Untersuchungen zur Ionenbewegung in kubischen Kristallgittern am Beispiel von CaF_2 unter Anwendung von NMR-Relaxometrie, NMR-Diffusometrie und Impedanzspektroskopie

Investigations on the ion movement within cubic lattice using the example of CaF_2 and NMR relaxometry, NMR diffusometry and impedance spectroscopy techniques

Diplomarbeit von Anne Forker

07. Dezember 2009

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik
AG Fujara

Untersuchungen zur Ionenbewegung in kubischen Kristallgittern am Beispiel von CaF_2 unter Anwendung von NMR-Relaxometrie, NMR-Diffusometrie und Impedanzspektroskopie
Investigations on the ion movement within cubic lattice using the example of CaF_2 and NMR relaxometry, NMR diffusometry and impedance spectroscopy techniques

vorgelegte Diplomarbeit von Anne Forker

1. Gutachten: Prof. Dr. Franz Fujara
2. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel

Tag der Einreichung:

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 3

2 Grundlagen 5
2.1 Eigenschaften von CaF_2 . . . 5
2.1.1 Ionenleiter . . . 6
2.1.2 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante . . . 6
2.2 Impedanzspektroskopie . . . 7
2.2.1 Äquivalenz-Schaltkreise . . . 8
2.3 Kernspinresonanz . . . 11
2.3.1 Field Cycling-NMR . . . 13
2.3.2 Feldgradienten-NMR . . . 14

3 Impedanzmessungen 17
3.1 Messvorgang . . . 19
3.2 Zur Methodik der Auswertung . . . 20
3.3 Alterung der Proben . . . 24

4 Kernspinresonanz-Messung mit zyklischem Magnetfeld 27
4.1 Probenpräparation . . . 27
4.2 Messvorgang . . . 27
4.3 Auswertung . . . 28
4.4 Ergebnisse . . . 29
4.4.1 Richtungsabhängigkeit von T_1 . . . 29
4.4.2 Temperaturabhängigkeit von T_1 . . . 30

5 Kernspinresonanz-Messung im Gradientenfeld 33
5.1 Messvorgang . . . 33
5.2 Ergebnisse . . . 35
5.3 Interpretation . . . 37

6 Theorie 38
6.1 Das Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) . . . 38
6.2 Einfluß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung . . . 39
6.3 Richtungsabhängigkeit von T_1 . . . 40
6.4 Vergleich zweier einfacher Bewegungsmodelle . . . 41
6.4.1 Freie Rotationsdiffusion . . . 41
6.4.2 Freie Translationsdiffusion . . . 42
6.5 Modelle der dielektrischen Spektroskopie und ihre Anwendung . . . 43
6.5.1 Motivation . . . 43
6.5.2 Havriliak-Negami-Verteilung . . . 45
6.5.3 Cole-Cole-Verteilung . . . 46
6.5.4 Cole-Davidson-Verteilung . . . 47
6.6 Zusammenhang von NMR- und Impedanzspektroskopie . . . 47
6.6.1 Diffusionskoeffizient und Korrelationszeit . . . 47

6.6.2 Nernst-Einstein-Gleichung . . . 48
6.6.3 Haven-Verhältnis . . . 48

7 Analyse und Interpretation 49
7.1 Ergebnisse aus der Impedanzspektroskopie . . . 49
7.1.1 Induktivitäten . . . 49
7.1.2 Aktivierungsenergien . . . 49
7.1.3 Diffusion . . . 50
7.2 Ergebnisse aus der NMR . . . 50
7.2.1 Ergebnisse für Rotationsdiffusion . . . 51
7.2.2 Ergebnisse für Translationsdiffusion . . . 51
7.2.3 Ergebnisse für die Modelle von Havriliak & Negami, Cole & Cole sowie Cole & Davidson . . . 53
7.2.4 Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit . . . 56
7.3 Haven-Verhältnisse . . . 57
7.4 Aktivierungsenergien . . . 57
7.4.1 Rotationsdiffusion . . . 58
7.4.2 Translationsdiffusion . . . 58
7.4.3 Modelle der dielektrischen Spektroskopie . . . 59
7.5 Interpretation . . . 59

8 Zusammenfassung und Ausblick 61

A Tabellen 63
A.1 Aktivierungsenergien aus den Leitfähigkeitsmessungen . . . 63
A.2 Haven-Verhältnis . . . 63

B Grafiken 66
B.1 Impedanzmessungen . . . 66
B.2 Field Cycling-Messungen . . . 68
B.2.1 Relaxationsprofile . . . 68
B.2.2 Fit mit Rotationsmodell und Translationsmodell . . . 68
B.2.3 Fit mit den Modellen von Cole-Cole, Cole-Davidson und Havriliak-Negami . . . 75

C Programme 79
C.1 Skript für den Fit der Relaxationsprofile mit den Funktionen aus der dielektrischen Spektroskopie . . . 79

D Anleitung für Impedanzmessungen 82
D.1 Vorbereitung der Messung . . . 82
D.2 Durchführung der Messung . . . 84
D.3 Nach der Messung . . . 85

Literaturverzeichnis 85

Danksagung 89

1 Einleitung

Die Leitung elektrischer Ströme in Metallen ist seit dem 18. Jahrhundert bekannt. Erst im Jahre 1897 wurden von Wiechert, Kaufmann und Thomson Elektronen als Transporteure elektrischer Leitung entdeckt [1].

Bereits 1833 beschrieb Faraday die elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Silber-Schwefel-Verbindungen. Seit den Experimenten von Turandt mit Silberiodid um etwa 1910 herum kennt man auch eine andere Art von elektrischen Leitern, die sog. Ionenleiter [2]. Bei diesen Stoffen geschieht die elektrische Leitung nicht durch bewegte Elektronen, da es keine freien Elektronen gibt, sondern durch die Bewegung von Ionen im Kristall.

Ein bekannter und in der Natur weit verbreiteter Ionenleiter, nämlich Calciumfluorid (CaF_2), steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Sie ist in thematischem Zusammenhang mit der Dissertation von Patryk Gumann [3], der Bachelor-Arbeit von Steffen Krieger [4] und einer Veröffentlichung von Danuta Kruk [5] zu sehen. Patryk Gumann hat in seiner Dissertation die Dynamik von Fluorionen in reinem und mit La^{3+}-Ionen dotiertem Bariumfluorid (BaF_2) mittels verschiedener, auf der Kernspinresonanz basierender Techniken, sowie mittels Neutronenstreuung untersucht. Danuta Kruk hat in ihrer Veröffentlichung zwei einfache, aber in ihren Aussagen entgegengesetzte Modelle bzgl. der Anwendbarkeit auf die Dynamik der Fluorionen verglichen. Bariumfluorid ist in seiner Kristallstruktur Calciumfluorid sehr ähnlich, sodaß sich näherungsweise eine Vergleichsmöglichkeit ergibt, welche es erlaubt, dieselben Modelle auf Calciumfluorid anzuwenden. Steffen Krieger hat in seiner Bachelorarbeit polykristallines CaF_2 mittels Feldgradienten-NMR untersucht, um einen kleinen Einblick in die Dynamik der Fluorionen zu erhalten.

In dieser Arbeit soll nun das Transport- und Leitungsverhalten an einem Einkristall des Ionenleiters Calciumfluorid (CaF_2) untersucht werden. Unter Anwendung verschiedener experimenteller Techniken und theoretischer Modelle wollen wir Aufschluß über das Bewegungsverhalten der an der elektrischen Leitung beteiligten Ionen bekommen und überprüfen, inwieweit sich die Ergebnisse dieser Messungen mit den Ergebnissen aus den o.g. drei Arbeiten decken.

Experimentell kommen dabei die folgenden drei grundlegenden Techniken zum Einsatz: Kernspinresonanz-Relaxometrie mit elektronischem Field Cycling, Kernspinresonanz-Diffusometrie und Impedanzspektroskopie. Mittels dieser Techniken ist es möglich, Informationen über atomare oder molekulare Bewegungsprozesse auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen zu erhalten.

Im Rahmen der theoretischen Auswertung und Interpretation werden verschiedene Modelle verglichen. Unser Ziel ist es, ein Modell zu finden, das die experimentellen Ergebnisse und damit die tatsächliche Ionenleitung und -diffusion bestmöglich beschreibt. Gibt es ein Modell, daß besser zu den gemessenen Daten paßt als die anderen? Macht eines der Modelle genauere Aussagen über die physikalischen Prozesse als die anderen?

Kapitel 2 führt in die Grundlagen der verwendeten experimentellen Methoden und der ersten Phase der Auswertung ein. Das untersuchte Material CaF_2 wird vorgestellt. Anschließend werden die Prinzipien der verwendeten experimentellen Methoden erläutert.
Kapitel 3 - 5 widmen sich den Experimenten und den erhaltenen Daten. Da es sich um drei grundlegend verschiedene experimentelle Techniken handelt, werden alle drei separat motiviert und erklärt.
Kapitel 6 gibt einen Überblick über die physikalischen Modelle, mit denen in der zweiten Phase der Auswertung gearbeitet wurde. Zu nennen sind dabei die Modelle von Bloembergen, Purcell, Pound [6],

Havriliak-Negami [7], Cole-Cole [8] und Cole-Davidson [9].
Kapitel 7 widmet sich der theoretischen Interpretation der Meßergebnisse unter Anwendung der in Kapitel 6 eingeführten Modelle und bewertet diese nach der Qualität der Vergleichbarkeit mit den Meßdaten.
Abschließend folgt in Kapitel 8 einen Ausblick auf Fragestellungen, die in thematischer Fortsetzung dieser Arbeit bearbeitet werden können.

2 Grundlagen

Einleitend soll auf die Eigenschaften des untersuchten Materials Calciumfluorid (CaF_2) eingegangen und eine kurze Einführung in die verwendeten experimentellen Methoden gegeben werden.

2.1 Eigenschaften von CaF_2

Calciumfluorid (CaF_2) ist ein Salz der Fluorwasserstoffsäure und gehört zur Gruppe der Halogenide. In der Natur vorkommendes Calciumfluorid wird auch als Flußspat bezeichnet. Diese Kristalle sind aufgrund von Verunreinigungen oft gelb, grün, blau oder violett gefärbt. Reines Calciumfluorid ist dagegen farblos. Große natürliche Vorkommen finden sich etwa in Mexiko, China, Indien und Afrika; auch in Deutschland sind einige Vorkommen bekannt.

Für wissenschaftliche Zwecke werden künstlich erzeugte Einkristalle verwendet. Dabei kommen bei der Herstellung vor allem die Verfahren von Bridgman und Czochalski zum Einsatz. Einen qualitativen Vergleich der einzelnen Verfahren bietet [10].

Strukturell handelt es sich bei Calciumfluorid um einen binären Ionenkristall mit kubischer Struktur und der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Er setzt sich zusammen aus einem fcc-Gitter aus Calciumionen und einem sc-Gitter aus Fluorionen. Das Fluorgitter ist um ein Viertel der Gitterkonstante des Calciumgitters verschoben und seine Gitterkonstante ist halb so groß wie die des Calciumgitters. Jedes Calciumion ist würfelförmig von 8 Fluorionen umgeben, jedes Fluorion tetraedrisch von 4 Calciumionen. Zu jeder Einheitszelle gehören damit 8 Fluor- und 4 Calciumionen. Diese Kristallstruktur ist in der Festkörperphysik als Fluoritgitter bekannt. Andere Materialien mit derselben Kristallstruktur sind BaF_2, CdF_2, PbF_2 und SrF_2.

Die Gitterkonstante von Calciumfluorid ist temperaturabhängig und beträgt bei Zimmertemperatur $0,5546$ nm.

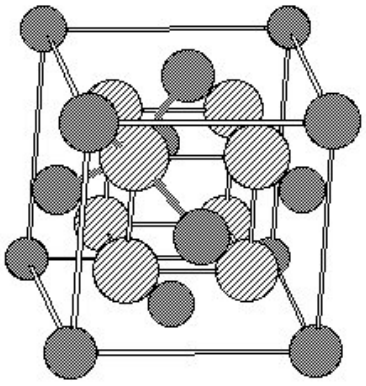

Abbildung 2.1: CaF_2-Struktur (gestreift: Fluor, gepunktet: Calcium)

Calciumfluorid schmilzt bei 1690 K und weist bei 1360 K einen sog. diffusen Phasenübergang auf.

Technische Anwendung findet Calciumfluorid unter anderem in der Optik und als Rohstoff zur Fluorgewinnung.

2.1.1 Ionenleiter

Als Ionenleiter oder Festkörperelektrolyte bezeichnet man Materialien, bei denen aufgrund fehlender Elektronen die Leitfähigkeit an das Vorhandensein von Fehlstellen im Kristall gebunden ist. Die Ionen bewegen sich zwischen diesen Fehlstellen und bewirken damit, daß das Material elektrisch leitfähig ist. Derartige Materialien werden in Batterien, Akkumulatoren und Elektrolytkondensatoren verwendet.

Die zur Ladung beitragenden Fehlstellen sind unbesetzte reguläre Gitterplätze und besetzte Zwischengitterplätze. Diese Defekte tragen eine spezifische elektrische Ladung und treten wegen der Elektroneutralitätsbedingung paarweise auf. Sie können aber räumlich getrennt sein und sich nach ihrer Entstehung unterschiedlich entwickeln.

Sind die Fehlordnungen im Kristall von Natur aus vorhanden, spricht man analog zur Sprachregelung bei Halbleitern von intrinsischen Defekten oder intrinsischen Ionenleitern. Ist zur Entstehung von Fehlordnungen das Einbringen von Fremdatomen in den Kristall notwendig, so spricht man von extrinsischen Ionenleitern. Bei vielen intrinsischen Ionenleitern läßt sich die elektrische Leitfähigkeit durch das Einbringen geeigneter Fremdatome bis zu einem bestimmten Grad erhöhen; bei zu hoher Dotierung nimmt die Leitfähigkeit wieder ab. [11]

Zwei bekannte Fälle von Kristallfehlern sind der Schottky-Defekt und der Frenkel-Defekt; beide können sowohl für Anionen als auch für Kationen auftreten. Beim Schottky-Defekt handelt es sich um Leerstellen im Kationen- oder im Anionengitter; beim Anti-Schottky-Defekt besetzen zusätzliche Ionen Zwischengitterplätze im Anionen- und im Kationengitter. Beim Frenkel-Defekt treten Leerstellen im Kationen- oder Anionengitter auf; die jeweiligen Ionen besetzen Zwischengitterplätze. Man bezeichnet den anionischen Frenkel-Defekt gelegentlich auch als Anti-Frenkel-Defekt und spricht wegen des paarweisen Auftretens von Leerstellen und besetzten Zwischengitterplätzen auch vom „Frenkel-Paar“.

Wie andere Fluoritverbindungen auch weist Calciumfluorid den Anti-Frenkel-Defekt auf: die anionischen Fluor-Ionen besetzen die Tetraederlücken der kubisch dichtesten Kugelpackung aus Calcium-Ionen. Da die Migrationsenthalpie der Kationen deutlich kleiner ist als die Migrationsenthalpie der Anionen, das Kationengitter also eine höhere Stabilität aufweist als das Anionengitter, tragen nur die Fluorionen zur elektrischen Leitung bei. Bei dotiertem Calciumfluorid ist eine Ladungsleitung durch Diffusion von Leerstellen (Dotierung mit NaF) bzw. besetzten Zwischengitterplätzen (Dotierung mit YF_3) nachgewiesen. [12]

Calciumfluorid weist bei Zimmertemperatur eine elektrische Leitfähigkeit im Bereich von etwa $10^{-8}\Omega^{-1}m^{-1}$ auf. Bei hohen Temperaturen erreicht die Leitfähigkeit Werte um $10^{-2}\Omega^{-1}m^{-1}$ und liegt damit im mittleren Bereich für Ionenleiter (üblich sind Werte zwischen 10^{-5} und $10^{-1}\Omega^{-1}m^{-1}$).

2.1.2 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante

Bei [13] findet man die in Tabelle 2.1 enthaltenen Werte für die temperaturabhängige Entwicklung der Gitterkonstante bei pulverisiertem CaF_2. Da keine abweichenden Daten für Calciumfluorid-Einkristalle bekannt sind, kann man davon ausgehen, daß das Temperaturverhalten der Gitterkonstante bei polykristallinem Calciumfluorid dasselbe ist wie bei Einkristallen.

Für die spätere Auswertung werden Werte für weitere Temperaturen benötigt. Durch einen Fit der Daten aus [13] mit Origin läßt sich folgendes Temperaturverhalten extrapolieren:

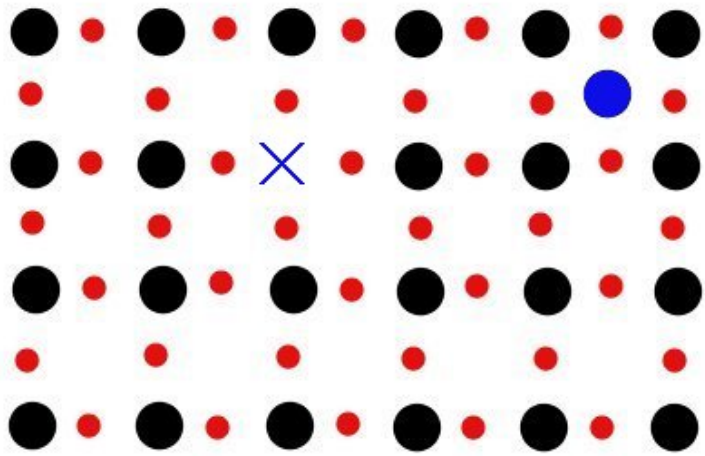

Abbildung 2.2: zweidim. Schema des Frenkel-Defekts: ein Ion hat den mit dem blauen Kreuz gekennzeichneten regulären Gitterplatz in der Mitte des abgebildeten Bereiches verlassen und einen Zwischengitterplatz (gekennzeichnet durch einen blauen Kreis) am rechten Rand eingenommen.

T / K	298	593	873	1173
a / nm	0,5466	0,5501	0,5544	0,5600

Tabelle 2.1: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante. Werte aus [13].

$$a(T) = a_o + A \cdot e^{\frac{T}{T_o}} \tag{2.1}$$

mit $a_o = (5,326 \pm 0,0125) \cdot 10^{-10}$m, $A = (0,111 \pm 0,0113) \cdot 10^{-10}$m, $T_o = (1299,56 \pm 81,72)$K. Der Verlauf der Fitkurve ist in Abb. 2.1.2 zu sehen.

Wir greifen später bei der Auswertung der Meßdaten auf dieses Ergebnis zurück.

2.2 Impedanzspektroskopie

Bei Ionenleitern sorgen Fehlstellen im Kristall dafür, daß es im Kristall bewegliche Ionen gibt, die einen Ladungstransport bewirken können. Man spricht von intrinsischen Defekten, wenn diese bei der Kristallbildung entstehen, und von extrinsischen Defekten, wenn eine Dotierung des Materials mit Fremdionen zur Erzeugung von Fehlstellen beiträgt. Da die Ionen jedoch im Gegensatz zu Elektronen den Kristall nicht verlassen können, ist lediglich die Bestimmung der Wechselstromleitfähigkeit möglich. Als Gleichstromleitfähigkeit bezeichnet man im Allgemeinen den Grenzwert der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für $\omega \to 0$.

Experimentell wird bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der komplexe Widerstand der Probe als Antwort auf eine Wechselstromanregung gemessen. Die Frequenzen der verwendeten Wechselspannung liegen in der Regel zwischen 5-10 Hz und 13 MHz. Für die Steuerung dieser Experimente gibt es kommerzielle Geräte, die auch die Aufnahme der Daten erleichtern. Alternativ zueinander sind gleichzeitige Aufnahme von Real- und Imaginärteil der Impedanz Z, Real- und Imaginärteil der Admittanz Y oder Absolutwert und Phase einer dieser beiden Größen möglich.

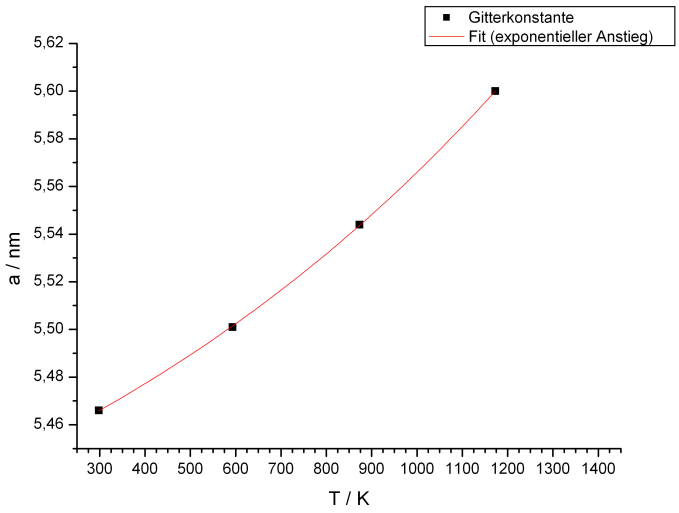

Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten (nach [13])

Bei der Auswertung der erhaltenen Daten werde diese mit vordefinierten Modellen für die Leitfähigkeit, sog. Äquivalenz-Schaltkreisen, verglichen. Mit Hilfe einer softwaregesteuerten grafischen Auswertung erhält man die Parameter der jeweiligen Schaltkreismodelle. Aus ihnen läßt sich die physikalische elektrische Leitfähigkeit bestimmen.

Aus einer Auftragung der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur läßt sich die Aktivierungsenergie für die Ladungsleitung im Material bestimmen, da in der Regel ein Arrhenius-artiger Verlauf angenommen werden kann:

$$\sigma(T) = \sigma_o \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{2.2}$$

2.2.1 Äquivalenz-Schaltkreise

Mit der Methode der Äquivalenz-Schaltkreise läßt sich die Zeitentwicklung der Leitfähigkeit verfolgen. Aus den Nyquist-Plots (gemeinsame Auftragung von Real- und Imaginärteil der Impedanz) kann die Frequenz ω_{max} abgelesen werden.

Man unterscheidet bei den Spektren einen Bulk- und einen Interfacebereich. Ersterer gibt das Verhalten der Probe allein wieder, letzterer das Verhalten am Übergang Probenmaterial/Elektrode. Mit zunehmender Temperatur tritt der Interface-Bereich in den Vordergrund, da sich die Maximalfrequenz erhöht und damit den Meßbereich verläßt.

Im Folgenden sollen einige wichtige Elemente und Grundschaltkreise vorgestellt werden. Die Beschreibungen werden zusammenfassend aus [14] zitiert.

Resistive Elemente

Bei rein resistiven Elementen ist die komplexe Impedanz Z durch den reellwertigen Wirkwiderstand Z' gegeben, einen Blindwiderstand Z'' gibt es nicht:

$$Z = Z' + iZ'' = R \Rightarrow Z' = R,\ Z'' = 0 \tag{2.3}$$

Kapazitive Elemente

Rein kapazitive Elemente weisen keinen reellwertigen Wirkwiderstand Z' auf, die Impedanz Z ist rein imaginär:

$$Z = Z' + iZ'' = \frac{1}{i\omega C} \Rightarrow Z' = 0,\ Z'' = -\frac{1}{\omega C} \tag{2.4}$$

R-C-Schaltkreise

Die Parallelschaltung eines resistiven mit einem kapazitiven Element ist die grundlegendste Schaltung bei der Modellierung von Impedanzdaten mit Ersatzschaltbildern. Abhängig vom untersuchten Material werden gern auch mehrere RC-Parallelglieder in Reihe angeordnet. Für die Impedanz eines solchen RC-Elementes gilt:

$$Z = Z' + iZ'' = \frac{R}{1 + i\omega CR} \Rightarrow Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2},\ Z'' = -\frac{\omega RC}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \tag{2.5}$$

Jedes RC-Element repräsentiert eine elektronisch aktive Region der vermessenen Probe und zeigt sich im Nyquist-Plot als vollständiger Halbkreis. Dieser Halbkreis hat sein Maximum bei einer Frequenz ω_{max}, die umgekehrt proportional zur Zeitkonstanten $\tau_{max} = RC$ des RC-Elementes ist.

Ist kein vollständiger Halbkreis erkennbar und erscheint ein Teil des Halbkreises unten abgeschnitten zu sein, dann ist es in der Regel hilfreich, für den Fit das kapazitive Element im RC-Schaltkreis durch ein Constant Phase Element zu ersetzen. Physikalisch läßt sich dieses Phänomen oft damit begründen, daß eine Verteilung der Relaxationszeiten τ um den zu ω_{max} umgekehrt proportionalen Wert τ_{max} vorliegt. Das Verhalten weicht dann also vom idealen Debye-Fall ab.

Constant Phase Element

Allgemein gilt für die Impedanz eines kapazitiven Elementes:

$$Z = A(i\omega)^{-\alpha} \tag{2.6}$$

mit $A = 1/C$ und $\alpha = 1$. In der Impedanzspektroskopie lassen sich die gemessenen Daten oft nur unzureichend durch Modelle mit kapazitiven Elementen beschreiben, deshalb greift man auf die allgemeinere Formel 2.6 zurück und bezeichnet das zugehörige Bauteil als Schaltelement mit konstantem (sprich: frequenzunabhängigem) Phasenwinkel (engl. Constant Phase Element, CPE). Der Phasenwinkel hat einen Wert von $-\alpha \cdot 90°$, der RC-Halbkreis (s.o.) ist um einen Winkel $(1-\alpha) \cdot 90°$ verschoben (siehe Abb. 2.2.1.

Physikalisch läßt sich die Anwendung eines Constant Phase Elementes beispielsweise damit begründen, daß die Elektroden eine raue Oberfläche aufweisen und/oder es Inhomogenitäten an der Grenzfläche zwischen Elektroden- und Probenmaterial gibt.

Im Falle $\alpha = -1$ ergibt sich eine Induktivität und im Fall $\alpha = 0,5$ ein Warburg-Element (s.u.).

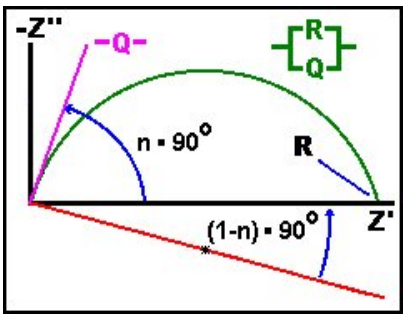

Abbildung 2.4: Illustration des Zusammenhangs von CPE-Parametern und unterdrücktem Halbkreis (aus [14])

Der Vollständigkeit halber sei die Impedanz einer Parallelschaltung aus resistivem und Constant Phase Element genannt [15], da es sich um ein ebenso wichtiges Bauteil handelt wie den RC-Kreis.

$$Z = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{-\alpha}} = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \tag{2.7}$$

Warburg-Impedanz

Als Warburg-Impedanz bezeichnet man den Spezialfall eines Constant Phase Elementes mit einem frequenzunabhängigen Phasenwinkel von 45°.

Wie man es bei einem Constant Phase-Element mit $n = 0,5$ erwartet, ist die Höhe der Impedanz bei einer Warburg-Impedanz umgekehrt proportional zur Wurzel der Kreisfrequenz:

$$Z = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - i\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \tag{2.8}$$

Man bezeichnet σ als Warburg-Konstante. Sie ist gegeben durch:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2A}\left(\frac{1}{\sqrt{D_O}C_O^b} + \frac{1}{\sqrt{D_R}C_R^b}\right) \tag{2.9}$$

Dabei steht D für einen Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger in chemisch oxidierter (O) bzw. chemisch reduzierter (R) Form und C^b für die Bulk-Konzentration derselben Teilchen. Den Warburg-Koeffizienten σ erhält man durch Fit der Meßdaten mit einem Modell, das eine Warburg-Impedanz enthält. Die meisten Fitprogramme für die Impedanzspektroskopie geben anstelle von σ den Parameter $Y_o = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$ an.

Virtuelle Induktivität

Wie kapazitive Elemente weisen auch Induktivitäten keinen Wirk-, sondern nur einen Blindwiderstand auf.

$$Z = Z' + iZ'' = i\omega L \Rightarrow Z' = 0,\ Z'' = \omega L \tag{2.10}$$

Gelegentlich kann bei Impedanzmessungen auch beobachtet werden, daß Teile der Systeme sich besonders gut durch Schaltkreise mit induktiven Elementen modellieren lassen. Hat dieses Verhalten seinen Ursprung in inhomogenem Stromfluß, einer Leitungsinduktivität der Probe oder nicht-idealem potentiostatischem Verhalten, dann liegt in der Regel ein Fehler im Meßsystem zugrunde.

Weitere Elemente

Weitere Bauelemente, die bei elektrochemischer Impedanzspektroskopie zum Einsatz kommen, sind die Diffusionselemente O („Open Finite-Length Diffusion Element“ bzw. „Porous Bounded Warburg“), T (dünne elektroaktive Schicht bzw. „Bounded Warburg“) und G (Gerischer-Element). Der Vollständigkeit halber sei auch das Modell von R. de Levie für poröse Elektroden erwähnt. Da diese Elemente außerhalb der hier behandelten Fragestellung liegen, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden.

2.3 Kernspinresonanz

Die folgenden Grundlagen wurden allgemeinen Lehrbüchern der Experimentalphysik und Spezialliteratur zur Kernspinresonanz entnommen.

Subatomare Teilchen, also bspw. Protonen, Neutronen und Elektronen, sind durch eine sog. Spinquantenzahl gekennzeichnet. Anschaulich erklären kann man sich das als eine Art Kreiselbewegung um die eigene Achse, ähnlich wie beim Tennisball. Da ein Atomkern in der Regel aus mehreren Protonen und Neutronen besteht, setzt sich der Gesamtspin des Atomkerns aus den Spins der einzelnen Bausteine zusammen. Dabei gilt:

- Sind sowohl die Anzahl der Protonen als auch die Anzahl der Neutronen gerade, dann hat der Gesamtspin des Atomkerns den Wert 0.
- Addieren sich die Anzahlen von Protonen und Neutronen zu einer ungeraden Zahl, dann ist der Gesamtspin des Atomkerns halbzahlig ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ...)
- Sind sowohl die Anzahl der Protonen als auch die Anzahl der Neutronen ungerade, dann ergibt sich ein ganzzahliger Gesamtspin (1, 2, 3, ...)

Bringt man einen Festkörper oder eine Flüssigkeit in ein äußeres Magnetfeld $\underline{B}_o$, so wechselwirken die magnetischen Momente der Atomkerne mit diesem Magnetfeld gemäß dem Hamilton-Operator

$$\hat{H}_o = -\underline{\hat{\mu}}\underline{B}_o = -\gamma\hbar\underline{\hat{I}}\underline{B}_o \tag{2.11}$$

Über das gyromagnetische Verhältnis γ, eine materialabhängige Konstante, sind das magnetische Moment $\underline{\hat{\mu}}$ und der Drehimpuls $\hbar\underline{\hat{I}}$ miteinander verbunden:

$$\underline{\hat{\mu}} = \gamma\hbar\underline{\hat{I}} \tag{2.12}$$

Die Wechselwirkung der atomaren magnetischen Momente mit dem Magnetfeld bewirkt eine Aufhebung der Entartung der Energieniveaus der einzelnen Kerne für die verschiedenen Richtungsquantenzahlen m; es entstehen bei einem Atomkern mit dem Gesamtspin I aufgrund des Zeeman-Effektes $2I+1$ äquidistante Energieniveaus

$$E_m = -\gamma\hbar m B_o, \tag{2.13}$$

wenn B_o die Stärke des Magnetfeldes am Ort des Kerns ist. Für die Kernspinresonanz-Spektroskopie sind nur Atomkerne mit einem Spin $\frac{1}{2}$ interessant, da diese durch den Zeeman-Effekt lediglich zwei verschiedene Zustände mit unterschiedlicher Energie und Spinausrichtung annehmen können. Die Verteilung der einzelnen Atomkerne geschieht dabei nach dem thermischen Gleichgewicht, es handelt sich also um eine Boltzmann-Verteilung. Dies bedeutet, daß das Niveau mit der geringen Energie stärker besetzt ist als das Niveau mit der hohen Energie. Die Energiedifferenz liegt bei $\Delta E = \hbar\gamma B_o = \hbar|\omega_o|$.

Setzt man die Probe einem gepulsten Magnetfeld kleinerer Feldstärke $H_1 e^{i\omega_o t}$ aus, welches die Bedingungen $H_1 \ll H_o$ und $\omega_o = \gamma H_o$ erfüllt, dann führt dies zu einer weiteren Aufspaltung der Zeeman-Niveaus.

Die benachbarten Atome eines Kristallgitters wechselwirken auf verschiedene Arten. Für die Kernspinresonanz sind lediglich folgende drei Wechselwirkungen relevant: magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, magnetische Quadrupol-Wechselwirkung, chemische Verschiebung. Sie bewirken eine zusätzliche Aufspaltung der Zeeman-Niveaus; es ergeben sich also neue Frequenzen für den Übergang zwischen den Energieniveaus. Im Falle von Calciumfluorid spielt lediglich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle. Sie hängt u.a. vom Abstand zweier Spins oder der Orientierung der Wechselwirkungstensoren zum statischen Magnetfeld ab und ermöglicht damit die Bestimmung dieser lokalen Parameter.

Ein Übergang von einem höheren in ein niederes Energieniveau ist auf zwei Arten möglich: als longitudinale Spin-Gitter-Relaxation oder als transversale Spin-Spin-Relaxation. Als Gitter bezeichnet man dabei die Gesamtheit der Umgebung einen einzelnen Spins. Im Allgemeinen interessiert man sich für die Spin-Gitter-Relaxation. Die zugehörige Zeitkonstante wird Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt und mit dem Formelzeichen T_1 abgekürzt. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit gibt an, wie lange ein Kern im Mittel im angeregten Zustand verweilt. Analog dazu bezeichnet man die Zeitkonstante für die Spin-Spin-Relaxation als Spin-Spin-Relaxationszeit oder abgekürzt als T_2.

Bei Zimmertemperatur sind die Bestandteile eines Kristallgitters in Bewegung, sie führen Vibrations- und Rotationsbewegungen aus und bewirken damit, daß im Kristall ein eigenes Magnetfeld entsteht. Einzelne Komponenten dieses Magnetfeldes können in der Frequenz mit der Larmor-Frequenz derjenigen Kerne übereinstimmen, für die man sich beim Experiment interessiert. Als Larmor-Frequenz bezeichnet man die Frequenz, die ein äußeres Magnetfeld haben muß, um Übergänge zwischen den beiden Zeeman-Niveaus zu induzieren. Diese Frequenz ist zur Energieaufspaltung zwischen den beiden Niveaus proportional. Das kann dazu führen, daß ein Energieaustausch zwischen diesem Magnetfeld und den angeregten Kernen stattfindet, woraufhin die Kerne in den Zustand mit der niedrigeren Energie wechseln. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Beweglichkeit des Gitters zu und damit die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ab. Überschreitet die Beweglichkeit der Gitterbausteine einen bestimmten Grad, dann nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Energieaustausch zwischen Atomkern und Magnetfeld wieder ab und die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 dementsprechend zu.

Als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet man die Wechselwirkung zwischen benachbarten Kernspins mit derselben Präzessionsfrequenz und unterschiedlichen Magnetquantenzahlen m. Diese Kerne können ihre Quantenzustände austauschen. Wechselt ein Kernspin von einer niedrigen Energie zu einer hohen Energie, dann muß ein anderer den umgekehrten Weg nehmen. Dabei ändert sich die Gesamtbesetzungszahl der betreffenden Zustände nicht, aber die mittlere Lebensdauer eines Kerns im angeregten Zustand nimmt ab und kann eine Linienverbreiterung bewirken. Je stärker die Beweglichkeit der Kernspins in der Probe eingeschränkt ist, desto kürzer ist die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 – bei Festkörpern im Bereich von einigen Mikrosekunden.

Der Einfachheit halber positioniert man das äußere Magnetfeld parallel zur z-Achse im Raum: $\underline{B}_o \parallel$ z. Es entsteht damit aufgrund der Boltzmann-Verteilung eine gerichtete Magnetisierung in der Probe. Setzt

man nun die Probe einem Hochfrequenzpuls aus, so kommt es zur Induktion eines lokalen Magnetfeldes in der Probe. Dieses lokale Feld bewirkt, daß sich die Spins im betroffenen Raumgebiet in eine andere Richtung orientieren. Je nach Pulslänge ändert sich die Magnetisierungsrichtung der Probe um einen mehr oder weniger großen Winkel. Üblicherweise verwendet man Pulslängen, die einer Winkeländerung um 90° oder 180° entsprechen.

Direkt nach der Auslenkung präzediert die Magnetisierung der Probe je nachdem, ob ein 90°- oder ein 180°-Puls verwendet wurde, entweder transversal oder antiparallel zur z-Achse und erzeugt so ein Wechselfeld, das sich mit Hilfe geeigneter Verstärkerelektronik nachweisen läßt. Endet die Einstrahlung des Pulssignals, dann kehren die Spins in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Diese Änderung läßt sich mit Hilfe einer in unmittelbarer Nähe zur Probe angebrachten Spule messen. Man bezeichnet diese Änderung des lokalen Magnetfeldes in der Probe als FID (free induction decay).

2.3.1 Field Cycling-NMR

Kernspinresonanz mit zyklisch variablem Magnetfeld bietet die Möglichkeit, bei Ionenleitern die Einzelsprünge der an der elektrischen Leitung beteiligten Ionen zu verfolgen. Die zyklische Veränderung kann dabei mechanisch oder elektrisch erfolgen. Bei mechanischem Field Cycling wird die Probe durch mehrere Magnetfelder unterschiedlicher Frequenz und damit unterschiedlicher Größe bewegt. In unserem Fall kommt elektrisch gesteuertes Field Cycling zum Einsatz. Die Probe bleibt dazu die gesamte Zeit an einem Ort und die Variation des Magnetfeldes wird durch ein Computerprogramm gesteuert.

Charakteristisch für die Methode der Field Cycling-NMR ist die Unterscheidung dreier Phasen des Meßvorganges. Der Name Field Cycling bezieht sich dabei nur auf eine der drei Phasen.

In Abb. 2.5 sind der Feldverlauf und der schematische Ablauf des Experiments zu sehen.

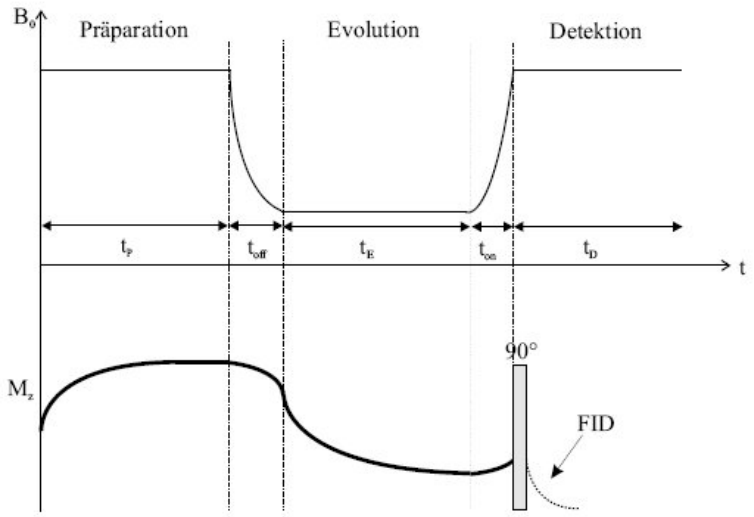

Abbildung 2.5: Feldverlauf und zeitliche Abfolge eines Field Cycling-Experimentes mit Angabe der jeweiligen Zeiten und Magnetfeldstärken. Die Zeiten t_{off} und t_{on} kennzeichnen die Ausschalt- bzw. die Einschaltzeit der Magnetfelder der Präparations- und der Detektionsphase. Die Grafik wurde entnommen aus [16].

Während der möglichst lang gewählten Präparationsphase wird eine möglichst hohe Feldstärke B_P angelegt. In der Probe soll sich währenddessen eine Gleichgewichtsmagnetisierung ausbilden, die als Grundlage für den Fortlauf der Messung dient.

An die Präparationsphase schließt sich die sog. Evolutionsphase an. Beim Umschalten auf eine geringere Feldstärke B_E entsteht ein Nichtgleichgewichtszustand, der mit der für das Feld B_E charakteristischen Zeitkonstanten T_{1E} relaxiert.

Nach Ablauf der Zeit t_E wird die Feldstärke erneut erhöht. In der Detektionsphase wird zudem ein 90°-Puls eingestrahlt und anschließend die Antwort des Probenmaterials gemessen.

Die Feldstärke in der Evolutionsphase kann über die Frequenz des angelegten Feldes variiert werden. Üblicherweise führt man in einem Meßzyklus mehrere Einzelmessungen nach dem Schema in Abb. 2.5 in einem festgelegten Frequenzbereich durch.

Die Field Cycling-Methode bietet eine Reihe von Vorteilen. Zum einen kann frequenzabhängig die Relaxationszeit bestimmt werden. Zum anderen können Präparations- und Detektionsfeldstärke sehr hoch gewählt werden. Hohe Feldstärken bei Präparations- und Detektionsfeld können eine bessere Magnetisierung der Probe vor der Messung und ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung bewirken. Die Güte der Meßdaten ist damit also höher. Weiterhin darf das Evolutionsfeld B_E sehr klein gewählt werden, da die Meßempfindlichkeit nicht von der Stärke des Evolutionsfeldes abhängt, und die Höhe des Detektionsfeldes B_D muß im Laufe eines Experimentes nicht verändert werden [16].

Die molekularen Prozesse, die sich mittels Field Cycling-NMR untersuchen lassen, liegen auf der Zeitskala in einem Bereich von 10^{-4} bis 10^{-8} s [17].

2.3.2 Feldgradienten-NMR

Mittels Feldgradienten-NMR lassen sich Translationsdiffusionsvorgänge in Materialien sehr gut studieren. Bei Anwesenheit statischer Feldgradienten hängt der Abfall der gemessenen Spinechos nicht nur von den Relaxationszeiten T_1 und T_2 ab, sondern auch von einer Dämpfung, die ihren Ursprung in der molekularen Bewegung hat. Dies kann sich allerdings auch als Nachteil entwickeln, da der Beitrag der Diffusion von jenen der Relaxationsvorgänge trennbar sein muß, um gemessen zu werden [20].

Anders als bei der klassischen NMR wird das Feld nicht nur einem, sondern mehreren Hochfrequenzpulsen ausgesetzt. Man unterscheidet damit zwischen einer Dephasierungszeit, innerhalb der die vorhandene Magnetisierung „zerstört“ wird, und einer Rephasierungszeit, innerhalb der die Magnetisierung wiederhergestellt wird, letzteres allerdings mit umgekehrter Phase. Das Zustandekommen eines Spinechos ist nur möglich, wenn sich die Phasenwinkel während der Dephasierungs- und der Rephasierungszeiten zeitlich symmetrisch entwickeln. Nach dem Echo dephasieren die Spins wiederum und es kann ein weiteres Echo-Experiment gestartet werden.

In unserem Fall werden ausschließlich Messungen im statischen Feldgradienten durchgeführt. Das bedeutet, daß nur ein räumlich sehr begrenzter Bereich der Probe die Bedingung $\omega_{rf} = -\gamma B_o(\mathrm{z})$ erfüllt. Nur in diesem Bereich kann ein Resonanzprozeß stattfinden, der zu einer meßbaren Reaktion der Spins auf das äußere Magnetfeld führt [20]. Deshalb ist eine präzise Ortseinstellung der Probe vor Beginn der Messung notwendig.

Feldgradienten-NMR bietet die Möglichkeit, Diffusionsprozesse auf Längenskalen von $10{-}8 - 10^{-6}$m und Zeitskalen von $10^{-4} - 10$s zu messen. Die Grenzen der Meßbarkeit für Diffusionskoeffizienten liegen bei 10^{-15} m/s^2. [18].

Hahn-Echo

Das einfachste Experiment im statischen Feldgradienten ist wahrscheinlich das Hahn-Echo-Experiment, welches erstmalig in [19] beschrieben wurde. Der schematische Ablauf eines Hahn-Echo-Experimentes ist in Abb. 2.6 zu sehen. Die Beschreibung wurde [20] entnommen.

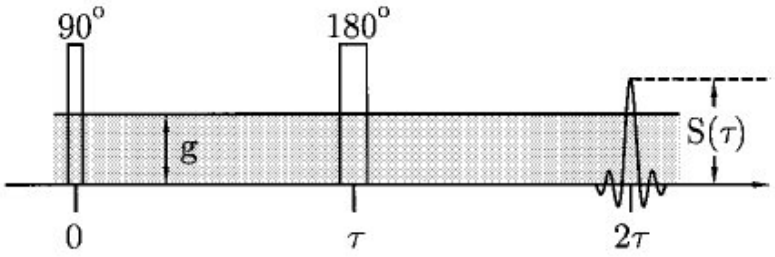

Abbildung 2.6: Schema eines Hahn-Echo-Experiments. g gibt die Höhe des Feldgradienten an, S(τ) die Stärke der Magnetisierung in der Probe nach Ablauf der Zeit 2τ. Die Grafik wurde entnommen aus [20].

Ein 90°-Puls bewirkt die Drehung der Gleichgewichtsmagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem von der z-Achse zur x-Achse. Innerhalb einer Zeit τ dephasieren die umorientierten Spins aufgrund von Feldinhomogenitäten und durch transversale Relaxation. Ein zweiter Puls mit 180° invertiert das Vorzeichen der Phase aller Spins. Die Spins präzedieren nun mit der Larmor-Frequenz ω_o in der Transversalebene. Da sich die Rephasierungs- und die Dephasierungsrate im Allgemeinen nicht unterscheiden, kehren die Spins - bis auf den durch transversale Relaxation verlorengegangenen Teil - in einem weiteren Zeitintervall τ in den Ausgangszustand zurück und es ist möglich, jetzt ein Spin-Echo zu messen, das sich aus dem Mittel der Beiträge aller Spins zusammensetzt.

$$S(\tau) = \left\langle \underbrace{e^{i\gamma \int_0^{\tau} dt' \omega_L(t')}}_{Dephasierung} \underbrace{e^{-i\gamma \int_{\tau}^{2\pi} dt' \omega_L(t')}}_{Rephasierung} \right\rangle \tag{2.14}$$

Dabei steht der linke Faktor für die Dephasierung und der rechte Faktor für die Rephasierung. Beide folgen zeitlich direkt aufeinander. Die Parameter g und D stehen für den Feldgradienten bzw. den Diffusionskoeffizienten.

Stimuliertes Echo

Das Studium langsamerer Prozesse ist möglich, wenn man das Dephasierungs- und das Rephasierungsintervall voneinander trennt. Eine Möglichkeit dazu ist die Aufteilung des 180°-Pulses des Hahn-Echo-Experimentes in zwei 90°-Pulse, die in einem zeitlichen Abstand t_m voneinander angewandt werden. Man bezeichnet diese Pulsfolge als Stimuliertes Echo. Abb. 2.7 zeigt den schematischen Ablauf eines solchen Experimentes. Die Beschreibung ist wiederum [20] entnommen.

Der erste Puls legt die Magnetisierung wie beim Hahn-Echo-Experiment in die Transversalebene. Nach der Zeit τ bringt ein zweiter 90°-Puls die Richtung der Spins in eine Position parallel zur Feldrichtung und stoppt damit die Evolution der Spins unter Einwirkung des Feldgradienten. Nach einem Zeitintervall t_m, das man auch als Mischzeit bezeichnet, wird ein dritter 90°-Puls angewandt, der die Richtung der Spins wieder in die Transversalebene legt. Dort rephasieren die Spins und nach einem weiteren Zeitintervall τ kann ein Echo gemessen werden:

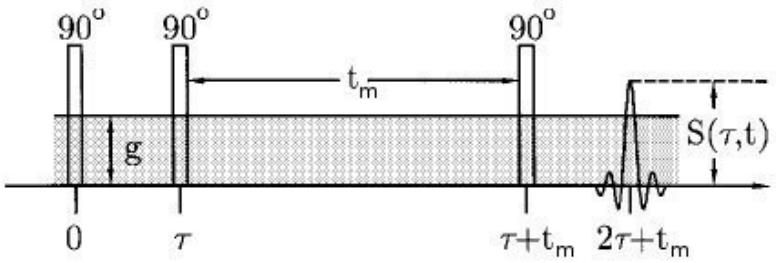

Abbildung 2.7: Schema eines Stimulated Echo-Experiments. g gibt die Höhe des Feldgradienten an, S(τ,t) die Stärke der Magnetisierung in der Probe nach Ablauf der Zeit 2τ+t. t entspricht hier dem im Text erwähnten Parameter t_m, der auch als Mischzeit bezeichnet wird. Die Grafik wurde entnommen aus [20].

$$S(\tau, t_m) = \left\langle e^{i\gamma \int_0^{\tau} dt' \omega_L(t')} e^{-i\gamma \int_{t_m+\tau}^{t_m+2\tau} dt' \omega_L(t')} \right\rangle \tag{2.15}$$

Das Stimulierte Echo-Experiment hat gegenüber dem Hahn-Echo-Experiment den Vorteil, daß es sich auch zur Untersuchung langsamer Diffusionsprozesse eignet.

3 Impedanzmessungen

Im Gegensatz zur klassischen Kernspinresonanz-Spektroskopie, welche molekulare oder atomare Bewegungsprozesse meßbar macht, lassen sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie langreichweitige Diffusionsvorgänge beobachten. Aus den gemessenen Daten lassen sich Diffusionskoeffizienten ermitteln, die direkt mit den Ergebnissen aus NMR-Diffusionsmessungen vergleichbar sind. Aus den Aktivierungsenergien lassen sich Rückschlüsse über die Potentialstruktur im Probenmaterial gewinnen.

Experimentelle Untersuchungen, die sich denselben oder ähnlichen Fragestellungen widmen wie diese Arbeit, findet man in [29], [21] und [12].

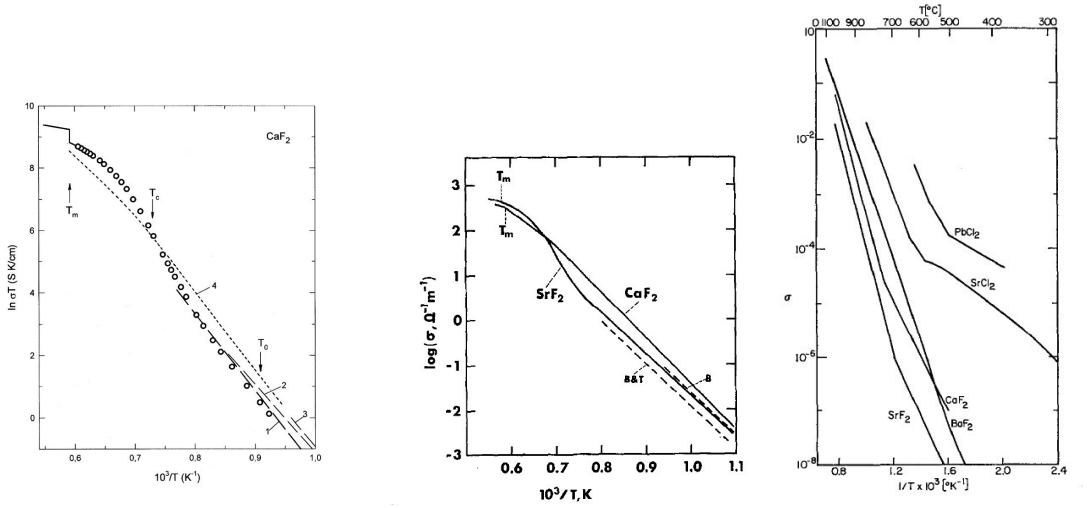

Abbildung 3.1: Verläufe der Leitfähigkeit für CaF_2 (aus [29], [21] und [12])

In [21] wurde das Leitfähigkeitsverhalten von CaF_2 und anderen MX_2-Verbindungen ($M = Ca, Sr, Ba$; $X = F, Cl, Br$) unterhalb und oberhalb der Schmelztemperatur untersucht. Es wird erwähnt, daß frühere Publikationen schon darauf hinwiesen, daß es sich um eine rein anionische Leitfähigkeit handelt und eine Elektronenleitung aufgrund der großen Bandlücke ausgeschlossen werden kann. Die Autoren teilen die untersuchten Materialien in 3 Klassen ein und geben für Klasse 3, zu der auch CaF_2 gehört, eine kontinuierliche Zunahme der Leitfähigkeit an, wobei am unteren Ende ein für Alkalisalze typischer Wert steht und am oberen Ende ein Wert, der eher für ionische Schmelzen typisch ist. Leider endete der verwendete Temperaturbereich bei 900K als niedrigstem Wert; aus der Grafik läßt sich daher nur die intrinsische Aktivierungsenergie ablesen. Sie beträgt 86kJ/mol, was etwa $0,89\text{eV}$ entspricht.

Bei E. Barsis und A. Taylor geht es in [12] dagegen hauptsächlich um die Untersuchung intrinsischer Fehlstellen. Die Autoren fassen Ergebnisse anderer Veröffentlichungen zusammen und geben ebenfalls die Fluor-Anionen als an der Leitung beteiligte Ladungsträger an. Bezugnehmend auf eine Arbeit von R. W. Ure werden Werte für die Aktivierungsenergie bei dotiertem und undotiertem CaF_2 und SrF_2 angegeben sowie die Werte der Parameter der intrinischen Leitfähigkeit, der intrinsischen Diffusion, der Bewegungs- und der Bildungsenergien der Kristalldefekte (siehe Abb. 3.2).

TABLE III. Summary of present results.

	Intrinsic conductivity $\sigma = (\sigma^*/T)\exp(-A/kT)\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$		Intrinsic diffusivity[a] $D = D_0\exp(-A/kT)$	Melting temperature (°K)	Motion energy (eV)		Formation energy (eV) corresponding to		Estimated density of defects at mp defects/mole
	σ^*(°K/Ω·cm)	A (eV)	D_0(cm²/sec)		Anion vacancy	Anion interstitial	Mobility vacancy > mobility interstitial	Mobility interstitial > mobility vacancy	
BaF_2	3.8×10^8	1.64±0.03	6.2	1560	0.85	0.78	1.58	1.78	7×10^{21}
SrF_2	5.6×10^9	2.14±0.03	75	1673	1.0 carrier unknown		2.28		...
CaF_2	1.1×10^{10}	2.13±0.03	134	1687	0.81–1.02[b] present work 0.55–0.88[c]		2.64–2.22 2.8[d]		7×10^{21}
$SrCl_2$	1.8×10^7	1.25±0.04	0.42	1146	0.34–0.46		1.82–1.60		3×10^{21}

[a] Assuming the applicability of the Nernst–Einstein equation. [b] 230°–560°C. [c] 640°–920°C. [d] Reference 11.

Abbildung 3.2: Leitungseigenschaften bekannter Halogenide (aus [12])

Bei B.M. Voronin und S.V. Volkov ([29]) schließlich stand die Untersuchung der ionischen Leitfähigkeit bei CaF_2, SrF_2, BaF_2 und $SrCl_2$ im Mittelpunkt des Interesses. Zur Messung wurden aus Einkristallen hergestellte polykristalline Pulver der o.a. Materialien benutzt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß sich mit steigender Temperatur auch eine steigende Unordnung im Gitter ausbildet. Mit Referenzen auf frühere Veröffentlichung anderer Autoren geben sie an, daß der charakteristische, bis etwa 1100 K lineare und ab etwa 1100 K quadratähnliche Verlauf der Aktivierungsenergie (siehe Abb. 3.4) als Funktion der Temperatur seit langem bekannt sei:

> It is now widely accepted that at high temperatures fluorite compounds undergo a continuous (diffuse) transition to a state of relatively heavy, but far from massive, dynamic disorder of the anion sublattice, and the ion transport occurs via a hopping mechanism [...]. However, when comparative reviewing, [...] it should be admitted that many aspects of the superionic behavior of pure fluorites, such as the exact nature and the extent of the disorder, the defect structure and the mechanisms of conduction, have still not been fully clarified.

und daß es trotzdem bislang keine intensive Untersuchung des Hochtemperaturverhaltens gegeben hätte. In Abb. 3.3 sind die Leitfähigkeiten σ und die Aktivierungsenergien E_A für die Temperaturen T_o (Ende des Arrhenius-Verhaltens der Leitfähigkeit), T_c (Phasenübergangstemperatur) und T_m (Schmelztemperatur) für die untersuchten Materialien im festen und geschmolzenen Zustand angegeben.

Table 1
Conductivity properties of fluorites in superionic and molten states

Compound	T (K)	Crystal			Melt		$\Lambda_{cryst}/\Lambda_{melt}$ (%)
		σ (S/cm)	Λ (S·cm²/mol)	E_A (kJ/mol)	Λ (S·cm²/mol)	E_A (kJ/mol)	
$SrCl_2$	$T_o = 900$	3.74×10^{-3}		227			
	$T_c = 985$	0.164	9.14	427			
	$T_m = 1148$	1.31	73.11	40.1	118.9	21.7	61
CaF_2	$T_o = 1100$	1.44×10^{-3}		197			
	$T_c = 1370$	0.325	9.51	322			
	$T_m = 1690$	4.00	117.0	71.2	189.2	17.4	62
SrF_2	$T_o = 1150$	5.04×10^{-3}		214			
	$T_c = 1380$	0.364	12.58	330			
	$T_m = 1740$	4.25	146.8	53.4	201.3	19.0	73
BaF_2	$T_o = 1050$	6.77×10^{-3}		205			
	$T_c = 1245$	0.462	18.74	266			
	$T_m = 1620$	3.92	159.0	46.3	203.3	19.8	78

Abbildung 3.3: Materialeigenschaften bekannter Halogenide (aus [29])

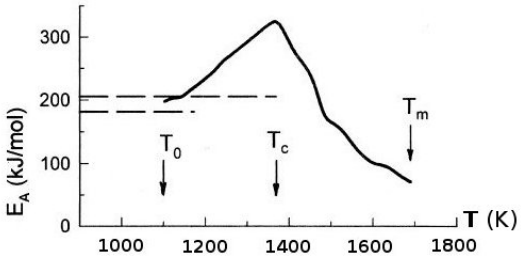

Abbildung 3.4: Temperaturabhängige Änderung der Aktivierungsenergie bei CaF_2 (aus [14])

3.1 Messvorgang

Gemessen wurde an einem Impedanzspektrometer HP4192A der Firma Hewlett Packard in einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 13 MHz sowie einem Temperaturbereich von etwa 600 bis 1173 K. Die verwendeten Proben befanden sich zum Zeitpunkt der Messung in einer Umgebungsatmosphäre aus reinem Argon. Für die Temperatursteuerung und -überwachung wurde ein System aus zwei Eurotherm 2216c-Geräten eingesetzt. Zur Aufnahme der Daten stand ein Computer zur Verfügung, der teilweise auch den Meßvorgang steuerte. Ein schematischer Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 3.5 zu sehen.

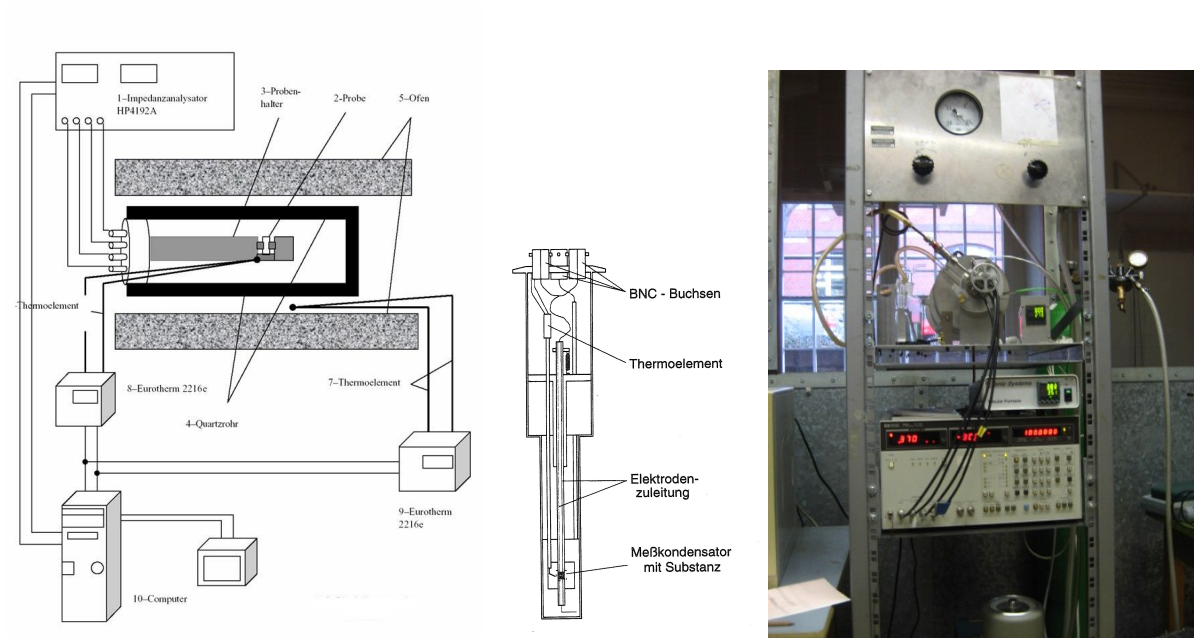

Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Impedanzspektrometers (links), Schema eines weitgehend baugleichen Probenkopfes (aus [30], Mitte) und Frontansicht des Spektrometers bei laufender Messung (rechts)

Verwendet wurden drei Proben in den Abmessungen von ca. 4,5mm x 4,5mm x 1mm. Die Probenstücke wurden in (100)-Richtung von einem künstlich hergestellten Einkristall mit einer Diamant-Drehscheibe heruntergeschnitten. Die Tatsache, daß die Seitenflächen kleiner sind als die Flächen oben und unten, soll sicherstellen, daß - gemäß persönlicher Erfahrung - eine Alterung der Probe verhindert oder zumindest herausgezögert wird. Die erste Probe wurde für eine Testmessung mit Elektroden aus einer Gold-Palladium-Mischung versehen (besputtert). Bei den anderen beiden Proben (im Folgenden als Probe A und Probe B bezeichnet), kam als Elektrodenmaterial reines Platin zum Einsatz, das auf die Probenstücke aufgedampft wurde. Ein kompletter Meßvorgang nahm 3-4 Stunden in Anspruch, dazu kamen noch

eine reichliche Stunde für das Aufheizen auf ca. 600K vor der Messung und bis zu 5 Stunden für das Abkühlen der Anlage auf 100-150° C (370K-430K) vor dem Abschalten der Elektronik zur Temperatursteuerung.

Probe A wurde vor der ersten und der zweiten Messung mit Platin bedampft. Bei der ersten Messung mit dieser Probe wurden aus Zeitgründen lediglich Punkte im Temperaturbereich 650-750K erfaßt. Bei der zweiten Messung wurde dann der gesamte Temperaturbereich aufgenommen. Die dritte Messung war nicht erfolgreich. Bei der Bedampfung der Probe mit Platin vor der 3. Messung wurde der verwendete Graphittiegel zerstört. Die Messergebnisse waren nicht zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwendbar. Aus diesem Grunde wurde eine zweite Probe hergestellt, um drei vollständige Heizzyklen messen zu können. Diese zweite Probe wurde einmalig mit Platin bedampft und in dieser Form für alle Messungen verwendet. Die erste Probe wurde auch nur noch ein weiteres Mal bedampft und mit den neuen Elektroden für die verbleibenden Messungen eingesetzt. Insgesamt wurden mit diesen beiden Proben jeweils sechs Messungen durchgeführt, die auch dazu dienten, festzustellen, nach wievielen Aufheizungen sich die Ergebnisse nicht mehr qualitativ verändern. Die Ergebnisse dieser Messungen an beiden Proben decken sich nur zum Teil, was vermutlich auf die unterschiedliche Abfolge der Heizzyklen zurückzuführen ist.

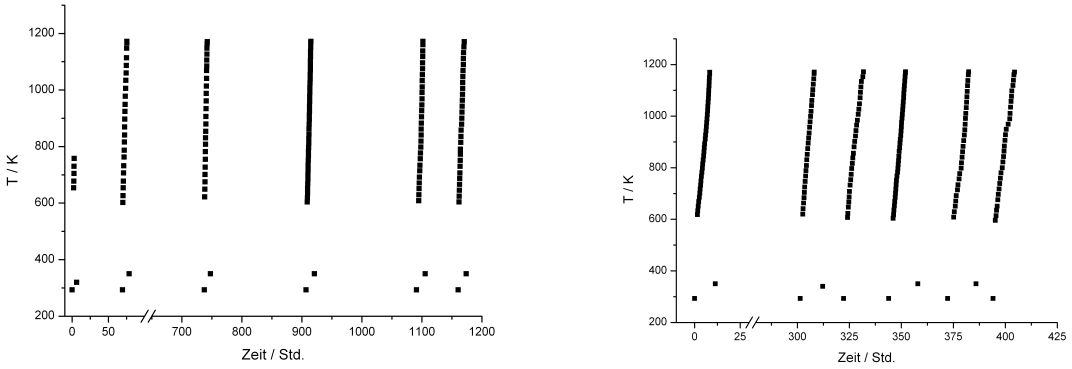

Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der Meßzyklen bei Probe A (links) und Probe B (rechts). Während der Unterbrechungen wurde nicht mit den Proben gearbeitet.

Im Vorfeld dieser Messungen hatte es bereits eine Probemessung mit CaF_2 und einem Elektrodenmaterial, das aus einer Mischung von Gold und Palladium bestand, gegeben. Gemessen wurde im selben Temperaturbereich (600 - 1173 K). Vergleicht man die Ergebnisse dieser Testmessung mit denen der 2. Messung bei Probe A, so zeigt sich bei der Probe mit Platinelektroden ein anderes Verhalten im Bereich hoher Temperaturen (sog. Interface-Bereich).

Aufgrund der Kristallstruktur von CaF_2 liegt es nahe, zu vermuten, daß die Leitfähigkeit isotrop ausgebildet ist. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, Leitfähigkeitsmessungen mit mehr als einer Kristallorientierung durchzuführen.

3.2 Zur Methodik der Auswertung

Für jeden Temperaturwert wurden Real- und Imaginärteil der Admittanz aufgenommen. Mit Hilfe von Origin wurden diese Werte in Impedanzen (wiederum Real- und Imaginärteil) umgerechnet. Abb. 3.7 zeigt ein Beispiel für die Darstellung der Meßdaten als Funktion der Frequenz. Ein kleines Dienstprogramm setzte diese Dateien dann so um, dass sie von dem Programm ZView (Version 2.80) der Firma Scribner Associates gelesen werden konnten. Mit ZView ließen sich Real- und Imaginärteil gegeneinander auftragen

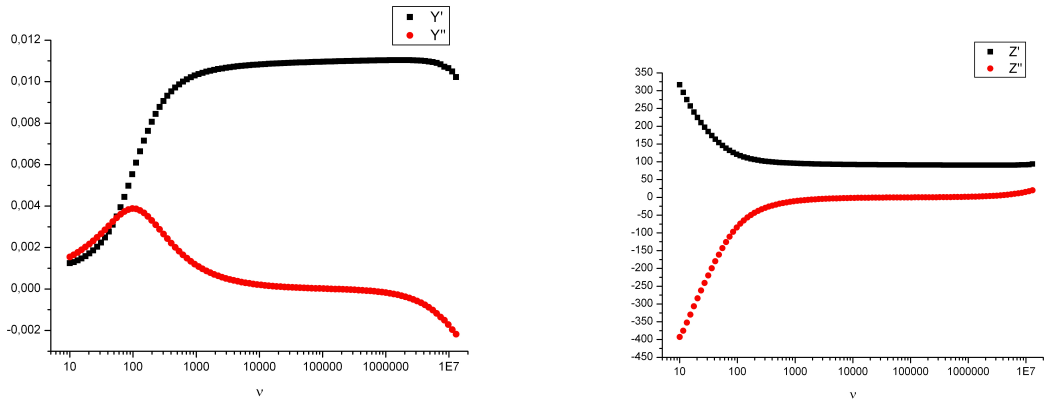

Abbildung 3.7: Admittanz (links) und Impedanz (rechts) für Probe B bei $1170K$, 1. Meßzyklus

(sog. Nyquist-Diagramm) und Modelle erstellen, die das Verhalten der Probe relativ gut wiedergeben. Bei diesen Modellen kommen sog. Äquivalenz- oder Ersatzschaltkreise zum Einsatz. Abbildung 3.8 zeigt einen Screenshot des Programms ZView.

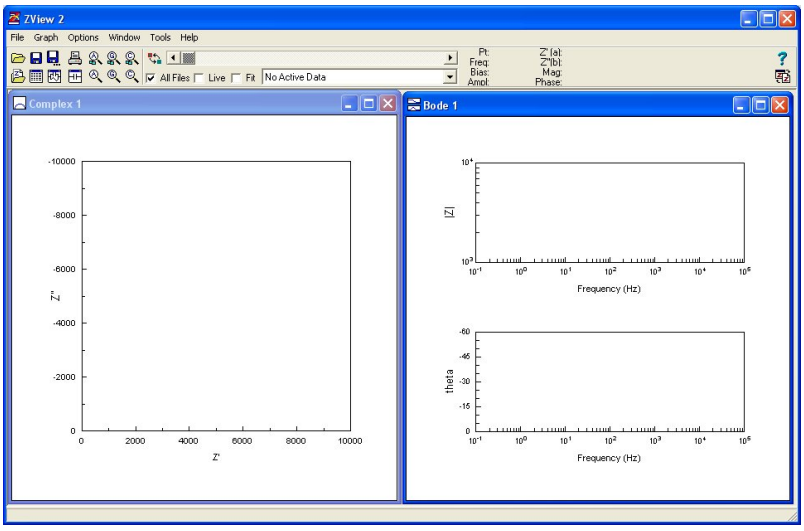

Abbildung 3.8: Screenshot des Programms ZView. Links der Nyquist-Plot, rechts das Bode-Diagramm mit $|Z|$ (oben) und θ (unten) als Funktionen der Frequenz

In den Abbildungen 3.9 - 3.12 sind Beispiele für den Fit der Meßdaten mit ZView zu sehen. Im Temperaturbereich von 590K bis ca. 980K wurde die ZView-interne Fitroutine Circular Fit benutzt. Diese Funktion legt einen Halbkreis an die Daten in einem angegebenen Bereich und gibt als Ergebnis die Koordinaten des Kreismittelpunktes und verschiedene Fitparameter zurück: die Frequenz ω_{max}, bei der die Datenpunkte den höchsten imaginären Wert erreichen, sowie Schätzwerte R, C für die resistiven und kapazitiven Bauelemente eines fiktiven RC-Parallelschaltkreises. Ein solcher Schaltkreis ist das einfachste Modell für einen Halbkreis im Nyquist-Diagramm.

Aus den Widerstandswerten läßt sich die Leitfähigkeit der Probe bestimmen. Wir erwarten gemäß vorangegangenen Forschungsarbeiten einen Verlauf mit zwei Steigungen (siehe auch Abb. 3.1 rechts). Dabei bezeichnet man den Bereich niederer Temperatur (auf der x-Achse rechts) als extrinsischen Bereich und den Bereich höherer Temperaturen (links auf der x-Achse) als intrinsischen Bereich. Bei-

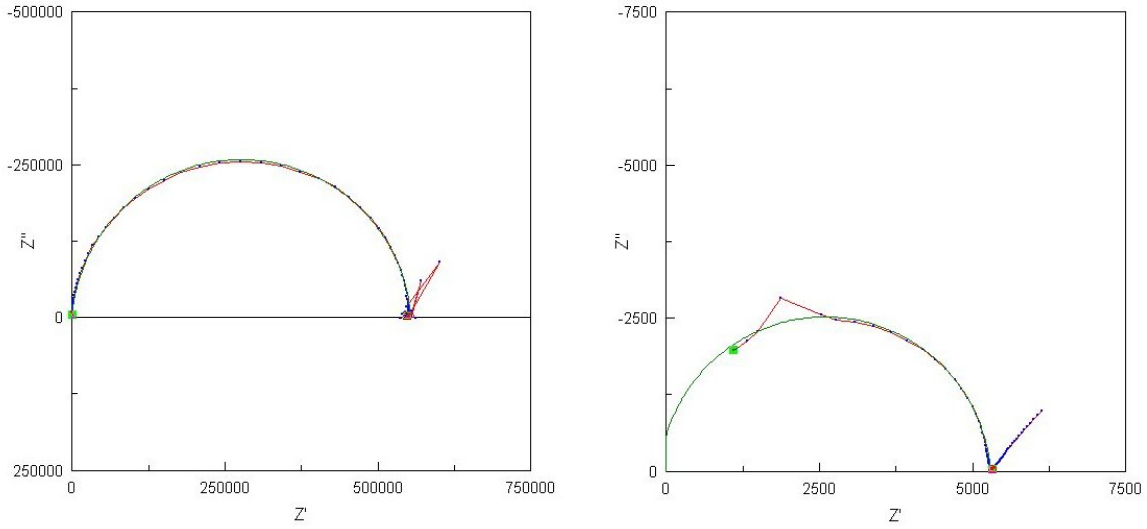

Abbildung 3.9: Beispiele für den „Circular Fit“ zweier Messungen, die an Probe A bei 651 K (links) und 883 K (rechts) gemacht wurden. Der zunehmende Einfluß des Interface-Bereichs und das Verschwinden des Halbkreises nach links sind deutlich erkennbar. Die roten und grünen Vierecke kennzeichnen die Anfangs- und Endpunkte des Datenintervalls, das zum Fit herangezogen wurde.

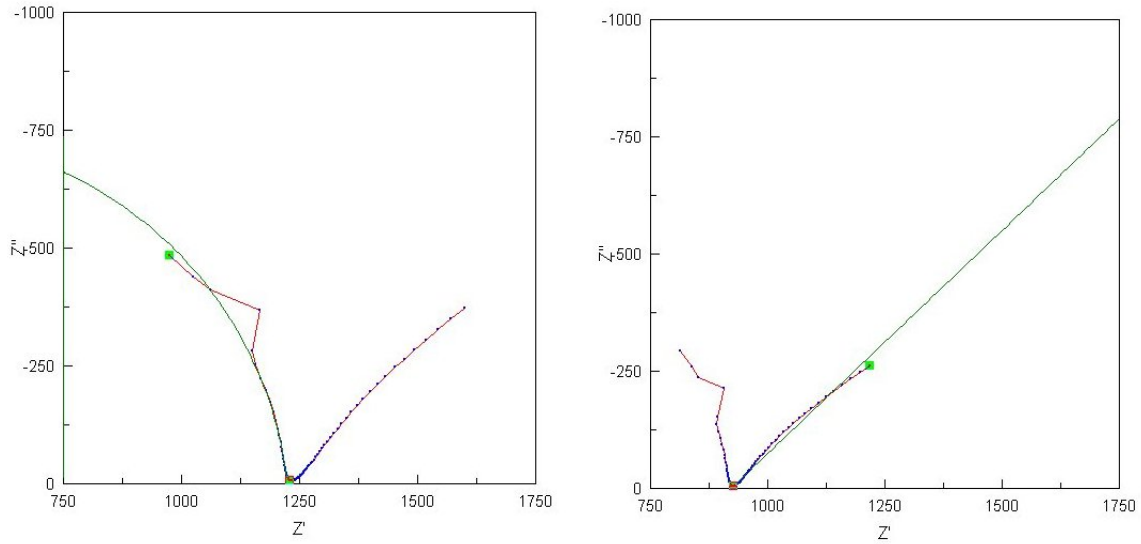

Abbildung 3.10: Beispiele für den Übergang zwischen „Circular Fit“ und „Linear Fit“ bei zwei Messungen, die an Probe A bei 969K (links) und 992K (rechts) gemacht wurden. Man erkennt deutlich eine fast kreisförmige Abweichung von der linearen Fitkurve.

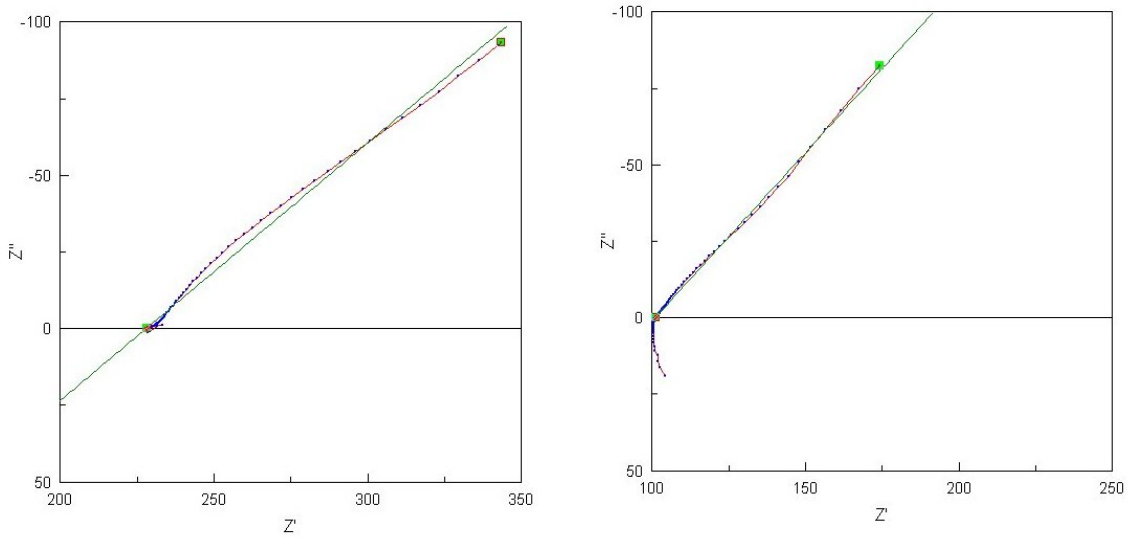

Abbildung 3.11: Beispiele für den „Linear Fit“ bei zwei Messungen, die an Probe A bei 1088K (links) und 1152K (rechts) gemacht wurden. Deutlich zu erkennen ist auch hier eine fast kreisförmige Abweichung von der linearen Fitkurve.

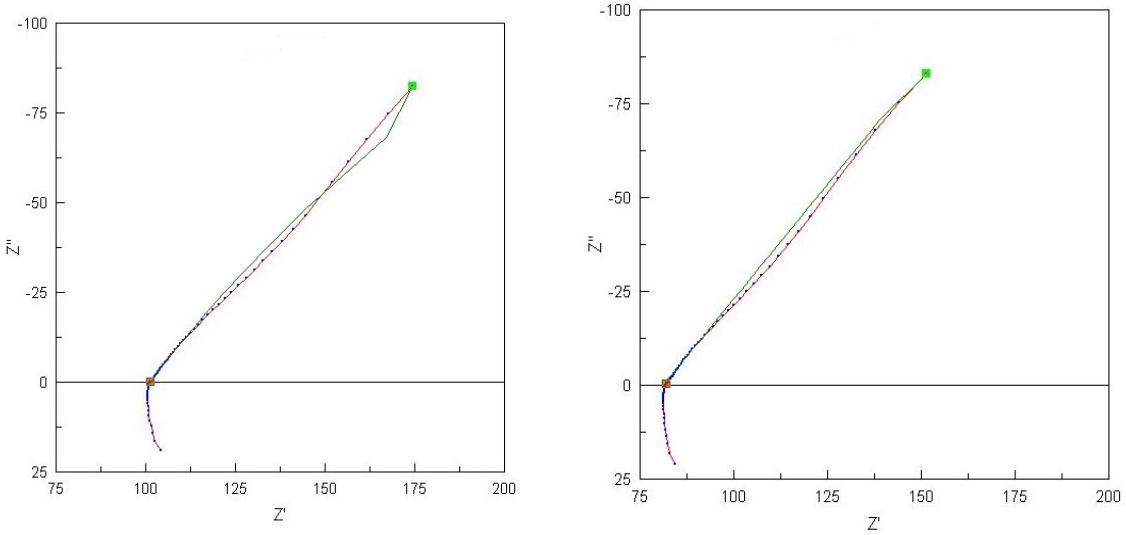

Abbildung 3.12: Beispiele für den Fit zweier Messungen, die an Probe A bei 1152 K (links) und 1167 K (rechts) gemacht wurden, mit individuellen Fitfunktionen. Ein passender Ersatzschaltkreis ist in Abb. 3.5 zu sehen.

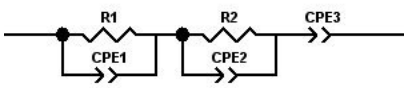

Abbildung 3.13: Beispiel eines Äquivalenzschaltbildes für 1167 K bei Probe A

de Bereiche unterscheiden sich durch unterschiedliche Steigungen und damit auch unterschiedliche Aktivierungsenergien. Im extrinsischen Bereich entspricht die Aktivierungsenergie der Energie, die nötig ist, um vorhandene Fehlstellen zu mobilisieren ($E_A = E_m$). Im intrinsischen Bereich setzt sich die Aktivierungsenergie zusammen aus dieser Mobilisierungsenergie und der Energie, die nötig ist, um neue Fehlstellen zu schaffen ($E_A = E_m + \frac{1}{2}E_f$). Da Fehlstellen nur zusammen mit besetzten Zwischengitterplätzen erzeugt werden, geht die Energie E_f nur zur Hälfte in die intrinsische Aktivierungsenergie ein.

Die weitere Analyse der erhaltenen Ergebnisse ist in Kapitel 7.1 zu finden.

3.3 Alterung der Proben

Wie oben bereits erwähnt, wurde bei der ersten Messung aus Zeitgründen nicht der gesamte geplante Temperaturbereich verwendet. Die späteren Messungen wurden zunächst mit dem Ziel durchgeführt, die Ergebnisse der ersten Messung zu verifizieren. Das mag bei einem Blick auf die Ergebnisse befremdlich wirken, läßt sich jedoch insofern erklären, daß zum einen nur wenig Erfahrung mit Impedanzmessungen vorlag und zum anderen kein literarischer Hinweis auf Alterungsphänomene bei CaF_2 gefunden wurde.

Wir erwarten, wie vorstehend erwähnt, einen exponentiellen Abfall der Leitfähigkeit mit zwei Steigungen, die zwei Aktivierungsenergien entsprechen. Diese Erwartung wurde bei auch bei der zweiten Messung erfüllt. Vor der dritten Messung wurde die Probe mit neuen Platinelektroden versehen; dabei kam es zu einem „Unfall“ (Zerstörung eines beteiligten Graphitgefäßes). Da es unmöglich war, die erhaltenen Meßergebnisse mit ZView auszuwerten, wurde eine vierte Messung durchgeführt. Diese ergab jedoch keine klare Trennung zwischen extrinsischer und intrinsischer Aktivierungsenergie mehr. Daraufhin folgten noch zwei weitere Messungen, da sich herausstellte, daß sich beim 6. Aufheizen die Steigung der Kurve nicht mehr änderte.

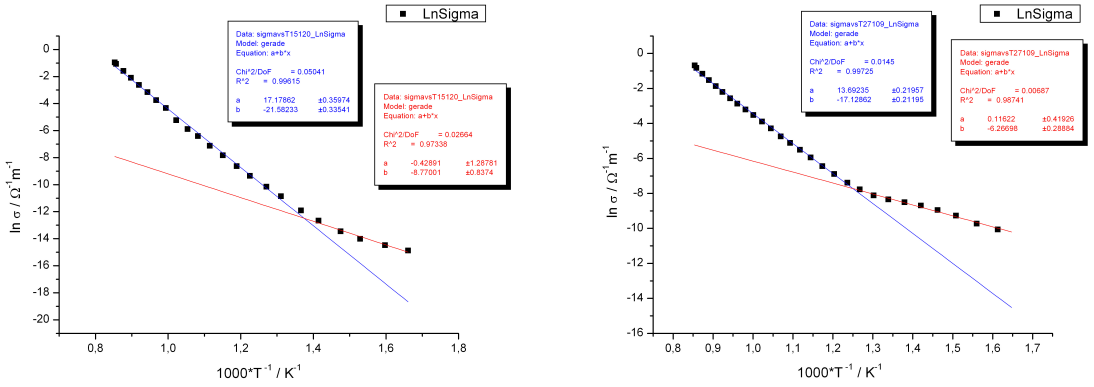

Abbildung 3.14: Ergebnisse der jeweils zweiten Impedanzmessung für die Proben A (links) und B (rechts). Die zwei Steigungen sind noch gut zu unterscheiden.

Zur Verifizierung der Ergebnisse mit der ersten Probe (im vorangegangenen und im aktuellen Kapitel auch als Probe A bezeichnet) wurde eine zweite Probe (hier als Probe B bezeichnet) vorbereitet, die ebenfalls sechs Meßzyklen durchlief. Bei dieser Probe wurde auf eine Erneuerung der Elektroden zwischen den Messungen verzichtet. Auch lagen die einzelnen Messungen zeitlich näher beieinander, was möglicherweise die Zunahme der Amplitude der Leitfähigkeit erklärt. In Abb. 3.15 sind die Ergebnisse der Messungen 1-6 für beide Proben zu sehen (abzüglich der Messung 3 bei Probe A). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Steigung der Kurve einen Wert erreicht, der zwischen den Aktivierungsenergien für den intrinsischen Bereich und den extrinsischen Bereich aus dem 1. Heizzyklus liegt.

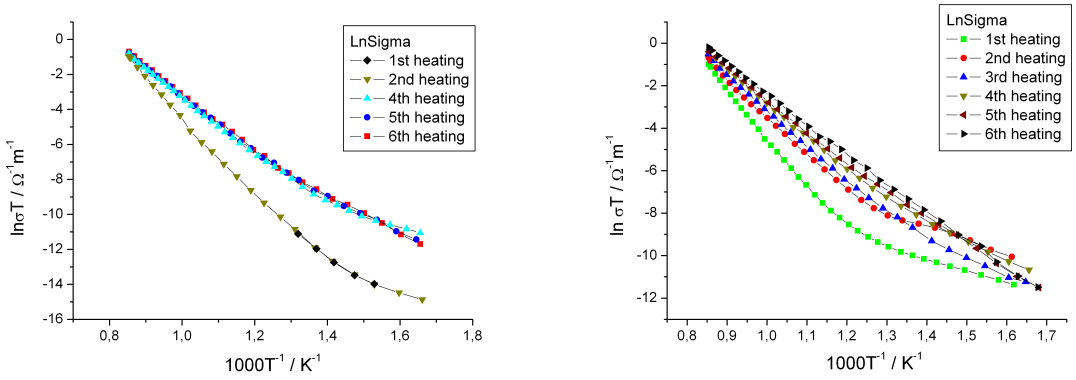

Abbildung 3.15: Ergebnisse der Impedanzmessungen aus allen 6 Heizzyklen für die Proben A (links) und B (rechts). Es ist deutlich erkennbar, daß aus zwei Steigungen eine einzige wird, die quantitativ zwischen den ursprünglichen Steigungen liegt.

Das Thema Alterung und Phasenübergang hat uns nicht losgelassen und wir sind deshalb kurz vom ursprünglich geplanten Themenumfang dieser Arbeit abgewichen und haben mit Unterstützung des Fachgebietes Anorganische Chemie des Fachbereiches Chemie eine der beiden für die Impedanzmessung benutzten Proben mittels Röntgenstreuung untersuchen können. Mittels X-Ray Powder Diffraction wurde eine der beiden Proben, die bei der Impedanzmessung zum Einsatz kamen, auf Strukturänderungen untersucht. Als Vergleichsmaterial diente ein Abschnitt vom selben Einkristall, der bis dahin nicht für Messungen eingesetzt wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 3.16 zu sehen. Aufgetragen wurde die relative Intensität als Funktion des inversen Abstandes d zweier Gitterebenen.

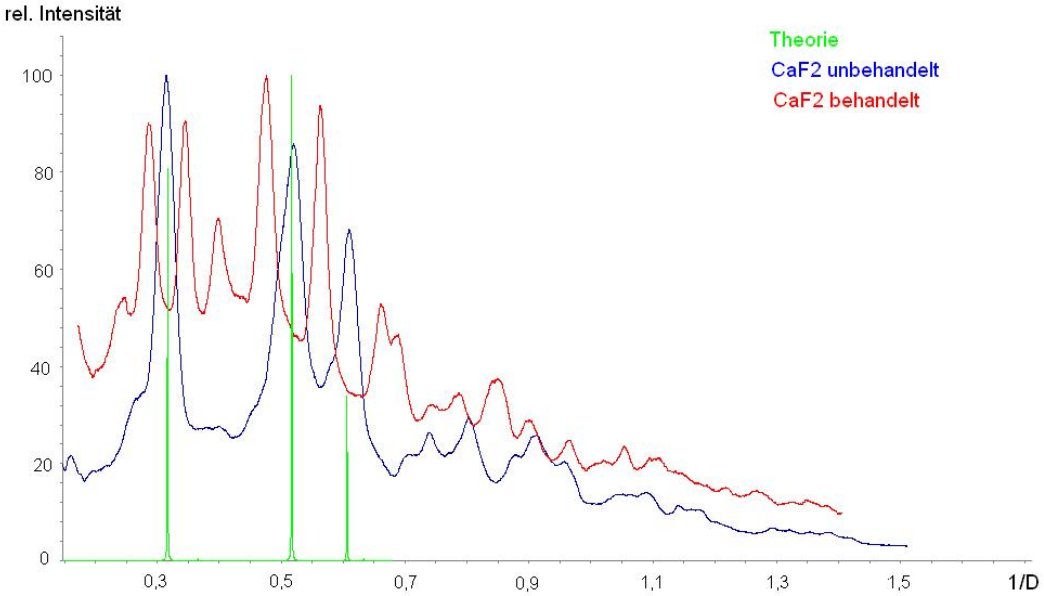

Abbildung 3.16: Ergebnis einer Röntgenuntersuchung an einer der beiden für die Impedanzmessung verwendeten Proben. Vergleich mit unbehandelter Probe und Theoriewerten

Wie bereits erwähnt, wurden die Kernspinresonanz-Messungen an einer Probe durchgeführt, die ebenfalls 5 Heizzyklen (diesmal mit einer Maximaltemperatur von 1200 K) durchlief, bevor die eigentliche Messung begann. Die erhaltenen Ergebnisse aus den Kernspinresonanz-Messungen deuten darauf hin,

daß möglicherweise beim Abkühlen eine neu entstandene Ordnung im Kristall einfriert. Mehr dazu in den Kapiteln 4 und 7.

4 Kernspinresonanz-Messung mit zyklischem Magnetfeld

4.1 Probenpräparation

Die Probenstücke stammen von dem CaF_2-Einkristall, der für alle Messungen dieser Arbeit verwendet wurde. Die Probenstücke werden parallel zur (100)-Achse passend geschnitten, an den Kanten abgeschliffen und anschließend in evakuiertes Quarzglas eingeschmolzen. Jedes der 3 auf diese Weise hergestellten Probenstücke hat die Maße 3,2mm x 8mm x 1mm. Die lange Seite steht senkrecht zur (100)-Achse. Letztendlich wird nur eines der drei Probenstücke für die NMR-Messungen verwendet.

Zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes wird die Probe - den Erfahrungen aus der Impedanzmessung folgend - sechsmal dem folgenden Temperaturzyklus unterworfen:

- aufheizen auf 1200K
- 30 Minuten Ruhezeit
- abkühlen auf 800K
- 30 Minuten Ruhezeit
- abkühlen auf Zimmertemperatur

Jeder dieser Zyklen nimmt 2 bis 3 Tage in Anspruch. Bei beiden Temperaturen werden in allen 5 Heizzyklen die Werte für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei einem Magnetfeld mit der Frequenz 10 MHz bzw. 30 MHz bestimmt. Eine detailliertere Messung des Relaxationsverhaltens bei diesen 5 Heizzyklen fand nicht statt. Die Messung beim 30 MHz-Magnetfeld, die ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis bietet, diente zur Bestätigung der Ergebnisse beim Magnetfeld mit 10 MHz [6].

Erst nach Abschluß des Temperierungsvorganges wurde mit der eigentlichen Messung zur Bestimmung der Relaxationsratenprofile begonnen.

4.2 Messvorgang

Gemessen wurde an einem von Oliver Lips und Alexei Privalov konzipierten und gebautem Field Cycling Spektrometer. Details zu dessen Aufbau und Funktionsweise sind in der Diplomarbeit von Oliver Lips [16] zu finden.

Die Messungen dienten vor allem der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $1/T_1$. Dazu wurde die Probe im 6. Heizzyklus in der angegebenen Reihenfolge bei folgenden Temperaturen vermessen: 800K, 900K, 1000K, 1100K, 1200K, 1300K, 1400K. Vor dem Aufheizen auf T = 900K fanden zusätzlich 3 Messungen zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 statt. An die Messungen des 6. Heizzyklus schloß sich nach Abkühlen auf Zimmertemperatur ein 7. Heizzyklus an, bei dem bei den Temperaturen 800K, 700K und 600K in der angebenen Reihenfolge gemessen wurde. Anschließend wurde die Probe komplett wieder abgekühlt.

4.3 Auswertung

Der erste Schritt bestand darin, die einzelnen aus der Messung erhaltenen Magnetisierungsverläufe (etwa 30 Stück pro Temperatur und Richtung, also eine Kurve pro Frequenz) jeweils mit drei Funktionen zu fitten: monoexponentieller Abfall ohne Rauschen, nonexponentieller Abfall ohne Rauschen (auch als Kohlrausch- oder gestreckte Exponentialfunktion bezeichnet) und monoexponentieller Abfall mit Rauschen. Ein Beispiel für einen solchen Fit ist in Abb. 4.1 zu sehen.

Die Tabelle 4.1 listet die verwendeten Fitfunktionen auf. Bei der Kohlrausch-Funktion erwartet man allgemein, daß der Streckungsparameter β zwischen 0 und 1 liegt. Im Fall von CaF_2 wird erwartet, daß β entweder immer gleich 1 ist oder sehr leicht um diesen Wert schwankt. Die grafischen Ergebnisse eines Fits mit der Kohlrausch-Funktion sind beispielhaft in der Abbildung 4.2 zu sehen.

Modell	Fitfunktion
monoexp. ohne Rauschen	$A_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{\nu}{T_1}}$
Kohlrausch	$A_0 + A_1 \cdot e^{-(\frac{\nu}{T_1})^{\beta}}$
monoexp. mit Rauschen	$\sqrt{(A_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{\nu}{T_1}})^2 + R^2}$

Tabelle 4.1: Fitfunktionen zur Erstellung der Relaxationsratenprofile aus den Field Cycling-Daten. Erläuterung im Text.

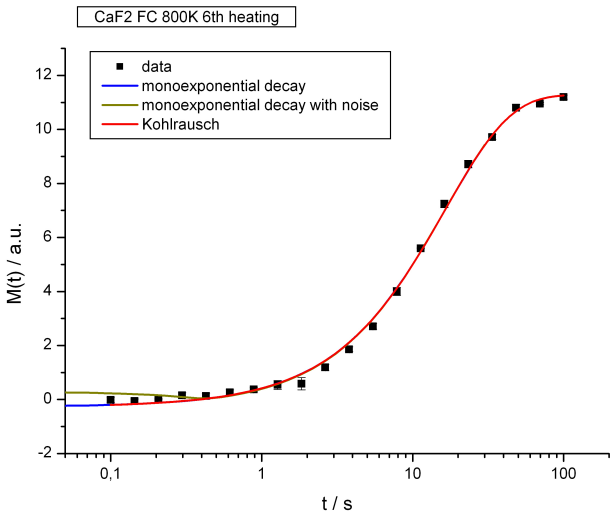

Abbildung 4.1: Fit einer einzelnen Magnetisierungskurve bei T = 800K mit den in der Tabelle genannten Funktionen. An dem Verlauf der Kurve ist erkennbar, daß die Probe vorpolarisiert wurde. Die berechneten Werte für T_1 liegen bei (16.447 ± 0.573) s (monoexponentieller Abfall, blaue Kurve), (16.368 ± 0.574) s (monoexponentieller Abfall, gelbe Kurve) und (16.156 ± 161.832) s (Kohlrausch-Funktion). Der Kohlrausch-Parameter β ergab sich zu 0.982 ± 9.819.

Es ist aus Abb. 4.1 leicht erkennbar, daß die drei verwendeten Funktionen sich qualitativ nicht voneinander unterscheiden, was die Güte ihrer Anpassung an die Daten betrifft. Der Anstieg der Kohlrausch-Parameter β bei Detektionsfeldern im Frequenzbereich ab 10 MHz läßt sich darauf zurückführen, daß im Gegensatz zu den Frequenzen unterhalb 10 MHz ohne Vorpolarisation der Probe gemessen wurde. Dies

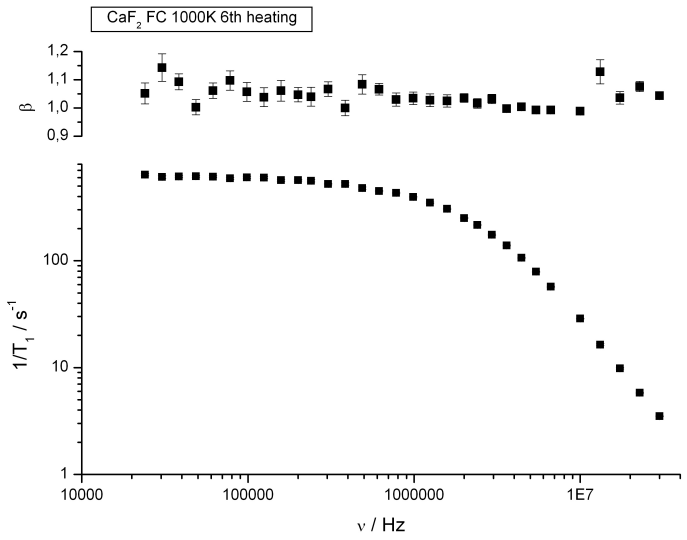

Abbildung 4.2: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1000K

ist bei hohen Detektionsfeldern allgemein üblich [17]. Da die Exponenten β bei allen Temperaturen außer 1300K nur leicht um 1 herum schwanken, darf man annehmen, daß die Kohlrausch-Funktion und die Funktion für monoexponentiellen Abfall mit Rauschen für die weitere Auswertung keine Relevanz haben. Für die weitere Analyse werden deshalb nur noch die Raten aus dem monoexponentiellen Abfall verwendet.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Richtungsabhängigkeit von T_1

Zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde bei T = 800K die Probe in (100)-Richtung parallel zum äußeren Feld bestrahlt und vermessen. Anschließend wurde die Probe auf Zimmertemperatur abgekühlt, aus der Anlage herausgenommen und in einem 45°-Winkel relativ zur z-Achse des Koordinatensystem wieder eingebaut, so daß sie beim nächsten Meßvorgang einen 45 Grad-Winkel mit dem äußeren Magnetfeld einschloß. In dieser veränderten Stellung wurde die Probe wieder auf T = 800K erhitzt und erneut vermessen. Anschließend wurde die Probe ein weiteres Mal abgekühlt, wieder in Parallelrichtung zum angelegten Magnetfeld gebracht und anschließend wieder bei T = 800K vermessen.

Die Ergebnisse dieser 3 Messungen sind in Abb. 4.3 zu sehen. Die erhaltenen Werte für T_1 ergaben sich aus den Fits der Magnetisierungsverläufe mit der monoexponentiellen Funktion aus Tabelle 4.1. Bis auf einige Punkte im unteren Frequenzbereich überlappen sich die Kurven praktisch. Da die Messungen im unteren Frequenzbereich oft stark von den nachfolgenden Messungen abwichen, kann man davon ausgehen, daß die Abweichungen in diesem Bereich instrumentell begründet sind. Die fast komplette Übereinstimmung der Ergebnisse läßt darauf schließen, daß es keine Richtungsabhängigkeit der Relaxationsrate im kubischen Kristallgitter von CaF_2 gibt. Auch wenn dies im Einklang steht mit den Ergebnissen in [45], soll an späterer Stelle in Kapitel 7 noch einmal darauf eingegangen werden.

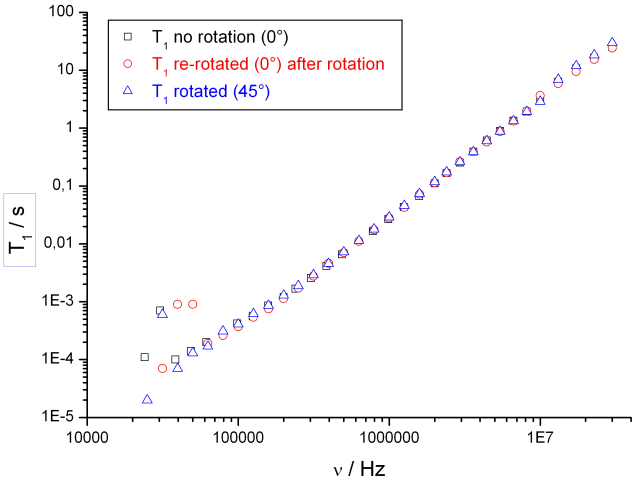

Abbildung 4.3: Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei T = 800K für zwei verschiedene Winkel zwischen der Kristallachse in (100)-Richtung und dem angelegten Magnetfeld. Bis auf einige - sehr wahrscheinlich instrumentell begründete - Abweichungen im unteren Frequenzbereich stimmen die Ergebnisse der Messungen praktisch überein.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit von T_1

Die temperaturabhängige Verschiebung der Relaxationsraten entspricht unseren Erwartungen; sie deckt sich mit den Ergebnissen der Messung vom Sommer 2008.

Eine Abweichung der Relaxationsraten tut sich jedoch auf bei den Messungen, die nach dem Aufheizen auf 1400K bei 800K, 700K und 600K durchgeführt werden. Offensichtlich sind die Bewegungsprozesse im Einkristall nach dieser Prozedur schneller. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Phasenübergang bei T = 1360K zu einer Etablierung neuer Ionendynamik im Kristall geführt hat und diese neue Dynamik auch nach dem Abkühlen erhalten geblieben ist. Die Motivation für eine Röntgenuntersuchung der einen bei den Impedanzmessungen verwendeten Probe ergab sich z.T. auch aus diesen Ergebnissen. Leider ist es nicht möglich, die im Glaszylinder eingeschlossene Probe ebenfalls einer Röntgenuntersuchung zuzuführen, da der Einschluß des Probenstückes nicht ohne weiteres rückgängig gemacht werden kann.

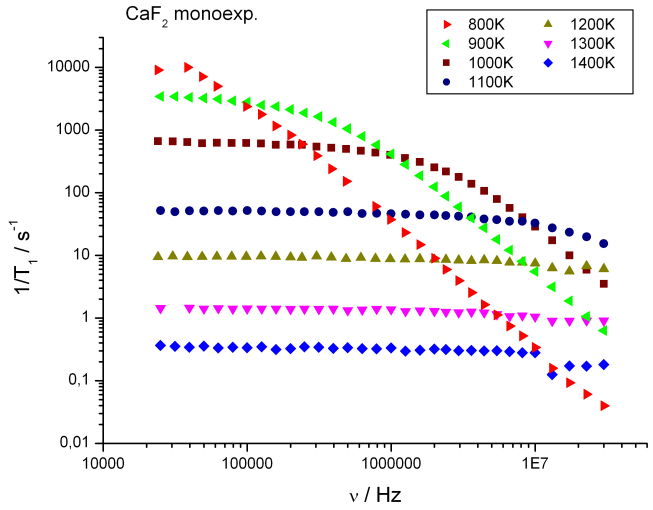

Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beim 6. Heizzyklus. Aufgetragen sind alle Temperaturen, bei denen in diesem Heizzyklus gemessen wurde: 800K bis 1400K. Der abfallende Bereich verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Messungen an polykristallinem CaF_2, die im Sommer 2008 durchgeführt wurden.

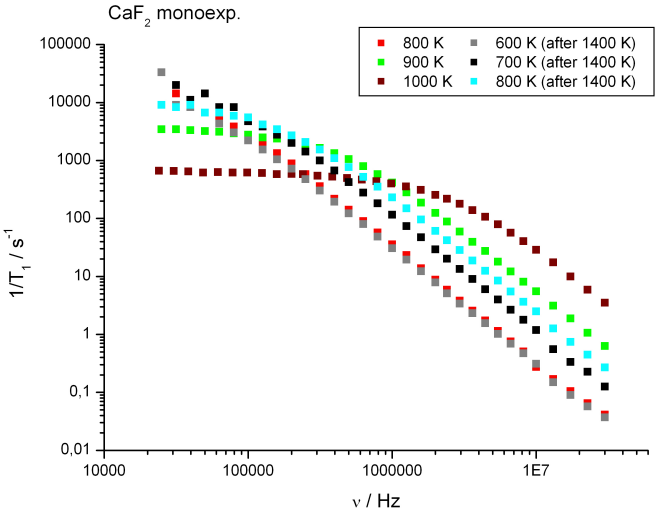

Abbildung 4.5: Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beim 6. und 7. Heizzyklus für die Temperaturen 600K, 700K, 800K, 900K. Deutlich erkennbar ist die veränderte Dynamik nach dem Aufheizen auf T = 1400K. Die Kurven für die Temperatur T = 800K liegen nicht aufeinander, sondern die Kurve für T = 800K liegt nahe bei der von T = 900K (welche vor dem Aufheizen auf T = 1400K gemessen wurde) und die Kurve für T = 600K überlappt quasi komplett mit der vor dem Aufheizen auf T = 1400K gemessenen Kurve für T = 800K. Offenbar hat das Aufheizen über die Phasenübergangstemperatur 1367K hinaus zu einer schnelleren Dynamik in der Probe geführt.

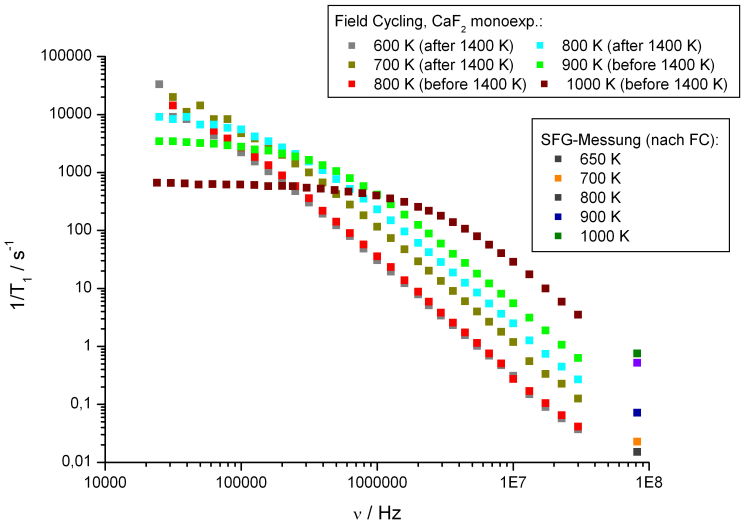

Abbildung 4.6: Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beim 6. und 7. Heizzyklus für den Temperaturbereich 600K bis 1000K. Zum Vergleich sind die Daten aus der Messung im Gradientenspektrometer mit eingetragen. Dabei wurde für dieselben Temperaturen bei der Field Cycling und der Gradientenmessung dieselbe Farbe gewählt, um die Daten besser vergleichen zu können. Es ist leicht zu erkennen, daß die Ergebnisse der Gradientenmessung im Verlauf gut mit den Ergebnissen der Field Cycling-Messung übereinstimmen.

5 Kernspinresonanz-Messung im Gradientenfeld

Steffen Krieger hat im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit [4] mit Hilfe von Kernspinresonanz-Diffusometrie die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und des Diffusionskoeffizienten D bestimmt. Als Probe kam polykristallines Calciumfluorid zum Einsatz. Es wurde in zwei statischen Gradientenfeldern verschiedener Stärke gemessen ($36\mathrm{T/m}$ bzw. $180\mathrm{T/m}$). Die Abb. 5.1 aus [4] gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder. Bei den Ergebnissen seiner Messung im „kleinen Gradienten“ (36 T/m) ist ein deutliches T_1-Minimum zu erkennen. Der erneute Anstieg der Relaxationszeit T_1 bei hohen Temperaturen (auf der waagerechten Skala links) bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen den bewegten Kernspins und der Umgebung, dem Gitter, wieder abnimmt. Zudem gibt das T_1-Minimum die Korrelationszeit an.

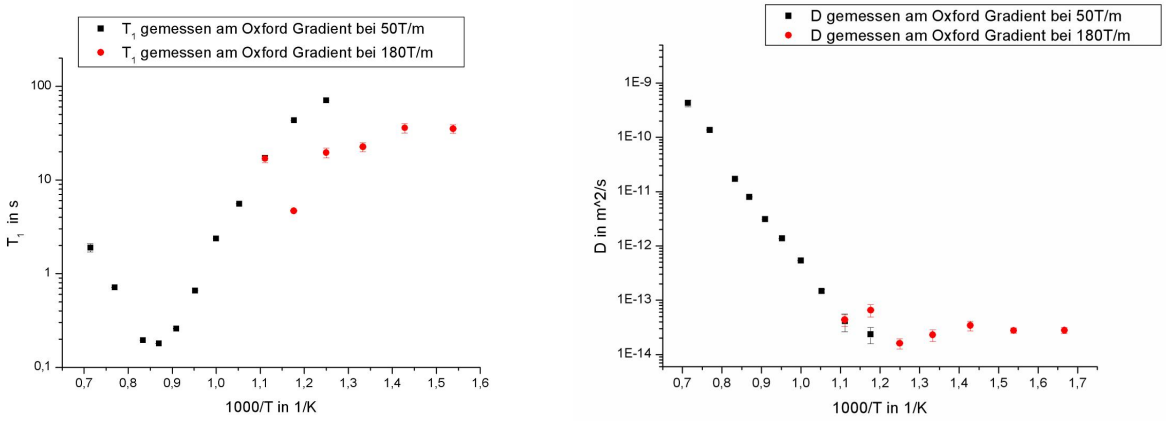

Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 (links) und des Diffusionskoeffizienten D (rechts) bei polykristallinem CaF_2. Beide Grafiken wurden aus [4] entnommen.

Bei hohen Temperaturen ($800\mathrm{K}$ - $1400\mathrm{K}$) hatte Steffen Krieger eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nachweisen können. Unterhalb von $800\mathrm{K}$ jedoch ergab sich keine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mehr. Läßt man außer Acht, daß es sich um Ungenauigkeiten der Meßapparatur handeln könnte, so kann man zu dem Schluß kommen, daß in diesem Temperaturbereich statt Ionendiffusion eine Diffusion von Spinzuständen vorliegt. Oliver Lips gibt in [18] an, daß die meßtechnische Grenze des Gradientenspektrometers bei $10^{-13}\ \mathrm{m/s^2}$ liegt. Demnach sind alle Meßergebnisse für den Diffusionskoeffizienten, die diesen Wert unterschreiten, ohnehin mit Vorsicht zu genießen.

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen dazu dienen, das Vorhandenseins des T_1-Minimums auch für CaF_2-Einkristalle zu verifizieren und einen Arrhenius-Verlauf des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten nachzuweisen. Sollte letzteres gelingen, dann ließe sich schlußfolgern, daß in Einkristallen der Übergang zwischen Ionendiffusion und Spindiffusion zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist.

5.1 Messvorgang

Unter Benutzung derselben Probe, die schon bei der Field-Cycling-Messung zum Einsatz kam, soll nun eine Messung diffusionsabhängiger Parameter stattfinden. Sie durchläuft damit quasi einen 8. Heizzyklus,

auch wenn diesmal keine Temperaturen oberhalb 1000K erreicht werden.

Der zeitliche Verlauf der Probentemperatur bei der Messung am Gradientenspektrometer ist der Abbildung 5.2 zu entnehmen.

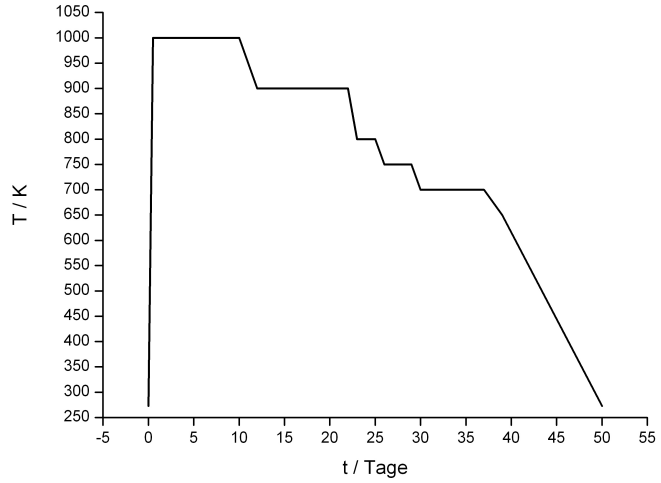

Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der Messung im statischen Feldgradienten. Aufgetragen ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Zeit.

Zu Beginn der Messung werden zunächst die beiden Punkte gesucht, bei den im Bereich eines Gradientenfeldes mit kleiner bzw. großer Stärke das Signal maximal ist. Nachdem diese Punkte gefunden sind, wird im kleinen Gradienten lediglich bei 1000K gemessen, im großen Gradienten ab 1000K abwärts bis 650K, da im großen Gradienten das Signal-Rausch-Verhältnis etwas besser ist. Beim kleinen Gradienten liegt eine Feldstärke von 36T/m vor, beim großen Gradienten eine Feldstärke von 180T/m. Als Resonanzfrequenz wird jeweils 81,8 MHz verwendet; dieser Wert verändert sich trotz der Abstimmungen des HF-Schwingkreises nach Temperaturänderungen nicht. Details zum Meßaufbau sind u.a. in [20] zu finden.

Zur automatischen Aufnahme der Daten wird die Software DAMARIS [23,24] verwendet. Aufgenommen werden pro Temperatur die Werte für T_1 (mittels Saturation Recovery), T_2 (mittels Stimulated Echo) und D (mittels Hahn-Echo). Dabei findet bei jeder Temperatur zuallererst die T_1-Messung statt, da dieser Wert zur Abschätzung der Mischzeit t_m für die Echo-Experimente benötigt wird. Letztere ist so einzustellen, daß sie unterhalb der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 liegt, da der Magnetisierungszerfall zu einem Abfall der Echo-Amplitude führt und die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 damit ein begrenzender Faktor bei der Meßzeit ist. Da das Signal-Rausch-Verhältnis nicht sehr gut ist, wurden bei den Echo-Experimenten mehrere Einzelmessungen akkumuliert. Üblich sind zwischen 20 und 200 Akkumulationen pro Meßpunkt. Damit erhöhte sich der Zeitaufwand der Experimente, was zur Folge hatte, daß nicht im ursprünglich geplanten (Temperatur-)Umfang gemessen werden konnte. Um die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 und den Diffusionskoeffizienten D genauer bestimmen zu können, wurden bei den Experimenten mit Stimuliertem Echo mehrere Evolutionszeiten t_m verwendet. Zusammen mit den Daten aus dem Hahn-Echo-Experiment sollte eine gute Bestimmung des Diffusionskoeffizienten möglich sein.

5.2 Ergebnisse

In Abb. 5.3 sind exemplarisch die mit Origin 7.0 erstellten Fits der Plots der Experimente mit Hahn-Echo- und Stimuliertem Echo bei einer Temperatur von 1000K im kleinen Gradienten zu sehen.

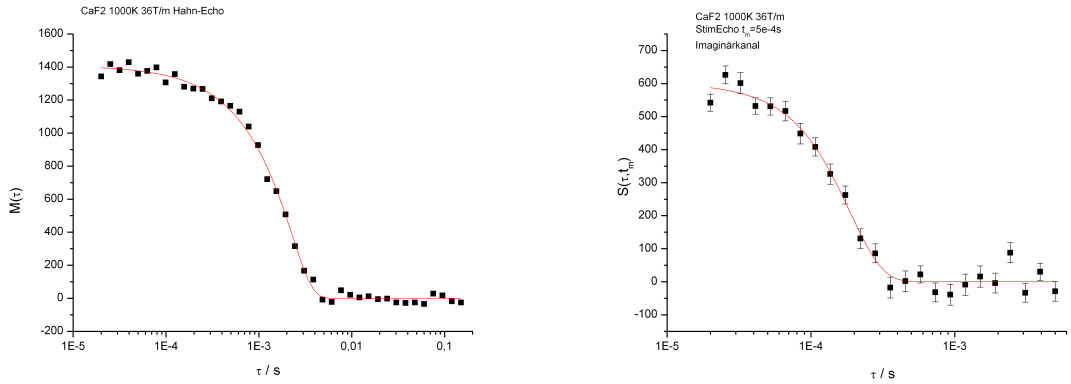

Abbildung 5.3: Meßsignal für das Experiment mit Hahn-Echo- (links) und Stimuliertem Echo (rechts) bei einer Temperatur von 1000K und einer Gradientenfeldstärke von 36T/m. Für den Fit der Hahn-Echo-Kurve wurde die Funktion 5.1 verwendet, für den Fit der Stimuliertes Echo-Kurve die Funktion 5.2.

Für den Fit wurden folgende Funktionen verwendet:

Hahn-Echo:

$$M(\tau) = M_o \cdot e^{-\frac{\tau}{T_2}} \cdot e^{-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 D \tau^3} \tag{5.1}$$

Stimuliertes Echo:

$$S(t_m, \tau) = S_o \cdot e^{-\frac{\tau}{T_2}} \cdot e^{-\gamma^2 g^2 D \tau^2 \cdot (\frac{2}{3}\tau + t_m)} \cdot e^{-\frac{t_m}{T_1}} \tag{5.2}$$

Dabei sind T_2 die Spin-Spin-Relaxationszeit, D der Diffusionskoeffizient, γ das gyromagnetische Verhältnis des Probenmaterials, g die Gradientenfeldstärke, τ die Zeit zwischen den Pulsen, t_m die Mischzeit und T_1 die Spin-Gitter-Relaxationszeit. Das Hahn-Echo-Experiment ist ein Spezialfall des Stimuliertes Echo-Experimentes mit $t_m = 0$. Deshalb wurden für alle Temperaturen auch gemeinsame Fits der Ergebnisse aus den Experimenten mit Hahn-Echo und Stimuliertem Echo gemeinsam mit der Funktion 5.2 gefittet. Ein solcher Fit ist in Abb. 5.4 zu sehen. Der so erhaltene Diffusionskoeffizient liegt bei $(3,296 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}\mathrm{m/s^2}$, der Wert für T_2 bei 5μs.

Man bezeichnet die Messung des Stimulierten Echos mit festgehaltenem t_m und variablem τ als Quermessung und spricht dementsprechend von einer Längsmessung, wenn τ festgehalten und t_m variiert wird. Gerade bei den niedrigen Temperaturen wurde zusätzlich zur Quermessung auch eine Längsmessung des Stimulierten Echos durchgeführt.

In Abb. 5.5 sind die Werte für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zu sehen, die sich aus den Fits der Diffusometriedaten ergaben. Bzgl. der Temperaturabhängigkeit läßt sich ein Arrhenius-artiger Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von $0,519 \pm 0,081$eV beobachten.
In Abb. 5.6 sind rechts die gemessenen Werte für den Diffusionskoeffizienten mit den Ergebnissen des Fits der Field Cycling-Daten mit dem Translationsmodell zusammen aufgetragen worden.

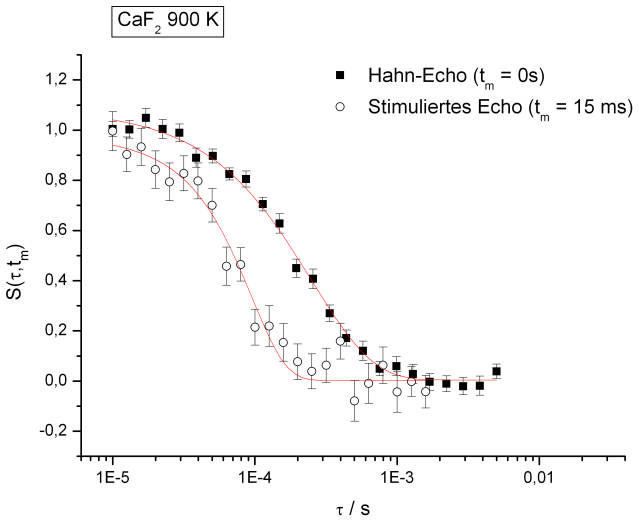

Abbildung 5.4: Beispiel für einen gemeinsamen Plot der Ergebnisse aus beiden Echo-Experimenten.

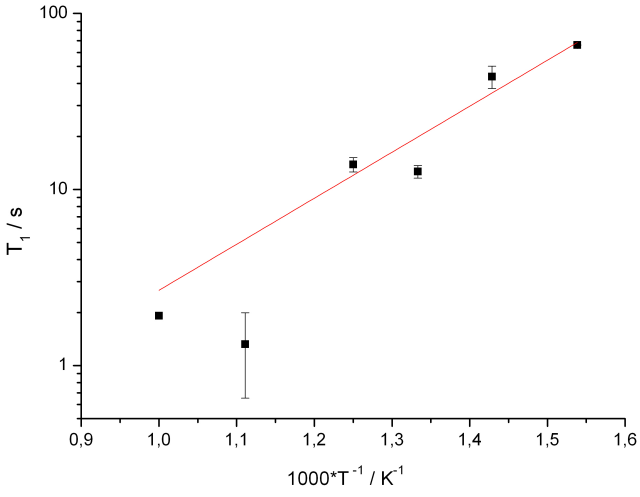

Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit T_1. Aus dem Fit mit einer Arrhenius-Funktion ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $0,519 \pm 0,081$eV.

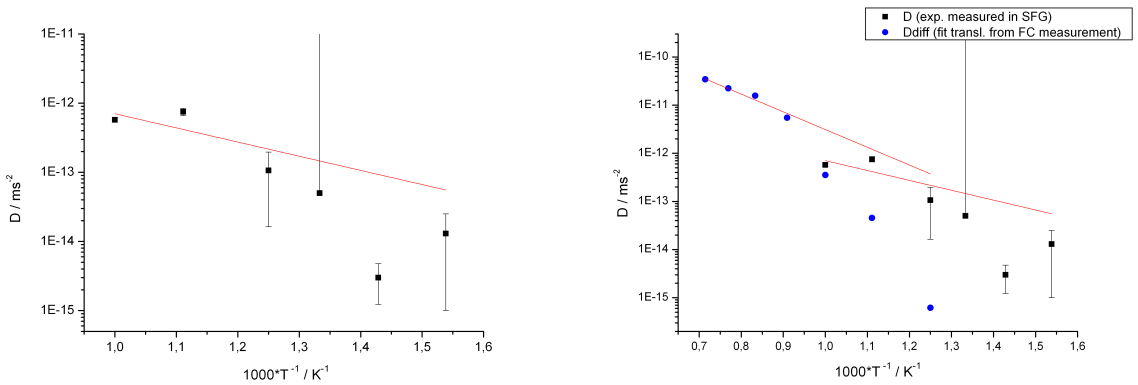

Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D, rechts mit Fitergebnissen aus der Field Cycling-Messung. Der Fit in der linken Grafik ergibt eine Aktivierungsenergie von $0,407 \pm 0,195$eV. Er ist in der rechten Grafik ebenfalls noch einmal enthalten. Ein Fit der Daten aus dem Field Cycling mit einer Arrhenius-Funktion ergibt eine Aktivierungsenergie von $0,731 \pm 0,075$eV.

5.3 Interpretation

Erwartet wurden, analog zu den Ergebnissen von Steffen Krieger, ein linearer Abfall beim Diffusionskoeffizienten D und ein etwa quadratischer Anstieg der Relaxationszeit T_1 im verwendeten Temperaturbereich. Beides ließ sich nicht durch die erfolgten Messungen nachweisen. Offensichtlich liegen die aus der Feldgradienten-Messung erhaltenen Werte zu nahe am unteren Ende der Meßbarkeit, als daß sich daraus noch Schlüsse über die Diffusionsprozesse in der Probe ziehen ließen. Möglicherweise läßt sich die geringe Schwankung ähnlich wie in [4] so interpretieren, daß keine Fluorionen, sondern Spinzustände im Kristall diffundieren. Die Diffusion von Spinzuständen gilt als temperaturunabhängig.

Bei langsamer Diffusion kann die Messung mit langen Evolutionszeiten hilfreich sein; allerdings ist derartigen Versuchen mit dem Wert von T_1 eine obere Grenze gesetzt. Alternativ wäre eine Messung bei einem noch höheren Gradienten möglich, jedoch sinkt mit steigender Gradientenstärke das Signal-Rausch-Verhältnis um denselben Faktor, was pro Meßpunkt eine höhere Zahl von Akkumulationen erfordert. Aus Zeitgründen war es somit nicht möglich, durch weitere Messungen auszuschließen, ob die geringen Abweichungen der gemessenen Werte instrumentell begründet sind. Die Richtigkeit der erhaltenen Meßwerte kann aus diesem Grund angezweifelt werden. Da sich an den Messungen im Field Cycling-Spektrometer eine Änderung der Steigung beobachten läßt, liegt die Vermutung nahe, daß der Beginn der Arrhenius-Geraden erst bei Temperaturen oberhalb von 1000K zu suchen ist. Dieser Temperaturbereich stand bei der Messung am Gradientenspektrometer allerdings ebenfalls aus Zeitgründen nicht zur Verfügung.

6 Theorie

In diesem Teil sollen sowohl einige theoretische Voraussetzungen für die experimentelle Arbeit als auch für die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse eingeführt werden. Dabei geht es zuerst um die theoretischen Grundlagen der Kernspinresonanz, dann kurz um die Temperatur- und Richtungsabhängigkeit der Relaxationsratenprofile und anschließend um die rechnerischen und physikalischen Grundlagen der für die weitere Auswertung der Relaxationsraten verwendeten Modelle. Zum Abschluß wird auch noch kurz auf die Verbindung von Kernspinresonanz und Impedanzspektroskopie (Nernst-Einstein-Gleichung, Haven-Verhältnis) eingegangen.

6.1 Das Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP)

Das Modell von Nicolaas Bloembergen, Edward Mills Purcell und Robert Pound [45], im Sprachgebrauch kurz als BPP bezeichnet, basiert auf der Annahme, daß die mikroskopischen Gitterbewegungen, die für die Relaxation des Kernspinsystems sorgen, eine Autokorrelationsfunktion aufweisen, die proportional zur als Korrelationszeit τ_C bezeichneten Zeitkonstanten ist. Diese Theorie hat sich bei der Erklärung der Kernspinresonanzeffekte in einfachen Festkörpern sehr gut bewährt. Aus der BPP-Theorie hat sich mittels einiger Erweiterungen die inzwischen ebenfalls weitverbreitete Bloch-Wangness-Redfield-Theorie (kurz: BWR-Theorie) entwickelt.

Man definiert drei frequenzabhängige Intensitäten der Fourier-Spektren der Ortsfunktionen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} J_o(\nu)d\nu = \langle \sum_j |(1-3\cos^2\theta_{ij}(t))r_{ij}^{-3}(t)|^2 \rangle \tag{6.1}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} J_1(\nu)d\nu = \langle \sum_j |\sin\theta_{ij}(t)\cos\theta_{ij}(t)e^{i\phi_{ij}(t)}r_{ij}^{-3}(t)|^2 \rangle \tag{6.2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} J_2(\nu)d\nu = \langle \sum_j |\sin^2\theta_{ij}(t)e^{2i\phi_{ij}(t)}r_{ij}^{-3}(t)|^2 \rangle \tag{6.3}$$

Für ein System mit $I = \frac{1}{2}$ ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit gemäß [45, S. 21]

$$W = \frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\Big[J_1(\nu_o) + \frac{1}{2}J_2(2\nu_o)\Big] \tag{6.4}$$

und es folgt für die Relaxationszeit T_1:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\Big[J_1(\nu_o) + \frac{1}{2}J_2(2\nu_o)\Big] \tag{6.5}$$

Im Fall von Calciumfluorid darf man annehmen, daß J_1 und J_2 dieselbe Funktion sind, da es sich um eine isotrope Bewegung handelt.

6.2 Einfluß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Der Einfluß der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Kernspinresonanz bei CaF_2 ist seit den frühen Tagen dieser Untersuchungsmethode immer wieder Gegenstand von Forschungen und Veröffentlichungen gewesen: beispielsweise in [26, Seite 115 ff.], [27] und [28]. CaF_2 gilt als gutes Beispiel für das Studium der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Kristallen. Theoretische Abschätzungen basieren auf der Berechnung der Momente $M_n = \int (\omega - \omega_o)^n f(\omega) d\omega$ relativ zur Larmor-Frequenz ω_o; eine Methode, welche eine einfache Alternative zur Berechnung der Eigenzustände des gesamten Hamiltonians ist [26, S. 107]. Berechnet werden dabei die geradzahligen Momente M_2 bis M_6 oder M_8. Der Einfluß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird sichtbar in der Änderung der Breite und Intensität der F^{19}-Absorptionslinien, die sich ergeben, wenn das Magnetfeld parallel zu unterschiedlichen Kristallachsen eingestrahlt wird (siehe Abb. 6.1)

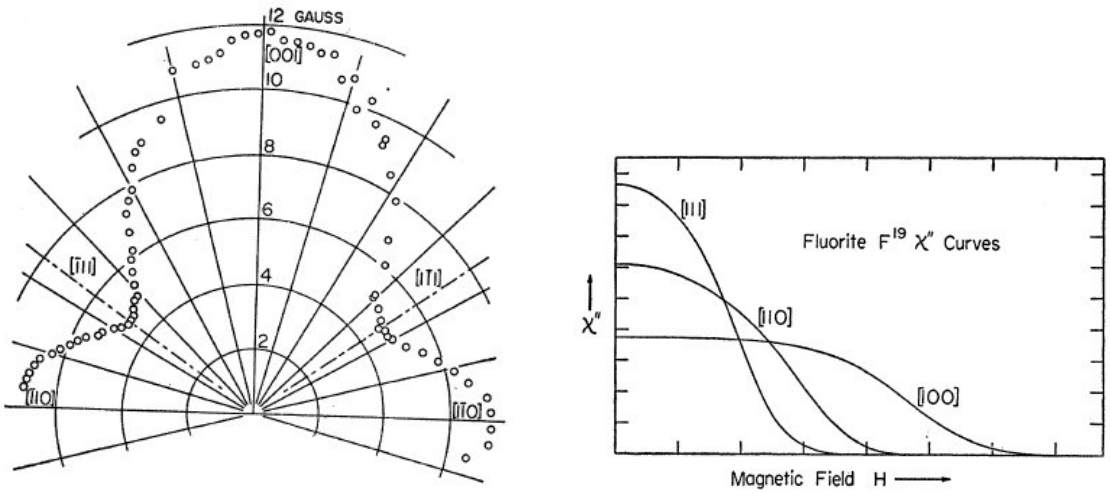

Abbildung 6.1: Richtungsabhängigkeit der Intensität und Breite der F^{19}-Absorptionslinien bei CaF_2 bei magnetischer Einstrahlung parallel zu den Kristallachsen in [100]-, [110]- und [111]-Richtung. (entnommen aus [27])

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bewirkt zudem eine Änderung bei Breite und Intensität der Signale beim free induction decay (FID). Details und Grafiken dazu findet man in [26]. Als theoretisches Modell für den Verlauf der FID-Kurven wird die folgende Gleichung angegeben:

$$F(t) = \frac{\sin bt}{bt} \cdot e^{-\frac{a^2 t^2}{2}} \quad , \tag{6.6}$$

woraus sich mittels

$$a^2 + \frac{1}{3}b^2 = M_2 \text{ und } 3a^4 + 2a^2b^2 + \frac{1}{5}b^4 = M_4 \tag{6.7}$$

das zweite Moment M_2 und das vierte Moment M_4 ergeben. Die Verhältnisse dieser Momente stehen in gutem Einklang mit experimentellen Resultaten und lassen Schlüsse auf die Form der Funktion $f(\omega)$, der Fourier-Transformierten von $F(t)$, zu. Die Funktion $f(\omega)$ beschreibt die Verteilung der Larmor-Frequenzen auf die verschiedenen Spins. Es handelt sich offensichtlich nicht um eine Gauß-, sondern eher um eine Rechtecksverteilung [26].

Eine weitere Veröffentlichung, die sich der Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der FID-Kurven widmet, ist [49]. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß sich aus der Form des FID-Signals, speziell

aus dessen Schwingungsverhalten, Rückschlüsse über die Reichweite der Spin-Spin-Wechselwirkungen ziehen lassen:

> It should be emphasized that if the long-range part in the spin-spin interaction is present then the oscillations of the FID are considerably lcss. In particular, in the presence of the long-range part the amplitude of the FID shape is decreased.

6.3 Richtungsabhängigkeit von T_1

Für ein System gleichartiger Spins in einem äußeren Magnetfeld gilt gemäß [26, S. 103 f.] der Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_1 \tag{6.8}$$

mit dem Zeeman-Anteil

$$\hat{H}_o = -\gamma H_o \sum_j \hat{I}_{jz} \tag{6.9}$$

und dem Störanteil

$$\hat{H}_1 = \sum_{j<k} \frac{\hbar^2\gamma^2}{r_{jk}^3}\left[\underline{I}_j \cdot \underline{I}_k - 3\frac{(\underline{I}_j \cdot \underline{r}_{jk})(\underline{I}_k \cdot \underline{r}_{jk})}{r_{jk}^2}\right] \tag{6.10}$$

Für die Wechselwirkung zweier Spins $\underline{I}_j$ und $\underline{I}_k$ mit dem Abstandsvektor $\underline{r}$ und den Polarwinkeln θ, ϕ in einem zur z-Achse parallelen Feld ergibt sich der Störanteil zu

$$\hat{H}_1 = \frac{\hbar^2\gamma^2}{r^3} \sum_{j<k} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}) \tag{6.11}$$

mit

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz}(1 - 3\cos^2\theta) \\
\hat{B} &= \frac{1}{2}(1 - 3\cos^2\theta)(\hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz} - \underline{I}_j \cdot \underline{I}_k) \\
\hat{C} &= -\frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}(\hat{I}_{jz}\hat{I}_{k+} + \hat{I}_{kz}\hat{I}_{j+}) \\
\hat{D} = \hat{C}^* &= -\frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}(\hat{I}_{jz}\hat{I}_{k-} + \hat{I}_{kz}\hat{I}_{j-}) \\
\hat{E} &= -\frac{3}{4}\sin^2\theta e^{-2i\phi}\hat{I}_{j+}\hat{I}_{k+} \\
\hat{F} = \hat{E}^* &= -\frac{3}{4}\sin^2\theta e^{2i\phi}\hat{I}_{j-}\hat{I}_{k-}
\end{aligned}$$

Er kommt zum Tragen, wenn der Zustand des ungestörten Hamiltonians, gekennzeichnet durch die Werte $I_{jz} = m$, $I_{kz} = m'$, wie folgt von H_1 beeinflußt wird:
Dabei stehen die einzelnen Operatoren für folgende Effekte [26, S. 105]:

- $\hat{A}$ für die Wirkung des statischen lokalen Feldes auf die Dipole

A	$\Delta m = 0$	$\Delta m' = 0$	$\Delta(m + m') = 0$
B	$\Delta m = \pm 1$	$\Delta m' = \mp 1$	$\Delta(m + m') = 0$
C	$\Delta m = \pm 1$	$\Delta m' = \mp 1$	$\Delta(m + m') = 1$
D	$\Delta m = \pm 1$	$\Delta m' = \mp 1$	$\Delta(m + m') = -1$
E	$\Delta m = \pm 1$	$\Delta m' = \mp 1$	$\Delta(m + m') = 2$
F	$\Delta m = \pm -1$	$\Delta m' = \mp -1$	$\Delta(m + m') = -2$

Tabelle 6.1: Wirkung der Dipol-Dipol-Operatoren A bis F aus Gl. 6.11 auf 2 benachbarte Spins m, m'

- $\hat{B}$ für die gleichzeitige Umkehrung der Vorzeichen zwei benachbarter Spins in entgegengesetzter Richtung
- $\hat{C}$ - $\hat{F}$ für den Energieaustausch zwischen den Zeeman-Zuständen

Da nur die Terme $\hat{A}$ und $\hat{B}$ mit dem Zeeman-Hamiltonian $\hat{H}_o$ vertauschen, kommen nur sie für eine störungstheoretische Berechnung der neuen Energieniveaus in Frage. Man kann daher die Winkelabhängigkeit der neuen Energiewerte schreiben als

$$E \propto (1 - 3\cos^2\theta) \tag{6.12}$$

Legt man nun die Probe unter einem Winkel $\theta = 45°$ in das Magnetfeld, so ist aufgrund dieser Proportionalität zu erwarten, daß sich der Energiewert halbiert. Da die inverse Spin-Gitter-Relaxationszeit $1/\mathrm{T}_1$ proportional ist zum Absolutquadrat des Störterms $\hat{H}_1$ [26, S. 357]und in diesem die Winkelabhängigkeit zweimal enthalten ist, sollte auch $1/\mathrm{T}_1$ bei Kippung der Probe um 45° zum Magnetfeld halb so groß sein.

6.4 Vergleich zweier einfacher Bewegungsmodelle

Aufbauend auf [5] sollen zunächst zwei einfache Bewegungsmodelle zur Auswertung der Field Cycling-Daten herangezogen werden. Wie ebenda angegeben, handelt es sich um zwei sehr idealisierte Modelle; vermutlich beschreibt keines von beiden die tatsächliche Bewegung der Fluorionen im Kristall richtig. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß diese Modelle zu einer falschen Interpretation der Meßergebnisse führen. Trotzdem sollen sie hier zur Analyse herangezogen werden, da sich möglicherweise trotzdem grundlegende Informationen über den Bewegungsmechanismus der Fluorionen erhalten lassen. Ein weiteres Ziel besteht darin, Aufschluß über die Vergleichbarkeit dieser beiden Modelle zu erhalten.

6.4.1 Freie Rotationsdiffusion

Wir gehen aus von zwei miteinander verbundenen Spins, die sich in kleinen Schritten und um ihre eigene Achse rotierend isotrop im Kristall bewegen können. Als Voraussetzung nehmen wir an, daß sich der Abstand zwischen zwei Spins zeitlich nicht ändert. Das bewegte Objekt entspricht also mechanisch einer Hantel.

Für die Korrelationsfunktion ergibt sich in [5] damit die Form

$$C_m(t) = \frac{1}{r_{12}^6}\left\langle D^{2*}_{0,-m}(\Omega(t)) D^2_{0,-m}(\Omega(0))\right\rangle = \frac{1}{r_{12}^6}\frac{1}{5} exp\Big(-\frac{t}{\tau_C}\Big) \tag{6.13}$$

mit der Korrelationszeit zweiter Ordnung der Rotation, τ_C. Aufgrund der isotropen Bewegung hängt die Korrelationsfunktion nicht von m ab und es folgt gemäß [5] für die Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_1} = K\left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \text{ mit } K = \frac{3}{10}\left(\frac{\mu_o}{4\pi}\gamma_I^2\hbar\right)^2\left(\sum_i \frac{1}{r_i^6}\right) \tag{6.14}$$

Diese Formel entspricht formell dem BPP-Modell. In die Gittersumme $\sum_i \frac{1}{r_i^6}$ geht die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a ein:

$$\sum_i \frac{1}{r_i^6} = \frac{1}{b^6} \sum_{\substack{h,k,l=0 \\ nicht\ alle\ 0}}^{\infty} \frac{1}{(h^2+k^2+l^2)^3} \tag{6.15}$$

Hierbei ist b die halbe Gitterkonstante, nämlich der Abstand zweier Fluorionen [5]. Die temperaturabhängigen Werte der Gitterkonstante des Calciumgitters, die doppelt so groß ist wie b, sind in Tabelle 7.3 enthalten.

Gleichung 6.14 beruht auf der Annahme, daß die Fluorionen praktisch jede Position im Raum annehmen können. Dies ist in der Realität kaum der Fall, denn die Fluorionen besetzen wohldefinierte Plätze im Kristallgitter. Die folgende ebenfalls aus [5] zitierte Formel für die Relaxationsrate geht auf die Gitterstruktur ein:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{4}\left(\frac{\mu_o}{4\pi}\gamma_I^2\hbar\frac{1}{b^3}\right)^2\left[\left(\sum_i \frac{D_{0,1}^{2*}(\Omega_i)D_{0,1}^2(\Omega_i)}{r_i^6}\right)\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \left(\sum_i \frac{D_{0,2}^{2*}(\Omega_i)D_{0,2}^2(\Omega_i)}{r_i^6}\right)\frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \tag{6.16}$$

Wegen $D_{0,1}^{2*}(\Omega_i)D_{0,1}^2(\Omega_i) = \frac{3}{2}\sin^2\theta\cos^2\theta$ und $D_{0,2}^{2*}(\Omega_i)D_{0,2}^2(\Omega_i) = \frac{3}{8}\sin^4\theta$ kann man die Relaxationsrate 6.16 umschreiben zu

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\left(\frac{\mu_o}{4\pi}\gamma_I^2\hbar\right)^2\left[\left(\sum_{\substack{h,k,l=0 \\ nicht\ alle\ 0}}^{\infty} \frac{l^(h^2+k^2)}{(h^2+k^2+l^2)^5}\right)\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \left(\sum_{\substack{h,k,l=0 \\ nicht\ alle\ 0}}^{\infty} \frac{(h^2+k^2)^2}{(h^2+k^2+l^2)^5}\right)\frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \tag{6.17}$$

Eine gute Übereinstimmung der Daten aus der Field Cycling-Messung mit diesem Modell würde bedeuten, daß die Fluorionen die meiste Zeit lediglich zu benachbarten Gitterplätzen springen und nur selten diese räumlich begrenzten Gebiete verlassen (um nach der Überwindung eines bestimmten Weges im Kristall erneut in einem räumlich begrenzten Gebiet „steckenzubleiben“).

6.4.2 Freie Translationsdiffusion

Zum Vergleich soll angenommen werden, daß sich die Fluorionen ohne konstanten Abstand durch den Raum bewegen, also kleine Sprünge vollziehen. Die Daten werden dazu an einem Modell mit Translationsfreiheitsgraden gefittet. Im Fall einer Diffusion ohne äußere Krafteinwirkung bei einer gleichmäßigen Verteilung der interagierenden Spins und unter der Voraussetzung, daß die Korrelationsfunktion $C_m^{tr}(t)$ die Form

$$C_m^{tr}(t) = \left\langle \frac{D_{0,-m}^{2*}(\Omega(t))}{r_{12}^3(t)} \frac{D_{0,-m}^{2*}(\Omega(0))}{r_{12}^3(t)} \right\rangle = \frac{72}{5} \frac{1}{d^3} N \int_0^\infty \frac{u^2}{81 + 9u^2 - 2u^4 + u^6} \cdot \exp\left(- \frac{D_{trans}}{d^2} u^2 t \right) du \tag{6.18}$$

annimmt mit der Anzahl N der Spins pro Volumeneinheit und dem relativen Diffusionskoeffizienten der Translation D_{trans}. Zieht man diesen Ausdruck zur Berechnung der entsprechenden Spektraldichte $J_m^{tr}(\omega)$ heran, erhält man die Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_1} = \frac{108}{5} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \gamma_I^2 \hbar \right) \frac{1}{d D_{tr}} N \times \left[\int_0^\infty \frac{u^4}{(81 + 9u^2 - 2u^4 + u^6)(u^4 + \omega d^2 / D_{tr})^2} du + 4 \int_0^\infty \frac{u^4}{(81 + 9u^2 - 2u^4 + u^6)(u^4 + 2\omega d^2 / D_{tr})} du \right] \tag{6.19}$$

mit der Spindichte $N = (a/2)^3$.

Diese Formel ist sehr umfangreich, läßt sich aber mittels Computerarithmetik schnell auswerten. Dabei kommt ein auf dem Minuit-Algorithmus basierendes FORTRAN-Programm von Danuta Kruk zum Einsatz.

Eine gute Übereinstimmung der mit dem Field Cycling-Spektrometer gemessenen Daten mit diesem Modell ließe darauf schließen, daß u.a. eine Zeitabhängigkeit der Distanz zwischen zwei sich durch den Kristall bewegenden Fluorionen besteht. Damit steht dieses Modell in klarem Widerspruch zum Modell der Diffusion durch freie Rotation, welches von einem zeitunabhängigen festen Abstand eines Spinpaares ausgeht.

6.5 Modelle der dielektrischen Spektroskopie und ihre Anwendung

6.5.1 Motivation

Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie wird untersucht, in welcher Zeit ein Festkörper nach einer Störung durch ein externes elektrisches Feld in einen Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Man mißt dazu die elektrische Suszeptibilität des untersuchten Materials. Die Relaxationsrate der elektrischen Dipole im Festkörper hängt ab vom Einfluß der molekularen Bewegungen auf die lokalen Wechselwirkungen der elektrischen Dipole. Im einfachsten Fall ist die molekulare Bewegung weder zeitlich noch räumlich korreliert und läßt sich durch die Poisson-Statistik beschreiben mit einer temperaturabhängigen Frequenz ω_p. Grob gesprochen gibt das Experiment die mittlere Zahl der Dipole an, die sich bei der jeweiligen Frequenz neu orientieren.

Im Gegensatz dazu beschäftigt man sich bei NMR-Experimenten mit der Bewegung von Kernspins. Ein externes Magnetfeld B_o bringt das System in einen Ungleichgewichtszustand, da hier der Zeeman-Effekt zur Wirkung kommt. Gemessen wird nach einer festgelegten Ruhezeit die Rate, mit der die Kernspins in den Gleichgewichtszustand zurückkehren. Diese Rate hängt ebenfalls davon ab, inwiefern lokale Spin-Spin-Wechselwirkungen durch die molekulare oder intramolekulare Bewegung beeinflußt werden. Läßt sich die Bewegung durch eine Poisson-Statistik beschreiben, dann gibt es nur einen Fitparameter, eine mittlere Korrelationszeit τ, die wiederum temperaturabhängig ist. Es liegt also Debye-Verhalten vor. Grob gesprochen mißt man indirekt die mittlere Anzahl der molekulare Einheiten, die sich bei einem

Magnetfeld einer bestimmten Frequenz bewegen. [32]

Da die Bewegungen aller Teilchen im Festkörper stochastisch sind, erhält man bei Messung thermodynamischer Größen lediglich Mittelwerte. Als Korrelationsfunktion einer solchen Meßgröße $x(t)$ bezeichnet man das Mittel zweier Werte diesr Größe, aufgenommen im zeitlichen Abstand τ [32]:

$$\Psi(\tau) = \langle \Delta x(t) \Delta x(t+\tau) \rangle \tag{6.20}$$

Die mittlere quadratische Fluktuation des Meßwertes, $\langle \Delta x^2(t) \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle$ ist mit der Korrelationsfunktion wie folgt verbunden: $\langle \Delta x^2 \rangle = \Psi(0)$. Die Korrelationsfunktion läßt sich damit normieren:

$$\Phi(\tau) = \frac{\langle \Delta x(t) \Delta x(t+\tau) \rangle}{\langle \Delta x^2 \rangle} \tag{6.21}$$

Die inverse Fouriertransformation der Korrelationsfunktion $\Psi(\tau)$ ergibt die spektrale Dichte

$$(\Delta x^2)_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \tag{6.22}$$

an, ein Maß für die Verteilung der Fluktuation Δx über das Frequenzspektrum. Sie erfüllt die Bedingung $(\Delta x^2)_\omega = (\Delta x^2)_{-\omega}$.

Genügt die molekulare Bewegung der Poisson-Statistik, dann hat die dielektrische Spektraldichte Debye-Form:

$$H(\omega) = \left[1 + i \frac{\omega}{\omega_p} \right]^{-1} , \tag{6.23}$$

in diesem Fall ist die Spektraldichte $J(\omega)$ der Kernspinresonanz gekennzeichnet durch eine einzige Korrelationszeit. Die spektrale Dichte für eine solche monoexponentiellen Korrelationsfunktion ergibt sich für eine Poisson-artige Bewegung der Moleküle im Festkörper.

Im allgemeinen Fall bietet es sich jedoch an, von einer zufälligen Molekularbewegung auszugehen, also einer Abweichung vom Idealfall einer Debye-Relaxation. Sind die molekularen Bewegungen miteinander korreliert, dann ist die Molekularbewegung als ganzes nicht mehr zufällig. Zum anderen kann es innerhalb des Systems Untereinheiten geben, in denen zwar eine zufällige Bewegung stattfindet, jedoch mit verschiedenen Korrelationszeiten τ für verschiedene dieser Untereinheiten. Weisen die Untereinheiten jede eine BPP-artige Spektraldichte auf, so entspricht die Summe dieser Spektraldichten nicht mehr der BPP-Form und die Korrelationsfunktion auch nicht mehr exponentiell, da sie eine Linearkombination exponentieller Korrelationsfunktionen ist. Die Notwendigkeit der Anwendung nicht-exponentieller Korrelationsfunktionen in der NMR ist seit der Veröffentlichung von [31] im Jahre 1957 bekannt. [32]

Im folgenden sollen 3 sehr bekannte Modelle aus der dielektrischen Relaxationsspektroskopie vorgestellt werden.

6.5.2 Havriliak-Negami-Verteilung

Diese Verteilungsfunktion hat einen rein empirischen Ursprung, sie wurde von Havriliak und Negami in den 1960er Jahren benutzt, um das Dispersionsverhalten in Polymeren zu analysieren. Als Dispersionsformel geben die Autoren in [7] folgende Gleichung an:

$$\frac{\epsilon^*(\omega)-\epsilon_\infty}{\epsilon_o-\epsilon_\infty}=\frac{1}{[1+(i\omega\tau_o)^{1-\delta}]^\epsilon} \tag{6.24}$$

Eine mikroskopische Begründung für die Anwendung dieser Gleichung findet man etwa bei Dissado & Hill in [33]. Dort gehen die Autoren aus von einem asymmetrischen anisotropen Potential bestehend aus Paarungen von Potentialtöpfen unterschiedlicher Höhe. Zwischen den Potentialtöpfen sollen Tunnel- und Flipflop-Prozesse stattfinden, gekennzeichnet durch die Parameter $m=\delta$ und $n=1-\delta\epsilon$. Der Parameter m charakterisiert die Bedingungen für Flipflop-Prozesse und stellt damit einen Indiz für den Korrelationsgrad der Bewegungen im Grundzustand des betrachteten Systems dar. Der Parameter n steht in einem analogen Zusammenhang mit Spinflips und ist damit ein Korrelationsfaktor für Tunnelprozesse. [7] Durch die Verteilung der Höhen der Potentialbarrieren ergibt sich ein Vielkörperproblem. Die Verteilung ist gekennzeichnet durch einen charakteristischen Parameter n mit $0<n<1$. Dabei steht $n=0$ für eine einheitliche Barrierenhöhe und $n=1$ für die maximal mögliche Verteilung der Barrierenhöhen. Die Relaxation wird durch korrelierte Bewegungen der Dipole beeinflußt, deshalb kommt ein weiterer Parameter m mit $0<m<1$ ins Spiel. Die Werte $m=1$ bzw. $m=0$ stehen für unkorrelierte bzw. perfekt korrelierte Bewegungen [32]. Im Sinne dieses Sprachgebrauches steht beim Modell von Havriliak und Negami also $\delta=0$ für vollständig korrelierte Bewegung, $\delta=1$ für vollständig unkorrelierte Bewegung, $\delta\epsilon=1$ für eine einheitliche Aktivierungsenergie der Teilchenmobilität und $\delta\epsilon=0$ für eine maximal verteilte Anzahl unterschiedlicher Aktivierungsenergien.

In der dielektrischen Spektroskopie ist die komplexe elektrische Suszeptibilität proportional zu einer komplexen Spektraldichte $H(\omega)$ [32]:

$$\chi(\omega)=\chi'(\omega)i\chi''(\omega)=\chi'(0)H(\omega) \tag{6.25}$$

Entspricht die Plasmafrequenz quantitativ dem inversen Wert der Korrelationszeit der Kernspinresonanz, dann hängen die komplexe Spektraldichte der dielektrischen Spektroskopie und die Spektraldichte der Kernspinresonanz wie folgt voneinander ab [32]:

$$J(\omega)=\frac{2}{\omega}Im[H(\omega)] \tag{6.26}$$

Gemäß [32] gilt für die komplexe Spektraldichte:

$$H_{HN}(\omega)=\left[1+\left(i\frac{\omega}{\omega_p}\right)^\delta\right]^{-\epsilon} \tag{6.27}$$

Daraus ergibt sich die Havriliak-Negami-Spektraldichte der Kernspinresonanz zu:

$$J(\omega,\tau,\epsilon,\delta)=\frac{2}{\omega}\sin\left[\epsilon\cdot\arctan\frac{(\omega\tau)^\delta\sin(\delta\pi/2)}{1+(\omega\tau)^\delta\cos(\delta\pi/2)}\right]\times\left[1+2(\omega\tau)^\delta\cos(\delta\pi/2)+(\omega\tau)^{2\delta}\right]^{-\epsilon/2} \tag{6.28}$$

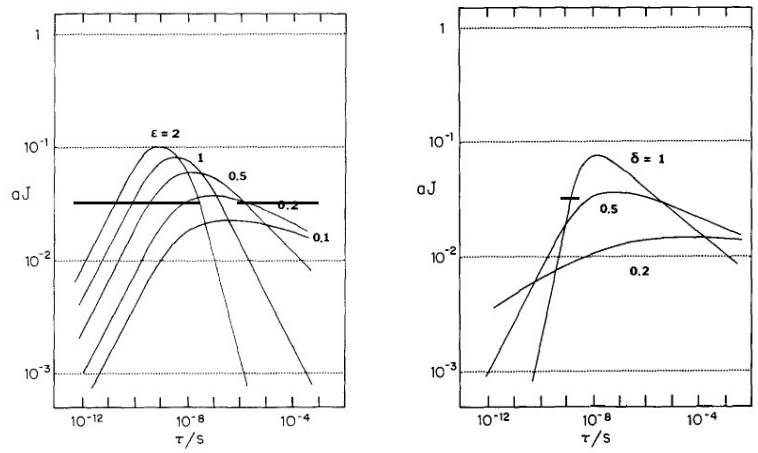

Abbildung 6.2: Log-Log-Plot von aJ_{HN} als Funktion von τ bei 40 MHz für $\delta = 0,5$ und verschiedene Werte von ϵ (linke Seite) bzw. für $\epsilon = 0,2$ und verschiedene Werte von δ (rechte Seite). Aus [32].

6.5.3 Cole-Cole-Verteilung

Für $\epsilon = 1$ ergibt sich aus 6.28 die Cole-Cole-Spektraldichte:

$$J(\omega,\tau,\delta) = \frac{2}{\omega} sin\left(\frac{\delta\pi}{2}\right)\left[\frac{(\omega\tau)^{\delta}}{1+(\omega\tau)^{2\delta}+2(\omega\tau)^{\delta}cos(\delta\pi/2)}\right] \tag{6.29}$$

Anknüpfend an das Modell von Dissado & Hill sei gesagt, daß im Falle $\epsilon = 1$ der Parameter $\delta = m = 1-n$ sowohl den Grad korrelierter Bewegung als auch die Verteilung der Korrelationszeiten (und damit der Aktivierungsenergien) angibt. Der Fall $\delta = 1$ steht dann für eine unkorrelierte Bewegung mit einer einheitlichen Aktivierungsenergie, während im Fall $\delta = 0$ die Aktivierungsenergien größtmöglich verteilt sind und die Bewegung einen hohen Korrelationsgrad aufweist.

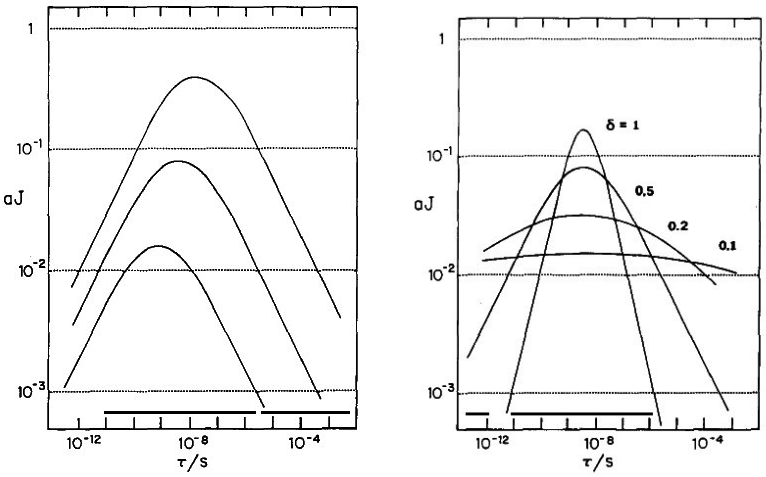

Abbildung 6.3: Log-Log-Plot von aJ_{CC} als Funktion von τ bei den Frequenzen 8 MHz (oben), 40 MHz (Mitte) und 200 MHz (unten) für $\delta = 0,5$ (linke Seite) und bei 40 MHz für verschiedene Werte von δ (rechte Seite), aus [32].

Die Cole-Cole-Verteilung hat weite Verbreitung in der dielektrischen Spektroskopie gefunden, wird aber nur sehr selten zur Auswertung von NMR-Experimenten herangezogen (z.B. in [34])

6.5.4 Cole-Davidson-Verteilung

Mit $\delta = 1$ folgt sich aus 6.28 die Cole-Davidson-Spektraldichte:

$$J(\omega, \tau, \epsilon) = \frac{2}{\omega} \sin \left\{ \frac{\sin[\epsilon \cdot \arctan(\omega\tau)]}{(1+\omega^2\tau^2)^{\epsilon/2}} \right\} \tag{6.30}$$

Diese Spektraldichte hat sich von den drei genannten am besten in der NMR bewährt (siehe etwa [35]). Unter bestimmten Voraussetzungen kann sie sich wie die Spektraldichte nach Kohlrausch, William & Watts (KWW) verhalten.

Im Modell von Dissado & Hill bedeuten $\delta = m = 1$ und $\epsilon = 1 - n \neq 1$, daß keine korrelierte Bewegung vorliegt, wohl aber eine Verteilung der Korrelationszeiten und damit der Aktivierungsenergien. Da in der Polymerforschung korrelierte Bewegungen eine große Rolle spielen, in der klassischen Festkörperphysik jedoch kaum, ist leicht zu verstehen, warum die Cole-Davidson-Verteilung sich auch in der klassischen NMR durchsetzen konnte.

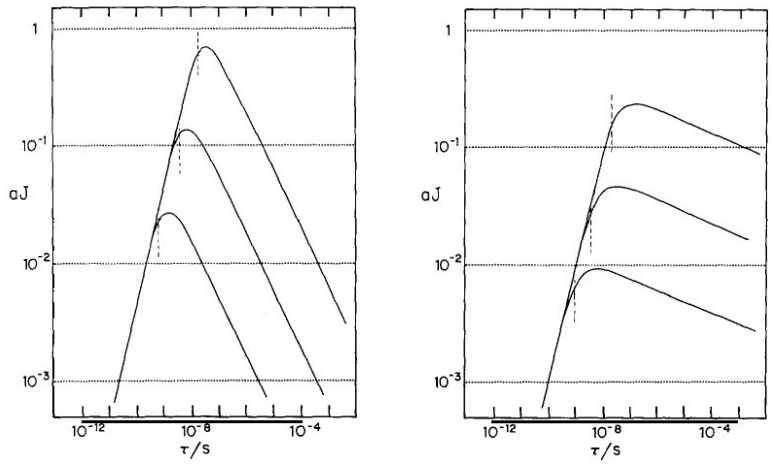

Abbildung 6.4: Log-Log-Plot von aJ_{CD} als Funktion von τ bei den Frequenzen 8 MHz (oben), 40 MHz (Mitte) und 200 MHz (unten) für $\epsilon = 0,5$ (links) und $\epsilon = 0,1$ (rechts), aus [32]. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Werte $\tau = \omega^{-1}$.

6.6 Zusammenhang von NMR- und Impedanzspektroskopie

6.6.1 Diffusionskoeffizient und Korrelationszeit

Im Falle einer isotropen Bewegung gilt für das Verhältnis von Diffusionskoeffizient und Korrelationszeit:

$$\langle x^2 \rangle = 6D\tau \Rightarrow D = \frac{b^2}{6\tau} \tag{6.31}$$

mit dem Abstand b zweier Fluorionen, der der halben Gitterkonstanten entspricht.

6.6.2 Nernst-Einstein-Gleichung

Mit der Nernst-Einstein-Gleichung läßt sich aus der Leitfähigkeit ein Diffusionskoeffizient bestimmen.

$$D_\sigma = \frac{\sigma_{dc} k_B T}{ne^2} \tag{6.32}$$

Dabei sind: k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, n die Dichte der Ladungsträger und e die Elementarladung.

Gemäß Gleichung 2.2 kann man auch für die Diffusion ein Arrhenius-Verhalten annehmen und eine Aktivierungsenergie bestimmen:

$$D = D_o \cdot e^{-E_A/kT} \tag{6.33}$$

Für Kationenleitung erwartet man temperaturunabhängig eine Aktivierungsenergie von weniger als $0,5$ eV, im Falle von Anionenleitung geht man von einer Aktivierungsenergie im Bereich von $0,5 - 1,0$ eV aus [2].

6.6.3 Haven-Verhältnis

Da man NMR-Messungen als Analogon zu Diffusionsmessungen mit radioaktiven Tracern ansehen kann (mit dem Unterschied, daß die Ionen nicht durch ihre Radioaktivität, sondern ihre NMR-Frequenzen gekennzeichnet sind), hängen die Diffusionskoeffizienten aus den NMR-Gradientenmessungen und den Impedanzmessungen über das sog. Haven-Verhältnis

$$h = \frac{D_{NMR}}{D_\sigma} \tag{6.34}$$

zusammen. Im Falle eines bei Eins oder nahe bei Eins liegenden Haven-Ratios kann man von unkorrelierter Bewegung ausgehen. [22]

7 Analyse und Interpretation

Durch einen Vergleich der Daten aus den NMR-Messungen sollte es zudem möglich sein, herauszufinden, ob ein Einzelsprung eines Fluorions zu langreichweitiger, makroskopischer Diffusion führt. Ergeben sich für gleiche Temperaturen aus der Field Cycling und der Gradientenmessung gleiche Diffusionskoeffizienten bzw. gleiche Korrelationszeiten, so ist dies ein Indiz dafür, daß Einzelsprünge zu makroskopischer Diffusion führen. [4]

7.1 Ergebnisse aus der Impedanzspektroskopie

7.1.1 Induktivitäten

Bei allen Impedanzmessungen ergibt sich oberhalb von 1050K ein induktives Verhalten. Zur näheren Bestimmung desselben wurden für die betroffenen Temperaturen die Induktivitäten gemäß Gl. 2.10 bestimmt. Die entsprechenden Grafiken sind in den Abb. B.1-B.6 zu sehen. Offensichtlich liegt kein thermisch aktivierter Prozeß vor, da sich bei einem Temperaturunterschied von 100 K nur eine Änderung um den Faktor 2 ergibt. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Leitungsinduktivität handelt. Auffällig ist, daß mit zunehmender Zahl an durchlaufenen Heizzyklen sich die Induktivität bei niedrigeren Temperaturen zu zeigen beginnt. Möglicherweise sind wir hier an die Grenzen des Spektrometers gestoßen.

7.1.2 Aktivierungsenergien

An dieser Stelle soll die in Kapitel 3 begonnene Analyse der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien weitergeführt werden.

Die Aktivierungsenergien E_m für die Defektmobilisierung, E_f für die Defektbildung und E_{ges} sind in den Tabellen A.1 und A.2 aufgelistet. Sie ergaben sich aus den Fits der Plots der Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur mit einer Arrhenius-Funktion (siehe Abb. 3.14).

Da keine Veröffentlichungen über Messungen mit ähnlich gealterten Proben bekannt sind, bieten sich zum Vergleich nur Veröffentlichungen über Messungen mit dotiertem CaF_2 und über theoretische Berechnungen der Ionenpotentiale an. In die erste Kategorie fallen [36] und [37], in die zweite [38] und [39].

Ure hat in [36] Ergebnisse aus Leitfähigkeitsmessungen und Diffusionsmessungen mit reinem und dotiertem CaF_2 veröffentlicht. Dotiert wurde dabei entweder mit YF_3 oder mit NaF. Die verwendeten Proben waren polykristallin und durchliefen vor der Messung eine Ausglühperiode von 2 bis 25 Stunden bei 1273 K. Während der Hochtemperaturphasen waren die Proben von einer Atmosphäre aus reinem Helium umgeben. Die jeweiligen Werte für die Aktivierungsenergien der Leitungsprozesse sind in der Tabelle 7.1 angegeben.
Vergleicht man diese Werte mit unseren, so liegt die Vermutung nahe, daß die mittels NaF und YF_3 eingebrachten Fluorionen deutlich zur elektrischen Leitung beitragen, und zwar häufiger durch die Besetzung von Zwischengitterplätzen als die Wanderung von Leerstellen.

Bingham [38] gibt für die Energie der Ionenbindung die in Gleichung 7.1 angegebene Form mit einem anziehenden van der Waals-Term und einem abstoßenden Born-Mayer-Term an:

Prozeß	Temperatur / K	Aktivierungsenergie / eV
Wanderung von F^--Leerstellen	473	0,867 ± 0,065
Wanderung von F^--Leerstellen	573	0,737 ± 0,065
Wanderung von F^--Leerstellen	673	0,629 ± 0,043
Wanderung von F^--Leerstellen	773	0,564 ± 0,043
Wanderung von F^--Leerstellen	873	0,520 ± 0,043
Wanderung von F^--Zwischengitterionen	963 - 1193	1,648 ± 0,347

Tabelle 7.1: Aktivierungsenergien für die Ionenbewegungsprozesse bei CaF_2, entnommen aus [36]. Erläuterung im Text.

$$V(r) = A \cdot e^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6} \tag{7.1}$$

Aus Gleichung 7.1 erhält folgende Werte für das Potential eines starren Gitters:

Ionenbindung	A / eV	r / nm	C / eV·nm
$Ca^{2+} - F^-$	797,42	0,0318	0
$Sr^{2+} - F^-$	715,41	0,0342	0
$Gd^{3+} - F^-$	740,0	0,0349	0
$F^- - F^-$	1127,7	0,0275	1,583

Tabelle 7.2: Werte der Parameter A und r aus Gl. 7.1 für Ionenbindungen in Fluoridkristallen

Mit Gleichung 7.1 ergeben sich für die Aktivierung von Kationen-Leerstellen eine fast sechsmal höhere Energie als für die Aktivierung von anionischen Leerstellen [38]. Die Größenordnung der Werte von Bingham stimmt überein mit der Größenordnung von Werten aus von Bingham referenzierten Veröffentlichungen, allerdings verzichtete Bingham auf Angabe von Einheiten, was den Vergleich mit unseren Daten erschwert. Die Ergebnisse von Bingham zeigen auch deutlich, daß eine elektrische Leitung durch Diffusion von Kationen im Falle von Erdalkalifluoriden ausgeschlossen werden darf. Die Höhe des Vorfaktors A bei der Fluor-Fluor-Ionenbindung läßt sich als Indiz für eine gleichzeitige Bewegung von gepaarten Ionen werten. Offenbar bewegen sich die beiden Teile eines Frenkel-Paars, eine unbesetzte Leerstelle im regulären Gitter und ein besetzter Zwischengitterplatz stets gleichzeitig durch den Kristall. Dieser Befund stützt zum Teil die bei der Auswertung der Kernspinresonanz-Messungen gemachte Annahme, es könne sich bei der Ladungsleitung um einen Random Walk mit einer Rotationsbewegung eines solchen Ionenpaars handeln.

7.1.3 Diffusion

Mit Hilfe von Gleichung 6.32 läßt sich aus der Leitfähigkeit der Diffusionskoeffizient bestimmen. Die Ergebnisse für die Proben A und B sind in Abb. 7.1 zu sehen.

7.2 Ergebnisse aus der NMR

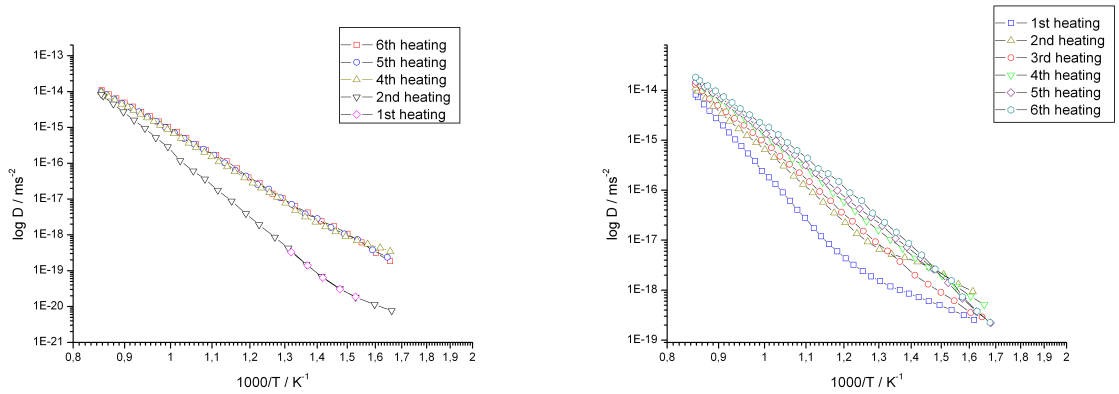

Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die Heizzyklen 1-6 bei Probe A und Probe B (rechts)

7.2.1 Ergebnisse für Rotationsdiffusion

Aus dem Graphen in Abb. 2.2 ließen sich die Werte der Gitterkonstanten für die bei den Messungen verwendeten Temperaturen interpolieren und mit diesen die Vorfaktoren K in Gleichung 6.14 bestimmen.

T / K	600	650	700	750	800	900
a / nm	0,5502	0,551	0,5518	0,5525	0,5533	0,5548
K / $10^{-9}s^{-2}$	2,7819	2,7578	2,7339	2,1713	2,6912	2,6464

T / K	1000	1100	1200	1300	1400
a / nm	0,5568	0,5586	0,5607	0,5628	0,5652
K / $10^{-9}s^{-2}$	2,5913	2,5402	2,4867	2,4276	2,3664

Tabelle 7.3: Durch Interpolation aus der Auftragung von 2.1 erhaltene Gitterkonstanten für die im Experiment verwendeten Temperaturen. Angegeben sind die Werte für das Ca^{2+}-Gitter.

Legt man diese Werte für die Vorfaktoren zugrunde, so ergibt sich aus den Meßwerten des 6. Heizzyklus der in Abb. 7.5 sichtbare Verlauf der Korrelationszeit τ_C als Funktion der Temperatur. Die beim Fit mit Gl. 6.14 erhaltenen Werte der Parameter in Tabelle 7.4 aufgeführt. In den Abbildungen 7.2 und 7.3 sind die Fits mit Rotationsmodell und Translationsmodell für 900K bzw. 1000K zu sehen.

7.2.2 Ergebnisse für Translationsdiffusion

Tabelle 7.5 enthält die beim Fit mit Gl. 6.14 erhaltenen Werte der Parameter D, b und τ. Die Abbildungen 7.2 und 7.3 zeigen die Fits mit Rotationsmodell und Translationsmodell für 900K bzw. 1000K.

T / K	τ / s	$\Delta\tau$	b / m	Δ b
800	$1,663 \cdot 10^{-6}$	$5,205 \cdot 10^{-9}$	$3,017 \cdot 10^{-10}$	$6,539 \cdot 10^{-14}$
900	$1,136 \cdot 10^{-7}$	$2,204 \cdot 10^{-10}$	$3,000 \cdot 10^{-10}$	$1,080 \cdot 10^{-15}$
1000	$4,284 \cdot 10^{-8}$	$9,794 \cdot 10^{-11}$	$3,000 \cdot 10^{-10}$	$3,235 \cdot 10^{-16}$
1100	$6,079 \cdot 10^{-9}$	$4,573 \cdot 10^{-12}$	$3,000 \cdot 10^{-10}$	$2,949 \cdot 10^{-15}$
1200	$2,543 \cdot 10^{-9}$	$3,328 \cdot 10^{-13}$	$3,451 \cdot 10^{-10}$	$1,959 \cdot 10^{-14}$
1300	$4,151 \cdot 10^{-10}$	$2,474 \cdot 10^{-13}$	$3,500 \cdot 10^{-10}$	$4,882 \cdot 10^{-13}$
1400	$9,499 \cdot 10^{-11}$	$5,785 \cdot 10^{-12}$	$3,497 \cdot 10^{-10}$	$3,656 \cdot 10^{-11}$
800	$2,316 \cdot 10^{-7}$	$6,961 \cdot 10^{-10}$	$3,000 \cdot 10^{-10}$	$1,814 \cdot 10^{-15}$
700	$4,940 \cdot 10^{-7}$	$1,259 \cdot 10^{-9}$	$3,000 \cdot 10^{-10}$	$6,045 \cdot 10^{-15}$
600	$1,733 \cdot 10^{-6}$	$3,883 \cdot 10^{-9}$	$3,062 \cdot 10^{-10}$	$1,263 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 7.4: Korrelationszeit τ und die Gitterkonstante b des Fluorgitters als Funktion der Temperatur. Die Werte ergaben sich beim Fit der Relaxationsratenprofile aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer. Als Fitfunktion diente Gleichung 6.14.

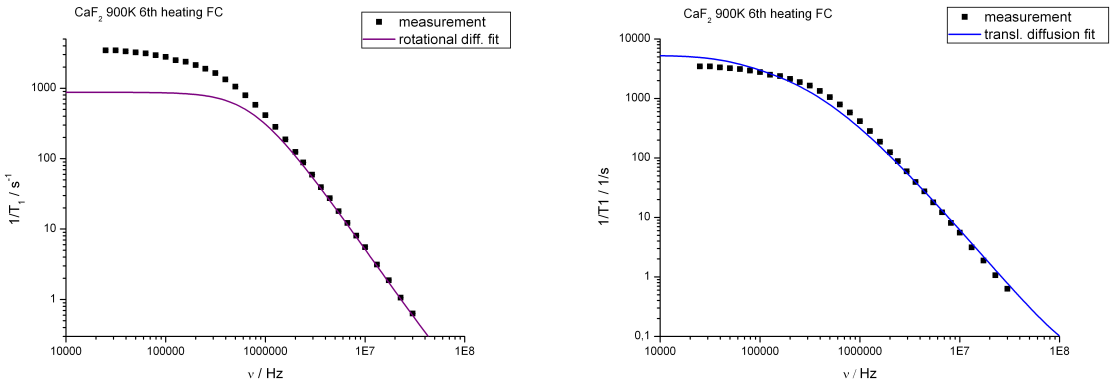

Abbildung 7.2: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 900K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

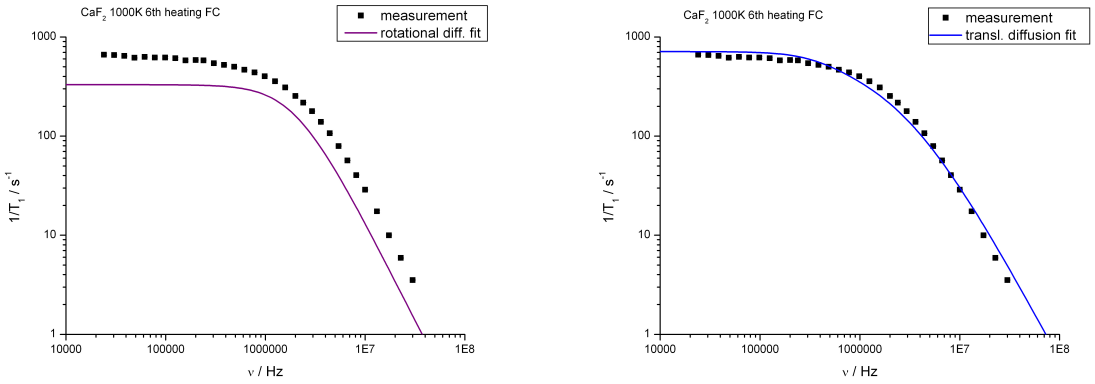

Abbildung 7.3: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1000K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

T / K	b / m	Δb	D / m^2/s	ΔD	τ / s	Δτ
800	$2,136 \cdot 10^{-10}$	$6,153 \cdot 10^{-14}$	$6,198 \cdot 10^{-16}$	$2,498 \cdot 10^{-18}$	$8,231 \cdot 10^{-5}$	209,91
900	$2,494 \cdot 10^{-10}$	$5,556 \cdot 10^{-14}$	$4,528 \cdot 10^{-14}$	$6,573 \cdot 10^{-18}$	$1,133 \cdot 10^{-6}$	$6,415 \cdot 10^{-2}$
1000	$2,467 \cdot 10^{-10}$	$2,546 \cdot 10^{-14}$	$3,529 \cdot 10^{-13}$	$5,492 \cdot 10^{-16}$	$1,464 \cdot 10^{-5}$	$9,718 \cdot 10^{-3}$
1100	$2,436 \cdot 10^{-10}$	$3,820 \cdot 10^{-14}$	$5,493 \cdot 10^{-12}$	$1,412 \cdot 10^{-15}$	$9,468 \cdot 10^{-9}$	$6,498 \cdot 10^{-5}$
1200	$2,855 \cdot 10^{-10}$	$4,689 \cdot 10^{-15}$	$1,565 \cdot 10^{-11}$	$2,884 \cdot 10^{-16}$	$3,346 \cdot 10^{-9}$	$4,091 \cdot 10^{-6}$
1300	$4,207 \cdot 10^{-10}$	$4,360 \cdot 10^{-14}$	$2,235 \cdot 10^{-11}$	$1,691 \cdot 10^{-15}$	$2,362 \cdot 10^{-9}$	$4,544 \cdot 10^{-6}$
1400	$5,464 \cdot 10^{-10}$	$4,016 \cdot 10^{-12}$	$3,440 \cdot 10^{-11}$	$4,387 \cdot 10^{-13}$	$1,548 \cdot 10^{-9}$	$2,981 \cdot 10^{-5}$
800	$2,316 \cdot 10^{-10}$	$6,479 \cdot 10^{-14}$	$1,011 \cdot 10^{-14}$	$2,162 \cdot 10^{-17}$	$5,046 \cdot 10^{-6}$	2,321
700	$2,183 \cdot 10^{-10}$	$3,019 \cdot 10^{-14}$	$2,699 \cdot 10^{-15}$	$6,155 \cdot 10^{-18}$	$1,880 \cdot 10^{-5}$	17,285
600	$2,119 \cdot 10^{-10}$	$9,581 \cdot 10^{-14}$	$5,010 \cdot 10^{-16}$	$1,655 \cdot 10^{-18}$	$1,007 \cdot 10^{-4}$	258,57

Tabelle 7.5: Diffusionskoeffizient D, die Gitterkonstante b des Fluorgitters und die Korrelationszeit τ als Funktion der Temperatur. Die Werte ergaben sich beim Fit der Relaxationsratenprofile aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer. Als Fitfunktion diente Gleichung 6.19.

7.2.3 Ergebnisse für die Modelle von Havriliak & Negami, Cole & Cole sowie Cole & Davidson

Trägt man die Ergebnisse der Fits mit den Funktionen 6.28, 6.29 und 6.30 zusammen mit den Datenpunkten aus den Messungen auf, so wird erkennbar, daß sich die Kurven der einzelnen Verteilungen teilweise überlappen. Auch schmiegen sich die Fitkurven umso besser an die Meßdaten an, je niedriger die Meßtemperatur ist. Dies läßt die Vermutung zu, daß sich die Modelle von Havriliak & Negami, Cole & Cole sowie Cole & Davidson an das Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (bekannt unter dem Kürzel BPP) annähern:

$$J(\omega,\tau,\epsilon,\delta) = \frac{2}{\omega}\sin\left[\epsilon \cdot \arctan\frac{(\omega\tau)^\delta \sin(\delta\pi/2)}{1+(\omega\tau)^\delta\cos(\delta\pi/2)}\right] \times \left[1+2(\omega\tau)^\delta\cos(\delta\pi/2)+(\omega\tau)^{2\delta}\right]^{-\epsilon/2}$$
$$\overset{\epsilon=\delta=1}{\Rightarrow} J(\omega,\tau) = \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{7.2}$$

Tatsächlich läßt sich durch einen Vergleich der Fitparameter δ und ϵ zeigen, daß diese fast immer sehr nahe bei 1 liegen. Für den Fall $\epsilon = \delta = 1$ gehen aber alle drei Korrelationsfunktionen in die entsprechende Funktion des BPP-Modells über. Der Vollständigkeit halber sollen die Werte der Fitparameter hier in den Tabellen 7.6 bis 7.8 angegeben werden. Zwei Beispiele für den Fit mit diesen Funktionen sind in Abb. 7.4 zu sehen. Die anderen Fits sind im Anhang enthalten (ab S. 73). Der Übersichtlichkeit halber wurden bei allen Fits mit diesen Funktionen dieselben Farben verwendet: rot für das Cole-Cole-Modell, grün für das Cole-Davidson-Modell, blau für das Havriliak-Negami-Modell.

Wie in den Grafiken zu erkennen ist, passen sich die drei Modelle nur mittelmäßig an die Daten an, bei manchen Temperaturen besser als bei anderen. Das Cole-Davidson-Modell scheint die jeweiligen Kurven bei allen Temperaturen am besten zu erfassen. Da hier der Fitparameter δ bei 1 liegt und für die Cole-Cole-Verteilung sowie für die Havriliak-Negami-Verteilung immer - die Werte für 1000 K einmal ausgenommen - sehr nahe bei 1, läßt sich eine korrelierte Bewegung der Fluorionen im Prinzip ausschließen.

Mit $\delta = 1$ ist der Wert des Parameters ϵ entscheidend für die Breite der Verteilung der Aktivierungsenergien und Korrelationszeiten. Man erwartet einen Wert zwischen 0 und 1. Dieser Bereich wurde weder beim Havriliak-Negami-Modell noch beim Cole-Cole-Modell vollständig eingehalten. Für die Temperaturen 800K und 900K liegt ϵ quasi bei 1. Dies läßt allerdings lediglich den Schluß zu, daß diese Daten vom

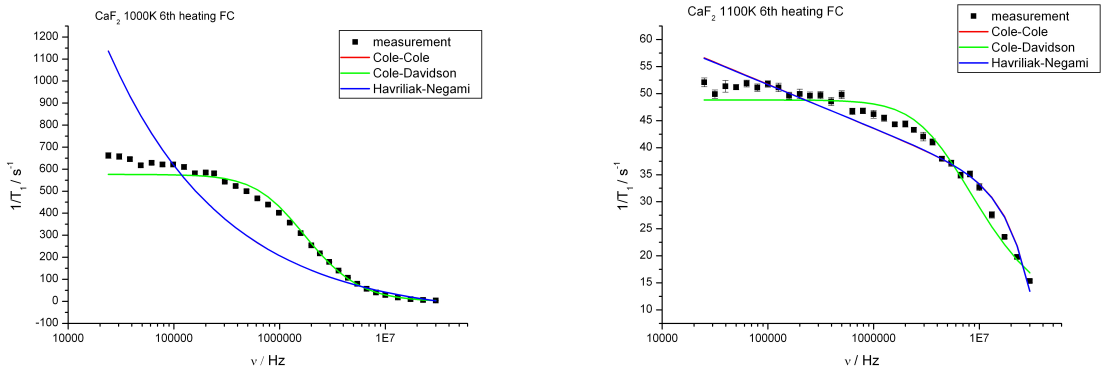

Abbildung 7.4: Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 1000K$ (links) und $T = 1100K$ (rechts). Rot steht für das Cole-Cole-Modell, grün für das Cole-Davidson-Modell, blau für das Havriliak-Negami-Modell. Bei Überlappung der Funktionen wird nur der oberste Fit angezeigt.

T / K	δ	$\Delta\delta$	ϵ	$\Delta\epsilon$	τ / s	$\Delta\tau$
800	0,799	0,689	0,478	1,394	$4,658 \cdot 10^{-6}$	$6,633 \cdot 10^{-6}$
900	0,987	0,004	0,929	0,020	$2,599 \cdot 10^{-7}$	$7,124 \cdot 10^{-9}$
1000	0,607	0,187	2,034	2713400	$1,117 \cdot 10^{-14}$	$1,667 \cdot 10^{-8}$
1100	0,995	0,060	1,196	138,58	$4,126 \cdot 10^{-10}$	$2,009 \cdot 10^{-8}$
1200	0,996	0,446	1,530	5451,90	$2,485 \cdot 10^{-11}$	$4,687 \cdot 10^{-8}$
1300	0,982	0,327	1,507	220,76	$6,684 \cdot 10^{-10}$	$4,739 \cdot 10^{-8}$
1400	0,971	0,016	9,251	30,04	$1,485 \cdot 10^{-9}$	$4,894 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 7.6: Die Werte der Parameter der Havriliak-Negami-Spektraldichte, wie sie sich beim Fit der Gl. 6.28 an die Daten aus der Messung am Field Cycling, 6. Heizzyklus, ergeben.

T / K	δ	$\Delta\delta$	τ / s	$\Delta\tau$
800	1,037	0,010	$1,453 \cdot 10^{-6}$	$1,114 \cdot 10^{-7}$
900	0,970	0,004	$2,442 \cdot 10^{-7}$	$2,189 \cdot 10^{-9}$
1000	0,606	0,183	$1,566 \cdot 10^{-13}$	$1,909 \cdot 10^{-10}$
1100	0,999	0,019	$2,493 \cdot 10^{-10}$	$1,605 \cdot 10^{-9}$
1200	0,995	0,197	$4,151 \cdot 10^{-11}$	$9,330 \cdot 10^{-10}$
1300	0,996	0,102	$3,742 \cdot 10^{-10}$	$4,420 \cdot 10^{-9}$
1400	0,997	0,039	$5,416 \cdot 10^{-10}$	$3,398 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 7.7: Die Werte der Parameter der Cole-Cole-Spektraldichte, wie sie sich beim Fit der Gl. 6.29 an die Daten aus der Messung am Field Cycling, 6. Heizzyklus, ergeben.

T / K	ϵ	$\Delta\epsilon$	τ	$\Delta\tau$
800	1,049	0,0118	$1,441 \cdot 10^{-6}$	$1,027 \cdot 10^{-7}$
900	0,959	0,012	$2,551 \cdot 10^{-7}$	$6,135 \cdot 10^{-9}$
1000	0,707	0,052	$6,019 \cdot 10^{-8}$	$3,569 \cdot 10^{-9}$
1100	0,005	0,614	$2,036 \cdot 10^{-8}$	$1,001 \cdot 10^{-8}$
1200	21,33	13,623	$1,016 \cdot 10^{-9}$	$5,975 \cdot 10^{-10}$
1300	0,010	0,657	$3,419 \cdot 10^{-8}$	$1,839 \cdot 10^{-8}$
1400	580,45	16076	$3,306 \cdot 10^{-11}$	$9,410 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 7.8: Die Werte der Parameter der Cole-Davidson-Spektraldichte, wie sie sich beim Fit der Gl. 6.30 an die Daten aus der Messung am Field Cycling, 6. Heizzyklus, ergaben.

BPP-Modell hinreichend beschrieben werden. Bei diesen Temperaturen gibt es offenbar eine einheitliche Korrelationszeit.

Uneinheitlich ist das Verhalten der drei Funktionen bei 1000K. Das Cole-Davidson-Modell paßt sich mit einem ϵ, das nicht weit von 1 entfernt ist, am besten an die Daten an, verfehlt aber das schwach ausgebildete obere Plateau leicht. Offensichtlich gilt das BPP-Modell bei dieser Temperatur nur in grober Näherung. Diese Vermutung stützen jedenfalls die Werte für das Produkt $\delta\epsilon$, die sich für das Cole-Cole-Modell und das Havriliak-Negami-Modell ergeben. Bei Cole-Cole liegt $\delta\epsilon$ bei 0,606, bei Havriliak-Negami bei etwa 1,235. Die entsprechenden Werte für den Parameter $n = 1 - \delta\epsilon$ aus dem Dissado-Hill-Modell liegen bei 0,394 (Cole-Cole) bzw. 0,294 (Havriliak-Negami). Dies wäre ein Indiz für eine moderate Breite der Verteilung der Korrelationszeiten. Die starke Abweichung beider Fitfunktionen von den eigentlichen Daten verbietet es allerdings, diese Werte ernstzunehmen.

Ab 1100K läßt die Güte der gemessenen Daten sichtbar nach, wie die Grafiken zeigen. Die Werte des Parameters ϵ sind beim Cole-Cole-Modell und beim Havriliak-Negami-Modell sehr unterschiedlich: während das Havriliak-Negami-Modell ϵ bei 1100K bis 1100K oberhalb 1 ansetzt (mit Fehlerbalken, die den Wert von ϵ um mindestens 2 Größenordnungen überschreiten) und bei 1400K sogar in der Nähe von 10, liegen die Werte des Cole-Cole-Modells fast willkürlich zwischen 0 und 1 (1100K, 1300K) oder mit überhöhten Fehlerschranken weit außerhalb dieses Bereiches. Da auch die Meßdaten keinen einheitlichen Verlauf zeigen, ist dieses Verhalten jedoch kaum verwunderlich.

Es lohnt sich an dieser Stelle, einen Blick auf die Abbildungen 4.4 und 3.4 zu werfen. Auf Abb. 4.4 ist ab 1000K kein unteres Plateau mehr erkennbar, der Abfall der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ ist teilweise bereits zu Frequenzen außerhalb des Meßbereiches verschoben. Diese Verschiebung erhöht sich mit steigender Temperatur noch. Ab 1200K gleicht der Verlauf der Spin-Gitter-Relaxationsrate als Funktion der Frequenz fast komplett einer Geraden, lediglich die Meßpunkte ab 10MHz zeigen einen leichten Ausschlag nach unten. Bei diesen Frequenzen wurde jedoch im Unterschied zu den Frequenzen unterhalb 10MHz ohne Vorpolarisation der Probe gemessen. Das abweichende Verhalten ist daher instrumentell begründet und kann nur begrenzt als Indiz für die Anwendbarkeit theoretischer Modelle gewertet werden. Zieht man in Betracht, daß die in Abb. 3.4 ablesbare Veränderung der Aktivierungsenergie auch während des 6. Heizzyklus noch stattfindet, so wurden bei den Temperaturen ab 1100K möglicherweise genau die in Quelle 14 / 29 erwähnten Phasenübergangsprozesse gemessen.

Es empfiehlt sich in jedem Fall, die Messung des Spin-Gitter-Relaxationsverhaltens für mehr Temperaturen im Bereich zwischen 1000K und 1400K zu wiederholen.

7.2.4 Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Bereits in Kapitel 6.2 ist kurz auf die Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 eingegangen worden.

An dieser Stelle soll anhand des Modelles für freie Rotationsdiffusion dieses Thema in einer groben Näherungsrechnung noch einmal behandelt werden.

In Gleichung 6.16 sind zwei Terme enthalten, die Aussagen über die Richtungsabhängigkeit der Relaxationrate machen:

$$\begin{aligned} D^{2*}_{0,1}(\Omega)D^{2}_{0,1}(\Omega) &= \frac{3}{2}\sin^2\theta\cos^2\theta \text{ und} \\ D^{2*}_{0,2}(\Omega)D^{2}_{0,2}(\Omega) &= \frac{3}{8}\sin^4\theta \end{aligned} \tag{7.3}$$

Nimmt man an, daß es sich um eine sehr langsame Bewegung der Ionen handelt, so sind die Winkel θ zwischen dem Magnetfeld und den Ortsvektoren der Ionen relativ zu einem Ausgangsion zeitunabhängig. Da die Korrelationsfunktion J linear von den Drehmatrizen $D^{2*}_{0,1}$, $D^{2*}_{0,2}$ und diese wiederum linear von den Winkeln θ abhängen, bleibt die Zeitunabhängigkeit bis zur Korrelationsfunkion hinauf erhalten.

Die folgende Betrachtung bezieht sich lediglich auf das obere Plateau eines Relaxationsratenprofils für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1. Sie macht keine Aussage über den weiteren Verlauf des Profils.

Analog zu den Messungen zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit bei den NMR-Relaxometrie-Experimenten soll untersucht werden, ob sich aus den Termen in Gl. 7.3 für $\theta = 0°$ und für $\theta = 45°$ unterschiedliche Werte ergeben, wenn man über eine begrenzte Anzahl nächster Nachbarn eines bestimmten Ions summiert. Wie weiter oben erwähnt, handelt es sich um eine sehr grobe Näherungsrechnung. Sie wird zunächst für 6 nächste Nachbarn, dann für 14 nächste Nachbarn durchgeführt. Die Zahlen ergeben sich für ein einfach kubisches Gitter wie folgt: man zählt einfach alle Teilchen zusammen, deren Abstand ein bestimmtes Vielfaches der Gitterkonstanten b ist. Geht man davon aus, daß alle einzubeziehenden Teilchen nur um die Gitterkonstante b von einem Teilchen im gedachten Koordinatenursprung entfernt sind, dann ist die Rechnung für 6 nächste Nachbarn durchzuführen. Bei einem Abstand von maximal $\sqrt{2}$b, also etwa $1,4 \cdot$ b, gibt es bereits 14 nächste Nachbarn, die in die Rechnung einzubeziehen sind.

Handelt es sich um 6 nächste Nachbarn und ist das Magnetfeld parallel zur (100)-Achse des Kristalls ausgerichtet, dann nimmt der Winkel θ folgende Werte an: 1x 0°, 4x 90° und 1x 180°. Führt man die Rechnung 7.3 für alle diese Winkel durch und summiert gemäß Gleichung 6.16 über alle drei Winkel, so ergibt sich

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{6}{b^6}\frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \tag{7.4}$$

Bei einer Verkippung des Kristalls gegenüber der Magnetfeldrichtung um 45° ergibt sich bei 6 nächsten Nachbarn

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{3}{b^6}\left[\frac{1}{2}\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \tag{7.5}$$

Diese Näherung zeigt zwar eine Abweichung und damit eine mögliche Richtungsabhängigkeit, jedoch nicht in der erwarteten Größenordnung von 2.

Für 14 nächste Nachbarn, also alle Ionen im Abstand von $\sqrt{2}$b, ergibt sich bei Verkippung um 45° keine Änderung der beteiligten Winkel und damit kein Unterschied in den Drehmatrizen. Deshalb läßt sich aus dieser Rechnung keine Begründung für die erwartete Richtungsabhängigkeit der Relaxationsrate $1/T_1$ finden.

Bei beiden Rechnungen wurde nur das Fluorgitter betrachtet; mögliche Wirkungen des Calciumgitters wurden nicht beachtet. Trotzdem scheint zumindest die zweite Rechnung für die Gültigkeit des Rotationsmodells (Gl. 6.16) zu sprechen.

7.3 Haven-Verhältnisse

Mit Hilfe von Gl. 6.31 wurden aus den Korrelationszeiten τ_C des Fits der Field Cycling-Daten mit den Modellen von Bloembergen-Purcell-Pound, Havriliak-Negami, Cole-Davidson sowie Cole-Cole die Diffusionskoeffizienten D_{rel} (BPP), D_{HN}, D_{CD} und D_{CC} berechnet, um letztere mit den Daten aus den Impedanzmessungen vergleichen zu können. Aus dem Fit der Field Cycling-Daten mit dem Translationsmodell, Gl. 6.19, ergab sich bereits ein Diffusionskoeffizient D_{tr}.

In der untenstehenden Tabelle sind die jeweiligen Diffusionskoeffizienten und die Haven-Verhältnisse für den Vergleich der Daten aus der Impedanzmessung mit den Daten der Gradientenmessung enthalten. Aus Platzgründen wurden für die jeweiligen Fitfunktionen der Field Cycling-Daten separate Tabellen angelegt. Da zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus der Korrelationszeit der Spin-Spin-Abstand $b = a/2$ benötigt wird, sind die Werte für a und b in der Tabelle A.4 enthalten. Es sind jeweils nur die Temperaturen angegeben, für die sich ein Haven-Verhältnis bilden ließ.

Leider liegen die Haven-Verhältnisse mehrere Größenordnungen über der erwarteten Größenordnung von 10^{-2} - 10^{-1}. Theoretische Berechnungen ergeben ein Haven-Verhältnis von 0,65 für die Leerstellendiffusion und 0,74 für die Bewegung von Anionen über Zwischengitterplätze im Fluoritgitter [40]. Die große Abweichung der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Haven-Verhältnisse von diesen Literaturwerten und die gute Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten aus der Impedanzmessung mit Werten aus der Literatur legen die Vermutung nahe, daß die bestimmten Diffusionskoeffizienten aus den Kernspinresonanzmessungen entweder fehlerhaft sind oder im Fall der Kernspinresonanzmessungen von kollektiven Bewegungsprozessen ausgegangen werden muß. Bezugnehmend auf [18] sei erwähnt, daß durchaus Haven-Verhältnisse in Größenordnungen von 10^3 bekannt sind. In der Regel sind dann nicht alle Teilchen, die an der Bewegung teilnehmen, auch an der elektrischen Leitung beteiligt.

7.4 Aktivierungsenergien

Nimmt man an, daß die Korrelationszeit als Funktion der inversen Temperatur einem Arrhenius-Verlauf folgt, dann läßt sich aus den erhaltenen Werten für τ_C eine Aktivierungsenergie bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die jeweiligen Daten mit Origin aufgetragen und mit der Funktion $\tau_C = A \cdot \exp(-\frac{E_A}{kT})$ gefittet.

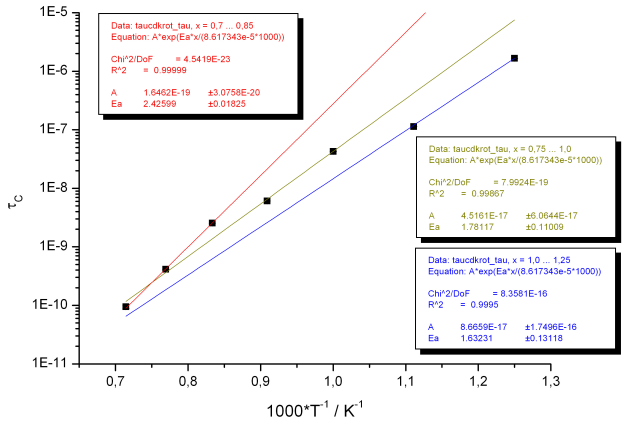

Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_C beim 6. Heizzyklus. Erhalten aus der Auswertung mit dem Rotationsmodell (Gl. 6.17)

7.4.1 Rotationsdiffusion

In der Abbildung sind drei Fits der Daten mit Arrhenius-Geraden aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß $\tau_C(T)$ keine perfekte Gerade bildet. Aus den Fits ergeben sich folgende Aktivierungsenergien:

Temperaturbereich	E_A / eV	ΔE_A
800 - 900 K	1,63231	0,13118
1000 - 1200 K	1,78117	0,1109
1200 - 1400 K	2,42599	0,01825

Tabelle 7.9: Werte der Aktivierungsenergie aus dem Fit in Abb. 7.5. Angegeben sind die Werte für die 3 unterschiedlichen Steigungen in verschiedenen Temperaturbereichen.

7.4.2 Translationsdiffusion

Auch hier ist es nicht möglich, den gesamten Datenbereich mit einer einzigen Arrhenius-Gerade zu vergleichen. Wegen Problemen mit dem Fitprogramm Origin war zudem nur der Vergleich mit zwei Arrhenius-Geraden möglich. Deshalb fehlt die Aktivierungsenergie für den Temperaturbereich von 900K bis 1100K. Die anderen beiden Aktivierungsenergien betragen:

Temperaturbereich	E_A / eV	ΔE_A
800 - 900 K	2,65541	0,02224
1100 - 1400 K	0,9555	0,12804

Tabelle 7.10: Werte der Aktivierungsenergie aus dem Fit in Abb. 7.6. Angegeben sind die Werte für die 2 unterschiedlichen Steigungen in verschiedenen Temperaturbereichen.

Sie weisen damit ein umgekehrtes Temperaturverhalten als die Werte für das Rotationsmodell auf.

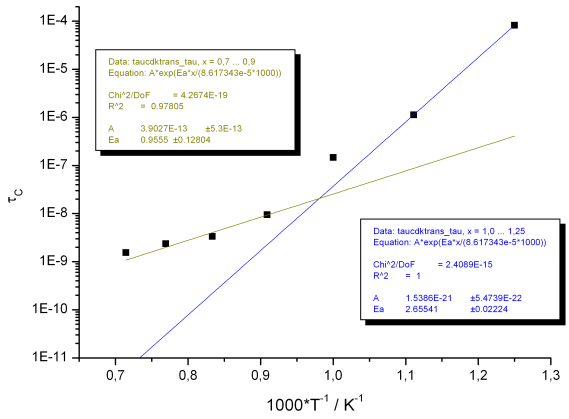

Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_C beim 6. Heizzyklus. Erhalten aus der Auswertung mit dem Translationsmodell, Gl. 6.19

7.4.3 Modelle der dielektrischen Spektroskopie

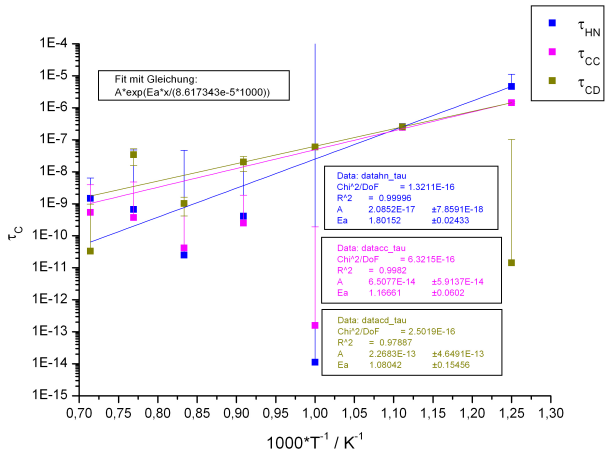

Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_C beim 6. Heizzyklus. Erhalten aus der Auswertung mit den Gleichungen 6.28, 6.29 und 6.30.

Für die einzelnen Modelle ergaben sich folgende Aktivierungsenergien:

Die in 7.7 sichtbaren großen Abweichungen lassen sich mit der teilweise sehr schlechten Güte der Fits erklären (siehe Abschnitt 7.2.3). Damit ist keine allgemeine Aussage über eine Temperaturabhängigkeit möglich und die Gültigkeit der Aktivierungsenergien in Tabelle 7.11 darf angezweifelt werden.

7.5 Interpretation

In [4] werden aus den gemessenen Daten folgende Werte für die Aktivierungsenergien abgelesen: $0,73$ eV im Bereich unterhalb 900 K und $1,91$ eV im Bereich von 900 K bis 1400 K. Für die Bestimmung dieser Werte wurden sowohl die Ergebnisse der Messung im Field-Cycling-Spektrometer als auch die

Modell	E_A / eV	ΔE_A
Havriliak-Negami	1,802	0,024
Cole-Cole	1,166	0,050
Cole-Davidson	1,080	0,155

Tabelle 7.11: Aktivierungsenergien für die drei dielektrischen Modelle. Die Werte ergaben sich aus den Fits in Abb. 7.7.

Ergebnisse der Messung im Gradientenspektrometer herangezogen.

Die zitierten Werte decken sich nur wenig mit den oben berechneten Werten. Während die Daten für das Modell freier Rotationsdiffusion lediglich um den Faktor 2 nach oben abweichen, scheinen die Ergebnisse für das Modell freier Translation auf ein umgekehrt verlaufendes Temperaturverhalten hinzuweisen. Die Werte, die sich aus den Modellen der dielektrischen Spektroskopie ergeben, liegen im Bereich zwischen den Werten aus [4]. Wie in Abschnitt 7.2.3 erwähnt, zeigt die Auswertung mit diesen Modellen nur, wann die Probe vom idealen BPP-Verhalten abweicht.

Es ist nicht möglich, die Aktivierungsenergien aus den Impedanzmessungen mit entsprechenden Literaturwerten zu vergleichen, da alle Autoren mit dotiertem Calciumfluorid gearbeitet haben.

Vergleicht man die Werte für die Aktivierungsenergien aus den Kernspinresonanz- und den Impedanzmessungen, ergibt sich ein Unterschied von mehreren Größenordnungen. Offenbar wurden hier nicht die Aktivierungsenergien für denselben Prozeß bestimmt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung ionischer Bewegungsprozesse im Ionenleiter Calciumfluorid. Bei diesem Material sind die an der elektrischen Leitung beteiligten Fluorionen in Form eines einfach kubischen Gitters angeordnet. Dieser Umstand hat für die Beliebtheit dieses Materials bei Kernspinresonanzexperimenten gesorgt. Im Rahmen dieser Arbeit kamen ebenfalls Methoden der Kernspinresonanz (Relaxometrie, Diffusometrie) zum Einsatz; außerdem wurde als zusätzliche experimentelle Technik auch die Impedanzspektroskopie eingesetzt. Die Kombination dieser drei Meßmethoden hat den Vorteil, daß man Informationen über ionische Bewegungsprozesse auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen erhalten kann.

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Einarbeitung in alle drei Untersuchungsmethoden und ihrer Anwendung bei Experimenten. Auch die Probenherstellung gehörte dazu. Die Experimente am Impedanzspektrometer wurden eigenständig von mir allein durchgeführt. Bei den Relaxometrie-Messungen am Field Cycling-Spektrometer und die Diffusometrie-Messungen am Gradientenspektrometer standen mir Mitglieder der Arbeitsgruppe unterstützend zur Seite. Da in der Arbeitsgruppe wenig Know-How im Umgang mit dem Impedanzspektrometer besteht, gehörte auch die Erstellung einer Anleitung für Impedanzspektroskopie-Experimente und die Einweisung anderer Gruppenmitglieder in die Bedienung des Spektrometers zu meinen Aufgaben.

Den theoretischen Schwerpunkt der Arbeit bildete die Auswertung der Meßdaten. Aus den Daten der Impedanzmessungen wurden Leitfähigkeiten, Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien bestimmt. Die Magnetisierungsverläufe wurden auf ihr exponentielles Verhalten überprüft. Ein probeweiser Fit mit der Kohlrausch-William-Watts-Funktion ergab bei allen Magnetisierungsverläufen, daß keine Streckung oder Stauchung des exponentiellen Abfalls der Magnetisierung vorliegt. Die Werte für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1, die aus den Magnetisierungsverläufen gewonnen wurden, wurden mit verschiedenen Modellen aus der Kernspinresonanz-Theorie verglichen. Es sollte die Frage geklärt werden, ob sich eines der verwendeten Modelle besser für die Datenauswertung eignet, weil es sich besser an die Daten anpaßt und/oder genauere Angaben zu den physikalischen Vorgängen im untersuchten Material macht. Aus den Meßdaten der Diffusometrie-Messungen wurden ebenfalls Werte für die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmt sowie für die Spin-Spin-Relaxationszeit und den Diffusionskoeffizienten. Auch aus den Relaxometrie-Daten ließen sich Diffusionskoeffizienten bestimmen. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten aus den NMR-Messungen zu denen aus den Impedanzmessungen gibt Aufschluß über die Diffusionsvorgänge im untersuchten Material. Man geht davon aus, daß der Prozeß der elektrischen Leitung einen größeren Diffusionskoeffizienten ergibt als die der Diffusion radioaktiver Tracer vergleichbare NMR, da bei letzterer einzelne Ionen statt größerer Teilchenzahlen beteiligt sind.

Von den verwendeten Modellen hat sich bei der Analyse der Relaxometriedaten keines als besonders herausragend erwiesen. Die größte grafische Übereinstimmung bietet das Modell freier Translationsdiffusion. Dies kann als Indiz für eine voneinander unabhängige „Diffusion“der beiden Teile eines Frenkel-Paars interpretiert werden. Das Modell für freie Rotation, welches die Annahme macht, daß der Abstand eines Spinpaares zeitlich unabhängig ist, beschreibt die Bewegungsvorgänge in der Probe offensichtlich eher falsch. Aus dem Verhalten der Modellfunktionen aus der dielektrischen Spektroskopie läßt sich lediglich ablesen, daß es sich um eine unkorrelierte Bewegung handeln muß. Die Aktivierungsenergien geben leider auch keinen Aufschluß über die Prozesse im Kristallgitter.

Aus dieser Arbeit ergeben sich eine Reihe theoretischer und experimenteller Fragestellungen, die in weiteren Arbeiten behandelt werden könnten. Der Einfluß der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf das Spin-Gitter-Relaxationsverhalten bei Calciumfluorid ist nicht hinreichend untersucht worden. Für die Interpretation der Daten aus der Relaxometrie bieten sich noch weitere Modelle an, z.B. die in den 1970er/1980er-Jahren veröffentlichten Rechnungen von C.A. Sholl. Auch bietet die Theorie der linearen Antwort, die bisher nur am Rande zur Auswertung von Kernspinresonanzexperimenten verwendet wurde, großen Interpretationsspielraum. Auf experimenteller Seite könnte es sehr interessant sein, die Veränderung der Ionendynamik durch den Phasenübergang mit weiteren Messungen am Gradientenspektrometer genauer zu untersuchen.

A Tabellen

A.1 Aktivierungsenergien aus den Leitfähigkeitsmessungen

Heizzyklus	E_m / 10^{-3} eV	ΔE_m	E_{ges} / 10^{-2} eV	ΔE_{ges}	E_f / 10^{-3} eV	τ_m	τ_{ges}	τ_f
1	–	–	–	–	–	–	–	–
2	-8,77	0,837	-2,158	0,335	-6,41	1,169	1,297	1,297
4	-7,11	0,354	-1,582	0,121	-4,35	1,133	1,213	1,213
5	-9,99	0,237	-1,566	0,137	-2,84	1,189	1,207	1,207
6	-11,06	0,134	-1,606	0,114	-2,5	1,202	1,206	1,206

Tabelle A.1: Aktivierungsenergien für die Defektmobilisierung E_m, für die Defektbildung E_f und die Gesamtenergie E_{ges} sowie die sich daraus ergebenden Korrelationszeiten τ_m und τ_f als Funktion des Heizzyklus. Angegeben sind die Werte für die Probe A.

Heizzyklus	E_m / 10^{-3} eV	ΔE_m	E_{ges} / 10^{-2} eV	ΔE_{ges}	E_f / 10^{-3} eV	τ_m	τ_{ges}	τ_f
1	-5,88	0,171	-2,158	0,340	-7,85	1,099	1,280	1,094
2	-6,27	0,289	-1,713	0,212	-5,43	1,123	1,221	1,065
3	-9,47	0,452	-1,656	0,148	-3,55	1,176	1,218	1,043
4	-9,61	0,197	-1,571	0,124	-3,05	1,177	1,204	1,037
5	-12,24	0,095	-1,549	0,103	-1,62	1,222	1,196	1,019
6			-1,375	0,086		–	1,197	–

Tabelle A.2: Aktivierungsenergien für die Defektmobilisierung E_m, für die Defektbildung E_f und die Gesamtenergie E_{ges} sowie die sich daraus ergebenden Korrelationszeiten τ_m und τ_f als Funktion des Heizzyklus. Angegeben sind die Werte für die Probe B.

A.2 Haven-Verhältnis

T	$D_{\sigma,A}$	$D_{\sigma,B}$	D_{grad}	ΔD_{grad}	$D_{grad}/D_{\sigma,A}$	$D_{grad}/D_{\sigma,B}$
650	$8 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	16250	8666,667
700	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$8,611 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-15}$	$1,776 \cdot 10^{-15}$	1428,571	348,392
750	$6,1 \cdot 10^{-18}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	8196,721	2777,778
800	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,175 \cdot 10^{-17}$	$1,065 \cdot 10^{-13}$	$9,013 \cdot 10^{-14}$	5070,952	1724,590
900	$1,688 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$7,513 \cdot 10^{-13}$	$9,139 \cdot 10^{-14}$	4451,475	2030,595
1000	$9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$5,75 \cdot 10^{-13}$	$4,35 \cdot 10^{-14}$	638,889	273,809

Tabelle A.3: Diffusionskoeffizienten D_σ aus der Impedanzmessung für die Proben A und B (jeweils aus dem 6. Heizzyklus) sowie der Diffusionskoeffizient D_{grad} aus der Messung im Feldgradienten und die jeweiligen Haven-Verhältnisse $D_{grad}/D_{\sigma,A}$ und $D_{grad}/D_{\sigma,B}$ für verschiedene Temperaturen. Die Daten in den Spalten 3 bis 6 wurden aus den gemessenen Impedanzdaten interpoliert, die Werte von D_{grad} ergaben sich beim Fit der Meßdaten aus der Gradientenmessung mit Gl. xx.

T	b / nm	$D_{\sigma,A}$	$D_{\sigma,B}$	τ_{rel}	D_{rel}
800	0,2766	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,175 \cdot 10^{-17}$	$1,6633 \cdot 10^{-6}$	$7,668 \cdot 10^{-13}$
900	0,2774	$1,688 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$1,1357 \cdot 10^{-7}$	$1,129 \cdot 10^{-11}$
1000	0,2784	$9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$4,2835 \cdot 10^{-8}$	$3,015 \cdot 10^{-11}$
1100	0,2793	$4 \cdot 10^{-15}$	$7,388 \cdot 10^{-15}$	$6,0796 \cdot 10^{-9}$	$2,139 \cdot 10^{-10}$

Tabelle A.4: Diffusionskoeffizienten D_σ aus der Impedanzmessung für die Proben A und B (jeweils aus dem 6. Heizzyklus) sowie der Diffusionskoeffizient D_{rel} aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer und die jeweiligen Haven-Verhältnisse $D_{rel}/D_{\sigma,A}$ und $D_{rel}/D_{\sigma,B}$ für verschiedene Temperaturen. Die Daten in den Spalten 3 bis 6 wurden aus den gemessenen Impedanzdaten interpoliert, die Werte von D_{rel} ergaben sich beim Fit der Daten aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer mit Gl. 6.14.

T	1000/T	$D_{\sigma,A}$	$D_{\sigma,B}$	D_{tr}	ΔD_{tr}
800	1,25	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,175 \cdot 10^{-17}$	$6,198 \cdot 10^{-16}$	$2,498 \cdot 10^{-18}$
900	1,111	$1,688 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$4,528 \cdot 10^{-14}$	$6,573 \cdot 10^{-18}$
1000	1	$9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$3,529 \cdot 10^{-13}$	$5,492 \cdot 10^{-16}$
1100	0,909	$4 \cdot 10^{-15}$	$7,388 \cdot 10^{-15}$	$5,493 \cdot 10^{-12}$	$1,412 \cdot 10^{-15}$

Tabelle A.5: Diffusionskoeffizienten D_σ aus der Impedanzmessung für die Proben A und B (jeweils aus dem 6. Heizzyklus) sowie der Diffusionskoeffizient D_{tr} aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer und die jeweiligen Haven-Verhältnisse $D_{tr}/D_{\sigma,A}$ und $D_{tr}/D_{\sigma,B}$ für verschiedene Temperaturen. Die Daten in den Spalten 3 bis 6 wurden aus den gemessenen Impedanzdaten interpoliert, die Werte von D_{tr} ergaben sich beim Fit der Daten aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer mit Gl. 6.19.

T	$D_{\sigma,A}$	$D_{\sigma,B}$	τ_{CC}	$\Delta\tau_{CC}$	D_{CC}
800	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,175 \cdot 10^{-17}$	$1,453 \cdot 10^{-6}$	$1,114 \cdot 10^{-7}$	$8,775 \cdot 10^{-13}$
900	$1,688 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$2,442 \cdot 10^{-7}$	$2,189 \cdot 10^{-9}$	$5,253 \cdot 10^{-12}$
1000	$9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$1,566 \cdot 10^{-13}$	$1,909 \cdot 10^{-10}$	$8,250 \cdot 10^{-6}$
1100	$4 \cdot 10^{-15}$	$7,388 \cdot 10^{-15}$	$2,493 \cdot 10^{-10}$	$1,605 \cdot 10^{-9}$	$5,215 \cdot 10^{-9}$

Tabelle A.6: Diffusionskoeffizienten D_σ aus der Impedanzmessung für die Proben A und B (jeweils aus dem 6. Heizzyklus) sowie die Korrelationszeiten τ_{CC} und die Diffusionskoeffizienten D_{CC} aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer und die jeweiligen Haven-Verhältnisse $D_{CC}/D_{\sigma,A}$ und $D_{CC}/D_{\sigma,B}$ für verschiedene Temperaturen. Die Daten in den Spalten 3 bis 6 wurden aus den gemessenen Impedanzdaten interpoliert, die Werte von D_{CC} ergaben sich beim Fit der Daten aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer mit Gl. 6.29.

T	$D_{\sigma,A}$	$D_{\sigma,B}$	τ_{CD}	$\Delta\tau_{CD}$	D_{CD}
800	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,175 \cdot 10^{-17}$	$1,441 \cdot 10^{-11}$	$1,027 \cdot 10^{-7}$	$8,852 \cdot 10^{-13}$
900	$1,688 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$2,551 \cdot 10^{-7}$	$6,135 \cdot 10^{-9}$	$5,029 \cdot 10^{-12}$
1000	$9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$6,019 \cdot 10^{-8}$	$3,569 \cdot 10^{-9}$	$2,146 \cdot 10^{-11}$
1100	$4 \cdot 10^{-15}$	$7,388 \cdot 10^{-15}$	$2,036 \cdot 10^{-8}$	$1,001 \cdot 10^{-8}$	$6,385 \cdot 10^{-11}$

Tabelle A.7: Diffusionskoeffizienten D_σ aus der Impedanzmessung für die Proben A und B (jeweils aus dem 6. Heizzyklus) sowie die Korrelationszeiten τ_{CD} und die Diffusionskoeffizienten D_{CD} aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer und die jeweiligen Haven-Verhältnisse $D_{CD}/D_{\sigma,A}$ und $D_{CD}/D_{\sigma,B}$ für verschiedene Temperaturen. Die Daten in den Spalten 3 bis 6 wurden aus den gemessenen Impedanzdaten interpoliert, die Werte von D_{CD} ergaben sich beim Fit der Daten aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer mit Gl. 6.30.

T	$D_{\sigma,A}$	D_B	τ_{HN}	$\Delta\tau_{HN}$	D_{HN}
800	$2,1 \cdot 10^{-17}$	$6,175 \cdot 10^{-17}$	$4,658 \cdot 10^{-6}$	$6,633 \cdot 10^{-6}$	$2,738 \cdot 10^{-13}$
900	$1,688 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$2,599 \cdot 10^{-7}$	$7,124 \cdot 10^{-9}$	$4,934 \cdot 10^{-12}$
1000	$9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$1,117 \cdot 10^{-14}$	$1,667 \cdot 10^{-8}$	$1,157 \cdot 10^{-4}$
1100	$4 \cdot 10^{-15}$	$7,388 \cdot 10^{-15}$	$4,126 \cdot 10^{-10}$	$2,009 \cdot 10^{-8}$	$3,151 \cdot 10^{-9}$

Tabelle A.8: Diffusionskoeffizienten D_σ aus der Impedanzmessung für die Proben A und B (jeweils aus dem 6. Heizzyklus) sowie die Korrelationszeiten τ_{HN} und die Diffusionskoeffizienten D_{HN} aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer und die jeweiligen Haven-Verhältnisse $D_{HN}/D_{\sigma,A}$ und $D_{HN}/D_{\sigma,B}$ für verschiedene Temperaturen. Die Daten in den Spalten 3 bis 6 wurden aus den gemessenen Impedanzdaten interpoliert, die Werte von D_{HN} ergaben sich beim Fit der Daten aus der Messung im Field Cycling-Spektrometer mit Gl. 6.28.

T	$D_{rel}/D_{\sigma,A}$	$D_{rel}/D_{\sigma,B}$	$D_{tr}/D_{\sigma,A}$	$D_{tr}/D_{\sigma,B}$	$D_{grad}/D_{\sigma,A}$	$D_{grad}/D_{\sigma,B}$
800	36512,513	12417,613	29,512	10,037	5070,952	1724,590
900	66907,847	30520,828	268,290	122,384	4451,475	2030,595
1000	33501,784	14357,907	392,2	168,086	638,889	273,809
1100	53463,283	28946,795	1373,225	743,509	–	–

Tabelle A.9: Alle Haven-Verhältnisse aus der NMR-Relaxometrie und der NMR-Diffusometrie für den Temperaturbereich von 800K bis 1100K. Die Diffusionskoeffizienten D_{rel} und D_{tr} ergaben sich aus dem Fit der Daten mit den Modellen für freie Rotation bzw. freie Translation.

T	$D_{HN}/D_{\sigma,A}$	D_{HN}/D_B	$D_{CD}/D_{\sigma,A}$	$D_{CD}/D_{\sigma,B}$	$D_{CC}/D_{\sigma,A}$	$D_{CC}/D_{\sigma,B}$
800	13037,776	4434,043	42151,071	14335,24132	41785,649	14210,964
900	29234,858	13335,836	29793,077	13590,474	31120,629	14196,054
1000	$1,285 \cdot 10^{11}$	$5,509 \cdot 10^{10}$	23841,982	10217,992	$9,167 \cdot 10^{9}$	$3,929 \cdot 10^{9}$
1100	787792,663	426537,082	15962,841	8642,81184	$1,304 \cdot 10^{6}$	705887,989

Tabelle A.10: Alle Haven-Verhältnisse aus der NMR-Relaxometrie, die sich für die Modelle von Cole-Cole, Cole-Davidson und Havriliak-Negami ergaben, für den Temperaturbereich von 800K bis 1100K.

B Grafiken

B.1 Impedanzmessungen

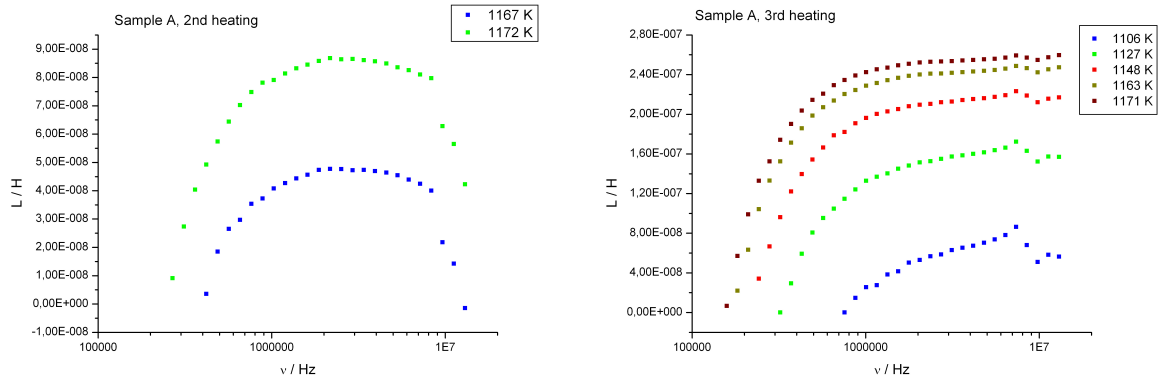

Abbildung B.1: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 2 und 3 bei Probe A

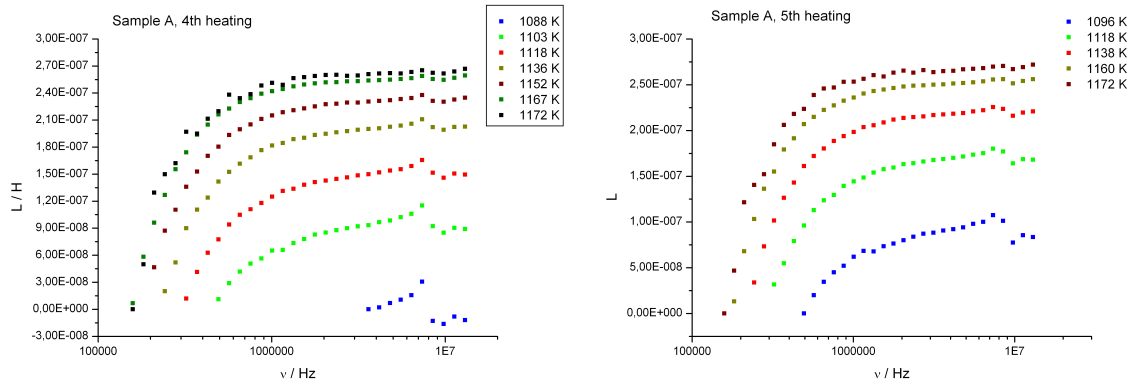

Abbildung B.2: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 4 und 5 und 6 bei Probe A

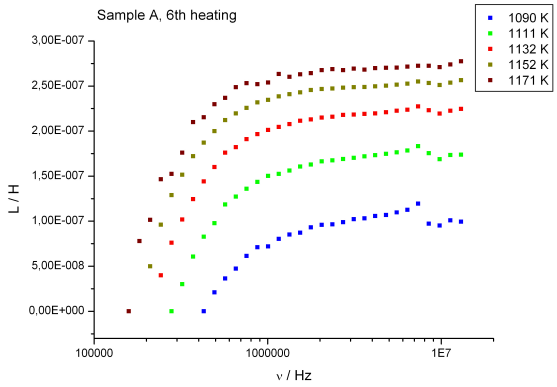

Abbildung B.3: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für den 6. Heizzyklus bei Probe A

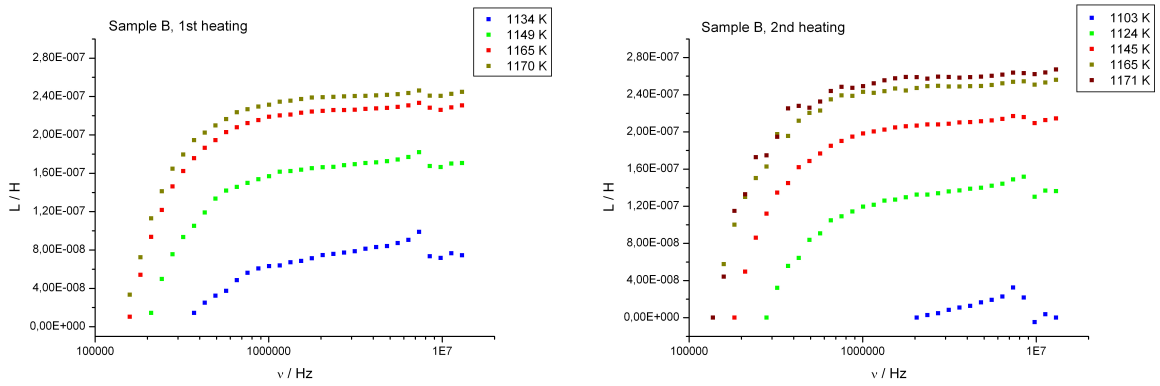

Abbildung B.4: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 1 und 2 bei Probe B

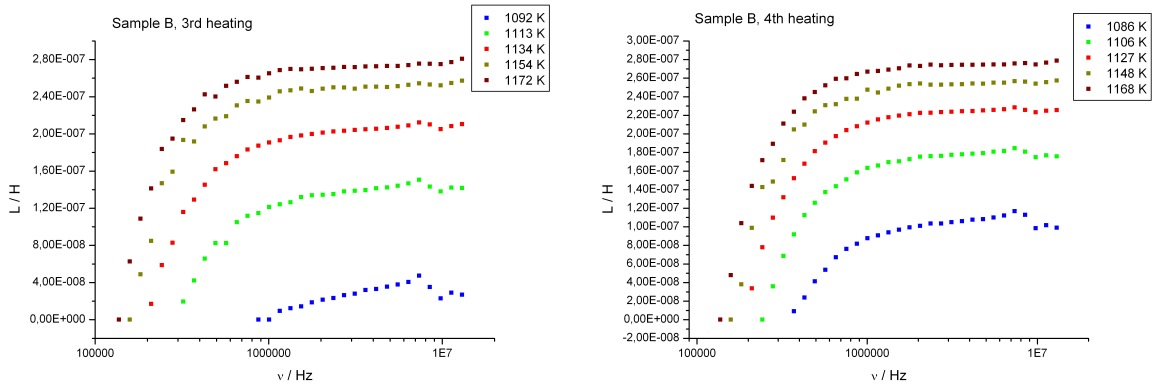

Abbildung B.5: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 3 und 4 bei Probe B

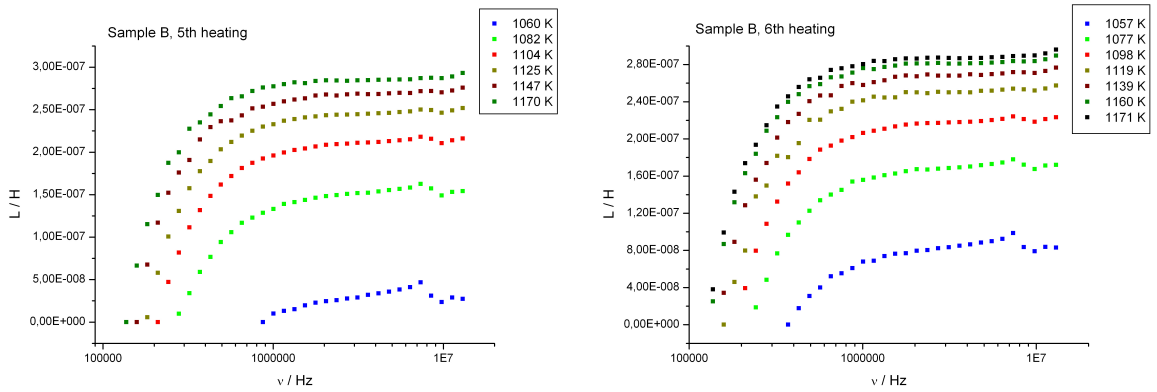

Abbildung B.6: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 5 und 6 bei Probe B

B.2 Field Cycling-Messungen

B.2.1 Relaxationsprofile

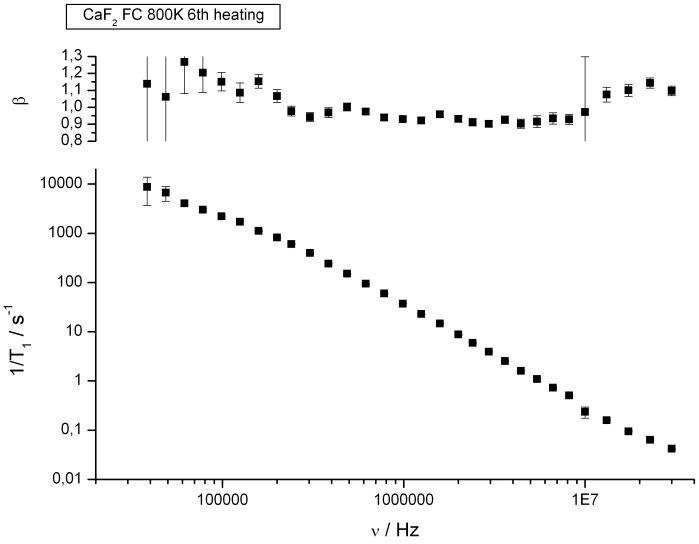

Abbildung B.7: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 800K

B.2.2 Fit mit Rotationsmodell und Translationsmodell

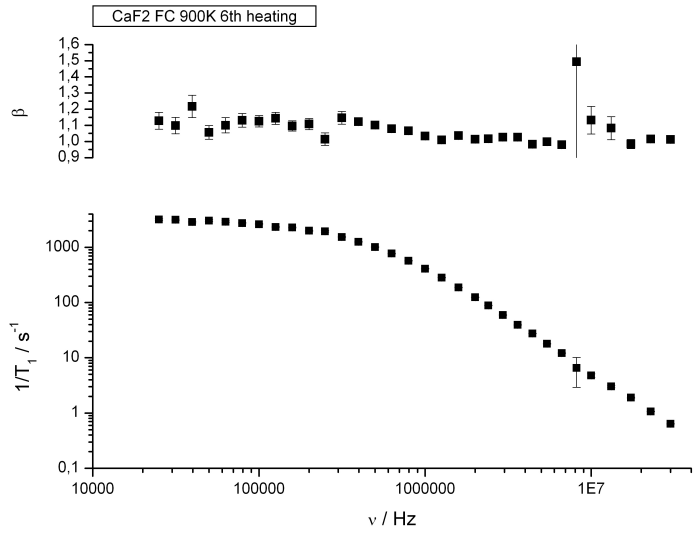

Abbildung B.8: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 900K

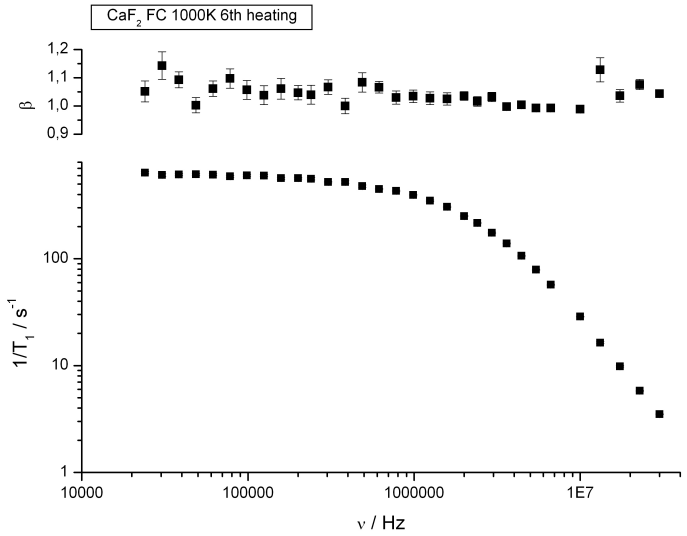

Abbildung B.9: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1000K

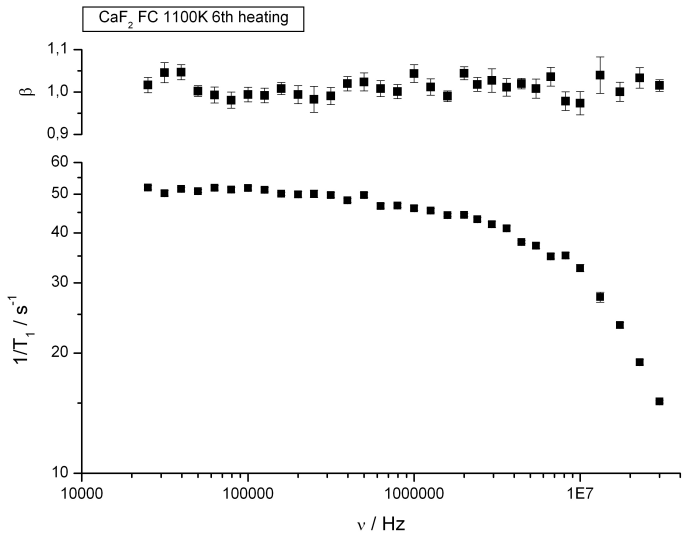

Abbildung B.10: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1100K

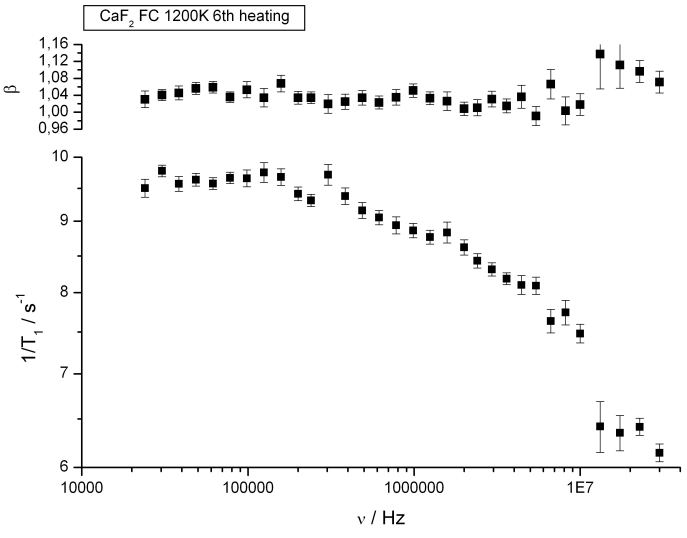

Abbildung B.11: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1200K

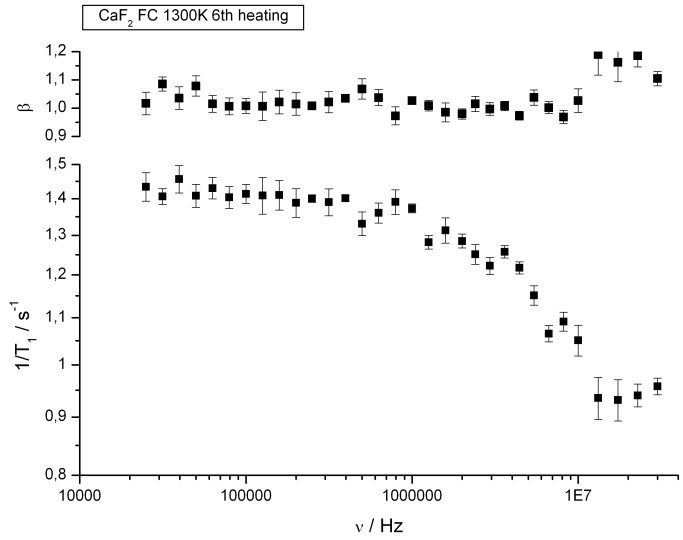

Abbildung B.12: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1300K

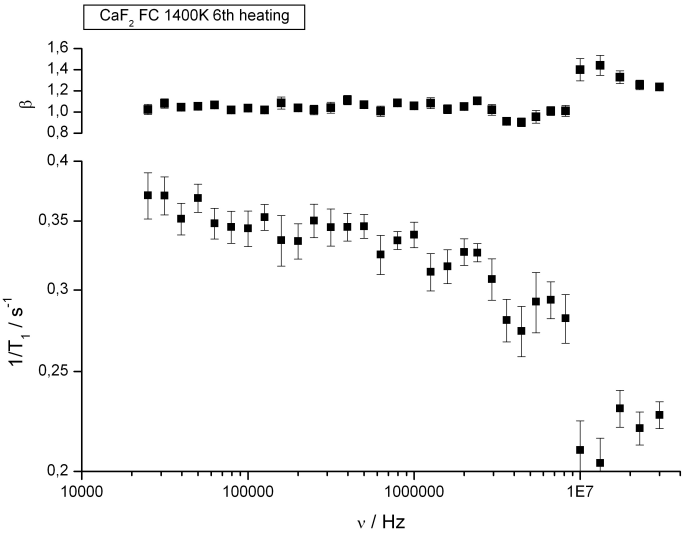

Abbildung B.13: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1400K

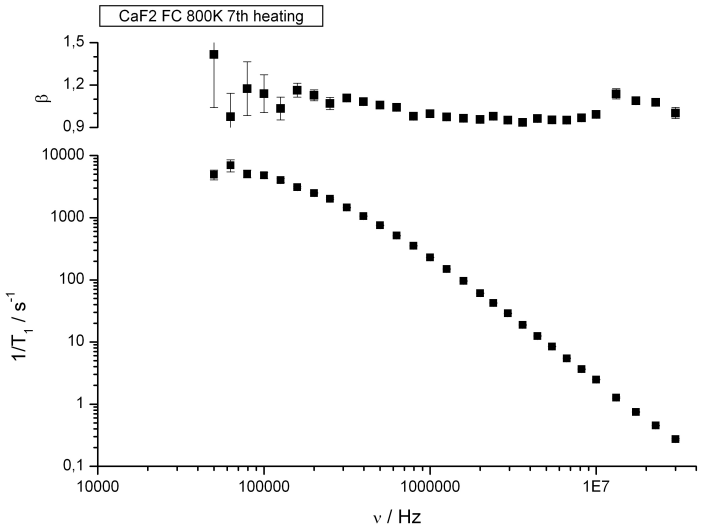

Abbildung B.14: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 7. Heizzyklus, T = 800K

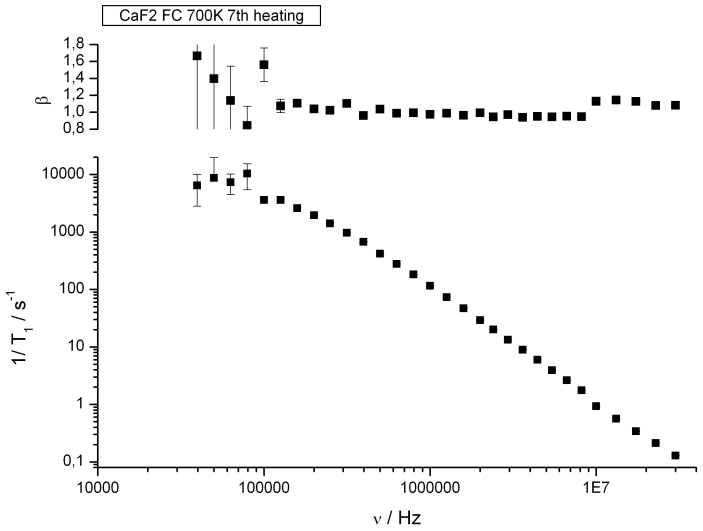

Abbildung B.15: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 7. Heizzyklus, T = 700K

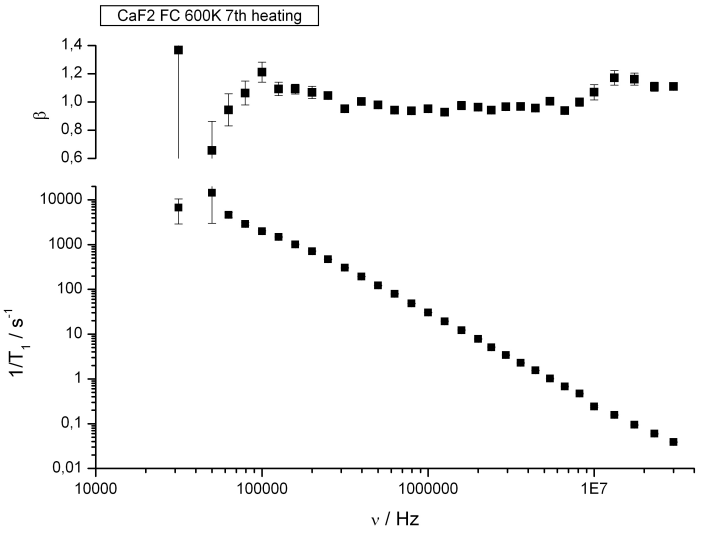

Abbildung B.16: Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 7. Heizzyklus, T = 600K

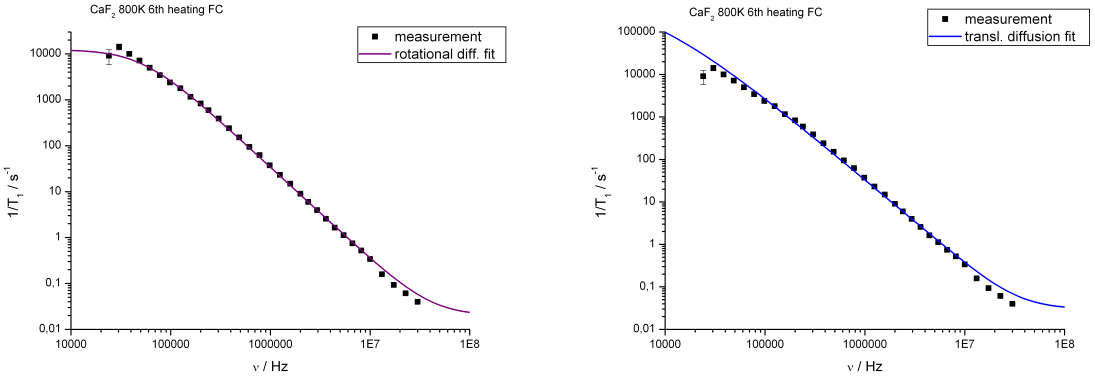

Abbildung B.17: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 800K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

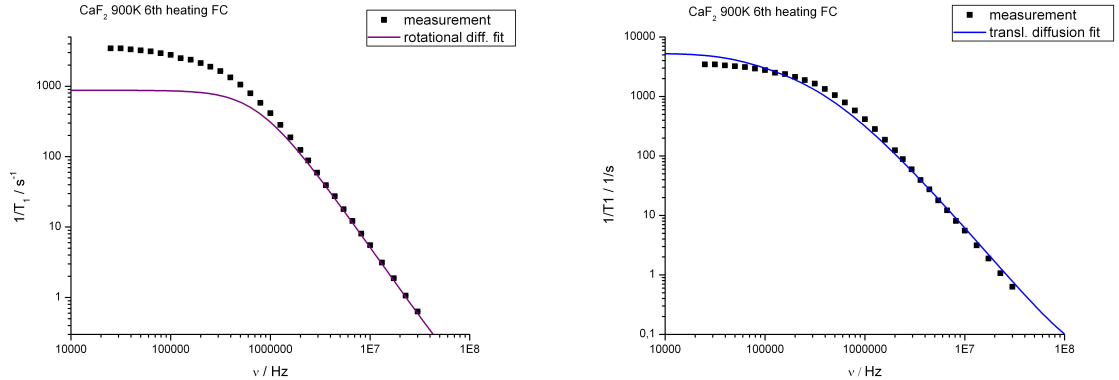

Abbildung B.18: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 900K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

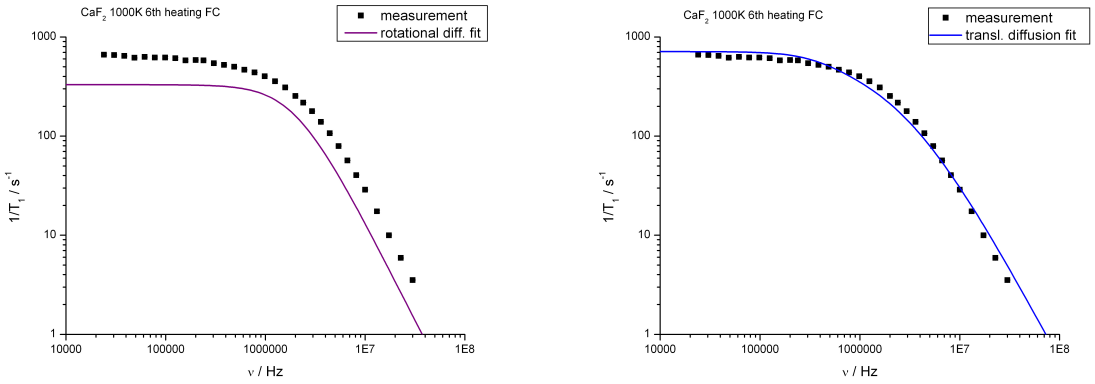

Abbildung B.19: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1000K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

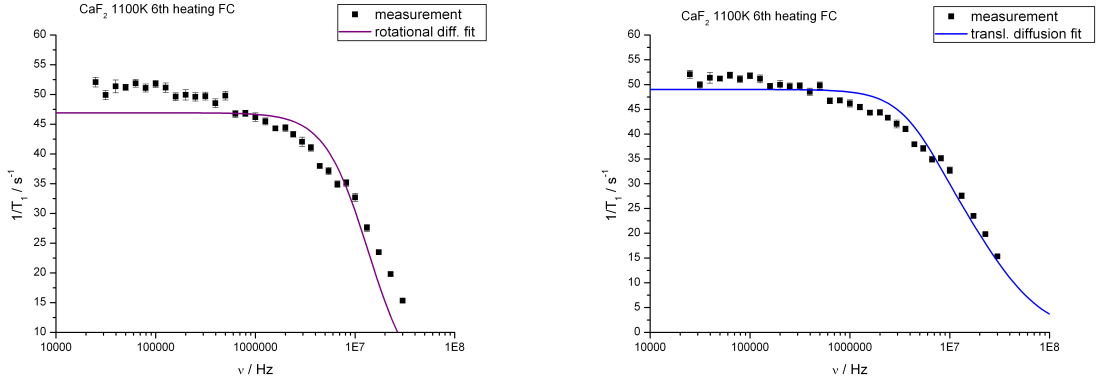

Abbildung B.20: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1100K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

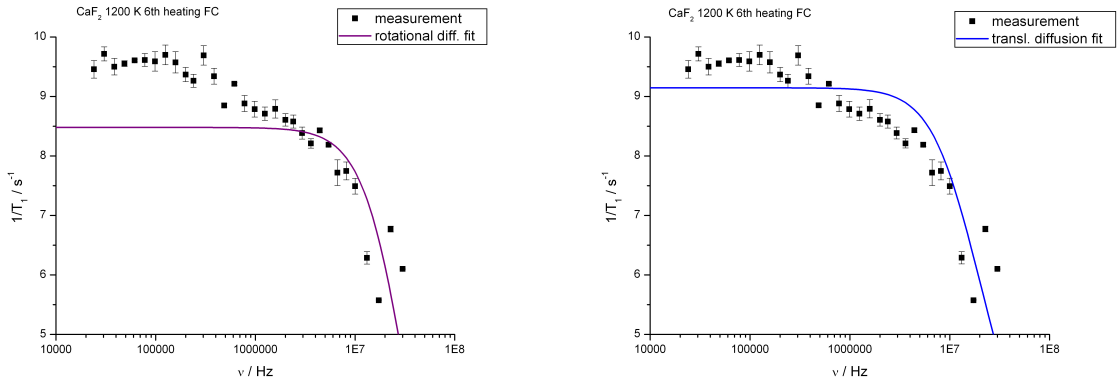

Abbildung B.21: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1200K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

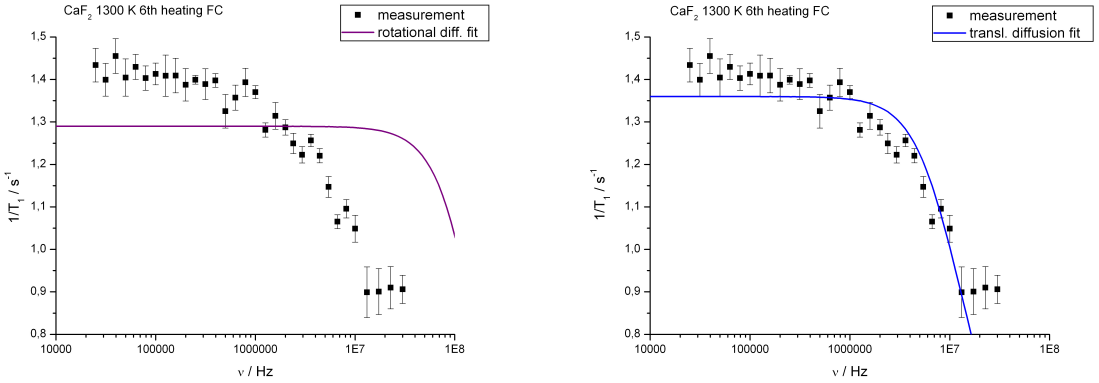

Abbildung B.22: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1300K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

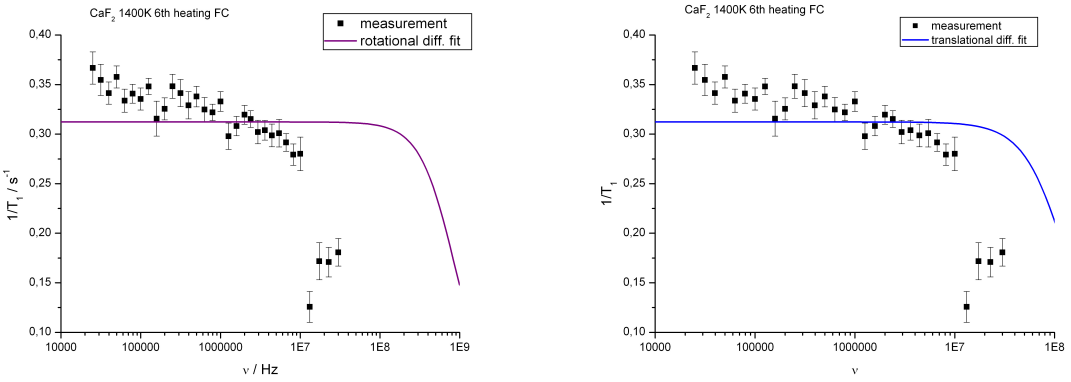

Abbildung B.23: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1400K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

B.2.3 Fit mit den Modellen von Cole-Cole, Cole-Davidson und Havriliak-Negami

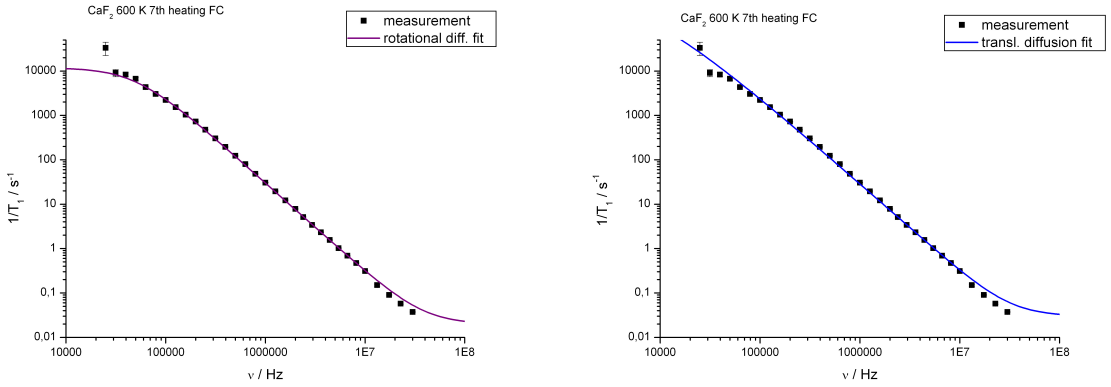

Abbildung B.24: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (7. Heizzyklus, 600K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

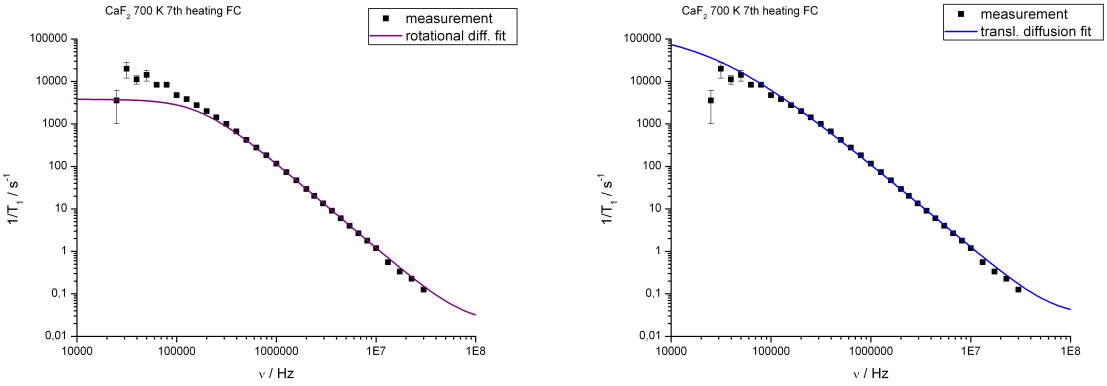

Abbildung B.25: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (7. Heizzyklus, 700K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

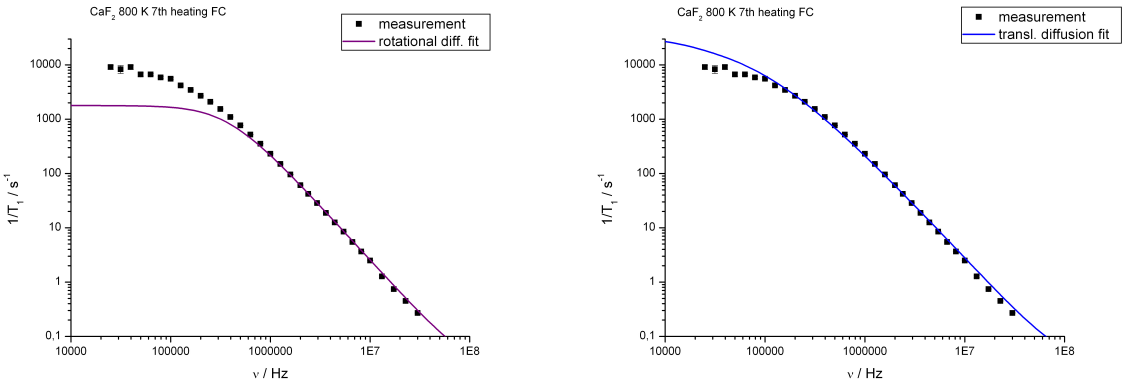

Abbildung B.26: Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (7. Heizzyklus, 800K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19

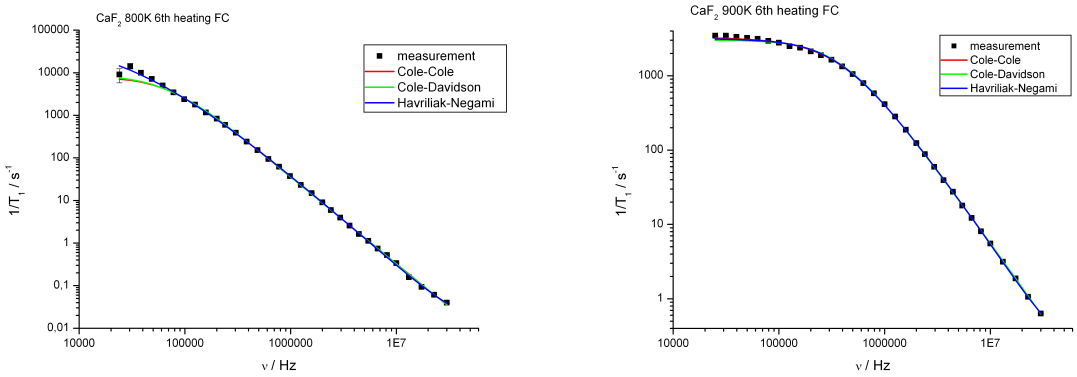

Abbildung B.27: Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 800K$ (links) und $T = 900K$ (rechts)

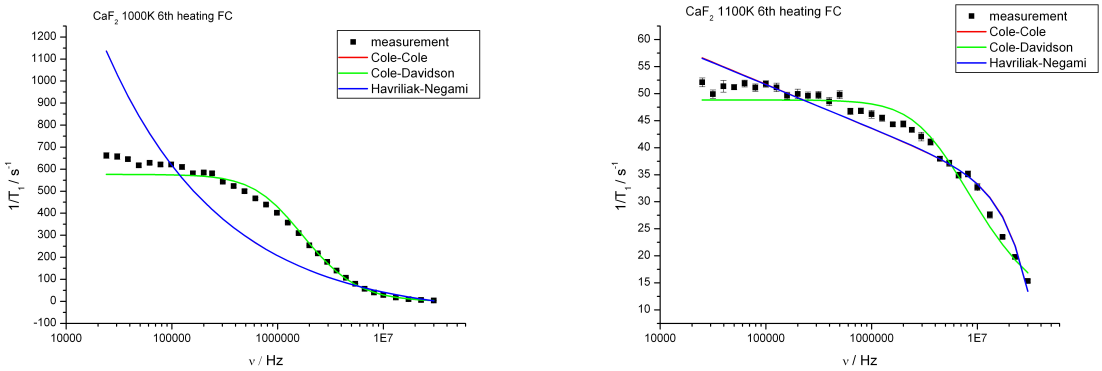

Abbildung B.28: Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 1000K$ (links) und $T = 1100K$ (rechts)

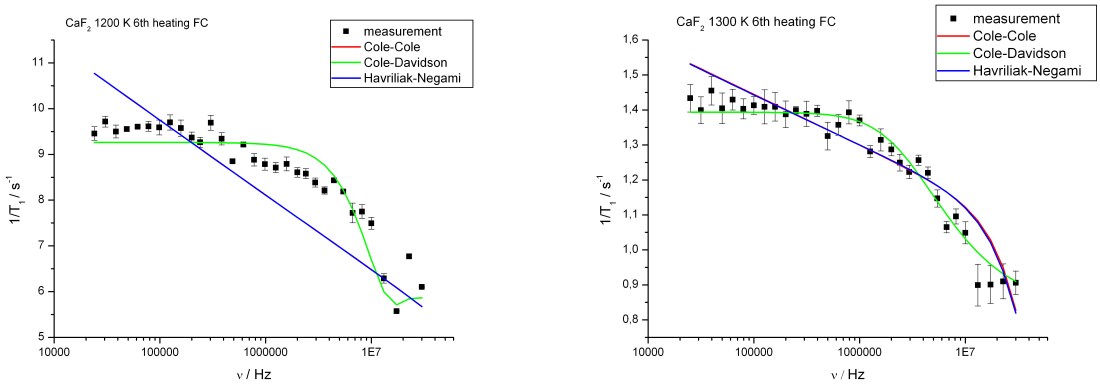

Abbildung B.29: Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 1200K$ (links) und $T = 1300K$ (rechts)

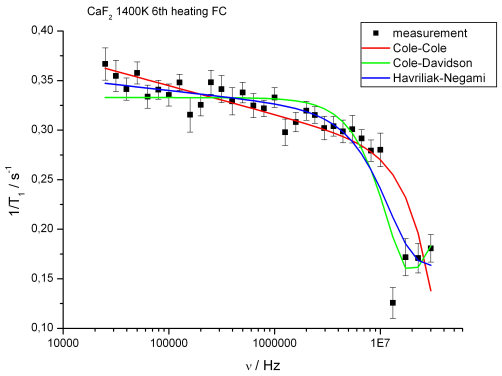

Abbildung B.30: Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle einer Temperatur von $T = 1400K$

C Programme

C.1 Skript für den Fit der Relaxationsprofile mit den Funktionen aus der dielektrischen Spektroskopie

```
import numpy
import time
import datetime

from numpy import sin, cos, arctan, pi, array
from fit import fit
from scipy.io import read_array, write_array


# Cole-Davidson
def J_CD(w, tau, eps):
return 2./w * sin(eps * arctan(w * tau)) / (1 + w*w*tau*tau)**(eps/2)

# Cole-Cole
def J_CC(w, tau, delta):
return 2./w * sin(delta*pi/2) * (w*tau)**(delta)/
 (1 + (w*w*tau*tau)**(delta) + (2*cos(delta*pi/2))*(w*tau)**(delta))

# Havriliak-Negami
def J_HN(w, tau, delta, eps):
return 2./w * sin(eps * arctan(sin(delta*pi/2)*(w*tau)**delta)/
 (1+cos(delta*pi/2)*(w*tau)**delta)) / (1 + 2*cos(delta*pi/2)*
 (w*tau)**delta + (w*tau)**(2*delta))**(eps/2)

# BPP-Korrelationsfunktionen
def func_CC(p, x):
return p[0] * (J_CC(x, p[1], p[2]) + 4 * J_CC(2*x, p[1], p[2])) + p[3]
def func_CD(p, x):
return p[0] * (J_CD(x, p[1], p[2]) + 4 * J_CD(2*x, p[1], p[2])) + p[3]
def func_HN(p, x):
return p[0] * (J_HN(x, p[1], p[2], p[3]) + 4 * J_HN(2*x, p[1], p[2], p[3])) + p[4]

# Fitfunktion CC, CD
def fit_CC_CD(func, p0):
print p0

r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, False, False, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
```

```
r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, True, False, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, True, True, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
ydata = func(p0, data[:, 0])
write_array(outputfile, numpy.column_stack((data[:, 0:2], ydata)), separator = '\t')

# Fitfunktion HN
def fit_HN(func, p0):
print p0

r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, False, False, False, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, True, False, False, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, True, True, False, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
r = fit(func, p0, data[:, 0], data[:, 1], array((True, True, True, True, True)),
 errorbars = data[:, 2])
print r

p0 = r.params
ydata = func(p0, data[:, 0])
write_array(outputfile, numpy.column_stack((data[:, 0:2], ydata)), separator = '\t')


# Daten einlesen
filename = "data800K_Ende.dat"
data = read_array(filename)

data[:, 0] *= 2*pi


#Funktion auswaehlen
funcname = raw_input("Bitte Funktionskuerzel eingeben (CC, CD, HN) : ")
```

```
if funcname == "CC" :
func = func_CC
outputfile = "t-curve-cc800K.dat"
p0 = array((1, 1e-6, 0.5, data[:, 1].min()))
fit_CC_CD(func, p0)
elif funcname == "CD" :
func = func_CD
outputfile = "t-curve-cd800K.dat"
p0 = array((1, 1e-6, 1.2, data[:, 1].min()))
fit_CC_CD(func, p0)
elif funcname == "HN" :
func = func_HN
outputfile = "t-curve-hn800K.dat"
p0 = array((1, 1e-6, 0.5, 1.2, data[:, 1].min()))
fit_HN(func,p0)
else : print "Falsche Eingabe."
```

D Anleitung für Impedanzmessungen

Im Folgenden soll eine kurze Anleitung für die Durchführung von Messungen mit dem gruppeneigenen Impedanzspektrometer gegeben werden.

D.1 Vorbereitung der Messung

Vor der Messung sind geeignete Proben (Abmessungen 4mm x 7 mm x 1 mm) des zu untersuchenden Materials herzustellen. Am Impedanzspektrometer sind die beiden Gaswaschflaschen jeweils zur Hälfte mit Wasser zu füllen und so wieder aufzustellen und wie folgt zu verbinden: die kegelartige Flasche mit dem Auslaß der Glasabdeckung des Probenkopfes, die zylinderartige Flasche mit der kegelartigen Flasche, wobei der Schlauch auf den einfach gebogenen Auslaß der Zylinderflasche zu stecken ist (siehe Abb. D.1). Die zweiteilige Anordnung soll verhindern, daß Wasser aus der Zylinderflasche in die Glasabdeckung zurückläuft.

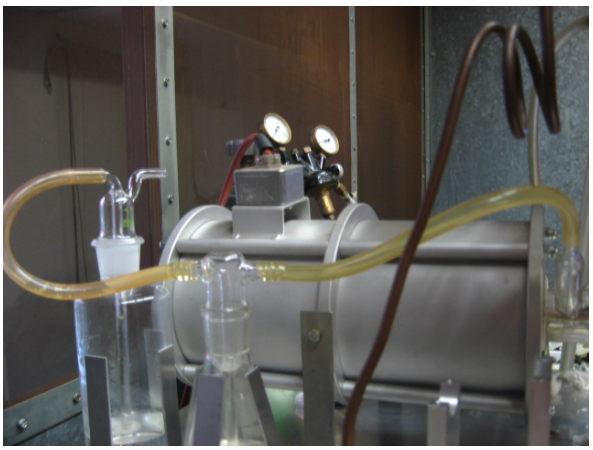

Abbildung D.1: Anordnung der Gaswaschflaschen beim Impedanzspektrometer.

Zum Einsetzen der Probe nimmt man den Probenkopf aus der Meßzelle heraus, stellt ihn auf dem Tisch ab und entfernt Schelle, Metallring und Glasabdeckung. Dabei ist darauf zu achten, daß die die Schrauben der Schelle nicht verlorengehen.

Als nächstes wird der Probenkopf in die Halterung eingespannt.

Beim Einsetzen der Probe sind Gummihandschuhe zu tragen; in der Meßhalle sind sie in verschiedenen Größen vorhanden. Nun den Plastikstab mit einer Pinzette festhalten, mit der anderen die obere Folie zurückschieben und vorsichtig die Probe zwischen beiden Folien einsetzen. Anschließend sind die Probe und die Folienelektroden so zueinanderzuschieben, daß sie passend aufeinanderliegen. Sicherheitshalber sollte man jetzt prüfen, ob die Kontaktierung stimmt. Dazu stellt man einen Spannungsmesser so ein, daß er bei Kontakt ein akustisches Signal von sich gibt, und stellt sicher, daß nur jeweils LC und LP bzw. HC und HP miteinander kontaktiert sind. Ertönt auch bei anderen Kombinationen ein Signal, so ist die Lage der Probe zu überprüfen. Die Probe darf nicht in Berührung mit den Elektrodendrähten im Probenkopf kommen. Ist dies sichergestellt, kann der Probenkopf aus der Halterung herausgenommen werden. Glasabdeckung und Schelle können wieder angebracht werden. Darauf achten, daß die Schelle

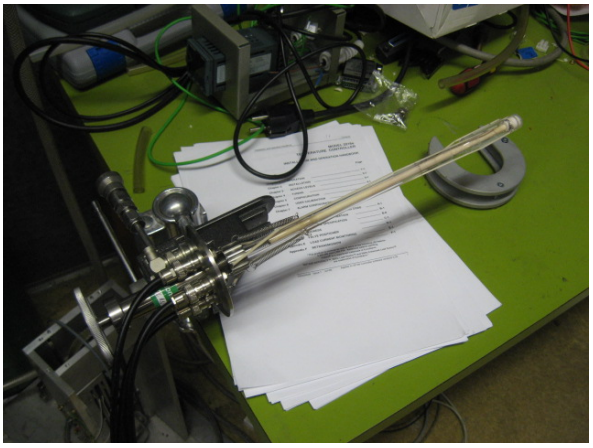

Abbildung D.2: Einspannen des Probenkopfes zum Einbau der Probe.

und ihre Schrauben richtig fest sitzen.

Wenn der Probenkopf soweit fertig ist, kann man ihn vorsichtig in die Meßzelle schieben, bis es nicht mehr weitergeht. Die Auslässe für die zu den Gaswaschflaschen zeigenden Schläuche und die Atmosphärenzuleitung sollten nach links oben zeigen. Man verbindet die Meßzelle mit der Atmosphärenzuleitung, indem man den Schlauch mit dem roten Äufsatzmmit etwas Kraft in den entsprechenden Anschluß schiebt. So sieht er verbunden aus:

Abbildung D.3: Anschluß der Atmosphärenzuleitung an das Spektrometer.

Zum Anschluß der Meßzelle an das Impedanz-Meßgerät werden die Koaxialkabel mit den Schildchen „LC“ bzw. „HC“ mit den Anschlüssen „L Cur“ bzw. „H Cur“ verbunden und die Koaxialkabel mit den Schildchen „LP“ bzw. „HP“ mit den Anschlüssen „L Pot“ bzw. „H Pot“

Um den Innenraum-Temperatursensor mit der Meßzelle zu verbinden, schiebt man vorsichtig das rote Ende des dünnen weißen Kabels in den Anschluß mit der Aufschrift „1“ und das schwarze Ende in den anderen Anschluß daneben.

Als letztes ist die Atmosphärenzuleitung zu öffnen. Dazu öffnet man an der Argonflasche am Haupthahn, bis links der Druck in der Flasche angezeigt wird, dreht am Drehknopf ganz rechts, bis ein leichter Blasenstrom in der 2. Gaswaschflasche zu beobachten ist (siehe 2. Bild), und variiert dann an den Drehknöpfen den Gasfluß, bis der Strom die gewünschte Stärke hat. Pro Minute sollten ein bis zwei Blasen durch den

Abbildung D.4: Anschluß der Temperaturfühler an das Spektrometer.

Schlauch gehen, der von der Meßzelle zur ersten Gaswaschflasche führt. Dann stellt sich in der zweiten Flasche ein leichter kontinuierlicher Fluß ein.

Nun können die Steckerleiste, der Computer und der HP Impedanz-Analysator angeschaltet werden, ebenso die Temperatursteuerung, auf der man eine Zieltemperatur für das Aufheizen einstellt.

Der Heizvorgang dauert ca. 2-4 Stunden, je nach Zieltemperatur.

D.2 Durchführung der Messung

Auf dem Computer-Desktop befinden sich im Ordner „Impedance Nolte“ Skripten für Impedanzmessungen. Aufzurufen ist das Skript „Impedance.vi“. Vor dem Start einer Messung mit diesem Skript ist am Innenraum-Temperatursensor die Zieltemperatur zu überprüfen. Der Temperatursensor zeigt sie als oberen Wert an (siehe Abb. D.5).
Im Allgemeinen ist an den Skripten keine Änderung nötig, trotzdem sollten die Parameterwerte des Skriptes (Frequenzbereich, Meßgröße, OSC-Level) überprüft werden.

Es ist sinnvoll, vor Beginn einer Meßreihe auf dem Desktop einen Ordner für Meßergebnisse anzulegen, dessen Name das Datum und ein bekanntes Kürzel für die Probe enthält.

Nun kann man die Messung für den ersten Temperaturpunkt starten, dabei sollte ein aussagekräftiger Dateinamen gewählt werden, der die Meßgröße und die Temperatur enthält.

Eine Messung dauert pro Temperaturpunkt ca. 2-5 Minuten, das Skript beendet die Messung von selbst. Anschließend kann ein neuer Temperaturwert eingestellt werden; der Heizvorgang dauert bei einem Temperaturunterschied von 20 K etwa 10-15 Minuten. Nach Abschluß eines Heizvorganges kann der nächste Meßpunkt aufgenommen werden.
Es bietet sich an, während der Messungen immer mal wieder auf die Gaswaschflaschen und den Atmosphärendruck zu achten.

Man kann die Heizperioden für das Erledigen anderer Dinge nutzen, muß sich aber bewußt sein, daß sich durch den häufigen Ortswechsel die für die Messungen benötigte Zeit sehr wahrscheinlich verlängert.

Abbildung D.5: Anzeige des internen Temperaturfühlers des Spektrometers.

D.3 Nach der Messung

Nach Aufnahme des letzten Meßpunktes ist die Zieltemperatur der Temperatursteuerung auf Zimmertemperatur zu stellen.

Die Dateien mit den Meßergebnissen sollten als kompletter Ordner auf einem mitgebrachten USB-Stick gespeichert werden. Ist dies erledigt, kann man den Computer und das Impedanz-Meßgerät ausschalten (die Steckerleiste jedoch noch nicht, da sie auch die Temperatursteuerung mit Strom versorgt). Es bietet sich an, jetzt nochmals den Argonfluß zu überprüfen.

Die Abkühlung dauert je nach Außentemperatur auch mindestens 4 Stunden (im Sommer sicher mehr), sie kann autonom erfolgen, sollte aber vor dem Verlassen des Arbeitsplatzes abgeschlossen sein. Es kann hilfreich sein, nach einer Messung im sog. Faraday-Käfig die innere Schutztür desselben offenstehen zu lassen und nur die Außentür abzuschließen, um einen schnelleren Wärmeaustausch zu ermöglichen.

Nach erfolgreicher Abkühlung ist die Temperatursteuerung auszuschalten, ebenso die Steckerleiste. Der Argonzufluß ist abzudrehen und alle Steckverbindungen (die der Atmosphärenzuleitung, die des Temperatursensors und die des Impedanz-Meßgerätes) sind zu lösen. Der Probenkopf verbleibt bis zum Wechsel der Probe in der Meßzelle.

Literaturverzeichnis

[1] S. Brandt: Die Entdeckung der Atome (Schülervorlesung), http://siux00.physik.uni-siegen.de/ brandt/atome.pdf

[2] T. Keller: Ionenleitung in Festkörpern (Vortragsfolien), http://ingo.exphysik.uni-leipzig.de/misc/alpbach/keller.pdf

[3] P. Gumann: Fluorine dynamics in BaF2 superionic conductors investigated by NMR (Dissertation 2007)

[4] S. Krieger: Ionendynamik im Superionenleiter CaF_2 im Hochtemperaturbereich - Vergleich mikroskopischer und mesoskopischer Prozesse (Bachelor thesis 2008)

[5] D. Kruk et. al.: Fluorine dynamics in BaF_2 crystal lattice as an example of complex motion in a simple system, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 35, Issue 3, p. 187

[6] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Phys. Rev. 73 (1948), p. 679

[7] S. Havriliak, S. Negami: A Complex Plane Analysis of α-Dispersions in Some Polymer Systems, Journal of Polymer Science C 14 (1966), p. 99

[8] K.S. Cole, R.H. Cole: Dispersion and Absorption in Dielectrics, Journal of Chemical Physics (1941), p. 341

[9] D.W. Davidson, R.H. Cole: Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol and n-Propanol, Journal of Chemical Physics (1951), p. 1484

[10] R. Leckebusch, K. Recker: Perfektion von CaF_2-Einkristallen in Abhängigkeit von der Zuchttechnik, Journal of Crystal Growth 13/14 (1972), p. 276

[11] K. Conder: Elektrisch leitfähige, keramische Werkstoffe (Vortragsfolien), http://n.ethz.ch/ muellemi/Vordiplome/Keramik%20II/Leiter-11-2008.ppt

[12] E. Barsis, A. Taylor: Lattice Disorder in some CaF_2-type crystals, J. Chem. Phys. 45 No. 4 (1966), p. 1154

[13] B. Schumann, H. Neumann: Thermal Expansion of CaF_2 from 298 to 1173 K, Crystal Research and Technology 19 (1984), K 13-K 14

[14] Resources for Electrochemistry by Dr. Bob Rogers, http://www.consultrsr.com/resources/index.htm

[15] J. R. Macdonald: Note on the Parametrization of the Constant-Phase Admittance Element, Solid State Ionics (1984) 13, p. 147

[16] O. Lips: Aufbau eines NMR-Field-Cycling Spektrometers (Diplomarbeit 1999)

[17] D. Plendl: Entwicklung eines Magnetsystems für elektronische Field-Cycling-NMR unter Verwendung ferromagnetischer Materialien (Diplomarbeit 2008)

[18] O. Lips: NMR-Untersuchungen an schnellen Ionenleitern vom LaF_3-Typ (Dissertation 2004)

[19] E.L. Hahn: Spin Echos, Physical Review 80 (1950), No. 4, p. 580

[20] B. Geil: Measurement of Translational Molecular Diffusion Using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR, Concepts in Magnetic Resonance, Vol. 10 (1998), p. 299

[21] C. E. Derrington, A. Lindner and M. O'Keeffe, Ionic Conductivity of Some Alkaline Earth Halides, Journal of Solid State Chemistry 15 (1975), p. 171

[22] V. V. Sinitsyn et. al: Transport properties of $CsHSO_4$ investigated by impedance spectroscopy and nuclear magnetic resonance, Ionics (2008) 14, p. 223

[23] A. Gädke: Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen (Dissertation 2009)

[24] http://damaris.berlios.de

[25] H. Matzke: Fluorine Self-Diffusion in CaF_2 and BaF_2, Journal of Material Science 5 (1970), p. 831

[26] A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Unversity Press (1961), ohne ISBN

[27] C.R. Bruce: F^{19} Nuclear Magnetic Resonance Line Shapes in CaF_2, Physical Review 107 (1957), No. 1, p. 43

[28] J. Jensen: Dipolar Broadening of $I = \frac{1}{2}$ NMR spectra of solids, Physical Review B 52 (1995), No. 13, p. 9611

[29] B.M. Voronin, S.V. Volkov: Ionic conductivity of Fluorite type crystals CaF_2, SrF_2, BaF_2, and $SrCl_2$ at high temperatures, Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001), p. 1349

[30] R. Blümel: Einsatzmöglichkeiten numerischer Methoden in der Impedanzspektroskopie am Beispiel der Analyse von Korngrenzeffekten fester Ionenleiter (PhD thesis in Chemistry, 1994, Univerität Essen)

[31] H.S. Gutowsky et. al.: Proton Magnetic Resonance Studies on Natural Rubber. II. Line Shape and T_1 Measurements, Journal of Chemical Physics, Vol. 27 (1957), No. 2

[32] P.A. Beckmann: Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids

[33] L.A. Dissado, R.M. Hill, Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems, Nature, Vol. 279 (1979), p. 685

[34] J.-M. Chezeau, J. H. Strange, C. Brot: Motional Disorder in Hexasubstituted Chloromethylbenzenes, Journal of Chemical Physics, Vol. 56 (1972), No. 3

[35] P.A. Beckmann et. al.: Nuclear spin relaxation in molecular solids with reorienting methyl and t-buthyl groups: The spectral density and the state of the solid, Phys. Rev. B, Vol. 38 (1988), No. 16

[36] R. Ure jr.: Ionic Conductivity of Calcium Fluoride Crystals, Journal of Chemical Physics 26 (1957), No. 6

[37] G.W. Leppelmeier, J. Jeener: Measurement of the Nuclear Spin Diffusion Coefficient in CaF_2, Physical Review 175 (1968), No. 2

[38] D. Bingham, A.R. Cormack, C.R.A. Catlow: Rigid-ion potentials for SrF_2, CaF_2 and GdF_3, Journal of Physics: Condensed Matter 1 (1989), p. 1205

[39] Y. Hiwatari, A. Ueda: Monte Carlo Simulations of Superionic CaF_2, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 49 (1980), No. 6

[40] A. Chadwick: High Temperature Transport in Fluorites, Solid State Ionics 8 (1983), p. 209

[41] F. Krener, Andreas Schönhals, Broadband dielectric spectroscopy, Springer Verlag (2003), ISBN 3-540-43407-0

[42] J. B. Wu et. al.: Analysis of AC electrical properties of (Li and Ti)-doped NiO, Materials Science and Engineering B99 (2003), p. 294

[43] J. Czochalski, Z. Phys. Chem92 (1918) 219

[44] M. Scheuermann et. al.: Anleitung zum Versuch „Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik“des physikalischen Fortgeschrittenenpraktikums an der TU Darmstadt, http://www.fkp.tu-darmstadt.de/media/fkp/fprakt/nmr.pdf

[45] E.M. Purcell, N. Bloembergen, R.V. Pound: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Single Crystal of CaF_2, Physical Review 70 (1946), p. 988

[46] M.N. Barber, B.W. Ninham: Random and Restricted Walks: Theory and Applications (Mathematics and Its Applications), Harwood Academic, ISBN 978-0677026206

[47] N. Bloembergen: On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice, Physica 15 (1949), p. 386

[48] G.S. Boutis et. al: Spin diffusion of correlated two-spin states in a dielectric crystal, Physical Review Letters 92 (2004), 137201

[49] R.KH. Sabirov, I.A. Vinukhov: On the Nature of the Oscillating Behaviour of the Free Induction Decay, Physica status solidi B 110 (1982), Issue 1, p. 281

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den vergangenen 12 Monaten fachlich, moralisch oder anderweitig unterstützt haben. Im einzelnen geht mein Dank an:

- Herrn Prof. Dr. Franz Fujara für das Angebot einer Diplomarbeit und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie sein stetiges Interesse an meiner Arbeit
- Christian Tacke für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen bei experimentellen, theoretischen und programmiertechnischen Fragen
- Dr. Alexei Privalov für seine tatkräftige Hilfe bei der Probenvorbereitung sowie bei den Experimenten am Field Cycling- und am Gradientenspektrometer
- Dr. Vitaly Sinitsyn für seine Bereitschaft, nach Darmstadt zu kommen, das Impedanzspektrometer neu aufzubauen, eine Einführung in die Impedanzspektrometrie zu geben und geduldig alle meine Fragen zum Thema zu beantworten, sei es persönlich oder per E-Mail
- Dr. Danuta Kruk für die Bereitstellung ihrer Programme zur Datenauswertung und ihr Interesse an der Diskussion meiner Daten
- Herrn Frank Fischer für Unterstützung im Probenlabor sowie bei der Röntgenanalyse und den Kontakt zu Herrn Dr. Gerhard Cordier
- Herrn Dr. Gerhard Cordier aus dem Fachgebiet Anorganische Chemie für die Bereitschaft, Zeit in die Röntgenuntersuchung meiner Proben zu investieren und die Ergebnisse genau zu erläutern
- Dr. Sorin Lusceac und Florian Löw für die Bereitschaft, meine Ergebnisse zu diskutieren und mir inhaltliche Anregungen zu geben
- Dr. Achim Gädke für DAMARIS, seine gute Laune und seine Bereitschaft zur Diskussion aller denkbaren NMR-Themen
- Markus Rosenstihl für Hilfestellungen mit DAMARIS und bei programmiertechnischen Fragen
- meine Eltern für jahrelange finanzielle und moralische Unterstützung

Außerdem möchte ich mich bei allen Freunden und Bekannten bedanken, die während meiner Studienzeit ein offenes Ohr für meine Probleme und Bedürfnisse hatten und mich an der einen oder anderen Hürde tatkräftig unterstützt haben.

Abbildungsverzeichnis

2.1 CaF_2-Struktur (gestreift: Fluor, gepunktet: Calcium) 5
2.2 zweidim. Schema des Frenkel-Defekts: ein Ion hat den mit dem blauen Kreuz gekennzeichneten regulären Gitterplatz in der Mitte des abgebildeten Bereiches verlassen und einen Zwischengitterplatz (gekennzeichnet durch einen blauen Kreis) am rechten Rand eingenommen. 7
2.3 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten (nach [13]) 8
2.4 Illustration des Zusammenhangs von CPE-Parametern und unterdrücktem Halbkreis (aus [14]) 10
2.5 Feldverlauf und zeitliche Abfolge eines Field Cycling-Experimentes mit Angabe der jeweiligen Zeiten und Magnetfeldstärken. Die Zeiten t_{off} und t_{on} kennzeichnen die Ausschalt- bzw. die Einschaltzeit der Magnetfelder der Präparations- und der Detektionsphase. Die Grafik wurde entnommen aus [16]. 13
2.6 Schema eines Hahn-Echo-Experiments. g gibt die Höhe des Feldgradienten an, $S(\tau)$ die Stärke der Magnetisierung in der Probe nach Ablauf der Zeit 2τ. Die Grafik wurde entnommen aus [20]. 15
2.7 Schema eines Stimulated Echo-Experiments. g gibt die Höhe des Feldgradienten an, $S(\tau,t)$ die Stärke der Magnetisierung in der Probe nach Ablauf der Zeit 2τ+t. t entspricht hier dem im Text erwähnten Parameter t_m, der auch als Mischzeit bezeichnet wird. Die Grafik wurde entnommen aus [20]. 16

3.1 Verläufe der Leitfähigkeit für CaF_2 (aus [29], [21] und [12]) 17
3.2 Leitungseigenschaften bekannter Halogenide (aus [12]) 18
3.3 Materialeigenschaften bekannter Halogenide (aus [29]) 18
3.4 Temperaturabhängige Änderung der Aktivierungsenergie bei CaF_2 (aus [14]) 19
3.5 Schematischer Aufbau des Impedanzspektrometers (links), Schema eines weitgehend baugleichen Probenkopfes (aus [30], Mitte) und Frontansicht des Spektrometers bei laufender Messung (rechts) 19
3.6 Zeitlicher Verlauf der Meßzyklen bei Probe A (links) und Probe B (rechts). Während der Unterbrechungen wurde nicht mit den Proben gearbeitet. 20
3.7 Admittanz (links) und Impedanz (rechts) für Probe B bei $1170K$, 1. Meßzyklus 21
3.8 Screenshot des Programms ZView. Links der Nyquist-Plot, rechts das Bode-Diagramm mit $|Z|$ (oben) und θ (unten) als Funktionen der Frequenz 21
3.9 Beispiele für den „Circular Fit“ zweier Messungen, die an Probe A bei 651 K (links) und 883 K (rechts) gemacht wurden. Der zunehmende Einfluß des Interface-Bereichs und das Verschwinden des Halbkreises nach links sind deutlich erkennbar. Die roten und grünen Vierecke kennzeichnen die Anfangs- und Endpunkte des Datenintervalls, das zum Fit herangezogen wurde. 22
3.10 Beispiele für den Übergang zwischen „Circular Fit“ und „Linear Fit“ bei zwei Messungen, die an Probe A bei 969K (links) und 992K (rechts) gemacht wurden. Man erkennt deutlich eine fast kreisförmige Abweichung von der linearen Fitkurve. 22
3.11 Beispiele für den „Linear Fit“ bei zwei Messungen, die an Probe A bei 1088K (links) und 1152K (rechts) gemacht wurden. Deutlich zu erkennen ist auch hier eine fast kreisförmige Abweichung von der linearen Fitkurve. 23
3.12 Beispiele für den Fit zweier Messungen, die an Probe A bei 1152 K (links) und 1167 K (rechts) gemacht wurden, mit individuellen Fitfunktionen. Ein passender Ersatzschaltkreis ist in Abb. 3.5 zu sehen. 23

3.13 Beispiel eines Äquivalenzschaltbildes für 1167 K bei Probe A 23
3.14 Ergebnisse der jeweils zweiten Impedanzmessung für die Proben A (links) und B (rechts). Die zwei Steigungen sind noch gut zu unterscheiden. 24
3.15 Ergebnisse der Impedanzmessungen aus allen 6 Heizzyklen für die Proben A (links) und B (rechts). Es ist deutlich erkennbar, daß aus zwei Steigungen eine einzige wird, die quantitativ zwischen den ursprünglichen Steigungen liegt. 25
3.16 Ergebnis einer Röntgenuntersuchung an einer der beiden für die Impedanzmessung verwendeten Proben. Vergleich mit unbehandelter Probe und Theoriewerten 25

4.1 Fit einer einzelnen Magnetisierungskurve bei T = 800K mit den in der Tabelle genannten Funktionen. An dem Verlauf der Kurve ist erkennbar, daß die Probe vorpolarisiert wurde. Die berechneten Werte für T_1 liegen bei (16.447 ± 0.573) s (monoexponentieller Abfall, blaue Kurve), (16.368 ± 0.574) s (monoexponentieller Abfall, gelbe Kurve) und (16.156 ± 161.832) s (Kohlrausch-Funktion). Der Kohlrausch-Parameter β ergab sich zu 0.982 ± 9.819. 28
4.2 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1000K . . . 29
4.3 Bestimmung der Richtungsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei T = 800K für zwei verschiedene Winkel zwischen der Kristallachse in (100)-Richtung und dem angelegten Magnetfeld. Bis auf einige - sehr wahrscheinlich instrumentell begründete - Abweichungen im unteren Frequenzbereich stimmen die Ergebnisse der Messungen praktisch überein. 30
4.4 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beim 6. Heizzyklus. Aufgetragen sind alle Temperaturen, bei denen in diesem Heizzyklus gemessen wurde: 800K bis 1400K. Der abfallende Bereich verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Messungen an polykristallinem CaF_2, die im Sommer 2008 durchgeführt wurden. 31
4.5 Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beim 6. und 7. Heizzyklus für die Temperaturen 600K, 700K, 800K, 900K. Deutlich erkennbar ist die veränderte Dynamik nach dem Aufheizen auf T = 1400K. Die Kurven für die Temperatur T = 800K liegen nicht aufeinander, sondern die Kurve für T = 800K liegt nahe bei der von T = 900K (welche vor dem Aufheizen auf T = 1400K gemessen wurde) und die Kurve für T = 600K überlappt quasi komplett mit der vor dem Aufheizen auf T = 1400K gemessenen Kurve für T = 800K. Offenbar hat das Aufheizen über die Phasenübergangstemperatur 1367K hinaus zu einer schnelleren Dynamik in der Probe geführt. 31
4.6 Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ beim 6. und 7. Heizzyklus für den Temperaturbereich 600K bis 1000K. Zum Vergleich sind die Daten aus der Messung im Gradientenspektrometer mit eingetragen. Dabei wurde für dieselben Temperaturen bei der Field Cycling und der Gradientenmessung dieselbe Farbe gewählt, um die Daten besser vergleichen zu können. Es ist leicht zu erkennen, daß die Ergebnisse der Gradientenmessung im Verlauf gut mit den Ergebnissen der Field Cycling-Messung übereinstimmen. 32

5.1 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 (links) und des Diffusionskoeffizienten D (rechts) bei polykristallinem CaF_2. Beide Grafiken wurden aus [4] entnommen. 33
5.2 Zeitlicher Verlauf der Messung im statischen Feldgradienten. Aufgetragen ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Zeit. 34
5.3 Meßsignal für das Experiment mit Hahn-Echo- (links) und Stimuliertem Echo (rechts) bei einer Temperatur von 1000K und einer Gradientenfeldstärke von 36T/m. Für den Fit der Hahn-Echo-Kurve wurde die Funktion 5.1 verwendet, für den Fit der Stimuliertes Echo-Kurve die Funktion 5.2. 35
5.4 Beispiel für einen gemeinsamen Plot der Ergebnisse aus beiden Echo-Experimenten. . . . 36

5.5 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit T_1. Aus dem Fit mit einer Arrhenius-Funktion ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $0,519 \pm 0,081$eV. 36
5.6 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D, rechts mit Fitergebnissen aus der Field Cycling-Messung. Der Fit in der linken Grafik ergibt eine Aktivierungsenergie von $0,407 \pm 0,195$eV. Er ist in der rechten Grafik ebenfalls noch einmal enthalten. Ein Fit der Daten aus dem Field Cycling mit einer Arrhenius-Funktion ergibt eine Aktivierungsenergie von $0,731 \pm 0,075$eV. 37

6.1 Richtungsabhängigkeit der Intensität und Breite der F^{19}-Absorptionslinien bei CaF_2 bei magnetischer Einstrahlung parallel zu den Kristallachsen in [100]-, [110]- und [111]-Richtung. (entnommen aus [27]) 39
6.2 Log-Log-Plot von aJ_{HN} als Funktion von τ bei 40 MHz für $\delta = 0,5$ und verschiedene Werte von ϵ (linke Seite) bzw. für $\epsilon = 0,2$ und verschiedene Werte von δ (rechte Seite). Aus [32]. 46
6.3 Log-Log-Plot von aJ_{CC} als Funktion von τ bei den Frequenzen 8 MHz (oben), 40 MHz (Mitte) und 200 MHz (unten) für $\delta = 0,5$ (linke Seite) und bei 40 MHz für verschiedene Werte von δ (rechte Seite), aus [32]. 46
6.4 Log-Log-Plot von aJ_{CD} als Funktion von τ bei den Frequenzen 8 MHz (oben), 40 MHz (Mitte) und 200 MHz (unten) für $\epsilon = 0,5$ (links) und $\epsilon = 0,1$ (rechts), aus [32]. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Werte $\tau = \omega^{-1}$. 47

7.1 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die Heizzyklen 1-6 bei Probe A und Probe B (rechts) 51
7.2 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 900K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 . . . 52
7.3 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1000K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 52
7.4 Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 1000K$ (links) und $T = 1100K$ (rechts). Rot steht für das Cole-Cole-Modell, grün für das Cole-Davidson-Modell, blau für das Havriliak-Negami-Modell. Bei Überlappung der Funktionen wird nur der oberste Fit angezeigt. 54
7.5 Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_C beim 6. Heizzyklus. Erhalten aus der Auswertung mit dem Rotationsmodell (Gl. 6.17) 58
7.6 Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_C beim 6. Heizzyklus. Erhalten aus der Auswertung mit dem Translationsmodell, Gl. 6.19 59
7.7 Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_C beim 6. Heizzyklus. Erhalten aus der Auswertung mit den Gleichungen 6.28, 6.29 und 6.30. 59

B.1 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 2 und 3 bei Probe A 66
B.2 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 4 und 5 und 6 bei Probe A 66
B.3 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für den 6. Heizzyklus bei Probe A 67
B.4 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 1 und 2 bei Probe B 67
B.5 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 3 und 4 bei Probe B 67
B.6 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Induktivität für die Heizzyklen 5 und 6 bei Probe B 68
B.7 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 800K 68

B.8 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 900K 69
B.9 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1000K . . . 69
B.10 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1100K . . . 70
B.11 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1200K . . . 70
B.12 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1300K . . . 71
B.13 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 6. Heizzyklus, T = 1400K . . . 71
B.14 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 7. Heizzyklus, T = 800K 72
B.15 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 7. Heizzyklus, T = 700K 72
B.16 Relaxationsratenprofil (aus dem Fit der einzelnen Magnetisierungskurven mit der Kohlrausch-Funktion) und Kohlrausch-Parameter für den 7. Heizzyklus, T = 600K 73
B.17 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 800K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 . . . 73
B.18 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 900K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 . . . 73
B.19 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1000K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 74
B.20 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1100K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 74
B.21 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1200K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 74
B.22 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1300K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 75
B.23 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (6. Heizzyklus, 1400K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 75
B.24 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (7. Heizzyklus, 600K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 . . . 76
B.25 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (7. Heizzyklus, 700K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 . . . 76
B.26 Fit der Daten aus der Field Cycling-Messung (7. Heizzyklus, 800K) mit einfachem Rotationsmodell gemäß Gl. 6.17 (links) bzw. einfachem Translationsmodell gemäß Gl. 6.19 . . . 76
B.27 Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 800K$ (links) und $T = 900K$ (rechts) 77
B.28 Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 1000K$ (links) und $T = 1100K$ (rechts) 77
B.29 Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle bei Temperaturen von $T = 1200K$ (links) und $T = 1300K$ (rechts) 77
B.30 Relaxationsratenprofile und Vergleich der Güte der dielektrischen Modelle einer Temperatur von $T = 1400K$ 78

D.1 Anordnung der Gaswaschflaschen beim Impedanzspektrometer. 82
D.2 Einspannen des Probenkopfes zum Einbau der Probe. 83
D.3 Anschluß der Atmosphärenzuleitung an das Spektrometer. 83

D.4 Anschluß der Temperaturfühler an das Spektrometer. 84
D.5 Anzeige des internen Temperaturfühlers des Spektrometers. 85

Erklärung zur Diplomarbeit

Hiermit versichere ich die vorliegende Diplomarbeit ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 04. Dezember 2009

(Anne Forker)