

**NMR-, Impedanz-
und Infrarot-Spektroskopie
an nanokristallinem und glasigem
Lithiummetaborat LiBO_2**

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

von
Dipl.-Chem. Esther Tobschall
geboren am 28.03.1970 in Mainz

1999

Referent: Prof. Dr. P. Heitjans

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. J. Janek

Tag der Promotion: 7. Mai 1999

Kurzzusammenfassung

Nanokristalline Materialien zeigen i.a. eine außergewöhnlich hohe Teilchenbeweglichkeit. Diese wird auf eine hohe Dichte an Grenzflächen zurückgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der Ionendynamik und der Struktur nanokristalliner Keramiken am Beispiel des Lithiummetaborates LiBO_2 untersucht. Dazu wird das Verhalten von nanokristallinem LiBO_2 unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße mit dem Verhalten von glasigem und nanoglasigem LiBO_2 verglichen. Die Li^+ -Diffusion wird über ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeit- und Impedanzmessungen beobachtet. Informationen zur Struktur liefern neben der Röntgendiffraktometrie Infrarot- und ^7Li -NMR-Spektren. Die Ergebnisse deuten auf einen hohen Anteil amorpher Grenzflächen im nanokristallinen LiBO_2 und eine kontinuierliche Abnahme des Ordnungsgrades vom Kristallkorn zum Zentrum der Grenzfläche hin. Die Struktur der Grenzflächen des nanokristallinen und des nanoglasigen LiBO_2 scheint identisch zu sein.

Schlagworte: Materialwissenschaften, nanokristalline Keramiken, Kugelmahlen

Abstract

Generally, nanocrystalline materials are characterized by an exceptionally high diffusion mobility of particles. This is seen as being caused by a high volume fraction of grain boundaries. In this Ph.D thesis the interrelation between the ion dynamics and the structure of nanocrystalline ceramics is investigated by using lithiummetaborate LiBO_2 as an example. For this purpose, the behaviour of nanocrystalline LiBO_2 of different average grain sizes is compared with the behaviour of glassy and nanoglassy LiBO_2 . The diffusion of Li^+ ions is observed by measurements of the ^7Li spin-lattice relaxation rate and by impedance spectroscopy. Information about the structure is supplied by infrared and ^7Li NMR spectra, assisted by x-ray diffraction. The results point to a high number of amorphous interfacial regions within the nanocrystalline LiBO_2 and to a continuous decrease of the degree of order from the crystalline grain to the centre of the interface. The structures of the interfacial regions of the nanocrystalline and the nanoglassy LiBO_2 seem to be identical.

Keywords: materials science, nanocrystalline ceramics, ball milling

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Strukturelle Unordnung in Festkörpern	5
2.1	Kristall	6
2.2	Nanokristalline Materialien	6
2.3	Glasig-amorphe Materialien	9
3	Lithiummetaborat - LiBO_2	13
3.1	Struktur des kristallinen LiBO_2	13
3.2	Struktur des glasigen LiBO_2	15
3.3	Nanokristallines LiBO_2	17
3.3.1	Das Kugelmahlen	17
3.3.2	Das Ausgangsmaterial: Grobkristallines LiBO_2	17
3.3.3	Das Mahlen des grobkristallinen LiBO_2	22
3.3.4	Lithiummetaborat und Wasser	28
3.4	LiBO_2 -Glas	31
3.4.1	Herstellung	31
3.4.2	Charakterisierung	31
3.4.3	Das Mahlen des Glases	33
4	NMR-Spektroskopie	35
4.1	Grundlagen	35
4.2	Relaxation	40
4.3	Experimentelles	50
4.3.1	Apparativer Aufbau	50
4.3.2	Meßmethoden und Datenbearbeitung	50
4.3.3	NMR-Proben	51
4.4	Beeinflussung der Messungen durch einen defekten Spulenaufsatz	52

4.5	Ergebnisse - ^7Li -NMR-Spektren	58
4.5.1	Linienform in Abhängigkeit der Temperatur	58
4.5.2	Linienform in Abhängigkeit des Ordnungszustandes	66
4.6	Ergebnisse - ^7Li -Spin-Gitter-Relaxation	69
4.6.1	Einfluß des Ordnungszustandes auf den Magnetisierungs- verlauf	69
4.6.2	Einfluß des Ordnungszustandes auf die Rate bei Raumtem- peratur	73
4.6.3	Temperaturabhängigkeit	73
4.6.4	Frequenzabhängigkeit	81
5	Impedanzspektroskopie	84
5.1	Grundlagen	84
5.2	Wichtige Größen und Zusammenhänge	92
5.3	Experimentelles	95
5.3.1	Apparativer Aufbau	95
5.3.2	Proben und Temperaturen	98
5.4	Ergebnisse	100
6	Infrarot-Spektroskopie	120
6.1	Grundlagen	120
6.2	Experimentelles	124
6.2.1	Proben	124
6.2.2	Spektrometer	124
6.3	Ergebnisse	125
6.3.1	Einfluß der Mahldauer auf das Erscheinungsbild der Spektren	126
6.3.2	Einfluß der Mahldauer auf den Anteil der amorphen Kom- ponente	131
7	Zusammenfassung	133
A	Symbole und Abkürzungen	139
	Literaturverzeichnis	145
	Danksagung	151

Kapitel 1

Einleitung

Daß zwischen den Eigenschaften einer Substanz und ihrer Mikrostruktur eine Beziehung besteht, ist bereits seit dem Beginn dieses Jahrhunderts bekannt. Nachdem festgestellt wurde, daß sich die Eigenschaften einer kompakten Substanz ändern, wenn sie in kleine Partikel zerteilt wird, und daß diese Änderungen besonders signifikant werden, wenn die Größe der Partikel einen Schwellenwert von 100 nm unterschreitet, ist in den letzten Jahren das Interesse an solchen nanostrukturierten Substanzen stark gestiegen.

Nanostrukturierte Materialien werden industriell häufig eingesetzt: Suspensionen metallischer Nanopartikel in Motorölen regenerieren korrodierte Maschinenbauteile im laufenden Betrieb. Rotorblätter in Flugzeugturbinen werden durch nanokristalline Legierungen verstärkt. Nanokristalline Keramiken werden zur Herstellung von Bauteilen, die hohen thermischen, mechanischen und chemischen Belastungen ausgesetzt werden, verwendet. Aufgrund ihrer hohen Plastizität können nanokristalline Keramiken präzise in eine gewünschte Form gebracht werden, so daß z.B. künstliche Gelenke hergestellt werden können.

In nanokristallinen Materialien werden nanometergroße Kristallite als Bereiche hoher Ordnung von Grenzflächen als Bereichen geringerer Ordnung umgeben. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Kristallkörner wird eine hohe Dichte an Grenzflächen erreicht, weshalb die Eigenschaften dieser Substanzen stark von den Grenzflächen bestimmt werden. Nanokristalline Materialien zeigen eine außergewöhnlich hohe Teilchenbeweglichkeit, was sich u.a. darin äußert, daß Ionenleitfähigkeiten um mehrere Größenordnungen höher als in entsprechenden grobkristallinen Substanzen sind. Auch ungewöhnliche mechanische Eigenschaften wie z.B. die Superplastizität sind eine Folge der hohen Teilchenbeweglichkeit.

Ebenso wie die Mikrostruktur konnten die Mechanismen von Diffusionsprozessen in nanokristallinen Substanzen noch nicht vollständig geklärt werden. Die meisten Informationen dazu wurden an nanokristallinen Metallen gesammelt, nur wenige Arbeiten befassen sich mit nanokristallinen Keramiken.

Daher ist das Ziel dieser Arbeit, zu einem tiefergehenden Verständnis der Struktur und der Ionentransporteigenschaften nanokristalliner Keramiken beizutragen. Dabei interessiert der Einfluß der mittleren Teilchengröße auf die untersuchten Eigenschaften. Der Vergleich mit dem Verhalten eines Glases gleicher chemischer Zusammensetzung sollte Aussagen über den Grad der Unordnung in den Grenzflächen erlauben. Zusätzlich wird untersucht, ob die Erzeugung von Grenzflächen im Glas dessen Eigenschaften verändert.

Als Modellsystem bietet sich Lithiummetaborat LiBO_2 an, da es ein ionenleitendes Glas bildet. Die Ionendynamik wurde mit Hilfe von ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeit- und Impedanzmessungen untersucht. Informationen zur Struktur lieferten ^7Li -NMR- und Infrarot-Spektren.

Im folgenden Kapitel wird auf die Bedeutung struktureller Unordnung in kristallinen, nanokristallinen und glasigen Festkörpern eingegangen. Nach einem kurzen Überblick über die Eigenschaften des Modellsystems LiBO_2 , wird die Herstellung und die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben beschrieben. Die zur Charakterisierung wichtigen Methoden der Röntgendiffraktometrie und der Differentialthermoanalyse werden hier ebenfalls erläutert. In den Kapiteln 4, 5 und 6 werden zunächst die theoretischen Grundlagen und die experimentellen Gegebenheiten der jeweiligen Meßmethode vorgestellt. Die Meßergebnisse, ihre Auswertung und Interpretation schließen sich an. Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden die Ergebnisse der einzelnen Methoden vergleichend dargestellt und in einem Modellansatz zusammengefaßt.

Kapitel 2

Strukturelle Unordnung in Festkörpern

Ein Festkörper ist eine Ansammlung von Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen), diese werden durch eine für den jeweiligen Festkörper charakteristische Bindungsart (z.B. ionische, kovalente oder metallische Bindung, Van-der-Waals-Wechselwirkungen) zusammengehalten.

In Abbildung 2.1 werden die wichtigsten Strukturmerkmale der im Folgenden vorgestellten Substanzklassen skizziert.

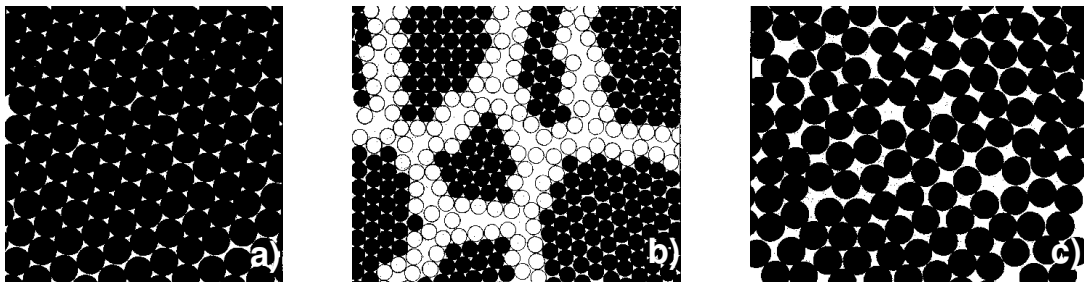


Abbildung 2.1: **Abnahme des Ordnungsgrades in Festkörpern.** Im Kristall (a) existiert eine, nur durch einzelne Defekte gestörte langreichweitige Ordnung. Im nanokristallinen Festkörper (b) werden Kristallkörner mit hoher Ordnung von Grenzflächen niedriger Ordnung umschlossen. Glasig-amorphe Materialien (c) zeigen eine ungeordnete Struktur. Die Bilder wurden [1] entnommen.

2.1 Kristall

Ein idealer Kristall zeigt ein vollkommen geordnetes Gitter mit einer genau festgelegten Besetzung der Gitterplätze. Er ist letztendlich ein Modell zur Beschreibung und Klassifizierung von realen Kristallen. Ein realer Kristall hat nur bei 0 K das weiträumig ausgedehnte regelmäßige und fehlerlose Gitter des Idealkristalls. Bei höheren Temperaturen bilden sich thermodynamisch stabile intrinsische Punktdefekte. Die Existenz und Konzentration von ein- oder zweidimensionalen Kristallfehlern wie z.B. Versetzungen und Korngrenzen wird nicht durch thermodynamische Variablen sondern durch den Herstellungsprozess und die weitere (mechanische) Behandlung des jeweiligen Kristalls bestimmt. Solche Störungen der translatorischen Ordnung sind für einige Eigenschaften der Realkristalle verantwortlich: Die Ionenleitfähigkeit wird u.a. durch Punktdefekte, die plastische Verformbarkeit durch Versetzungen ermöglicht.

2.2 Nanokristalline Materialien

Umfassen die Bereiche, in denen ein geordnetes Kristallgitter vorliegt, nur noch wenige Gitterebenen, d.h. wird ihre lineare Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen auf wenige Nanometer reduziert, dann werden diese Körner von einem dichten Netz von Grenzflächen umgeben. Der Anteil an Teilchen in Defektkernen ist somit in nanokristallinen Substanzen sehr hoch.

Die vielfältigen Möglichkeiten der Herstellung nanokristalliner Materialien lassen sich letztlich auf zwei grundlegend verschiedene Prinzipien zurückführen: Nanometergroße Kristallite werden aus kleineren Elementen (Atome, Moleküle) zusammengebaut, oder große Einheiten (Kristalle) werden in kleine Körner zerteilt. Die gängigste Methode zur Gewinnung nanokristalliner Substanzen, das Edelgaskondensationsverfahren und die verwandten CVC-, CVD-, und PVD-Methoden (*Chemical/Physical Vapor Condensation/Deposition*) sind ebenso wie Sol-Gel-Synthesen, Verfahren der elektrochemischen Abscheidung, Sputter- und Laser-Ablations-Verfahren Vertreter der ersten Herstellungsvariante. Der zweite Weg basiert auf in der Metallurgie verbreiteten Techniken der mechanischen Deformation, durch die eine große Zahl an starken Verzerrungsfeldern und Spannungen im Werkstück erzeugt werden, z.B. Stoffzerkleinerung beim Mahlen in Kugelmühlen, gezielte mechanische Belastung durch Torsionskräfte. Der Einsatz von Kugelmühlen zum mechanischen Legieren ist eine seit dem Ende der Sechziger

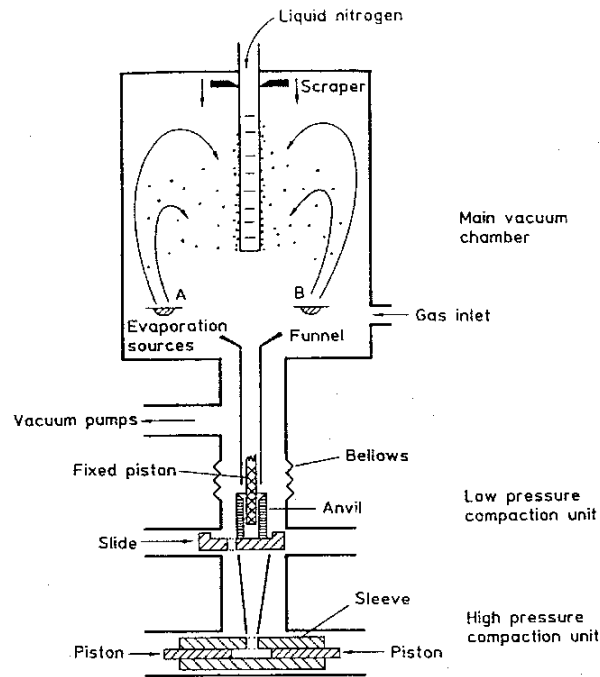


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Edelgaskondensationsanlage. [1]

Jahre bekannte Methode [2]. Eine ausführliche Gegenüberstellung des Edelgaskondensationsverfahrens und des Kugelmahlens ist in [3] zu finden. Daher sollen hier nur die wichtigsten Aspekte dargestellt werden: Beim Edelgaskondensationsverfahren (Abbildung 2.2) wird das Edukt in einer dünnen, konvektiven Edelgasatmosphäre verdampft, durch Kollision mit den Edelgasatomen verlieren die Eduktteilchen Energie und kondensieren zu kleinen Kriställchen, welche an einem Kühlfinger als loses Pulver abgeschieden werden. Eine sich eventuell anschließende Reaktion mit einem nachträglich eingeleiteten Gas erweitert die Zahl nanokristallin herstellbarer Substanzen. Die Agglomerate werden vom Kühlfinger abgestreift und unter Drücken von mehreren GPa zum nanokristallinen Festkörper kompaktiert. Das Edelgaskondensationsverfahren liefert sehr reine Stoffe, die Ausbeute ist allerdings sehr gering.

In den letzten Jahren hat sich mit dem Kugelmahlen eine wesentlich preisgünstigere Methode zur Herstellung großer Mengen und Varianten nanokristalliner Materialien etabliert. Grobkristalline Substanzen werden dabei durch übertragene kinetische Energie zerkleinert. Beim gemeinsamen Mahlen mehrerer Edukte oder beim Mahlen in definierten Gasatmosphären können Reaktionen stattfin-

den. Außerdem werden Phasentransformationen oder sogar die Amorphisierung der gemahlene Substanz beobachtet [4, 5, 6, 8]. Das Kugelmahlen ermöglicht also die Synthese einer enorm großen Vielfalt an Substanzen aus allen Stoffklassen (Metalle, Legierungen, keramische Festkörper wie z.B. Oxide usw.). Allerdings müssen hierbei Verunreinigungen durch Abrieb berücksichtigt werden. In [3] wurde anhand von ^7Li -Relaxationszeitmessungen an LiNbO_3 gezeigt, daß sich das Verhalten der kugelmahlene Substanz durch zusätzliches Kompaktieren nicht ändert. Auf die Herstellung nanokristalliner Materialien durch Kugelmahlen wird in Abschnitt 3.3.1 ausführlicher eingegangen.

Allgemeine Aussagen zur Mikrostruktur nanokristalliner Materialien werden aufgrund der Vielzahl der dazu untersuchten Substanzen, der Herstellungsprozesse und der Untersuchungsmethoden durch widersprüchliche Ergebnisse erschwert. Die ersten Modelle nanokristalliner Substanzen, welche auf Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten an nanokristallinem Palladium basieren, beschreiben die Anordnung der Teilchen in den Grenzflächen als nahezu amorph mit einer statistischen Verteilung der Atome bei fehlender Fern- und Nahordnung. Neuere Untersuchungen (z.B. mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop) allerdings zeigen, daß sich die Korngrenzen in nanokristallinen Materialien nur wenig von Korngrenzen in Polykristallen unterscheidet, der Ordnungsgrad der Atome in den Grenzflächen ist damit höher als zunächst angenommen [9, 10]. Auf diese und weitere Diskrepanzen geht A.I. Gusev in seinem kürzlich erschienenen Review-Artikel [5] ein. Für alle nanokristallinen Materialien gilt aber unabhängig von der Detailstruktur ihrer Körner und Korngrenzen, daß sie aufgrund der geringen Ausdehnung der Kristallite eine hohe Dichte an Grenzflächen beinhalten. Welchen Volumenanteil die Grenzflächen im Gesamtvolumen einnehmen, hängt von der Größe der Kristallite d (hier Durchmesser der als kugelförmig angenommenen Körner) und der Dicke der Grenzflächen δ ab [5]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6}d^3 - \frac{\pi}{6}(d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6}d^3 \right)^{-1}. \quad (2.1)$$

Die Grenzflächen beinhalten drei Defektarten: Leerstellen, Agglomerate von Leerstellen oder Nanoporen, welche sich im Bereich dreier aufeinandertreffender Kristallite (*triple junctions*) bilden. Durch fehlende kristalline Körner entstehen große Poren. Nanokristalline Substanzen befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, die überschüssige Energie wird in den Störstellen der Grenzflächen gespeichert. In der Nähe der Korngrenzen können lokale Störungen des Kristallgitters beobachtet werden. Von einer Aufweitung der Netzebenenabstände

mit abnehmender Korngröße in nanokristallinem Magnesiumoxid wird in [11] berichtet.

Auch zu den Eigenschaften nanokristalliner Materialien z.B. zur Härte oder zur Diffusion gibt es widersprüchliche Erkenntnisse. Aufgrund der hohen Zahl von Teilchen in den Defektkernen der Grenzflächen sollte das Verhalten nanokristalliner Substanzen maßgeblich von den Korngrenzen bestimmt werden. Dennoch sind auch Charakteristika der Körner für die besonderen Eigenschaften nanokristalliner Materialien verantwortlich. Daß nanokristalline Substanzen eine extrem hohe Teilchenbeweglichkeit zeigen, sollte auf eine große Zahl defektreicher Grenzflächen zurückzuführen sein. Dem Ansatz von Divinski und Larikov [12] zufolge bilden die eindimensionalen Liniendefekte der *triple junctions* ein ausgedehntes dreidimensionales Netzwerk mit vielen Diffusionspfaden. Die im Bereich der *triple junctions* existierenden Nanoporen ermöglichen eine schnellere Diffusion als in „einfachen“ Grenzflächen. Zu den Mechanismen der Diffusionsprozesse gibt es in der Literatur keine einheitlichen Aussagen. Untersuchungen zur Selbst- und Fremddiffusion in verschiedenen nanokristallinen Metallen und Keramiken weisen darauf hin, daß der Einfluß der Nanokristallinität auf die Diffusionsgeschwindigkeit vom jeweils im Poly- bzw Einkristall vorherrschenden Transportmechanismus abhängt: Im Falle eines Leerstellenmechanismus ist der Diffusionskoeffizient der nanokristallinen Modifikation größer als die Korngrenzen- und Volumendiffusionskoeffizienten des poly- bzw einkristallinen Materials. Dominiert ein Zwischengittermechanismus, dann ergeben sich vergleichbare Werte für die Diffusionskoeffizienten im Einkristall und in der nanokristallinen Substanz [13].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Struktur und die Eigenschaften nanokristalliner Materialien offenbar stark von der Herstellungsmethode abhängen. Die Unterschiede zwischen kristallinen und nanokristallinen Festkörpern beruhen darauf, daß in letzteren statistisch orientierte Kristallite als Bereiche hoher Ordnung von Grenzflächen als Bereichen niedrigerer Ordnung umgeben werden, sie also heterogene Unordnung zeigen.

2.3 Glasig-amorphe Materialien

In den meisten Fällen werden Gläser durch rasches Abkühlen einer Schmelze der gewünschten Zusammensetzung hergestellt. Definitionen des Glaszustandes und Aussagen zur Glasstruktur werden daher von der Schmelze abgeleitet: Im

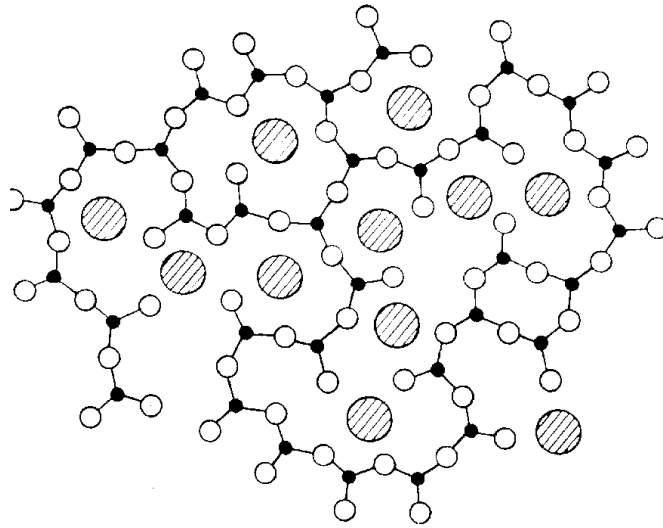


Abbildung 2.3: **Der Netzwerktheorie entsprechende Anordnung der Atome und Ionen in einem Glas.** Die kleinen Kreise zeigen die Atome des Netzwerks, welches durch den Netzwerkwandler (große Kreise) partiell aufgebrochen worden ist. [15]

physikochemischen Sinn ist Glas eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit [14]. Das Glas hat ebenso wie die Flüssigkeit eine ungeordnete Struktur, was durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt werden kann. Diese belegen außerdem, daß Gläser nur in einem kleinen Bereich eine (Nah)Ordnung zeigen, eine Fernordnung wie im Kristall ist nicht nachzuweisen. Das Glas ist gegenüber dem Kristall etwas energiereicher, es besitzt eine höhere spezifische Wärme und weist eine gewisse Nullpunktsentropie auf [14].

Von der Vielzahl an Modellen zur Glasstruktur [14, 15] soll hier nur die wichtige Netzwerktheorie vorgestellt werden: W.J. Zachariasen stellte fest, daß die Energieunterschiede zwischen einem Glas und einem Kristall derselben Zusammensetzung sehr gering sind. Er schlußfolgerte, daß im Glas dieselben Bindungszustände oder Struktureinheiten wie im Kristall vorliegen. Im Kristall sind diese Struktureinheiten (z.B. $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder) regelmäßig angeordnet, während sie im Glas ein unregelmäßiges Netzwerk bilden (vgl. Abb. 2.3). Diese Hypothese wurde von B.E. Warren röntgenographisch gefestigt. Die Kationen der das Netzwerk aufbauenden Polyeder (z.B. Si, B, P) werden Netzwerkbildner genannt, Netzwerkwandler (u.a. Alkali- und Erdalkaliionen) trennen Brücken und verändern

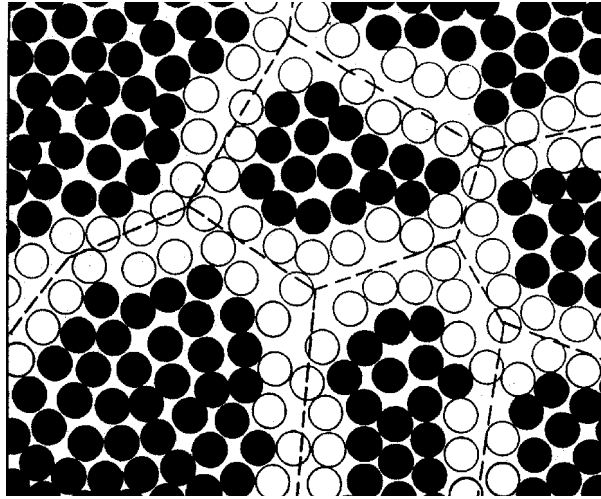


Abbildung 2.4: **Strukturmodell eines Nanoglasses.** Nähere Erläuterungen siehe Text. [1]

das Netzwerk. Ihre Kationen finden in den durch die Brückensprengungen entstandenen Hohlräumen Platz. Zachariasen und Warren vermuten eine statistische Verteilung des Netzwerkwandlers im Netzwerk.

Eine für die Charakterisierung von Gläsern wichtige Größe ist die Transformationstemperatur T_g , bei dieser Temperatur hat die Viskosität des Glases einen Wert von $\eta = 10^{13}$ Poise (1 Poise = 1 dPa·s); aus der flüssigen Schmelze ist ein Festkörper geworden. Eine Schmelze erstarrt zum Glas, wenn die Beweglichkeit der Bausteine stark eingeschränkt ist, so daß eine geordnete Anordnung an erste Keime verhindert wird, glasbildende Schmelzen sollten daher hochviskos sein. Natürlich spielt bei der Ausbildung geordneter Kristallite die Zeit eine entscheidende Rolle.

Auch im Falle des Glases muß zwischen einem Ideal- und einem Realglas unterschieden werden: Das ideale Glas hat eine vollkommen ungeordnete, statistische Struktur. Sie entspricht der im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Struktur der unterkühlten Flüssigkeit im Transformationsbereich. Weder Keimbildung, Kristallisation noch Entmischung sollten eingetreten sein. Im realen Glas liegen Abweichungen von der vollkommenen Unordnung vor, diese müssen zwangsläufig zu einem erhöhten Ordnungsgrad führen und entstehen z.B. durch ungenügende Homogenisierung der Schmelze oder durch partielle Kristallisation beim Abkühlen.

Wie bereits aus dem Titel dieses Abschnittes hervorgeht, werden die Begriffe

glasig und amorph zur Bezeichnung eines ungeordneten Festkörpers heutzutage synonym verwendet (vgl. auch [15]). Während mit dem Begriff Glas häufig der Herstellungsprozeß durch Abschrecken einer Schmelze verbunden ist, beschreibt der Ausdruck amorph eher die Struktur des Feststoffes, daher ist „amorph“ der allgemeinere Begriff. In amorphen Materialien herrscht homogene Unordnung. Analog zu nanokristallinen können nanoglasige Substanzen beschrieben werden: anstelle der Kristallkörner werden Glas„tröpfchen“ von Grenzflächen umgeben. Nach [1] wird für die Verteilung der Teilchenabstände innerhalb der Grenzflächen ein anderer Wert als innerhalb der Glaskörner erwartet. Mössbauer-Spektren eines mit Eisen dotierten $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$ -Nanoglasses zeigen neben der für das $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$ -Glas charakteristischen schmalen Komponente eine zusätzliche breite Komponente. Diese breite Komponente wird auf die breitere Verteilung der interatomaren Abstände in den Grenzflächen des Nanoglasses zurückgeführt. In Abbildung 2.4 werden diese Erkenntnisse in eine modellhafte Skizze der Struktur eines Nanoglasses übertragen.

Kapitel 3

Lithiummetaborat - LiBO_2

3.1 Struktur des kristallinen LiBO_2

Zum Lithiummetaborat, seinen Kristallmodifikationen, deren Entstehung und ihren Umwandlungen finden sich in der Literatur viele und zum Teil widersprüchliche Angaben. Die Autoren berichten übereinstimmend von der Darstellung des monoklinen α -Lithiummetaborates durch langsames Abkühlen einer LiBO_2 -Schmelze [16, 17, 18, 19, 20]. Die Struktur dieser Modifikation wurde 1964 von Zachariasen [21] röntgenographisch aufgeklärt (Strukturdaten siehe Tabelle 3.1): Ketten aus $[\text{BO}_3]$ -Dreiecken liegen parallel zur b-Achse der primitiven monoklinen Zelle, die Atome innerhalb der Ketten sind nahezu koplanar angeordnet. Die Lithiumatome bilden drei Li-O-Bindungen mit einer Kette und jeweils eine Li-O-Bindung mit zwei benachbarten Ketten, so daß jedes Lithiumatom von fünf Sauerstoffatomen umgeben ist.

Das tetragonale γ - LiBO_2 läßt sich zum einen durch hohen Druck und hohe Temperaturen ([22]: 15 kbar und 950°C aus LiBO_2 bzw. [23]: 18 kbar und 370°C aus Li_2O_2 und B_2O_3), zum anderen durch dreißigstündiges Tempern der α -Modifikation bei 350°C [18] gewinnen. Das (reine) γ - LiBO_2 wandelt sich bei 600°C in α - LiBO_2 um, während aus einem Gemisch von α - und γ -Lithiummetaborat bei 580°C reines α - LiBO_2 wird [19]. Als Überstruktur der Zinkblende besteht das γ - LiBO_2 aus einem Gitter eckenverknüpfter Sauerstofftetraeder, in deren Zentren sich die Lithium- und die Boratome befinden. Damit wird wiederum jedes Sauerstoffatom von zwei Lithium- und zwei Boratomen tetraedrisch umgeben [22].

Die Strukturen dieser beiden Modifikationen werden durch die Abbildung 3.1

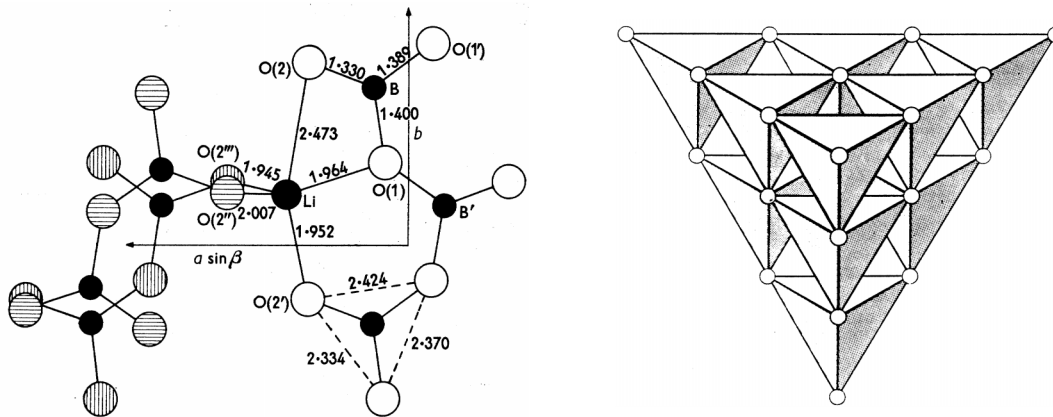


Abbildung 3.1: **Strukturen des α - und des γ -LiBO₂.** Links: α -LiBO₂ [21]. Rechts: Zinkblende-Struktur, im γ -LiBO₂ werden die Schwefelatome des ZnS durch Sauerstoff, die Zinkatome durch Lithium und Bor ausgetauscht [22].

Verbindung	α -LiBO ₂	γ -LiBO ₂
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
a [Å]	5.838	4.9161
b [Å]	4.348	
c [Å]	6.449	6.5112
β	115.12°	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	I $\bar{4}$ 2d
Dichte [g/cm ³]	2.18	2.81

Tabelle 3.1: **Strukturdaten der LiBO₂-Modifikationen.** [21, 22]

veranschaulicht, ihre Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Zusätzlich zum α -LiBO₂ mit dreifach und zum γ -LiBO₂ mit vierfach koordiniertem Bor wird wiederholt eine Modifikation mit drei- und vierfach koordiniertem Bor beschrieben. In [23] wird diese β -LiBO₂ genannt und aus Li₂O₂ und B₂O₃ bei 15 kbar und 230°C hergestellt, nach [18] entsteht β -LiBO₂ durch Tempern der γ -Verbindung bei 580°C. Andere Autoren erhalten eine solche Modifikation bei der Entglasung amorphes Lithiummetaborates im Bereich der Glasübergangstemperatur ([19]: δ -LiBO₂ bei 418 bis 480°C, [20]: β' -LiBO₂ bei 410 bis 450°C und [24]: β -LiBO₂ bei 470°C). Die unterschiedlichen Benennungen dieser Modifikation ergeben sich aus den nicht übereinstimmenden Röntgendiffraktogrammen, so daß es sich scheinbar um verschiedene Strukturen handelt, welche aber alle drei- und vierfach koordiniertes Bor enthalten.

Versucht man, übereinstimmende Literaturangaben in einem Schema zusammenzufassen, so ergibt sich das folgende Bild:

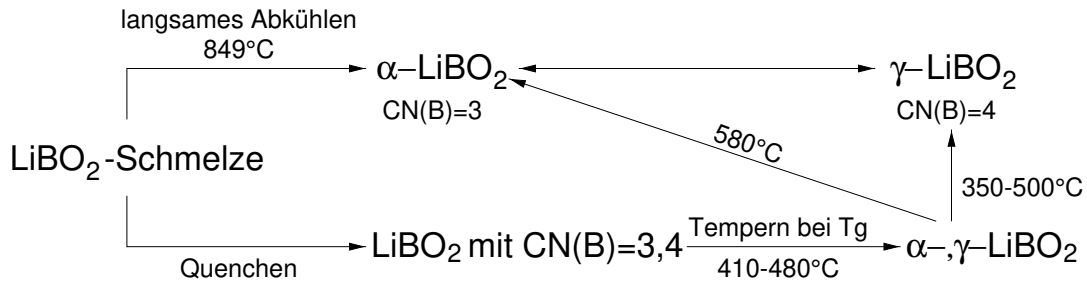


Abbildung 3.2: **Zusammenfassung der Literaturangaben [17, 18, 19, 20] zu den Modifikationen des Lithiummetaborates und ihren Transformationen.**

3.2 Struktur des glasigen LiBO₂

Der Netzwerktheorie von Zachariasen und Warren zufolge bilden Gläser räumliche, ungeordnete, unendliche Netzwerke, deren Baugruppen nach V.M. Goldschmidt und Krogh-Moe den im Kristall vorliegenden Struktureinheiten entsprechen [14, 15]. So läßt sich das B₂O₃-Glas als dreidimensionales ungeordnetes Netzwerk eckenverknüpfter [BO₃]-Dreiecke sehen, wenn man nur diese Grundeinheiten berücksichtigt. Da aber drei solche Dreiecke jeweils einen Boroxolring ([B₃O₆]) formen, wird das B₂O₃-Glas üblicherweise als ein Netzwerk aus Boroxolringen, welche durch einzelne [BO₃]-Dreiecke verbunden sind, beschrieben [25]. Bei der Zugabe von Alkalioxiden, hier Li₂O, müssen die Sauerstoffatome in das B-O-Netzwerk eingebaut werden: Zunächst gehen die [BO₃]-Dreiecke in [BO₄]-Tetraeder über, welche Bestandteile von Tetra-, Tri- und Diboratgruppen sind, die zusätzlichen B-O-Bindungen verstärken die Festigkeit des Netzwerkes. Erst bei höheren Konzentrationen werden B-O-Bindungen gespalten, so daß die über alle Ecken verknüpften [BO₃]-Einheiten in Einheiten mit nichtbindendem Sauerstoff (z.B. [BO₂O⁻]) umgewandelt werden. Für das LiBO₂-Glas werden je nach Untersuchungsmethode etwas unterschiedliche Struktureinheiten gefunden: Nach [25] besteht es aus Pyro- ([B₂O₅⁴⁻]) und Orthoborateinheiten ([BO₃³⁻]) sowie aus [BO₄]-Tetraedern in Boratringen, was durch die IR- und die Raman-Spektroskopie belegt wird. NMR-Untersuchungen zeigen, daß 39% der Struktureinheiten im LiBO₂-Glas [BO₄]-Tetraeder, 7% symmetrische ([BO₃]

oder $[\text{BO}_3^{3-}]$) und 54% asymmetrische $[\text{BO}_3]$ -Gruppen (47% $[\text{BO}_2\text{O}^-]$ und 7% $[\text{BOO}_2^{2-}]$) sind [26]. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben von [20] überein, denen zufolge LiBO_2 -Glas aus $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{BO}_2\text{O}^-]$ -Einheiten und damit aus den charakteristischen Baugruppen der kristallinen Modifikationen besteht, die Struktur des Glases spiegelt demnach die im Bereich des Glasüberganges stattfindenden Transformationen der kristallinen Phasen wider und behält die Erinnerung an diese Modifikationen.

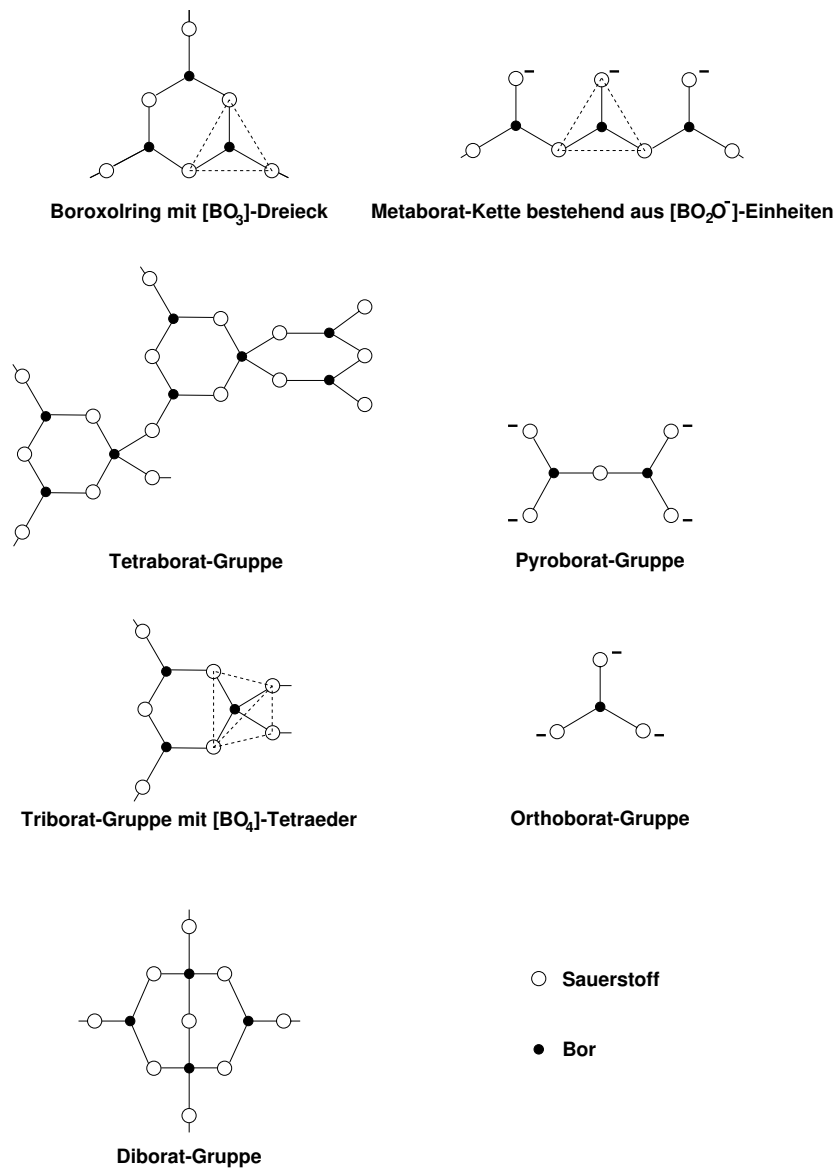


Abbildung 3.3: Struktureinheiten in Alkaliboratgläsern.

3.3 Nanokristallines LiBO_2

3.3.1 Das Kugelmahlen

Beim Mahlen mit Kugelmühlen wird kinetische Energie von bewegten Kugeln auf das zu zerkleinernde Mahlgut übertragen. Der Energietransfer kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen, was sich an der Vielzahl der Mühlentypen zeigt. In [4] werden die Charakteristika einiger Mühlen vorgestellt.

Die Entstehung nanokristalliner Materialien durch Kugelmahlen erfolgt über ein komplexes Zusammenwirken von plastischer Deformation, Ermüdungserscheinungen und dem Zerschneiden der Teilchen [27]. Dabei werden nach längeren Mahldauern Kleinwinkelkorngrenzen in Großwinkelkorngrenzen umgewandelt [4]. Eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse ist in [3] zu finden.

Die Überführung grobkristalliner Substanzen in nanokristalline Teilchen in der Hochenergiekugelmühle SPEX 8000 ist eine in diesem Arbeitskreis etablierte Methode [28, 3, 29, 30], die Funktionsweise der Mühle wird in [28, 3] erläutert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Mahlset (Becher und Kugel) aus Korund verwendet, welches eine hohe Härte (Mohs: 9, Knoop: 2100 [31]) und damit einen (zu erwartenden) geringen Abrieb mit der Vermeidung paramagnetischer Verunreinigungen (z.B. beim Einsatz der Stahlmahlgarnitur) verbindet [3]. Da der dreiteilige Mahlbecher nicht gasdicht ist, wurde während des Mahlens die Argonatmosphäre mit Hilfe eines Edelstahlgehäuses aufrechterhalten; dieser Umbecher wird in [30] skizziert.

3.3.2 Das Ausgangsmaterial: Grobkristallines LiBO_2

Als grobkristallines Ausgangsmaterial wurde Lithiummetaborat der Reinheit 99.995% verarbeitet. Dem vom Hersteller (Aldrich Chemical Co.) mitgelieferten Analysenzertifikat zufolge enthält das weiße Pulver 21.8 Gew% Bor und als Spurenelemente Al (25 ppm), Na (14 ppm), Mg (3 ppm), Ca (2 ppm), Fe (1 ppm), Rb (1 ppm), Zr (0.4 ppm) und Cu (0.1 ppm). Nach Auffassung des Herstellers kann eine ICP-Analyse, welche die Bor- und Lithiumanteile bestätigt, eine röntgendiffraktometrische Identifikation ersetzen. Es gibt keine Aussagen zur Kristallmodifikation des gelieferten LiBO_2 .

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Ausgangssubstanz mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der Differentialthermoanalyse untersucht.

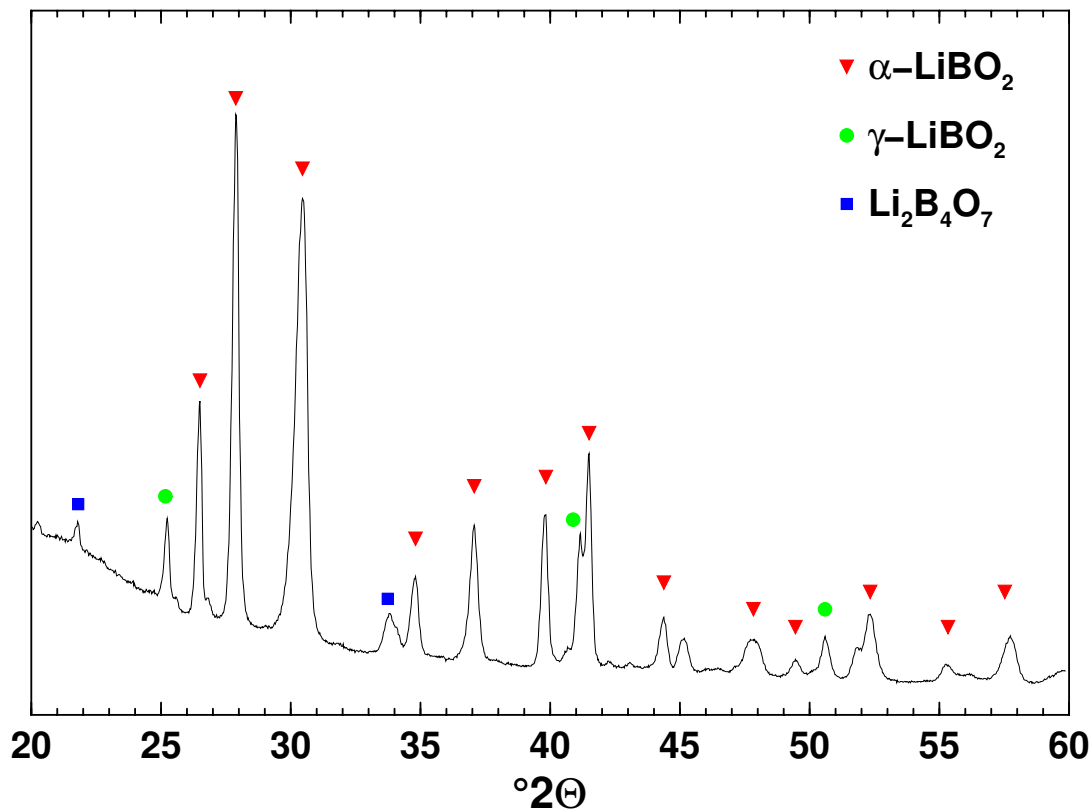


Abbildung 3.4: **Röntgendiffraktogramm der grobkristallinen Ausgangs-**
substanz. Das gelieferte Produkt ist ein Gemisch aus α -LiBO₂, γ -LiBO₂ und
 Li₂B₄O₇.

Charakterisierung: Röntgenbeugung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Röntgenbeugungsexperimente wurden (so weit nicht anders angegeben) an einem Bragg-Brentano-Diffraktometer (Philips PW 1050 des Arbeitskreises von Prof. Dr. H. Schmalzried) durchgeführt. Bei dieser Technik wird der Probenhalter um eine Achse senkrecht zur Reflexionsebene gedreht, das Zählrohr bewegt sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit, weshalb die Anordnung auch als Θ - 2Θ -Geometrie bezeichnet wird. Der Fokus der (unbewegten) Röntgenröhre, die Probe und der Detektor liegen auf einem Kreis, dem Fokussierungskreis [32, 33]. Die Röntgenstrahlung wurde von einer Kupferröhre geliefert, welche mit einer Spannung von 35 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben wurde. Um eine Vergleichbarkeit der Diffraktogramme sicherzustellen, wurde stets mit einem Öffnungswinkel der Divergenzblende von 0.5° und einer

α -LiBO ₂ 11-407			γ -LiBO ₂ 18-738			Li ₂ B ₄ O ₇ 22-1140		
d [Å]	$^{\circ}2\Theta$	I/I ₀	d [Å]	$^{\circ}2\Theta$	I/I ₀	d [Å]	$^{\circ}2\Theta$	I/I ₀
5.27	16.8	8	3.53	25.2	100	4.74	18.7	8
3.97	22.4	4	2.191	41.2	100	4.08	21.8	100
3.59	24.8	2	2.094	43.2	50	3.918	22.7	18
3.55	25.1	2	1.925	47.2	40	3.485	25.5	40
3.36	26.5	6	1.801	50.6	80	2.997	29.8	2
3.20	27.9	70	1.761	51.9	40	2.665	33.6	40
2.923	30.6	100	1.625	56.6	30	2.589	34.6	55
2.832	31.6	2	1.481	62.7	50	2.571	34.9	6
2.575	34.8	6	1.417	65.9	60	2.547	35.2	8
2.422	37.1	6	1.366	68.7	30	2.369	38.0	6
2.324	38.7	6	1.325	71.1	40	2.261	39.8	2
2.257	39.9	6	1.285	73.7	70	2.243	40.2	14
2.174	41.5	6	1.227	77.8	40	2.152	41.9	4
2.039	44.4	4	1.175	81.9	20	2.119	42.6	4
2.004	45.2	2	1.145	84.6	50	2.086	43.3	10
1.912	47.5	4	1.068	92.3	40	2.049	44.2	25
1.894	48.0	4	1.047	94.7	10	2.040	44.4	12
1.841	49.5	4	1.018	98.3	40	1.959	46.3	10
1.745	52.4	4	1.004	100.2	20	1.951	46.5	8
1.645	55.8	4	0.9976	101.1	40	1.909	47.6	10
1.593	57.8	20	0.9523	108.0	10	1.864	48.8	2

Tabelle 3.2: **Auszug aus der PDF-Datei [34].** Die Lage der Linien wurde aus den d -Werten für die Wellenlänge der Cu- K_{α} -Strahlung berechnet.

Detektorblendenweite von 0.2 mm gemessen. Als Probenhalter diente ein Objektträger mit einer (5x10) mm² großen und ca. 400 µm tiefen Aussparung. Bei langen Meßdauern, wenn z.B. ein großer Winkelbereich (wie in Abb. 3.4) untersucht wurde, wurde die Probe zum Schutz vor Feuchtigkeit mit Klebefilm (Scotch Magic Tape) bedeckt.

Das zwischen 20 und 60°2 Θ aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abb 3.4) zeigt neben den charakteristischen Reflexen des α -LiBO₂ auch Linien, die dem γ -LiBO₂ und dem Li₂B₄O₇ zuzuordnen sind. Die verarbeitete Substanz wird daher in dieser Arbeit, ohne Angabe der Kristallmodifikation, als LiBO₂ bezeichnet.

Aus dem Diffraktogramm läßt sich entnehmen, daß die Existenz von γ -LiBO₂ erst dann zweifelsfrei nachgewiesen werden kann, wenn der Winkelbereich über 40°2 Θ hinausreicht, da der Reflex bei 25.2°2 Θ auch dem α -LiBO₂ zugeordnet werden kann, und erst der Reflex bei 41.2°2 Θ das Vorhandensein der γ -Modifikation belegt (vgl Tabelle 3.2).

Charakterisierung: Differentialthermoanalyse, DTA

Von Wärmeeffekten begleitete Vorgänge in Festkörpern (z.B. Schmelzen, Dehydratation) führen zu einer Änderung der Proben temperatur. Diese Änderung kann durch den Vergleich mit einer inerten Referenzprobe (häufig Korund) als Temperaturdifferenz gemessen werden, so daß die obengenannten Prozesse sich mit Hilfe der Differenzthermoanalyse bei einer bestimmten Temperatur registrieren lassen. Die DTA ist eine Methode zur Überprüfung der Reinheit oder der Zusammensetzung und der thermischen Stabilität von Stoffen. Feste Temperaturen lassen sich den Übergängen allerdings nicht zuordnen, da es sich um ein dynamisches Verfahren handelt, und so die Kurvenformen und Peaklagen stark von den Heizraten abhängen. Weil bei der DTA eine Temperaturdifferenz gemessen wird, läßt sich durch Vertauschen von Referenz und Probe das Vorzeichen des Signals ändern. Nach DIN (und in dieser Arbeit) werden die Peaks exothermer Vorgänge nach unten aufgetragen (Orientierung an den international gebräuchlichen Vorzeichen der Enthalpiewerte), während es im angelsächsischen Raum üblich ist, exotherme Prozesse nach oben aufzutragen.

Außerdem kann eine Probe im Laufe einer Temperaturänderung eine Gewichtsänderung zeigen (z.B. durch die Abgabe von Wasser bei der Dehydratation), diese Gewichtsänderung wird über die Thermogravimetrie (TG) erfaßt. Kurze Darstellungen der beschriebenen Methoden sind in [35, 36] zu finden, eine

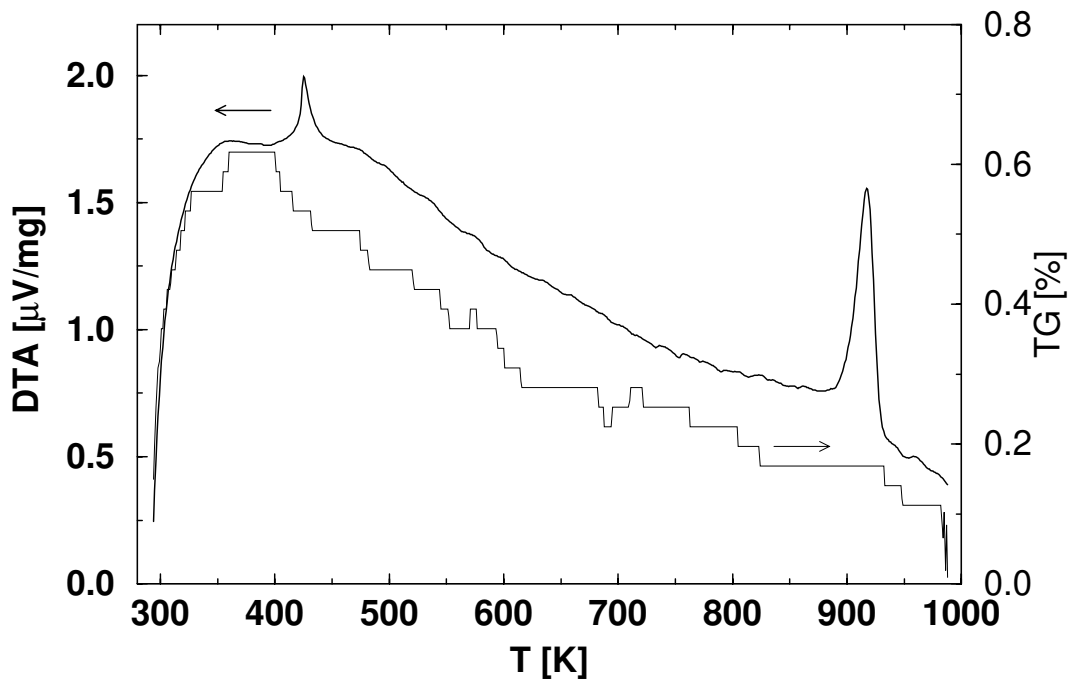


Abbildung 3.5: DTA- und TG-Kurven der grobkristallinen Ausgangssubstanz. Die mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommene DTA-Kurve (fett dargestellt) zeigt zwei endotherme Prozesse bei 425 K und bei 920 K (Auftragung nach DIN: exotherme Peaks nach unten), die Thermogravimetrie (dünn) registriert eine Gewichtsabnahme von 0.5% der Einwaage.

ausführliche Betrachtung des Themas ist [37].

Die hier vorgestellten Messungen wurden im Institut für Bodenkunde der Universität Hannover an einer simultanen Thermoanalysenapparatur (Netzsch STA 429), die die zeitgleiche Aufnahme von DTA- und TG-Kurven ermöglicht, durchgeführt. Die Proben wurden kurz vor dem Experiment an Luft in Platintiegeln eingewogen (Substanzmenge 20 mg - 40 mg), hierbei war die Dauer der Luftexposition in der Regel kürzer als 10 Minuten. Vor dem Aufheizen mit einer Rate von 10 K/min wurde die Probenkammer des Gerätes mehrfach evakuiert und mit Argon geflutet.

Die DTA-Kurve des grobkristallinen LiBO_2 (Abb 3.5) zeigt zwei endotherme Peaks: Der Peak bei 425 K läßt sich nach [24] der Dehydratation von $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu LiBO_2 zuordnen. Der der TG zufolge nur geringe Massenverlust von 0.5% belegt die hohe Empfindlichkeit der DTA und den geringen Anteil von $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(enthält 42 Gew% H₂O) in der Probe. Der Peak bei 920 K ist schwieriger zu interpretieren. In der Literatur [17, 18, 19] gibt es aber Hinweise darauf, daß in diesem Temperaturbereich eine Phasentransformation von γ - zu α -LiBO₂ stattfindet. Da die DTA-Messungen erst gegen Ende der experimentellen Arbeiten durchgeführt werden konnten, wurde das Vorhandensein einer zweiten Kristallphase in der Ausgangssubstanz erst spät bemerkt und über die Röntgenbeugung (Abbildung 3.4) belegt.

3.3.3 Das Mahlen des grobkristallinen LiBO₂

Zur Herstellung der nanokristallinen Substanzen wurde das grobkristalline Ausgangsmaterial verschiedene Zeiten lang mit der Korundmahlgarnitur im Edelstahlumbecher (vgl. Abschnitt 3.3.1) gemahlen. Zum Schutz vor Feuchtigkeit wurde das LiBO₂ stets in einem Glove-Bag unter Argon umgefüllt. Um eine Reproduzierbarkeit und eine Vergleichbarkeit des Mahlprozesses zu ermöglichen, wurde ein annähernd konstantes Verhältnis der Masse des Mahlgutes zur Kugelmasse von 0.8 bis 1.1 eingehalten. Leichte Schwankungen erklären sich dadurch, daß die Substanz zwar im Glove-Bag in Gläschen umgefüllt, aber nur außerhalb des Bags gewogen werden konnte. Ein Abrieb an den verwendeten Kugeln ist als Gewichtsverlust nahezu nicht festzustellen, erst nach langen Mahlzeiten bei mehrfacher Verwendung einer Kugel (> 100 h Gesamtdauer) wird eine Gewichtsabnahme von maximal 1% der Masse des Mahlgutes registriert. Die glänzende Kugeloberfläche wird beim Mahlen von LiBO₂ nicht angegriffen.

Röntgenbeugung: Bestimmung der Teilchengrößen

Ausführliche Darstellungen des Einflusses der Kristallitgröße und von Gitterverzerrungen auf die Breite der Röntgenreflexe sind in [38, 39] zu finden. Das Phänomen läßt sich einfach beschreiben: Mit abnehmender Kristallitgröße sinkt die Zahl der reflektierenden Netzebenen, was ab einer kritischen Teilchengröße zu einer Verbreiterung der Interferenzlinien führt. Die mittlere Teilchengröße wird dann über die Scherrer-Gleichung berechnet:

$$d = \frac{k_S * \lambda * 360^\circ}{\beta * \cos\Theta * 2 * \pi} \quad (3.1)$$

Da sich die gemessenen Beugungslinien gut mit einer Gaußfunktion anpassen lassen, wird der Anteil der physikalischen Linienbreite β an der gemessenen Li-

nienbreite B über die Korrektur nach Warren und Biscoe abgetrennt:

$$\beta^2 + b^2 = B^2 \quad (3.2)$$

Die apparative Linienbreite b wird aus dem Diffraktogramm der grobkristallinen Probe ermittelt. Die Wellenlänge λ der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ist 1.5406 Å, für den Formfaktor k_S kann bei unbekannter Kristallitform der Mittelwert 0.9 gewählt werden [33].

Zur Bestimmung der Linienbreiten wurden die Proben an Luft ohne eine Abdeckung durch eine Schutzfolie gemessen, da nur so Beugungsmuster mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis innerhalb einer relativ kurzen Zeit (ca. 1 h) gewonnen werden konnten. Ein Einfluß durch Reaktion mit Wasser auf die auszuwertenden Peaks ist aufgrund der unterschiedlichen Peaklagen bzw. -intensitäten unwahrscheinlich. Abbildung 3.6 zeigt den Einfluß der Mahldauer auf das Erscheinungsbild der Röntgendiffraktogramme: Mit zunehmender Mahldauer verbreitern sich die Reflexe und verschwinden bei längeren Mahlvorgängen im Untergrund. Der Peak bei $25.2^\circ 2\Theta$ bleibt auch nach einer langen Mahldauer bestehen, wahrscheinlich wird dieser Peak durch die Existenz von γ -LiBO $_2$, welches aufgrund seiner Zinkblendestruktur härter als das α -LiBO $_2$ sein sollte, hervorgerufen.

Die Berechnung der mittleren Teilchengrößen nach Gleichung 3.1 belegt deren Abnahme mit zunehmender Mahldauer. Die Reflexe der 36 h und 48 h lang gemahlten Proben unterscheiden sich nur wenig vom Untergrund und lassen sich daher schlecht anpassen, was eine scheinbare Zunahme der Teilchengröße bewirkt. Die Abhängigkeit der Teilchengröße vom ausgewerteten Reflex wird eventuell durch die Wahl eines Mittelwertes für den Formfaktor verursacht. In [38] wird für den einfachen Fall eines Kristalls mit kubischer Elementarzelle gezeigt, daß k_S für unterschiedliche Reflexe auch unterschiedliche Werte haben kann. Für den komplexeren Fall der monoklinen Elementarzelle (α -LiBO $_2$) sind entsprechende Angaben nicht zu finden. Außerdem wird mit Gleichung 3.1 letztendlich die Anzahl der phasenabhängigen Netzebenen und damit die Kristallitgröße senkrecht zur Netzebene des betrachteten Reflexes berechnet, welche bei einem nichtkugelförmigen bzw. -kubischen Teilchen verschieden sein sollte. Die Werte für die Teilchengrößen sind daher nur Näherungen und spiegeln den internen Trend der Größenabnahme beim Kugelmahlen wider, sie sind aber als Absolutwerte eher vorsichtig zu behandeln. Der Abschätzung des Fehlers der Teilchengröße wurde die Beobachtung zugrunde gelegt, daß sich die Änderung der Halbwertsbreite mit

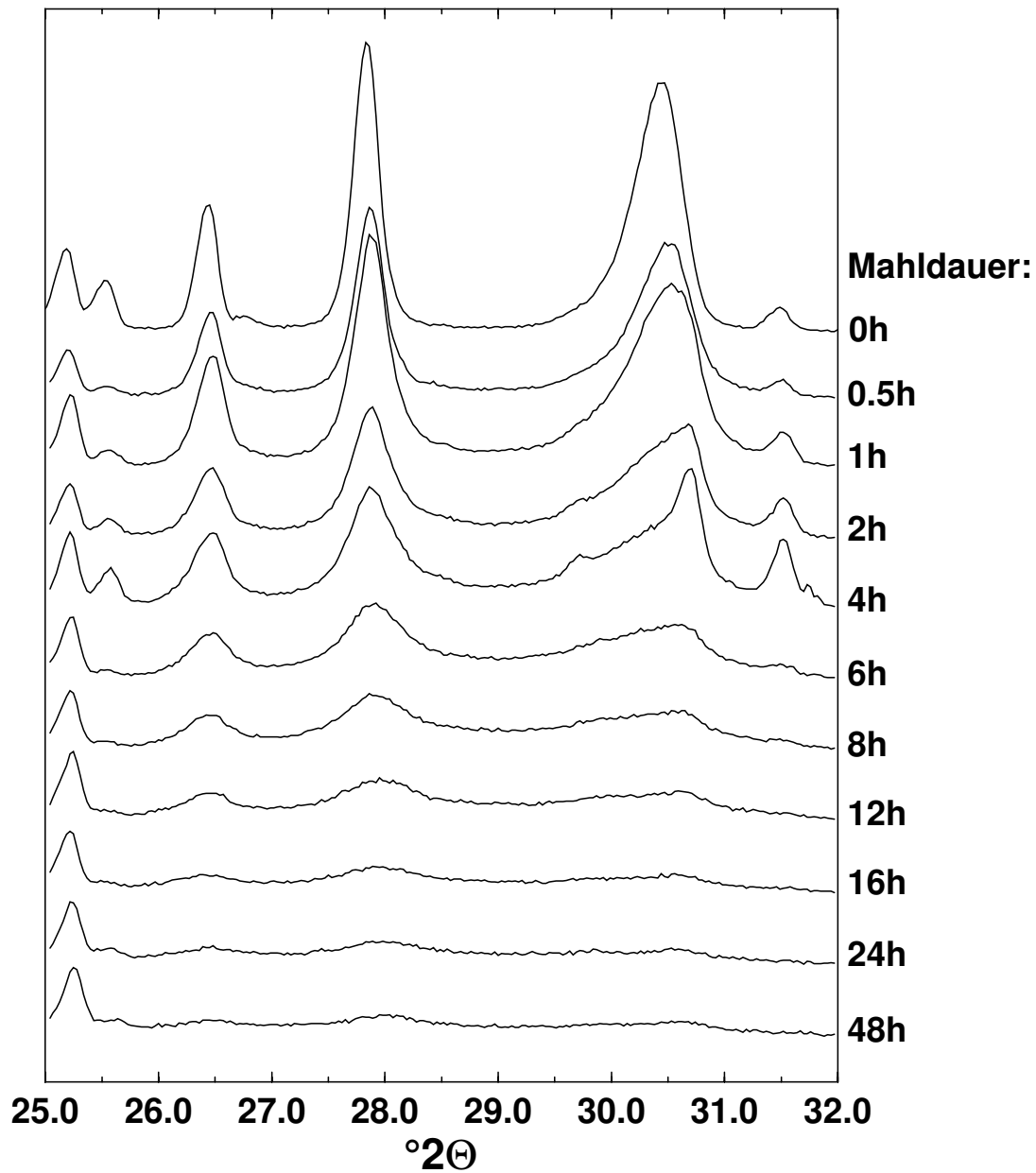


Abbildung 3.6: **Zunahme der Linienbreite der Reflexe des LiBO_2 mit zunehmender Mahldauer.** Aufgrund der Verbreiterung verschwinden die Beugungslinien bei langen Mahldauern im Untergrund.

zunehmender Mahldauer in deren zweiten Nachkommastelle niederschlägt und damit der Einfluß eines potentiellen Fitfehlers von $0.01^\circ 2\theta$ auf die Teilchengröße interessierte.

Mahl- dauer [h]	Peak 1 (26.4°2Θ) d [nm]	Peak 2 (27.9°2Θ) d [nm]
1/2	60±10	50±20
1	41±5	32±4
2	35±3	25±2
4	31±2	20±1
6	25±2	15.9±0.6
8	22±1	14.1±0.5
10	22±1	14.1±0.5
12	22±1	12.8±0.3
16	16.7±0.5	11.7±0.3
24	16.0±0.5	11.3±0.3
36	20±1	13.7±0.3
48	23±1	13.4±0.3

Tabelle 3.3: **Mittlere Teilchengrößen des gemahlene LiBO₂, bestimmt aus den Verbreiterungen der Röntgenlinien.** Die Teilchen werden mit zunehmender Mahldauer kleiner. Bei 36 h und 48 h unterscheiden sich die Peaks nur noch wenig vom Untergrund, wodurch sie nur schwer anzupassen sind.

Eine aufwendigere Methode zur Bestimmung der Teilchengröße aus einzelnen Röntgenlinien, welche auf der Anpassung der Peaks mit einer Voigtfunktion beruht, wird von de Keijser et al. in [40] vorgeschlagen: Da die Voigtfunktion eine Faltung von Cauchy- und Gaußfunktionen und das gemessene Profil h eine Faltung des Standardprofils g mit dem strukturell verbreiterten Peak f ist, lassen sich die einzelnen Anteile über

$$h_C = g_C * f_C \quad \text{und} \quad h_G = g_G * f_G \quad (3.3)$$

darstellen. Die Integralen Breiten von f_C und f_G sind dann:

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \quad \text{und} \quad (\beta_C^f)^2 = (\beta_C^h)^2 - (\beta_C^g)^2 \quad (3.4)$$

β_C und β_G lassen sich über eine empirische Formel aus dem Verhältnis von Halbwertsbreite und Integraler Intensität der Beugungslinien bestimmen. Nach [40] wird der Cauchy-Anteil des f-Profiles durch die Kristallgröße hervorgerufen:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cos \Theta} \quad (3.5)$$

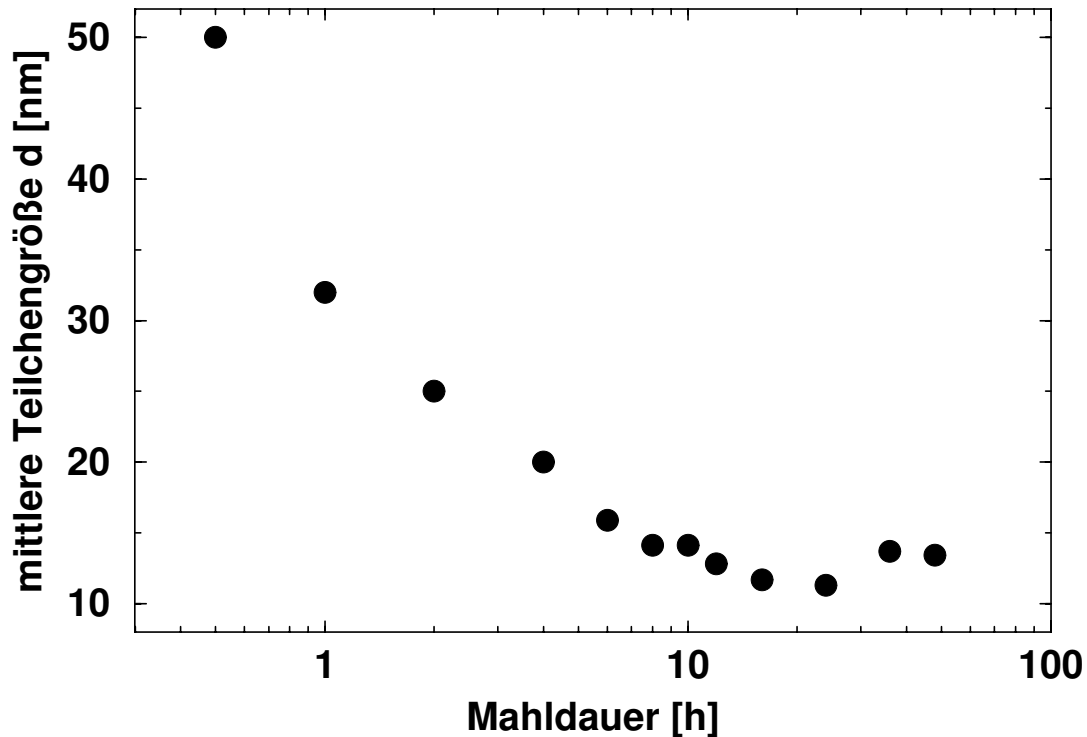


Abbildung 3.7: **Abnahme der mittleren Teilchengröße des LiBO_2 mit zunehmender Mahldauer.** Der Anstieg bei langen Mahldauern ist auf die geringe Signalintensität der Reflexe und die damit verbundenen schlechten Fits zurückzuführen.

Diese Methode liefert nur für Peak 2 mit seiner hohen Signalintensität konsistente Ergebnisse, es ergeben sich für die scheinbaren Teilchengrößen D Werte, die um ca. 10 nm höher als die in Tabelle 3.3 aufgelisteten Werte für d sind.

Mit Hilfe der Fouriertransformation lassen sich die einzelnen Komponenten einer Faltung trennen, da dem Faltungssatz zufolge die Fouriertransformierte einer Faltung gleich dem Produkt der Fouriertransformierten der einzelnen Funktionen ist [41]:

$$F(\mathbf{g} * \mathbf{f}) = F(\mathbf{g}) * F(\mathbf{f}) \quad (3.6)$$

Dieser Satz läßt sich aber häufig nur dann bei der Auflösungskorrektur der Röntgenreflexe anwenden, wenn eine genügend hohe Zahl an Meßpunkten vorhanden ist, was zeitintensive Messungen mit geringen Schrittweiten bedeutet. Außerdem dürfen sich die auszuwertenden Peaks nicht überlappen. In [39] wird ein alternativer Weg vorgeschlagen, bei dem die mit einer großen Schrittweite

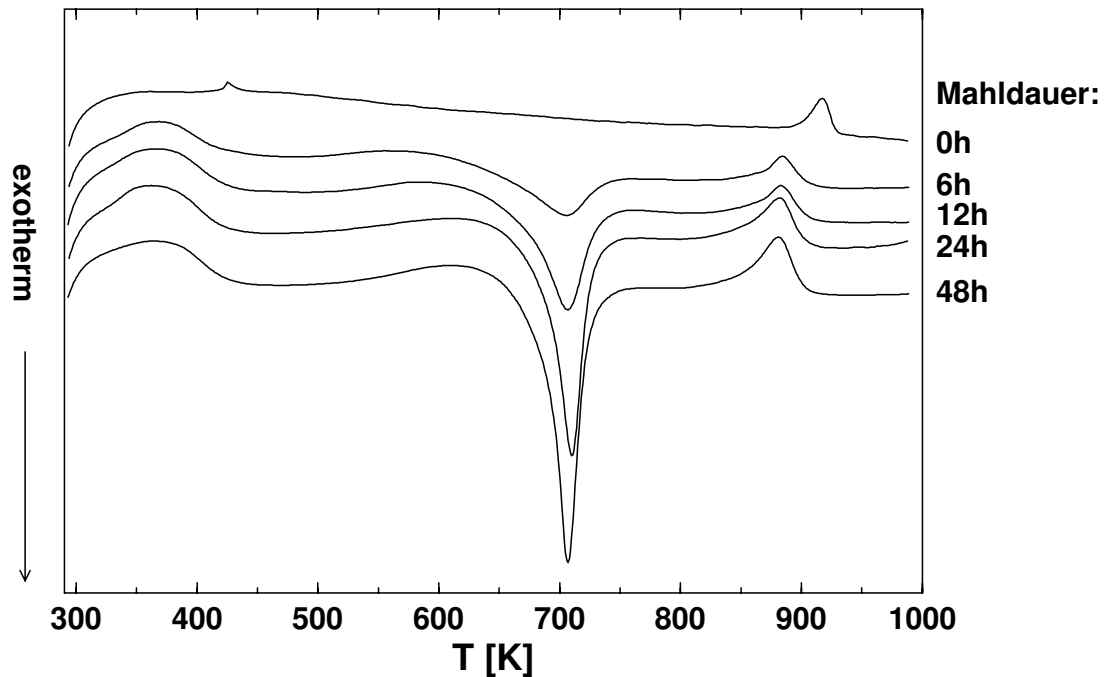


Abbildung 3.8: **DTA-Kurven des gemahlene LiBO_2 .** *Kristallwachstum setzt bei 650 K ein. Die exothermen Peaks wachsen mit zunehmender Mahldauer.*

bestimmten Peaks mit einer Split-Pearson-VII-Funktion angepaßt werden. Der Fit ermöglicht neben der $K_{\alpha 2}$ -Korrektur die Trennung überlagerter Reflexe und die Berechnung der Reflexe mit einer hohen Punktdichte, so daß die Korrektur über die Fouriertransformation durchgeführt werden kann. In Anlehnung an dieses Verfahren wurden in der vorliegenden Arbeit die gemessenen Röntgenlinien mit dem Programm WinFit! R.2 [42] als Split-Pearson-VII-Funktion angepaßt, aus den Parametern wurden mit einem `fudgit`-Skript (vgl. Abschnitt 4.3.2) die jeweiligen Peaks mit einer höheren Zahl an Datenpunkten (Schrittweite = $0.005^\circ 2\Theta$) berechnet und mit einem weiteren Skript über die Fouriertransformation korrigiert. Die für die Teilchengrößen ermittelten Werte sind etwas größer als die über Gleichung 3.2 bestimmten.

Differentialthermoanalyse: Bestimmung der thermischen Stabilität

Experimentelle Details der Durchführung der Differentialthermoanalyse wurden bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Die DTA-Kurven des gemahlene LiBO_2 zeigen (Abb. 3.8), daß Kristallwachstum bei 650 K einsetzt. Der diesem

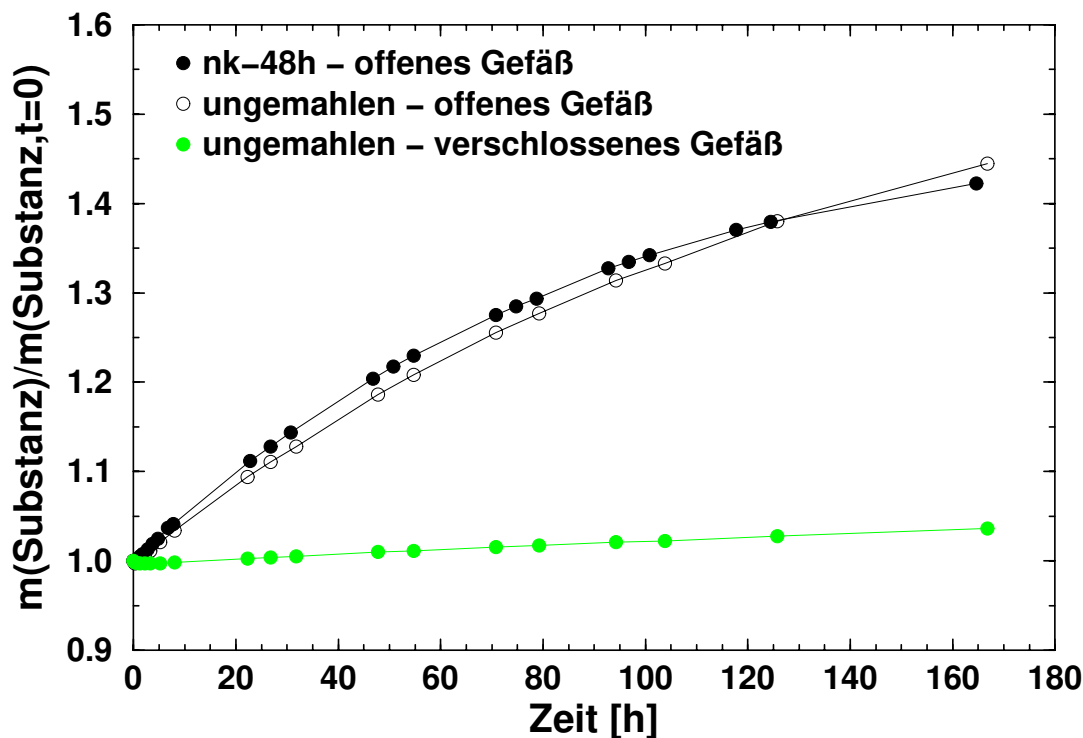


Abbildung 3.9: Aufnahme von Wasser durch Lithiummetaborat bei Lagerung in einer Wasseratmosphäre. Erläuterungen siehe Text.

Prozeß zuzuordnende exotherme Peak ist (z.B. verglichen mit [3]) relativ schmal, es handelt sich daher um einen schnellen Vorgang. Der Peak wächst mit zunehmender Mahldauer, was auf die Zunahme des amorphen Grenzflächenanteils schließen läßt. Eine Abschätzung der Peakflächen zeigt, daß nach 12 h Mahldauer die Fläche 1.7 und nach 48 h 2.8 mal so groß wie nach 6 h ist. Der entsprechend Abschnitt 3.3.2 auf eine Phasenumwandlung zurückzuführende endotherme Peak verschiebt sich eventuell dadurch zu tieferen Temperaturen, daß bei der Kristallisation der amorphen Komponente ein homogenes Gemisch aus α - und γ -LiBO₂ entsteht und dieses die Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ erleichtert [19].

Als Massenverluste wurden über die Thermogravimetrie Werte von 1.2 bis 1.5% bei annähernd gleicher Dauer der Luftexposition ermittelt.

3.3.4 Lithiummetaborat und Wasser

Um eine Aussage zur Hygroskopizität des Lithiummetaborates und zum Einfluß von Wasser auf Relaxationszeitmessungen treffen zu können, wurde ungemahle-

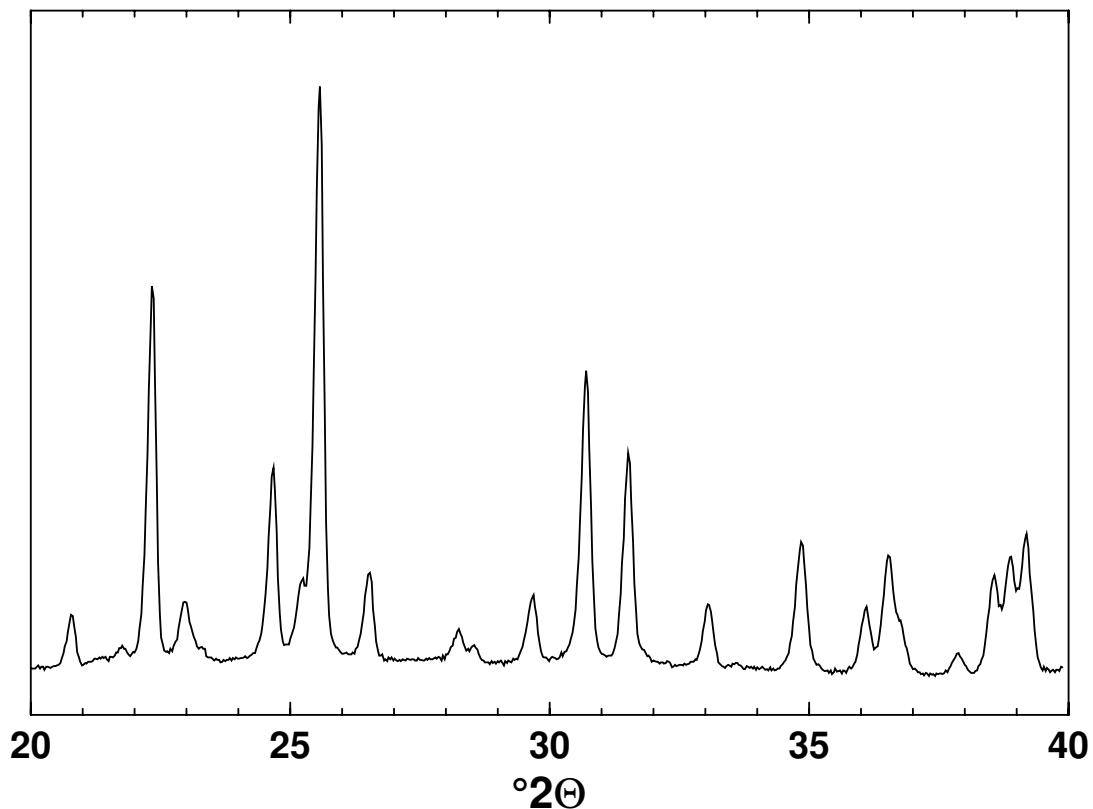


Abbildung 3.10: Röntgendiffraktogramm des 170 h in einer Wasseratmosphäre gelagerten, 48 h gemahlene LiBO_2 . Es ist das charakteristische Beugungsmuster des $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu sehen.

nes und 48 h gemahlene LiBO_2 einer gesättigten Wasseratmosphäre ausgesetzt. Dazu wurde das gemahlene LiBO_2 in einem offenen Schraubdeckelglas, das ungemahlene sowohl in einem offenen als auch in einem mit Parafilm versiegelten, verschlossenen Schraubdeckelglas in einem Exsikkator über Wasser aufbewahrt, die Gewichtszunahme wurde fortlaufend registriert. Abbildung 3.9 illustriert die Gewichtszunahme mit zunehmender Aufbewahrungszeit: Für die offenen Gefäße wird eine annähernd gleiche Zunahme festgestellt, der Mahlprozeß hat nur eine geringe Auswirkung auf den hygroskopischen Charakter der Probe, das Verschließen des Probengefäßes verlangsamt die Wasseraufnahme signifikant. Da das Lithiummetaborat üblicherweise nicht über Wasser sondern in versiegelten Gefäßen über Silicagel in einem Exsikkator aufbewahrt bzw. unter Argon umgefüllt wird, sollte die Kontamination des LiBO_2 durch Wasser vernachlässigbar sein.

Nach einer Aufbewahrungszeit von 170 h zeigen die Röntgendiffraktogramme der

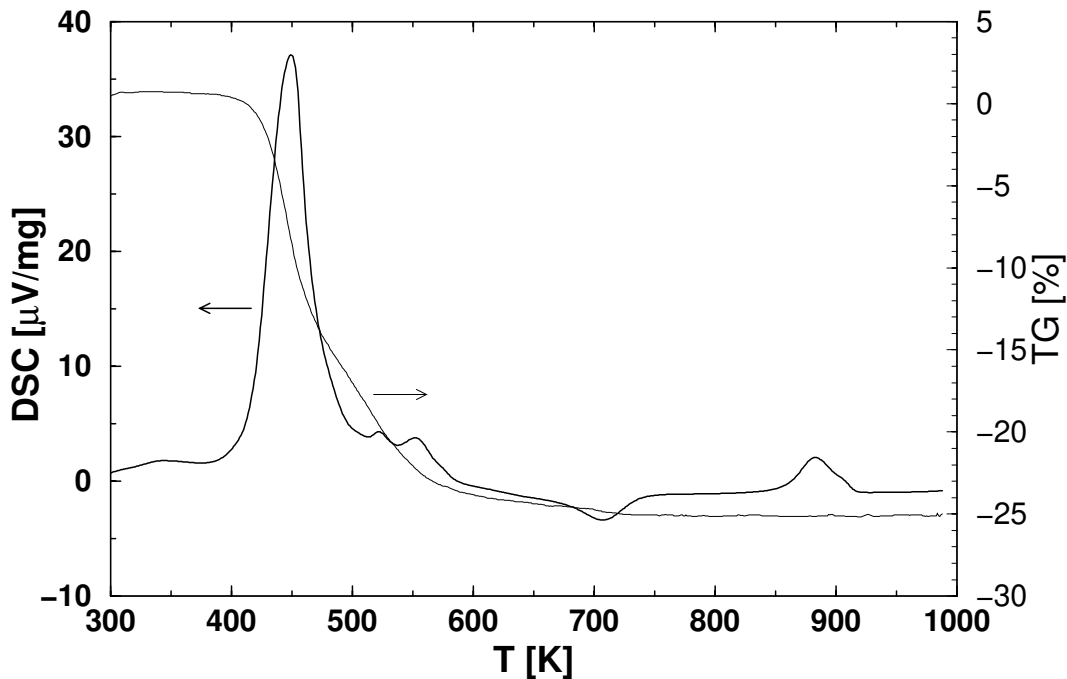


Abbildung 3.11: DTA- und TG-Kurven des 170 h in einer Wasseratmosphäre gelagerten, 48 h gemahlene LiBO_2 . Erläuterungen siehe Text.

beiden Proben aus den offenen Gefäßen das charakteristische Beugungsmuster von $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der endotherme Peak bei ca. 425 K in der Differentialthermoanalyse des mit Wasser versetzten, 48 h gemahlene LiBO_2 unterstreicht die Existenz von $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen exo bzw. endothermen Peaks werden zusätzlich beobachtet. Der über die Thermogravimetrie aufgezeichnete Massenverlust von 27% bedeutet, daß kein reines $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, sich das LiBO_2 nicht vollständig umgesetzt hat. Die demnach im Röntgendiffraktogramm zu erwartenden Reflexe des $\alpha\text{-LiBO}_2$ werden offenbar vom intensitätsstärkeren Beugungsmuster des $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vollständig überlagert. Das nicht umgesetzte $\alpha\text{-LiBO}_2$ ist also noch nanokristallin, was durch den exothermen Peak im Verlauf der DTA-Kurve bestätigt wird.

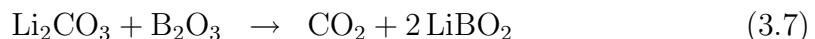
Durch die Kristallisation des $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird die ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{-1} (vgl. Kapitel 4) des 48 h gemahlene LiBO_2 von 1 s auf 56 s erhöht.

3.4 LiBO₂-Glas

3.4.1 Herstellung

In der Literatur werden verschiedene Wege zur Herstellung des LiBO₂-Glasses beschrieben. Sie unterscheiden sich in der Wahl der Edukte (H₃BO₃, B₂O₃, Li₂CO₃, Li₂O), der Schmelztemperatur (1000-1500°C) und des Abkühlprozesses (Ausgießen der Schmelze, Roller-Quenching, Abschrecken der Schmelze im Tiegel) [17, 19, 43, 44, 45, 46].

Hier wurden analog zu [20] jeweils 4 g eines äquimolaren Gemenges aus 99+%igem Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) und 99.9%igem Boroxid (B₂O₃) fünf Minuten lang in der Kugelmühle durchmischt. Die einzelnen Ansätze wurden im Institut für Mineralogie der Universität Hannover auf einer Brennerkaskade im Platintiegel bei 1050°C geschmolzen. Nach zwanzigminütigem Halten bei 1050°C wurden die Schmelzen zwischen zwei polierten Kupferplatten abgeschreckt.



Dabei entstanden runde Plättchen, welche ein weißes Zentrum und einen durchsichtigen Rand hatten.

3.4.2 Charakterisierung

Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 3.12) zeigen, daß sich im weißen Bereich kristallines LiBO₂ und im durchsichtigen Bereich ein Glas gebildet hat, welches nach vierzigstündigem Tempern bei 500°C zu kristallinem LiBO₂ wird: Die extrem breite Interferenzlinie und das Fehlen schmaler Reflexe in der Aufnahme der durchsichtigen Komponente sind ein typisches Merkmal ungeordneter Strukturen [14], während die Beugungsmuster der weißen und der getemperten durchsichtigen Komponente dem des kristallinen LiBO₂ entsprechen.

Komponente	B	Li
durchsichtig	21.85	13.65
weiß	21.45	13.40

Tabelle 3.4: **Ergebnis der chemischen Analysen (ZCH Jülich) der bei der Glasherstellung entstandenen Komponenten.** Alle Angaben in Gew%. Der relative Fehler beträgt 3%.

Eine von der Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich durchgeführte ICP-OES-Untersuchung belegt, daß sowohl im weißen als

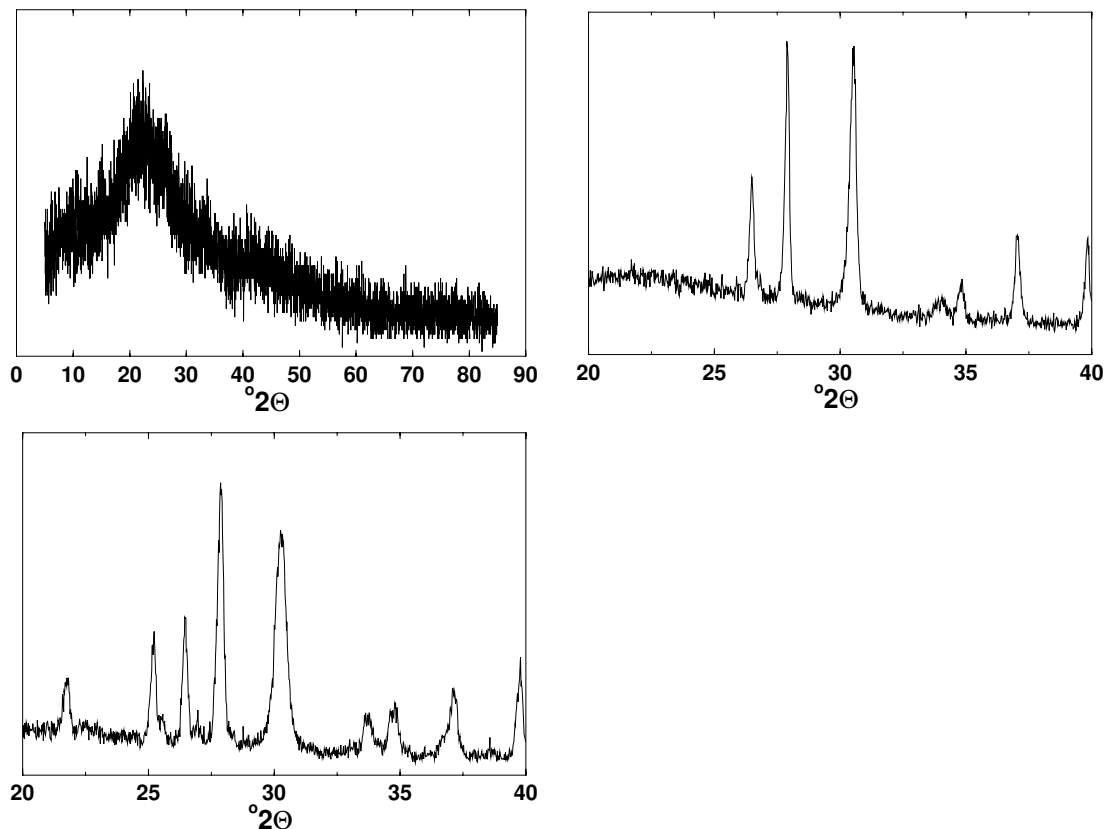


Abbildung 3.12: **Röntgendiffraktogramme der bei der Glasherstellung entstandenen Komponenten. Links oben:** *Diffraktogramm der durchsichtigen Komponente. Links unten:* *Diffraktogramm der bei 500° C getemperten durchsichtigen Komponente. Rechts oben:* *Diffraktogramm der weißen Komponente. Die Diffraktogramme wurden in Transmission (Markröhrchen) am STOE STADI P des Institutes für Mineralogie gemessen.*

auch im durchsichtigen Bereich das dem LiBO_2 entsprechende Molverhältnis von $\text{Li}:\text{B} = 1:1$ vorliegt (Tabelle 3.4).

Die für die weitere Verarbeitung und Messung des LiBO_2 -Glases notwendige Trennung des durchsichtigen vom weißen Anteil ist einfach, da sich die beim Abschrecken der Schmelze entstandenen Plättchen leicht an den Grenzen der beiden Bereiche brechen lassen. Das so gewonnene Glas wird unter Argon abgefüllt und in einem Exsikkator aufbewahrt.

Die mit einer Aufheizrate von 10 K/min aufgenommene DTA-Kurve (Abbildung 3.13) zeigt bei 695 K einen endothermen Effekt, der auf den Glasübergang zurückzuführen ist. Der exotherme Peak bei 775 K wird durch die Kristallisation

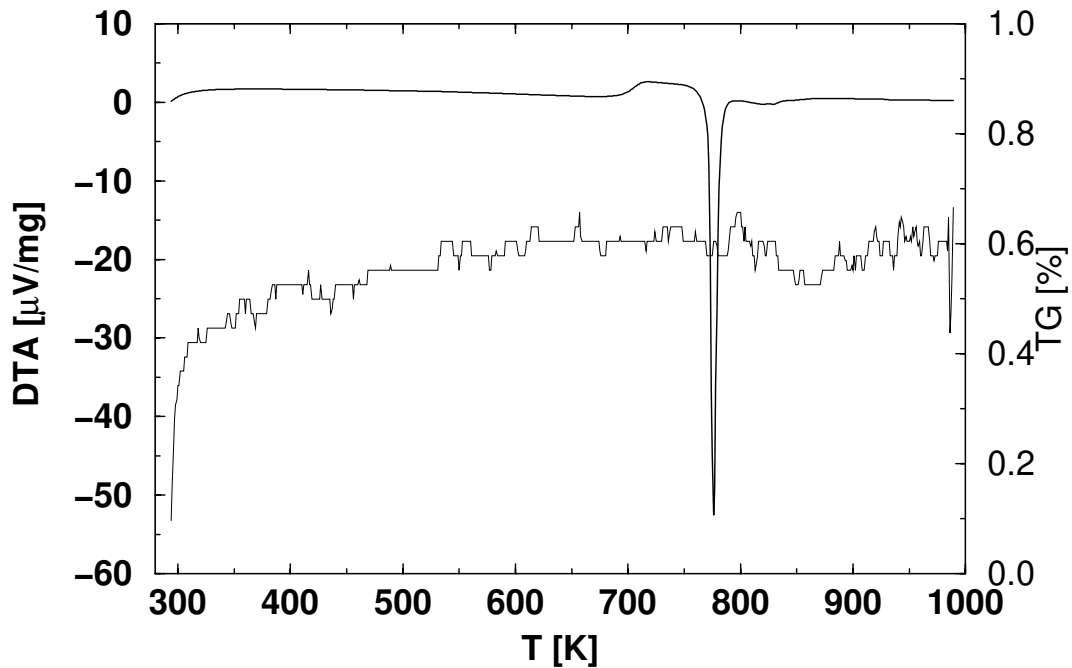


Abbildung 3.13: DTA- und TG-Kurven des ungemahlene Glases. Registriert wird der endotherme Glasübergang bei 695 K und die exotherme Kristallisation bei 775 K.

des Glases hervorgerufen. Die Kurve stimmt gut mit den in [17] präsentierten Messungen überein. Die TG registriert keinen Massenverlust.

3.4.3 Das Mahlen des Glases

Die Vorgehensweise beim Kugelmahlen wurde bereits in Kapitel 3.3 beschrieben. Da bei der aufwendigen Präparation nur geringe Mengen des Glases gewonnen wurden, mußte die Einwaage des Mahlgutes auf 1 g reduziert werden, so daß das Verhältnis der Masse des eingewogenen Glases zur Kugelmasse jetzt 0.24 ist. Damit lassen sich die Mahldauern von 1 h, 4 h und 12 h nicht direkt mit den Mahldauern bei der Herstellung der nanokristallinen Substanzen vergleichen, sie sollten vielmehr längeren Mahldauern entsprechen.

Auch nach dem Mahlen ist das Glas röntgenamorph, was sich mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie nachweisen läßt.

Mit zunehmender Mahldauer wird die Kristallisationstemperatur des Glases herabgesetzt, was in der folgenden Zusammenstellung der DTA-Kurven zu sehen ist.

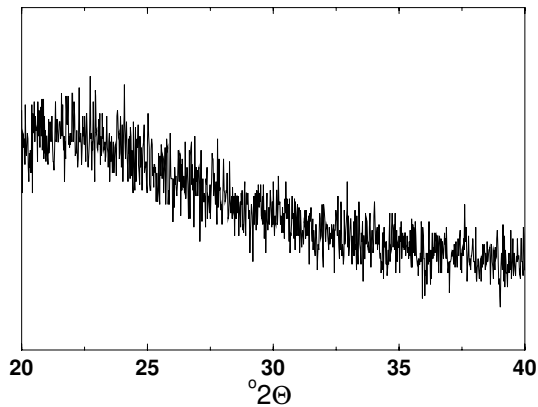


Abbildung 3.14: Röntgendiffraktogramm des 4 h lang gemahlene LiBO_2 -Glases. Das Diffraktogramm wurde in Transmission (Markröhrchen) am STOE STADI P aufgenommen.

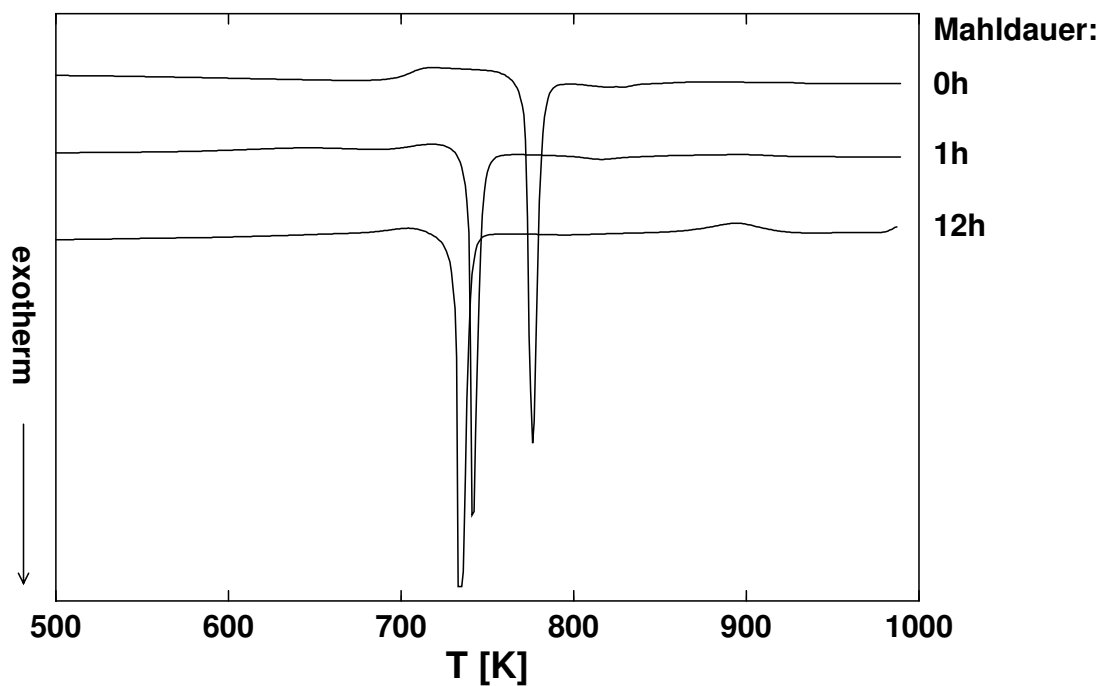


Abbildung 3.15: DTA-Kurven des ungemahlene und des 1 h bzw. 12 h gemahlene Glases. Die Kristallisationstemperatur sinkt mit zunehmender Mahldauer, für eine bessere Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Kurve des 4 h gemahlene Glases verzichtet.

Dieser Effekt wird auch in [17] beobachtet. Die über die Thermogravimetrie registrierten Massenverluste betragen 0.7 bis 2.4% und korrelieren mit der Dauer der Luftexposition.

Kapitel 4

NMR-Spektroskopie

4.1 Grundlagen

Da bereits in [3] die Theorie des NMR-Experimentes ausführlich erläutert worden ist, werden hier die wichtigsten Größen in einem kurzen Überblick eingeführt. Weiterführende Darstellungen sind u. a. in [47, 48, 49, 50] zu finden.

Aus der klassischen Physik ist bekannt, daß die Bewegung von Ladungsträgern auf einer Kreisbahn ein magnetisches Dipolmoment erzeugt. Aufgrund ihrer inneren Rotation besitzen Atomkerne mit einem von Null verschiedenen Drehimpuls $\hbar\vec{I}$ ein permanentes magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}. \quad (4.1)$$

Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine kernspezifische Konstante. Ein äußeres statisches Magnetfeld \vec{B}_0 versucht, ein magnetisches Moment parallel auszurichten, dadurch wirkt ein Drehmoment \vec{C} auf das magnetische Moment. Da dieses eine zeitliche Änderung des Drehimpulses hervorruft, präzediert der Spin um \vec{B}_0 :

$$\vec{C} = \frac{d}{dt}(\hbar\vec{I}) = \vec{\mu} \times \vec{B}_0. \quad (4.2)$$

Die Bewegungsgleichung magnetischer Dipolmomente in Magnetfeldern lautet folglich:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma[\vec{\mu} \times \vec{B}_0]. \quad (4.3)$$

Im Laborkoordinatensystem präzediert $\vec{\mu}$ mit der als Larmorfrequenz bezeichneten Winkelgeschwindigkeit ω_0 um \vec{B}_0 . Beim Übergang von einem ortsfesten in ein

mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotierendes Koordinatensystem muß zusätzlich ein durch die Relativbewegung der Koordinatensysteme hervorgerufenen fiktives Feld (Coriolisterm) berücksichtigt werden:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{rot} = \gamma \left[\vec{\mu} \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right]. \quad (4.4)$$

Für eine Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$ gilt:

$$\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} = 0; \quad (4.5)$$

die Rotation hebt dann über den Coriolisterm das äußere Magnetfeld vollständig auf (vergleiche Abbildung 4.2), und das magnetische Moment $\vec{\mu}$ bleibt im rotierenden Koordinatensystem konstant, es ruht in diesem.

Die Energie eines Kerns in einem Magnetfeld hängt von der Orientierung seines magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ zum Feld \vec{B}_0 ab:

$$E = -\vec{\mu} \vec{B}_0 = -\mu B_0 \cos \Theta, \quad (4.6)$$

so daß scheinbar alle Energien möglich sind. Den Gesetzen der Quantenmechanik folgend führt die Richtungsquantelung des magnetischen Momentes

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad (4.7)$$

jedoch zu einer Energieaufspaltung in $2I + 1$ Energieniveaus mit den (durch die Magnetquantenzahl $m = -I \dots + I$ bestimmten) Energieeigenwerten

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad (4.8)$$

(Kern-Zeeman-Effekt, Abb. 4.1). Aus der Energiedifferenz zweier benachbarter Niveaus

$$\Delta E = |E_{m\pm 1} - E_m| = |\gamma| \hbar B_0 \quad (4.9)$$

ergibt sich für die Resonanzbedingung

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = |\gamma| B_0. \quad (4.10)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht verteilen sich die Spins entsprechend der Boltzmannschen Verteilungsfunktion

$$\frac{N_{m-1}}{N_m} = \exp \left[\frac{-(E_{m-1} - E_m)}{kT} \right] = \exp \left[\frac{-\gamma \hbar B_0}{kT} \right] \quad (4.11)$$

auf die Energiezustände, so daß eine makroskopisch meßbare Nettomagnetisierung \vec{M} als Vektorsumme aller magnetischer Dipolmomente im Einheitsvolumen resultiert:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (4.12)$$

Die Bewegungsgleichungen des magnetischen Dipolmomentes in Magnetfeldern lassen sich auf die Bewegung des Magnetisierungsvektors übertragen.

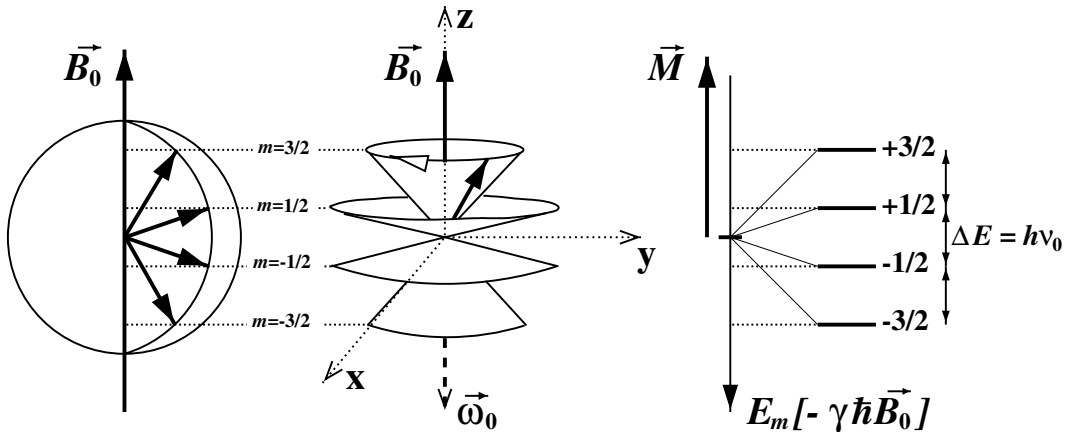


Abbildung 4.1: Drehimpulsquantelung eines Kerns mit Spin $I = \frac{3}{2}$ im äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 . Das mittlere Bild soll die konventionsgemäße Zuordnung der Achsen ($\vec{B}_0 \parallel z$) verdeutlichen. Ist das gyromagnetische Verhältnis des untersuchten Kerns positiv ($\gamma > 0$), dann steht $\vec{\omega}_0$ wegen $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$ (vgl. Glg. 4.5) antiparallel zu \vec{B}_0 , $\vec{\mu}$ präzediert somit im Uhrzeigersinn (Rechtschraubenregel). Für $\gamma > 0$ gilt außerdem, daß die Energieniveaus mit positivem Vorzeichen energieärmer als die mit negativem Vorzeichen sind (Glg. 4.8), so daß der Vektor der Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 parallel zu \vec{B}_0 liegt.

Das NMR-Experiment beruht auf der Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes durch die Einstrahlung eines hochfrequenten Wechselfeldes und der anschließenden Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung über die zeitliche Änderung der Nettomagnetisierung. Das senkrecht zum äußeren Feld \vec{B}_0 eingestrahlte, linear polarisierte Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} läßt sich als Summe zweier gegensinnig zirkular polarisierter Magnetfelder darstellen:

$$\begin{aligned} \vec{B}_{HF} &= 2B_1 \cos(\omega_0 t) \vec{e}_x \\ &= B_1 [\cos(\omega_0 t) \vec{e}_x - \sin(\omega_0 t) \vec{e}_y] + B_1 [\cos(\omega_0 t) \vec{e}_x + \sin(\omega_0 t) \vec{e}_y]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

In einem mit ω_0 um \vec{B}_0 rotierenden Koordinatensystem liegt ein Term aus Gleichung (4.13) bei NMR-Messungen außerhalb der Resonanz, da er sich mit $2\omega_0$ relativ zum rotierenden Koordinatensystem bewegt, der andere ruht z.B. entlang der rotierenden x'-Achse darin. Das zusätzliche Feld \vec{B}_1 erzeugt ein effektives Magnetfeld

$$B_{eff}^{\vec{}} = \vec{B}_0 + \frac{\omega_1}{\gamma} + \vec{B}_1 \quad (4.14)$$

auf die Spins. Im Resonanzfall präzediert $\vec{\mu}$ und damit \vec{M} im rotierenden Koordinatensystem mit $\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1$ um das senkrecht zu \vec{B}_0 stehende Feld \vec{B}_1 (Abb. 4.2). Die Auslenkung des Magnetisierungsvektors um definierte Winkel Θ läßt sich durch die Variation der Einstrahldauer t_p (Pulslänge) erreichen:

$$\Theta = \omega_1 t_p = |\gamma| B_1 t_p. \quad (4.15)$$

Dadurch wird entsprechend Gleichung (4.6) auch der Energiegehalt des Spinsystems geändert: Die Drehung der Magnetisierung um 90° ($\frac{\pi}{2}$ -Puls) entspricht einer Gleichverteilung der Spins auf die Energieniveaus, ein π -Puls führt zur Inversion der Gleichgewichtsbesetzung.

Nach Pulsende strebt das Spinensemble seinem Gleichgewichtswert zu, es relaxiert. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung wird durch die Blochschen Gleichungen beschrieben. Im Laborkoordinatensystem gilt:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma[\vec{M} \times \vec{B}] - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{e}_z \quad (4.16)$$

Die mit dieser Gleichung eingeführten Zeitkonstanten T_1 und T_2 charakterisieren zwei verschiedene Relaxationsprozesse. Die durch T_1 repräsentierte *longitudinale Relaxation* ist für den Aufbau der Magnetisierung in Richtung des äußeren Feldes \vec{B}_0 (konventionsgemäß z-Richtung) und damit für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes verantwortlich. Aufgrund des damit verbundenen Energietransfers vom Spinsystem in ein als Gitter bezeichnetes Energiereservoir wird die longitudinale Relaxation auch *Spin-Gitter-Relaxation* oder *Energierelaxation* genannt. Die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlichen Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus werden durch fluktuierende elektromagnetische Felder, deren Fluktuationsfrequenz mit der Larmorfrequenz übereinstimmt, induziert.

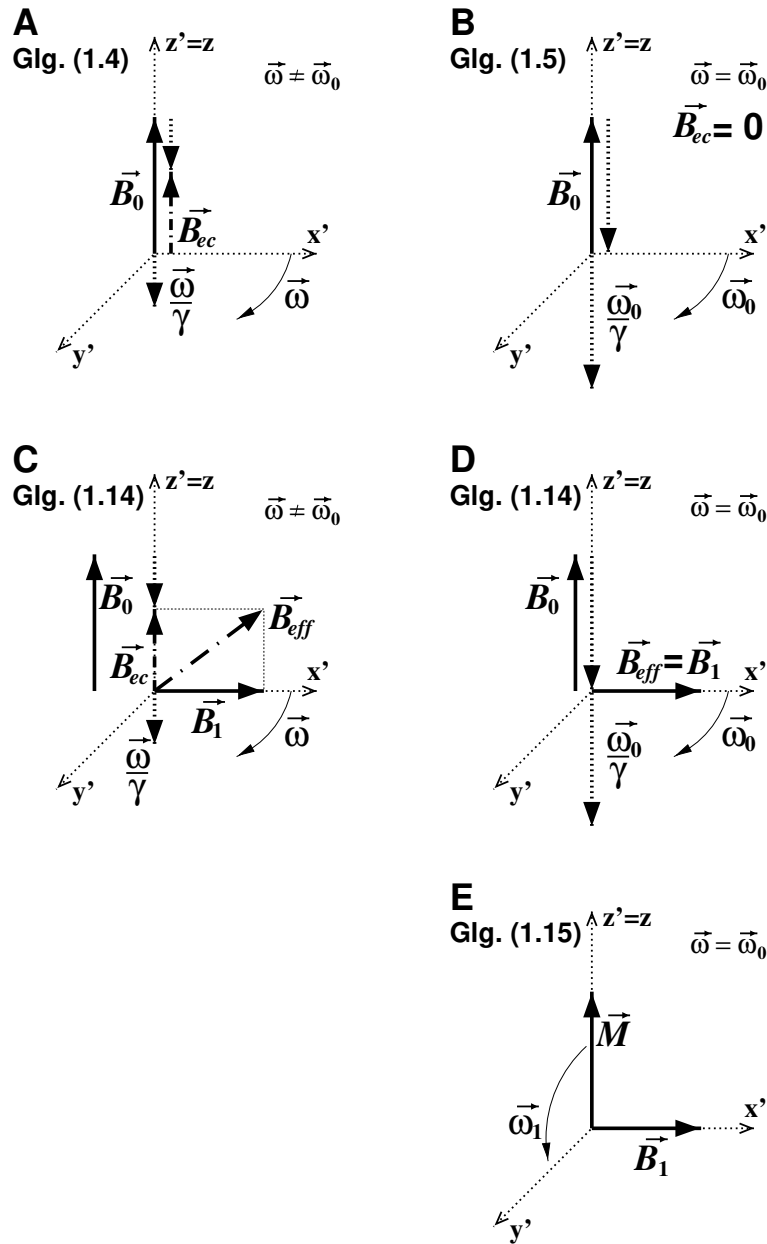


Abbildung 4.2: Entstehung des effektiven Magnetfeldes \vec{B}_{eff} . Bild A: Rotiert das Koordinatensystem im Uhrzeigersinn, dann wird \vec{B}_0 durch $\frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ abgeschwächt, es wirkt das durch den Coriolisterm reduzierte effektive Feld \vec{B}_{ec} auf das Spinensembel. Bild B: Bei einer Winkelgeschwindigkeit von ω_0 verschwindet \vec{B}_0 vollständig. Bild C: Die Einstrahlung des HF-Feldes \vec{B}_1 erzeugt durch Vektoraddition mit \vec{B}_{ec} ein effektives Feld \vec{B}_{eff} , welches bei einer Rotationsgeschwindigkeit von $\omega = \omega_0$ dem eingestrahlten Feld \vec{B}_1 entspricht (Bild D). In Bild E wird die Präzession der Magnetisierung \vec{M} um \vec{B}_1 gezeigt.

Lokale Feldfluktuationen werden durch die Bewegung von Atomen und Ionen hervorgerufen. Wird die Spin-Gitter-Relaxation von Kerndipol-Kerndipol-Wechselwirkungen einer Kernspinart bestimmt, dann baut sich die Magnetisierung in z-Richtung nach einem $A \cdot \frac{\pi}{2}$ -Puls bis zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_∞ einem einfach-exponentiellen Zeitgesetz folgend auf:

$$M_z(t) = M_\infty \left[1 - A \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (4.17)$$

Im Falle der *transversalen Relaxation* zerfällt die nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls senkrecht zu B_0 (in der x,y-Ebene) liegende Magnetisierung exponentiell, da die durch den Puls erzeugte Phasenbeziehung der Spins durch unterschiedliche lokale Felder mit ihren leicht verschiedenen Larmorfrequenzen und durch Umklappprozesse benachbarter Spins (*Spin-Spin-Relaxation*) verlorengeht. Der Ordnungszustand des Systems wird also durch diese *Entropierelaxation* herabgesetzt. Durch zusätzliche Feldinhomogenitäten ΔB_0 wird der Verlust der Phasenbeziehung beschleunigt, es gilt:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{|\gamma| \Delta B_0}{2}. \quad (4.18)$$

4.2 Relaxation

Nach der Störung des Spinensembles durch einen Hochfrequenzpuls werden die zur Rückkehr ins thermodynamische Gleichgewicht nötigen Emissionen von fluktuierenden Feldern, die mit den Kernen wechselwirken, stimuliert. Die Quelle der Fluktuationen bestimmt den Relaxationsmechanismus, für die Spin-Gitter-Relaxation in Festkörpern sind die folgenden Wechselwirkungen entscheidend: Die Kopplung der magnetischen Momente zweier Kerne (*Dipol-Dipol-Wechselwirkung*) erzeugt am jeweiligen Kernort ein lokales Feld, bei einer gegenseitigen Bewegung der Kerne verändern sich diese Felder, sie fluktuieren. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei magnetischen Dipolmomenten $\vec{\mu}_j$ und $\vec{\mu}_k$, die durch den Vektor \vec{r}_{jk} voneinander getrennt sind, läßt sich (klassisch) durch die Gleichung

$$E_{jk} = \left(\frac{\vec{\mu}_j \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_j \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_k \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \quad (4.19)$$

berechnen. Eine quantenmechanische Betrachtung der Wechselwirkung führt zu einer Abhängigkeit des Hamiltonoperators von Gitterfunktionen F , welche mit

den Gittervariablen mikroskopische Details des Systems enthalten. Durch Teilchenbewegungen, wie z.B. Rotation und Vibration von Atomen oder Molekülen, diffusive Translation von Atomen, Ionen oder Molekülen, werden die Gitterfunktionen zu statistischen Funktionen der Zeit $F(t)$.

Hat ein Kern ein elektrisches Quadrupolmoment ($I > \frac{1}{2}$), so kann dieses mit einem zeitlich veränderlichen Gradienten des lokalen elektrischen Feldes (EFG) wechselwirken (*Quadrupolare Relaxation*). Das Quadrupolmoment ist ein Maß für die Abweichung der Kernladungsverteilung von der Kugelgestalt, der elektrische Feldgradient repräsentiert die Symmetrieeigenschaften des elektrischen Feldes eines Kristallgitters: In idealen kubischen Gittern existiert kein EFG, während z.B. die Diffusion von Fehlstellen in realen kubischen Gittern fluktuierende elektrische Feldgradienten hervorrufen kann.

Ungepaarte Elektronen erzeugen ein starkes magnetisches Moment, welches durch stochastische Bewegungen der paramagnetischen Zentren zu magnetischen Feldfluktuationen und damit zur Spin-Gitter-Relaxation führt. Die *paramagnetische Relaxation* kann trotz der häufig sehr niedrigen Konzentration an paramagnetischen Verunreinigungen die Relaxationszeit T_1 eines Festkörpers bestimmen, da ein Energieaustausch mit weiter entfernten Kernen durch eine starke Dipol-Dipol-Kopplung ermöglicht wird: Die Magnetisierung diffundiert über Flip-Flop-Prozesse vom Spin zur Verunreinigung (Spindiffusion).

In Metallen bewirken die *Leitungselektronen* die Relaxation.

Die Relaxation über die *Anisotropie der Chemischen Verschiebung* beruht auf der Kopplung der durch die Elektronenhüllen der Atome oder Moleküle erzeugten internen Felder mit den Kerndipolmomenten.

Feldfluktuationen basieren also stets auf der Bewegung von Teilchen in der untersuchten Matrix, so daß die Beobachtung der Spin-Gitter-Relaxation Informationen über den Bewegungsprozeß liefern sollte. Wenn die für die Fluktuationen verantwortlichen mikroskopischen Bewegungen rein zufälliger Natur sind, dann hängt die Größe des lokalen Feldes zur Zeit $t_0 + t$ von seinem Wert zur Zeit t_0 ab, d.h. die Rate mit der sich das Feld ändert, ist beschränkt. Das System bewahrt über eine gewisse Zeit hinweg die Erinnerung an einen früheren Zustand, der zeitliche Zusammenhang der Felder wird mathematisch über die Autokorrelationsfunktion

$$G(t) = \int_0^{\infty} F(t_0)^* F(t_0 + t) dt_0 \quad (4.20)$$

erfaßt. Die Frequenzverteilung der Feldschwankungen erhält man aus der Fouriertransformierten der Korrelationsfunktion, der Spektralen Dichte:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (4.21)$$

Die Relaxationsrate T_1^{-1} ist direkt proportional zur Spektralen Dichte bei der jeweiligen Meßfrequenz ω_0

$$T_1^{-1} \propto J(\omega_0). \quad (4.22)$$

Eine gut zu verstehende Darstellung der hier skizzierten Sachverhalte ist in [3] zu finden, die folgende Zusammenfassung der Diffusionsmodelle beruht zu großen Teilen auf [3, 51, 52].

Da sich mikroskopische Details des Diffusionsprozesses auf die Gitterfunktionen $F(t)$ und damit auf die Form der Autokorrelationsfunktion $G(t)$ auswirken, versuchen theoretische Ansätze über den Einfluß der jeweiligen Modelle auf $G(t)$, Vorhersagen über die Relaxationsraten zu treffen. Der Vergleich mit Messungen läßt dann Rückschlüsse auf die Art des Diffusionsprozesses zu.

Dieser Zusammenhang zwischen $G(t)$ und T_1^{-1} soll hier exemplarisch an dem von Bloembergen, Purcell und Pound 1948 [53] aufgestellten, rein phänomenologischen Modell gezeigt werden. Die Diffusion soll richtungsunabhängig in einer isotropen Umgebung stattfinden. Bei einer zufälligen, voneinander unabhängigen Bewegung der Teilchen nimmt die Korrelation der lokalen Felder ebenso wie die Wahrscheinlichkeit, daß noch kein Sprung stattgefunden hat mit t ab:

$$G(t) = G(0) \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right). \quad (4.23)$$

Die Korrelationszeit τ_c entspricht der mittleren Zeit zwischen zwei Sprüngen und damit der Verweilzeit eines Teilchens auf einem Gitterplatz. Für die Spektrale Dichte ergibt sich:

$$J(\omega) \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}, \quad (4.24)$$

und damit die Abhängigkeit der Relaxationsrate T_1^{-1} von τ_c . Im Falle thermisch aktivierter Ionenbewegung läßt sich über den Arrheniusansatz

$$\tau_c = \tau_\infty \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.25)$$

ein Zusammenhang zwischen der Relaxationsrate und der Temperatur herstellen. Die Relaxationsrate steigt mit abnehmender Korrelationszeit, d.h. mit zunehmender Temperatur bis sie bei $\omega_0\tau_c \approx 1$ ein Maximum erreicht und dann wieder fällt. Die charakteristischen Kurvenverläufe für unterschiedliche Larmorfrequenzen bei Auftragung der logarithmierten Relaxationrate gegen die inverse Temperatur werden in Abbildung 4.3 gezeigt.

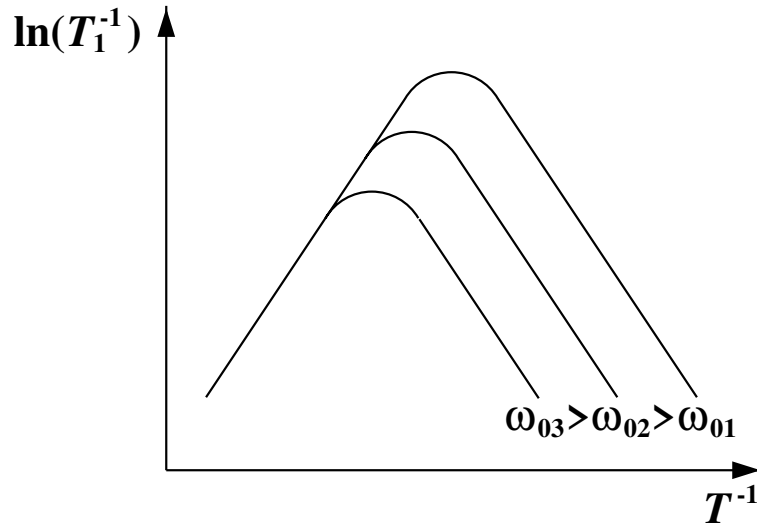


Abbildung 4.3: **Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate im BPP-Modell.**

Bei hohen bzw. tiefen Temperaturen kann man wegen

- $T_1^{-1} \propto \tau_c \Rightarrow T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$ (hohe Temperaturen, $\omega_0\tau_c \ll 1$) und
- $T_1^{-1} \propto \tau_c^{-1}\omega_0^{-2} \Rightarrow T_1^{-1} \propto \omega_0^{-2} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ (tiefe Temperaturen, $\omega_0\tau_c \gg 1$)

aus den Flankensteigungen die Aktivierungsenergie der Sprungprozesse ermitteln. Da bei hohen Temperaturen ($\omega_0\tau_c \ll 1$) während der Dauer einer Larmorpräzession viele Sprünge stattfinden, werden lokale Prozesse herausgemittelt. Nur langreichweitige Bewegungen welche durch die Fernordnung der Matrix, wie z.B. die Beschränkung der Diffusionspfade durch eine Schichtstruktur, bestimmt werden, beeinflussen daher die Hochtemperaturflanke. Bei niedrigen Temperaturen ($\omega_0\tau_c \gg 1$) können die wenigen im Beobachtungszeitraum erfolgten Sprünge nur die lokale Umgebung erfassen, strukturelle Unordnung im Bereich der Nahordnung oder eine Korrelation der mikroskopischen Bewegungsprozesse äußern sich auf der Tieftemperaturflanke.

Die Diffusionsmodelle von Torrey, Sholl sowie Wolf liefern für die Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der Relaxationsraten im Grenzfall tiefer und hoher Temperaturen die Ergebnisse des BPP-Modells, obwohl $G(t)$ nicht phänomenologisch bestimmt, sondern über Annahmen zum Diffusionsmechanismus und zur Gitterstruktur berechnet wurde. Lediglich die Absolutwerte der Relaxationsraten bei hohen Temperaturen und die Breite des Maximums variieren von Modell zu Modell. Folgende Aspekte wurden in die genannten Modellen einbezogen und schrittweise verbessert:

Torrey [54]:

- Random Walk eines Teilchens in einem leeren FCC- oder BCC-Gitter \rightarrow jeder Sprung ist erfolgreich,
- diskrete isotrope Diffusion \Rightarrow Ergebnisse analog BPP,
- Nachteil: Annahme eines leeren Gitters, sonst zwei Spins auf einem Platz möglich.

Sholl [55]:

- Random Walk in polykristallinen Proben von Kristallen mit kubischen Elementarzellen, jeder Sprung ist erfolgreich,
- Diffusion nur entlang bestimmter Vorzugsrichtungen \rightarrow anisotrope Diffusion,

\Rightarrow Ergebnisse analog BPP.

Encounter-Modell nach Wolf [56]:

- unkorrelierte Diffusion von Fehlstellen \rightarrow nach erfolgreichem Sprung eines Teilchens besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine Folge weiterer Sprünge bis die Leerstelle wegdiffundiert ist,
- Richtungsabhängigkeit der Bewegungsprozesse in kubischen Einkristallen.

\Rightarrow Ergebnisse analog BPP.

Diffusionsmodelle für Festkörper mit Schichtstrukturen zeigen eine Frequenzabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke:

$$T_1^{-1} \propto \tau_c \ln \left(\frac{1}{\omega_0 \tau_c} \right). \quad (4.26)$$

Man beobachtet also im Falle der zweidimensionalen Diffusion ein asymmetrisches Maximum mit einem flacheren Anstieg der Hochtemperaturflanke.

Gut ionenleitende Verbindungen wie z.B. Gläser zeigen hingegen häufig ein asymmetrisches Ratenmaximum mit einer flachen Tieftemperaturflanke, deren Frequenzabhängigkeit zudem subquadratisch ist. Neuere Modelle, die die Existenz von struktureller Unordnung und die Korrelation der Bewegung der Ladungsträger berücksichtigen, können ein solches Verhalten erklären:

Modell der Korrelationszeitenverteilung [57]:

- verschiedene elementare Relaxationsprozesse \rightarrow diffundierende Teilchen halten sich unterschiedlich lang auf den Gitterplätzen auf \rightarrow Verteilung einfach-exponentieller Korrelationsfunktionen \rightarrow nicht-exponentielle Gitterkorrelationsfunktion:

$$G^{me}(t) = \int_0^{\infty} \Gamma(\tau_c) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (4.27)$$

- Cole-Davidson-Funktion für die Verteilung der Korrelationszeiten $\Gamma(\tau_c)$
- \Rightarrow asymmetrisches Ratenmaximum mit subquadratischer Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturflanke:

- Hochtemperaturflanke ($\omega_0\tau_c \ll 1$): $T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$ entsprechend BPP,
- Tieftemperaturflanke ($\omega_0\tau_c \gg 1$): $T_1^{-1} \propto \omega_0^{-(1+\alpha)} \exp\left(-\frac{\alpha E_a}{kT}\right)$ mit $0 < \alpha < 1$.

Coupling-Modell (Ngai) [58, 59]:

- komplexe Umgebung verlangsamt Relaxation der Teilchen \rightarrow Einwirkung unterschiedlicher Wechselwirkungen wird durch eine zeitabhängige Korrelationszeit erfaßt \rightarrow Korrelationsfunktion mit gestreckt-exponentiellem Verlauf (Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion):

$$G(t) \propto \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^{1-n}\right] \quad (4.28)$$

- \Rightarrow asymmetrisches Ratenmaximum mit subquadratischer Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturflanke:

- Hochtemperaturflanke ($\omega_0\tau_c \ll 1$): $T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$, $E_h^{NMR} = E_a$ stimmt häufig mit der aus Gleichstromleitfähigkeitsmessungen ermittelten Aktivierungsenergie E^{dc} überein,
- Tieftemperaturflanke ($\omega_0\tau_c \gg 1$): $T_1^{-1} \propto \omega_0^{(n-2)} \exp\left(\frac{(n-1)E_a}{kT}\right) \Rightarrow E_i^{NMR} = (1-n)E_h^{NMR}$ mit $0 < n < 1$.

Sprungrelaxationsmodell (Funke) [60]:

- strukturelle Fehlordnung \rightarrow die Zahl der verfügbaren Gitterplätze ist wesentlich größer als die Zahl der beweglichen Ladungsträger,
 - auf das diffundierende Ion wirken zwei sich überlagernde Potentiale:
 - unbewegliche Gitterionen \rightarrow räumlich periodisches Potential,
 - abstoßende Coulombwechselwirkungen zwischen mobilen Ionen \rightarrow Käfigpotential
- \Rightarrow Potentialkurve mit absolutem Minimum am Ort des Ions und mehreren relativen Minima,
- nach dem Sprung eines Teilchens vom absoluten Minimum (A) in ein relatives Minimum (B) \rightarrow zwei Möglichkeiten für die folgenden Prozesse:
 - Rücksprung (B \rightarrow A) mit hoher Wahrscheinlichkeit, da die Energiebarriere niedrig ist,
 - Verschiebung des absoluten Minimums zum Platz B durch Umordnung der benachbarten Teilchen (Abbildung 4.4),

\Rightarrow zeitabhängige Rücksprungwahrscheinlichkeit \rightarrow die Relaxation wird verlangsamt \rightarrow Korrelationsfunktion vom KWW-Typ:

$$G(t) \propto \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^\beta\right] \quad (4.29)$$

\Rightarrow asymmetrisches Ratenmaximum mit subquadratischer Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturflanke:

- Hochtemperaturflanke ($\omega_0\tau_c \ll 1$): $T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$,
- Tieftemperaturflanke ($\omega_0\tau_c \gg 1$): $T_1^{-1} \propto \omega_0^{-(1+\beta)} \exp\left(\frac{-\beta E_a}{kT}\right) \Rightarrow E_i^{NMR} = \beta E_h^{NMR}$ mit $0 < \beta < 1$.

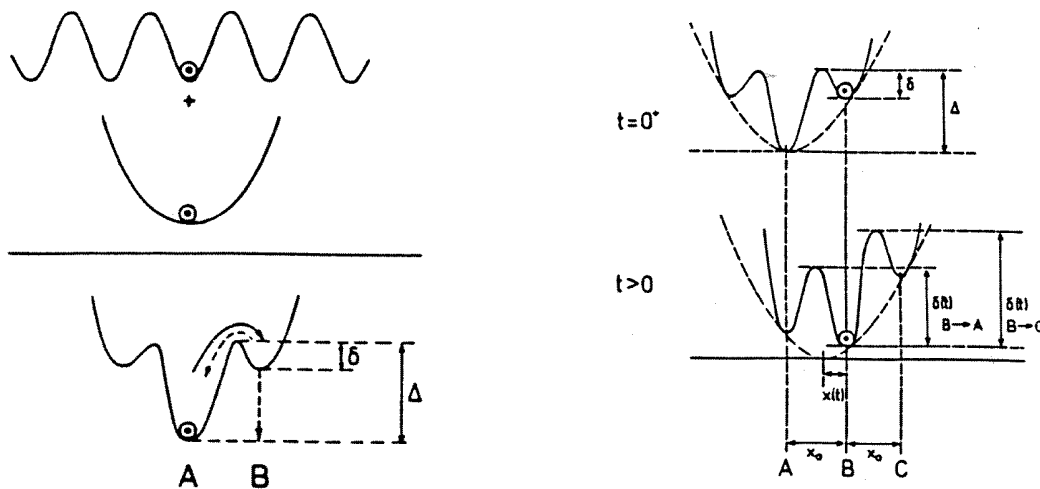


Abbildung 4.4: **Sprungrelaxationsmodell.** **Links:** Überlagerung des periodischen Gitterpotentials und des Käfigpotentials. **Rechts:** Relaxation der Potentialkurve nach einem Sprung durch die Umordnung der benachbarten Teilchen. Solange diese Relaxation noch nicht abgeschlossen ist, besteht eine erhöhte, zeitabhängige Rücksprungwahrscheinlichkeit. [60]

Monte-Carlo-Simulationen nach Bunde [61, 62]:

Rechnungen sollen die bei Messungen zum mikroskopischen Transportmechanismus in ionischen Festkörpern beobachteten Abweichungen vom Standardverhalten (z.B. BPP bei NMR-Experimenten) nachvollziehen.

- Standardverhalten: Teilchen bewegen sich mit einfachen Random-Walk-Schritten auf einem d-dimensionalen (zumeist kubischen) Gitter, die mittlere Verweilzeit zwischen zwei Sprüngen ist nach $\tau_0 = \tau_\infty \exp(V_0/kT)$ temperaturabhängig, V_0 repräsentiert die Energiebarriere zwischen zwei Nachbarplätzen.
- Abweichungen: Zur Simulation des beobachteten Verhaltens werden zwei Eigenschaften realer Materie einbezogen:
 - Die strukturelle Unordnung des Gitters wird über ein Perkolationsmodell erfasst: Nur ein Anteil p der Gitterplätze ist von den Ionen besetzbar, wenn p größer als der Wert der Perkolationschwelle p_c ist, verbinden unendlich lange Cluster besetzbarer Plätze ($IPC = infinite$)

percolation cluster) gegenüberliegende Seiten des Gitters, diese IPCs stellen das eigentliche Modell für die strukturelle Unordnung dar.

- Coulombwechselwirkungen zwischen den beweglichen Ladungsträger werden durch den Plasmaparameter $\Gamma = V_c/kT$, der Stärke der Coulombwechselwirkung $V_c = e^2/r_s$ relativ zur thermischen Energie kT berücksichtigt. r_s ist der halbe mittlere Abstand zwischen den Ionen.
- Modellierung des Diffusionsprozesses mit Hilfe eines Monte-Carlo-Algorithmusses: Jedes Ion und sein (benachbartes) Sprungziel werden zufällig ausgewählt: Ist der Zielplatz blockiert, so findet der Sprung nicht statt; ist er frei, dann springt das Ion mit einer Wahrscheinlichkeit $w = \min \{1, \exp(-\Delta E/kT)\}$, abhängig von der Energieänderung ΔE , die der Sprung im Gesamtsystem verursacht. Zur Simulation der Ergebnisse der einzelnen Meßmethoden (z.B. Leitfähigkeits- oder Spin-Gitter-Relaxationsmessungen) wird der Einfluß versuchsspezifischer Randbedingungen (z.B. Richtung des Magnetfeldes) in den Rechnungen berücksichtigt. Die interessierende Größe, das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ wird erst bestimmt, nachdem sich im System ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat ($t = 0$). Aus $\langle r^2(t) \rangle$ wird das Verhalten der abhängigen Größen abgeleitet.
- $D(t)$: Um eine starke Dispersion zu erhalten, müssen sowohl Coulombwechselwirkungen als auch strukturelle Unordnung in die Rechnung eingehen.
- $\sigma(\omega)$: Die Rechnungen belegen, daß Wechselwirkungen zwischen den mobilen Ionen (Kreuzkorrelationsterm) keinen signifikanten Einfluß auf das Verhalten von $\sigma(\omega)$ haben, die starke Dispersion der Leitfähigkeit muß also ihre Wurzeln in der Dispersion von $D(t)$ haben. Eine nähere Betrachtung des mittleren Verschiebungsquadrates $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Sprungzahl N zeigt in Gegenwart von Coulombwechselwirkungen eine starke Schwankung des Wertes für gerade und ungerade N , da sich ein Teilchen nach dem ersten Sprung in einer energetisch ungünstigen Position befindet und so eine hohe Rücksprungwahrscheinlichkeit besteht. Aufgrund der strukturellen Unordnung ist die schnelle Umordnung der Umgebung behindert, so daß sich eine starke Rückwärtskorrelation für gerade N ergibt, welche mit dem Verlauf von $\langle r^2(t) \rangle$ die Dispersion bestimmt.

- $G(t)$: Die starke Korrelation der Ionenbewegung führt in einem ungeordneten System zu einem langsameren Abfall von $G(t)$ als in einem geordneten, was sich in einem Kohlrausch-Williams-Watts-Ansatz der Korrelationsfunktion äußert:

$$G(t) \propto \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{SLR}} \right)^{(1-n_{SLR})} \right], \quad (4.30)$$

daher ergibt sich für den temperatur- und frequenzabhängigen Verlauf der Relaxationsrate $T_1^{-1}(\omega, T)$ das folgende Bild:

- In einem geordneten Gitter in Abwesenheit von Coulombwechselwirkungen (ungeladene Teilchen) stimmt der Kurvenverlauf mit dem BPP-Modell überein.
 - In einem geordneten Gitter in Gegenwart von Coulombwechselwirkungen zeigt der Kurvenverlauf nur leichte Abweichungen vom BPP-Modell.
 - In einem ungeordneten Gitter in Gegenwart von Coulombwechselwirkungen ergibt sich eine steile Hochtemperatur- und eine flache Tieftemperaturflanke ($E_2^{SLR} = (1 - n_{SLR})E_1^{SLR}$). Die Relaxationsrate im Bereich der Tieftemperaturflanke hängt nach $T_1^{-1} \propto \omega_0^{(n_{SLR}-2)} \exp \left(\frac{(n_{SLR}-1)E_a}{kT} \right)$ subquadratisch von der Frequenz ab.
- ⇒ Auch im Falle der NMR kann nur das Zusammenspiel von Coulombwechselwirkungen und struktureller Unordnung das beobachtete Verhalten erklären.

Perkolationsmodelle können auf viele Typen ungeordneter Systeme, wie z.B. amorphe oder poröse Materialien angewandt werden. So läßt sich das typische Verhalten disperser Ionenleiter anschaulich erklären: Wird einem Ionenleiter ein Isolator als zweite Phase beigemischt, so beobachtet man zunächst einen Anstieg der Leitfähigkeit, der durch einen erhöhten Ionentransport an der Grenzfläche begründet wird. Das zugehörige Perkolationsmodell beschreibt den dispersen Ionenleiter als Dreikomponentensystem bestehend aus nichtleitenden, leitenden und besonders gut leitenden Pfaden. Bei niedrigen Isolatorkonzentrationen p bestimmen die leitenden Pfade die Leitfähigkeit, ab einer Grenzkonzentration p'_c existiert ein unendliches Netzwerk besonders gut leitender Pfade, welches ab einer zweiten Grenzkonzentration p''_c wieder zerstört wird, der disperse Ionenleiter wird zum Isolator, die Leitfähigkeit sinkt schnell.

4.3 Experimentelles

4.3.1 Apparativer Aufbau

Die Kernresonanzmessungen wurden mit Hilfe eines Bruker MSL 100 Spektrometers durchgeführt, dessen Aufbau in [51] dokumentiert ist. Der eingebaute Verstärker wurde durch einen Kalmus LP 400 HF Verstärker ersetzt, dessen Spezifikationen in [30] beschrieben werden.

Als Magnet stand ein Oxford Kryomagnet zur Verfügung, dessen Feldstärke über ein Netzgerät in einem Bereich zwischen 0 T und 7 T variiert werden kann. Die Feldhomogenität ist mit $\Delta B_0/B_0 \approx 10^{-6}$ in einem Zylinder von 1 cm Durchmesser und 3 cm Höhe geringer als in Standardmagneten.

Für Messungen in einem Temperaturbereich von 140 K bis 460 K wurde ein von der Firma Bruker entwickelter Probenkopf, zu dem für verschiedene Frequenzbereiche abgestimmte Spulenaufsätze gehören, verwendet. Bei Temperaturen, die größer als 460 K sind, besteht die Gefahr, daß die aus Teflon gebauten Spulenaufsätze zerstört werden, deshalb wurde dann der von W. Franke [64] konzipierte Hochtemperaturprobenkopf eingesetzt.

Die Temperaturen wurden, z.T. unter Einsatz eines 1 000 W Heizleistungsverstärkers, über ein Oxford ITC 4 Regelgerät eingestellt und mit Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelementen gemessen. Temperaturen unterhalb Raumtemperatur werden erreicht, indem ein kalter Gasstrom aus frisch verdampftem Stickstoff in der Gaszuführung des Bruker-Probenkopfes über eine Widerstandsheizung geleitet wird und dann die Probe temperiert. Der analoge Einsatz von Druckluft ermöglicht Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur.

Der Hochtemperaturprobenkopf wird direkt über einen Heizleiter in Probennähe erwärmt.

4.3.2 Meßmethoden und Datenbearbeitung

Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 werden nach Gleichung (4.17) über die zeitabhängige Messung der z-Komponente der Magnetisierung bestimmt. Da die senkrecht zum äußeren Magnetfeld liegende Sendespule auch als Empfangsspule genutzt wird, kann der Magnetisierungsverlauf nur dann verfolgt werden, wenn die Magnetisierung in z-Richtung mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls in die x,y-Ebene gedreht wird. Die jetzt in der Beobachtungsebene liegende Magnetisierung induziert in der Spule eine hochfrequente Spannung. Der Zerfall der Magnetisierung wird als

Abklingen der induzierten Spannung (*free induction decay* = FID) vom Spektrometer aufgezeichnet.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Sättigungspulsfolge (Abbildung 4.5) durchgeführt: Die Gleichgewichtsmagnetisierung wird durch eine rasche Folge von $\frac{\pi}{2}$ -Pulsen so zerstört, daß die z-Komponente der Magnetisierung nach dem letzten Puls des Sättigungskammes den Wert Null hat. Während der Wartezeit τ baut

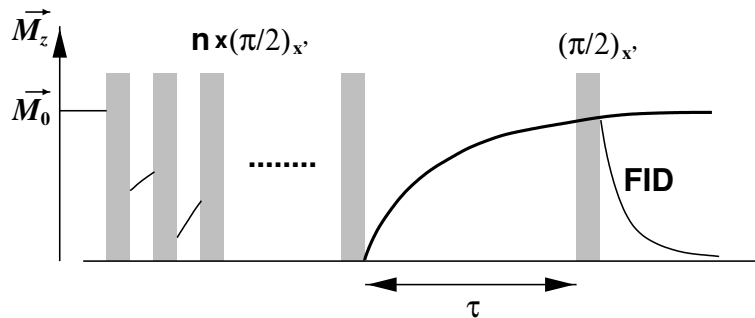


Abbildung 4.5: **Prinzip der Sättigungspulsfolge zur Messung von T_1 .**

sich die Magnetisierung wieder auf, der Wert von $M_z(\tau)$ läßt sich nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Detektionspuls aus der Höhe oder, zur Reduktion des Rauschens, der Fläche des FIDs ermitteln. Die Sättigungspulsfolge versagt, wenn die T_1 - der T_2 -Zeit entspricht, was nach [47] für Festkörper in der Regel auszuschließen ist. Über eine Fouriertransformation der FIDs langer τ -Zeiten lassen sich die NMR-Spektren berechnen.

Die Bearbeitung der Meßdaten beruht auf den in [30] dokumentierten Konzepten und Auswerteskripten. Die Skripte lassen sich über das Freeware-Programm `fudgit` [63] ausführen, ein Programm mit dessen Hilfe viele weitere im Rahmen dieser Arbeit notwendigen Rechnungen automatisiert werden konnten.

4.3.3 NMR-Proben

Das in Kapitel 3 vorgestellte nanokristalline und glasige LiBO_2 wurde als Pulver unter Argon in Quarzglasampullen abgefüllt, welche anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurden. Aufgrund der Kürze des Abschmelzvorganges ist ein Ausheilen der Proben durch die dabei entstehende Wärme nicht zu befürchten. Die Ampullen haben entsprechend der Maße der NMR-Spulen einen Durchmesser von 9 mm bis 10 mm und sind ca. 2 cm lang.

4.4 Beeinflussung der Messungen durch einen defekten Spulenaufsatz

Im Rahmen frequenzabhängiger Messungen, welche zum Abschluß dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde festgestellt, daß die bei 19.4 MHz, 24.5 MHz und 30.0 MHz gewonnenen ^7Li -NMR-Spektren asymmetrisch sind und eine Schulter auf der rechten Seite zeigen. Bei 50.0 MHz und 77.7 MHz hingegen werden symmetrische Spektren gemessen.

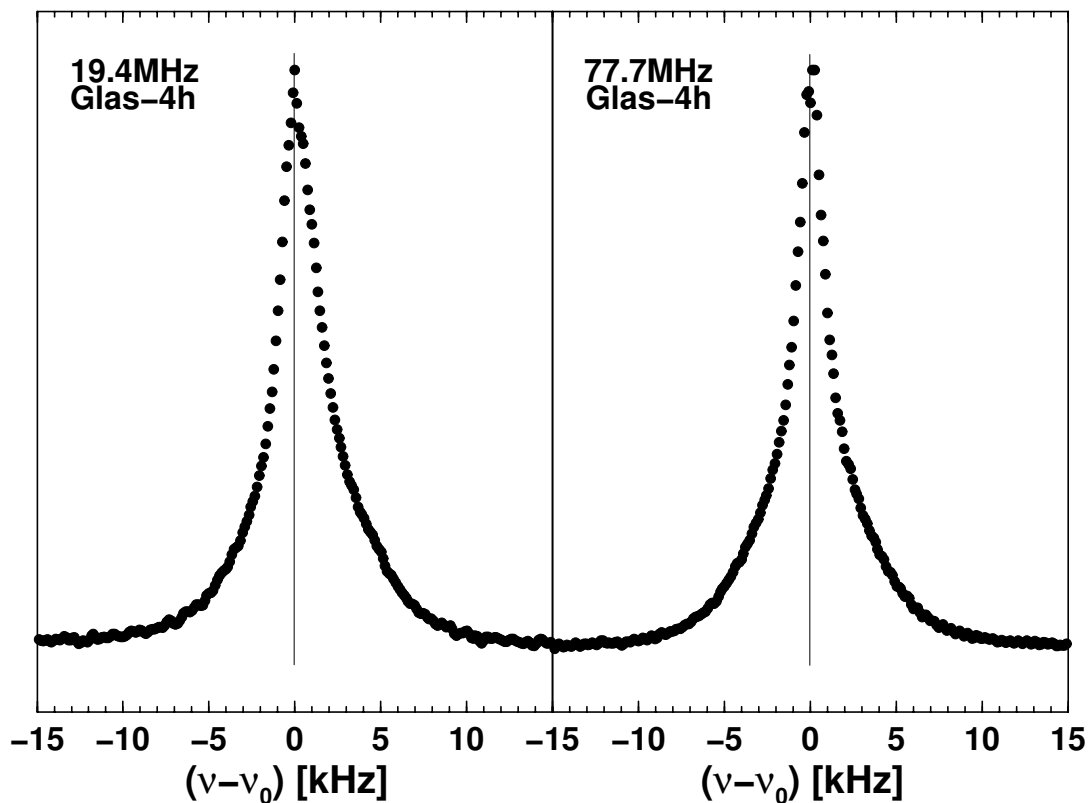


Abbildung 4.6: ^7Li -NMR-Spektren von 4 h gemahlenen LiBO_2 -Glas bei 380 K. Das bei 19.4 MHz gemessenen Spektrum ist asymmetrisch, während das Spektrum bei 77.7 MHz einen symmetrischen Verlauf zeigt, was die eingezeichneten Linien betonen sollen.

Für die Messungen im Frequenzbereich von 19.4 MHz bis 30 MHz wurde ein Spulenaufsatz (konstruiert für den Frequenzbereich von 17 MHz bis 36.5 MHz) verwendet, der vor den Messungen zu dieser Arbeit bei Temperaturen bis 560 K benutzt worden war. Dabei war das Teflon des Aufsatzes teilweise plastisch de-

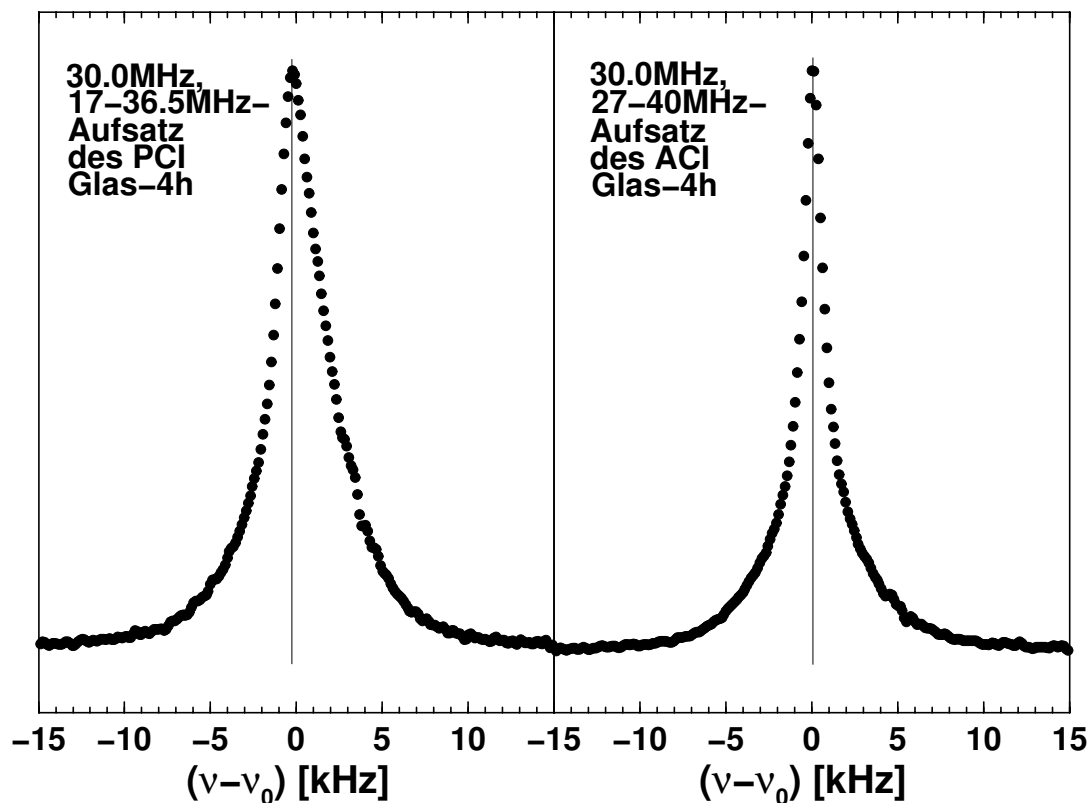


Abbildung 4.7: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei 30.0 MHz von 4 h gemahlenen LiBO_2 -Glas bei 380 K. Das mit dem arbeitsgruppeneigenen Aufsatz gemessene Spektrum ist asymmetrisch, während das unter identischen Randbedingungen mit dem Aufsatz des Institutes für Anorganische Chemie gewonnene Spektrum einen symmetrischen Verlauf zeigt.

formiert worden, und die originalen Kohlewiderstände waren zerstört worden. Diese waren durch einen Keramikwiderstand ersetzt worden, so daß sich der Aufsatz wieder abstimmen ließ und damit als repariert galt. Daher wurden nahezu alle Messungen bei 24.5 MHz im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit diesem Aufsatz ausgeführt. Vergleichende Messungen mit einem vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover zur Verfügung gestellten Originalaufsatz belegen jedoch, daß die Asymmetrie der Spektren eine Folge der Reparatur unseres Aufsatzes ist. Es wurde festgestellt, daß der zur Reparatur des Aufsatzes eingesetzte Keramikwiderstand magnetisch ist, was zu einer lokalen starken Verzerrung des äußeren Magnetfeldes führen sollte, wodurch sich die Ausbildung einer Schulter zwangsläufig erklärt. Bei Flüssigkeitsspektren äußern sich kleine

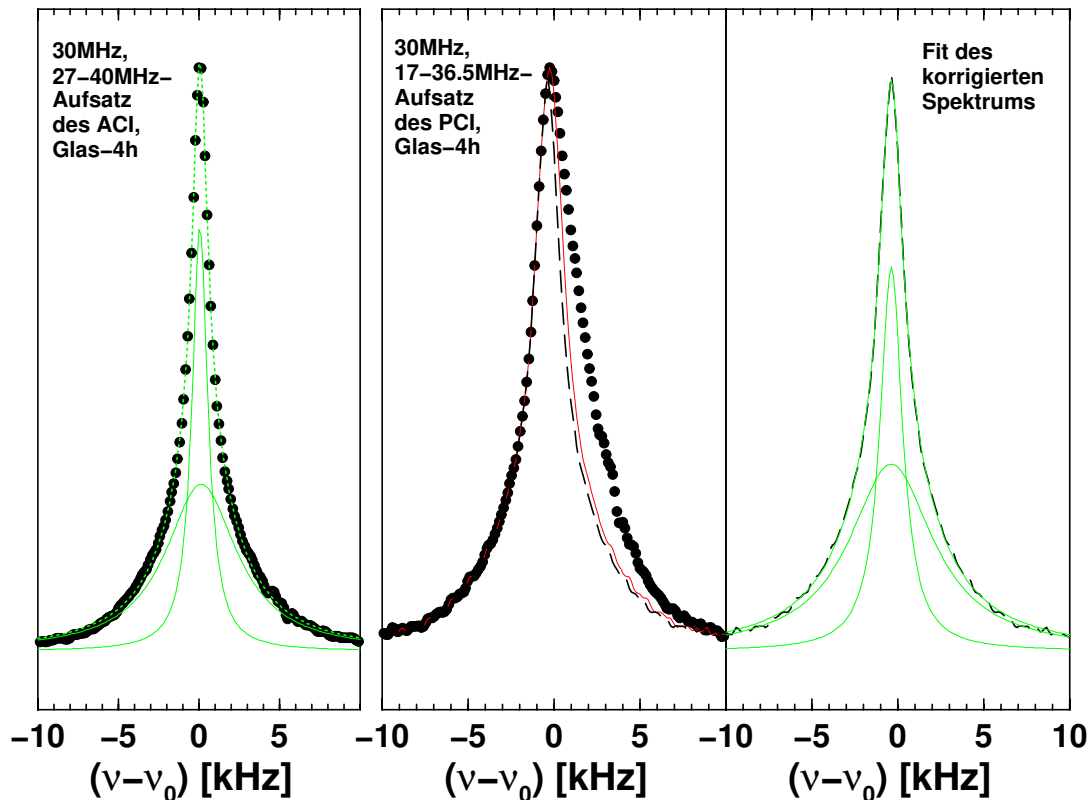


Abbildung 4.8: Korrektur der verzerrten ^7Li -NMR-Spektren durch Spiegelung der linken Hälfte. Die Spektren werden am höchsten oder zweithöchsten Punkt der linken Seite abgeschnitten und dann gespiegelt (mittleres Bild). Der Vergleich der Anpassung des so korrigierten Spektrums (rechtes Bild) mit der Anpassung eines ungestörten Spektrums (linkes Bild) rechtfertigt diese Vorgehensweise.

Feldinhomogenitäten auf eine vergleichbare Weise.

Durch die Verformung ist es im Gegensatz zu vorhergehenden Arbeiten [30] nicht möglich, die Spektren über eine Summe aus zwei Lorentzlinien in eine breite und eine schmale Komponente zu zerlegen. Da aber scheinbar nur die rechte Seite der Spektren verzerrt wird, wurde ein `fudgit`-Skript geschrieben, mit dessen Hilfe nur die linke Seite durch Spiegelung ausgewertet werden konnte. Diese Vorgehensweise und der Vergleich mit dem Doppel-Lorentzfit eines ungestörten Spektrums wird in Abbildung 4.8 illustriert.

Wie gut die Fitergebnisse korrigierter mit denen gemessener Spektren übereinstimmen, hängt von der Qualität (Signal-zu-Rausch-Verhältnis, Störungen) der

Spektren ab, was an den vergleichenden Messungen bei 30.0 MHz festgestellt werden konnte.

In Gegenwart von Spindiffusion sollte der Einfluß der Feldverzerrung auf die Spingitter-Relaxation minimal sein. Die Gegenüberstellung der Relaxationszeiten in Tabelle 4.1 zeigt, daß mit dem defekten Aufsatz tendentiell etwas kleinere Werte gemessen werden, die Abweichungen sind aber nur in zwei Fällen deutlich größer als der für Relaxationszeitsmessungen übliche Fehler von 10% [30].

Probe	Aufsatz des ACI T_1 [ms]	Aufsatz des PCI T_1 [ms]	Abweichung $\Delta T/T_{ACI}$
nk-12h	654	841	+22%
nk-24h	333	324	-3%
nk-48h	289	257	-13%
Glas	105	100	-5%
Glas-1h	173	157	-10%
Glas-4h	218	214	-2%
Glas-12h	215	175	-23%

Tabelle 4.1: **Vergleich der bei 30.0 MHz und 380 K in einem Original-(ACI) und in einem defekten Probenkopfaufsatz (PCI) ermittelten Relaxationszeiten.** Die Abweichungen sind nur in zwei Fällen deutlich größer als der bei Relaxationszeitbestimmungen übliche Fehler von 10%.

Die Auswirkung der Unterschiede der absoluten T_1 -Zeiten auf abgeleitete Größen wie den Exponenten β der Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate ($T_1^{-1} \propto \nu_0^{-\beta}$) sollte eine Aussage über die Signifikanz dieser Unterschiede erlauben. Für β sind die Unterschiede (vgl. Abb. 4.9) nicht so deutlich, daß eine Beeinflussung des Ergebnisses (z.B. die Zuordnung zu einem Diffusionsmodell) festzustellen ist.

Das 48 h gemahlene LiBO_2 wurde in zwei unterschiedlichen, defekten Aufsätzen (17 MHz - 36.5 MHz bzw. 16 MHz - 34 MHz) vermessen. Obwohl sich dabei die absoluten Relaxationszeiten zum Teil stark unterscheiden (Abb. 4.10), werden die Werte für die Aktivierungsenergien nicht signifikant beeinflusst. Tabelle 4.2 zeigt, daß die Variation des ausgewerteten Temperaturbereiches zu größeren Unterschieden der Aktivierungsenergien führt als die Verwendung der beiden Aufsätze.

Insgesamt ist festzuhalten, daß die Messungen trotz des defekten Spulenaufsatzes Aussagen zur Struktur und zur Dynamik der untersuchten Proben ermöglichen.

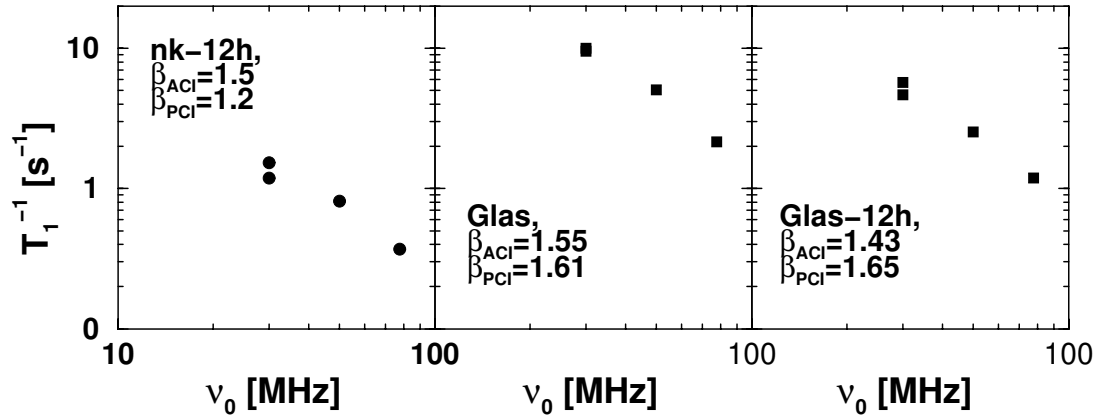


Abbildung 4.9: **Einfluß des defekten Aufsatzes auf den Exponenten β .** Es werden die bei 77.7 MHz, 50.0 MHz (Originalaufsätze) und 30.0 MHz gemessenen Relaxationsraten angepaßt. β_{ACI} wurde unter Berücksichtigung der bei 30 MHz mit dem Originalaufsatz (ACI) ermittelten Rate, β_{PCI} unter Berücksichtigung der bei 30 MHz mit dem defekten Aufsatz (PCI) ermittelten Rate bestimmt.

Fitbereich [K]	E_i^{NMR} [meV]	E_i^{NMR} [meV]	Abweichung [%]
	Aufsatz 16 - 34 MHz	Aufsatz 17 - 36.5 MHz	
320 - 460	212	233	-9
320 - 380	172	217	-20
400 - 460	284	275	3

Tabelle 4.2: **Einfluß des Probenkopfaufsatzes auf die Aktivierungsenergie des 48 h gemahlene LiBO₂.** Die Variation des Temperaturbereiches beeinflusst die Aktivierungsenergien stärker als die Wahl des Aufsatzes.

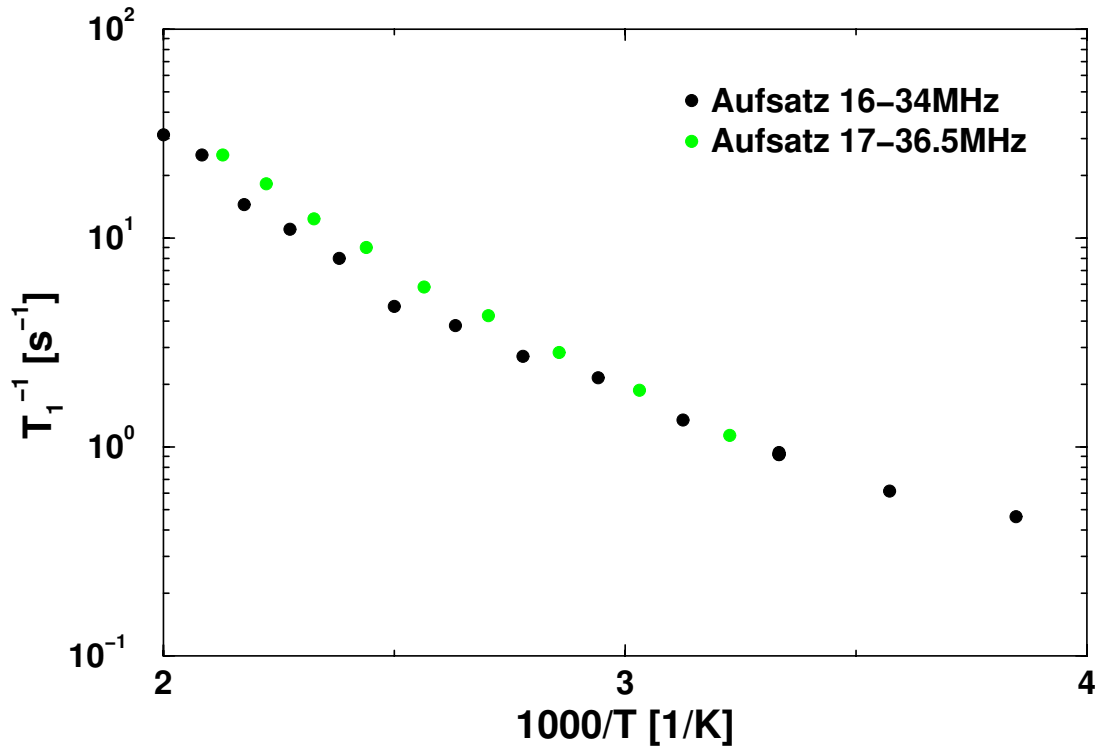


Abbildung 4.10: Einfluß des Probenkopfaufsatzes auf die ⁷Li-Relaxationsrate T_1^{-1} des 48 h gemahlene LiBO₂. Trotz der deutlichen Unterschiede der absoluten Raten ergeben sich vergleichbare Aktivierungsenergien.

4.5 Ergebnisse - ^7Li -NMR-Spektren

Die Spektren wurden mit Hilfe des `fudgit`-Skriptes `spektrum.fsc` aus den FIDs der ^7Li -Relaxationszeitmessungen gewonnen. Diese in [30] beschriebene Methode ermöglicht die zeitgleiche und rasche Bestimmung von Spektrum und Relaxation an einer Probe, so daß eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch unterschiedliche Temperzustände ausgeschlossen und das Ausheilen der Probe durch lange Meßdauern vermieden werden kann.

4.5.1 Linienform in Abhängigkeit der Temperatur

Ungemahlenes Lithiummetaborat LiBO_2

Üblicherweise lassen sich aus der Kenntnis der Eigenschaften des grobkristallinen, strukturell stärker geordneten Analogons der weniger geordneten Substanz die Einflüsse der Unordnung gut ableiten. Daher sollte auch im Rahmen dieser Arbeit das ungemahlene LiBO_2 untersucht werden. Es zeigte sich aber, daß in dem für den kommerziellen Probenkopf zugänglichen Temperaturbereich (bis 460 K) trotz des passablen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die hohen Relaxationszeiten im Bereich des Untergrundes zu Meßdauern von mehreren Tagen pro Meßpunkt führten. Bei höheren Temperaturen wurde das auch nach Verbesserungen (Abschirmung, Erdung) schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Hochtemperaturprobenkopfes nicht durch eine mögliche starke Verminderung der Relaxationszeit im Bereich der diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanke aufgefangen, so daß kein Signal zu messen war. Daß bei einer niedrigeren Relaxationszeit Signale zu empfangen waren, konnte durch Messungen an nanokristallinem LiBO_2 (s.u.) belegt werden.

Nur bei 460 K konnte ein Spektrum für das ungemahlene LiBO_2 ermittelt werden. Für Aussagen über die Spektrenform bei 300 K muß das ungemahlene LiBO_2 durch frisch ausgeheiltes nanokristallines LiBO_2 (mit noch relativ kurzer Relaxationszeit) angenähert werden. In Abbildung 4.11 werden diese Spektren dargestellt: Bei 300 K zeigen die Spektren der frisch getemperten Proben die nach [47] für den Grenzfall des starren Gitters zu erwartende gaußförmige Linien. Außerdem sind Quadrupolsatelliten mit einer Aufspaltung von ca. 80 kHz gut zu erkennen. Bei 460 K scheinen die Spektren des ungemahlene LiBO_2 und des gerade ausgeheilten 6 h gemahlene LiBO_2 mit ihren etwas schmalere Spitzen erste Anzeichen für einsetzendes Motional Narrowing aufzuweisen, was allerdings

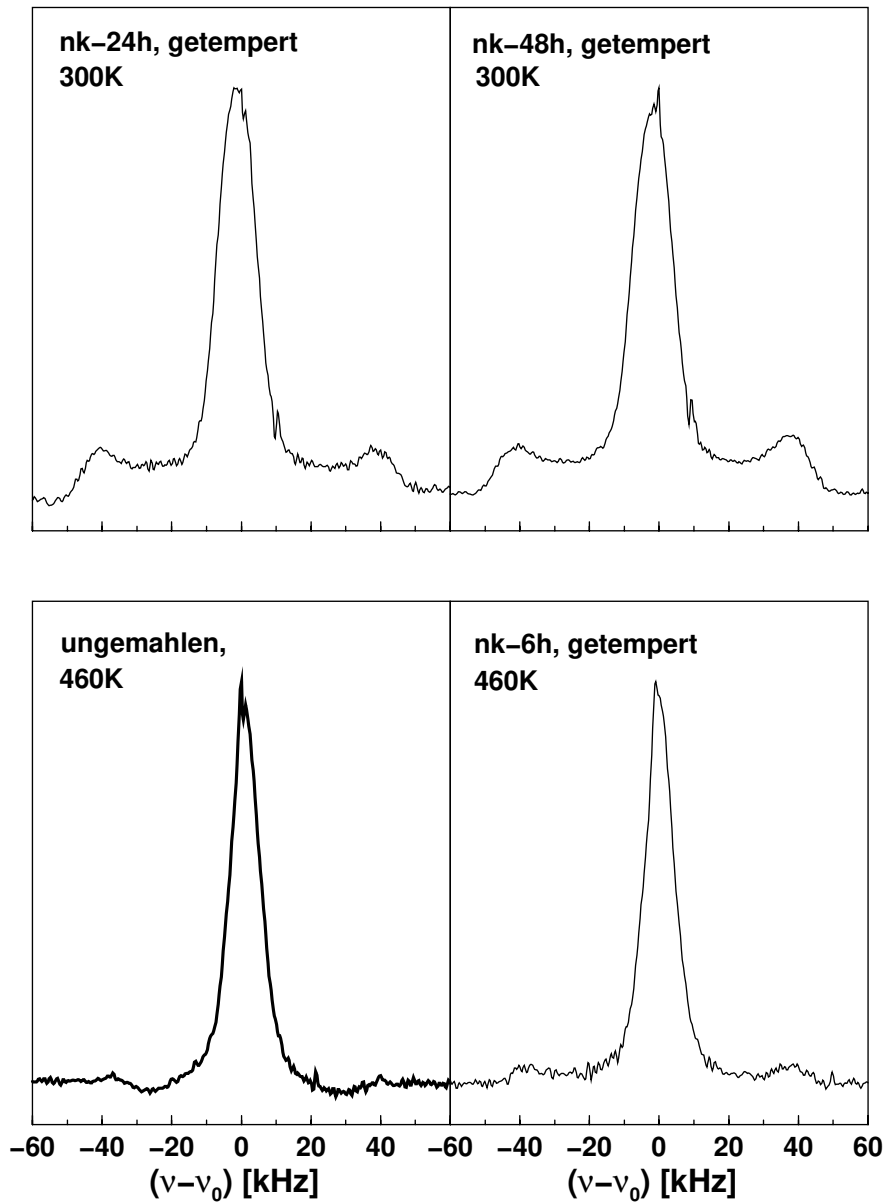


Abbildung 4.11: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei 24.5 MHz von ungemahlenem und getempertem nanokristallinem LiBO_2 -Proben bei 300 K und 460 K. Es ist eine Aufspaltung der Quadrupolsatelliten von ca. 80 kHz zu beobachten. Die Kurve des ungemahlene LiBO_2 wird durch die fette Linie hervorgehoben.

beim Vergleich mit Literaturdaten [65, 66] für kristallines $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und LiB_3O_5 (Bewegungsverminderung ab 650 K bzw. 540 K) und unter Berücksichtigung der oben geschilderten Beobachtungen im Hochtemperaturprobenkopf erstaunt.

Daß die Quadrupolsatelliten (besonders im Fall des ungemahlten LiBO_2) hier undeutlicher sind, läßt sich wahrscheinlich auf das wesentlich schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der FIDs zurückführen.

Glasiges Lithiummetaborat LiBO_2

Das Spektrum des ungemahlten Glases läßt sich bei 200 K gut durch eine Gaußfunktion anpassen, es ist keine Ionenbewegung im starren Gitter festzustellen. Bei 300 K sind die Ionen bereits mobil, die Zentrallinie ist nun lorentzförmig. Quadrupolsatelliten sind nicht zu beobachten, was durch die im Glas zu erwartende breite Verteilung der lokalen Umgebungen erklärbar ist. Außerdem können die Satelliten durch die verbreiterte Zentrallinie verdeckt werden, wenn sie im Glas eine geringere Aufspaltung als im Kristall haben. Das Fehlen von Quadrupolsatelliten bei glasigen und nanokristallinen Substanzen ist ein bekanntes Phänomen [30, 65]. In [3] wird dies über die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung vom dynamischen Zustand, welcher für ungeordnete und geordnete Materialien ein unterschiedliches Temperaturverhalten aufweist, erläutert. Bei $\frac{\pi}{2}$ -Pulslängen von 2 bis $3 \mu\text{s}$ sollten in einem Bereich von 333 kHz bis 500 kHz alle vorhandenen Satelliten angeregt werden. Abbildung 4.12 stellt die durch Temperaturerhöhung hervorgerufene Veränderung der Spektren des ungemahlten LiBO_2 -Glases von der Linie des starren Gitters bis zur vollständig bewegungsverschmälerten Linie dar. (Ab 300 K wurden die Spektren entsprechend der in Abschnitt 4.4 dargelegten Vorgehensweise korrigiert.) Abgesehen von dem etwas breiteren Fuß bei hohen Temperaturen ist keine Aufspaltung in zwei Komponenten zu erkennen, die Spektren können (mit Abweichungen im Bereich des Fußes) zufriedenstellend durch eine einfache Lorentzfunktion angepaßt werden. Die Spektren der gemahlten Gläser unterscheiden sich trotz ihrer höheren Halbwertsbreite nicht von denen des ungemahlten Glases (vgl. Abb. 4.14 und 4.15). Ein zweifelsfreier Nachweis zweier Komponenten ist auch in ihnen nicht möglich. Das Motional Narrowing beginnt in den gemahlten Gläsern erst bei 300 K und damit etwas später (40 K) als im ungemahlten Glas. Das Verhalten der gemahlten Gläser gleicht in dieser Eigenschaft dem des länger gemahlten nanokristallinen LiBO_2 .

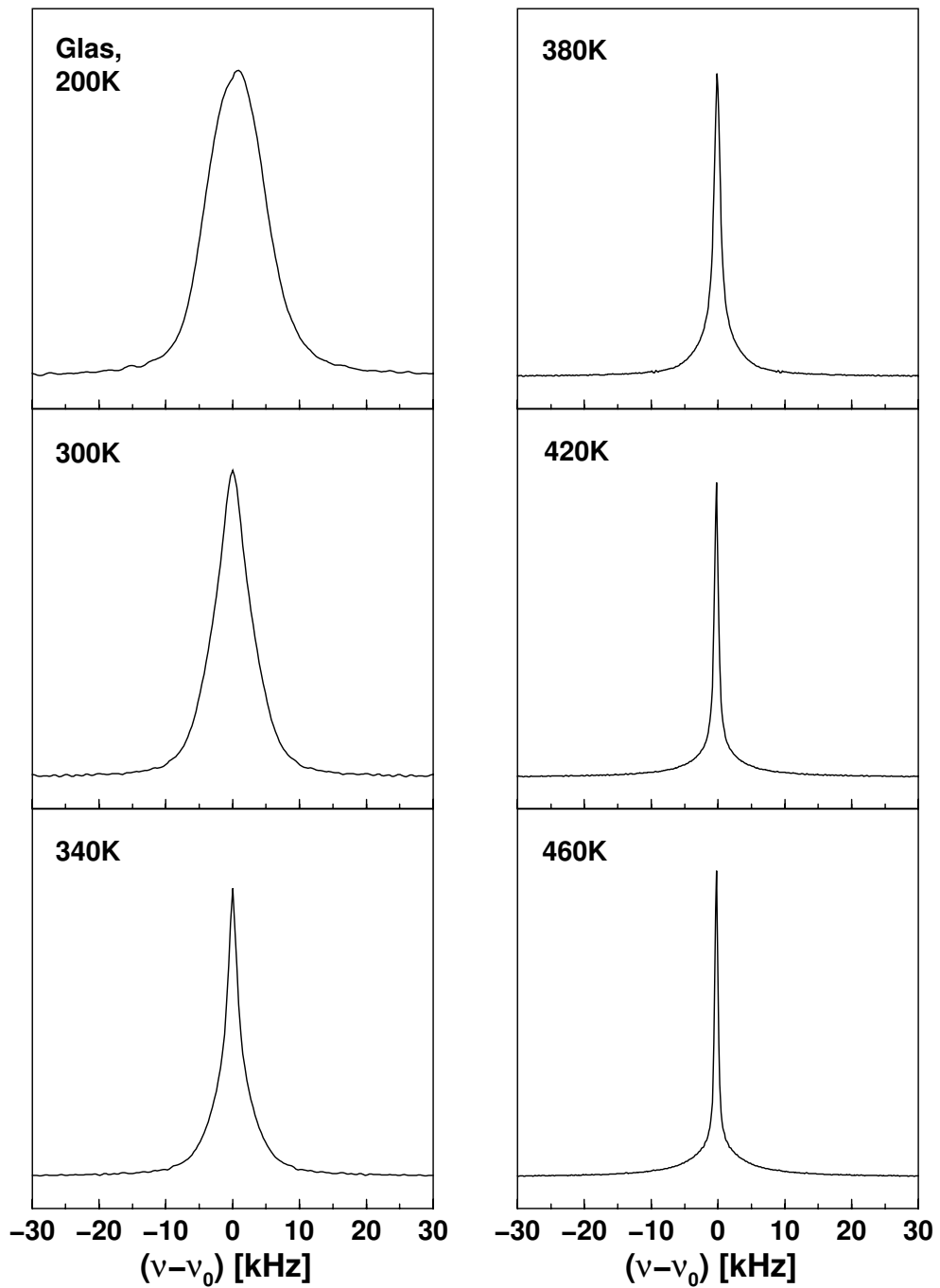


Abbildung 4.12: Veränderung der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei 24.5 MHz von ungemahlenem LiBO_2 -Glas mit der Temperatur. Bei 200 K ist die Linie des starren Gitters zu beobachten. Die Bewegungsverschmälerung hat bei 300 K bereits eingesetzt und ist bei 460 K beendet.

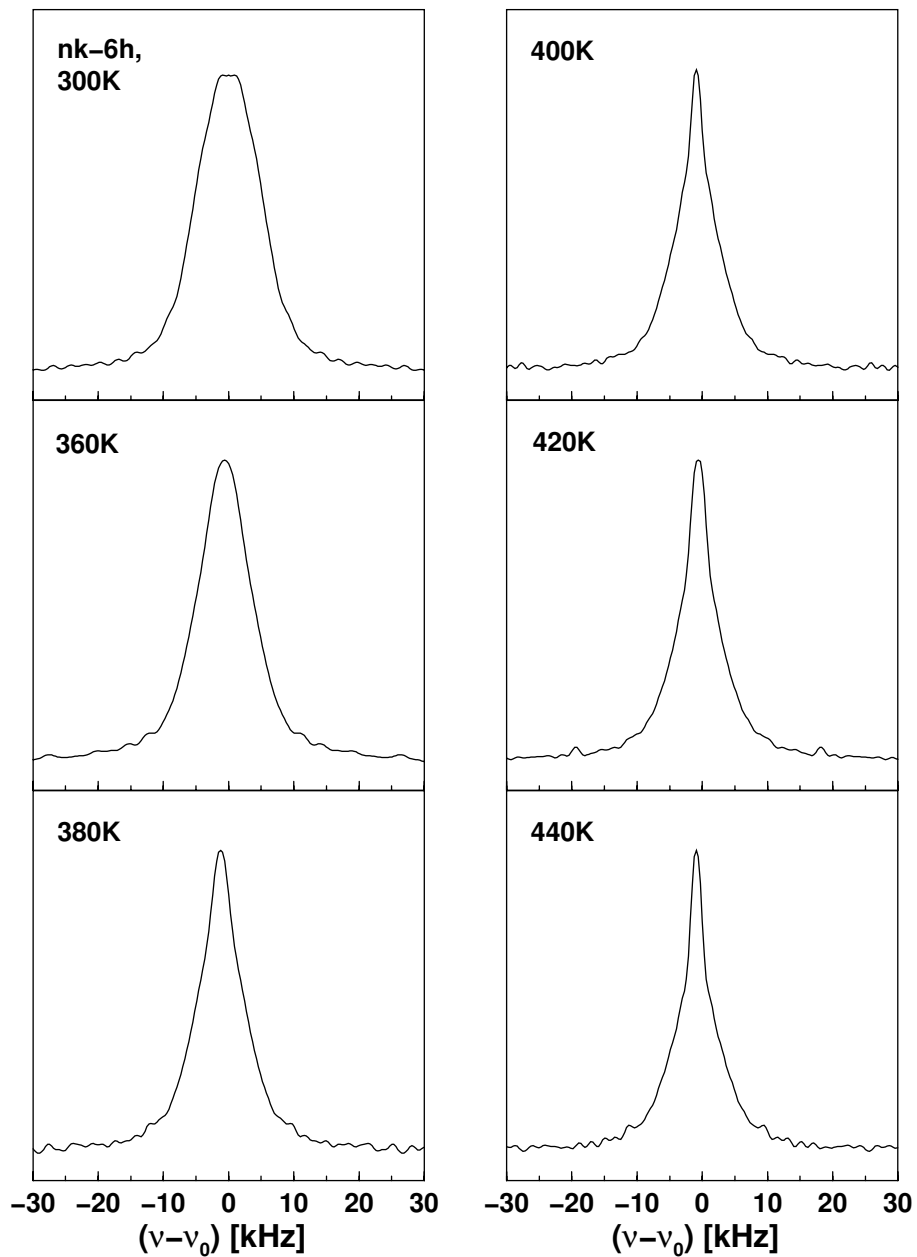


Abbildung 4.13: Veränderung der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei 24.5 MHz von 6 h gemahlenem LiBO_2 mit der Temperatur. Das *Motional Narrowing* setzt erst ab 360 K ein, ab 400 K ist das Spektrum eine Überlagerung einer schmalen und einer breiten Linie.

Nanokristallines Lithiummetaborat LiBO_2

Die korrigierten Spektren des 6 h gemahlenen LiBO_2 (Abb. 4.13) zeigen bei 300 K die Linie des starren Gitters, erst ab 360 K setzt die Bewegungsverschmälerung

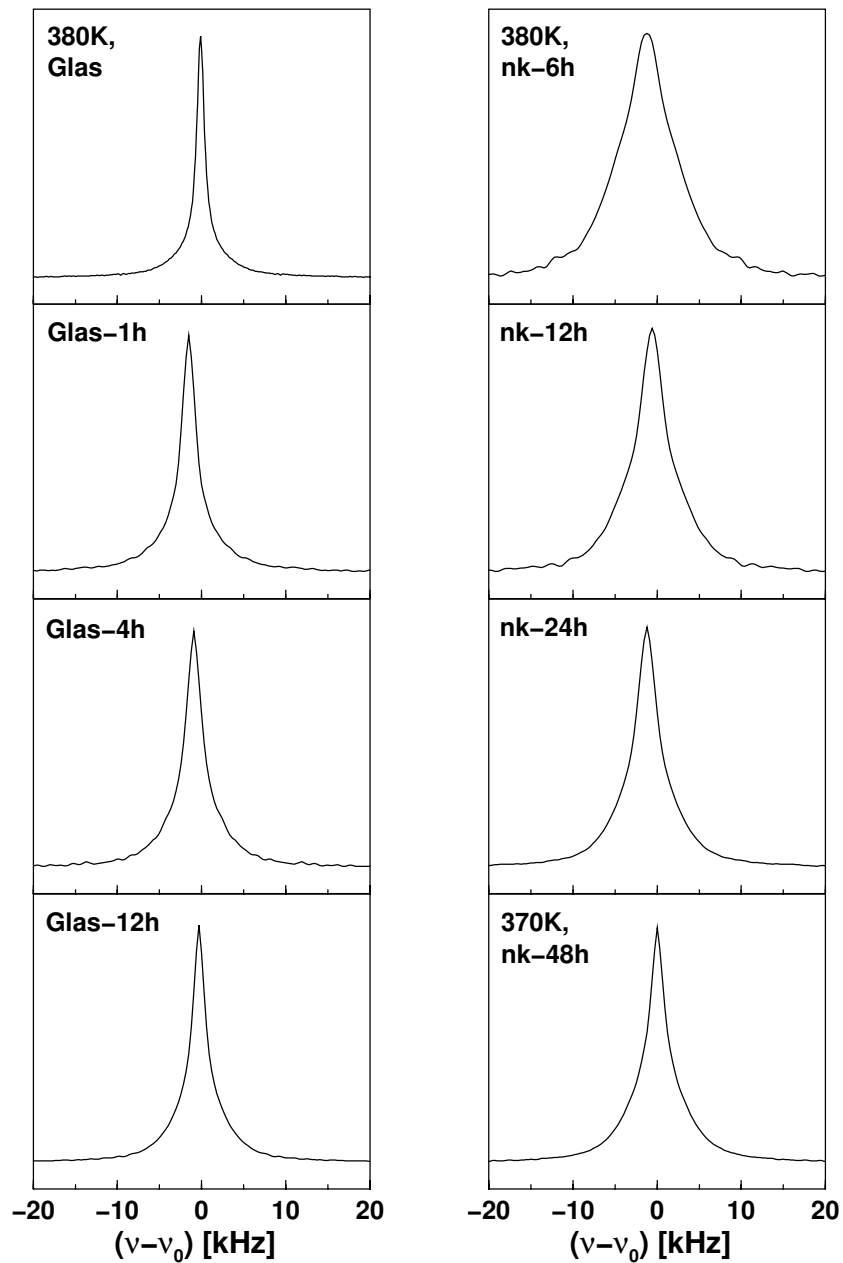


Abbildung 4.14: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei 24.5 MHz des glasigen und des gemahlene LiBO_2 bei 380 K. Nur für die 6 h- und die 12 h-Probe sind zwei Komponenten zu erahnen. Das Spektrum der 48 h gemahlene Probe wurde bei 370 K gemessen.

ein, ab 400 K besteht das Spektrum aus zwei Anteilen, deren Flächen bis 440 K nahezu konstant bleiben. Da die Probe aufgrund der langen Meß- und damit Tem-

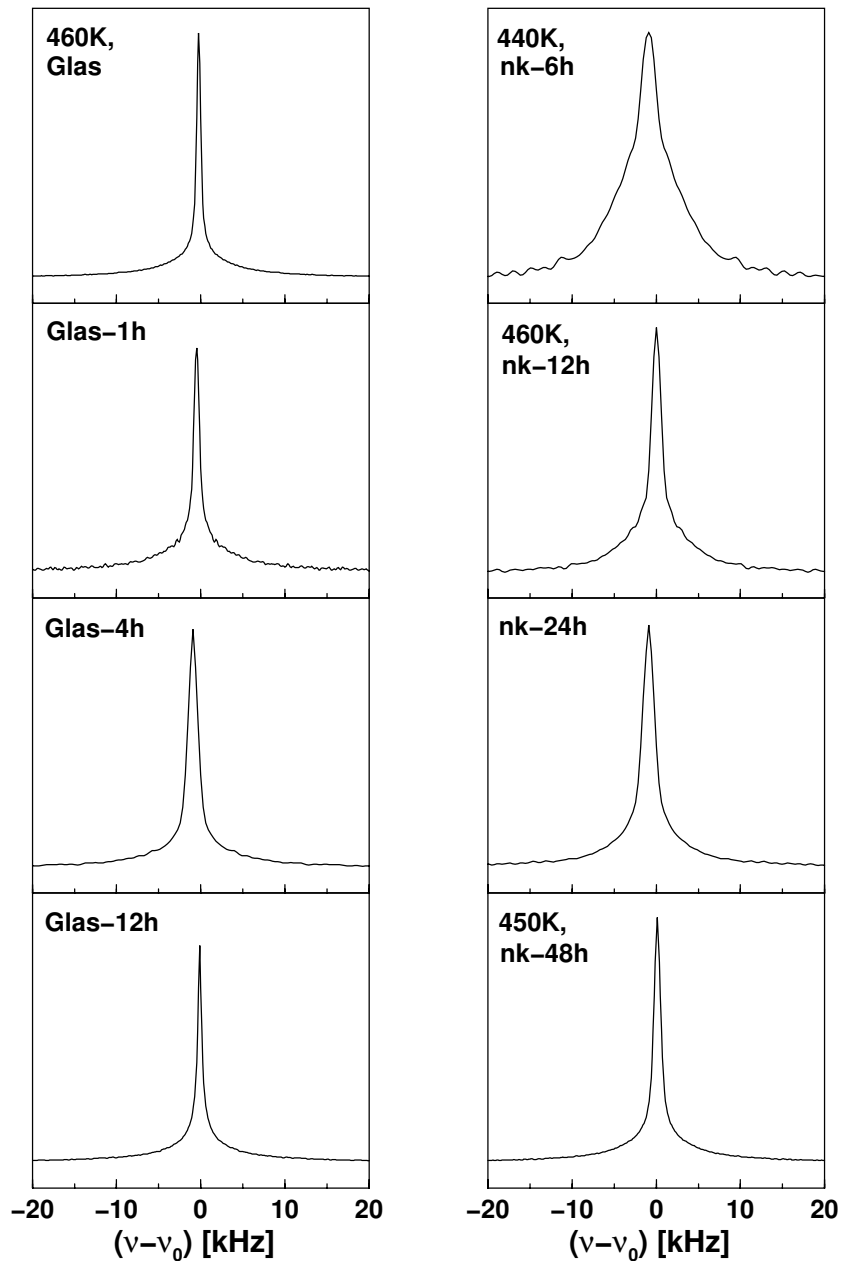


Abbildung 4.15: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren 24.5 MHz des glasigen und des gemahlene LiBO_2 bei 460 K. Da die 6 h gemahlene Probe bei 460 K spontan ausheilt, wird hier das bei 440 K gemessene Spektrum dargestellt, welches aus zwei Anteilen besteht. Die Spektrenformen der anderen nanokristallinen Proben ähneln denen der glasigen Substanzen. Das Spektrum der 48 h gemahlene Probe wurde bei 450 K aufgenommen.

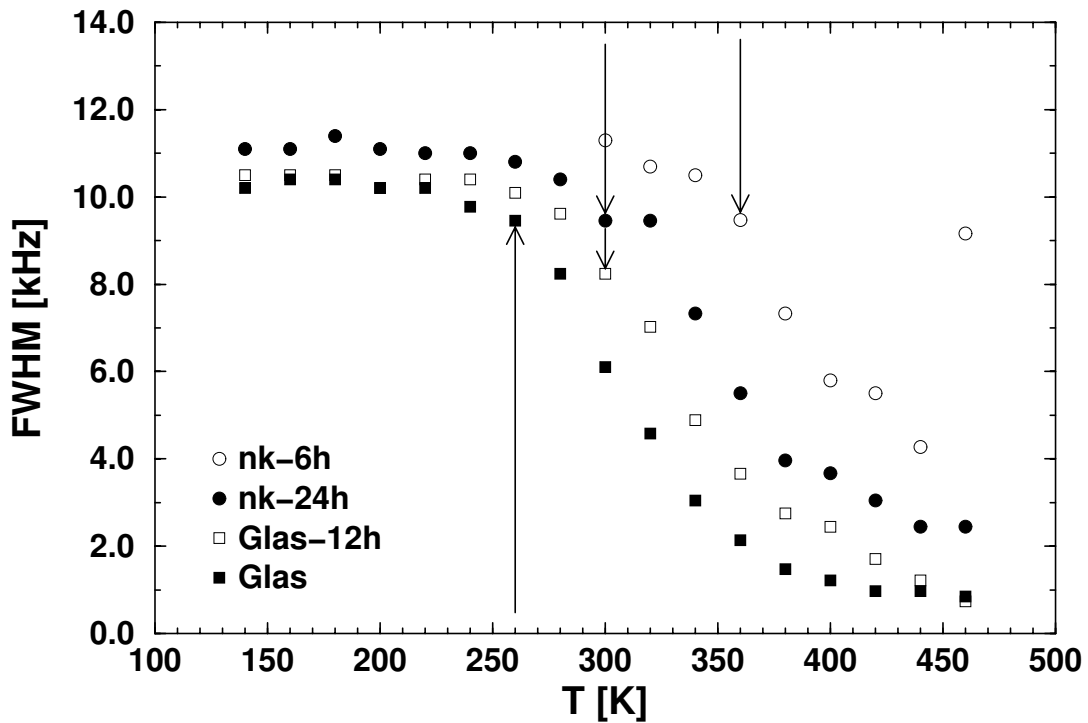


Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite bei 24.5 MHz von glasigem und nanokristallinem LiBO_2 . Die Halbwertsbreite wurde direkt, d.h. ohne Fit aus den gemessenen Spektren bestimmt. Die Pfeile weisen auf die Temperaturen des gesicherten Beginns der Bewegungsverschmälerung hin.

perdauer bereits bei 460 K spontan kristallisiert, konnte das Motional Narrowing nicht zu höheren Temperaturen hin verfolgt werden.

Die nanokristallinen Proben längerer Mahldauer lassen eine solche Überlagerung zweier Linien für das Auge nicht erkennen, was durch die Abbildungen 4.14 und 4.15 verdeutlicht wird. Die Linienbreite nimmt mit zunehmender Mahldauer ab. Im Gegensatz zum gemahlten Glas können die Spektren im Bereich der Bewegungsverschmälerung teilweise nur ungenügend durch eine einfache Lorentzfunktion angepaßt werden, die Summe aus zwei Lorentzlinien ist dann eine bessere Fitfunktion. Bei 460 K gleichen die Spektren mit ihrer auf einem breiten Fuß ruhenden schmalen Bande denen der Gläser. Abbildung 4.16 resümiert die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite: Beim Glas wird die Linie ab 260 K durch beginnende schnelle Teilchendiffusion schmaler, beim gemahlten glasigen und beim länger gemahlten nanokristallinen LiBO_2 ist dieser Effekt erst ab 300 K

signifikant. Im Falle der 6 h gemahlene nanokristallinen Probe setzt das Motional Narrowing bei 360 K ein. Diese Beobachtungen stimmen mit der weiter unten vorgestellten Abhängigkeit der Relaxationsraten vom Ordnungsgrad der Substanzen überein.

4.5.2 Linienform in Abhängigkeit des Ordnungszustandes

Aufgrund der geringen Ausprägung der Überlagerung ist die Auftrennung der Linien in zwei Komponenten in den Bereichen der einsetzenden und der abgeschlossenen Linienverschmälerung mit großen Unsicherheiten behaftet. Die Ergebnisse einer Anpassung hängen häufig von ihren Startwerten ab. Die Breite des Untergrundes bei hohen Temperaturen wächst teilweise auf Werte an, die größer als die Linienbreite des starren Gitters sind. So erreicht die Halbwertsbreite der breiten Komponente des 24 h gemahlene nanokristallinen LiBO_2 einen Wert von 15 kHz, die des 4 h gemahlene Glases einen Wert von 17 kHz. Die stete Zunahme des Flächenanteils der breiten Komponente bei Temperaturen oberhalb von 400 K für alle Proben mit Ausnahme der 12 h- und der 6 h-Probe ist die Folge. Dieses Phänomen ist physikalisch nicht ohne weiteres zu erklären und muß daher ein Effekt der Anpassung sein. Diese Schwierigkeiten führen dazu, daß nur innerhalb eines schmalen Temperaturfensters von 380 K bis 420 K eine in sich konsistente Aussage über die, aus den Flächenverhältnissen der schmalen zur breiten Linie ermittelten, relativen Intensitäten möglich ist.

Unter Berücksichtigung von Messungen bei verschiedenen Frequenzen im genannten Temperaturbereich ergeben sich die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Werte für das gemahlene LiBO_2 .

Die jeweiligen Flächenanteile können als die relative Anzahl der Sondenkerne in der Grenzflächen- und der Bulkkomponente einer nanokristallinen Substanz interpretiert werden [67]. Auch aus den mittleren Teilchengrößen (vgl. Kapitel 3) kann die Relation der Zahl der Atome in den Grenzflächen zu derjenigen im Korninneren abgeschätzt werden [10]. Der Vergleich der aus Bild 4.17 abgelesenen Werte mit den Ergebnissen der NMR zeigt eine gute Übereinstimmung. Außerdem sollte im Falle der Differentialthermoanalyse (Kapitel 3) die Fläche unter dem durch den Kristallisationsprozeß hervorgerufenen Peak ein Maß für den Anteil nichtkristalliner Bereiche (Grenzflächen) sein. Das Verhältnis der DTA-Flächen des länger als 6 h gemahlene LiBO_2 zur Fläche der 6 h-Probe wird in Tabelle 4.3 mit den Ergebnissen der NMR verglichen. Die im Rahmen der Pro-

Mahl- dauer [h]	NMR		Röntgenbeugung		DTA Fläche [μ VK/mg]
	Grenzflächen- anteil [%]	Teilchen- größe [nm]	Grenzflächen- anteil [%]		
6	5-10	16	8-17	84	
12	15-20	13	10-20	141	
24	20-30	11	12-26	195	
48	30	*	*	233	

Relation der Größe zur 6 h Probe	NMR Verhältnis der Grenzflächenanteile	DTA Verhältnis der Flächen
12	1.5-4	1.7
24	2-6	2.3
48	3-6	2.8

Tabelle 4.3: **Einfluß der Mahldauer auf den Grenzflächenanteil von nanokristallinem LiBO₂**. Verglichen werden die mit Hilfe der NMR, der Röntgenbeugung und der DTA bestimmten Werte. **Oben:** Absolutwerte, Näheres siehe Text. Für die 48h-Probe wird aufgrund des Verschwindens des Röntgenpeaks im Untergrund (Abschnitt 3.3.3) keine Teilchengröße angegeben. **Unten:** Nur das Verhältnis der DTA-Flächen zu einer Bezugsgröße (hier Fläche der 6 h Probe) ermöglicht den direkten Vergleich mit den NMR-Ergebnissen.

zentangaben für die (NMR-)Grenzflächenanteile möglichen großen Unterschiede werden durch die DTA nicht unterstützt: Bei einem Grenzflächenanteil von 20% in der 12 h gemahlene und 5% in der 6 h gemahlene Probe ergibt sich mit dem Wert 4 ein Verhältnis, welches deutlich höher als das (DTA-)Flächenverhältnis von 1.7 ist.

Bei der Einschätzung der hier vorgestellten Ergebnisse muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Auswertung von Infrarot-Spektren auf deutlich höhere Anteile an amorphen Gebieten im gemahlene LiBO₂ hinweist. Die Gründe für diese Diskrepanz werden in Abschnitt 6.3.2 diskutiert.

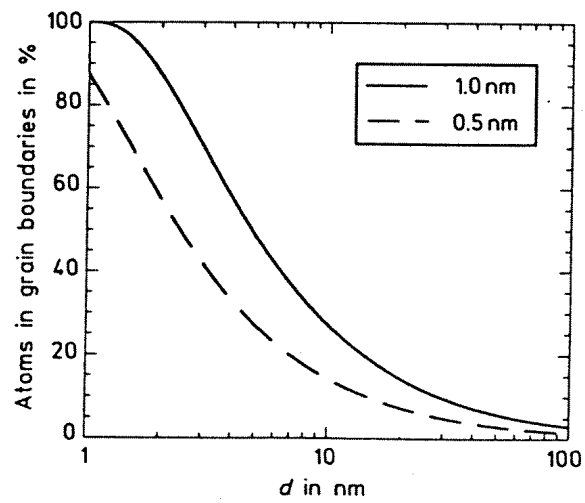


Abbildung 4.17: **Grenzflächenanteil als Funktion der Korngröße.** Die Anteile wurden unter der Annahme runder Körner für 0.5 bzw. 1 nm dicke Grenzflächen berechnet [10].

4.6 Ergebnisse - ^7Li -Spin-Gitter-Relaxation

Wie in Kapitel 4.2 bereits erläutert wurde, liefert die Beobachtung der Spin-Gitter-Relaxation Informationen über Bewegungsprozesse im untersuchten Material. Ein Vergleich der Ergebnisse z.B. der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten mit den Vorhersagen verschiedener Diffusionsmodelle läßt dann einen Rückschluß auf den zugrunde liegenden Diffusionsmechanismus zu.

4.6.1 Einfluß des Ordnungszustandes auf den Magnetisierungsverlauf

Die Magnetisierung M_z sollte sich entsprechend Gleichung (4.17) einem einfach-exponentiellen Zeitgesetz folgend wieder aufbauen. Häufig zeigen aber gemessene Magnetisierungsverläufe Abweichungen von der einfach-exponentiellen Funktion:

$$M_z(t) = M_\infty \left\{ 1 - A \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\alpha \right] \right\}. \quad (4.31)$$

Einen einfach-exponentiellen Verlauf erwartet man, wenn die Relaxation von einem Prozeß dominiert wird oder mehrere parallele Relaxationswege dem gesamten Spinsystem offenstehen, so daß die Gesamtrelexationsrate die Summe der einzelnen Raten ist. Zerfällt jedoch ein Spinsystem bei unterdrückter Spindiffusion in mehrere Subsysteme, die nicht miteinander kommunizieren, dann hat das Spinsystem keine einheitliche Spintemperatur mehr und die Summe der jeweils einfach-exponentiellen Einzelverläufe ergibt einen gestreckt-exponentiellen Verlauf der Gesamtmagnetisierung. So können in nanokristallinen Materialien das Korninnere und die Grenzflächen als einzelne Spinreservoirs aufgefaßt werden, welche bei fehlender Wechselwirkung durch unterschiedliche Relaxationszeiten gekennzeichnet wären. Bei einer höheren Beweglichkeit der Teilchen in den ungeordneten Bereichen der Grenzflächen sollte dort die Relaxationszeit kürzer als in den geordneten Körnern sein.

Mit Hilfe des `fudgit`-Skriptes `t1.fsc` [30] können die Relaxationszeiten T_1 durch nichtlineare Anpassung sowohl für einfach- als auch gestreckt-exponentielle Magnetisierungsverläufe bestimmt werden. In [30] wird der Anteil der schnellen Relaxationsprozesse (z.B. paramagnetische Relaxation, Kopplung mit Leitungselektronen) von der langsameren diffusiven Relaxation in Li_xTiS_2 abgetrennt, indem der anfängliche Teil des Magnetisierungstransienten solange abgeschnitten

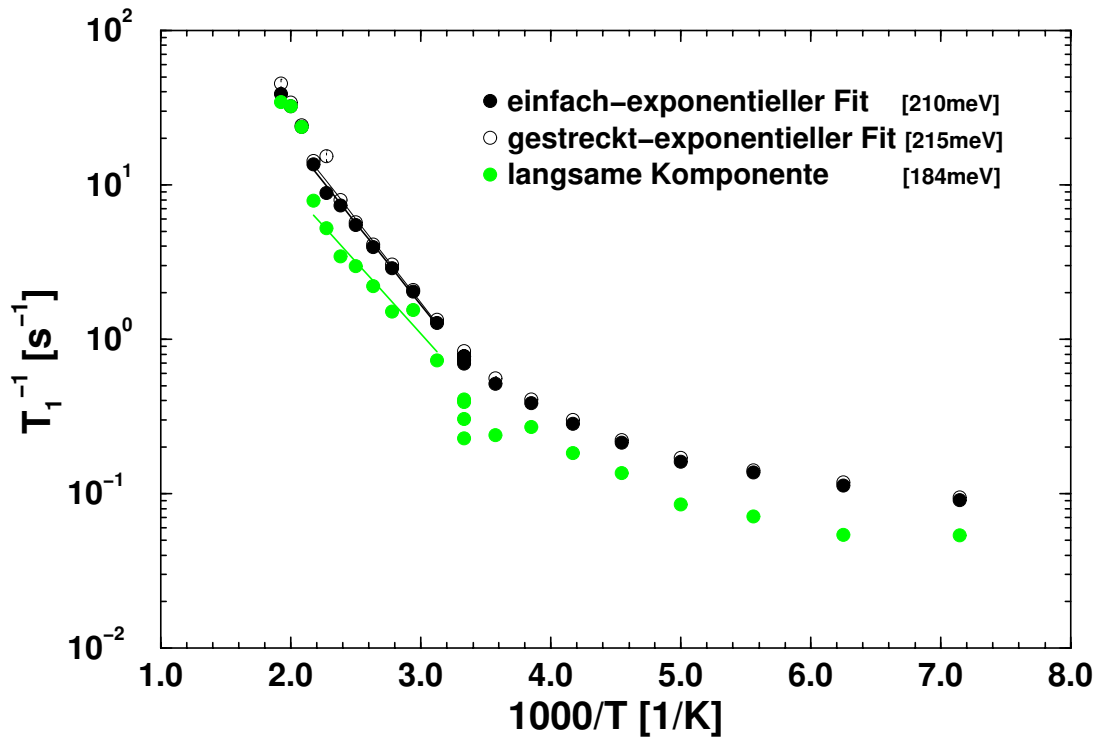


Abbildung 4.18: ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von 24 h gemahltem, nanokristallinem Lithiummetaborat. Die in Abschnitt 4.6.1 vorgestellten Möglichkeiten der Anpassung des Magnetisierungsverlaufes beeinflussen die absoluten Raten, die Unterschiede der Aktivierungsenergien sind im Rahmen der Fehler nicht signifikant.

wird, bis der restliche Verlauf einfach-exponentiell angepaßt werden kann. Für die Güte dieser einfach-exponentiellen Anpassung wird die Abweichung χ_{sys}^2 der einfach-exponentiellen Ausgleichskurve von der gestreckt-exponentiellen (= optimale) Anpassung herangezogen: Ist das Verhältnis von χ_{sys}^2 zur Abweichung χ_3^2 der Meßpunkte vom einfach-exponentiellen Fit kleiner als 50%, dann wird dieser als hinreichend gut angesehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird beobachtet, daß der Exponent α der gestreckt-exponentiellen Anpassung mit abnehmender Mahldauer der Proben kleiner wird (s.u.), was den Schluß nahelegt, daß der Magnetisierungsverlauf immer stärker durch zwei unterschiedliche Prozesse bestimmt wird. Daher wird auch hier (analog zu [30]) die langsame Komponente separiert und ihre Aktivierungsenergie mit den über die einfach- und die gestreckt-exponentielle Anpassung ermittelten

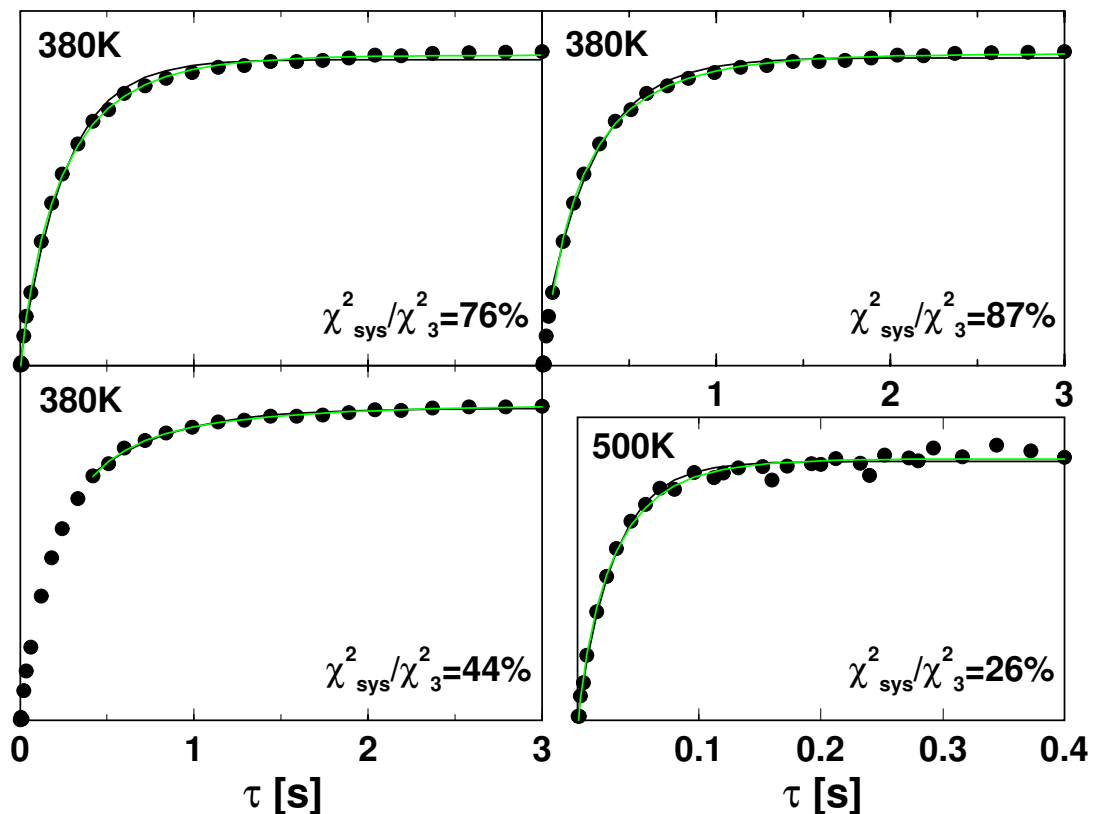


Abbildung 4.19: Versagen der in [30] beschriebenen Separation des diffusionsbedingten Relaxationsbeitrages am Beispiel des 24 h gemahlene nanokristallinen LiBO_2 . Das in [30] gewählte Kriterium für die Qualität der einfach-exponentiellen Anpassung ($\chi_{\text{sys}}^2 \leq 50\%$) scheitert offenbar, wenn die Statistik der den Magnetisierungsverlauf formenden Datenpunkte sehr gut ist (Messung bei 380 K). Eine große Streuung der Datenpunkte führt zu einem schnellen Erfüllen des Kriteriums (Messung bei 500 K).

Aktivierungsenergien verglichen.

Abbildung 4.18 zeigt, wie die jeweilige Anpassung den Wert der Relaxationsrate beeinflusst: Die Raten des einfach-exponentiellen Fits sind etwas niedriger als die des gestreckt-exponentiellen. Die deutlich niedrigeren Werte der langsamen Komponente weisen starke Schwankungen auf (vgl. Streuung der drei Punkte bei 300 K). Die Extraktion der langsamen Komponente muß vorsichtig behandelt werden, da die Streuung der Punkte des Magnetisierungsverlaufes einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das Qualitätskriterium $\chi_{\text{sys}}^2 / \chi_3^2 < 50\%$ hat, was in Abbildung 4.19 belegt wird: Bei einer geringen Streuung ist χ_3^2 klein, was

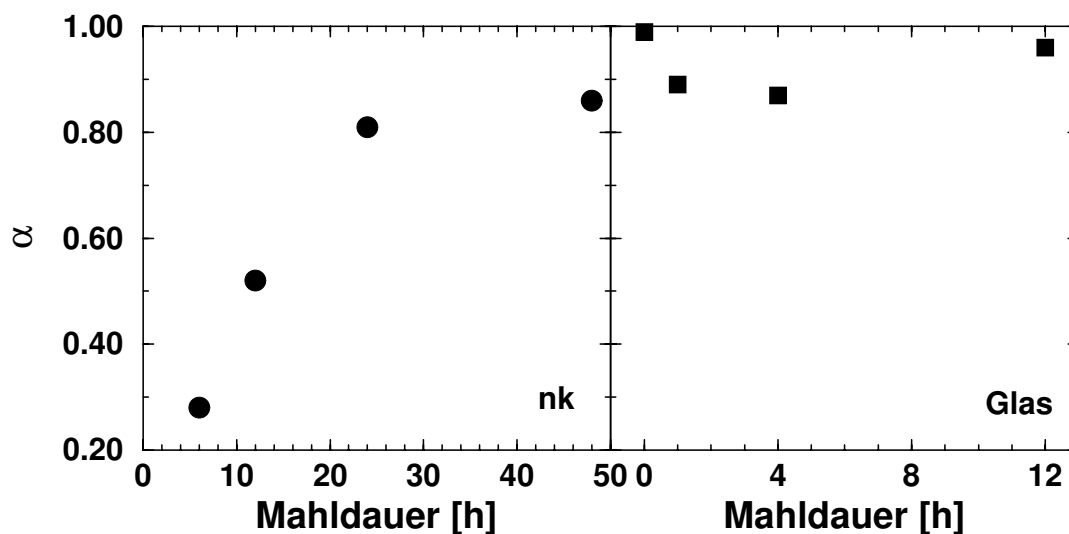


Abbildung 4.20: **Abhängigkeit des Streckungsexponenten α von der Mahldauer.** α und damit die Einfach-Exponentialität des Magnetisierungsverlaufes nimmt im Falle des nanokristallinen LiBO_2 mit der Mahldauer zu (links). Beim Glas wird α durch das Mahlen nicht beeinflusst.

selbst bei einer für das Auge zufriedenstellenden Anpassung (Bild rechts oben) zu großen χ_{sys}^2/χ_3^2 führt. Bei einer großen Streuung (Bild rechts unten, 500 K) wird χ_{sys}^2/χ_3^2 schnell klein.

Die aus der Steigung der diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanke ermittelte Aktivierungsenergie (vgl. Abschnitt 4.6.3) ist im Rahmen der Fehler (s.u.) unabhängig von der Art der Anpassung, die im Folgenden angegebenen Relaxationsraten wurden über einen einfach-exponentiellen Fit bestimmt.

Die Abhängigkeit des Streckungsexponenten α vom Ordnungszustand wird in Abbildung 4.20 dokumentiert: Nach kurzen Mahldauern wird in nanokristallinem LiBO_2 (linkes Bild) ein stark nichtexponentieller Magnetisierungsverlauf (kleines α) beobachtet. Je größer der Anteil an struktureller Unordnung in der Substanz mit abnehmender Korngröße wird, desto größer wird α . Für glasiges LiBO_2 findet man, unabhängig von der Mahldauer, die größten Werte von α .

Interpretiert man die Streckung des Magnetisierungsverlaufes als Folge behinderter Spindiffusion, dann scheint die Abnahme der Teilchengröße mit zunehmender Mahldauer die Polarisationsdiffusion zu erleichtern. Es müssen kürzere Strecken zu den lokalisierten Fluktuationsquellen zurückgelegt werden, welche hier wahrscheinlich in den Grenzflächen lokalisierte Bewegungsprozesse sind.

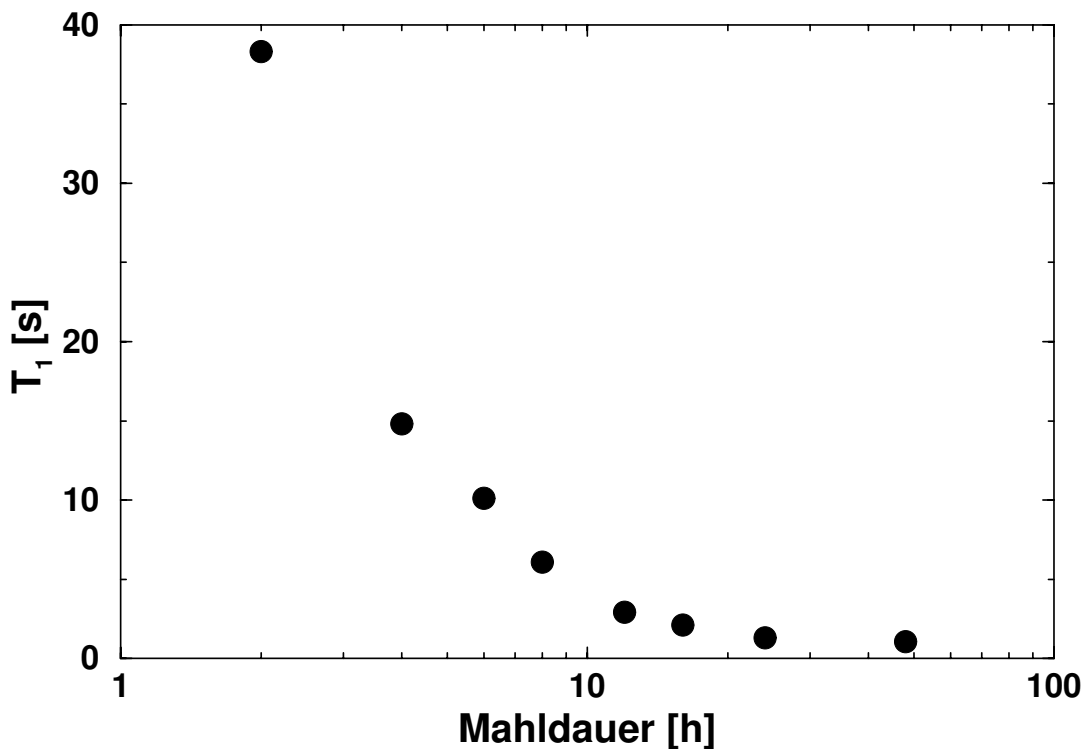


Abbildung 4.21: ^7Li -Relaxationszeiten des nanokristallinen Lithiummeta-borates bei Raumtemperatur und 24.5 MHz als Funktion der Mahldauer. Die Relaxationszeit nimmt mit zunehmender Mahldauer ab, der Verlauf erinnert an Abbildung 3.7.

4.6.2 Einfluß des Ordnungszustandes auf die Rate bei Raumtemperatur

Abbildung 4.21 zeigt eine Abnahme der Relaxationszeit T_1 mit steigender Mahldauer. Der Vergleich mit der mahldauerabhängigen mittleren Teilchengröße (Abb. 3.7) verdeutlicht, daß T_1 die fortschreitende Störung der Ordnung gut dokumentiert. Die Relaxationszeit reagiert offenbar sehr sensitiv auf die durch den Mahlprozeß verursachten strukturellen und dynamischen Veränderungen der Proben.

4.6.3 Temperaturabhängigkeit

Diffusionsmodelle, die die Existenz von struktureller Unordnung und die Korrelation der Bewegung der Ladungsträger berücksichtigen (vgl. Kapitel 4.2), geben

für die Grenzfälle hoher bzw. tiefer Temperaturen folgende Temperaturabhängigkeiten der Relaxationsrate T_1^{-1} im Bereich diffusionsinduzierter Relaxation an:

$$T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_h^{NMR}}{kT}\right) \text{ für hohe Temperaturen, } \omega_0\tau_c \ll 1 \quad (4.32)$$

$$T_1^{-1} \propto \omega_0^{(n-2)} \exp\left(-\frac{E_l^{NMR}}{kT}\right) \text{ für tiefe Temperaturen, } \omega_0\tau_c \gg 1. \quad (4.33)$$

Durch logarithmische Auftragung der Relaxationsrate T_1^{-1} gegen die inverse Temperatur T^{-1} lassen sich die Aktivierungsenergien bestimmen, welche auf der Hochtemperaturflanke (E_h^{NMR}) größer als auf der Tieftemperaturflanke (E_l^{NMR}) sein sollten. E_h^{NMR} ist die Aktivierungsenergie langreichweitiger Bewegungen, während E_l^{NMR} einzelne lokalisierte Sprungprozesse repräsentiert. Aufgrund der thermischen Instabilität strukturell ungeordneter Festkörper kann häufig nur die Aktivierungsenergie E_l^{NMR} bei tiefen Temperaturen ermittelt werden, Aussagen über die Temperatur des Maximums bei $\omega_0\tau_c \approx 1$ und über die Größe von E_h^{NMR} sind dann nicht möglich.

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Arrheniusdiagrammen wurde zur Erleichterung des direkten Vergleiches auf eine einheitliche Skalierung geachtet.

Ungemahlene Lithiummetaborat LiBO_2

Für das ungemahlene LiBO_2 kann aufgrund der in Abschnitt 4.5.1 erläuterten Probleme nur eine, bei 460 K bestimmte, Relaxationszeit angegeben werden: Sowohl für frisches als auch für länger als 60 Stunden bei 500°C getempertes LiBO_2 wird eine Relaxationszeit T_1 von 320 s ermittelt.

Nanokristallines Lithiummetaborat LiBO_2

Abbildung 4.22 zeigt die an nanokristallinem LiBO_2 unterschiedlicher Mahldauer gemessenen Kurvenverläufe. Zunächst fällt auf, daß die absoluten Relaxationsraten, die ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung der Kernspins mit ihrer Umgebung sind, mit steigender Mahldauer zunehmen und sich bei langen Mahldauern angleichen. Das 6 h lang gemahlene LiBO_2 hat mit 103(15) meV eine niedrigere Aktivierungsenergie E_l^{NMR} als die länger gemahlene Proben, da seine Relaxationsrate vom Untergrund bestimmt wird. Bei den 12 h, 24 h und 48 h lang gemahlene Proben dominiert ab 300 K die Li^+ -Diffusion, die Sprünge werden mit Energien E_l^{NMR} von 232(2) meV, 210(1) meV bzw. 212(2) meV thermisch

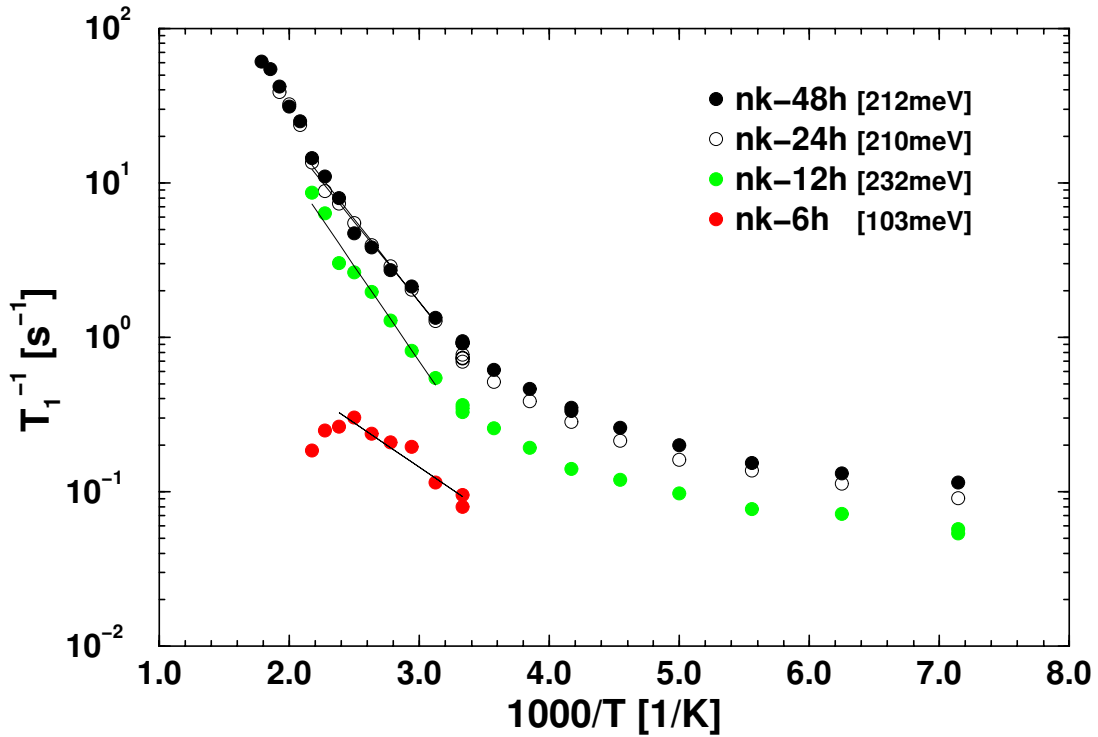


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von nanokristallinem Lithiummetaborat unterschiedlicher Mahldauern. Die Regressionsgeraden zeigen den zur Bestimmung der jeweiligen Aktivierungsenergie ausgewerteten Temperaturbereich.

aktiviert. Bei diesen Werten handelt es sich um scheinbare Aktivierungsenergien; die bezüglich des Untergrundes korrigierten Aktivierungsenergien (vgl. Seite 78f.) werden in Tabelle 4.6 dargestellt. Die als Fehler angegebenen statistischen Fehler der linearen Regression spiegeln sicher nicht die tatsächliche Unsicherheit der Werte wider. Eine realistischere Abschätzung ergibt sich aus dem Vergleich der Fitergebnisse unterschiedlicher Temperaturbereiche. Im Rahmen dieser, in Tabelle 4.4 aufgeführten, Fehler unterscheiden sich die Aktivierungsenergien des länger gemahlten LiBO_2 nicht.

Mahldauer	6 h	12 h	24 h	48 h
E_i^{NMR} [meV]	100(30)	230(25)	210(10)	210(40)

Tabelle 4.4: Aktivierungsenergien des nanokristallinen LiBO_2 . Die Aktivierungsenergien bei Mahldauern $\geq 12\text{h}$ sind im Rahmen der Fehler identisch.

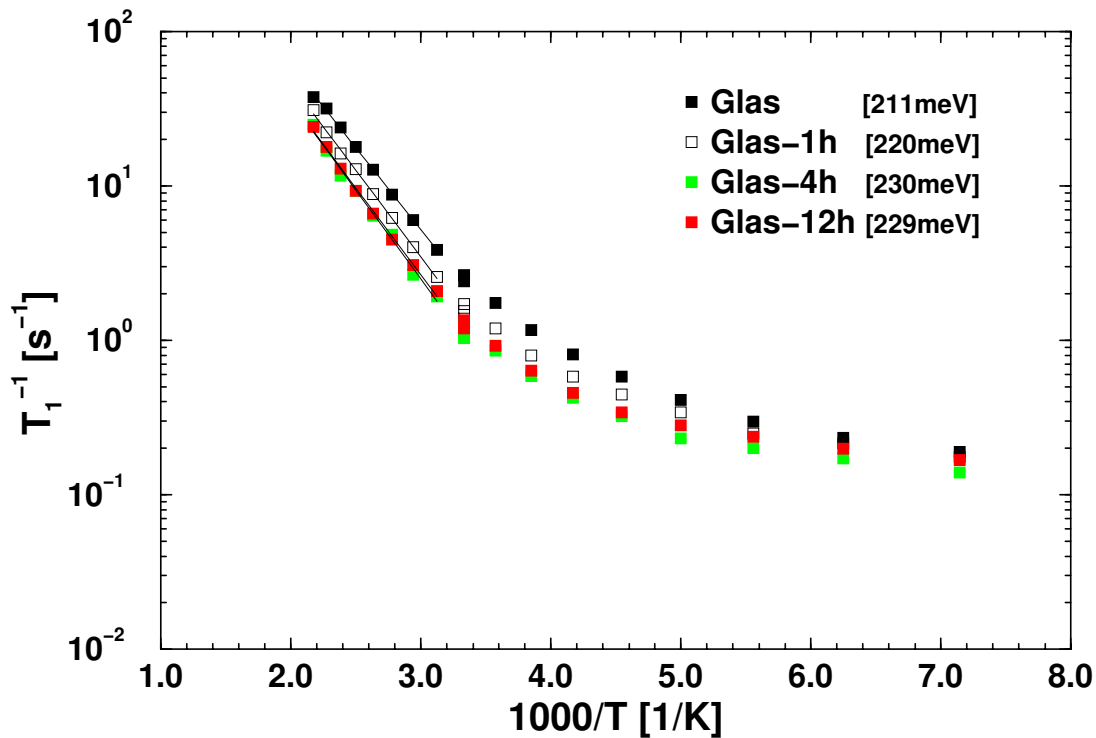


Abbildung 4.23: Temperaturabhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von glasigem Lithiummetaborat unterschiedlicher Mahldauern. Die Regressionsgeraden zeigen den zur Bestimmung der jeweiligen Aktivierungsenergie ausgewerteten Temperaturbereich.

Aufgrund der langen Meßdauern finden in der 6 h-Probe bereits bei 460 K Ausheilprozesse statt, wodurch ein Ratenmaximum im Kurvenverlauf vorgetäuscht wird. Für die länger gemahlten Proben wurde bei 480 K (12 h), 560 K (24 h) bzw. 580 K (48 h) die spontane Kristallisation beobachtet, welche sich durch das Verschwinden des NMR-Signals äußert. Die Messungen bei Temperaturen oberhalb von 460 K wurden im Hochtemperaturprobenkopf durchgeführt. Während der Aufnahme eines Temperaturverlaufes wurde bei höheren Temperaturen regelmäßig der Temperzustand der Proben durch Vergleichsmessungen bei 300 K überwacht, bis zu den genannten Kristallisationstemperaturen ändert sich die Relaxationsrate T_1^{-1} bei 300 K mit steigender Maximaltemperatur nicht signifikant (vgl. Abb. 4.22), eine strukturelle Relaxation findet zunächst nicht statt.

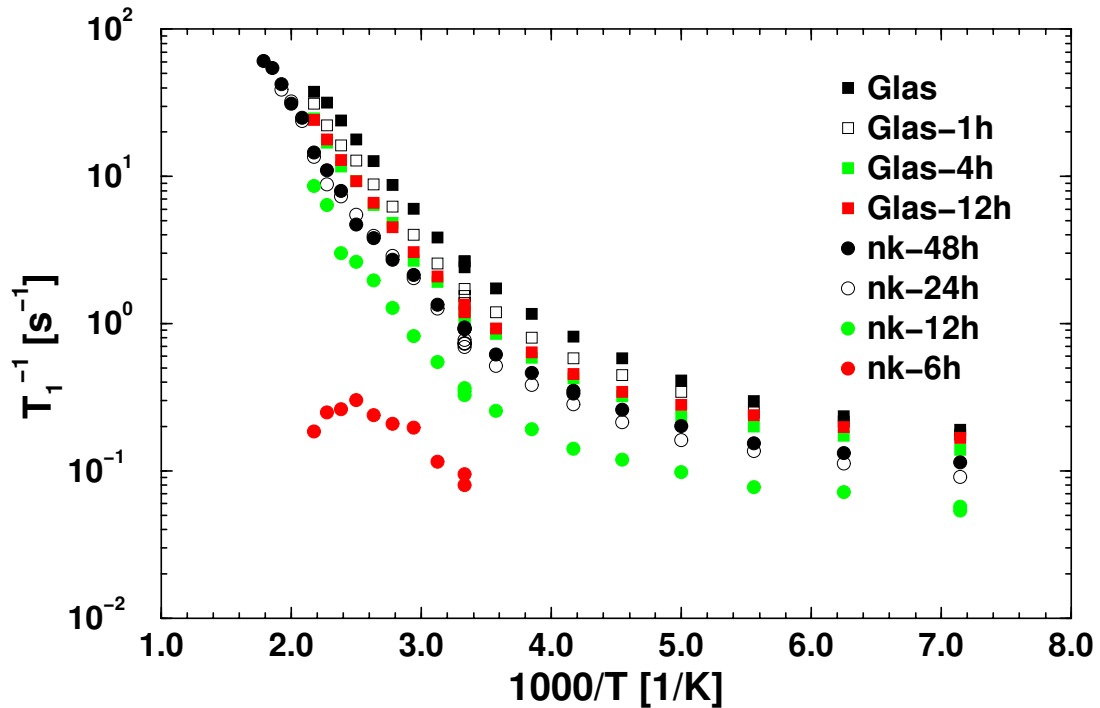


Abbildung 4.24: Temperaturabhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von glasigem und nanokristallinem Lithiummetaborat unterschiedlicher Mahldauern. Mit zunehmender Mahldauer bewegen sich die Kurven aufeinander zu.

Glasiges Lithiummetaborat LiBO_2

Im Gegensatz zum nanokristallinen LiBO_2 nimmt die Relaxationsrate T_1^{-1} beim glasigen LiBO_2 mit zunehmender Mahldauer ab, was in Abbildung 4.23 zu sehen ist. Auch hier ist eine Angleichung der Raten bei langen (4 h und 12 h) Mahldauern festzustellen. Bei ca. 300 K gehen die temperaturabhängigen Untergrundraten in die diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanken über, aus denen durch lineare Regression Aktivierungsenergien E_i^{NMR} von 211(1) meV, 220(2) meV, 230(2) meV bzw. 229(1) meV für das ungemahlene Glas und die 1 h, 4 h bzw. 12 h lang gemahlene Gläser bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der durch die Variation der angepaßten Temperaturbereiche ermittelten Fehler ist nach Tabelle 4.5 keine Beeinflussung der Aktivierungsenergie durch den Mahlprozeß festzustellen.

Der direkte Vergleich des glasigen und des nanokristallinen LiBO_2 in Abbildung 4.24 zeigt, daß sich durch das Mahlen die absoluten Relaxationsraten aufeinander zu bewegen. Da der Mahlprozeß primär die Struktur der erzeugten Grenzflächen

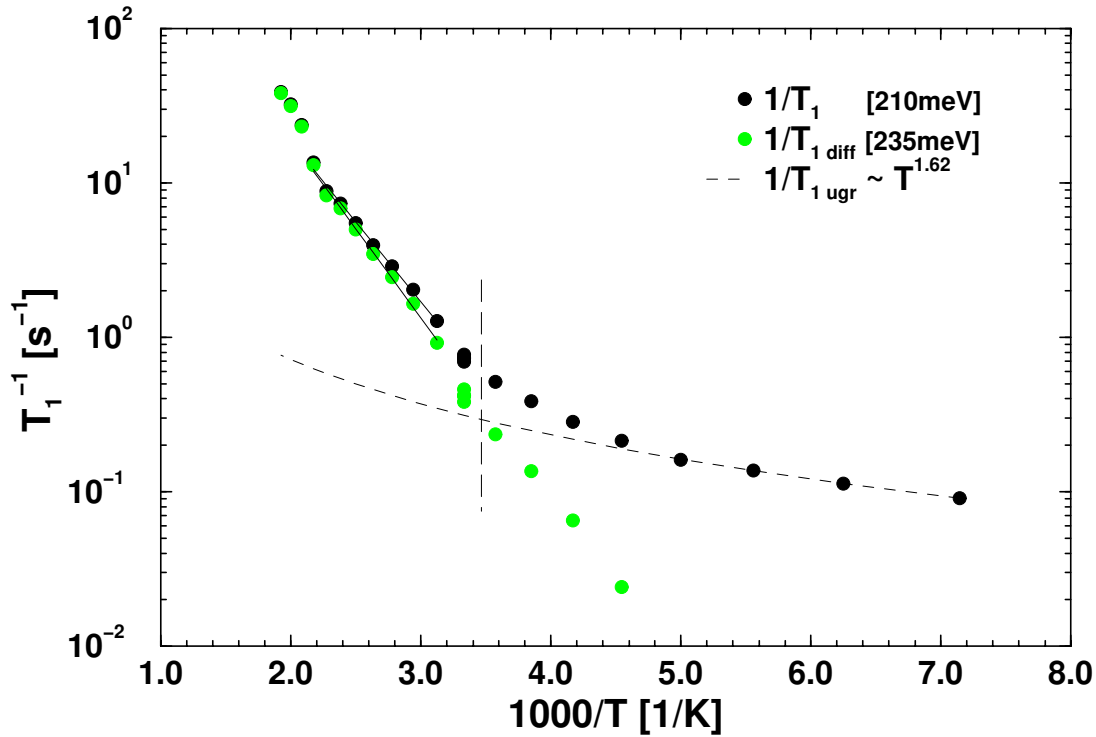


Abbildung 4.25: Untergrundkorrektur der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von 24 h gemahlenem nanokristallinem LiBO_2 . Die diffusionsinduzierte Relaxationsrate $T_{1\text{diff}}^{-1}$ wird durch Subtraktion der Untergrundrate $T_{1\text{ugr}}^{-1}$ (gestrichelte Kurve) abgetrennt. Rechts der vertikalen Linie ist der Fehler von $T_{1\text{diff}}^{-1}$ größer als 50%.

beeinflussen sollte, scheint sich diese anzugleichen. Die übereinstimmenden Werte der Aktivierungsenergien E_i^{NMR} lassen den Schluß zu, daß die amorphen Bereiche die beobachtete Diffusion ermöglichen und bestimmen.

Mahldauer	0 h	1 h	4 h	12 h
E_i^{NMR} [meV]	210(10)	220(15)	230(35)	230(30)

Tabelle 4.5: Aktivierungsenergien des glasigen LiBO_2 . Die Aktivierungsenergien sind im Rahmen der Fehler identisch.

Untergrundkorrektur

Unter der Annahme, daß die Relaxationsrate bei tiefen Temperaturen frei von Diffusionsbeiträgen sei, läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Untergrundrate

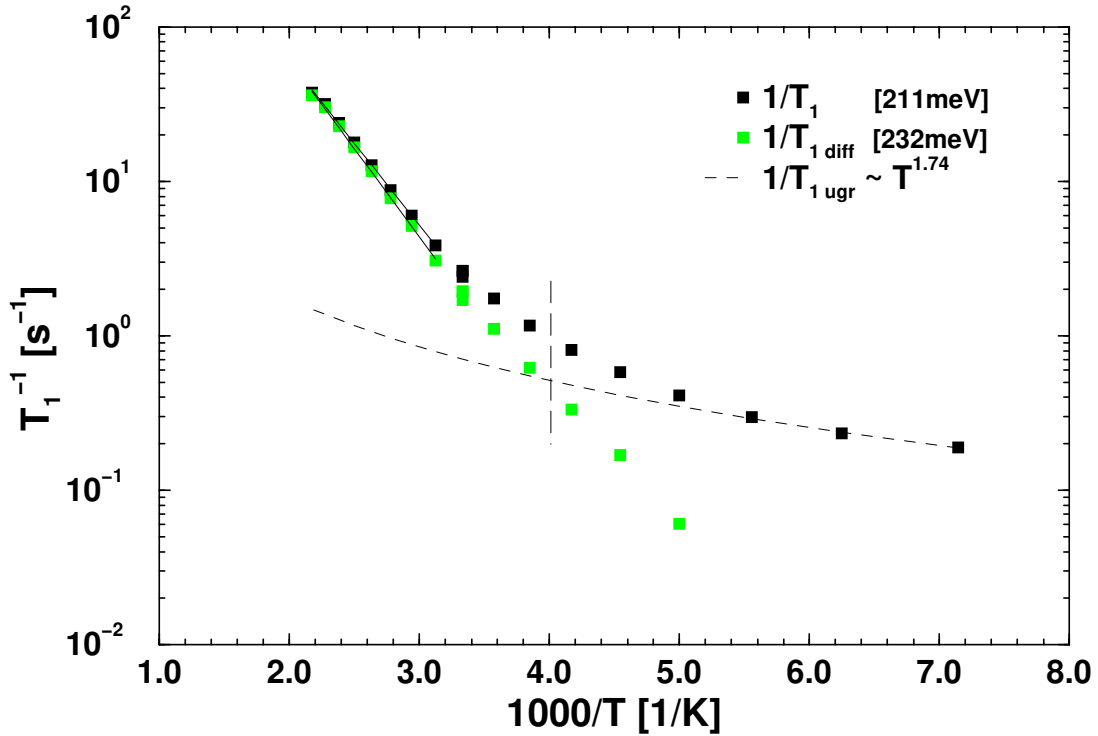


Abbildung 4.26: **Untergrundkorrektur der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von ungemahlenem glasigem LiBO_2 .** Bei der Bestimmung des Exponenten γ werden für alle Proben nur die drei tiefsten Temperaturen berücksichtigt, da bereits der vierte Punkt im Fall des Glases deutlich von der gestrichelten Untergrundkurve abweicht.

durch ein Potenzgesetz beschreiben:

$$T_{1ugr}^{-1} \propto T^\gamma. \quad (4.34)$$

Der diffusionsinduzierte Anteil der gemessenen Rate wird dann durch Subtraktion der zu höheren Temperaturen extrapolierten Untergrundrate isoliert:

$$T_{1diff}^{-1} = T_1^{-1} - T_{1ugr}^{-1}. \quad (4.35)$$

Für die Untergrundraten bei 140 K bis 180 K ergeben sich für γ im Falle der glasigen Proben Werte von 1.4 bis 1.7, im Falle der nanokristallinen Proben Werte von 1.2 bis 1.6.

Der Fehler der Untergrundrate wird hier aus der im Auswerteskript `arrh.fsc` zur Anpassung definierten Funktion

$$T_{1ugr}^{-1} = A * T^\gamma \quad (4.36)$$

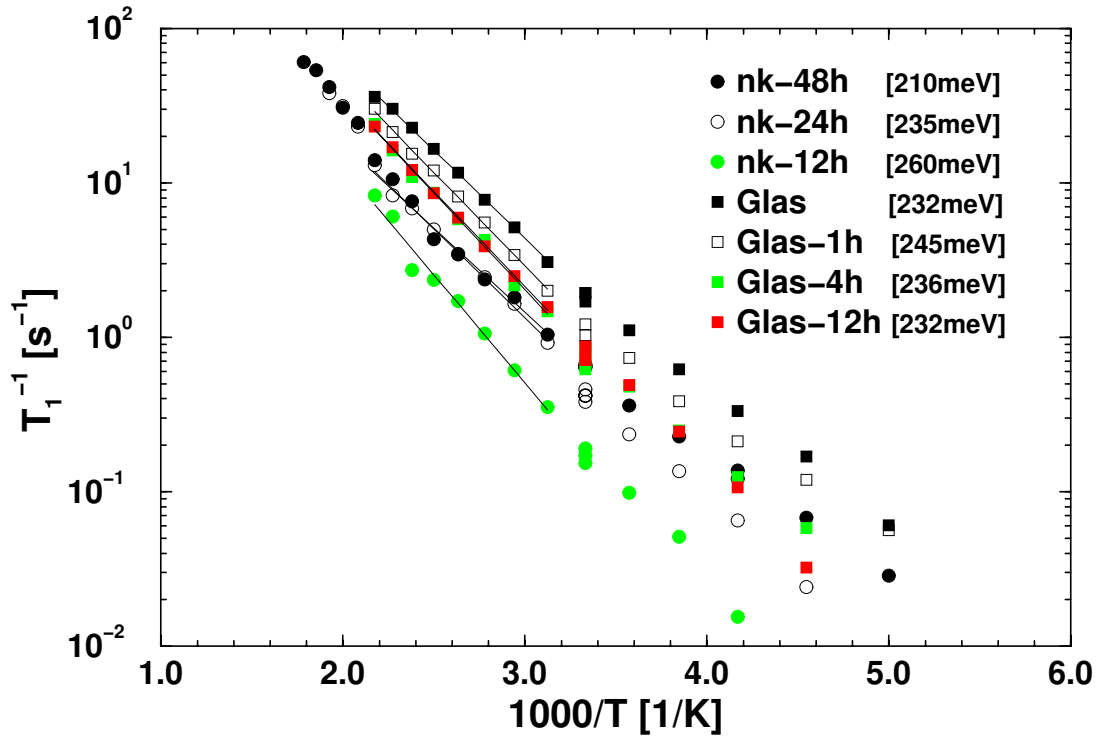


Abbildung 4.27: Diffusionsinduzierter Anteil der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 24.5 MHz von glasigem und nanokristallinem LiBO_2 . Die Regressionsgeraden zeigen den zur Bestimmung der jeweiligen Aktivierungsenergie ausgewerteten Temperaturbereich. Mit zunehmender Mahldauer bewegen sich die Kurven aufeinander zu.

nach

$$\Delta T_{1\text{ugr}}^{-1} = T^\gamma * \Delta A + (A * \ln T * T^\gamma) * \Delta \gamma \quad (4.37)$$

berechnet. Die Fehler $\Delta \gamma$ und ΔA werden beim Ausführen des dazu modifizierten Skriptes mit den Werten von γ und A ausgegeben, der Fehler der Temperatur ist vernachlässigbar. Für die diffusionsinduzierte Rate erhält man nach Gleichung (4.35) einen Fehler von

$$\frac{\Delta T_{1\text{diff}}^{-1}}{T_{1\text{diff}}^{-1}} = \frac{\Delta T_1^{-1} + \Delta T_{1\text{ugr}}^{-1}}{T_1^{-1} - T_{1\text{ugr}}^{-1}}, \quad (4.38)$$

der erst dann kleiner als 50% wird, wenn die Untergrundrate kleiner als die Hälfte der gemessenen Rate ist. Die Vorgehensweise bei der Untergrundkorrektur wird anhand der Abbildungen 4.25 und 4.26 am Beispiel des 24 h gemahlene nanokristallinen und des ungemahlene glasigen LiBO_2 illustriert. Die Separation der

diffusionsinduzierten Rate äußert sich in einer Verlängerung der linearen Flanke zu tiefen Temperaturen, auch wenn rechts der vertikalen Linie der Fehler der korrigierten Datenpunkte größer als 50% ist. In Abbildung 4.26 wird deutlich, daß nur die drei tiefsten Temperaturen bei der Untergrundkorrektur berücksichtigt werden dürfen. Auch die diffusionsbedingten Relaxationsraten T_{1diff}^{-1} des nanokristallinen LiBO_2 steigen mit zunehmender Mahldauer und die des glasigen LiBO_2 sinken mit zunehmender Mahldauer. Die Angleichung der Raten ist demnach auf eine die Diffusion beeinflussende Ursache zurückzuführen. Die Aktivierungsenergien werden durch die Untergrundkorrektur leicht erhöht. Im Rahmen der durch Veränderung der angepaßten Temperaturbereiche ermittelten Fehler wird eine scheinbare Mahldauerabhängigkeit relativiert (Tabelle 4.6). Diese um 235 meV schwankenden Werte lassen sich gut mit den von T. Matsuo et al. [65, 66] für glasiges $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und LiB_3O_5 angegebenen Werten von 270 meV bzw. 280 meV in Einklang bringen.

	nanokristallin			glasig			
Mahldauer	12 h	24 h	48 h	0 h	1 h	4 h	12 h
E_i^{NMR} [meV]	260(10)	235(5)	210(50)	230(20)	245(15)	240(30)	230(40)

Tabelle 4.6: **Aktivierungsenergien des nanokristallinen und des glasigen LiBO_2 nach Untergrundkorrektur.** Die Aktivierungsenergien stimmen im Rahmen der Fehler überein.

4.6.4 Frequenzabhängigkeit

Nach Gleichung (4.33) wird in Anwesenheit struktureller Unordnung und korrelierter Bewegung der Ionen eine subquadratische Abhängigkeit der Relaxationsrate T_1^{-1} von der Larmorfrequenz ω_0 erwartet:

$$T_1^{-1} \propto \omega_0^{(n-2)} \propto \nu_0^{-\beta} \text{ mit } (n-2) = -\beta. \quad (4.39)$$

Da die nanokristallinen Proben der oben vorgestellten Messungen bei hohen Temperaturen kristallisiert waren, wurde für die frequenzabhängigen Messungen erneut ein Teil der aufbewahrten Mahlfractionen abgeschmolzen. Die Proben sollten demnach nahezu identisch sein, was sich dadurch belegen läßt, daß sich die bei 24.5 MHz gemessenen Raten der ersten Proben gut in den Frequenzverlauf der später abgeschmolzenen Proben einfügt. Im Falle des Glases wurden die bereits

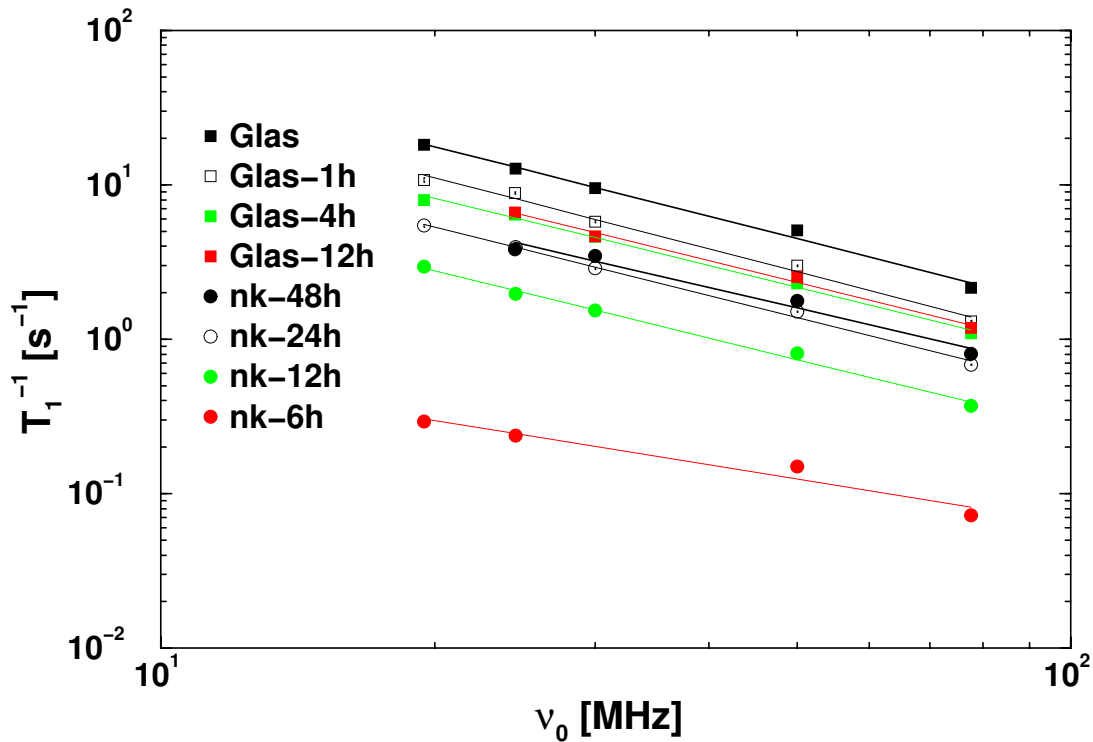


Abbildung 4.28: Frequenzabhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 380 K von glasigem und nanokristallinem LiBO_2 unterschiedlicher Mahldauern. Die eingezeichneten Regressionsgeraden sollen den Vergleich der Steigungen erleichtern.

für die temperaturabhängigen Messungen verwendeten Proben auch bei der Bestimmung der Frequenzabhängigkeit vermessen. Eine signifikante strukturelle Relaxation wurde bei den Temperaturdurchläufen bei 24.5 MHz vermieden, dadurch ist kein Einfluß derselbigen auf die später durchgeführten Messungen bei anderen Frequenzen festzustellen.

Zur Ermittlung des Exponenten β sollten die Relaxationsraten diffusionsbestimmt sein, die Messungen also bei möglichst hohen Temperaturen durchgeführt werden. Ab 400 K ist aber ein Ausheilen der Proben, besonders wenn sie diesen Temperaturen wiederholt und für längere Zeiten ausgesetzt sind, nicht vollständig auszuschließen, so daß letztendlich bei 380 K gemessen wurde.

Die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten der einzelnen Proben wird in Abbildung 4.28 in doppeltlogarithmischer Darstellung aufgetragen: Die Steigungen sind mit Ausnahme der 6 h-Probe im Rahmen der Fehler gleich (Tabelle 4.7). Die

Relaxationsraten der 6 h-Probe werden bei 380 K noch vom Untergrund beeinflusst, was offenbar zu einem niedrigeren Exponenten β führt. Der Exponent β der übrigen Proben schwankt um 1.46 und hat damit einen Wert, der sich entsprechend Gleichung (4.33) mit korrelierter Ionenbewegung in einer strukturell ungeordneten Umgebung begründen läßt.

	nanokristallin			
Mahldauer	6 h	12 h	24 h	48 h
β	0.94(15)	1.44(6)	1.47(5)	1.37(15)
	glasig			
Mahldauer	0 h	1 h	4 h	12 h
β	1.49(7)	1.53(8)	1.45(6)	1.44(8)

Tabelle 4.7: **Exponent β von nanokristallinem und glasigem LiBO_2 unterschiedlicher Mahldauern.** Die angegebenen Fehler sind die statistischen Fehler der linearen Regression.

Kapitel 5

Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie lassen sich Volumen- und Grenzflächeneigenschaften von Materialien untersuchen. Aus Leitfähigkeiten in Festkörpern können Aussagen über die Beweglichkeiten der Ladungsträger getroffen werden; die Größe, der Widerstand und die Kapazität innerer Grenzflächen (Korngrenzeneffekte) lassen sich unter Annahme geometrischer Modelle ermitteln. Entscheidend bei der Impedanzspektroskopie ist, daß die einzelnen Eigenschaften unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten zeigen und sich daher in frequenzabhängigen Messungen gut auftrennen lassen.

5.1 Grundlagen

Bringt man zwischen die Platten eines geladenen und von der Stromquelle abgetrennten Kondensators einen Isolator (Dielektrikum), dann sinkt die Spannung U am Kondensator. Da sich die Ladung Q auf den Kondensatorplatten nicht ändert, muß sich nach $Q = CU$ die Kapazität des Kondensators erhöht haben:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon_r C_0. \quad (5.1)$$

Die Dielektrizitätszahl ϵ_r ist eine stoffspezifische Konstante; d ist der Abstand und A die Fläche der Platten. Bei gleichbleibender Ladung der Kondensatorplatten wird das ursprüngliche elektrische Feld im Vakuum \vec{E}_0 durch ein Gegenfeld \vec{E}_P geschwächt:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \vec{E}_P = \frac{\vec{E}_0}{\epsilon_r}. \quad (5.2)$$

Abbildung 5.1 illustriert, daß die Polarisation des Dielektrikums freie Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum erzeugt, welche das Gegenfeld aufbauen.

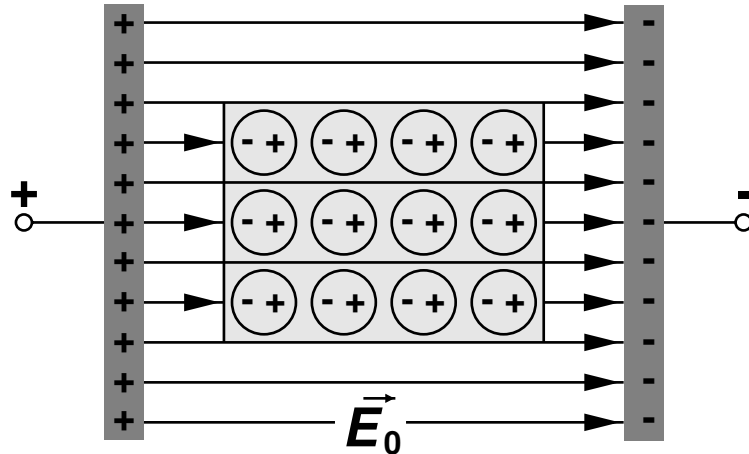


Abbildung 5.1: **Polarisation der Atome eines Dielektrikums im elektrischen Feld.** Die entstehenden freien Oberflächenladungen erzeugen ein Gegenfeld. [68]

Soll die elektrische Feldstärke beim Einbringen des Dielektrikums konstant bleiben, dann dürfen die Kondensatorplatten nicht von der Spannungsquelle getrennt werden, da nur so nachfließende Ladungen die Oberflächenladungen des polarisierten Dielektrikums kompensieren können. Mit der Ladungsdichte auf den Platten wächst die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D} :

$$\vec{D} = \epsilon_r \vec{D}_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \vec{D}_0 + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (5.3)$$

Die dielektrische Polarisation \vec{P} ist der Stärke des elektrischen Feldes proportional. Im Dielektrikum werden die Oberflächenladungen durch die Ladungstrennung auf atomarer oder molekularer Ebene, d.h. durch die Entstehung oder Ausrichtung molekularer Dipole hervorgerufen. Jedes Volumenelement dV eines polarisierten Dielektrikums trägt auf seinen Stirnflächen (parallel zu den Kondensatorplatten) eine Flächenladung dq und damit ein Dipolmoment $d\vec{p} = dqd\vec{l}$. Die Dipoldichte wird Polarisation genannt.

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \vec{E} = \chi\epsilon_0 \vec{E} = \vec{D} - \vec{D}_0 \quad (5.4)$$

Das elektrische Dipolmoment wird allgemein über den Abstand l zweier entge-

gegenseitiger Ladungen q definiert:

$$\vec{p} = q\vec{l}. \quad (5.5)$$

Es werden zwei Mechanismen der dielektrischen Polarisierung unterschieden:

- Verschiebungspolarisation: Das elektrische Feld bewirkt in Atomen oder Molekülen eine Verschiebung der negativen Elektronenhüllen relativ zu den schweren, positiv geladenen Atomkernen; in Ionenkristallen kann die Lage der positiven und der negativen Ionen bzw. ihrer Untergitter relativ zueinander verändert werden. Durch diese räumliche Trennung der Ladungsschwerpunkte wird ein Dipolmoment induziert. Da sich die Elektronenhüllen schnell auslenken lassen, kann die Verschiebungspolarisation Änderungen des äußeren Feldes so unmittelbar nachvollziehen, daß sie sogar dem Feld einer Lichtwelle direkt folgt.
- Orientierungspolarisation: Polare Moleküle wie z.B. H_2O und CO besitzen ein permanentes Dipolmoment, sie sind aber aufgrund der Wärmebewegung im feldfreien Raum völlig regellos zueinander angeordnet, so daß die Vektorsumme der Dipolmomente Null ist. Ein äußeres elektrisches Feld zwingt die Momente in ihre energetische Vorzugsrichtung parallel zum äußeren Feld, der Parallelstellung aller Dipolmomente wirkt die Wärmebewegung entgegen. Die aus der nicht mehr statistischen Verteilung der Winkeleinstellungen resultierende Orientierungspolarisation ist daher temperaturabhängig. Da die Einstellung der permanenten Dipolmomente in Feldrichtung eine meßbare Zeit benötigt, hinkt sie in hochfrequenten Wechselfeldern dem Feld hinterher, was zu dielektrischen Verlusten führt.

Berücksichtigt man, daß in Stoffen höherer Dichte das äußere Feld am Ort der einzelnen Dipole durch die umgebenden Dipole verändert wird, dann ergibt sich für die molare Polarisierung:

$$P_{mol} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{p_p^2}{3kT} \right) \quad (5.6)$$

Dabei ist M die molare Masse, ρ die Dichte, N_A die Loschmidtzahl. Durch die Polarisierbarkeit α wird die Verschiebungspolarisation und durch p_p die Orientierungspolarisation berücksichtigt. Diese auf der Clausius-Mosottischen Gleichung basierende Beziehung wurde 1912 von Debye abgeleitet.

Die für eine untersuchte Substanz charakteristische Polarisation läßt sich indirekt über den Strom $i(t)$, der sich aus der zeitlichen Änderung der Polarisation $i(t) = \frac{dP}{dt}$ ergibt, bestimmen. Setzt man das Dielektrikum einem zeitlich veränderlichen elektrischen Feld $E(t)$ aus, dann folgt die Polarisation $P(t)$ u.a. aufgrund der Trägheit der permanenten Dipolmomente nicht spontan. Die Funktionen $E(t)$ und $P(t)$ unterscheiden sich, der Unterschied ist typisch für das untersuchte System und wird durch die Antwortfunktion $f(t)$ des Dielektrikums erfaßt. $f(t)$ repräsentiert sozusagen das Gedächtnis des dielektrischen Systems. Die Polarisation ergibt sich aus der Faltung der Antwortfunktion mit der Funktion des Feldes:

$$P(t) = \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau. \quad (5.7)$$

Der Einfluß der Antwortfunktion auf den zeitlichen Verlauf der Polarisation soll hier am Beispiel eines elektrischen Feldes mit der Form einer Sprungfunktion

$$\begin{aligned} E(t) &= 0 \text{ für } t < 0 \\ E(t) &= E_0 \text{ für } t \geq 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

und einer einfach-exponentiellen Antwortfunktion mit einer einheitlichen Zeitkonstante τ

$$f(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.9)$$

gezeigt werden (Abbildung 5.2). Nahezu simultan mit dem Anlegen des Feldes E_0 baut sich die Verschiebungspolarisation P_∞ auf. Die durch die Ausrichtung der permanenten Dipole im elektrischen Feld hervorgerufene Orientierungspolarisation $P_O(t)$ ist zeitabhängig, so daß sich die Gesamtpolarisation nur langsam ihrem Grenz- und Gleichgewichtswert P_S annähert, sie relaxiert.

Mit Hilfe der Fouriertransformation kann die Antwortfunktion separiert werden, da die Fouriertransformierte einer Faltung gleich dem Produkt der Fouriertransformierten der einzelnen Funktionen ist:

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega). \quad (5.10)$$

Die frequenzabhängige Suszeptibilität

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (5.11)$$

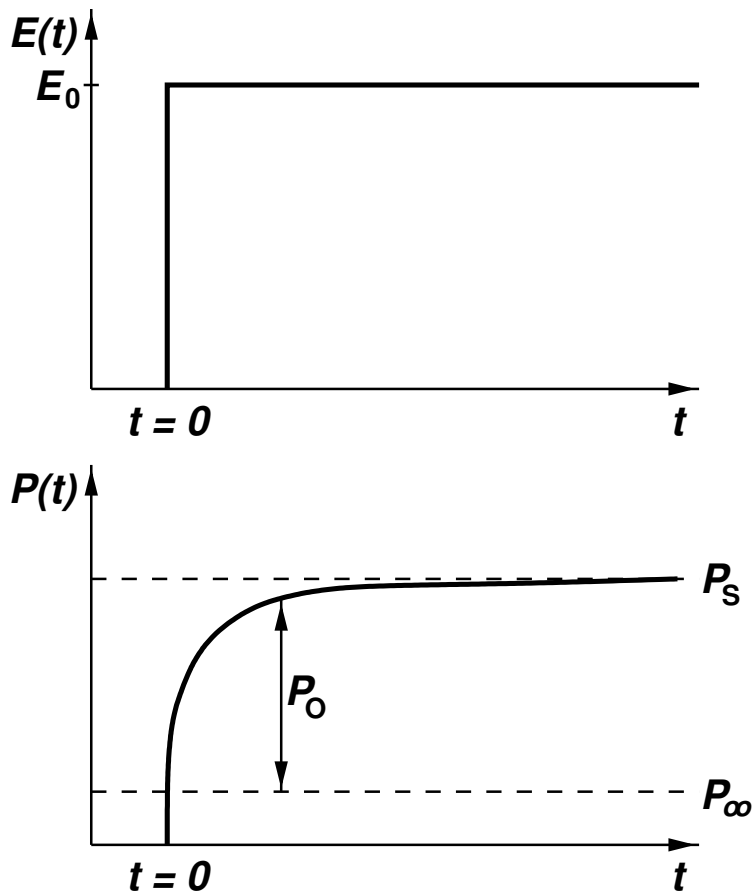


Abbildung 5.2: Zeitabhängigkeit der Polarisation P eines Dielektrikums nach dem Einschalten eines äußeren elektrischen Feldes. [72]

spiegelt die Antwort eines Dielektrikums auf die Anregung durch ein harmonisches Wechselfeld der Frequenz ω wider. Der Vergleich mit den wichtigsten Größen der Spin-Gitter-Relaxation (vgl. Kapitel 4.2) zeigt, daß die Antwortfunktion $f(t)$ der NMR-Autokorrelationsfunktion $G(t)$ und die Suszeptibilität $\chi(\omega)$ der Spektralen Dichte $J(\omega)$ entspricht. Im Gegensatz zu $J(\omega)$ ist $\chi(\omega)$ experimentell direkt zugänglich.

Besteht das dielektrische Material aus wechselwirkungsfreien Dipolen, die sich im elektrischen Feld einem einfach-exponentiellen Zeitgesetz mit einer einheitlichen Relaxationszeit τ folgend ausrichten, wie es für das Debye-Modell angenommen wird, dann ergibt sich für die Suszeptibilität $\chi(\omega)$ mit den Gleichungen (5.9) und (5.11)

$$\chi(\omega) = \chi(0) \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (5.12)$$

Die Aufteilung dieser Gleichung in den Real- und den Imaginärteil liefert:

$$\chi'(\omega) = \chi(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (5.13)$$

$$\chi''(\omega) = \chi(0) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (5.14)$$

Die statische Suszeptibilität $\chi(0)$ wird bei $\omega = 0$ bestimmt. Statt der Suszeptibilitäten χ werden in der Literatur häufig Dielektrizitätskonstanten ϵ aufgetragen, welche nach

$$\epsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (5.15)$$

ineinander überführt werden können.

Die doppeltlogarithmische Auftragung des Real- bzw. des Imaginärteils der Suszeptibilität gegen die Frequenz (Abbildung 5.3) zeigt, daß $\chi'(\omega)$ bei niedrigen Frequenzen wegen $\omega\tau \ll 1$ mit $\chi(0)$ einen konstanten Wert hat, während $\chi''(\omega)$ linear mit der Frequenz steigt. Bei hohen Frequenzen ($\omega\tau \gg 1$) nimmt $\chi'(\omega) \propto \omega^{-2}$ quadratisch und $\chi''(\omega) \propto \omega^{-1}$ linear mit ω ab. $\chi''(\omega)$ bildet ein symmetrisches Maximum mit einer Flankensteigung von eins und einer Halbwertsbreite von 1.144 Dekaden. Die Darstellung von $\chi(\omega)$ in der komplexen Ebene (Auftragung von $\chi''(\omega)$ gegen $\chi'(\omega)$) liefert einen Halbkreis, dessen Maximum durch $\omega\tau = 1$ festgelegt ist. Das Debye-Verhalten läßt sich durch einen Ersatzschaltkreis modellieren, in dem ein Kondensator C_∞ parallel zur Serienschaltung eines Widerstandes R und eines Kondensators C angeordnet ist.

Das Verhalten der meisten Dielektrika weicht allerdings mehr oder weniger stark von den Vorhersagen des idealen Debye-Modells mit seiner einfachen Relaxationszeit ab. Die Abweichungen können durch die Annahme unterschiedlicher Verteilungen von Relaxationszeiten erklärt werden. Häufig bilden Meßdaten in der komplexen Zahlenebene einen (entlang der imaginären Achse) gestauchten Halbkreis. Dieser experimentelle Befund wird in der von Cole und Cole aufgestellten Gleichung

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi(0)} = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon(0) - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (5.16)$$

über den empirischen Faktor α berücksichtigt. $\alpha \cdot \frac{\pi}{2}$ gibt den Winkel an, um den der Mittelpunkt des Kreises unter die reelle Achse verschoben ist, was zu einer

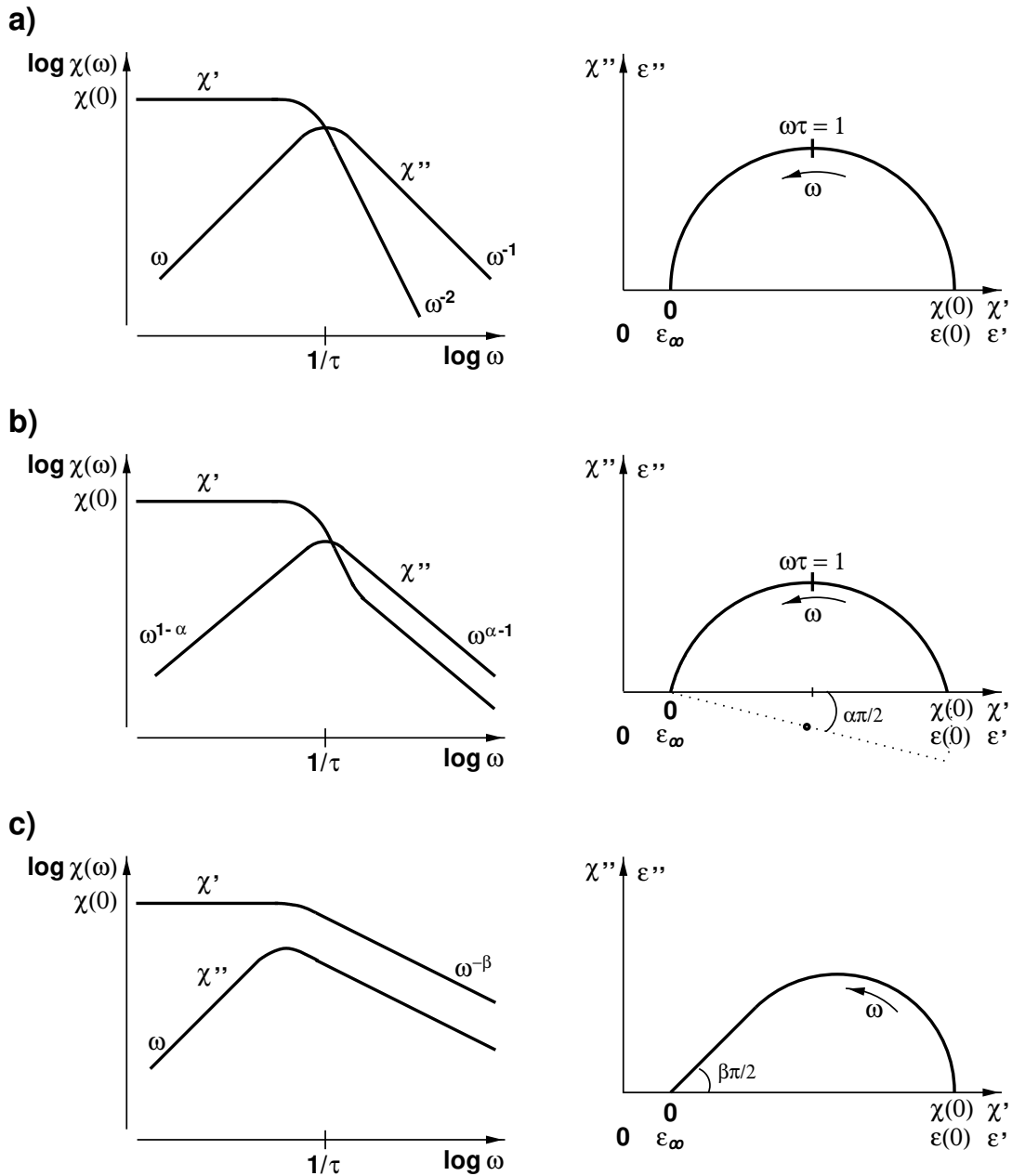


Abbildung 5.3: Charakteristische Frequenzabhängigkeiten der Suszeptibilitäten verschiedener Dielektrika. a) Debye-Modell, b) Cole-Cole-Ansatz, c) Cole-Davidson-Ansatz.

scheinbaren Stauchung des Halbkreises oberhalb der Achse führt. Die der Cole-Cole-Gleichung zugrunde liegende Verteilung der Relaxationszeiten ist bezüglich einer zentralen Relaxationszeit (τ_0) symmetrisch [72]. Im Ersatzschaltbild wird

der einfache Kondensator C durch ein sogenanntes CP-Element (*constant phase*) ersetzt, dessen Impedanz durch $Z_{CPE} = A_Z(i\omega)^{-(1-\alpha)}$ festgelegt ist. Mit $\alpha = 1$ wird aus dem CP-Element ein Widerstand, mit $\alpha = 0$ ein Kondensator.

Bei einer stärkeren Form von Nicht-Debye-Verhalten bilden die Meßpunkte in der komplexen Ebene bei hohen Frequenzen statt eines Halbkreises eine Gerade, die unter einem Winkel von $\beta \cdot \frac{\pi}{2}$ auf die reelle Achse trifft. Diese Kurve läßt sich mathematisch über

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi(0)} = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon(0) - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (5.17)$$

beschreiben (Davidson und Cole 1951) und anhand der hochgradig asymmetrischen Cole-Davidson-Verteilung erklären.

Eine weitere Abweichung vom Debye-Verhalten ist der experimentell beobachtete nicht einfach-exponentiellen Zerfall der Polarisation nach dem Abschalten des äußeren elektrischen Feldes, der über die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion mathematisch erfaßt wird:

$$P(t) \propto \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right] \quad \text{mit } 0 < \alpha \leq 1. \quad (5.18)$$

Jonscher zeigte, daß für die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität $\chi(\omega)$ der meisten dielektrischen Materialien ein Potenzgesetz („*universal power law*“) gefunden wird:

$$\chi(\omega) \propto B(i\omega)^{n-1} = B[\sin(n\pi/2) - i \cos(n\pi/2)]\omega^{n-1}. \quad (5.19)$$

Damit ist das Verhältnis des Imaginär- zum Realteil eine Konstante:

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \cot(n\pi/2). \quad (5.20)$$

Sind vorwiegend langsame, bewegliche Ladungsträger für die Polarisation verantwortlich, dann hat n bei niedrigen Frequenzen (n_1) einen nahe bei Null liegenden Wert, während bei hohen Frequenzen (n_2) Werte zwischen 0.5 und 1 registriert werden. Bei niedrigen Frequenzen beruht die Relaxation auf langreichweitigen Transportprozessen, bei hohen Frequenzen dominieren Polarisationsvorgänge.

Der vorangegangene Abschnitt ist eine Zusammenstellung der Ausführungen von [68, 69, 70, 71, 72].

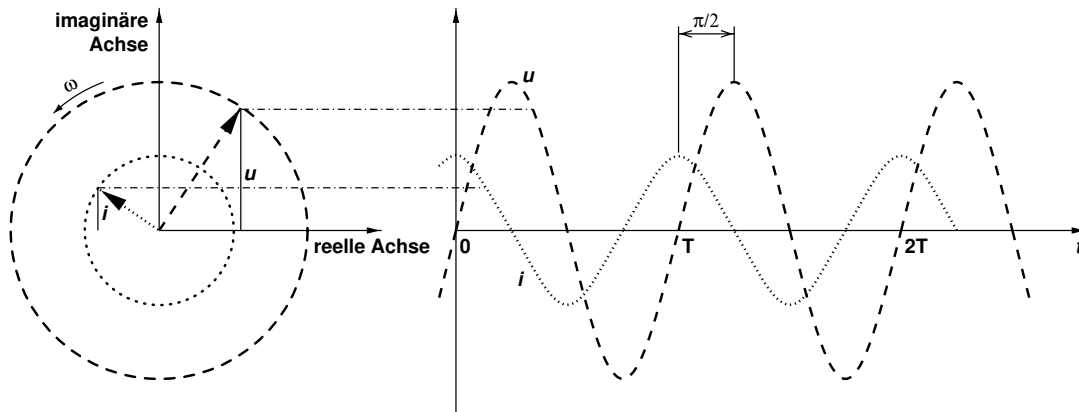


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf von Spannung u und Stromstärke i an einem Kondensator ($\varphi = \frac{\pi}{2}$). Die Projektion der in der komplexen Zahlenebene rotierenden Zeiger ergibt die Sinusschwingungen.

5.2 Wichtige Größen und Zusammenhänge

Durch das Anlegen einer Wechselspannung $u(t) = U_0 \sin(\omega t)$ wird im Dielektrikum ein Wechselstrom $i(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi)$ erzeugt. Es ist üblich, Wechselspannungen und -ströme als in der komplexen Zahlenebene rotierende Zeiger darzustellen ($u(t) = U_0 \exp(i\omega t)$, $i(t) = I_0 \exp[i(\omega t - \varphi)]$, vgl. Abbildung 5.4). Der analog zum Gleichstrom definierte Wechselstromwiderstand Z ist daher eine komplexe Größe

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \exp(i\varphi) = Z' + iZ'' \quad (5.21)$$

und wird Impedanz genannt.

Zur Darstellung des dielektrischen Verhaltens von Stoffen finden sich in der Literatur weitere, verwandte Größen:

Admittanz: $Y = Z^{-1} = Y' + iY''$

Dielektrischer Modulus: $M = i\omega C_0 Z = M' + iM''$

Dielektrizitätszahl: $\epsilon_r = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon'_r - i\epsilon''_r = \frac{\epsilon' - i\epsilon''}{\epsilon_0}$.

Etwas seltener wird die komplexe Kapazität verwendet:

Kapazität: $C = \frac{Y}{i\omega} = C' - iC''$.

Der Winkel φ gibt die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung an. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ($\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$) ist das Verhältnis der z.B. in Form von

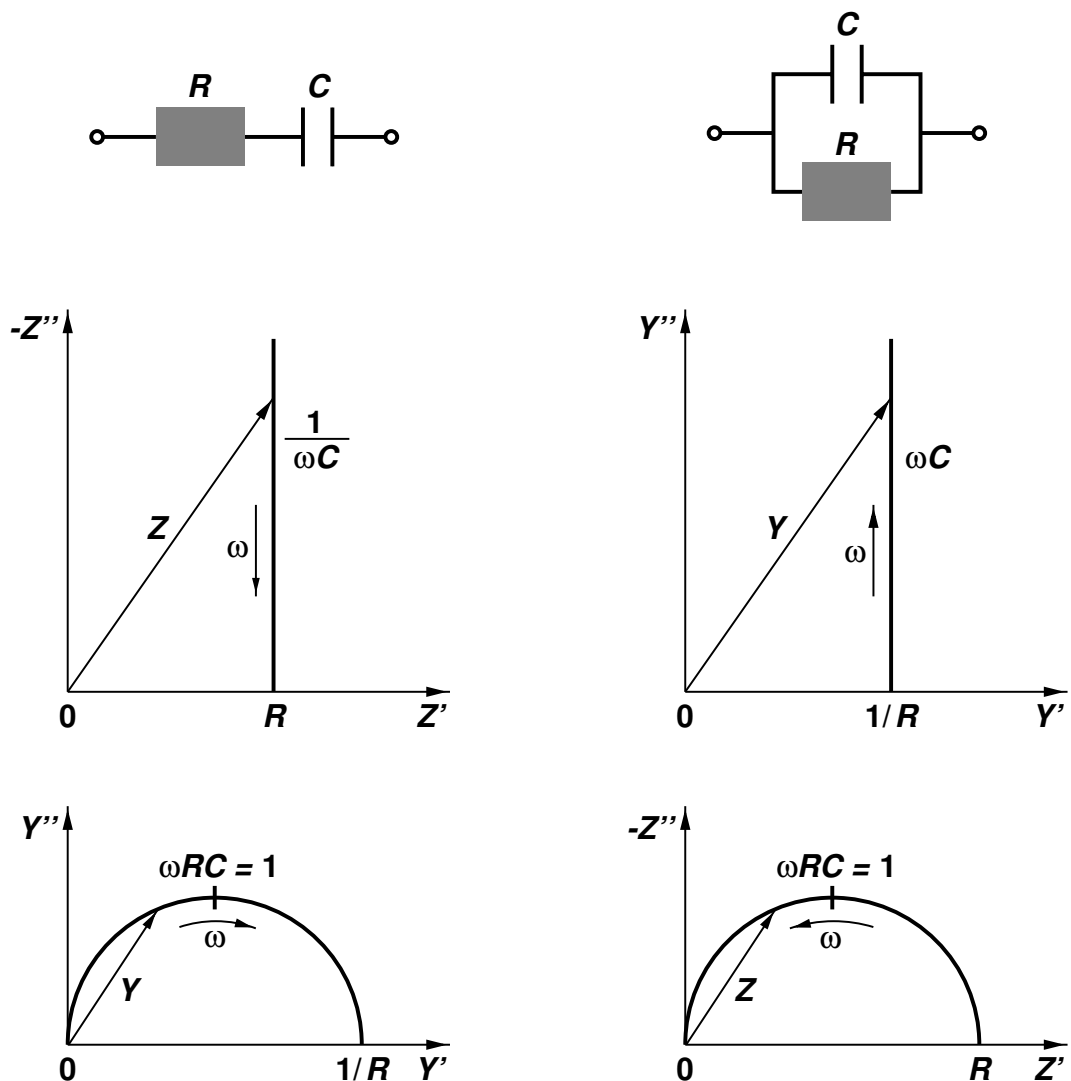


Abbildung 5.5: **Einfache Ersatzschaltkreise und ihre Impedanzen bzw. Admittanzen.** In der komplexen Zahlenebene ergeben sich charakteristische Kurvenverläufe.

Wärme abgegebenen zur gespeicherten Energie:

$$\tan \delta = \frac{1}{\varphi} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{M''}{M'}. \quad (5.22)$$

Zur Interpretation der frequenzabhängigen Gesamtimpedanz eines realen Systems werden die Meßwerte mit Ersatzschaltbildern, die eine geeignete Kombination aus Widerständen R , Kondensatoren C und Spulen L enthalten, verglichen. Diese Ersatzschaltkreise repräsentieren dann ein Modell der für das Verhalten der

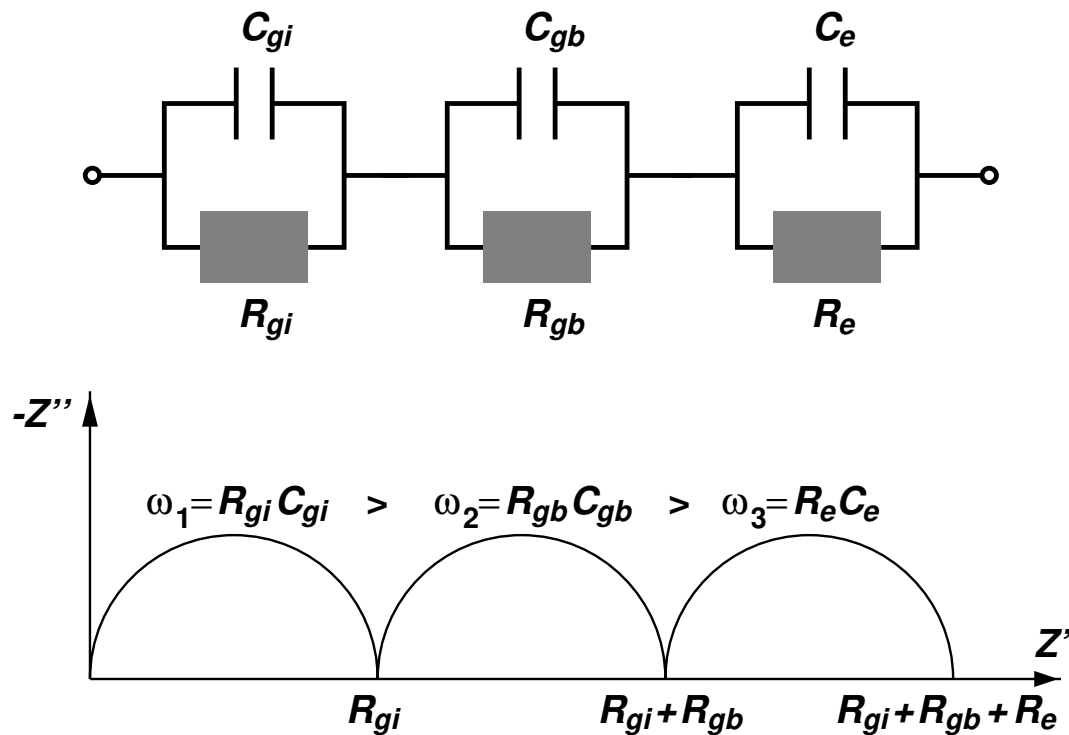


Abbildung 5.6: Ersatzschaltbild für einen keramischen Festelektrolyten nach Bauerle. Die drei Halbkreise der Ortskurve werden den Elektroden (e), den Korngrenzen (gb) und dem Korninneren (gi) zugeordnet.

untersuchten Substanz verantwortlichen Prozesse. So werden häufig Widerstände Leitungspfaden und Kapazitäten Raumladungszonen zugeordnet.

Mit Hilfe von Abbildung 5.5 soll der Zusammenhang zwischen Impedanz und Admittanz am Beispiel der beiden einfachsten Ersatzschaltkreise (Serien- bzw. Parallelschaltung von R und C) illustriert werden. Die Auftragung in der komplexen Zahlenebene (Imaginär- gegen Realteil) wird im englischen Sprachgebrauch Spektrum [72], im deutschen Ortskurve genannt.

Für die Serienschaltung ergibt sich aus der Impedanz

$$Z_{RC-S} = R - i \frac{1}{\omega C} = R + iX = Z' + iZ'' \quad (5.23)$$

eine Admittanz von

$$Y_{RC-S} = \frac{1}{Z_{RC-S}} = \frac{i\omega C}{1 + i\omega RC} = \frac{\omega^2 RC^2}{1 + (\omega RC)^2} + i \frac{\omega C}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (5.24)$$

Für die Parallelschaltung gilt

$$Y_{RC-P} = \frac{1}{R} + i\omega C = G + iB = Y' + iY'' \quad (5.25)$$

und

$$Z_{RC-P} = \frac{1}{Y_{RC-P}} = \frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (5.26)$$

Am Beispiel von polykristallinen ZrO_2 -Festelektrolyten zeigte Bauerle 1960 [73], daß die gemessenen Ortskurven drei Halbkreise aufweisen und durch eine Reihenschaltung dreier paralleler $RC - P$ -Kreise simuliert werden können. Die drei $RC - P$ -Elemente und ihre Halbkreise werden mit abnehmender Meßfrequenz Prozessen an den Elektroden, den Korngrenzen und im Korninneren (*bulk*) zugeschrieben. Ein ähnliches Verhalten wird auch für andere Festkörper beobachtet. Im Falle der Darstellung der komplexen Impedanz werden die jeweiligen Gleichstromwiderstände aus den Schnittpunkten der Halbkreise mit der reellen Z' -Achse bestimmt (Abbildung 5.6).

5.3 Experimentelles

5.3.1 Apparativer Aufbau

Die komplexen Leitfähigkeiten (Admittanz Y) wurden mit Hilfe eines H(ewlett)P(ackard) 4192A-Impedanzanalysators in einem Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz (logarithmisch) gemessen. Ein von S. Indris geschriebenes Pascal-Programm ermöglicht den PC-gesteuerten Start eines Frequenzdurchlaufs und die Speicherung der Meßwerte als Realteil der Admittanz ($Y' = G$) und Kapazität (C) zusammen mit der jeweiligen Meßfrequenz.

Der Meßbereich und die Auflösung des Gerätes wird über die Wahl zwischen zwei Meßmodi (*Circuit Mode*) eingestellt: Die gemessene Probe wird vom Analysator entweder als Parallel- oder als Reihenschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität aufgefaßt. Bei niedrigen Leitfähigkeiten ist der Modus des parallelen RC-Kreises (*equivalent parallel circuit mode*) zu wählen. Zur Umrechnungen der einzelnen Größen (insbesondere Admittanz Y , Impedanz Z und Leitfähigkeit σ) wurden kurze `fudgit`-Skripte geschrieben.

Die Temperaturregelung erwies sich aufgrund der Trägheit der relativ großen und damit voluminösen Meßzelle als schwierig. Konstante Temperaturen wurden folgendermaßen erreicht: Ein Eigenbauröhrenofen wurde zunächst mit Hilfe eines Eurotherm-Reglers auf eine um ca. 20 K über dem Ziel liegende Temperatur erwärmt. Wenn die Ausgangsleistung des Reglers auf 20% beschränkt wird,

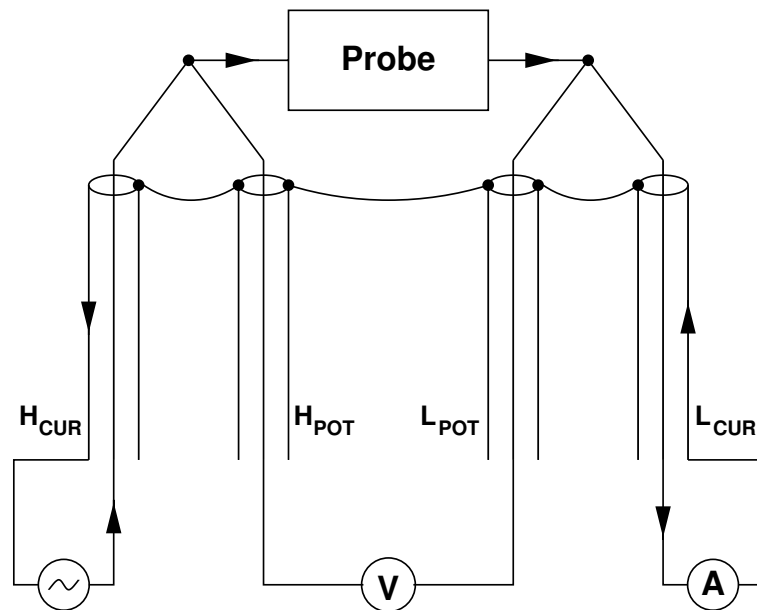


Abbildung 5.7: **Prinzip einer Vierpunkt-Paar-Messung.** Die Skizze basiert auf Angaben des Handbuches zum HP 4192A-Impedanzanalysators [74].

steuert er die Temperatur zügig und stabil an. Die Temperatur an der Probe in der Meßzelle nähert sich nur langsam an die Ofentemperatur an, nach einer Wartezeit von bis zu einer Stunde ist sie nahezu konstant und liegt um ca. 20 K unter der Ofentemperatur. Die Probentemperatur wurde über ein Thermospannungsmeßgerät registriert. Alle Temperaturen wurden mit Nickel-Chrom/Nickel-Mantelthermoelementen gemessen.

Die Proben werden über eine Vierpunkt-Paar-Konfiguration (Abbildung 5.7) mit der Meßbrücke verbunden: Wechselstrom (CUR) und Wechselspannung (POT) werden dadurch unabhängig voneinander, über eigene Anschlüsse (H_{CUR} und L_{CUR} bzw. H_{POT} und L_{POT}), als Signal angelegt bzw. als Antwort detektiert. An der Probe werden die einzelnen Leitungen zu Paaren verknüpft, vor der Probe H_{POT} und H_{CUR} , hinter der Probe L_{POT} und L_{CUR} . Die Benennung der Terminals mit H = high und L = low basiert wahrscheinlich darauf, daß der Strom zur Bestimmung der Probenimpedanz hinter der Probe auf Null abgeglichen wird. Die Abschirmungen aller Zuleitungen werden miteinander verbunden und fungieren damit als Rückweg des eingespeisten Stromes, so daß die Induktion eines Magnetfeldes weitgehend vermieden wird. Die Vierpunkt-Paar-Methode minimiert den Einfluß von Streukapazitäten und Leitungsinduktivitäten auf die Meßergebnisse.

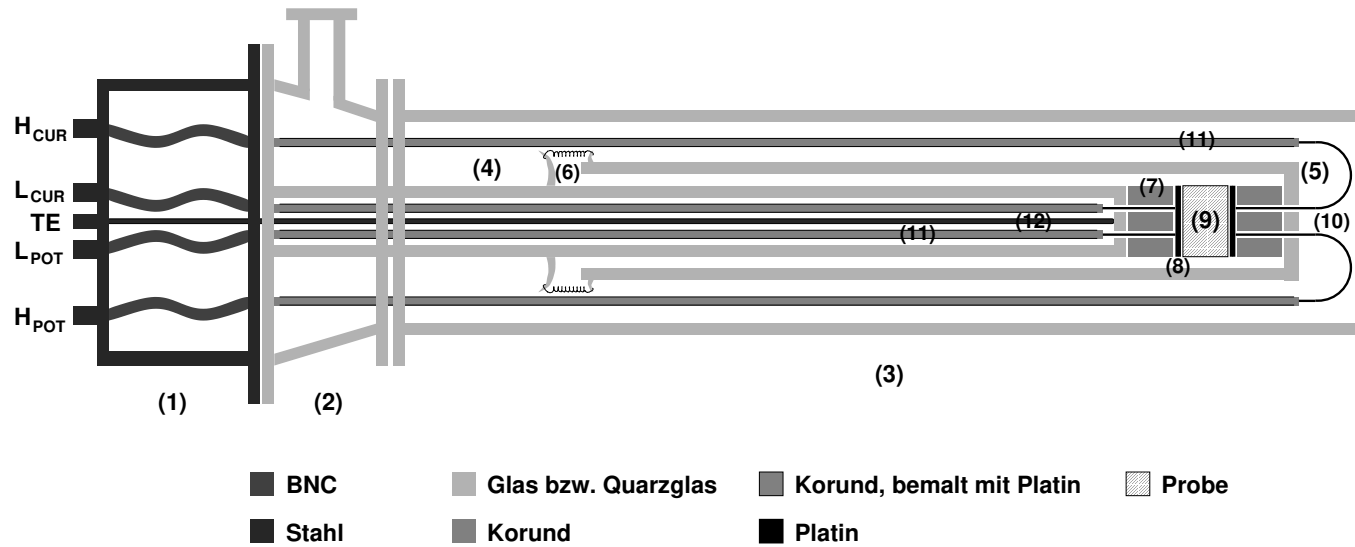


Abbildung 5.8: Nicht maßstabsgetreue, schematische Darstellung der verwendeten Meßzelle. Die Bestandteile (Nummern) werden im Text erläutert.

Im Aufbau der Meßzelle spiegelt sich das soeben beschriebene Konzept wider. Eine Skizze der Meßzelle ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Die Hülle der Zelle besteht aus drei Teilen, die über Flansche verbunden werden: An der Bodenplatte des Stahlsockels (1) befinden sich die Anschlüsse für die koaxialen BNC-Zuleitungen und die Thermoelementausgleichsleitung. Innerhalb des Sockels werden die koaxialen Leiter zunächst als BNC-Kabel weitergeführt, da deren Flexibilität für die Zug- und Spannungsentlastung der Platindrähte am oberen Ende der Zelle (in Teil (3)) notwendig ist. Sonst werden die Platindrähte beim Ein- und Ausbau von Proben wiederholt mechanisch beansprucht und brechen leicht. Dieser Nachteil der in [67] beschriebene Meßzelle wurde im Falle der hier vorgestellten Zelle von S. Indris behoben. Der zweite Teil der Hülle besteht aus Glas und ermöglicht über einen seitlichen Flansch das Be- oder Entlüften der Zelle. Bei Messungen befindet sich nur Teil (3) im Ofen, dieses wurde daher aus Quarzglas hergestellt. Die Probe wird fixiert über zwei ineinander geschobene Quarzglasrohre (4) und (5), deren Stirnflächen über Federn (6) aufeinander zu gezogen werden. Zwischen den als Abstandshalter eingelegten Korundzylindern (7), welche die aus dünnen Platinblechen bestehenden Elektroden (8) stabilisieren, wird die Probe (9) eingeklemmt. Innerhalb des Rohres (4) und außerhalb des Rohres (5) werden Platindrähte (10) in mit Platinpaste bemalten Korundröhrchen (11) entlanggeführt, diese sind durch Punktschweißen mit den Elektroden verbunden und im Fußteil der Zelle an die BNC-Kabelstücke angelötet worden. Das Thermoelement (12) endet mit dem Rohr (4) kurz vor der Probe. Die Meßzelle wurde über 1 m lange BNC-Kabel mit den Anschlüssen des Impedanzanalysators verbunden. Das Gerät wurde über Referenzmessungen mit kurzgeschlossenem (Elektrode auf Elektrode) und offenem Stromkreis am Ort der Probe geeicht, um Einflüsse der Kabel und der Meßzelle auf die Ergebnisse zu minimieren.

Die Proben wurden in einer Handschuhbox eingesetzt, damit herrscht in der Meßzelle eine Argonatmosphäre.

5.3.2 Proben und Temperaturen

12 h, 24 h und 48 h gemahlene Lithiummetaborat wurde mit Hilfe eines 8 mm Preßwerkzeuges zu Tabletten geformt, dünne Platinelektroden wurden dabei durch Mitpressen von Platinpulver erzeugt: Eine sehr kleine Menge an Platin wurde mit einem Druck von 0.5 to auf dem Boden des Preßwerkzeuges verteilt, einige Spatelspitzen LiBO_2 -Pulver wurden mit 1 to so kompaktiert, daß keine

Probe	h [mm]	K [cm]
nk-12h	1.84	2.73
nk-24h	2.00	2.51
nk-48h	1.52	3.31

Tabelle 5.1: **Dicken h und Zellkonstanten K der Impedanzproben.** *Alle Tabletten haben einen Durchmesser d von 8 mm.*

Vermischung mit dem nachfolgenden Platinpulver zu befürchten war. Die gesamte, aus den drei Schichten Pt-LiBO₂-Pt aufgebaute Tablette wurde dann durch 2 h Pressen mit 4 to hergestellt. 4 to entsprechen bei einem Pelletdurchmesser von 8 mm einem Druck von 0.78 GPa. Versuche, aus dem grobkristallinen Ausgangsmaterial bzw. an 5 min gemahlenem LiBO₂ Tabletten zu pressen, scheiterten auch nach mehrtägiger Preßdauer, die Pellets zerfielen.

Die Tabletten wurden in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre hergestellt und im Exsikkator gelagert. In Tabelle 5.1 werden die Dicken h und die (geometrischen) Zellkonstanten $K = \frac{\pi d^2}{4h}$ der einzelnen Proben aufgelistet.

Bei der Durchführung der Impedanzmessungen wurden alle Proben zunächst in 20 K-Schritten von 293 K bis auf 573 K erwärmt, zur Einstellung der jeweils nächsten Meßtemperatur waren Wartezeiten von 45 min bis zu einer Stunde erforderlich, die eigentliche Messung verlängert diesen Zeitraum nicht. Nach dem Erreichen der höchsten Temperatur wurde die Meßzelle durch Herausziehen aus dem Ofen schnellstmöglich abgekühlt. In einem zweiten Temperaturdurchlauf (293 K bis 573 K, 40 K-Schritte) zeigten sich keine signifikanten Veränderungen der Meßergebnisse als Folge der thermischen Belastung. Das 12 h gemahlene LiBO₂ wurde in diesem zweiten Durchlauf auf Temperaturen oberhalb von 573 K gebracht, bei 651 K war ein spontanes Ausheilen festzustellen. Zur Annäherung an den grobkristallinen Zustand wurde das 12 h gemahlene LiBO₂ 70 h bei 730 K gehalten und diese getemperte Probe dann in einem dritten Temperaturlauf bei Temperaturen von 333 K bis 753 K in 20 K-Schritten gemessen.

5.4 Ergebnisse

Leitfähigkeiten - Universelles Potenzgesetz nach Jonscher

Da die Leitfähigkeit σ über die Admittanz Y mit der Dielektrizitätszahl ϵ_r zusammenhängt, und diese entsprechend Gleichung (5.15) durch die Suszeptibilität χ ersetzt werden kann

$$\sigma'(\omega) = \epsilon_0 \omega \chi''(\omega), \quad (5.27)$$

ergibt sich aus Gleichung (5.19) für die Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit σ' ebenfalls ein Potenzgesetz:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^n \propto \nu^n. \quad (5.28)$$

Durch die doppeltlogarithmische Auftragung von σ' gegen ν wird der Exponent n als Steigung zugänglich.

Die Abbildungen 5.9 und 5.10 stellen die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten $\sigma'(\omega)$ der einzelnen Proben dar: Im Falle der nanokristallinen Proben wurde unterhalb von 349 K (48 h gemahlene LiBO_2) bzw. 393 K (24 h und 12 h gemahlen) bei niedrigen Frequenzen die Auflösungsgrenze und der Meßbereich des Impedanzanalysators unterschritten, was sich in extremen Streuungen der Meßwerte äußert. Für die getemperte Probe ist aus demselben Grund eine Auswertung der Leitfähigkeit σ' erst oberhalb einer Temperatur von 512 K sinnvoll.

Auffällig ist, daß für alle Proben bis zu vier Bereiche unterschiedlicher Frequenzabhängigkeit zu beobachten sind: Die bei hohen Temperaturen und tiefen Frequenzen auftretende Krümmung der Kurven wird häufig durch Polarisationserscheinungen an den Elektroden erklärt, während das Abflachen des dispersiven Bereiches und das Abnehmen von σ' bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen auf Leitungsinduktivitäten zurückgeführt wird. Aufgrund dieser Störungen bei hohen Frequenzen wird in Abb. 5.9 und 5.10 auf die Darstellung der oberhalb von 3 MHz gemessenen Leitfähigkeiten verzichtet.

Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Frequenzen zeigen sich die nahezu frequenzunabhängigen Plateaus ($n_1 = 0.01$ bis 0.07) der Niederfrequenzdispersion, welche sich bei größeren Temperaturen zu höheren Frequenzen verschieben. Diese Plateaus werden häufig, insbesondere bei niedrigen Werten von n_1 , der Gleichstromleitfähigkeit zugeschrieben. Jonscher weist aber darauf hin, daß das Verhalten der Dielektrika im Bereich der Niederfrequenzdispersion mit einer enormen

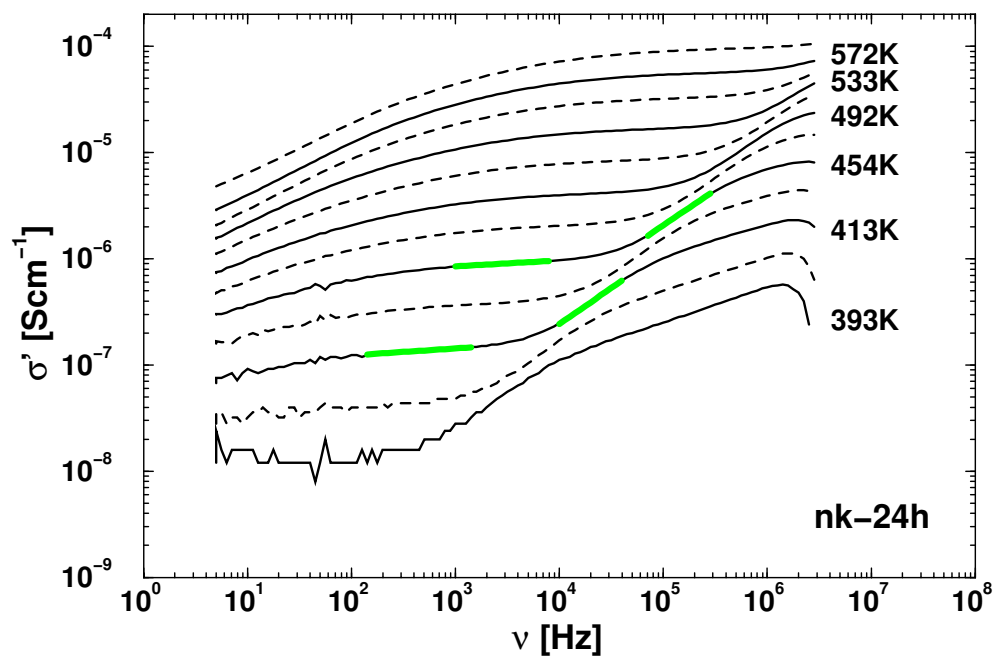
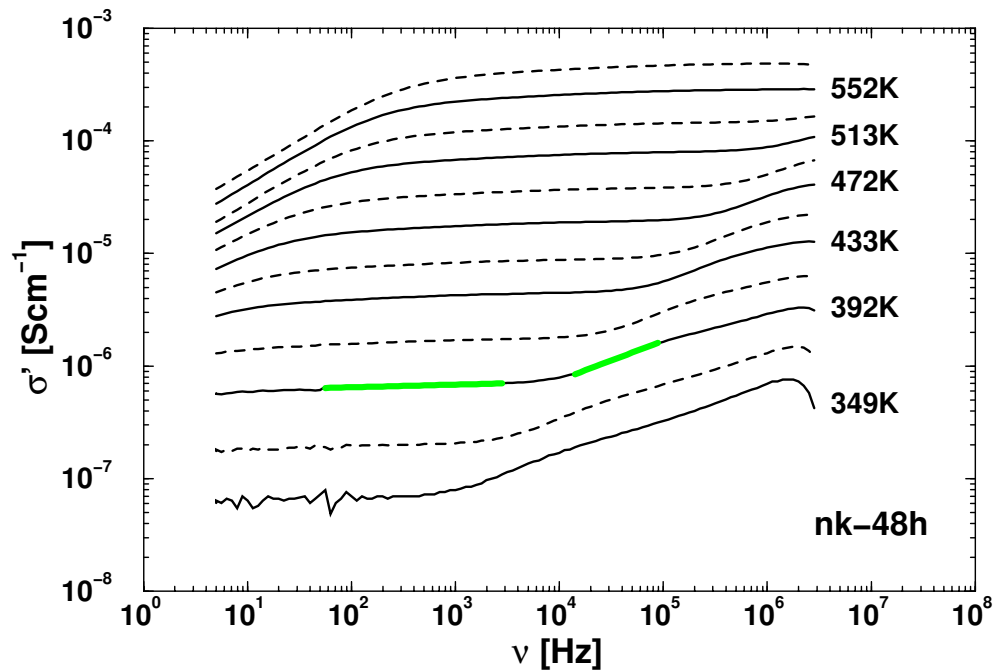


Abbildung 5.9: Frequenzabhängigkeiten des gemahlene Lithiummetaborates für verschiedene Temperaturen. Oben: 48 h gemahlene LiBO2. Unten: 24 h gemahlene LiBO2. Die grauen Balken verdeutlichen die bei der Bestimmung der Exponenten n_1 und n_2 berücksichtigten Frequenzbereiche, die Werte von n_1 und n_2 sind dem Text zu entnehmen.

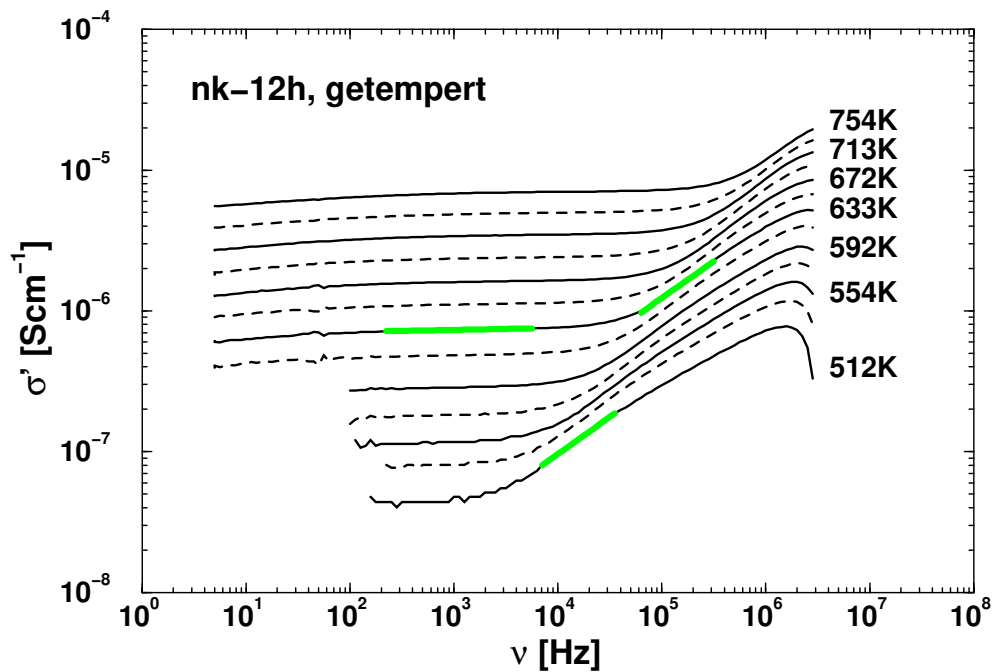
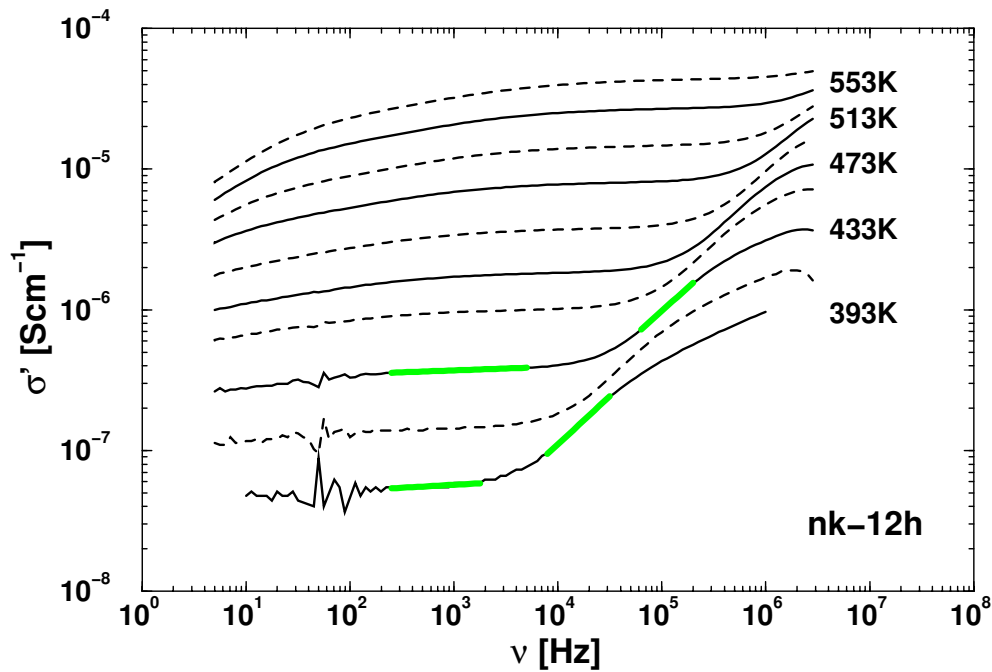


Abbildung 5.10: **Frequenzabhängigkeiten des 12 h gemahlene (oben) und des getemperten (unten) Lithiummetaborates für verschiedene Temperaturen.** Die grauen Balken verdeutlichen die bei der Bestimmung der Exponenten n_1 und n_2 berücksichtigten Frequenzbereiche, die Werte von n_1 und n_2 sind dem Text zu entnehmen.

Speicherung von Ladung und der Fähigkeit, einen Entladungsstrom zu liefern, verbunden ist, was im Falle der reinen Gleichstromleitfähigkeit nicht möglich ist [75].

Im stark dispersiven Bereich bei höheren Frequenzen hat n_2 im Falle des 24 h und des 12 h gemahlene LiBO₂ mit 0.66 bis 0.68 für Ionenleiter übliche ($0.5 < n_2 < 1$) Werte. Nach dem Tempern der 12 h-Probe sinkt n_2 auf 0.52. Beim 48 h gemahlene LiBO₂ beginnt die Dispersion der Leitfähigkeit im Vergleich zu den anderen Proben erst bei höheren Frequenzen und flacht früh ab, so daß der dispersive Bereich schwer zugänglich und der Wert der größten Steigung mit $n_2 = 0.35$ niedrig ist. Obwohl auch an Petalitglas [76, 77] ein ähnlich kleiner Exponent bestimmt wurde, erscheint hier ein apparativer Einfluß wahrscheinlicher.

Impedanzen - Darstellung als Ortskurven in der komplexen Zahlenebene

Trägt man die Meßergebnisse als Real- und Imaginärteil des spezifischen Widerstandes

$$\rho = K \cdot Z = \rho' + i\rho'' \quad \text{mit der Zellkonstanten} \quad K = \frac{\pi d^2}{4h} \quad (5.29)$$

in der komplexen Zahlenebene auf, dann ergeben sich mehr oder weniger gut aufgelöste, gestauchte Halbkreise.

Nur bei der Betrachtung des gesamten Temperaturbereiches lassen sich alle Halbkreise nachweisen: Bei tiefen Temperaturen (393K in Abb. 5.11) zeigen sich die den Gleichstromwiderständen R_1 und R_2 zuzuordnenden Halbkreise, die spezifischen Widerstände ρ' und ρ'' nähern sich bei hohen Frequenzen dem Wert Null. Bei hohen Temperaturen (553K in Abb. 5.11) ist der erste Halbkreis nicht mehr zu erkennen, stattdessen werden bei niedrigen Frequenzen zwei weitere Halbkreise mit den Gleichstromwiderständen R_3 und R_4 sichtbar. Jeder Halbkreis kann der Parallelschaltung eines Widerstandes R und, aufgrund seiner Stauchung, eines CP-Elementes $Y = A_Y(i\omega)^\alpha$ (Symbol Q) zugeordnet werden. α als Maß für die Abweichung vom idealen Halbkreis hat Werte von 1 (maximales α beim Anpassen des ersten Halbkreises) bis 0.3 (minimales α aus Fit des vierten Halbkreises). Unter Berücksichtigung aller Temperaturen läßt sich das Verhalten der nanokristallinen Proben durch eine Reihenschaltung vierer dieser $RQ - P$ -Elemente darstellen. Nur über dieses Ersatzschaltbild können die Meßwerte mit Hilfe des Programmes **Equivalent Circuit** [78] zufriedenstellend angepaßt werden.

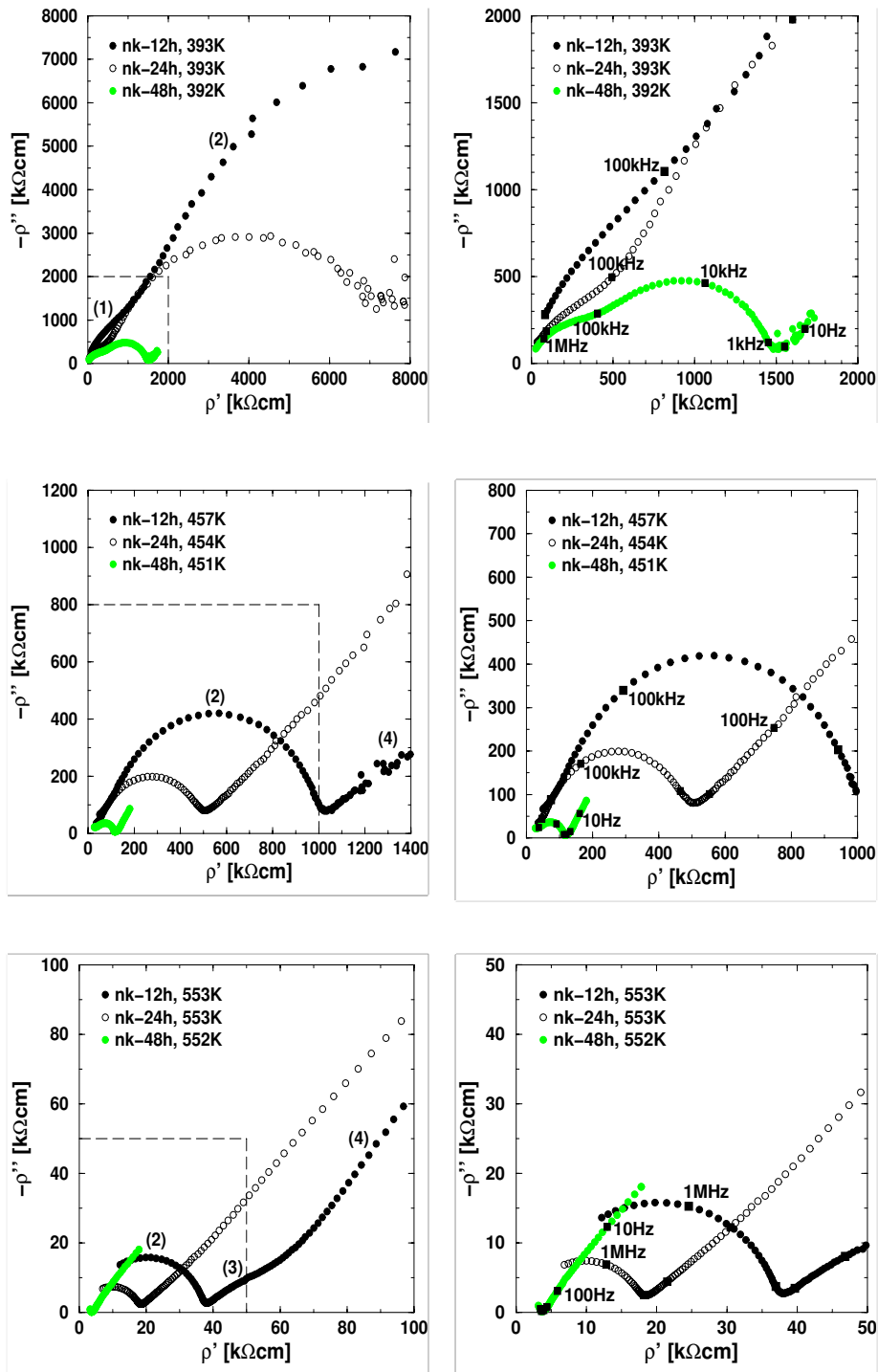


Abbildung 5.11: Zusammenstellung der Ortskurven des gemahlene LiBO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die rechten Bilder zeigen die in den linken Bilder durch die gestrichelte Linie gekennzeichneten Ausschnitte.

Die Zuordnung unterschiedlicher Elementarprozesse zu den vier Halbkreisen erscheint zunächst etwas schwierig, da bisher in der Literatur maximal von drei Kreisen berichtet wird. Bei Messungen an nanokristallinem Calciumfluorid CaF_2 [79] wird der erste, d.h. der bei den höchsten Frequenzen auftauchende Halbkreis dem Transport der Ladungsträger sowohl innerhalb der zum Stromfluß parallelen Grenzflächen als auch in den kristallinen Körnern zugewiesen. Der Kreis bei mittleren Frequenzen wird auf den erhöhten Widerstand der Grenzflächen senkrecht zur Stromrichtung zurückgeführt, während der dritte Halbkreis durch die bei niedrigen Frequenzen dominierende Elektrodenspolarisation hervorgerufen wird. Im Falle des nanokristallinen LiBO_2 mit seinem hohen Anteil an amorpher Materie (vgl. Kapitel 6) stößt vor allem die Erklärung des zweiten Halbkreises durch parallele Grenzflächen auf Widersprüche, da diese sehr ausgedehnt und dadurch kaum von den senkrechten Grenzflächen zu unterscheiden sein sollten. Außerdem sollten die Ladungsträger die kleinen Kristallite nahezu vollständig umgehen können. Das Verschwinden des zweiten Halbkreises und die Existenz nur eines, auf die Leitung in der amorphen Matrix zurückzuführenden Halbkreises würde somit nicht überraschen.

Daß bei Messungen an nanokristallinem LiBO_2 dennoch vier Halbkreise zu beobachten sind, führt zu einer auf [79] basierenden, etwas veränderten Interpretation. Diese beruht auf der Annahme, daß im nanokristallinen Lithiummetaborat eine kontinuierliche Änderung des Ordnungsgrades vom hochgeordneten Kristall zum Zustand größter Unordnung (amorph) in der Mitte der Grenzflächen vorliegt. Diese modellhafte Vorstellung soll mit Abbildung 5.12 anhand der unterschiedlichen Schwärzungsgrade (schwarz = kristallin, weiß = vollständig amorph) verdeutlicht werden.

Der erste Halbkreis mit seinem niedrigen Gleichstromwiderstand R_1 wird durch Transportprozesse im innersten Grenzflächenbereich, in dem mit der höchsten Störstellendichte die größte Leitfähigkeit vermutet wird (weiß in Abb. 5.12), hervorgerufen. Die Leitung im Korninneren wird über diese Grenzflächen kurzgeschlossen. Der zweite Halbkreis läßt sich vor dem Hintergrund der oben genannten Ungereimtheit nur durch den Übertritt von Ladungsträgern aus senkrecht zur Stromrichtung liegenden äußeren Grenzflächenbereichen (Gebiete höherer Ordnung, dunkelgrau) in weniger geordnete Bereiche (hellgrau) und umgekehrt erklären. Diese Überlegungen werden durch die Beobachtung, daß sowohl R_1 als auch R_2 beim Ausheilen des 12 h gemahlene LiBO_2 zunehmen, unterstrichen: Die Störstellendichte der parallelen Grenzflächen sinkt, die Leitung innerhalb

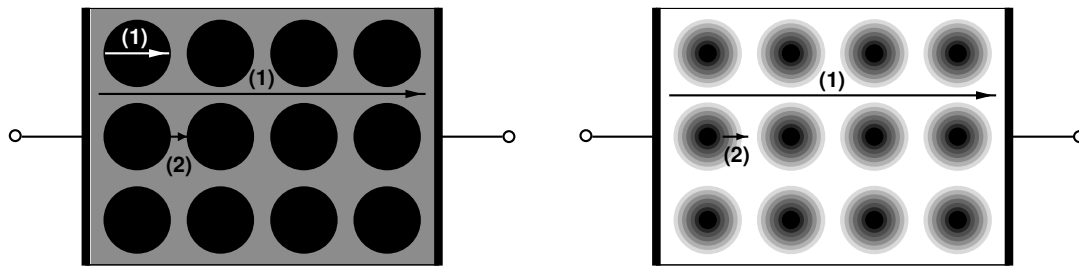


Abbildung 5.12: **Gegenüberstellung der Struktur einer nanokristallinen Substanz (links) und der Struktur des nanokristallinen Lithiummeta-borates mit ihrem erhöhten amorphen Anteil (rechts).** Die Pfeile illustrieren die Zuweisung der einzelnen Transportprozesse zu den Halbkreisen der Ortskurven. Im Falle der linken Skizze entspricht diese Zuweisung den Angaben von [79]. Die rechte Skizze stellt nur einen Denkansatz und kein Modell dar. Weitere Erläuterungen z.B. zur Bedeutung der Farben sind dem Text zu entnehmen.

der wachsenden Kristallkörner beginnt zu dominieren. Auch in den Grenzflächen senkrecht zur Stromrichtung wird die amorphe Struktur aufgelöst, wodurch der Widerstand steigt. Unter Berücksichtigung der Existenz eines geringen Anteils an γ -Lithiummetaborat im gemahlene LiBO_2 verwundert das Auftreten eines zusätzlichen Halbkreises (R_3) nicht, dieser ist in Abbildung 5.11 bei 553 K gut zu erkennen. Der vierte Halbkreis wird Elektrodenprozessen zugeordnet. Die in Abbildung 5.11 rechts dargestellten Vergrößerungen sollen neben der besseren Auflösung des hochfrequenten Bereiches die Zuordnung der einzelnen Abschnitte zu den Meßfrequenzen ermöglichen.

Die Abbildung 5.13 verdeutlicht den Einfluß des spontanen Ausheilens des 12 h gemahlene LiBO_2 bei Temperaturen oberhalb von 651 K auf die Form der Ortskurven: Bei 573 K ist der Durchmesser von Kreis (2) noch klein, er sinkt mit zunehmender Temperatur (612 K). Bei 651 K ist plötzlich eine starke Zunahme der Gesamtimpedanz festzustellen, was sich in einem enorm vergrößerten Halbkreis äußert. Der Temperprozeß schreitet bei der nächsten Temperatur (695 K) voran, der Durchmesser nimmt zunächst weiter zu. Erst bei 731 K wird die durch die Kristallisation verursachte Vergrößerung des Gleichstromwiderstandes von der Reduzierung desselbigen bei Temperaturerhöhung aufgefangen. Das zusätzliche Ausheilen durch Tempern über einen längeren Zeitraum (70 h bei 730 K) bewirkt die weitere Vergrößerung des Durchmessers. Die Ortskurven des getemperten, 12 h gemahlene LiBO_2 zeigen drei Halbkreise (Abb. 5.14), welche über eine Reihen-

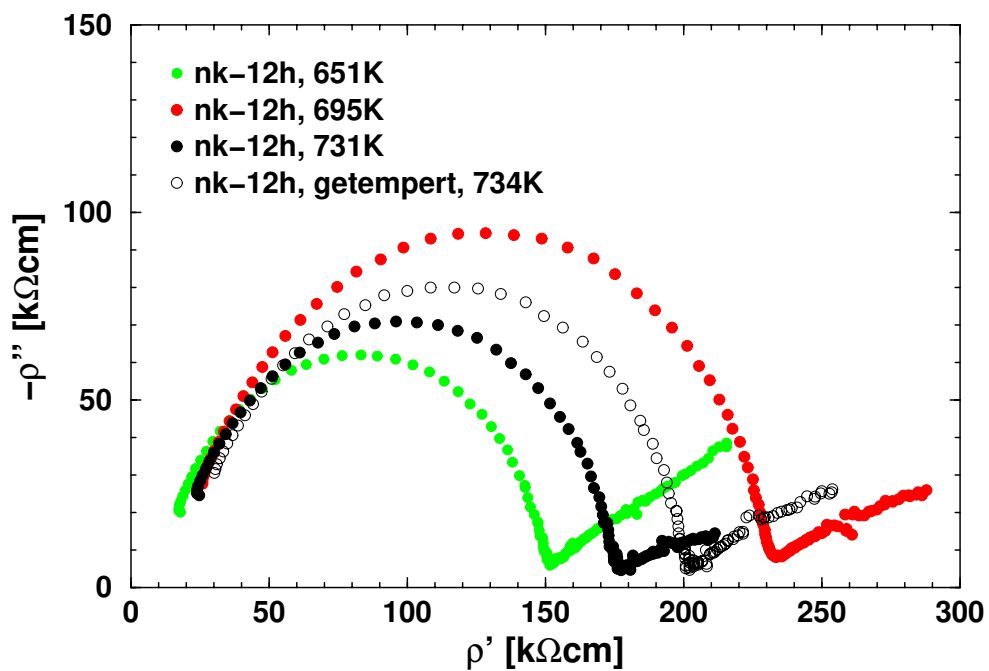
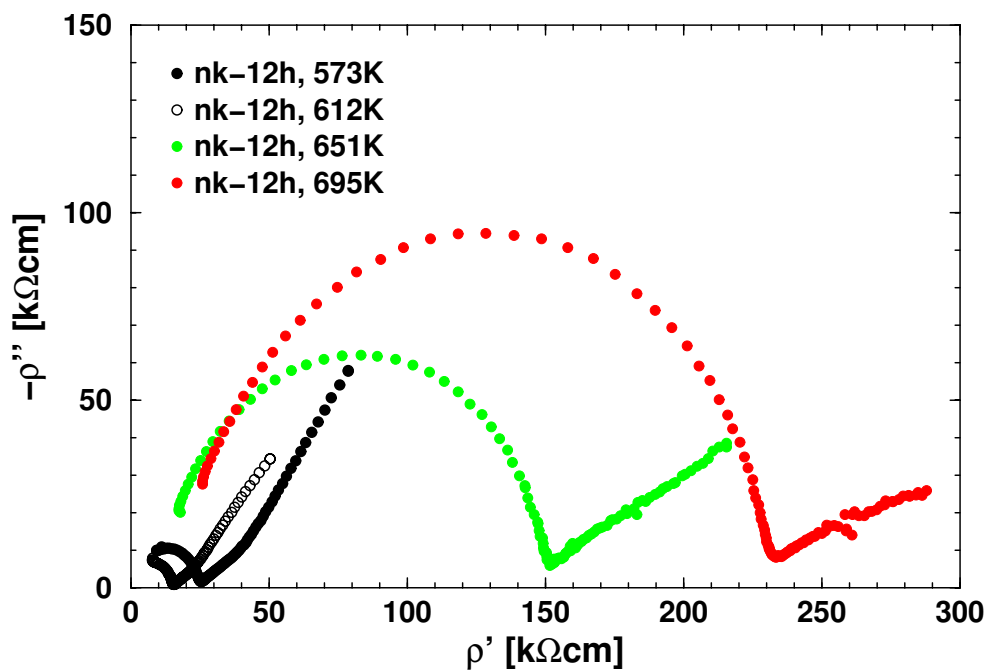


Abbildung 5.13: Einfluß der Kristallisation auf die Form der Ortskurven des 12 h gemahlene LiBO_2 . Oben: Einsetzen des Ausheilens bei 651 K. Unten: Fortgang des Temperprozesses bei höheren Temperaturen.

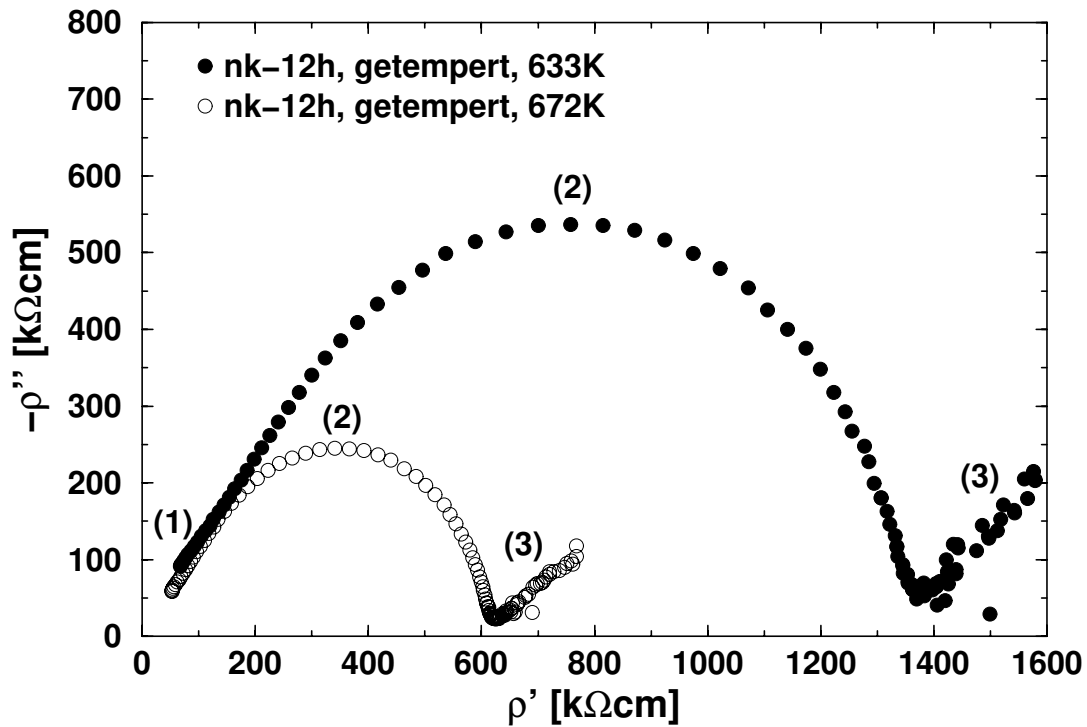


Abbildung 5.14: Ortskurven von getempertem, 12 h gemahlenen LiBO_2 . Es sind drei Halbkreise zu erkennen. Kreis (3) entspricht dem 4. Halbkreis der nanokristallinen Proben! Die Gleichstromwiderstände nehmen mit zunehmender Temperatur ab.

schaltung dreier $RQ-P$ -Elemente angepaßt und mit abnehmender Frequenz dem Korninneren, den Korngrenzen und den Elektroden zugeordnet werden können. Aufgrund der starken Zunahme der Gleichstromwiderstände nach dem Tempern ist eine vergleichende Darstellung der Ortskurven der 12 h gemahlenen und der getemperten Probe nicht sinnvoll.

Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeiten - Gleichstromaktivierungsenergie

Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung, welche über die Beweglichkeit μ eines Ions eine Beziehung zwischen der Leitfähigkeit σ des Ions und seinem Diffusionskoeffizienten D herstellt:

$$\mu = \frac{ze}{kT}D, \quad \text{mit } \sigma = nze\mu : \quad \sigma = \frac{n(ze)^2}{kT}D, \quad (5.30)$$

kann unter der Annahme eines Arrheniusgesetzes für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.31)$$

ein Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit hergeleitet werden:

$$\sigma = \frac{n(ze)^2}{kT} D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (5.32)$$

Die Aktivierungsenergie ergibt sich folglich aus der Steigung der Auftragung von $\ln(\sigma T)$ gegen die inverse Temperatur T^{-1} .

Aus den Halbkreisen (1) und (2) lassen sich im gesamten Temperaturbereich, aus den Kreisen (3) und (4) nur bei höheren Temperaturen Gleichstromwiderstände und damit -leitfähigkeiten bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeiten σ_{DC} der beiden hochfrequenten Halbkreise aller Proben wird in Abbildung 5.15 dargestellt. Man beobachtet eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Mahldauer, so steigt die Gleichstromleitfähigkeit des Halbkreises (1) um ca. eine halbe, die des Halbkreises (2) um eine Größenordnung bei einer Verlängerung der Mahldauer von 12 h auf 48 h. Der Ausheilprozeß im 12h gemahlene LiBO₂ führt hingegen zu einer Abnahme der Leitfähigkeit um mehr als 2 Dekaden.

Die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Aktivierungsenergien E_{σ}^{DC} der einzelnen Proben zeigen für den ersten Halbkreis leicht schwankende Werte von 700 bis 770 meV. Die dem zweiten Halbkreis zuzuordnenden Aktivierungsenergien (710 bis 804 meV) spiegeln eine Korrelation mit der Mahldauer vor, welche aber im Rahmen der Fehler, die sich aus der Variation des angepaßten Temperaturbereiches ergeben ($\Delta^{var} E_a$), auszuschließen ist. Wie bei der Auswertung der Relaxationszeitmessungen scheinen die statistischen Fehler $\Delta^{stat} E_a$ der linearen Regression zu gering, um eine realistische Abschätzung des Fehlers zu sein. Eine vertrauenswürdigere Angabe über den Fehler erhält man über den Vergleich der Aktivierungsenergien verschiedener Temperaturbereiche; hierbei wird der Fehler allerdings häufig sehr groß, da Ausreißer die Lage der Fitgeraden maßgeblich mitbestimmen, wenn sie Anfangs- oder Endpunkt des gewählten Temperaturintervalls sind. Solche größtmöglichen Fehler werden in Tabelle 5.2 für $\Delta^{var} E_a$ angegeben.

Für die aus den Gleichstromleitfähigkeiten des 3. Halbkreises bestimmten Aktivierungsenergien ergeben sich aufgrund der teilweise nur geringen Anzahl an Datenpunkten stark schwankende Werte von 500 bis 820 meV. Aktivierungsenergien

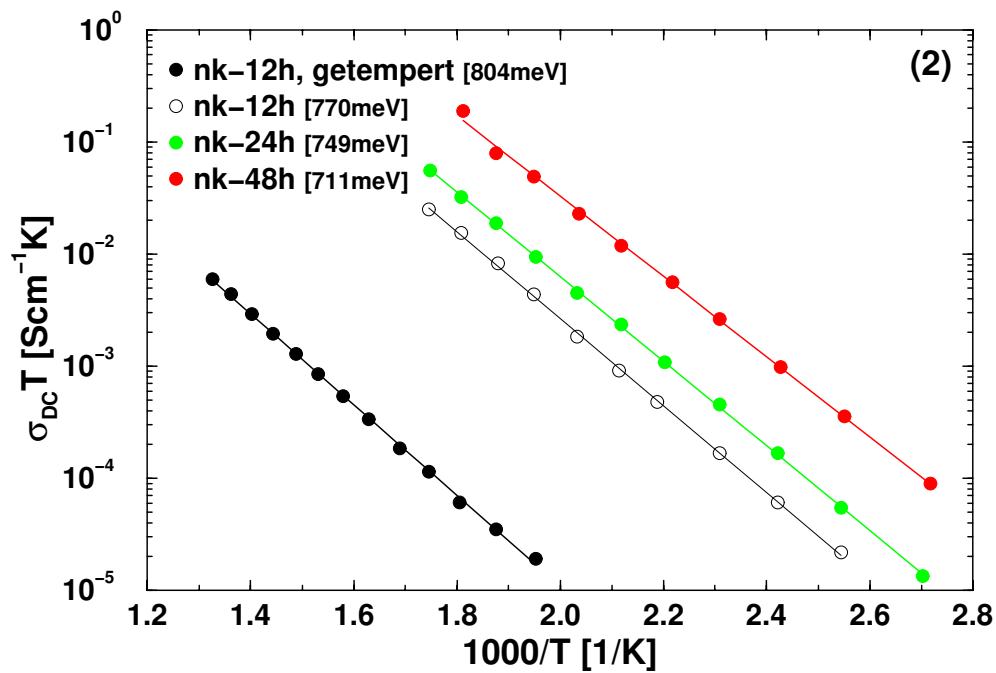
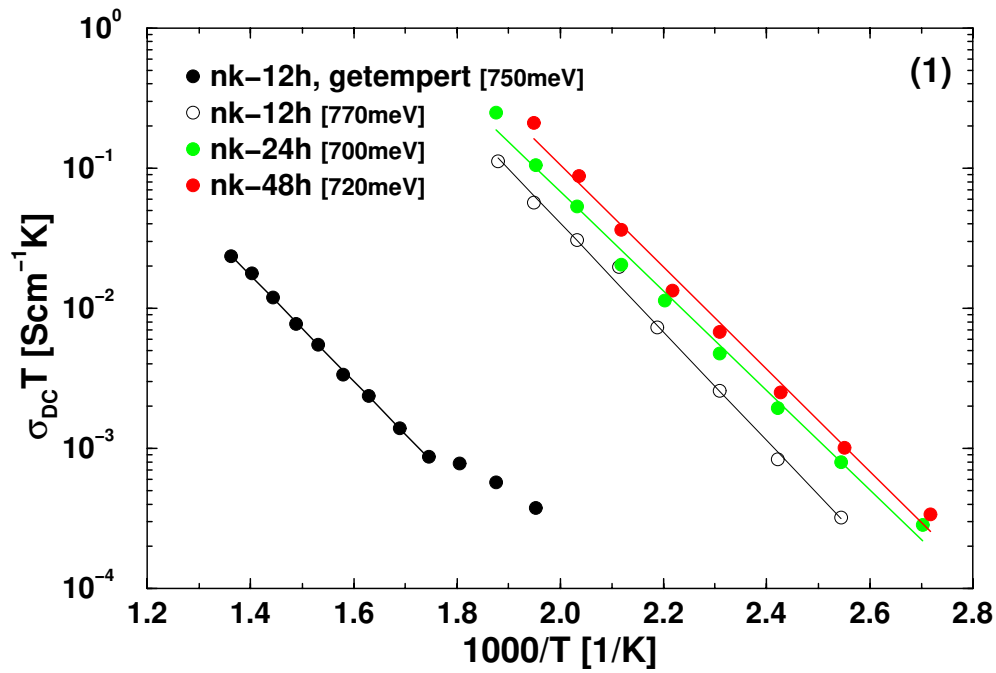


Abbildung 5.15: Arrheniusauftragung der Gleichstromleitfähigkeiten des nanokristallinen und des getemperten LiBO_2 . Oben: Aus dem Halbkreis (1) ermittelte Leitfähigkeiten. Unten: Aus dem Halbkreis (2) ermittelte Leitfähigkeiten. Die Geraden verdeutlichen den zur Bestimmung der Aktivierungsenergie berücksichtigten Temperaturbereich.

der Elektrodenprozesse lassen sich nur für zwei Proben ermitteln, diese sind trotz der wenigen auswertbaren Punkte mit 1300 meV und 1390 meV nahezu identisch. Ein Vergleich der hier vorgestellten Gleichstromaktivierungsenergien E_{σ}^{DC} mit Literaturangaben zeigt eine gute Übereinstimmung der Werte des gemahlene LiBO₂ mit den für LiBO₂-Glas zu findenden Werten. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Aktivierungsenergien des Glases offenbar vom Abschreckverfahren abhängen und daher einen großen Wertebereich (490 meV bis 880 meV) umfassen [81]. An den durch langsames Abkühlen gewonnenen Gläsern wird die höhere Aktivierungsenergie gemessen. Auch der in [82] für LiBO₂-Glas bestimmte Wert von 580 meV liegt innerhalb der in [81] angegebenen Grenzen. Zusätzlich werden in [82] Leitfähigkeitsmessungen an polykristallinem LiBO₂ vorgestellt. Die dafür ermittelte Aktivierungsenergie ist mit 1400 meV deutlich größer als der hier an getempertem, 12 h gemahlene LiBO₂ gemessene Wert von 800 meV. Es fällt allerdings auf, daß die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse ähnlich hohe Werte haben, und die Frequenzen des ausgewerteten, niederfrequenten Halbkreises dem in [82] für die Messungen an polykristallinem LiBO₂ verwendeten Frequenzbereich 100 Hz bis 50 kHz entsprechen.

Tabelle 5.2 zeigt, daß sowohl im Falle der Gleich- als auch der Wechselstromleitfähigkeiten (Diskussion siehe nächsten Abschnitt) die präexponentiellen Faktoren A für den großen Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten des gemahlene und des getemperten, 12 h gemahlene LiBO₂ verantwortlich sind: Die Abnahme der Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen korreliert mit einer ebenso großen Reduktion des Vorfaktors. Die nahezu gleichen Aktivierungsenergien lassen die Folgerung zu, daß dieselben Diffusionsprozesse für den Ladungstransport verantwortlich sind [83]. Nach Gleichung (5.32) ist der präexponentielle Faktor A u.a. eine Funktion der Ladungsträger- oder Störstellendichte n , die Abnahme der letzteren während des Ausheilens beim Tempern erklärt somit die niedrigeren Vorfaktoren der getemperten Probe (vgl. [84]).

Temperaturabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeiten - Wechselstromaktivierungsenergie

Aus der logarithmischen Auftragung des für eine bestimmte Frequenz gemessenen Realteils der spezifischen Leitfähigkeit multipliziert mit der Temperatur $\sigma'T$ gegen die inverse Temperatur T^{-1} erhält man entsprechend der o.g. Gleichungen

	Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC}			Wechselstromleitfähigkeit σ'_h				Wechselstromleitfähigkeit σ'_l			
Probe	Halbkreis	(1)	(2)	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
nk-48h	E_a [meV]	720	710	700	730	780	780	470	480	474	490
	$\Delta^{stat} E_a$	20	10	10	10	10	30	10	10	2	10
	$\Delta^{var} E_a$	160	30	50	50	30	80	50	20	3	70
	A [KScm $^{-1}$]	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$8.0 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^3$
	$\Delta^{stat} A$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^2$
nk-24h	E_a [meV]	700	749	657	708	730	620	332	450	430	420
	$\Delta^{stat} E_a$	20	3	3	4	10	30	4	30	10	10
	$\Delta^{var} E_a$	170	30	10	10	30	130	1	10	20	30
	A [KScm $^{-1}$]	$9 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^4$	$7.3 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	0.57	$1 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^2$
	$\Delta^{stat} A$	$5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	0.08	$1 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^1$
nk-12h	E_a [meV]	770	770	731	770	750	590	320	410	400	470
	$\Delta^{stat} E_a$	20	10	4	10	10	30	20	30	20	10
	$\Delta^{var} E_a$	140	50	10	40	30	70	90	20	20	30
	A [KScm $^{-1}$]	$2 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	0.2	11	23	$3.6 \cdot 10^2$
	$\Delta^{stat} A$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	0.1	11	13	$9 \cdot 10^1$
nk-12h, getemp.	E_a [meV]	750	804	810	800	800	440	490	450	430	800
	$\Delta^{stat} E_a$	9	7	10	10	20	3	50	20	10	30
	$\Delta^{var} E_a$	40	60	60	50	60	10	100	20	70	120
	A [KScm $^{-1}$]	$3.4 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	8	1	1.3	2.1	$1 \cdot 10^5$
	$\Delta^{stat} A$	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	1	2	0.7	0.7	$9 \cdot 10^4$

Probe	Wechselstromwiderstand ρ'_h				Wechselstromwiderstand ρ'_l				Maximum des Modulus τ_σ		
		1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz		
nk-48h	E_a [meV]	680	690	740	680			280	250	E_a [meV]	600
	$\Delta^{stat} E_a$	10	10	10	30			10	40	$\Delta^{stat} E_a$	20
	$\Delta^{var} E_a$	50	50	50	120			60	20	$\tau_{\sigma,0}$	$5 \cdot 10^{-15}$
										$\Delta^{stat} \tau_{\sigma,0}$	$3 \cdot 10^{-15}$
nk-24h	E_a [meV]	630	670	690	290			250	316	E_a [meV]	720
	$\Delta^{stat} E_a$	3	10	10	50			20	3	$\Delta^{stat} E_a$	20
	$\Delta^{var} E_a$	4	60	40	30			60	120	$\tau_{\sigma,0}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$
										$\Delta^{stat} \tau_{\sigma,0}$	$7 \cdot 10^{-17}$
nk-12h	E_a [meV]	700	720	680	220				370	E_a [meV]	660
	$\Delta^{stat} E_a$	10	10	10	40				20	$\Delta^{stat} E_a$	30
	$\Delta^{var} E_a$	4	10	20	50				50	$\tau_{\sigma,0}$	$2 \cdot 10^{-15}$
										$\Delta^{stat} \tau_{\sigma,0}$	$2 \cdot 10^{-15}$
nk-12h, getemp.	E_a [meV]	760	740	550	330			270	760	E_a [meV]	910
	$\Delta^{stat} E_a$	10	10	40	10			10	30	$\Delta^{stat} E_a$	30
	$\Delta^{var} E_a$	50	50	130	50			30	100	$\tau_{\sigma,0}$	$6 \cdot 10^{-16}$
										$\Delta^{stat} \tau_{\sigma,0}$	$4 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 5.2: **Zusammenstellung der aus unterschiedlichen Auswertungsansätzen gewonnenen Aktivierungsenergien E_a und präexponentiellen Faktoren A , $\tau_{\sigma,0}$.** E_a fungiert als Platzhalter für die jeweiligen Bezeichnungen der Aktivierungsenergien E_σ^{DC} , $E_{\sigma_{h,l}}^{AC}$ und $E_{h,l}^{\rho'}$. Die Kürzel h und l informieren über den ausgewerteten Temperaturbereich ($h =$ hohe und $l =$ niedrige Temperaturen). *stat* und *var* weisen auf die Art der Fehlerermittlung hin. Weitere Informationen sind dem Text zu entnehmen.

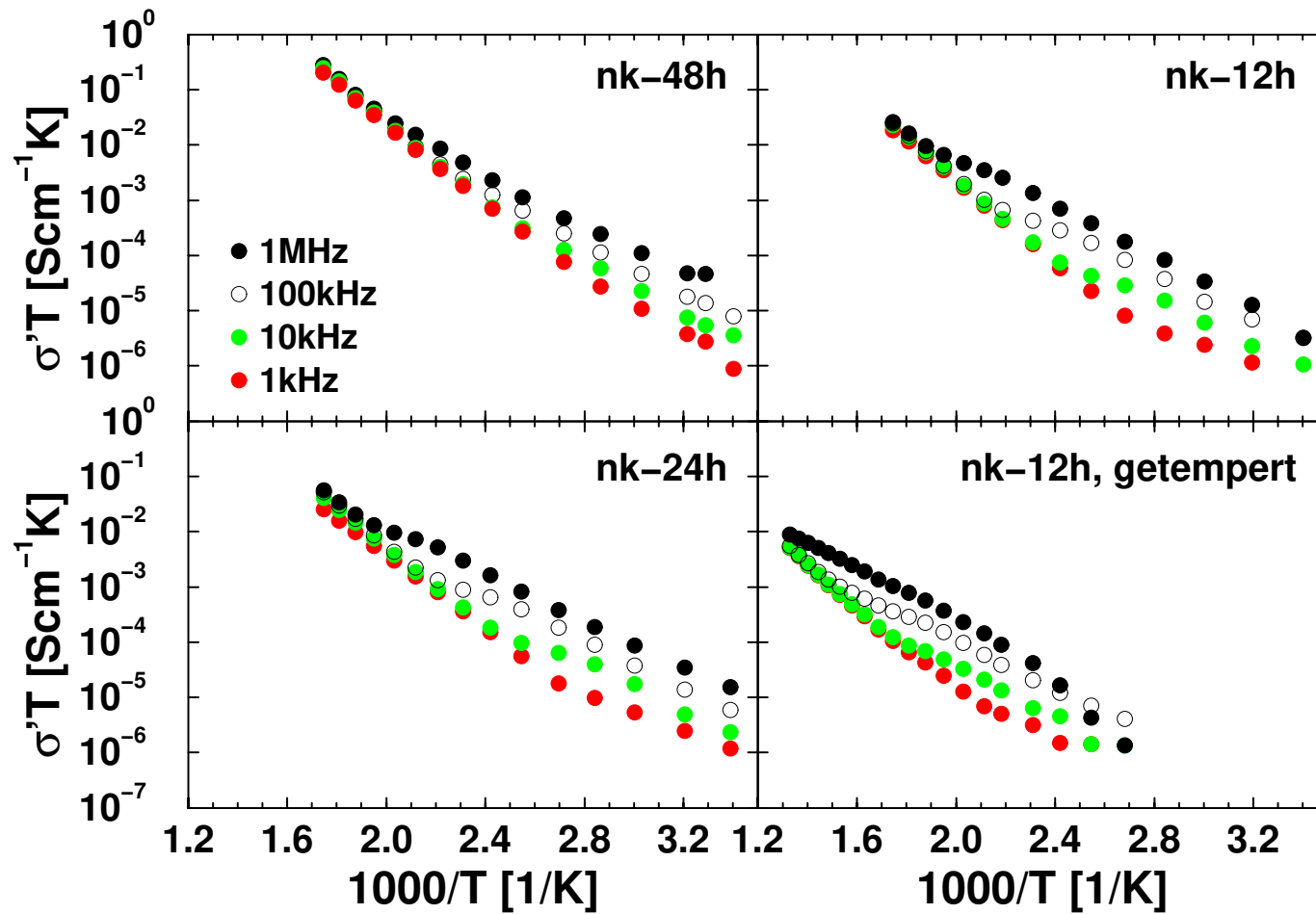


Abbildung 5.16: Arrheniusauftragung der Wechselstromleitfähigkeiten σ' unterschiedlicher Frequenzen des gemahlene und des getemperten LiBO_2 . Die Darstellung soll einen direkten Vergleich des Verhaltens aller Proben ermöglichen.

die Wechselstromaktivierungsenergie $E_{\sigma'}^{AC}$. Häufig beeinflusst die Meßfrequenz das Erscheinungsbild der Auftragung. In Abbildung 5.16 werden für die einzelnen Proben die Kurvenverläufe von vier Frequenzen (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz) darstellt. Am auffälligsten ist, daß sich, bis auf wenige Ausnahmen, bei hohen Temperaturen die Kurven aller Frequenzen und ihre Steigungen annähern. Die Werte der in diesem Bereich ermittelten Aktivierungsenergien $E_{\sigma'_h}^{AC}$ um 750 meV entsprechen im Rahmen der Fehler den Gleichstromaktivierungsenergien (vgl. Tabelle 5.2), bei niedrigen Frequenzen beginnt dieser Bereich schon bei tieferen Temperaturen als bei hohen Frequenzen, die auswertbare Gerade ist somit deutlich länger. Die Annäherung an den Gleichstromwert verwundert nicht, da sowohl mit abnehmender Frequenz als auch mit zunehmender Temperatur der beobachtbare, zurückgelegte Diffusionsweg immer weiter wird. Am Ende der Geraden ist, außer im Falle des 48 h gemahlten LiBO_2 , bei tieferen Temperaturen zunächst ein starkes Abflachen der Kurven zu sehen, mit weiter abnehmender Temperatur nimmt dann die Steigung wieder zu. Bei Temperaturen unterhalb dieser Krümmungen liegen die Meßpunkte der jeweiligen Frequenz in den Ortskurven auf dem ersten Halbkreis und gehen bei höheren Temperaturen auf den zweiten Halbkreis über. Im Kurvenverlauf der 48 h gemahlten Probe ist die Krümmung wenig ausgeprägt. Die Aktivierungsenergien $E_{\sigma'_l}^{AC}$ der Gebiete unterhalb der Krümmung streuen um 450 meV. Die in Abb. 5.16 und in Tabelle 5.2 festzustellenden Anomalien der Kurvenform lassen sich durch den Vergleich mit der doppeltlogarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit σ' gegen die Frequenz ν (Abb. 5.9 und 5.10) erklären: Die 1 MHz-Kurve der getemperten Probe wird bei tiefen Temperaturen von Leitungsinduktivitäten beeinflusst (Maximum bzw. Abflachung in Abb. 5.10), bei hohen Temperaturen wird das „Gleichstrom“plateau nicht erreicht, die Aktivierungsenergie $E_{\sigma'_h}^{AC}$ hat daher einen niedrigen, $E_{\sigma'_l}^{AC}$ entsprechenden Wert. Die geringe Steigung der 1 kHz-Kurve des 24 h gemahlten LiBO_2 bei hohen Temperaturen ist auf den Einfluß von Elektrodenprozessen bei niedrigen Frequenzen zurückzuführen, da in Abb. 5.9 die 1 kHz-Punkte mit zunehmender Temperatur vom Plateau auf den zu niedrigeren Frequenzen hin abfallenden Ast der Leitfähigkeitskurven wandert. Die die Geraden der Aktivierungsenergien $E_{\sigma'_h}^{AC}$ bildenden Punkte liegen für alle Proben auf den Plateaus in Abb. 5.9 und 5.10. Daß die Hochtemperaturaktivierungsenergien des 12 h und des 24 h gemahlten LiBO_2 bei 1 MHz niedriger als alle anderen Werte sind, kann dadurch erklärt werden, daß hier nur wenige Punkte zur Anpassung zur Verfügung stehen, die Steigungen daher schon von der Krümmung des Kurvenverlaufes beeinflusst werden.

Modulus - Temperaturabhängigkeit des Realteils des spezifischen Widerstandes

Der elektrische Modulus hängt über

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM'' \quad (5.33)$$

mit dem spezifischen Widerstand $\rho = K \cdot Z$ zusammen. Für die Parallelschaltung des Widerstandes R mit dem Kondensator C ergibt sich nach Gleichung (5.26) mit $\tau = RC$:

$$M' + iM'' = \frac{C_0 R \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{C_0 R \omega}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (5.34)$$

Die Gleichung für den Imaginärteil des Modulus M''

$$M'' = \text{const.} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{mit} \quad \text{const.} = \frac{C_0}{C} \quad (5.35)$$

hat damit dieselbe Form wie der Imaginärteil der Suszeptibilität χ'' nach Gleichung (5.14). Die Division von M'' durch ω führt zu einem der Spektralen Dichte der NMR entsprechenden Ausdruck (Gleichung (4.24)):

$$\frac{M''}{\omega} \propto \rho' \propto \frac{\tau_\sigma}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}. \quad (5.36)$$

Der Index σ soll den Unterschied zur NMR-Korrelationszeit τ_c verdeutlichen, τ_σ wird Leitfähigkeitsrelaxationszeit genannt. Die logarithmische Auftragung des Realteils des spezifischen Widerstandes ρ' gegen die inverse Temperatur T^{-1} sollte folglich ein der logarithmischen Auftragung der Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} gegen die inverse Temperatur T^{-1} analoges Bild ergeben [80]. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Temperaturabhängigkeit von τ_σ ebenfalls einem Arrheniusgesetz gehorcht.

Abbildung 5.17 zeigt, insbesondere für das 48 h gemahlene LiBO_2 , die zu erwartenden, charakteristischen Kurvenverläufe mit einem Maximum zwischen einer steilen Hochtemperatur- und einer flacheren Tieftemperaturflanke. Die aus der Steigung der Hochtemperaturflanke bestimmten, um 700 meV schwankenden Aktivierungsenergien $E_h^{\rho'}$ stimmen im Rahmen der Fehler mit den Gleichstromaktivierungsenergien E_σ^{DC} überein (vgl. Tabelle 5.2). Bei hohen Frequenzen verschiebt sich das Maximum zu höheren Temperaturen, so daß niedrigere Werte für $E_h^{\rho'}$ bestimmt werden, da die angepaßten Datenpunkte zu nah am Maximum liegen. Die an den Kurvenverläufen festzustellenden Anomalien wurden bereits im vorherigen

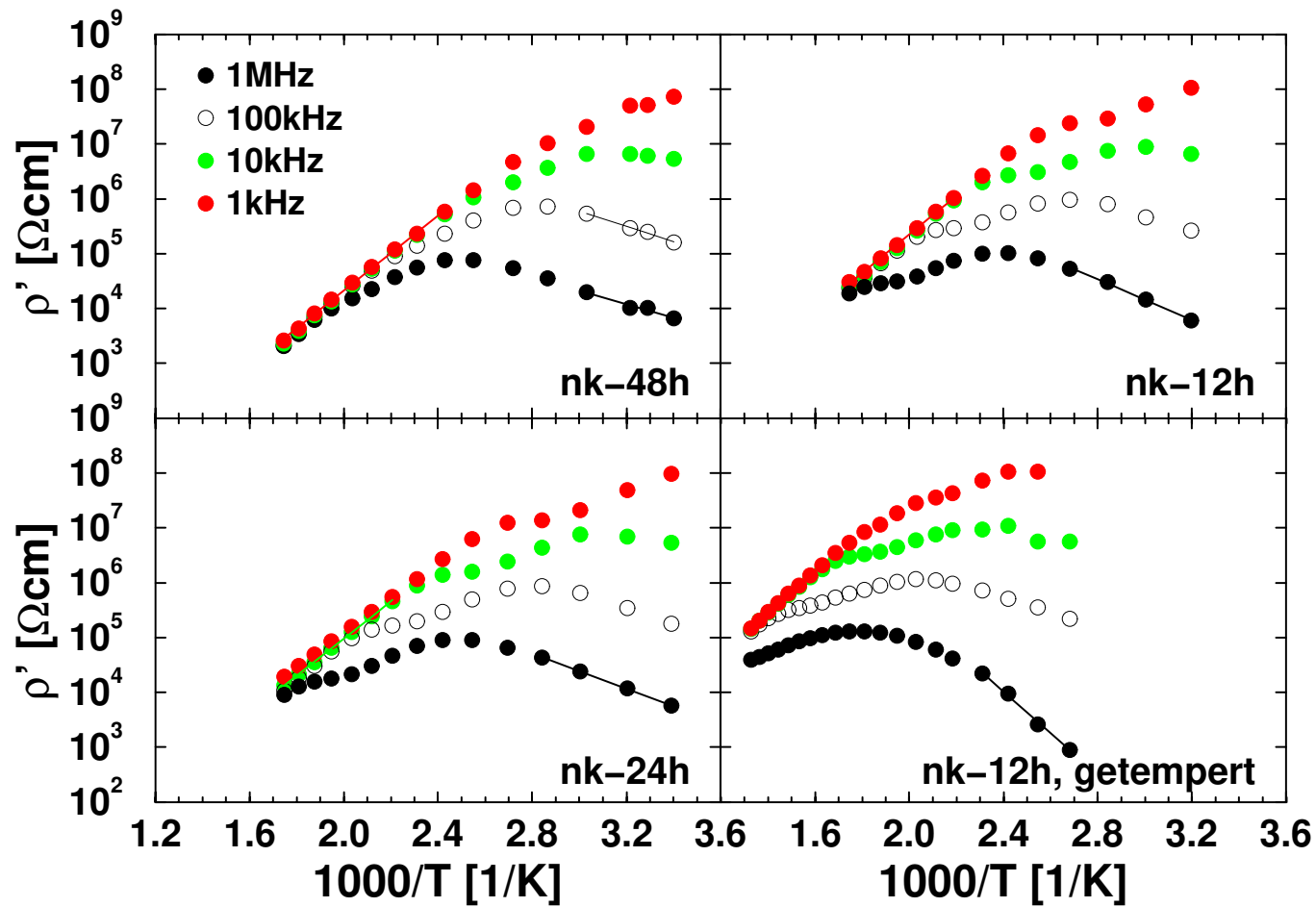


Abbildung 5.17: Arrheniusauftragung der Wechselstromwiderstände ρ' unterschiedlicher Frequenzen des gemahlene und des getemperten LiBO_2 . Die Kurven zeigen die für die analoge Auftragung der Spin-Gitter-Relaxationsrate zu erwartende Form. Die Darstellung soll einen direkten Vergleich der Kurvenverläufe aller Proben ermöglichen.

Abschnitt beschrieben und erklärt. Das 48 h gemahlene LiBO_2 zeigt bei niedrigen Frequenzen gut ausgeprägte Tieftemperaturflanken, deren Aktivierungsenergien $E_i^{\rho'}$ um 260 meV den aus der Tieftemperaturflanke der Relaxationszeitmessungen für E_i^{NMR} bestimmten Werten entsprechen. Bei den anderen Proben sind die Tieftemperaturflanken nicht so deutlich vom Gebiet des Maximums zu trennen; daß teilweise ebenfalls Werte um 260 meV ermittelt werden, scheint deshalb zufälliger als im Fall der 48 h gemahlene Probe zu sein. Analog der Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate (Abschnitt 4.6.4) sollte sich für den Realteil des spezifischen Widerstandes ρ' im Bereich der Tieftemperaturflanke aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von ρ' gegen die Meßfrequenz ν aus der Steigung der Exponent β bestimmen lassen. Für das 48 h gemahlene LiBO_2 erhält man bei Temperaturen von 294 K bis 311 K Werte um 1.42 für β und damit eine gute Übereinstimmung mit dem Exponenten der Relaxationszeitmessungen. Stellt man den Imaginärteil des elektrischen Modulus M'' als Funktion der logarithmierten Frequenz ν dar, dann sollte nach Gleichung (5.35) ein symmetrisches Maximum mit den Flankensteigungen 1 entstehen. Aus der Frequenz des Maximums ν_{max} wird die Leitfähigkeitsrelaxationszeit $\tau_\sigma = 1/2\pi\nu_{max}$ berechnet. Das Maximum verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen, so daß sich aus der Temperaturabhängigkeit von τ_σ ebenfalls die Gleichstromaktivierungsenergie gewinnen läßt:

$$\tau_\sigma = \tau_{\sigma,0} \exp\left(\frac{E_\sigma^{DC}}{kT}\right). \quad (5.37)$$

Abbildung 5.18 zeigt diese Temperaturabhängigkeit des Maximums des Modulus am Beispiel des 48 h gemahlene LiBO_2 . Es wird deutlich, daß zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_σ^{DC} nur wenige Datenpunkten herangezogen werden können. Dadurch schwanken die Werte von E_σ^{DC} für die gemahlene Proben zwischen 600 und 720 meV und es ergibt sich mit 910 meV ein sehr hoher Wert für das getemperte, 12 h gemahlene LiBO_2 .

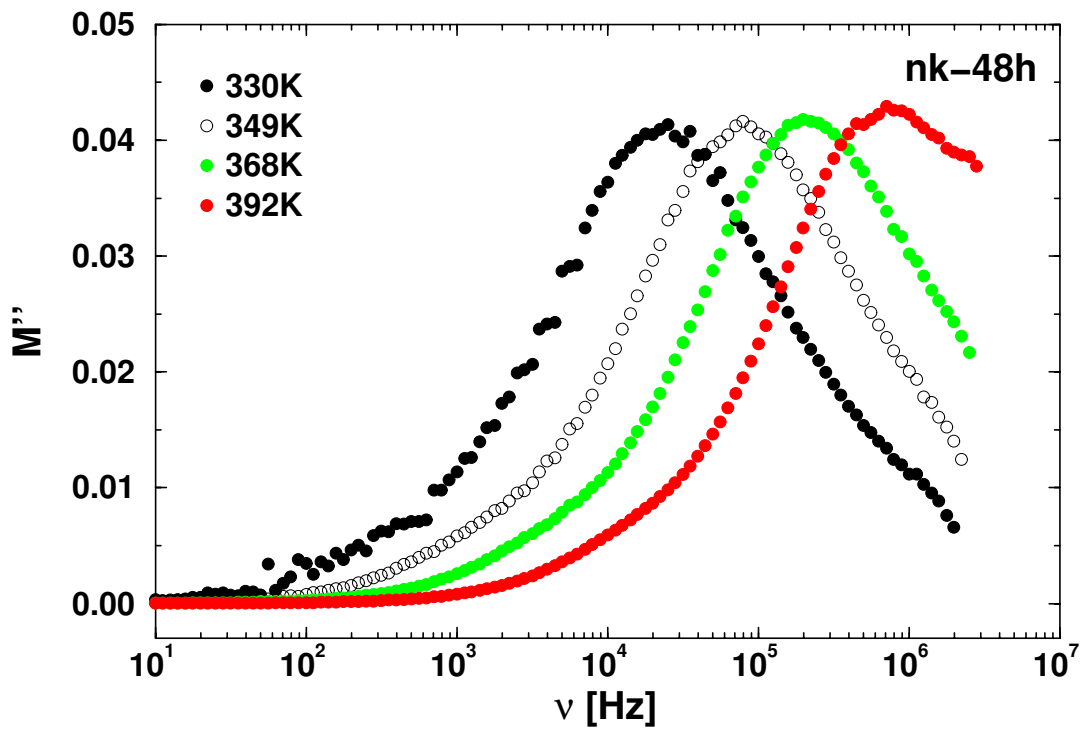


Abbildung 5.18: Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils des elektrischen Modulus M'' von 48 h gemahlenem LiBO_2 . Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen.

Kapitel 6

Infrarot-Spektroskopie

6.1 Grundlagen

Ebenso wie elektromagnetische Strahlung im Falle der Kernresonanzspektroskopie Übergänge von Spins zwischen Zeeman-Niveaus induziert, kann sie auch Schwingungen und Rotationen in Molekülen anregen. Die Anregung der Schwingungen bzw. Rotationen ist typischerweise im infraroten Spektralbereich zu beobachten (vgl. Abbildung 6.1). Die Infrarot-Strahlung wird allerdings nur dann absorbiert, wenn die anzuregende Schwingung eine Änderung des Dipolmomentes im Molekül hervorruft, bzw. das zur Rotation anzuregende Molekül ein Dipolmoment aufweist. Je größer die Änderung des Dipolmomentes ist, umso intensiver ist die Absorptionsbande. Die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls wird klassisch nach dem Modell des harmonischen Oszillators berechnet:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.1)$$

Die Kraftkonstante k repräsentiert die Stärke der Bindung, μ ist die reduzierte Masse. Wird die molekulare Bewegung über quantenmechanische Modelle beschrieben, dann erhält man für die Energieeigenwerte des eindimensionalen harmonischen Oszillators

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots \quad (6.2)$$

und für die Rotationsenergieeigenwerte eines Moleküls

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und } I = \mu r^2. \quad (6.3)$$

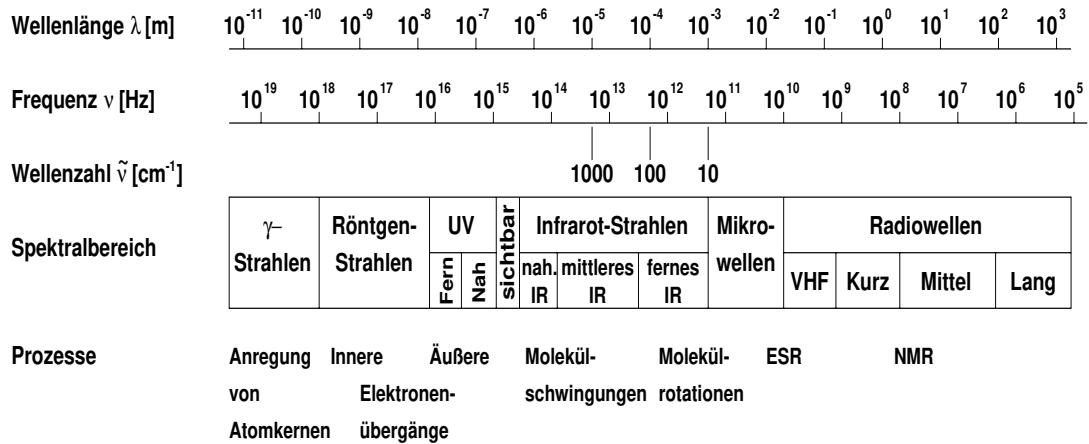


Abbildung 6.1: Das elektromagnetische Spektrum. Nach [85].

Hier ist ν die Schwingungsquantenzahl, I das Trägheitsmoment und J die Rotationsquantenzahl.

Die Lage und die Intensität der Absorptionsbanden sind für die jeweilige Substanz und ihre Strukturgruppen charakteristisch, so daß mit Hilfe der IR-Spektroskopie Substanzen identifiziert bzw. Aussagen über ihre Konstitution getroffen werden können.

Auf dem Gebiet der Festkörperspektroskopie hat sich die Hard-Mode-Spektroskopie an KBr-Preßlingen (vgl. Abschnitt 6.2) als eine wichtige Methode zur Untersuchung von strukturellen Änderungen im Nahordnungsbereich erwiesen [86]. So können z.B. an Silikaten Strukturänderungen auf einer Längenskala von 3 nm experimentell nachgewiesen werden, während die Röntgendiffraktometrie mit ihrer wesentlich höheren Kohärenzlänge (> 20 nm) derartige lokalen Prozesse nicht erfassen kann [87].

In Infrarot-Spektren wird üblicherweise die Transmission τ (engl.: *transmittance*), d.h. der von der Probe durchgelassene Anteil der Strahlung $\tau = I/I_0$, als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ dargestellt. Die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ist nach $E = h\nu = hc\tilde{\nu}$ proportional zur Energie. Wenn Reflexionseffekte vernachlässigt werden können, kann τ nach dem Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz [89] definiert werden:

$$\tau = \frac{I}{I_0} = 10^{-E} = 10^{-\epsilon cd} = 10^{-ad}. \quad (6.4)$$

Hierbei sind I_0 und I die Intensitäten der Strahlung vor bzw. hinter der Probe. E ist die dekadische Extinktion (*absorbance*), ϵ der dekadische Extinktionskoeffizient (*molar decadic absorption coefficient*), c die Konzentration, d die Dicke der

Probe und a der Absorptionskoeffizient (*linear decadic absorption coefficient*) für reine Proben. Bei den hier vorgestellten Messungen wird der Absorptionskoeffizient a gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

In Abbildung 6.2 werden die wichtigsten Komponenten eines Infrarot-Spektrometers schematisch dargestellt. Zur Aufnahme eines Infrarot-Spektrums muß die von der Strahlungsquelle emittierte polychromatische Strahlung spektral zerlegt werden.

In dispersiven Spektrometern wird dazu ein Prismen- oder Gittermonochromator verwendet und das Spektrum als Funktion der Wellenlänge bzw. Wellenzahl gemessen.

In FT-IR-Spektrometern werden einzelne Wellenlängen durch die Fouriertransformation eines Interferogramms separiert. Ein Interferogramm entsteht, wenn die optische Wegdifferenz zwischen zwei interferierenden Strahlen verändert und die daraus resultierende Änderung der Intensität als Funktion der Wegdifferenz detektiert wird. Anhand der Skizze des Michelson-Interferometers (Abbildung 6.3) läßt sich dieses Prinzip erläutern: Die von der Quelle ausgesandte Strahlung wird durch einen Strahlenteiler in zwei Teilstrahlen aufgetrennt, diese werden an einem festen und einem beweglichen Spiegel reflektiert. Nach einem erneuten Passieren des Strahlenteilers interferieren die rekombinierten Teilstrahlen. Durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels wird die optische Weglänge in diesem Interferometerarm und damit die Weglängen- und Phasendifferenz der Teilstrahlen geändert, wodurch die Interferenzamplitude beeinflußt wird. Für ein monochromatisches Eingangssignal ergibt sich eine Cosinusfunktion als Interferogramm: Bei einem optischen Wegunterschied von Null ($x = 0$) addieren sich die Wellenmaxima der Teilstrahlen, bei $x = \frac{\lambda}{2}$ löschen sich die Teilstrahlen aus. Das Interferogramm polychromatischer Strahlung entsteht durch die Überlagerung der Cosinussignale der enthaltenen Frequenzen. Beim Durchtritt der Strahlung durch die Probe ändert sich das Interferogramm auf eine für die Substanz charakteristische Art. Die Fouriertransformation der Interferogramme liefert dann die IR-Spektren, ebenso wie im Falle der Kernresonanzspektroskopie das Spektrum die Fouriertransformierte des FIDs (welcher manchmal auch als Interferogramm bezeichnet wird [49]) ist. Das Interferometer ersetzt also in *FT-IR-Spektrometern* die Monochromatoren der dispersiven Geräte.

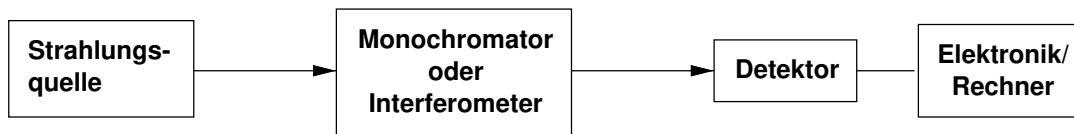


Abbildung 6.2: **Komponenten eines IR-Spektrometers.**

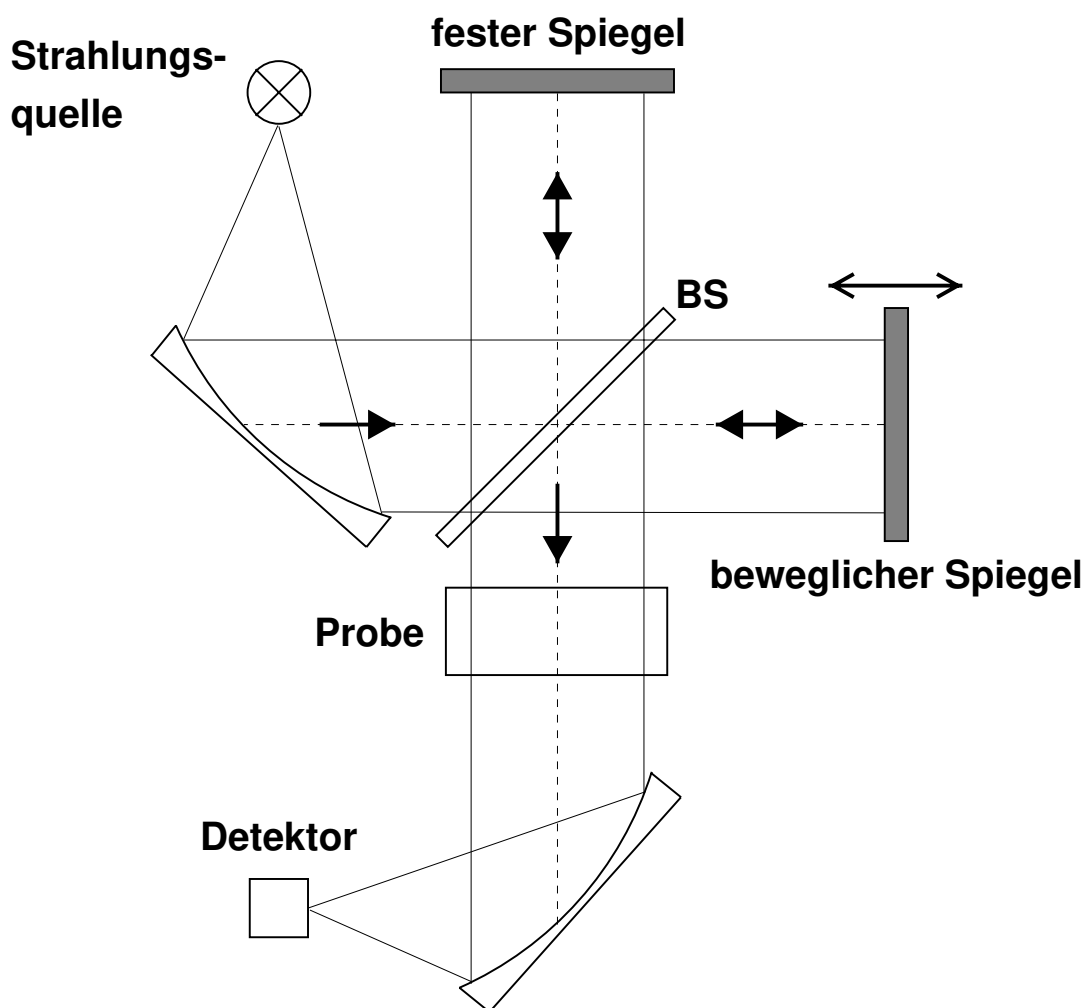


Abbildung 6.3: **Schema eines Michelson-Interferometers.** Nach [88]. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Im Unterschied zu den dispersiven Spektrometern, in denen häufig I und I_0 über einen Probe- und einen Vergleichsstrahl (Zweistrahilverfahren) gemessen werden, sind FT-IR-Spektrometer meistens Einkanalgeräte. Zunächst wird ein Referenzspektrum (I_0) z.B. einer reinen KBr-Tablette aufgenommen und im Rechner abgespeichert, dann erst werden die Spektren der Proben (I) gemessen, die reine Probenabsorption ergibt sich aus der Division von Proben-Einkanal- und Referenz-Einkanalspektrum.

6.2 Experimentelles

6.2.1 Proben

Alkalihalogenide zeigen bei Drücken von 0.7 bis 1.0 GPa kalten Fluß und können beim Pressen zu durchsichtigen Tabletten geformt werden. Pulverisierbare Feststoffe lassen sich durch Mitpressen in eine solche Matrix einbetten. In der IR-Spektroskopie wird üblicherweise Kaliumbromid verwendet, dessen Durchlässigkeit Messungen bis zu einer minimalen Wellenzahl von 220 cm^{-1} ermöglicht. Da KBr hygroskopisch ist, wird es vor der Herstellung eines Preßlings getrocknet und im Trockenschrank bei Temperaturen über 100°C gelagert. Während des Preßvorganges wird das Preßwerkzeug evakuiert, um eine Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden. Zur Vermeidung von Streueffekten an eingebetteten Probenkörnern, wird üblicherweise die Probe zunächst im Achatmörser fein gemörsert, bevor sie dort durch weiteres Reiben mit dem KBr möglichst homogen vermischt wird. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben (mit Ausnahme des Glases) bereits fein gemahlen waren, wurden die teilweise verklumpten Pulver nur zerrieben und dann mit dem KBr homogenisiert. Die hier verwendeten Tabletten hatten einen Durchmesser von 13 mm und wurden aus ca. 2 mg Probensubstanz auf 200 mg KBr hergestellt. Die IR-Messungen wurden unmittelbar nach der Herstellung des jeweiligen Preßlings durchgeführt, danach wurden die Tabletten in Schnappdeckelgläschen in verschließbaren Kunststofftüten über Silicagel aufbewahrt.

6.2.2 Spektrometer

Die IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS66v/S-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Um Störungen der Spektren durch die Laboratmo-

sphäre (CO₂, H₂O) auszuschließen, wurde der Strahlengang und die Probenkammer dieses Gerätes mit trockener Luft gespült und anschließend evakuiert. Gemessen werden Einkanalspektren, das eigentliche Probenspektrum ist der Quotient aus Proben- und KBr-Referenz-Einkanalspektrum. Durch diese Division werden Hintergrundabsorptionen (Referenz-Einkanalspektrum) im Proben-Einkanalspektrum von den reinen Probenabsorptionen abgetrennt. Als Strahlenquelle diente im gesamten Frequenzbereich ein Globar, detektiert wurde die transmittierte Strahlung mit Hilfe von pyroelektrischen DTGS-Strahlungsempfängern. Die Messungen im mittleren IR wurden mit einem KBr/Ge-Strahlenteiler durchgeführt, im fernen IR wurde eine 6 μm Mylar-Folie verwendet. Die spektrale Auflösung betrug 2 cm^{-1} , die Spektren entstanden durch die Mittelung von 32 (MIR) bzw. 16 (FIR) Scans.

6.3 Ergebnisse

Wie aus [20] eindrucksvoll hervorgeht, lassen sich die einzelnen Modifikationen des LiBO₂ (vgl. Kapitel 3) über die charakteristischen Schwingungsbanden ihrer unterschiedlichen Struktureinheiten mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie nachweisen.

Das Spektrum des Glases zeigt eine breite Einhüllende dieser Banden, das Glas besteht demnach aus den Struktureinheiten aller kristallinen Modifikationen. Abbildung 6.4 illustriert die Überlagerung der Banden der kristallinen LiBO₂-Modifikationen im Spektrum des Glases. In den das α -LiBO₂ aufbauenden [BO₃]-Dreiecken werden bei 1150 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} B-O-Streckschwingungen angeregt. Zwischen 600 cm^{-1} und 750 cm^{-1} lassen sich die Banden auf Deformationsschwingungen zurückführen, während unterhalb von 600 cm^{-1} Wechselwirkungen zwischen (bewegten) Lithiumionen und dem Kristallgitter nachzuweisen sind [20, 90, 91]. Im Falle des γ -LiBO₂ sind die B-O-Streckschwingungen des [BO₄]-Tetraeders bei 800 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} zu beobachten. Die β' -Modifikation wurde durch Tempern des Glases bei 410°C gewonnen.

Da das kristalline Ausgangsmaterial vorwiegend aus α -LiBO₂ besteht, sollte bei 800 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} eine Bande sichtbar werden, wenn durch die Umordnung von Bindungen [BO₃]- zu [BO₄]-Einheiten isomerisieren. Die IR-Spektroskopie ist demzufolge eine ideale Methode, um den Einfluß des Mahlprozesses auf die Struktur des LiBO₂ zu verfolgen.

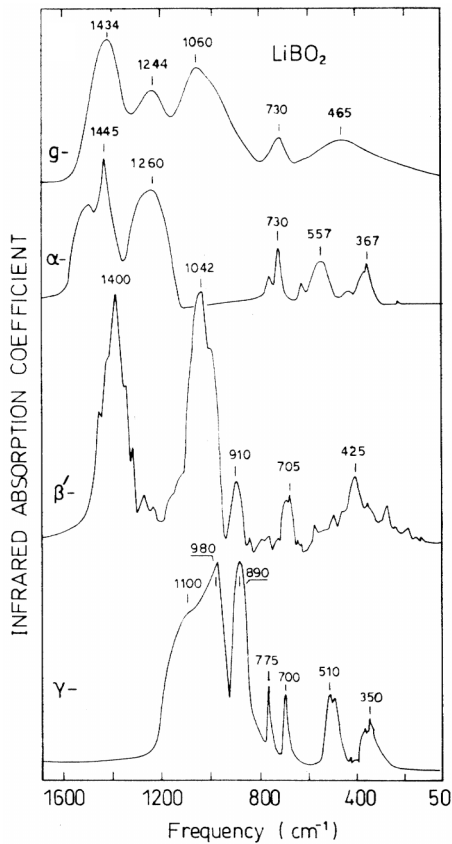


Abbildung 6.4: IR-Spektren von glasigem, α -, β' - und γ -LiBO₂. Die Abbildung wurde [20] entnommen.

6.3.1 Einfluß der Mahldauer auf das Erscheinungsbild der Spektren

Glasiges Lithiummetaborat

Die rechte Seite von Abbildung 6.5 zeigt die für das LiBO₂-Glas typischen Spektren mit ihren breiten und stark überlappenden Banden. Die Spektren entsprechen den in [20] (vgl. Abbildung 6.4) und [17] vorgestellten LiBO₂-Glas-Spektren. Sowohl im ungemahlene als auch im gemahlene Glas sind [BO₃]-Dreiecke und [BO₄]-Tetraeder die wichtigsten Struktureinheiten: Die Peaks bei 1430 cm⁻¹ und 1230 cm⁻¹ werden in [92] auf Streckschwingungen von [BO₃] in Metaboratketten, der breite Peak um 1000 cm⁻¹ auf [BO₄] in Diborat-Gruppen (vgl. Abb. 3.3) zurückgeführt. Bei 720 cm⁻¹ werden in Metaboratketten Deformationsschwingungen angeregt, die Vibration von Lithiumkationen auf ihren Plätzen im Netzwerk ist bei 450 cm⁻¹ zu beobachten.

Die geringere Intensität des Spektrums des ungemahlene Glases ist durch Streuverluste an den relativ groben Glaskörnern in der Kaliumbromidmatrix zu er-

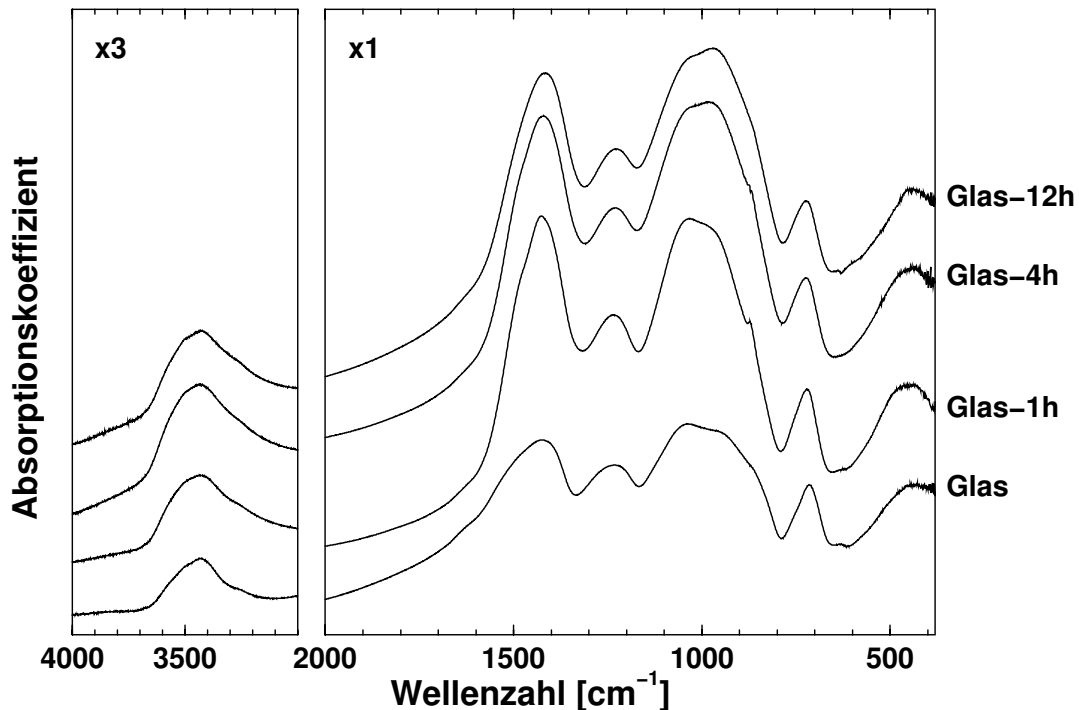


Abbildung 6.5: **IR-Spektren von glasigem Lithiummetaborat unterschiedlicher Mahldauern.** Die Intensitäten der Banden im linken Bild wurden gegenüber dem rechten dreifach vergrößert. Um die Spektren übereinander darstellen zu können, wurden in beiden Bildern konstante Werte zu den Meßwerten addiert (Verschiebung entlang der y-Achse), daher fehlt die Skalierung der y-Achse. Der direkte Anschluß der Banden im linken Bild an die Banden im rechten Bild dient nur der Zuordnung der Banden zur jeweiligen Substanz (Beschriftung am rechten Bildrand) und repräsentiert nicht den tatsächlichen Verlauf der Spektren in diesem Bereich.

klären. Daher dient im Folgenden das Spektrum des 1 h gemahlten Glases als Vergleichsspektrum.

Das Mahlen des LiBO_2 -Glases hat einen Einfluß auf die Form der Banden: Im 1 h gemahlten Glas zeigt die breite Bande um 1000 cm^{-1} ein absolutes Maximum bei 1040 cm^{-1} und ein relatives Maximum bei 970 cm^{-1} . Nach längerem Mahlen ändern sich die Intensitäten dieser Maxima relativ zueinander, das absolute Maximum ist nun bei 970 cm^{-1} zu beobachten. Dieser Effekt kann auf eine durch das Mahlen hervorgerufene Änderung der Nahordnung zurückgeführt werden. Es ist wahrscheinlich, daß vor allem die Nahordnung im Bereich der Grenzflächen

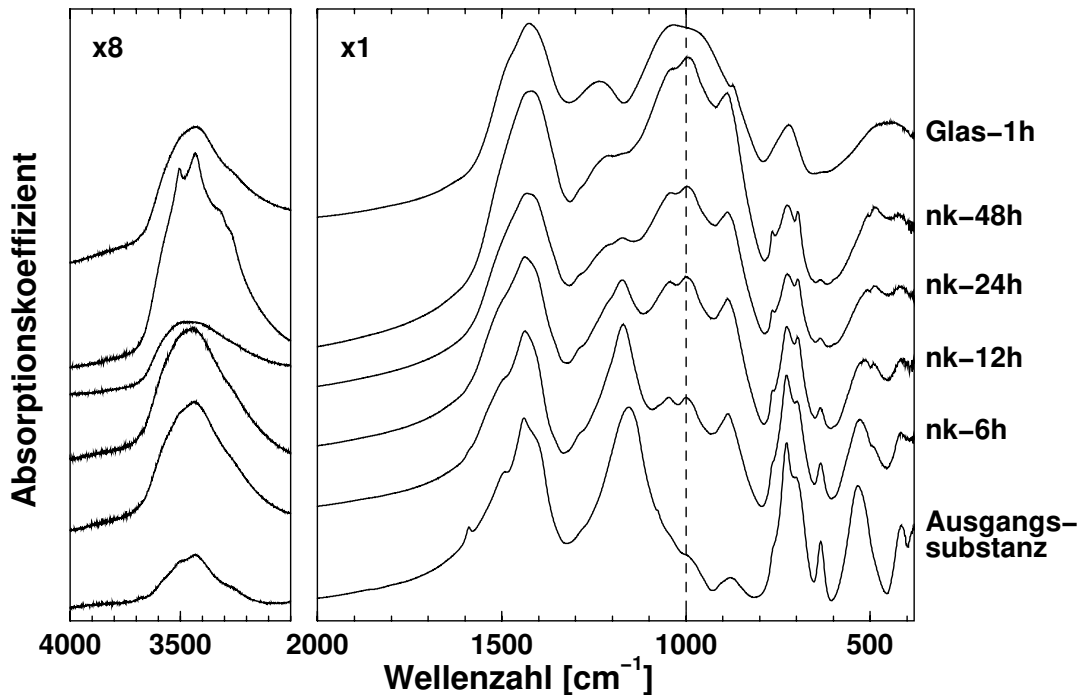


Abbildung 6.6: **IR-Spektren von Lithiummetaborat unterschiedlicher Mahldauern.** Die Intensitäten der Banden im linken Bild wurden gegenüber dem rechten achtfach vergrößert. Um die Angleichung der Form der Spektren an das Glasspektrum zu verdeutlichen, wird zusätzlich das Spektrum des 1 h gemahlene Glas dargestellt, die gestrichelte Linie unterstreicht das Wachstum der Bande bei 1000 cm^{-1} .

davon betroffen ist. Außerdem ist eine Intensitätsveränderung der Banden bei 1430 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} festzustellen, der Anteil von $[\text{BO}_4]$ -Einheiten nimmt offenbar auf Kosten von $[\text{BO}_3]$ -Gruppen zu.

Die linke Seite von Abb. 6.5 stellt die durch O-H-Valenzschwingungen hervorgerufene Bande um 3430 cm^{-1} , bezogen auf die rechte Seite des Bildes, vergrößert dar. Diese Bande kann durch Wasserspuren in KBr-Presslingen oder durch Kristallwasser in der Probe verursacht werden [93]. Außerdem werden symmetrische Valenzschwingungen des OH in $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ für Peaks bei 3420 cm^{-1} verantwortlich gemacht [94]. Wie man den Spektren entnehmen kann, führt die Zunahme der Mahldauer nicht zu einer verstärkten Anlagerung von Wasser.

Nanokristallines Lithiummetaborat

Das in Abbildung 6.6 unten dargestellte Spektrum der Ausgangssubstanz stimmt gut mit den in der Literatur vorgestellten Spektren von α -LiBO₂ in KBr überein [17, 91]: Neben den für die [BO₃]-Baugruppen der α -Modifikation charakteristischen Banden bei 1440 cm⁻¹ und 1160 cm⁻¹ (B-O_{ext}- bzw B-O_{Brücke}-Streckschwingungen) sowie 730 cm⁻¹ und 635 cm⁻¹ (Deformation) sind auch die für die [BO₄]-Einheiten des γ -LiBO₂ typischen Peaks bei 880 cm⁻¹, 770 cm⁻¹ und 700 cm⁻¹ zu sehen.

In [20] und [92] wird auf Unterschiede der durch Transmissionsmessungen an KBr-Preßlingen und durch Reflexionsmessungen an Pellets gewonnenen Spektren des α -LiBO₂ hingewiesen: Anstelle des Peaks bei 1160 cm⁻¹ wird bei Reflexionsmessungen eine Absorptionsbande bei 1260 cm⁻¹ (vgl. Abb. 6.4) beobachtet, die Autoren begründen diese Abweichung mit Hydrolyse des α -LiBO₂ im KBr und versuchen dies über ein Spektrum eines im Labor gelagerten, partiell hydrolysierten Pellets zu belegen. Dieses Spektrum (in [92]) entspricht meiner Einschätzung nach zu stark dem Spektrum der wasserfreien Probe, um die Unterschiede zum KBr-Preßling eindeutig auf Hydrolyse zurückzuführen. Ich halte eine Beeinflussung der Spektren durch die verschiedenartigen Aufnahmetechniken für wahrscheinlicher, da durch die hier vorgestellten Messungen (s.u.) gezeigt wird, daß sich die Intensität des Peaks bei 1160 cm⁻¹ durch Wassereinlagerung im KBr nicht verändert.

Betrachtet man die Auswirkung des Mahlens auf das Erscheinungsbild der Spektren, dann ist die Entstehung einer breiten Bande bei 1000 cm⁻¹ nach einer Mahldauer von 6 h und ihr weiteres Wachsen mit zunehmender Mahldauer auffällig. Die Form der Spektren des gemahlene LiBO₂ gleicht sich an die Form der Glasspektren an. Da die Bande um 1000 cm⁻¹ üblicherweise Streckschwingungen in [BO₄]-Tetraedern zugeordnet wird, müssen diese durch den Mahlprozeß erzeugt werden, das Mahlen induziert folglich die Umordnung von Bindungen im LiBO₂. Der Peak bei 1160 cm⁻¹ wird von der breiten Bande um 1000 cm⁻¹ überdeckt, die sich dafür herausbildende Schulter bei 1220 cm⁻¹ deutet darauf hin, daß die Metaboratketten im gemahlene α -LiBO₂ strukturell denen des Glases (1230 cm⁻¹) ähneln. Es ist anzunehmen, daß die nahezu koplanaren Ketten des Kristalls beim Mahlen verdrillt und zerteilt werden. Die Feinstruktur der Banden bei 1000 cm⁻¹ und 720 cm⁻¹ wird durch das weiterhin vorhandene γ -LiBO₂ hervorgerufen. Die linke Seite von Abb. 6.6 belegt, daß die Bande

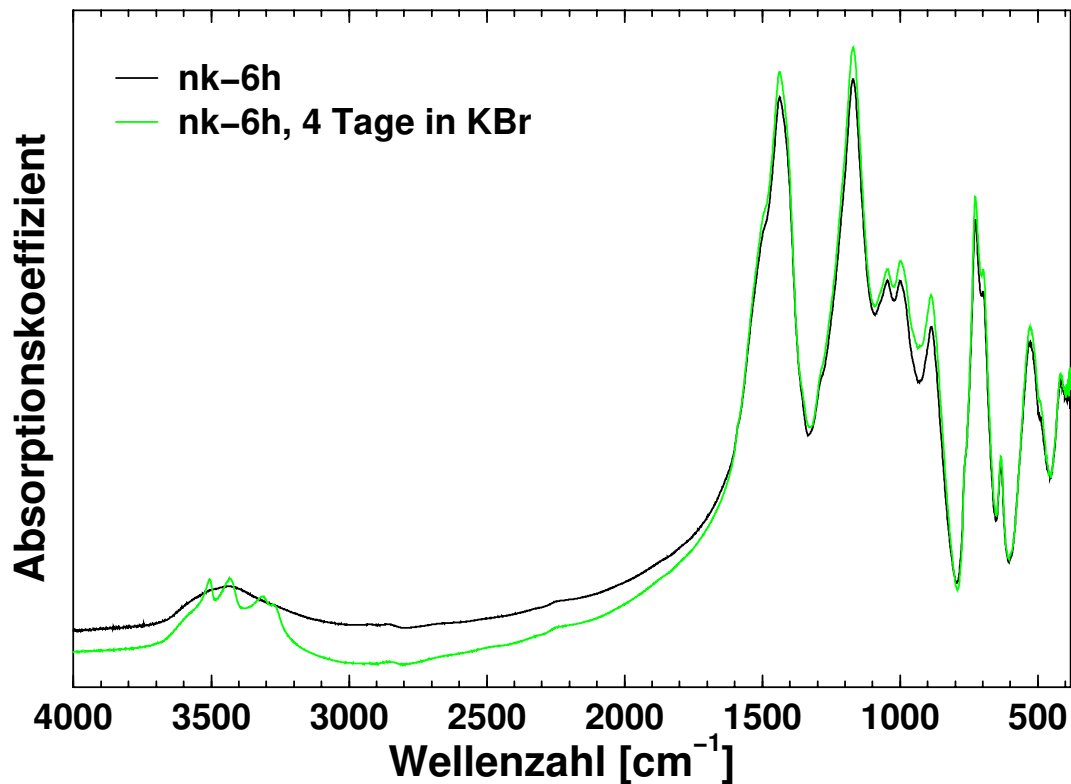


Abbildung 6.7: **IR-Spektren von 6 h gemahlenem, nanokristallinem Lithiummetaborat.** Durch mehrtägige Lagerung des KBr-Preßlings wird Wasser aufgenommen, was sich anhand der Banden bei 3430 cm^{-1} zeigt.

bei 3430 cm^{-1} nicht simultan mit der Bande um 1000 cm^{-1} zunimmt. Damit ist diese eindeutig auf einen glasigen Anteil im gemahlenden LiBO_2 und nicht auf eine hydrolysebedingte Umwandlung von $[\text{BO}_3]$ in tetragonal koordiniertes Bor zurückzuführen. Dieser Sachverhalt wird durch Abbildung 6.7 unterstützt: Obwohl die Intensität der Bande bei 3430 cm^{-1} durch fortschreitende Hydrolyse bei Aufbewahrung des KBr-Preßlings zunimmt und sich Feinstrukturen ausbilden, verändert sich die Höhe der Bande bei 1000 cm^{-1} relativ zu der des Peaks bei 1160 cm^{-1} nicht.

Im fernen Infrarot lassen sich die einzelnen Banden der Spektren mit zunehmender Mahldauer immer weniger auflösen, so daß die Spektren des gemahlenden LiBO_2 immer mehr den Spektren des Glases ähneln (siehe Abbildung 6.8). Da in diesem Frequenzbereich Schwingungen der Kationen um ihre Gitterplätze erfaßt werden, liegt die Vermutung nahe, daß der Mahlprozeß zu einer breiten Verteilung

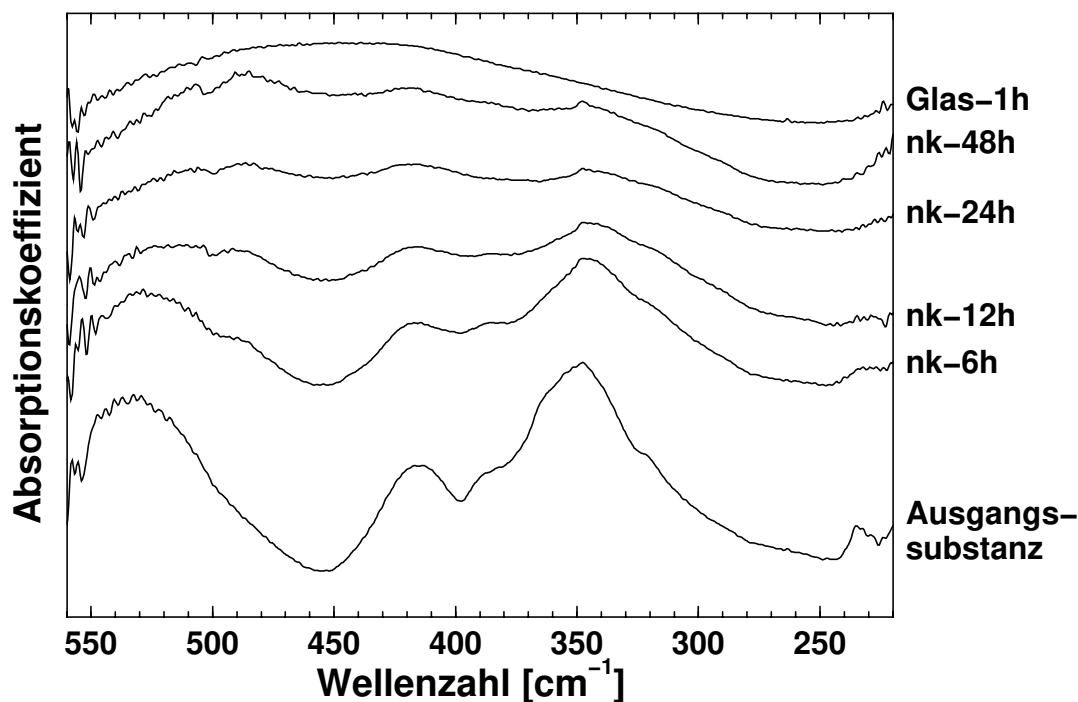


Abbildung 6.8: **FIR-Spektren von Lithiummetaborat unterschiedlicher Mahldauern.** Um die Angleichung der Form der Spektren an das Glasspektrum zu verdeutlichen, wird zusätzlich das Spektrum des 1 h gemahlene Glases dargestellt.

der im Kristall wohldefinierten Kationenumgebungen führt.

6.3.2 Einfluß der Mahldauer auf den Anteil der amorphen Komponente

Der Anteil des α -LiBO₂ in der gemahlene Substanz kann mit Hilfe des Peaks bei 635 cm⁻¹ in Abbildung 6.6 abgeschätzt werden: Nach einer Mahldauer von 6 h ist seine Intensität auf 56%, nach 12 h auf 32%, nach 24 h auf 12% und nach 48 h auf 7% des Wertes der Ausgangssubstanz gesunken.

Die mit einer derart starken Abnahme des kristallinen Anteils einhergehende starke Zunahme der glasigen Komponente steht zunächst im krassen Widerspruch zu den Ergebnissen der NMR- und der Röntgenmessungen (vgl. Abschnitt 4.5.2). Dieser Widerspruch läßt sich jedoch lösen, wenn man berücksichtigt, daß bei Temperaturen um 380 K aufgenommene NMR-Spektren ausgewertet wurden. Bei

höheren Temperaturen gleichen sich die NMR-Spektren des nanokristallinen und des glasigen LiBO_2 . Es ist zu vermuten, daß ein kontinuierlicher Übergang der Struktur zwischen Korninnerem und dem Zentrum der Grenzflächen existiert, d.h. der Ordnungsgrad von Bulk zu Grenzfläche stetig abnimmt. Bei 380 K tragen nur die Teilchen in den Bereichen großer Unordnung zur Linienverschmälerung bei, die Sonden in geordneteren Regionen der Grenzfläche werden dem Korn zugeordnet, da ihre Sprünge noch nicht aktiviert sind. Im Falle der Röntgenbeugung scheint der Wert von 1 nm für die Dicke der Grenzflächen zu gering gewählt zu sein. Auch die Beobachtung, daß die Beugungsreflexe nach einer Mahldauer von 24 h nahezu im Untergrund verschwinden und nicht mehr auszuwerten sind, die Substanz also nahezu röntgenamorph wird, stützt die Vermutung, daß die in Abschnitt 4.5.2 angegebenen Grenzflächenanteile zu niedrig sind. Im Vergleich zur Röntgenbeugung kann der kristalline Anteil durch die IR-Absorption für wesentlich kleinere Kohärenzlängen nachgewiesen werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, zu einem tiefergehenden Verständnis der Ionentransporteigenschaften nanokristalliner Materialien beizutragen. Dazu sollte die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Teilchengröße untersucht werden. Durch einen Vergleich mit dem Verhalten einer glasigen Substanz gleicher chemischer Zusammensetzung sollten Erkenntnisse über den Grad der Unordnung im Bereich der Grenzflächen des nanokristallinen Materials gewonnen werden. Ergänzend interessierte, ob die Erzeugung von Grenzflächen im Glas dessen Eigenschaften verändert. Da die Ionendynamik von der Struktur einer Substanz beeinflusst werden sollte, wurden zusätzlich zu NMR-Spin-Gitter-Relaxationszeit- und Impedanzmessungen auch Infrarot- und NMR-Spektren ausgewertet.

Die untersuchten nanokristallinen Proben wurden mit Hilfe einer Kugelmühle aus grobkristallinem Lithiummetaborat LiBO_2 hergestellt. Das Glas konnte durch schnelles Abschrecken einer LiBO_2 -Schmelze gewonnen werden, es wurde ebenfalls in der Kugelmühle zerkleinert. Aus Röntgenbeugungsexperimenten wurde die mittlere Teilchengröße des nanokristallinen LiBO_2 bestimmt. Die Teilchengröße der untersuchten Proben nimmt mit zunehmender Mahldauer von ca. 20 nm auf ca. 10 nm ab. Das glasige LiBO_2 ist auch nach dem Mahlen röntgenamorph.

NMR-Spektroskopie

Die ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeiten reagieren sehr sensitiv auf Veränderungen der Probe durch die beim Mahlen hervorgerufene Störung der Ordnung: Die Relaxationszeit des nanokristallinen LiBO_2 nimmt mit der mittleren Teilchengröße ab, d.h. die Relaxationsrate nimmt zu. Aufgrund der thermischen Instabilität strukturell ungeordneter Festkörper können am LiBO_2 Aktivierungsenergien nur

im Bereich der Tieftemperaturflanke bestimmt werden; die auf einzelne lokalisierte Sprungprozesse zurückzuführenden Aktivierungsenergien des nanokristallinen, des ungemahlen und des gemahlten glasigen LiBO_2 schwanken um 240 meV und sind im Rahmen der Fehler identisch. Im Gegensatz dazu werden die Relaxationsraten signifikant durch den Mahlprozeß beeinflusst: Die Relaxationsraten des grob- und des nanokristallinen LiBO_2 unterscheiden sich um ca. 3 Größenordnungen. Die Relaxationsraten des nanokristallinen LiBO_2 steigen mit zunehmender Mahldauer, während die Raten der glasigen Proben mit zunehmender Mahldauer sinken. Das Mahlen bewirkt also eine Annäherung der Relaxationsraten des nanokristallinen und des glasigen LiBO_2 . Da zu erwarten ist, daß sich der Mahlprozeß primär auf die Struktur der Grenzflächen auswirken sollte, scheint sich diese ebenfalls anzugleichen.

Bei 460 K entsprechen die ^7Li -NMR-Spektren der nanokristallinen Proben denen des glasigen LiBO_2 und lassen sich bis auf Abweichungen im Bereich des sehr breiten Fußes zufriedenstellend mit einer einfachen Lorentzfunktion beschreiben. Quadrupolsatelliten sind weder in den Spektren des glasigen noch in denen des nanokristallinen LiBO_2 zu beobachten. Nur an auskristallisierten, ehemals nanokristallinen Proben konnte eine Quadrupolaufspaltung von 80 kHz gemessen werden. Das Einsetzen der Bewegungsverschmälerung hängt offenbar vom Ordnungsgrad der Substanzen ab: Beim Glas verringert sich die Halbwertsbreite der Linie ab 260 K, während dies beim gemahlten glasigen und beim nanokristallinen LiBO_2 erst ab 300 K zu beobachten ist. Häufig wird die Zentrallinie der Spektren nanokristalliner Substanzen durch die Überlagerung zweier Linien gebildet, deren Flächenanteile als relative Anzahl der Sondenkerne in den Grenzflächen bzw. in den Kristalliten interpretiert wird. Im Falle des nanokristallinen LiBO_2 erschwert die geringe Ausprägung der Überlagerung die Auftrennung in zwei Komponenten. Relative Intensitäten können nur bei Temperaturen zwischen 380 K und 420 K bestimmt werden, der Anteil der Teilchen in den Grenzflächen steigt mit zunehmender Mahldauer von 5% auf 30%, diese Werte werden mit Hilfe der Röntgenbeugung bestätigt. Es muß betont werden, daß sich die Form der Spektren der nanokristallinen Proben mit weiter zunehmender Temperatur an die des glasigen LiBO_2 angleicht.

Sowohl für das nanokristalline als auch für das glasige LiBO_2 läßt sich eine subquadratische Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Larmorfrequenz messen. Der Wert des Exponenten schwankt um 1.46 und deutet auf eine korrelierte Ionenbewegung in einer strukturell ungeordneten Umgebung hin.

Impedanzspektroskopie

Impedanzspektroskopische Untersuchungen an nanokristallinem LiBO_2 zeigen eine deutliche Zunahme der Gleichstromleitfähigkeiten mit zunehmender Mahldauer. Das Ausheilen einer nanokristallinen Probe bewirkt eine Abnahme der Leitfähigkeit um mehr als zwei Größenordnungen. Alle nanokristallinen und die kristallisierte Probe haben mit Werten um 750 meV nahezu identische Gleichstromaktivierungsenergien. Der große Unterschied zwischen den absoluten Leitfähigkeiten kann demnach nur auf den jeweiligen präexponentiellen Faktoren beruhen: Der Vorfaktor der kristallisierten Probe ist ebenfalls um zwei Größenordnungen kleiner als die Vorfaktoren der nanokristallinen Proben. In allen Proben scheinen folglich dieselben Diffusionsprozesse zu dominieren. In den nanokristallinen Proben führt eine erhöhte Störstellendichte zur größeren Leitfähigkeit. Unter Berücksichtigung des gesamten Temperaturbereiches sind bei der Auftragung der spezifischen Widerstände in der komplexen Ebene im nanokristallinen LiBO_2 vier Halbkreise zu beobachten. Diese werden (mit abnehmender Frequenz) dem innersten Grenzflächenbereich mit der höchsten Störstellendichte (1), dem Übertritt von Ladungsträgern zwischen geordneteren äußeren und ungeordneteren inneren Grenzflächenbereichen (senkrecht zur Stromrichtung) (2), Spuren von $\gamma\text{-LiBO}_2$ (3) sowie Elektrodenprozessen (4) zugeordnet. Die kristallisierte Probe zeigt nur noch drei Halbkreise, die auf konventionelle Art dem Korninneren, den Grenzflächen und den Elektroden zugeschrieben werden.

Aus den Wechselstromleitfähigkeiten lassen sich bei hohen Temperaturen für alle Proben Aktivierungsenergien um 750 meV bestimmen, dieser Wert entspricht dem der Gleichstromaktivierungsenergien, da sowohl mit abnehmender Meßfrequenz als auch mit zunehmender Temperatur sich der beobachtbare, zurückgelegte Diffusionsweg verlängert. Bei tieferen Temperaturen erhält man Werte um 450 meV für die Aktivierungsenergien.

Die (der Auftragung der logarithmierten Spin-Gitter-Relaxationsrate gegen die inverse Temperatur analoge) logarithmische Auftragung des Realteils des spezifischen Widerstandes gegen die inverse Temperatur ergibt für alle Proben die zu erwartenden, charakteristischen Kurvenverläufe mit einem Maximum zwischen einer steilen Hochtemperatur- und einer flachen, frequenzabhängigen Tieftemperaturflanke. Die aus den Steigungen der Hochtemperaturflanken bestimmten Aktivierungsenergien schwanken um 700 meV und entsprechen damit im Rahmen der Fehler den Gleichstromaktivierungsenergien. Bei einigen Kurven lassen sich

auch die Tieftemperaturflanken auswerten, es ergeben sich Aktivierungsenergien um 260 meV, die gut mit den aus der Tieftemperaturflanke der Relaxationszeitmessungen ermittelten Werten übereinstimmen.

Auch der Exponent der Frequenzabhängigkeit des Realteils des spezifischen Widerstandes im Bereich der Tieftemperaturflanke entspricht mit Werten um 1.42 dem Exponenten der Relaxationszeitmessungen.

Infrarot-Spektroskopie

Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie lassen sich einzelne Struktureinheiten der LiBO_2 -Modifikationen über ihre charakteristischen Schwingungsbanden nachweisen: So führen die $[\text{BO}_3]$ -Dreiecke des $\alpha\text{-LiBO}_2$ zu Banden bei 1150 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} und die $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder des $\gamma\text{-LiBO}_2$ zu Banden bei 800 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} . Das LiBO_2 -Glas zeigt eine breite Einhüllende aller Banden. Eine durch den Mahlprozeß induzierte strukturelle Veränderung des vorwiegend aus $\alpha\text{-LiBO}_2$ bestehenden grobkristallinen Ausgangsproduktes sollte sich demnach durch die Entstehung weiterer Banden verfolgen lassen.

In der Tat wird mit zunehmender Mahldauer eine Angleichung des Erscheinungsbildes der Spektren des nanokristallinen LiBO_2 an die Form der Glasspektren beobachtet; bei 1000 cm^{-1} wächst eine für Streckerschwingungen im $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder typische Bande. Es werden also durch den Mahlprozeß aus $[\text{BO}_3]$ -Einheiten $[\text{BO}_4]$ -Gruppen erzeugt, dies kann nur durch die Umordnung von Bindungen geschehen. Auch in den Spektren des gemahlten glasigen LiBO_2 läßt sich ein Einfluß des Mahlens erkennen, welcher auf eine, vermutlich im Bereich der Grenzflächen stattfindende, Änderung der Nahordnung zurückgeführt werden kann.

Der Anteil an $\alpha\text{-LiBO}_2$ in der gemahlten Substanz kann mit Hilfe eines Peaks bei 635 cm^{-1} abgeschätzt werden, seine Intensität nimmt mit zunehmender Mahldauer stark ab und sinkt auf 7% des Ausgangswertes. Eine mit einer derart starken Abnahme des kristallinen Anteils einhergehende Zunahme der glasigen Komponente widerspricht zunächst den Ergebnissen der NMR-Messungen zum Grenzflächenanteil im nanokristallinen LiBO_2 . Geht man aber von einem kontinuierlichen Übergang der strukturellen Unordnung zwischen Korninnerem und dem Zentrum der Grenzflächen aus, läßt sich diese Diskrepanz erklären: Im Falle der NMR-Spektren bei 380 K werden nur die Teilchen im Inneren der Grenzflächen aktiviert. Die noch starren Sonden in geordneteren Regionen der Grenzflächen werden dem Korn zugeordnet.

Fazit

Durch NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß mit zunehmender Mahldauer die ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationsrate im nanokristallinen LiBO_2 zu- und im glasigen LiBO_2 abnimmt. Die Struktur der Grenzflächen scheint sich demnach durch das Mahlen anzugleichen, was mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie belegt werden konnte. Die Infrarot-Spektren der nanokristallinen Proben ähneln mit zunehmender Mahldauer immer mehr den Spektren der glasigen Proben, in den ausgedehnten Grenzflächen des nanokristallinen LiBO_2 wird offenbar eine amorphe Struktur erzeugt. Alle Untersuchungsmethoden liefern Hinweise darauf, daß sich im nanokristallinen LiBO_2 der Ordnungsgrad vom hochgeordneten Kristalliten zum Zustand größter Unordnung in der Mitte der Grenzflächen kontinuierlich ändert.

Durch das Mahlen des Glases entsteht ein Nanoglas: Kompakte Glaskörner werden von amorphen Grenzflächen geringerer Teilchendichte umgeben. Die Infrarot-Spektren belegen eine Änderung der Nahordnung im gemahlene Glas. Die Tatsache, daß sich die Spin-Gitter-Relaxationsraten der nanokristallinen und der glasigen Proben aufeinander zu bewegen, spricht dafür, daß sich die Struktur der Grenzflächen annähert. In den Grenzflächen des nanokristallinen LiBO_2 sollte demnach ebenso wie in den Grenzflächen des nanoglasigen LiBO_2 eine aufgelockerte glasig-amorphe Teilchenanordnung vorliegen.

In dieser strukturell ungeordneten Umgebung findet eine korrelierte Bewegung der Ionen statt. Die hohe Störstellendichte ermöglicht eine große Mobilität der Ionen.

Abbildung 7.1 illustriert die hier beschriebenen Ergebnisse.

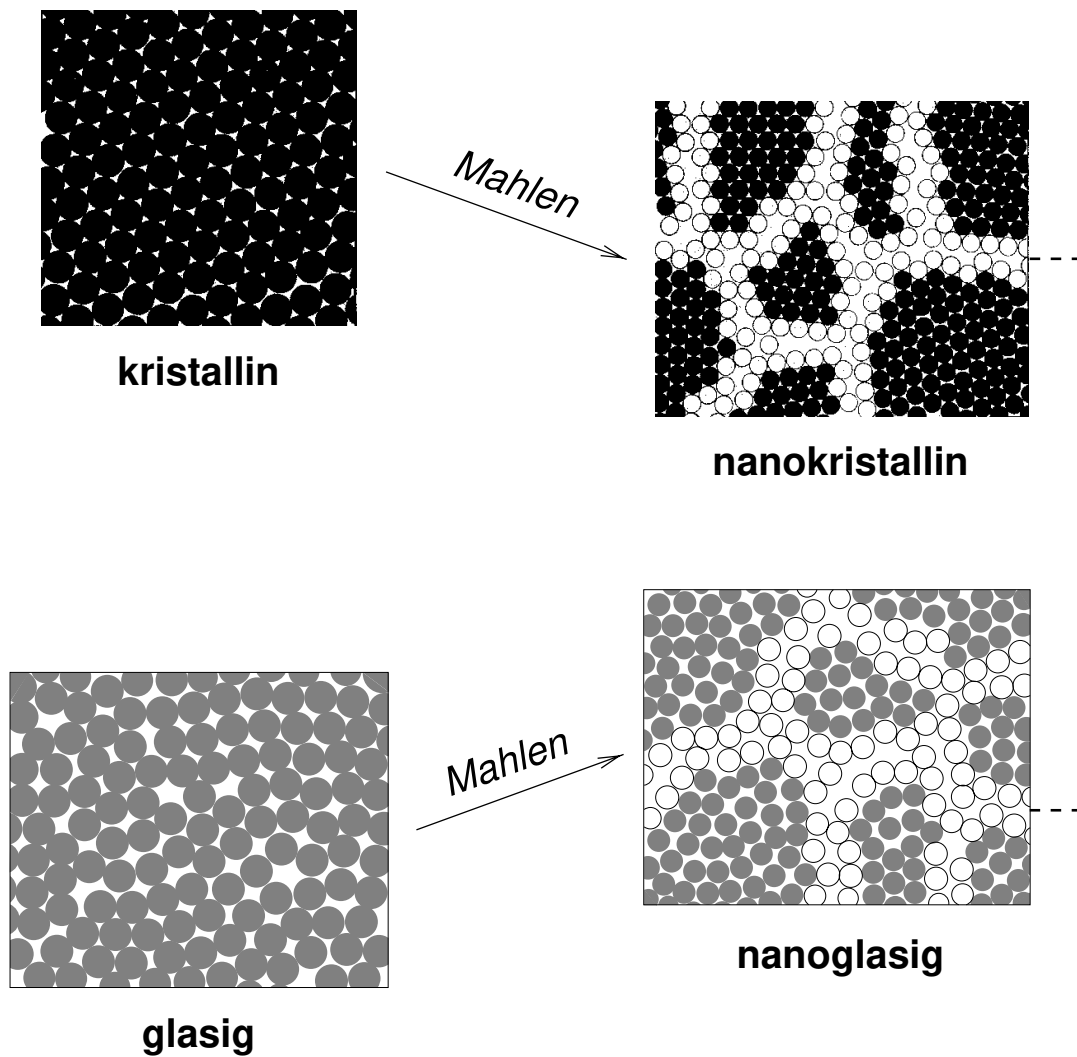


Abbildung 7.1: Veränderung der Struktur von kristallinem und glasi-gem LiBO_2 durch Kugelmahlen. Die grobkristalline Ausgangssubstanz wird zu nanokristallinem LiBO_2 mit amorphen Grenzflächen. Aus LiBO_2 -Glas entsteht ein Nanoglas mit kompakten Glaskörnern und weniger kompakten, amorphen Grenzflächen. Die Anordnung der Teilchen in den Grenzflächen des nanokristallinen und des nanoglasigen LiBO_2 scheint übereinzustimmen, was sowohl durch die weißen Kreise als auch durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet werden soll. Kristalline und kompakte gläserige Bereiche werden durch die schwarzen bzw. grauen Kreise dargestellt. Die Abbildung beruht auf Bildern aus [1].

Anhang A

Symbole und Abkürzungen

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

a	Gitterkonstante, Länge (3.1)
a	Absorptionskoeffizient (6.1)
A	Faktor zur Angabe des Pulswinkels Θ in Vielfachen von $\frac{\pi}{2}$ (4.1)
A	Fläche der Kondensatorplatten (5.1)
A	präexponentieller Faktor (5.4)
b	Gitterkonstante, Länge (3.1)
b	apparative Linienbreite (3.3)
B	gemessene Linienbreite (3.3)
\vec{B}_0	äußeres statisches Magnetfeld (4.1)
\vec{B}_1	statisches Spulenfeld im rotierenden Koordinatensystem Betrag: Amplitude von B_{HF} (4.1)
\vec{B}_{eff}	effektives Magnetfeld (4.1)
\vec{B}_{HF}	linear polarisiertes hochfrequentes Magnetfeld (4.1)
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (4.2)
c	Konzentration (6.1)
c	Gitterkonstante, Länge (3.1)
C	Kapazität (5.1)
C_0	Kapazität eines Plattenkondensators im Vakuum (5.1)
\vec{C}	Drehmoment (4.1)
d	Durchmesser der Kristallite (für kugelförmige Körner) (2.2)
d	mittlere Teilchengröße (3.3)

d	Abstand der Kondensatorplatten (5.1)
d	Durchmesser der Impedanzproben (5.3)
d	Dicke einer Probe bei der IR-Spektroskopie (6.1)
d	Netzebenenabstand (3.3)
D	scheinbare Teilchengröße (3.3)
D	Diffusionskoeffizient (5.4)
$D(t)$	zeitabhängiger Diffusionskoeffizient (4.2)
\vec{D}	elektrische Verschiebungsdichte (5.1)
\vec{D}_0	elektrische Verschiebungsdichte im Vakuum (5.1)
e	Elementarladung (4.2)
$\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$	Einheitsvektoren (4.1)
E	Energie elektromagnetischer Strahlung (6.1)
E	Energie eines Kerns im Magnetfeld (4.1)
E	dekadische Extinktion (6.1)
E_a	Aktivierungsenergie, allgemein (4.2)
E_r	Rotationsenergieeigenwerte eines Moleküls (6.1)
E_v	Energieeigenwerte des eindimensionalen harmonischen Oszillators (6.1)
E^{dc}	Aktivierungsenergie aus Gleichstromleitfähigkeitsmessungen (4.2)
E_m	Energieeigenwert eines Zeeman-Niveaus mit Magnetquantenzahl m (4.1)
E_h^{NMR}	Aktivierungsenergie aus Steigung der Hochtemperaturflanke der Spin-Gitter-Relaxationsraten: langreichweitige Diffusion (4.2)
E_l^{NMR}	Aktivierungsenergie aus Steigung der Tieftemperaturflanke der Spin-Gitter-Relaxationsraten: einzelne Ionensprünge (4.2)
E_σ^{DC}	Aktivierungsenergien aus Gleichstromleitfähigkeiten (5.4)
$E_{\sigma_{h,l}}^{AC}$	Aktivierungsenergie aus dem Realteil der Wechselstromleitfähigkeiten bei hohen h bzw. tiefen l Temperaturen (5.4)
\vec{E}	elektrisches Feld (5.1)
\vec{E}_0	elektrisches Feld im Vakuum (5.1)
\vec{E}_P	Gegenfeld durch Polarisation (5.1)
ΔE	Energiedifferenz zweier benachbarter Zeeman-Niveaus (4.1)
ΔE	Energieänderung (4.2)
$f(t)$	Antwortfunktion (5.1)
f	strukturell verbreitertes Profil einer Beugungslinie (3.3)
$F(t)$	Gitterfunktion (4.2)
F	Fouriertransformierte (3.3)
g	Standardprofil einer Beugungslinie (3.3)
$G(t)$	Autokorrelationsfunktion (4.2)
h	Dicke der Impedanzproben (5.3)

\hbar	Plancksche Konstante h geteilt durch 2π (4.1)
h	gemessenes Profil einer Beugungslinie (3.3)
$i(t)$	Wechselstrom (5.1)
I	Kernspinquantenzahl (4.1)
I	Trägheitsmoment (6.1)
I	Intensität elektromagnetischer Strahlung (nach dem Durchgang durch eine Probe) (6.1)
I_0	Intensität elektromagnetischer Strahlung vor einer Probe (6.1)
I_0	Scheitelwert der Stromstärke (5.2)
\vec{I}	Kernspin (dimensionslos) (4.1)
$J(\omega)$	Spektrale Dichte (4.2)
J	Rotationsquantenzahl (6.1)
k	Boltzmann-Konstante (4.2)
k	Kraftkonstante (6.1)
k_S	Formfaktor (Scherrer-Konstante) (3.3)
K	Zellkonstante (5.3)
L	Induktivität (5.2)
m	Magnetquantenzahl (4.1)
M_x, M_y, M_z	Betrag der Magnetisierung in x-, y-, bzw. z-Richtung ($M_z \vec{e}_z \parallel \vec{B}_0$) (4.1)
M	molare Masse (5.1)
M	dielektrischer Modulus (5.2)
M_0	Gleichgewichtsmagnetisierung in den Blochschen Gleichungen (4.1)
M_∞	Gleichgewichtsmagnetisierung (4.1)
$M_z(t)$	Magnetisierung in z-Richtung (4.1)
\vec{M}	Nettomagnetisierung (4.1)
n	in Exponent $(1 - n)$ der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (4.2)
n	Exponent der Frequenzabhängigkeit im Universellen Potenzgesetz nach Jonscher (5.4)
N_A	Loschmidt-Konstante (5.1)
N_m	Besetzungszahl des Zeeman-Niveaus mit Quantenzahl m (4.1)
p	Anteil der besetzbaren Gitterplätze (4.2)
p_c	Perkolationsschwelle (4.2)
p_p	permanentes Dipolmoment (5.1)
\vec{p}	elektrisches Dipolmoment (5.1)
P_∞	Verschiebungspolarisation (5.1)
P_{mol}	molare Polarisation (5.1)
P_O	Orientierungspolarisation (5.1)
P_S	Gleichgewichtswert der Gesamtpolarisation (5.1)

\vec{P}	dielektrische Polarisierung (5.1)
Q	Ladung (5.1)
r_s	halber mittlerer Abstand zwischen Ionen (4.2)
$\langle r^2(t) \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat (4.2)
R	Gleichstromwiderstand (5.2)
t	Zeit, allgemein (4.2)
t_p	Pulslänge (Einstrahldauer) (4.1)
T	Temperatur, allgemein (4.2)
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit (4.1)
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit (4.1)
T_2^*	transversale Relaxationszeit im inhomogenen Magnetfeld (4.1)
T_g	Transformationstemperatur (2.3)
T_{1diff}^{-1}	diffusionsinduzierte Relaxationsrate (4.6)
T_{1ugr}^{-1}	Untergrund-Relaxationsrate (4.6)
$u(t)$	Wechselspannung (5.2)
U_0	Scheitelspannung (5.2)
\vec{r}_{jk}	Verbindungsvektor zweier wechselwirkender Spins (4.2)
U	Spannung (5.1)
v	Schwingungsquantenzahl (6.1)
ΔV	Volumen der Grenzflächen im
V	Gesamtvolumen (2.2)
V_0	Energiebarriere zwischen zwei Nachbarplätzen (4.2)
V_c	Stärke der Coulombwechselwirkung (4.2)
Y	Admittanz (5.2)
z	Ladungszahl (5.4)
Z	Impedanz (5.2)
α	Breite der Korrelationszeitenverteilung (4.2)
α	Streckungsexponent (4.6)
α	Polarisierbarkeit (5.1)
α	empirischer Faktor (Cole-Cole) (5.1)
β	Gitterkonstante, Winkel (3.1)
β	physikalische Linienbreite (3.3)
β	Kohlrausch-Williams-Watts-Exponent (4.2)
β	Exponent der Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate (4.6)
β	empirischer Faktor (Cole-Davidson) (5.1)
δ	Dicke der Grenzflächen (2.2)
γ	gyromagnetisches Verhältnis (4.1)
γ	Exponent der Temperaturabhängigkeit der Untergrundrate (4.6)

Γ	Plasmaparameter (4.2)
$\Gamma(\tau_c)$	Verteilung der Korrelationszeiten (4.2)
ϵ	Dielektrizitätskonstante (5.1)
ϵ	dekadischer Extinktionskoeffizient (6.1)
$\epsilon(0)$	statische Dielektrizitätskonstante (5.1)
$\epsilon(\infty)$	Dielektrizitätskonstante bei sehr hohen Frequenzen (5.1)
$\epsilon(\omega)$	frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante (5.1)
ϵ_0	elektrische Feldkonstante (4.2)
ϵ_r	Dielektrizitätszahl (5.1)
η	Viskosität (2.3)
λ	Wellenlänge (3.3)
μ	Beweglichkeit eines Ladungsträgers (5.4)
μ	reduzierte Masse (6.1)
$\vec{\mu}$	magnetisches Dipolmoment eines Kernspins (4.1)
ν	Frequenz, allgemein (5.4)
ν	Schwingungsfrequenz in der IR-Spektroskopie (6.1)
ν_0	Frequenz der Resonanzbedingung beim Übergang zwischen zwei Zeeman-Niveaus (4.1)
ν_{max}	Frequenz des Maximums von $M''(\log \nu)$ (5.4)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (6.1)
Θ	Beugungswinkel (Bragg-Winkel) (3.3)
Θ	Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{B}_0 (4.1)
Θ	Auslenkung des Magnetisierungsvektors (Pulswinkel) (4.1)
ρ	Dichte (5.1)
ρ	spezifischer Widerstand (5.4)
$\sigma(\omega)$	Leitfähigkeit (4.2)
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit (5.4)
τ	Zeitkonstante (5.1)
τ	Transmission (6.1)
τ_0	mittlere Verweilzeit zwischen zwei Sprüngen (4.2)
τ_c	Korrelationszeit (4.2)
τ_σ	Leitfähigkeitsrelaxationszeit (5.4)
φ	Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom (5.2)
$\chi(0)$	statische Suszeptibilität (5.1)
$\chi(\omega)$	frequenzabhängige Suszeptibilität (5.1)
χ_3^2	Abweichung der Meßpunkte vom einfach-exponentiellen Fit (4.6)
χ_{sys}^2	Abweichung der einfach-exponentiellen Ausgleichskurve von der gestreckt-exponentiellen Anpassung (4.6)
ω	Winkelgeschwindigkeit, allgemein (4.1)
ω_0	Larmorfrequenz (4.1)

Abkürzungen:

BCC	B ody C entered C ubic = kubisch-innenzentriert
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
FCC	F ace C entered C ubic = kubisch-flächenzentriert
FID	F ree I nduction D ecay
FIR	F ar I nfra R ed
FWHM	F ull W idth at H alf M agnitude
HF	H ochfrequenz
ICP	I nductively C oupled P lasma
IPC	I nfinite P ercolation C luster
IR	I nfra R ed
NMR	N uclear M agnetic R esonance
OES	O ptical E mission S pectroscopy
PVD	P hysical V apor D eposition
XRD	X - R ay- D iffraction

Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter, *Progress in Materials Science* (1989) 223
- [2] J.S. Benjamin, T.E. Volin, *Metall. Trans.* **5** (1974) 1929
- [3] D. Bork, Dissertation, *Universität Hannover* 1997
- [4] C.C. Koch in: R.W. Kahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Hrsg.), *Materials Science and Technology*, Bd.15, VCH, Weinheim 1991
- [5] A. I. Gusev, *Physics-Uspekhi* **41** (1998) 49
- [6] E. Gaffet, D. Michel, L. Mazerolles, P. Berthet, *Materials Science Forum* **235-238** (1997) 103
- [7] E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux-Gaffet, *Materials Transactions JIM* **36** (1995) 198
- [8] S. Begin-Colin, F. Wolf, G. Le Caër, *J. Phys. III France* **7** (1997) 473
- [9] J. Weissmüller, J. Löffler, M. Kleber, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 105
- [10] R.W. Siegel, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 1097
- [11] X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang, *Nanostructured Materials* **8** (1997) 945
- [12] S.V. Divinski, L.N. Larikov, *Defect and Diffusion Forum* **143-147** (1997) 1469
- [13] H.J. Höfler, H. Hahn, R.S. Averback, *Defect and Diffusion Forum* **75** (1991) 195
- [14] H. Scholze, *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin 1977

- [15] W. Vogel, *Glaschemie*, Springer, 1992
- [16] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie *Boron Compounds*, Syst.-No. 13, Springer, Berlin 1979
- [17] C. Martin, *Verres Réfract.* **40** (1986) 536
- [18] C. Maraine-Giroux, R. Bouaziz, G. Perez, *Rev. Chim. Minér.* **9** (1972) 779
- [19] J.-K. Liang, Z. Chai, S.-Q. Zhao, *Science in China (Series A)* **33** (1990) 595
- [20] G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.S. Bitsis, M.A. Karakassides, *Journal of Non-Crystalline Solids* **126** (1990) 42
- [21] W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **17** (1964) 749
- [22] M. Marezio, J.P. Remeika, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3348
- [23] C.H. Chang, J.L. Margrave, *Mat. Res. Bull.* **2** (1967) 929
- [24] M. Touboul, E. Bétourné, *Solid State Ionics* **84** (1996) 189
- [25] M. Massot in: M. Balkanski, R. Elliott (Hrsg.), *Atomic Diffusion in Disordered Materials: Theory and Applications*, World Scientific, Singapur 1998
- [26] Y.H. Yun, P.J. Bray, *Journal of Non-Crystalline Solids* **44** (1981) 227
- [27] S. Li, K. Wang, L. Sun, Z. Wang, *Scripta Metall. et Mater.* **27** (1992) 437
- [28] E. Tobschall, Diplomarbeit, *Universität Hannover* 1995
- [29] D. Bork, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7303
- [30] R. Winter, Dissertation, *Universität Hannover* 1998
- [31] SPEX Handbook of Sample Preparation and Handling, *SPEX Industries* 1991
- [32] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin 1990
- [33] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Clausthaler Tektonische Hefte 29, Verlag Sven von Loga, Köln 1994
- [34] Powder Diffraction File, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*

- [35] D.A. Skoog, J.J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, *Saunders College Publishing, Fort Worth 1992*
- [36] H. Naumer, W. Heller, Untersuchungsmethoden in der Chemie, *Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1986*
- [37] D. Schultze, Differentialthermoanalyse, *VCH, Weinheim 1971*
- [38] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, *John Wiley & Sons, New York 1974*
- [39] K.H. Natter, Dissertation *Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1996*
- [40] Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* **15** (1982) 308
- [41] E. Zeidler (Hrsg.), Teubner-Taschenbuch der Mathematik, *B.G. Teubner, Leipzig 1996*
- [42] WinFit! R.1.2, S. Krumm, Geologisches Institut Erlangen
- [43] B.P. Dwivedi, M.H. Rahman, Y. Kumar, B.N. Khanna, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 621
- [44] J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous, R. Vacher, A. Levasseur, *Journal of Non-Crystalline Solids* **69** (1984) 1
- [45] S.W. Martin, C.A. Angell, *Journal of Non-Crystalline Solids* **66** (1984) 429
- [46] J.E. Shelby, *Journal of the American Ceramic Society* **66** (1983) 225
- [47] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, *Clarendon Press, Oxford 1962*
- [48] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, *Springer, Berlin 1990*
- [49] D. Michel, Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz, *Akademie-Verlag, Berlin 1981*
- [50] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, Experimental Pulse NMR. A Nuts and Bolts Approach, *Addison-Wesley, London 1981*
- [51] W. Küchler, Dissertation, *Universität Hannover 1992*

- [52] J.L. Bjorkstam, M. Villa, *Magn. Res. Rev.* **6** (1980) 1
- [53] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679
- [54] H.C. Torrey, *Phys. Rev.* **92** (1953) 962
- [55] C.A. Sholl, *J. Phys. C* **8** (1975) 1737
- [56] D. Wolf, *J. Magn. Reson.* **17** (1975) 1
- [57] E. Göbel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschläger, H. Dutz, *J. Magn. Reson.* **36** (1979) 371
- [58] K.L. Ngai, A.K. Rajagopal, S. Teitler, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 5086
- [59] H. Jain, O. Kanert, K.L. Ngai, *Defect and Diffusion Forum* **75** (1991) 163
- [60] K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 955
- [61] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8164
- [62] A. Bunde in: J. Kärger, P. Heitjans, R. Haberlandt (Hrsg.), *Diffusion in Condensed Matter*, Vieweg, Braunschweig 1998
- [63] M.D. Lacasse, Fudgit. A Multi-Purpose Data-Processing and Fitting Program, *Mc Gill University Montréal* 1993
- [64] W. Franke, Dissertation, *Universität Hannover* 1993
- [65] T. Matsuo, M. Shibasaki, T. Katsumata, Y. Onoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3918
- [66] T. Matsuo, M. Shibasaki, N. Saito, T. Katsumata, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1903
- [67] W. Puin, Dissertation, *Universität Hannover* 1993
- [68] H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, VEB Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig 1990
- [69] H. Vogel, *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin 1995
- [70] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim 1987

- [71] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, *Chelsea Dielectrics Press, London 1983*
- [72] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, *John Wiley & Sons, New York 1987*
- [73] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657
- [74] Operation and Service Manual 4192A - LF Impedance Analyser, *Yokogawa-Hewlett-Packard LTD, Tokyo 1983, (Manual Part No. 04192-90001)*
- [75] A.K. Jonscher, Universal Relaxation Law, *Chelsea Dielectrics Press, London 1996*
- [76] K. Siegmund, Diplomarbeit, *Universität Hannover 1993*
- [77] R. Winter, K. Siegmund, P. Heitjans, *Journal of Non-Crystalline Solids* **212** (1997) 215
- [78] B.A. Boukamp, Equivalent Circuit V.4.51, *University of Twente 1993 McGill University Montréal 1993*
- [79] W. Puin, P. Heitjans, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 885
- [80] B. Munro, M. Schrader, P. Heitjans, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** (1992) 1718
- [81] P.R. Gandhi, R.V. Salodkar, K. Singh, *Ferroelectrics* **102** (1990) 45
- [82] D.P. Button, L.S. Mason, H.L. Tuller, D.R. Uhlmann, *Solid State Ionics* **9 & 10** (1983) 585
- [83] P. Mondal, H. Hahn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** (1997) 1765
- [84] H.L. Tuller, D.P. Button, D.R. Uhlmann, *Journal of Non-Crystalline Solids* **40** (1980) 93
- [85] B. Stuart, B. George, P. McIntyre, *Modern Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester 1996*
- [86] E.K.H. Salje, *Phase Transitions* **37** (1992) 83
- [87] B. Güttler, E. Salje, A. Putnis, *Phys. Chem. Minerals* **16** (1989) 365

- [88] H. Günzler, H.M. Heise, IR-Spektroskopie, *VCH, Weinheim 1996*
- [89] B. Schrader in: B. Schrader (Hrsg.), Infrared and Raman Spectroscopy, *VCH, Weinheim 1995*
- [90] C.E. Weir, R.A. Schroeder, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **68A** (1964) 465
- [91] A. Rulmont, M. Almou, *Spectrochim. Acta* **45A** (1989) 603
- [92] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, *Journal of Non-Crystalline Solids* **126** (1990) 52
- [93] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, *Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991*
- [94] M. Manewa, H.P. Fritz, *Z. anorg. allg. Chemie* **397** (1973) 290

Danksagung

Herrn Prof. Dr. **P. Heitjans** danke ich für die Betreuung und Unterstützung während der Durchführung der Arbeit. Sein großes Interesse am Thema dieser Arbeit hat zu einigen anregenden Diskussionen geführt.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. **J. Janek** bedanke ich mich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben Wissen und Erfahrung vieler weiterer Personen entscheidend beigetragen:

Bemerkenswert ist die Hilfsbereitschaft der Mitarbeiter des Institutes für Mineralogie. **Antje Wittenberg** hat die Herstellung des LiBO_2 -Glases ermöglicht. Herr Dr. **Claus Rüscher** hat die Infrarot-Messungen intensiv betreut und sich bei der Interpretation der Ergebnisse stark engagiert. Herr Dr. **Thorsten Gesing** hat erste Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

Herrn Dr. **Jens Beyer**, Institut für Bodenkunde, danke ich für die stetige Hilfe bei den DTA-Messungen.

Herr Dr. **Gert Balzer**, Institut für Anorganische Chemie, hat mir mit seinen theoretischen und praktischen Kenntnissen auf dem Gebiet der NMR sehr geholfen.

Allen Mitarbeitern des **Institutes für Physikalische Chemie** danke ich für die stete Bereitschaft, auf Fragen und Probleme einzugehen. Nur durch den großen Einsatz von **Roderich Röttger** bei der Instandhaltung des Diffraktometers waren die Röntgenbeugungsexperimente möglich. Die Mitarbeiter der **Feinmechanik-** und der **Elektronikwerkstatt** hatten immer gute Ideen und Ratschläge bei der Konstruktion von Versuchsaapparaturen bzw. beim Aufbau „spannender“ Experimente. Bei Herrn **C. Düngefeld** bedanke ich mich für das Abschmelzen vieler Probenröhrchen. Den seinernden und gewesenen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, **Detlef Bork, Marion Fischer, Sylvio Indris, Regina Kappes, Andreas Schirmer und Rudi Winter**, danke ich für die vielen klei-

nen und großen alltäglichen Hilfen. Die Vorarbeiten von **Sylvio Indris** haben einige Experimente deutlich erleichtert.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei dem **JoNah** für die Zeit, seine Geduld am Computer und seine vielfältigen Anstöße, bei **Hannah** für die morgendliche Ruhe und bei **Jörg** für alles.

Lebenslauf

Name: Esther Tobschall
Geburtsdatum: 28. März 1970
Geburtsort: Mainz
Familienstand: verheiratet
eine Tochter, geb. am 16. Februar 1999

Ausbildung

Schule: Grundschule Budenheim, 1976-1980
Maria Ward-Gymnasium Mainz, 1980-1989

Hochschulstudium: Chemie,
Universität Hannover, 1989-1995,
Abschluß: Diplom
währenddessen: Sommerstudentin
am Hahn-Meitner-Institut Berlin, 1993
Anfertigung der vorliegenden Dissertation,
Januar 1995 - März 1999

Berufstätigkeit

Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut
für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Universität Hannover,
April 1995 - Juni 1995
Wissenschaftliche Mitarbeiterin am o.g. Institut,
August 1995 - Juli 1998