3) wurde die Bedeutung des Temperns der Proben zur Homogenisierung der Li^+ -Verteilung deutlich. Aus präparativen Gründen ist bei der Herstellung von a- Li_xTiS_2 ein solcher Tempervorgang nicht möglich. Es muss daher geprüft werden, ob die niedrige Aktivierungsenergie E_{nmr}^{lT} des amorphen Materials primär von dessen struktureller Unordnung oder von der inhomogenen Li^+ -Verteilung bestimmt wird.

Ein Vergleich von vor dem Kugelmahlen getempertem und ungetempertem m- Li_xTiS_2 (vgl. Abb. 7.14) lässt erkennen, dass die ungetemperte Probe (m50) eine signifikant kleinere Aktivierungsenergie $E_{nmr}^{lT} = 121 \text{ meV}$ hat als die getemperte (m2). Ein Teilchengröße-Effekt ist das sicher nicht, da sich selbst kürzere Zeit gemahlene Proben nicht sehr hinsichtlich E_{nmr}^{lT} unterscheiden und die Auswertung der Röntgenbeugungsmessungen (vgl. Kap. 7.1) ergeben hat, dass sich nach zwei Stunden Mahldauer die Teilchengröße durch Kugelmahlen nicht weiter re-

Material	Frequenz [MHz]	E_{nmr}^{lT} [meV]	(korr.) [meV]
h[1]	24.5	191	210
m1/2	24.5	167	—
m1	24.5	189	200
m2	24.5	160	203
a*	24.5	66	63
m2	38.9	167	176
m2	109.9	142	—
m50*	77.7	121	—

Tabelle 7.2: **Aktivierungsenergien E_{nmr}^{lT} von Li_xTiS_2 aus den Relaxationszeitmessungen im ortsfesten Koordinatensystem** Bei den mit (*) bezeichneten Proben wurde die Li^+ -Verteilung nicht homogenisiert (vgl. Kap. 7.3). In der letzten Spalte sind, soweit möglich, die E_{nmr}^{lT} -Werte nach Untergrundkorrektur aufgelistet.

duzieren lässt. Die Platzwechsel der Li^+ -Ionen im amorphen Material sind mit $E_{nmr}^{lT} = 66$ meV noch deutlich schwächer aktiviert, so dass eine wesentlich von der Unordnung bestimmte Absenkung der Aktivierungsbarriere gefolgert werden kann.

7.4.3 Frequenzabhängigkeit

Die Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate kann Aufschluss über den Relaxationsmechanismus[62], die Dimensionalität des Bewegung[31] und kooperative Sprungprozesse[80] geben. Dazu sind Messungen nötig, deren statistische Sicherheit eine zuverlässige Aussage insbesondere darüber ermöglicht, ob bei Annahme eines Potenzgesetzes

$$T_1^{-1} \propto \nu_0^{-\beta} \quad (7.19)$$

der Exponent β signifikant größer oder kleiner als 1 ist, wenn im Temperaturbereich der diffusionsbedingten Tieftemperaturflanke gemessen wird. Für Aussagen zur Dimensionalität wird zusätzlich die Frequenzabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke benötigt, die hier experimentell nicht zugänglich ist. Wenn die Frequenzabhängigkeit aus mehreren temperaturabhängigen Messreihen extrahiert wird, sind die Unsicherheiten sehr groß. Das gilt speziell bei strukturell ungeordneten Materialien, die die Verwendung jeweils neuer Proben für jede temperaturabhängige Messreihe erfordern, so dass die Messungen bei verschiedenen Frequenzen dann auch an unterschiedlichen Proben durchgeführt würden.

Deshalb wurden die frequenzabhängigen Messungen hier separat bei 296 K mit jeweils *einer* Probe h-, m¹/2-, m1-, m2- und a- Li_xTiS_2 gemacht, wobei unter zy-

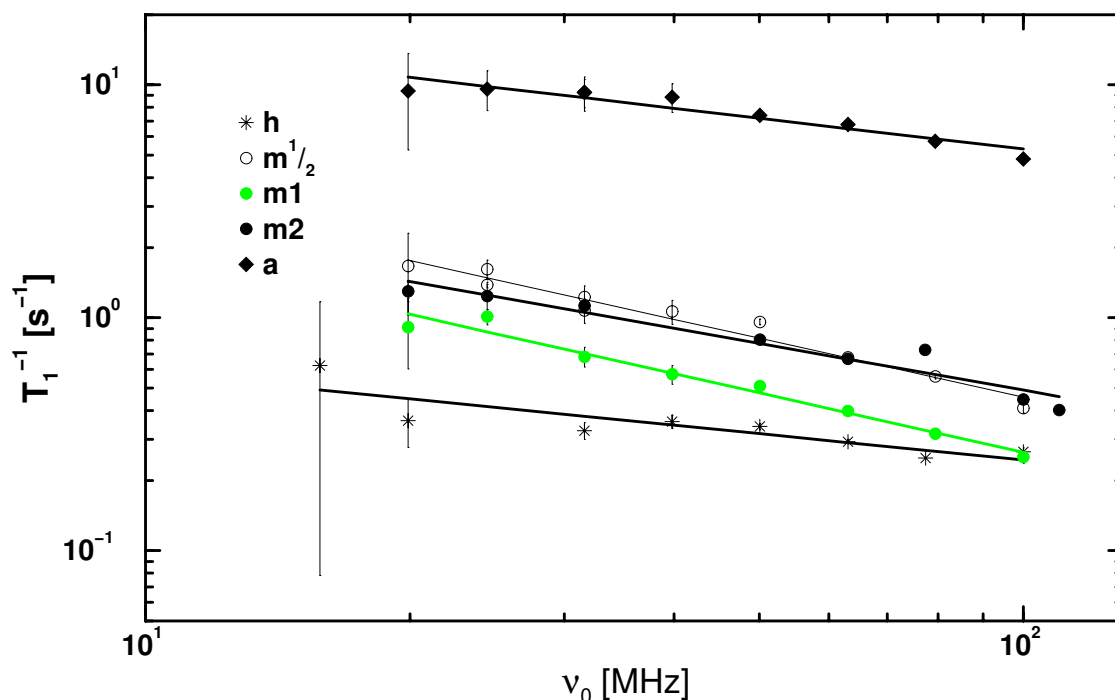


Abbildung 7.15: Relaxationsrate von h-, m1/2-, m1-, m2- und a-Li_xTiS₂ bei 296 K, aufgetragen gegen die Resonanzfrequenz. Die Geraden sind Regressionsgeraden jeweils durch die gesamten Datensätze.

klischem Durchtauschen der Proben das äußere Magnetfeld variiert wurde. Diese Technik nutzt die einfache Feldvariation des Kryomagneten aus und nimmt dabei eine erhöhte Drift und Inhomogenität des Magnetfelds in Kauf, die aber wegen der in Kap. 7.4.1 vorgestellten Driftkorrektur und der nicht benötigten spektralen Auflösung hier nicht weiter stören. Der Heliumverbrauch ist bei derartigen Experimenten allerdings erheblich, weil zur Ladung des Magneten ständig ein Kupferrohr als elektrischer Kontakt im Kryostaten des Magneten verbleiben muss.

Die Ergebnisse der frequenzabhängigen Messungen, doppelt-logarithmisch aufgetragen in Abb. 7.15, liefern für alle Materialien eine sublineare Frequenzabhängigkeit. Der Exponent β ist für amorphes und nanokristallines Material im Rahmen der Messgenauigkeit identisch (vgl. Tab. 7.3).

Bedingung für die Zuverlässigkeit dieser Messungen ist, dass bei der gewählten Temperatur die Datenpunkte aller Frequenzen im Bereich der diffusionsinduzierten Relaxation und unterhalb des Ratenmaximums bei der jeweiligen Frequenz liegen (entsprechend der Tieftemperaturflanke in der Arrheniusdarstellung). In der Nähe des Ratenmaximums wie auch im Bereich des Untergrunds nimmt die

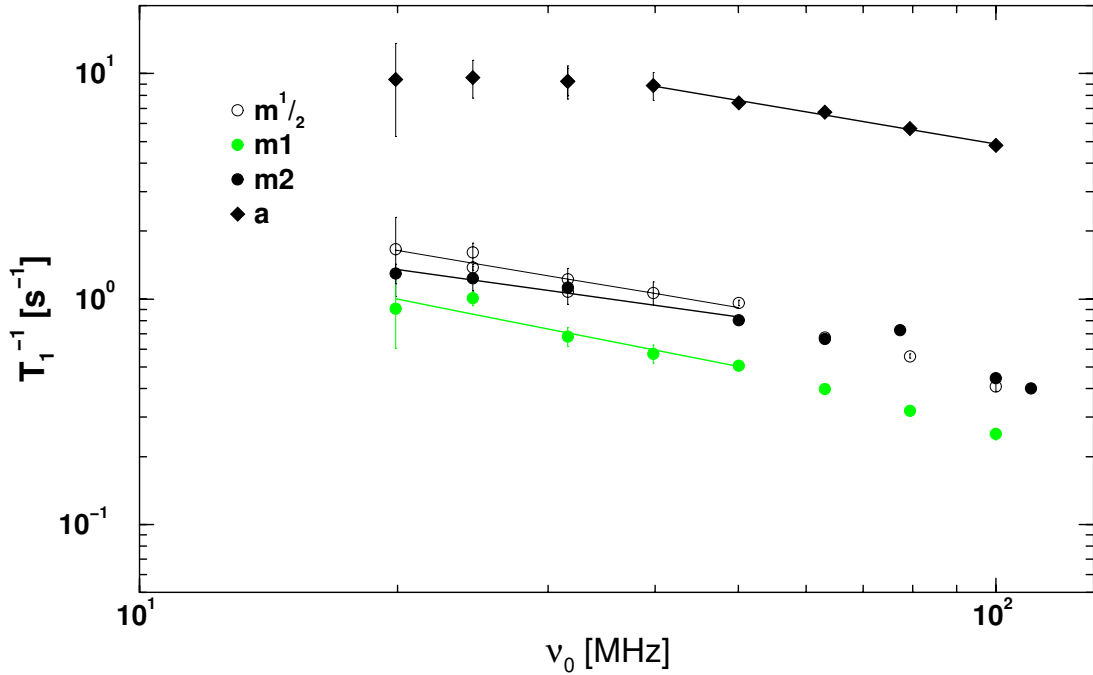


Abbildung 7.16: **Relaxationsrate von $m1/2$ -, $m1$ -, $m2$ - und a - Li_xTiS_2 bei 296 K, aufgetragen gegen die Resonanzfrequenz.** Die Geraden sind Regressionsgeraden jeweils durch den gut mit Gl. 7.3 beschreibbaren Frequenzbereich. Die Messdaten sind dieselben wie in Abb. 7.15

h	m1/2	m1	m2	a
0.374(91)	0.839(59)	0.847(59)	0.668(74)	0.441(54)
—	0.64(11)	0.75(16)	0.526(85)	0.643(35)

Tabelle 7.3: **Exponenten β (nach Gl. 7.19) der Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate von Li_xTiS_2 bei 296 K.** Obere Zeile: Gl. 7.19 angewandt auf den gesamten Datensatz; untere Zeile: Berücksichtigung nur des zweifelsfrei zur diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanke gehörenden Frequenzbereichs, vgl. Text.

Frequenzabhängigkeit ab. In Abb. 7.16 sind dieselben Messdaten noch einmal gezeigt; die Regressionsgeraden geben hier die konservativere Abschätzung des durch das Potenzgesetz Gl. 7.19 repräsentierten Frequenzbereichs wieder. Bei der polykristallinen Probe ist der Untergrundanteil an der gemessenen Rate durchweg zu hoch um vergleichbare Werte zu liefern. In [1] wird für $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ eine lineare Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate ($\beta \approx 1$) bei 400 K angeführt.

Die Fitergebnisse der hier gezeigten Regressionen sind in der unteren Zeile von Tab. 7.3 aufgelistet.

7.4.4 Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Atomare Sprungprozesse mit Frequenzen im kHz-Bereich können mit Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$) untersucht werden. Die Spinpolarisation wird dabei —wie im Falle der Messungen im ortsfesten System— durch das äußere Magnetfeld B_0 vorgegeben; die “gelockten”, d.h. an die Richtung des effektiven Magnetfelds während des Lockingpulses gebundenen Spins relaxieren dann zum Gleichgewichtswert im effektiven Feld, wobei Spinübergänge mit Frequenzen um die Lockingpulsfrequenz auftreten.

Die Magnetisierungstransienten sind bei Messung im rotierenden System deutlich nichtexponentiell. Bei einer Anpassung gemäß

$$M(\tau) = M_0 \exp \left[- \left(\frac{\tau}{T_{1\rho}} \right)^\alpha \right] \quad (7.20)$$

liegt der Streckungsexponent α im Bereich $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ und ist abhängig von dem Zeitbereich, in dem die Locking-Pulsdauer τ variiert wird. In Abb.7.17 sind vier unter ansonsten identischen Bedingungen aufgenommene Transienten *in logarithmischer Darstellung* gezeigt.

Die bei den Messungen im ortsfesten System verwendete Methode zur Separation der langsamen Relaxationskomponente versagt hier, weil die Nichtexponentialität so ausgeprägt ist, dass beim fortschreitenden Begrenzen des Zeitfensters die einfach-exponentiell gefittete Relaxationszeit nicht konvergiert. Damit gleichbedeutend ist die Feststellung, dass eine in der Auftragung der Abb.7.17 durch die Datenpunkte bei den längsten Lockingpulsdauern gelegte Gerade noch mit einem systematischen Fehler behaftet ist.

Trotz dieser Problematik ist es möglich, *intern* vergleichbare T_1 -Werte aus den Rohdaten zu extrahieren, indem nur solche Transienten berücksichtigt werden, bei denen eine gestreckt-exponentielle Anpassung denselben Exponenten α liefert. Das entspricht der Forderung nach Ähnlichkeit (im geometrischen Sinn) der Transienten. Für solche ähnlichen Magnetisierungsverläufe ist der Beitrag der für die Ionendiffusion relevanten langsamen Komponente zur Magnetisierung in dem jeweiligen Zeitfenster identisch. Damit können die langsamen Relaxationskompo-

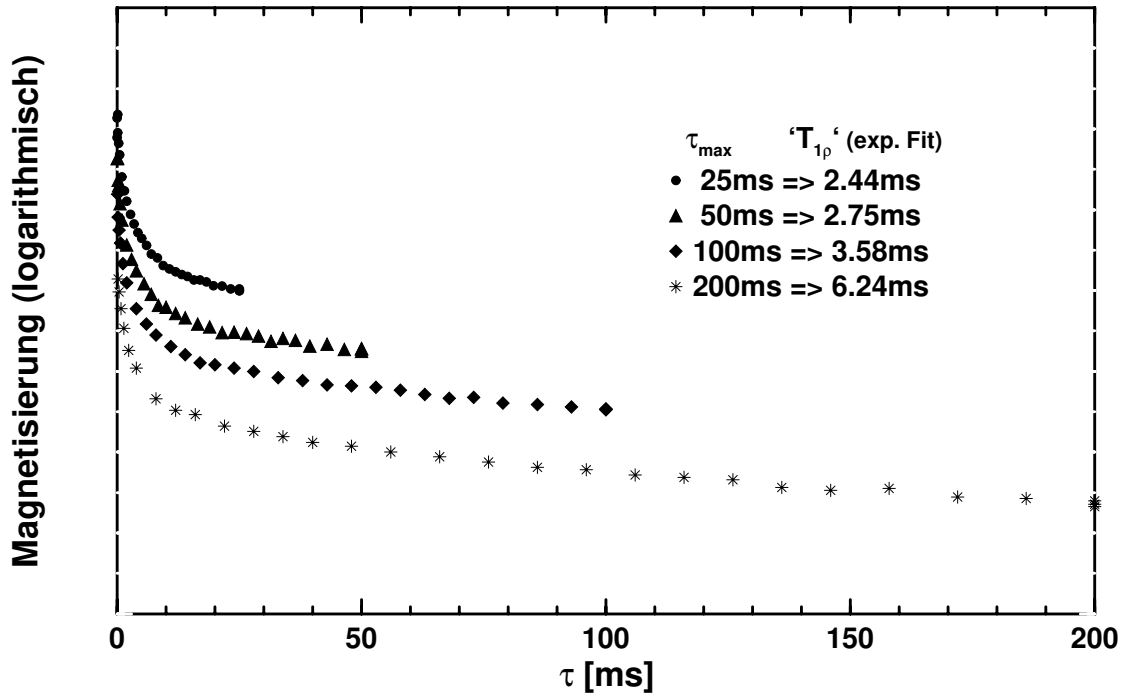


Abbildung 7.17: Magnetisierungstransient von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ im rotierenden Koordinatensystem bei 140 K und einer Frequenz von $\nu_1 = 9.9$ kHz. Es sind vier Messungen mit unterschiedlichem vermessenem Zeitbereich (aber ansonsten identischen Bedingungen) und die jeweils aus einfach-exponentieller Anpassung ($\alpha = 1$) gewonnenen $T_{1\rho}$ -Werte gezeigt. Die Kurven sind entlang der Ordinate gegeneinander verschoben dargestellt.

nenten, die aus *diesen* Transienten gewonnen werden, untereinander verglichen werden. *Nicht* vergleichbar sind hingegen die Absolutwerte der so ermittelten Raten mit denen, die anderen Zeitfenstern entnommen werden.

Für eine Resonanzfrequenz von 9.9 kHz im Lockingfeld gemessene Relaxationsraten sind in Abb. 7.18 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Aktivierungsenergie, E_{nmr}^{lT} , die aus der Tieftemperaturflanke des Ratenmaximums ermittelt wird, ist mit 75 meV bei nanokristallinem Li_xTiS_2 erheblich niedriger als bei derselben Probe im ortsfesten Koordinatensystem (160 meV). Die in [1] bestimmte $T_{1\rho}$ -Rate von $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ ist in Abb. 7.18 mit angegeben; diese Werte sind jedoch nicht vergleichbar mit den hier gemessenen, da jeweils die schnellen Relaxationskomponenten ausgewertet wurden.

Es fällt jedoch auf, dass bei $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ und bei $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ die Relaxationsratenmaxima jeweils symmetrisch sind und bei ähnlicher Temperatur auftreten. Ein

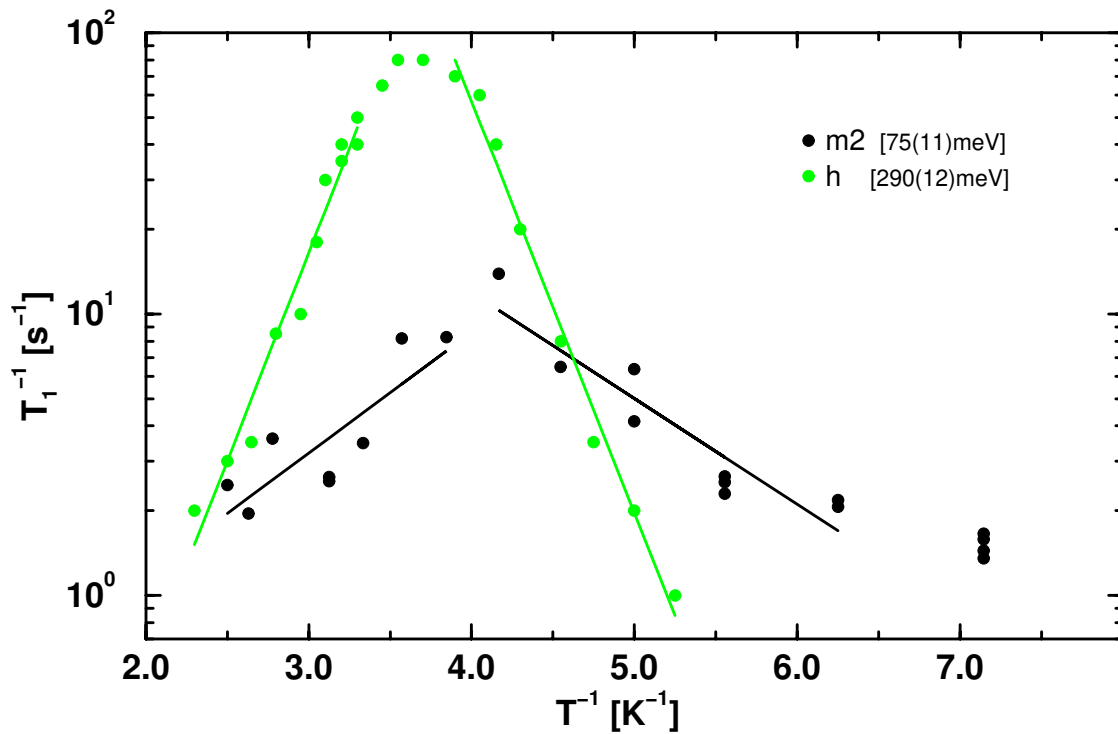


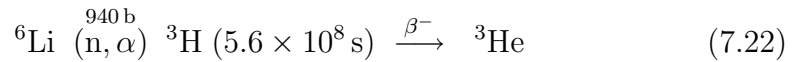
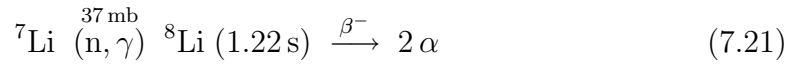
Abbildung 7.18: Arrheniusplot der Spin-Gitter-Relaxationsrate im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}^{-1}$ von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 9.9 kHz. Die Werte zu $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ stammen aus [1]. Absolute Raten der beiden Kurven sind nicht vergleichbar (s. Text).

symmetrisches Maximum wurde bei $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ auch bei Frequenzen des ortsfesten Koordinatensystems (T_1) gefunden, während die Hochtemperaturflanke bei den ungeordneten Modifikationen wegen des Ausheilens bei hohen Temperaturen nicht zugänglich ist.

Bei der in Kap. 5.1.2 vorgestellten alternativen Technik, Spin-Gitter-Relaxation im kHz-Bereich zu messen (T_{1e}), tritt erfahrungsgemäß bei ungeordneten Ionenleitern[18] das Problem nichtexponentieller Relaxation ebenfalls auf. In der zitierten Arbeit wurden gestreckt-exponentielle Anpassungen mit einem Streckungsexponenten $\alpha=0.3$ (dort β genannt) durchgeführt. Dabei wurde α nicht mit angepasst sondern festgehalten. Dieses Verfahren berücksichtigt nicht die unterschiedliche Qualität des Fits bei Anwendung in verschiedenen Zeitfenstern. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wird der Effekt der Auswahl des für den interessierenden Relaxationsprozess relevanten Zeitfensters (vgl. Abb. 7.17) deutlich. Dem oben beschriebenen Auswerteverfahren wurde daher der Vorzug gegeben.

7.4.5 ^8Li Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (β -NMR)

Für die Messung der ^8Li Spin-Gitter-Relaxationsrate $^8T_1^{-1}$ durch β -strahlungsdetektierte NMR nach Neutroneneinfang sind erheblich größere Probenmengen erforderlich, weil der Neutronenfluss im Neutronenleiter und konkurrierende Kernreaktionen in Probe und Probenumgebung die ^8Li -Konzentration beschränken. Um effektive Messungen durchführen zu können, ist es daher wichtig, solche Nuklide zu vermeiden, die entweder einen hohen Neutroneneinfangquerschnitt (Verlust von Neutronen für die gewünschte Kernreaktion) oder β -strahlende Reaktionsprodukte (unerwünschte β -Untergrundzählrate) besitzen. Für Messungen an ^8Li in Materialien mit natürlicher Isotopenzusammensetzung treten die beiden Reaktionen



in Konkurrenz. Angegeben sind bei den Primärreaktionen die Reaktionsquerschnitte für thermische Neutronen und bei den Zwischenprodukten die mittlere Lebensdauer. Aus dem Vergleich der beiden Reaktionsquerschnitte, deren Verhältnis bei Verwendung kalter Neutronen gleich bleibt, wird deutlich, dass auch bei nur 7.5% natürlichem ^6Li -Gehalt die unerwünschte Reaktion dominiert. Aus diesem Grund war zunächst geplant, isotonenreines $^7\text{Li}_x\text{TiS}_2$ herzustellen, indem Bu^7Li zur Interkalation verwendet würde. Da Bu^7Li nicht als Standardchemikalie käuflich ist, wurde versucht, es aus Butylbromid und ^7Li -Metall selbst herzustellen. Die in der Literatur[81] beschriebene Synthese wurde mehrfach am Institut für Organische Chemie in Zusammenarbeit mit Christian Clausen versucht. Die Reaktion setzt nur dann richtig ein, wenn das eingesetzte Lithium massiv mit Natrium verunreinigt ist, was für handelsübliches, nicht aber für das isotonenreine Lithium der Fall ist. Eine gezielte Verunreinigung durch Zusammenschmelzen scheiterte an der Ausbildung von Passivierungsschichten auf den Metalloberflächen, so dass die Versuche schließlich aufgegeben werden mussten. Ein weiteres Problem zeigte sich bei der Auswahl der Probengefäße. Für Messungen unterhalb Raumtemperatur hat sich Mylar-Folie als sehr brauchbar erwiesen, aber weil bei der Untersuchung der Li^+ -Diffusion in Li_xTiS_2 der Bereich oberhalb Raumtemperatur interessant ist, mussten schmelzsichere Probenbehälter gefunden werden. Quarzglas ist hinsichtlich der enthaltenen Nuklide unproblematisch, allerdings nicht sehr leicht zu verarbeiten. Es wurde ein Quarzglasbehälter ge-

baut, der aus zwei runden Platten ($\varnothing = 38$ mm), die mit einem 3 mm langen Glasrohr gleichen Durchmessers verschmolzen sind, besteht. Befüllt wird das Gefäß über ein angesetztes Glasrohr mit Normschliff. Diese Konstruktion wurde für $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ verwendet. Infolge Spannungen an den Nahtstellen ist dieses Gefäß schon nach kurzer Heizperiode gesprungen, so dass die Messungen abgebrochen werden mussten. Für $\text{m2-Li}_x\text{TiS}_2$ wurde dann ein –zwar sicheres– Gefäß aus einem platt gedrückten Edelstahlrohr mit eingeschweißtem Boden und Deckel gebaut, das allerdings wesentlich mehr Neutronen absorbiert und einen erheblich höheren Untergrund erzeugt.

Über die ^8Li -Messungen kann daher nur vorläufig Bilanz gezogen werden; die Messbedingungen waren aus den genannten Gründen weit vom Idealzustand entfernt. Trotzdem lassen sich einige Fakten aus den Messdaten ableiten.

An $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ wurde $^8T_1^{-1}$ bei 1.39 T im Temperaturbereich 295 ··· 350 K und bei 295 K feldabhängig von 119 mT bis 1.39 T gemessen. Bei $\text{m2-Li}_x\text{TiS}_2$ liegen Messergebnisse für Temperaturen von 150 K bis 440 K bei 464 mT und feldabhängig von 58 mT bis 464 mT bei 295 K vor.

Die Asymmetrie der β -Zählrate wurde ermittelt, indem zunächst die Zählraten der beiden Zähler einfach-exponentiell angepasst wurden und dann die Asymmetrie nach Gl. 5.14 aus den gefitteten Raten bestimmt wurde. Dieses Verfahren minimiert Rauscheffekte; es ist wenig fehlerträchtig, wenn es keine anderen β -Strahler in Probe und Probenumgebung mit ähnlicher Lebensdauer wie der des Sondenkerns gibt, so dass alle fremden Zerfälle in einem konstanten Untergrund zusammengefasst werden können.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten $^8T_1^{-1}$ -Werte sind durch eine einfach-exponentielle Anpassung gemäß

$$a(t) = a_0 \exp\left(-\frac{t}{^8T_1}\right) \quad (7.23)$$

aus den Asymmetrietransienten gewonnen worden. Ein alternativer Ansatz mit wurzelförmiger Zeitabhängigkeit im Exponenten, bei dem lokaler Unordnung Rechnung getragen wird, liefert für $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ schlechtere Fitergebnisse; bei $\text{m2-Li}_x\text{TiS}_2$ lässt sich anhand der Fehlerquadrate nicht zweifelsfrei entscheiden, welcher Anpassung der Vorzug zu geben ist. Daher wird auch hier zur besseren Vergleichbarkeit das exponentielle Modell verwendet.

Die temperaturabhängigen Messungen an Li_xTiS_2 werden in Abb. 7.19 vorgestellt. Für $\text{m2-Li}_x\text{TiS}_2$ sind die meisten Messpunkte im Tieftemperaturbereich

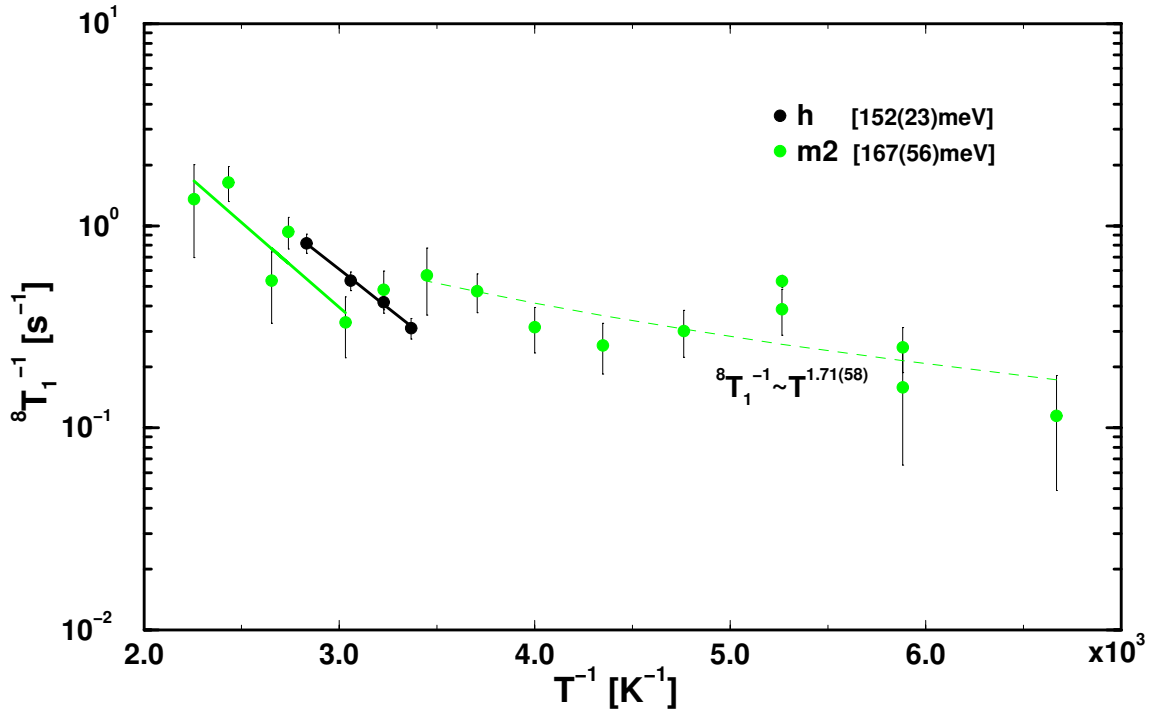


Abbildung 7.19: ^8Li Spin-Gitter-Relaxationsrate von h- und m2- Li_xTiS_2 , aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Zu vergleichen sind nur die Aktivierungsenergien, da die Messungen bei verschiedenen Feldern (h: 1.39 T; m2: 464 mT) gemacht wurden. Die gestrichelte Linie entspricht einem Potenzgesetz, das an die Tieftemperaturdaten angepasst wurde.

aufgenommen worden. Eine Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $^8T_1^{-1}$ in Form eines Potenzgesetzes wird am besten mit einem Exponenten $\gamma = 1.71(58)$ beschrieben. Bei den höchsten Messtemperaturen, etwa von Raumtemperatur bis 440 K, zeigt sich eine steilere Temperaturabhängigkeit, die als diffusionsinduziert gelten kann. Die aus diesem Bereich bestimmte Aktivierungsenergie $^8E_{nmr}^{LT} = 167(56)$ meV deckt sich gut mit dem Wert aus den ^7Li -Messungen (vgl. Kap. 7.4.2). Für polykristallines Li_xTiS_2 wird eine Aktivierungsenergie von 152(23) meV bestimmt; diese kann freilich nur als untere Schranke angesehen werden, da nach den Ergebnissen der ^7Li -Messungen der hier vermessene Temperaturbereich im Gebiet des Übergangs vom Untergrund zur bewegungsinduzierten Tieftemperaturflanke liegen dürfte.

Die Magnetfeldabhängigkeit, die der Frequenzabhängigkeit in der konventionellen NMR entspricht, ist mit einem Exponenten $\beta = 0.65(13)$ (vgl. Abb. 7.20) bei h- Li_xTiS_2 in guter Übereinstimmung mit dem aus ^7Li -Messungen bestimmten Wert

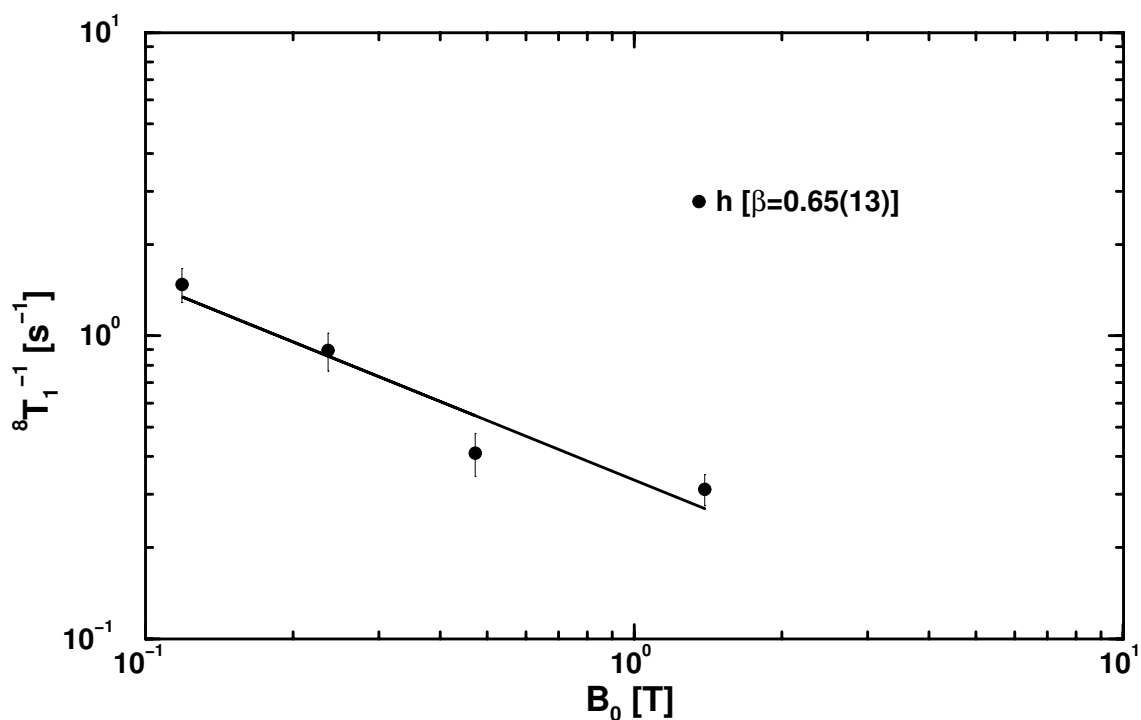


Abbildung 7.20: ${}^8\text{Li}$ Spin-Gitter-Relaxationsrate von $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 295 K, aufgetragen gegen das äußere Magnetfeld.

(vgl. Kap. 7.4.3). Beim $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ lässt sich wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses aus den Messdaten kein Exponent für die Frequenzabhängigkeit ableiten.

7.5 NMR-Spektren — Bewegungsverschmälerung

7.5.1 Datenbearbeitung

Summation von FIDs

NMR-Spektren werden durch Fourier-Transformation von FIDs gewonnen. Im einfachsten Fall genügt zur Aufnahme eines Spektrums ein beliebig langer Hochfrequenzpuls, nach dessen Ende die in der Sende- und Empfangsspule induzierte Spannung (FID) aufgenommen wird. Wichtig ist dabei, dass die Datenaufnahme nicht abgebrochen wird, bevor das Signal auf praktisch Null abgefallen ist. Umgekehrt tragen Datenpunkte am Ende des FID lediglich Rauschen zum Gesamtsig-

nal bei. Es gibt also unter gegebenen Bedingungen jeweils eine für die Aufnahme von Spektren optimale Kombination von Speicherfrequenz (Spektralweite) und -tiefe, die mithin von der Abklingcharakteristik des FID, also von der Relaxationszeit T_2^* bestimmt wird.

Für T_1 -Messungen werden für die Integration der FIDs nur die ersten Datenpunkte des FID (mit hoher Intensität) benötigt. Deshalb ist für diese Messungen eine hohe Speicherfrequenz von Bedeutung, während die Speichertiefe eher unwichtig ist.

Wenn T_2^* nicht zu langsam ist, lässt sich gut ein Kompromiss zwischen beiden Anforderungen finden, und beide Auswertungen können mit denselben Rohdaten gemacht werden. Die für die Spektren eigentlich nicht erforderliche Sättigungspulsfolge stört dabei nicht. Für ein Spektrum wird in der Regel ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, d.h. eine größere Anzahl von Aufmittlungen benötigt. Das kann bei einer kombinierten Messung dadurch erreicht werden, dass FIDs mit unterschiedlich langer Wartezeit τ der Sättigungspulsfolge addiert werden. Dieses Verfahren wurde hier angewendet: Es wurden jeweils die FIDs mit mehr als 70% der Gleichgewichtsmagnetisierung addiert. Ein Vergleich mit auf konventionelle Weise gemessenen Spektren zeigt keinerlei Unterschied in der Linienform; es werden lediglich einige Aufmittlungen mehr gebraucht um gleich gute Statistik zu erhalten, weil die Verwendung von FIDs mit kleinerer als der Gleichgewichtsmagnetisierung kompensiert werden muss. Der große Vorteil dieser Technik ist neben der Zeitersparnis die Tatsache, dass Relaxation und Spektrum zugleich an derselben Probe gemessen werden kann, so dass man für ungeordnete Materialien schwierige Vergleiche von Proben in unterschiedlichem Temperzustand vermeiden kann.

Zero Filling

Bei der diskreten Fouriertransformation ist die Zahl der Datenpunkte der Transformierten gleich der Zahl der Datenpunkte im Rohdatensatz. Wenn der Rohdatensatz (hier: FID) am Ende Datenpunkte ohne verwertbaren Informationsgehalt, also reines Rauschen, enthält, kann man diese durch Nullen ersetzen ohne damit einen Fehler zu machen. Anstatt diese Rausch-Datenpunkte erst aufzunehmen, kann man folglich auch direkt Nullen an den Datensatz anhängen. Der Effekt ist eine größere Anzahl von Datenpunkten in dem eigentlich interessierenden Bereich der Spektrallinie. Damit wird natürlich kein Informationsgehalt erzeugt, aber die

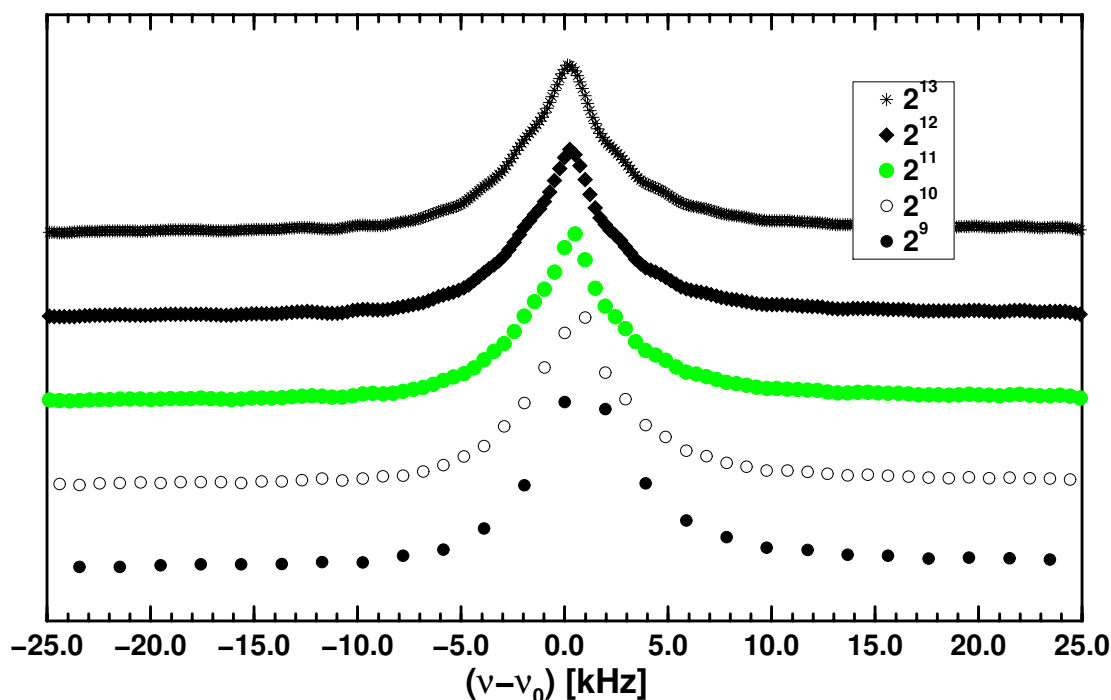


Abbildung 7.21: Spektrum von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 24.5 MHz und 140 K. Gezeigt sind das aus den Rohdaten (2^9 Punkte) fouriertransformierte Spektrum sowie Spektren mit Zero Filling auf 2^{10} , 2^{11} , 2^{12} und 2^{13} Punkte. Die Spektren sind entlang der Ordinaten gegeneinander verschoben.

ohnehin vorhandene Information wird deutlicher erkennbar (für das menschliche Auge und für mathematische Algorithmen, die sich auf die Umgebung einer gegebenen Spektrallinie konzentrieren). Zero Filling führt zu einem Fehler, wenn der Rohdatensatz an einer Stelle abgebrochen wird, an dem das Signal noch nicht auf Null ausgelaufen ist. Kleine Frequenzen würden dann abgeschnitten, und die Spektren wären von einer Schwingung überlagert. Zur Verdeutlichung des erwünschten Effekts des Zero Filling sind in Abb. 7.21 mehrere Spektren gezeigt, die auf demselben Rohdatensatz beruhen und mit zunehmender Anzahl von Nullen aufgefüllt wurden. Eine gute Erklärung der Zero-Filling-Technik ist in [82] gegeben.

Bei den hier vorliegenden Spektren wurde, wo möglich, mit Zero Filling bis zu $2^{13} = 8192$ Datenpunkten gearbeitet. Die Rohdatensätze umfassen in der Regel $2^{10} \dots 2^{12}$ Punkte.

Die in Kap. 7.4.1 beschriebenen Techniken zur Phasen- und Driftkorrektur und zum Ausfiltern von Störlinien wurden hier sinngemäß angewendet. Zur Auswer-

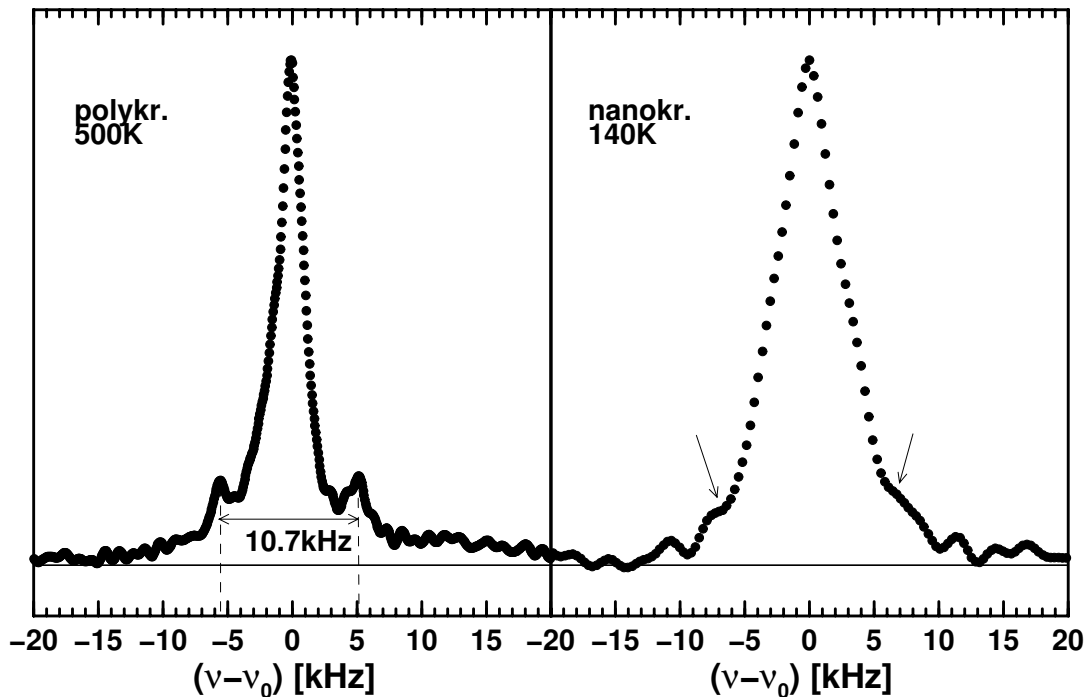


Abbildung 7.22: Spektren von $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 500 K und $m1\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 140 K. Bei der polykristallinen Probe sind bei bereits leicht bewegungsverschmälterter Zentrallinie deutlich Quadrupolsatelliten zu sehen. Bei $m1\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ sind diese nur bei Temperaturen des starren Gitters als Schultern (Pfeile) zu erkennen.

tung der Spektren wurde das Skript `spektrum.fsc` zur Verwendung mit dem Programm `fudgit`[75] entwickelt und verwendet.

7.5.2 Halbwertsbreite und Linienseparation

Bei der Auswertung von NMR-Spektren von Kernen mit von Null verschiedenem Quadrupolmoment ist es wichtig, zwischen Zentrallinie und Quadrupolsatelliten zu unterscheiden. Im starren Gitter ist die Zentrallinie dipolar verbreitert, und die Satelliten können unter der breiten Zentrallinie verborgen sein. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 7.22 (rechtes Bild) für nanokristallines Li_xTiS_2 gezeigt. Bei beginnender Bewegungsverschmälierung wird zunächst die dipolare Verbreiterung des Zentralübergangs aufgehoben, so dass die Satelliten dann besser zu erkennen sind. Im linken Bild ist das für polykristallines Li_xTiS_2 dargestellt. Hier lässt sich die Aufspaltung der Quadrupolsatelliten zu $\Delta\nu = 10.7 \text{ kHz}$ angeben. Beim ungeordneten Material sind bei höheren Temperaturen keine Satelliten mehr zu sehen,

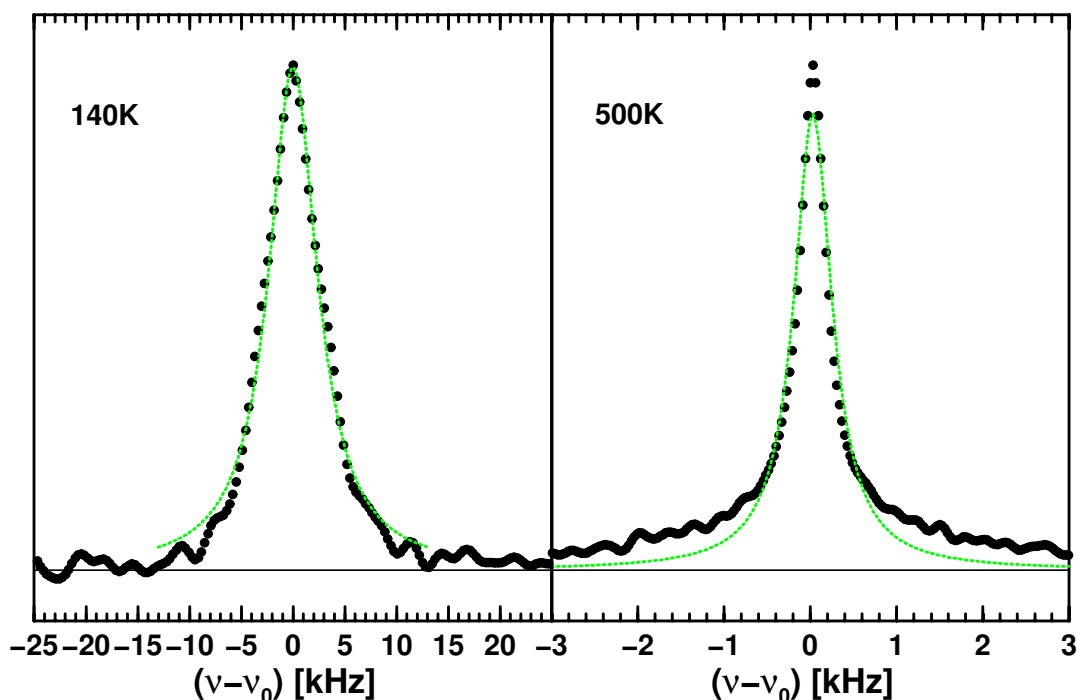


Abbildung 7.23: Spektren von $m1\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 24.5 MHz und 140 K bzw. 500 K. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen einer Lorentzfunktion. Beachte unterschiedliche Skalierung der Frequenzachsen.

obwohl die entsprechenden Frequenzen stets mit angeregt worden sind (Die verwendeten 90° -Pulsängen variieren je nach verwendetem Probenkopf, Probenmenge und Güte des Schwingkreises zwischen 3 und $18\ \mu\text{s}$, entsprechend $333 \cdot \dots \cdot 56\ \text{kHz}$ Anregungsbreite.).

Die Spektren von nanokristallinem Li_xTiS_2 in den Grenzfällen des starren Gitters und abgeschlossener Bewegungsverschmälerung sind in Abb.7.23 gezeigt. Die breite Linie des starren Gitters lässt sich gut mit einer einzelnen Lorentzlinie anpassen; die Abweichung am Fuß der Linie folgt aus der oben beschriebenen Quadrupolschulter. Eine Gaussfunktion, die für den Fall des starren Gitters erwartet wird[62], lässt sich deutlich schlechter für die Anpassung verwenden. Bei bewegungsverschmälerter Linienform ist beim nanokristallinen Li_xTiS_2 eine Anpassung mit nur einer Lorentzlinie nicht sehr gut (rechtes Bild in Abb. 7.23).

Eine Summe aus zwei Lorentzlinien ist eine ausgezeichnete Anpassungsfunktion für die bewegungsverschmäleren Spektren von nanokristallinem Li_xTiS_2 . Zur Verdeutlichung ist dasselbe Spektrum in Abb.7.24 zweimal gezeigt, wobei links ein Einzel-, rechts ein Doppel-Lorentzfit mit angegeben ist. Sowohl bei

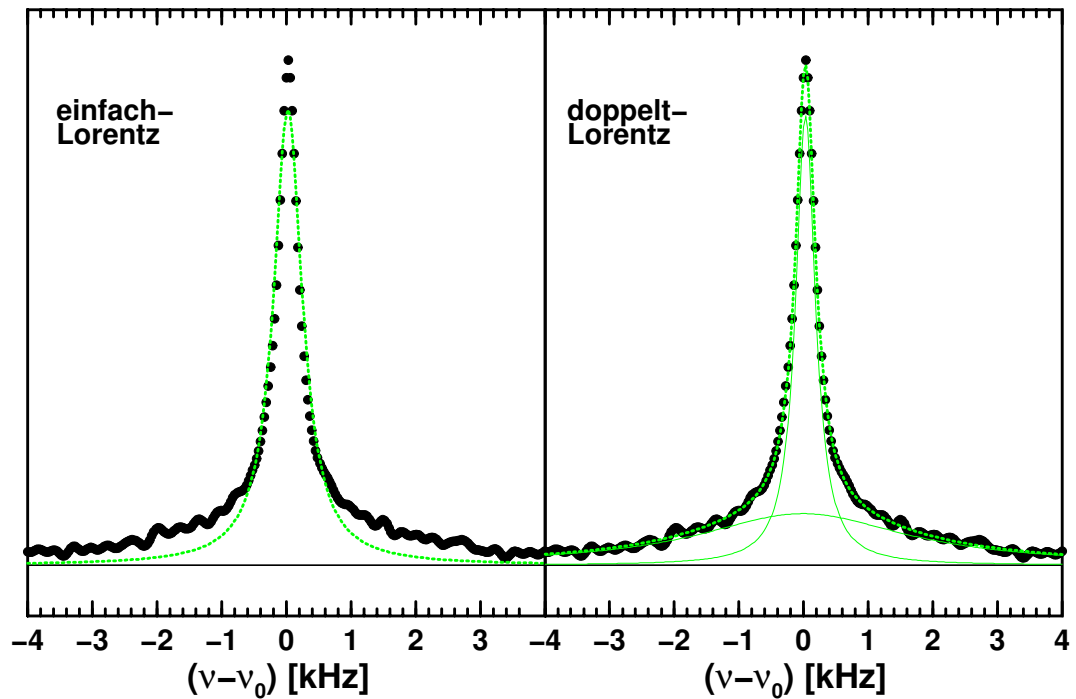


Abbildung 7.24: Spektrum von $m1\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 24.5 MHz und 500 K mit **einfacher bzw. doppelter Lorentz-Fitfunktion**. Die *dünnen Linien im rechten Bild* entsprechen den Beiträgen der beiden Komponenten.

amorphem als auch bei polykristallinem Material sind hingegen Einfach-Lorentz-Anpassungen zutreffend.

Bei Variation der Temperatur vom Grenzfall des starren Gitters zu bewegungsverschmälerten Spektren (Abb. 7.25) setzt bei $m1\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ das Motional Narrowing ab etwa 250 K ein und ist bei 400 K im Wesentlichen abgeschlossen. In diesem Temperaturbereich sinkt die Halbhöhenbreite der Resonanzlinie von 6 auf 0.5 kHz bei durchgängig einfach-lorentzförmiger Anpassung. Ab Beginn der Linienverschmälierung ist eine Auftrennung in zwei Komponenten möglich. Dabei behält die breite Komponente zunächst die Halbhöhenbreite des starren Gitters bei. Die schmale Komponente ist dann 1.5 kHz breit und verschmälert sich bei Temperaturerhöhung noch weiter. Ab etwa 400 K tritt dann auch bei der breiten Komponente eine Linienverschmälierung ein. Die relative Intensität der beiden Komponenten, d.h. das Verhältnis der jeweiligen Integrale über alle Frequenzen, ist bei vollständiger Bewegungsverschmälierung der schmalen Komponente 1:1 (vgl. Abb. 7.25, unteres Bild). Diese Beobachtung wird bei allen hier verwendeten nanokristallinen Proben unabhängig von der Mahldauer gemacht.

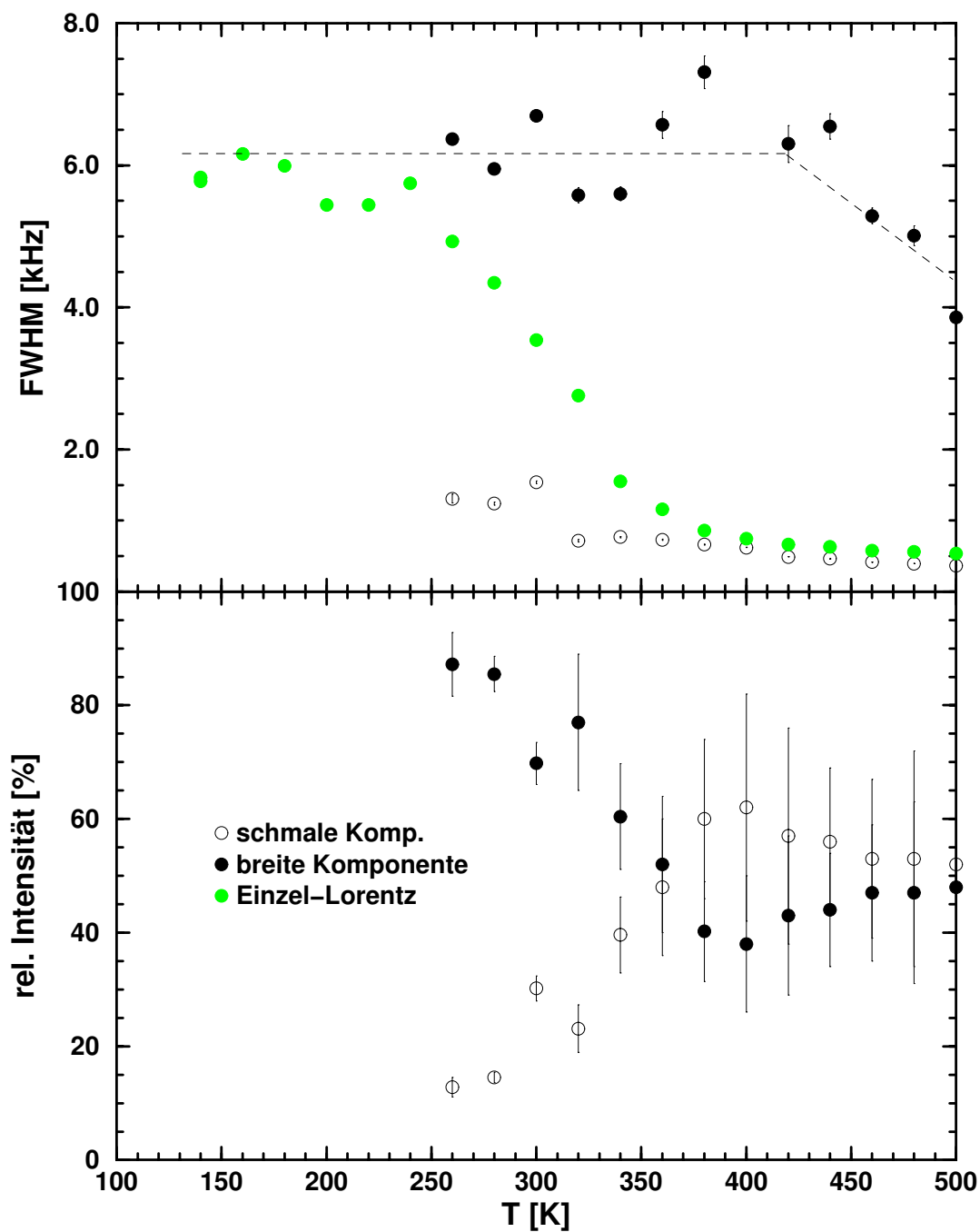


Abbildung 7.25: Temperaturabhängigkeit der NMR-Linienbreite und -form von $m1\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 24.5 MHz. oben: Bei Eintreten des Motional Narrowing spaltet die Linie in eine breite und eine schmale Komponente auf. Die gestrichelten Linien sind keine Fits. unten: Relative Intensität der breiten und der schmalen Komponente.

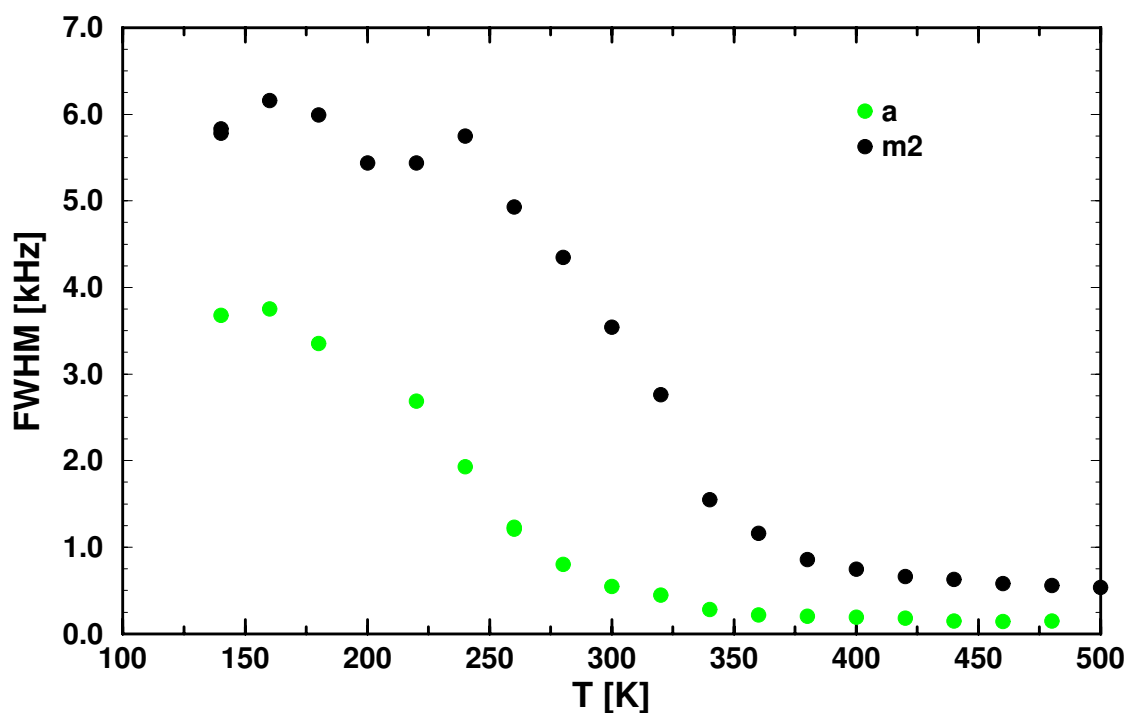


Abbildung 7.26: Temperaturabhängigkeit der NMR-Linienbreite von a- und m1- Li_xTiS_2 bei 24.5 MHz. Die gezeigten Daten sind durch eine einfache Lorentz-Anpassung gewonnen.

Vergleicht man die beiden ungeordneten Modifikationen a- Li_xTiS_2 und m1- Li_xTiS_2 hinsichtlich der Bewegungsverschmälerung (Abb. 7.26), so fällt auf, dass die Verschmälerung bei a- Li_xTiS_2 bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als bei m1- Li_xTiS_2 . Da bei der tiefsten Temperatur, bei der ein Spektrum aufgenommen wurde (140 K), mit 4 kHz die Linienbreite des gemahlten Materials im Grenzfall des starren Gitters (6 kHz) noch nicht erreicht wird, könnte das Motional Narrowing hier bereits bei so tiefen Temperaturen eingesetzt haben. Dem entspricht auch die beobachtete größere Relaxationsrate von a- Li_xTiS_2 bei den tiefsten Temperaturen. Sicher ist, dass bereits bei Raumtemperatur ein vollständig bewegungsverschmälertes Spektrum bei amorphem Li_xTiS_2 vorliegt.

7.6 Linienverschiebung — Magic Angle Spinning

Zur Bestimmung der Knight-Verschiebung infolge des Paramagnetismus der Leitungselektronen wurden Spektren mit der Magic Angle Spinning-Technik bei

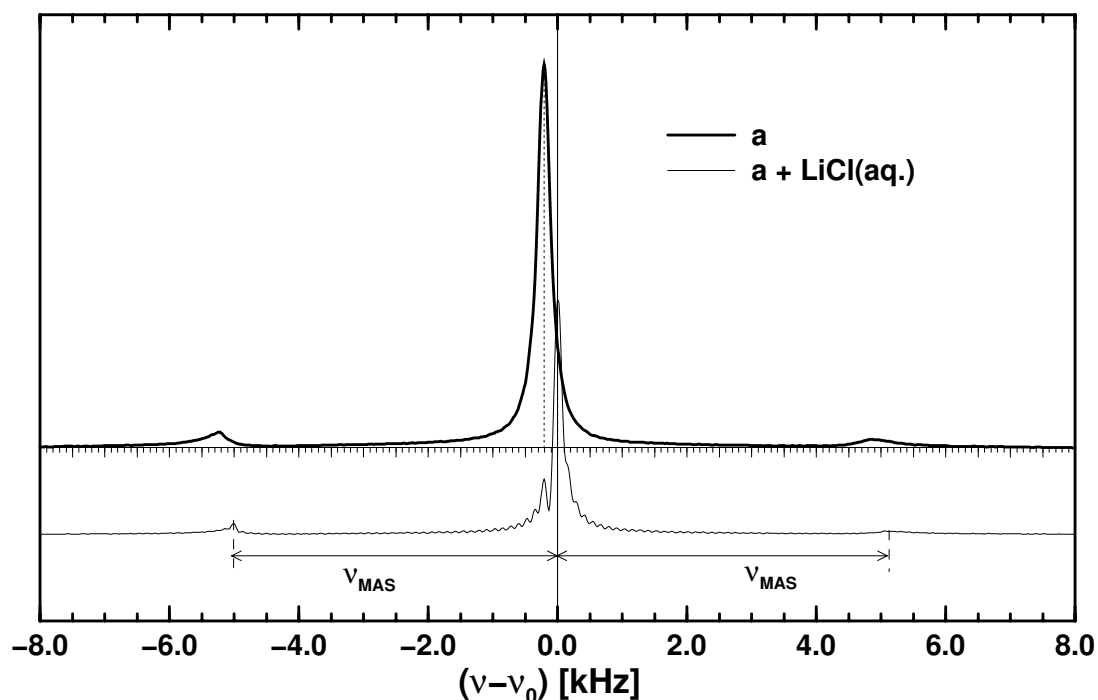


Abbildung 7.27: MAS-Spektrum von $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 77.8 MHz und einer Spinning-Frequenz von $\nu_{MAS} = 5$ kHz bei Raumtemperatur. *Erklärung s. Text.*

77.8 MHz Resonanzfrequenz und einer Spinning-Frequenz von etwa 5 kHz bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Knight-Shift ist definiert als Frequenzverschiebung gegen eine diamagnetische Referenz, die möglichst als interner Standard gleichzeitig mit der Probe gemessen werden sollte. In der Regel wird dazu bei ^7Li -Messungen eine LiCl-Lösung in Wasser verwendet. Bei Materialien mit sehr kleiner Frequenzverschiebung, wie z.B. Li_xTiS_2 , überlagern dann allerdings die Resonanzlinien von Probe und Standard, und es muss eine andere Technik gesucht werden. In [1] wurde zu diesem Zweck Li-Metall als interner Standard benutzt und dann die Verschiebung gegen LiCl durch Differenzmessung bestimmt, wobei sich die Fehler der beiden Messungen addieren. In dieser Arbeit wurden daher die Proben zunächst ohne Referenz vermessen, dann ein Tropfen LiCl(aq.) zugefügt und die Messung sofort wiederholt. Durch Vergleich beider Spektren wird die Verschiebung ermittelt; die referenzlose Messung dient dazu sicherzustellen, dass keine merkliche Reaktion der Probe mit dem wässrigen Standard eingetreten ist. Alternativ kann das Gesamtsignal durch einen Doppel-Lorentz-Fit in eine Proben- und eine Referenz-Komponente zerlegt werden. Beide Techniken

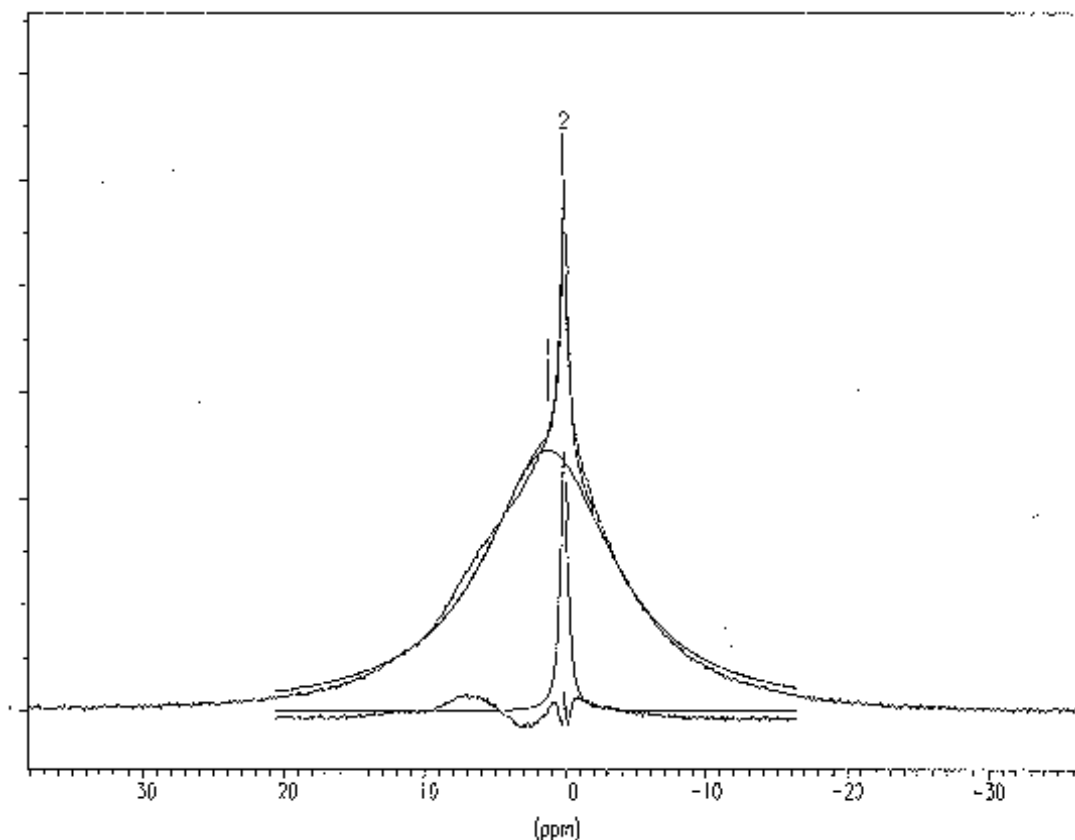


Abbildung 7.28: MAS-Spektrum von $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei 77.8 MHz und einer Spinning-Frequenz von $\nu_{MAS} = 5.2$ kHz bei Raumtemperatur. Interner Standard: $\text{LiCl}(aq.)$. Die Gesamtlinie ist mit einer Summe aus zwei Lorentzlinien (Probe(1) und Standard(2)) angepasst. Die Residuen sind ebenfalls gezeigt.

liefern bei den hier verwendeten Proben gleiche Resultate. Obwohl ungeordnetes Li_xTiS_2 sehr leicht mit Wasser reagiert, sind die Messungen offensichtlich so schnell, dass das hier nicht zu Problemen führt.

In Abb. 7.27 ist ein MAS-Spektrum von amorphem Li_xTiS_2 gezeigt (Wegen der Bewegungsverschmälerung wäre hier keine MAS-Technik erforderlich gewesen; sie wurde nur angewandt, um die Linienverschiebung bei $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ und $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ unter denselben Bedingungen zu messen.). Die fettgedruckte Linie gibt die referenzlose Messung wieder, die dünne Linie die Messung mit zugesetztem Standard. Die Bezugsfrequenz ν_0 entspricht der Lage der Referenzlinie. Das reine Li_xTiS_2 -Spektrum wird anhand der schwächeren Linie des Referenzspektrums, die ebenfalls vom $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ stammt, ausgerichtet. Das reine Spektrum verdeut-

licht die hohe Symmetrie der Linie, so dass der Abstand der Maxima von Probe und Referenz die korrekte Frequenzverschiebung ist. Die Nebenmaxima der Spektren bei etwa $\nu_0 \pm \nu_{MAS}$ folgen aus der MAS-Technik und wiederholen sich schwächer bei höheren Vielfachen der Spinning-Frequenz.

	a	m2	h[1]	c[1]
$\frac{\nu_{\text{Li}_x\text{TiS}_2} - \nu_{\text{LiCl(aq.)}}}{\nu_{\text{LiCl(aq.)}}}$ [ppm]	-2.8	-1.1	-1.8	-2.0

Tabelle 7.4: **Frequenzverschiebung verschiedener Modifikationen von Li_xTiS_2 gegen LiCl(aq.) bei Raumtemperatur**

Abb. 7.28 zeigt ein MAS-Spektrum von m2- Li_xTiS_2 mit internem Standard. Hier ist die Probenlinie nur als Schulter identifizierbar. Durch eine Anpassung mit zwei summierten Lorentzlinien können die scharfe Referenz- und die breitere Probenlinie getrennt werden.

Tabelle 7.4 stellt die hier und in [1] gemessenen Verschiebungen an den einzelnen Li_xTiS_2 -Modifikationen gegenüber. Für alle Ordnungsgrade von Li_xTiS_2 mit $x \approx 2/3$ ist die Verschiebung negativ, also eher eine chemische als eine Knight-Verschiebung, und von ähnlicher Größe.

Kapitel 8

Interpretation

8.1 Temperaturabhängigkeit

Die Aktivierungsenergien für einzelne Ionensprünge aus der Tieftemperaturflanke des diffusionsinduzierten Spin-Gitter-Relaxationsratenmaximums sind $E_{nmr}^{lT} \approx 190$ meV für polykristallines, 160 meV für nanokristallines und 60 meV für amorphes Li_xTiS_2 (vgl. Abb. 7.9). Die Aktivierungsbarrieren, die mobile Ionen in gemahlenem Li_xTiS_2 bei der Diffusion zu überwinden haben, sind also gegenüber der polykristallinen Modifikation kaum herabgesetzt. Bei amorphem Li_xTiS_2 sind jedoch die Potentialverläufe entlang der Diffusionspfade erheblich flacher. Auch hinsichtlich der Lage des Ratenmaximums ähneln die nanokristallinen Proben dem polykristallinen Material. Bei einer Probe konnte ein voll ausgeprägtes Ratenmaximum beobachtet werden ($m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$, Messung bei 38.9 MHz; Abb. 7.8). In den anderen Fällen sieht man in diesem Temperaturbereich (480 · · · 540 K) nur ein Abflachen der Steigung. Bei diesen Temperaturen findet man auch das Ratenmaximum von $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ bei ähnlichen Bedingungen. Bei $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ wird das Ratenmaximum bereits bei etwa 100 K tieferer Temperatur (etwa 360 K) erreicht. Hinsichtlich der absoluten Raten, also der Stärke der Wechselwirkung der Kernspins mit ihrer Umgebung, sind sich die beiden ungeordneten Materialien sehr ähnlich. In der Region der jeweiligen Ratenmaxima sind die Raten beider Modifikationen gleich, bei $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ hingegen über eine Größenordnung geringer. Ausserhalb des diffusionsinduzierten Bereichs sind sich nano- und polykristallines Material hinsichtlich der Untergrundrate wieder ähnlich, während die Untergrundrate von $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ mehr als eine Größenordnung höher ist. Bei den T_1 -Messungen an ungeordnetem Li_xTiS_2 wurde zumeist das Ratenmaxi-

imum nicht ganz erreicht, weil die Proben während der Messung bereits zu stark getempert wurden. Es kann dabei aus dem Abflachen der Steigung der Tieftemperaturflanke nur gefolgert werden, dass die Werte bei den höchsten Temperaturen in unmittelbarer Nähe des Maximums liegen. In einem Fall (m2-Li_xTiS₂, Messung bei 38.9 MHz) konnte jedoch ein ausgeprägtes Ratenmaximum gefunden werden. Nimmt man diesen Fall als exemplarisch für das nanokristalline Material an, so kann aus diesem Wert eine Abschätzung über den Diffusionskoeffizienten gemacht werden. Die Einstein-Smoluchowski-Beziehung[83]

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2d\tau_c} \quad (8.1)$$

verknüpft den Diffusionskoeffizienten D mit dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ und der Verweilzeit τ_c auf einem Gitterplatz. Mit d geht die Dimensionalität der Bewegung ein. Setzt man für das mittlere Verschiebungsquadrat den Abstand zweier Li-Plätze in hexagonalem Li_xTiS₂ (die Gitterkonstante a), für die Dimensionalität $d = 2$ und für die Verweilzeit die Korrelationszeit aus dem Ratenmaximum (Gl. 7.13), so gilt

$$D = \frac{\pi\nu_0 a^2}{2} \quad , \quad (8.2)$$

und mit $a=356$ pm[84] sowie $\nu_0=38.9$ MHz ist der Diffusionskoeffizient bei 460 K im nanokristallinen Li_xTiS₂ $D = 7.7 \times 10^{-8}$ cm²/s. Für amorphes Li_xTiS₂ wird eher $d = 3$ anzusetzen sein, und am Ratenmaximum (360 K) wird dann, bei Annahme derselben Sprunglänge, $D = 4.9 \times 10^{-8}$ cm²/s gefunden. Rechnet man diese Werte mit den hier bestimmten Aktivierungsenergien auf 300 K um, so erhält man die in Tab. 8.1 zusammen mit einem Literaturwert[85] zusammengestellten Diffusionskoeffizienten. Dieser Wert stammt aus Relaxationszeitmessungen an h-Li_xTiS₂ mit leichtem Titanüberschuss, so dass einige Titanatome zwischen den TiS₂-Schichtenblöcken eingelagert sind und dort die Diffusion von Li-Ionen etwas behindern. Dieser Effekt kann den Unterschied zum hier abgeleiteten Wert erklären. Beim internen Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten fällt auf, dass die Diffusivität vom homogen über das heterogen ungeordnete zum lediglich fehlgeordneten System sinkt. Wie bei der Aktivierungsenergie nimmt nanokristallines Li_xTiS₂ auch beim Diffusionskoeffizienten eine Stellung zwischen amorphem und polykristallinem Material ein.

Bei der Auswertung der Spektren zeigt sich, dass polykristallines und amorphes Li_xTiS₂ jeweils homogen sind, denn die Spektren lassen sich mit einer einzel-

	a	m	h	h[85]
D [cm ² /s] bei 300 K	3.2×10^{-8}	8.9×10^{-9}	2.4×10^{-9}	2×10^{-10}

Tabelle 8.1: Aus Relaxationsratenmaxima berechnete Selbstdiffusionskoeffizienten von Li_xTiS_2 .

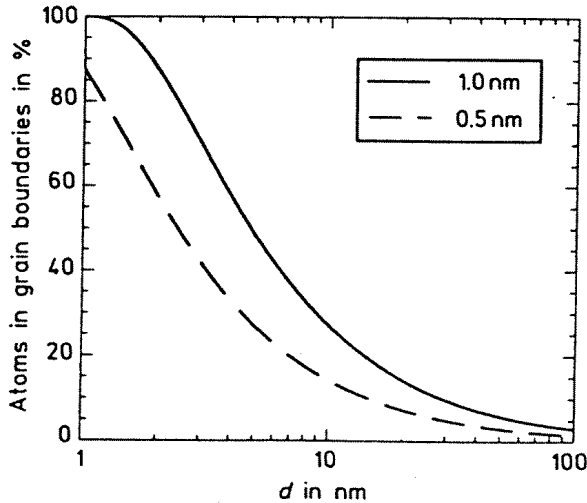


Abbildung 8.1: Grenzflächenanteil als Funktion der Korngröße. Die beiden Linien geben den Verlauf im Falle 0.5 bzw. 1 nm dicker Grenzflächen unter der Annahme runder Körner wieder. Bild aus [17]

nen Lorentzlinie anpassen. Beim nanokristallinen Li_xTiS_2 fallen im Temperaturbereich des Motional Narrowing zweikomponentige Resonanzlinien auf, deren eine Komponente bereits bewegungsver schmälert, die andere hingegen noch breit ist. Die Interpretation dieser beiden Linien als Bulk- und Grenzflächenkomponente liegt nahe. Im Endzustand der Bewegungsver schmälung der schmalen Linie sind die Intensitätsverhältnisse 50:50. Zu Beginn der Versmälung ist zunächst das Intensitätsverhältnis kleiner, d.h. es sind weniger Spins mobil.

Der so bestimmte Grenzflächenanteil ist, wie ein Vergleich mit Abb. 8.1 verdeutlicht, für die gemessene Teilchengröße recht hoch. Entweder sind die Grenzflächen dicker als bei der Berechnung in [17] angenommen, oder die Körner weichen stark von der runden Form ab und sind eher plattenförmig.

8.2 Frequenzabhängigkeit

Die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate im Bereich der diffusionskontrollierten Tieftemperaturflanke (vgl. Abb. 7.16 und Tab. 7.3) wird für alle ungeordneten Proben zu $\beta \approx 0.6$ in $T_1^{-1} \propto \nu_0^{-\beta}$ bestimmt. Selbst bei großzügiger Auslegung der Fehlergrenzen kann damit für die ungeordneten Li_xTiS_2 -Modifikationen ein Frequenzexponent größer 1 ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem Resultat für h- Li_xTiS_2 ($\beta \approx 1$)[1].

Anhand der Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate sind verschiedene Modelle zur Diffusion in Ionenleitern zu unterscheiden. Der klassische Ansatz von Bloembergen, Purcell und Pound (“BPP” [64]) für isotrope Diffusion liefert für ein dreidimensionales System einen Exponenten von $\beta = 2$, also ein symmetrisches Ratenmaximum. Im Falle zweidimensionaler Diffusion ohne Vorzugsrichtung innerhalb der Schichten wird nach diesem Modell eine logarithmische Frequenzabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke vorhergesagt, während auf der Tieftemperaturflanke das Potenzgesetz mit $\beta = 2$ erhalten bleibt.

Abweichungen von diesem durch $\beta = 2$ charakterisierten Verhalten tritt auf, wenn die Bewegung der einzelnen Ladungsträger korreliert ist. In diesem Fall treten Frequenzexponenten kleiner 2 auf. Experimentell wurde ein derartiges Verhalten bei vielen gut ionenleitenden Verbindungen, insbesondere bei Gläsern beobachtet. Dabei wurden sowohl Frequenzexponenten oberhalb [79, 86, 87] als auch unterhalb von 1 beobachtet [11, 13].

Auf theoretischer Seite sind diverse Modelle entwickelt worden, die eine subquadratische Frequenzabhängigkeit der Rate erklären können. Diese Modelle haben jeweils einen anpassbaren Parameter β mit $1 \leq \beta \leq 2$, der dem experimentellen Verhalten Rechnung trägt. Neben dem Coupling-Ansatz [88] werden vor allem das Sprung-Relaxationsmodell [89] und das Dynamische Struktur-Modell [15] häufig zur Erklärung der korrelierten Bewegung in schnellen, ungeordneten Ionenleitern herangezogen.

Das Sprung-Relaxations-Modell basiert auf der Annahme einer Überlagerung eines Käfigpotentials in der Umgebung eines mobilen Ions und eines periodischen Gitterpotentials. Nach dem Sprung eines Teilchens ist die Umgebung nicht sofort strukturell relaxiert (vgl. Abb. 8.2), und das Teilchen befindet sich dann in einem asymmetrischen relativen Minimum des Überlagerungspotentials. Durch strukturelle Relaxation der Umgebung wird die Potentiallandschaft dem Ursprungszustand um das betrachtete Teilchen herum ähnlicher. Folge dieses Szenarios ist eine

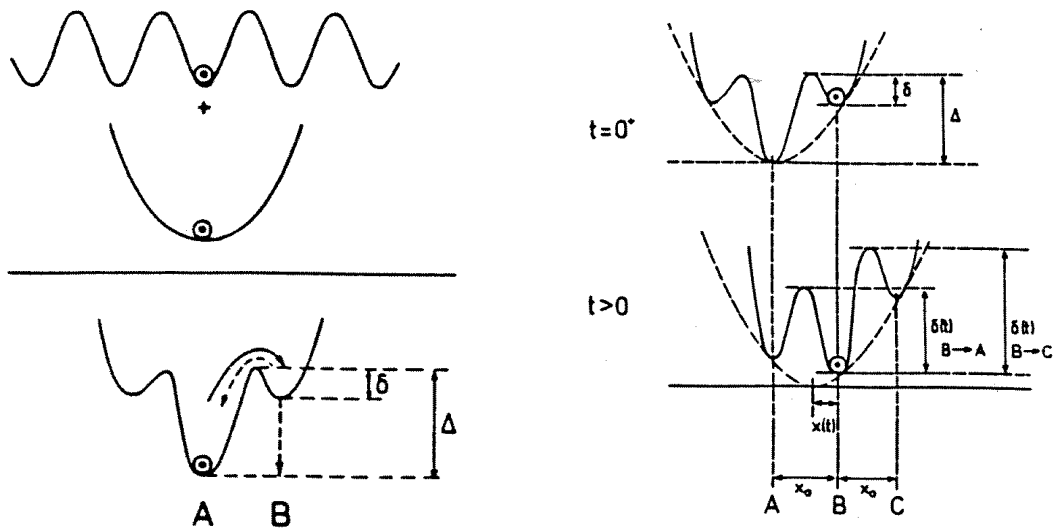


Abbildung 8.2: **Sprung-Relaxations-Modell.** Links: Überlagerung von Gitter- und Käfigpotential. Rechts: Nach einem Sprung beginnt die Umgebung strukturell zu relaxieren. Solange dieser Prozess nicht abgeschlossen ist, ist die Aktivierungsbarriere für den Rücksprung erniedrigt. Bild aus [90].

zeitlich abnehmende Rücksprungwahrscheinlichkeit aufgrund der abnehmenden Asymmetrie des Potentials am neuen Gitterplatz des gesprungenen Teilchens. Ist die Verweildauer der mobilen Ionen von derselben Größenordnung wie die strukturelle Relaxationszeit der Umgebung, so sind die Sprünge durch die erhöhte Rücksprungwahrscheinlichkeit korreliert, und das mittlere Verschiebungsquadrat ist sublinear zeitabhängig. Damit gleichbedeutend ist eine subquadratische Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate.

Das Dynamische Struktur-Modell wurde ursprünglich zur Erklärung des Mischkalieffekts in Gläsern konzipiert. Es geht davon aus, dass in einem Mischionenleiter mit zwei mobilen Spezies **A** und **B** es für jede Spezies einen typisch strukturell angepassten Gitterplatz \bar{A} , \bar{B} gibt. Daneben gibt es unangepasste Plätze \bar{C} . Für jeden der sechs möglichen Elementarsprünge gibt es eine Versuchsfrequenz und eine Aktivierungsenergie. Ändert sich der Belegungszustand eines Platzes, so beginnt dieser Platz zu relaxieren bis seine Struktur an die neuen Gegebenheiten angepasst ist. Mit diesem Konzept ergeben sich Cluster von Plätzen gleicher Sorte, weil die sich bewegenden Ionen eine Spur von adaptierten Plätzen hinterlassen. Auch hier gibt es also gerade dann einen Korrelationseffekt, wenn Sprung- und strukturelle Relaxationsrate von ähnlicher Größe sind. Auch hieraus

folgt eine subquadratische Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate von der NMR-Frequenz.

Aus der Synthese beider letztgenannter Modelle ist das “Uniform Site Relaxation Model” (USRM) entstanden. Mit solchen gekoppelten Ansätzen, die Unordnung und Korrelation zugleich einbeziehen, lassen sich auch *sublineare* Frequenzabhängigkeiten der Relaxationsrate (und der AC-Leitfähigkeit) erklären[92].

Sowohl korrelierte Bewegung als auch Unordnung führen also zu einem im Vergleich zur Hochtemperaturflanke schwächeren Anstieg der Tieftemperaturflanke des Ratenmaximums. Wie oben angedeutet, führt niederdimensionale Bewegung zu einer flacheren *Hochtemperaturflanke*. Treten beide Effekte zugleich auf, können sie sich gegenseitig kompensieren, und ein symmetrisches Ratenmaximum kann daraus resultieren. Nur mit frequenzabhängigen Messungen kann ein solcher Fall vom echten, isotropen BPP-Typ unterschieden werden. Dieses gleichzeitige Auftreten von Niederdimensionalität und korrelierter Bewegung ist beim $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ die Ursache für das symmetrische Ratenmaximum[1, 46]. Beim nanokristallinen Li_xTiS_2 gilt das offenbar ebenfalls, da auch hier, bei den $T_{1\rho}$ -Messungen ein symmetrisches Maximum gefunden wurde.

8.3 Diffusion entlang Grenzflächen und Schichten

Die Beobachtung, dass sich nano- und polykristallines Li_xTiS_2 in vieler Hinsicht ähnlich verhalten, obwohl die Körner in $\text{m-Li}_x\text{TiS}_2$ sehr viel kleiner sind, lässt darauf schließen, dass die Sprungmechanismen in poly- und nanokristallinem Material sehr ähnlich sind. Dieser Umstand kann mit der Schichtstruktur von Li_xTiS_2 erklärt werden. Mit 190 meV ist die Aktivierungsenergie der Ionsprünge in den Schichten des polykristallinen Li_xTiS_2 für polykristallines Material sehr niedrig. Da sich die Ionen in der Van-der-Waals-Lücke zwischen zwei S-Ti-S-Schichtenpaketen (vgl. Kap. 3.2) zweidimensional bewegen, werden die Diffusionspfade von vergleichsweise großen Oktaederlücken gebildet; die Gitterkonstante c in Stapelrichtung beträgt in $\text{h-Li}_x\text{TiS}_2$ etwa 620 pm[84].

Beim Kugelmahlen werden die Schichtenblöcke gegeneinander verschoben, und es bilden sich Plättchen mit einer vergleichsweise geringen Ausdehnung in Stapelrichtung. Für diese Annahme spricht der für kugelgemahlenes nanokristallines Material sehr hohe Grenzflächenanteil, der höher ist als für die aus der Rönt-

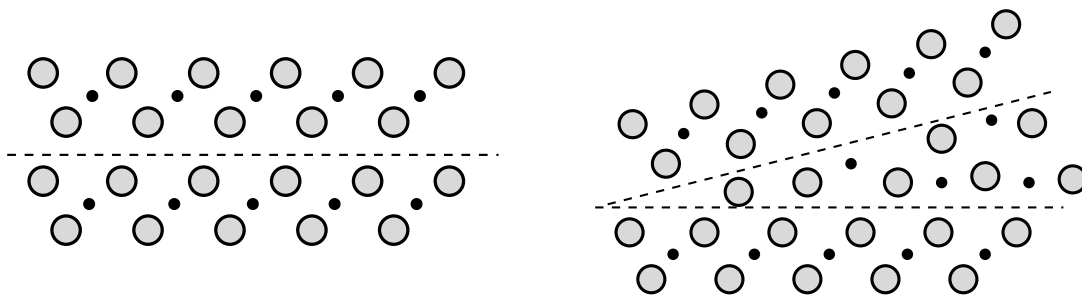


Abbildung 8.3: **Zweidimensionale Diffusion.** **Links:** In den Schichten des polykristallinen Materials. **Rechts:** Auf den Grenzflächen eines Kornes beim nanokristallinen Material.

genbeugung ermittelte Teilchengröße zu erwarten wäre (vgl. Abb. 8.1). In dieser Hinsicht unterscheidet sich $m\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ grundlegend von dreidimensionalen nanokristallinen Materialien[93, 94], bei denen Grenzflächenanteile und Teilchengröße entsprechend Abb. 8.1 zusammenhängen, die Grenzschichten also dünner als im hier betrachteten Fall sind. Bewegt sich ein Li^+ -Ion auf der Oberfläche eines solchen Nanopartikels, so ist eine Führung des Ions entlang dieser Partikeloberfläche äquivalent zur Führung entlang einer Schicht im Polykristall. Das Fehlen der Deckschicht macht sich kaum bemerkbar, da sich an ihrer Stelle ungeordnete Grenzflächenatome befinden, die von der obersten Schwefelschicht des Nanokristalliten durch van-der-Waals-Wechselwirkung auf Distanz gehalten werden (vgl. Abb. 8.3).

Die Unordnung der Grenzfläche macht sich durch eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie bemerkbar. Prinzipiell bleibt aber der Schichtenleitungsmechanismus bestehen. Im amorphen Material ist hingegen, wie von Gläsern bekannt, eine viel breitere Verteilung der Potentialtiefen gegeben, und die Ionen können sich dreidimensional isotrop energetisch günstige Pfade suchen. Dementsprechend ist die Aktivierungsenergie hier erheblich reduziert. Damit kann ausgeschlossen werden, dass das Korngrenzenmaterial dem amorphen Material strukturell sehr ähnlich ist; es handelt sich hier nicht um eine Struktur aus in eine gleichmäßige amorphe Matrix eingebetteten Nanokristalliten.

Bei der Untersuchung der Bewegungsverschmälerung der NMR-Linie fällt auf, dass die Zusammensetzung der Linie aus einer schmalen und einer breiten Komponente nicht direkt bei ihrem Auftreten den Grenzflächenanteil widerspiegelt, sondern zunächst weniger schnelle Ionen beobachtet werden als dem Grenzflächenanteil entspricht. Es gibt also nicht zwei Populationen von Li-Ionen (solche in Grenz-

flächen und solche im Korninnern), sondern etwa 50% Li-Ionen in den Körnern und 50% in verschiedenen, ungeordneten Umgebungen, die bei Erhöhung der Temperatur nach und nach mobil werden. Die Grenzflächen sind also nicht homogen ungeordnet, sondern einige Bereiche weisen stärkere, andere weniger starke Ähnlichkeit mit der polykristallinen Struktur auf. Im Übergangsbereich vom Nanokorn zur Grenzfläche gibt es demnach noch geordnete, aber bereits deutlich verzerrte Strukturen. Dieses Modell bietet auch einen Ansatz zur Erklärung der in Kap. 7.1 beschriebenen Schultern der Röntgenlinien nach längerer Mahldauer.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben umfassen eine amorphe, einige nanokristalline Proben mit etwa 10 nm Teilchendurchmesser und eine polykristalline Probe. Ein direkter Vergleich eines homogen mit einem heterogen ungeordneten System gleicher Zusammensetzung ist damit möglich. Der Ordnungszustand wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie verifiziert, die Teilchengröße mit den genannten Techniken bestimmt.

Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen im ortsfesten Koordinatensystem zeigen, dass nanokristallines Li_xTiS_2 mit 160 meV eine mit polykristallinem Material vergleichbare Aktivierungsenergie für einzelne Ionensprünge besitzt. Amorphes Li_xTiS_2 hat hingegen mit 66 meV noch erheblich niedrigere Aktivierungsbarrieren entlang der Diffusionspfade der mobilen Li-Ionen. Das Maximum der Relaxationsrate wird bei den ungeordneten Proben nur knapp erreicht; in einem Fall ist ein ausgeprägtes Ratenmaximum gefunden worden. Der Diffusionskoeffizient, der sich unter der Annahme zwei- bzw. dreidimensionaler Diffusion in nanokristallinem bzw. amorphem Li_xTiS_2 berechnen lässt, liegt in der Größenordnung $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und nimmt von amorphem über nano- zu polykristallinem Material ab. Der Exponent der Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate auf der diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanke ist für beide ungeordneten Modifikationen etwa 0.6 und damit signifikant kleiner als eins, was auf korrelierte Bewegung in einem ungeordneten System schließen lässt. Die Ergebnisse werden unterstützt durch Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate im rotierenden Koordinatensystem und durch β -NMR-Messungen mit der Sonde ^8Li .

Die NMR-Spektren sind ab 250 K für nanokristallines, ab mindestens 140 K für amorphes Li_xTiS_2 bewegungsverschmälert. Bei der amorphen Probe lassen sich

die Spektren im gesamten Temperaturbereich mit einer einzelnen Lorentzlinie anpassen. Bei nanokristallinem Li_xTiS_2 wird bei beginnendem Motional Narrowing eine Zerlegung der Linie in eine breite und eine schmale Komponente beobachtet, die dem Grenzflächen- bzw. Bulkanteil entsprechen. Bei vollständiger Bewegungsverschmälerung der Grenzflächenkomponente wird der Grenzflächenanteil zu etwa 50% bestimmt.

Aus den Messergebnissen wird ein Modell für die Ionenleitung in ungeordneten, schichtstrukturierten schnellen Ionenleitern abgeleitet: Am Übergang vom Nanokorn zur Grenzschicht gibt es eine noch geordnete, aber verspannte Zone, in der eine Ionenbewegung analog zur Bewegung in den Schichten möglich ist. Die Grenzschichten sind nicht homogen ungeordnet, da keine dreidimensionale Bewegung mit sehr niedriger Aktivierungsenergie wie in amorphem Material gefunden wird.

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse werfen viele neue Fragen auf. Außerdem sind einige Teile der Experimente fragmentarisch geblieben. Beispielsweise ist eine Vervollständigung der β -NMR-Messreihen sehr wünschenswert, weil die hier vorgestellten Daten zeigen, dass noch gute Ergebnisse mit dieser Technik im Hinblick auf die zweidimensionalen ungeordneten Ionenleiter zu erwarten sind. Außerdem besteht wegen der verdünnten ^8Li -Sondenkerne nicht die Gefahr der Spindiffusion, so dass die Unwägbarkeiten durch die Nichtexponentialität der Transienten bei sehr kleinen Frequenzen ($T_{1\rho}$) entfallen. Daneben könnte man über den Isotopeneffekt den Diffusionskoeffizienten temperaturabhängig bestimmen. Bei der klassischen NMR wären Experimente bei sehr viel tieferen Temperaturen interessant, um der elektronischen Struktur der ungeordneten Li_xTiS_2 -Modifikationen auf den Grund zu gehen.

Die hier vorgestellten Experimente implizieren einen markanten strukturellen Unterschied zwischen amorphem Material und dem Grenzschichtenmaterial bei den Nanokristallen. Hier wären Untersuchungen zur lokalen Struktur erstrebenswert. Neben hochauflösender Elektronenmikroskopie zum Studium der atomaren Umgebung könnten Kleinwinkelstreutechniken Aufschluss über Form und Größenverteilung der Nanokristallite geben.

Bereits im Präparationskapitel angesprochen wurde die Notwendigkeit der vergleichenden Untersuchung von gasphasensynthetisiertem und kugelmahlenem nanokristallinem Material. Dass beide Prozesse zum selben Ergebnis führen, ist,

abgesehen von der Teilchengröße, noch nicht einwandfrei belegt.

Nachdem die nanokristallinen zweidimensionalen Ionenleiter durch ihre nahe Verwandtschaft von Schichten- und Grenzflächendiffusion überrascht haben, ist es sicher interessant, auch eindimensionale Ionenleiter in diese Überlegung mit einzubeziehen. Hier sind sicherlich auch noch Studien zum Vergleich der 1D-/3D-Leitung erforderlich.

Anhang A

TEM-Bilder

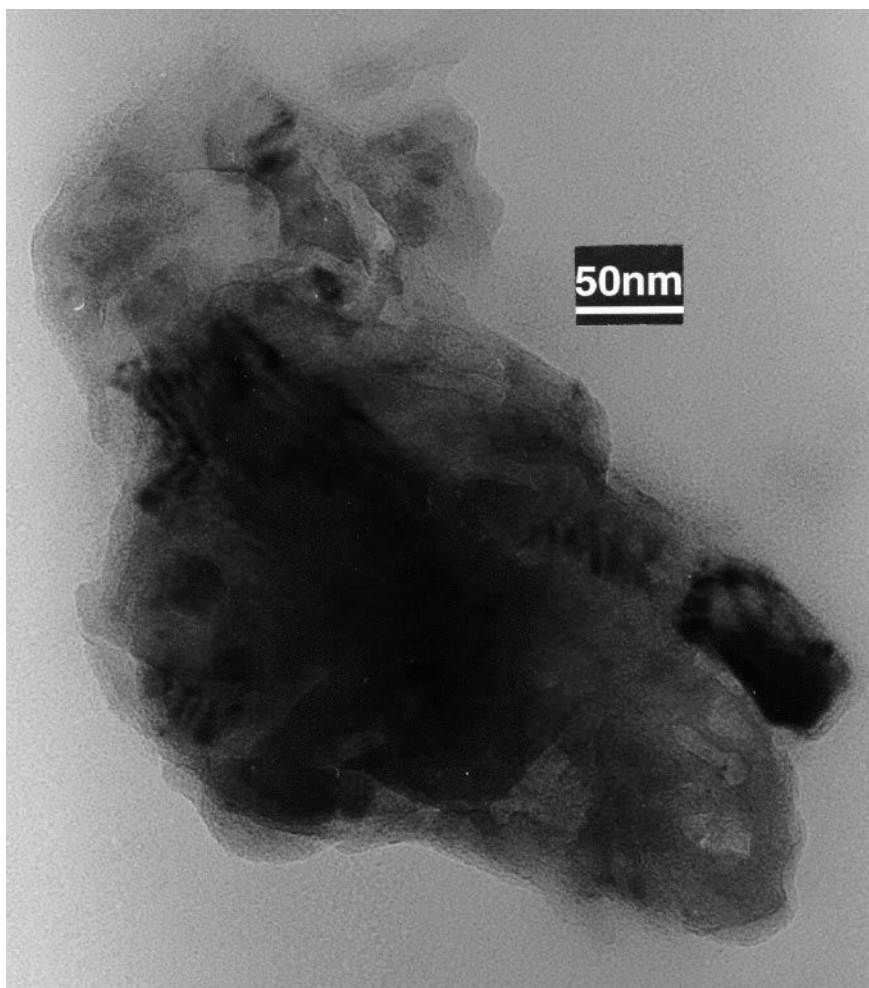


Abbildung A.1: Hellfeldaufnahme eines m₂-Li_xTiS₂-Agglomerats

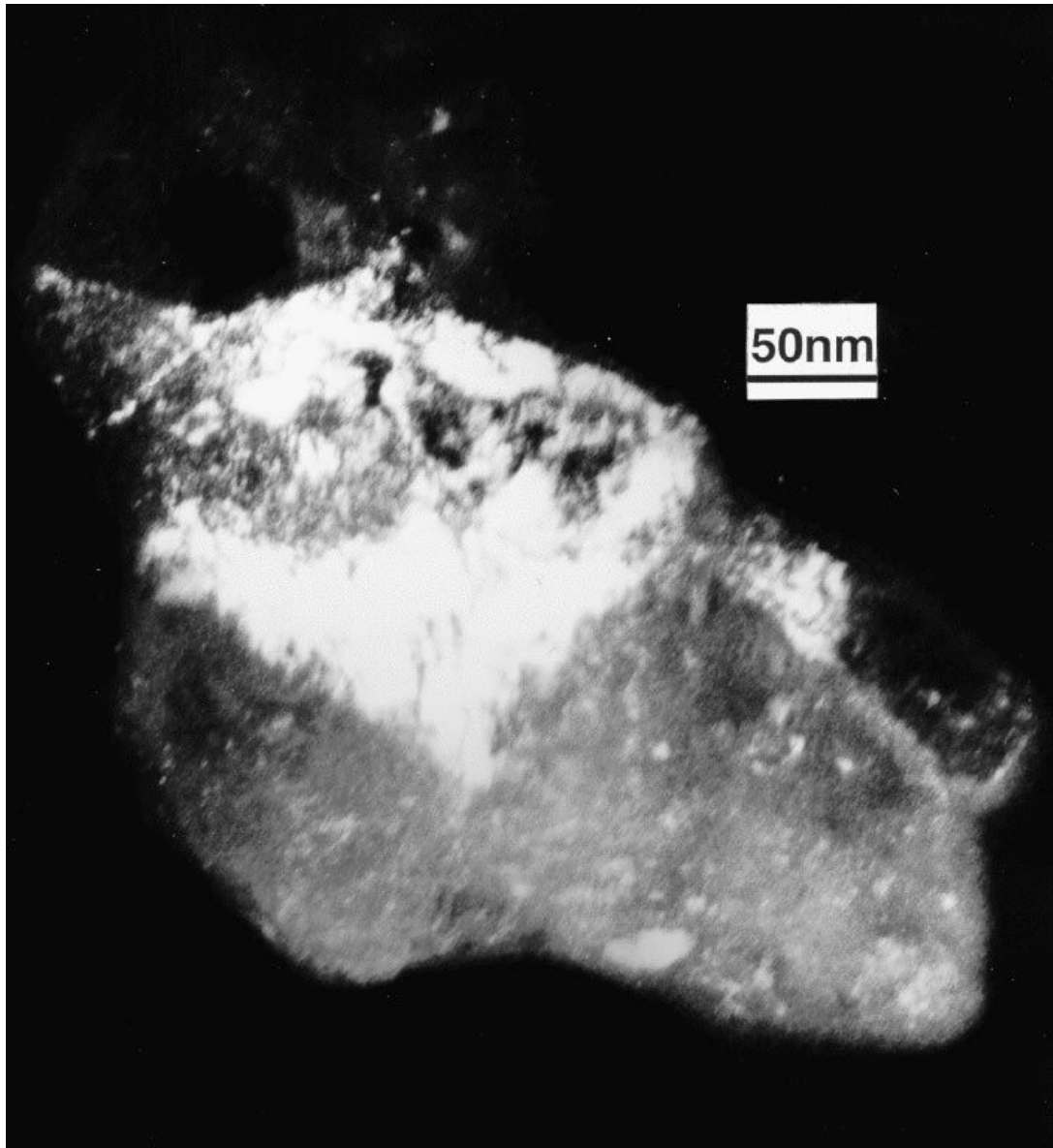


Abbildung A.2: **Dunkelfeldaufnahme des Agglomerats aus Abb. A.1.** *Unterschiedlich helle Bereiche haben unterschiedliche kristallographische Ausrichtungen.*

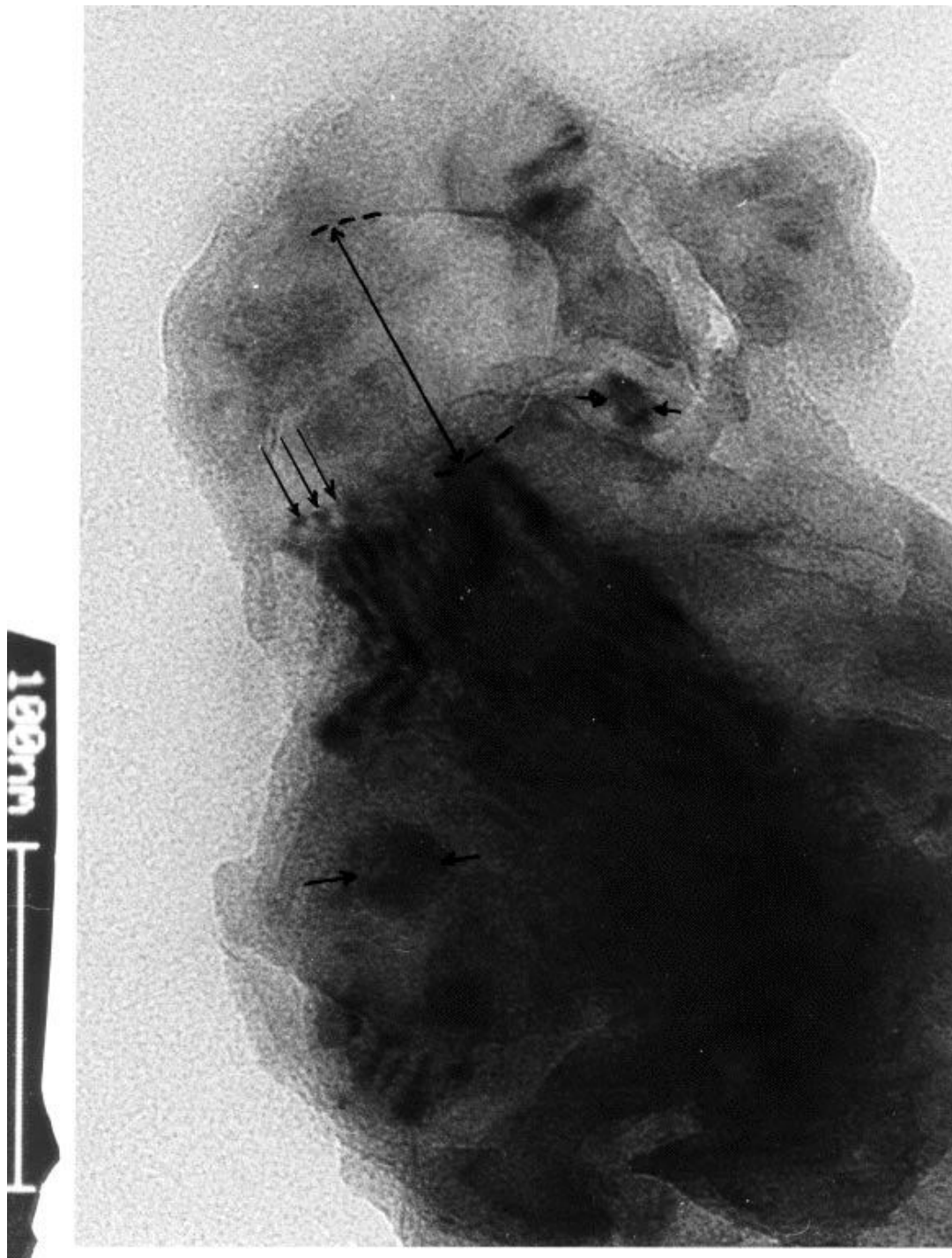


Abbildung A.3: **Detailvergrößerung** aus Abb. A.1. Auf die Pfeile wird im Text eingegangen.

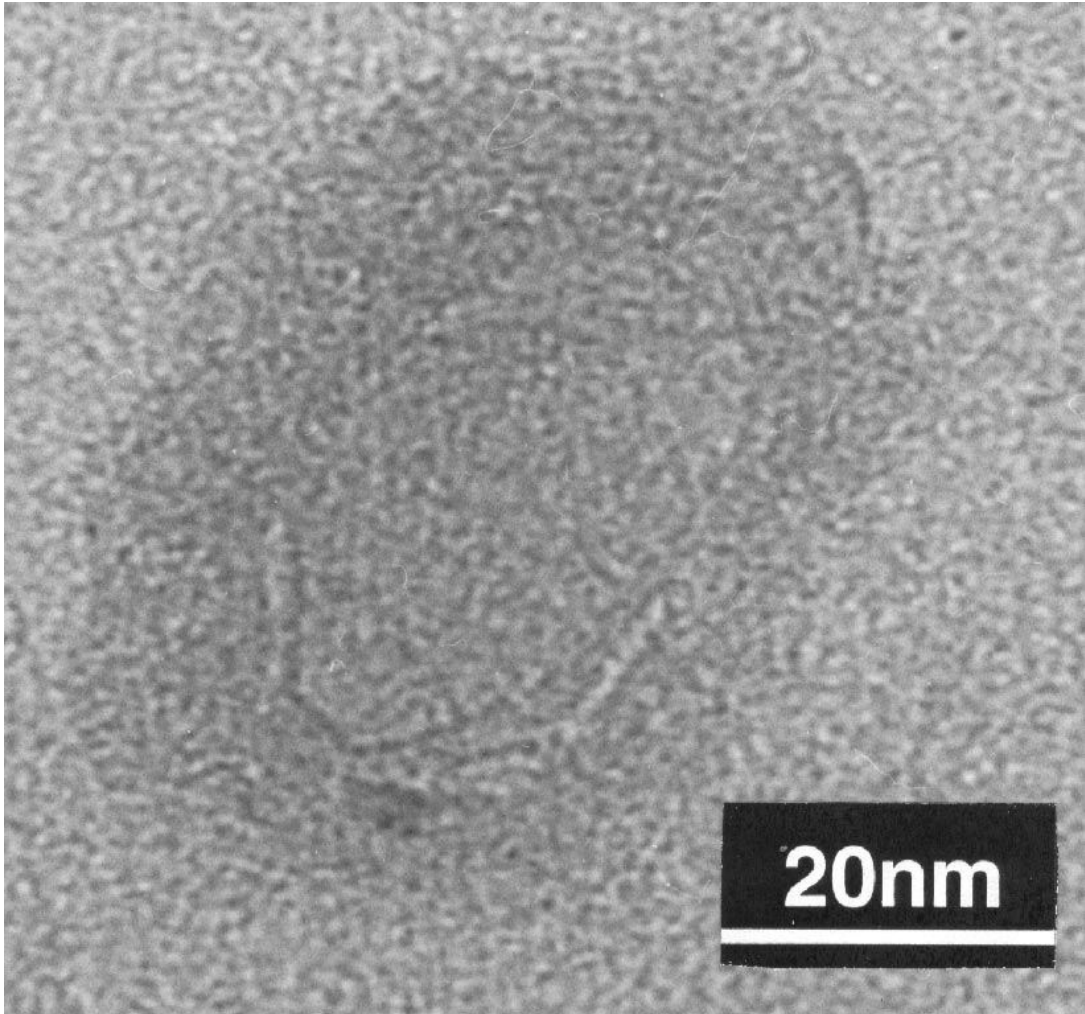


Abbildung A.4: **Phasenkontrastbild eines einzelnen Nanokristalliten.**

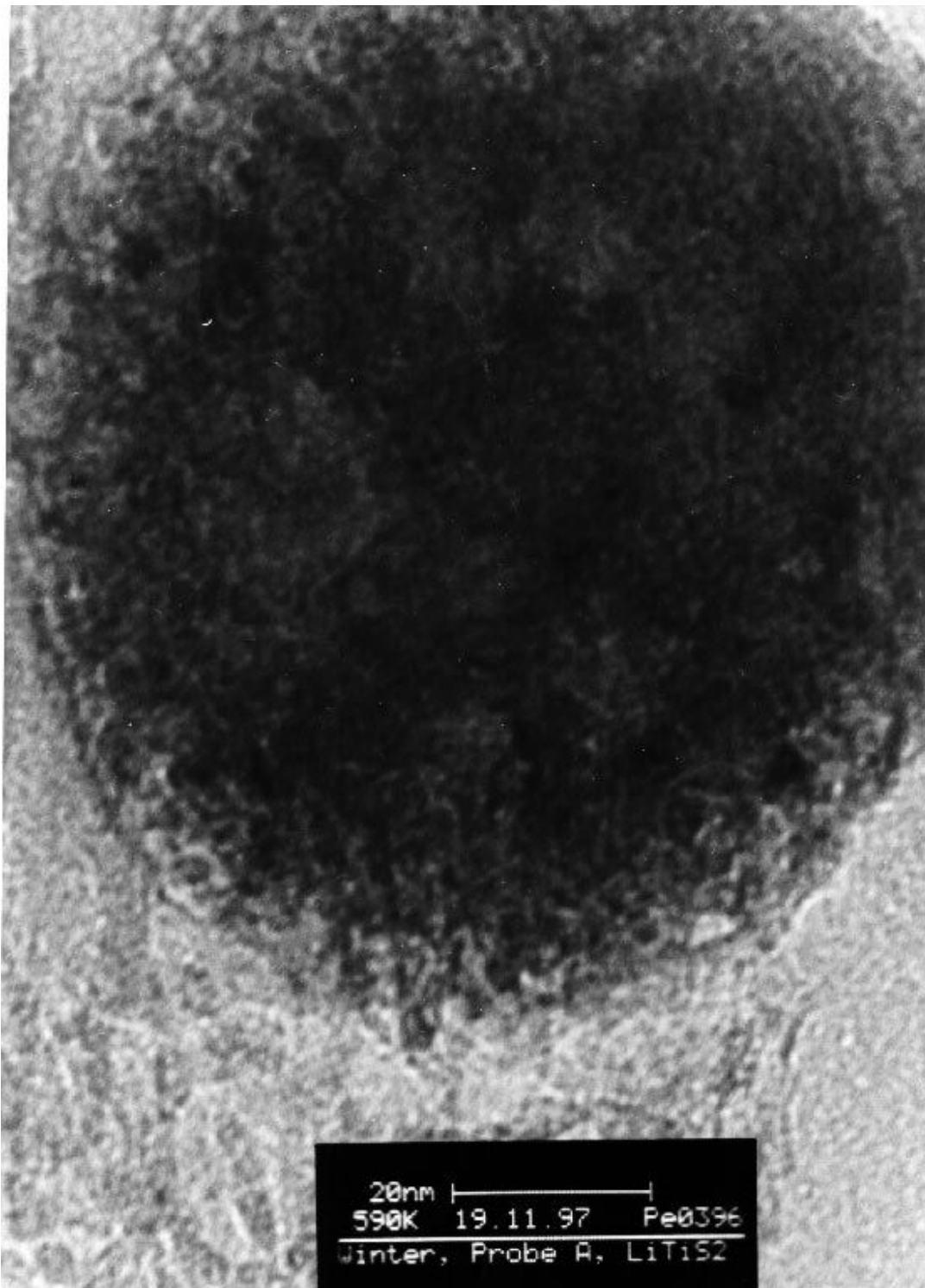


Abbildung A.5: Hellfeldaufnahme eines amorphen Agglomerats.

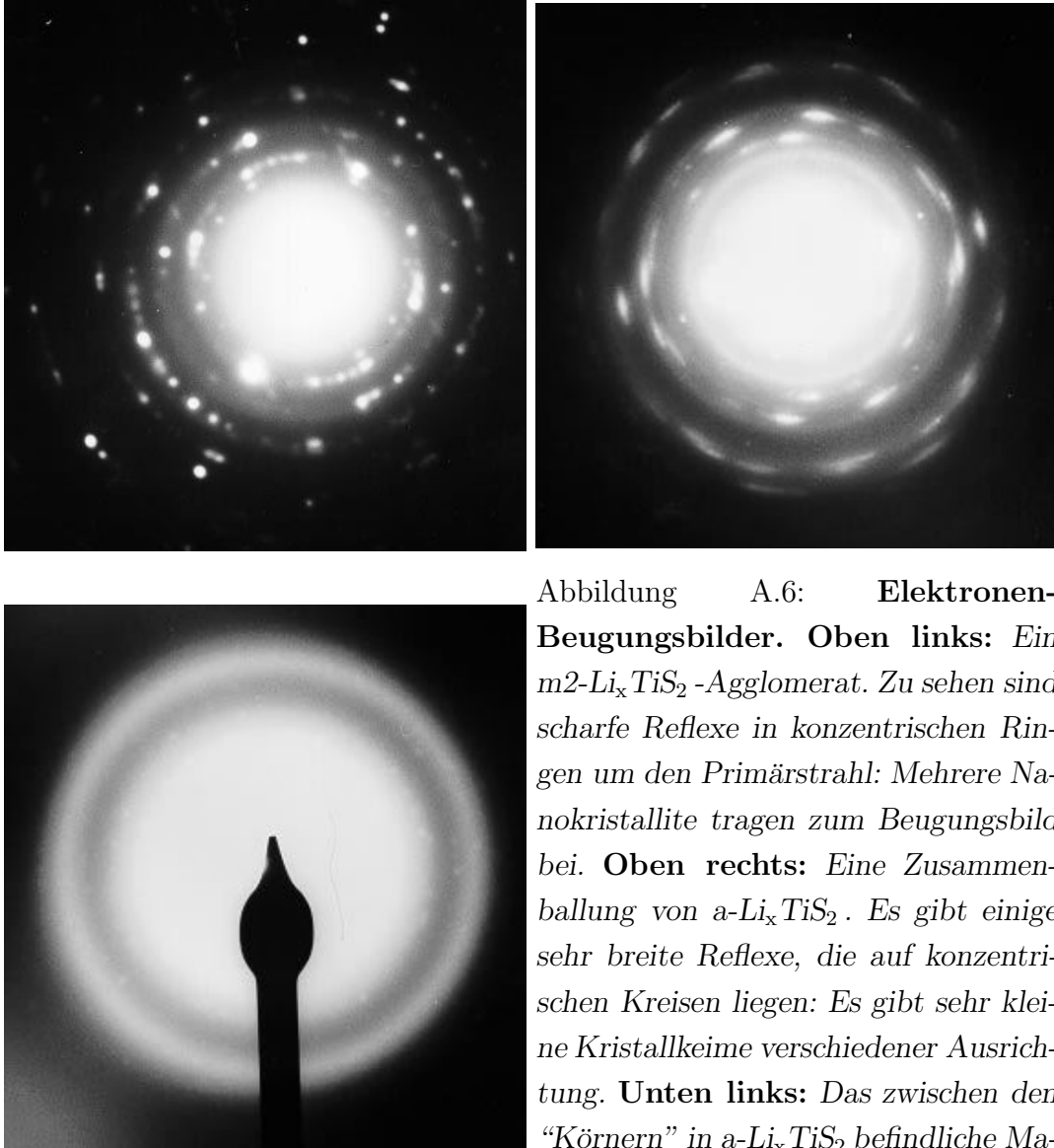


Abbildung A.6: **Elektronen-Beugungsbilder.** **Oben links:** Ein $m2\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ -Agglomerat. Zu sehen sind scharfe Reflexe in konzentrischen Ringen um den Primärstrahl: Mehrere Nanokristallite tragen zum Beugungsbild bei. **Oben rechts:** Eine Zusammenballung von $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$. Es gibt einige sehr breite Reflexe, die auf konzentrischen Kreisen liegen: Es gibt sehr kleine Kristallkeime verschiedener Ausrichtung. **Unten links:** Das zwischen den "Körnern" in $a\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ befindliche Material zeigt keinerlei Reflexe.

Anhang B

Symbole und Abkürzungen

In Klammern ist das Kapitel angegeben, in dem die jeweilige Größe eingeführt wird.

A	Pulswinkel (5.1)
A	Asymmetriekoeffizient (5.2)
a	Gitterkonstante, bei Schichtverbindungen: innerhalb der Schichten (8.1)
a_0	Anfangsasymmetrie (7.4.5)
$a(t)$	Asymmetrie der β -Emission (5.2)
B_0	äußeres Magnetfeld (5.1)
B_1	Lockingfeld (5.1.2)
\vec{B}_1	statisches Spulenfeld im rotierenden Koordinatensystem, Betrag: Amplitude von \vec{B}_{hf} (5.1)
\vec{B}_{eff}	effektives Magnetfeld (5.1)
B_h	Halbhöhenbreite einer XRD-Linie der hexagonalen, polykristallinen Probe (7.1)
\vec{B}_{hf}	Hochfrequentes Magnetfeld einer NMR-Spule (5.1)
B_i	Halbhöhenbreite einer XRD-Linie nach ν -stündigem Kugelmahlen (7.1)
c	Gitterkonstante, bei Schichtverbindungen: in Stapelrichtung (3.1)
c	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit (5.2)
D	Selbstdiffusionskoeffizient (8.1)
\tilde{D}_{Li}	chemischer Diffusionskoeffizient von Lithium (3.1)
d	Dimensionalität der Bewegung (8.1)
E_{m_I}	Energie eines Zeeman-Niveaus mit Quantenzahl m_I (5.1)
E_{nmr}^{hT}	Aktivierungsenergie für langreichweitige Diffusion (7.4.2)
E_{nmr}^{lT}	Aktivierungsenergie für einzelne Ionensprünge (7.4.2)
${}^8E_{nmr}^{lT}$	Aktivierungsenergie aus β -NMR (7.4.5)

\vec{e}_x, \vec{e}_y	Einheitsvektoren des festen Koordinatensystems $\perp \vec{B}_0$ (5.1)
\vec{e}_x', \vec{e}_y'	Einheitsvektoren des rotierenden Koordinatensystems $\perp \vec{B}_0$ (5.1)
$F(t)$	allg. zeitabhängiges elektisches oder magnetisches Feld (5.1)
$f(t)$	linearer Fit an driftbedingte Phase (7.4.1)
$f_1(t)$	Grundzustandspolarisation (5.2)
$G(\tau)$	Autokorrelationsfunktion (5.1)
\hbar	Planck-Konstante/ 2π (5.1)
I	Kernspin (5.1)
$J(\omega)$	Spektrale Dichte (5.1)
K	Knight-Verschiebung (5.1)
k	Formfaktor bei XRD (7.1)
k_B	Boltzmann-Konstante (5.1)
M	Massenzahl (5.2)
$M(t)$	Magnetisierungstransient (5.1)
M_0	Startmagnetisierung zu Beginn des Lockingpulses (5.1.2)
M_0	Fitparameter Restmagnetisierung (7.4.1)
$M_3(\tau)$	3-Parameter-Fit an Magnetisierungstransienten (7.4.1)
$M_4(\tau)$	4-Parameter-Fit an Magnetisierungstransienten (7.4.1)
M_∞	Gleichgewichtsmagnetisierung (5.1)
m	Integrationsgrenze (7.4.1)
m_I	magnetische Spinquantenzahl (5.1)
n	Anzahl der Datenpunkte (7.4.1)
n_{m_I}	Besetzungszahl des Zeeman-Niveaus mit Quantenzahl m_I (5.1)
Q	Güte eines Schwingkreises (5.1.3)
R_1	Fitparameter T_1^{-1} (7.4.1)
\vec{r}_{ij}	räumlicher Verbindungsvektor zweier interagierender Spins (5.1.3)
T	Temperatur (5.1)
\vec{T}	Drehmoment (5.1)
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit (5.1)
T_{1e}	Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem bei Messung mit der gepulsten Methode (5.1.2)
T_{1e}	Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem (5.1.2)
${}^8T_1^{-1}$	Spin-Gitter-Relaxationsrate von ${}^8\text{Li}$ aus der β -NMR (7.4.5)
$T_{1\text{diff}}^{-1}$	diffusionsbedingte Relaxationsrate (7.4.1)
T_{1fc}^{-1}	Relaxationsrate infolge Fermi-Kontakt-Wechselwirkung (5.1)
$T_{1\text{ugr}}^{-1}$	Untergrund-Relaxationsrate (7.4.2)
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit (5.1)
T_2^*	Abkling-Zeitkonstante eines FIDs (5.1.1)

T_{max}	Annealing-Temperatur (7.3)
T_{res}	Temperatur des Ratenmaximums (7.4.2)
t	Zeit (5.1)
t_p	Pulsdauer (5.1)
t_s	Abstand der Sättigungspulse (5.1.1)
v_{β^-}	Geschwindigkeit emittierter Elektronen (5.2)
W_0	Zählrate "Nord" (5.2)
$W_{2\pi}$	Zählrate "Süd" (5.2)
$W_{\beta}(\theta)$	Wahrscheinlichkeit für β -Emission in Richtung θ (5.2)
x	Beladungsgrad (3.1)
x_3	Beitrag eines Datenpunkts zu χ_3 (7.4.1)
x_4	Beitrag eines Datenpunkts zu χ_4 (7.4.1)
$\langle x^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat (8.1)
α	Fitparameter Streckungsexponent (7.4.1)
β	Exponent der Frequenzabhängigkeit der diffusionsinduzierten Relaxationsrate (7.4.3)
γ	gyromagnetisches Verhältnis (5.1)
γ	Exponent der Temperaturabhängigkeit der Untergrundrate (7.4.2)
γ_e	gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons (5.1)
ΔE	Energiedifferenz zweier benachbarter Zeeman-Niveaus (5.1)
$\Delta\nu$	Bandbreite eines HF-Pulses (5.1.3)
$\Delta\omega$	Differenz zwischen Resonanz- und Trägerfrequenz (7.4.1)
Θ	Winkel zwischen \vec{r}_{ij} und \vec{B}_0 (5.1.3)
Θ	Bragg-Winkel (6.3)
Θ_m	magischer Winkel (5.1.3)
θ	Winkel zwischen v_{β^-} und \vec{f}_1 (5.2)
λ	Wellenlänge (7.1)
$\vec{\mu}_I$	magnetisches Moment eines Spins I (5.1)
ν_0	Übergangsfrequenz (5.1)
ν_0	Trägerfrequenz (5.1.3)
ν_0	Bezugsfrequenz bei MAS (7.6)
ν_{MAS}	Spinning-Rate bei MAS (7.6)
σ_1	Standardabweichung der letzten 50 Datenpunkte eines FIDs (7.4.1)
σ_{FID}	Standardabweichung eines integrierten FIDs (7.4.1)
τ	zeitlicher Abstand zwischen Initialisierungs- und Messereignis in der Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ (5.1)
τ	Wartezeit in den T_1 -Pulsfolgen (5.1.1)
τ	Lockingpulsdauer (5.1.2)

τ_c	Korrelationszeit (7.4.2)
τ_{max}	längste Lockingpulsdauer eines Experiments (7.4.4)
Φ	gemittelte Phase (7.4.1)
ϕ_j	Phasenwinkel von Datenpunkt j (7.4.1)
χ_3	Abweichung des 3-Parameter-Fits (7.4.1)
χ_4	Abweichung der 4-Parameter-Fits (7.4.1)
χ_{sys}	systematischer Fehler des 3-Parameter-Fits (7.4.1)
ω	Kreisfrequenz, allg. (5.1)
$\vec{\omega}_0$	Winkelgeschwindigkeit, Betrag: Larmorfrequenz (5.1)

Abkürzungen:

BPP	B loembergen- P urcell- P ound-Modell
CVC	C hemical V apor C ondensation
CVD	C hemical V apor D eposition
DTA	D ifferenz- T hermoanalyse
EFG	E lektrischer F eldgradient
ELLA	E xternes Neutronenleiter l abor
FID	F ree I nduction D ecay
FRJ-2	F orschungsreaktor J ülich 2
FWHM	F ull W idth at H alf M agnitude
HF	H ochfrequenz
MAS	M agic A ngle S pinning
NMR	N uclear M agnetic R esonance
PVD	P hysical V apor D eposition
TEM	T ransmissions- E lektronen m ikroskopie
USRM	U niform S ite R elaxation M odel
XRD	X - R ay- D iffraction

Vorsätze zur Kennzeichnung des Ordnungsgrades der Proben:

a-	amorph
c-	kubisch (polykristallin, 3-dimensionaler Ionenleiter)
h-	hexagonal (polykristallin, 2-dimensionaler Ionenleiter)
m#-	nanokristallin (# Stunden lang kugelmahlen)
n-	nanokristallin (Präfix vorgesehen für gasphasenkondensiert)

Literaturverzeichnis

- [1] W Kuchler, Dissertation, *Universität Hannover*, 1992, S. 37ff.
- [2] H Gleiter, *Progr Mat Sci* **33**-1989-223
- [3] HS Chen, CE Miller, *Rev Sci Instrum* **41**-1970-1273
- [4] H Scholze, *Glas. Natur, Struktur, Eigenschaften*, Springer, Berlin, ³1988, S. 76ff.
- [5] WJ Zachariasen, *J Am Ceram Soc* **54**-1932-3841
- [6] W Vogel, *Glaschemie*, Springer, Berlin, ³1992, S.50ff.
- [7] MD Ingram, *Phys Chem Glass* **28**-1987-215
- [8] DM Follstaedt, PM Richards, *Phys Rev Lett* **37**-1976-1571
- [9] R Böhmer, P Lunkenheimer, M Lotze, A Loidl, *Z Phys* **B100**-1996-583
- [10] P Lunkenheimer, G Gerhard, F Drexler, R Böhmer, A Loidl, W Pannhorst, *Z Naturforsch* **50A**-1995-1151
- [11] W Franke, P Heitjans, *Ber Bunsenges Phys Chem* **96**-1992-1674
- [12] B Munro, M Schrader, P Heitjans, *Ber Bunsenges Phys Chem* **96**-1992-1718
- [13] R Winter, K Siegmund, P Heitjans, *J Non Cryst Solids* **212**-1997-215
- [14] PJ Bray, JF Emerson, D Lee, SA Feller, DL Bain, DA Feil, *J Non Cryst Solids* **129**-1991-240
- [15] A Bunde, P Maass, *Physica* **A200**-1993-80

- [16] CA Angell, *Annu Rev Chem* **43**-1992-693
- [17] RW Siegel, in: GL Trigg (Ed.), *Encyclopedia of Applied Physics*, VCH, New York, 1994, S.173ff.
- [18] D Bork, Dissertation, *Universität Hannover*, 1997, S. 33ff.
- [19] DE Wolf, in: KH Hoffmann, M Schreiber (Eds.), *Computational Physics. Selected Methods - Simple Exercises - Serious Applications*, Springer, Heidelberg, 1996, S. 64ff.
- [20] K Lu, *Mater Sci Eng* **R 16**-1996-161
- [21] P Gorria, I Orue, F Plazaola, JM Barandiaran, *J Appl Phys* **73**-1993-6600
- [22] ML Trudeau, JY Huot, R Schulz, D Dussault, A Van Neste, G L'Esperance, *Phys Rev* **B 45**-1992-4626
- [23] HJ Fecht, *Mater Sci Eng* **A 179**-1994-491
- [24] M Takagi, *J Phys Soc Jpn* **9**-1954-359
- [25] MS Whittingham, *Prog Solid St Chem* **12**-1978-41
- [26] MS Whittingham, *Science* **192**-1976-1126
- [27] BG Silbernagel, MS Whittingham, *J Chem Phys* **64**-1976-3670
- [28] C Umrigar, DE Ellis, D Wang, H Krakauer, M Posternak, *Phys Rev* **26**-1982-4935
- [29] EM Logothetis, WJ Kaiser, CA Kukkonen, SP Faile, R Colella, J Gambold, *Physica* **B 99**-1980-193
- [30] S Basu, WL Worell, in: P Vashishta, PN Mundy, GK Shenoy (Eds.), *Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, New York, 1979, S. 149ff.
- [31] JL Bjorkstam, M Villa, *Magn Reson Rev* **6**-1980-1
- [32] C Delmas, I Saadoune, H Auradou, M Menetrier, P Hagenmuller, *NATO ASI Ser.* **E 250**-1993-109
- [33] B Scrosati (Ed.), *Application of Electroactive Polymers*, Chapman & Hall, London, 1993

- [34] SH Chung, P Heitjans, R Winter, W Bzducha, Z Florjańczyk, *Ber Bunsenges Phys Chem* **100**-1996-1639
- [35] JP Lemmon, MM Lerner, *Solid State Comm* **94**-1995-533
- [36] CO Oriakhi, RL Nafshun, MM Lerner, *Mat Res Bull* **31**-1996-1513
- [37] AF Holleman, E Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, *de Gruyter, Berlin*, ⁹¹1985, S.122
- [38] T Hibma, in: MS Whittingham, AJ Jacobson (Eds.), Intercalation Chemistry, *Academic, New York*, 1982, S. 285ff.
- [39] JR Dahn, WR McKinnon, RR Haering, WJL Buyers, BM Powell, *Can J Phys* **58**-1980-207
- [40] H Ennamiri, R Nassif, Y Boughaleb, JF Gouyet, *J Phys C* **9**-1997-2433
- [41] AH Thompson, *Phys Rev Lett* **40**-1978-1511
- [42] PG Bruce, MY Saidi, *Solid State Ion* **51**-1992-187
- [43] JC Wang, *Solid State Ion* **40**-1990-548
- [44] C Ramos, A Lerf, T Butz, *Ber Bunsenges Phys Chem* **93**-1989-1209
- [45] R Schöllhorn, A Payer, *Angew Chem* **97**-1985-57
- [46] W Küchler, P Heitjans, A Payer, R Schöllhorn, *Solid State Ion* **70**-1994-434
- [47] MB Dines, *Mat Res Bull* **10**-1975-287
- [48] J Rouxel, in: F Lévy (Ed.), Intercalated Layered Materials, *Reidel, Dordrecht*, 1979, S. 201ff.
- [49] T Uchida, K Kohiro, H Hinode, M Wakihara, M Taniguchi, *Mat Res Bull* **22**-1987-935
- [50] MS Whittingham, *J Electrochem Soc* **123**-1976-315
- [51] E Tobschall, Diplomarbeit, *Universität Hannover*, 1995
- [52] A Bensalem, DM Schleich, *Mat Res Bull* **23**-1988-857

- [53] MJ Martin, GH Quiang, DM Schleich, *Inorg Chem* **27**-1988-2804
- [54] Autorenkollektiv, Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum, *VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin*, ¹⁵1984, S. 77
- [55] zit. nach: M Henzler, W Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, *Teubner, Stuttgart, 1991, S. 614f.*
- [56] S Kikkawa, M Miyazaki, Y Liu, F Kanamaru, *Solid State Ion* **40**-1990-553
- [57] VEJ van Dieten, JP Dekker, AA van Zomeren, J Schoonman, *NATO ASI Ser. E* **250**-1993-231
- [58] R Allmann, Röntgenpulverdiffraktometrie, *Verlag Sven von Loga, Köln, 1994*
- [59] SL Flegler, JW Heckman, KL Klomparens, Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen, *Spektrum, Heidelberg, 1995*
- [60] DJ Smith, *Rep Progr Phys* **90**-1997-1513
- [61] HA Atwater, *Am J Phys* **37**-1969-836
- [62] A Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, *Oxford University Press, Oxford 1962*
- [63] CP Slichter, Principles of Magnetic Resonance, *Springer, Berlin*, ³1990
- [64] N Bloembergen, EM Purcell, RV Pound, *Phys Rev* **73**-1948-679
- [65] SH Chung, JR Stevens, *Am J Phys* **59**-1991-1024
- [66] E Fukushima, SBW Roeder, Experimental Pulse NMR. A Nuts and Bolts Approach, *Addison-Wesley, London, 1981*
- [67] R Tycko, *J Chem Phys* **92**-1990-5776
- [68] DC Ailion, *Adv Magn Reson* **5**-1971-177
- [69] DC Ailion, CP Slichter, *Phys Rev Lett* **12**-1964-168
- [70] WK Rhim, DP Burum, DD Elleman, *J Chem Phys* **68**-1978-692
- [71] WK Rhim, DP Burum, DD Elleman, *Phys Rev Lett* **37**-1976-1764

- [72] H Ackermann, P Heitjans, HJ Stöckmann, in: J Christiansen (Ed.), Topics in Current Physics **31**: Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei, Springer, Berlin, 1983, S.291ff.
- [73] W Franke, Dissertation, Universität Hannover, 1993, S. 33ff.
- [74] P Heitjans, W Faber, A Schirmer, *J Non-Cryst Solids* **131**-1991-1053
- [75] MD Lacasse, Fudgit. A Multi-Purpose Data-Processing and Fitting Program, McGill University, Montréal, 1993; Das Programm und die in dieser Arbeit entwickelten Auswerterroutinen können unter <http://curie.pci.uni-hannover.de/~rudi/auswertfsc.tar.gz> abgerufen werden.
- [76] J Stein, Dissertation, Universität Hannover, 1994, S. 41 ff.
- [77] D Wolf, Spin Temperature and Nuclear Spin Relaxation in Matter, Clarendon, Oxford, 1979
- [78] J Szeftel, H Alloul, *J Non-Cryst Solids* **29**-1978-253
- [79] G Balzer-Jöllenbeck, O Kanert, H Jain, KL Ngai, *Phys Rev B* **39**-1989-6071
- [80] M Meyer, P Maass, A Bunde, *Phys Rev Lett* **71**-1993-573
- [81] L Brandsma, HD Verkruijsse, Preparative Polar Organometallic Chemistry, Vol. 1 Springer, Berlin, 1987, S. 17f.
- [82] AG Marshall, FR Verdun, Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 80ff.
- [83] PW Atkins, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, 1988, S.691f.
- [84] MS Whittingham, FR Gamble, *Mater Res Bull*, **10**-1975-363
- [85] K Matsumoto, R Nagai, T Asai, S Kawai, *Solid State Ion* **25**-1987-233
- [86] O Kanert, R Kuchler, KL Ngai, H Jain, *Phys Rev B* **49**-1994-76
- [87] D Brinkmann, *Magn Reson Rev* **14**-1989-101
- [88] KL Ngai, O Kanert, *Solid State Ion* **53**-1992-936

- [89] K Funke, *Progr Solid St Chem* **22**-1993-111
- [90] K Funke, *Ber Bunsenges Phys Chem* **95**-1991-955
- [91] A Bunde, K Funke, MD Ingram, *Solid State Ion* **86**-1996-1311
- [92] C Cramer, K Funke, T Saatkamp, D Wilmer, MD Ingram, *Z Naturforsch* **50a**-1995-613
- [93] W Puin, P Heitjans, *Nanostructured Mat* **6**-1995-885
- [94] D Bork, P Heitjans, in: ME Smith, JH Strange (Eds.): XXVIIIth Congress Ampère on Magnetic Resonance and Related Phenomena, *University of Kent, Canterbury, 1996, S. 418f.*

Danke!

Bedanken möchte ich mich zunächst bei **P. Heitjans** für seine intensive, aber nie einengende Betreuung und seine Unterstützung bei der Arbeit an diesem faszinierenden Thema. **K.D. Becker** danke ich, dass er “für die NMR doch fast alles tut” und daher auch so lange Zeit nach seinem Weggang aus Hannover noch als zweiter Gutachter bereitsteht.

An dieser Arbeit haben viele Leute mitgewirkt, ohne deren Zutun vieles nicht möglich oder ungleich aufwendiger gewesen wäre. Speziell möchte ich danken: **Torsten Müller**, jetzt Institut für Technische Chemie, für die Durchführung der meisten Experimente zur Herstellung von $\alpha\text{-Li}_x\text{TiS}_2$, **Roderich Röttger** für die Einweisung in das Röntgendiffraktometer und die Betreuung während der Messungen, **H.J. Penkalla** und **Frau Esser**, Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE 1), Forschungszentrum Jülich, für die TEM-Messungen, **Andreas Schirmer**, Institut für Festkörperforschung (IFF), Forschungszentrum Jülich, für die Überlassung des β -NMR-Spektrometers unserer Arbeitsgruppe, Telefonseelsorge aus dem wohlverdienten Urlaub, als es Probleme bei den Messungen gab, und die β -NMR-Auswerteroutinen, **M. Binnewies**, Institut für Anorganische Chemie, für Tips zur Auslegung der CVD-Anlage, an deren Konstruktion **Esther Tobschall** einigen Anteil hat, ferner **Susanne Lieke**, Institut für Anorganische Chemie, für Massenspektren der amorphen Probe, **Christian Clausen**, Institut für Organische Chemie, für die Versuche zur Produktion von isotopenreinem Buli, **C. Düngefeld** für die Glasteile der CVD-Apparatur und das Abschmelzen unzähliger Probenröhrchen, **W. Becker**, **H. Bieder**, **H.D. Buchwald** und **K. Feldmann** für die Metallteile der CVD-Apparatur und die geniale Idee der gelenkigen Schaberaufhängung, **K. Majoni** für das regelmäßige Tempern meiner frisch interkalierten Proben und die Abzüge von den TEM-Negativen, **W. Ribbe**, **W. Rogge** und **J. Schmunkamp** für viel elektr(on)ische Bastelarbeit, die den Betrieb des NMR-Labors sicherstellte, **G. Küsters**, **A. Ernsting**, **U. Werner**, **H. Eggers**, **K. Fischer** und **J. Theil** für die reibungslose “Logistik” und, unbekannterweise, **M.D. Lacasse**, McGill University, Montréal für sein Fitprogramm “Fudgit”, das mir viel Arbeit abgenommen und trotzdem genügend Freiraum für die eigene Programmentwicklung gelassen hat.

Gert Balzer, Institut für Anorganische Chemie, hat mir mit unzähligen Diskus-

sionen, durch den gelegentlichen Austausch von Spektrometerteilen und durch die Möglichkeit zur MAS-Messung an seinem Spektrometer sehr geholfen. Als diskutierende Ideenlieferanten erwiesen sich auch unsere Gäste **J. Gardner**, Oregon State University, Corvallis, **R.W. Siegel**, Rensselaer Polytechnic, Troy, und **P. Hagemuller**, Université de Bordeaux I und unsere Nachbarn aus dem Institut für Mineralogie, insbesondere **Harald Behrens**. Bei **Song Chung** möchte ich mich für viele interessante fachliche und andere Gespräche während seiner Postdoczeit bei uns bedanken – und für die Gelegenheit, etwas an seinem spannenden Polymerprojekt mitzuarbeiten.

Ganz besonderer Dank gilt den Kollegen aus dieser Arbeitsgruppe, mit denen die Untersuchungen zur Festkörper- und Gruppendynamik immer interessant, meistens spaßig und häufig lehrreich waren: **Detlef Bork**, **Song Chung**, **Peter Duwe**, **Marion Fischer**, **Wolfgang Franke**, **Sylvio Indris**, **Regina Kappes**, **Andreas Schirmer**, **Edgar Schmidtke**, **Michael Schrader**, **Kerstin Siegmund**, **Johannes Stein**, **Esther Tobschall**.

Den Verantwortlichen des Instituts für Anorganische Chemie danke ich für die bereitwillige Überlassung eines gut ausgestatteten Chemielabors für die Präparationsexperimente. Am Forschungszentrum Jülich haben die Mitarbeiter der Zentralabteilung Chemische Analysen (ZCH) freundlicherweise die Li_xTiS_2 -Proben analysiert. Den Leuten vom dortigen IFF danke ich für die freundliche Aufnahme während meiner drei Messreisen nach Jülich.

Der größte Teil dieser Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 173 angefertigt. Neben der finanziellen Seite ist diesem Umstand auch ein Großteil der o.g. Kontakte zu verdanken. Allen Mitgliedern des SFB, die gezeigt haben, dass diese Einrichtung nicht *nur* eine Quelle von Fördermitteln ist, und der DFG sei daher herzlich gedankt.