

**Langsamer Li-Transport
in Lithiumübergangsmetalloxiden
untersucht mit
NMR- und impedanzspektroskopischen
Methoden**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Benjamin Ruprecht
geboren am 20. Januar 1981, in Walsrode

2012

Referent: Prof. Dr. Paul Heitjans,
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Leibniz Universität Hannover

Korreferent: Prof. Dr. Harald Schmidt,
Institut für Metallurgie,
Technische Universität Clausthal

Tag der Promotion: 16. Juli 2012

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation ist nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsleistung verwendet worden.

Hannover, 27. März 2012
Benjamin Ruprecht

Kurzzusammenfassung

Verschiedene Lithiummetalloxide der Nebengruppenelemente Nb, Ta und Ti sowie Lithiumcarbid wurden mit den Methoden der NMR- und Impedanzspektroskopie über weite Temperaturbereiche bezüglich deren Li-Transporteigenschaften untersucht. Einkristalle des Modellsystems LiNbO_3 zeigen zwischen 449 K und 952 K Gleichstromleitfähigkeiten von $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ bis $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ mit Aktivierungsenergien zwischen 1,33 eV und 1,42 eV. Ein Vergleich mit Literaturdaten und den Ergebnissen von SIMS-basierten Messungen des Tracerdiffusionskoeffizienten am gleichen Material zeigen weiterhin deutlich, dass die Leitfähigkeit auf den Li-Transport zurückzuführen ist. Das Haven-Verhältnis liegt nahe bei eins. Die berechneten Li-Diffusionskoeffizienten liegen zwischen $2,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $3,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Gesinterte Pulverproben von LiTaO_3 zeigen bei etwa 900 K ähnliche Leitfähigkeiten wie die Einkristalle des isostrukturellen LiNbO_3 . Die zugehörige Aktivierungsenergie ist im Falle von LiTaO_3 jedoch geringer und liegt je nach Temperaturbehandlung im Bereich 0,9 – 1,0 eV. Das Sintern zuvor kompaktierter Pulverproben führt auf eine Verringerung der Ionenleitfähigkeit um bis zu zwei Größenordnungen.

Die Li-Diffusivität in der kubischen Modifikation von Li_3NbO_4 konnte mit den Techniken der ^7Li -NMR-Spektroskopie, wie stimulierten Echos, Spin-Gitter-Relaxometrie und Linienformmessungen, zwischen 393 K und 730 K konsistent erfasst werden. Die gemessenen Li-Korrelationsraten liegen zwischen $0,6 \text{ s}^{-1}$ und $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, was Li-Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ entspricht. Bei den Untersuchungen zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit vom Herstellungsprozess der Proben.

Der Li-Transport in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ wurde zwischen 173 K und 913 K mit den Methoden der ^7Li -NMR untersucht. Der Vergleich der bestimmten Li-Korrelationsraten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der NMR-Methoden untereinander. Weiterhin entsprechen die aus den Ergebnissen berechneten Li-Diffusionskoeffizienten solchen, die durch Gleichstromleitfähigkeitsmessungen am gleichen Probenmaterial erhalten wurden. Aus den Messungen ergibt sich für den langreichweitigen Li-Transport in polykristallinem $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ zwischen 243 K und 835 K Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie um 0,8 eV bei Diffusionskoeffizienten zwischen $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $5 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Für das System Li_2C_2 konnte beobachtet werden, dass den Messergebnissen der NMR-Spektroskopie und der Impedanzspektroskopie Korrelationsfunktion zu Grunde liegen, die ähnliches Zeitverhalten zeigen. Mit beiden Methoden werden vergleichbare Aktivierungsenergien um 0,8 eV für den Li-Transport erhalten. Die Nanostrukturierung dieses Materials führt auf die Erhöhung der Leitfähigkeiten um eine Größenordnung, die sich in der NMR-Spektroskopie nicht widerspiegelt. Dieses Verhalten kann einem schnellen Li-Transport im erhöhten Korngrenzenanteil zugeordnet werden.

Stichworte:

Li-Diffusion, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Impedanzspektroskopie

Abstract

Lithium metal oxides of the transition metals Nb, Ta, and Ti as well as lithium carbide were investigated over a wide temperature range using NMR spectroscopy methods and impedance spectroscopy in order to study the parameters of the Li transport. Between 449 K and 952 K single crystals of the model system LiNbO_3 show dc conductivities in the range $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ Scm}^{-1} - 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ with activation energies between 1,33 eV and 1,42 eV. A comparison with literature data and results from SIMS-based measurements of the tracer diffusion coefficients in the same material clearly show that the conductivity can be attributed to the transport of Li ions. A Haven ratio close to unity is observed. The diffusion coefficients calculated range between $2,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and $3,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

At around 900 K sintered powder samples of LiTaO_3 show conductivities similar to those of single crystals of the isostructural LiNbO_3 . However, in the case of LiTaO_3 the corresponding activation energies are lower and range between 0,9 eV and 1,0 eV depending on the annealing temperatures. Sintering of compacted powder samples leads to a decrease of the conductivity by two orders of magnitude.

The Li diffusivity in cubic Li_3NbO_4 could consistently be probed using ^7Li NMR techniques such as stimulated echoes, spin-lattice relaxometry, and line-shape measurements between 393 K and 730 K. The Li correlation rates determined range between $0,6 \text{ s}^{-1}$ and $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, which corresponds to diffusion coefficients of $1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, respectively. No significant influence of the preparation route on the Li mobility is observed.

Li transport properties of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ were probed in ^7Li NMR spectroscopy studies in the temperature range 173 K–913 K. A comparison of the Li correlation rates determined using different NMR techniques show very good accordance. Additionally, Li diffusion coefficients calculated from the NMR data are perfectly consistent with those deduced from dc conductivity measurements of the same sample material. The measurements exhibit that the long-range Li transport in polycrystalline $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ follows Arrhenius behaviour between 243 K and 835 K. The activation energy is about 0,8 eV, and the corresponding diffusion coefficients range from $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ to $5 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

The results of ^7Li NMR and impedance spectroscopy measurements of Li_2C_2 indicate that the respective underlying motional correlation functions show a similar time behaviour. For the Li transport a similar activation energy of 0,8 eV is found with both methods. Nanostructurization of the material leads to an increase of the conductivity by one order of magnitude, which is not reflected by the NMR measurements. This behaviour can be ascribed to fast Li transport in the grain boundary regions.

Keywords:

Li diffusion, solid-state NMR spectroscopy, impedance spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	11
1. Einleitung	15
2. Grundlagen und Methoden	23
2.1. Festkörperdiffusion	23
2.2. Messung von Diffusionskoeffizienten	24
2.2.1. Selbstdiffusion	26
2.2.2. Diffusion von Ladungsträgern im elektrischen Feld	27
2.2.3. Tracerdiffusion	28
2.3. Festkörper-NMR-Spektroskopie	31
2.3.1. Kernspin und Wechselwirkungen	31
2.3.2. Relaxationsprozesse	35
2.3.3. Stimulierte Echo-NMR	41
2.4. Impedanzspektroskopie	44
3. Li-Dynamik in kristallinem Lithiumorthoniobat Li_3NbO_4	47
3.1. ^7Li -NMR-Spektroskopische Messungen	51
3.1.1. ^7Li Spin-Gitter-Relaxometrie	51
3.1.2. ^7Li Spin-Alignment-Echo NMR	55
3.1.3. ^7Li NMR Linienformanalyse und Motional Narrowing	58
3.2. Impedanzspektroskopie an Li_3NbO_4 aus Festkörpersynthese	60
3.2.1. Frequenzabhängigkeit der komplexen Impedanz	61
3.2.2. Anpassung der Impedanzspektren	63
3.2.3. Kapazitäten und Einfluss des Constant Phase Elements	65
3.2.4. Leitfähigkeit bei tiefen Frequenzen	67
3.3. Impedanzspektroskopie an gezüchtetem Li_3NbO_4	68
3.4. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	69
4. Zur Li-Dynamik in Lithiumniobat LiNbO_3	75
4.1. Analyse von ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten	78
4.2. Impedanzspektroskopie an LiNbO_3 -Einkristallen	84
4.3. Diskussion und Vergleich mit SIMS-Messungen	91
5. Langreichweitiger Li-Transport in Lithiummetatitanat Li_2TiO_3	95
5.1. ^7Li -NMR-Messungen zur Li-Dynamik in Li_2TiO_3	99
5.1.1. ^7Li -NMR-Spektren und Motional Narrowing	99

5.1.2.	^7Li -Spin-Alignment-Echo-NMR	100
5.1.3.	^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxometrie	102
5.2.	Impedanzspektroskopie an Li_2TiO_3	105
5.3.	Diskussion und Zusammenfassung	108
6.	Spektroskopische Untersuchungen an LiTaO_3	113
6.1.	^7Li -NMR-Spektroskopie	114
6.1.1.	NMR-Relaxometrie	114
6.1.2.	^7Li -NMR-Linienformmessungen	118
6.2.	Impedanzspektroskopische Messungen	120
6.3.	Zusammenfassung zum System LiTaO_3	123
7.	Korrelation der Li-Bewegung Li_2C_2	125
7.1.	Herstellung von mikro- und nanokristallinem Li_2C_2	127
7.2.	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Li_2C_2	128
7.3.	^7Li -NMR-Messungen an Li_2C_2	133
7.4.	Vergleich der Ergebnisse und Zusammenfassung	138
8.	Zusammenfassung und Ausblick	141
A.	Anhang A: Messergebnisse am System Li_3TaO_4	145
A.1.	^7Li -NMR-Spektroskopie	145
A.2.	Impedanzspektroskopie	147
B.	Anhang B	151
B.1.	Apparatives	151
B.2.	NMR-Pulsfolgen	156
B.3.	Konferenzbeiträge	159
B.4.	Publikationen	160
	Literatur	163
	Lebenslauf	177
	Danksagung	179

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

e_i	Einheitsvektor entlang der Achse i
I	Kernspinvektor
R, r	Verschiebungsvektor
$\Delta\nu$	NMR-Linienbreite
ϵ	Permittivität
ϵ_0	Vakuumpermittivität
η	Asymmetrieparameter
γ	gyromagnetisches Verhältnis
\hbar	$h/2\pi$
$\Im(\Phi)$	Imaginärteil der Größe Φ
$\mu, \boldsymbol{\mu}$	magnetisches Moment
Ω	Ohm
ω	Kreisfrequenz
ω_Q	Kernquadrupolfrequenz
$\Re(\Phi)$	Realteil der Größe Φ
σ	Leitfähigkeit
τ_c	Korrelationszeit
A	Probenfläche
C	Kapazität
c	Konzentration
C_q	Quadrupolkopplungskonstante
d	Probendicke
E	Energie
e	Elementarladung
E_A	Aktivierungsenergie
f	technische Frequenz
f_c	Korrelationsfaktor
H	Enthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
H_V	Haven-Verhältnis
I	Kernspinquantenzahl
i	imaginäre Einheit
J	spektrale Dichte
j, \boldsymbol{j}	Strom
k	Zellkonstante, Normierungsfaktor

k_B	Boltzmannkonstante
l	Sprunglänge
M	Modulus
N	Zellkonstante, Normierungsfaktor
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
Q	Quadrupolmoment
q	Ladung eines Teilchens
q_e	elektrischer Feldgradient
R	elektrischer Widerstand
r	Abstand
T	Temperatur
t	Zeit
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit im Laborsystem
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
$T_{1\rho}$	Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden System
T_C	Curietemperatur
t_m	Mischzeit
t_p	Präparationszeit
t_s	Pulsseparationzeit bei Festkörper-Echo-Experimenten
U	Spannung
Y	Admittanz
Z	Impedanz
D^{NE}	Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizient
D^{sd}	Selbstdiffusionskoeffizient, Einstein-Smoluchowki-Diffusionskoeffizient
D^{tr}, \mathbf{D}^{tr}	Tracerdiffusionskoeffizient
\AA	Ångström
ac	alternating current, Wechselstrom
CPE	Constant Phase Element
dc	direct current, Gleichstrom
DFT	Density Functional Theory, Dichtefunktionaltheorie
eV	Elektronenvolt
F	Farad
Hz	Hertz
K	Kelvin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernspinresonanz
NR	Neutronenreflektometrie
s	Sekunde
SAE	Spin-Alignment-Echo
SGR	Spin-Gitter-Relaxation
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
T	Tesla
XR(P)D	X-ray (powder) diffraction, Röntgen(pulver)beugung

1. Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind langsame Transportprozesse in festen Li-Ionenleitern. Zu deren Studium sind Messmethoden nötig, von denen einige kurz vorgestellt werden sollen. Zu dieser Einleitung gehört auch eine kurze Einführung in die Teilchenbewegung und deren technische Bedeutung, insbesondere in Lithiumbatterien. Abschließend wird das Arbeitsthema in die aktuelle Forschungslandschaft eingeordnet, und die Ziele der Arbeit formuliert.

Teilchenbewegung im Festkörper Für Festkörperphysiker oder Festkörperchemiker ist die feste Phase alles andere als so unbeweglich, wie es der Name suggeriert. Vielmehr treten bei jeder noch so kleinen Temperatur Schwingungen auf mikroskopischer Ebene auf und sorgen für ganz alltägliche Eigenschaften wie z. B. Wärmekapazität und Wärmeleitung. Ist die Temperatur des Festkörpers hoch genug, so ist es auch möglich, dass die Schwingungen den Atomen oder Ionen einen Platzwechsel innerhalb der Struktur ermöglichen, sofern sie benachbarte freie Gitterplätze besitzen. Ein leer gebliebener Gitterplatz stellt eine Fehlbesetzung dar und existiert in einem theoretischen, perfekten Kristall nicht. Reale Kristalle zeigen – auch wenn sie frei von Fremdatomen sind und keine mehrdimensionalen Gitterfehler aufweisen – bei endlicher Temperatur jedoch stets Punktdefekte. Somit kann in Translationsprozessen von Teilchen auf leere Nachbarplätze Masse lokal transportiert werden. Wie einfach dies geschehen kann, hängt maßgeblich davon ab, wie stark die jeweiligen Teilchen von ihrer lokalen Umgebung gebunden werden. Großen und hoch geladenen Ionen oder stark kovalent gebundenen Atomen wird dies fern des Schmelz- oder Zersetzungspunktes nicht möglich sein. Jedoch können kleine Ionen wie H^+ , F^- und Li^+ , die meistens weniger für das strukturelle Gerüst des Festkörpers als vielmehr für die Ladungsneutralität wichtig sind, leichter ihren Platz wechseln. Kommt es bei solchen Prozessen in einer Zeitspanne t zu einer Nettoverschiebung des springenden Teilchens um eine Strecke, die proportional zu $t^{1/2}$ ist, so spricht man von Diffusion [1]. Im Falle eines homogenen Festkörpers wird dabei im Mittel keine Masse bewegt, und es werden auch keine Konzentrationsgradienten ausgeglichen. Dieser dynamische Gleichgewichtsprozess wird auch Selbstdiffusion genannt. Der Diffusionskoeffizient einer Spezies – das Maß dafür, wie weit deren Teilchen im Mittel pro Zeiteinheit von ihrem Ausgangsort verschoben werden – bestimmt die Fähigkeit eines Festkörpers, Konzentrationsgradienten eben dieser Spezies auszugleichen. Anders ausgedrückt ist der Diffusionskoeffizient ein Maß für die Fähigkeit, die Spezies durch den Festkörper zu transportieren.

Relevanz in der Technik In technischen Anwendungen können sowohl besonders hohe als auch besonders niedrige Diffusivitäten von Interesse sein. In Brennstoffzellen und Ionenbatterien wird das Redoxpotential zwischen zwei Halbzellen genutzt, um elektrische Energie zu erzeugen. Während der Strom der Elektronen den Verbraucher antreibt, müssen zum Erhalt der Ladungsneutralität auch die zugehörigen Ionen von der Anode zur Kathode transportiert werden. Bei Brennstoffzellen sind dies H^+ -Ionen, im Falle von Li-Sekundärionenbatterien handelt es sich um Li^+ -Ionen. Die Zahl technischer Herausforderungen dieser Konzepte hier auszuführen, ginge zu weit. Gemein ist ihnen jedoch, dass der Ionentransport einer der limitierenden Prozesse in solchen elektrochemischen Zellen ist. In Anwendungen, in denen mit Dotierungen gearbeitet wird, z. B. in der Halbleitertechnik, ist es vorteilhaft, wenn die Fremdspezies nicht diffundiert und möglicherweise sogar in anliegende Halbleiterbereiche gelangt. Die Diffusions- und Transporteigenschaften verschiedener Elemente in Festkörpern zu kennen, ist für die Materialwissenschaft und die technische Anwendung somit von großer Bedeutung.

Methoden Es gibt eine Vielzahl an Methoden, mit denen Diffusionsparameter bestimmt werden können. Diese lassen sich auf verschiedene Arten einteilen. Mögliche Unterscheidungen sind nukleare und nicht-nukleare Methoden, mikroskopische und makroskopische Methoden oder destruktive und nicht-destruktive Methoden. Einige werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt. In dieser Arbeit werden speziell die Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) und die Impedanzspektroskopie verwendet. Die dafür notwendigen Grundlagen sind in den Abschnitten 2.3 und 2.4 dargestellt.

Die Vorteile der NMR-Spektroskopie liegen in der relativ einfachen Probenvorbereitung. Die Methode arbeitet mit eingestrahlten Magnetfeldern, d. h. weder müssen Proben kontaktiert werden, noch ist die Geometrie der Proben von Belang. Flüssigkeiten, Pulver und ganze Kristalle können nicht-destruktiv vermessen werden. Die zur Magnetisierung des Sondenkernensembles benötigten hohen permanenten Magnetfelder werden im Allgemeinen durch Kryomagnete erreicht. Experimentell erfordert die Probenentemperaturierung auf engstem Raum in solchen Messungen selbst bei sogenannten Wide-Bore-Magneten erhöhte Umsicht, denn die beheizte Zone ist nur wenige cm vom 4 K kalten He-Tank entfernt. Der Aufwand ist besonders im Falle von Studien an Lithium gerechtfertigt, denn das einzige verfügbare radioaktive Isotop 8Li hat nur eine Halbwertszeit von 0,84 s. Radiotracer-Untersuchungen sind zwar möglich, aber ebenfalls mit hohem Aufwand verbunden. Für die NMR stehen die stabilen Isotope 6Li (Spin-1-Kern) und 7Li (Spin-3/2-Kern) zur Verfügung, die β -NMR arbeitet mit 8Li , das *in-situ* mit polarisierten thermischen Neutronen aus 7Li erzeugt wird.

Eine weitere verbreitete Methode ist die Impedanzspektroskopie, bei der frequenzabhängig die komplexe Impedanz des Probenmaterials gemessen wird. Aus den Messdaten kann auf die Parameter des Ladungsträgertransports geschlossen werden. Verglichen mit der NMR ist der experimentelle Aufwand zunächst

zwar geringer, jedoch erfordert diese Methode eine sorgfältige Präparation wie die Herstellung planparalleler Proben und deren elektrische Kontaktierung mit glatten Elektroden. In den teilweise nötigen Kompaktierungsschritten zu Presslingen wird das Material unter Umständen verändert, besonders wenn es sich um nanostrukturiertes Material handelt. Die Impedanzspektroskopie kann – je nach Anregfrequenz – als mikroskopische oder makroskopische Methode betrachtet werden, denn bei geringen Frequenzen können nur langreichweitige Prozesse zum Ladungsträgertransport beitragen, während bei hochfrequenter Anregung lokale Prozesse die Systemantwort bestimmen.

Lithiumbatterien Besonders Li-Ionen eignen sich als energietragende Spezies in Sekundärionenbatterien, denn wegen der geringen Masse des Elements Lithium sind hohe Energiedichten realisierbar. Neben der Optimierung der festen Anoden- und Kathodenmaterialien in Batterien werden Anstrengungen unternommen, die zur Zeit noch verwendeten flüssigen Elektrolyte auf Polymerbasis durch Festelektrolyte zu ersetzen. Besonders hier kommt es auf eine schnelle Leitung von Li^+ an, während bei den Elektroden durch Nanostrukturierung die effektive Oberfläche so weit erhöht werden kann, dass auch schlecht leitende Materialien ausreichend schnell be- und entladen werden können.

Eine (Lithium-)Batterie kann nur dann Energie liefern, wenn zuvor im Ladeprozess mindestens die gleiche Menge aufgewendet wurde. In der öffentlichen Diskussion kommt diese triviale Erkenntnis leider häufig zu kurz. Automobilität wird nicht automatisch umweltfreundlich oder CO_2 -neutral, wenn das Elektrofahrzeug keinen Auspuff mehr hat. Wichtig ist, wie die Energie zuvor gewonnen wurde. Das erfreulich hohe Wachstum im Bereich der erneuerbaren Energien und der zunehmende Anteil an der Gesamtenergiegewinnung wirft die Frage auf, wie diese Energie in möglichst vielen Bereichen des Lebens konsumiert werden kann. Der zentrale Punkt der Bemühungen im Bereich der Li-Batterietechnik ist die Einsicht, dass die Energieerzeugung mit der zunehmenden Verknappung der sehr einfach handhab- und nutzbaren fossilen Energieträger langfristig gleichzeitig dezentralisiert und zentralisiert wird. Zur Erklärung: Die Energiegewinnung durch Sonne, Wind, Wasser und Biomasse verläuft dezentral an den geeigneten Orten, wird aber durch das Stromnetz zentral zusammengeführt und wieder verteilt. Eine Nutzung ohne größere Verluste erfordert also elektrisch betriebene Verbraucher. Gerade im Bereich der Automobilität besteht Bedarf, große Mengen elektrischer Energie zu speichern.

Forschung im Bereich Lithiumionenleiter In letzter Zeit wurden die Anstrengungen auf dem Gebiet der Lithiumionenleiter intensiviert. BMBF-finanzierte Initiativen wie der KVN (Steigerung der Kompetenz in der Elektrochemie für die Elektromobilität - Kompetenzverbund Nord) oder das Projekt HE-Lion (Hochenergie-Lithiumionenbatterien) zeigen, dass der politische Wille zur Förderung der Expertise im Bereich Lithiumionen-Elektrochemie und der zugehörigen Materialforschung vorhanden ist. Daran anknüpfend wurde am Standort der LUH die DFG-Forschergruppe FOR 1277 gebildet. Das Thema von FOR 1277 ist – ihrem Namen „molife“ entsprechend – die Mobilität von Li-Ionen in Festkörpern aus Sicht der physikalisch-chemischen Grundlagenforschung. Die Aufgabe der Grundlagenforschung ist nicht nur das Verstehen der elementaren Transportprozesse, sondern auch die Methodenentwicklung. Letzteres bedeutet auch, dass bereits etablierte Methoden mit neuen Methoden an geeigneten Modellsystemen verglichen werden. Dies sind insbesondere die Ziele des Teilprojekts 8 „Ultralangsamem Li-Transport auf der Nanometerskala“ von FOR 1277. Darin soll die relativ neue Neutronenreflektometrie-Methode komplementär mit den Techniken der NMR-Spektroskopie, der Impedanzspektroskopie und der Sekundärionenmassenspektrometrie angewendet werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem spektroskopischen Teil des Projektes.

Auswahlkriterien für die Modellsysteme Das Erreichen der von Teilprojekt 8 formulierten Ziele setzte zu Beginn voraus, dass geeignete Modellsysteme gefunden werden. Um später die geplanten Messungen mit möglichst allen Methoden durchführen zu können, waren bei den Systemeigenschaften Kompromisse einzugehen. Dies betrifft die Diffusivität von Li im System, die Möglichkeiten zur Probenpräparation und die Li-Dichte des Materials. Für die im Folgenden etwas ausführlicher dargestellten Abwägungen war es zudem vorteilhaft, wenn in der Literatur bereits Hinweise zu den genannten Aspekten zu finden waren.

Bei der Neutronenreflektometrie (NR) werden Neutronen an Schichtstrukturen chemisch und strukturell gleichen Materials gebeugt, wobei sich die Schichten durch die eingebrachten Isotope unterscheiden. Ähnlich einem Brechungsindex verschieden dichter Medien in der klassischen Optik hängt die Neutronenstreuungsdichte jeder einzelnen Schicht direkt von den Isotopenkonzentrationen darin ab. Bei diffusiver Vermischung der verschiedenen Isotope verliert das Schichtsystem die scharf definierten Grenzflächen der Isotopenkonzentrationen und dadurch die Fähigkeit zur Beugung der Neutronen. Aus der quantitativen Erfassung dieses Effektes lässt sich die Diffusivität des angereicherten Elements im System bestimmen.

Diese Methode war zu Beginn des Projektes so weit entwickelt, dass damit Diffusionskoeffizienten bis höchstens $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ zugänglich waren. Für die Li-Diffusivität bei Raumtemperatur stellte dieser Wert also die obere Grenze dar, da die NR-Messungen eine Neutronenquelle benötigen (Anreise) und die Proben zuvor mehrere Tage oder sogar Wochen ohne nennenswerte Interdiffusion der

^6Li - und ^7Li -Isotope zwischen den Schichten gelagert werden müssen. Weiterhin ist die Empfindlichkeit des Experimentes direkt von der stöchiometrischen Konzentration des Elementes abhängig, dessen Isotope zur Interdiffusion gebracht werden. Es waren also Li-reiche Verbindungen zu bevorzugen.

Die Präparation geeigneter Proben erfordert die Herstellung dünner Materialschichten im zweistelligen nm-Bereich mit Hilfe von Epitaxie- oder Sputterverfahren, d. h. die Modellsysteme sollten sich auf diese Art strukturieren lassen. Weiterhin war sicher zu stellen, dass die Schichten ohne zu hohe Glühtemperaturen in dem gewünschten strukturellen Zustand gebracht werden können. Gesputtertes Material ist, sofern es nicht epitaktisch auf das Substrat aufwächst, meist amorph oder nanokristallin, und erst durch Temperaturbehandlung bei typischerweise mehreren hundert °C wird ein mikrokristalliner Zustand erreicht. Dann sind Interdiffusionsprozesse nach dem Glühen unter Umständen bereits so weit fortgeschritten, dass keine Isotopengradienten mehr vorliegen und entsprechend selbst zu Beginn der Experimente keine Neutronenbeugungsreflexe auftreten.

Ein Ziel der Bemühungen in TP 8 war auch das Studium struktureller Effekte, also dem Nachgehen der Frage, wie der strukturelle Zustand des Systems sich auf die Diffusionsparameter auswirkt. Der Erfolg solcher Untersuchungen hängt immer von der Fähigkeit ab, den strukturellen Zustand auch zu charakterisieren. Allein diese Aufgabe ist unter Umständen schon sehr komplex. Daher sollten in TP 8 Messungen an Einkristallen die Grundlage für weitere Versuche bilden. Bei der Modellsystemsuche wurde in Kontakt mit Herrn Dr. Uecker vom Institut für Kristallzucht in Berlin die Frage nach möglichen Zuchtversuchen kommerziell nicht erhältlichen Materials erörtert. Bei der Systemauswahl wurden die von ihm in Aussicht gestellten Erfolgchancen berücksichtigt.

Schließlich muss die Li-Dynamik in einem geeigneten Modellsystem mit den Methoden der NMR zugänglich sein. Diese Bedingung schließt Materialien mit stark paramagnetischen Nebengruppenelementen aus, da in solchen die zu erwartenden kurzen Li-Relaxationszeiten die Gesamtrelaxationsrate dominieren, und diffusionsinduzierten Raten über weite Teile des zugänglichen Temperaturbereiches nicht bestimmbar wären. Auch bei stimulierten Echo-NMR-Messungen wirkt Spin-Gitter-Relaxation durch paramagnetische Ionen limitierend auf die kleinsten zugänglichen Raten.

Um die Möglichkeit zu NR-Messungen bei keinem der Modellsysteme von vornherein auszuschließen, wurden diese unter der Prämisse ausgewählt, dass es sich um „langsame“ Ionenleiter handelt. Im Sinne von TP 8 bedeutet dies einen Diffusionskoeffizienten von maximal $10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Dieses Auswahlkriterium galt auch für solche Systeme, die nicht im Projektantrag festgehalten wurden, sich aber wegen ihrer geringen Li-Diffusivität thematisch zwanglos in das Konzept des Projektes einfügen. In langsamen Ionenleitern treten die gleichen elementaren Transportprozesse wie in schnellen Ionenleitern auf. Durch die Temperatur kann eingestellt werden, ob sich die diffundierende Spezies im Zeitfenster der verwendeten Methode über lange oder kurze Strecken durch das Material bewegt.

Im Grenzfall genügend geringer Temperaturen sollten also in jedem Ionenleiter die Prozesse beobachtbar sein, die auf kurzen Skalen ablaufen. Die Frage, der in TP 8 u. a. nachgegangen werden soll, ist, ob diese Prozesse die gleichen sind, die auch für den Transport auf langen Skalen verantwortlich sind. Das Studium explizit langsamer Li-Ionenleiter sichert die experimentelle Zugänglichkeit der Li-Dynamik auf den Zeit- und Längenskalen der verfügbaren Methoden.

Modellsysteme, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit Die Wahl der Modellsysteme für TP 8 fiel auf Lithiummetalloxide mit den Nebengruppenelementen Niob und Tantal. Zum ersten in dieser Arbeit vorgestellten System LiNbO_3 in Kapitel 4 sind bereits viele Arbeiten in der Literatur verfügbar, auch Arbeiten aus dem Arbeitskreis Heitjans. Nach Studium dieser Informationen war schnell klar, dass ein großer Teil der oben genannten Anforderungen ohne viele Kompromisse von LiNbO_3 erfüllt wird. Über die Li-reichere Verbindung Li_3NbO_4 ist aus der Literatur bekannt, dass die Li-Diffusivität darin höher ist, und einige daran durchgeführten Studien in dieser Arbeit wurden bereits vor dem offiziellen Bewilligungszeitraum der Forschergruppenprojekte als Vorarbeiten begonnen. Die Messungen am System Li_3NbO_4 werden der Chronologie entsprechend in Kapitel 3 vorgestellt.

Auf der Suche nach Modellsystemen mit langsamer Li-Diffusion stellte sich heraus, dass das System $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ebenfalls ein interessanter Kandidat für spektroskopische Messungen ist und wegen seiner möglichen Eignung als Blanketmaterial in Fusionsreaktoren auch Beachtung in der Anwendung findet. Jedoch wurde es wegen absehbarer Probleme bei der Kristallzucht nicht in den Antrag zu TP 8 aufgenommen. Da bis zur Fertigstellung dieser Arbeit noch keine kombinierte Studie zum Li-Transport in diesem System mit NMR- und Impedanzspektroskopie vorlag, füllen die in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungen diese Lücke.

Als nicht-oxidisches System hat Li_2C_2 eine Sonderstellung in dieser Arbeit. Es ist nicht Teil der universitätsübergreifenden Kooperation mit der Arbeitsgruppe Schmidt an der TU Clausthal, wurde aber wegen der festgestellten langsamen Li-Diffusion als lohnendes Modellsystem erkannt. Die dazu in Kapitel 7 vorgestellten Messungen umfassen den methodischen Vergleich von Impedanz- und NMR-Spektroskopie sowie das Studium des Einflusses der strukturellen Ordnung auf die Li-Diffusivität. Der letztgenannte Aspekt verknüpft die Messungen an Li_2C_2 thematisch mit dem Teilprojekt 7 der Forschergruppe („Li-Diffusion in oxidischen und sulfidischen Nanoröhren und -drähten sowie nano-Honeycomb-Strukturen“) und wurde dementsprechend in enger Kooperation mit den Mitarbeitern dieses Projektes durchgeführt.

Die Lithiumtantaloxide werden in TP 8 durch LiTaO_3 und Li_3TaO_4 vertreten. Da der Fokus zunächst auf den Niobaten lag, und die erfolgreichen Messungen daran auch keinen Grund gaben, den Tantalaten zu viel Aufmerksamkeit zu widmen, spielen diese Systeme in der vorliegenden Arbeit eine eher untergeord-

nete Rolle. Da die Relaxometriemessungen an LiNbO_3 bereits im Rahmen der Dissertation von D. Bork sorgfältig durchgeführt worden waren, wurde während der SIMS- und NR-Messungen (Arbeitsgruppe Schmidt) dennoch Zeit für einige spektroskopische Messungen aufgewendet. Für LiTaO_3 umfasst dies Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Materialchargen und ein Studium des Effekts des Sinterns der Proben. Die Eignung für ein ausführliches NMR-Relaxometrie-Messprogramm wurde in den in Kapitel 6 gezeigten Messungen ebenfalls überprüft. Die Messergebnisse an Li_3TaO_4 sind recht umfangreich, jedoch fehlen zum Verständnis der beobachteten Effekte noch einige abschließende Messungen. Die in Anhang A dargestellten Messergebnisse sollten durch weitere ^7Li -Spin-Gitter-Relaxometrie- und ^7Li -Spin-Spin-Relaxometrie-Messungen im Hochtemperaturbereich erweitert werden. Sowohl die Ergebnisse an LiTaO_3 als auch die an Li_3TaO_4 sind eine gute Grundlage für den Vergleich mit SIMS basierten Messungen und Neutronenreflektometriemessungen an diesen Lithiumtantalaten.

Die Ziele dieser Arbeit sind klar umrissen. Die Spektroskopiemessungen an den im Rahmen von Teilprojekt 8 der Forschergruppe 1277 bearbeiten Modellsystemen sollen vorgestellt, interpretiert und mit bereits vorhandenen Ergebnissen verglichen werden. Dabei steht insbesondere das Erfassen der Li-Diffusionsparameter mit NMR- und Impedanzspektroskopie im Mittelpunkt. Ebenso werden entsprechende Studien an den zwei Systemen vorgestellt, die bei der Systemsuche für TP 8 als lohnend für die Grundlagenforschung erschienen. Alle Systeme werden in den genannten Kapiteln einzeln diskutiert, wobei weitgehend davon ausgegangen wird, dass die basierend auf der vorausgegangenen Diplomarbeit des Autors aus dem Jahr 2008 dargestellten Grundlagen aus Kapitel 2 sowie einige Aspekte der Auswertung oder Diskussionen aus den jeweils vorigen Kapiteln bekannt sind.

2. Grundlagen und Methoden

2.1. Festkörperdiffusion

Die Fickschen Gesetze Die durch Konzentrationsgradienten hervorgerufene makroskopische Diffusion (Tracerdiffusion) folgt der Kontinuitätsgleichung

$$\nabla \mathbf{j} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad (2.1)$$

die den Teilchenstrom \mathbf{j} als zeitliche Änderung der Konzentration c beschreibt. Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der durch den Konzentrationsgradienten hergerufene Teilchenstrom linear vom Gradienten der Teilchenkonzentration ∇c abhängig. Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffiziententensor \mathbf{D}^{tr} :

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D}^{\text{tr}} \cdot \nabla c. \quad (2.2)$$

In einem anisotropen Medium sind Gradient und Strom i. A. nicht entgegengerichtet, es sei denn, der Konzentrationsgradient liegt parallel zu einer der Hauptachsen von \mathbf{D}^{tr} . Im Falle isotroper Medien wird aus dem Tensor ein Skalar und entsprechend sind dann Gradient und Strom immer antiparallel. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt den stationären Fall einer zeitunabhängigen Konzentration und des resultierenden zeitunabhängigen Stromes.

Kann wegen des Transports von Teilchen der Konzentrationsgradient nicht aufrecht erhalten werden, so muss die Kontinuitätsgleichung (2.1) auf das erste Ficksche Gesetz angewendet werden. Der daraus folgende Ausdruck

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D}^{\text{tr}} \cdot \nabla c), \quad (2.3)$$

ist als zweites Ficksches Gesetz bekannt. Ist \mathbf{D}^{tr} unabhängig von der Konzentration und damit vom Ort, so ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathbf{D}^{\text{tr}} \cdot \Delta c, \quad (2.4)$$

die die Orts- und Zeitabhängigkeit der Teilchenkonzentration über der Diffusionskoeffizienten \mathbf{D}^{tr} beschreibt.

Temperaturabhängigkeit Empirisch kann die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D^{tr} häufig durch ein Arrheniusgesetz beschrieben werden [2, 3]:

$$D^{\text{tr}}(T) = D_0^{\text{tr}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (2.5)$$

wobei ΔH die molare Aktivierungsenthalpie der Diffusion und D_0^{tr} ein prä-exponentielle Faktor ist. Bei extrinsisch erzeugten Defekten entspricht ΔH der Aktivierungsenergie der Teilchenmigration. Diffundieren jedoch thermisch erzeugte Punktdefekte wie beispielsweise Leerstellen oder ein Zwischengitterteilchen durch einen Kristall, so ist der Diffusionskoeffizient mit der Summe aus halber Defektbildungsenthalpie plus Migrationsenthalpie aktiviert.

2.2. Messung von Diffusionskoeffizienten

Diffusionskoeffizienten können auf mikroskopischer oder makroskopischer Skala bestimmt werden. Während mikroskopische Methoden auf einzelne oder einige wenige Sprungprozesse sensitiv sind, erfassen makroskopische Methoden den tatsächlich resultierenden Teilchentransport. Abb. (2.1) bietet einen Überblick der im Folgenden kurz beschriebenen Methoden und ihren jeweiligen Arbeitsbereichen. Die anschließende Diskussion der mit den verschiedenen Methoden messbaren Diffusionskoeffizienten beschränkt sich auf den Fall isotroper Diffusion in homogenen Festkörpern. Diffusion in komplexeren Systemen beispielsweise entlang Korngrenzen in heterogenen Materialien wird nicht behandelt werden.

Mikroskopische Methoden Auf kurzen Längenskalen erlaubt die NMR-Spektroskopie die Bestimmung von Teilchensprungraten. Es handelt sich dabei um eine nukleare Methode, bei der das Verhalten des Kernspinsystems nach Anregung gemessen wird. Aus den Parametern der Relaxation ins thermodynamische Gleichgewicht kann dabei auf die internen Wechselwirkungen im Festkörper und insbesondere auf die Korrelationsraten der Teilchenbewegung geschlossen werden. Die NMR ist nicht-destruktiv und benötigt im Allgemeinen auch keine aufwändige Probenvorbereitung. Sie bietet verschiedene Techniken, die auf unterschiedlichen Zeitskalen arbeiten und durch Kombination einen weiten Korrelationsratenbereich abdecken. Dazu gehören die Spin-Gitter-Relaxometrie (SGR) im Labor- und rotierenden Koordinatensystem, bei der die charakteristischen Zeitkonstanten T_1 und $T_{1\rho}$ erfasst werden, die Spin-Spin-Relaxometrie (T_2) sowie mehrdimensionale Techniken. Letztere umfassen beispielsweise zweidimensionale Austausch-NMR und Spin-Alignment-Echo-NMR (SAE). Ebenso zu den mikroskopischen NMR-Methoden gehört die β -NMR, bei der nahezu ideal verdünnte Sondenkerne durch den Einfang polarisierter thermischer Neutronen erzeugt werden, sowie die Field-Cycling-NMR (FC), bei der über mechanische Lösungen oder variable Elektromagnete schnelle Magnetfeldwechsel erreicht werden. Zu den nuklearen Methoden gehört auch die quasialelastische Neutronensteuerung (QENS) und die Mössbauer-Spektroskopie.

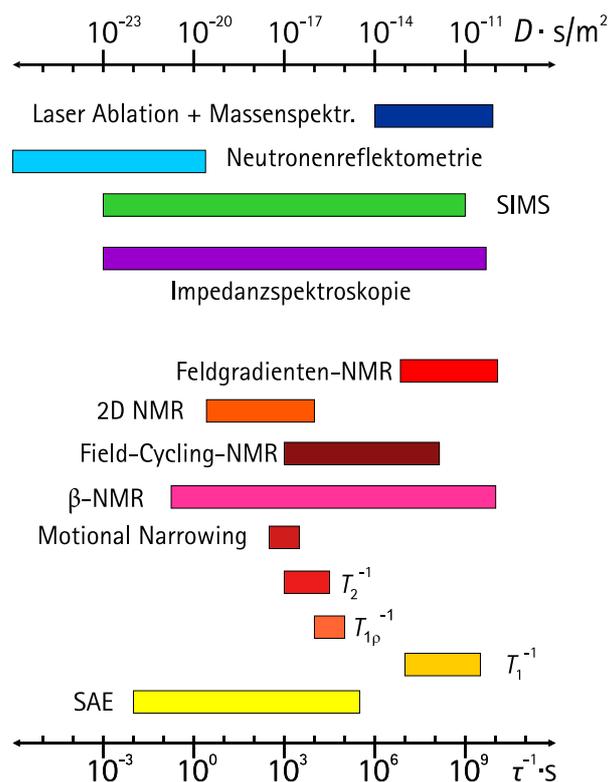


Abbildung (2.1) Arbeitsbereiche verschiedener Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten oder Teilchensprungraten. Einige der NMR-Techniken haben jeweils einen beschränkten dynamischen Bereich, werden diese jedoch kombiniert, so sind Transportprozesse über mehr als zehn Dekaden zugänglich.

Makroskopische Methoden Die bisher vorgestellten nuklearen Methoden waren mikroskopischer Natur. Daher nimmt die Feldgradienten-NMR (FG) eine Sonderstellung ein. Mit dieser Methode wird in statischen (SFG) oder gepulsten (PFG) Magnetfeldgradienten die makroskopische Bewegung der Sondenkerne erfasst. Dabei wird wie in der gewöhnlichen NMR die Probe mit Radiofrequenzpulsen angeregt, was wegen der starken Gradienten von bis zu 180 T/m aber nur lokal geschehen kann [4, 5]. Zeitabhängig aufgezeichnete Spinechos zerfallen dadurch mit Raten größer T_2^{-1} , da sich die Resonanzfrequenz der Sondenkerne durch diffusive Bewegung ändert und die Kernspins die Phasenbeziehung zueinander irreversibel verlieren. Bieten die Sondenkerne ausreichend lange T_2 -Zeiten, kann deren Diffusionskoeffizient modellunabhängig bestimmt werden.

Die Diffusivität einer Spezies lässt sich aus deren Beitrag zur Leitfähigkeit eines Materials bestimmen. Dies ist genauer in Abschnitt 2.2.2 erläutert. Zum langreichweitigen Transport trägt nur die Gleichstromleitfähigkeit bei, die sich im Falle geladener Spezies durch Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes und Messungen des resultierenden Stroms bestimmen lässt, sofern nicht auch andere Ladungsträger im Material mobil sind. Durch geeignete Wahl der Elektroden können diese selektiv blockiert werden. Die Gleichstromleitfähigkeit kann für genügend geringe Anrefrequenzen auch aus Wechselstrommessungen erhalten werden.

Die Idee hinter Tracermethoden besteht darin, eine nachweisbare Spezies auf die Probe aufzubringen und deren Konzentrationsprofil innerhalb der Probe nach einer vorgegebenen Zeit und bei fester Temperatur zu bestimmen. Einige An-

merkungen zur mathematischen Behandlung von Konzentrationsprofilen sind in Abschnitt 2.2.3 gemacht. Als Tracerspezies eignen sich Isotope, die sich durch ihre Masse oder ihre Radioaktivität (Radiotracer) von denen in der unbehandelten Probe unterscheiden. Tracermethoden stellen besondere Anforderungen an die Probenpräparation und die anschließende Messung der Konzentrationsprofile.

Das Problem der Profilmessung unterteilt sich in die Ablation des Materials und dem anschließenden quantitativen Nachweis des Tracers. Je nach Eindringtiefe des Tracers kann Sektionierung der Probe (dünne Schnitte), Laserablation oder Ablation per Ionenstrahl zur Freisetzung der Tracerspezies eingesetzt werden. Der Nachweis geschieht dann abhängig vom Tracer in einem Massenspektrometer oder indirekt über die Messung der abgegebenen Strahlung mit einem Szintillations- oder Geigerzähler.

Die Neutronenreflektometrie gestattet die Messung sehr kurzer Diffusionslängen kleiner 1 nm [6, 7] und ist somit für Prozesse auf kurzen Längenskalen sensitiv. Bei dieser Methode werden die unterschiedlichen Neutronenstreurängen der Isotope eines Elements genutzt, um die Interschichtdiffusion in Isotopheterostrukturen (IHS) zu untersuchen. Aus chemischer Sicht und auch für Röntgenstrahlung, die nur mit der Elektronenhülle wechselwirkt, handelt es sich dabei um homogene Proben. Erst bei der Beugung von Neutronen an den Schichten ergeben sich Braggreflexe. Diffusionsprozesse sorgen für eine Vermischung der Isotope an der Grenzfläche zwischen den Schichten und durch die folgende Verringerung der Streulängenverhältnisses verlieren die Braggreflexe an Intensität [8–10]. Die Anpassung des relativen Intensitätsverlusts durch Glühen der Probe erlaubt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten [11].

2.2.1. Selbstdiffusion

Nach Einstein und Smoluchowski ist der mikroskopische Diffusionskoeffizient D^{sd} über das mittlere Verschiebungswadrat $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ der in drei Dimensionen diffundierenden Teilchen im Grenzfall langer Zeiten gegeben als

$$D^{\text{sd}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \cdot \langle \mathbf{R}^2 \rangle. \quad (2.6)$$

Allgemein gilt für d -dimensionale Diffusion

$$D^{\text{sd}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \cdot \langle \mathbf{R}^2 \rangle. \quad (2.7)$$

Bei Diffusion durch n diskrete Einzelsprünge ist der Verschiebungsvektor \mathbf{R} die Summe der Verschiebungsvektoren der Einzelsprünge:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i. \quad (2.8)$$

Für ein kubisches Gitter mit Sprüngen zwischen benachbarten Plätzen ergibt sich daraus

$$D^{\text{sd}} = \frac{l^2}{2d\tau}, \quad (2.9)$$

wobei τ die mittlere Verweilzeit der Teilchen auf dem Platz und l die Sprunglänge ist. Dies gilt jedoch nur, wenn die Sprünge unkorreliert stattfinden, was Random Walk genannt wird. In realen Systemen ermöglichen häufig erst benachbarte Leerstellen den Sprungprozess. Dabei bleibt bei erfolgreichem Sprung naturgemäß wiederum eine benachbarte Leerstelle zurück, so dass ein korrelierter Rücksprung möglich ist. Zum Teilchentransport trägt der Doppelsprung also nicht bei. Solch ein Mechanismus reduziert das für lange Zeiten erhaltenen mittlere Verschiebungsquadrat auf ein $\langle \mathbf{R}_{\text{korrr}}^2 \rangle < \langle \mathbf{R}^2 \rangle$ und damit den erhaltenen Diffusionskoeffizienten um das Verhältnis

$$f_c = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{R}_{\text{korrr}}^2 \rangle}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}, \quad (2.10)$$

welches auch Korrelationsfaktor genannt wird. Offensichtlich gilt $0 < f_c \leq 1$. Für bekannte Geometrien und Rücksprungwahrscheinlichkeiten lässt sich f_c auch berechnen [12–15]. Korrelierte Bewegung ist mit Tracermethoden nicht sichtbar, jedoch erfassen Methoden wie die NMR die einzelnen Sprünge, denn selbst Hin- und Rücksprünge mit $\langle \mathbf{R}_{\text{korrr}}^2 \rangle = 0$ tragen beispielsweise zur diffusionsinduzierten Relaxation bei. Für den Vergleich mit dem makroskopischen Diffusionskoeffizienten D^{tr} bedeutet dies, dass ein nach Gl. (2.9) aus einer NMR-Korrelationsrate τ^{-1} berechneter Einstein-Smoluchowski-Diffusionskoeffizient um den Faktor $1/f_c$ größer ist:

$$D^{\text{tr}} = f_c \cdot D^{\text{sd}}. \quad (2.11)$$

Für völlig unkorrelierte Sprungprozesse, wie sie z. B. ein Zwischengitterteilchen ausführt, ergibt sich $f_c = 1$.¹ Extrinsische oder intrinsische Defekte, die beispielsweise Leerstellen erzeugen, führen nicht zu einem echten Random Walk, sind jedoch selbst bei einem sehr hochwertigem Kristall stets zu finden. Eine zumindest geringe Korrelation der Bewegung ist daher in realen Systemen immer zu erwarten.

2.2.2. Diffusion von Ladungsträgern im elektrischen Feld

Zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{ges}}(T)$ eines Materials tragen die mobilen Ladungsträger additiv bei. Nach der Nernst-Einstein-Relation ist die Leitfähigkeit $\sigma_i(T)$ für eine Spezies i linear von deren jeweiligen Diffusionskoeffizienten D_i abhängig. Die Gesamtleitfähigkeit ist dann gegeben durch:

$$\sigma_{\text{ges}}(T) = \sum_i \sigma_i(T) = \sum_i \frac{n_i q_i^2 D_i}{k_B T}. \quad (2.12)$$

Dabei sind n_i und q_i die Teilchendichte der mobilen Spezies i und deren Ladung. Ist aus impedanzspektroskopischen oder Gleichstromleitfähigkeitsmessungen

¹Eine derartige Situation kann durch starke Verdünnung der Zwischengitterspezies im Wirtskristall gegeben sein. Die Teilchen haben dann idealerweise niemals ein anderes Zwischengitterteilchen als Nachbarn.

gen $\sigma_i(T) = \sigma$ bekannt,² so kann also für bekanntes n der Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizient erhalten werden:

$$D^{\text{NE}} = \frac{\sigma \cdot k_{\text{B}}T}{n \cdot q^2} \quad (2.13)$$

Der Tracerdiffusionskoeffizient D^{tr} ist mit D^{NE} über das Haven-Verhältnis

$$H_{\text{V}} = D^{\text{tr}}/D^{\text{NE}} \quad (2.14)$$

verknüpft. Wie der Korrelationsfaktor f_{c} im Falle der Selbstdiffusion korrelierte Bewegungen der Ionen berücksichtigt, so ist H_{V} ein Maß für Korrelationseffekte, die zur Leitfähigkeit, aber nicht zum Transport der Spezies beitragen. So kann die Bewegung einer Ladung im Kristallgitter benachbarte Ladungsträger zu einer Gegenbewegung veranlassen, siehe Kap. 3 in Ref. 2. Im Idealfall völlig unkorrelierter Bewegung wird $H_{\text{V}} = 1$ erhalten, jedoch ist im Gegensatz zu $f_{\text{c}} \leq 1$ durch kooperative Bewegungen auch ein Haven-Verhältnis $H_{\text{V}} > 1$ möglich [16, 17].

Ein Problem bei der Berechnung eines Diffusionskoeffizienten aus der Leitfähigkeit ist die Unkenntnis der Dichte mobiler Ladungsträger n in Gl. (2.13). In Arbeiten von Almond *et al.* wird gezeigt, wie sich diese Größe aus Leitfähigkeitsspektren bestimmen lässt [18, 19]. Die angestellten Überlegungen basieren auf den von Jonscher veröffentlichten Arbeiten zur universellen dielektrischen Antwort [20], die in Abschnitt 7.2 aufgegriffen werden.

2.2.3. Tracerdiffusion

Sollen Diffusionsparameter über Tracermethoden bestimmt werden, so sind gemessene Konzentrationsprofile anzupassen. Dabei ist die Konzentration $c(x,t)$ des Tracers von der Tracerverteilung $c(x,0)$ vor der Diffusion, der Diffusionszeit t und dem gesuchten Diffusionskoeffizienten D abhängig. Das Konzentrationsprofil ist im Allgemeinen eine Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes in Gl. (2.3). Eine starke Vereinfachung ist für den Fall geringer Tracerkonzentrationen erlaubt. Dann sorgt das Eindringen des Tracers in den Festkörper näherungsweise für keine Wechselwirkung mit diesem und der Diffusionskoeffizient hängt nicht von der Konzentration und damit auch nicht dem Ort ab. Wegen das dann verschwindenden Gradienten $\nabla D = 0$ vereinfacht sich Gl. (2.3) zu³

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^{\text{tr}} \cdot \Delta c. \quad (2.15)$$

Die Lösung der Differentialgleichung hängt von den Start- und Randbedingungen ab. Für eine Vielzahl derer finden sind Lösungen im Buch von Crank [21].

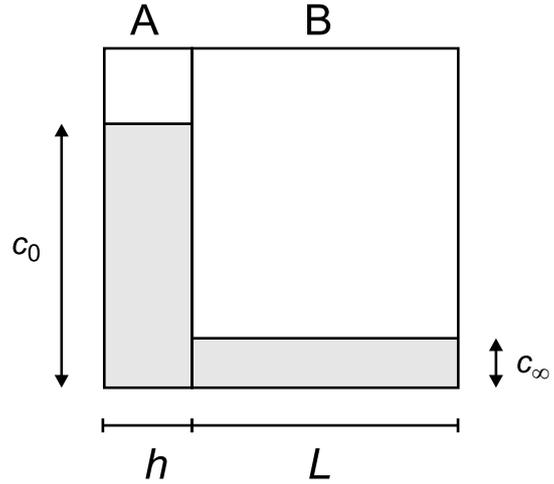
Wird auf eine (halbunendliche) Festkörperprobe⁴ eine dünne Schicht des Tracers aufgebracht, so kann die Tracerkonzentration $c(x,0)$ idealisiert als an der

²Im Folgenden wird der Index i weggelassen.

³Es wird zusätzlich isotrope Diffusion angenommen.

⁴Diese Näherung ist zulässig, wenn die Diffusionslänge sehr viel kleiner als die Probendicke ist.

Abbildung (2.2) Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils einer Probe für Tracerexperimente. Das Medium B und eine aufgesputterte Schicht mit der Dicke h haben die Tracerkonzentrationen c_∞ bzw. c_0 . Für Dicken $L \gg \sqrt{2Dt}$ kann das Medium B als halbunendlich angenommen und Gl. (2.18) zur Anpassung des Profils verwendet werden.



Oberfläche bei $x = 0$ konzentriert betrachtet werden. Wie in Kap. 1 von Ref. 2 beschrieben, ist dies für Schichten gültig, deren Dicken unter der Diffusionslänge liegen. Für $t > 0$ ergibt sich ein Gaussprofil

$$c(x,t) = \frac{n'}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.16)$$

mit der Flächendichte n' der Tracerteilchen bei $t = 0$. Aus der Anpassung der Gausskurve wird dann direkt D erhalten. Steht an der Oberfläche der Probe auch für $t > 0$ eine zeitunabhängige Tracerkonzentration $c(0,t) = \text{konst.}$ zur Verfügung, z. B. bei einem Tracer, der aus der Gasphase ständig nachgeliefert wird, so ist Gl. (2.16) nicht mehr anwendbar. Die Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentration kann dann mit der sogenannten Fehlerfunktion $\text{erf}(x)$ (error function) beschrieben werden [2, 21–24]:

$$c(x,t) = c(0,t) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right). \quad (2.17)$$

In vielen Fällen lässt sich der Tracer am einfachsten durch Kontakt mit einer zweiten Schicht Material in die Probe einbringen. So wurde beispielsweise bei den SIMS-basierten Messungen an LiNbO_3 , die in Kap. 4 mit eigenen Leitfähigkeitsmessungen verglichen werden, eine isotonenangereicherte Schicht aufgesputtert [25]. In diesem Fall ist zum Zeitpunkt $t = 0$ die Konzentration c_0 die Tracerkonzentration in der Sputterschicht (A) der Dicke h und c_∞ die Tracerkonzentration im Medium (B). Abb. (2.2) stellt dies schematisch dar.

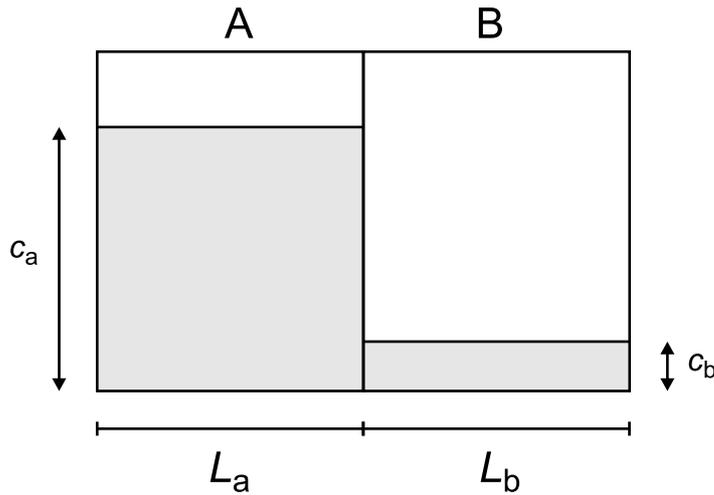


Abbildung (2.3)

Konzentrationsprofil an der Grenzfläche zweier Medien A und B mit Tracerkonzentrationen c_a und c_b vor dem Glühen.

Die Konzentration im Medium nach dem Glühen der Probe für eine Zeit t ist dann durch

$$c(x,t) = c_\infty + \frac{c_0 - c_\infty}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h+x}{R(t)} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{h-x}{R(t)} \right) \right] \quad (2.18)$$

gegeben [25]. Aus dem Fitparameter $R(t)$ lässt sich der Diffusionskoeffizient $D = [R^2(t) - R_0^2]/4t$ bestimmen, wobei R_0 sich aus den Konzentrationsprofil der ungeglühten Probe ergibt.

Für den in Abb. (2.3) dargestellten Fall von Diffusion eines Isotops an der Grenzfläche zweier Festkörper mit anfänglichen Konzentrationen c_a in Medium A und c_b in Medium B, ergibt sich mit

$$c(x,t) = c_a + \frac{c_b - c_a}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x-a}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (2.19)$$

eine sehr ähnliche Lösung für die Diffusionsgleichung [21, 26, 27]. Dabei ist $x-a$ der Ort relativ zum Wendepunkt des Konzentrationsprofils.

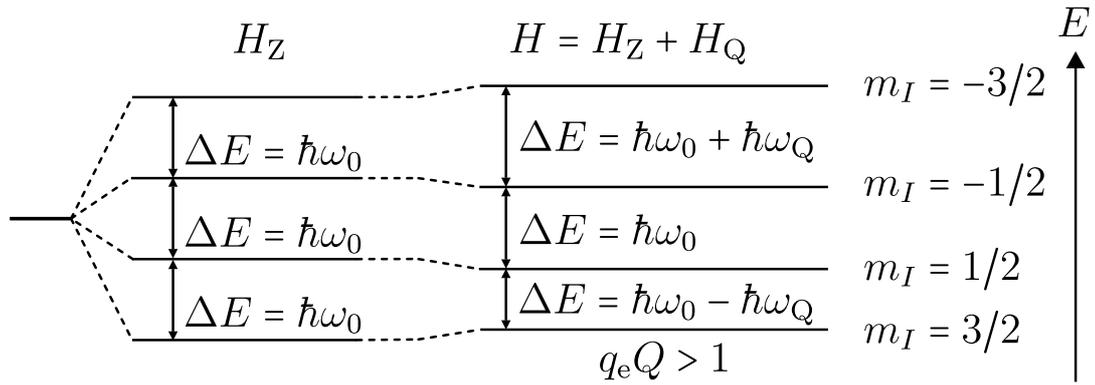


Abbildung (2.4) Aufhebung der Kernspinniveauentartung eines Spin-3/2-Kerns im Magnetfeld der Flussdichte $|\mathbf{B}_0| = B_0$. Der zugehörige Hamiltonian H_Z beschreibt die Aufspaltung in vier (allgemein $2I + 1$) äquidistante Niveaus. Bei zusätzlicher quadrupolarer Wechselwirkungen mit elektrischen Feldgradienten tritt eine Störung mit H_Q aus Gl. (2.37) auf.

2.3. Festkörper-NMR-Spektroskopie

2.3.1. Kernspin und Wechselwirkungen

Magnetisches Moment Prinzipiell ist die NMR-Spektroskopie auf alle Isotope mit nicht verschwindender Kernspinnquantenzahl I anwendbar. Bereits ab $I = 1/2$ besitzt ein Atomkern ein magnetisches Dipolmoment, ab $I = 1$ zusätzlich ein elektrisches Quadrupolmoment, dessen Wechselwirkung mit elektrischen Feldgradienten in der NMR ebenfalls beobachtet werden kann. Ein Kern mit Kernspinnquantenzahl I besitzt einen Kernspinvektor \mathbf{I} der Länge $|\mathbf{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$, wobei I nur positive halb- und ganzzahlige Wert annimmt: $I \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\}$. Solch ein Kern besitzt dann ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$, das nach

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{I} \quad (2.20)$$

zum Kernspinvektor parallel ist. γ wird gyromagnetisches Verhältnis genannt und ist eine kernspezifische experimentelle Größe.

Das Dipolmoment des Kerns ist Wechselwirkungen mit internen und externen Magnetfeldern unterworfen. Das wichtigste externe Feld ist das starke zeitunabhängige homogene Magnetfeld, das in der NMR zu Aufhebung der Spinzustandsentartung angelegt wird. Diese sogenannte Kernzeemanaufspaltung wird durch einen Hamilton-Operator H_Z beschrieben und ist im nächsten Abschnitt erläutert. Weitere externe Felder sind eingestrahlte Hochfrequenzpulse, die eine Störung mit dem Operator H_1 darstellen. Zu den internen Wechselwirkungen zählen magnetische homo- und heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (H_D) und die Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmomentes mit elektrischen Feldgradienten (H_Q).

Kernzeemanaufspaltung Das Spinsystem eines Festkörpers werde in ein homogenes, zeitunabhängiges Magnetfeld $\mathbf{B} = B_0 \cdot \mathbf{e}_z$ parallel zur z -Achse gebracht. Der zugehörige Hamilton-Operator der Wechselwirkung der magnetischen Kernmomente $\boldsymbol{\mu}$ mit \mathbf{B} lautet dann

$$H_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} = -\gamma I_z \cdot B_0. \quad (2.21)$$

Dabei ist $I_z \equiv \mathbf{I} \cdot \mathbf{e}_z$ die Projektion des Kernspinvektors auf die z -Achse. I_z ist quantisiert und kann nur die diskreten Werte $m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ annehmen. Die zu den einzelnen Niveaus mit Magnetquantenzahl m_I gehörige Energie ist durch

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_I \quad (2.22)$$

gegeben. Dies ist in Abb. (2.4) schematisch für einen Spin-3/2-Kern dargestellt.

Die relativen Besetzungszahlen zweier Zeemanniveaus sind temperaturabhängig und im thermodynamischen Gleichgewicht (also einem relaxierten Spinsystem) durch die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

gegeben. Dabei ist ΔE der energetische Abstand des höheren (1) zum niedrigeren (2) Niveau.

Resonante Störung Die Energiedifferenz zwischen den Zeemanniveaus in Abb. (2.4) ist durch

$$\Delta E = \omega_0 \hbar = \gamma \hbar B_0 \quad (2.24)$$

gegeben. $\omega_0 = \gamma B_0$ wird Larmorfrequenz genannt. Ein zeitabhängiges Störfeld $\mathbf{B}_P(t) = B_P \cdot \cos(\omega_s t) \cdot \mathbf{e}_x$ kann für $\omega_s = \omega_0$ die Resonanzbedingung erfüllen und Übergänge zwischen den Niveaus stimulieren. Die folgende Darstellung der Wirkung einer resonanten Störung auf die Besetzungszahlen der Zeemanniveaus eines Kerns mit $I = 1/2$ entspricht der eines beliebigen Zweiniveausystems und wurde durch Studium von Ref. 28 angeregt.

Der quantenmechanische Zustand eines Zweiniveausystems lässt sich in der Bra-Ket-Notation schreiben als

$$\Phi(t) = a_+(t)|m_I = +1/2\rangle + a_-(t)|m_I = -1/2\rangle, \quad (2.25)$$

wobei die Koeffizienten nach $|a_+(t)|^2 + |a_-(t)|^2 = 1$ normiert sind. Deren Betragsquadrate $|a_{\pm}(t)|^2 = W(\Phi, B_z, m = \pm 1/2)(t)$ entsprechen der Wahrscheinlichkeit, bei Messung von $\Phi(t)$ in Richtung der Quantisierungsachse zum Zeitpunkt t den $m_I = +1/2$ - bzw. den $m_I = -1/2$ -Zustand zu messen. Der Zustand $\Phi(t)$ entwickelt sich unter Wirkung eines homogenen Magnetfeldes B_0 in z -Richtung und eines zusätzlichen Störung mit $B_P \cos(\omega_s t)$ in x -Richtung nach der Gleichung

$$i\hbar \partial_t \Phi = \frac{\hbar \gamma}{2} (B_0 \sigma_z + B_P \cos(\omega_s t) \sigma_x) \Phi. \quad (2.26)$$

σ_z und σ_x bezeichnen die Pauli-Matrizen. Mit den Präzessionsfrequenzen $\omega_P = \gamma B_P$ und $\omega_0 = \gamma B_0$ ergibt sich ein System aus zwei Differentialgleichungen, dass sich kompakt als

$$i\dot{a}_\pm = \pm \frac{1}{2}\omega_0 a_\pm + \frac{1}{2}\omega_P \cos(\omega_s t) a_\mp, \quad (2.27)$$

schreiben lässt und mit der Phasentransformation $A_\pm = a_\pm \exp(\pm i\omega_0 t/2)$ zu

$$\dot{A}_\pm = \frac{1}{2}\omega_P \cos(\omega_s t) \exp(\pm i\omega_0 t) A_\mp \quad (2.28)$$

vereinfacht werden kann. Eine analytische Lösung lässt sich mit der Näherung finden (rotating wave approximation), dass mit $\omega_0 + \omega_s$ oszillierende Anteile in Ausdruck $\cos(\omega_s t) \exp(\pm i\omega_0 t)$ vernachlässigt werden. Lösungen vom damit nochmals vereinfachten DGL-System

$$\dot{A}_\pm = \frac{1}{4}\omega_P \exp(\pm i(\omega_0 - \omega_s)t) A_\mp \quad (2.29)$$

sind für $|a_\pm(t=0)|^2 = W(\Phi, B_z, m = \pm 1/2)(t=0) = 1$ dann durch

$$\begin{aligned} W(\Phi, B_z, m = -1/2) &= \frac{\omega_P^2/4}{(\omega_0 - \omega_s)^2 + \omega_P^2/4} \sin^2(\omega_R t/2) \quad \text{und} \\ W(\Phi, B_z, m = +1/2) &= \frac{(\omega_0 - \omega_s)^2}{(\omega_0 - \omega_s)^2 + \omega_P^2/4} \sin^2(\omega_R t/2) + \cos^2(\omega_R t/2) \end{aligned} \quad (2.30)$$

gegeben. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten oszillieren mit der sogenannten Rabi-Frequenz $\omega_R = \sqrt{(\omega_0 - \omega_s)^2 + \omega_P^2/4}$, wobei die Amplitude der Oszillation im Falle von resonanter Anregung mit $\omega_s = \omega_0$ maximal wird und mit der Frequenz $\omega_R = \omega_P/2$ stattfindet.

Übertragen auf die NMR sind mit resonanten gepulsten Wechselfeldern senkrecht zum quantisierenden zeitunabhängigen homogenen Magnetfeld die Besetzungsverhältnisse der Niveaus einstellbar. Da die An- und Abregung aller Kerne simultan geschieht liegt die Gesamtmagnetisierung $M_z(t)$ des Ensembles immer zwischen der Magnetisierung im Gleichgewicht M_0 und einer vollständigen Inversion $-M_0$.

Direkte dipolare Wechselwirkung Die magnetischen Momente $\boldsymbol{\mu}$ spintragender Teilchen in der Probe wechselwirken miteinander. Die Wechselwirkungsenergie eines Paares von Momenten $\boldsymbol{\mu}_i$ und $\boldsymbol{\mu}_j$ ($i \neq j$) ist durch den Hamilton-Operator

$$H_D = -\frac{1}{r_{ij}^3} (\boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j - 3(\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{e}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{e}_{ij})) \quad (2.31)$$

gegeben [29]. \mathbf{e}_{ij} ist der normierte Verbindungsvektor der Teilchen i und j . H_D lässt sich formal als aus dem sogenannten Dipolalphabet zusammengesetzt schreiben [30, 31]:

$$H_D = -\frac{\hbar^2 \gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} (A + B + C + D + E + F). \quad (2.32)$$

Die geklammerten Summanden lauten

$$\begin{aligned}
A &= +(1 - 3 \cos^2 \Theta) I_i I_j \\
B &= -\frac{1}{4}(1 - 3 \cos^2 \Theta)(I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) = \frac{1}{2}(1 - 3 \cos^2 \Theta)(I_z^i I_z^j - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^j) \\
C &= -\frac{3}{2} \sin \Theta \cos \Theta \exp(-i\phi)(I_z^i I_+^j + I_+^i I_z^j) \\
D &= -\frac{3}{2} \sin \Theta \cos \Theta \exp(+i\phi)(I_z^i I_-^j + I_-^i I_z^j) = C^* \\
E &= -\frac{3}{4} \sin^2 \Theta \exp(-i2\phi) I_+^i I_+^j \\
F &= -\frac{3}{4} \sin^2 \Theta \exp(+i2\phi) I_-^i I_-^j = E^*.
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Sie beschreiben Einquantenübergänge (C & D), Zweiquantenübergänge (E & F) sowie Übergänge ohne Nettoänderung der Magnetisierung (A & B). Der Säkularanteil enthält nur die Terme A und B [30, 31] und lautet:

$$H_D^{\text{sec}} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} (3I_z^i I_z^j - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^j) (3 \cos^2 \Theta_{ij} - 1). \tag{2.34}$$

Er beschreibt die in NMR-Spektren beobachtete Verbreiterung der Resonanzlinien durch die kurzreichweitige ($\propto r^{-3}$) dipolare Wechselwirkung. Allgemein tritt H_D als Störung der Zeemanordnung H_Z auf und trägt zur Relaxation bei.

Quadrupolare Wechselwirkung Kerne mit Kernspinquantenzahlen $I \geq 1$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment Q , welches mit elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort wechselwirken kann. Ein EFG entsteht durch eine nicht-sphärische Verteilung der Elektronendichten im umgebenden Gitter. In der Regel ist diese Wechselwirkung viel schwächer als die Kernzeemanaufspaltung, d. h. $H_Q \ll H_Z$, und kann als Störung behandelt werden.

Die Wechselwirkungsenergie einer Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ mit einem Potential $V(\mathbf{r})$ ist nach Ref. 30

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\tau. \tag{2.35}$$

Zur Vereinfachung wird das Potential $V(\mathbf{r})$ am Kernort Taylor-entwickelt. Wird diese Entwicklung nach dem dritten Summanden abgebrochen, so wird

$$E = V(0) \int \rho d\tau + \sum_i V_i \int x_i \rho d\tau + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \int x_i x_j \rho d\tau, \tag{2.36}$$

erhalten [30]. In dieser Notation bedeuten V_i bzw. V_{ij} die erste bzw. zweite Ableitung des Potentials in Raumrichtungen x_i und x_j am Kernort. Der erste Summand beschreibt elektrostatische Wechselwirkung der Kernladung mit

dem Potential am Kernort. Der zweite Summand der Reihe ist gleich null, weil Atomkerne keine elektrischen Dipolmomente besitzen. Der dritte Term enthält den Quadrupoltensor.

Mit dieser klassisch angesetzten Wechselwirkungsenergie lässt sich nach mehrseitiger Rechnung und Anwendung des Wigner-Eckard-Theorems der Hamilton-Operator der Quadrupolwechselwirkung angeben. Im Hauptachsensystem des Quadrupoltensors lautet er:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - \mathbf{I}^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.37)$$

$V_{zz} = eq_e$ ist proportional zum Feldgradienten q_e und $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ wird Asymmetrieparameter genannt. Die Wechselwirkung der Kerne nach H_Q ist eine Störung der Zeemanordnung und kann für $H_Q \ll H_Z$ in erster Ordnung Störungsrechnung als solche behandelt werden [30].

Für einen beliebigen Quadrupolkern und $\eta = 0$ ist der säkulare Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} H_Q^{\text{sec}} &= \frac{e^2 q_e Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 \cos^2 \Theta + 3/2(\mathbf{I}^2 - I_z^2) \sin^2 \Theta - \mathbf{I}^2] \\ &= \frac{e^2 q_e Q}{4I(2I-1)} \frac{1}{2} [3I_z^2 - \mathbf{I}^2] (3 \cos^2 \Theta - 1). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dabei wurde der Winkel Θ eingeführt, der vom Hauptachsensystem des Feldgradienten und dem Magnetfeld eingeschlossen wird. Die Störung der Kernzeemanniiveaus mit H_Q^{sec} verschiebt diese abhängig von I_z und $q_e Q$ zu höheren oder niedrigeren Energien. Dies ist in Abb. (2.4) für einen $I = 3/2$ -Kern dargestellt. Der entsprechende Hamiltonian

$$H_Q^{\text{sec}} = \hbar \frac{1}{6} \frac{1}{4} \frac{e^2 q_e Q}{\hbar} [3I_z^2 - \mathbf{I}^2] (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (2.39)$$

enthält die winkelabhängige Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = \frac{1}{4} C_q (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (2.40)$$

um die die Zeemanniiveaus verschoben werden. Der winkelunabhängige Ausdruck $C_q = e^2 q_e Q / \hbar$ wird Quadrupolkopplungskonstante genannt.

2.3.2. Relaxationsprozesse

Beim Anlegen eines homogenes Magnetfeldes mit $B_0 > 0$ an das Kernensemble ist die Entartung der Energieniveaus instantan aufgehoben. Die Besetzungszahlen entsprechen aber nicht dem zugehörigen Gleichgewicht. Die Boltzmann-Verteilung stellt sich durch Relaxation ein, bei der Energie zwischen Spinsystem mit einem Reservoir ausgetauscht werden muss. In der NMR wird dieses Reservoir Gitter genannt, so dass auch von Spin-Gitter-Relaxation (SGR) gesprochen wird. Ebenso tritt Relaxation auf, wenn – wie im vorigen Abschnitt beschrieben – das Spinsystem mit resonanten Hochfrequenzpulsen gestört wird.

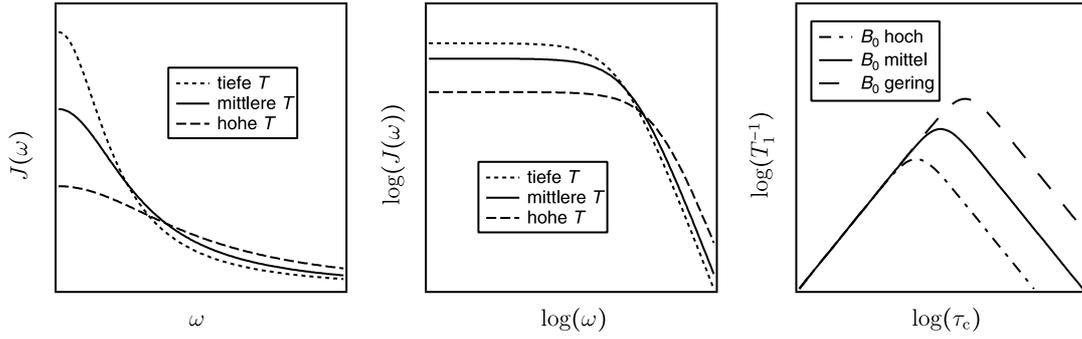


Abbildung (2.5) Plots Lorentz-förmiger Spektraldichten $J(\omega)$ für unterschiedliche Temperaturen (links und in der Mitte). Die spektrale Dichte ist nur indirekt über die Korrelationszeit τ_c temperaturabhängig, die die Breite der Lorentzfunktion bestimmt. Rechts sind korrelationszeitabhängige Relaxationsratenpeaks bei verschiedenen hohen magnetischen Flussdichten aufgetragen, die sich aus Spektraldichten der Form in Gl. (2.52) ergeben.

Korrelationsfunktion und spektrale Dichte Die NMR-Resonanzbedingung kann durch Feldfluktuationen erfüllt werden. Dabei ist die Relaxationsrate $T_1^{-1} \propto J(\omega_0)$ proportional zu deren Spektraldichte $J(\omega)$ bei der Larmorfrequenz ω_0 [32]. $J(\omega)$ ist die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$, die ein Maß dafür ist, inwieweit das lokale Feld zu einer Zeit τ mit dem zum Zeitpunkt $\tau = 0$ korreliert ist. Das bedeutet, dass für schnelle Fluktuationen auch schnell abfallende Autokorrelationsfunktionen erhalten werden. Die Fouriertransformierte

$$J_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (2.41)$$

fällt dann nur langsam ab. D. h. bei schnell fluktuierenden internen Feldern sind auch für hohe Larmorfrequenzen noch hohe Relaxationsraten zu erwarten. Da die Wechselwirkungsenergie konstant ist, gilt $\int J(\omega) d\omega = \text{konst.}$ [33, 34].

Die genannten Fluktuationen treten durch Störungen auf. Im Falle der Festkörper-NMR sind dies Wechselwirkungen mit den elektrischen und magnetischen Feldern im Festkörpergitter. Für eine Störung mit dem (zeitabhängigen) Hamilton-Operator $H_S(t)$ ist die Autokorrelationsfunktionen als Ensemblemittel der Matrixelemente

$$G_{ij}(\tau) = \overline{\langle i | H_S(t - \tau) | j \rangle \langle j | H_S(t) | i \rangle} \quad (2.42)$$

zwischen zwei Spinzuständen i und j zu den Zeitpunkten $\tau = 0$ und $\tau > 0$ gegeben [30].

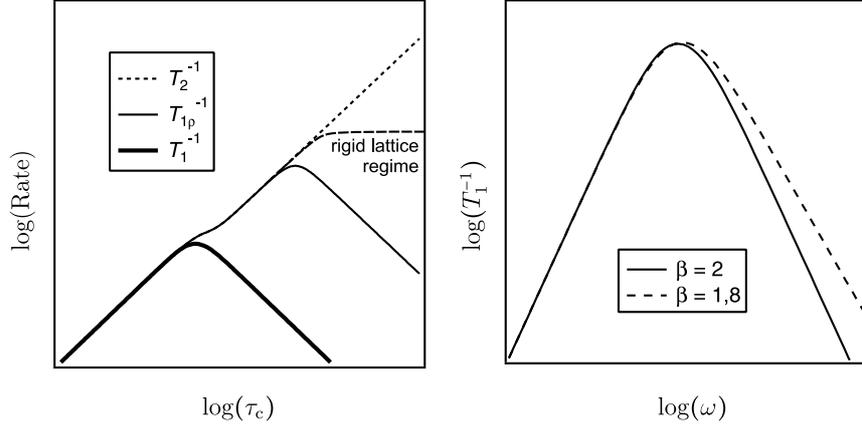


Abbildung (2.6) *Links:* T_1^{-1} - und $T_{1\rho}^{-1}$ -Ratenpeaks in doppeltlogarithmischer Darstellung gegen die Korrelationszeit τ_c für eine Spektraldichte entsprechend Gl. (2.52). Der Ausdruck für die Rate T_2^{-1} in Gl. (2.57) ist nur im Bereich des Extreme Narrowings gültig, so dass der lineare Anstieg mit der Korrelationsrate (gestrichelte Linie) nicht auftritt. Bei längeren τ_c strebt die Rate stattdessen gegen den Wert im Starren Gitter (rigid lattice), der dem zweiten Moment $G^1(0)$ entspricht [36].
Rechts: T_1^{-1} -Ratenpeaks nach Gl. (2.59) für die Parameterwahl $\beta = 2$ und $\beta = 1,8$. Nicht-quadratische Frequenzabhängigkeiten führen zu asymmetrischen Peaks.

Zur Autokorrelationsfunktion tragen im Falle direkter dipolarer Wechselwirkung nach Gl. (2.32) alle Summanden des Dipolalphabets in Gl.(2.33) bei. Sie beschreiben Ein- und Zweiquantenübergänge sowie Übergänge ohne Nettoänderung der Magnetisierung. Es lässt sich daher jeweils eine Autokorrelationsfunktion $G^q(\tau)$ für einfachen (Summanden C & D, $q = 1, \Delta m = \pm 1$), zweifachen (Summanden E & F, $q = 2, \Delta m = \pm 2$) und gegensinnigem bzw. keinem Spinflip (Summanden A & B, $q = 0, \Delta m = 0$) angeben und daraus die entsprechenden Spektraldichten $J^q(\omega)$ berechnen. Zur Spin-Gitter-Relaxationsrate im Laborsystem T_{1D}^{-1} tragen nach Abragam nur die Summanden für $q = 1$ und $q = 2$ bei [32]:

$$T_{1D}^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^1(\omega_0) + J_D^2(2\omega_0)]. \quad (2.43)$$

Die Einheit der rechten Seite in Gl. (2.43) ist Oersted, die zugunsten einer konsistenten Darstellung der Relaxationsraten im vorliegenden Abschnitt verwendet wird.

Spektrale Dichten können nur dann explizit angegeben werden, wenn das Zeitverhalten von $G(\tau)$ bekannt ist. Es sind Modelle nötig, die die Abhängigkeit der Autokorrelationsfunktion von der Zeit beschreiben. Einen gängigen Ansatz liefert das BPP-Modell [35].

Relaxationsraten In Abschnitt 2.3.1 wurde für ein Zweiniveausystem gezeigt, dass die Relaxation in den Gleichgewichtszustand einer homogenen Differentialgleichung folgt. Im speziellen Fall der longitudinalen NMR-Relaxation wird dieses Verhalten der Magnetisierung $M_z(t)$ durch die Blochgleichung

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (2.44)$$

beschrieben. Dabei ist M_0 die Magnetisierung im Gleichgewicht. Die diffusionsinduzierte Spin-Relaxation im sogenannten Weak Collision Limit führt für Spin-1/2-Kerne führt ebenfalls auf diesen Idealfall einfach-exponentieller Rückkehr ins Gleichgewicht mit der Zeitkonstanten T_1 [32]. Das Weak Collision Regime ist der Korrelationszeitenbereich, in dem die Rate der Feldfluktuationen höher als die Relaxationsrate ist [37]. Für die quadrupolare Relaxation von Kernen mit $I > 1/2$ ist einfach-exponentielle Relaxation nur im Grenzfall schneller Diffusion zu erwarten [32, 37]. Im Allgemeinen ist das Relaxationsverhalten mit Linearkombinationen von Exponentialfunktionen zu beschreiben [38]. Kelly *et al.* geben für quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation die Rate mit

$$T_{1,Q}^{-1} = \frac{9}{160} \left(\frac{eQ}{\hbar I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} [J_Q^1(\omega_0) + J_Q^2(2\omega_0)] \quad (2.45)$$

an [32, 37].

Bei der dipolaren Spin-Spin-Relaxation trägt zusätzlich die Relaxation im Nullfeld mit der Spektraldichte $J_D^0(0)$ bei [32]:

$$T_{2,D}^{-1} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^0(0) + 10J_D^1(\omega_0) + J_D^2(2\omega_0)] \quad (2.46)$$

Dieser Ausdruck gilt für den Bereich des Motional Narrowings, in dem $J_D^0(0) \cdot \tau_c \ll 1$ gilt [36]. τ_c^{-1} ist dabei die Korrelationsrate der Feldfluktuationen. Bei geringeren Korrelationsraten im Bereich $J_D^0(0) \cdot \tau_c \gg 1$ (also tieferen Temperaturen im Experiment) wird ein konstantes $T_{2,D}^{-1} = \sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}$ erhalten. $\langle \Delta\omega^2 \rangle = G^1(0)$ heißt zweites Moment [36].

Bei Messungen im rotierenden Koordinatensystem führt Relaxation durch Dipolwechselwirkungen wie im Laborsystem zur einfach-exponentiellen Einstellung des Gleichgewichts [39]. Die zugehörige Rate $T_{1\rho,D}^{-1}$ ähnelt der Rate $T_{1,D}^{-1}$, enthält aber zusätzlich einen Spektraldichteterm bei der zweifachen Lockingfrequenz $2\omega_1$ des eingestrahlten Feldes, der die Gesamtrate im Bereich $\omega_0 \cdot \tau_c \geq 1$ dominiert. Mit

$$T_{1\rho,D}^{-1} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^0(2\omega_1) + 10J_D^1(\omega_0) + J_D^2(2\omega_0)] \quad (2.47)$$

wird ein Ausdruck erhalten, der dem für $T_{2,D}^{-1}$ im Falle verschwindender Lockingfeldstärke und damit $\omega_1 = 0$ entspricht [40]. Für quadrupolare Relaxation im

rotierenden System muss wie im dipolaren Fall der Spektraldichteterm $J_Q^0(2\omega_1)$ bei der doppelten Lockingfrequenz berücksichtigt werden. Es ergibt sich:

$$T_{1,Q}^{-1} = \frac{9}{640} \left(\frac{eQ}{\hbar I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} [J_Q^0(2\omega_1) + J_Q^1(\omega_0) + J_Q^2(2\omega_0)] . \quad (2.48)$$

Im Hochtemperaturfall, also im Bereich $\omega_0 \cdot \tau_c \ll 1$ verschwindet die Spektraldichte $J_D^0(0)$ in Gl. (2.46) und der Ausdruck gleicht dem in Gl. (2.43). Damit sind auch $T_{1,D}^{-1}$ und $T_{2,D}^{-1}$ gleich.

Ausnahmen davon können sich für halbzahlige Spins mit $I > 1$ ergeben. Der Quotient der Relaxationszeiten ist dann nicht 1, sondern ist abhängig vom Relaxationsmechanismus durch

$$T_1/T_2 = (I + 1/2)^2 \quad (\text{paramagnetische Relaxation}) \quad (2.49)$$

oder

$$T_1/T_2 = 1/4(I + 1/2)^2 \quad (\text{quadrupolare Relaxation}) \quad (2.50)$$

gegeben [41]. Eine Vermessung der Raten im Hochtemperaturbereich gibt für beispielweise ${}^7\text{Li}$ also Hinweise auf den dominierenden Mechanismus [36]. Erwartete Verhältnisse für den Fall homonuklearer Relaxation sind in Ref. 42 tabelliert.

BPP-Modell Ein einfacher exponentieller Ansatz für die Autokorrelationsfunktion der Art

$$G^q(\tau) = G^q(0) \cdot \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (2.51)$$

wurde von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) vorgeschlagen [35]. Die Zeitkonstante τ_c wird Korrelationszeit genannt und ist die mittlere Verweilzeit des Sondenkerns zwischen den Feldfluktuationen [33]. Nach Fouriertransformation eines solchen $G^q(\tau)$ wird eine Lorentz-förmige spektrale Dichte

$$J^q(\omega) = G^q(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (2.52)$$

erhalten. Der Parameter τ_c bestimmt die Form der Lorentzfunktion. Die Temperaturabhängigkeit von τ_c folgt Arrhenius-Verhalten mit

$$\tau_c(T) = \tau_{c,\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.53)$$

Dabei wird E_A Aktivierungsenergie genannt. Der exponentielle Zusammenhang mit der inversen absoluten Temperatur sorgen für das in Abb. (2.5) dargestellte Verhalten von $J(\omega)$ bei Variation von T . Die NMR-Relaxationsrate steigt mit dem Frequenzanteil $J(\omega = \omega_0)$ bei der NMR-Resonanzfrequenz. Bei fester Frequenz und sehr hohen oder niedrigen Temperaturen ist $J(\omega_0)$ klein gegenüber

der Spektraldichte bei Temperaturen, die nach Gl. (2.53) zu einer Korrelationsrate nahe der Resonanzfrequenz führen. Es entstehen die in Abb. (2.5) dargestellten symmetrischen Ratenpeaks mit einem Maximum bei $\tau_c^{-1} \approx \omega$.

Für isotrope dreidimensionale Bewegung und eine Pulverprobe können für die Anteile der Autokorrelationsfunktion Verhältnisse angegeben werden. Es ist dann

$$G^0(0) : G^1(0) : G^2(0) = J^0(\omega) : J^1(\omega) : J^2(\omega) = 6 : 1 : 4, \quad (2.54)$$

und damit gilt $J^2(\omega) = 4J^1(\omega)$ sowie $J^0(\omega) = 6J^1(\omega)$ [37, 43]. Die SGR-Rate im Laborsystem – siehe auch Gl. (2.43) – ist dann durch

$$\begin{aligned} T_{1,D}^{-1} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^1(\omega_0) + 4J^1(2\omega_0)] \\ &= 3\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^1(0) \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (2.55)$$

gegeben. Im Grenzfall hoher Temperaturen ($\omega_0 \tau_c \ll 1$), also wenn die Korrelationsrate größer als die Larmorfrequenz ist, gilt $T_1^{-1} \propto \tau_c$. Die Frequenzunabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke ist rechts in Abb. (2.5) zu sehen und typisch für dreidimensionale Diffusionsprozesse. Die Relaxationsrate auf der Tieftemperaturflanke ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) ist hingegen mit $T_1^{-1} \propto \tau_c^{-1} \omega_0^2$ quadratisch von der Frequenz abhängig.

Die temperaturabhängige Relaxationsrate durchläuft für

$$\omega_0 \tau_c \approx 1 \quad (2.56)$$

ein charakteristisches Relaxationsratenmaximum (erster Spektraldichteterm). Unter Berücksichtigung beider Summanden in Gl. (2.55) ergibt sich $\omega_0 \tau_c \approx 0,62$ am Maximum.

Die expliziten Ausdrücke für die Abhängigkeit der SGR-Raten im rotierenden System und der Spin-Spin-Relaxationsrate von der Korrelationszeit τ_c ergeben sich durch Kombination der Gl. (2.52) mit Gl. (2.46) bzw. (2.47):

$$\begin{aligned} T_{2,D}^{-1} &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{2} [3J^1(0) + 5J^1(\omega_0) + 2J^1(2\omega_0)] \\ &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^1(0) \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} T_{1\rho,D}^{-1} &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{2} [3J^1(\omega_1) + 5J^1(\omega_0) + 2J^1(2\omega_0)] \\ &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^1(0) \left[\frac{3\tau_c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (2.58)$$

Im Experiment werden häufig asymmetrische Relaxationsratenpeak beobachtet, bei denen die Steigung auf der Tieftemperaturflanke geringer als auf

der Hochtemperaturflanke ist. Die Frequenzabhängigkeit der Raten in Bereich $\omega_0\tau_c \gg 1$ ist dann nicht mehr quadratisch. Solch ein Verhalten kann durch Modifikation von Gl. (2.52) berücksichtigt werden. Dabei wird die Frequenzabhängigkeit durch die Einführung eines weiteren Parameters β wiedergegeben.

$$J^q(\omega) = G^q(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^\beta} \quad (2.59)$$

Die Form der Ausdrücke

$$T_{1,D}^{-1} = 3\gamma^4\hbar^2 I(I+1)G^1(0) \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^\beta} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^\beta} \right] \quad \text{und} \quad (2.60)$$

$$T_{1\rho,D}^{-1} = \frac{3}{8}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)G^1(0) \left[\frac{3\tau_c}{1 + (\omega_1\tau_c)^\beta} + \frac{5\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^\beta} + \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^\beta} \right] \quad (2.61)$$

für $T_{1,D}^{-1}$ und $T_{1\rho,D}^{-1}$ bleibt dadurch erhalten, ebenso die Frequenzunabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke.

2.3.3. Stimulierte Echo-NMR

Mit der in Anhang B.2 gezeigten Jeener-Broekaert-Pulsfolge können stimulierte Echos aufgezeichnet werden [44]. Für Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ ist es möglich, ein zweidimensionales NMR-Experiment aufzusetzen, das Phaseninformationen des Spinsystems zwischenzeitlich in einem quadrupolaren Alignment-Zustand speichert. Die Technik wird daher auch Spin-Alignment-Echo-NMR (SAE-NMR) genannt.

Bei diesem Experiment wird die Quadrupolfrequenz $\omega_Q(t_m = 0)$ jeden einzelnen Sondenkerns zu Beginn der sogenannten Mischzeit t_m mit seiner Quadrupolfrequenz am Ende der Mischzeit $\omega_Q(t_m)$ korreliert. Die mischzeitabhängige Durchführung des Experiments erlaubt die Dynamik der Quadrupolfrequenzänderung im Spinensemble zu erfassen [45, 46]. Die Jeener-Broekaert-Pulsfolge

$$(\beta_1)_{\phi_1} - t_p - (\beta_2)_{\phi_2} - t_m - (\beta_3)_{\phi_3} - t \quad (2.62)$$

besteht aus drei Pulsen der Längen β_i . Die Phasen ϕ_i der Pulse werden dabei nach Tab. (B.1) variiert. Die ersten beiden Pulse sind durch eine Präparationszeit t_p getrennt und haben eine Phasenbeziehung $|\alpha - \beta| = 90^\circ$. Sie erzeugen den longitudinalen Alignment-Zustand [47]. Dabei wird die während t_p aufgebaute Phasenbeziehung abgespeichert. Mit der in der Literatur gebräuchlichen Pfeilnotation

$$T_{10} \xrightarrow{\beta_1 I_\alpha, H_Q t_p, \beta_2 I_\beta} -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta_1 \sin 2\beta_2 \sin(\omega_Q t_p) T_{20} \quad (2.63)$$

lässt sich dies darstellen.

$$H_Q = \hbar \frac{1}{\sqrt{6}} \omega_Q T_{20} \quad \text{mit } T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}} [3I_z^2 - \mathbf{I}^2] \quad (2.64)$$

ist dabei der quadrupolare Hamilton-Operator erster Ordnung Störungsrechnung und T_{20} ein sphärischer Tensoroperator. Aus Abschnitt (2.3.1) ist weiterhin die Quadrupolfrequenz $\omega_Q = \frac{1}{4} C_Q (3 \cos^2 \Theta - 1)$ bekannt.

Im Alignment-Zustand ist die Phaseninformation $\sin(\omega_Q(t_m = 0)t_p)$ vor dem Dephasieren mit T_2 geschützt. Während der Mischzeit t_m kann der Sondenkern durch Diffusion auf Plätze mit elektrischen Feldgradienten (EFG) gelangen, die sich vom EFG des zum Zeitpunkt $t_m = 0$ besetzten Platzes unterscheiden. Damit ist eine Änderung der Kernquadrupolfrequenz verbunden. Die Mischzeit wird durch einen dritten Puls β_3 beendet, der eine transversale Magnetisierung herstellt und ein Echo stimuliert:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta_1 \sin 2\beta_2 \sin(\omega_Q t_p) T_{20} \xrightarrow{\beta_3 I_y, H_Q t} \\ & \frac{9}{20} \sin \beta_1 \sin 2\beta_2 \sin 2\beta_3 \sin(\omega_Q t_p) \sin(\omega_Q t). \end{aligned} \quad (2.65)$$

Nach dem dritten Puls kann nach etwa t_p in der $x - y$ -Ebene ein Spinecho detektiert werden. Die Wahl $\beta_1 = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$ und $\beta_2 = \beta_3 = \frac{\pi}{4} = 45^\circ$ maximiert die erreichbare Echoamplitude zu [47]

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t]. \quad (2.66)$$

Während des Vorliegens transversaler Zustände in der Präparationszeit und dem Formen des Spinechos findet Spin-Spin-Relaxation statt. Der longitudinale Alignment-Zustand zerfällt während der Mischzeit u. U. durch Spin-Gitter-Relaxation. Die Dämpfung von $S_2(t_p, t_m, t)$ durch diese gleichzeitig ablaufenden Relaxationsprozesse mit T_1 und T_2 wird von entsprechenden Exponentialtermen wiedergegeben. Wird ein Pulver vermessen, so kann dies durch Bildung des Ensemblemittels (spitze Klammern) berücksichtigt werden. Die Echoamplitude ist dann

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \langle \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t] \rangle \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right). \quad (2.67)$$

Sie stellt die Korrelation der Quadrupolfrequenz des diffundierenden Sondenkerns am Anfang und Ende der Mischzeit dar. Es handelt sich damit um eine Einteilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion [48]. Durch Variation der Mischzeit (bei konstanter Präparationszeit) wird direkter Zugriff auf die Korrelationszeit τ_c der springenden Teilchen erhalten, wenn mit jedem Platzwechsel der Sondenkerne ein Wechsel der Kernquadrupolfrequenz verbunden ist [46]. Wegen der Echodämpfung durch Relaxation ist die Erfassung von τ_c beschränkt auf das Zeitfenster

$$T_1 > \tau_c > T_2. \quad (2.68)$$

Bei der vorgestellten Methode sind Parameter wie die Präparationszeit und die Längen und Phasen der Pulse von Wichtigkeit. Ein geeigneter Phasenzklus (phase cycling), wie der in Anhang B.2 gezeigt ist, gleicht Ungenauigkeiten der realen Pulslänge aus und unterdrückt ungewünschte Kohärenzpfade [47, 49, 50]. Die Präparationszeit t_p muss im Falle des Spin-3/2-Kerns ${}^7\text{Li}$ klein gewählt werden, um nach dem zweiten Puls einen rein quadrupolaren Zustand zu erzeugen [51]. Andererseits oszilliert der Term $\sin(\omega_Q(t_m = 0)t_p)$ stärker für große t_p und erhöht somit die Empfindlichkeit des Experiments auf verschiedene Kernquadrupolfrequenzen. Für $t_p \rightarrow \infty$ wird die Zahl besuchter, nicht-äquivalenter Plätze erhalten [47, 49]. Studien über den Einfluß der Präparationszeit auf die Echoamplitude S_2 haben Qi et al. veröffentlicht [49, 51].

Bei Messungen von kurzen Korrelationszeiten τ_{SAE} im oberen Temperaturbereich hat sich die Verwendung von Probenköpfen mit kurzen Pulslängen als besonders vorteilhaft erwiesen. Das Erfassen schnell abfallender Echoamplituden erfordert Echomessungen für sehr kurze Mischzeiten t_m im zweistelligen μs -Bereich. Ist die Länge der Pulse in einem ähnlichen Zeitfenster wie die vom System erwartete Reaktion⁵, so ist die Näherung, dass die Pulse hart sind, nicht mehr gültig und das Funktionsprinzip der Pulsfolge wird gestört. Im Experiment wurde für einige Materialien dann beobachtet, dass bei Verwendung von Köpfen mit deutlich höheren 90° -Pulslängen oder bei leichter Verstimmung des Kopfes die stimulierte Echointensitäten bei kurzen Mischzeiten $t_m < 50 \mu\text{s}$ manchmal geringer ausfielen als bei etwas längeren t_m . Da dies so zu interpretieren wäre, dass sich die Korrelation der Quadrupolfrequenz ω_Q erst aufbaut, d. h. nicht monoton mit der Zeit abnimmt, kann dieser Effekt im gedanklichen Rahmen der Aufzeichnung von Ein-Teilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen aus Messartefakt eingestuft werden.

⁵Hier also das Formen eines Spinechos, wenn die Quadrupolfrequenz sich während der Mischzeit nicht geändert hat.

2.4. Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird die Probe mit einem sinusförmigen Wechselspannungssignal $V(t) = V_0 \sin(\omega t) = \Re(\hat{U}(\omega, t))$ der Frequenz $\omega \equiv 2\pi f$ angeregt.⁶ Im Falle geringer Anregeamplituden mit $V_0 < k_B T/e \approx 25 \text{ mV}$ (bei Raumtemperatur) ist in guter Näherung eine lineare Antwort des Systems zu erwarten [52]. Der resultierende Wechselstrom im Gleichgewicht ist dann $J(t) = J_0 \sin(\omega t + \theta) = \Re(\hat{I}(\omega, t, \theta))$, wobei θ Phasenwinkel heißt. $V(t)$ und $J(t)$ müssen die Differentialgleichungen

$$V(t) = C \frac{dJ(t)}{dt} \quad \text{und} \quad J(t) = L \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.69)$$

erfüllen [52]. Dabei sind C und $L = \omega^{-2} C^{-1}$ die Kapazität bzw. Induktivität des Systems. Mit

$$\hat{U}(\omega) = U_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad \text{und} \quad (2.70)$$

$$\hat{I}(\omega) = I_0 \cdot \exp(i(\omega t + \theta)) = (i\omega C) \hat{U}(\omega) \quad (2.71)$$

sind nach Ref. 52 die komplexen Lösungen gegeben. Die komplexe Impedanz ist analog zum Ohmschen Gesetz $\hat{Z}(\omega) = \hat{U}(\omega)/\hat{I}(\omega)$ und lässt sich nach

$$\hat{Z}(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.72)$$

$$= \Re(\hat{Z}(\omega)) + i\Im(\hat{Z}(\omega)) \quad (2.73)$$

$$= |\hat{Z}(\omega)| \cos \theta + i|\hat{Z}(\omega)| \sin \theta \quad (2.74)$$

$$= |\hat{Z}(\omega)| \exp(i\theta) \quad (2.75)$$

in der komplexen Ebene darstellen. Der Phasenwinkel lässt sich damit auch durch $\tan(\theta(\omega)) = Z''(\omega)/Z'(\omega)$ ausdrücken. Dabei ist $Z'(\omega)$ gleich dem ohmschen Widerstand $R = \hat{Z}(\theta = 0)$ der Probe. Das Analogon zum ohmschen Leitwert $G = R^{-1}$ ist die Admittanz $\hat{Y}(\omega)$ mit

$$\hat{Y}(\omega) \equiv \hat{Z}(\omega)^{-1} \quad (2.76)$$

$$= Y'(\omega) + iY''(\omega) \quad (2.77)$$

$$= \frac{Z'(\omega)}{|\hat{Z}(\omega)|^2} - i \frac{Z''(\omega)}{|\hat{Z}(\omega)|^2}. \quad (2.78)$$

Da die oben zunächst als System bezeichnete Probe i. A. kein ideales Bauteil darstellt, sind auch die Kapazität und die Induktivität als komplexe, frequenzabhängige Größen zu betrachten. Die Impedanz $\hat{Z}(\omega)$, Kapazität $\hat{C}(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ und Admittanz $\hat{Y}(\omega) = i\omega\hat{C}(\omega)$ hängen von der Probengeometrie ab. In der Impedanzspektroskopie sind jedoch die materialspezifischen Eigenschaften der untersuchten Elektrolyte wie die spezifische Impedanz $\hat{\rho}(\omega)$, die Permittivität $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ oder die Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$

⁶ f ist dabei die technische Frequenz.

von Interesse. Eine Proportionalitätskonstante verknüpft diese Größen und wird Normierungsfaktor N oder häufig auch Zellkonstante k genannt und besitzt die Einheit einer inversen Länge.

$$k \equiv N = \frac{\hat{\rho}(\omega)}{\hat{Z}(\omega)} = \frac{\hat{\sigma}(\omega)}{\hat{Y}(\omega)} = \frac{\epsilon_0 \hat{\epsilon}(\omega)}{\hat{C}(\omega)} \quad (2.79)$$

Dabei ist $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As(Vm)}^{-1} = 8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$ die Permittivität des Vakuums. Häufig wird auch die Leerzellenkapazität $C_0 = \epsilon_0/k$ angegeben. Da das Ziel von Messungen natürlich darin besteht, die Größen in den Zählern in Gl. (2.79) zu bestimmen, müssen Proben vermessen werden, deren Zellkonstante sich aus deren Geometrie berechnen lässt, d. h. idealerweise planparallel kontaktierte Proben, die einem Plattenkondensator entsprechen.⁷ Dann ist k für eine Probendicke d und eine Elektrodenfläche A einfach durch $k = d/A$ gegeben.⁸

Ein Streitpunkt im Fachgebiet der Impedanzspektroskopie ist die Bedeutung des elektrischen Modulus $\hat{M}(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$.

$$\hat{M}(\omega) = \hat{\epsilon}(\omega)^{-1}. \quad (2.80)$$

Das Frequenzverhalten von $M'(\omega)$ und $M''(\omega)$ wird bestimmt durch das Hochfrequenzlimit $\epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega)$ der Permittivität. In der vielfältigen Literatur werden unterschiedliche Ansichten über die physikalische Bedeutung von ϵ_∞ vertreten. Ursprüngliche Formulierung des Modulus in Ref. 53 und 54 wurde durch Macdonald als inkonsistent bezeichnet und in eigenen Arbeiten entsprechend korrigiert [55–57]. Das kontrovers zu diskutierende ϵ_∞ und vor allem sein nicht-additiver Beitrag zu $\hat{M}(\omega)$ sorgen bei der Interpretation der Moduluspektren dann möglicherweise für Komplikationen [58, 59]. Aus diesen Gründen äußern einige Autoren Bedenken bei der Anwendung des Modulusformalismus auf die Messdaten der Impedanzspektroskopie [60–65]. Wegen der uneinheitlichen Sichtweisen, die sich bisher nicht miteinander vereinbaren ließen, soll an dieser Stelle betont werden, dass die Diskussion in den experimentellen Kapiteln sich jeweils auf den gedanklichen Rahmen beschränkt, der durch die dort angegebenen Referenzen vorgegeben wird. Dem Leser ist damit die Freiheit gegeben, sich ein eigenes Urteil zu bilden.

⁷Dies stellt zudem ein über die Probe konstantes elektrisches Feld \mathbf{E} sicher.

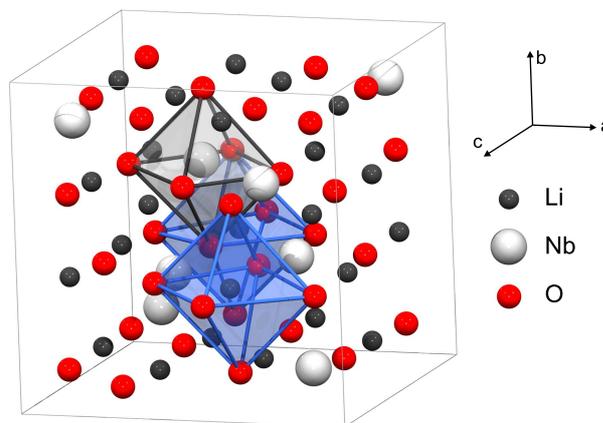
⁸Bei komplexeren Geometrien wie beispielsweise Ringelektroden ist eine Bestimmung von k bzw. C_0 durch Referenzmessungen nötig.

3. Li-Dynamik in kristallinem Lithiumorthoniobat Li_3NbO_4

Symmetrie, Struktur und verwandte Systeme Schon erste kristallographische Untersuchungen an Lithiumorthoniobat Li_3NbO_4 – manchmal auch Trilithiumniobat genannt – zeigten übereinstimmend, dass dieses Lithiummetalloxid eine von NaCl abgeleitete Struktur besitzt [67, 68]. Die Stapelfolge ABC von Schichten hexagonaler Symmetrie aus O^{2-} -Ionen führt auf die kubisch flächenzentrierte Anordnung, die die Cl^- -Anionen im Kochsalz einnehmen. Dabei bilden die O^{2-} - bzw. Cl^- -Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung (ccp), und die entstehenden Oktaederlücken werden von Metallionen gefüllt. Eine derartige Struktur des Sauerstoffuntergitters wird auch bei Na_2TiO_3 , LiFeO_2 , LiZrO_3 , Li_3SnO_4 sowie bei den in dieser Arbeit ebenfalls untersuchten Systemen Li_2TiO_3 und Li_3TaO_4 gefunden [69–71]. In Li_3NbO_4 liegen Lithium und Niob jeweils in ihrer höchsten Oxidationsstufe als Li^+ - und Nb^{5+} -Ionen vor. Damit sind die Oxidationszahlen der Kationen gleich der in den genannten verwandten Systemen Li_3SnO_4 und Li_3TaO_4 , wobei sich lediglich die Kationenordnungen unterscheiden [67, 70]. Die Ausbildung einer NaCl-ähnlichen Struktur ist möglich, da die Kationen ähnliche Radien von $0,76 \text{ \AA}$ (Li^+) und $0,69 \text{ \AA}$ (Nb^{5+}) haben [70, 72]. Die LiO_6 - und MeO_6 -Oktaeder sind entsprechend auch von ähnlicher Größe [69].

In ersten Beugungsexperimenten erhielten Blasse *et al.* und Grenier *et al.* widersprüchliche Ergebnisse [67, 70, 71]. Blasse *et al.* berichten, aus der Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten eine Raumgruppe $I\bar{4}3m$ ermittelt zu haben, während Grenier *et al.* ihre Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten

Abbildung (3.1) Rendarbild der kubischen Li_3NbO_4 -Einheitszelle. Sowohl Li^+ als auch Nb^{5+} sind oktaedrisch mit O^{2-} koordiniert. Die Tetraederlücken sind nicht besetzt. [66]



mit einer Struktur der Raumgruppe $I23$ angepasst haben. Wie später bestätigt wurde, ist $I\bar{4}3m$ die korrekte Raumgruppe [66, 73]. Die dabei u. a. vermessenen Li_3NbO_4 -Einkristalle ($100 - 600 \mu\text{m}$ Kantenlänge) wurden mit einer von Shishido *et al.* vorgestellten Methode hergestellt, bei der sich diese in einem über eine Li_2CO_3 - Nb_2O_5 -Pulvermischung geleiten LiCl -Strom bilden [74].

Die Li_3NbO_4 -Einheitszelle ist ein Würfel mit einer Kantenlänge von $8,412(2) \text{ \AA}$ und einem Volumen von $595,2(4) \text{ \AA}^3$ [74]. Sie fasst acht Formeleinheiten, d. h. die Lithiumdichte ist mit $0,067 \text{ mol/cm}^3$ verhältnismäßig hoch. Die Massendichte ρ beträgt $3,967 \text{ g/cm}^3$. Aus kristallographischer Sicht sind in Li_3NbO_4 nur die Wyckoff-Positionen $8c$ und $24g$ besetzt. Lithium ist ausschließlich auf der $24g$ -Position zu finden, während Niob die $8c$ Punktlage einnimmt. Nur Sauerstoff besetzt sowohl die Position $8c$ als auch $24g$. In Abb. (3.1) ist eine Rendergrafik der Einheitszelle gezeigt. Deutlich ist sowohl die Symmetrie der Nb^{5+} -Ionen als auch das fcc-Sauerstoffuntergitter zu erkennen. Kürzeste Li-Li-Abstände sind $2,7 \text{ \AA}$, $2,9 \text{ \AA}$ und $3,2 \text{ \AA}$, wobei der mittlere Abstand etwa $2,9 \text{ \AA}$ beträgt. Aufgrund der Symmetrie ist der Nb-Li-Abstand mit $2,8 \text{ \AA}$ sehr ähnlich. Der Abstand der Kationen zu O^{2-} ist im Mittel 2 \AA .

Substitution, Dotierung und Mischphasen Die genannten strukturellen Gemeinsamkeiten mit anderen Lithiummetalloxiden legen nahe, dass die Substitution einer Kationenspezies bei gleichzeitiger Erhaltung der Symmetrie möglich sein sollte. Das damit einher gehende Einbringen von Unordnung in das Kationenuntergitter und die Folgen für z. B. die Ionendynamik ist aus wissenschaftlicher Sicht hochinteressant. Bei Störung der Kationenordnung sind zwei unterschiedliche Ansätze denkbar. Zum einen kann das fünfwertige Metallion teilweise durch ein anderes fünfwertiges wie z. B. Ta^{5+} oder Sb^{5+} ersetzt werden, siehe Ref. [75], oder es wird die Substitution mit einem Metall geringerer Valenz wie beispielsweise Ti^{4+} oder Co^{2+} vorgenommen. Letzteres entspricht der Herstellung von $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_3$ - bzw. $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ -Mischkristallen [76]. Das Mischverhalten von Lithiumorthoniobat und Lithiummetatitanat wurde von Aragón-Piña *et al.* und Baños *et al.* untersucht [69, 77]. Es zeigt sich, dass das eigentlich monokline Li_2TiO_3 je nach Temperatur bei Molenbrüchen zwischen 0,1 und 0,2 im Li_3NbO_4 in Lösung gebracht werden kann, und sich eine kubische Mischphase mit ungeordneter Kationenverteilung bildet, die bei schnellem Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten bleibt. Die Autoren untersuchten die Kinetik des Entmischungsprozesses bei hohen Temperaturen und konnten aus den Wachstumsraten der Domänen Aktivierungsenergien zwischen 1,8 eV und 2,3 eV ermitteln, die sie dem wachstumslimitierenden Schritt der Diffusion von Ti^{4+} und Nb^{5+} zuordnen.

Weiterhin kann die Li-Leerstellenkonzentration durch Dotierung mit höhervalenten Ionen erhöht werden. Wird bei der Synthese von Lithiumorthoniobat die Lithiumquelle teilweise und im Verhältnis 2:1 mit NiO ersetzt, so bildet sich die dotierte Phase $\text{Li}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{NbO}_4$, bei der nach dem Mechanismus $2 \text{ Li}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+}$

Li-Leerstellen entstehen [66]. Neutronenbeugungsexperimente zeigen, dass Ni^{2+} bei einer Dotierung $x = 0,1$ auf der Li-Position $24g$ befindet. Die Raumgruppe $I\bar{4}3m$ bleibt erhalten. Dabei nimmt der Gitterparameter a nur leicht auf $8,4339(3)\text{\AA}$ zu. Auf die Leitfähigkeit des Systems hat die Einführung extrinsischer Defekte drastischen Einfluss. Sie nimmt verglichen mit einer undotierten Probe im Bereich um 500 K um etwa drei Größenordnungen zu. Die Autoren wählten dabei nach eigenen Angaben ein Niobat und Nickel, um gemischt-valente Zustände der Metallionen zu vermeiden. Die gemessene Erhöhung der Leitfähigkeit ist dadurch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit zurückzuführen. Werden Lithium und Niob stöchiometrisch dem Mechanismus $3\text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \rightarrow 4\text{Ni}^{2+}$ folgend ersetzt, so bildet sich eine metastabile feste Lösung, die sich bei rascher Abkühlung auf Raumtemperatur erhalten lässt. In den durchgeführten Beugungsexperimenten erscheint die Verteilung der Kationen Li^+ , Ni^{2+} und Nb^{5+} auf die Oktaederplätze dann zufällig [66].

Proben und Herstellung Für die Untersuchungen an Li_3NbO_4 wurden zwei Probentypen herangezogen. Mikrokristallines Probenmaterial wurde in einer Festkörpersynthese aus Lithiumcarbonat und Lithiumniobat dargestellt. Dazu wurden äquimolare Mengen Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99,998 %) und LiNbO_3 (Cerac/Pure Inc., 99.9 %) abgewogen und in einem SPEX Korundkeramikmahlset 8003 für eine Stunde in einer SPEX Schüttelmühle 8000M miteinander kugelmahlen. Das erhaltene feine Eduktpulver wurde im Mörser nochmals durchmischt und mit geringen Mengen Aceton in einem Stahlpresset (8 mm Innendurchmesser) zu kleinen Zylindern verpresst. Diese wurden in einem Korundschiffchen auf übriges Eduktpulver gebettet, um Reaktionen mit dem Korund auszuschließen. Im ersten Reaktionsschritt wurde das Edukt in einem Rohrofen des Typs LOBA der Fa. HTM Reetz mit einer Rate von 10 K/min auf 973 K erhitzt und für 20 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde ein Teil des entstandenen Vorprodukts entnommen und *via* Röntgenbeugung untersucht. Das restliche Material wurde für 48 weitere Stunden im Rohrofen bei 1223 K kalziniert, so dass feste, jedoch mörserbare Sinterkörper entstanden. Die Phasenreinheit des Produkts wurde anschließend durch Röntgenpulverdiffraktometrie geprüft. Die Diffraktogramme der zwei Stufen werden in Abb. (3.2) gezeigt. Nach der ersten Temperaturbehandlung hat sich bereits die Li_3NbO_4 -Phase gebildet, wobei noch nicht abreagiertes LiNbO_3 im XRPD nachzuweisen ist. Hinweise auf kristallines Li_2CO_3 sind nicht mehr zu finden, jedoch werden eine hohe Untergrundzählrate und breite Reflexfüße beobachtet. Wahrscheinlich hat sich bei der ersten Temperaturbehandlung bereits das Carbonat zersetzt und liegt zusammen mit Teilen des LiNbO_3 als amorphe Phase vor. Die vollständige Umsetzung zum Lithiumorthoniobat und dessen Kristallisation geschieht dann im Kalzinationsschritt.

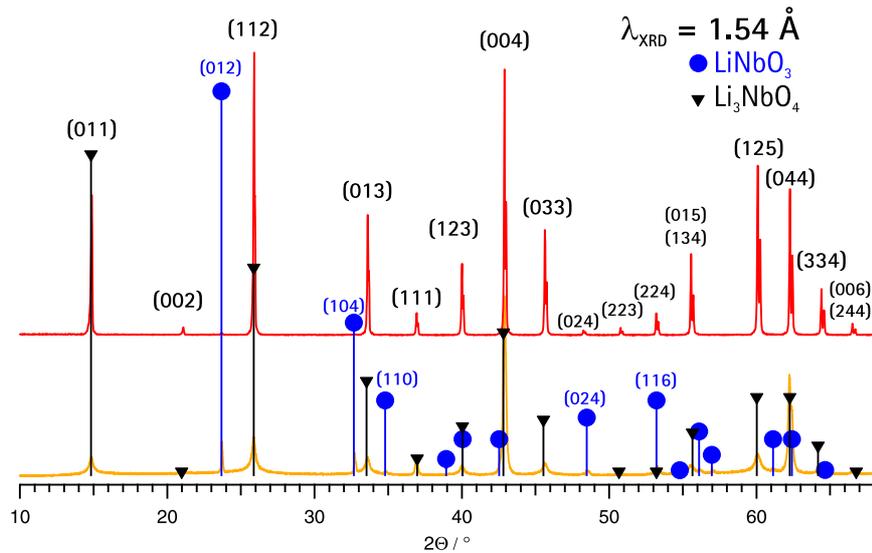


Abbildung (3.2) Röntgenpulverdiffraktogramme der mikrokristallinen Probe von Li_3NbO_4 aufgenommen an einem Philips PW 1800 ($\text{Cu K}\alpha$). Oben ist das XRPD des kalzinierten und vermessenen Produkts gezeigt, unten die Zwischenstufe nach Austreiben von CO_2 aus dem Eduktpulver. Die erwarteten Reflexpositionen und relativen Intensitäten von Li_3NbO_4 und LiNbO_3 sind mit Miller'schen Indizes (hkl) angedeutet.

Weiteres Probenmaterial in Form eines gezüchteten Kristalls von etwa 5 mm Durchmesser wurde von Dr. R. Uecker (Institut für Kristallzüchtung, Berlin) zur Verfügung gestellt. Hier erfolgte die Herstellung über die Czochralski-Methode. Dabei wird nach voriger Präparation von Saatkristallen ein einphasiges Stück Saatkristall rotierend in eine Schmelze aus Lithiumoxid und Nioboxid getaucht, wodurch der Saatkristall entsprechend seiner Ausrichtung vorgegeben zu wachsen beginnt. Die zum erfolgreichen Ziehen solcher Kristalle optimalen Parameter wie u. a. Temperaturen und Zusammensetzung der Schmelze sind u. U. durch mehrere Versuche zusammen mit der nötigen Erfahrung zu ermitteln.

Sowohl der Li_3NbO_4 -Zuchtkristall als auch die mikrokristalline Pulverprobe wurden für die NMR-Messungen in Quarzröhrchen nach vorheriger Evakuierung dieser eingeschmolzen. Das Pulver wurde zuvor zusätzlich getrocknet. Der Zuchtkristall wurde im Mörser grob zerstoßen, um in die NMR-Probenköpfe zu passen. Im Folgenden wird daher vereinfacht von polykristallinem Li_3NbO_4 gesprochen. Da nur ein geringe Menge dieses Materials vorlag und vollständig für NMR-Untersuchungen benötigt wurde, wurden impedanzspektroskopische Messungen zunächst nur an mikrokristallinem Material aus Festkörpersynthese durchgeführt, siehe Abschnitt 3.2. Die Proben dafür wurden durch uniaxiales Verdichten des Pulvers mit 1 GPa zu dünnen (ca. 1 mm) Tabletten von 8 mm Durchmesser hergestellt. Elektroden wurden anschließend durch beidseitiges Aufdampfen einer Goldschicht aufgebracht.

Nachdem die hier gezeigten Untersuchungen an den zwei bisher genannten Proben bereits abgeschlossen waren, wurde am IKZ ein weiterer Zuchtversuch unternommen. Dabei konnte ein kegelförmiges Stück Li_3NbO_4 hergestellt werden, das zukünftig in SIMS- und NR-Messungen untersucht werden soll. Teile davon wurden kurz vor Fertigstellung der vorliegenden Arbeit impedanzspektroskopisch vermessen. Auf die Ergebnisse wird gesondert in Abschnitt 3.3 eingegangen.

Ziel dieses Kapitels In der Literatur zu Lithiumorthoniobat findet man neben den genannten Studien zur Herstellung und zur Strukturbestimmung mit Beugungsmethoden keine umfassende Untersuchung der Ionendynamik in diesem Material. In diesem Kapitel der Arbeit soll daher die Lithiumbewegung in undotiertem Li_3NbO_4 mit spektroskopischen Methoden vergleichend untersucht werden. Die einzelnen Abschnitte behandeln die durchgeführten NMR-spektroskopischen und impedanzspektroskopischen Messungen an den verschiedenen Proben. Anschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

3.1. ^7Li NMR-Spektroskopie an Li_3NbO_4

3.1.1. ^7Li Spin-Gitter-Relaxometrie

Die Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$ von Li_3NbO_4 wurden hauptsächlich am Beispiel des polykristallinen Materials gemessen. Die Messungen wurden mit einem Hochtemperaturkopf (siehe Anhang B.1) bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz durchgeführt. Bei den Messungen im Laborkoordinatensystem wurde T_1^{-1} mit der Sättigungspulsfolge (siehe Anhang B.2) erfasst. Für die Messungen von $T_{1\rho}^{-1}$ im rotierenden Bezugssystem wurde die Spin-Locking-Pulsfolge (siehe Anhang B.2) eingesetzt.

Sowohl die erhaltenen T_1^{-1} - als auch $T_{1\rho}^{-1}$ -Magnetisierungstransienten ließen sich bei der Datenauswertung gut mit gestreckt-exponentiellen Funktionen anpassen. Im Falle der mit der Sättigungspulsfolge aufgenommenen T_1^{-1} -Transienten $M_{\text{lab}}(t)$ wurden diese mit

$$M_{\text{lab}}(t) = M_{0,\text{lab}} \cdot (1 - \exp[-(t \cdot T_1^{-1})^\gamma]) \quad (3.1)$$

gefittet. Dabei ist γ der Streckparameter. Die $T_{1\rho}^{-1}$ -Transienten $M_{\text{rot}}(t)$ folgen einem gestreckt exponentiellen Zerfall auf 0 der Art

$$M_{\text{rot}}(t) = M_{0,\text{rot}} \cdot \exp[-(t \cdot T_{1\rho}^{-1})^\gamma]. \quad (3.2)$$

Die Ergebnisse der ^7Li -NMR-Relaxationsmessungen bei 77,7 MHz an polykristallinem Li_3NbO_4 werden im Arrheniusplot in Abb. (3.3) gezeigt. In einem ersten Messdurchgang mit dem Hochtemperaturmesskopf wurde die Rate T_1^{-1}

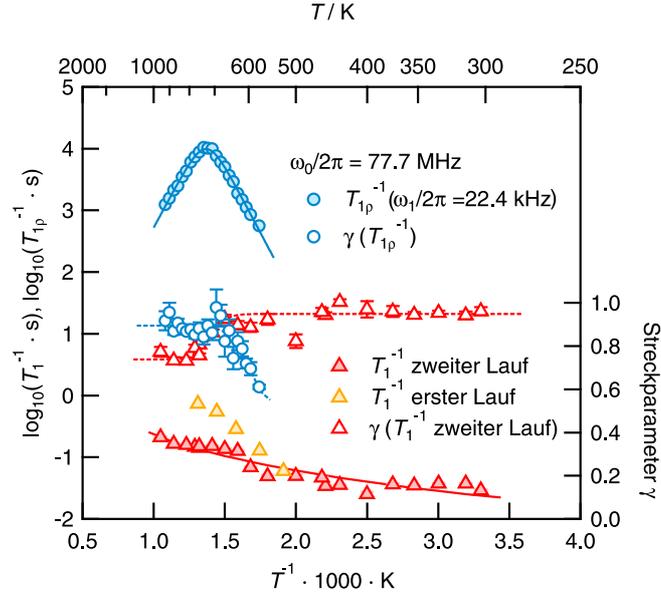


Abbildung (3.3) Gesamtübersicht der Ergebnisse aus den ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxationsmessungen an polykristallinem Li_3NbO_4 bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz in Arrheniusdarstellung. Gezeigt sind die SGR-Raten T_1^{-1} im Laborsystem und $T_{1\rho}^{-1}$ im mit $\omega_1/2\pi = 22,4$ kHz rotierenden System des Lockingfeldes (1,4 mT). Während im Falle von T_1^{-1} keine deutlich diffusionsinduzierten Raten erfasst werden konnten, war es möglich einen diffusionsinduzierten $T_{1\rho}^{-1}$ -Ratenpeak aufzuzeichnen. Aus dessen Maximum bei 732 K lässt sich eine Li-Korrelationsrate von $2,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ableiten. Abb. (3.4) zeigt eine Vergrößerung des $T_{1\rho}^{-1}$ -Peaks. Zusätzlich sind die Streckparameter γ aus den Anpassungen der zu Grunde liegenden Transienten mit Gl. (3.1) bzw. Gl.(3.2) aufgetragen.

im Temperaturbereich 523 K bis 763 K vermessen, siehe Datenpunkte zum „ersten Lauf“ in Abb. (3.3). Die Ergebnisse konnten in einem zweiten Durchlauf nicht reproduziert werden, und es ist nicht auszuschließen, dass sich das Probenmaterial im angesteuerten Temperaturbereich des ersten Laufs verändert hat. Mangels weiteren gleichartigen Probenmaterials anderer Temperaturhistorie konnte dieser Frage nicht weiter nachgegangen werden.

Im zweiten Lauf zur Bestimmung von T_1^{-1} zwischen 303 K und 953 K sind die Raten nur schwach aktiviert. Trotz des weiten Temperaturbereiches, der in den Messungen abgedeckt wurde, ändert sich die Rate um weniger als eine Größenordnung. Eine Anpassung der Raten mit einem Potenzgesetz $T_1^{-1} \propto T^{1,9}$ ist in Abb. (3.3) dargestellt. Zusätzlich ist jeweils der Streckparameter γ gezeigt. Während für Temperaturen bis etwa 500 K die Transienten mit $\gamma \approx 0,95$ fast einfach-exponentiell verlaufen, nimmt der Streckfaktor bei höheren Temperaturen auf $\gamma \approx 0,7$ bei ca. 1000 K ab. Deutlich diffusionsinduzierte Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} konnten in den Messungen nicht erfasst werden.

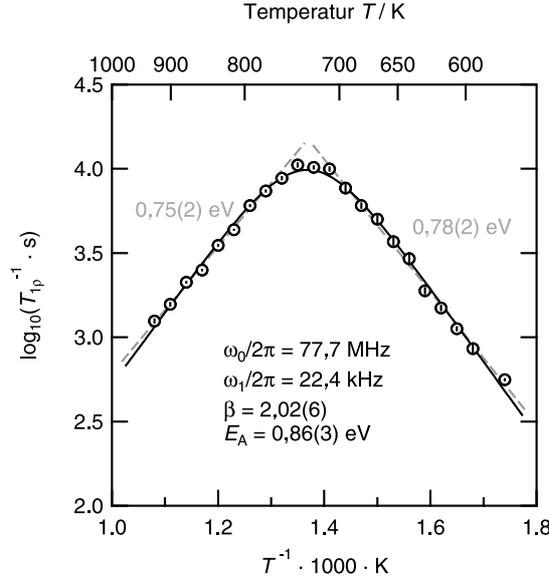


Abbildung (3.4) Symmetrischer diffusionsinduzierter ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsratenpeak von polykristallinem Li_3NbO_4 , gemessen bei $\omega_1/2\pi = 22,4$ kHz Lockingfrequenz. Die Raten wurden im Temperaturbereich von 575 K bis 926 K bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz aufgezeichnet. Gezeigt sind sowohl Einzelanpassungen der Flanken mit Arrheniusgeraden als auch ein Fit nach dem BPP-Modell, das die in Gl.(2.52) gegebene Spektraldichtefunktion liefert. Der BPP-Fit hat eine Aktivierungsenergie von $0,86(3)$ eV und einen Arrheniusvorfaktor τ_0^{-1} von $1,9(8) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Der Parameter β ergibt sich zu $2,02(6)$, wie aus der Symmetrie des Peaks zu erwarten ist. Die angegebenen Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit, mit der die Raten aus den Transienten bestimmt wurden.

Zusätzlich zu den Messungen im Laborsystem wurden temperaturabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten $T_{1\rho}^{-1}$ im rotierenden Koordinatensystem aufgezeichnet. Der Arrheniusplot in Abb. (3.3) zeigt einen Vergleich dieser Raten mit den T_1^{-1} -Raten. Im Temperaturbereich von 575 K bis 926 K ist $T_{1\rho}^{-1}$ deutlich diffusionsinduziert, und es kann ein Ratenpeak mit gut erfassten Flanken aufgezeichnet werden, der bei 732 K sein Maximum hat. Der Peak erscheint symmetrisch, d. h. für die Hoch- und Tieftemperaturflanke ist betragsmäßig die gleiche Steigung zu erwarten. Die zur Hochtemperaturflanke gehörigen Raten werden in Spin-Gitter-Relaxationsexperimenten dann beobachtet, wenn $\omega_1 \cdot \tau_c \ll 1$ Gültigkeit hat, d. h. in dem Temperaturbereich, in dem die Korrelationsrate τ_c^{-1} der Sondenkerne viel größer als die Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ des Lockingfeldes B_1 ist. Die Arrheniusanpassung dieser Raten nach

$$T_1^{-1} \propto \exp(E_A/k_B T) \quad (3.3)$$

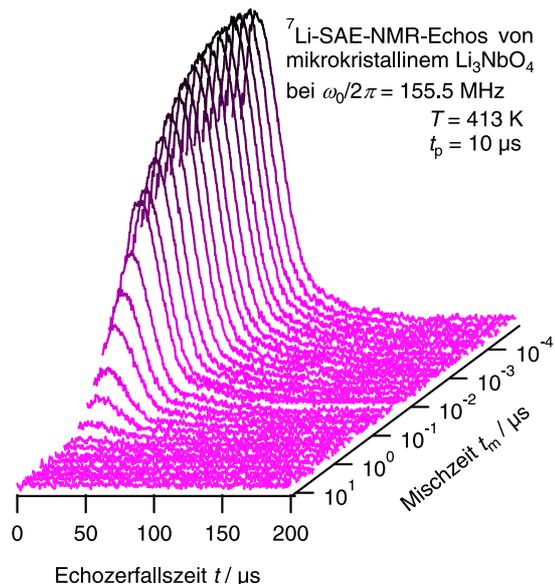
liefert hier eine Aktivierungsenergie E_A von $0,75(2)$ eV, wobei k_B die Boltzmannkonstante ist. Im Geltungsbereich von $\omega_1 \cdot \tau_c \gg 1$, also auf der sogenannten Tieftemperaturflanke, liefert eine Anpassung von $T_1^{-1}(T^{-1})$ $0,78(2)$ eV.

Die Streckparameter γ der Transienten $M_z(t)$ sind temperaturabhängig. Im

Bereich des Maximums und der Hochtemperaturflanke werden nur leicht gestreckte Magnetisierungszerfälle mit einem γ zwischen 0,85 und 1 gefunden, siehe Abb. (3.4). Bei tieferen Temperaturen $T < 650$ K ergibt sich aus den vorhandenen Messdaten, dass sich ein $\gamma \approx 0,5$ einstellt. Gleichzeitig beginnt die Temperaturabhängigkeit der $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten in diesem Bereich vom Arrheniusverhalten abzuweichen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass für die Relaxation bei niedrigen Temperaturen (und damit die Untergrundrelaxation) die Wechselwirkung der Sondenkernmomente mit paramagnetischen Zentren verantwortlich ist. Für dotierte CaF_2 -Kristalle konnte gezeigt werden, wie nach Sättigung des Spinsystems selbiges anfangs nach einem $t^{1/2}$ -Gesetz in Richtung Gleichgewicht relaxiert [78]. Dieser Effekt tritt auf, wenn die paramagnetischen Zentren am Ort der Sondenkerne das lokale Feld so stark erhöhen oder erniedrigen, dass Spin-Flip-Prozesse nach dem zweiten Summanden B des Dipolalphabets, siehe Abschnitt 2.3.1, Gl. (2.33), unterdrückt werden und im Zeitfenster der Relaxation keine Sprünge stattfinden [79, 80]. Die mittlere Korrelationszeit der Sondenkernbewegung lässt sich zu $\tau_c > 10^{-4}$ s für $T < 560$ K abschätzen (Relaxometrie) bzw. – soweit sei auf die Ergebnisse vorgegriffen – messen (^7Li -SAE-NMR, Abschnitt 3.1.2), und ist damit bei gleicher Temperatur stets mindestens eineinhalb Größenordnungen länger als $T_{1\rho}$. Eine solche diffusionslose Relaxation sollte entsprechend in feldabhängigen Messungen nachzuweisen sein.

Ein symmetrischer Relaxationsratenpeak ist ein Hinweis darauf, dass der induzierten Relaxation ein dreidimensionaler Diffusionsprozess zu Grunde liegt. Daher sollte die $T_{1(\rho)}^{-1}$ -Rate mit einer Spektraldichtefunktion angepasst werden können, wie sie von Bloembergen, Purcell und Pound für den Fall isotroper Bewegung in drei Raumrichtungen angesetzt wurde, siehe Abschnitt 2.3.2, Gl. (2.52). Die entsprechende zur Rate $T_{1\rho}^{-1}$ proportionale Gesamtspektraldichte $J(\omega, \tau_c(T))$ ist in Gl. (2.47) gegeben. Zunächst wurden die Raten jedoch mit der allgemeineren Form (2.59) und freiem Parameter β angepasst. Tatsächlich gibt die in Abb. (3.4) gezeigte Anpassung den symmetrischen $T_{1\rho}^{-1}$ -Ratenpeak sehr gut wieder. Da bei Arrheniusauftragung der Spektraldichte $J(\omega, \tau_c(T)) \propto \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$ im Bereich um das Maximum eine konvexe Krümmung auftritt, wird trotz der augenscheinlich geringeren Steigung (siehe lineare Flankenanpassungen in der Abb. (3.4)) beim Gesamtfits der Raten eine höhere Aktivierungsenergie von 0,86(3) eV erhalten. Der Arrheniusvorfaktor ist dabei $\tau_0^{-1} = 1,9(8) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, wobei sich $\beta = 2,02(6)$ zwanglos ergibt. Wird $\beta = 2$ bei der Anpassung festgelegt, so wird 0,87(1) eV und $\tau_0^{-1} = 2,2(3) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ erhalten, was innerhalb der Fehler des Fits das gleiche Ergebnis ist. Am Maximum des Ratenpeaks gilt $\omega_1 \cdot \tau_c \approx 0,5$, d. h. es lässt sich bei dieser Temperatur direkt eine Korrelationsrate τ_c^{-1} der Teilchenbewegung angeben, die für den Relaxationsprozess verantwortlich ist [2]. Hier ist die Korrelationsrate $\tau_c^{-1} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 732 K.

Abbildung (3.5) Zweidimensionale Darstellung stimulierter ${}^7\text{Li}$ -NMR-Echos $S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t)$, aufgenommen an mikrokristallinem Li_3NbO_4 bei 155 MHz Larmorfrequenz. Gezeigt ist das Abklingen der Echos mit der Zeit t und die Abhängigkeit der Echoamplitude von der Mischzeit t_m . $S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t)$ erreicht ein Maximum bei $t \approx 10 \mu\text{s}$, d. h. $18 \mu\text{s}$ nach dem dritten Puls. (Mit der Datenaufnahme wurde erst $8 \mu\text{s}$ nach dem dritten Puls begonnen.)



3.1.2. ${}^7\text{Li}$ Spin-Alignment-Echo NMR

Untersuchungen zu Lithium-Bewegungsprozessen in Li_3NbO_4 , die im Zeitfenster langsamer Ionendynamik, d. h. mit Teilchensprungraten im kHz- bis sub-Hz-Bereich ablaufen, wurden mit der ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurde die Echopulsfolge nach Jeener und Broekaert verwendet. Für eine Beschreibung der Messidee hinter der Spin-Alignment-Echo-Technik (SAE) sei auf den Abschnitt 2.3.3 verwiesen. In den hier vorgestellten Messungen wurde die Spin-Alignment-Echo-Zerfallsrate bei $\omega_1/2\pi = 155,5 \text{ MHz}$ sowohl für das polykristalline Material als auch das mikrokristalline Pulver in einem Temperaturbereich von 293 K bis 553 K erfasst. Dabei kamen ein kommerzieller Bruker Hochtemperaturkeramikkopf und ein kommerzieller Standardmesskopf mit Teflonspulenträger zum Einsatz. Beide sind in Anhang B.1 beschrieben. Die Mischzeiten t_m wurden bedingt durch den weiten Temperaturbereich ebenfalls zwischen 10^{-5} s und 10^3 s variiert. Da der in diesen Experimenten zum Speichern der Phaseninformationen genutzte reine Spin-Alignment-Zustand im Falle des Sondenkerns ${}^7\text{Li}$ nur für kleine Präparationsszeiten t_p erzeugt werden kann [51], wurde ein fixes $t_p = 10 \mu\text{s}$ gewählt.

Typische stimulierte ${}^7\text{Li}$ -Echos vom mikrokristallinem Li_3NbO_4 für mehrere Mischzeiten werden in Abb. (3.6) gezeigt. Bei Mischzeiterhöhung nimmt die Echointensität immer weiter bis auf Null ab. Wird für alle Mischzeiten die Intensität $S_2(t_m, t_p)$ der Echos durch Integration eines kurzen Zeitfensters um das Echomaximum bestimmt, so werden die in Abb. (3.7) gezeigten Zerfallskurven erhalten. In der halblogarithmischen Darstellung von $S_2(t_m, t_p)$ gegen t_m ist deutlich zu erkennen, dass $S_2(t_m, t_p)$ einstufig auf eine Restkorrelation von $S_{0,\infty} = 0$ zerfällt. Die Mischzeitabhängigkeit von $S_2(t_m, t_p)$ lässt sich somit mit

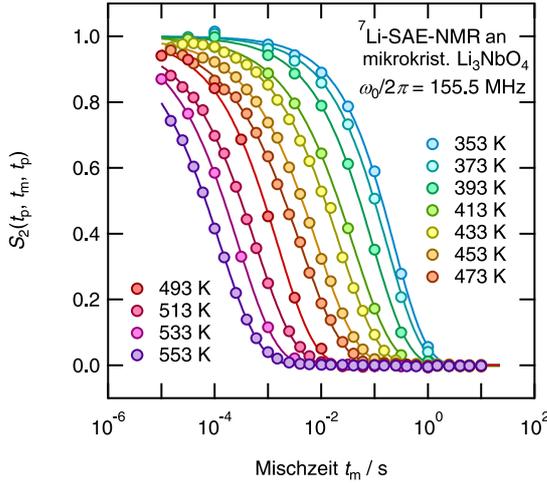


Abbildung (3.6) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echo-Zerfallskurven von mikrokristallinem Li_3NbO_4 . Die Echoamplituden $S_2(t_m, t_p)$ wurden bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz im Temperaturbereich zwischen 353 K und 553 K für Mischzeiten t_m zwischen 10^{-5} s und 10 s aufgezeichnet. In der halblogarithmischen Darstellung von $S_2(t_m, t_p)$ gegen t_m verschieben sich die Kurven und damit die Zeitkonstante τ_{SAE} des Echozerfalls bei Erhöhung der Temperatur zu kürzeren Mischzeiten.

einem gestreckt-exponentiellen Verhalten

$$S_2(t_m, t_p) = \exp(-(\tau_{\text{SAE}}/t_m)^\gamma) \quad (3.4)$$

anpassen. Abb. (3.7) zeigt die so erhaltenen SAE-Zerfallsraten τ_{SAE}^{-1} in Arrheniusdarstellung. Für Temperaturen bis 360 K ist τ_{SAE}^{-1} nur schwach temperaturabhängig. Dieser nicht diffusionsinduzierte Untergrund kann mit einem Potenzansatz $\tau_{\text{bgr}}^{-1}(T) \propto T^{1,3}$ beschrieben werden und liegt bei etwa 10 s^{-1} . Bei höheren Temperaturen setzt zusätzlich ein diffusionsinduzierter Zerfall mit der Rate τ_c^{-1} ein. Durch die Überlagerung von Untergrundrate und diffusionsinduzierter Rate ist letztere im Bereich des Übergangs nur nach entsprechender Untergrundkorrektur zu ermitteln. Die dadurch erhaltenen Raten τ_c^{-1} sind ebenfalls in Abb. (3.7) dargestellt und zeigen im Bereich von 373 K bis 553 K Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von $0,92(1) \text{ eV}$. Eine Interpolation zu hohen Temperaturen liefert einen Arrheniusvorfaktor τ_0^{-1} von $1,8(8) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Weiterhin sind in Abb. (3.7) bei 155,5 MHz aufgezeichnete T_1^{-1} -Raten dargestellt. Diese sind ebenso wie die SAE-Zerfallsraten in diesem Temperaturbereich nicht diffusionsinduziert. Mit einer Rate von 2 s^{-1} liegt T_1^{-1} etwa eine halbe Größenordnung niedriger. Bei Messungen mit einer Larmorfrequenz von $77,7 \text{ MHz}^1$ werden um den Faktor zwei kleinere T_1^{-1} -Raten erhalten, während der SAE-Untergrund unverändert erfasst wird. Damit ist zumindest im Falle der mikrokristallinen Probe von Li_3NbO_4 wahrscheinlich, dass die SAE-Untergrundrate τ_{bgr}^{-1} nicht durch Spin-Gitter-Relaxationseffekte bestimmt wird.

Für einen Vergleich mit den am mikrokristallinen Material gewonnenen Daten wurden die SAE-Messungen analog für das polykristalline Li_3NbO_4 wiederholt. Stimulierte ${}^7\text{Li}$ -Echos wurden für Temperaturen zwischen 293 K und 553 K aufgezeichnet. Abb. (3.8) zeigt einen Arrheniusplot der entsprechenden SAE-Zerfallsraten τ_{SAE}^{-1} . Zwischen 293 K und 373 K ist τ_{SAE}^{-1} schwach temperaturabhängig. Dieser Untergrund folgt einem Temperaturverhalten $\tau_{\text{SAE}}^{-1} \propto T^{0,5}$.

¹Bei diesen Messungen konnten im zugänglichen Temperaturbereich keine diffusionsinduzierten Raten erfasst werden, daher werden die Ergebnisse hier nicht gezeigt.

Abbildung (3.7) Arrheniusdarstellung von an mikrokristallinem Li_3NbO_4 bei $\omega_0/2\pi = 155$ MHz im Temperaturbereich von 293 K bis 553 K gemessenen ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echo-Zerfallsraten τ_{SAE}^{-1} . Nach Untergrundkorrektur der Raten werden für $T > 353$ K rein diffusionsinduzierte Korrelationsraten τ_c^{-1} erhalten, die mit $0,92(1)$ eV aktiviert sind.

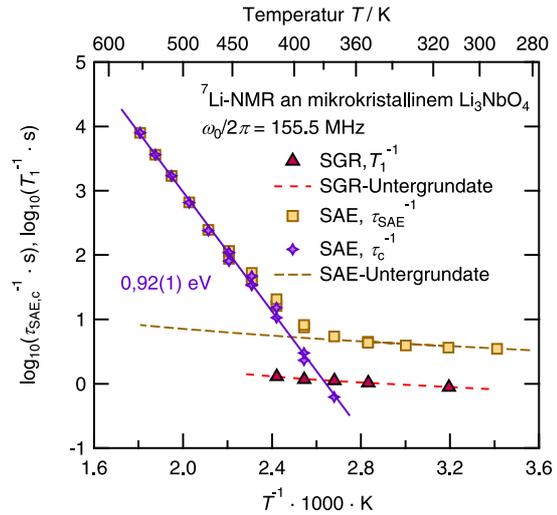
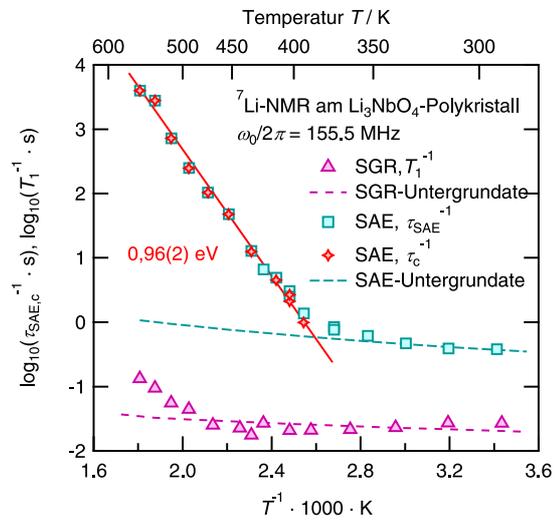


Abbildung (3.8) Arrheniusdarstellung von mit ^7Li stimulierter Echo-NMR bei $\omega_0/2\pi = 155$ MHz an polykristallinem Li_3NbO_4 bestimmten Echozerfallsraten τ_{SAE}^{-1} . Die nach Untergrundkorrektur erhaltenen rein diffusionsinduzierten Korrelationsraten τ_c^{-1} sind im Temperaturbereich 393 K bis 553 K mit $0,96(2)$ eV aktiviert. Zusätzlich sind die Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} aufgetragen.



Werden die bei über $T = 393$ K aufgezeichneten Raten τ_{SAE}^{-1} diesem Untergrund entsprechend korrigiert, werden die in Abb. (3.8) ebenfalls gezeigten rein diffusionsinduzierten Korrelationsraten τ_c^{-1} erhalten. Diese können über den gesamten Temperaturbereich von 393 K bis 553 K mit einer Arrheniusgerade der Aktivierungsenergie $0,96(2)$ eV und einem Vorfaktor τ_0^{-1} von $2,3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ angepasst werden.

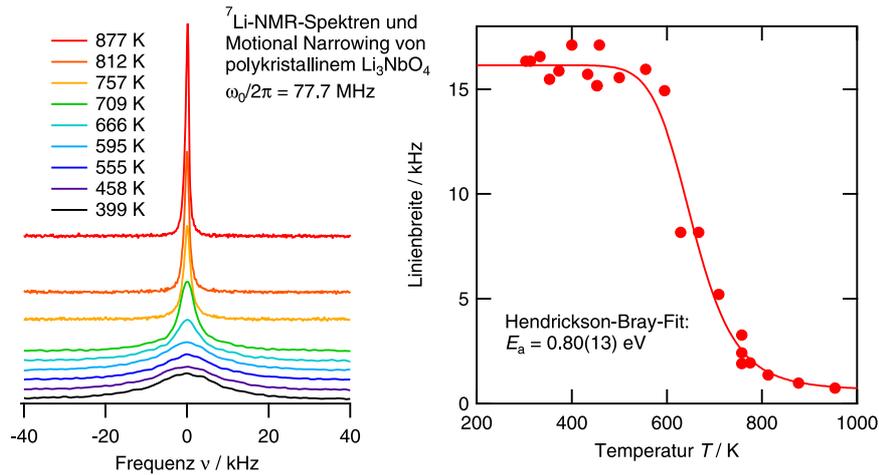


Abbildung (3.9) *Links:* ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von polykristallinem Li_3NbO_4 bei $\omega_0/2\pi = 77,7\text{ MHz}$ im Temperaturbereich von 399 K bis 877 K. Die Spektren wurden durch Fouriertransformation der FIDs erhalten, die bei den Relaxometriemessungen in Abschnitt 3.1.1 aufgezeichnet wurden. Ab etwa 600 K setzt eine deutliche Linienverschmälerung ein, die auf eine bewegungsinduzierte Ausmittlung der dipolaren Verbreiterung der ${}^7\text{Li}$ -Resonanz zurückzuführen ist. *Rechts:* Motional-Narrowing-Kurve der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Resonanz des polykristallinen Li_3NbO_4 bei $\omega_0/2\pi = 77,7\text{ MHz}$. Der Prozess der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung wird im gezeigten Temperaturbereich von 303 K bis 956 K vollständig erfasst. Dabei nimmt die Linienbreite von etwa 16 kHz auf weniger als 1 kHz ab. Der Verlauf wurde nach Hendrickson und Bray angepasst (durchgezogene Linie), wobei eine Aktivierungsenergie von $0,80(13)\text{ eV}$ erhalten wird.

3.1.3. ${}^7\text{Li}$ NMR Linienformanalyse und Motional Narrowing

Die temperaturabhängigen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienformen des polykristallinen Li_3NbO_4 wurden im Temperaturbereich von 303 K bis 956 K bei $\omega_0/2\pi = 77,7\text{ MHz}$ untersucht. Mit der bei den Relaxationsmessungen zur Bestimmung von T_1^{-1} verwendeten Sättigungspulsfolge wurden FIDs aufgezeichnet und anschließend fouriertransformiert. Eine Auswahl der erhaltenen Spektren wird in Abb. (3.9) gezeigt. Da der gezüchtete Kristall für die Messungen grob gemörsert wurde, werden keine definierten Quadrupolsatelliten beobachtet, sondern ein Pulverspektrum, das bei niedrigen Temperaturen $T < 600\text{ K}$ durch starke dipolare Verbreiterung eine Halbwertsbreite von etwa 16 kHz aufweist. Zentralresonanz und Quadrupolfuß sind nicht voneinander trennbar. Im Temperaturbereich zwischen 600 K und 800 K setzt eine bewegungsinduzierte Ausmittlung der dipolaren Wechselwirkung ein, die zur Linienverschmälerung führt und Motional Narrowing genannt wird. Dieser Effekt ist beim Betrachten der Spektren in Abb. (3.9) zunächst besonders gut an der Resonanz des Zentralübergangs zu

beobachten. Durch die beginnende Verschmälerung der Zentralresonanz wird in diesem Temperaturbereich auch ein strukturloser Quadrupolfuß erkennbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf $T > 700$ K wird die dipolare Verbreiterung für das gesamte Spektrum weiter ausgemittelt, wobei der Quadrupolfuß verschwindet. Für $T > 900$ K ist das Spektrum auf etwa 1 kHz verschmälert. Dies ist der sogenannte Bereich des Extreme Narrowings. Da sich im ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum bei Erhöhung der Temperatur eine homogene Linienverschmälerung beobachten lässt, ist davon auszugehen, dass es sich entsprechend um ein homogenes Material handelt. Eine heterogene Motional Narrowing mit bereits bei tieferen Temperaturen verschmälerten Anteilen würde hingegen auf schnelle Bewegungsprozesse z. B. in Korngrenzen hinweisen.

Zur weiteren qualitativen und quantitativen Beschreibung des beobachteten Motional Narrowings der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren des polykristallinen Li_3NbO_4 wurden die jeweiligen Halbwertsbreiten bestimmt und wie in Abb. (3.9) gezeigt gegen die Temperatur aufgetragen. Der Verlauf gibt deutlich wieder, dass das Motional Narrowing bei knapp 600 K einsetzt und ab etwa 800 K als abgeschlossen betrachtet werden kann. Im Temperaturbereich dazwischen ist die Linienbreite stark temperaturabhängig und nimmt von gut 16 kHz auf weniger als 1 kHz ab. Damit konnte für das polykristalline Li_3NbO_4 der Prozess der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung vollständig erfasst werden.

Bezüglich des quantitativen Studiums der Li-Dynamik lassen sich aus diesen Daten zum einen Aktivierungsenergien bestimmen und zum anderen eine Li-Sprungrate abschätzen. Eine geeignete Methode zur Anpassung der Temperaturabhängigkeit von NMR-Resonanz-Halbwertsbreiten wurde von Hendrickson und Bray vorgestellt [81]. Danach lässt sich die Linienbreite $\Delta\nu(T)$ mit

$$\Delta\nu(T) = \Delta\nu_{\text{R}} \left[1 + \left(\frac{\Delta\nu_{\text{R}}}{B} - 1 \right) \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right]^{-1} + D \quad (3.5)$$

anpassen. Dabei ist $\Delta\nu_{\text{R}}$ die Linienbreite im Bereich des sogenannten starren Gitters (Rigid Lattice), d. h. in dem Temperaturbereich, in dem das Motional Narrowing noch nicht eingesetzt hat. Weiterhin ist D die Linienbreite im Extreme Narrowing Regime, k_{B} die Boltzmannkonstante und E_{A} die gesuchte Aktivierungsenergie. Der Parameter B beschreibt die Linienbreite eines thermisch aktivierten Sondenkerns. Eine Anpassung der Motional Narrowing-Daten ist in Abb. (3.9) gezeigt. Der angelegte Fit konvergiert und liefert eine Aktivierungsenergie E_{A} von 0,80(13) eV.

Nach Akai lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten von NMR-Resonanzen eine Sprungrate der Motional Narrowing-Kurve aus der Linienbreite $\Delta\nu_{\text{R}}$ des starren Gitters abschätzen [82]. Der einfache Ansatz zur Bestimmung einer Korrelationsrate τ_{c}^{-1} der Sondenkerne lautet

$$\tau_{\text{c}}^{-1}(T_{\text{H}}) \approx 2\pi\Delta\nu_{\text{R}}, \quad (3.6)$$

wobei T_{H} die Temperatur ist, bei der die Motional Narrowing-Kurve zur Hälfte abgefallen ist, was etwa ihrem Wendepunkt entspricht. Im Falle der hier vorlie-

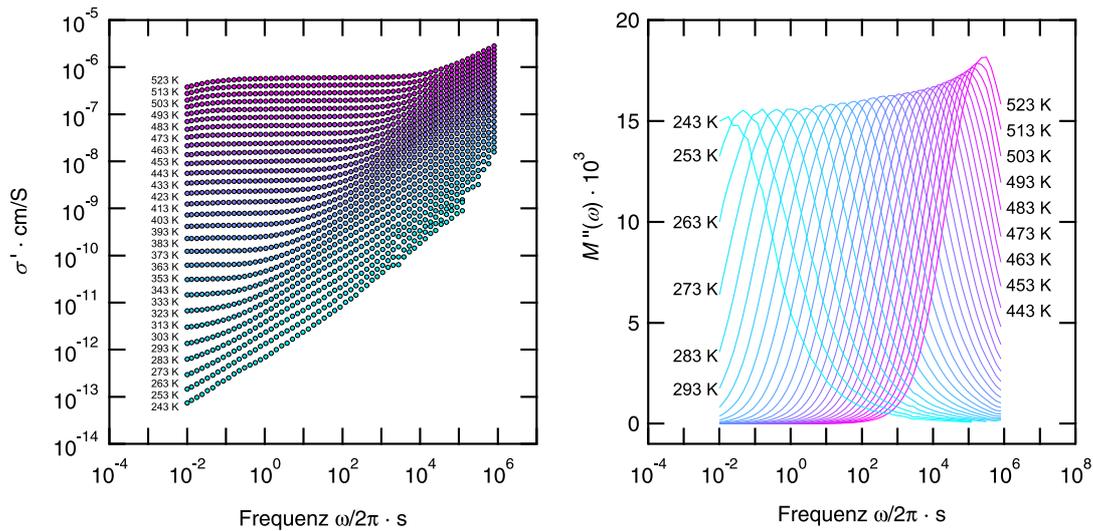


Abbildung (3.10) Leitfähigkeits- $\sigma'(\omega/2\pi)$ und Moduluspektren $M''(\omega/2\pi)$ von mikrokristallinem Li_3NbO_4 im Temperaturbereich von 253 K bis 523 K, gemessen unter Stickstoffatmosphäre. Der Messbereich ist 10 MHz bis 1 MHz. *Links:* Leitfähigkeit $\sigma'(\omega/2\pi)$ gegen Frequenz $f = \omega/2\pi$ in doppeltlogarithmischer Darstellung. Aus den bei höheren Temperaturen deutlich ausgeprägten Plateaus lässt sich die Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{dc}(T)$ ablesen. Bei höheren Frequenzen wird $\sigma'(\omega/2\pi)$ dispersiv. *Rechts:* Halblogarithmische Auftragung von $M''(\omega/2\pi) = -\Im(\hat{M}(\omega/2\pi))$ gegen $\omega/2\pi$. Das Maximum von $M''(\omega/2\pi)$ verschiebt sich ebenso wie das Einsetzen der Dispersion in den Leitfähigkeitsspektren mit steigender Temperatur zum immer höheren Frequenzen. Die Frequenzbreite der Moduluspeaks ist temperaturabhängig und liegt zwischen 3 (tiefe T) und 2,5 (hohe T) Dekaden.

genden Daten zum polykristallinen Li_3NbO_4 liefert die Abschätzung eine Rate τ_c^{-1} von 10^5 s^{-1} bei $T_H = 650 \text{ K}$. Sowohl diese Rate als auch die aus dem Motional Narrowing ermittelte Aktivierungsenergie wird in Abschnitt 3.4 mit den Ergebnissen der anderen verwendeten (NMR-)Methoden verglichen.

3.2. Impedanzspektroskopie an Li_3NbO_4 aus Festkörpersynthese

Mikrokristallines Li_3NbO_4 -Probenmaterial aus Festkörpersynthese wurde impedanzspektroskopisch vermessen. Die kompaktierten und kontaktierten Proben wurden dazu in der ZGS-Messzelle des Novocontrol Concept 80 Systems im Temperaturbereich zwischen 253 K und 523 K für Frequenzen zwischen 10 MHz und 1 MHz in frisch evaporiertem N_2 -Gas vermessen. Es wurden die in Abb. (3.10) gezeigten Spektren erhalten. Bei Temperaturen über etwa 350 K ist für geringe Frequenzen ein Leitfähigkeitsplateau zu erkennen. Bei höheren Frequenzen geht

dieses frequenzunabhängige Verhalten in ein dispersives Verhalten über. Das Einsetzen der Dispersion verschiebt sich mit steigender Temperatur zu immer höheren Frequenzen, so dass das Leitfähigkeitsplateau immer deutlicher sichtbar wird. Entsprechend ist es bei tiefen T zu so geringen Frequenzen verschoben, dass es im Messbereich nicht mehr erfasst und rein dispersives Verhalten beobachtet wird.

Bei hohen Temperaturen und tiefen Frequenzen wird zusätzlich ein Abknicken des Plateaus beobachtet, das auf die Verwendung von Goldelektroden zurückzuführen ist. Der Effekt tritt auf, wenn während der Schwingungsperiode der anregenden Spannung $\hat{U}(\omega)$ der Strom der beweglichen Ionen an den Elektroden blockiert wird und sich so ein Gegenfeld zum angelegten elektrischen Feld aufbaut. Das effektive elektrische Feld in der Probe nimmt ab und führt zu einem geringeren Strom $\hat{I}(\omega)$, was nach $\hat{Z}(\omega) = \hat{U}(\omega)/\hat{I}(\omega)$ die Impedanz erhöht.

Werden aus den in Abb. (3.10) gezeigten Leitfähigkeitsspektren die Plateauwerte ausgelesen, so wird jeweils die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} erhalten. Dieser Wert entspricht dem für $\omega \rightarrow 0$ erwarteten Wert von $\sigma'(\omega)$ und wird auch dc-Leitfähigkeit genannt. Im Falle ionenleitender Elektroden würde die gleiche Leitfähigkeit beim Anlegen einer konstanten Spannung gemessen werden. Da sich der experimentelle Aufwand stark reduziert, werden hingegen häufig blockierende Elektroden aus edlen Metallen verwendet. Die Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} geschieht dann bei Frequenzen, bei denen einerseits keine Blockingeffekte mehr sichtbar sind, andererseits aber noch kein dispersives Verhalten einsetzt. In Zweifelsfall können Plots der Permittivität $\epsilon'(\omega)$ oder Cole-Cole-Plots von $\hat{Z}(\omega)$ helfen, diese Effekte deutlich sichtbar zu machen. Abb. (3.13) zeigt den Arrheniusplot der abgelesenen dc-Leitfähigkeiten $\sigma_{dc}(T)$. Da die Impedanzspektren $\hat{Z}(\omega)$ im Folgenden weiter analysiert und eine weitere Methode zur Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit aus den Daten vorgestellt werden soll, sei für die Diskussion des Temperaturverhaltens von $\sigma_{dc}(T)$ auf das Ende dieses Abschnitts verwiesen.

3.2.1. Frequenzabhängigkeit der komplexen Impedanz

Die Real- und Imaginärteile der komplexen Impedanz $\hat{Z}(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ lassen sich in einem 3D-Plot gleichzeitig als Funktion der (Kreis-)Frequenz ω bzw. f darstellen. Dies ist für einige Spektren von mikrokristallinem Li_3NbO_4 in Abb.(3.11) gezeigt. Als Projektionen auf die Kubusflächen ergeben sich die $Z'(\omega)$ - und $Z''(\omega)$ -Spektren sowie ein Cole-Cole-Plot der Impedanz $\hat{Z}(\omega)$. Der Realteil $Z'(\omega)$ fällt monoton mit der Frequenz ab und würde sich für ein paralleles RC-Glied mit einer Exponentialfunktion anpassen lassen [83]. Im Falle des hier gezeigten reellen, d. h. nicht idealen Systems, behält die Größe $Z'(\omega)$ zwar den Charakter, dass sie exponentiell mit der Frequenz zunimmt, jedoch sind zur Anpassung gestreckte Exponentialfunktionen nötig. Der Plot von $-Z''(\omega)$ zeigt im dargestellten Temperaturbereich einen charakteristischen Peak im Frequenzbereich einiger kHz. Aus der Peakfrequenz ließe sich für ein ideales paralleles

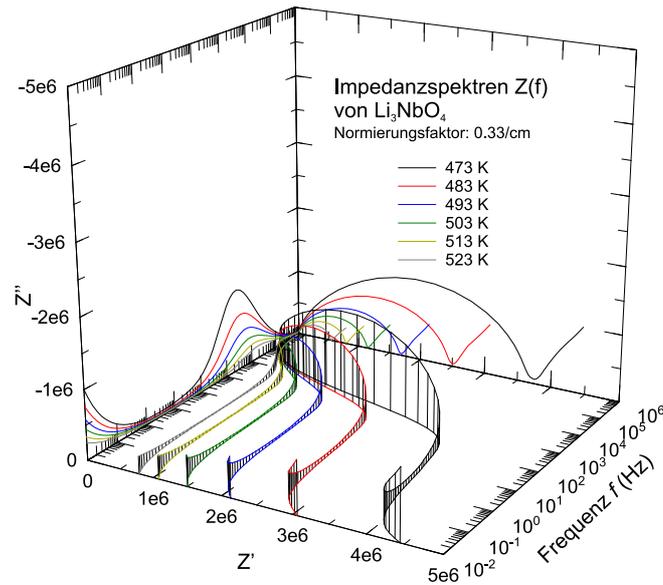


Abbildung (3.11) Ergebnisse der Impedanzmessungen an mikrokristallinem Li_3NbO_4 im Temperaturbereich von 473 K bis 523 K als 3D-Plot. Aufgetragen sind die Real- und Imaginärteile $Z'(\omega/2\pi)$ und $Z''(\omega/2\pi)$ der Impedanz $\hat{Z}(\omega/2\pi)$ und die Frequenz $f = \omega/2\pi$. Durch die drei möglichen Projektionen der Kurven auf die Flächen des aufgespannten Kubus werden die Messdaten gleichzeitig als $Z'(\omega/2\pi)$ vs. f -Plot, $Z''(\omega/2\pi)$ vs. f -Plot und als Cole-Cole-Plot $-Z''(\omega/2\pi)$ vs. $Z'(\omega/2\pi)$ dargestellt. Die Auftragung von $-Z''(\omega/2\pi)$ gegen $Z'(\omega/2\pi)$ zeigt einen abgeflachten Halbkreis, so dass zur Anpassung der Daten mit einem Äquivalenzschaltbild erwartungsgemäß ein einfaches RC-Glied alleine nicht ausreichen wird. Ein geeignetes Ersatzschaltbild wird in Abb. (3.12) vorgestellt. Der bei geringen Frequenzen zusätzlich beobachtete sogenannte Elektrodenspike rührt von den ionenblockierenden Goldelektroden her.

RC-Glied nach der Debye-Theorie die Relaxationszeitkonstante τ_σ der Leitfähigkeit aus der Maximumsbedingung

$$\tau_\sigma \cdot \omega_{\max} = \tau_\sigma \cdot 2\pi f_{\max} = 1 \quad (3.7)$$

bestimmen. Die Bedeutung dieser Zeitkonstanten und der Zusammenhang mit den Frequenzen der Moduluspeakmaxima $M''(\omega_{\max})$ in Abb. (3.10) wird in Abschnitt 7.2 näher für das System Li_2C_2 beleuchtet.

In der $Z'(\omega)$ - $Z''(\omega)$ -Ebene der Darstellung in Abb. (3.11) ergibt sich durch Projektion ein Cole-Cole-Plot der Impedanz $\hat{Z}(\omega)$. Dies ist eine häufig gewählte Auftragung der Messdaten aus Wechselstrommessungen. Für das hier gemessene mikrokristalline Li_3NbO_4 zeigt sich bei allen Temperaturen ein abgeflachter und unsymmetrischer Halbkreis und ein Elektrodenspike bei niedrigen Frequenzen. Dieses und jedes andere Frequenzverhalten reeller Proben lässt sich prinzipiell mit einem Ersatzschaltbild verschiedener idealer elektrischer Bauelemente

nachahmen, wenn die Anzahl der Elemente nur groß genug gewählt wird. Ein Erkenntnisgewinn ist bei dieser Herangehensweise nicht zu erwarten, denn Ziel sollte sein, jedem dieser Elemente eine Bedeutung zuzuordnen, die eine strukturelle Eigenschaft oder einen dynamischen Effekt der Probe widerspiegelt. Daher erscheint es sinnvoll, aus dem vorhandenen Wissen über die Probe und das zu untersuchende Material ein Ersatzschaltbild zu postulieren und anschließend zu prüfen, ob die Messdaten sich unter Verwendung glaubwürdiger Kenngrößen für die verwendeten Bauelemente anpassen lassen.

3.2.2. Anpassung der Impedanzspektren

Die an mikrokristallinem Li_3NbO_4 gemessenen Impedanzen $\hat{Z}(\omega)$ wurden in einem Cole-Cole-Plot aufgetragen und mit dem in Abb. (3.12) gezeigten Ersatzschaltbild angepasst.² Dieses besteht aus einer parallel geschalteten Kombination aus einem Widerstand R_1 und einem Constant Phase Element der Impedanz $Q_{\text{CPE1}}(\omega)$ (zusammen auch ZARC-Element genannt) sowie einem parallelen RC-Glied aus Widerstand R_2 und Kapazität C_2 in Reihe. Bei diesem Vorschlag eines Ersatzschaltbildes wird berücksichtigt, dass es sich beim vermessenen Probenmaterial um ein mikrokristallines Pulver handelt. Bei der Ionenbewegung durch die Probe ist sowohl Diffusion durch die kristallinen Körner als auch durch die Korngrenzen zu erwarten. Beide Prozesse können in einfachen Fällen jeweils mit einem RC-Element dargestellt werden. Da das Material nicht nanokristallin ist, ist die Ausbildung zusammenhängender Korngrenzen und damit das Auftreten langreichweitiger Diffusion entlang der Korngrenzen unwahrscheinlich. Die Richtigkeit dieser Annahme wird besonders dadurch gestützt, dass in den NMR-Messungen in Abschnitt 3.1 keine Hinweise auf heterogene Li-Dynamik gefunden wurden. Langreichweitige Diffusion kann daher nur durch die Körner stattfinden, wobei bei großen Diffusionslängen, d. h. bei geringen Anregfrequenzen, auch die Korngrenzen von den Ionen überwunden werden müssen. Für ein geeignetes Modell bedeutet dies die in Abb. (3.12) gezeigte Reihenschaltung der entsprechenden Bauelemente im Ersatzschaltbild. Wird zusätzlich ein Constant Phase Element der Impedanz $Z_{\text{CPE3}}(\omega)$ in Reihe geschaltet, so kann auch der Elektrodenspike beim Fit berücksichtigt werden, der nur für hohe Temperaturen sichtbar ist. Für die Anpassungen bei tiefen Temperaturen wurde CPE_3 entsprechend aus dem Äquivalenzschaltbild entfernt.

²Auf eine Darstellung der Cole-Cole-Plots von $\hat{Z}(\omega)$ für den gesamten abgedeckten Temperaturbereich wird hier verzichtet, da sich diese wegen der linearen Auftragung nicht sinnvoll gleichzeitig darstellen lassen.

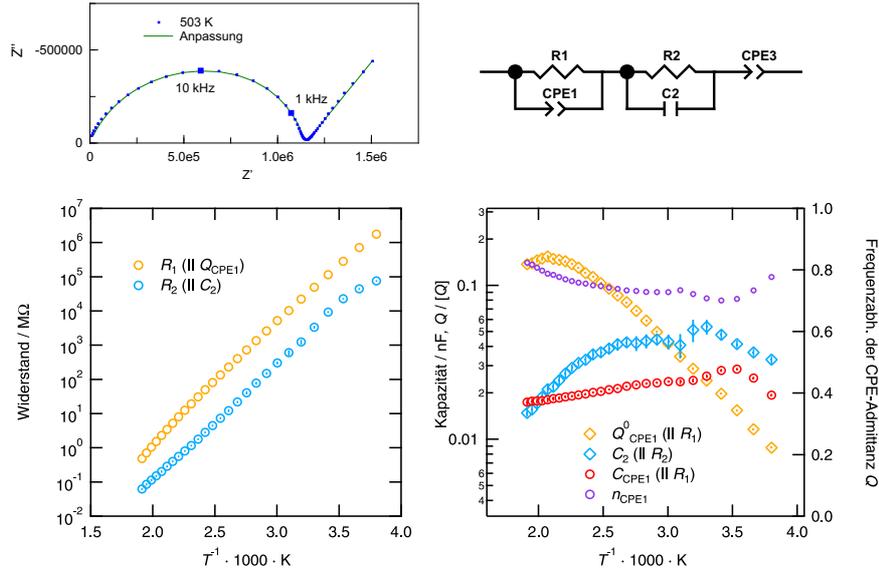


Abbildung (3.12) Anpassung der an mikrokristallinem Li_3NbO_4 aufgezeichneten Impedanzdaten mit einem Äquivalenzschaltbild für den Temperaturbereich von 273 K bis 523 K. *Oben links:* Fit des $Z''(\omega)$ - $Z'(\omega)$ -Plots der Daten bei 503 K mit dem *oben rechts* dargestellten Ersatzschaltbild, bestehend aus einer Reihenschaltung eines RC-Glieds mit einem ZARC-Element. Das dahinter geschaltete CPE_3 berücksichtigt den Ionenblockierenden Effekt der Elektroden. *Unten links:* Halblogarithmische Darstellung der bei den Anpassungen erhaltenen Widerstände R_1 und R_2 gegen die inverse Temperatur. Das Verhältnis $R_1/R_2 \approx 10$ bleibt über den gesamten Temperaturbereich etwa konstant. *Unten rechts:* Halblogarithmische Darstellung der beim Fit der Daten erhaltenen Kapazitäten C_2 und Größen Q_1^0 des Constant Phase Elements CPE_1 . Auf der rechten Achse ist der Parameter n von CPE_1 aufgetragen, der dessen Verhalten zwischen resistiv ($n = 0$) und kapazitiv ($n = 1$) beschreibt. Aus Q_1^0 und n wurde nach der im Text vorgestellten Methode für CPE_1 eine Kapazität C_1 bestimmt, die ebenfalls dargestellt ist.

Es zeigt sich, dass die Cole-Cole-Darstellung der Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ mit diesem Äquivalenzschaltbild für alle T gut anpassbar ist. Das Verhältnis der beiden Widerstände ist mit $R_1/R_2 \approx 10$ im Temperaturbereich von 273 K bis 523 K nahezu konstant. Damit wird die Gesamtleitfähigkeit der Probe durch R_1 dominiert. Im Spektrum $Z''(\omega)$ wären nur dann zwei deutlich trennbare Peaks im Intensitätsverhältnis 1 : 10 zu erwarten, wenn das Verhältnis der Parallelkapazitäten und damit das Verhältnis der charakteristischen Zeitkonstanten der RC- bzw. R-CPE-Glieder ausreichend groß ist. Dies ist hier bei keiner Temperatur der Fall, es wird immer nur ein $Z''(\omega)$ -Peak beobachtet, was darauf hindeutet, dass C_2 eine höhere Kapazität als das Constant Phase Element CPE_1 hat.³

³Welche Kapazität einem CPE zugeordnet werden kann, wird in Abschnitt 3.2.3 erläutert.

Ein ähnlicher Effekt tritt in den Moduluspektren $M''(\omega)$ in Abb. (3.10) auf. Auch hier zeigt sich nur ein einzelner Peak. Im Modulusformalismus $\hat{M}(\omega) = i\omega\epsilon_0 N^{-1} \hat{Z}(\omega)$ wird die Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ gewissermaßen mit der Anregefrequenz gewichtet und somit eine Betonung kleiner Kapazitäten in den Moduluspektren erreicht. Die $M''(\omega)$ -Peakhöhe ist dabei proportional zu $1/C$, wobei die relativen $M''(\omega)$ -Peakfrequenzen durch das Verhältnis der Parallelwiderstände bestimmt werden [83]. Wegen $R_1/R_2 \approx 10$ wären daher zwei sich überlappende Peaks zu erwarten.

Sowohl der Impedanz- als auch der Modulusformalismus zeigen deutlich, dass die Kapazitäten in die Diskussion miteinbezogen werden müssen. Mit einer Simulation der Spektren lässt sich leicht zeigen, dass für das Ersatzschaltbild in Abb. 3.12 nur dann ein dominanter $Z''(\omega)$ -Peak zu erwarten ist, wenn die größere Kapazität dem kleineren Widerstand parallel geschaltet wird. Weiterhin ist dies Bedingung für die Unterdrückung einer der $M''(\omega)$ -Peaks.

3.2.3. Kapazitäten und Einfluss des Constant Phase Elements

Wie in Abb. (3.11) gezeigt, haben die Zahlenwerte der Größen Q_1^0 und C_2 kein festes Verhältnis zueinander und sind zudem nicht direkt vergleichbar, denn Q_1^0 ist keine Kapazität. Vielmehr hat Q_1^0 eine gebrochen rationale Einheit Ss^n , die vom Parameter n der Frequenzabhängigkeit bestimmt wird. Da die zugehörige Admittanz $Y_{\text{CPE1}}(\omega)$ des Constant Phase Elements CPE_1 die Einheit Siemens haben muss, folgt dies direkt aus

$$Y_{\text{CPE}}(\omega) = Q^0(i\omega)^n \rightarrow [Y(\omega)] = [Q^0][(i\omega)^n] \rightarrow [Q^0] = S \cdot s^n. \quad (3.8)$$

Für die Grenzfälle $n = 0$ und $n = 1$ ergeben sich dann richtigerweise die Einheiten Siemens S und Farad F für eine reine Admittanz bzw. Kapazität.

Nach Hsu *et al.* lässt sich der kapazitive Anteil C der Admittanz Y_{CPE} eines Constant Phase Elements, das wiederum Teil eines ZARC-Elements ist, berechnen [84]. Dann ist die Kapazität durch

$$C = Q^0(\omega_{\text{max}})^{n-1} \quad (3.9)$$

gegeben, wobei ω_{max} hier die Peakfrequenz des zugehörigen $Z''(\omega)$ -Spektrums bezeichnet. Durch das Zusammenfallen der $Z''(\omega)$ -Peaks können die entsprechenden Peakfrequenzen beim hier vermessenen mikrokristallinen Li_3NbO_4 für das ZARC-Element nicht gesondert abgelesen werden und sind daher zunächst ebenfalls zu berechnen. Die Peakfrequenz eines ZARC-Elements ist gegeben durch

$$\omega_{\text{max}} = \tau_{\text{distr}}^{-1} = (RQ^0)^{-1/n}. \quad (3.10)$$

τ_{distr} ist das Mittel $\langle \tau \rangle$ der verteilten Relaxationszeitkonstanten des CPE und kann behandelt werden wie die für RC-Elemente charakteristische Zeitkonstante $\tau_\sigma = RC$. Wird im Ersatzschaltbild ein CPE verwendet, bzw. zeigt sich bei der dielektrischen Antwort eine Abweichung vom Debye-Verhalten, so besteht im

System eine Verteilung von Relaxationszeitkonstanten τ , siehe auch [52]. Werden Gl. (3.9) und Gl. (3.10) kombiniert, ergibt sich für ein CPE die Kapazität

$$C = \frac{1}{R}(Q^0 R)^{1/n}. \quad (3.11)$$

Die Parameter R , Q und n werden bei der Anpassung der $\hat{Z}(\omega)$ -Cole-Cole-Plots direkt erhalten und können in die in Abb. (3.12) gezeigten Kapazitäten C_1 umgerechnet werden. Über den gesamten Temperaturbereich von 273 K bis 523 K wird ein nahezu konstantes $C_1 \approx 200$ nF gefunden. Dieses ist im Vergleich zu C_2 , der Parallelkapazität des kleineren Widerstandes mit $R_2 \approx R_1/10$, stets kleiner (bzw. etwa gleich bei hohen Temperaturen). Somit werden die Erwartungen aus den in Abschnitt 3.2.2 angestellten Überlegungen zu den Widerstands- und Kapazitätsverhältnissen und deren Bedeutung für die Form der $Z''(\omega)$ - und $M''(\omega)$ -Plots voll bestätigt.

Weitere Anmerkungen Aus der Datenanalyse der Impedanzmessungen am mikrokristallinem Li_3NbO_4 wird deutlich, dass selbst bei einer Datenerfassung über einen weiten Temperaturbereich und sorgfältiger Auswertung am Ende nicht zwangsläufig eine klare Interpretation der Spektren möglich ist. Im hier diskutierten Fall ist die korrekte Zuordnung der Kapazitäten C_1 und C_2 sowie der Widerstände R_1 und R_2 aus den Daten nicht eindeutig. Anders formuliert liegen die temperaturabhängigen charakteristischen Relaxationszeiten $\tau_1 = (R_1 Q_1^0)^{-1/n}$ und $\tau_2 = R_2 C_2$, bei denen der jeweilige Phasenwinkel der Glieder maximal wird, stets so dicht beieinander, dass sich die beiden Anteile – wie zuvor ausführlich dargestellt – nur numerisch trennen lassen.

Damit weisen Korninneres und Korngrenze der untersuchten Li_3NbO_4 -Probe aus der vorgegebenen makroskopischen Sicht sehr ähnliche elektrische Eigenschaften auf, sofern die zwei Relaxationzeiten nicht unterschiedlichen Relaxationsprozessen in der Struktur zugeordnet werden. In den meisten Elektrolyten sind die Kapazitäten von Korngrenzen höher als vom Bulk, dem Korninneren, wobei sie entweder deutlich schlechter oder deutlich besser als der Bulk leiten. Es empfiehlt sich daher, mehrere Proben des gleichen Materials, aber mit unterschiedlichen Korngrößen, zu untersuchen. Der Volumenanteil von Korngrenzen und Bulk variiert dann von Probe zu Probe und die relativen Anteile im Spektrum geben einen Hinweis auf die korrekte Zuordnung der gemessenen Impedanzen und Kapazitäten. Dieses Vorgehen ist besonders zum Studium des Einflusses von Raumladungszonen auf die Ionenleitfähigkeit (space-charge effect) notwendig [85].

Die Messungen am mikrokristallinem Li_3NbO_4 wurden zweimal durchgeführt, um zu prüfen, ob sich das Probenmaterial bei den verwendeten Temperaturen bis 523 K verändert. Beim zweiten Durchgang wurde anders als beim ersten mit steigender Temperatur gemessen und dieselben Spektren mit sehr ähnlichen Leitfähigkeitsplateauwerten gefunden. Auf eine Anpassung dieser Messergebnisse mit den oben vorgestellten Möglichkeiten wurde daher verzichtet, so dass die geführte Diskussion zur komplexen Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ sich auf den ersten Durchlauf beschränkt.

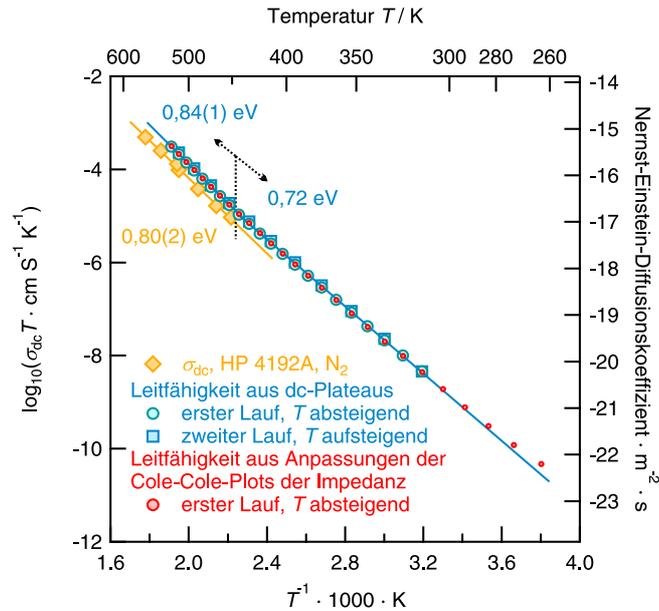


Abbildung (3.13) Arrheniusplot von $\sigma_{dc}T$ für Temperaturen zwischen 273 K und 523 K, gemessen an mikrokristallinem Li_3NbO_4 . Gezeigt sind Daten, die in zwei Durchgängen gemessen wurden. Dabei wurde zunächst von $T = 523$ K nach $T = 273$ K in 10 K Schritten und anschließend von $T = 293$ K nach $T = 513$ K in 20 K Schritten gemessen. Die aus dem Ablesen der dc-Plateaus erhaltenen Leitfähigkeiten sind für beide Durchläufe identisch.

Die zu Grunde liegenden Impedanzdaten des ersten Durchganges wurden weiterhin mit dem in Abb. (3.12) gezeigten Äquivalenzschaltbild angepasst und aus dem Gesamtwiderstand die Leitfähigkeit erhalten. Es wird sehr gute Übereinstimmung mit den aus den $\sigma'(f)$ -Spektren abgelesenen Werten σ_{dc} gefunden. Der Temperaturbereich bis 423 K kann von einer Arrheniusgeraden der Aktivierungsenergie E_A von 0,72 eV angepasst werden, wobei bei weiterer Temperaturerhöhung ein Arrheniusprozess mit höherem E_a von 0,84(1) eV einzusetzen scheint. Zum Vergleich sind am HP 4192 A gemessene Werte aufgetragen.

3.2.4. Leitfähigkeit bei tiefen Frequenzen

Wird aus der Summe der Widerstände R_1 und R_2 in Abb. (3.12) eine Admittanz $Y' = (R_1 + R_2)^{-1}$ der Probe errechnet⁴ und diese nach $\sigma'(0) = Y'(0) \cdot N$ in die Gleichstromleitfähigkeit des mikrokristallinen Probenmaterials $\sigma'(0)$ umgerechnet, so werden die in Abb. (3.13) dargestellten Leitfähigkeiten erhalten. Dabei ist der Normierungsfaktor N für planparallele Proben der Dicke d und der Fläche A einfach durch $N = d/A$ gegeben. Die Übereinstimmung der so ermittelten Leitfähigkeiten mit den aus den Spektren in Abb. (3.10) ausgelesenen

⁴Die Widerstände wurden aus einer angepassten Serienschaltung erhalten, daher sind nicht die einzelnen Leitwerte zu addieren.

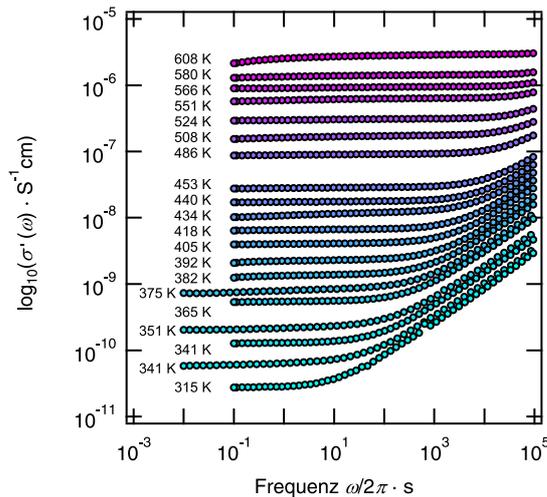


Abbildung (3.14) Leitfähigkeitsspektren der zweiten Charge polykristallinen Li_3NbO_4 in Luft. Aus den gut auslesbaren Plateaus wurden die Gleichstromleitfähigkeiten für den Vergleich mit der mikrokristallinen Probe aus Feskörpersynthese abgelesen. Die Temperaturen sind jeweils angegeben.

Plateauwerten σ_{dc} ist über den gesamten Temperaturbereich sehr gut. Somit sind beide Methoden der Auswertung gleichwertig. Die Anpassung der Cole-Cole-Plots ist zwar aufwendiger und bedarf eines geeigneten Ersatzschaltbildes, jedoch ermöglicht dieses Vorgehen bis zu einem gewissen Grad, die gemessenen Daten zu kleinen Frequenzen zu extrapolieren, siehe Abb. (3.13). Weiterhin zeigt der Vergleich mit den Messungen des zweiten Durchlaufs keine Abweichungen vom ersten. Daher werden die Gleichstromleitfähigkeiten aller drei Datensätze im Folgenden gemeinsam diskutiert.

Im Temperaturbereich von 273 K bis 443 K zeigt $\sigma_{\text{dc}}T$ Arrheniusverhalten und ist mit etwa 0,7 eV aktiviert. Wird die Temperatur weiter erhöht, so wird wiederum Arrheniusverhalten beobachtet, jedoch ist die Aktivierungsenergie mit 0,84(1) eV höher. Die Streuung der Messwerte ist gering, und das Abknicken der Arrheniusgerade wird sowohl beim Messen von hohen zu tiefen T (erster Durchgang) als auch andersherum (zweiter Durchgang) gefunden, so dass es sich bei dieser Beobachtung um einen realen und reversiblen Effekt handeln sollte, der u. U. natürlich probenspezifisch ist.

3.3. Impedanzspektroskopie an gezüchtetem Li_3NbO_4

Eine dünne Scheibe Czochralski-gezüchtetes Li_3NbO_4 aus der zweiten Charge wurde soweit poliert, bis ein planparalleles Plättchen vorlag. Nach den guten Erfahrungen mit Silberelektroden bei den Messungen am LiNbO_3 wurde die in Abschnitt 4.2 beschriebene Präparationsmethode übernommen. Wegen möglicher Atmosphäreneffekte wurden nach vollständiger Trocknung der fertigen Proben frequenzabhängige Impedanzmessungen an Luft und zusätzlich in N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Abb. (3.14) zeigt beispielhaft Leitfähigkeitsspektren vom Li_3NbO_4 -Zuchtkristall an Luft zwischen 315 K und 608 K. Die Daten wurden mit dem Novocontrol Alpha-A Analysator und dem ZG4-Interface aufgezeichnet. Als Zelle wurde eine

beheizbare Eigenbauzelle verwendet. Die untere Messfrequenz war dabei meist 100 mHz. Aus den gut sichtbaren dc-Plateaus wurden die Gleichstromleitfähigkeiten ausgelesen und für den Vergleich mit Messungen an Material aus Festkörpersynthese und den NMR-Messungen aus Abschnitt 3.1 in Abb. (3.15) nach Arrhenius aufgetragen. Hystereseeffekte wurden durch zweimaliges Messen mit steigenden und fallenden Temperaturen ausgeschlossen.

Zusätzlich wurden Messungen in frisch evaporiertem N₂-Gas zwischen 223 K und 523 K durchgeführt. Die Impedanzbrücke blieb dazu der Alpha-A, jedoch wurde die Novocontrol ZGS-Zelle verwendet. Hier wurde die vollständige Messreihe zweimal aufgenommen (absteigende Temperaturen). Trotz einer unteren Messfrequenz von 10 mHz waren ab 273 K keine dc-Plateaus mehr zu beobachten, daher sind in der Übersichtsgrafik (3.15) nur zu entsprechend höheren Temperaturen Gleichstromleitfähigkeiten gezeigt. Für einen Vergleich mit der Probe aus Festkörpersynthese wurden für die Messungen in Luft und N₂ weiterhin die Frequenzen $\omega_{M''}$ der Modulusmaxima $M''(\omega)$ ausgelesen.

Beim Vergleich der Messungen in oxidierender und reduzierender Atmosphäre zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede. D. h. weder werden abweichende dc-Leitfähigkeiten beobachtet, noch treten die $M''(\omega)$ -Maxima bei anderen Frequenzen auf. Damit scheint sich der Leitungsmechanismus in Li₃NbO₄ auch für geringe Sauerstoffpartialdrücke nicht zu ändern. Natürlich gilt diese Beobachtung nur für den betrachteten Temperaturbereich, so dass bei höheren T durchaus eine Reduktion des Materials einsetzen kann, die auf die Li-Dynamik wirkt oder freie Elektronen erzeugt. Diese Erkenntnis ist auch für die Interpretation der Impedanzmessungen am mikrokristallinen Material wichtig, da hier aus Mangel an gleichartigem Probenmaterial nur Messungen in N₂ durchgeführt wurden.

3.4. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Vergleich der NMR-Messungen Die am polykristallinen Li₃NbO₄ durchgeführten ⁷Li-NMR-Messungen umfassen temperaturabhängige Spin-Alignment-NMR-, Spin-Gitter-Relaxometrie- und Linienform-Messungen, deren Ergebnisse im Arrheniusplot in Abb. (3.15) zusammengefasst sind. In SGR-Messungen von $T_{1\rho}^{-1}$ im rotierenden System wurde im Temperaturbereich von 575 K bis 926 K ein symmetrischer Relaxationsratenpeak aufgezeichnet, der mit dem BPP-Modell anpassbar ist und eine Aktivierungsenergie von 0,86(3) eV sowie einen Arrheniusvorfaktor τ_0^{-1} von $1,9(8) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ liefert. Am Ratenmaximum bei 732 K lässt sich aus der Stärke des Lockingfeldes eine Li-Korrelationsrate von $2,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmen.

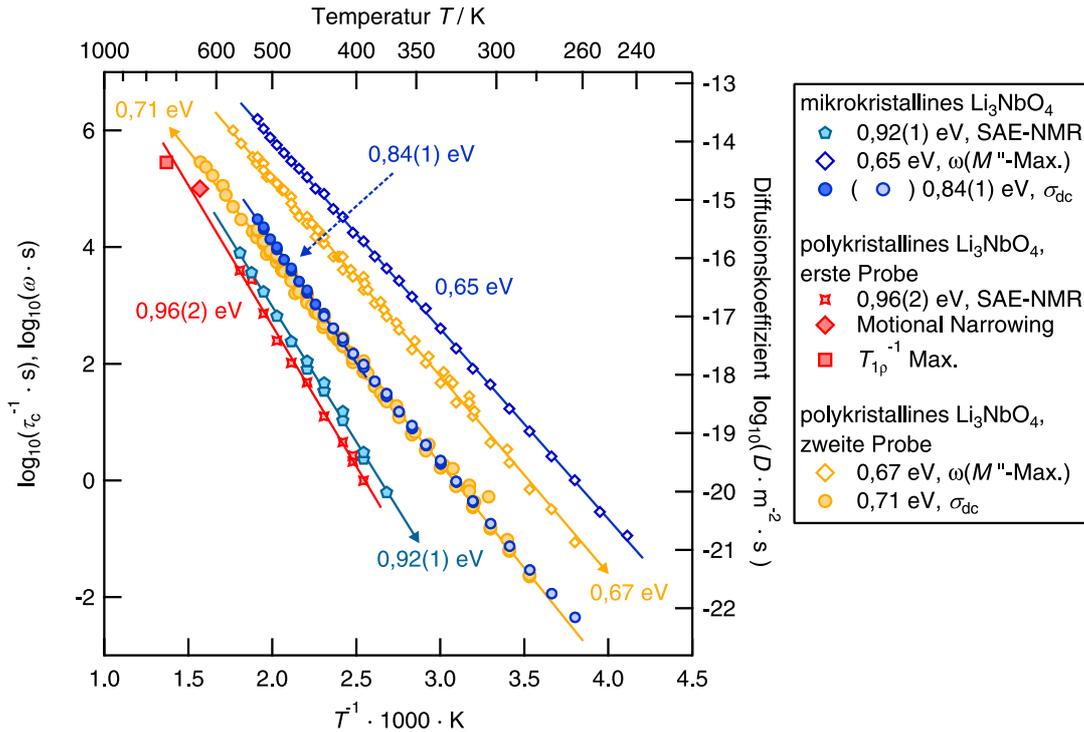


Abbildung (3.15) Vergleich der Ergebnisse am System Li_3NbO_4 . Gezeigt ist eine Arrheniusauftragung der in ^7Li -NMR-Untersuchungen bestimmten Li-Korrelationsraten aus Spin-Alignment-Echo-NMR, Motional Narrowing- und Spin-Gitter-Relaxations-Messungen $T_{1\rho}^{-1}$. Werden diese Raten gemeinsam angepasst, so wird eine Aktivierungsenergie von 0,96(2) eV erhalten. Weiterhin sind zum Vergleich die Ergebnisse aus impedanzspektroskopischen Messungen dargestellt, d.h. Arrheniusplots der dc-Leitfähigkeiten und Moduluspeakfrequenzen vom mikro- und polykristallinem Material. Letztere unterscheiden sich um knapp eine Größenordnung.

Die Temperaturabhängigkeit der ^7Li -NMR-Zentrallinien-Halbwertsbreiten des polykristallinen Materials wurde bei $\omega_0/2\pi = 77,7 \text{ MHz}$ untersucht. Dabei konnte die bewegungsinduzierte Linienverschmälerung über den gesamten für den Prozess relevanten Temperaturbereich erfasst werden. Bei knapp 600 K setzt das Motional Narrowing ein und ist bei etwa 900 K abgeschlossen. Die daraus abgeschätzten Korrelationsrate ist $\tau_c^{-1} \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 637 K (77,7 MHz). Eine Kurvenanpassung der Halbwertsbreiten bei $\omega_0/2\pi = 77,7 \text{ MHz}$ liefert eine Aktivierungsenergie von 0,80(13) eV, was innerhalb der Unsicherheit der jeweiligen Anpassungen mit dem Ergebnis der Relaxometriemessungen übereinstimmt.

In Messungen stimulierter ^7Li -NMR-Echos bei $\omega_0/2\pi = 155,5 \text{ MHz}$ an polykristallinem Li_3NbO_4 konnten aus den aufgezeichneten Ein-Teilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen über einen weiten Temperaturbereich von 393 K bis 553 K Li-Korrelationsraten zwischen 1/s und 4000/s erfasst werden. Die Raten sind

Tabelle (3.1) Zusammenfassung der Ergebnisse zur Li-Dynamik in monoklinem Li_3NbO_4 . Aufgeführt sind die aus ^7Li -NMR- und Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Aktivierungsenergien E_A .

Methoden	E_A / eV
mikrokristalline Probe (Festkörpersynthese)	
SAE-NMR	0,92(1) eV
dc-Leitfähigkeit ($T > 423$ K)	0,84(1) eV
dc-Leitfähigkeit ($T \leq 423$ K)	0,72 eV
Modulus M''	0,65 eV
erster polykrist. Zuchtkristall (Czochralski-Methode)	
NMR Motional Narrowing	0,80(13) eV
SAE-NMR	0,96(2) eV
NMR Relaxometrie	0,86(3) eV
zweiter polykrist. Zuchtkristall (Czochralski-Methode)	
dc-Leitfähigkeit	0,71 eV
Modulus M''	0,67 eV

mit 0,96(2) eV aktiviert, wobei der Arrheniusvorfaktor $\tau_0^{-1} = 2,3(1,4) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Verglichen mit den Ergebnissen der SGR- und Motional Narrowing-Messungen wird mit der SAE-NMR also eine ähnliche Aktivierungsenergie erhalten. Die Vorfaktoren unterscheiden sich um weniger als eine Größenordnung.

Weiterhin wurden Li-Korrelationsraten in mikrokristallinem Li_3NbO_4 mit der ^7Li -SAE-NMR-Technik bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz im Temperaturbereich von 373 K und 553 K gemessen. Die Raten zeigen Arrheniusverhalten mit 0,92(1) eV und damit eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie wie beim Polykristall, obwohl es sich um Probenmaterial anderer Herstellungsart handelt. Zudem gleicht der Vorfaktor $\tau_0^{-1} = 1,8(7) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ dem mit der SAE-Technik am Polykristall bestimmten innerhalb der Fehlergrenzen.

Die starke Ähnlichkeit der mit unterschiedlichen ^7Li -NMR-Techniken gemessenen Parameter führen zu der in Abb. (3.15) sichtbaren Konsistenz der absoluten Li-Korrelationsraten im polykristallinen Li_3NbO_4 . Die gemeinsame Arrheniusanpassung der Korrelationsraten liefert $E_A = 0,96(2)$ eV mit einem Vorfaktor von $\tau_0^{-1} = 1,9(1) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, wobei keine der gemessenen Raten um mehr als Faktor zwei von der Arrheniusgerade abweicht. Ebenso werden für das mikrokristalline Material um weniger als Faktor drei höhere Li-Korrelationsraten mit der ^7Li -SAE-NMR-Technik erfasst als für das polykristalline.

Vergleich der Leitfähigkeitsmessungen Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} von mikrokristallinem Li_3NbO_4 konnte aus frequenzabhängigen Messungen ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass die aus den beobachteten Leitfähigkeitsplateaus ausgelesenen Werte hervorragend mit den Leitfähigkeiten übereinstimmen, die sich bei der Anpassung der komplexen Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ ergeben. σ_{dc} zeigt kein einfaches Arrheniusverhalten über den gesamten Temperaturbereich von 273 K bis 523 K. Vielmehr ist σ_{dc} bis zu $T = 423$ K mit 0,72 eV aktiviert, während bei höheren Temperaturen eine Aktivierungsenergie von 0,84(1) eV beobachtet wird. Die Bedeutung der kleineren Aktivierungsenergie bei tiefen T ergibt sich aus den vorliegenden Messungen nicht eindeutig. Solch ein Verhalten kann im Allgemeinen ein Hinweis auf die Änderung des dominanten Leitungsmechanismus der Li-Ionen sein. Dagegen liefert das Auslesen der $M''(\omega)$ -Peakfrequenzen in Abb. (3.10) eine über den gesamten Messbereich gültige Arrheniusgerade mit nur 0,65 eV Aktivierungsenergie. D. h., das bei σ_{dc} beobachtete Abknicken um 423 K zeigt diese charakteristische Frequenz nicht.

Die dc-Leitfähigkeiten des polykristallinen gezüchteten Materials wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit gezeigt. Stattdessen sind in Abb. (3.15) direkt die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten aufgetragen. Wegen der Proportionalität von $\sigma_{\text{dc}}T$ und D ist aber auch dort sofort ersichtlich, dass das Temperaturverhalten über den gesamten Messbereich mit einer Arrheniusgerade beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergie von 0,71 eV entspricht dabei der am mikrokristallinen Material im Bereich $T \leq 423$ beobachteten. Weiterhin werden sogar vergleichbare absolute Leitfähigkeiten erhalten. Interessanterweise gilt diese Übereinstimmung nicht für die Position der $M''(\omega)$ -Maxima. Hier zeigt das polykristalline Material zwar auch eine einzelne Arrheniusgerade mit sehr ähnlicher Aktivierungsenergie von 0,67 eV, jedoch liegen die Frequenzen um eine knappe Größenordnung tiefer.⁵

Vergleich der Ergebnisse beider Spektroskopiemethoden Für den Vergleich absoluter Li-Diffusionskoeffizienten in Abb. (3.15) wurden die Gleichstromleitfähigkeiten σ_{dc} in Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Dazu wurde die Li-Dichte im Einkristall als Ladungsträgerdichte angenommen. Die Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus den Li-Korrelationsraten der NMR-Messungen wurde nach Einstein und Smoluchowski für einen mittleren Li-Li-Abstand von 2,9 Å durchgeführt. Es zeigt sich, dass die NMR etwa um eine Größenordnung kleinere Diffusionskoeffizienten liefert als die Impedanzspektroskopie. Die in der NMR-Spektroskopie beobachtete Aktivierungsenergie ist dagegen stets um etwa 0,1 – 0,2 eV höher. Dieses gilt sowohl für das mikrokristalline Pulver aus Festkörpersynthese als auch den polykristallinen Zuchtkristall. Weiterhin sind deutliche Unterschiede zwischen den Proben nur bei den absoluten charakteristischen $M''(\omega)$ -Peakfrequenzen zu beobachten. Die für die verschiedenen Proben bestimmten Aktivierungsenergien sind übersichtlich in Tab. (3.1) zusammengefasst.

⁵Es sei darauf hingewiesen, dass es sich dabei nicht um einen „vergessenen“ Faktor 2π bei der Umrechnung der technischen Anrege- in Kreisfrequenzen handelt.

Zusammenfassung und Ausblick Die Tatsache, dass eine gute Übereinstimmung zwischen verschiedenen Proben gefunden werden konnte, jedoch die verwendeten Methoden weder bei den Aktivierungsenergien noch Diffusionskoeffizienten konsistente Ergebnisse liefern, erscheint zunächst verwunderlich. Dies legt zum einen nahe, dass sich die Probenreinheit aus unterschiedlichen Präparationsmethoden auf sehr ähnlichem Niveau befindet oder die dynamischen Eigenschaften von Li_3NbO_4 wenig durch leichte Dotierung mit Fremdkationen beeinflusst wird. Zum anderen wird klar, dass NMR- und Impedanzspektroskopie nicht in gleicher Weise auf die Li-Dynamik in diesem Material sensitiv sind. Dabei sind die Abweichungen nicht gravierend, jedoch ist dem in Zukunft nachzugehen.

Bei genauer Betrachtung ist dies keineswegs ein Problem einer oder beider Methoden. Vielmehr ist festzustellen, dass mit beiden reproduzierbar (und an verschiedenen Proben) Parameter der Li-Dynamik gemessen werden können, die erfassten Systemantworten die dynamischen Eigenschaften aber unterschiedlich abbilden. Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten lassen sich dadurch erklären, dass der Grad der Korrelation von Li-Ionen- und Ladungstransport nicht der gleiche ist.⁶ Jedoch werfen die die voneinander abweichenden Aktivierungsenergien die Frage auf, ob NMR- und Impedanzspektroskopie die Teilchenbewegung in diesem System überhaupt auf den gleichen Längenskalen erfassen. Erstaunlicherweise wird mit SAE-NMR bis in den Korrelationsratenbereich von 1 s^{-1} die höchste Aktivierungsenergie gemessen. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es lokal keine niedrigen Spungbarrieren im Material gibt, d. h. eine regelmäßige Potentiallandschaft ist zu erwarten. Unterstützt wird dies durch die Beobachtung eines symmetrischen Relaxationsratenpeaks, der auf unkorrelierte Bewegung hinweist. Die Tatsache, dass bei der Relaxometrie eine geringere Aktivierungsenergie als in SAE-Experimenten gemessen wird, könnte allerdings auch bedeuten, dass letztere Technik nicht alle Sprünge, die zur SGR beitragen, erfasst, weil entweder der Wechsel der Quadrupolfrequenz nicht signifikant genug ist, um zum Echozerfall beizutragen, oder diese Sprünge auf nur kurzzeitig besuchte Plätze führen.

Die in dieser Arbeit an Li_3NbO_4 durchgeführten Untersuchungen stellen den spektroskopischen Teil der Studien an einem Li-reichen Vertreter des $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ -Systems im Rahmen des Teilprojektes 8 der DFG-Forschergruppe 1277 dar. Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Schrift waren die Arbeiten am LiNbO_3 , siehe folgendes Kapitel, bereits sehr weit fortgeschritten und umfassten auch SIMS-Messungen und Neutronenreflektometriemessungen. Werden diese zukünftig wie geplant auch für das Li_3NbO_4 durchgeführt, so kann beleuchtet werden, welche der spektroskopischen Methoden die Diffusionsparameter im Einklang mit einer Tracer-basierten makroskopischen Methode erfassen kann.

⁶In diesem Falle ist der Quotient aus Korrelationsfaktor f und Haven-Verhältnis H_V ungleich eins.

4. Zur Li-Dynamik in Lithiumniobat LiNbO_3

LiNbO_3 ist ein gutes Beispiel für ein Material, das sowohl in der Anwendung als auch in der Grundlagenforschung viel Beachtung gefunden hat und immer noch findet. Dies ist auf die Vielzahl an interessanten und technisch nutzbaren Eigenschaften zurückzuführen. LiNbO_3 ist ferroelektrisch, pyroelektrisch und photorefraktiv [86–89]. Daher lässt es sich als Piezokristall einsetzen, als Wellenleiter und wegen seiner nicht-linearen optischen Eigenschaften in optischen Schaltern und optischen Modulatoren [89–92].

Stöchiometrie und Kristallzucht Zur Herstellung von LiNbO_3 -Einkristallen ist das Czochralski-Verfahren geeignet, bei dem Kristalle aus einer kongruent schmelzenden Mischung mit 48,4 – 48,6 mol% Li_2O gezogen werden [93–96]. Das genaue Li-Nb-Verhältnis der kongruenten Mischung wurde wiederholt mit verschiedenen Ergebnissen untersucht, siehe Ref. 97 und darin enthaltene Referenzen. Sogar innerhalb eines Czochralski-Kristalls kann es zu Zusammensetzungsgradienten kommen [98]. Nahezu stöchiometrisches LiNbO_3 lässt sich nach Bordui *et al.* mit der VTE-Technik herstellen [99]. Die untere Grenze für den Li_2O -Gehalt liegt zwischen 44 % und 45 % [97, 100]. Nach dem Phasendiagramm von Svaansand *et al.* ist auch leichte Überstöchiometrie an Li_2O möglich [101]. Die Curietemperatur T_C , bei der LiNbO_3 seine ferroelektrische Eigenschaft verliert, wurde in verschiedenen Arbeiten bestimmt und liegt bei ca. 1400 K [87, 102]. Da T_C zusammensetzungsabhängig ist, kann die Stöchiometrie durch die Bestimmung der individuellen Curietemperatur einer Probe festgestellt werden [103, 104]. Auch UV/Vis-Spektroskopie eignet sich für diesen Zweck und wurde für die Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wafer genutzt [25]. Peterson und Carruthers *et al.* haben die ^{93}Nb -NMR verwendet und konnten zeigen, dass sich mit dieser Technik ebenfalls die Zusammensetzung von LiNbO_3 bestimmen lässt [103, 105, 106].

Kristallstruktur LiNbO₃ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ aus, die mit der Ilmenit (FeTiO₃)-Struktur ($R\bar{3}$) verwandt ist [107, 108]. Die Sauerstoffionen bilden eine verzerrte hexagonal dichte Kugelpackung. Jede hexagonale Einheitszelle¹ mit Volumen $V = 318,2 \text{ \AA}^3$ enthält sechs Formeleinheiten, wobei die Zelle bei Raumtemperatur die Parameter $a = 5,15 \text{ \AA}$ und $c = 13,86 \text{ \AA}$ besitzt [107]. Die Sauerstoffoktaederlücken sind zu je einem Drittel mit Li und Nb besetzt und zu einem Drittel unbesetzt. Die Abfolge ...Li-Nb-V(Leerstelle)-Li-Nb-V... der Kationen und Leerstellen entlang der polaren Achse sind in Ref. 89 anschaulich grafisch dargestellt. Unterhalb der Curietemperatur sind die Kationen gegenüber dem Anionengitter verschoben und liegen nicht mehr wie bei der paraelektrischen Phase zentriert in den Oktaedern [89, 109]. Entsprechend bildet sich eine Polarisierung aus.

Interessanterweise ist die Li-Diffusivität in LiNbO₃ deutlich vom Li-Nb-Verhältnis abhängig [110, 111]. Als mögliche Erklärung kann eine Veränderung der Defektstruktur mit dem Kationenverhältnis angeführt werden, die zu einer Kopplung der Li- und Nb-Diffusion führt [100]. Allgemein ist die Defektchemie in LiNbO₃ bisher nicht vollständig verstanden, so dass mehrere Defektmodelle parallel existieren [104, 112]. Mit den Nb-Leerstellen-, Li-Leerstellen- und O-Leerstellenmodell seien einige genannt [98, 106, 113–116].

Studien zur Leitfähigkeit Bevor eigene Messungen vorgestellt werden, soll zunächst auf die verfügbaren Arbeiten zur elektrischen Leitfähigkeit von LiNbO₃ eingegangen werden. Derer gibt es zwar viele, jedoch ist im Bereich niedriger Temperaturen unter 700 K ist verhältnismäßig wenig über die Parameter des Ladungsträgertransports bekannt. Frühe Studien konzentrierten sich zunächst auf den Bereich hoher Temperaturen über 1000 K und verschiedenen Effekte reduzierender und oxidierender Atmosphären, d. h. bei geringen und hohen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} . Bergmann fand 1968 bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit für Temperaturen bis 1400 K. Dafür vermaß er gezogene Kristalle entlang ihrer polaren c -Achse bei niedrigen Frequenzen von 20 Hz. Für hohe Partialdrücke und Temperaturen um 1200 K war dabei keine p_{O_2} -Abhängigkeit zu beobachten, wohl aber eine Änderung der Aktivierungsenergie von 1,5 eV auf 2,15 eV, wenn $T \approx 1200 \text{ K}$ überschritten wurde. Die $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde auch von Jorgensen und Bartlett in ac-Messungen an Zuchtkristallen beobachtet [111]. Mit 2,12 eV wurde im Bereich hoher Temperaturen dabei eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie wie von Bergmann gefunden. Da diese Energie der Bildungsenthalpie einer Sauerstofffehlstelle und eines freien Elektrons entspricht, wurde der zugehörige Leitungsprozess wie auch von Bergmann als elektronisch interpretiert. Im Bereich geringerer Temperaturen beobachteten Jorgensen und Bartlett eine im Vergleich höhere Aktivierungsenergie von 1,89 eV (und auch absolut höhe-

¹Die trigonale Struktur von LiNbO₃ lässt sich auch mit einer rhombohedralen Einheitszelle darstellen.

re Leitfähigkeiten), die sich darauf zurückführen lässt, dass die Autoren den LiNbO_3 -Kristall während der Messungen über einer Li_2O -Quelle platziert haben, um die Stöchiometrie in die Li-reiche Richtung zu verschieben. Wie oben erläutert führt dies auf eine Änderung der Defektstruktur und beeinflusst damit die Diffusivität der Kationen. Zum Vergleich abgebildete Messergebnisse ohne Li_2O -Anreicherung sind vergleichbar mit denen der Studie von Bergmann. Auf die elektronische Leitfähigkeit zeigte der Li-Gehalt keinen messbaren Einfluss.

Die vorgestellten Arbeiten sind für die Interpretation der Messergebnisse im nächsten Abschnitt relevant. So kann davon ausgegangen werden, dass an Luft, d. h. bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} \approx 200$ mbar, gemessene Leitfähigkeiten ionischer Natur seine werden, besonders im Bereich tiefer Temperaturen. Damit ist die Berechnung von Li-Diffusionskoeffizienten und der Vergleich mit SIMS-Messungen sehr einfach möglich.

NMR-Spektroskopie und Nanostrukturierung Die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen an LiNbO_3 stammen von Halstead [117]. Seine Arbeit umfasst Messungen zur quadrupolaren Kopplungskonstante von ^7Li und ein Modell zur Beschreibung ihrer Temperaturabhängigkeit, aber auch erste Messungen zum Motional Narrowing der ^7Li -NMR-Resonanz. Aus den Ergebnissen leitete Halstead eine Aktivierungsenergie von 1,62 eV für die Li-Bewegung ab. Die Arbeiten von Bork und Heitjans zur LiNbO_3 umfassen ^7Li -NMR-Messungen zur Dynamik und Struktur von poly- und nanokristallinem Material [118, 119]. Letzters wurde durch Kugelmahlen hergestellt und zeigt eindrucksvoll, wie sich durch Nanostrukturierung aus einem schlechten Ionenleiter ein schnell leitendes Material herstellen lässt. Dabei wird die Aktivierungsenergie von 0,83 eV im polykristallinen LiNbO_3 deutlich auf 0,26 eV im Nanomaterial gesenkt. Gleichzeitig verschiebt sich die Onsettemperatur des Motional Narrowings um gut 400 K von 650 K auf weniger als 250 K. Die Kristallitgröße des verwendeten Nanomaterials betrug etwa 23 nm. Später wurden diese Ergebnisse durch impedanzspektroskopische Messungen von Masoud und Heitjans erweitert und bestätigt [120]. Die Steigerung der Li-Mobilität bei Nanostrukturierung führt hier auf eine Erhöhung der dc-Leitfähigkeit um sieben Größenordnungen beim Vergleich von Nanomaterial und Einkristall. Gleichzeitig rückt mit Erhöhung der Mahldauer und dem Grad der strukturellen Unordnung auf den Kristallitoberflächen die Gesamtleitfähigkeit immer dichter an die einer amorphen Probe aus Sol-Gel-Synthese [120].

Aus Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen (TEM) ist weiterhin bekannt, dass die Oberfläche der Nanopartikel durch den Kugelmahlprozess amorph wird [121]. Zusammen mit den in NMR-Messungen beobachteten heterogen verschmälerten Resonanzen lässt sich diese strukturelle Änderung für die Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich machen. Die genannten Messungen am Einkristall wurden in einem schmalen Temperaturbereich zwischen 470 K und 512 K in N_2 -Atmosphäre an einem System der Fa. Novocontrol durchgeführt, das dem in dieser Arbeit teilweise verwendeten Concept 80 sehr ähnelt. Die gefundenen Aktivierungsenergie ist mit 1,16 eV etwas geringer als erwartet [120].

Diffusion von Verunreinigungen und fremden Elementen In den bisher genannten Arbeiten wurde die Li-Selbstdiffusion in LiNbO_3 untersucht. Aber auch die Diffusionsparameter von Fremdelementen sind für die Anwendung von Interesse. Ergebnisse zu entsprechender Untersuchungen hat Birnie in einem Review-Artikel übersichtlich zusammengefasst, siehe Ref. 112. Wie zu erwarten, zeigt kein Fremdion ausgenommen $^1\text{H}^+$ und $^2\text{H}^+$ eine höhere Diffusivität als Li^+ . Da die Substitution von Niob durch Titan recht einfach möglich ist, wurden Diffusionskoeffizienten dieses Substituenten besonders intensiv untersucht. Dabei zeigt sich, dass auch die Ti-Diffusivität von der Leerstellenkonzentration abhängt, die durch die Stöchiometrie des Wirtsmaterials abhängt. Im Allgemeinen wird für die Diffusion verschiedener Elemente in LiNbO_3 ein beinahe isotropes Verhalten beobachtet.

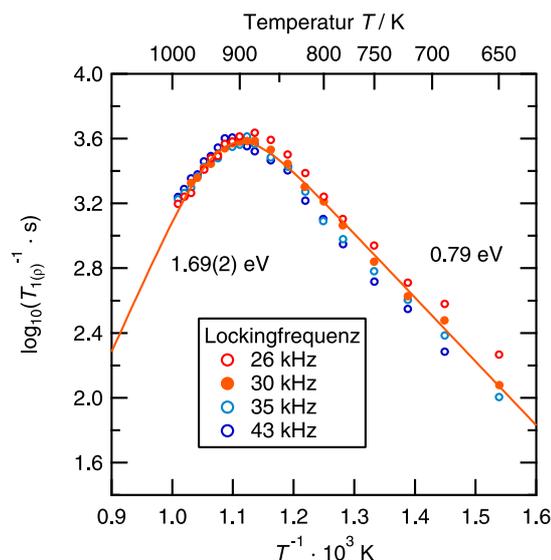
Ziel dieses Kapitels In diesem Kapitel werden impedanzspektroskopische Untersuchungen an LiNbO_3 -Einkristallen vorgestellt, die zwecks einer vergleichenden Studie mit SIMS-Messungen durchgeführt wurden. Dabei sollen insbesondere Li-Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Zusätzlich werden ältere NMR-spektroskopische Messungen an polykristallinem LiNbO_3 diskutiert und mit den neuen Ergebnissen verglichen.

4.1. Analyse von frequenzabhängig gemessenen ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten in polykristallinem LiNbO_3

Polykristallines LiNbO_3 wurde von D. Bork im Rahmen der Anfertigung einer Promotionschrift im Arbeitskreis Heitjans untersucht [122]. Die Arbeit umfasst u. a. Messungen temperaturabhängiger ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten sowie ^7Li -NMR-Spektren. In der dazu vorliegenden Schrift wird der Vergleich mit den Ergebnissen von Halstead angestellt [117]. Die SGR-Raten wurden 1998 veröffentlicht und sollen in diesem Kapitel aufgegriffen und erneut diskutiert werden [118]. Ebenso sollen Daten zur bewegungsinduzierten Resonanzverschmälerung angepasst werden [119].

Ursprung der Originaldaten und Messmethoden [118, 122, 123] Die Messungen von Bork umfassen ^7Li -NMR- T_1^{-1} -Raten bei Resonanzfrequenzen $\omega_0/2\pi$ von 24 MHz, 39 MHz und 78 MHz. Zusätzlich wurden Relaxationsraten T_{1e}^{-1} im rotierenden Koordinatensystem bei Lockingfrequenzen $\omega_1/2\pi$ von 26 kHz, 30 kHz, 35 kHz und 46 kHz gemessen. Messungen bei kleineren Lockingfeldern lieferten Raten mit hohem Untegrandanteil, so dass diese sich nicht für eine Anpassung eigneten. Bei Messungen der Rate T_{1e}^{-1} handelt es sich eine zeitsparende Alternative zu Messungen von $T_{1\rho}^{-1}$, bei der die gleichen relativen Raten erhalten werden, sofern der Relaxationsmechanismus homonuklear dipolar ist.

Abbildung (4.1) Temperaturabhängige T_{1e}^{-1} -Raten von LiNbO_3 für die vier angegebenen Lockingfrequenzen $\omega_1/2\pi$. Gezeigt ist weiterhin eine Anpassung der Raten bei 30 kHz mit der Spektraldichtefunktion aus Gl. (4.1). Dabei wird eine Aktivierungsenergie von 1,69(2)eV erhalten. Die Asymmetrie des Ratenpeaks führt auf $\beta = 1,47(5)$. Die Daten wurden entnommen aus Ref. 118.



Die T_1^{-1} -Raten wurden bis etwa 1400 K erfasst, wobei jedoch kein Ratenmaximum auftritt. Aus den Raten ergibt sich eine Frequenzabhängigkeit von $\beta \approx 1,2$. Bei den T_{1e}^{-1} -Messungen konnten asymmetrische Ratenpeaks erfasst werden. Eine Auswertung der Flankensteigungen zeigt, dass die Aktivierungsenergie auf der Tieftemperaturflanke 0,75 eV ist. Die zugehörige Frequenzabhängigkeit ist mit $\beta \approx 1,5$ nicht quadratisch. Die zum Teil erfassten Hochtemperaturflanken, die keine Frequenzabhängigkeit zeigen, sind mit $E_A = 0,88$ eV nach Arrhenius anpassbar.

Anpassung der Relaxationsraten $1/T_1$ und $1/T_{1e}$ Im Vergleich mit den Tieftemperaturflanken ist nur ein kleiner Bereich der Hochtemperaturflanken erfasst worden, was nicht zuletzt an den sehr hohen Temperaturen von bis zu 1000 K liegt, die für die Messung der T_{1e}^{-1} -Peaks erforderlich waren. Entsprechend ist $E_A = 0,88$ eV als Hochtemperaturflankenaktivierungsenergie nicht sehr verlässlich. Im Übrigen sind innerhalb der modifizierten BPP-Theorie $E_A = 0,88$ eV und $\beta \approx 1,5$ nicht mit 0,75 eV auf der Tieftemperaturflanke vereinbar. Dies wird in der zugehörigen Publikation nicht beleuchtet. Ebenso wurden die Daten nicht nach der modifizierten BPP-Theorie, sondern nur die Flanken nach Arrhenius angepasst. Es bietet sich daher an, die Daten weiterführend zu interpretieren und die Anwendbarkeit der Theorie zu prüfen. Die Frage dieses Abschnitts ist also, welche Frequenzabhängigkeit und Aktivierungsenergie der Li-Bewegung mit den Relaxationsdaten innerhalb der modifizierten BPP-Theorie am besten vereinbar ist.

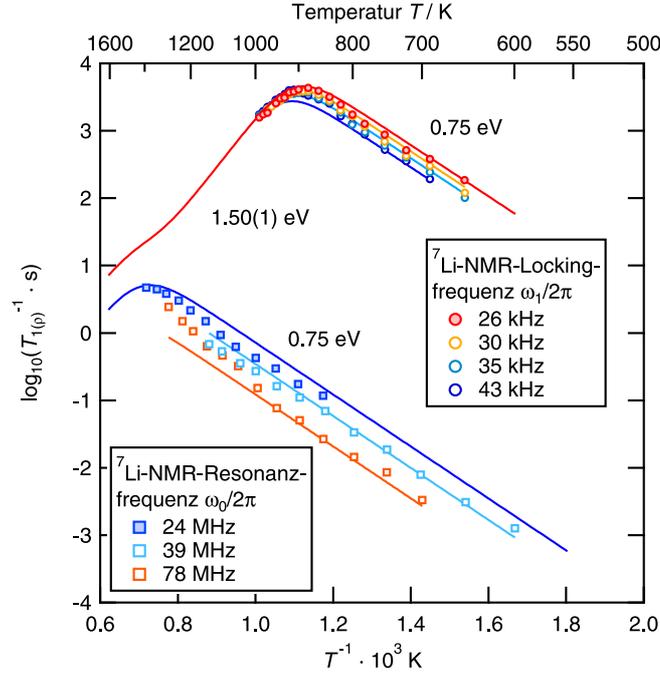


Abbildung (4.2) Arrheniusdarstellung der von Bork an polykristallinem LiNbO_3 gemessenen T_1^{-1} - und T_{1e}^{-1} -Raten [118]. Eine einem gemeinsamen Fit der Raten bei allen sieben Frequenzen werden die jeweils durch Linien dargestellten Anpassungen erhalten. Die erhaltene Aktivierungsenergie ist $1,50(1)$ eV. Zusammen mit dem Parameter $\beta = 1,50(1)$ der Frequenzabhängigkeit wird die beobachtbare Tieftemperaturflanken-Aktivierungsenergie von $0,75$ eV sehr gut reproduziert. Für den Fit wurde $\tau_0^{-1} = 5 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$ festgelegt.

Wie im vorigen Absatz beschrieben, liegen für polykristallines LiNbO_3 ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR-Raten bei sieben unterschiedlichen Feldern vor. Hier wurde versucht, diese Daten sowohl einzeln als auch global, d. h. mit einem gemeinsamen Parametersatz, anzupassen. Zu diesem Zweck wurden die Datenpunkte aus der Originalveröffentlichung redigitalisiert.

Fig. (4.1) zeigt untergrundkorrigierte T_{1e}^{-1} -Raten bei vier Lockingfrequenzen. Zunächst wurden die Raten einzeln mit einer Spektraldichtefunktion der Art

$$T_1^{-1} \propto J(\omega, \tau) \propto \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^\beta} \quad (4.1)$$

angepasst, die eine Modifikation der BPP-Spektraldichtefunktion ($\beta = 2$) in Gl. (2.52) darstellt. Eine derartige Funktion erlaubt für $\beta < 2$ die Berücksichtigung von Asymmetrien bzgl. der Flankensteigungen. In diesem Zusammenhang sei zusätzlich auf Abschnitt 5.1.3 verwiesen, in dem solch ein Ausdruck in Gl. (5.4) vorgestellt und weiterführend auf Relaxometriemessungen am System Li_2TiO_3 angewendet wird. Auch beim polykristallinen LiNbO_3 ist die Anpassung der T_{1e}^{-1} -Ratenpeaks erfolgreich und es werden Aktivierungsenergien um $1,7$ eV und

Parameter β um 1,5 erhalten. Mit $\tau_0^{-1} \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ergeben sich recht hohe präexponentielle Faktoren, die allerdings jeweils stark fehlerbehaftet sind. Die genauen Werte zu allen Kurven sind in Tab. (4.1) tabelliert.

Weiterhin wurden die T_{1e}^{-1} -Ratenpeaks mit einem gemeinsamen Parametersatz angepasst. Dabei hat jeder Peak nur die entsprechende Lockingfrequenz und die Larmorfrequenz als festen Parameter.² Dieser Joint Fit der Daten liefert den Wert $E_A = 1,69(2) \text{ eV}$, der dem aus Einzelfits entspricht, verringert ab deutlich die Unsicherheit des Vorfaktors $\Delta\tau_0^{-1}$. Dieses Ergebnis stimmt mit der Migrationsenthalpie einer Li-Leerstelle in LiNbO_3 von $1,67 \text{ eV}$ überein, die in Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) erhalten wurde [114].

In einem weiteren Schritt wurden die T_1^{-1} -Raten in den Joint Fit integriert. Auch diese Anpassung konvergiert und es wird die im Vergleich mit den Ergebnissen der T_{1e}^{-1} -Anpassungen relative niedrige Aktivierungsenergie von $1,09(2) \text{ eV}$ erhalten. Zusammen mit dem gefundenen $\beta = 1,57(5)$ ist dies aber konsistent mit den gefundenen Steigungen der Tieftemperaturflanke von etwa $0,75 \text{ eV}$. β entspricht damit auch hier dem von Bork angegebenen Wert von ungefähr 1,5. Diese Art der Anpassung ist jedoch nur bedingt korrekt, denn von den T_{1e}^{-1} -Raten ist bekannt, dass deren Absolutwerte – anders als mit der Spin-Locking-Pulsfolge aus Anhang B.2 aufgezeichnete $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten – von den zur Refokussierung verwendeten Pulslängen bzw. -winkeln abhängen [122, 123]. Dies führt i. A. natürlich dazu, dass ein Versatz zwischen den Relaxationsraten T_1^{-1} -Raten und T_{1e}^{-1} -Raten auftritt, der durch einen einheitslosen Proportionalitätsfaktor u als freier Parameter beim Joint Fit berücksichtigt wurde.

Aufgrund der viel höheren Anzahl von T_{1e}^{-1} -Datenpunkten ergeben sich dann aber ähnliche Fitparameter, wie schon bei der Anpassung der T_{1e}^{-1} -Raten (ohne T_1^{-1}) gefunden wurden. Zusätzlich tritt bei der Fitfunktion dann ein T_1^{-1} -Maximum im Bereich um 1200 K auf, das in den Messergebnissen nicht beobachtet wird. Zwar könnte solch ein Effekt durch eine ungleiche Gewichtung der T_{1e}^{-1} - und T_1^{-1} -Daten verringert werden, jedoch hängt das Ergebnis dann von der Willkür bei der Gewichtung ab.

Als Lösung des Problems bietet sich die im Folgenden dargestellte einfache Überlegung an. Alle Datenpunkte werden gleich gewichtet. Die Raten T_1^{-1} und T_{1e}^{-1} müssen weiterhin mit freiem Parameter u angepasst werden. τ_0^{-1} ist soweit nach oben zu begrenzen, dass im Messbereich kein T_1^{-1} -Maximum auftritt. Unter diesen Bedingungen lässt sich der Schwellenwert zu $\tau_0^{-1} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Ein Joint Fit aller Daten liefert bei diesem Vorfaktor dann $E_A = 1,50(1) \text{ eV}$ und $\beta = 1,51(1)$. Es sei angemerkt, dass höhere/geringere τ_0^{-1} zu höheren/geringeren Aktivierungsenergien führen. Da auch $\tau_0^{-1} < 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ mit den T_1^{-1} -Daten vereinbar ist, ist also $E_A \leq 1,5 \text{ eV}$ als obere Grenze des Joint Fit zu betrachten.

²Die zur Anpassung tatsächlich benutzte Funktion geht über Gl. (4.1) hinaus und enthält u. a. zusätzlich einen Summanden, der die Spektraldichte im Laborsystem berücksichtigt.

Tabelle (4.1) Ergebnisse der Anpassungen von ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxometriemessungen an polykristallinem LiNbO_3 . Die temperaturabhängigen Relaxationsraten wurden aus Ref. 118 entnommen. Anpassungen mit der modifizierten Spektraldichtefunktion des BPP-Modells aus Gl. (4.1) liefern die hier zusammengefassten Ergebnisse. Aufgelistet sind die aus den jeweils angepassten Datensätzen erhaltenen Aktivierungsenergien E_a , Frequenzabhängigkeiten auf der Tieftemperaturflanke β und präexponentielle Faktoren τ_0^{-1} .

Für den gemeinsamen Fit der T_1^{-1} - und T_{1e}^{-1} -Raten mit freien Parameter u wurde $\tau_0^{-1} = 5 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$ festgelegt und dieser Wert daher geklammert.

Angepasste Daten	E_A/eV	β	$\tau_0^{-1} \cdot \text{s}$
$T_{1\rho}^{-1}$ bei $\omega_1/2\pi = 26 \text{ kHz}$	1,69(2)	1,44(5)	$4,4(8,4) \cdot 10^{14}$
$T_{1\rho}^{-1}$ bei $\omega_1/2\pi = 30 \text{ kHz}$	1,69(2)	1,47(5)	$4,8(9,1) \cdot 10^{14}$
$T_{1\rho}^{-1}$ bei $\omega_1/2\pi = 35 \text{ kHz}$	1,66(2)	1,49(6)	$3,6(6,8) \cdot 10^{14}$
$T_{1\rho}^{-1}$ bei $\omega_1/2\pi = 43 \text{ kHz}$	1,72(1)	1,50(5)	$8,2(13,3) \cdot 10^{14}$
Joint Fit aller T_{1e}^{-1} -Raten	1,69(2)	1,48(2)	$5,3(4,4) \cdot 10^{14}$
Joint Fit aller T_{1e}^{-1} - und T_1^{-1} -Raten	1,09(2)	1,70(1)	$3,5(7) \cdot 10^{11}$
Joint Fit der T_1^{-1} - und T_{1e}^{-1} -Raten mit freiem Parameter u	1,50(1)	1,51(1)	$[5 \cdot 10^{13}]$

Anpassung des Motional Narrowings Die umfangreichen von Bork an poly- und nanokristallinem LiNbO_3 durchgeführten Messungen umfassen auch temperaturabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren. Das Motional Narrowing wurde in Ref. 119 nach dem Ansatz von Abragam angepasst. Dieser stellt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite $\Delta\nu(T)$ in der impliziten Form

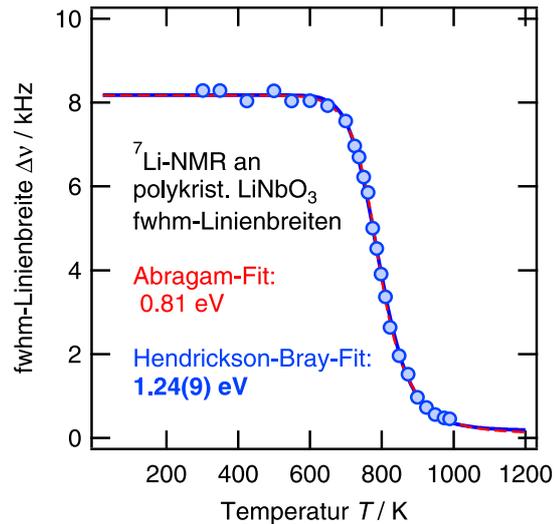
$$\Delta\nu(T) = \sqrt{\Delta\nu_R^2 \frac{2}{\pi} \arctan \left[\sigma \Delta\nu(T) \tau_\infty \exp \left(\frac{E_A}{k_B T} \right) \right]} + \Delta\nu_\infty^2 \quad (4.2)$$

dar [32]. Dabei ist $\Delta\nu_R$ die Linienbreite des starren Gitters, $\Delta\nu_\infty$ die Restlinienbreite nach abgeschlossenem Motional Narrowing, σ ein Fitparameter und τ_∞ der präexponentielle Faktor des Sprungprozesses. Nach Redigitalisierung der veröffentlichten Daten (poly- LiNbO_3) wurden diese nach Gl. (4.2) erneut angepasst und $E_A = 0,81 \text{ eV}$ erhalten. Datenpunkte und Fits sind in Abb. (4.3) gezeigt. In Ref. 119 ist eine Aktivierungsenergie von $0,83 \text{ eV}$ angegeben. Die leichte Abweichung ist schlicht durch die zahlreichen Verarbeitungsschritte zwischen ehemaliger Ploterstellung und Redigitalisierung begründet.³

Als Anmerkung im Rahmen der erneuten Auswertung sei gesagt, dass die Anpassung nach dem Ausdruck von Hendrickson und Bray, siehe Gl. (3.5), $E_A = 1,24(9) \text{ eV}$ liefert. D. h. mit den verfügbaren Daten ist auch eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie vereinbar.

³ $E_A = 0,26 \text{ eV}$ für das nano- LiNbO_3 konnten ebenfalls nachvollzogen werden.

Abbildung (4.3) Temperaturabhängige Halbwerts-Linienbreiten aus ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von polykristallinem LiNbO_3 . Die Datenpunkte wurden aus Ref. 119 entnommen. Bei Anpassungen der digitalisierten Daten kann die angegebene Aktivierungsenergie nach Abragam von 0,83 eV mit 0,81 eV sehr gut reproduziert werden. Eine Anpassung des Motional Narrowings nach Hendrickson und Bray – siehe Gl. (3.5) – liefert hingegen $E_A = 1,24(9)$ eV.



Zusammenfassung der Analyse In diesem Abschnitt wurden alte, bereits 1998 veröffentlichte ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR-Messungen an polykristallinem LiNbO_3 neu aufgegriffen und diskutiert. Alle dazu in der Veröffentlichung in J. Phys. Chem. und der Dissertation von Bork gemachten Aussagen konnten nachvollzogen werden und stehen in keinem Widerspruch zu den vorgelegten Messdaten. Fehlersuche war dabei auch keineswegs das Ziel. Vielmehr liegt viel zusammenhängendes Datenmaterial vor, so dass eine alternative bzw. weiterführende Auswertung sich angeboten hat. Es wurde daher in besonderer Ausführlichkeit beschrieben, welche Möglichkeiten zur numerischen Auswertung sich in diesem Fall bieten. Dabei wurde klar, dass dies nicht ohne gleichzeitige Interpretation der Daten passieren kann. Hier wurde die für die meisten Systeme gefundene Anwendbarkeit der Spektraldichtefunktion in Gl. (4.1) vorausgesetzt. Daher ist die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse von diesem Ansatz abhängig.

Als Ergebnis der Anpassungsversuche nach dem modifizierten BPP-Modell lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Aktivierungsenergie der Li-NMR-Korrelationsrate in der von Bork vermessenen polykristallinen LiNbO_3 -Probe zwischen 1,1 eV und 1,7 eV liegen sollte. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der T_1^{-1} - und T_{1e}^{-1} -Raten ist $E_A \approx 1,5$ eV der am besten zu begründende Wert. Der dazu gehörige Parameter $\beta \approx 1,5$ entspricht zudem der Angabe von Bork und erklärt die Aktivierungsenergie auf der Tieftemperaturflanke von 0,75 eV. Aus dem Motional Narrowing lässt sich nach Hendrickson und Bray zudem eine vergleichbar hohe Aktivierungsenergie von 1,24(9) eV ableiten.

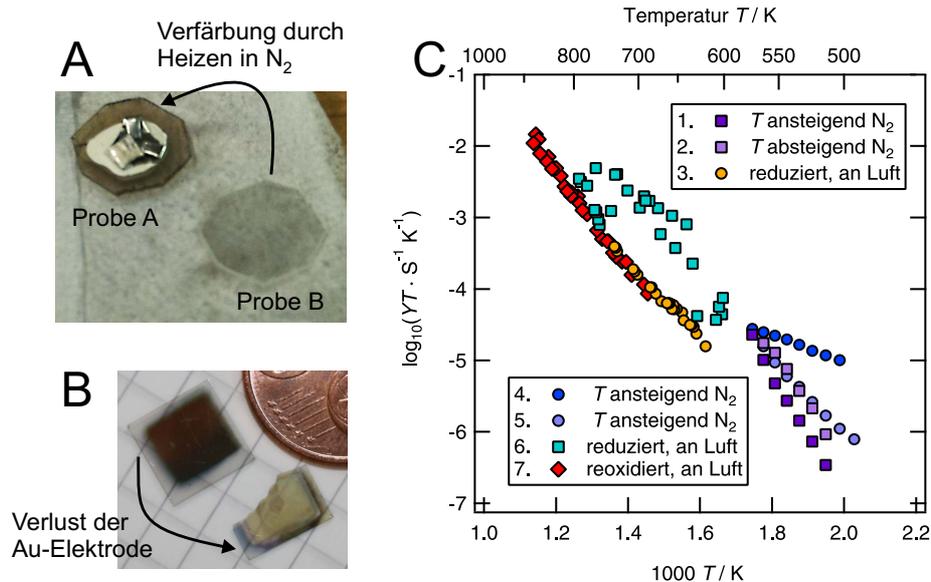


Abbildung (4.4) A Frisch poliertes LiNbO_3 -Waferstück (Probe B vor Präparation) und mit Elektroden versehene Probe A nach Messungen in N_2 -Atmosphäre. Es ist eine deutliche Braunverfärbung zu erkennen. B Effekt hoher Messtemperaturen auf aufgedampfte Au-Elektroden. Die anfangs spiegelnde Goldschicht wird stumpf und durchsichtig. Dabei geht die vollflächige Leitfähigkeit verloren. C Arrheniusplot der Niederfrequenzplateauwerte YT von Probe A in Luft und N_2 . Die Nummerierung gibt die Chronologie der Messungen wieder. Erst nach längerer Messung an Luft ($T > 700 \text{ K}$) werden konsistente Messwerte erhalten.

4.2. Impedanzspektroskopie an LiNbO_3 -Einkristallen

Für die Li-Diffusionsmessungen (mit SIMS und NR) in LiNbO_3 wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Schmidt (TU Clausthal) Czochralski-gezogene Einkristallwafer von CrysTec (Berlin) bezogen. Das Material wurde in dünnen Plättchen der Maße $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ geliefert und war bereits einseitig poliert. Dabei war die Schnittrichtung senkrecht zur polaren Achse (Z-cut). Für die impedanzspektroskopischen Messungen wurde auch die zweite Seite poliert und die Proben dann nach Hannover gegeben. Zunächst traten bei den Impedanzmessungen keine schlüssigen Ergebnisse auf, wobei diese sich im Nachhinein auf Probleme mit den Elektroden zurückführen lassen. Daher wird dieser Punkt und die schließlich erfolgreiche Präparation und Vermessung in diesem Kapitel an mehreren Stellen aufgegriffen.

Die impedanzspektroskopischen Messungen wurden mit Kombinationen verschiedener Zellen und Analysatoren durchgeführt. Zur Verfügung standen eine HP 4192A Messbrücke, eine Eigenbauzelle (Typ K-Termoelement an der Probe,

beheizbar durch Rohrofen LOBA und Temperaturmessung über Eurotherm-Controller) und ein vollständiges Novocontrol Concept 80 System. Letzters enthält u. a. einen Alpha-A Analysator, eine aktive Messzelle (ZGS) und einen Adapter (ZG4), der den Anschluss passiver Messzellen ermöglicht. Beim Temperieren der ZGS-Zelle ist man auf die zugehörige Dewareinheit festgelegt, die ausschließlich trockene N₂-Atmosphäre bereitstellen kann (nomineller Temperaturbereich 123 K bis 673 K). Die jeweils verwendeten Gerätekombinationen werden zusammen mit den zugehörigen Ergebnissen erläutert.

Proben und Elektrodenpräparation

Die von CrysTec angegebene (0001)-Orientierung wurden von der AG Schmidt röntgenographisch bestätigt. Zusätzlich wurde die Stöchiometrie über UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das molare Verhältnis $[\text{Li}_2\text{O}]/([\text{Li}_2\text{O}]+[\text{Nb}_2\text{O}_5])$ konnte zu 48,5(1) mol% bestimmt werden, was der kongruenten Zusammensetzung entspricht. Nach dem Polieren der Waferplättchen hatten diese eine Restdicke von 0,35 – 0,40 mm.

In diesem nicht-stöchiometrischen Material ist eine Li-Leerstellenkonzentration von etwa 4 % zu erwarten, sofern davon ausgegangen wird, dass die fehlenden Ladungen von jeweils Li⁺-Ionen durch ein zusätzliches Nb⁵⁺-Ion ausgeglichen werden [115]. Dieses (Li-Leerstellen-)Defektmodell wird durch Beugungsexperimente gestützt [124, 125]. In der Kröger-Vink-Notation entspricht dies Defekten der Art $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet} + 4V'_{\text{Li}})$. Dabei stellt $\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet}$ ein Nb⁵⁺-Ion dar, das einen Li⁺-Platz einnimmt und somit eine formal vierfach positive Ladung besitzt. V'_{Li} ist ein leerer Li⁺-Platz und hat daher formal eine einfach negative Ladung.

Versuche mit Goldelektroden Erste Versuche mit Goldelektroden waren nur bedingt erfolgreich. Einerseits war bereits das Aufbringen schwierig, andererseits bestätigte sich die erhoffte Temperaturstabilität nicht. Die Proben wurden sowohl in einem Evaporator mit Gold bedampft, als auch mit Gold direkt besputtet. In beiden Fällen kam es leicht zum Ablösen bzw. Abblättern der dünnen Schicht, was sich nur umgehen ließ, indem sehr dünn aufgetragen wurde. Da sich in ersten Leitfähigkeitsmessungen über ca. 500 K jedoch zeigte, dass es dann zum langsamen Verlust der freiliegenden Elektrodenflächen kommt, siehe Abb. (4.4B), waren wiederum dickere Schichten gewünscht. Dieser Konflikt bei der Elektrodenpräparation konnte nicht gelöst werden, so dass Gold als ungeeignet erkannt und dieser Ansatz verworfen wurde.

In den durchgeführten Messungen zeigte sich der Verlust effektiver Elektrodenfläche durch ein Abknicken der Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung. Bevor dieser Effekt einsetzte, wurde jedoch Arrheniusverhalten beobachtet, wobei die zugehörige Aktivierungsenergie von 1,34 eV gut mit dem letztlich bestimmten Wert – siehe unten – übereinstimmt. Auch im Bereich hoher Temperaturen (also nach dem Verlust der vollflächigen Kontaktierung) wurde wieder diese Aktivierungsenergie beobachtet, wobei die absolute dc-Leitfähigkeit dann um Faktor 50 geringer war.

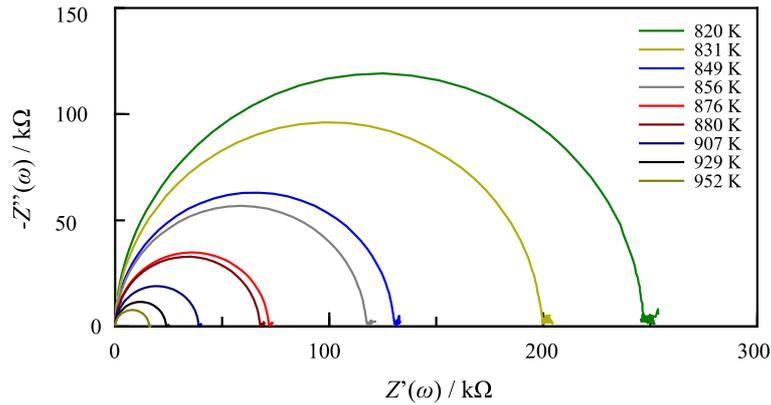


Abbildung (4.5) Cole-Cole-Plot der komplexen Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ eines LiNbO_3 -Einkristalls für Temperaturen zwischen 820 K und 952 K. Aus den Daten im Frequenzbereich 5 Hz–13 MHz werden fast vollständige Halbkreise erhalten. Die jeweiligen Verbindungsachsen der Kreismittelpunkte mit dem Ursprung sind um weniger als 3° in den vierten Quadranten gedreht (im Uhrzeigersinn).

Versuche mit Silberelektroden In der verfügbaren Literatur zu Leitfähigkeitsmessungen an LiNbO_3 werden sowohl Pt- als auch Ag-Elektroden genannt [126–128]. Nach den schlechten Erfahrungen mit aufgedampften Au-Elektroden wurde zunächst versucht, eine Ag-Schicht im Evaporator auf der Probe abzuscheiden. Dabei gelangte trotz großzügiger Mengen verdampftem Silbers keine deckende Schicht auf die Kristalloberfläche. Anschließende Versuche mit Silberpaste (Alfa Aesar silver conductive adhesive paste) waren dagegen erfolgreich. Hierbei wurde eine dünne Schicht Paste aufgetragen und anschließend bei gut 100°C getrocknet. Da sich zuvor gezeigt hatte, dass die Waferplättchen unter dem teilweise ungleichmäßigem Anpressdruck der Zellelektroden u. U. brechen können, wurde zusätzlich gefaltetes dünnes Pt-Blech auf beide Seiten geklebt (auch mit der Ag-Paste), um diesen abzufedern. Tatsächlich hatte eine solche Probe sowohl sehr gute mechanische als auch Temperaturstabilität im gesamten Messbereich bis 950 K. Abb. (4.4A) zeigt ein Foto mit frisch poliertem Kristall (nach Kontaktierung im Folgenden als Probe B bezeichnet) und fertig kontaktierter Probe A.

Impedanz- und Leitfähigkeitsspektren

Abb. (4.5) zeigt die komplexe Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ eines LiNbO_3 -Einkristalls (Probe B) in der Cole-Cole-Darstellung $Z'(\omega)$ gegen $Z''(\omega)$. Es ergeben sich fast vollständige Halbkreise, deren Durchmesser um weniger als 3° von der reellen Achse gedreht ist. Entsprechend ist in den $\sigma'(\omega)$ -Spektren nur wenig Dispersion sichtbar, siehe Abb. (4.6). Dieses Verhalten über den gesamten Temperaturbereich spricht für eine gute Kontaktierung der Proben. Dabei ist allerdings verwunderlich, dass die Elektrodeneffekte so schwach ausgeprägt sind, d. h. auch bei hohen

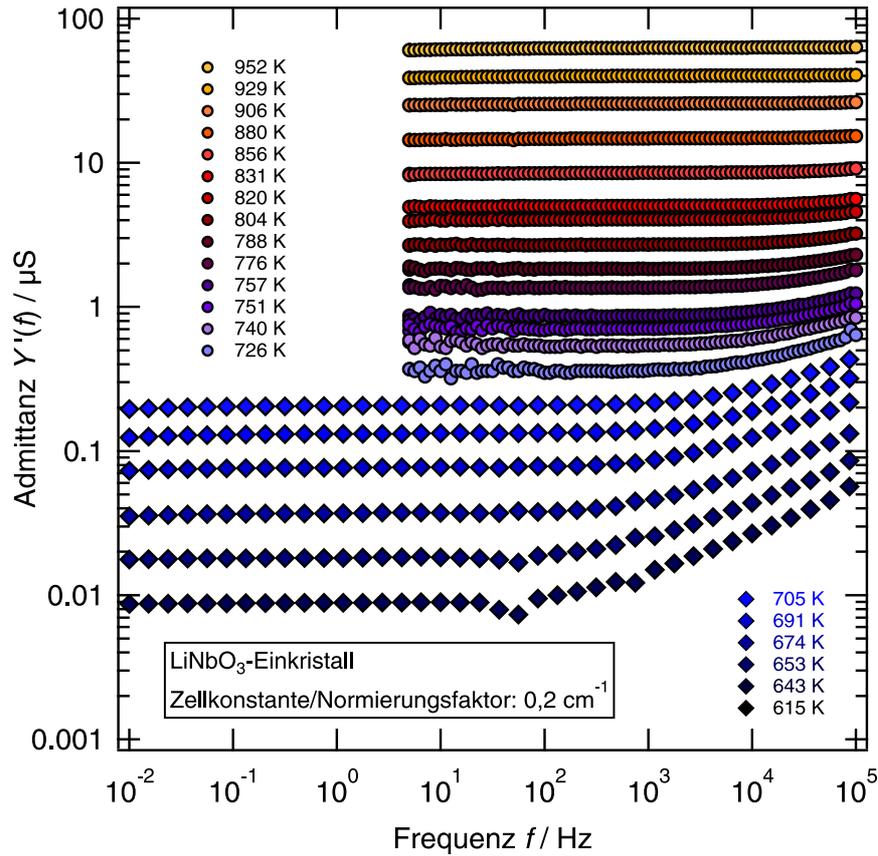


Abbildung (4.6) Admittanzspektren $Y'(\omega/2\pi)$ eines LiNbO_3 -Einkristalls (Probe B) im Temperaturbereich 615 K bis 952 K. Gezeigt sind Messungen mit den Messbrücken 4192A (Hewlett-Packard, bis 5 Hz) und Alpha-A (Novocontrol, bis 100 mHz). Das frequenzunabhängige dc-Plateau erstreckt sich bei hohen Temperaturen über den gesamten Messbereich. Erst bei Temperaturniedrigung auf $T \lesssim 800$ K wird dispersives Verhalten sichtbar.

Temperaturen ist kein deutlicher Elektrodenspike sichtbar. Dies kann als Hinweis verstanden werden, dass Li^+ zu einem gewissen Grad in die Ag-Elektrode eindringen kann. Eine raue Kontaktfläche von Elektrode und Probenmaterial würde sich in den Spektren durch eine stärkere Abflachung widerspiegeln. Ganz ähnliche Beobachtungen wurden beim poliertem Li_3NbO_4 -Zuchtkristall mit Ag-Elektroden gemacht (Abschnitt 3.3). Das Auftreten dieses Effekts ist bei Ag-Elektroden nicht ungewöhnlich [52]. Bei Pt- oder Au-Elektroden, z. B. auf gepresstem Li_2TiO_3 - oder Li_3NbO_4 -Pulver waren hingegen deutliche Spikes zu sehen (Abb. (3.12) und (5.11)).

Nach Hodge *et al.* sollten im hier vorliegenden Falle geringer Dispersion die Maxima der $Z''(\omega)$ - und $M''(\omega)$ -Maxima bei ähnlichen, aber nicht den selben Frequenzen auftreten [129]. Für verschwindende Dispersion wären die Frequenzen gleich und entsprächen der Relaxationsrate der dielektrischen Debye-

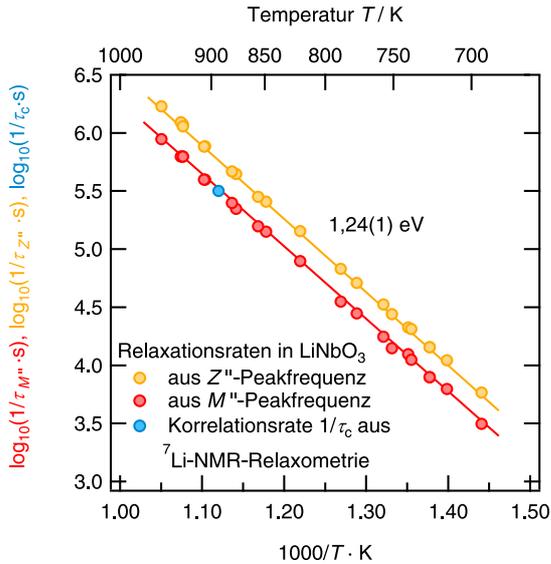


Abbildung (4.7) Leitfähigkeits-Relaxationsraten $\tau_{Z''}^{-1}$ und charakteristische M'' -Modulus-Peakfrequenzen $\omega_{M''} = \tau_{M''}^{-1}$ von LiNbO_3 in Arrheniusdarstellung. Es wird eine Aktivierungsenergie von 1,24(1) eV gefunden. Zum Vergleich ist eine Li-NMR-Korrelationsrate τ_c^{-1} aus veröffentlichten ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an polykristallinem LiNbO_3 aufgetragen [118].

Antwort [130]. Hier wurden in entsprechenden Plots die Peakfrequenzen $\omega_{Z''}$ bzw. $\omega_{M''}$ für alle Spektren bestimmt und gemeinsam in Abb. (4.7) dargestellt. Tatsächlich ist $\omega_{Z''}$ bei gleicher Temperatur knapp doppelt so hoch wie $\omega_{M''}$. In der Arrheniusauftragung haben beide charakteristischen Frequenzen eine Aktivierungsenergie von 1,24(1) eV. Zum Vergleich ist des Weiteren noch die in Ref. 118 angegebene Li-Korrelationsrate von $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 890 K eingezeichnet, die von einem SGR-Ratenmaximum abgeleitet wurde [118]. Dieser Datenpunkt passt sehr gut in die Arrheniusgerade der $\omega_{M''}$ -Maxima.

Gleichstromleitfähigkeit

Probe A, Messungen in Luft und N_2 , Atmosphäreneffekte Die erste Probe mit Ag-Elektroden wurde in mehreren Durchgängen abwechselnd am HP 4192A (Selbstbauzelle, Luft) und Concept 80 (ZGS-Zelle, N_2) gemessen. Aus den verfügbaren Arbeiten zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit von LiNbO_3 war zu diesem Zeitpunkt nicht zu erwarten, dass es im Temperaturbereich unter 700 K einen Unterschied macht, in welcher Atmosphäre gemessen wird. Entsprechend war das Messprogramm nicht darauf ausgelegt, solch einen Effekt nachvollziehbar zu untersuchen. Es wurden über acht Tage verteilt etwa 100 Leitfähigkeitsspektren zwischen 473 K und 879 K aufgezeichnet. Daher ist eine explizite und vollständige (graphische) Darstellung und ausführliche Erläuterung nicht zielführend. Vielmehr soll qualitativ beschrieben werden, wie die zugehörige Gleichstromleitfähigkeit sich abhängig von Atmosphäre, Zeit *in situ* und Temperatur verändert hat.

Zunächst wurden am Concept 80 (N_2) Spektren bei bis zu 250 K in 10 K-Schritten ansteigend, dann direkt anschließend absteigend gemessen. Wie in Abb. (4.4C) zu erkennen ist, traten bereits bei dieser Messreihe inkonsistente Gleichstromleitfähigkeiten auf, bei denen die scheinbare Aktivierungsenergie

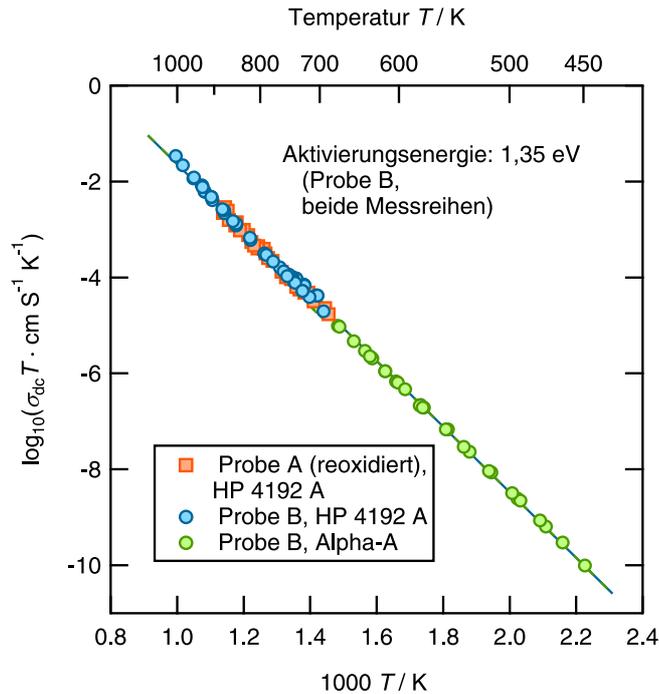


Abbildung (4.8) Arrheniusplot von $\sigma_{dc}T$ der LiNbO_3 -Einkristalle. Gezeigt sind die Ergebnisse der Hochtemperaturmessungen ($694 \text{ K} \leq T \leq 952 \text{ K}$) an Probe B in Luft, gemessen am HP 4192A, teilweise in Ref. 25 veröffentlicht ($E_a = 1,42 \text{ eV}$). Nachträglich am Alpha-A in Luft aufgezeichnete Messreihen ($E_a = 1,33 \text{ eV}$) erweitern den abgedeckten Temperaturbereich bis 449 K . Zu letztgenannten Ergebnissen wurde ein Manuskript bei der Zeitschrift für Physikalische Chemie eingereicht, das bereits akzeptiert ist [131]. Die gezeigte Arrheniusanpassung von $\sigma_{dc}T$ liefert $1,35 \text{ eV}$. Zum Vergleich aufgetragene Ergebnisse an Probe A (teilweise entnommen aus Abb. (4.4C)) zeigen deutlich, dass nach vollständiger Reoxidation bei $T > 700 \text{ K}$ an Luft die Leitfähigkeit wieder auf dem Niveau des unbehandelten Probenmaterials ist.

sich beim Abkühlen von grob $1,7 \text{ eV}$ auf $1,5 \text{ eV}$ verringert hatte. Nach diesem ersten Lauf wurden einige Spektren mit der Selbstbauzelle an Luft bis 791 K aufgezeichnet und danach die Messung am Concept 80 wiederholt. Auch bei diesem zweiten Lauf veränderte sich die Steigung *in situ*, jedoch trat eine Erhöhung von nur $0,4 \text{ eV}$ auf $1,0 \text{ eV}$ auf. Durch den Versatz in den Kurven entsteht zurecht ein deutlicher Eindruck von einer Art von Hysterese. Zusätzlich zeigte der Kristall nach beiden Läufen in N_2 eine bräunliche Färbung, die nach Aufheizen an Luft wieder verschwand. Weiterhin konnte durch langes Erhitzen der Probe (zwei Tage, $T > 700 \text{ K}$) in der Selbstbauzelle (Luft) erreicht werden, dass eine Leitfähigkeit gemessen werden kann, die unabhängig von der Temperaturhistorie ist. Aus dem nach dieser Behandlung beobachteten Arrheniusverhalten in Abb. (4.8) kann eine Aktivierungsenergie von $1,30(2) \text{ eV}$ abgeleitet werden.

Das beobachtete Verhalten war völlig unerwartet. Zwar war aus den Arbeiten von Bergmann und Jorgensen et al. bekannt, dass es bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zur Reduktion von LiNbO_3 kommt, jedoch war ein solcher Effekt auf die Leitfähigkeit bisher nur bei Temperaturen ab 1200 K bekannt [111, 132]. Sowohl das Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit als auch die dunkle Farbe ist wahrscheinlich auf eine Reduktion des Materials beim Erhitzen in evaporiertem N_2 zurückzuführen. Beim Erhitzen an Luft wird das Material dann langsam reoxidiert.

In Abb. (4.4C) fällt weiterhin auf, dass die ersten Messungen in Luft (3.) noch gar keine signifikante Abweichung von der später an der reoxidierten Probe gemessenen Leitfähigkeit (7.) zeigen. Erst nach dem zweiten Lauf (4. & 5.) ist σ_{dc} erhöht und von der Temperaturhistorie abhängig. Dieser Effekt könnte damit erklärt werden, dass der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in LiNbO_3 sehr niedrig ist und demnach bei der 3. Messung noch nicht das volle Probenvolumen reduziert ist [133, 134]. Entsprechend wäre die Verfärbung des Kristalls dann tendenziell ein Effekt, der im Volumenbereich unter der Oberfläche auftritt. Dagegen spricht jedoch die Beobachtung, dass schon im ersten Lauf in N_2 (1. & 2.) höhere Leitfähigkeiten als an Luft gemessen werden (bei Interpolation der Werte). Unter den hier nicht gegebenen kontrollierten Bedingungen von definierten Sauerstoffpartialdrücken und einem Gleichgewichtszustand der Probe können diese Fragen nicht abschließend beantwortet werden. Festzuhalten bleibt in jedem Falle, dass die eingesetzte N_2 -Atmosphäre bei Temperaturen bis 573 K reduzierend wirkt, und dann deutlich andere Leitfähigkeiten auftreten.

Probe B, an Luft Mit dem Wissen aus den Messungen an Probe A war klar geworden, dass nur in ausreichend oxidierender Atmosphäre aufgezeichnete Leitfähigkeiten auf den Transport von Li-Ionen zurückzuführen sind. Zudem fanden die zum Vergleich durchgeführten SIMS-Messungen – siehe Abschnitt 4.3 – an Luft statt. Da die Temperatur- und (Re-)Oxidationshistorie von Probe A nicht reproduziert werden kann, wurde eine zweite Probe (B), die bis dahin keinem Temperaturprogramm unterworfen war, zunächst in der Selbstbauzelle am HP4192A vermessen.⁴

Der Analysator HP 4192A arbeitet bis zu Admittanzen von etwa 10^{-7} S, so dass man bei der hier vermessenen LiNbO_3 -Probe B auf Temperaturen größer 700 K limitiert ist, siehe Abb. (4.6). Um eine Oxidation der Silberlektroden zu vermeiden, wurden der Messbereich auf $T \leq 952$ K begrenzt. Im Hochtemperaturbereich zeigten sich sehr genau auslesbare dc-Plateaus. Da diese für tiefere T verrauscht erschienen, wurde σ_{dc} aus den Anpassungen der Cole-Cole-Plots in Abb. (4.5) berechnet. Eine Arrheniusdarstellung von $\sigma_{\text{dc}}T$ ist in Abb. (4.8) gezeigt. Diese Daten wurden teilweise zusammen mit Tracer-Messungen auf Basis von SIMS-Profilen in Ref. 25 veröffentlicht. Die zugehörige Aktivierungsenergie ist 1,42 eV.

⁴Mit der ZGS-Zelle des Concept 80 ist man auf N_2 -Atmosphäre festgelegt, so dass diese nicht verwendet werden konnte.

Um eine deutliche Erweiterung des Temperaturbereiches zu erzielen, wurde die Messzelle über das ZG4-Interface an den Alpha-A Analysator des Concept 80 angeschlossen und Probe B zwischen $T = 449\text{ K}$ und $T = 727\text{ K}$ vermessen. Die Messfrequenz wurde dabei auf bis zu $0,3\text{ mHz}$ reduziert, so dass auch bei den tiefsten Temperaturen noch ein auslesbares dc-Plateau gemessen werden konnte. Begrenzend waren jedoch nicht nur dispersive Effekte, sondern auch Störungen der Spektren um etwa 60 Hz für Temperaturen kleiner 650 K . In Abb. (4.6) ist dies andeutungsweise zu erkennen. Die Breite des gestörten Bereiches nimmt bei geringeren Temperaturen bzw. Leitfähigkeiten zu. Dabei springen die Messwerte dann zufällig zwischen sehr hohen und tiefen Werten oder werden sogar negativ ausgegeben. Dieses Verhalten spricht für das Vorhandensein einer in ihrer Stärke zumindest näherungsweise temperaturunabhängigen Reaktion des Systems auf die elektrische Anregung. Übersteigt deren Beitrag den der ionischen Leitung, so kann aus angelegter Spannung und gemessenem Strom nicht mehr sinnvoll eine Leitfähigkeit berechnet werden. Der Ursprung der Reaktion kann möglicherweise das interne Feld des ferroelektrischen Materials sein. Ein solches wurde z. B. für das verwandte LiTaO_3 entlang der Polarisationsachse gefunden [135].

Da die Messungen entlang der polaren Achse des Kristalls durchgeführt wurden, schien zunächst auch möglich, dass es sich um eine Resonanzproblem der piezoelektrischen Probe handeln könnte. Eine Abschätzung aus der Dichte und dem Elastizitätsmodul von LiNbO_3 ergab für einen Dickenschwinger der Proben dimensionen jedoch eine Resonanzfrequenz von etwa 10 MHz . Tatsächlich treten im Bereich dieser Frequenz starke Störungen des Spektren auf. Die Störungen im Niederfrequenzbereich lassen sich damit allerdings nicht erklären.

Für die Bestimmung der in Abb. (4.8) gezeigten dc-Leitfähigkeiten wurde daher der ungestörte Bereich zwischen 10 mHz und 100 mHz ausgelesen. Dabei wurde in zwei Messdurchgängen mit positiven und negativen Temperaturschritten auch geprüft, ob die Leitfähigkeit zwischen 449 K und 727 K eine Hysterese zeigt. Dies ist nicht der Fall. Die Aktivierungsenergie von $\sigma_{\text{dc}}T$ ist hier $1,33\text{ eV}$.

4.3. Diskussion und Vergleich mit SIMS-Messungen

Aktivierungsenergien Im Abschnitt 4.1 wurden frequenzabhängig aufgezeichnete ^7Li -NMR-Relaxationsraten diskutiert und innerhalb der gängigen Theorie ausgewertet. Daraus konnten als untere und obere Grenze der Aktivierungsenergie diffusiver Li-Bewegung in polykristallinem LiNbO_3 $1,1\text{ eV}$ bzw. $1,7\text{ eV}$ bestimmt werden, wobei nach den diskutierten Abwägungen etwa $1,5\text{ eV}$ am wahrscheinlichsten erscheinen. In diesem Bereich liegt auch die aus Motional Narrowing-Messungen abgeleitete Aktivierungsenergie von $E_{\text{A}} = 1,24(9)\text{ eV}$. Genau mit diesem E_{A} sind ebenfalls die in der Impedanzspektroskopie beob-

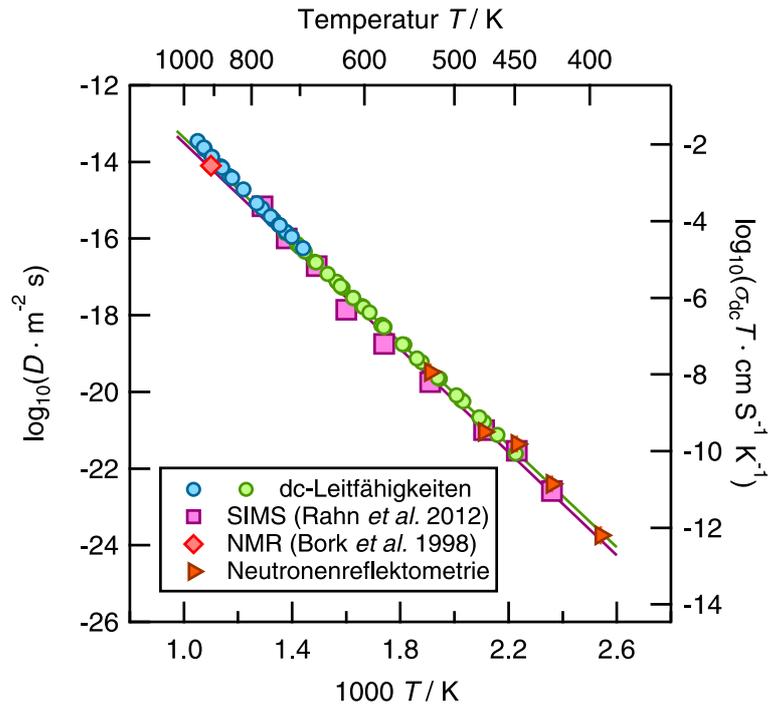


Abbildung (4.9) Li-Diffusionskoeffizienten in LiNbO_3 -Einkristallen entlang der polaren Achse. Gezeigt sind Tracer-Diffusionskoeffizienten aus Anpassungen von SIMS-Profilen sowie die umgerechneten dc-Leitfähigkeiten aus Abb. (4.8). Die zugehörigen Arrhenius-Ausgleichsgeraden ($E_A = 1,33 \text{ eV}$ für SIMS und die dc-Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen) haben einen Versatz von 0,7. Dieser Wert entspricht dem Haven-Verhältnis H_V . Ein aus ^7Li -NMR-SGR-Ratenmaxima abgeleiteter Li-Diffusionskoeffizient in polykristallinem LiNbO_3 zeigt exzellente Übereinstimmung mit den Ergebnissen. Weiterhin sind Li-Diffusionskoeffizienten aus Neutronenreflektometriemessungen der AG Schmidt [136, 137] aufgetragen, die die Ergebnisse der anderen Methoden bestätigen.

achteten charakteristischen Frequenzen aktiviert, bei denen die Imaginärteile der Impedanz und des Modulus ihren Maximalwert annehmen.

Tracer-Diffusionskoeffizienten wurden aus der Anpassung von SIMS-Profilen gewonnen, siehe Ref. 25. Dazu wurde die gleichen Waferplättchen verwendet, die auch bei den hier vorgestellten Impedanzmessungen studiert wurden. Die Glühtemperaturen lagen dabei zwischen 423 K und 773 K. Abb. (4.9) zeigt die Arrheniusauftragung der Tracer-Diffusionskoeffizienten, die mit 1,33 eV aktiviert sind, was der in Leitfähigkeitsmessungen im gleichen Temperaturbereich gefundenen Aktivierungsenergie entspricht.

In der Arbeitsgruppe Schmidt wurden zusätzlich Neutronenreflektometriemessungen an den LiNbO_3 -Wafers durchgeführt [136]. Die für verschiedene Glühzeiten bestimmten Li-Diffusionskoeffizienten sind in Abb. (4.9) aufgetragen [137]. Die Li-Diffusivitäten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den aus SIMS- und Leitfähigkeitsmessdaten erhaltenen.

Diffusionskoeffizienten Die dc-Leitfähigkeiten der B-Probe von LiNbO_3 wurden mit der Nernst-Einstein-Relation in Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Da wegen der um mehrere Größenordnungen geringeren Diffusionskoeffizienten von Niob und Sauerstoff Li^+ die einzige zum Transport beitragende Ladungsträgerspezies ist,⁵ wurde dessen Einkristallteilchendichte zur Berechnung verwendet [111, 112, 133, 134]. Der Vergleich mit den Tracer-Diffusionskoeffizienten aus SIMS-Messungen in Abb. (4.9) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Werden die Ausgleichsgeraden beider Datensätze miteinander verglichen, so ergibt sich aus dem Versatz ein Havenverhältnis von 0,7.

In Abb. (4.9) ist zusätzlich der in Ref. 118 angegebene Selbstdiffusionskoeffizient von $7,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ eingezeichnet, der aus einer Li-Korrelationsrate aus NMR-Messungen berechnet wurde. Dieser liegt auf der Fitgeraden der Tracer-Diffusionskoeffizienten.

Die Auswertung der NR-Messungen liefert direkt die in Abb. (4.9) gezeigten Diffusionskoeffizienten. Die einzelnen Messwerte weichen jeweils maximal um eine halbe Größenordnung von der SIMS-Ausgleichsgeraden ab, wobei sich sich zugehörigen Fitgeraden von NR- und SIMS-Datenpunkten nur um den Faktor 1,5 unterscheiden.

Diskussion und Zusammenfassung In diesem Kapitel wurden Studien an LiNbO_3 vorgestellt. Die elektrische Leitfähigkeit entlang der polaren Achse wurde dazu an kommerziellen Wafern gemessen und zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SIMS- und NR-Messungen, die innerhalb der Kooperation mit der AG Schmidt im Rahmen von Teilprojekt 8 der DFG-Forschergruppe FOR 1277 an der TU Clausthal durchgeführt wurden. Ebenso finden sich in der Literatur sowohl für die Aktivierungsenergien als auch die absoluten Li-Diffusionskoeffizienten ähnliche Ergebnisse, beispielsweise von Halstead ($E_A = 1,62 \text{ eV}$) und Mehta ($E_A = 1,43 \text{ eV}$) [116, 117].

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass diese neuen Ergebnisse entgegen des ersten Anscheins nicht mit älteren NMR-Messungen an LiNbO_3 -Pulver [118, 119] im Widerspruch stehen. Vielmehr ist die mit SIMS und Impedanzspektroskopie gefundene Aktivierungsenergie von $1,33 \text{ eV} - 1,42 \text{ eV}$ gut mit veröffentlichten NMR-Ergebnissen vereinbar, die auf Werte um $1,5 \text{ eV}$ hindeuten. Die zugehörige NMR-Korrelationsrate passt ebenso sehr gut zu den vorgestellten Messungen.

Der in den Messungen insgesamt abgedeckte dynamische Bereich umfasst zehn Größenordnungen. Dabei gibt es keine Hinweise auf einen Wechsel des Li-Leitungsmechanismus. Vielmehr erscheinen die intrinsischen Defekte durch den unterstöchiometrischen Li-Gehalt bis zu hohen Temperaturen die Leerstellenkonzentration im Kristall zu bestimmen. Die gefundenen Aktivierungsenergien des Li-Transports können allein die Migrationsenergie darstellen, oder zusätzlich durch die Dissoziation von $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet\bullet}4V'_{\text{Li}})$ -Defektclustern bestimmt sein, die

⁵Elektronische Beiträge wurden bereits ausgeschlossen, siehe auch Ref. 25.

sich nach dem in Abschnitt 4.2 genannten Defektmodell bilden können. Experimentelle Arbeiten und MD-Simulationen von LiNbO_3 zeigen die Bildung solcher Cluster ebenso wie Arbeiten am isostrukturellen LiTaO_3 [114, 125, 138].

Aus den hier gezeigten Messungen kann geschlossen werden, dass im Temperaturbereich oberhalb von 400 K das Gleichgewicht der Reaktion



auf der Seite freier Li-Leerstelle liegt und somit von allen Methoden die Aktivierungsenergie der Li-Migration durch einen Leerstellenmechanismus konsistent erfasst wurde.

5. Dynamik des langreichweitigen Li-Transports in Lithiummetatitanat Li_2TiO_3

Einführung Li_2TiO_3 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind die bekanntesten Vertreter des $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ -Systems. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ besitzt Spinellstruktur wird vor allem als Anodenmaterial in Li-Sekundärionenbatterien eingesetzt. Es kann pro Formeleinheit mit bis drei zusätzlichem Li^+ -Ionen beladen werden, da sich Titan als Übergangsmetall leicht von Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren lässt. Zum beladenen und unbeladenen Spinell sind bereits NMR- und impedanzspektroskopische Studien verfügbar [139–141].

Als technische Anwendung des Lithiummetatitanats Li_2TiO_3 wird seit längerem die Verwendung als sogenanntes Breeder-Blanket-Material in Fusionsreaktoren diskutiert [142]. Lauffähige Reaktoren sind immer noch in einer frühen Entwicklungsphase, aber bereits jetzt wird versucht die Probleme eines kontinuierlichen Betriebs zu lösen. Unter anderem muss ein Weg gefunden werden, die ständige Bereitstellung von neuem ^3H -Brennmaterial sicher zu stellen. Die Idee hinter Li-haltigen Beschichtungen der Reaktorwände ist daher die Möglichkeit, das ^6Li durch den Neutronenbeschuss in der Brennkammer in $^3\text{H}^+$ Tritium- und $^4\text{He}^{2+}$ Heliumkerne umzuwandeln, daher wird auch vom „Erbrüten“ des Brennstoffs gesprochen. Aus diesem Anwendungsszenario ergeben sich naturgemäß die Fragen nach der thermischen Stabilität, der Widerstandsfähigkeit gegen die ständige Bestrahlung und auch der thermischen Leitfähigkeit [143–145]. Entsprechend sind viele Arbeiten zu diesen Themen verfügbar, auch vergleichende Arbeiten, die die Leistungsfähigkeit verschiedener Aktivmaterialien beschreiben oder sich mit der Produktion der Blankets auseinandersetzen [146, 147].

Struktur Lithiummetatitanat Li_2TiO_3 existiert in drei Modifikationen. Im Bereich hoher Temperaturen bildet sich kubisches $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ während bei tiefen Temperaturen die monokline β -Modifikation vorliegt. Die β - und γ -Modifikationen wandeln sich zwischen 1425 K und 1485 K reversibel ineinander um [148, 149]. Die α -Phase ist metastabil und wandelt sich bei knapp 600 K in die β -Phase um [150]. Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ liegen zwei ältere Arbeiten von Lang und Dorrian *et al.* aber auch eine sehr

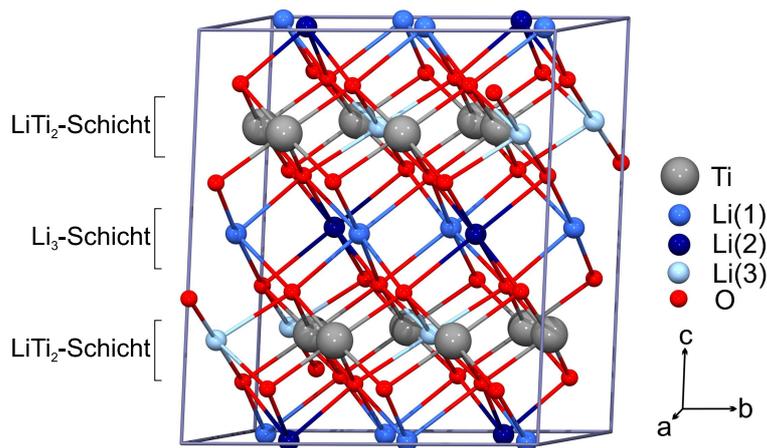


Abbildung (5.1) Monokline Einheitszelle von Li_2TiO_3 . Lithium (blau) besetzt drei verschiedene Wyckoff-Positionen $4d$, $4e$ und $8f$ und ist wie die Ti^{4+} -Ionen (grau) auf den Punktlagen $4e$ jeweils von Sauerstoff (rot) oktaedrisch koordiniert. Diese Kationenanordnung führt zur Ausbildung von $\text{Li}^{(1)}_2\text{Li}^{(2)}$ - und $\text{Ti}_2\text{Li}^{(3)}$ -Schichten.

aktuelle Studie von Kataoka *et al.* vor [151–155]. In letzterer berichten die Autoren über die Ergebnisse der Verfeinerung von Beugungsdaten gezüchteter Kristalle. Danach hat $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ die Raumgruppe $C2/c$ mit Gitterparametern $a = 5,0623(5)\text{\AA}$, $b = 8,7876(9)\text{\AA}$ und $c = 9,7533(15)\text{\AA}$. Zusammen mit den Winkel $\beta = 100,212(11)^\circ$ ergibt sich als Volumen der Einheitszelle, die acht Formeleinheiten enthält, $V = 427,01(9)\text{\AA}^3$. Die Sauerstoffanionen haben die Punktlagen $8f$ und bilden eine kubisch dichte Kugelpackung (ccp). In den Oktaederlücken sitzen die Kationen verteilt auf die Punktlagen $4e$, $4d$ und $8f$. Ti und $\text{Li}^{(3)}$ haben dabei die Punktlage $4e$, während $\text{Li}^{(1)}$ und $\text{Li}^{(2)}$ auf $8f$ bzw. $4d$ sitzen. Dadurch bildet sich bzgl. der Ti-Kationen eine Schichtung in Richtung der c -Achse, die in Abb. (5.1) gut sichtbar dargestellt ist. Interessant an $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ist die Tatsache, dass es eine zusätzliche Unordnung bezüglich der Stapelung der $\text{Ti}_2\text{Li}^{(3)}$ -Kationenschichten aufweisen kann [152]. Nach der Arbeit von Tarakina *et al.* kann die Nahordnung dann sowohl der Raumgruppe $C2/c$, $C2/m$ als auch $P3_112$ entsprechen [150]. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in dem verwandten Lithiummanganat Li_2MnO_3 gemacht [156].

Arbeiten zu Li_2TiO_3 Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten mit anderen Oxiden lässt sich Li_2TiO_3 gut mit z. B. MgO und Li_3NbO_4 mischen [69, 77, 148, 157]. Dabei entsteht Unordnung im Gitter der Kationen, die zu erhöhten Leitfähigkeiten führen kann. Für die Dotierung mit Mg konnten Wu *et al.* zeigen, dass in $\text{Li}_{1,9}\text{Mg}_{0,1}\text{TiO}_{3,05}$ die Leitfähigkeit gegenüber Li_2TiO_3 um mehr als eine Größenordnung erhöht ist [143]. In diesem Falle ist der Effekt leicht zu verstehen, denn durch das Ersetzen von Li^+ gegen Mg^{2+} entstehen unter Erhalt der Ladungsneutralität Li-Leerstellen.

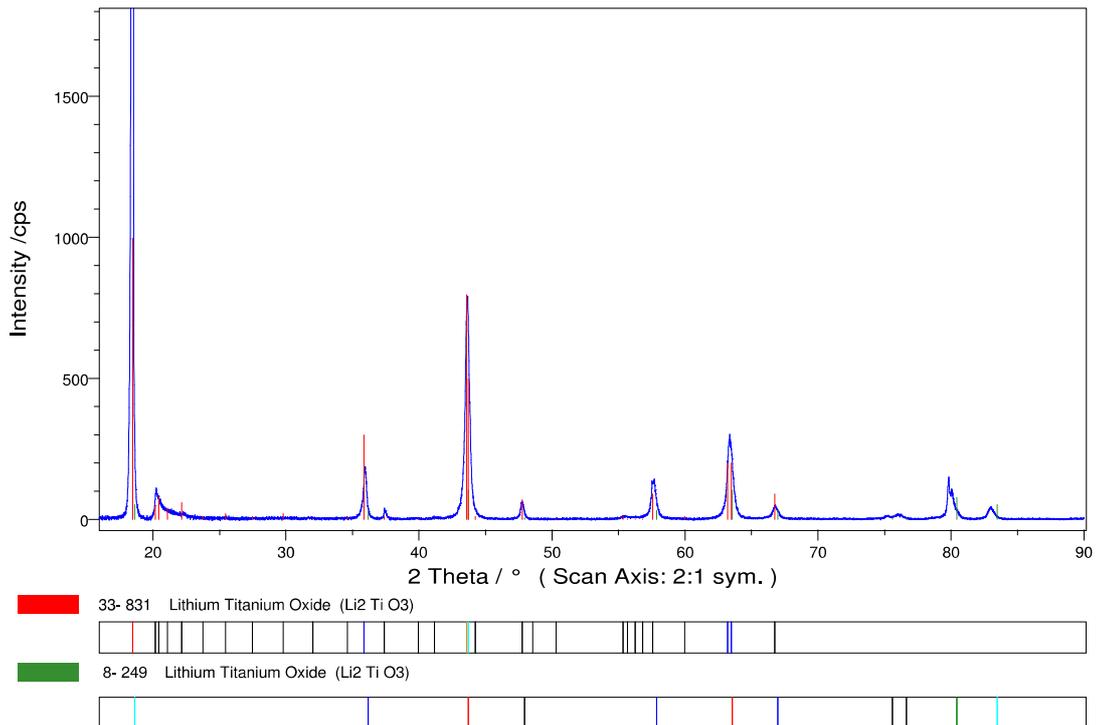


Abbildung (5.2) Röntgendiffraktogramm des monoklinen Li_2TiO_3 -Materials aus Festkörpersynthese, gemessen von Albert Kwasniewski (IKZ Berlin). Die Reflexpositionen stimmen mit den von Lang (grün) sowie und Castellanos und West (rot) publizierten überein [148, 151]. (Grafik erhalten durch Dr. R. Uecker.)

Bezüglich der Li-Dynamik in undotiertem Li_2TiO_3 sind vor allem die Arbeiten von Fehr *et al.* sowie Vitiņš *et al.* hervorzuheben [158, 159]. In beiden Fällen handelt es sich um impedanzspektroskopische Studien, in denen verschiedene behandelte Proben mit teilweise unterschiedlichen Stöchiometrien vermessen wurden. Fehr *et al.* fanden im Temperaturbereich 570 K–900 K Aktivierungsenergien zwischen 0,6 eV und 0,9 eV, sowie eine dc-Leitfähigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei 573 K. Von ähnlichen Leitfähigkeiten zwischen $6 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ und $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$, jeweils bei 573 K, berichten Vitiņš *et al.* Die gefundenen Aktivierungsenergien liegen dabei im Bereich 0,59(2) eV bis 1,12(3) eV.

Das wachsende Interesse an Li_2TiO_3 hat bereits zu zwei Publikationen auf dem Gebiet der MD- (molecular dynamics) und DFT- (density functional theory) Rechnungen geführt. Vijayakumar *et al.* berichten über die MD-Simulation der Li-Bewegungsprozesse und belegen diese mit eigenen Li-NMR-Messungen [160]. Die Ergebnisse werden in der Zusammenfassung dieses Kapitels beleuchtet. Weiterhin haben Murphy *et al.* DFT-Rechnungen zur Struktur von $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ angestellt und konnten die Ausbildung der von Tarakina *et al.* vorgeschlagenen drei Raumgruppen nachvollziehen [161]. Den Rechnungen entsprechend ist jede

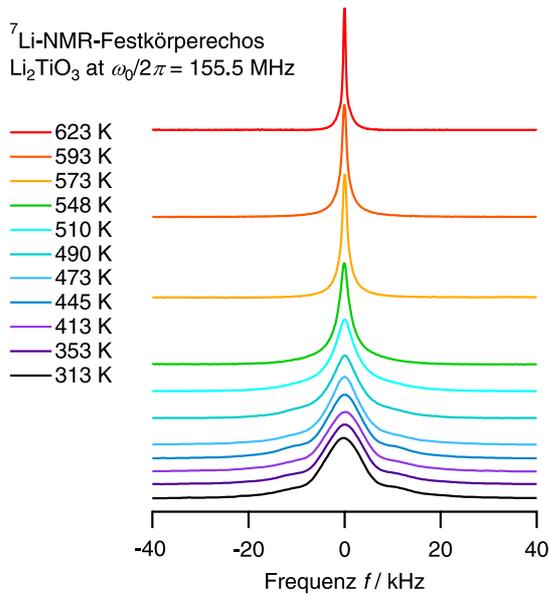


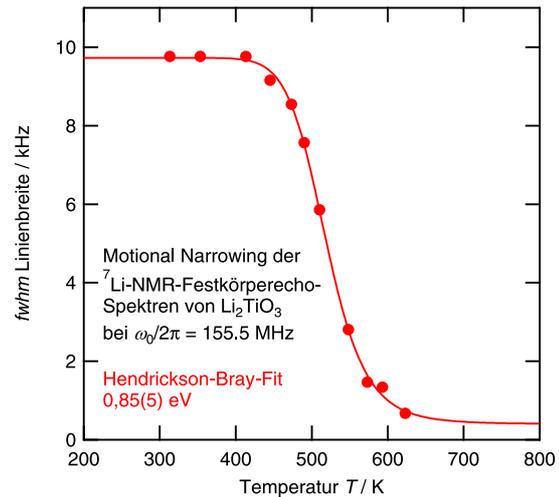
Abbildung (5.3) ⁷Li-NMR-Linienformen von Li₂TiO₃, erhalten aus ⁷Li-NMR-Festkörperspektroskopie. Die Daten wurden bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz für Temperaturen zwischen 313 K und 623 K aufgenommen. Es werden typische Pulverspektren eines Spin-3/2-Kerns beobachtet. Der Quadrupolfuß verschwindet mit dem Einsetzen des Motional Narrowings.

der Strukturen gleich stabil und daher thermodynamisch gleich wahrscheinlich ausgebildet. Die von Vijayakumar *et al.* angesetzten Potentialmodelle halten die Autoren für gute Ansätze zukünftiger Simulationen.

Probenmaterial Das in der vorliegenden Arbeit vermessene Li₂TiO₃-Probenmaterial stellte Dr. R. Uecker von Institut für Kristallzüchtung (IKZ Berlin) zur Verfügung. Es handelt sich dabei um ein weiß-gelbes grobkörniges Pulver. Zur Herstellung wurde TiO₂ mit Li₂CO₃ in einem Platintiegel aufgeschmolzen und nach der Entnahme aus dem Ofen an Luft abgekühlt. Die erwartete monokline Struktur wurde durch die in Abb. (5.2) gezeigten Röntgendiffraktogramme bestätigt. Da die kubische γ -Modifikation in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, bezieht sich Li₂TiO₃ im Folgenden stets auf die β -Modifikation.

Ziel des Kapitels Es sollen die Parameter der langreichweitigen Li-Diffusion in β -Li₂TiO₃ mit den Methoden der NMR- und Impedanzspektroskopie untersucht werden. Dabei soll insbesondere der Vergleich zwischen den Ergebnissen der verschiedenen NMR-Techniken wie Relaxometrie und stimulierten Echos einerseits und der temperaturabhängigen Leitfähigkeit des Materials andererseits vorgenommen werden.

Abbildung (5.4) Motional Narrowing-Kurve der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von Li_2TiO_3 aus Abb. (5.3). Deutlich ist das Einsetzen der diffusionsinduzierten Linienverschmälerung bei $T \approx 450$ und die Abnahme der Halbwertsbreite auf etwa 1 kHz für $T > 600$ K zu erkennen. Der gezeigte Hendrickson-Bray-Fit nach Gl. (3.5) liefert eine Aktivierungsenergie von $0,85(5)$ eV.



5.1. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Messungen zur Li-Dynamik in Li_2TiO_3

5.1.1. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und Motional Narrowing

Abb. (5.3) zeigt im Temperaturbereich zwischen 313 K und 623 K aufgezeichnete ${}^7\text{Li}$ -NMR-Festkörperspektren von Li_2TiO_3 . Diese wurden durch Fouriertransformation von Festkörper-Echos erhalten, die mit der Solid-Echo-Pulsfolge $90_x^\circ - t_s - 64_y^\circ - t$ bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz und einer Pulsseparationszeit von $t_s = 20 \mu\text{s}$ aufgezeichnet wurden [162]. In den Echomessungen zeigen sich für tiefe Temperaturen stark dipolar verbreiterte Pulverspektren bestehend aus einer Zentrallinie und einem breiten Quadrupolfuß. Im Temperaturbereich bis 400 K hat das Spektrum eine Halbwertsbreite von etwa 10 kHz. Der Quadrupolfuß entsteht durch die bezüglich ihrer Stärke richtungsabhängige Quadrupolwechselwirkung der Kernmomente mit den lokalen elektrischen Feldgradienten am Platz der Sondenkerne. Die quadrupolare Kopplungskonstante C_q lässt sich aus den Spektren nicht ablesen, denn die Wechselwirkung sorgt für eine zu geringe Aufspaltung, als dass die Satellitenstruktur sich deutlich von der dipolar verbreiterten Zentrallinie abhebt.¹

Bei Temperaturerhöhung auf $T > 450$ K setzt eine bewegungsinduzierte Ausmittelung der dipolaren Wechselwirkung ein und die Breite der Zentrallinie nimmt deutlich ab. Dieses Motional Narrowing scheint selbst bei $T = 623$ K noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein. Gleichzeitig verschwindet die Quadrupol-satellitenstruktur, so dass ab etwa 550 K nur noch die Zentralresonanz zu sehen ist. In Abb. (5.4) ist das Temperaturverhalten der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Halbwertsbreite gezeigt, welches sich nach Hendrickson und Bray mit Gl. (3.5) anpassen lässt, siehe auch Abschnitt 3.1.3. Der hier durchgeführte Fit der Motional Narrowing-Daten liefert eine Aktivierungsenergie von $0,85(5)$ eV.

¹Eine Bestimmung von C_q ist jedoch dennoch möglich, wenn t_s -abhängige Messungen durchgeführt werden [163].

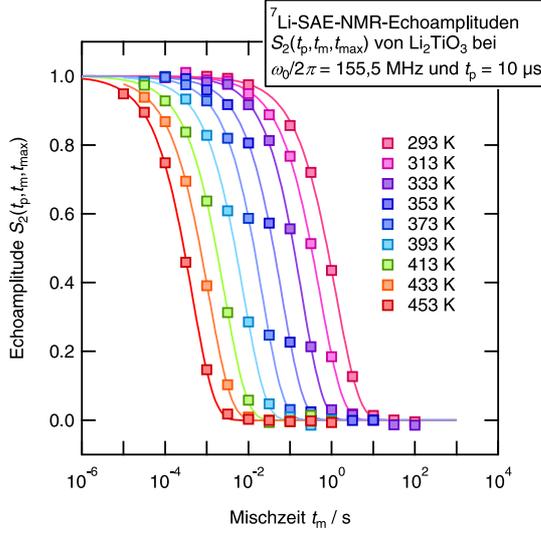


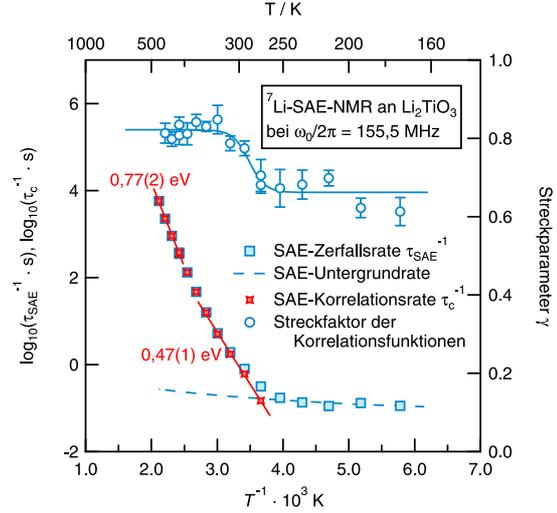
Abbildung (5.5) Halblogarithmische Darstellung des mischzeitabhängigen Zerfalls stimulierter ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echos von Li_2TiO_3 bei $\omega_0/2\pi = 155,5\text{ MHz}$ für verschiedene Temperaturen. Die Echoamplitude $S_2(t_m, t_p)$ nimmt mit der Mischzeit t_m (gestreckt-) exponentiell auf eine Restkorrelation von Null ab. Die gezeigten Anpassungen wurden nach Gl. (3.4) durchgeführt und liefern direkt die im Experiment gesuchte Korrelationszeit τ_{SAE} .

5.1.2. ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR

Aufnahme stimulierter Echos An Li_2TiO_3 wurden Messungen stimulierter ${}^7\text{Li}$ -NMR-Echos bei $\omega_0/2\pi = 155,5\text{ MHz}$ durchgeführt. Dazu wurde die in Abschnitt B.2 beschriebene Jeener-Broekaert-Pulsfolge mit einer Präparationszeit t_p von $10\ \mu\text{s}$ verwendet. Der für die Messungen verwendete Bruker Hochtemperaturkopf hatte dabei über den gesamten zugänglichen Temperaturbereich bis 623 K eine ähnliche 90° -Pulslänge von etwa $3\ \mu\text{s}$. Es traten daher keine Probleme durch zu hohe Pulslängen bei kurzen Mischzeiten auf, die in Abschnitt (2.3.3) beschrieben sind.

Stimulierte Spin-Alignment-Echos $S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t)$ wurden je nach Temperatur und erwarteter Echozerfallsrate für Mischzeiten zwischen $1\ \mu\text{s}$ und 100 s gemessen. Mit der Datenaufnahme wurde $8\ \mu\text{s}$ nach dem dritten Puls begonnen, also $2\ \mu\text{s}$ vor dem erwarteten Echomaximum bei $t_{\text{max}} = t_p$. Bei den aufgezeichneten Echos tritt das $S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t)$ -Maximum jedoch erst $10\ \mu\text{s}$ nach Aufzeichnungsbeginn auf, d. h. im Experiment ist der tatsächliche Zeitpunkt $t_{\text{max}} \approx 8\ \mu\text{s} + 10\ \mu\text{s} = 18\ \mu\text{s}$. Zu diesem Effekt der „Mistimed Echoes“ haben Böhmer *et al.* eine Arbeit veröffentlicht, die theoretisch und experimentell zeigt, dass $S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t)$ -Maxima nicht notwendigerweise bei $t = t_p$ auftreten [164]. Vielmehr treten die Maxima nur für $t_p \gg 1/C_q$ zum Zeitpunkt $t_{\text{max}} = t_p$ auf. Die in dieser Arbeit verwendete Spin-Alignment-Technik generiert sin-sin-Korrelationsfunktionen, was nach Ref. 164 zu verzögerter Echomaximierung führen sollte und hier auch beobachtet wird [165]. Für die Kopplungskonstante in Li_2TiO_3 lässt sich ein obere Grenze von $C_q \ll 100\text{ kHz}$ abschätzen. Dies ist völlig konsistent mit dem in den Spektren in Abb. (5.3) sichtbaren Quadrupolfuß, aus dem sich ein $C_q \lesssim 10\text{ kHz}$ abschätzen lässt.

Abbildung (5.6) Ergebnisse der stimulierten ${}^7\text{Li}$ -Echo-NMR-Messungen an Li_2TiO_3 bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz für Temperaturen zwischen 173 K und 493 K. Dargestellt sind SAE-Zerfallsraten τ_{SAE}^{-1} (linke Achse) und die Streckfaktoren γ der Zerfallsfunktionen (rechte Achse). Nach Abzug der Untergrundrate (gestrichelte Linie) werden die Korrelationsraten τ_c^{-1} erhalten. τ_c^{-1} zeigt hier kein einfaches Arrheniusverhalten, sondern ist für $T \leq 353$ K mit $0,47(1)$ eV und für $T \geq 413$ K mit $0,77(2)$ eV aktiviert.



Zerfall der Echos und Li-Korrelationsraten Abb. (5.5) zeigt den mischzeit-abhängigen Zerfall der Echoamplituden $S_2(t_p, t_m) = S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t = t_{\text{max}})$ im Temperaturbereich von 293 K bis 453 K. Die Zerfälle sind für alle T einstufig, d. h. die Korrelation fällt direkt auf Null ab. $S_2(t_m, t_p)$ lässt sich daher jeweils mit Gl. (3.4) anpassen und es wird die Zerfallsrate τ_{SAE}^{-1} sowie der Streckparameter γ der Korrelationsfunktion erhalten. Aus der ersichtlichen Parallelverschiebung der $S_2(t_m, t_p)$ -Kurven bei Temperaturänderung folgt ein nahezu konstantes γ im gezeigten Temperaturbereich. Wird hingegen der gesamte abgedeckte Temperaturbereich betrachtet, variiert γ zwischen $0,61$ und $0,85$, siehe auch Abb. (5.6).

Weiterhin ist in Abb. (5.6) eine Arrheniusauftragung der Raten τ_{SAE}^{-1} für Temperaturen zwischen 173 K und 493 K bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz gezeigt. Bis etwa 270 K ist τ_{SAE}^{-1} sehr schwach aktiviert. In diesem Untergrundbereich lässt sich die dazugehörige Rate mit

$$\tau_{\text{bgr}}^{-1}(T) \propto T^\alpha \quad (5.1)$$

anpassen, wobei sich ein Exponent von $\alpha = 0,9$ ergibt. Für $T > 270$ K wird die Echozerfallsrate τ_{SAE}^{-1} deutlich aktiviert und erhöht sich von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auf 10^4 s^{-1} bei etwa 500 K. Wenn die Untergrundrate τ_{bgr}^{-1} zu höheren Temperaturen interpoliert und anschließend von den aktivierten Raten τ_{SAE}^{-1} abgezogen wird, so liefert diese Korrektur die gewünschten Korrelationsraten τ_c^{-1} des Spin-Alignment-Experiments, die ebenfalls in Abb. (5.6) aufgetragen sind.

Die Korrelationsraten τ_c^{-1} zeigen zwischen 273 K und 473 K kein einfaches Arrheniusverhalten. Vielmehr ist τ_c^{-1} bis $T = 353$ K mit $E_A = 0,47(1)$ eV und darüber mit $E_A = 0,77(2)$ eV aktiviert. Der Unterschied in den zugehörigen Vorfaktoren ist deutlich: Zum stärker aktivierten Prozess gehört ein τ_0^{-1} von ungefähr $8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, während der bei tieferen Temperaturen beobachtete Prozess einen um vier Größenordnungen kleineren Vorfaktor von $8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ hat.

Um die ${}^7\text{Li}$ -SAE-Messungen an Li_2TiO_3 bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz zu ergänzen und die Frequenzunabhängigkeit der Spin-Alignment-Zerfallsraten zu überprü-

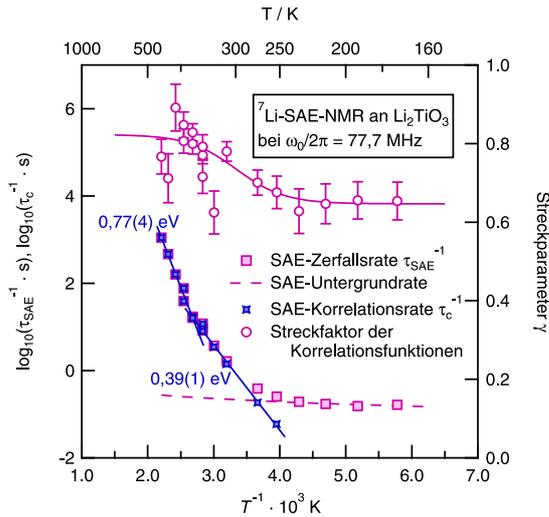


Abbildung (5.7) Arrheniusdarstellung der Ergebnisse aus ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen an Li_2TiO_3 bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz. SAE-Zerfallsraten τ_{SAE}^{-1} wurden zwischen 173 K und 473 K gemessen. Analog zu den Messungen bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz (Abb. (5.6)) zeigen die untergrundkorrigierten Korrelationsraten τ_c^{-1} bei hohen und niedrigeren Temperaturen unterschiedliche Aktivierungsenergien von 0,39(1) eV ($T \leq 353$ K) und 0,77(4) eV ($T > 353$ K).

fen, wurden ebenfalls Messungen bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz durchgeführt. Dazu wurde ein kommerzieller Bruker-Probenkopf mit Teflonspulenträger verwendet, der eine 90° -Pulslänge von etwa $6 \mu\text{s}$ zeigte. Die oben genannten Probleme zu geringer Echointensitäten bei kurzen Mischzeiten traten dabei bis $T = 453$ K nicht auf. Bis zu Temperaturen von 250 K ist auch bei dieser Messreihe ein kaum aktivierter Untergrund τ_{bgr}^{-1} der Zerfallsrate τ_{SAE}^{-1} zu beobachten, um den die bei höheren T aktivierten Raten nach Anpassung mit $\tau_{\text{bgr}}^{-1}(T) \propto T^{0,6}$ korrigiert werden müssen, um die gesuchte Ein-Teilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsrate τ_c^{-1} zu erhalten. Dabei fällt weiterhin auf, dass auch bei dieser Messfrequenz zwei verschiedene Arrheniusprozesse auftreten, wobei der Übergang vom mit 0,39(1) eV schwächer aktivierten zum mit 0,77(4) eV stärker aktivierten bei etwa 400 K auftritt. Der Vorfaktor des Hochtemperaturprozesses ist bei dieser Larmorfrequenz mit $4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ nur um Faktor zwei kleiner als bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz und damit ähnlich. Unterschiedlich ist hingegen die Aktivierungsenergie des Tieftemperaturprozesses, die jeweiligen Arrheniusgeraden schneiden sich im Beobachtungsbereich.

5.1.3. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxometrie

Messung von Relaxationsraten Die am System Li_2TiO_3 durchgeführte ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxometrie umfasst Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} bei den Frequenzen $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz und $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz im Laborsystem sowie Messungen der SGR-Rate $T_{1\rho}^{-1}$ im rotierenden Koordinatensystem für zwei Frequenzen. Dabei wurden letztere Messungen bei einer Larmorfrequenz von $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz am MSL 100 durchgeführt, so dass sich der in der Arbeitsgruppe gebaute Hochtemperaturprobenkopf verwenden ließ. Im Temperaturbereich unter Raumtemperatur kam dagegen ein kommerzieller Messkopf (Teflonspulenträger) von Bruker zum Einsatz. Die Messungen bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz (MSL 400) sind hingegen auf den Arbeitsbereich des Bruker Hochtem-

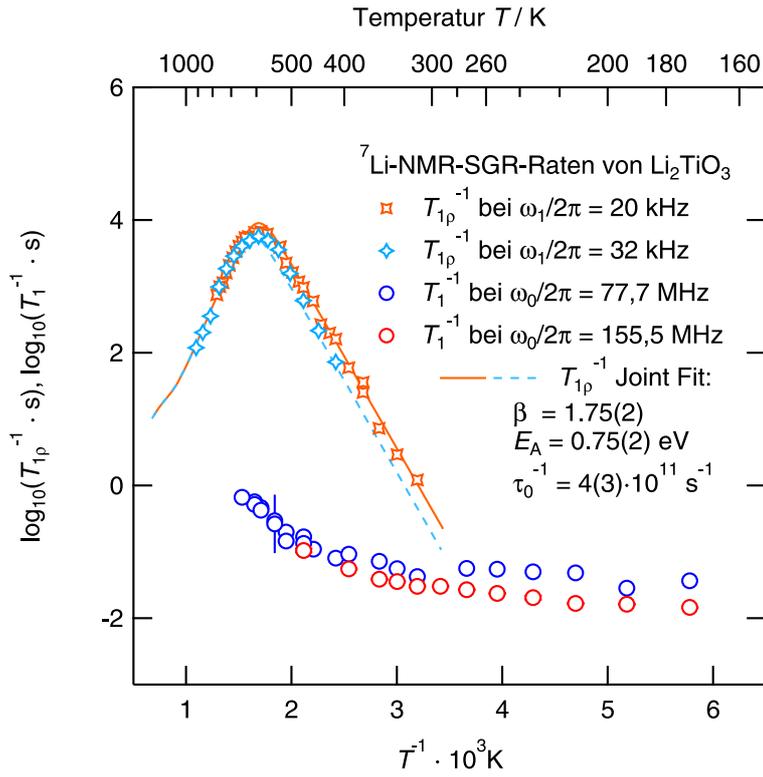


Abbildung (5.8) ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxometrie-NMR an Li_2TiO_3 . Dargestellt sind Relaxationsraten T_1^{-1} im Laborsystem und $T_{1\rho}^{-1}$ im rotierenden Bezugssystem für Temperaturen zwischen 173 K und 913 K. T_1^{-1} wurde bei Resonanzfrequenzen von 77,7 MHz und 155,5 MHz gemessen und zeigt im zugänglichen Temperaturbereich keine diffusionsinduzierten Raten. Die Untergrundraten unterscheiden sich um etwa Faktor zwei.

Wird die Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_{1\rho}^{-1}$ im um grob drei Größenordnungen schwächeren Lockingfeld der Pickupspule erfasst, so können bei Lockingfrequenzen von 20 kHz und 32 kHz diffusionsinduzierte Ratenpeaks aufgezeichnet werden. Die zugehörigen Hochtemperaturflanken fallen zusammen, während im Falle der Tieftemperaturflanken eine Frequenzabhängigkeit beobachtet wird. Bei der gemeinsamen Anpassung beider Peaks mit der Spektraldichtefunktion aus Gl. (5.4) wird eine Aktivierungsenergie von 0,75(2) eV erhalten.

peraturkopfes begrenzt (bis 623 K). Wegen der beim MSL 400 verbauten Shim-Einheit ist die Verwendung des Selbstbaukopfes, der einen wassergekühlten Mantel erfordert, dort nicht möglich.

Messungen der SGR-Rate T_1^{-1} wurden mit der in Anhang B.2 beschriebenen Sättigungspulsfolge durchgeführt. Die Transienten wurden nach Gl. (3.1) gestreckt-exponentiell angepasst. Abb. (5.8) zeigt eine Übersicht der so gemessenen Relaxationsraten für beide Larmorfrequenzen. Bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz wurden die Raten T_1^{-1} zwischen $T = 173$ K und $T = 473$ K bestimmt. Hierbei

Tabelle (5.1) Zusammenfassung der Ergebnisse aus ^7Li -NMR-Relaxometriemessungen an Li_2TiO_3 . Bestimmt wurden Aktivierungsenergien E_A und Arrheniusvorfaktoren τ_0^{-1} sowie der Parameter β der Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturflanke.

	E_A/eV	$\tau_0^{-1}\cdot\text{s}$	β
$\omega_1/2\pi = 20\text{ kHz}$	0,70(1)	$1,5(1) \cdot 10^{11}$	1,77(1)
$\omega_1/2\pi = 32\text{ kHz}$	0,73(4)	$4,0(2,6) \cdot 10^{11}$	1,81(7)
Joint Fit	0,75(2)	$4,0(2,9) \cdot 10^{11}$	1,75(2)

zeigt sich lediglich ein nicht-diffusiver Untergrund mit Raten zwischen $0,01\text{ s}^{-1}$ und $0,1\text{ s}^{-1}$. Der zugehörige Streckfaktor ist ebenfalls schwach temperaturabhängig und liegt zwischen 0,91 und 0,99, d. h. die Transienten ließen sich ebenfalls sehr gut mit einer einfach-exponentiellen Funktion fiten. Eine Anpassung des Untergrundes bis 353 K mit einem Potenzgesetz $T_{\text{bgr}}^{-1}(T) \propto T^{1,4(1)}$ ist in Abb. (5.8) gezeigt.

In T_1^{-1} -Messungen bei $\omega_0/2\pi = 77,7\text{ MHz}$ wurde der Temperaturbereich von 173 K bis 653 K abgedeckt. Bis etwa 500 K ist die T_1^{-1} -Rate nur schwach aktiviert und liegt zwischen $0,04\text{ s}^{-1}$ und $0,17\text{ s}^{-1}$. Diese Untergrundrate lässt sich mit $T_{\text{bgr}}^{-1}(T) \propto T^{1,3(2)}$ anpassen und liegt um etwa Faktor zwei höher als bei $\omega_0/2\pi = 155,5\text{ MHz}$. Dabei sind die Temperaturabhängigkeiten sehr ähnlich. Die Streckfaktoren der Transienten liegen zwischen 0,80 und 0,95.

^7Li -NMR-Relaxometriemessungen im rotierenden Koordinatensystem wurden mit der in Anhang B.2 vorgestellten Spin-Locking-Pulsfolge durchgeführt. Es wurden im Temperaturbereich zwischen 313 K und 913 K für Lockingfrequenzen $\omega_1/2\pi = 20\text{ kHz}$ und $\omega_1/2\pi = 32\text{ kHz}$ Transienten aufgezeichnet und anschließend gestreckt-exponentiell nach Gl. (3.2) angepasst. In Abb. (5.8) ist deutlich zu erkennen, dass für beide Frequenzen $T_{1\rho}^{-1}$ Relaxationsratenpeaks bei etwa 600 K auftreten.

Auswertung der Relaxationsdaten Auf der Hochtemperaturflanke, d. h. in dem Temperaturbereich, in dem $\omega_1\tau_c \ll 1$ gilt, zeigen sich bei beiden Lockingfrequenzen sehr ähnliche Raten. Diese Frequenzunabhängigkeit lässt darauf schließen, dass der dem Peak zu Grunde liegende Diffusionsprozess dreidimensional ist [2]. Die Aktivierungsenergie der gemeinsamen Hochtemperaturflanke ist etwa 0,8 eV. Im Gültigkeitsbereich von $\omega_1\tau_c \gg 1$, der Tieftemperaturflanke, wird hingegen eine geringere Aktivierungsenergie von etwa 0,6 eV gemessen. Daher werden asymmetrische Relaxationspeaks beobachtet. Die Raten $T_{1\rho}^{-1}$ zeigen hier eine Frequenzabhängigkeit $\beta' = 1,5$, die sich durch einen Ratenvergleich bei fester Temperatur aus

$$(\omega_1^{(1)}/\omega_1^{(2)})^{\beta'} = (20\text{ kHz}/32\text{ kHz})^{\beta'} = T_{1\rho}(32\text{ kHz})/T_{1\rho}(20\text{ kHz}) \quad (5.2)$$

bestimmen lässt.

Solch ein Ergebnis ist im Falle BBP-ähnlicher Spektraldichten (siehe Gl. 5.4) konsistent mit der Beobachtung asymmetrischer Ratenpeaks.

Die $T_{1\rho}^{-1}$ -Rate hängt bei dipolarer Relaxation nach

$$\frac{1}{T_{1\rho,D}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^0(2\omega_1) + \frac{5}{3} J_D^0(\omega_0) + \frac{2}{3} J_D^0(2\omega_0)] \quad (5.3)$$

von der Spektraldichte $J_D^0(\omega)$ ab, siehe auch Ref. 43. Mit der modifizierten BPP-Spektraldichtefunktion

$$J^0(\omega, \tau_c) \propto \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^\beta} \quad (5.4)$$

lässt sich $T_{1\rho}^{-1}$ wie in Abb. (5.8) gezeigt anpassen. Dabei wurden die Messreihen zu den Lockingfrequenzen $\omega_1/2\pi = 20$ kHz und $\omega_1/2\pi = 32$ kHz jeweils einzeln und schließlich gemeinsam gefittet. Die Ergebnisse wurden in Tab. (5.1) zusammengefasst. Die Aktivierungsenergie von 0,75(2) eV entspricht der auf der Hochtemperaturflanke bereits direkt abgelesenen. Eine Kurvendiskussion von $J^0(\omega, \tau_c)$ zeigt, dass auf der Tieftemperaturflanke eine Aktivierungsenergie $E'_A = (1 - \beta) \cdot E_A$ zu erwarten ist. Mit den Werten $\beta = 1,75$ und $E_A = 0,75$ eV aus Tab. (5.1) ergibt sich $E'_A = 0,56$ eV, was dem abgelesenen Wert von 0,6 eV entspricht. Die Messwerte lassen sich also konsistent mit dem modifizierten BPP-Ansatz anpassen.

5.2. Impedanzspektroskopie an Li_2TiO_3

Aufnahme der Spektren Impedanzspektroskopische Messungen an Li_2TiO_3 wurden an zwei verschiedenen Impedanzbrücken durchgeführt. Temperatur- und Messbereiche des verwendeten Novocontrol Concept 80 und des HP 4192A überschneiden sich im Falle dieses Materials um gut 150 K, so dass nicht nur die Leitfähigkeit des Probenmaterials lückenlos untersucht sondern gleichzeitig auch die Konsistenz der Messungen an den beiden Systemen getestet werden konnte. Das Probenmaterial lag als grobes Pulver vor und wurde zunächst soweit gemörsert, wie es für eine Kompaktierung nötig schien. Für Impedanzmessungen geeignete planparallele Tabletten (8 mm Durchmesser, etwa 1 mm Dicke) wurden dann durch uniaxiales Verpressen des Materials mit 1 GPa hergestellt. Die Elektroden wurden entweder im Evaporator (Edwards) in Form einer dünnen Goldschicht aufgebracht oder beim Pressvorgang durch beidseitige Zugabe feinen Platinpulvers (Merck, 99+%).

Die Abb. (5.9) und (5.10) zeigen einige der an Li_2TiO_3 gemessenen Impedanzspektren. Durch Kombination der Temperatur- und Messbereiche beider Systeme konnten solche Spektren für viele Temperaturen zwischen 243 K und 835 K aufgezeichnet werden. Die grundsätzliche Form des Spektren $\sigma'(\omega)$ bleibt dabei immer gleich. Bei tiefen Frequenzen zeigt die Leitfähigkeit einen frequenzunabhängigen Plateauwert und erst bei höheren Frequenzen wird dispersives Verhalten sichtbar. Der Übergang in die Frequenzabhängigkeit verschiebt sich mit

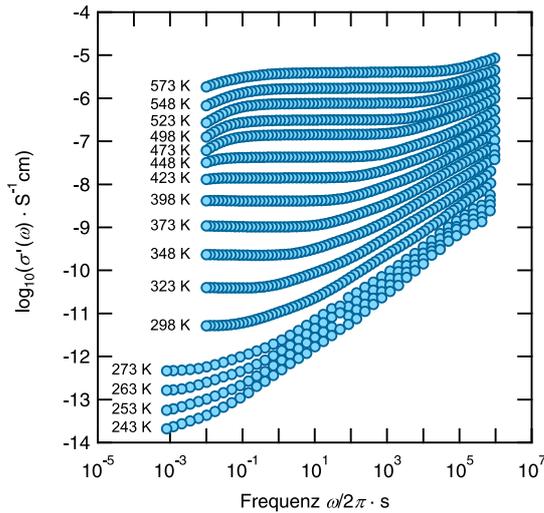


Abbildung (5.9) Leitfähigkeitsspektren $\sigma'(\omega/2\pi)$ von Li_2TiO_3 , gemessen zwischen 243 K und 573 K am Novocontrol Concept 80 unter N_2 -Atmosphäre. Bei mittleren Temperaturen und Frequenzen ist deutlich ein Leitfähigkeitsplateau zu erkennen. Bei höheren Frequenzen wird die Leitfähigkeit dispersiv. Zusätzlich ist bei hohen Temperaturen ein ionenblockierender Effekt der verwendeten Goldelektroden zu beobachten, der zum Abknicken des Plateaus bei tiefen Frequenzen führt.

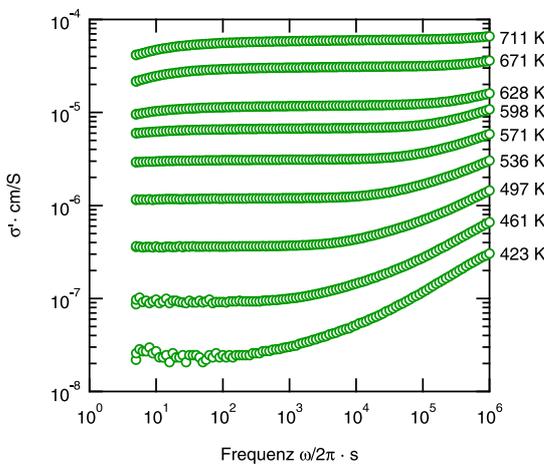


Abbildung (5.10) Doppeltlogarithmische Darstellung der Leitfähigkeit $\sigma'(\omega/2\pi)$ von Li_2TiO_3 zwischen 423 K und 711 K. Die Messungen wurden am HP 4192A in trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Im Bereich tiefer Temperaturen ist $\sigma'(\omega/2\pi)$ an der Messgrenze des Gerätes und das dc-Plateau erscheint verrauscht. Bei höheren T lässt sich $\sigma'(\omega/2\pi)$ auch im Tieffrequenzbereich gut erfassen und es können dc-Leitfähigkeiten abgelesen werden.

steigender Temperatur zu immer höheren Frequenzen und ist bei hohen Temperaturen außerhalb des Messbereiches. Der Plateauwert kann mit der Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{\text{dc}}(T)$ identifiziert werden, sofern sich dieses Verhalten für $\omega \rightarrow 0$ fortsetzt, d. h. bei noch geringeren Anregungsfrequenzen kein weiteres Plateau auftritt.

Die verwendeten Gold- oder Platinelektroden sind für Lithiumionen nicht durchlässig, so dass bei geringen Frequenzen die Leitfähigkeit durch das von den an der Grenzfläche von untersuchtem Elektrolyt und Elektrode blockierten Ionen aufgebaute Gegenfeld die beobachtete Leitfähigkeit reduziert. In Folge dessen wird in den Spektren ein Abknicken der Leitfähigkeit beobachtet und das dc-Plateau setzt sich nicht zu beliebig kleinen Frequenzen hin fort.² Dieser Effekt ist in der Cole-Cole-Darstellung der Daten, siehe Abb. (5.11) noch deutlicher zu erkennen, denn hier tritt ein sogenannter Elektrodenspike auf, der im Ersatzschaltbild durch ein Constant Phase Element wiedergegeben wird und mit

²Die Identifikation des Plateauwertes mit der Gleichstromleitfähigkeit des untersuchten Materials ist davon unberührt.

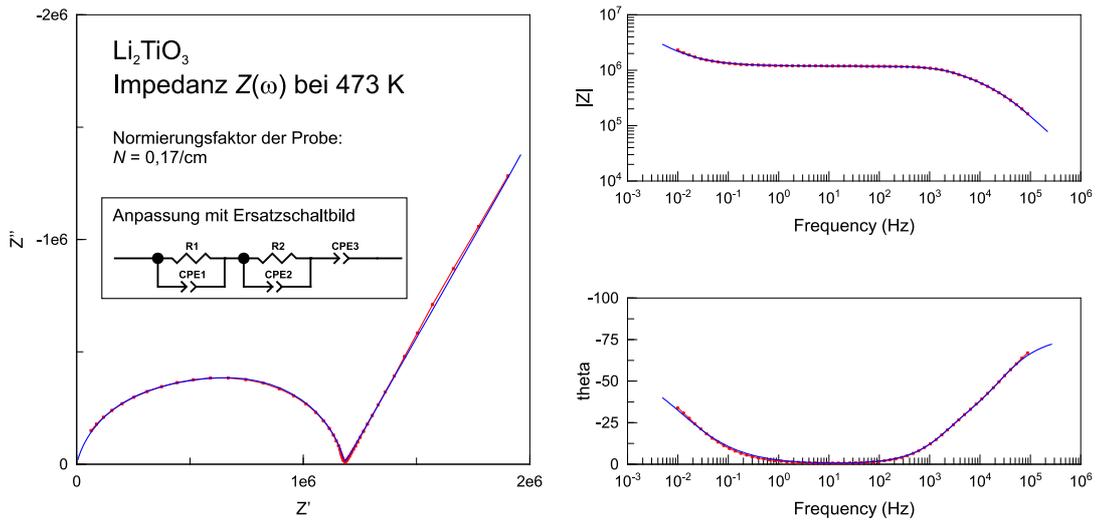


Abbildung (5.11) Links: Cole-Cole-Plot $Z''(\omega/2\pi)$ gegen $Z'(\omega/2\pi)$ der komplexen Impedanz $\hat{Z}(\omega/2\pi)$ von Li_2TiO_3 bei 473 K. Aus dem Schnittpunkt der Kurve mit der reellen Achse bei etwa $1,2 \text{ M}\Omega$ (entspricht Messfrequenzen in der Größenordnung von 10 Hz) lässt sich unter Berücksichtigung des Normierungsfaktors eine Leitfähigkeit berechnen.

Rechts: Der Bode-Plot von $\hat{Z}(\omega/2\pi)$ stellt den Betrag $\sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ und den Phasenwinkel $\arctan(Z''/Z')$ der Impedanz dar. In dieser Auftragung können sich im günstigen Fall Prozesse durch ihre Peaks im Phasenwinkel separieren lassen.

Unter Verwendung des gezeigten Ersatzschaltbildes wird sowohl der Cole-Cole- als auch der Bode-Plot gut angepasst. Daher wurde das Ersatzschaltbild für Extrapolationen der Tieftemperaturmessungen zu tieferen Frequenzen (bis zum erwarteten dc-Plateau) verwendet.

der Z' -Achse einen Winkel von 60° einschließt. Im Falle perfekt blockierender Elektroden wäre ein senkrechter Spike zu erwarten und entsprechend das CPE eine reine Kapazität. Dieses häufig Doppelschichtkapazität genannte Element nimmt typischerweise Werte von einigen μF an [158, 166]. Perfekte Elektroden sind absolut glatt und völlig undurchlässig für die im Elektrolyten beweglichen Ionen. In realen Proben sind diese Bedingungen nicht gegeben und eine Restleitfähigkeit an einer rauen, gebrochen dimensionalen Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt führt zu Spikes mit endlichen Steigungen. Als Spezialfall (45°) eines Elementes konstanter Phase sei in diesem Kontext das Warburg-Element genannt, das zur Modellierung von Diffusions- und Korrosionsprozessen in und an Elektroden verwendet wird [167, 168].

Anpassung der Spektren und Interpolation Im dispersiven Bereich der Spektren in Abb. (5.9) zeigt $\sigma'(\omega)$ eine Frequenzabhängigkeit von $0,57(6)$, wobei kein deutlich temperaturabhängiger Trend beobachtet werden kann. Die dc-

Plateauwerte $\sigma_{\text{dc}}(T)$ lassen sich für alle Temperaturen über Raumtemperatur noch auslesen, jedoch ist bei tieferen T selbst nach Erweiterung des Frequenzbereiches auf 1 MHz kein ausreichend deutliches Plateau zu erkennen. Daher wurden die Tieftemperaturspektren mit einem Ersatzschaltbild angepasst. Abb. (5.11) zeigt das bei verschiedenen höheren Temperaturen getestete Äquivalenzschaltbild und die beispielhafte Anpassung der Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ bei 473 K. Das angesetzte Ersatzschaltbild ist dem in Abschnitt 3.2 verwendeten und diskutierten sehr ähnlich, da die Art des Materials und die Probenpräparation ebenfalls vergleichbar ist. Für $T \leq 273$ K lassen sich die Cole-Cole-Plots der Impedanzen $\hat{Z}(\omega)$ mit diesem Modell anpassen, sofern das wegen der nicht vorhandenen Blockingeffekte ohnehin nicht benötigte CPE_3 entfernt wird. Aus der Summe der Widerstände R_1 und R_2 kann nach Normierung auf die Probendimensionen schließlich eine extrapolierte dc-Leitfähigkeit σ_{dc} bestimmt werden.

Gleichstromleitfähigkeiten Abb. (5.12) zeigt die aus den Messungen am HP 4192A und Concept 80 gewonnenen dc-Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{dc}}(T)$ von Li_2TiO_3 in Arrheniusdarstellung. Es wird sowohl bei den absoluten Leitfähigkeiten als auch bei den Aktivierungsenergien der beiden Messreihen sehr gute Übereinstimmung gefunden, so dass sich die Daten durch eine gemeinsame Arrheniusgerade anpassen lassen. Die dabei gefundene Aktivierungsenergie ist 0,75 eV. Werden die Daten beider Messsysteme getrennt betrachtet, so ergibt sich $E_A = 0,73(1)$ eV beim Concept 80 und $E_A = 0,76(1)$ eV beim HP 4192A mit selbstgebauter Messzelle.

In den hier vorgestellten Messungen der frequenz- und temperaturabhängigen Impedanz $\hat{Z}(\omega/2\pi, T)$ von Li_2TiO_3 wurde das Temperaturverhalten der Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{\text{dc}}(T)$ dieses Materials über einen weiten Bereich untersucht. Im Temperaturbereich von 243 K bis 835 K erhöht sich $\sigma_{\text{dc}}(T)$ dabei über mehr als zehn Größenordnungen von 10^{-14} S/cm auf $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

5.3. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse, Zusammenfassung

NMR-Spektroskopie Der für das Motional Narrowing der ^7Li -NMR-Resonanz verantwortliche Bewegungsprozess hat eine Aktivierungsenergie von 0,85(5) eV. Dieser Wert stimmt recht gut mit den 0,75(2) eV überein, die bei Relaxationsmessungen im rotierenden Koordinatensystem gefunden wurden. Weiterhin wurde in Messungen der ^7Li -SAE-Zerfallsrate bei zwei Resonanzfrequenzen übereinstimmend 0,77(2) eV (155,5 MHz) bzw. 0,77(4) eV (77,7 MHz) gefunden. Damit zeigen sich mit der NMR zunächst konsistente Ergebnisse, siehe auch Tab. (5.2). Dies gilt jedoch nur für den Hochtemperaturbereich der SAE-Messungen. Für $T \leq 353$ K zeigte sich in beiden Messreihen ein Abknicken der Raten auf eine Arrheniusgerade mit etwa 0,4 eV. Eine solche Aktivierungsenergie wurde mit

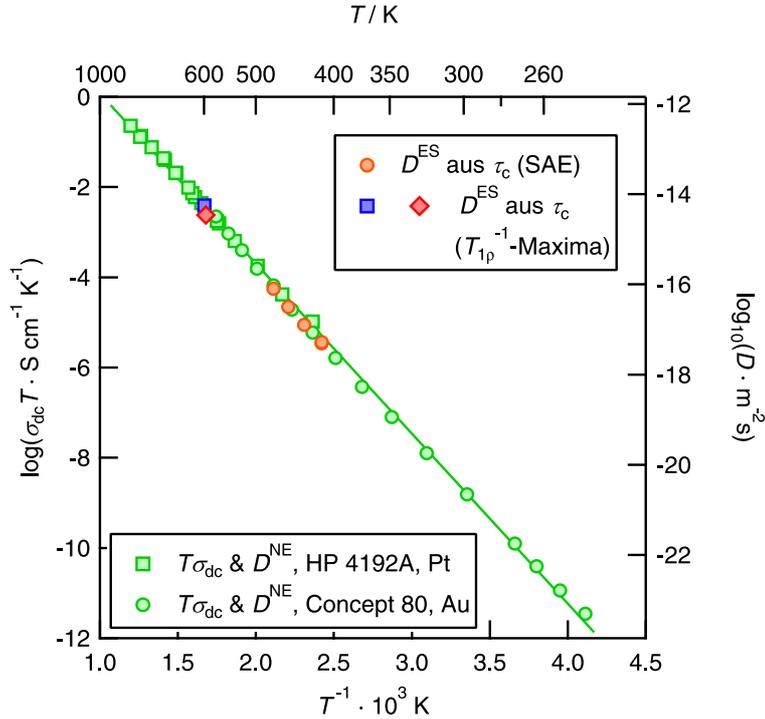


Abbildung (5.12) Arrheniusplot der dc-Leitfähigkeiten von Li_2TiO_3 im Temperaturbereich zwischen 243 K und 711 K. Auf der rechten Ordinate ist der Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizient aufgetragen, der für sich für $H_V = 1$ ergibt. Bei der Umrechnung wurde als Ladungsträgerdichte dabei die Lithiumionendichte in Li_2TiO_3 verwendet. Die Aktivierungsenergie der dargestellten Arrheniusgerade ist 0,75 eV.

Zum Vergleich sind Einstein-Smoluchowski-Diffusionskoeffizienten gezeigt, die durch die Umrechnung von Li-Korrelationsraten τ_c^{-1} aus NMR-Messungen erhalten wurden. Sowohl die SAE-Korrelationsraten als auch solche aus den $T_{1\rho}^{-1}$ -Ratenmaxima passen hervorragend zu den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen.

keiner anderen Technik beobachtet und sie erscheint ebenso wie der zugehörige Vorfaktor für einen langreichweitigen Transportprozess zu niedrig. Möglicherweise wird im Experiment dipolare Relaxation in Eigenfeld der Probe beobachtet.³

Andererseits wurde ein solches Verhalten von Vijayakumar *et al.* in ihrer kombinierten Studie von NMR-Messungen und MD-Simulationen publiziert [160]. Dort sind ^7Li -SAE-Messungen bis 365 K an $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ gezeigt. Damit decken die Messungen nicht den Temperaturbereich ab, in dem die in der vorliegenden Arbeit als vertrauenswürdig eingestuften Messwerte liegen. Die Autoren haben ihre Messungen mit 0,27(4) eV nach Arrhenius angepasst und liefern dazu passende simulierte Li-Migrationsenthalpien zwischen 0,20 eV und 0,30 eV. Beides erscheint wie gesagt unrealistisch niedrig. Wenn die publizierten SAE-Daten

³Persönliche Mitteilung von Univ.-Prof. M. Wilkening

Tabelle (5.2) Zusammenfassung der Ergebnisse zur Li-Dynamik in β -Li₂TiO₃. Mit der ⁷Li-NMR- und Impedanzspektroskopie konnten die aufgeführten Aktivierungsenergien E_A bestimmt werden.

Methode	E_A / eV
NMR Motional Narrowing (77,7 MHz)	0,71(9) eV
NMR Motional Narrowing (155,5 MHz)	0,85(5) eV
NMR Relaxometrie	0,75(2) eV
SAE-NMR ($T > 353$ K, 77,7 MHz)	0,77(4) eV
SAE-NMR ($T > 353$ K, 155,5 MHz)	0,77(2) eV
dc-Leitfähigkeit (243 K–835 K)	0,75 eV

untergrundkorrigiert werden, so wird mit knapp 0,4 eV ein ähnlicher Wert erhalten wie in der vorliegenden Arbeit. Das von Vijayakumar *et al.* verwendete Material zeigte höhere SGR- und SAE-Untergrundraten, was wahrscheinlich auf eine geringere Reinheit verglichen mit dem Material aus der vorliegenden Arbeit schließen lässt.

Ob es sich bei den schwach aktivierten SAE-Raten tatsächlich um Korrelationsraten der Li-Bewegung handelt, lässt sich ohne weiteres nicht mit der NMR alleine klären, denn der Arbeitsbereich der SAE-Technik überlappt kaum mit den anderen NMR-Techniken. Ein Abknicken der Arrheniusgeraden würde einen Wechsel des Transportmechanismus bedeuten und sollte auch mit anderen Methoden sichtbar sein. Zur weiteren Diskussion ist daher der Vergleich mit den Leitfähigkeitsmessungen nötig.

Impedanzspektroskopie Aus den Leitfähigkeitsspektren kann bis zur Messreihe bei 298 K das dc-Plateau ausgelesen und entsprechend σ_{dc} bestimmt werden. Für geringere Temperaturen musste die untere Messfrequenz in den sub-mHz-Bereich erweitert werden, um noch angedeutete Plateaus beobachten zu können. Da der Vergleich mit den schwach aktivierten SAE-Raten idealerweise dc-Leitfähigkeiten bis hinunter zu etwa 250 K nötig sind, wurde die ausführlich dargestellte Interpolation der Spektren per getestetem Ersatzschaltbild vorgenommen. Die dabei erhaltenen dc-Leitfähigkeiten liegen auf der Arrheniusgerade der direkt ausgelesenen σ_{dc} -Werte und sind damit vertrauenswürdig. Eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich von 243 K bis 835 K liefert 0,75 eV.

Es zeigt sich somit, dass das in der SAE-NMR beobachtete Abknicken der Raten wie erwartet zumindest nicht einen Wechsel des langreichweitigen Transportmechanismus widerspiegelt. Für den weiteren Vergleich mit Leitfähigkeitsdaten werden diese Messwerte daher vernachlässigt und nur selbige für $T > 353$ K betrachtet. Dennoch sind lokale Bewegungsprozesse über geringe Potentialbarrieren, die für den Zerfall der stimulierten Echos verantwortlich sein können, nicht völlig auszuschließen. Zum makroskopischen Transport tragen sie aber nicht bei.

Vergleich der Ergebnisse Abschließend sollen die Ergebnisse der Spektroskopiemethoden über ihre absoluten Diffusionskoeffizienten verglichen werden. Die Li-Korrelationsraten aus den NMR-Messungen können dazu mit der Einstein-Smoluchowski-Beziehung in einen Selbstdiffusionskoeffizienten D^{ES} umgerechnet werden, siehe Gl. (2.6). Als Sprunglänge wurde hier der mittlere Abstand der Li-Plätze in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ von etwa $2,9 \text{ \AA}$ verwendet. Weiterhin ist $\sigma_{\text{dc}}T$ nach Gl. (2.13) linear mit dem Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizienten D^{NE} verknüpft. Zur Berechnung wurde die Li-Volumendichte $n = 16/427,01(9) \text{ \AA}^3$ aus den von Kataoka *et al.* in Ref. 155 verfeinerten Beugungsdaten übernommen, siehe Einführung dieses Kapitels. Der direkte Vergleich von D^{ES} und D^{NE} ist in Abb. (5.12) gezeigt. Dabei wird mit $D^{\text{ES}}/D^{\text{NE}} = 0,7$ eine sehr gute Übereinstimmung beider gefunden.

Neben der Konsistenz der eigenen Ergebnisse ist zudem festzustellen, dass die Messergebnisse gut zu den von Fehr *et al.* in Ref. 158 veröffentlichten passen. Die Autoren berichten darin über eine Gleichstromleitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei 573 K, was sehr nahe an den hier gemessenen $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei der gleichen Temperatur liegt. Auch in der Studie von Vitiš *et al.* wurden für verschiedene Proben bei 573 K dc-Leitfähigkeiten zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ und $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ gefunden [159].

Bezüglich der zugehörigen Aktivierungsenergien bestehen jedoch jeweils leichte Unterschiede zwischen den beiden genannten Arbeiten sowie der Vorliegenden. Im Tieftemperaturbereich bis etwa 400 K finden Fehr *et al.* $E_{A,\text{dc}} = 0,77 \text{ eV}$, was ausgezeichnet zu der hier ermittelten dc-Aktivierungsenergie passt. Für höhere T beobachten sie einen Anstieg auf $0,95 \text{ eV}$, der sich in den vorliegenden Messungen nicht andeutet. Auch Vitiš *et al.* berichten von einem Abknicken der Arrheniusgeraden, jedoch tritt der Effekt in die entgegengesetzte Richtung auf und $E_{A,\text{dc}}$ verringert sich je nach Probe von $0,61(2) \text{ eV}$ ($T > 600 \text{ K}$) auf $0,91(1) \text{ eV}$ ($T < 600 \text{ K}$) bzw. von $0,60(2) \text{ eV}$ ($T > 554 \text{ K}$) auf $0,81(1) \text{ eV}$ ($T < 424 \text{ K}$). Der von den Autoren vermutete Phasenübergang erster Ordnung konnte in DTA-Messungen von Fehr *et al.* jedoch nicht beobachtet werden [158].

Bei sehr genauer Betrachtung der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Gleichstromleitfähigkeiten in Abb. (5.12) lässt sich solch ein Effekt ebenfalls erkennen. Die Aktivierungsenergie ist ab etwa 430 K leicht erhöht, d. h. ein schwach ausgeprägtes Abknicken scheint aufzutreten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die letzten drei Punkte bei tiefen T aus der Interpolation zu $\omega \rightarrow 0$ stammen. Für eine Interpretation in Richtung eines Wechsels des Leitungsmechanismus oder eines Phasenübergangs ist die Ausprägung daher zu wenig deutlich.

Zusammenfassung und Ausblick zu den Studien an Lithiummetatitanat

In diesem Kapitel wurde mikrokristallines β -Li₂TiO₃-Pulver mit den Methoden der Impedanz- und NMR-Spektroskopie bezüglich des Li-Transports über einen weiten Temperaturbereich untersucht. Es wurde eine gute Konsistenz der NMR-Ergebnisse untereinander beobachtet. Dabei sind die jeweils erhaltenen Aktivierungsenergien sehr ähnlich und zudem liegen die Li-Korrelationsraten auf einer gemeinsamen Arrheniusgeraden mit etwa 0,8 eV. Eine vergleichbare Aktivierungsenergie wird auch für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} mit 0,75 eV gefunden und stellt somit mit hoher Wahrscheinlichkeit die Aktivierungsenergie des langreichweitigen Li-Transports in diesem Material dar.

Durch Bestimmung von σ_{dc} bis zu tiefen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass die von der SAE-NMR-Technik im mittleren Temperaturbereich erfassten Zerfallsraten keinen langreichweitigen Diffusionsprozess abbilden. Bei hohen Temperaturen lassen sich mit dieser Technik jedoch genau diese Prozesse messen. Im Vergleich mit dem Arbeitsbereich der anderen NMR-Techniken liegen die zugehörigen Temperaturen aber noch so niedrig, dass durch die SAE-Technik der zugängliche Korrelationsratenbereich deutlich erweitert wird.

Der direkte Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten aus den Ergebnissen beider Spektroskopiemethoden zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung, wie in Abb. (5.12) deutlich zu sehen ist. Da jedoch nur Selbstdiffusionskoeffizienten (NMR) und der Diffusionskoeffizient des Ladungsträgertransports (Leitfähigkeit) bestimmt wurden, ist die Angabe eines Haven-Verhältnisses H_V nicht möglich. Es ist lediglich bekannt, dass das Verhältnis aus Korrelationsfaktor f und Haven-Verhältnis sehr nahe bei 1 liegt.

In der vorliegenden Studie wurden zur Bestimmung der langreichweitigen Li-Transportparameter in β -Li₂TiO₃ die gleichen Techniken verwendet wie in den genannten Publikationen. Jedoch wurden hier erstmals Diffusionskoeffizienten aus NMR-Korrelationsraten und Gleichstromleitfähigkeiten am selben Probenmaterial bestimmt. Die Ergebnisse sind konsistent und in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten und wurde kürzlich vom Autor veröffentlicht [169].

Für weiterführende Untersuchungen bietet es sich an, durch die Messung von Li-Tracerdiffusionskoeffizienten mit beispielsweise SIMS mehr über den Li-Transport zu lernen und sowohl den Korrelationsfaktor als auch das Haven-Verhältnis zu bestimmen. Die Zucht von Einkristallen mit der Czochralski-Methode wird sich wegen des Übergangs von β - zur γ -Phase ab 1425 K möglicherweise als sehr schwierig erweisen, jedoch zeigt die Studie von Kataoka *et al.*, dass sich zumindest kleine Kristalle herstellen lassen [155].

6. Spektroskopische Untersuchungen an LiTaO_3

Einleitung LiTaO_3 ist eines der möglichen Modellsysteme für Neutronenreflektometriemessungen an Isotopheterostrukturen (IHS) Li-haltiger Materialien im Rahmen der DFG-Forschergruppe FOR1277. Es ist isomorph mit LiNbO_3 [170] und daher auch für vergleichende Studien an beiden geeignet. Im Gegensatz zu den in diesem Kapitel vorgestellten spektroskopischen Messungen erfordern Reflektometriexperimente eine aufwändigere Probenpräparation. Für die Herstellung homogener IHS werden Methoden benötigt, um dünne Schichten auf Substraten abzuscheiden. Dabei sind ein geringer Li-Verlust und geringe Prozesstemperaturen erwünscht. Auch für das Aufbringen isopenangereicherter Schichten auf Einkristalle wie beim LiNbO_3 ist ein geeigneter Prozess nötig. In der Literatur sind drei Methoden für die Abscheidung dünner LiTaO_3 -Filme verwendet worden. Mit der Radiofrequenz-Magnetron-Sputtertechnik konnten 400 – 500 nm dünne Schichten auf RuO_2 erzeugt werden [171, 172]. Sol-Gel-Prozesse in Kombination mit Spin-Coating erlauben den Schichtaufbau auf Saphir und Silizium, jedoch benötigen die Precursor recht hohe Temperaturen ab 900 K zur Zersetzung [173–175]. Geringere Prozesstemperaturen von 600 K erfordert die Molekularstrahlepitaxie auf eine Siliziumoberfläche [176]. Dabei wurden von Gitman *et al.* Schichten zwischen 150 nm und 410 nm erhalten. Zumindest für den Sol-Gel-Prozess wurde von Satapathy *et al.* explizit gezeigt, dass sich damit auch Multilagen herstellen lassen [177].

Eigenschaften LiTaO_3 ist wie das in Kapitel 4 behandelte LiNbO_3 ferro- und damit piezoelektrisch [170, 178–182]. Des Weiteren ist LiTaO_3 doppelbrechend, pyroelektrisch, und besitzt elektrooptische und -akustische Eigenschaften [178, 180, 183, 184]. Der Curiepunkt T_C liegt bei etwa 900 K und damit im Vergleich zu dem des LiNbO_3 (um 1400 K) deutlich tiefer. Auch bei LiTaO_3 ist T_C vom Kationenverhältnis abhängig [178, 183, 185, 186]. LiTaO_3 ist nichtstöchiometrisch und der Li_2O -Gehalt liegt zwischen $\sim 46 \text{ mol}\%$ und $50,4 \text{ mol}\%$ [181]. Die kongruente Zusammensetzung enthält $48,75 \text{ mol}\%$ Li_2O [187].

Da die Schmelztemperatur von LiTaO_3 mit 1923 K weit höher als T_C ist, ist der Übergang von der ferroelektrischen Phase zur paraelektrischen Phase anders als beim Lithiumniobat leichter zugänglich, so dass die Zusammensetzungsabhängigkeit von T_C in mehreren Studien erfasst werden konnte [178, 183, 185, 188, 189]. Gopalan *et al.* konnten durch Messung der Polarisations-Hysteresekurve

von kommerziell erhältlichem LiTaO_3 ein internes Feld von 5 kV/mm nachweisen [135]. Ätzversuche bestätigten, dass sich dabei um einen Volumeneffekt des Materials handelt.

LiTaO_3 kann mit einer Vielzahl von Kationen dotiert werden. So wurden bereits feste Lösungen mit Mg^{2+} [181, 190], Zr^{4+} [191], Ti^{4+} [190], Eu^{3+} [192] hergestellt. Nach Huanosta *et al.* müssen zur strukturerhaltenden Substitution die Abstände der Metall- zu den Sauerstoffionen im Bereich $1,9 - 2,2 \text{ \AA}$ liegen [181]. Die Substitution führt ebenso wie unterschiedliche Li_2O -Gehalte zu einer Verschiebung der Curietemperatur zu höheren oder tieferen Werten. Bei der Dotierung können sich die Gitterparameter und damit die Größe der die Metallionen koordinierenden Sauerstoffoktaeder ändern. Die Verzerrung dieser (unterhalb der Curietemperatur) wäre dotierungsabhängig dann stärker oder schwächer ausgeprägt. Wahrscheinlich ist daher eine Korrelation zwischen Stärke Verzerrung und entsprechender Verschiebung der Übergangstemperatur, bei der diese aufgehoben wird und der Übergang ferroelektrisch-paraelektrisch auftritt [181].

6.1. ^7Li -NMR-Spektroskopie

Für NMR-spektroskopische Messungen am System LiTaO_3 wurde Material von Alfa Aesar mit einer angegebenen Reinheit von $99,9\%$ im Jahre 2010 bezogen. Nach Trocknung im Ölbad bei etwa 120°C unter Vakuum wurde das Pulver in Quarzröhrchen eingeschmolzen. Die Messungen wurden am MSL 100 in einem Feld von $4,7 \text{ T}$ durchgeführt, was einer ^7Li -NMR-Resonanzfrequenz von $77,7 \text{ MHz}$ entspricht. Als Probenkopf wurde dabei ein Selbstbauprobenkopf mit Platinspule verwendet, der Messungen bis etwa 1000 K ermöglicht, siehe Anhang B.1.

6.1.1. NMR-Relaxometrie

Die ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten von LiTaO_3 wurden im Labor- und rotierenden Koordinatensystem bei $\omega_0/2\pi = 77,7 \text{ MHz}$ und $\omega_1/2\pi = 19 \text{ kHz}$ sowie $\omega_1/2\pi = 28 \text{ kHz}$ vermessen. Dabei wurden die Sättigungspulsfolge bzw. die Locking-Pulsfolge aus Anhang B.2 verwendet. Die nach Integration der erhaltenen FIDs erhaltenen Magnetisierungstransienten waren mit den gestreckt-exponentiellen Ausdrücken aus Gl. (3.1) und Gl. (3.2) anpassbar. Abb. (6.1) zeigt die so erhaltenen Relaxationsraten und Streckfaktoren.

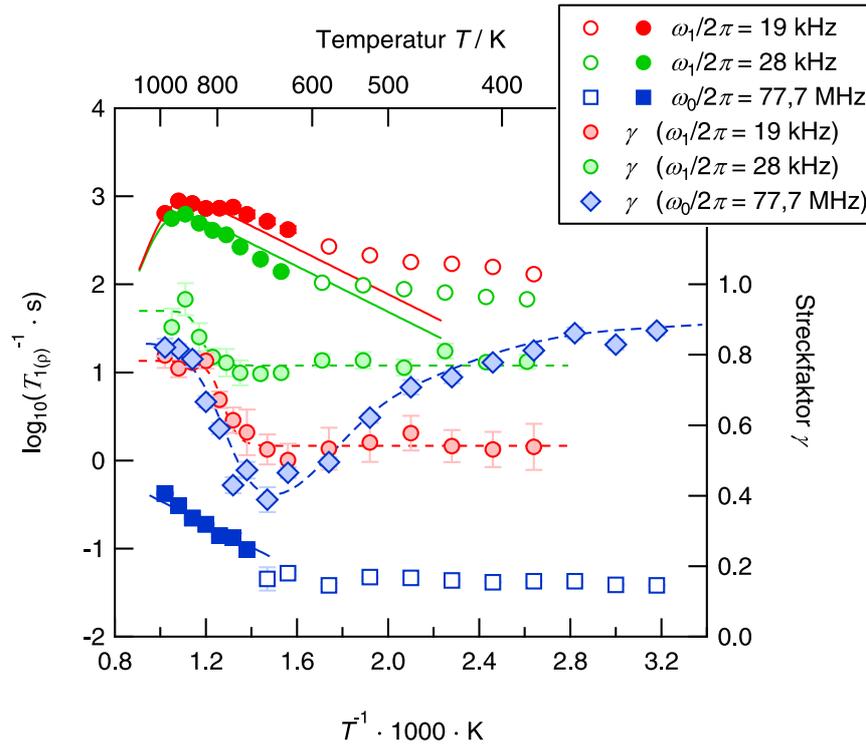


Abbildung (6.1) Ergebnisse der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxationsmessungen an mikrokristallinem LiTaO_3 (Alfa Aesar, 2010). Gemessen wurde bei der Resonanzfrequenz $\omega_0/2\pi = 77,7\text{ MHz}$ im Temperaturbereich zwischen 314 K und 980 K. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} zeigt ab etwa 725 K eine Aktivierungsenergie von 0,34(2) eV. Ein diffusionsinduziertes Ratenmaximum wird nicht beobachtet. Bei Messungen der SGR-Rate im rotierenden System $T_{1\rho}^{-1}$ bei $\omega_0/2\pi = 19\text{ kHz}$ und $\omega_0/2\pi = 28\text{ kHz}$ wird scheinbar ein Ratenmaximum erreicht. Die gezeigten durchgezogenen Linien stellen einen globalen Fit der Raten (nur gefüllte Punkte) mit der modifizierten Spektraldichte des BPP-Modells (Gl. (5.4)) dar. Es wird eine Aktivierungsenergie von 1,52(18) eV und eine Frequenzabhängigkeit $\beta = 1,17(1)$ erhalten.

${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxationsraten im Laborsystem Bei niedrigen Temperaturen ab 314 K zeigen sich mit $\gamma \approx 0,9$ schwach gestreckte Transienten. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} ist bis zu Temperaturen von etwa 680 K nur sehr schwach aktiviert und beträgt etwa 0,05/s. Auffällig ist dabei, dass der Streckfaktor γ im selben Temperaturbereich deutlich von den genannten 0,9 auf nur 0,4 verringert. Ab 725 K beginnt eine Flanke sichtbar zu werden, die bis an den Rand des zugänglichen Messbereiches bis 980 K Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von 0,34(2) eV zeigt. Mit dem Einsetzen der diffusionsinduzierten Relaxation nimmt der Streckfaktor der Transienten wieder auf $\gamma > 0,8$ zu. Selbst bei $T = 980\text{ K}$ liegt die T_1^{-1} -Rate noch unter 1 s^{-1} .

^7Li -NMR-Relaxationsraten im rotierenden System Temperaturabhängige Messungen der Rate $T_{1\rho}^{-1}$ wurden im Bereich von 641 K bis 980 K für zwei Lockingfrequenzen durchgeführt. Bis etwa 600 K zeigt sich bei beiden Frequenzen ein hoher Relaxationsuntergrund mit einer Rate von grob 100 s^{-1} , wobei sich die bei $\omega_1/2\pi = 19\text{ kHz}$ und $\omega_1/2\pi = 28\text{ kHz}$ gemessenen Raten um einen Faktor zwei unterscheiden. Die zugehörigen Streckfaktoren γ sind nahezu konstant, mit $\sim 0,8$ (28 kHz) und $\sim 0,5$ (19 kHz) jedoch ebenfalls unterschiedlich, siehe Abb. (6.1). Für $T > 600\text{ K}$ steigen die Relaxationsraten und Streckfaktoren jeweils deutlicher an und bei Temperaturen über 900 K scheint $T_{1\rho}^{-1}$ bei beiden Lockingfrequenzen ein Maximum zu zeigen. Da der verwendete Messkopf die zugängliche Temperatur auf 1000 K begrenzt, konnte der Bereich der erwarteten Hochtemperaturflanke nicht erfasst werden, so dass aus dem Verlauf nicht mit Sicherheit auf ein Ratenmaximum geschlossen werden kann.

In Bereich der Flanken nimmt der Streckfaktor bei beiden Frequenzen stufenartig zu und erhöht sich dabei auf $\sim 0,8$ (19 kHz) bzw. $\sim 0,9$ (28 kHz). Dieses bedeutet, dass bei hohen Temperaturen auch eine Transientenanpassung mit einfach-exponentiellen Funktionen möglich wäre und ähnliche Raten liefern würde. Die Änderungen im Streckfaktor zeigen, dass sich der Relaxationsmechanismus mit dem Beginn des als Tieftemperaturflanke identifizierten Bereiches ändert. Diese Beobachtung wird ebenfalls bei den Messungen im Laborsystem gemacht.

Globale Anpassung der temperaturabhängigen Relaxationsraten Aus den Relaxationsdaten sollen Parameter der Li-Diffusion in LiTaO_3 erhalten werden. Dafür liegen Spin-Gitter-Relaxationsraten bei drei Frequenzen vor, wobei jeweils nur die Tieftemperaturflanke und – im Falle der $T_{1\rho}^{-1}$ -Daten – der Beginn eines angedeuteten Maximums erfasst werden konnte. Die Ermittlung von Sprungraten und der Hochtemperaturaktivierungsenergie ist damit in diesem Falle stark auf die Anwendung eines geeigneten Relaxationsmodells angewiesen.

Allgemein lassen sich für isotrope dreidimensionale diffusive Teilchenbewegung aus einem einzelnen symmetrischen SGR-Ratenpeak zwei entscheidende Parameter durch Anpassung mit dem BPP-Modell gewinnen (Gl. (2.52)). Zunächst wird die Aktivierungsenergie gefunden, die auch auf der Hoch- und Tieftemperaturflanke angelesen werden kann. Die Position des Maximums erlaubt Rückschluss auf den Vorfaktor des zu Grunde liegenden Prozesses. Asymmetrische Peaks eines dreidimensionalen Prozesses zeigen sich bei einer Abweichung von der quadratischen Frequenzabhängigkeit der Raten auf der Tieftemperaturflanke, womit die Anpassung einen weiteren Parameter β erfordert (Gl. (2.59)). Ist die Teilchenbewegung niederdimensional so wird auch die Hochtemperaturflanke frequenzabhängig und das BPP-Modell ist nicht mehr anwendbar. Bei den vorliegenden Relaxationsdaten zu LiTaO_3 sind damit Annahmen zu machen. Da LiTaO_3 isostrukturell zu LiNbO_3 (siehe auch Abschnitt 4) ist, kann auch hier von dreidimensionaler Li-Bewegung ausgegangen werden. Weiterhin zeigt ein

Vergleich der T_1^{-1} - und $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten nach Gl. (5.2), dass die Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturflanken nicht nur von $\beta = 2$ abweicht, sondern mit $\beta \approx 1,2$ auch besonders gering ist. Wegen der gemessenen T_1^{-1} -Aktivierungsenergie von $0,34(2)$ eV wäre damit auf der Hochtemperaturflanke $E_A \approx 1,7$ eV zu erwarten, wenn die modifizierte Spektraldichtefunktion des BPP-Modells aus Gl. (2.59) angenommen wird. Aus den genannten Gründen ist zur Anpassung der Daten daher ausschließlich ein gemeinsamer Fit der Raten geeignet.

In Abb. (6.1) ist eine mögliche Anpassung der Relaxationsraten gezeigt. Dabei wurde zugelassen, dass die $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten zwischen 900 K und 1000 K von der Fitroutine als Ratenmaximum interpretiert werden. Die schlechte Ausprägung dieses mutmaßlichen Maximums führt auf einen Arrheniusvorfaktor $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$, dessen Fitfehler mit $\Delta\tau = 129 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ um mehr als eine Größenordnung höher liegt. Genauer lässt sich aus den drei Datensätzen hingegen die Frequenzabhängigkeit zu $\beta = 1,17(1)$ bestimmen, wonach aus der ebenfalls einfach zu ermittelnden mittleren Steigung der Tieftemperaturflanken für die Hochtemperaturflanke eine Aktivierungsenergie von $1,51(12)$ eV zu erwarten ist. Aus dem Fehler des Vorfaktors ist weiterhin ersichtlich, dass auch wesentlich größere τ_0 von etwa 10^{-12} s mit den Messergebnissen vereinbar sind. Tatsächlich lässt sich mit diesem festem τ_0 eine gemeinsame Anpassung der Daten durchführen, wobei sich dann eine geringere Aktivierungsenergie von nur noch $1,32(5)$ eV ergibt.

Es sei deutlich darauf hingewiesen, dass diese Art der Datenauswertung nicht dem Anspruch gerecht wird, das verwendete Modell bei der Anwendung gleichzeitig zu prüfen. Die wahre Aktivierungsenergie auf der Hochtemperaturflanke bleibt unbekannt, solange der Temperaturbereich mit $\omega\tau_c \ll 1$ nicht vermessen wurde. Die einzige Eigenschaft der vorliegenden Daten, die als Rechtfertigung der Anwendung der modifizierten Spektraldichte des BPP-Modells gelten darf, ist die Tatsache, dass die Steigung der T_1^{-1} - und $T_{1\rho}^{-1}$ -Tieftemperaturflanken wie vom Modell vorausgesagt recht ähnlich ist.¹ Im Falle der $T_{1\rho}^{-1}$ -Messungen kommt erschwerend die hohe Untergrundrate hinzu, die sich nicht befriedigend von der Gesamtrate trennen lässt, so dass eine Korrektur der diffusionsinduzierten Raten durchgeführt werden kann. Aus diesem Grunde wurde auf den Korrekturschritt verzichtet und die Gesamtrate ab Beginn der Flanke angepasst. Entsprechend der stark frequenzabhängigen Untergrundraten weichen die Steigungen der $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten bei $\omega_1/2\pi = 19 \text{ kHz}$ und $\omega_1/2\pi = 28 \text{ kHz}$ voneinander ab, was zum Teil durch den globalen Fit zusammen mit den T_1^{-1} -Raten ausgeglichen wird.

¹Streng genommen müssen nach BPP die Flanken in der Arrheniusdarstellung exakt parallel verlaufen.

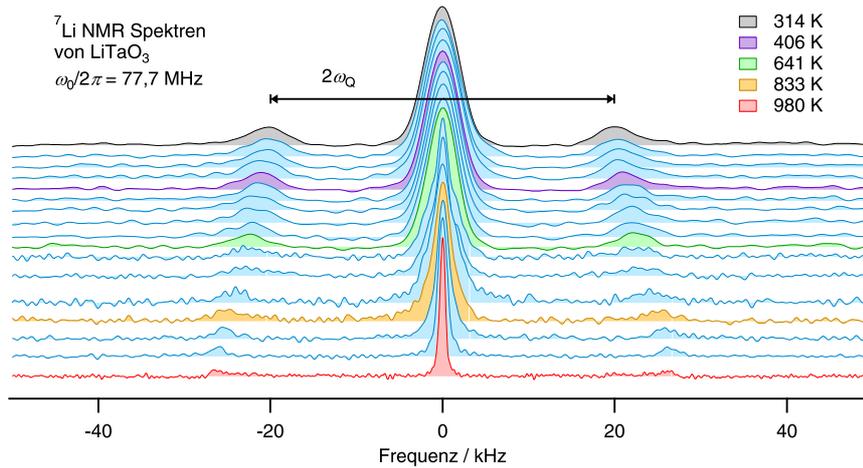


Abbildung (6.2) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von LiTaO_3 , gemessen bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz zwischen 314 K und 980 K. Zu einigen Spektren sind Temperaturen angegeben, bei den dazwischen liegenden Spektren liegt die Temperatur äquidistant auf der inversen Skala. Die bewegungsinduzierte Linienverschmälerung ist ebenso deutlich zu erkennen, wie die Erhöhung der Quadrupolaufspaltung mit der Temperatur.

6.1.2. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienformmessungen

Die bei den Relaxationsmessungen am mikrokristallinen LiTaO_3 aufgezeichneten FIDs wurden fouriertransformiert und so temperaturabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren erhalten. Diese sind in Abb. (6.2) gezeigt. Bedingt durch die nicht exklusive Datenaufnahme für die Spektrenerstellung und die daher nur geringe Zahl an Scans pro FID ist die Qualität der Spektren nicht sehr hoch. Die wesentlichen Merkmale sind dennoch deutlich ausgeprägt. Dabei ist zum einen das Motional Narrowing gut zu erkennen und die Halbwertsbreiten gut bestimmbar. Weiterhin fällt die mit Erhöhung Temperatur einher gehende Zunahme der Quadrupolaufspaltung auf. Beide Effekte sollen kurz diskutiert werden.

Motional Narrowing Abb. (6.2) zeigt ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von LiTaO_3 im Temperaturbereich zwischen 314 K und 980 K. die Zentrallinie ist deutlich von den Satelliten getrennt und ihre Halbwertsbreite verringert sich im angegebenen Temperaturbereich von etwa 4,5 kHz auf unter 1 kHz. Auffällig ist die inhomogene Verschmälerung zwischen 640 K und 830 K. In diesem Bereich erscheint die Zentrallinie wie aus zwei Komponenten zusammengesetzt und damit so, wie es beispielsweise für homogene und heterogene Systeme mit schnellen Diffusionspfaden entlang von Korngrenzen zu beobachten ist [119, 193–197]. Der Ursprung in diesem mikrokristallinen Material, in dem die Grenzflächen nur einen sehr geringem Volumenanteil besitzen, ist daher nicht ganz klar. Ein Vergleich der jeweiligen Halbwertsbreiten beider Komponenten mit denen in homogen ver-

Abbildung (6.3) Motional Narrowing der ^7Li -NMR-Zentralresonanz von LiTaO_3 im Temperaturbereich zwischen 314 K und 980 K ($\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz). Die Halbwertsbreite nimmt dabei von etwa 4,5 kHz auf < 1 kHz ab. Gezeigt sind Anpassungen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie nach Abragam (0,50(2) eV) sowie Hendrickson und Bray (0,75(8) eV).

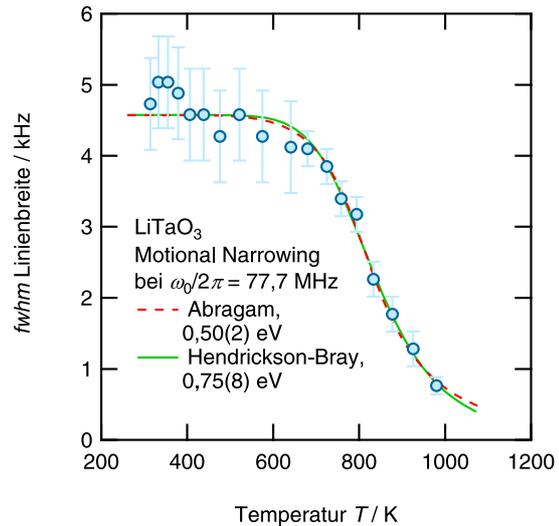
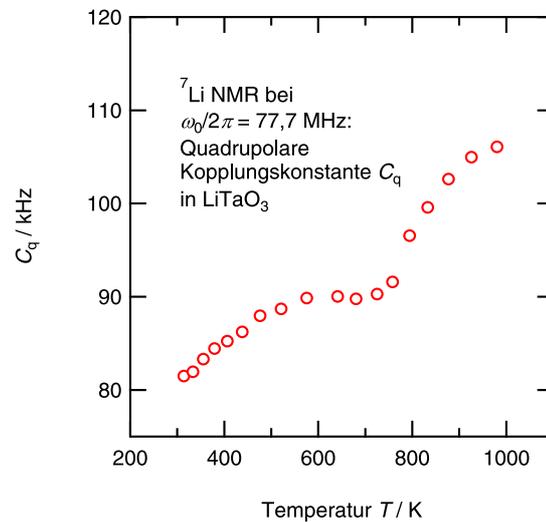


Abbildung (6.4) Temperaturabhängigkeit der mittleren Quadrupolkopplungskonstante C_q in mikrokristallinem LiTaO_3 -Pulver. C_q entspricht dem doppelten Abstand der Quadrupolsatelliten in Abb. (6.2). Zwischen 314 K und 980 K nimmt C_q von etwa 80 kHz auf 105 kHz zu.



schmäleren Spektren zeigt aber, dass nur die Gesamtbreite der Zentrallinie, nicht jedoch die Breite der schmalen Komponente mit den fwhm-Breiten bei anderen Temperaturen konsistent ist. Zum Teil mag dieser Effekt auch der Güte der aufgezeichneten Messdaten und damit der Spektrenqualität geschuldet sein.

Eine quantitative Auswertung der temperaturabhängigen Linienbreiten ist in Abb. (6.3) gezeigt. Der Verlauf lässt sich sowohl nach Hendrickson und Bray als auch nach Abragam anpassen. Beide Ansätze liefern zwar sehr ähnliche Fits (dargestellt durch Linien), jedoch unterscheiden sich die dabei gewonnenen Aktivierungsenergien mit 0,50(2) eV (Abragam) und 0,75(8) eV (Hendrickson und Bray) deutlich. Bei der Anpassung wurde jeweils die Fehler der Halbwertsbreiten berücksichtigt, die sich aus der spektralen Weite bei der Datenaufnahme und dem Zero-Filling und damit dem Frequenzabstand der Datenpunkte ergibt.

Quadrupolare Kopplung Die in den ^7Li -NMR-Spektren von LiTaO_3 beobachtete Verschiebung der Quadrupolsatelliten entspricht einer Erhöhung der Quadrupolkopplungskonstante C_q bei Temperaturerhöhung. C_q hängt nach Gl. (2.40) direkt mit der Quadrupolfrequenz $\omega_Q = 2\pi\nu_Q$ zusammen und entspricht dem doppelten Abstand $\Delta\nu_Q$ der Satelliten bei $\Theta = 90^\circ$. In einem typischen Pulverspektrum eines Quadrupolkerns ist die 90° -Position am deutlichsten sichtbar und im Falle der hier vorliegenden Spektren sogar als einzige gut auszumachen, denn die Aufnahme der im FID schnell zerfallenden Anteile des Quadrupolfußes war mit den auf Haltbarkeit bei hohen Temperaturen ausgelegten Bauteilen im Hochtemperatur-Selbstbaukopf nur begrenzt möglich. Sehr viel besser aufgelöste Spektren finden sich in Ref. 197.

Abb. (6.4) zeigt die Temperaturabhängigkeit der quadrupolaren Kopplungskonstante C_q in Frequenzeinheiten zwischen 314 K und 980 K. Zwar steigt C_q monoton mit T , jedoch scheint sich C_q um 700 K zunächst einem Wert von 90 kHz anzunähern, bevor eine weitere Erhöhung stattfindet. Im Gegensatz zu der gezeigten quantitativen Darstellung lässt sich letzteres Verhalten in Abb. (6.3) nicht so deutlich erkennen. Eine mit der Temperatur ansteigendes C_q wurde auch von Halstead für LiNbO_3 gefunden [117]. Als mögliche Erklärungen werden Änderungen der lokalen Feldgradienten durch temperaturabhängige Atomkoordinaten oder Elektronenverteilungen oder ein bewegungsabhängiges Zeitmittel der quadrupolaren Kopplung angeführt. Halstead hält letztere Erklärung für plausibel und zeigt in Rechnungen, dass es sich bei den Bewegungen um anisotrope Schwingungen handeln kann [117]. Ein sehr ähnliches Verhalten haben Charnaya *et al.* bei NMR-Messungen am isomorphen LiTaO_3 beobachtet [198]. Die Autoren weisen jedoch den Erklärungsversuch von Halstead zurück und zeigen in Rechnungen ihrerseits den Effekt von temperaturabhängigen Atompositionen und Gitterparametern auf C_q . Interessanterweise kann den von Halstead zusammengetragenen Beugungsdaten beider Systeme entnommen werden, dass anisotrope Vibrationen des Li zwar für LiTaO_3 , jedoch weniger für LiNbO_3 zu erwarten wären [117].

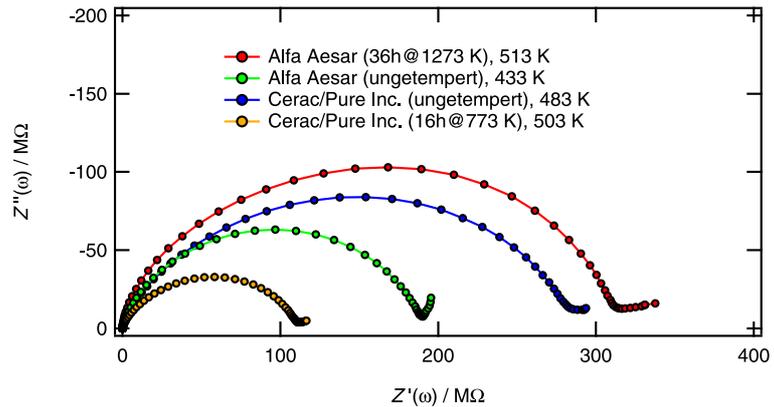
6.2. Impedanzspektroskopische Messungen

Die NMR-Ergebnisse ergänzende impedanzspektroskopische Messungen wurden am Novocontrol Concept 80 und am HP 4192A durchgeführt. Das Probenmaterial wurde dazu bei einem uniaxialen Druck von 1 GPa zu Tabletten von 8 mm Durchmesser kompaktiert und anschließend mit Graphitpaste kontaktiert. Alle Proben wurden in trockener N_2 -Atmosphäre vermessen.

Während die NMR-Messungen nur an einem Typ Probenmaterial durchgeführt wurden, sollten in frequenzabhängigen Messungen der Impedanz auch die Unterschiede zwischen LiTaO_3 -Material verschiedener Hersteller und Chargen beleuchtet werden. Dafür wurde weiteres Material von Cerac/Pure Inc. (99,9 %) und eine ältere Charge von Alfa Aesar (99,9 %, 2007) verwendet. Zusätzlich wurde der Effekt einer vorherigen Temperaturbehandlung auf die Leitfähigkeit untersucht.

Abbildung (6.5)

Cole-Cole-Plots der Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ von verschiedenen LiTaO_3 -Proben bei ausgewählten Temperaturen und für Frequenzen zwischen 10 mHz und 10 MHz. In allen Fällen werden Elektrodeneffekte beobachtet.



Impedanzspektren Leitfähigkeitsspektren $\sigma'(\omega)$ der gemessenen LiTaO_3 -Proben zeigen das typischerweise in Ionenleitern beobachtete dispersive Verhalten bei hohen Frequenzen und ein dc-Plateau im Niederfrequenzbereich. Da solche Spektren in den vorigen Kapiteln mehrfach explizit dargestellt wurden und für das LiTaO_3 -System keine neue Qualität hinzu kommt, wird hier darauf verzichtet. In Abb. (6.5) sind jedoch für einige Proben Cole-Cole-Plots der Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ gezeigt. Den Spektren ist gemein, dass unabhängig vom Hersteller und vorherigem Sintern der Probe ein Elektrodenspike bei geringen Temperaturen auftaucht. Dies ist als Zeichen dafür zu interpretieren, dass Ionenleitung die elektrische Leitfähigkeit bestimmt, da nur dann deutliche Polarisierungseffekte an der Elektrode auftreten.² Diese Beobachtung deckt sich mit Messungen an Einkristallen entlang [184, 186] und senkrecht zur polaren Achse [186]. Die Form des übrigen Spektrums ähnelt jeweils einem abgeflachten Halbkreis, wobei die Daten mit einem einzelnen ZARC-Element – siehe auch Abschnitt 3.2.2 – nicht sinnvoll angepasst werden können. Eine genauere Betrachtung der Daten weist auf das Vorhandensein mehrerer Beiträge hin. Deren Ähnlichkeit führt in der Superposition zu solchen scheinbar strukturlosen Spektren. Schon bei Untersuchungen an Einkristallen durch Sinclair *et al.* war aufgefallen, dass in geeigneten Äquivalenzschaltkreisen für Ferroelektrika dispersive Elemente (beispielsweise CPE) wahrscheinlich nötig sind [186].

Solch ein Verhalten ist in der Literatur für das System $\text{Li}_{1-5y}\text{Ta}_{1+y}\text{O}_3$ ebenfalls zu finden [189]. Auch für Mg-Dotierung entsprechend $\text{Li}_{1-3x-5y}\text{Mg}_{4x}\text{Ta}_{1-x+y}\text{O}_3$ beobachteten Huanosta *et al.* bei Messungen im Temperaturbereich zwischen etwa 600–800 K, dass die Cole-Cole-Plots ihrer Impedanzdaten zwei nur schlecht separierbare Anteile mit sehr ähnlichen Relaxationszeiten $\tau_{\text{RC}} = RC$ [181].

²In $\epsilon'(\omega)$ -Spektren ist der Polarisierungseffekt ebenfalls sehr deutlich sichtbar.

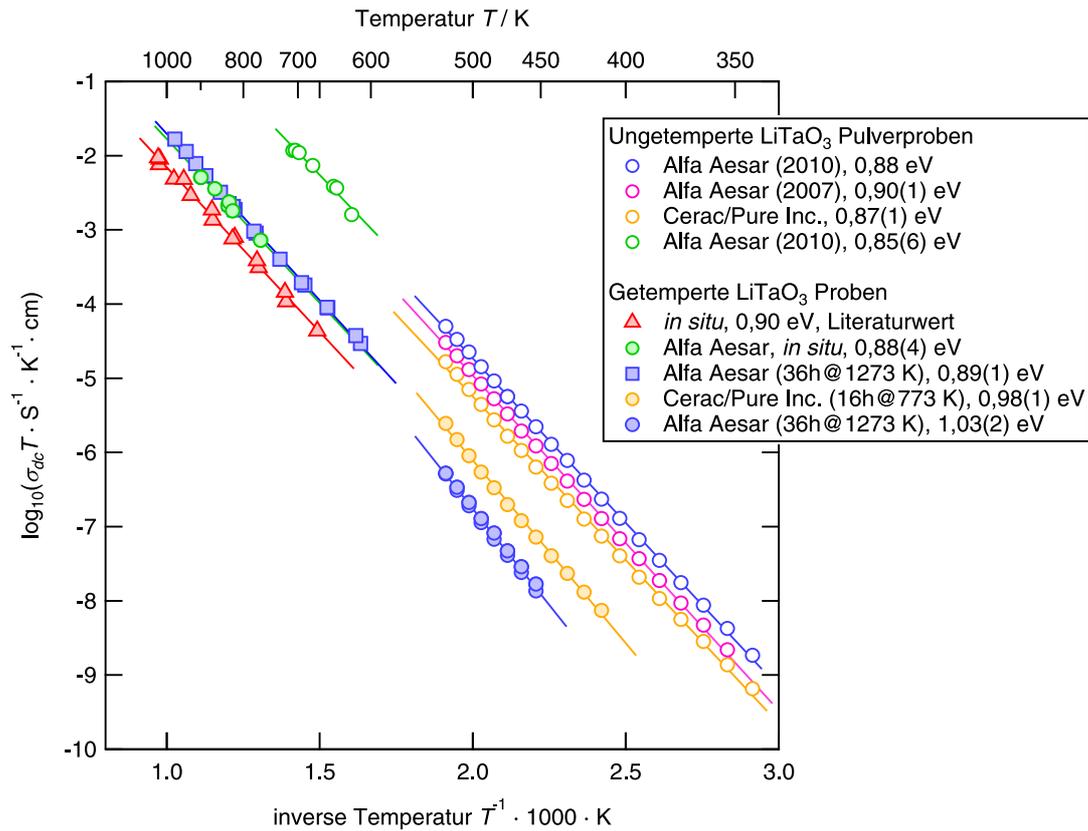


Abbildung (6.6) Arrheniusdarstellung der Gleichstromleitfähigkeiten σ_{dc} verschiedener LiTaO_3 -Proben. Die Messungen für $T \leq 523 \text{ K}$ wurden am Novocontrol Concept 80 mit der ZGS-Messzelle durchgeführt. Bei höheren Temperaturen wurde auf die HP 4192A-Impedanzbrücke mit Selbstbau-Zelle zurückgegriffen. Es wurde jeweils in trockener N_2 -Atmosphäre gemessen. Der Einfluss eines Temperschrittes auf die Leitfähigkeit der Proben wurde sowohl für eine *in-situ*- als auch eine *ex-situ*-Behandlung untersucht. Zum Vergleich sind weiterhin veröffentlichte Ergebnisse von Wilkening *et al.* aus Ref. 197 gezeigt.

Gleichstromleitfähigkeit Nahezu unabhängig von der Diskussion um die Anpassbarkeit der aufgezeichneten Impedanzspektren ist die Tatsache, dass sich aus den beobachteten Leitfähigkeitsplateaus bei tiefen Frequenzen auf die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} des kompaktierten Probenmaterials schließen lässt. Der Polarisierungseffekt an den Elektroden kann für alle gemessenen Proben von LiTaO_3 ausreichend gut von den σ_{dc} bestimmenden Effekten getrennt werden, so dass sich die in Abb. (6.6) gezeigte Arrheniusdarstellung ergibt. Diese Grafik fasst die Ergebnisse aller Messreihen zusammen.

Die Leitfähigkeiten der ungetemperten Proben von Alfa Aesar (gekauft 2007 und 2010) unterscheiden sich um weniger als Faktor zwei, wobei die Aktivierungsenergien mit 0,88 eV und 0,90(1) eV fast gleich sind. Auch das Material von Cerac/Pure Inc. zeigt sehr ähnliches Verhalten mit und $E_A = 0,87(1) \text{ eV}$

und wiederum weniger als Faktor zwei geringeren Leitfähigkeiten. Eine signifikante Chargen- oder Herstellerabhängigkeit besteht also nicht.

Im Gegensatz dazu ändert sich σ_{dc} deutlich, wenn die Proben vor dem Kontaktieren im Ofen getempert werden. Beispielsweise nimmt durch Behandlung bei 773 K für 16 Stunden die Leitfähigkeit des Materials von Cerac/Pure Inc. um etwa eine Größenordnung ab und die Aktivierungsenergie steigt auf 0,98(1) eV. Eine Behandlung des LiTaO₃-Pulvers von Alfa Aesar bei höherer Temperatur von 1273 K für 36 Stunden führt sogar auf eine Verringerung der Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen und eine Aktivierungsenergie von 1,03(2) eV. Der Vorfaktor in der Arrheniusbeziehung bleibt dabei erhalten. Damit ist deutlich, dass $\sigma_{dc}(T)$ selbst bei mikrokristallinem Ausgangsmaterial signifikant von der Temperaturgeschichte abhängt.

Wird ungetempertes LiTaO₃-Pulver von Alfa Aesar bei $T > 700$ K vermessen, so kann bei weiterer Temperaturerhöhung ein Absinken der dc-Leitfähigkeit beobachtet werden. Nach einigen Stunden bei $T \approx 800$ K beträgt der Unterschied knapp zwei Größenordnungen und verbleibt danach auf diesem Niveau. Der bereits beschriebene Effekt einer Temperaturbehandlung lässt sich also auch *in-situ* beobachten. Zum Vergleich wurde weiterhin *ex-situ* temperaturbehandeltes Material (1273 K, 36 h) im selben Temperaturbereich vermessen und die gleichen Leitfähigkeiten gefunden.

6.3. Zusammenfassung zum System LiTaO₃

Vergleich der Messergebnisse mit Literaturdaten Aus den Motional Narrowing der ⁷Li-NMR-Resonanz von nicht getempertem LiTaO₃ lässt sich eine Aktivierungsenergie von 0,75(8) eV ableiten. Dies entspricht etwa den Aktivierungsenergien der Gleichstromleitfähigkeiten unbehandelter Pulverproben (kompaktiert) desselben Materials (0,85(6) eV) und anderer Chargen (0,87(1) – 0,90(1) eV). In den ⁷Li-NMR-SGR-Messungen wurde auf den Tieftemperaturflanken nur eine Aktivierungsenergie von 0,3 – 0,4 eV beobachtet. Wird die schwache Frequenzabhängigkeit im Rahmen einer Spektraldichtefunktion wie in Gl.(5.4) berücksichtigt, so ist auf der frequenzunabhängigen Hochtemperaturflanke $E_A = 1,5 \pm 0,2$ eV zu erwarten.

In diesem Bereich liegt auch die in einigen Studien an LiTaO₃-Einkristallen gefundene Aktivierungsenergie. Sinclair *et al.* beobachteten entlang der polaren *c*-Achse Leitfähigkeiten mit $E_A = 1,27$ eV und ordneten diesen Wert der langreichweitigen Li-Migration zu. Bei den oben genannten Messungen zum internen Feld in LiTaO₃ wurden zusätzlich auch Leitfähigkeiten bestimmt, die mit 1,55 eV aktiviert waren. Jedoch wurde dabei nicht mit den in der Impedanzspektroskopie üblichen geringen Spannungen $V \approx 25$ mV (d. h. $Ve < k_B T$ bei Raumtemperatur), sondern mit 2,5 kV angeregt, so dass die Antwort des Systems nicht mehr als linear angesehen werden darf.

Geringere Aktivierungsenergien von 1,10 eV und 1,20 eV wurden für andere LiTaO₃-Einkristalle entlang und senkrecht zur polaren Achse gefunden [184]. In diesem Bereich liegen auch E_A keramischer Proben mit Li₂O-Gehalten zwischen 44 mol% und 50 mol% [189]. Letztere wurden für zehn Tage bei 1423 K gesintert. Dies ist erheblich länger und nochmals 150 K höher als die Behandlung einiger Proben in dieser Arbeit. Die in Abschnitt (6.2) dargestellten Versuche zeigen sehr deutlich, dass sich mit der Temperaturbehandlung die Aktivierungsenergie erhöht. Es ist zu erwarten, dass auch für das hier verwendete Material noch stärkere Effekte auftreten können.

Ausblick Von nanokristallinem LiTaO₃ ist bekannt, dass es wie auch LiNbO₃ eine stark strukturabhängige Li-Diffusivität besitzt [120, 197]. Die im Vergleich von mikro- und nanokristallinem Material erwiesene Erhöhung der Li-Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen konnte in dieser Arbeit in abgeschwächter Form auch beim Vergleich von gesinterten Tabletten und ausschließlich kompaktiertem mikrokristallinen Pulver beobachtet werden. Der Vergleich veröffentlichter Ergebnisse weist darauf hin, dass bei genügend langer Temperaturbehandlung die langreichweitige Migrationsenergie von Li in keramischen Proben der in Einkristallen nahe kommt. Der Vergleich mit den Ergebnissen der NMR-Relaxometrie im rotierenden System zeigt, dass mit dieser Methode im Temperaturbereich über 1000 K die SGR-Hochtemperaturflanke zugänglich sein sollte, deren Aktivierungsenergie der des Li⁺-Ionen-Transports in LiTaO₃-Einkristallen entspricht. Dies stellt besondere Anforderungen an die Messausrüstung und benötigt spezielle Lösungen bezüglich der Proben-temperierung. Auch für LiTaO₃ bietet es sich an – analog zu den vergleichenden Studien an LiNbO₃ – SIMS und Neutronenreflektometrie mit den hier gezeigten Spektroskopiemethoden weiter zusammenzuführen.

7. Korrelation der Li-Bewegung in mikro- und nanokristallinem Li_2C_2

Einführung Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der spektroskopischen Untersuchung von Lithium(übergangs)metalloxiden. Dieses Kapitel hingegen beleuchtet die Spektroskopie an Li_2C_2 , also einem binären Carbide, und hat daher gewissermaßen eine Sonderstellung. Die NMR-Spektroskopie an Lithium-Kohlenstoff-Verbindungen ist keineswegs neu. Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten zu den Lithium-Graphit-Interkalationsverbindungen (Li-GICs, lithium graphite intercalation compounds) LiC_6 und LiC_{12} [199–205]. Im Gegensatz zu diesen stabilen kohlenstoffreichen Systemen sind die binären lithiumreichen Carbide Li_4C , Li_6C_2 , Li_8C_3 , Li_4C_3 und Li_4C_5 metastabil, so dass sie sich bei erhöhten Temperaturen zersetzen [206–208]. Dabei entsteht Lithiummetall und das stabile Li_2C_2 . Lithiumcarbid lässt sich direkt aus den Elementen darstellen. Neben der Synthese im Lichtbogenofen, die in Ref. 206 beschrieben ist, kann Graphit oder amorphe Kohle bei 1073 K–1173 K in Lithiumdampf zu Li_2C_2 umgesetzt werden.

Ältere Studien an Li_2C_2 umfassen Versuche zur Synthese sowie zur Strukturklärung [209, 210]. Die zunächst angenommene monokline Kristallstruktur hat sich nicht bestätigt und es konnte gezeigt werden, dass Li_2C_2 eine orthorhombische Struktur der Raumgruppe $Immm$ besitzt [211, 212]. Die orthorhombische Li_2C_2 -Modifikation wandelt sich bei $T \gtrsim 693\text{ K}$ langsam in die kubische Modifikation der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ um und besitzt dann Antifluoridstruktur [206]. Aus den Röntgenbeugungsexperimenten ist weiterhin bekannt, dass beide Modifikationen bis $T \gtrsim 832\text{ K}$ gemeinsam vorliegen. Dieser Phasenübergang ist vollständig reversibel.

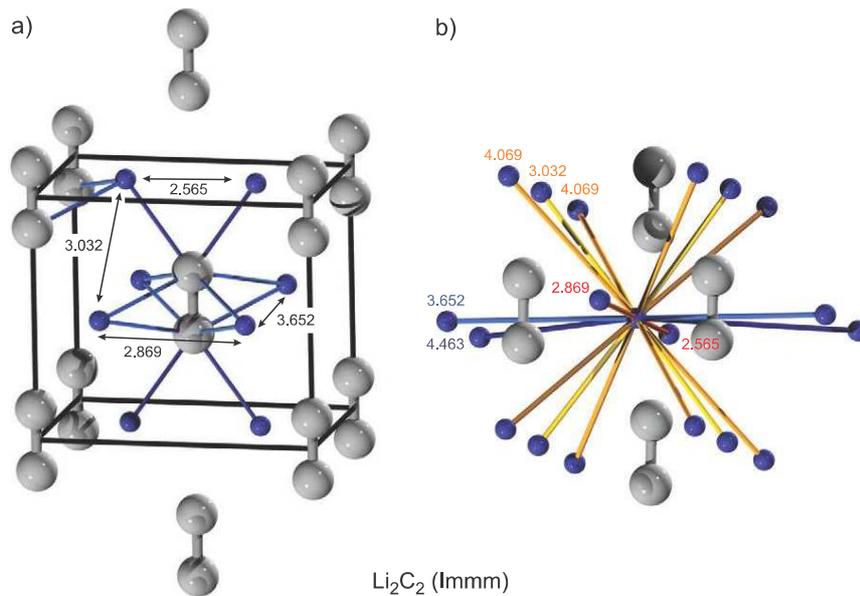


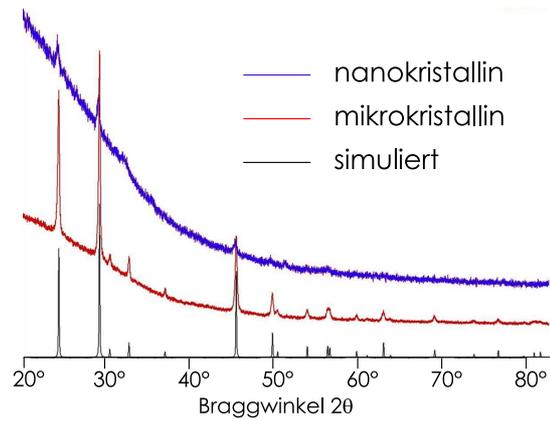
Abbildung (7.1) (a) Kristallstruktur der orthorhombischen (Raumgruppe *Immm*) Tieftemperaturmodifikation von Li₂C₂. Die Kohlenstoffatome (graue Kugeln) sitzen auf der *4g*-Position und bilden jeweils Paare mit kleinem Abstand von nur 1,2 Å. (b) Die Lithiumatome (*4j*-Position, blaue Kugeln) besitzen einen mittleren Abstand von etwa 3 Å zueinander, jedoch variiert der Li-Li-Abstand verhältnismäßig stark und liegt zwischen 2,6 Å und 4,5 Å.

J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 245901 –
 Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

Struktur In Abb. (7.1) ist die orthorhombische Einheitszelle der Tieftemperaturmodifikation von Li₂C₂ abgebildet. Die Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten und hat entsprechend den Gitterparametern $a = 365,20(1)$ pm, $b = 483,12(2)$ pm, $c = 543,44(1)$ pm ein Volumen $V = 0,09588(1)$ nm³ [206]. Auffällig sind die geringen Abstände der C-Atome, die paarig auf den Ecken der Einheitszelle sowie in deren Zentrum sitzen. Mit nur etwa 120 pm entspricht der C-C-Abstand dieser Hantel-ähnlichen Paare etwa dem einer C-C-Dreifachbindung [206]. Der kovalente Bindungscharakter des Acetylens bleibt bei der Reaktion mit Lithium also zumindest für die Kohlenstoffpaare erhalten. Gleiches gilt für andere Alkalimetallacetylide, wobei sich mit ¹³C-NMR der Einfluss verschiedener Kationen auf die Ladungsverteilung und somit auf die chemische Verschiebung der ¹³C-NMR-Resonanz zeigen lässt [213].

Ziel der Untersuchungen Die Li-Transportparameter in Li₂C₂ sollen charakterisiert werden. Dabei steht neben dem Vergleich der Ergebnisse aus NMR- und impedanzspektroskopischen Messungen auf Basis der zu Grunde liegenden Korrelationsfunktionen auch der Einfluss der Nanostrukturierung des Materials auf die Li-Dynamik im Vordergrund.

Abbildung (7.2) XRDP vom nano- und mikrokristallinem Li_2C_2 sowie ein simuliertes Diffraktogramm. (Erhalten durch Prof. U. Ruschewitz)



7.1. Herstellung von mikro- und nanokristallinem Li_2C_2

Die Messungen an Lithiumcarbid Li_2C_2 wurden an zwei Proben durchgeführt, die beide in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz an der Universität Köln hergestellt wurden. Auf die Synthese soll kurz eingegangen werden.

Mikrokristalline Probe Zur Herstellung von mikrokristallinem Li_2C_2 wird Lithiummetall und Graphit in eine Ta-Ampulle gegeben, diese evakuiert und im Lichtbogenofen zugeschweißt. Nachdem diese Ampulle wiederum in eine Quarzampulle eingeschmolzen wurde, findet die eigentliche Reaktion im konventionellen Ofen statt. Die Reaktionstemperatur von 1073 K wird in 2 Stunden angefahren und für 16 Stunden gehalten. Nach Erkalten der Ampulle kann in Schutzgasatmosphäre das gräuliche Li_2C_2 entnommen werden. Die Phasenreinheit der Probe wurde über Röntgendiffraktometrie überprüft. Der Vergleich von simuliertem und gemessenem Röntgendiffraktogramm (X-ray powder diffraction pattern, XRPD) in Abb. (7.2) zeigt, dass auf diesem Syntheseweg die orthorhombische Modifikation von Li_2C_2 erhalten wird. Das XRPD der in dieser Arbeit vermessenen mikrokristallinen Probe ist in Abb. (7.3) gezeigt. Aus den Reflexbreiten lässt sich abschätzen, dass die mittlere Kristallitgröße im Bereich einiger Mikrometer liegt.

Nanokristalline Probe Die Herstellung nanokristallinen Lithiumcarbids läuft in zwei Schritten ab. Zunächst wird Lithiummetall in einem gekühlten Rundkolben (Bad aus Isopropanol und Trockeneis) in Ammoniak NH_3 gelöst. Es bildet sich eine farbige Elektriz-Lösung, durch die unter Rühren Acetylen gas C_2H_2 geleitet wird. Dabei entfärbt sich die Lösung innerhalb von etwa 2 Stunden, womit die Reaktion abgeschlossen ist. Nach Verdampfen des Ammoniaks bleibt ein Feststoff zurück, der im Röntgendiffraktogramm amorph erscheint, d. h. keine Reflexe zeigt, siehe Abb. (7.3). Diese Art der Darstellung erklärt, warum

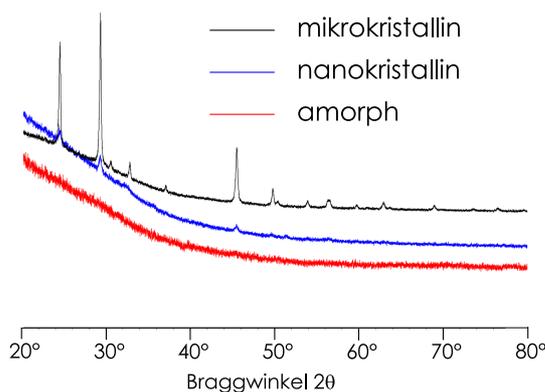


Abbildung (7.3) Vergleich der XRPD von mikrokristallinem Li_2C_2 , dem nanokristallinem Material und dem amorphen Precursor der nanokristallinen Probe. Dies sind die Pulverdiffraktogramme der spektroskopisch vermessenen Lithiumcarbid-Proben. (Erhalten durch Prof. U. Ruschewitz)

Li_2C_2 auch Lithiumacetylid genannt wird. Nach 16 Stunden im Ofen bei 623 K hat die Kristallisation des Materials eingesetzt und es werden Röntgenreflexe beobachtet, die an den Positionen der stärksten Reflexe des orthorhombischen Li_2C_2 zu finden sind. Aufgrund der geringen Reflexanzahl lässt sich die mittlere Kristallitgröße jedoch nur mit großer Unsicherheit bestimmen. Eine grobe Abschätzung weist auf etwa 50 nm mittlere Kristallitgröße hin.¹ Daher wird diese Probe hier als nanokristallines Li_2C_2 bezeichnet. Es sei angemerkt, dass amorphe Anteile nicht ausgeschlossen werden können. Der erhöhte Untergrund der Zählrate legt dies nahe, wobei auch ein schlecht eingestellter Primärstrahlfänger im Diffraktometer diesen Effekt auslösen kann.

7.2. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Li_2C_2

Für die impedanzspektroskopischen Messungen an Lithiumcarbid wurde das Pulver in Argonatmosphäre mit einem uniaxialen Druck von 1 GPa kompaktiert. Die Elektroden wurden nicht nachträglich aufgebracht, sondern bereits beim Pressvorgang durch feines Platinpulver (Merck, 99%) auf beiden Stempelseiten mit dem Probenmaterial verbunden. Sowohl das mikro- als auch das nanokristalline Pulver konnten dem Pressset ohne Wartezeit als kompakte Tablette entnommen und in die Messzelle eingesetzt werden. Beim Transport der befüllten Zelle und den anschließenden Messungen wurde Luftausschluss durch ständige Spülung mit Argongas (Linde, 99,999%) gewährleistet. Die Proben wurden im Temperaturbereich zwischen 350 K und 600 K am HP 4192A vermessen.

¹Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. U. Ruschewitz

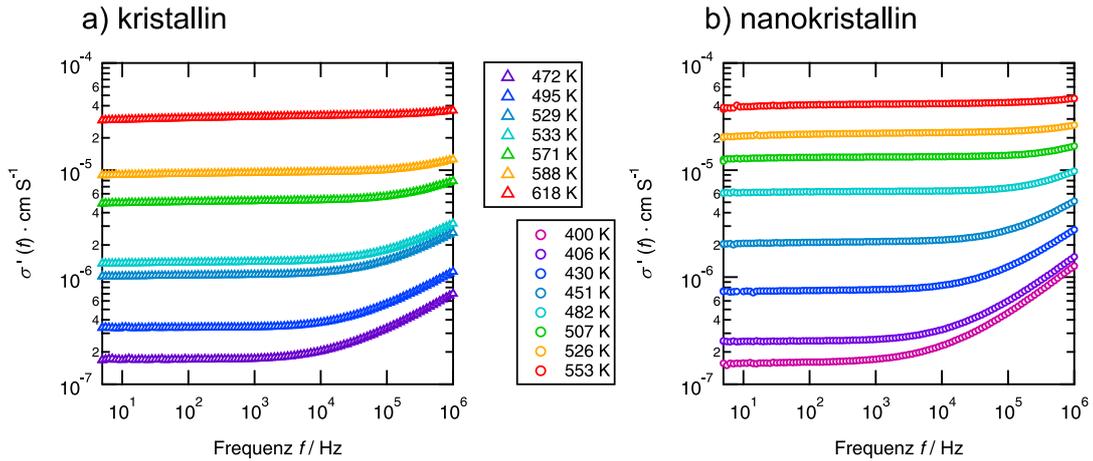


Abbildung (7.4) Leitfähigkeitsspektren $\sigma'(\omega/2\pi)$ von Lithiumcarbid Li_2C_2 für ausgewählte Temperaturen. Die Spektren von mikro- (a) und nanokristallinem (b) Li_2C_2 zeigen jeweils dc-Plateaus bei geringen und dispersives Verhalten bei hohen Frequenzen. Polarisierungseffekte an den Elektroden werden in dieser Darstellung nicht beobachtet.

Leitfähigkeits- und Permittivitätsspektren

Abb. (7.4a) zeigt Leitfähigkeitsspektren $\sigma'(\omega/2\pi)$ von mikrokristallinem Li_2C_2 zwischen 472 K und 618 K. Bei hohen Frequenzen wird das typische dispersive Verhalten beobachtet, während in Bereich niedriger Frequenzen ein Plateauwert erreicht wird. Die Spektren lassen sich mit einem Potenzgesetz der Form

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{\text{dc}} + \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) = \sigma_{\text{dc}} + A_\sigma \omega^n \quad \text{mit} \quad \chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad (7.1)$$

anpassen, wobei $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ die Vakuumpermittivität ist [214]. Dabei gibt der Exponent n die Frequenzabhängigkeit im Bereich der Dispersion und σ_{dc} die dc-Leitfähigkeit wieder. Der Imaginärteil $\chi''(\omega) = -\Im(\hat{\chi}(\omega))$ der Suszeptibilität $\hat{\chi}(\omega)$ wird dielektrischer Verlust genannt. Bei dieser Art der Anpassung wird vorausgesetzt, dass die von Jonscher veröffentlichten Arbeiten – siehe Ref. 20 – zur universellen dielektrischen Antwortfunktion auch hier gültig sind. Im gemessenen Frequenz- und Temperaturbereich scheint dies für Li_2C_2 der Fall zu sein. Beim mikrokristallinen Li_2C_2 liegt n im Bereich 400 K–500 K zwischen 0,49 und 0,57, darüber ist die Bestimmung schwierig, da sich das Einsetzen des dispersiven Verhaltens zu weit in den nicht mehr erfassten Hochfrequenzbereich verschiebt.

Die beim mikrokristallinen Li_2C_2 gemachten Beobachtungen lassen sich auf das nanokristalline Material übertragen. Wie in Abb. (7.4b) gezeigt, haben die Spektren die selbe Form und es ist ebenfalls eine Beschreibung von $\sigma'(\omega)$ mit Gl. (7.1) möglich. Wenn die $\sigma'(\omega/2\pi)$ -Spektren zwischen 350 K und 430 K angepasst werden, ergeben sich sehr ähnliche Exponenten $0,53 \geq n \geq 0,56$ wie im Falle der mikrokristallinen Probe.

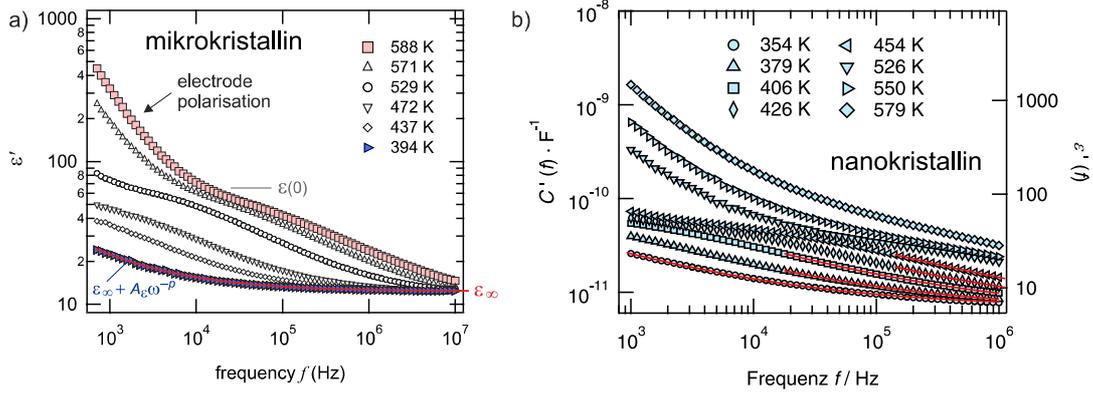


Abbildung (7.5) Spektren des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der komplexen Permittivität von Li_2C_2 in doppeltlogarithmischer Darstellung. (a) zeigt die Ergebnisse vom mikrokristallinen Material. Besonders bei niedrigen Temperaturen lässt sich $\epsilon'(\omega)$ nach Gl. (7.3) mit einem Potenzgesetz gut anpassen. Bei höheren T treten zusätzliche Polarisationseffekte an den Elektroden auf, die sich durch hohe Permittivität zeigen. In (b) sind Spektren des nanokristallinen Lithiumcarbids gezeigt.

J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 245901 –
 Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

Die komplexe Permittivität $\hat{\epsilon}(\omega)$ hängt mit der komplexen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ über

$$\hat{\epsilon}(\omega) = i\omega\epsilon_0\hat{\sigma}(\omega) \quad (7.2)$$

zusammen. Durch diese einfache Abhängigkeit kann $\hat{\epsilon}(\omega)$ ebenfalls durch ein Potenzgesetz der Form

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + A_\epsilon\omega^{-p} \quad (7.3)$$

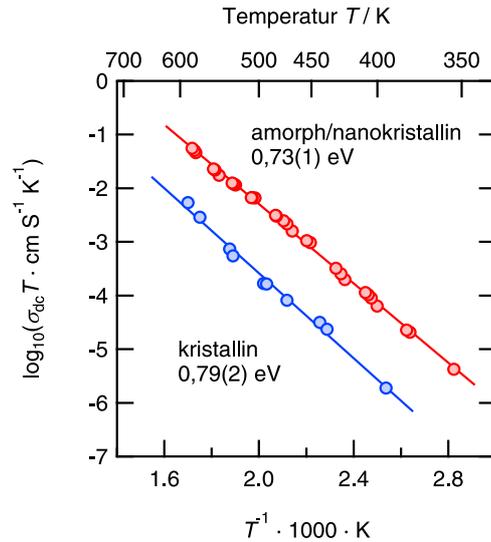
ausgedrückt werden [214]. Dabei ist $\epsilon_\infty \equiv \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega)$ das Hochfrequenzlimit der reellen Permittivität. Im Falle des mikrokristallinen Li_2C_2 ergibt sich $\epsilon_\infty = 12,3$, bei der nanokristallinen Probe wird ein etwas geringeres $\epsilon_\infty = 6,3$ gefunden. Die $\epsilon'(\omega)$ -Spektren des mikro- und nanokristallinen Li_2C_2 sind in Abb. (7.5) gezeigt und nach Gl. (7.3) angepasst worden. In beiden Fällen ist die Bestimmung des Parameters p im Bereich hoher Temperaturen schwierig, da dort die Polarisationseffekte an den blockierenden Elektroden die Spektren dominieren. Beim mikrokristallinen Material wird mit $p = 0,5$ ein ähnlicher Exponent wie im Nanomaterial mit 0,45 gefunden.

Innerhalb der Theorie von der universellen dielektrischen Antwort folgt aus Gl. (7.1) und Gl. (7.3) – siehe auch Ref. 214 – das Verhältnis

$$\frac{\omega(\epsilon - \epsilon_\infty)}{\sigma - \sigma_0} = \frac{A_\epsilon}{A_\sigma}\omega^{1-n-p} = \tan(n\pi/2) = \frac{\chi'(\omega)}{\chi''(\omega)} \quad \text{mit} \quad (7.4)$$

$$A_\epsilon = A_0 \sin(n\pi/2), \quad A_\sigma = A_0 \cos(n\pi/2) \quad \text{und} \quad p + n = 1.$$

Abbildung (7.6) Arrheniusplot der dc-Leitfähigkeiten σ_{dc} von Li_2C_2 , die aus $\sigma'(\omega/2\pi)$ -Spektren (siehe auch Abb. (7.4)) abgelesen wurden. Bei der nanokristallinen Probe ist die Gesamtleitfähigkeit etwa eine Größenordnung höher als im Falle der mikrokristallinen Probe, wobei sich eine mit 0,73(1) eV im Vergleich zu 0,79(2) eV geringere Aktivierungsenergie zeigt.



Beim mikrokristallinen Li_2C_2 wird letzteres mit $n = p = 0,5$ erfüllt. Auch für das nanokristalline Material zeigt sich mit $n = 0,55$ und $p = 0,45$, dass die Anpassungen der $\hat{\sigma}(\omega)$ - und $\hat{\epsilon}(\omega)$ -Spektren äquivalente Exponenten zur Beschreibung des dispersiven Verhaltens liefern. Der Vollständigkeit halber sei gesagt, dass die Berechnung von $\tan(n\pi/2)$ nach Gl. (7.4) für mikro- Li_2C_2 tatsächlich auf einen fast konstanten Wert von $\tan(n\pi/2) \approx 1$ führt, was $n = 0,5$ entspricht. Im folgenden Abschnitt wird darauf eingegangen, wie korrelierte Ladungsträgerbewegung sich auf diese Exponenten auswirkt.

Gleichstromleitfähigkeit Die gemessenen Leitfähigkeitsspektren in Abb. (7.4) zeigen gut ausgeprägte dc-Plateaus. Werden die Plateauwerte ausgelesen und gegen die inverse Temperatur aufgetragen, ergeben sich sowohl für das mikro- als auch das nanokristalline Material jeweils eine einfache Arrheniusgerade, siehe Abb. (7.6). Die dc-Leitfähigkeit σ_{dc} von mikrokristallinem Li_2C_2 zeigt eine Aktivierungsenergie von 0,79(2) eV und liegt im Temperaturbereich von 394 K und 588 K zwischen $5 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ und $1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$. Im Vergleich dazu werden bei der nanokristallinen Probe etwa eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten erhalten. Diese liegen für $354 \text{ K} \leq T \leq 582 \text{ K}$ zwischen $1 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ und $1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$. Die zugehörige Aktivierungsenergie verringert sich durch die Nanostrukturierung auf 0,73(1) eV.

Modulusdarstellung und Relaxation des elektrischen Feldes

Im Allgemeinen weist dispersives Verhalten der Leitfähigkeit eines Systems darauf hin, dass dem Ladungstransport darin nicht eine zufällige und unkorrelierte Teilchenbewegungsprozesse (Random Walk) zu Grunde liegt [215]. Im Falle eines Random Walks der Ladungsträger wäre nämlich Debyeverhalten zu erwarten, d. h. eine einfach-exponentielle Relaxation des inneren elektrischen Feldes $E(t)$ des Leiters mit

$$E(t) = E(0)\phi(t) = E(0) \exp(-t/\tau) \quad (7.5)$$

bei konstantem Verschiebungsfeld [53, 216]. Dies führt sowohl auf eine frequenzunabhängige reelle Leitfähigkeit als auch Permittivität [217]. $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ ist dabei die Relaxationsfunktion des elektrischen Feldes. Der sogenannte elektrische Modulus $\hat{M}(\omega) \equiv 1/\hat{\epsilon}$ ist dem Inversen der komplexen Permittivität äquivalent und lässt sich durch Laplacetransformation der Relaxationsfunktion $\phi(t)$ berechnen [217–219]:

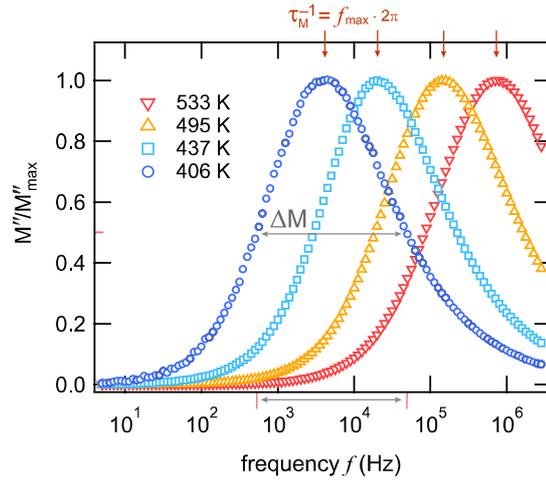
$$\epsilon_\infty \hat{M}(\omega) = 1 - \int_0^\infty dt \exp(-i\omega t) \left(-\frac{d\phi}{dt}\right) \quad (7.6)$$

Für ein einfach-exponentielles Relaxationsverhalten $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ wird dann ein symmetrischer Moduluspeak $M''(\omega)$ mit einer Halbwertsbreite von 1,14 Dekaden erhalten. Bei der Moduluspektroskopie realer Systeme werden jedoch meist breitere und unsymmetrische Peaks beobachtet [217]. Ein dies wiedergebender Modulus $\hat{M}(\omega)$ wird durch Transformation einer gestreckt-exponentiellen Relaxationsfunktion (KWW-Funktion) $\phi_\beta(t) = \exp(-t/\tau)^\beta$ erhalten [53, 216]. Ein Streckfaktor $0 < \beta < 1$ spiegelt dabei die Abweichung vom Debyeverhalten wieder. Numerische Lösungen der entsprechenden Laplacetransformationen wurden von Moynihan *et al.* tabelliert [54]. Beim hier untersuchten mikrokristallinen Li_2C_2 wird in den $M''(\omega)$ -Spektren eine Frequenzbreite (fwhm) von 1,95 Dekaden gefunden, siehe Abb. (7.7). Diese entspricht nach den Moynihan-Tabellen einem Streckfaktor von $\beta = 0,55$ und ist damit dem in Leitfähigkeits- und Permittivitätsspektren gefundenem $n = 0,5$ ähnlich. Dieser Vergleich der Parameter erscheint zulässig, denn beide charakterisieren die Frequenzabhängigkeit und Korrelation der dielektrischen Antwort. Zudem ist der dargestellte Modulusformalismus mit dem Konzept der universellen dielektrischen Antwort eng verwandt, wenn auch nicht äquivalent [214, 216, 220].

Relaxationsraten Die dielektrische Antwort kann durch verschiedene Relaxationsraten quantifiziert werden. In der Modulusdarstellung in Abb. (7.7) kann am Maximum des $M''(\omega)$ -Peaks eine die charakteristische Rate τ_M^{-1} bestimmt werden, siehe Abb. (7.7). Für das mikrokristalline Li_2C_2 zeigt τ_M^{-1} Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von 0,74(3) eV. Weiterhin kann die mittlere Leitfähigkeitsrelaxationsrate $\langle \tau_\sigma^{-1} \rangle = \sigma_{\text{dc}}/(\epsilon_0 \epsilon_\infty) = \int \phi(t) dt$ aus der dc-Leitfähigkeit berechnet werden [59]. Für mikro- Li_2C_2 ist diese Rate um eine halbe Größenordnung kleiner als τ_M^{-1} , zeigt aber mit 0,74(2) eV die gleiche

Abbildung (7.7) Normierte $M''(\omega/2\pi)$ -Spektren von mikrokristallinem Li_2C_2 . Es wird eine Halbwertsbreite von knapp zwei Größenordnungen auf der Frequenzachse beobachtet. Für die dem komplexen Modulus zu Grunde liegende Relaxationsfunktion bedeutet dies einen Streckfaktor von etwa 0,55. An den $M''(\omega/2\pi)$ -Maxima können charakteristische Peakfrequenzen $\tau_M^{-1} = 2\pi f_{\text{max}}$ abgelesen werden.

J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 245901
– Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry



Aktivierungsenergie. Die Relaxationszeit τ des elektrischen Feldes $\phi(t)$ ist mit der mittleren Leitfähigkeitsrelaxationszeit über $\langle\tau_\sigma\rangle = \beta^{-1}\Gamma(\beta^{-1})\tau$ verknüpft. Dabei ist Γ die Gammafunktion [24] und β der Streckparameter der Korrelationsfunktion. Für ein einfach-exponentielles $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ ist wegen $\Gamma(1) = 1$ die Leitfähigkeitsrelaxationszeit gleich der Relaxationszeit τ . Doch selbst für das hier gefundene $\beta = 0,55$ ist der Unterschied mit $\langle\tau_\sigma\rangle/\tau = 1.1$ gering.

7.3. ^7Li -NMR-Messungen an Li_2C_2

NMR-spektroskopische Messungen an ^7Li in mikro- und nanokristallinem Li_2C_2 wurden in zwei verschiedenen externen Magnetfeldern der Flussdichten 4,7 T und 9,4 T bei den entsprechenden NMR-Resonanzfrequenzen $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz und 155,5 MHz durchgeführt. Am 4,7 T-Magneten (MSL 100) wurde ein kommerzieller Bruker-Probenkopf (bis max. 500 K) mit Teflonspulenträger verwendet, der eine typische $\pi/2$ -Pulslänge von $9 \mu\text{s}$ zeigte. Kürzere Pulsdauern von weniger als $3 \mu\text{s}$ zeigte hingegen der kommerzielle Hochtemperaturprobenkopf mit Keramikeinsatz von Bruker (bis 650 K), der am 9,4 T-Magneten (MSL 400) eingesetzt wurde. ^7Li -NMR-Linienformen und ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten wurden mit der Sättigungspulsfolge aufgezeichnet. Messungen stimulierter ^7Li -Spin-Alignment-Echos wurden mit der Jeener-Broekaert-Pulsfolge aus Anhang B.2 durchgeführt.

Abb. (7.8) zeigt einige der aufgezeichneten statischen ^7Li -NMR-Spektren von mikro- und nanokristallinem Li_2C_2 im Vergleich. Ein strukturierter Quadrupolfuß wird in beiden Fällen beobachtet, d. h. auch im nanokristallinen Fall bleibt die Nahordnung erhalten. Beim mikrokristallinen Material verringert sich die Quadrupolkopplungskonstante C_q zwischen 291 K und 623 K leicht von etwa 52 kHz auf 45 kHz [221]. Die hier zusätzlich durchgeführten Messung an nanokristallinem Material zeigen bereits bei geringen Temperaturen von 133 K ein kleineres $C_q = 46,5$ kHz, das sich bis $T = 533$ K nur geringfügig auf 45 kHz verringert.

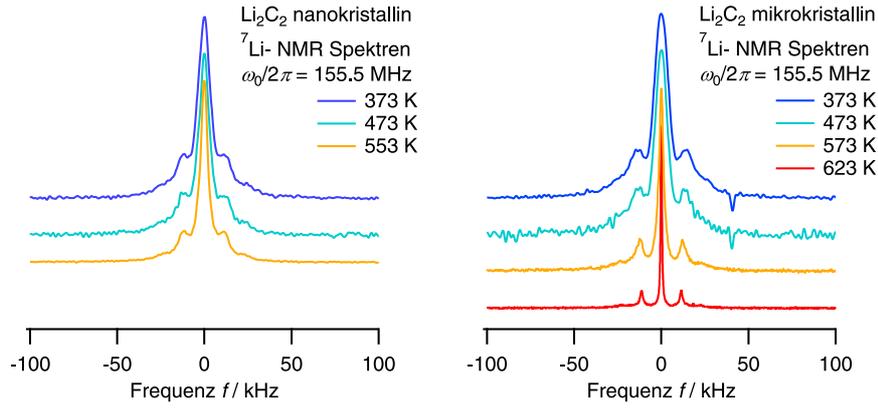


Abbildung (7.8) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von Lithiumcarbidge, aufgenommen bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz Resonanzfrequenz. Sowohl in mikrokrystalliner als auch in nanokrystalliner Form zeigt Li_2C_2 ein typisches Pulverspektrum. Die quadrupolare Kopplung nimmt bei Temperaturerhöhung ab, wodurch die Satelliten näher an die Zentrallinie rücken. Zusätzlich wird beim mikrokrystallinen Material für $T \gtrsim 450$ K die Ausmittlung der dipolaren Wechselwirkung beobachtet, durch die sich Zentrallinie und Satelliten verschmälern.

Die Temperaturabhängigkeit der fwhm-Breite des ${}^7\text{Li}$ -Zentralubergangs in Spektren mikrokrystallinen Lithiumcarbids ist in Ref. 221 dargestellt. Für $T < 450$ K ist die Zentrallinie knapp 10 kHz breit und verschmälert sich auf etwa 1 kHz bei 623 K. Ganz ähnliches Verhalten wird auch beim nanokrystallinen Li_2C_2 beobachtet. Die Linienbreite im Bereich des starren Gitters ist 10 kHz und das Motional Narrowing setzt für $T \gtrsim 450$ K ein. Messungen bei höheren Temperaturen als $T = 553$ K wurden nicht durchgeführt, um ein Wachstum der Nanokrystallite weitgehend auszuschließen, so dass das Motional Narrowing nicht vollständig erfasst wurde.

${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxometrie

In Abb. (7.9) sind die am mikro- und nanokrystallinem Li_2C_2 gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} gezeigt. Messpunkte stammen aus Transientenanpassungen mit einer gestreckt-exponentiellen Sättigungsfunktion, siehe Gl. (3.1). Das mikrokrystalline Carbidge zeigt bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz für 291 K $\leq T \leq 453$ K eine mit 0,15 eV schwach aktivierte Rate. Bei geringerer Resonanzfrequenz von $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz liegt die Rate in diesem Temperaturbereich nur um einen Faktor 1,5 hohher, d. h. sie steigt sublinear mit der Frequenz, was ein Hinweis auf nicht rein diffusionsinduzierte Raten ist. Zusätzlich zeigt sich für $T \lesssim 380$ ein Abkicken der T_1^{-1} -Raten (77,7 MHz), das auf den zusätzlichen Beitrag eines Relaxationsuntergrundes hindeutet.

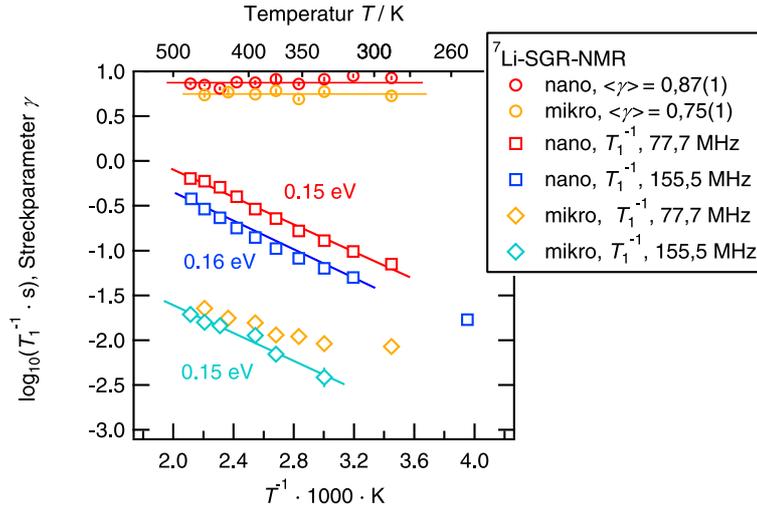


Abbildung (7.9) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxometrie an mikro- und nanokristallinem Li_2C_2 . Die Raten T_1^{-1} wurden in temperaturabhängigen Messungen bei den Resonanzfrequenzen $\omega_0/2\pi = 77,7\text{ MHz}$ und $\omega_0/2\pi = 155,5\text{ MHz}$ bestimmt und sind mit etwa $0,15\text{ eV}$ nur schwach aktiviert. Zusätzlich sind die aus den Transientenanpassungen ($77,7\text{ MHz}$) erhaltenen Streckparameter γ für beide Materialien aufgetragen.

Im Vergleich liegen die Raten T_1^{-1} des nanokristallinen Materials um etwas mehr als eine Größenordnung höher. Bei $155,5\text{ MHz}$ und $77,7\text{ MHz}$ werden mit $0,16\text{ eV}$ bzw. $0,15\text{ eV}$ sehr ähnlich aktivierte Raten gemessen. Anders als bei der mikrokristallinen Probe ergibt sich aus dem Ratenverhältnis eine lineare Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeiten, d. h. bei doppelter Flussdichte ist die Rate halbiert.

Interessant sind die unterschiedlichen Streckparameter γ , die die Magnetisierungstransienten zeigen. Abb. (7.9) zeigt beispielhaft die schwache Temperaturabhängigkeit $\gamma(1/T)$ beider Proben bei $77,7\text{ MHz}$. Der Streckparameter streut um Mittelwerte von $0,75(1)$ (mikro) und $0,87(1)$ (nano). Das Abweichen von einfach-exponentiellem Verhalten $\gamma = 1$ ist zu erwarten, da ${}^7\text{Li}$ als Spin- $2/3$ -Kern häufig hauptsächlich durch die Wechselwirkung seines elektrischen Quadrupolmomentes mit lokalen elektrischen Feldgradienten relaxiert [38]. Bei $\omega_0/2\pi = 155,5\text{ MHz}$ tritt dieser Effekt noch etwas deutlicher auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die zugehörigen Streckparameter in Abb. (7.9) nicht gezeigt. Es wird ein mittleres $\langle\gamma\rangle = 0,92$ in der nanokristallinen Probe und ein deutlich kleineres $\langle\gamma\rangle = 0,76$ beim mikrokristallinen Li_2C_2 gefunden. Diese Beobachtungen sind konsistent mit der geringeren quadrupolaren Kopplung im Nanomaterial, die in den Spektren beobachtet wird. Der daraus resultierende erhöhte Anteil dipolarer Relaxation verschiebt das Verhalten der Transienten mehr in Richtung einfach-exponentieller Relaxation ins Gleichgewicht [32, 37, 38].

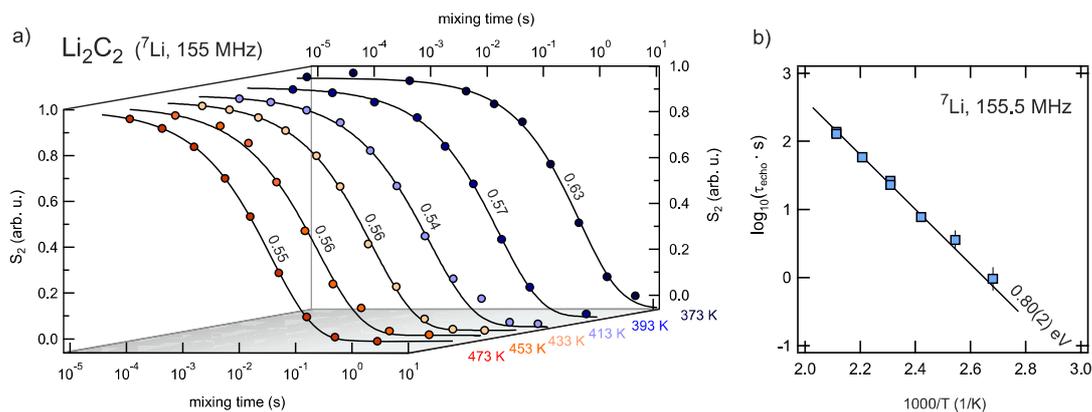


Abbildung (7.10) Ergebnisse der ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen an mikrokristallinem Li_2C_2 bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz. Abb. (a) zeigt den Zerfall der Echoamplitude $S_2(t_m, t_p)$ mit der Mischzeit t_m und für verschiedene Temperaturen. Die Messpunkte wurden mit einer KWW-Funktion (siehe Gl. (7.7)) angepasst, wobei sich Streckfaktoren um etwa 0,55 ergeben (jeweils angegeben). Ein Arrheniusplot der Echozerfallsraten τ_{echo}^{-1} in (b) zeigt, dass diese mit 0,80(2) eV aktiviert ist.

J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 245901 –
 Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR

Aus den Messungen der temperaturabhängigen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienformen und des zugehörigen Motional Narrowings ist bekannt, dass der Bereich des starren Gitters sich sowohl für das mikro- als auch das nanokristalline Li_2C_2 bis etwa $T = 450$ K erstreckt. Aus der Linienbreite von etwa 10 kHz lässt sich daher für $T < 450$ eine Li-Korrelationsrate $< 10^4 \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Genau dies ist der Bereich, in dem die Korrelationsrate mit Spin-Alignment-Echo-Messungen gut erfasst werden kann.

${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echoamplituden $S_2(t_p, t_m)$ wurden bei fester Präparationszeit $t_p = 10 \mu\text{s}$ und für Mischzeiten $10 \mu\text{s} \leq t_m \leq 10 \text{ s}$ aufgezeichnet. Abb. (7.10) zeigt die Ergebnisse der Messungen stimulierter ${}^7\text{Li}$ -NMR-Echos an mikrokristallinem Li_2C_2 bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz. $S_2(t_p, t_m)$ wurde jeweils normiert und zerfällt für $t_m \rightarrow \infty$ auf eine Restkorrelation $S_\infty = 0$. Der Zerfall geschieht in einem Schritt, d. h. zur Anpassung ist eine Funktion der Art

$$S_2(t_m) = \exp(-(t_m \cdot \tau_{\text{echo}}^{-1})^\gamma) \quad (7.7)$$

geeignet. Die dabei erhaltenen Raten τ_{echo}^{-1} zeigen in der Arrheniusdarstellung eine Gerade und sind mit 0,80(2) eV aktiviert. Werden die Messungen bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz durchgeführt, so ergibt sich die sehr ähnliche Aktivierungsenergie von 0,82(4) eV. Ein Plot der zugehörigen Zerfallsraten ist in Abb. (7.11) gezeigt.

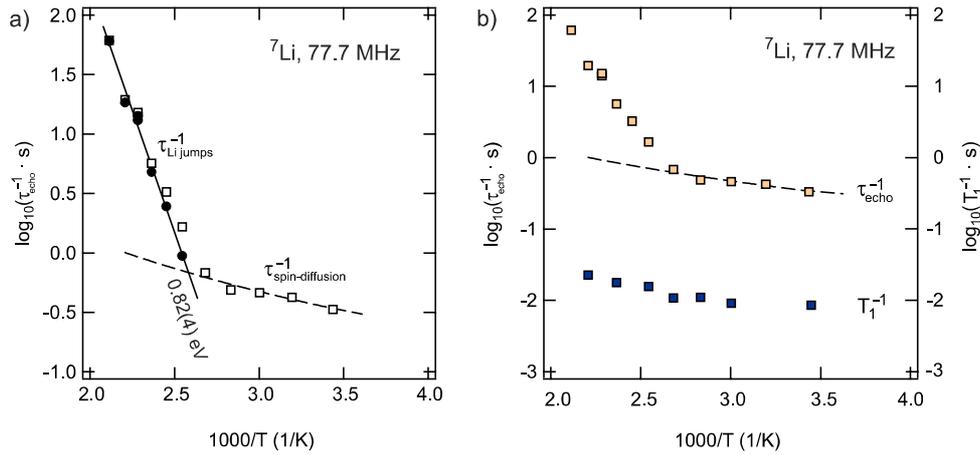


Abbildung (7.11) ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Messungen an mikrokristallinem Li_2C_2 bei $\omega_0/2\pi = 77,7$ MHz. Die Echozerfallsraten wurden bis hinunter zu 291 K bestimmt, siehe Abb. (a), so dass auch der nicht diffusionsinduzierte Untergrundbereich erfasst wurde. Nach Korrektur der Gesamtrate τ_{echo}^{-1} (offene Symbole) wird die Arrheniusgerade der Li-Korrelationsraten (geschlossene Symbole) mit 0,82(4) eV Aktivierungsenergie erhalten. In (b) ist ein Vergleich der SAE-Zerfallsrate mit der SGR-Rate T_1^{-1} gezeigt. Der Unterschied beträgt etwa zwei Größenordnungen.

J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 245901 –
 Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

Die SAE-Zerfallskurven von mikrokristallinem Li_2C_2 erscheinen bei beiden Messfrequenzen deutlich gestreckt. Tatsächlich wird bei 155,5 MHz für $T > 433$ K ein Streckparameter $\gamma \approx 0,55$, bei geringeren Temperaturen $\gamma \gtrsim 0,6$ gefunden. Ein vergleichbarer Trend wird bei 77,7 MHz Messfrequenz beobachtet. Für $T \leq 373$ K, was dem Bereich entspricht, in dem der Echozerfall durch Spindiffusion dominiert, ist der mittlere Streckfaktor $\langle \gamma \rangle = 0,67(1)$, bei höheren Temperaturen wiederum mit $\langle \gamma \rangle = 0,62(1)$ etwas kleiner, und damit dem Wert ähnlich, der in Messungen bei 155,5 MHz gefunden wurde.

Wie sich aus der Temperaturabhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Halbwertsbreiten von nanokristallinem Li_2C_2 ergibt, sollte wie für das mikrokristalline Material die ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR geeignet sein, die besonders langsamen Li-Bewegungsprozesse zu erfassen. Dazu wurden stimulierte Echos für Temperaturen zwischen 173 K und 533 K aufgezeichnet, wobei die Parameter der oben vorgestellten Messungen bei 155,5 MHz beibehalten wurden. Aus den Spin-Alignment-Echos $S_2^{\text{echo}}(t_p, t_m, t)$ wurden die Echoamplituden $S_2(t_p, t_m)$ ausgelesen und nach Gl. (7.7) angepasst. Ein Arrheniusplot der Zerfallsraten τ_{echo}^{-1} ist in Abb. (7.12) gezeigt. Für $T \leq 373$ K ist die Rate schwach temperaturabhängig und nicht Arrhenius-aktiviert. Vielmehr lässt sie sich nach Gl. (5.1) mit einem Potenzgesetz anpassen. Es ergibt sich dabei mit $\alpha = 2,1(1)$ eine quadratische Temperaturabhängigkeit, die auch in den SAE-Messungen am mikrokristallinen Material gefunden wird. Nach

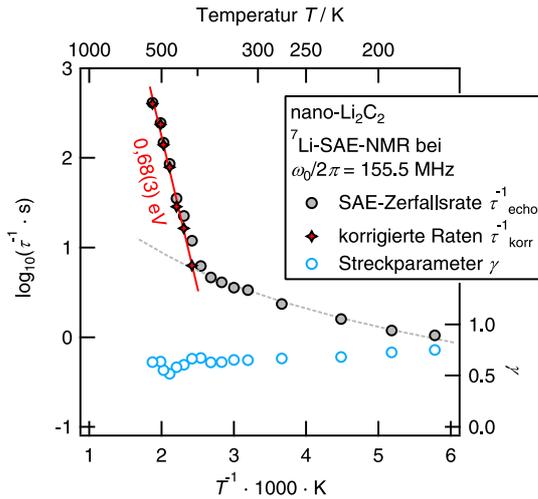


Abbildung (7.12) ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen an nanokrystallinem Li_2C_2 bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz. Die Zerfallsraten τ_{echo}^{-1} wurden zwischen 173 K und 523 K bestimmt. Nach Untergrundkorrektur werden die Li-Korrelationsraten τ_{korr}^{-1} erhalten, die mit 0,68(3) eV aktiviert sind. Die für die Korrektur angepasste Untergrundrate ist durch die graue gestrichelte Linie angedeutet.

Abzug der Rate dieses Untergrunds von der Gesamtrate werden für $T > 373$ K mit 0,68(3) eV aktivierte Li-Korrelationsraten τ_{korr}^{-1} erhalten. Die Streckung der $S_2(t_p, t_m)$ -Kurven nimmt bei Temperaturerhöhung tendenziell immer weiter zu. Im Bereich tiefer Temperaturen wird $\gamma \leq 0,75$ gefunden, beim Beginn des diffusionsinduzierten Bereichs bei $T = 373$ K etwa $\gamma \approx 0,65$ und schließlich für 533 K $\leq T \leq 393$ K ein mittlerer Wert von $\langle \gamma \rangle = 0,59$.

7.4. Vergleich der Ergebnisse aus beiden Spektroskopiemethoden und Zusammenfassung

Diffusionsparameter und Korrelation Die mit der ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR an mikrokristallinem Li_2C_2 modellunabhängig aufgezeichneten Li-Korrelationsfunktionen erscheinen deutlich gestreckt. Bei der Anpassung der einstufigen Zerfälle der Echoamplituden S_2 werden bei verschiedenen Messfrequenzen Streckparameter im Bereich 0,55 – 0,60 erhalten. Beim Nanomaterial liegt das γ der diffusionsinduzierten Zerfälle ebenfalls im Bereich um 0,60. Die Korrelation der Li-Dynamik in Li_2C_2 scheint also weitgehend unabhängig von der Strukturierung des Materials zu sein.

Diese Beobachtung deckt sich mit dem dispersiven Verhalten der Leitfähigkeits- und Permittivitätsspektren mikrokristallinen Lithiumcarbids. Diese weisen im Hochfrequenzbereich eine Frequenzabhängigkeit $\sigma'(\omega) \propto \omega^{0,5}$ bzw. $\epsilon'(\omega) \propto \omega^{0,5}$ auf, was nach Gl. (7.4) konsistent ist. In der nanokristallinen Form zeigt die Leitfähigkeit mit $\sigma'(\omega) \propto \omega^{0,55}$ eine stärkere Frequenzabhängigkeit; in Einklang damit wird entsprechend $\epsilon'(\omega) \propto \omega^{0,45}$ beobachtet. Interessant dabei ist, dass diese Parameter sehr gut mit den im SAE-NMR-Experimenten beobachteten Streckfaktoren übereinstimmen. Zusätzlich lässt sich aus der Breite von $M''(\omega)$ -Peaks ableiten, dass der dielektrischen Antwort des Systems eine

mit $\phi_{0,55}(t) = \exp(-t/\tau)^{0,55}$ gestreckt-exponentielle dielektrischen Relaxationsfunktion zu Grunde liegt. Wiederum stimmt dies mit dem Streckparameter der NMR-Korrelationsfunktionen überein.

Nanostrukturierung Bezüglich der Aktivierungsenergien der Li-Dynamik in mikro-Li₂C₂ zeigen beide spektroskopischen Methoden in sehr guter Übereinstimmung 0,79(2) eV (σ_{dc}) und 0,82(4) eV bzw. 0,80(2) eV (beide NMR). Beim nano-Li₂C₂ ist mit 0,68(3) eV (σ_{dc}) und 0,73(1) eV (NMR) eine leichte Verringerung der Li-Migrationsenthalpie mit beiden Methoden festgestellt.

Da sich zusätzlich die Li-SAE-Korrelationsraten in Mikro- und Nanomaterial mit weniger als einer halben Größenordnung nur geringfügig voneinander unterscheiden, ist es nicht verwunderlich, dass beide auch ähnliche Onsettemperaturen des Motional Narrowings aufweisen. Lediglich in den dc-Leitfähigkeiten ist ein signifikanter Effekt der Nanostrukturierung zu beobachten, denn σ_{dc} ist im nano-Li₂C₂ um etwa eine Größenordnung höher.

Ein mögliche Erklärung ist wie in vielen Fällen eine erhöhte Li-Beweglichkeit in den Korngrenzen, auf die auch die geringere Aktivierungsenergie hinweist. Der Effekt ist hier offensichtlich deutlich kleiner als in den bekannten Beispielen von nanoskaligem LiNbO₃, LiTaO₃ oder CaF₂, bei denen Leitfähigkeitserhöhungen um mehrere Größenordnungen beobachtet werden können [118, 194, 197]. Dass in der NMR an nano-Li₂C₂ dann nicht die charakteristischen heterogenen Spektren mit schmalen (schnelle Ionenspezies) und breiten Resonanzen (langsame Spezies) beobachtet werden können, ist nicht verwunderlich, da mit etwa 50 nm Kristallitgröße die vorliegende Probe immer noch gröber ist als ausreichend lange kugelmahlene Proben, die Kristallitgrößen im Bereich von etwa 20 nm aufweisen können, oder aus der Gasphase abgeschiedenes Material wie z. B. nano-CaF₂ mit 9 nm [118–120, 194, 197]. In kugelmahlenem CaF₂ und BaF₂ mit mittleren Kristallitgrößen im Bereich 25 nm–30 nm bzw. 40 nm–55 nm sind beispielsweise bereits keine heterogenen Spektren mehr beobachtet worden [221, 222]. Auch in den Li-SAE-Korrelationsraten schlägt sich die erhöhte Mobilität der Ionen nicht nieder. Das Volumenverhältnis von Bulk und Korngrenze ist bei 50 nm Kristallitdurchmesser noch so groß, dass nur ein nicht beobachtbarer Bruchteil der Li-Ionen erhöhte Mobilität besitzt. Weiterhin ist die Annahme erhöhter Korngrenzenmobilität im Einklang mit den Impedanzdaten, die keine Hinweise auf blockierende Effekte (z. B. separate Halbkreise im Cole-Cole Plot von $\hat{Z}(\omega)$) gezeigt haben.

Zusammenfassung und Ausblick zu den Studien an Lithiumcarbid Es wurde mikrokristallines und nanokristallines kubisches Li₂C₂ NMR- und impedanzspektroskopisch bezüglich des Li-Transports untersucht. Dabei interessierte zum einen der mögliche Einfluß der Struktur auf die Li-Dynamik und zum anderen der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden. Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Unterschiede zwischen mikro- und nanokristallinem Li₂C₂

bezüglich ihrer Li-Dynamik verhältnismäßig gering sind. Die dc-Leitfähigkeiten unterscheiden sich um nur etwa eine Größenordnung und zeigen genau wie die SAE-NMR-Messungen Aktivierungsenergien um 0,7 eV (nano) und 0,8 eV (mikro). Weiterhin lässt sich aus dem Zeitverhalten der dielektrischen Antwort einerseits und der der SAE-Korrelationsfunktionen andererseits ableiten, dass mit beiden Spektroskopiemethoden derselbe korrelierte Li-Bewegungsprozess beobachtet wird. Die konsistent bestimmbareren Aktivierungsenergien bekräftigen dies. Zudem legen die starken Ähnlichkeiten zwischen den Diffusionsparametern beider Proben die weitgehende Beibehaltung des Leitungsmechanismus bei Nanostrukturierung nahe.

Das Verständnis der Unterschiede zwischen verschiedenen strukturellen Zuständen Lithiumcarbids kann in folgenden Studien vertieft werden, indem Material mit noch kleineren mittleren Kristallitgrößen untersucht wird. Solches könnte z. B. durch Kugelmahlen des mikrokristallinen Materials hergestellt werden. Dies würde zudem den direkten Vergleich der hier verwendeten Bottom-Up-Methode mit einer Top-Down-Methode erlauben. Zusätzlich sollte geprüft werden, inwieweit das bei der Fällungsreaktion der Elektrizitäts-Lösung hergestellte Produkt bereits der Zusammensetzung Li_2C_2 entspricht. Die Röntgendiffraktogramme zeigten keinen Hinweis auf kristalline Anteile, so dass es sich möglicherweise um vollständig amorphes Li_2C_2 handelt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Studien wurde der Li-Transport in einer Auswahl von Modellsystemen untersucht. Die Auswahl der Systeme wurde weitgehend unter der Berücksichtigung der Anforderungen komplementärer Messungen mit den Methoden Impedanzspektroskopie (IS) und NMR-Spektroskopie einerseits und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Neutronenreflektometrie (NR) andererseits getroffen. Das Ziel war dabei der Methodenvergleich innerhalb dieser Arbeit. Dazu sollten die Li-Transportparameter in möglichst großen Temperaturbereichen und Zeitfenstern gemessen werden.

Mit den verschiedenen NMR-Techniken konnte die Li-Dynamik in den meisten Modellsystemen konsistent erfasst werden. Dabei wurde die dipolare als auch die quadrupolare Wechselwirkung des ^7Li -Sondenkerns mit den internen Feldern der Festkörpersysteme ausgenutzt, um daraus auf die Korrelationsraten der Li-Bewegung rückzuschließen. Durch die Kombination der Techniken konnte ein weites dynamisches Zeitfenster von fast sechs Größenordnungen abgedeckt werden. Die Impedanzspektroskopie wurde in dieser Arbeit parallel zur NMR eingesetzt. Die einfache Natur der Messung von angelegter Spannung und resultierendem Strom durch eine Probe erlaubt die Abdeckung eines weiten Temperatur- und Zeitskalenbereiches mit einer einzigen Methode. Sie bietet eine völlig anderen Blickwinkel auf die Dynamik im untersuchten Material als die NMR und stellte daher eine wertvolle komplementäre Methode dar.

Zum Studium der Li-Dynamik in den Systemen Li_2TiO_3 , Li_3NbO_4 und Li_2C_2 war die Spin-Alignment-Echo-NMR-Technik (SAE-NMR) ein unersetzliches Werkzeug. Diese Technik wurde von M. Wilkening während seines Promotionsstudiums im Arbeitskreis etabliert [48]. Er konnte eindrucksvoll zeigen, dass damit Li-Korrelationsraten im sub-Hz-Bereich zugänglich sind, was zuvor nur mit zeitaufwändigen zweidimensionalen Techniken gelang. Die in der vorliegenden Schrift vorgestellten Messungen basieren auf der von ihm geleisteten Arbeit. Wesentlich längere Korrelationszeiten als in der genannten Dissertation konnten auch in der vorliegenden Arbeit nicht erfasst werden. Dies hat mehrere Gründe, aus denen sich direkt Möglichkeiten zur Weiterentwicklung der SAE-NMR ergeben. Sie hat prinzipiell das Potential, noch längere Korrelationszeiten zu erfassen, als es bisher möglich war, und sollte bei vorgegebenem Modellsystem dann bei noch niedrigeren Temperaturen anwendbar sein. Dies setzt voraus, dass es gelingt, ein Modellsystem mit einer günstigen Kombination von Relaxationsraten und -mechanismen zu finden oder ein ausgewähltes System entsprechend zu präparieren.

Die minimal erfassbare SAE-Korrelationszeit wird bestimmt durch Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation sowie Spindiffusion. Durch das Verdünnen der Sondenkerne mit jeweils anderen Isotopen können homonukleare Wechselwirkungen unterdrückt werden. Ebenso senkt eine hohe Probenreinheit die (dipolare) Relaxationsrate durch paramagnetische Verunreinigungen. Dies führt jedoch zu einer höheren Bedeutung der quadrupolaren Relaxation, wodurch Messungen mit dem ${}^6\text{Li}$ -Kern wegen dessen kleinen Quadrupolmomentes viel Messzeit erfordern können. Eine Anreicherung mit ${}^6\text{Li}$ verstärkt wiederum die Effekte der Spindiffusion für diesen Sondenkern, während für ${}^7\text{Li}$ dann generell geringere Relaxationsraten zu erwarten sind. Es kann sich bei Variation von nur diesem einen Parameter ein sehr komplexes Wechselspiel der NMR-Eigenschaften ergeben. Ein Studium der Isotopenkonzentrationsabhängigkeit der Relaxationsraten (untergründe) in einem Modellsystem stellt somit eine besondere Herausforderung dar. Für das gezielte Vordringen weit in den sub-Hz-Bereich mit der SAE-NMR ist solch ein Vorgehen aber ein guter Ansatz.

Eine Neuerung stellt die Anwendung der SAE-NMR auf die Systeme in dieser Arbeit dar, bei denen erst für erhöhte Temperaturen über 350 K diffusionsinduzierte Echozerfälle auftreten. Dies belegt die in der Einleitung erwähnte Überlegung, dass die Li-Dynamik prinzipiell in Systemen beliebiger Li-Diffusivität mit der NMR erfasst werden kann, denn über Temperaturvariation kann sie in das Zeitfenster der verschiedenen NMR-Techniken gebracht werden. Speziell für die SAE-Technik wurde dies in der vorliegenden Arbeit gezeigt. Dies ist gleichzeitig der andere in Zukunft weiter zu entwickelnde Aspekt der SAE-NMR. Die Anwendung bei höheren Temperaturen als in dieser Arbeit erfordert die Entwicklung von Messköpfen, die ihre elektrischen Eigenschaften auch bei hohen Temperaturen behalten. Dies wurde mit dem Selbstbauprobenkopf zwar erreicht, jedoch zeigen die Spektren teilweise Spikes, was auf z. B. ungenügende Schirmung zurückzuführen ist. Weiterhin verlängern sich die benötigten Pulsdauern im Hochtemperaturbereich, was SAE-Messungen erfahrungsgemäß deutlich stärker stört als beispielsweise einfachere Relaxationsmessungen. Umgekehrt formuliert müssen Köpfe mit guter Verarbeitung der Hochfrequenzpulse und der Probenantwort gebaut werden, die auch bei hohen Temperaturen keinen Schaden nehmen. Damit wäre die SAE-NMR auch auf das System LiNbO_3 anwendbar, bei dem man diffusionsinduzierte Echozerfälle im Bereich 600 – 800 K erwarten sollte.

LiNbO_3 hat sich zum zentralen Modellsystem in TP8 entwickelt und die daran durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen wurden jüngst zusammen mit SIMS-Messungen in PCCP veröffentlicht. Die Einbindung von SIMS in das Studium der Li-Diffusion stellt einen großen Mehrwert dar. Während der Vergleich der Ergebnisse von NMR- und Impedanzspektroskopie-Messungen nur die Bestimmung des Quotienten aus Korrelationsfaktor und Haven-Verhältnis erlaubt, liefert der Vergleich mit SIMS-basierten Tracerdiffusionsmessungen die Absolutwerte dieser Faktoren. Die Studie an LiNbO_3 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung beider Methoden, und gibt deutliche Hinweise, dass der Li-Transport über

etwa zehn Größenordnungen der Dynamik über die gleichen Diffusionsmechanismen abläuft. Eine weitere Publikation zur Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen in der Zeitschrift für Physikalische Chemie ist bereits akzeptiert.

Die Ergebnisse zum mikrokristallinen Li_2C_2 wurden 2010 im Journal of Physical Chemistry C publiziert und zeigen, dass der dielektrischen Antwort in makroskopischen Impedanzmessungen eine Korrelationsfunktion zu Grunde liegt, die der in SAE-NMR-Experimenten gemessenen im Zeitverhalten sehr ähnlich ist. In daran anschließenden Messungen an nanokristallinem Li_2C_2 konnte weiterhin gezeigt werden, dass der erhöhte Anteil an Korngrenzen im Material die Leitfähigkeit durch hohe Li-Mobilität in diesen ungeordneten Bereichen ansteigt, während die Mobilität der das NMR-Messignal bestimmende Mehrheit an Li-Ionen in den Körnern kaum beeinflusst wird.

Die Systeme Li_2TiO_3 und Li_3NbO_4 wurden ausschließlich spektroskopisch untersucht. SIMS- oder NR-Messungen dazu liegen noch nicht vor. Die zugehörigen Ergebnisse wurden auf Konferenzen als Vorträge oder Posterbeiträge einem breiten fachkundigen Publikum vorgestellt, sind aber noch nicht publiziert. In beiden konnte die Li-Dynamik mit der Li-NMR konsistent erfasst werden. Für Li_3NbO_4 wurde beobachtet, dass es zu Abweichungen zwischen den Ergebnissen der NMR- und Impedanzspektroskopiemethoden kommt. Unterschiede der absoluten Diffusionskoeffizienten könnten ein besonders kleines Haven-Verhältnis bedeuten, doch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien weisen darauf hin, dass nicht die gleichen dynamischen Prozesse erfasst werden. In Zukunft können spektrometrische Messungen am TP 8-Modellsystem Li_3NbO_4 wichtige Erkenntnisse für den Vergleich mit den Spektroskopiemessungen liefern. Im Gegensatz dazu zeigt sich im Falle von Li_2TiO_3 eine sehr gute Übereinstimmung der NMR-Daten mit den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie, die widerspiegelt, dass beide Methoden den langreichweitigen Transport in diesem System charakterisieren können. Die Studien an Li_2TiO_3 entsprechen – obwohl es sich nicht um eines der Modellsysteme aus TP 8 handelt – den Zielen dieser Arbeit.

A. Anhang A: Messergebnisse am System Li_3TaO_4

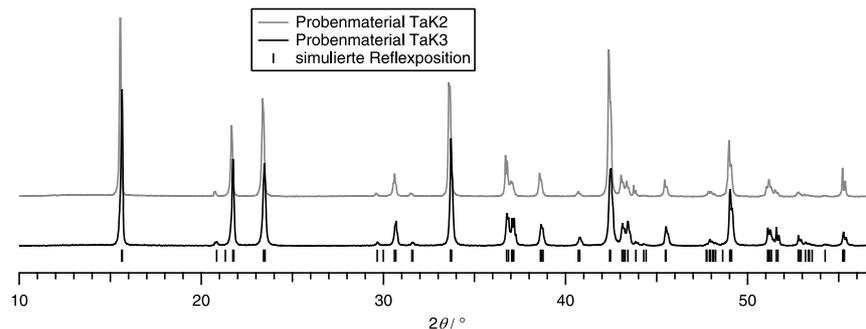


Abbildung (A.1) Röntgenbeugungsmuster zweiter Proben Li_3TaO_4 und simulierte Reflexpositionen. Das Probenmaterial erscheint phasenrein. Die Reflexbreiten weisen auf Kristallitgrößen im Bereich weniger μm hin.

A.1. ^7Li -NMR-Spektroskopie

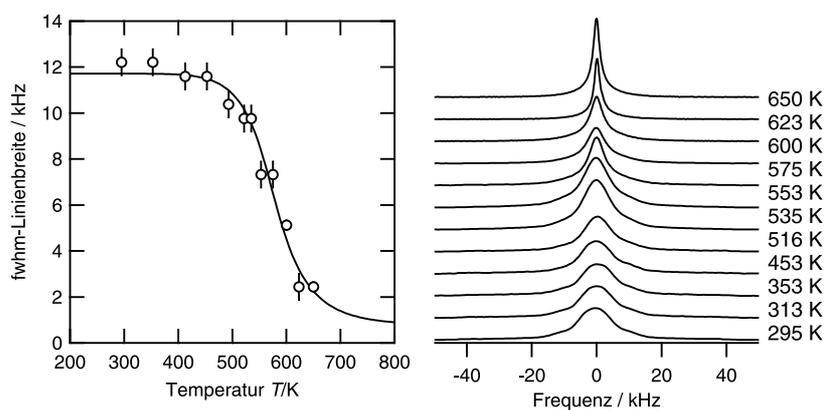


Abbildung (A.2) ^7Li -NMR-Spektren von Li_3TaO_4 (TaK2) bei $\omega_0/2\pi = 155,5\text{ MHz}$ und Motional Narrowing der Zentralresonanz zwischen 295 K und 650 K. Bei Anpassung nach Hendrickson und Bray (durchgezogene Linie) bzw. Abragam ergibt sich aus der der Temperaturabhängigkeit der Halbwertslinienbreite eine Aktivierungsenergie von $0,66(19)\text{ eV}$ bzw. $0,51(12)\text{ eV}$.

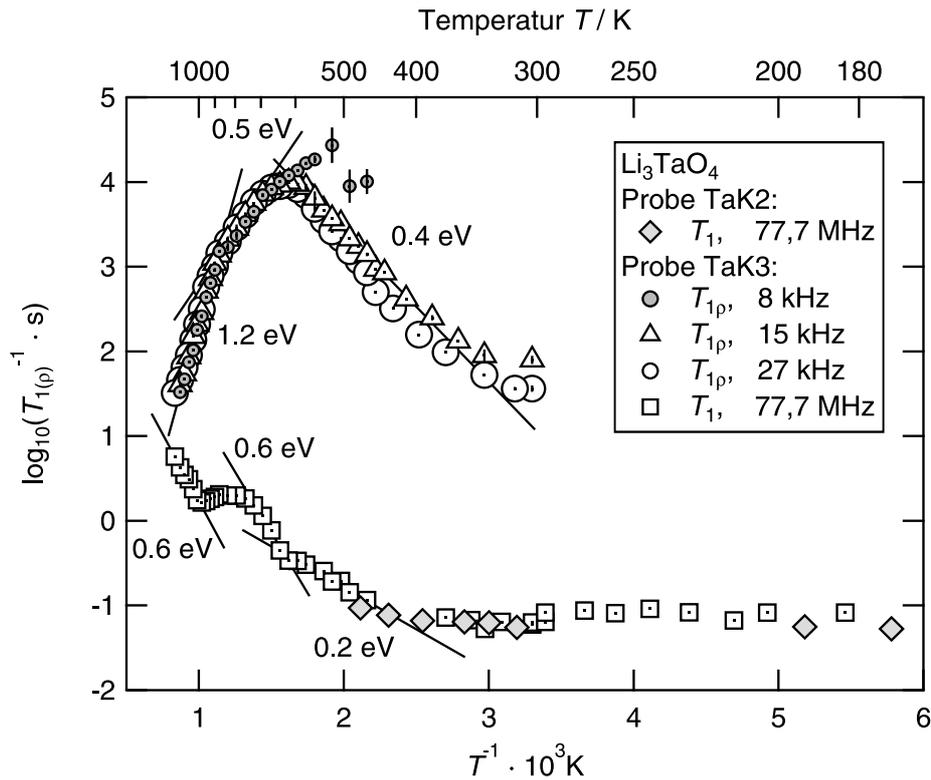


Abbildung (A.3) Ergebnisse der Relaxometriemessungen an Li_3TaO_4 zwischen 303 K und 1150 K . Das Probenmaterial wurde am MSL 100 mit dem Selbstbau-Hochtemperaturkopf vermessen. In Testläufen mit nicht ganz phasenreinem Li_3TaO_4 wurde eine Reduktion des Materials beim Hochheizen im evakuierten NMR-Probenröhrchen beobachtet. Daher wurden die hier gezeigten Messungen mit halboffenen Probenröhrchen durchgeführt.

Gezeigt sind SGR-Raten im Laborsystem ($\omega_0/2\pi = 77,7 \text{ MHz}$) und im rotierenden System bei drei Lockingfrequenzen. Auf der bei etwa 450 K beginnenden Tieftemperaturflanke des bei $T > 1100 \text{ K}$ erwarteten Ratenmaximums fällt eine Schulter auf, die möglicherweise einem zweiten Relaxationsprozess zuzuordnen ist. Im rotierenden System werden vollständige Ratenpeaks mit Maxima bei etwa 600 K beobachtet. Interessanterweise zeigt die Hochtemperaturflanke bei 900 K für alle Lockingfrequenzen gleichermaßen einen Knick und für höhere Temperaturen eine mehr als doppelt so hohe Aktivierungsenergie. Für die besonders kleine Lockingfrequenz von 8 kHz konnte die Tieftemperaturflanke nicht erfasst werden.

Um die genannten Effekte auf den Peakflanken zu erklären, sind weitere Messungen nötig. Wegen eines Gerätedefektes konnten diese jedoch nicht im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, Spin-Spin-Relaxationsraten mit den SGR-Raten im rotierenden System zu vergleichen, denn möglicherweise ist die Rate $T_{1\rho}^{-1}$ durch die Rate T_2^{-1} begrenzt. Dies wäre eine Erklärung für des Verhalten von $T_{1\rho}^{-1}$ zwischen 600 K und 900 K . Weiterhin sollte T_1^{-1} frequenzabhängig gemessen werden.

A.2. Impedanzspektroskopie

Polykristallines Stück Li_3TaO_4 , beidseitig poliert

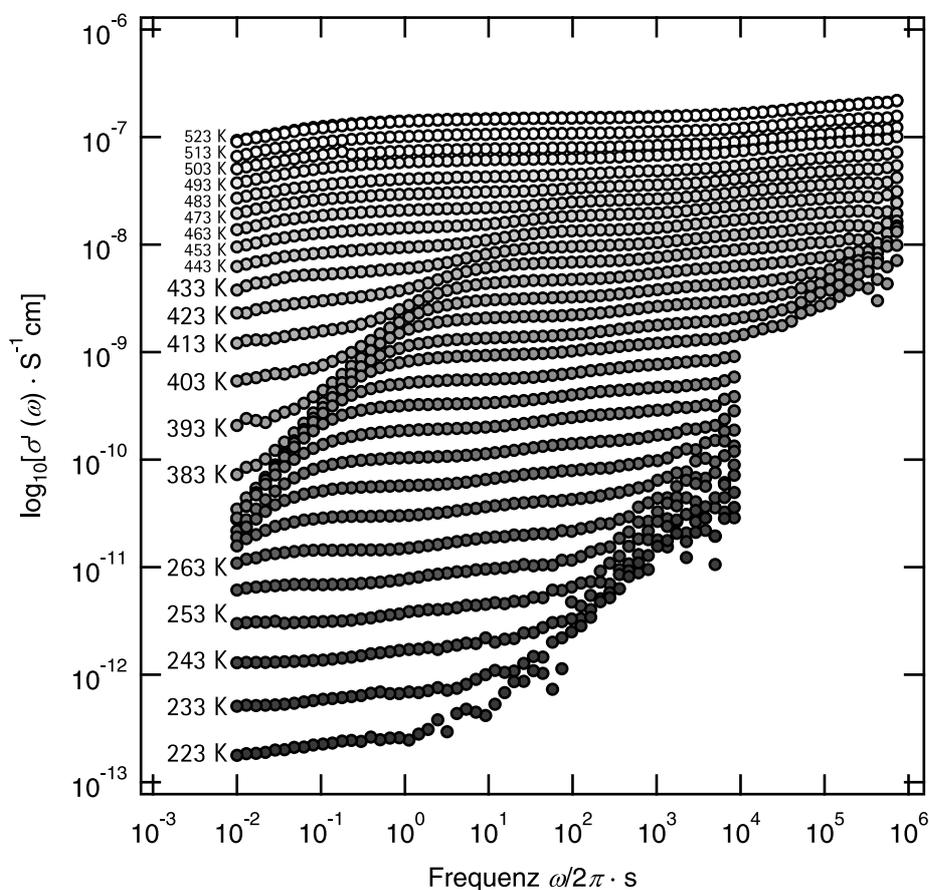


Abbildung (A.4) Leitfähigkeitsspektren $\sigma'(\omega)$ eines polierten polykristallinen Stücks Li_3TaO_4 zwischen 223 K und 523 K. Das bei geringen Temperaturen beobachtete Leitfähigkeitsplateau setzt sich bis zu hohen Temperaturen fort, jedoch knickt $\sigma'(\omega)$ bei geringen Frequenzen für Temperaturen ab 263 K ab. Die zugehörige Kapazität C' der Probe ist dann etwa $10^{-2} \mu\text{F}$, also zu klein für einen Blockingeffekt an den Elektroden. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet dieser Effekt und es tritt ein echter Elektrodeneffekt mit $C' > 1 \mu\text{F}$ auf.

Kompaktiertes polykristallines Li_3TaO_4 -Pulver

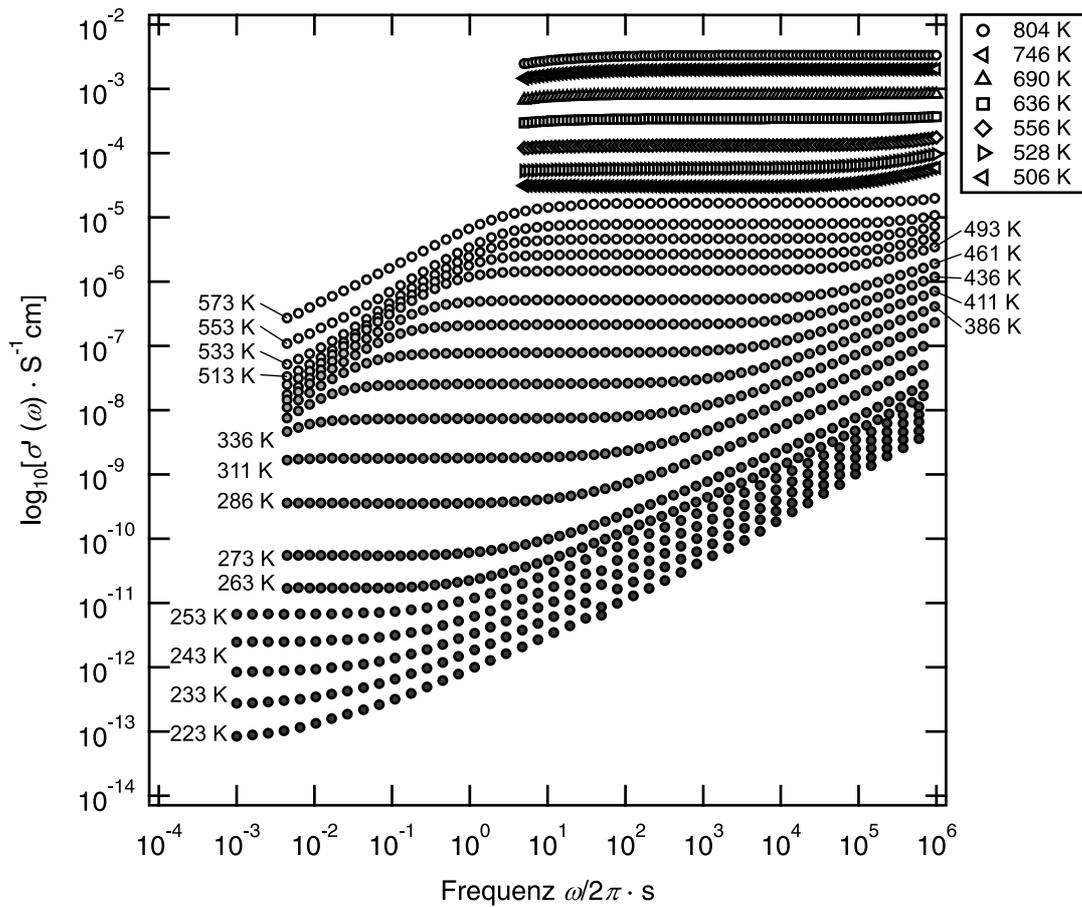


Abbildung (A.5) Leitfähigkeiten von kompaktiertem Li_3TaO_4 -Pulver (TaK2) zwischen 223 K und 804 K. Wie beim Kristallstück in Abb. (A.4) setzt sich das Leitfähigkeitsplateau von hohen bis zu tiefen T fort. Auch hier wird ein Abknicken im Niederfrequenzbereich beobachtet (ab der Messreihe bei 336 K), jedoch zeigt die Probe dann eine hohe Kapazität von etwa $100 \mu\text{F}$, so dass Blockingeffekte an den Elektroden verantwortlich gemacht werden können. Weiterhin verschwindet dieser Effekt nicht wie im Falle des Kristallstücks.

Gleichstromleitfähigkeiten von Li_3TaO_4

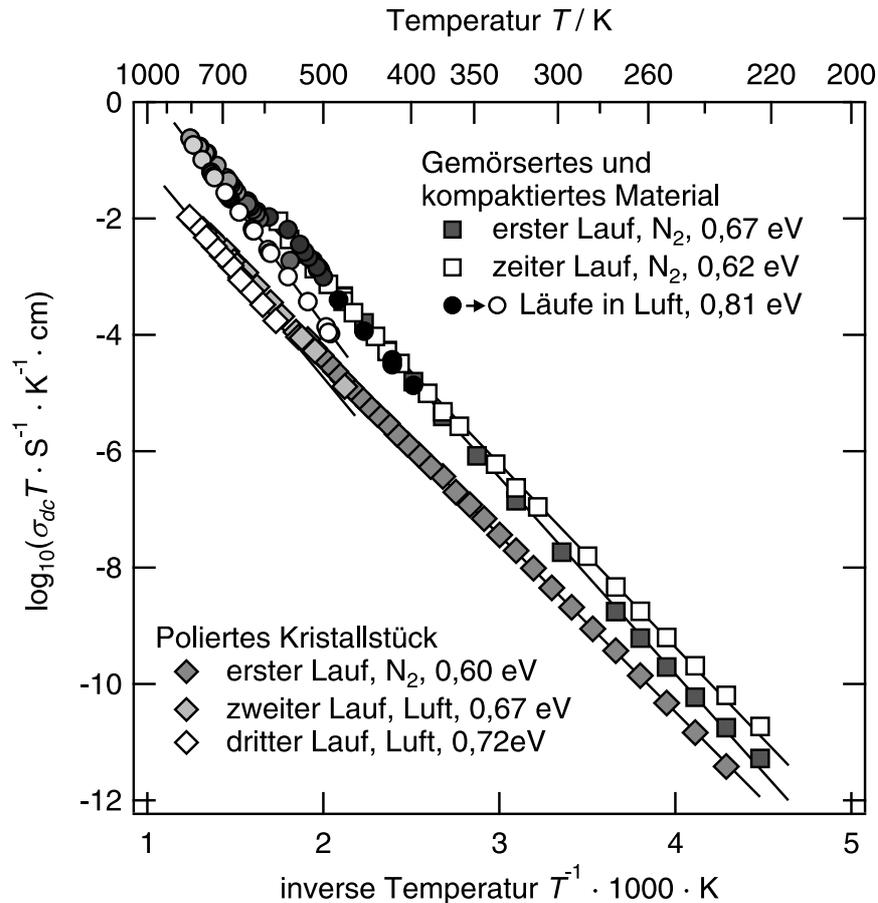


Abbildung (A.6) Vergleich der dc-Leitfähigkeiten σ_{dc} , die aus den Niederfrequenzplateaus in den Abb. (A.5) und (A.4) ausgelesen wurden. Es sind zusätzlich Daten weiterer Messungen aufgetragen. Das polierte Kristallstück zeigt ein mehreren Temperaturläufen Arrheniusverhalten mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien zwischen 0,60 eV und 0,72 eV. Das im Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogene Material ist möglicherweise nicht strukturell relaxiert und bietet den Li-Ionen schnelle Transportpfade, die bei Temperaturbehandlung unterbrochen werden. In zukünftigen Messungen sollten die Transportparameter vollständig relaxierter Proben bis hin zu tiefen Temperaturen bestimmt werden.

Wird gleichartiges Probenmaterial gemörsert und wieder kompaktiert, so ist die Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung gegenüber dem unzerkleinerten Stück erhöht. Zunächst steigt die Leitfähigkeit nach dem ersten Lauf leicht, wobei sich E_A von 0,67 eV auf 0,62 eV verringert. Wird das Material auf mehr als 600 K gebracht, sinkt σ_{dc} mit der Haltezeit. Hier wird dann sich eine Erhöhung der Aktivierungsenergie in den verschiedenen Durchläufen beobachtet. Nach dem vorletzten Lauf bis 800 K zeigt die Arrheniusgerade $E_A = 0,81$ eV. Möglicherweise resultiert dieses Verhalten aus dem gemeinsamen Auftreten der für das Kristallstück beobachteten Temperatureffekte und temperaturinduzierten Effekten an den Partikelgrenzen des Pulvers.

B. Anhang B

B.1. Apparatives

Novocontrol Concept 80 System

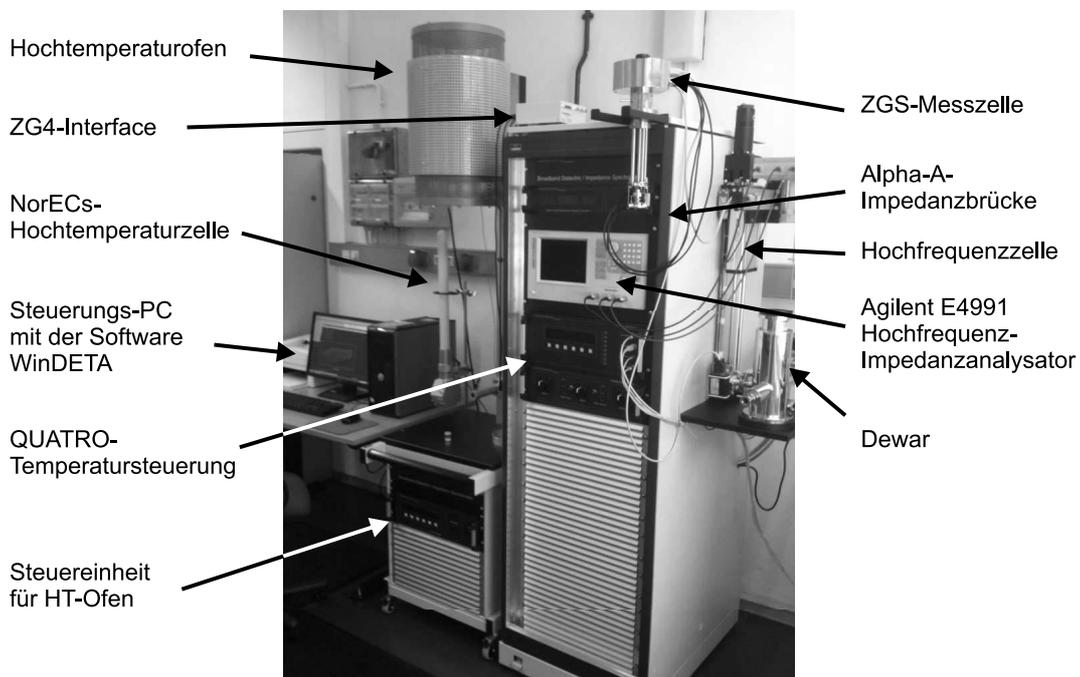


Abbildung (B.1) Breitband-Spektrometer Novocontrol Concept 80 für dielektrische Messungen zwischen $3 \mu\text{Hz}$ und 3GHz . Für den Frequenzbereich $3 \mu\text{Hz}$ bis 10MHz wird die aktive ZGS-Messzelle zusammen mit dem Alpha-A Analysator verwendet. Bei höheren Frequenzen zwischen 1MHz und 3GHz kommt der Agilent E4991A RF Analysator mit zugehöriger Hochfrequenzmesszelle zum Einsatz. Beide Zellen passen in den Dewar, in dem über das QUATRO-System Proben temperaturen zwischen 113K und 673K eingestellt werden können. Das ZG4-Interface erlaubt den Anschluss passiver Zellen wie der mitgelieferten NorECs-Hochtemperaturzelle aus Korund oder von Selbstbau-Zellen. Solche können in dem separat gelieferten Ofensystem bis 1673K temperiert werden. Das System kann an den Komponenten direkt oder über die Software WinDETA gesteuert werden.

Impedanzmessplatz mit HP 4192A

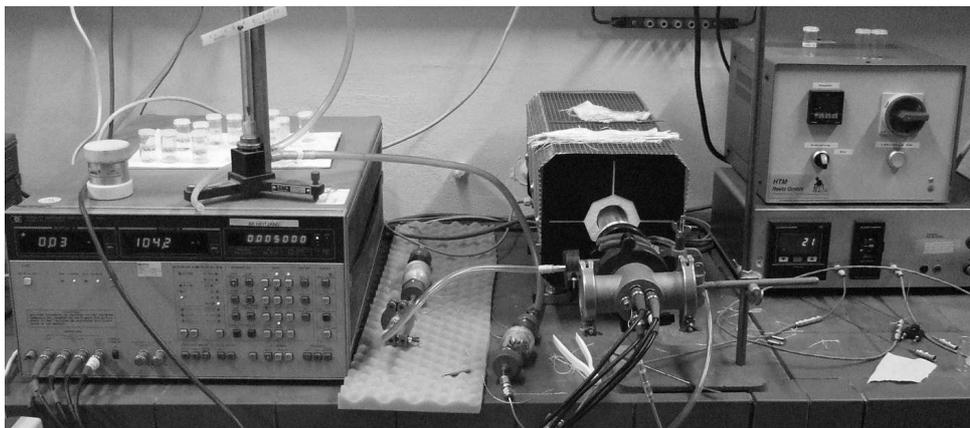


Abbildung (B.2) *Rechts:* HP 4192A Impedanzbrücke. *Mitte:* Laborofen LOBA mit eingeführter Selbstbau-Messzelle [223], die über Koaxialkabel mit der Impedanzbrücke verbunden ist. *Rechts:* Temperatursteuerung für LOBA und darunter Eurotherm 818 zur Temperaturmessung in Probennähe über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement in der Zelle.

MSL 100 Festkörper-NMR-Spektrometer



Abbildung (B.3) Bruker MSL 100 Festkörper-NMR-Spektrometer und feldvariabler Oxford Teslatron Kryomagnet. Zur Signalverstärkung wird statt des mitgelieferten Verstärkers ein Kalmus Hochleistungsverstärker mit 400 W Spitzenleistung verwendet. Die Temperatursteuerung befindet sich in einem separaten Rack (hier nicht gezeigt).

MSL 400 Festkörper-NMR-Spektrometer



Abbildung (B.4) *Links:* Oxford Teslatron Kryomagnet (9,4 Tesla).
Rechts: Steuercomputer Aspect 3000 des Bruker MSL 400 Festkörper-NMR-Spektrometers. Nicht abgebildet sind die Schränke, die Sende- und Empfangstechnik sowie den Verstärker enthalten.

Festkörper-NMR-Breitbandprobenköpfe

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit kommerziellen Breitbandprobenköpfen der Fa. Bruker und einem in der Arbeitsgruppe gebauten Hochtemperaturkopf durchgeführt. Es standen Bruker-Modelle mit Teflonspulenträgern (bis 473 K) für Sendefrequenzen bis 100 MHz, 200 MHz und 400 MHz zur Verfügung. Je nach Frequenz müssen die verschiedenen Tefloneinsätze wegen der integrierten Pickupspulen gewechselt werden. Die Probenköpfe sind diesbezüglich kompatibel und können jeweils mit beiden MSL-Spektrometern mit Wide-Bore-Magneten verwendet werden, da die zugehörigen Kryomagneten gleiche Bohrdurchmesser haben. Der in die Probenköpfe integrierte Hochfrequenzschwingkreis kann durch einen variablen Kondensator je nach Probe und Temperatur abgestimmt werden. Weiterhin finden sich Anschlüsse für ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement, die integrierte Heizung und Druckluft. Spektrometer und Probenkopf sind über Koaxialkabel verbunden. Die Temperatursteuerung übernimmt bei beiden Spektrometern eine Kombination aus Oxford ITC 4 und passendem Heizkraftverstärker. Weiterhin kann statt Druckluft frisch evaporierter Stickstoff in den Probenkopf geleitet werden, so dass Messungen bis hinab zu etwa 130 K möglich sind.

Selbstbau-Hochtemperaturkopf

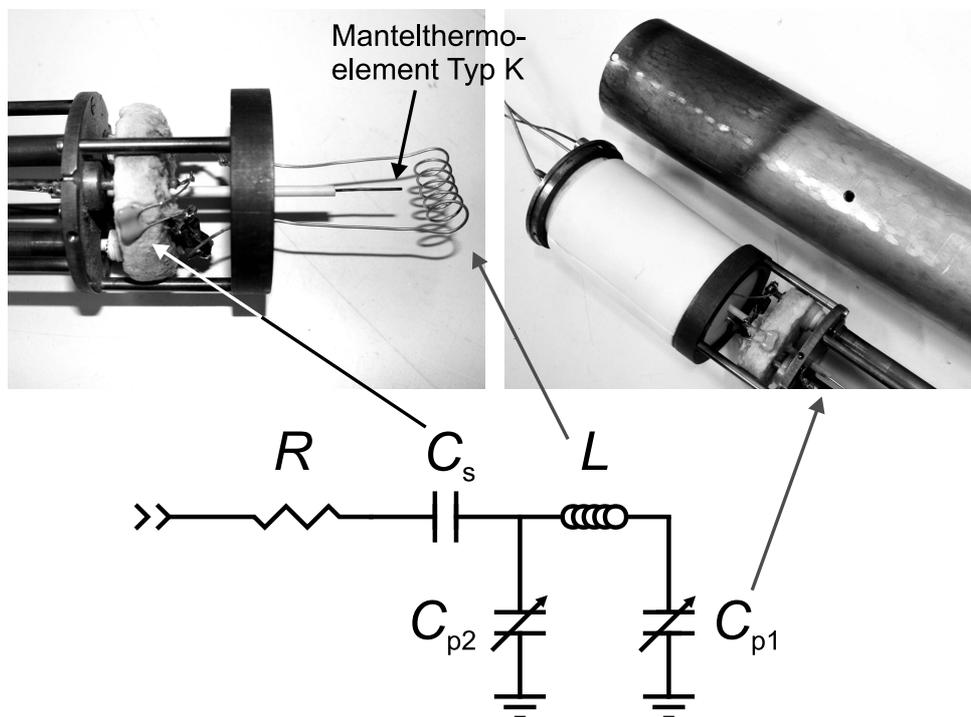


Abbildung (B.5) Wide-Bore-Selbstbau-Hochtemperaturkopf bis maximal 1200 K. Grundgerüst und Mantel stammen aus einem Selbstbau durch W. Franke im Rahmen seiner Diplomarbeit. Im Zusammenarbeit mit A. Kuhn wurde die Elektronik vollständig erneuert und auf die Resonanzfrequenz von 77,7 MHz abgestimmt. Die Heizeinheit samt Isolation wurde vollständig ersetzt (A. Kuhn). Das direkt am Probenkopfgehäuse geerdete Mantelthermoelement von Typ K (Ni/CrNi) misst nur etwa 1 cm von der Probe entfernt die Temperatur.

Die dargestellte Schaltung ergab sich aus Versuchen, mit möglichst wenigen und temperaturbeständigen Bauteilen die Resonanzfrequenz bis zu hohen Temperaturen zu halten. Die serielle Kapazität C_s ist ein Glimmerkondensator (behält konstante Kapazität über einen weiten Temperaturbereich) mit 10 pF, die Spule wird wahlweise aus Platin- oder Silberdraht gewickelt und besitzt bei typischerweise sechs Windungen auf 3 cm und einem Durchmesser von 1 cm eine Induktivität von $L \approx 0,1 \mu\text{H}$. Die Abstimmung der Frequenz (Tuning) und des Eingangswellenwiderstandes auf 50Ω (Matching) wird mit Zylinderkondensatoren der Leerkapazitäten $C_{p1} \approx 6 \text{ pF}$ und $C_{p2} \approx 10 \text{ pF}$ durchgeführt, in die Glashohlstäbe als Dielektrika eingeschoben werden können. Zur Vereinfachung des Abstimmens und zur besseren Stabilität der Abstimmung wird die Gesamtgüte des Schwingkreises durch Kohlewiderstände (gepresst, nicht magnetisch) leicht verringert. Dabei sollte R dem ohmschen Widerstand des Spulenmaterials angepasst sein, d. h. $\sim 1 \Omega$ bei der Ag-Spule und $\sim 0,5 \Omega$ bei der Platinspule sind bereits ausreichend.

Bruker-Hochtemperaturkopf

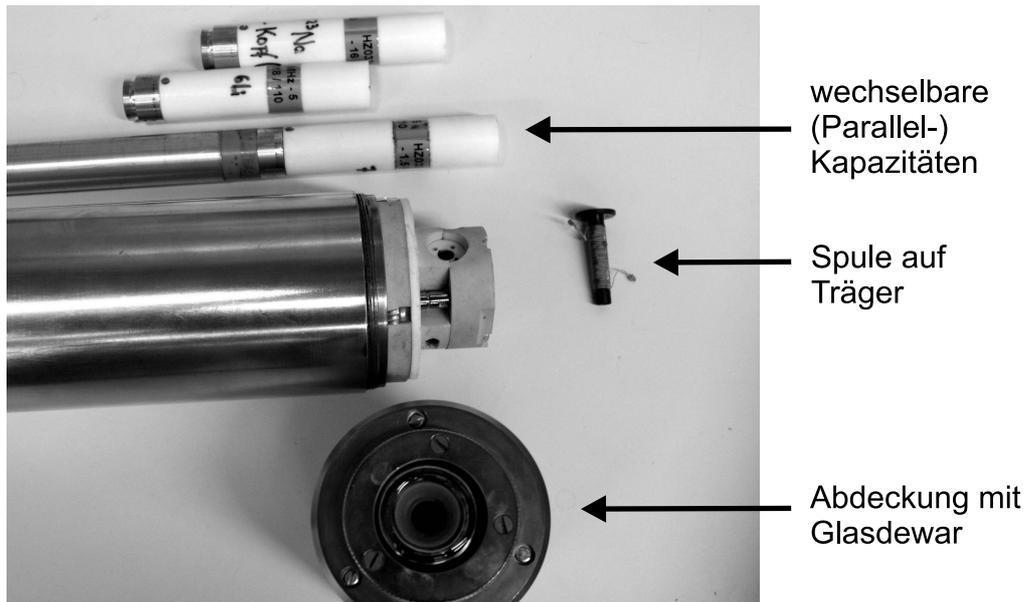


Abbildung (B.6) Bruker Hochtemperatur-Keramikprobenkopf (Wide-Bore) für Messungen bis 623 K. Der Durchmesser der Spulenträger ist 5 mm, die Maximale Probenlänge ist 4 cm. Zum Abstimmen des Schwingkreises müssen die gezeigten Teflon-ummantelten Kapazitäten je nach Resonanzfrequenz gewechselt werden, bevor die Feinabstimmung über eine variable Kapazität (Tuning mit Jennings Vakuumdrehkondensator) und Induktivität (Matching durch parallele Luftspule mit eindrehbarem Metallkern) durchgeführt werden kann. Nur wenige mm von der Spule entfernt wird die Temperatur durch ein Mantelthermoelement vom Typ K gemessen. Die Handhabung des Probenkopfes entspricht ansonsten der der Probenköpfe mit Teflonspulenträgern.

B.2. NMR-Pulsfolgen

Sättigungspulsfolge

Sättigungspulsfolgen wurden zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten eingesetzt. Dabei wird die Magnetisierung der Probe zunächst durch einen Puls-kamm (siehe Abb. (B.7)) zerstört. Über den Wiederaufbau der longitudinalen Magnetisierung kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt werden. Eine typische $\pi/2$ -Pulslänge von $5 \mu\text{s}$ (bei hoher Verstärkung) führt zu einer Anregung des gesamten Spektrums der in dieser Arbeit vermessene Proben.

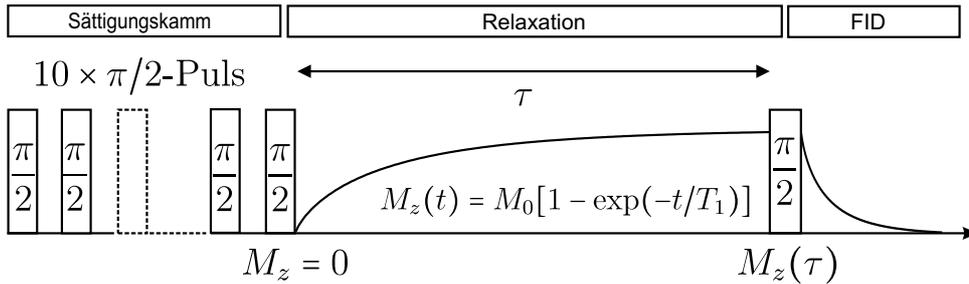


Abbildung (B.7) Sättigungspulsfolge, wie sie mit Hilfe der Bruker-Programme `satrec.pc` und `satrel.pc` realisiert wird. Einem Sättigungskamm aus standardmäßig zehn $\pi/2$ -Pulsen folgt eine variable Wartezeit τ , in der sich durch Relaxation die Gleichgewichtsmagnetisierung (gestreckt-)exponentiell mit $M_z(t)$ aufbaut. Danach wird durch einen $\pi/2$ -Puls ein FID erzeugt und gemessen. Die FID-Intensität ist der Magnetisierung $M_z(\tau)$ proportional.

Spin-Locking-Pulsfolge

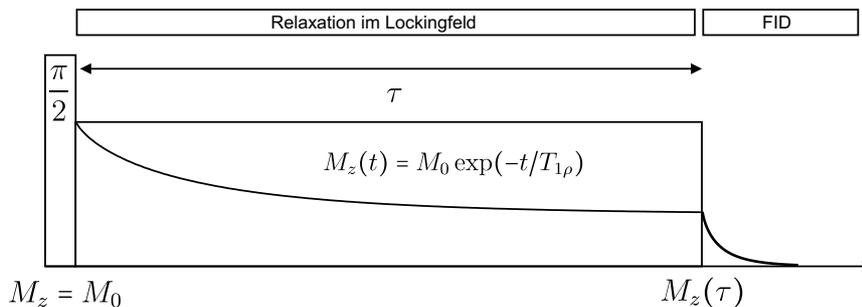


Abbildung (B.8) Schematische Darstellung der Spin-Locking-Pulsfolge zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem. Der erste $\pi/2$ -Puls stellt eine transversale Magnetisierung her, die durch einen langen Locking-Puls für eine Zeit τ in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld B_0 gehalten wird. Die nach Relaxation im Lockingfeld noch vorhandene Magnetisierung $M_z(\tau)$ wird nach Abschalten des Lockingfeldes als FID sichtbar.

Durch Relaxation im Feld B_1 der Pickupspule können Relaxationpeaks bei tieferen Temperaturen als bei Relaxation im Feld B_0 des Kryomagneten aufgezeichnet werden. In dieser Arbeit wurde dies basierend auf dem Programm `t1rho5c.pc` durchgeführt. Nach Modifikation des Programms konnte die Intensität des Lockingfeldes zwischen 0% und 100% der üblichen Pulsintensität variiert werden. Die Leistung des Puls ändert sich dabei quadratisch mit der Stärke des Lockingfeldes. Die korrekte Anpassung der Leistung durch das Spektrometer konnte in Testmessungen bestätigt werden.

Festkörper-Echo- und Jeener-Broekaert-Pulsfolgen

Spin-Echos können mit der in Abb. (B.9) gezeigten Folge aus zwei 90° -Pulsen erzeugt werden. Der zweite Puls kann durch einen 64° -Puls ersetzt werden (Solid-Echo, Festkörper-Echo), so dass die Satellitenintensitäten in den Spektren stärker betont werden. Die Jeener-Broekaert-Pulsfolge kann als modifizierte Festkörper-Echo-Pulsfolge aufgefasst werden, bei der der zweite Puls in zwei 45° -Pulse aufgeteilt wird. Die dann dazwischen liegende Zeitpanne wird Mischzeit t_m genannt und wird üblicherweise über viele Größenordnungen zwischen wenigen μs und mehreren hundert s variiert.

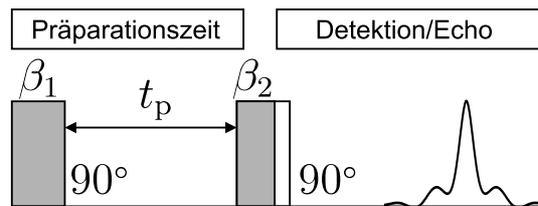


Abbildung (B.9) Pulssequenz zur Erzeugung von Spin-Echos. Die Refokussierung der Quadrupolanteile durch den zweiten Puls β_2 kann durch die Verwendung eines kürzeren 64° -Pulses optimiert werden.

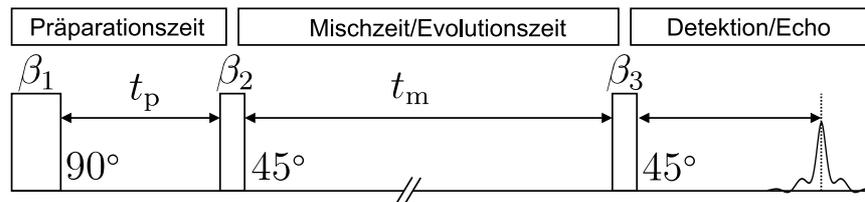


Abbildung (B.10) Pulssequenz nach Jeener und Broekaert [44]. Nach der ersten Anregung mit einem $\pi/2$ -Puls werden zwei weitere $\pi/4$ -Pulse eingestrahlt. Die Phasen β_1, β_2 und β_3 der Pulse werden bei der Messung stimulierter Echos an Spin-3/2-Kernen mit dem in Tab. (B.1) gezeigten 32-fachen Phasenzzyklus variiert.

Tabelle (B.1) Phasenliste, die zum Aufzeichnen von sin-sin-Korrelationsfunktionen mit der Jeener-Broekaert-Echo-Pulsfolge verwendet wurde. ϕ_i bezeichnet die Phase des Pulses β_i in Abb. (B.10).

ϕ_1	+X -X +X -X +Y -Y +Y -Y +X -X +X -X +Y -Y +Y -Y
	+X -X +X -X +Y -Y +Y -Y +X -X +X -X +Y -Y +Y -Y
ϕ_2	+Y +Y -Y -Y +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y +X +X -X -X
	+Y +Y -Y -Y +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y +X +X -X -X
ϕ_3	+X +X +X +X +X +X +X +X +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y +Y
	-X -X -X -X -X -X -X -X -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y -Y
Receiver	-X +X +X -X +X -X -X +X -Y +Y +Y -Y +Y -Y -Y +Y
	+X -X -X +X -X +X +X -X +Y -Y -Y +Y -Y +Y +Y -Y

B.3. Konferenzbeiträge

1. B. Ruprecht,
Probing Li diffusion parameters by NMR spectroscopy,
Bunsenkolloquium, 2011, Hannover, Vortrag.
2. B. Ruprecht, P. Heitjans, R. Uecker,
*Studies of the ultra-slow lithium transport in Li_3NbO_4
using 7Li NMR spectroscopy,*
18th Solid State Ionics, 2011, Warschau, Poster.
3. B. Ruprecht, P. Heitjans, R. Uecker,
Li diffusion in monoclinic lithium metatitanate,
110. Bunsentagung, 2011, Berlin, Poster.
4. B. Ruprecht, P. Heitjans,
*Ultra-slow lithium diffusion in Li_3NbO_4
probed by 7Li stimulated echo NMR spectroscopy,*
DPG 2010, Regensburg, Vortrag.
5. B. Ruprecht, M. Wilkening, S. Steuernagel, P. Heitjans
*Enhanced fluorine diffusivity in nanocrystalline $CaF_2:BaF_2$
composites prepared by high-energy ball milling,*
108. Bunsentagung, 2009, Köln, Vortrag.
6. B. Ruprecht, P. Heitjans,
*Ultraslow Lithium Diffusion in Li_3NbO_4
Probed by 7Li Stimulated Echo NMR spectroscopy,*
Bunsenkolloquium, 2009, Hannover, Poster.
7. B. Ruprecht, M. Wilkening, A. Feldhoff, S. Steuernagel, P. Heitjans,
*Fluorine Self-Diffusion in Nanocrystalline $BaF_2:CaF_2$
Composites Prepared by High-Energy Ball Milling –
An Impedance and ^{19}F NMR Study,*
DIMAT 2008, Lanzarote, Poster.
8. B. Ruprecht, M. Wilkening, A. Feldhoff, S. Steuernagel, P. Heitjans,
*Fluorine Self-Diffusion in Nanocrystalline $BaF_2:CaF_2$
Composites Prepared by High-Energy Ball Milling –
A Study by Impedance and ^{19}F NMR Spectroscopies,*
6th International Conference on Inorganic Materials,
2008, Dresden, Poster.

B.4. Publikationen

1. B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker, P. Heitjans,
*Extremely slow Li ion dynamics in monoclinic Li_2TiO_3 –
probing macroscopic jump diffusion via ^7Li NMR stimulated echoes,*
Phys. Chem. Chem. Phys. (2012), DOI: 10.1039/C2CP41662J.
2. J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans, H. Schmidt,
Self-Diffusion of Lithium in Amorphous Lithium Niobate Layers,
Z. Phys. Chem. **226** (2012) 439-448.
3. B. Ruprecht, J. Rahn, H. Schmidt, P. Heitjans,
Low-Temperature DC Conductivity of LiNbO_3 Single Crystals,
Z. Phys. Chem. **226** (2012) 431-437.
4. J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans, H. Schmidt,
Li self-diffusion in lithium niobate single crystals at low temperatures,
Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (2012), 2427.
5. A. Düvel, B. Ruprecht, P. Heitjans, M. Wilkening,
*Mixed alkaline-earth effect in the metastable anion conductor $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$
($0 \leq x \leq 1$): Correlating long-range ion transport with local structures
revealed by ultrafast ^{19}F MAS NMR,*
J. Phys. Chem. C **115** (2011) 23784.
6. B. Ruprecht, H. Billetter, U. Ruschewitz, M. Wilkening,
*Ultra-slow Li ion dynamics in Li_2C_2 on the similarities of results from
 ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy,*
Journal of Physics: Condensed Matter **22** (2010) 24, 245901.
7. B. Ruprecht, J. Heine, M. Wilkening, S. Indris, J. Wontcheu, W. Bensch,
Th. Bredow, P. Heitjans,
*Influence of anion substitution on the lithium diffusivity
in hexagonal $\text{Li}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$,*
Diffusion Fundamentals **12** (2010) 106.
8. B. Ruprecht, P. Heitjans,
*Ultraslow lithium diffusion in Li_3NbO_4
probed by ^7Li stimulated echo NMR spectroscopy,*
Diffusion Fundamentals **12** (2010) 100.
9. B. Ruprecht, M. Wilkening, A. Feldhoff, S. Steuernagel, P. Heitjans,
*High anion conductivity in a ternary non-equilibrium phase
of BaF_2 and CaF_2 with mixed cations,*
Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (2009) 17, 3071.

10. B. Ruprecht, M. Wilkening, S. Steuernagel, P. Heitjans,
*Anion diffusivity in highly conductive nanocrystalline
BaF₂:CaF₂ composites prepared by high-energy ball milling,*
J. Mater. Chem. **18** (2008) 44, 5412.

Literaturverzeichnis

- [1] Einstein, A. *Ann. Phys.* **322**(8), 549–560 (1905).
- [2] Heitjans, P. und Kärger, J. *Diffusion in Condensed Matter*. Springer, Berlin, (2005).
- [3] Figueroa, D. R., Strange, J. H., und Wolf, D. *Phys. Rev. B* **19**(1), 148 (1979).
- [4] Chang, I., Fujara, F., Geil, B., Hinze, G., Sillescu, H., und Tölle, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **172-174, Part 2**(0), 674–681 (1994).
- [5] Feiweier, T., Geil, B., Isfort, O., und Fujara, F. *Journal of Magnetic Resonance* **131**(2), 203–208 (1998).
- [6] Russell, T. *Materials Science Reports* **5**(4), 171–271 (1990).
- [7] Schmidt, H., Gupta, M., Gutberlet, T., Stahn, J., und Bruns, M. *Acta Materialia* **56**(3), 464–470 (2008).
- [8] Schmidt, H., Gupta, M., und Bruns, M. *Phys. Rev. Lett.* **96**(5), 055901 (2006).
- [9] Mizoguchi, T. und Murata, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **30**(Part 1, No. 8), 1818–1821 (1991).
- [10] Speakman, J., Rose, P., Hunt, J., Cowlam, N., Somekh, R., und Greer, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **156**, 411–412 (1996).
- [11] Schmidt, H., Gruber, W., Gutberlet, T., Ay, M., Stahn, J., Geckle, U., and Bruns, M. *Journal of Applied Physics* **102**(4), 043516 (2007).
- [12] LeClaire, A. D. und Lidiard, A. B. *Philosophical Magazine* **1**(6), 518–527 (1956).
- [13] LeClaire, A. D. *Philosophical Magazine* **7**(73), 141 (1962).
- [14] Whittingham, M. S. und Huggins, R. A. *Journal of The Electrochemical Society* **118**(1), 1–6 (1971).
- [15] LeClaire, A. D. *Journal of Nuclear Materials* **69-70**(0), 70–96 (1978).

- [16] Spaeth, M., Kreuer, K., Maier, J., und Cramer, C. *Journal of Solid State Chemistry* **148**(1), 169–177 (1999).
- [17] Feldmann, H., Lechner, R. E., und Wilmer, D. *Solid State Ionics-2002* **756**, 81–86 (2003).
- [18] Almond, D. und West, A. *Solid State Ionics* **9-10, Part 1**(0), 277–282 (1983).
- [19] Almond, D., Duncan, G., und West, A. *Solid State Ionics* **8**(2), 159–164 (1983).
- [20] Jonscher, A. K. *Nature* **267**(5613), 673–679 (1977).
- [21] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford, 2nd edition, (1975).
- [22] Mehrer, H. *Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, volume 155 of *Springer Series in Solid State Sciences*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, (2007).
- [23] Abramowitz, M. und Stegun, I. *Handbook of mathematical tables*. Dover Publications, (1968).
- [24] Bronstein, I., Semendjajew, K., Musiol, G., und Muehlig, H. *Taschenbuch der Mathematik*. Deutsch Harri GmbH, (2008).
- [25] Rahn, J., Hüger, E., Dorrer, L., Ruprecht, B., Heitjans, P., und Schmidt, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2427–2433 (2012).
- [26] Welsch, A.-M., Behrens, H., Horn, I., Ross, S., und Heitjans, P. *J. Phys. Chem. A* **116**(1), 309–318 (2011).
- [27] Koepke, J. und Behrens, H. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(9), 1481–1498 (2001).
- [28] Bransden, B. H. und Joachain, C. J. *Physics of Atoms und Molecules*. Prentice Hall, 2nd edition, (2003).
- [29] Michel, D. *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*. Akademie-Verlag, Berlin, (1981).
- [30] Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1978).
- [31] Mehring, M. *Principle of High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, Berlin, (1983).

- [32] Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, (1999).
- [33] Fukushima, E. und Roeder, S. B. W. *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley, (1981).
- [34] Levitt, M. H. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, (2008).
- [35] Bloembergen, N., Purcell, E. M., und Pound, R. V. *Phys. Rev.* **73**, 379 (1948).
- [36] Richards, P. M. *Topics in Current Physics, Physics of Superionic Conductors*. Springer, Berlin, Heidelberg, (1979).
- [37] Kelly, S. W. und Sholl, C. A. *J. Phys.: Condens Matter* **4**, 3317 (1992).
- [38] Hubbard, P. S. *J. Chem. Phys.* **53**, 985 (1970).
- [39] Look, D. C., Lowe, I. J., und Northby, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **44**(9), 3441 (1966).
- [40] Barton, W. A. und Sholl, C. A. *Journal of Physics C-solid State Physics* **9**(23), 4315–4328 (1976).
- [41] Walstedt, R. E. *Phys. Rev. Lett.* **19**(14), 816–816 (1967).
- [42] Fedders, P. A. *Phys. Rev. B* **13**(7), 2768–2772 (1976).
- [43] Sholl, C. A. *J. Phys. C* **14**, 447 (1981).
- [44] Jeener, J. und Broekaert, P. *Phys. Rev.* **157**, 232 (1967).
- [45] Wilkening, M. und Heitjans, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 9849–9862 (2006).
- [46] Wilkening, M. und Heitjans, P. *Phys. Rev. B* **77**, 024311 (2008).
- [47] Böhmer, R. *J. Magn. Reson.* **147**, 78–88 (2000).
- [48] Wilkening, M. *Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern*. Logos-Verlag, Berlin, (2005). Dissertation, Universität Hannover.
- [49] Qi, F., Diezemann, G., Böhm, H., Lambert, J., und Böhmer, R. *J. Magn. Reson.* **169**, 225–239 (2004).
- [50] Böhmer, R., Jörg, T., Qi, F., und Titze, A. *Chemical Physics Letters* **316**, 419–424 (2000).

- [51] Qi, F., Jörg, T., und Böhmer, R. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **22**, 484–500 (2002).
- [52] Barsoukov, E. und Macdonald, J. R., editors. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, (2005).
- [53] Macedo, P. B., Moynihan, C. T., und Bose, R. *Physics und Chemistry of Glasses* **13**(6), 171–179 (1972).
- [54] Moynihan, C. T., Boesch, L. P., und Laberge, N. L. *Physics und Chemistry of Glasses* **14**(6), 122–125 (1973).
- [55] Boukamp, B. A. und Macdonald, J. R. *Solid State Ionics* **74**, 85–101 (1994).
- [56] Macdonald, J. R. *Journal of Applied Physics* **95**(4), 1849–1853 (2004).
- [57] Macdonald, J. R. *Journal of Physics und Chemistry of Solids* **70**, 546–554 (2009).
- [58] Almond, D. P., Hunter, C. C., und West, A. R. *Journal of Materials Science* **19**, 3236–3248 (1984).
- [59] Dieterich, W. und Maass, P. *Chemical Physics* **284**, 439–467 (2002).
- [60] Almond, D. und West, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **88**, 222–228 (1986).
- [61] Dyre, J. C. *Journal of Non-Crystalline Solids* **135**, 219–226 (1991).
- [62] Elliott, S. R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **170**(1), 97–100 (1994).
- [63] Elliott, S. R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **182**(3), 328 (1995).
- [64] Doi, A. *Solid State Ionics* **31**(3), 227–229 (1988).
- [65] Sidebottom, D. L., Roling, B., und Funke, K. *Phys. Rev. B* **63**, 024301 (2000).
- [66] McLaren, V. L., Kirk, C. A., Poisot, M., Castellanos, M., und West, A. R. *Dalton Trans.*, 3042–3047 (2004).
- [67] Blasse, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **326**(1-2), 44–46 (1963).
- [68] Grenier, J. C. und Bassi, G. *Bulletin De La Societe Francaise Mineralogie Et De Cristallographie* **88**(2), 345 (1965).
- [69] Aragón-Piña, A., Villafuerte-Castrejón, M. E., Valenzuela, R., und West, A. R. *Journal of Materials Science Letters* **3**(10), 893–896 (1984).

- [70] Blasse, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **331**(1-2), 44–50 (1964).
- [71] Grenier, J. C., Martin, C., und Durif, A. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie* **87**(3), 316–320 (1964).
- [72] Riedel, E. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin, (2004).
- [73] Ukei, K., Suzuki, H., Shishido, T., und Fukuda, T. *Acta Crystallographica Section C* **50**(5), 655–656 (1994).
- [74] Shishido, T., Suzuki, H., Ukei, K., Hibiya, T., und Fukuda, T. *Journal of Alloys and Compounds* **234**(2), 256–259 (1996).
- [75] Miao, C. und Torardi, C. *Journal of Solid State Chemistry* **145**(1), 110–115 (1999).
- [76] Vega-Glez, M., Castellanos Román, M. A., und Huanosta-Tera, A. *Revista Mexicana De Fisica* **51**(3), 299–303 (2005).
- [77] Baños, L., Villafuerte-Castrejón, M. E., Valenzuela, R., und West, A. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**(17), 2979–2983 (1990).
- [78] Leppelmeier, G. W. und Jeener, J. *Phys. Rev.* **175**(2), 498 (1968).
- [79] Blumberg, W. E. *Phys. Rev.* **119**(6), 1842 (1960).
- [80] Tse, D. und Hartmann, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 511 (1968).
- [81] Hendrickson, J. R. und Bray, P. J. *J. Magn. Res.* **9**, 341 (1973).
- [82] Akai, T. *Journal of Non-Crystalline Solids* **262**(1-3), 271–275 (2000).
- [83] Hodge, I., Ingram, M., und West, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **74**(2), 125–143 (1976).
- [84] Hsu, C. H. und Mansfeld, F. *Corrosion* **57**(9), 747–748 (2001).
- [85] Maier, J. *Nature Materials* **4**, 805–815 (2005).
- [86] Matthias, B. T. und Remeika, J. P. *Phys. Rev.* **82**(5), 727–729 (1951).
- [87] Nassau, K., Levinstein, H. J., und Loiacono, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **6**(11), 228–229 (1965).
- [88] Peterson, G. E., Ballman, A. A., Lenzo, P. V., und Bridenbaugh, P. M. *Appl. Phys. Lett.* **5**(3), 62–64 (1964).
- [89] Weis, R. S. und Gaylord, T. K. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **37**, 191–203 (1985).

- [90] Nagata, H., Li, Y., Croston, I., Maack, D., und Appleyard, A. *Photonics Technology Letters* **14**(8), 1076–1078 (2002).
- [91] Nagata, H., Li, Y., Maack, D., und Bosenberg, W. *Photonics Technology Letters* **16**(6), 1477–1479 (2004).
- [92] Abouelleil, M. M. und Leonberger, F. J. *Journal of the American Ceramic Society* **72**(8), 1311–1321 (1989).
- [93] Ballman, A. A. *Journal of the American Ceramic Society* **48**(2), 112–113 (1965).
- [94] O’Bryan, H. M., Gallagher, P. K., und Brandle, C. D. *Journal of the American Ceramic Society* **68**(9), 493–496 (1985).
- [95] Kitamura, K., Yamamoto, J., Iyi, N., Kirnura, S., und Hayashi, T. *Journal of Crystal Growth* **116**, 327–332 (1992).
- [96] Nassau, K., Levinstein, H., und Loiacono, G. *Journal of Physics und Chemistry of Solids* **27**, 983–988 (1966).
- [97] Bordui, P., Norwood, R., Bird, C., und Calvert, G. *Journal of Crystal Growth* **113**, 61–68 (1991).
- [98] Lerner, P., Legras, C., und Dumas, J. *Journal of Crystal Growth* **3**, **4**, 231–235 (1968).
- [99] Bordui, P. F., Norwood, R. G., Jundt, D. H., und Fejer, M. M. *J. Appl. Phys.* **71**(2), 875–879 (1992).
- [100] Birnie, D. P. und Bordui, P. F. *J. Appl. Phys.* **76**(6), 3422–3428 (1994).
- [101] Svaasand, L., Eriksrud, M., Nakken, G., und Grande, A. *Journal of Crystal Growth* **22**(3), 230–232 (1974).
- [102] Smolenskii, G. A., Krainik, N. N., Khuchua, N. P., Zhdanova, V. V., and Mylnikova, I. E. *phys. stat. sol. (b)* **13**(2), 309–314 (1966).
- [103] Carruthers, J. R., Peterson, G. E., Grasso, M., und Bridenbaugh, P. M. *J. Appl. Phys.* **42**(5), 1846–1851 (1971).
- [104] Abrahams, S. C. und Marsh, P. *Acta Crystallographica Section B* **42**(1), 61–68 (1986).
- [105] Peterson, G. und Carruthers, J. *Journal of Solid State Chemistry* **1**(1), 98–99 (1969).
- [106] Peterson, G. E. und Carnevale, A. *The Journal of Chemical Physics* **56**(10), 4848–4851 (1972).

- [107] Abrahams, S., Reddy, J., und Bernstein, J. *Journal of Physics und Chemistry of Solids* **27**, 997–1012 (1966).
- [108] Shiozaki, Y. und Mitsui, T. *Journal of Physics und Chemistry of Solids* **24**(8), 1057–1061 (1963).
- [109] Abrahams, S., Hamilton, W., und Reddy, J. *Journal of Physics und Chemistry of Solids* **27**, 1013–1018 (1966).
- [110] Jundt, D. H., Fejer, M. M., Norwood, R. G., und Bordui, P. F. *J. Appl. Phys.* **72**(8), 3468–3473 (1992).
- [111] Jorgensen, P. J. und Bartlett, R. W. *Journal of Physics und Chemistry of Solids* **30**(12), 2639–2648 (1969).
- [112] Birnie, D. P. *Journal of Materials Science* **28**(2), 302–315 (1993).
- [113] Fay, H., Alford, W. J., und Dess, H. M. *Applied Physics Letters* **12**(3), 89–92 (1968).
- [114] Xu, H., Lee, D., Sinnott, S. B., Dierolf, V., Gopalan, V., und Phillpot, S. R. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**(13), 135002 (2010).
- [115] Shi, J., Fritze, H., Borchardt, G., und Becker, K.-D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(15), 6925–6930 (2011).
- [116] Mehta, A., Chang, E. K., und Smyth, D. M. *Journal of Materials Research* **6**(4), 851–854 (1991).
- [117] Halstead, T. K. *J. Chem. Phys.* **53**(9), 3427–3435 (1970).
- [118] Bork, D. und Heitjans, P. *J. Phys. Chem. B* **102**, 7303–7306 (1998).
- [119] Bork, D. und Heitjans, P. *J. Phys. Chem. B* **105**(38), 9162–9170 (2001).
- [120] Masoud, M. und Heitjans, P. *Defect Diffus. Forum* **237-240**, 1016 (2005).
- [121] Heitjans, P., Masoud, M., Feldhoff, A., und Wilkening, M. *Faraday Discuss.* **134**, 67–82 (2007).
- [122] Bork, D. *NMR-Untersuchungen zur Ionendynamik und Struktur in nano- und polykristlinem $LiNbO_3$* . PhD thesis, Universität Hannover, Fachbereich Chemie, (1997).
- [123] Stein, J. *NMR-Relaxationsmessungen zur Untersuchung der Lithiumionenbeweglichkeit in der hexagonalen Interkalationsverbindung Lithiumniobat Li_xNbO_2* . PhD thesis, Universität Hannover, Fachbereich Chemie, (1994).

- [124] Zhdanov, G. S., Kolontsova, E. V., Korneev, A. E., und Ivanov, S. A. *Ferroelectrics* **21**(1), 463–465 (1978).
- [125] Zotov, N., Boysen, H., Frey, F., Metzger, T., und Born, E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **55**(2), 145–152 (1994).
- [126] Franke, H. *phys. stat. sol. (a)* **83**(1), K73–K76 (1984).
- [127] Lanfredi, S. und Rodrigues, A. C. M. *Journal of Applied Physics* **86**(4), 2215–2219 (1999).
- [128] Niitsu, G. T., Nagata, H., und Rodrigues, A. C. M. *Journal of Applied Physics* **95**(6), 3116–3119 (2004).
- [129] Hodge, I., Ingram, M., und West, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **58**(2), 429–432 (1975).
- [130] Almond, D. und West, A. *Solid State Ionics* **11**(1), 57–64 (1983).
- [131] Ruprecht, B., Rahn, J., Schmidt, H., und Heitjans, P. *Z. Phys. Chem.* **226**, 431–437 (2012).
- [132] Bergmann, G. *Solid State Communications* **6**(2), 77–79 (1968).
- [133] Fielitz, P., Borchardt, G., De Souza, R. A., Martin, M., Masoud, M., and Heitjans, P. *Solid State Sciences* **10**(6), 746–753 (2008).
- [134] Fielitz, P., Schneider, O., Borchardt, G., Weidenfelder, A., Fritze, H., Shi, J., Becker, K., Ganschow, S., und Bertram, R. *Solid State Ionics* **189**(1), 1–6 (2011).
- [135] Gopalan, V. *Applied Physics Letters* **68**(7), 888 (1996).
- [136] Hüger, E., Rahn, J., Stahn, J., Geue, T., und Schmidt, H. *Phys. Rev. B* **85**(21), 214102 (2012).
- [137] Hüger, E. und Schmidt, H. persönliche Mitteilung.
- [138] Kim, S., Gopalan, V., Kitamura, K., und Furukawa, Y. *J. Appl. Phys.* **90**(6), 2949–2963 (2001).
- [139] Wilkening, M., Iwaniak, W., Heine, J., Epp, V., Kleinert, A., Nuspl, G., Bensch, W., und Heitjans, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**(47), 6199–6202 (2007).
- [140] Wilkening, M., Amade, R., Iwaniak, W., und Heitjans, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**(10), 1239–1246 (2007).
- [141] Fehr, K., Holzapfel, M., Laumann, A., und Schmidbauer, E. *Solid State Ionics* **181**, 1111–1118 (2010).

- [142] Roux, N., Tanaka, S., Johnson, C., und Verrall, R. *Fusion Engineering und Design* **41**, 31–38 (1998).
- [143] Wu, X., Wen, Z., Xu, X., und Han, J. *Solid State Ionics* **179**, 1779–1782 (2008).
- [144] Davis, J. W. und Haasz, A. A. *Journal of Nuclear Materials* **232**(1), 65–68 (1996).
- [145] Lulewicz, J.-D. und Roux, N. *Fusion Engineering und Design* **39-40**, 745–750 (1998).
- [146] Lulewicz, J. D., Roux, N., Piazza, G., Reimann, J., und van der Laan, J. *Journal of Nuclear Materials* **283-287**(Part 2), 1361–1365 (2000).
- [147] Tsuchiya, K. und Kawamura, H. *Journal of Nuclear Materials* **283-287, Part 2**, 1380–1384 (2000).
- [148] Castellanos, M. und West, A. R. *Journal of Materials Science* **14**, 450–454 (1979).
- [149] Izquierdo, G. und West, A. R. *Materials Research Bulletin* **15**(11), 1655–1660 (1980).
- [150] Tarakina, N. V., Neder, R. B., Denisova, T. A., Maksimova, L. G., Baklanova, Y. V., Tyutyunnik, A. P., und Zubkov, V. G. *Dalton Trans.* **39**(35), 8168–8176 (2010).
- [151] Lang, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **276**(1-2), 77–94 (1954).
- [152] Lang, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **348**(5-6), 246–256 (1966).
- [153] Dorrian, J. und Newnham, R. *Materials Research Bulletin* **4**(3), 179–183 (1969).
- [154] Dorrian, J. F. und Newnham, R. E. *American Ceramic Society Bulletin* **48**(4), 401 (1969).
- [155] Kataoka, K., Takahashi, Y., Kijima, N., Nagai, H., Akimoto, J., Idemoto, Y., und Ohshima, K.-i. *Materials Research Bulletin* **44**(1), 168–172 (2009).
- [156] Bräger, J., Jiang, M., Dupré, N., Meng, Y. S., Shao-Horn, Y., Ceder, G., and Grey, C. P. *Journal of Solid State Chemistry* **178**(9), 2575–2585 (2005).
- [157] Castellanos, M. und West, A. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **76**, 2159–2169 (1980).
- [158] Fehr, T. und Schmidbauer, E. *Solid State Ionics* **178**(1-2), 35–41 (2007).

- [159] Vitins, G., Kizane, G., Lusic, A., und Tiliks, J. *Journal Of Solid State Electrochemistry* **6**(5), 311–319 JUN (2002).
- [160] Vijayakumar, M., Kerisit, S., Yang, Z., Graff, G. L., Liu, J., Sears, J. A., Burton, S. D., Rosso, K. M., und Hu, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(46), 20108–20116 (2009).
- [161] Murphy, S. T., Zeller, P., Chartier, A., und Van Brutzel, L. *J. Phys. Chem. C* **115**(44), 21874–21881 (2011).
- [162] Qi, F., Rier, C., Böhmer, R., Franke, W., und Heitjans, P. *Physical Review B* **72**, 104301 (2005).
- [163] Man, P. *Molecular Physics* **72**(2), 321–331 (1991).
- [164] Böhmer, R., Faske, S., und Geil, B. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **34**(1-2), 32–36 (2008).
- [165] Schmidt, C., Blümich, B., und Spiess, H. *Journal of Magnetic Resonance* **79**(2), 269–290 (1988).
- [166] Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., und West, A. R. *Adv. Mater.* **2**(3), 132–138 (1990).
- [167] Funabiki, A., Inaba, M., Ogumi, Z., Yuasa, S.-i., Otsuji, J., und Tasaka, A. *J. Electrochem. Soc.* **145**(1), 172–178 (1998).
- [168] Macdonald, D. D. *Electrochimica Acta* **51**, 1376–1388 (2006).
- [169] Ruprecht, B., Wilkening, M., Uecker, R., und Heitjans, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2012). DOI: 10.1039/C2CP41662J.
- [170] Lines, M. E. *Phys. Rev. B* **2**(3), 698–705 (1970).
- [171] Combette, P., Nougaret, L., Giani, A., und Pascal-delannoy, F. *Journal of Crystal Growth* **304**(1), 90–96 (2007).
- [172] Nougaret, L., Combette, P., und Pascal-Delannoy, F. *Thin Solid Films* **517**(5), 1784–1789 (2009).
- [173] Youssef, S., Al Asmar, R., Podlecki, J., Sorli, B., und Foucaran, A. *European Physical Journal-applied Physics* **43**(1), 65–71 (2008).
- [174] Retuert, P. J., Kneuer, P. G., Wittke, O., Avila, R. E., und Piderit, G. J. *Journal of Materials Research* **10**(11), 2797–2800 (1995).
- [175] Satapathy, S. und Varma, K. *Journal of Crystal Growth* **291**(1), 232–238 (2006).

- [176] Gitmans, F., Sitar, Z., und Günter, P. *Vacuum* **46**(8-10), 939–942 (1995).
- [177] Satapathy, S., Verma, P., Gupta, P., Mukherjee, C., Sathe, V., und Varma, K. *Thin Solid Films* **519**(6), 1803–1808 (2011).
- [178] Ballman, A. A., Levinstein, H. J., Capio, C. D., und Brown, H. *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 657 (1967).
- [179] Smith, R. T. und Welsh, F. S. *J. Appl. Phys.* **42**(6), 2219–2230 (1971).
- [180] Miller, R. C. und Nordland, W. A. *Phys. Rev. B* **2**(12), 4896–4902 (1970).
- [181] Huanosta, A., Alvarez, E., Villafuerte-Castrejon, M., und West, A. *Materials Research Bulletin* **39**(14-15), 2229–2240 (2004).
- [182] Ravez, J., Joo, G. T., Dong, M., und Reau, J. M. *phys. stat. sol. (a)* **146**(2), K71–K75 (1994).
- [183] Fujino, Y., Tsuya, H., und Sugibuchi, K. *Ferroelectrics* **2**(1), 113–117 (1971).
- [184] Ming, D., Reau, J., Ravez, J., Gitae, J., und Hagenmuller, P. *Journal of Solid State Chemistry* **116**(1), 185–192 (1995).
- [185] Barns, R. L. und Carruthers, J. R. *J. Appl. Cryst.* **3**(5), 395–399 (1970).
- [186] Sinclair, D. C. und West, A. R. *Phys. Rev. B* **39**(18), 13486–13492 (1989).
- [187] Miyazawa, S. und Iwasaki, H. *Journal of Crystal Growth* **10**(3), 276–278 (1971).
- [188] Yamada, T., Niizeki, N., und Toyoda, H. *Japanese Journal of Applied Physics* **7**(3), 292–292 (1968).
- [189] Huanosta, A. und West, A. R. *J. Appl. Phys.* **61**(12), 5386–5391 (1987).
- [190] Ravez, J., Tae Joo, G., und Bonnet, J. P. *Ferroelectrics* **81**(1), 305–308 (1988).
- [191] Villafuerte-Castrejón, M. E., Kuhliger, C., Ovando, R., Smith, R. I., und West, A. R. *J. Mater. Chem.* **1**(5) (1991).
- [192] Villafuerte-Castrejón, M. E., West, A. R., Muñoz, A. F., und Rubio, J. O. *Radiation Effects und Defects in Solids* **124**(3), 341–347 (1992).
- [193] Puin, W. und Heitjans, P. *Nanostructured Materials* **6**(5-8), 885–888 (1995).
- [194] Puin, W., Rodewald, S., Ramlau, R., Heitjans, P., und Maier, J. *Solid State Ionics* **131**, 159–164 (2000).

- [195] Indris, S., Heitjans, P., Roman, H. E., und Bunde, A. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2889 – 2892 (2000).
- [196] Wilkening, M., Bork, D., Indris, S., und Heitjans, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3246 – 3251 (2002).
- [197] Wilkening, M., Epp, V., Feldhoff, A., und Heitjans, P. *J. Phys. Chem. C* **112**(25), 9291–9300 (2008).
- [198] Charnaya, E. V., Kasperovich, V. S., Palatnikov, M. N., Shelyapina, M. G., Tien, C., und Wur, C. S. *Ferroelectrics* **234**(1), 223–234 (1999).
- [199] Conard, J. und Estrade, H. *Materials Science and Engineering* **31**(0), 173–176 (1977).
- [200] Conard, J., Estrade, H., Lauginie, P., Fuzellier, H., Furdin, G., und Vasse, R. *Physica B+C* **99**(1-4), 521–524 (1980).
- [201] Estrade, H., Conard, J., Lauginie, P., Heitjans, P., Fujara, F., Buttler, W., Kiese, G., Ackermann, H., und Guérard, D. *Physica B+C* **99**(1-4), 531–535 (1980).
- [202] Freiländer, P., Heitjans, P., Ackermann, H., Bader, B., Kiese, G., Schirmer, A., und Stöckmann, H. J. *Zeitschrift Für Naturforschung Section A – a Journal of Physical Sciences* **41**(1-2), 109–112 (1986).
- [203] Freiländer, P., Heitjans, P., Ackermann, H., Bader, B., Kiese, G., Schirmer, A., Stöckmann, H. J., Vandermarel, C., Magerl, A., und Zabel, H. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie Neue Folge* **151**, 93–101 (1987).
- [204] Schirmer, A., Heitjans, P., Faber, W., und Fischer, J. E. *Materials Science Forum* , 589–595 (1992).
- [205] Schirmer, A. und Heitjans, P. *Zeitschrift Für Naturforschung Section A – a Journal of Physical Sciences* **50**(7), 643–652 (1995).
- [206] Ruschewitz, U. und Pöttgen, R. *Z. anorg. allg. Chem.* **625**(10), 1599–1603 (1999).
- [207] Shimp, L. A. und Lagow, R. J. *J. Org. Chem.* **44**(13), 2311–2312 (1979).
- [208] Shimp, L. A., Morrison, J. A., Gurak, J. A., Chinn, J. W., und Lagow, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **103**(19), 5951–5953 (1981).
- [209] Secrist, D. R. und Wisnyi, L. G. *Acta Crystallographica* **15**(10), 1042–1043 (1962).
- [210] Secrist, D. R. *Journal of the American Ceramic Society* **50**(10), 520–523 (1967).

- [211] Juza, R. und Wehle, V. *Naturwissenschaften* **52**, 537–537 (1965).
- [212] Juza, R., Wehle, V., und Schuster, H.-U. *Z. anorg. allg. Chem.* **352**(5-6), 252–257 (1967).
- [213] Duncan, T. M. *Inorg. Chem.* **28**(13), 2663–2668 (1989).
- [214] Sidebottom, D., Green, P., und Brow, R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **183**(1-2), 151–160 (1995).
- [215] Meyer, M., Maass, P., und Bunde, A. *Phys. Rev. Lett.* **71**(4), 573 (1993).
- [216] Ngai, K. L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **203**(0), 232–245 (1996).
- [217] Sidebottom, D. L. *Rev. Mod. Phys.* **81**(3), 999–1014 (2009).
- [218] Ambrus, J. H., Moynihan, C. T., und Macedo, P. B. *J. Electrochem. Soc.* **119**(2), 192–198 (1972).
- [219] Howell, F. S., Bose, R. A., Macedo, P. B., und Moynihan, C. T. *J. Phys. Chem.* **78**(6), 639–648 (1974).
- [220] Moynihan, C. T. *Journal of Non-Crystalline Solids* **172-174, Part 2**(0), 1395–1407 (1994).
- [221] Ruprecht, B., Wilkening, M., Feldhoff, A., Steuernagel, S., und Heitjans, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(17), 3071–3081 (2009).
- [222] Ruprecht, B., Wilkening, M., Steuernagel, S., und Heitjans, P. *J. Mater. Chem.* **18**(44), 5412–5416 (2008).
- [223] Indris, S. *Perkolation von Grenzflächen in nanokristallinen keramischen Kompositen – Li-Ionenleitfähigkeit und ⁷Li-NMR-Relaxation*. Cuvillier Verlag, Göttingen, (2001). Dissertation, Universität Hannover.

Lebenslauf

Name: Ruprecht
Vorname: Benjamin
Geboren am: 20. Januar 1981
Ort: Walsrode

Schulbildung

1987 – 1991 Grundschule Bomlitz
1991 – 1993 Orientierungsstufe Bomlitz
1993 – 2000 Gymnasium Walsrode
22. Juni 2000 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Hochschulbildung

2001 – 2008 Studium der Physik an der Universität Hannover
5. April 2004 Diplomvorprüfung im Fach Physik, Wahlpflichtfach: Chemie
2007 – 2008 Diplomarbeit mit dem Thema „Festkörper-NMR-Messungen zur atomaren Dynamik in kristallinen und nanokristallinen Kationen- und Anionenleitern“ in der Arbeitsgruppe Heitjans am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover
28. März 2008 Diplomprüfung im Fach Physik, Wahlpflichtfach: Physikalische Chemie
Mai 2008 Beginn des Promotionsstudiums in der Arbeitsgruppe Heitjans, angestellt als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover

Hannover, 27. März 2012

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. P. Heitjans für die Vergabe des interessanten Themas und die Möglichkeit, dieses in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten. Außerdem möchte ich ihm herzlich für die freundliche Betreuung und die vielen Diskussionen danken, für die er sich stets viel Zeit genommen hat.

Ich danke Herrn Prof. H. Schmidt für die Übernahme des Korreferats, die regelmäßigen Diskussionen und die angenehme Zusammenarbeit im Teilprojekt 8 von FOR 1277.

Ich danke Herrn Univ.-Prof. M. Wilkening für seine Hilfe und seinen Rat beim Erlernen und Anwenden der experimentellen Techniken, die vielen Gespräche und die Zusammenarbeit vor und während FOR 1277.

Ich danke Dipl.-Geow. J. Rahn und Dr. Erwin Hüger für die angenehme Zusammenarbeit im Teilprojekt 8, den konstruktiven Austausch und die Lieferung von Proben.

Ich danke Herrn Dr. R. Uecker für das Bereitstellen hochwertiger Probenmaterials.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Heitjans für das angenehme Arbeitsklima, die unzähligen Gespräche und Diskussionen und die ausgeprägte Hilfsbereitschaft. Sie haben mir eine sehr schöne Zeit bereitet.

Ich danke Christian, Christopher und Kai für die kritische Durchsicht meines Manuskripts.