

Masterarbeit

Masterstudium Materialwissenschaften

**Die Gitterplatzpräferenz von Aluminium und Gallium in gemischt dotierten
 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Granat-(LLZO) Mischkristallreihen**

19.12.2014

aus dem Fach

Materialwissenschaften

zur Erlangung des akademischen Grades

Dipl. Ing./MSc der Materialwissenschaften

an der Paris Lodron Universität Salzburg

eingereicht von

Christian Arrer, B Eng.

Matrikelnummer:

0630841

Betreuer:

O. Univ. Prof. Dr. rer. nat. Georg Amthauer,

Dr. techn. Mag. rer. nat. Daniel Rettenwander

Salzburg, Dezember, 2014

ABSTRAKT

Zum ersten Mal konnte kubischer gemischt dotierter $\text{Li}_{7-3(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Granat mit unterschiedlichen Aluminium- und Galliumverhältnissen hergestellt werden. Die Löslichkeit von Gallium war höher vergleichen zu Aluminium. Anhand von High-Field NMR Untersuchungen (21 Tesla) konnte die bisher in der Literatur beobachtete Single-Resonanz in zwei separate Signale aufgespalten werden. Die Resonanzen korrespondieren zu 4-fach koordinierten kristallographischen Positionen, $24d$ und $96h$. Die Flächenverhältnisse der Resonanzen sind direkt proportional zur Besetzungskonzentration und zeigen dass sich Ga ähnlich dem Al verhält. Da die höhere Leitfähigkeit der Ga haltigen LLZO Proben auf die unterschiedlichen Platzpräferenzen zurückgeführt wurde, stellt diese Arbeit die Signifikanz dieser These in Frage. Der Zusammenhang zwischen der Platzpräferenz und der Li-Ionen-Diffusivität soll mittels ^7Li MAS NMR untersucht werden und wird Ziel einer weiterführenden Arbeit sein.

DANKSAGUNG

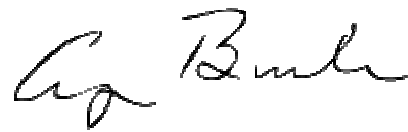
An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Daniel Rettenwander (Fachbereich Materialwissenschaften und Physik der Paris Lodron Universität Salzburg) für die Stellung des Themas und die Betreuung im Rahmen der Diplomarbeit und besonders der Umsetzung der NMR Messungen durch die TU Graz bedanken.

Besonderer Dank gilt auch meinem Betreuer Herrn Univ.-Prof. Dr. Georg Amthauer (Fachbereich Materialwissenschaften und Physik der Paris Lodron Universität Salzburg) für die Unterstützung und Anleitung in allen Bereichen der Diplomarbeit.

Damit gilt mein Dank auch Herrn Prof. Martin Wilkening (Christian Doppler Labor für Lithiumionenbatterien an der TU Graz) für die Messung und Unterstützung der Auswertung der NMR Spektren.

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst und keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel benutzt sowie die Stellen der Arbeit, die in anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, durch Angaben der Quellen sichtbar gemacht wurden. **Zitate am Ende eines Absatzes haben den gesamten Absatz als Geltungs-bereich. Bei hochgestellten Zahlen „^x“ handelt es sich um Fussnoten, bei Zahlen in „[x]“ um Zitate.**



.....
Unterschrift

INHALT

Abstrakt.....	3
Danksagung.....	4
Erklärung.....	5
Inhalt	6
1 Einleitung.....	9
1.1 Lithiumbatterien	9
1.1.1 Feststoffelektrolyte	9
1.2 Granate	11
1.2.1 Granatstruktur	11
1.2.2 wichtige Li-Oxid-Granate.....	13
1.3 Dotierung mit Aluminium	16
1.3.1 Geiger et al. 2011 [17].....	17
1.3.2 Buschmann et al. 2011 [18].....	18
1.3.3 Düvel et al. 2012 [22].....	19
1.3.4 Hubaud et al. 2013 [23]	22
1.3.5 Rettenwander et al. 2014 [16].....	24
1.3.6 Vergleich der Aluminiumartikel.....	26
1.4 Dotierung mit Gallium.....	28
1.4.1 Wolfenstine et al. 2012 [25]	29
1.4.2 Howard et al. 2012 [26]	30
1.4.3 Shinawi und Janeck 2013 [27].....	31
1.4.4 Rettenwander et al. 2013 [28].....	32
1.4.5 Bernuy-Lopez et al. 2014 [29].....	34
1.4.6 Vergleich der Galliumartikel	36
1.5 Ziele dieser Arbeit	37
2 Methoden	38
2.1 Synthese.....	38
2.1.1 Einwaage und Homogenisierung	39
2.1.2 Verdichtung	41
2.1.3 Sinterung.....	43
2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	44
2.2.1 Röntgenbeugung.....	44
2.2.2 Pulverbeugung	44
2.2.3 verwendeter Messaufbau	46
2.3 Rasterelektronenmikroskopie	46
2.3.1 Linsensystem und Strahlerzeugung	46

2.3.2	Detektoren	46
2.3.3	verwendeter Messaufbau	47
2.4	Magnetresonanzspektroskopie.....	47
2.4.1	Kernquadrupolmoment	49
2.4.2	Drehung um den magischen Winkel (MAS).....	49
2.4.3	verwendete Messmethode.....	50
3	Ergebnisse.....	51
3.1	Mischreihen	51
3.2	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,2-x}$	52
3.2.1	Röntgenbeugung	52
3.3	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,3-x}$	53
3.3.1	Röntgenbeugung	53
3.3.2	Magnetresonanzspektroskopie.....	54
3.4	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,4-x}$	56
3.4.1	Röntgenbeugung	56
3.4.2	Magnetresonanzspektroskopie.....	57
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	60
3.5	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,5-x}$	62
3.5.1	Röntgenbeugung	62
3.5.2	Rasterelektronenmikroskopie	64
3.6	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,6-x}$	65
3.7	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,7-x}$	67
3.7.1	Röntgenbeugung.....	67
3.8	Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0,8-x}$	69
3.8.1	Röntgenbeugung	69
4	Diskussion	71
4.1	Platzpräferenz	71
4.2	Phasenstabilität und Löslichkeit von Al und Ga.....	75
4.3	Gitterparameter	76
4.4	Lithiumionen Beweglichkeit.....	77
5	Konklusion.....	79
6	Literaturquellen	80
7	Appendix - NMR	86
7.1	Kerndrehimpulsresonanz	86
7.1.1	Kerndrehimpuls	86
7.1.2	Wechselwirkung und Zemann-Aufspaltung	87
7.1.3	makroskopische Magnetisierung	96
7.1.4	kontinuierliches Messverfahren.....	97
7.1.5	Impulsmessverfahren.....	99
7.1.6	Signalverarbeitung.....	104

7.1.7	Linienverbreiterung	105
7.1.8	NMR-Spektren.....	106
7.1.9	zwei dimensionale NMR-Spektren	115
7.1.10	magischer Winkel (magic angle spinning)	120
7.1.11	Quadrupol-Kerne	120
7.1.12	Assymetrieparameter	122
8	Appendix - Proben Präparation REM	123
8.1	Schliffpräparation	123
8.1.1	Zusammenbau des Probenträgers	123
8.1.2	Erstellung des Schliffbildes	125

1 EINLEITUNG

1.1 Lithiumbatterien

Aufladbare Lithium-Batterien sind wichtige Energiequellen für eine Vielzahl von tragbaren Elektrogeräten. Des Weiteren wird die nächste Generation von elektrischen Automobilen mit Lithium-Zellen angetrieben werden. Daher sind schnelle Lithiumleiter für die Industrie von großer Bedeutung. Momentan werden in den Lithium-Batterien flüssige, polymerbasierte Elektrolyte verwendet, diese weisen aber eine Vielzahl an, wenn nicht auch potentiell gefährlichen, Nachteilen auf, wie Dendriten-Bildung, Auslaufen und Entzündbarkeit. Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen ist die Verwendung von Feststoffelektrolyten. Dabei stellte sich heraus, dass Lithiumoxid-*Granate* eine sehr hohe Lithiumionenleitfähigkeit zeigen und darüber hinaus thermisch, chemisch sowie elektrisch sehr stabil sind. [1], [2]

Lithiumbatterien sind momentan für die Speicherung elektrischer Energie sehr wichtig. Kathode und Anode sind durch die Elektrolytsubstanz getrennt. Die Anode besteht z. B. aus Graphit, das im geladenen Zustand Lithium eingelagert hat. Als Kathodenmaterial wird meistens ein Übergangsmetallschichtoxid, wie z.B. LiCoO_2 , verwendet. Der Nachteil dieses Materials ist unter anderem die niedrige Energiedichte, die geringen Ladezyklen und die Reaktion mit dem Elektrolyten. Der Elektrolyt dient hauptsächlich zur Separation der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit, hier wird meist in Polyethylene gelöstes LiBF_6 , LiPF_6 und LiCF_3SO_3 verwendet. [3], [4]

1.1.1 Feststoffelektrolyte

Feststoffelektrolyte ermöglichen unter anderem auch die Miniaturisierung von Batterien. Die wichtigsten Charakteristika dieses Elektrolyttypes sind: [3]

- Es ist eine Leitfähigkeit bis zu 10^{-2} S/cm theoretisch möglich. Die ionische Transferzahl ist fast 1, das heißt die Selbstentladung ist gehemmt und das Material ist fast ein ausschließlicher Ionenleiter. [3], [5], [6], [7]
- Die chemische Stabilität gegen die Einflüsse der Batteriekomponenten, wie Anode und Kathode ist gegeben. [3], [5], [6], [7]
- Die Produktionstechnik von dünnen Schichten ist möglich. [3], [5], [6], [7]
- Die Produktherstellung, die -verwendung und das -recycling ist umweltfreundlich. [3], [5], [6], [7]

Als alternative Elektrolyte zu LLZO kommen die folgenden Materialien in Frage:

- **LLT: $\text{La}_{(2/3)-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$** [3], [5], [6], [7], [8]
- **Li- β - Al_2O_3** [3], [5], [6], [7], [8]
- **Li_3N** [3], [5], [6], [7], [8]
- **Li_4SiO_4** [3], [5], [6], [7], [8]
- **$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$** [3], [5], [6], [7], [8]

Wobei LLT die höchste Ionenleitung von bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm erreichen kann. LLT hat aber einige Nachteile, wie schlechte chemische Stabilität mit Lithiummetall und Lithiumlegierungen, sowie eine hohe Korngrenzen- und Elektrodenimpedanz. [3], [8] Li_3N hat eine niedrige Elektrolysespannung von 0.44 V und löst sich dadurch leicht selbst auf. Li- β - Al_2O_3 ist anfällig für Feuchtigkeit und Kohlenstoffoxide und wird dadurch passiviert. Außerdem zeigt Li- β - Al_2O_3 eine richtungsabhängige Ionen-Leitfähigkeit. [3], [5], [6], [7], [8] Andere Granate wie z.B.: $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ oder $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ zeigen auch eine sehr hohe Ionen-Leitfähigkeit von bis zu 10^{-6} S/cm. [9], [10], [1]

Thangadurai et al. haben 2003 die hohe Leitfähigkeit der Granatstruktur bei den Strukturtypen $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ berichtet. Seit diesem Jahr sind die Publikationen bis ins Jahr 2013, also ein Jahrzehnt später kontinuierlich von 1 auf bis zu 30 pro Jahr angestiegen. [1] *Cussen et al.* haben 2010 eine Review-Arbeit über Lithium „stuffed“ Granate veröffentlicht. [3], [11]

1.2 Granate

Granate sind kubische Minerale und verwandte anorganische Verbindungen mit der allgemeinen Formel $X_3Y_2Z_3O_{12}$. Als Granate bezeichnet man also eine Klasse von Verbindungen, welche Struktur-ähnlich sind. Grundsätzlich ist Granat ein Metalloxid oder -fluorid. Über die Hälfte der Atome im Periodensystem kann in der Granatstruktur als Kation auftreten. Manche davon jedoch nur in synthetischen Granaten.

Die Granatstruktur wurde erstmals 1928 vom Kristallographen und Mineralogen **Georg Menzer** gelöst. Er löste die Struktur von Grossular-Granat ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) mit den damals verfügbaren Röntgenmethoden sowie von einigen der geläufigsten natürlichen Granaten. [12]

1.2.1 Granatstruktur

In dieser Arbeit geht es um synthetische Lithium-Lanthan-Zirkon-Oxid Granate (LLZO) mit der Formel $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ und mit der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}d$. Anhand dieses Vertreters der Granate soll nun die Struktur erläutert werden. [13]

Die Granatstruktur besitzt zwei Polymorphe-Modifikationen, eine kubische Hochtemperaturphase mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ und eine tetragonale Tieftemperaturphase mit der Raumgruppe $I4_1/acd$, die bei Raumtemperatur stabil ist. In der allgemeinen Granatformel $X_3Y_2Z_3O_{12}$ entspricht X einem Ion auf der $24c$ Position mit der Punktsymmetrie 222 (z. B.: La^{3+}), Y einem Ion auf der $16a$ Position mit der Punktsymmetrie $\bar{3}$ (z. B.: Zr^{4+}) und Z einem Ion auf der $24d$ Position mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$ (z. B.: Li^+). [13]

Die Granatstruktur besteht aus Ketten eckenverknüpfter ZO_4 -Tetraeder und YO_6 -Oktaeder (*Abbildung 1*). X ist von 8 Sauerstoffatomen umgeben und befindet sich in einem Dreieck-Dodekaeder. (Dies ist ein platonischer Körper mit 12 Dreiecken als Begrenzungsfläche. Man erhält ihn durch die Teilung der Würfelflächen in jeweils zwei Dreiecke (*Abbildung 2*.) [13]

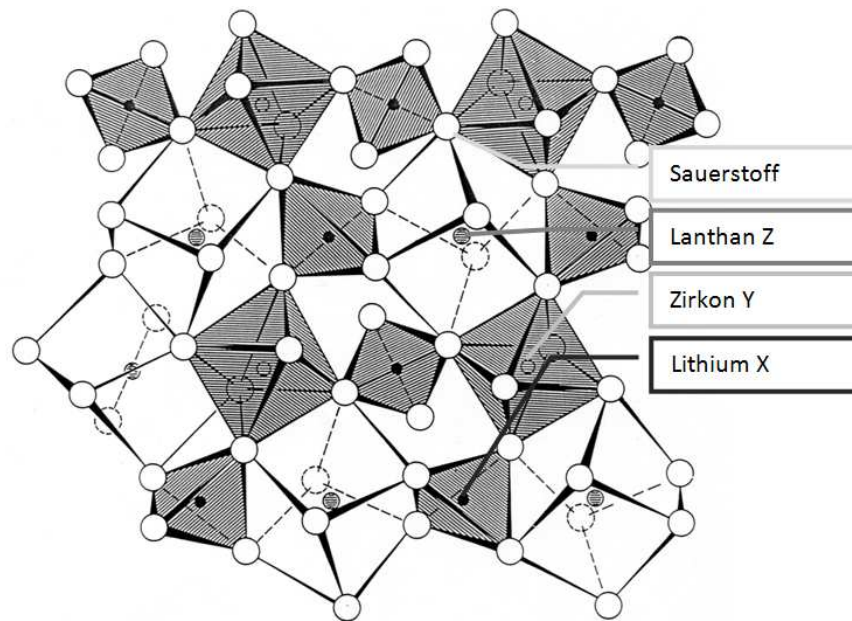


Abbildung 1: Skizze der Granatstruktur. Die XO_4 -Tetraedern und YO_6 Oktaedern sind schraffiert, die verzerrten Würfeln (Dreieck-Dodekaeder) sind durchsichtig. [13]

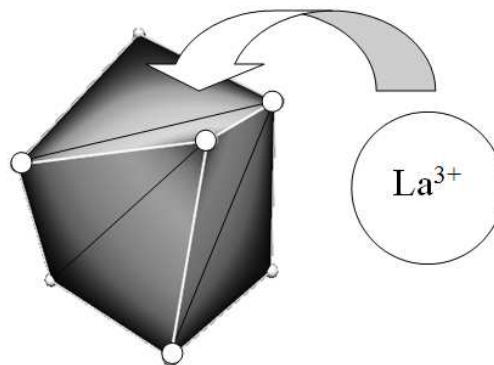


Abbildung 2: verzerrter Würfel, Dreieckdodekaeder

Abbildung 1 zeigt ein, zu einem gewissen Grad deformiertes, Gerüst aus Sauerstoffatomen, in das die Metallkationen eingelagert werden. Zirkon besetzt den Oktaederplatz Y (16a) und Lanthan den verzerrten Würfel X (24c). Li kann 3 verschiedene Gitterpositionen besetzen: die Tetraeder Z (24d), die Tetraeder (96h) und 6-fach koordinierte Positionen 48g (siehe auch *Abbildung 4*). Die Daten der in dieser Arbeit wichtigen Ionen sind in folgender *Tabelle 1* angegeben:

Tabelle 1: Radien der Ionen, welche für diese Arbeit von Bedeutung sind. Die Zahl in Klammer ist die Koordinationszahl des jeweiligen Elementes

Element	Oxidation-Stufe	Ionenradius [Å]
Lithium	+1	0.59 (4), 0.76 (6), 0.92 (8) [14]
Lanthan	+3	1.03 (6), 1.10 (7), 1.16 (8) [14]
Zirkonium	+4	0.59 (4), 0.66 (5), 0.72 (6) [14]
Sauerstoff	-2	1.38 (4), 1.40 (6), 1.42 (8) [14]
Aluminium	+3	0.39 (4), 0.48 (5) 0.53 (6) [14]
Gallium	+3	0.47 (4), 0.55 (5) 0.62 (6) [14]

In der nachfolgenden *Abbildung 3* sind die Positionen der Elemente aus *Tabelle 1* im Periodensystem eingezeichnet:

The periodic table shows the following elements highlighted in grey: H (1.008), Li (6.022), Be (9.012), B (10.811), C (12.011), N (14.007), O (15.999), F (18.998), Ne (20.183), Na (22.990), Mg (24.312), Al (26.982), Si (28.086), P (30.974), S (32.064), Cl (35.453), Ar (39.948), K (39.102), Ca (40.08), Sc (44.956), Ti (47.88), V (50.942), Cr (51.996), Mn (54.938), Fe (55.847), Co (58.933), Ni (58.69), Cu (63.54), Zn (65.37), Ga (69.72), Ge (72.59), As (74.922), Se (78.96), Br (79.909), Kr (83.80), Rb (85.47), Sr (87.62), Y (88.905), Zr (91.22), Nb (92.906), Mo (95.94), Tc (99), Ru (101.07), Rh (102.91), Pd (106.42), Ag (107.87), Cd (112.40), In (114.82), Sn (118.69), Sb (121.75), Te (127.60), I (126.90), Xe (131.30), Cs (132.91), Ba (137.34), Hf (178.49), Ta (180.95), W (183.85), Re (186.2), Os (190.2), Ir (192.2), Pt (195.09), Au (196.97), Hg (200.59), Tl (204.38), Pb (209.17), Bi (208.98), Po (210), At (210), Rn (222), Fr (223), Ra (226), La (138.91), Ce (140.12), Pr (140.91), Nd (144.24), Pm (145), Sm (150.36), Eu (151.96), Gd (157.25), Tb (158.93), Dy (162.50), Ho (164.93), Er (167.26), Tm (168.93), Yb (173.04), Lu (174.97), Ac (227), Th (232.04), Pa (231), U (238.03), Np (237), Pu (242), Am (243), Cm (247), Bk (249), Cf (251), Es (254), Fm (253), Md (256), No (253), Lr (257).

Abbildung 3: Positionen der Elemente im Periodensystem, welche für LLZO als schnellen Lithiumionenleiter von Bedeutung sind. (Kratzel et al.)

1.2.2 wichtige Li-Oxid-Granate

Die kubische Phase hat die Raumgruppe $Ia\bar{3}d$, während die tetragonale Phase in der Raumgruppe $I4_1/acd$ kristallisiert. In der kubischen Granatzelle sitzen die Sauerstoffatomen auf den allgemeinen Lagen $96h$ und die Kationen auf den speziellen Lagen: X auf $24c$ (La^{3+}), Y auf $16a$ (Zr^{4+}) und Z auf $24d$ (Li^+). Um den notwendigen Ladungsausgleich zu gewährleisten, müssen zusätzliche Li-Ionen eingebaut werden, die zusätzliche spezielle Lagen besetzen: $48g$ und $96h$. Dies wurde durch Neutronen- und Röntgenbeugung soweit bestätigt. [15] $24d$ -Tetraeder, $96h$ -Tetraeder und $48g$ -Oktaeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk von

Kanälen für die Diffusion der Li-Ionen, d.h. für die Li-Ionenleitung (siehe *Abbildung 4*). Also hat man es meistens mit Lithium-, „überfüllten“ Granaten zu tun, die einen Li-Gehalt von 4, 5, 6 oder 7 Li pfu haben. Diese bezeichnet man dann eben als „stuffed“/„gestopft“. Die partielle Besetzung aller drei Plätze führt zu Unordnung und Leerstellen, wobei letzteres für Lithiumdiffusion in Festkörpern notwendig ist. Ein sehr hoher Lithiumgehalt bedeutet nicht unbedingt eine hohe Leitfähigkeit.

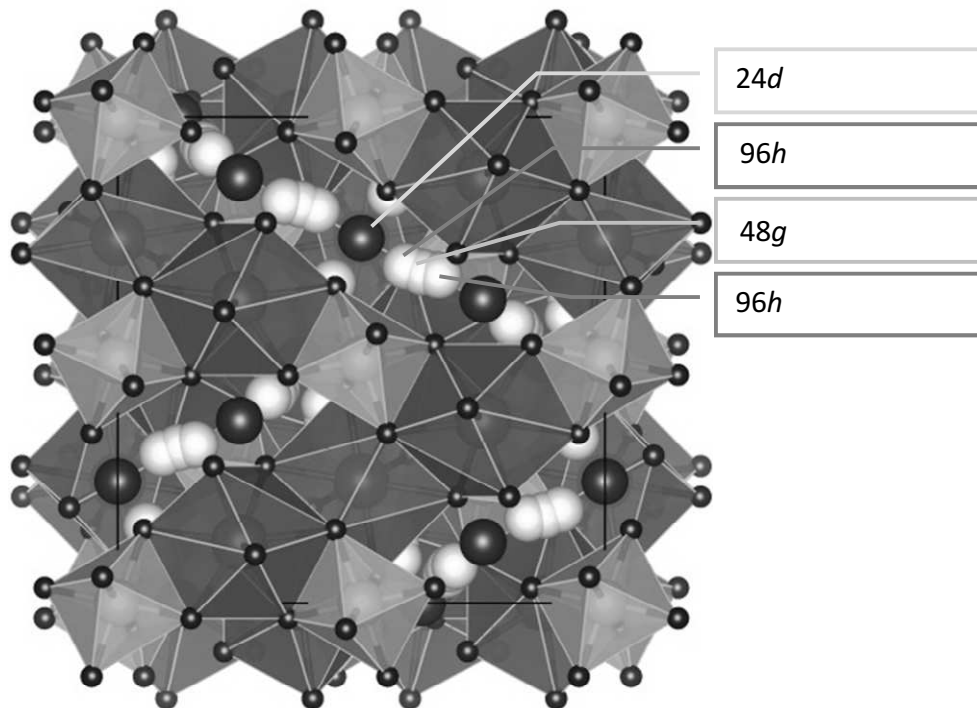


Abbildung 4: Projektion der Granatstruktur: die großen Kugeln stellen die Lithiumpositionen 24d, 96h und 48g dar. [16]

Der Lithiumgehalt auf den Punktlagen kann je nach Lanthangehalt variieren. Durch gezielten Einbau verschiedener Ionen kann man unterschiedlich „gestopfte“ Granate erzeugen. Eine kurze Auflistung mit Berücksichtigung der Struktur folgt jetzt. Dabei wird je nach Lithiumanteil in Gruppen eingeteilt:

- **Li₃-Phasen:** $\text{Li}_3\{\text{Y,Pr,Nd,Sm-Lu}\}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ [3]
- **Li₅-Phasen:** $\text{Li}_5\text{La}_3\{\text{Nb,Ta,Sb,Bi,In}\}_2\text{O}_{12}$ [3]
- **Li₆-Phasen:** $\text{Li}_6\{\text{Mg,Ca,Sr,Ba}\}\text{La}_1\{\text{Nb,Ta}\}\text{O}_{12}$ [3]
- **Li₇-Phasen:** $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO):

Diese Phase ist für diese Arbeit wichtig. *Geiger et al.* [17] und *Buschmann et al.* [18] haben 2011 die Stabilisierung der kubischen Phase bei Zimmertemperatur durch den Einbau von Aluminium festgestellt. In der kubischen Phase sind die Positionen 24d, 96h und 48g statistisch jeweils zu

rund 1/3 mit Lithium besetzt. Eine Besetzungsverteilung für die aufgezählten Granate sowie deren Leitfähigkeit liefert *Abbildung 5*. [3]

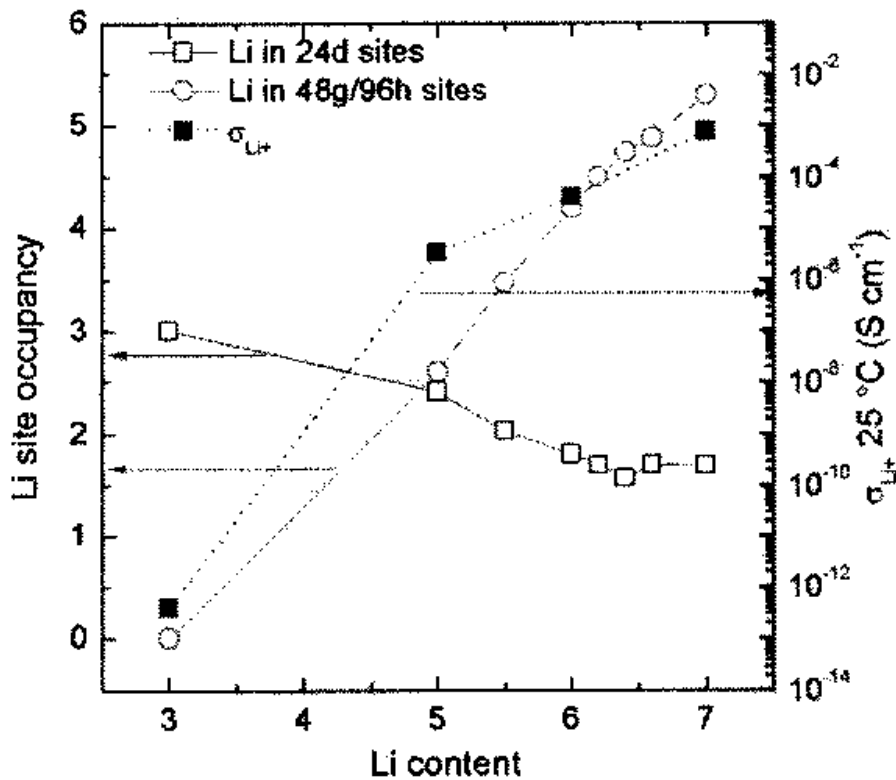


Abbildung 5: Lithiumbesetzung in verschiedenen Granaten mit steigendem Lithiumgehalt. Je höher die Besetzung von 96h/48g anstatt von 24d ist (Ordinate links), desto höher wird der Lithiumgehalt (Abszisse) und die Leitfähigkeit (Ordinate rechts). [3], [19], [20], [21]

Wie bereits erwähnt, lässt sich die kubische Phase durch Dotierungsatome wie Aluminium stabilisieren. Dies ist auch mit Gallium möglich. Dazu werden im Folgenden die wichtigsten Arbeiten über die Dotierung mit Aluminium und Gallium zusammengefasst.

1.3 Dotierung mit Aluminium

*In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Arbeiten über die Dotierung mit Aluminium zusammengefasst. Der Fokus liegt auf den verwendeten Syntheserouten und den untersuchten kristallchemischen Eigenschaften. Bei den relevanten Arbeiten handelt es sich um **Geiger et. al**, 2011 [17], (1.3.1), **Buschmann et. al**, 2011 [18], (1.3.2), **Düvel et. al**, 2012 [22], (1.3.3), **Hubaud et. al**, 2013 [23], (1.3.4) und **Rettenwander et. al**, 2014 [16], (1.3.5).*

1.3.1 Geiger et al. 2011 [17]

Al dotierte LLZO Proben werden zunächst durch Sintern von LiCO_3 bei 573 K und der Oxide La_2O_3 und ZrO_2 bei 1273 K in Keramik-Tiegeln sowie durch anschließendes Sintern einer Tablette im stöchiometrischen Verhältnis bei 1073 K hergestellt. Nach erneutem Mahlen wird eine Tablette gepresst und diese bei Temperaturen zwischen 1173 K und 1373 K in Platin- oder Goldkapseln gesintert. Die Mikrosonden Analysen der LLZO Körner weisen Al_2O_3 auf, welches höchstwahrscheinlich durch ein korrosives Gemisch aus LiOH und Li_2CO_3 aus dem Tiegel gelöst wurde, in die Probe diffundierte und zur Stabilisierung der kubischen Phase führte. An den Korngrenzen der Granate werden LaAlO_3 Phasen gefunden. [17]

Die kristallographische Verteilung der Ionen Al^{3+} wurde mit ^{27}Al MAS NMR und ^{27}Al MQMAS NMR untersucht. Die Resonanz bei 11.8 ppm wurde einem 6-fach koordinierten Aluminium in der Nebenphase LaAlO_3 zugeordnet. Die Resonanz bei 68-70 ppm wird aufgrund des niedrigen Asymmetrieparameters ($\eta = 0.0 - 0.1$) dem Aluminium auf der Tetraederposition (24d) zugeordnet. Die Resonanz bei höherer Frequenz, 78-81 ppm, wird des sehr großen Asymmetrieparameters ($\eta = 0.7$) der 96h Position zugeordnet. Die NMR-Spektren und die NMR Parameter sind *Abbildung 6* und *Tabelle 2* dargestellt. [17]

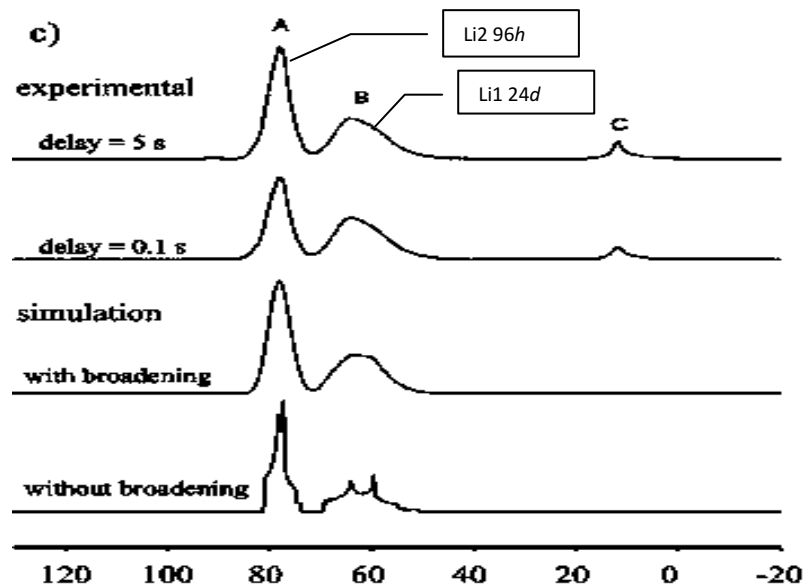


Abbildung 6: ^{27}Al MAS NMR Messungen von Geiger et al. [17]

Tabelle 2: Zuordnung der NMR-Signale von Geiger et al. [17]

Position	Phase	δ^* [ppm]	C_Q^{**}	η_Q^{***}
6-fach	LaAlO ₃	-	-	
24d	LLZO-Granat	68	5.0-5.2	0.0-0.1
96h	LLZO-Granat	81	3.3	0.7

*chemische Verschiebung; **Quadrupolkopplungskonstante; ***Asymmetrieparameter

Die Ionendynamik des Lithiums wurde mit ⁶Li NMR sowie ⁷Li NMR untersucht. Dabei kann beobachtet werden, dass nur eine breitere Resonanz im ⁷Li MAS NMR, sowie eine schmalere im ⁶Li MAS NMR auftritt. [17]

1.3.2 Buschmann et al. 2011 [18]

Die Synthese von LLZO mit 0.0 wt-%, 0.5 wt-% und 0.9 wt-% Aluminium wird mit Oxiden und Karbonaten in mehreren Temperaturbehandlungsschritten unter Verwendung eines Al-freien Probenträgers bzw. eines Al₂O₃ Probenträgers durchgeführt. Bei einem Gehalt von 0.5 Gewichtsprozent Al₂O₃ werden die kubische sowie die tetragonale Phase in einem Gemisch erhalten. Ab 0.9 %-wt Al³⁺ ist LLZO rein kubisch. [18]

Die kristallographische Position von Al³⁺ wird mittels ²⁷Al MAS NMR bestimmt, siehe *Abbildung 7 (l)*. Die Resonanz bei 12 ppm wird dem Aluminium in der Nebenphase LaAlO₃ zugeordnet, welche beim Sintern entsteht. Die Resonanz bei 62-64 ppm wird der 24d Position und die Resonanz bei 78-79 ppm einer weiteren nicht näher spezifizierten vierfach koordinierten Position zugeordnet. 70% des Aluminiums befinden sich in der 24d Position. [18]

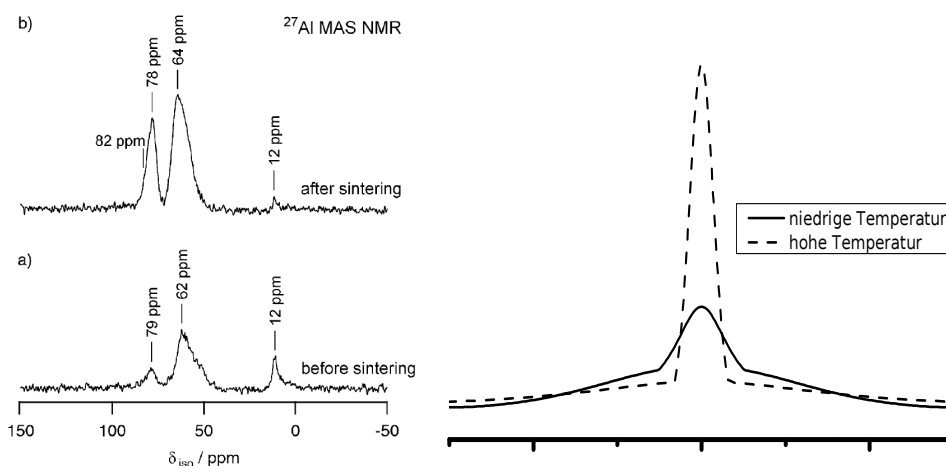


Abbildung 7: (l): ²⁷Al MAS NMR Spektren; (r): Gestalt der NMR Resonanz bei 173K und 253K [18]

Die Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme der Probe mit 0.9 wt-% Aluminium mit Hilfe der Rietveldmethode ergab einen Anteil von 1.8 wt-% Lithiumkarbonat. Die Residuen der berechneten Röntgendiffraktogramme konnten durch Aluminium an der $24d$ Stelle nicht verbessert werden. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Erhöhung des atomaren Verschiebungsparameters von Lithium auf $24d$ um 70% und von Lithium auf $96h$ um 50%. Dies ist ein Anzeichen für eine dynamische Ordnung die mit der statischen überlagert. In den Precession-Elektronenbeugungsdiagrammen ist eine Anomalie zu erkennen; diese Anomalie kann durch den hohen atomaren Verschiebungsparameter der Lithiumatome verursacht worden sein. Die Mobilität der Li-Ionen wird durch ^6Li NMR-Spektroskopie bestätigt. Die Resonanz zeigt starke Erhöhung des Lorentz-förmigen Anteils in der Linienform mit zunehmender Temperatur (*Abbildung 7 (r)*). Die ionische sowie elektronische Leitfähigkeit von mit 0.9 wt-% Al-dotiertem LLZO wurde mit AC/DC-Impedanzspektroskopie bestimmt. Aus dem Arrheniusplot wurde die Aktivierungsenergie der Lithiumdiffusion bestimmt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3* aufgelistet. [18]

Tabelle 3: Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten [18]

Aluminium [wt-%]	Aktivierungs- energie [eV]	ionische Leitfähigkeit [S/cm]	elektronische Leitfähigkeit [S/cm]	Transfer- zahl
0.5	0.34	-	-	-
0.9	0.34	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-12}$	1
0.0	0.49	-	-	-

Aus den Daten kann man eine fast ausschließliche Ionenleitung, sowie eine sehr günstige Aktivierungsenergie der Diffusion erkennen. (Die ionische Transferzahl ist rund 1 in *Tabelle 3*) [18]

1.3.3 Düvel et al. 2012 [22]

Die erhöhte Symmetrie der kubischen Phase ist nicht der alleinige Grund für die höhere Leitfähigkeit. Die Erhöhung der Leitfähigkeit wird auch durch die im Gitter entstehenden Leerstellen bei der Dotierung erreicht. [22], [24]

Es wird eine „weiche“ Synthese durchgeführt. Das bedeutet es wird die Methode des Hochenergiekugelmahlens benutzt. Dabei können relativ niedrige Synthesetemperaturen von 773 K oder 873 K verwendet werden, wodurch kein Lithium abdampft. Synthetisiert werden insgesamt 3 Versuchs-Reihen mit der in der *Tabelle 4* angegebenen Zusammensetzung. [20]

Tabelle 4: Zusammensetzung der von Düvel et al. synthetisierten Reihen [22]

Reihe	Zusammensetzung	Aluminiumanteile
A	$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20$
B	$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 0.75 \text{Li}_2\text{O}$	$x = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20$
C	$\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 1.25 \text{Li}_2\text{O}$	$x = 0.010, 0.20, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80$

Beim Einbau von Aluminium kommt es zu einem **aliovalenten** und einem **gemischten Dotierungsmechanismus**. Unter dem **aliovalenten Dotierungsmechanismus** versteht man den Austausch von 3 Lithium Atomen gegen ein Aluminiumatom der Art: $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Li}^+$. In *Abbildung 8 (o) links* sieht man die erste Syntheserieihe (Reihe A). – Bei $x = 0.20$ Aluminium deuten breite Peaks in den Röntgenbeugungsdiagrammen auf eine tetragonale Phase hin, bei höheren Werten bildet sich als Nebenphase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Die Nebenphase LaAlO_3 bildet sich bei einem Anteil von $x = 0.80$, und die Nebenphase LiAlO_2 bei einem Anteil von $x = 0.60$. Der Peak bei **64 ppm** in den NMR-Spektren in *Abbildung 8 (o) rechts* wird dem **aliovalenten Dotierungsmechanismus** zugeordnet. Untermuert wird dies durch die Abnahme seiner Intensität, sobald sich Aluminium-haltige Nebenphasen ausbilden. [22]

In *Abbildung 8 (o) rechts* wird die Resonanz bei **78 ppm** dem gemischten Dotierungsmechanismus $\text{La}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ zugeordnet. Während die Resonanz bei **82 ppm** durch den gemischten Dotierungsmechanismus $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ erzeugt wird. Man erkennt in *Abbildung 8 (o) rechts* eine Zunahme der Peakintensitäten bei 78 und 82 ppm, sobald Nebenphasen den Granat an Lanthan und Zirkon abreichern. Dadurch konnte auf den gemischten Dotierungsmechanismus geschlossen werden. Die Resonanz bei 11-12 ppm wird der Nebenphase LaAlO_3 zugeordnet. Die Resonanz bei 93 ppm wird nicht der Nebenphase $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ zugeordnet, sondern einer unbekanntem Position im Granaten. [22]

Durch einen besseren Kontakt beim Hochenergiekugelmahlen durch das zusätzliche Li_2O wurden die Reihen B und C phasenreiner erhalten (*Abbildung 8 (m) und (u) links*). Bei Reihe B ist der Intensitätswechsel der Peaks bei 78 und 82 ppm von bei einer Erhöhung des Aluminiumanteils von $x = 1.00$ auf $x = 1.20$ interessant (*Abbildung 8 (m)*). [22]

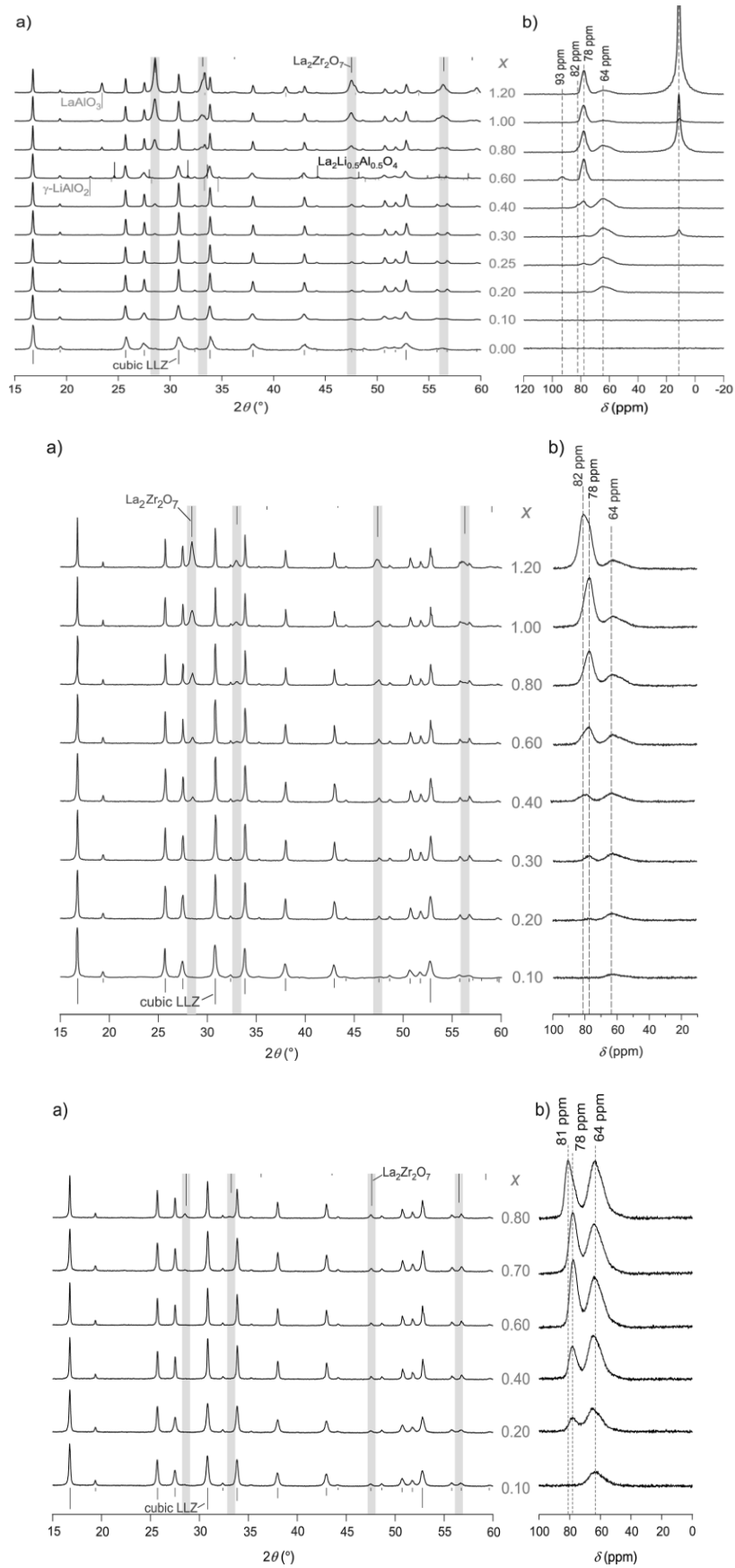


Abbildung 8: (l): Röntgenbeugungsdiagramme;(r): NMR-Spektren der Reihe A (o), Reihe B (m) und Reihe C (u) [22]

Die Granatstruktur kann als Gitter und als ein See von Li^+ -Atomen gedeutet werden. Der aliovalente Dotierungsmechanismus beeinflusst das Gitter weniger, weil er nur Lithium ersetzt; im Kontrast dazu beeinflusst der gemischte Dotierungsmechanismus das Gitter stärker weil er Zirkon und Lanthan ersetzt. [22]

Trägt man die Halbwärtsbreite des ^7Li NMR gegen die NMR Messtemperatur auf so erhält man ein MN-Diagramm. Am Wendepunkt kann man die Lithiumsprungrate ablesen. Man kann dann die Proben in schnelle (niedriges T_{MN}) und langsame (hohes T_{MN}) Ionenleiter einteilen und feststellen, dass die schnellen Leiter einen intensiveren Peak bei 81 ppm haben, während die langsamen einen höheren Peak bei 78 ppm aufwiesen. [22]

1.3.4 Hubaud et al. 2013 [23]

Hubaud et. al beschreiben zum ersten Mal den Mechanismus des Einbaus von Aluminium in die kubische Phase aus der Verbindung Li_5AlO_4 . Der Einbau und die Ionendynamik werden mit ^{27}Al MAS NMR und Röntgenbeugung untersucht. [23]

Dazu führen die Autoren nasschemische Synthesen auf Stickstoffbasis durch (Metallnitrate und Zitronensäure als Komplexbildner). Die Untersuchungen starten mit einer LLZO Probe mit 0.3 Gew.% Aluminium. Am Anfang sind die Nebenphase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sowie diverse amorphe Aluminium-haltige Phasen an den Korngrenzen neben der eigentlichen Granatphase präsent; letzteres ist am breiten Hintergrund im 0-Stunden-Spektrum zwischen 100 und 70 ppm in *Abbildung 9 (l)* zu erkennen. Danach wird für verschiedenlange Zeiten bei 850°C rekristallisiert: 1 Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden, 9 Stunden, 16 Stunden und 25 Stunden (*Abbildung 9*). [23]

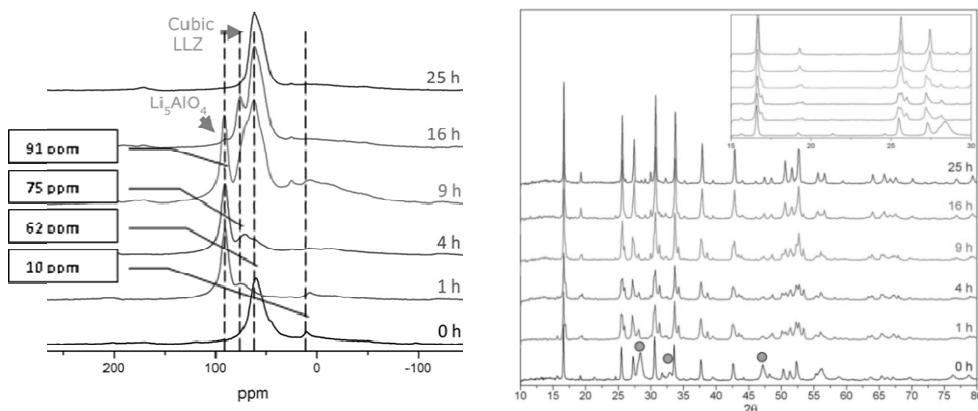


Abbildung 9: (l) NMR Messungen von *Hubaud et al.*; (r) XRPD-Messungen von *Hubaud et al.*. Die Peaks der $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Nebenphase im XRPD (r) sind rund markiert. [23]

Wie aus *Abbildung 9 (r)* ersichtlich kommt es nach verschiedenen Zeiten zu bestimmten Phasenumwandlungen. In *Abbildung 9 (l)* lässt sich eine kubische Ausgangsphase und eine LaAlO_3 Nebenphase durch das Auftreten der Peaks bei 62 und 10 ppm für die Rekristallisationszeit von 0 Stunden erkennen. Zu dieser Zeit ist das Aluminium nicht komplett in den Granat eingebaut, aber es herrscht offenbar trotzdem überwiegend die kubische Struktur vor. Dies bestätigt auch der XRD Verlauf in *Abbildung 9 (r)*.¹ Nun treten folgende Ereignisse ein: [23]

- Nach einer Rekristallisation von 1 bzw. 4 Stunden entstehen Peaks bei 75 ppm und 91 ppm. Die Resonanz bei **91 ppm** wird der **Precursorphase Li_5AlO_4** zugeschrieben, während die **75 ppm** Resonanz offenbar durch Aluminium in der **tetragonalen LLZO Phase** erzeugt wird. (Die XRD Daten dieser Rekristallisationszeiten zeigen die für die tetragonale Phase typische Peakaufspaltung. - *Abbildung 9 (r)*) [21]
- Nach 9, 16 und 25 Stunden verschwinden die Resonanzen bei 75 und 91 ppm zu Gunsten der neu gebildeten Resonanz bei **62 ppm**. Das Aluminium baut sich also langsam von der Precursorphase in die $24d$ Position des Granats ein. Bemerkenswert ist auch das einhergehende Verschwinden des Untergrundes. [23]

Eine durchgeführte ^{27}Al MQ MAS NMR Messung gibt weiteren Aufschluss auf den Einbau des Aluminiums. Die Darstellung in einem zweidimensionalen Frequenzdiagramm „zerlegt“ den Peak bei 62 ppm in eine Resonanz bei 68.4 ppm ($\eta_Q = 0.4$, $C_Q = 4.8$) und 73.5 ppm ($\eta_Q = 0.13$, $C_Q = 6.9$). Der Aluminiueinbau ist abgeschlossen, sobald sich ein Gleichgewicht in der Aluminiumverteilung im Granat gebildet hat. Davor hat man aber meistens verschiedene kubische Phasen, die sich leicht durch ihre Gitterparameter unterscheiden. Dies wurde als Grund für die zwei NMR-Resonanzen der $24d$ -Position angenommen. Hochauflösende Röntgenbeugungsmessungen untermauern diese These weiter, weil drei verschiedene kubische Phasen entdeckt wurden. Die Gitterparameter dieser Phasen folgen in *Tabelle 5*. [23]

Tabelle 5: Gitterparameter der kubischen Phasen [23]

Nummer	Gitterparameter
1	13.064 Å
2	13.048 Å
3	13.016 Å

¹ Man sieht sehr breite Peaks, also könnte man einfach auf eine Mischung von kubischer und tetragonaler Phase schließen. Welche vorherrscht ist schwer zu sagen.

1.3.5 Rettenwander et al. 2014 [16]

Rettenwander et al. versuchen die Position des Aluminiums in der LLZO-Struktur mit DFT-Methoden fest zu stellen. Die NMR Resonanzen in den Bereichen 64-68 ppm, sowie 78-82 ppm, werden in der Literatur widersprüchlich zu Koordinationsumgebungen gerechnet und sollten eindeutig zugeordnet werden. [16]

Die energetisch günstigste Position von Aluminium in LLZO ist die $24d$ -Position. Aluminium kann auch auf die spezielle $96h$ -Position verschoben werden. Das Aluminium an der $96h$ Stelle ist vierfach koordiniert. Mittels DFT-Rechenmethoden wird die Platzbelegung des Aluminiums im schnellen Lithiumionenleiter der kubischen Struktur $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_3\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ untersucht. Der Vergleich von ^{27}Al MAS NMR Resonanzen zeigt, dass Aluminium die tetraedrisch koordinierte $24d$ Position und die vierfach koordinierte $96h$ Position besetzt. Die Platzenergien für die Aluminiumionen, die leicht vom Zentrum der kristallographischen Positionen ($24d$ und $96h$) verschoben sind, sind ähnlich und führen zu einer Verteilung von leicht verschiedenen lokalen Sauerstoffumgebungen. Deshalb werden breite ^{27}Al MAS NMR Resonanzen beobachtet, welche durch verschiedene isotrope chemische Verschiebungen sowie Quadrupol-Kopplungskonstanten hervorgerufen werden. Aus energetischer Sicht gibt es einen Beweis, dass Aluminium auch $48g$ Position besetzen könnte. Eine entsprechende Resonanz ist in der NMR-Spektroskopie noch nicht beobachtet worden. [16]

In der nachfolgenden *Abbildung 10* werden die Energieverteilungen der einzelnen Koordinationsumgebungen dargestellt.

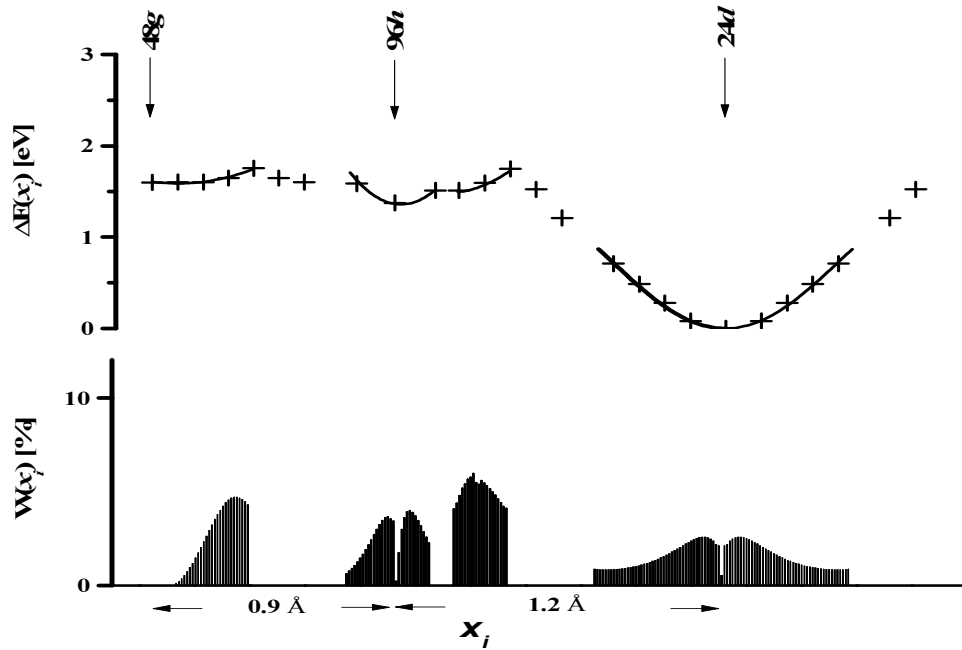


Abbildung 10: Besetzungswahrscheinlichkeit und Energieverteilung bei 273K Für die berechneten Stellen ($24d$, $48g$ und $96h$) werden eine Energieverteilung und die daraus erreichte Besetzungsdichte angegeben. Die Energiedifferenz bezieht sich immer auf die geringste Energie der $24d$ -Position. Die Verteilungsdichte bezieht sich auf die Achse von $48g$ - $96h$ bzw. $96h$ - $24d$. [16]

Man erkennt eine symmetrische Verteilung des Al^{3+} für die Positionen $48g$ (hier wird nur eine Symmetriehälfte geplottet.) und $24d$. Al^{3+} auf der Stelle $96h$ ist asymmetrisch verteilt. Aluminium hat auf der $24d$ -Position den stabilsten Zustand gefolgt von der $96h$ - bzw. $48g$ -Position. So ist die letzte Position ($48g$) wahrscheinlich instabil, weil sie die höchste potentielle Energie hat. Die $16a$ und $24c$ Stellen haben noch höhere potentielle Energien, sind aber in *Abbildung 10* nicht eingezeichnet. [16]

1.3.6 Vergleich der Aluminiumartikel

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Aluminium an den $24d$ und $96h$ Positionen vierfach koordiniert wird und die Verzerrung des Koordinations- Tetraeders jeweils unterschiedliche Resonanzen und Asymmetrieparameter (η) erzeugen kann. Für die $24d$ Stelle, also die Resonanz bei 64-68 ppm, liegt der Asymmetrieparameter bei 0.1-0.4. Für Die $96h$ Stelle, also die Resonanz bei 78-82 ppm kann dieser Parameter zwischen 0.24 und 0.94 liegen. [16] Der Peak bei 10-12 ppm wird der Nebenphase LaAlO_3 zugeordnet [17]. Beide Resonanzen zeigen eigentlich Quadrupolaufspaltung und je nachdem welche Position in den Vordergrund tritt kann sich die Leitfähigkeit erhöhen oder erniedrigen. [22] Unklar ist die Zuordnung des Peaks bei 90-92 ppm. – *Düvel et al.* sprechen von einer unbekannt Position im Granat, *Hubaud et al.* von der Nebenphase Li_5AlO_4 .

In nachfolgender *Abbildung 11* sind die verschiedenen NMR-Spektren Ergebnisse der einzelnen Arbeiten zusammengestellt:

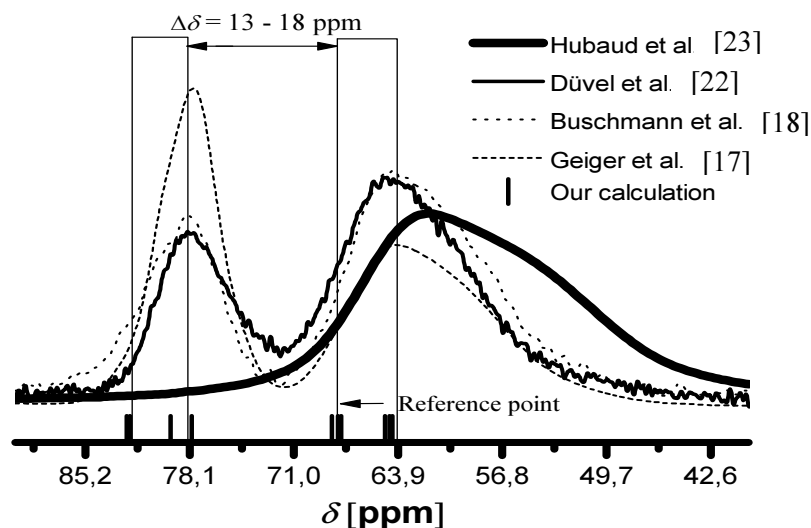


Abbildung 11: Ergebnisse der unterschiedlichen Arbeiten [16]

Zusammenfassend stimmen die gemessenen Resonanzen für die $24d$ und die $96h$ Stellen mit den berechneten gut überein. Die unterschiedlichen Energien der unterschiedlichen Umgebungen erzeugen daher verschiedene Feldgradientensensoren, welche sich durch unterschiedliche Quadrupolkonstanten und Asymmetrieparameter (η) (Definition, siehe *Gleichung 1*) auszeichnen. Dadurch kann je nach **Temperatur**, **Synthesebedingung** und **Aluminiumgehalt** eine gewisse Resonanz in den Vordergrund treten. Damit sitzen die Aluminiumatome

auf leicht verschiedenen Positionen an den $24d$ und $96h$ Stellen. Aber die Besetzung der $48g$ Position wurde nicht experimentell nachgewiesen. Die Berechnungen und Daten der jeweiligen Autoren sind in *Tabelle 6* aufgelistet: [16]

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \dots \text{Quadrupolkopplungskonste}$$

h ... Plankkonstante
 e ... Elementarladung
 Q ... Quadrupolmoment

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \dots \text{Asymetrieparameter}$$

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \dots \text{diag. Feldgradiententensor}$$

Gleichung 1

Tabelle 6: Vergleich der Daten aller Autoren und der Berechnungen von *Rettenwander et al.*

	δ [ppm]	η_Q	C_Q	Zuordnung
Geiger et al.	68	0.0-0.1	5.0-5.2	$24d$
Geiger et al.	81	0.7	3.3	$96h$
Buschmann et al.	-	-	-	-
Düvel et al.	-	-	-	-
Hubaud et al.*	68.4 (62)	0.4	4.9	$24d$
Hubaud et al.*	73.5	0.13	6.9	$24d$
Rettenwander et al.	64-68	0.1	-08	$24d$
Rettenwander et al.	78-82	0.24-0.94	1.3-3.3	$96h$

*Bei *Hubaud et al.* ist nicht klar was im zwei dimensionalen NMR wirklich gemessen wird. Die Resonanzen könnten zur $24d$ -Stelle alleine gehören, oder zu zwei verschiedenen Stellen.

1.4 Dotierung mit Gallium

Die Autoren *Wolfenstine et al.*, 2011 [25], *Howard et al.*, 2012 [25], *Shinawi und Janek*, 2013 [26], *Rettenwander et al.*, 2014 [27] und *Bernuy-Lopez et al.*, 2014 [28] haben sich mit der Dotierung durch Gallium beschäftigt. Gallium ist isoelektronisch zu Aluminium und steht im Periodensystem genau darunter. Deshalb fiel die Auswahl der Ko-Dotierung auf Gallium.

1.4.1 Wolfenstine et al. 2012 [25]

Galliumdotierung des Granat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ kann ebenfalls zur Stabilisierung der kubischen Phase bei Raumtemperatur führen. Zusätzlich kann dadurch eine hohe relative Dichte und eine hohe Lithiumleitfähigkeit bei Raumtemperatur erreicht werden. Kubische $\text{Li}_{6,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,25}\text{O}_{12}$ Pulver werden durch Ko-Fällung aus Nitraten synthetisiert und durch Heißpressen in Tabletten mit einer relativen Dichte von 91% geformt. Die gesamte Lithiumleitung ist $3.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm, während die elektronische Leitung bei $7.1 \cdot 10^{-8}$ S/cm liegt. Proben gleicher Korngröße und relativer Dichte erreichen bei Galliumdotierung eine leicht höhere Leitfähigkeit als Proben mit derselben Menge an Aluminiumdotierung. Dieser Effekt kann möglicherweise durch die Größen-bedingte andere Platzverteilung des Galliums erklärt werden. [25], [30]

Der Einbau von Übergangsmetallen, wie z. B. Niob als Ersatz für Zirkon, kann sich schlecht auf die gesamte Leitfähigkeit auswirken, weil sich durch die verschiedenen Oxidationsstufen möglicherweise die ausschließliche Ionenleitung in eine kombinierte ionische und elektronische Leitfähigkeit umwandelt. [25] Weil es größer ist, sollte das Gallium den Gitterparameter stärker als das Aluminium erhöhen. Gallium fungiert zusätzlich als Sinterhilfe, und man erhält dadurch eine hohe relative Dichte² von rund 91%. [25]

Bei der morphologischen Untersuchung der Probe zeigten sich die meisten Poren zwischen den Körnern. Es gibt keine Poren, welche in den Körnern selbst liegen. Bruchlinien ziehen sich aber durch die Körner hindurch und dies deutet eine hohe Pressung der Korngrenzen an, was zu einer hohen Korngrenzenleitfähigkeit führen könnte. Im Impedanzplot ist nur eine Linie mit einer Neigung von 45° zu erkennen; dies deutet in Übereinkunft mit anderen Autoren [31] auf ein fast vollständiges Verschwinden des Korngrenzenwiderstandes hin. Die Ionenleitfähigkeit liegt bei $2.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm, die elektronische Leitfähigkeit liegt bei $7.1 \cdot 10^{-8}$ S/cm. Dadurch ergibt sich eine Ionen transportzahl von 1 und damit ist das Material ein fast ausschließlicher Ionenleiter.³ [25]

Um die Leitfähigkeit zwischen Aluminium und Gallium zu vergleichen werden die Messungen auf die Korngrößen und die Porosität der einzelnen Proben

² Die relative Dichte ist der Quotient aus der geometrisch ermittelten Dichte(Probengeometrie und Gewicht) und der Dichte der Elementarzelle.

³ Die Ionen transportzahl ist die ionische Leitfähigkeit geteilt dividiert durch die Summe von elektrischer und ionischer Leitfähigkeit.

normiert.⁴ Klarer weißer wird ein gleicher Anteil an Aluminium und Gallium verwendet. Es resultiert eine leicht erhöhte Leitfähigkeit bei Galliumdotierung. Dies kann dann höchstwahrscheinlich durch die geringere Besetzung der $24d$ -Stelle durch das Gallium, sowie die größere Weitung des Gitters durch die größeren Galliumionen, begründet werden. [25]

1.4.2 Howard et al. 2012 [26]

Die synthetisierte Verbindung $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{12}$ wird durch Gallium in der kubischen Phase stabilisiert. In einer Referenzprobe ohne Gallium wird im XRPD-Diagramm aufgrund der Peakaufspaltung auf die tetragonale Symmetrie geschlossen. [26] Im ^{71}Ga MAS NMR-Spektrum beobachtet man eine Resonanz bei 221 ppm, die dem Gallium auf der $96h$ -Position zugeordnet wird. (Abbildung 12).

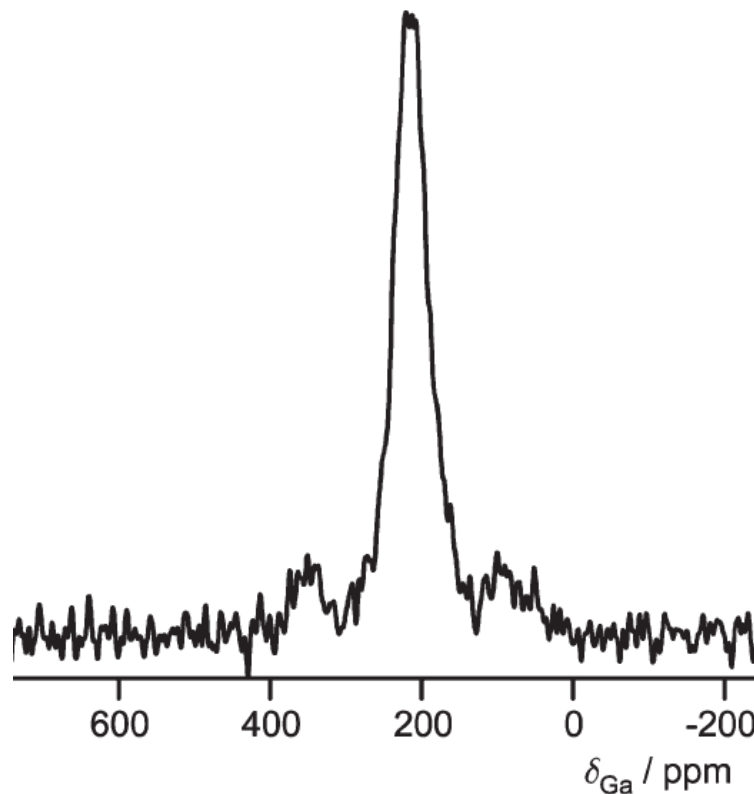


Abbildung 12: ^{71}Ga MAS NMR-Spektrum $\text{Li}_{5,5}\text{Ga}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [26]

Es zeigt sich in der kombinierten Auswertung von Neutronenbeugungs- und Röntgenbeugungsdaten, dass das Gallium ausschließlich die $96h$ Position besetzt, d.h. dies sind $1/6$ aller $24d$ -Stellen. Mit der Annahme das Ga sich nicht in

⁴ Wenn man die Leitfähigkeitsvergleiche mit Lithium-NMR anstellt, so kann man sich eine fehleranfällige Normierung ersparen.

der 48g Position aufhält wird in der kombinierten Rietveldverfeinerung der Neutronenbeugungs- und Röntgenbeugungsdaten das beste Ergebnis erzielt. Lithium verteilt sich so, dass rund 0.79 pfu auf der 24d Stelle und 4.71 pfu auf der 96h Stelle vorhanden sind. [26]

Leitfähigkeitsmessungen zeigten eine viel höhere Ionenleitung für die kubische Phase. Das bedeutet, dass die Galliumdotierung die kubische Phase stabilisiert und wie erwartet auch die Ionenleitung erhöht. Im Bereich der Raumtemperatur ist die Lithiumleitfähigkeit bei $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm und schwankt in diesem Bereich sogar zwischen 10^{-3} und 10^{-5} S/cm. Bei erhöhten Temperaturen von 400°C kann sogar eine Leitfähigkeit von 0.05 S/cm beobachtet werden. [26]

Sobald die Probe länger an der Luft steht, kommt es zu einem Einbau von H^+ an den Lithiumstellen. Dadurch wird an diesen Stellen Li^+ durch H^+ ersetzt. Das Lithium verbleibt aber dennoch im Granat. Ein Aufheizen lässt die Gitterparameter ansteigen, anschließendes Abkühlen lässt sie überproportional abfallen. – Dies ist ein Indiz für den Verlust der H^+ Ionen nach dem Heizschritt. Im Impedanzplot zeigen sich bei trockener Atmosphäre ein einziger Halbkreis, welcher dem Material selbst zugeordnet werden kann, sowie ein überlagerter Halbkreis, welcher dem Korngrenzenwiderstand zugeordnet wird. Dieser verschwindet aber bei nasser Atmosphäre zunehmend, was eine Einlagerung von H^+ bedeutet, welche den Korngrenzenwiderstand herabsetzt. [26]

1.4.3 Shinawi und Janeck 2013 [27]

Es wird ein nasschemischer Ansatz(nasschemische Vorbereitung der Edukte) verwendet. In *Abbildung 13 (r)* ist ein grober Überblick der vorbereitenden Synthese zu sehen. Synthetisiert werden LLZO Proben mit einem Galliumanteil von jeweils 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 pfu und 1.0 pfu. Das Pulver wird bei 550°C kalziniert und bei 1085°C gesintert. Die Proben mit dem Galliumgehalt von 0.0 pfu bis 0.3 pfu werden mit Röntgenbeugung untersucht und dadurch das Auftreten der kubischen Phase bestätigt. Ab einem Gehalt von 0.3 pfu Gallium bildet sich vermehrt die kubische Phase. Eine Verunreinigung ($La_2Zr_2O_7$) tritt unter einem Galliumanteil von 0.3 ($2\theta = 28.7^\circ$) auf (*Abbildung 13 (l)*). [27]

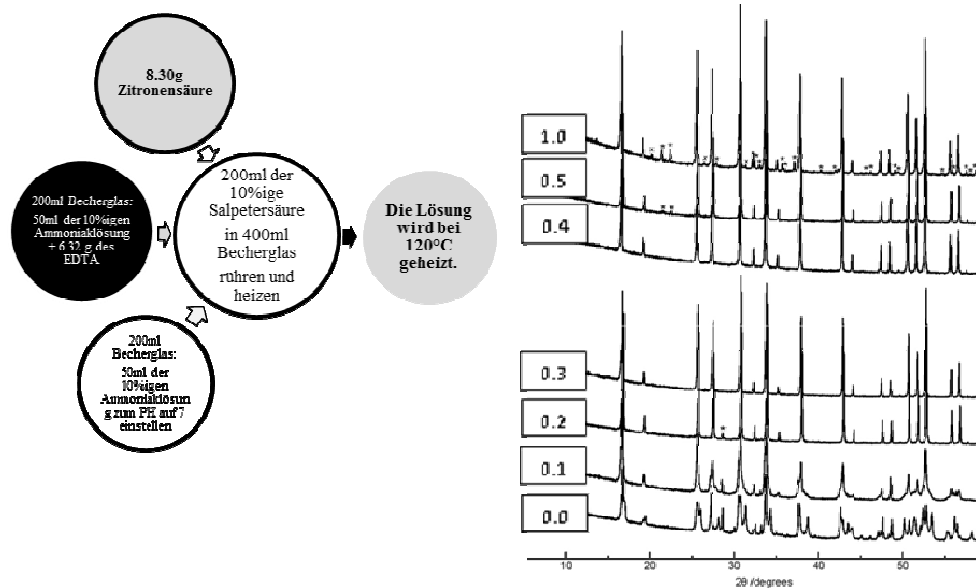


Abbildung 13: (l): Sol-Gel Synthese; (r): Röntgenbeugungsdiagramme von *Shinawi et al.* [26]

Aufgrund des größeren Galliumions wird eine leicht höhere Gitterkonstante gefunden (12.983 Å). Aus den Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen ist eine bessere Versinterung mit steigendem Galliumgehalt zu erkennen. Phasenreinheit wird bei einem Anteil von 0.3 pfu und 0.4 pfu Gallium erreicht. Bei Galliumüberschuss von 0.5 pfu und 1.0 pfu wird eine „glasartige“ Nebenphase LiGaO_2 in den Elektronenmikroskopaufnahmen an den Korngrenzen entdeckt. Diese Phase wirkt als Sinterhilfe und als Korngrenzenleiter. [27]

Die Nyquist-Diagramme weisen zwei Halbkreise auf. Wobei einer der Halbkreise der Materialimpedanz und der andere der Halbkreise dem Korngrenzenwiderstand bzw. dem Elektrodenwiderstand zugeordnet werden kann. Die Ionenleitfähigkeit wird mit in einer Größenordnung von 10^{-4} S/cm gemessen. Der LLZO Granat mit dem höchsten Galliumanteil zeigt die höchste Leitfähigkeit, und diese nimmt mit dem Galliumanteil zu. Der Arrheniusplot zeigt bei höherer Temperatur, wie zu erwarten, eine höhere Ionenbeweglichkeit. Die Aktivierungsenergie der Lithium-Diffusion liegt bei den niedrigen Galliumanteilen bei 0.32-0.36 eV und bei den höheren bei 0.37 eV. [27]

1.4.4 Rettenwander et al. 2013 [28]

Mit einer konventionellen Festkörpersynthese unter Luft und mit Lithiumüberschuss wurden LLZO Proben mit verschiedenem Galliumgehalt synthetisiert: Der Formelanteil an Gallium „gewollt/gemessen“ aller 7 Proben war: 0.08/0.06, 0.016/0.015, 0.24/0.23, 0.36/0.36 pfu und 0.54/0.53 pfu und reicht damit in der Genauigkeit aus. Der Formelanteil an Lithium „gewollt/gemessen“ ergab

sich zu: 6.82/7.08, 6.55/6.50, 6.31/6.48, 5.92/5.93 pfu und 5.41/5.38 pfu. Unter einem Anteil von 0.16 pfu Gallium liegt die Gitterkonstante bei 13.034 Å, dann fällt sie auf 12.979 Å ab. Der Lanthangehalt hingegen war immer zu klein und dies könnte auf einen Messfehler oder eine Ersetzung von Lanthan durch Zirkon hindeuten. Nebenphasen treten erst bei 0.64 pfu Gallium auf. [28]

Alle Proben werden mit ^{71}Ga MAS NMR untersucht. Das Signal-Rauschverhältnis nimmt mit dem Galliumanteil zu (*Abbildung 14*). Das unterste Spektrum ist ein Simulationsmodell von Gallium im LLZO-Granat. Bei einem Galliumanteil von 0.16 pfu ist nur ein Peak zu sehen. Die Resonanzfeinstruktur in den NMR-Spektren bei den Spektren 0.24-0.84 pfu wird durch die Quadrupolaufspaltung erzeugt. Der Asymmetrieparameter dieser beiden Peaks ist groß und deutet damit auf Gallium auf der 96*h*-Position hin. Eine genaue Interpretation der Feinstruktur und der Peakhöhenänderung bei 0.84 pfu bleibt noch offen. – Diese wechselt von einem Anteil von 0.72 pfu auf 0.84 pfu. Die Asymmetrieparameter η_Q und Kopplungskonstanten C_Q für die NMR-Resonanz bei 244 ppm sind: $\eta_Q = 0.46$ und $C_Q = 0.4.0$. Aufgrund des hohen η_Q -Wertes wird die Resonanz bei 244 ppm der 96*h* Stelle zugeordnet. Es kann eine Beziehung zwischen der Galliumresonanz und der Aluminiumresonanz der 96*h*-Stelle angegeben werden: [28]

$$\delta(^{27}\text{Al}) = \frac{\delta(^{71}\text{Ga}) + 4.50(\pm 4.90)}{2.83(\pm 0.10)} \quad \text{Gleichung 2 [32]}$$

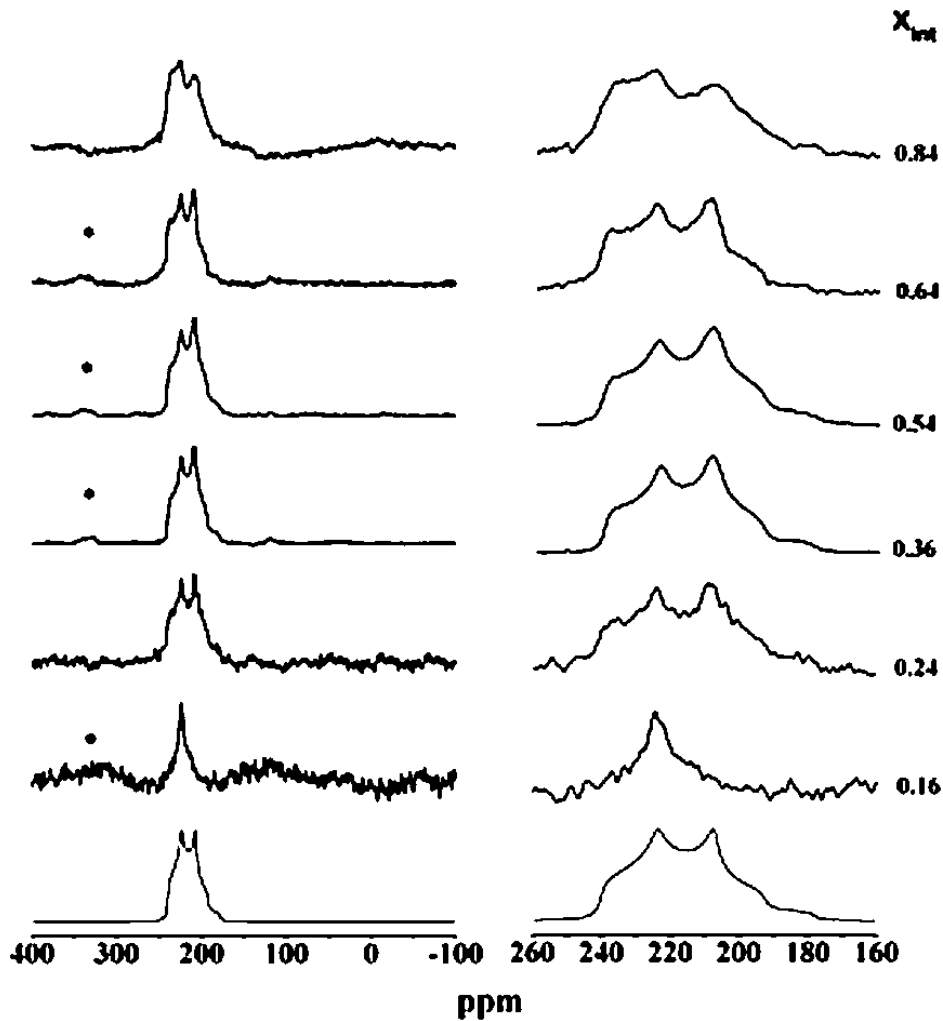


Abbildung 14: NMR-Spektren der Synthesen von *Rettenwander et al.* Spektrum mit Seitenband (links). Spektrum ohne Seitenband (rechts). [28]

1.4.5 Bernuy-Lopez et al. 2014 [29]

Bernuy-Lopez untersuchte Material der folgenden Zusammensetzung: $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$, wobei \square eine Leerstelle andeutet. Synthetisiert werden vier Proben mit einem Gehalt an Gallium von $x = 0.0, 0.15, 0.20$ pfu und 0.30 pfu über einen nasschemischen Syntheseweg unter Verwendung von Zitronensäure. [29]

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen zwei Halbkreise, wobei derjenige bei niedriger Frequenz den Korngrenzen und der bei höheren Frequenzen dem Materialwiderstand zugeordnet wird. Der Halbkreis bei hoher Frequenz wird dem Kontaktmaterial der Elektroden zugeordnet. Mit steigendem Galliumgehalt sinkt die Leitfähigkeit ab einem Schwellenwert erneut ab. Die höchste Leitfähigkeit liegt bei $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 42°C . Die Aktivierungsenergie der Lithium-Diffusion liegt bei 0.3 eV . [29]

Um die Position des Galliums festzustellen wurde ^{71}Ga MAS NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die NMR-Spektren sind *Abbildung 15* dargestellt, die Asymmetrieparameter und Quadrupolkopplungskonstanten sind in *Tabelle 7* aufgelistet. Die Resonanz wird der $24d$ Stelle zugeordnet. [29]

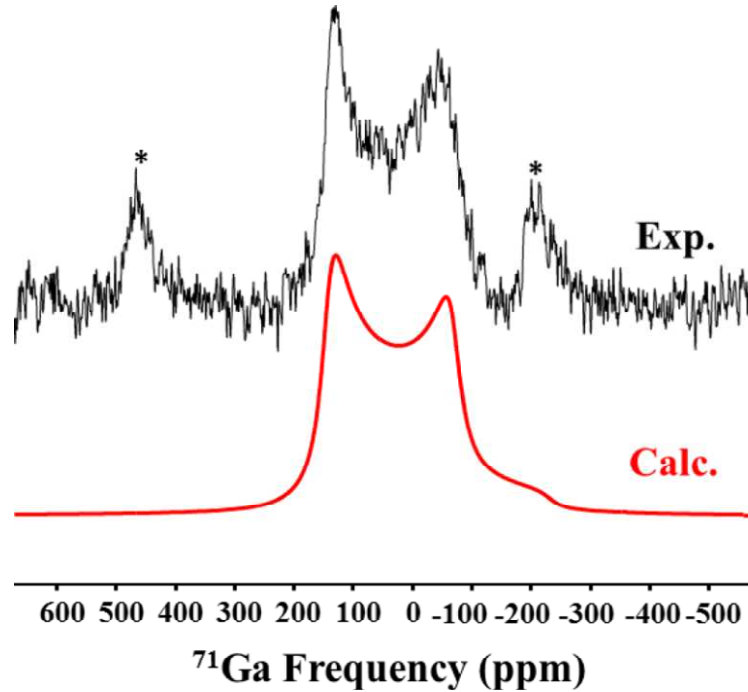


Abbildung 15: ^{71}Ga MAS NMR, die Sterne markieren die MAS Seitenbanden. [29]

Tabelle 7: Parameter der ^{71}Ga MAS NMR-Spektren [29]

δ_{iso}	C_Q	η_Q
207 ± 10	12.7 ± 0.3	0.05 ± 0.05

1.4.6 Vergleich der Galliumartikel

Gallium ist größer als Aluminium und öffnet dadurch das Gitter besser, bzw. lässt die Gitterkonstante etwas ansteigen. Dies kann zu einer besseren Ionendiffusion durch den größeren Freiraum führen. Gallium fungiert sehr gut als Sinterhilfe. Der Effekt ist viel stärker als bei Aluminium. Dadurch steigt die gesamte Leitfähigkeit. Gallium bildet nützliche Nebenphasen an den Korngrenzen, welche die Lithiumleitung zusätzlich verbessern.

Gallium hält sich eher von den $24d$ -Gitterplätzen fern, während das Aluminium eher dazu neigt diese Plätze zu besetzen. Das heißt, das Gallium kann das Gitter genügend stark öffnen, so dass die verbleibenden Aluminiumatome an den $24d$ Stellen nur aktivierende Wirkung für die Diffusion durch Leerstellen zeigen aber nicht die Kreuzungen der Kanäle blockieren.

Widersprüchlich wird der Effekt des H^+ auf die Leitfähigkeit bewertet. Einerseits sprechen *Howard et al.* von einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch H^+ , *Bernuy-Lopez et al.* sprechen von Verminderung der Leitfähigkeit. Klar ist aber, dass das Lithium durch Alterung durch H^+ ersetzt wird, und sich dadurch auch der Gitterparameter ändert. Der Effekt sollte aber in einer fertigen nicht Luftbatterie keine Rolle spielen.

Tabelle 8 liefert nochmals einen Vergleich der NMR-Parameter aller Publikationen:

Tabelle 8: Vergleich der NMR-Parameter aller Arbeiten.

	δ [ppm]	η_Q	C_Q	Zuordnung
Wolfenstine et al.	-	-	-	-
Howard et al.	221	-	-	$24d$
Shinawi et al.	-	-	-	-
Rettenwander et al.	244	0.46	4.0	$96h$
Bernuy-Lopez et al.	197-217	0.0-0.1	12-13.0	$24d$

1.5 Ziele dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von simultan mit Aluminium und Gallium dotierten Mischkristallreihen von LLZO ($\text{Li}_{7-3(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) und die Verteilung und die Platzpräferenzen der Dotanden in Abhängigkeit des Aluminium-Gallium-Verhältnis und der gesamt Dotierungsmenge ($x + y$) zu untersuchen.

Grundsätzlich geht auch es auch darum die Mobilität des Lithiums in Relation zu der gesamten Menge der Dotierungsatome bzw. den Bruchteil von Aluminium und Gallium zu betrachten. Es sollte die vermehrte Besetzung der $96h$ Stelle und die verminderte Besetzung der $24d$ Stelle des Galliums dazu führen, dass die Kreuzungspunkte an den $24d$ Stellen nicht blockiert werden und sich dadurch eine höhere Leitfähigkeit ergibt. Festgestellt wird tatsächlich eine erhöhte Leitfähigkeit mit steigendem Galliumgehalt, die Theorie der blockierten Kreuzungen kann aber nicht bestätigt werden.

2 METHODEN

In dieser Arbeit werden die Methoden der *Festkörpersynthese*, der *Magnetresonanzspektroskopie NMR*, der *Röntgenpulverdiffraktometrie XRPD* und der *Rasterelektronenmikroskopie REM* verwendet.

2.1 Synthese

Dieser Abschnitt stellt die verwendete Synthesemethode vor. Zusätzlich wird auf die gewünschte Zusammensetzung der Proben sowie auf die Präparation der Schliffbilder für die EDX Messungen eingegangen.

Die Festkörpersynthese läuft in drei Schritten ab:

- Einwaage und Homogenisierung
- Verdichtung
- Sinterung

Zur Synthese werden folgenden Geräte verwendet (*Tabelle 9*):

Tabelle 9: Geräte und Werkzeuge der Synthese

Nummer	Bezeichnung	Menge
1	Waage	1
2	Mörser	1
3	Wiegepapier	~10
4	Wiegeschiffchen	~40
5	Spatel	1
6	Kugelmühle	1
7	Presse	1
8	Ofen	1

Zur Synthese werden folgende Chemikalien verwendet (*Tabelle 10*):

Tabelle 10: verwendete Chemikalien

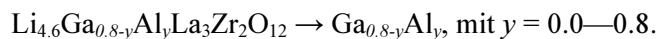
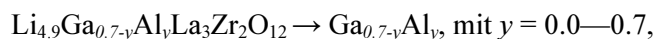
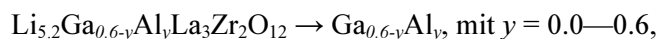
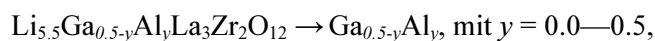
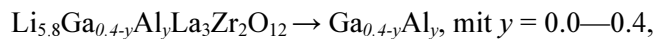
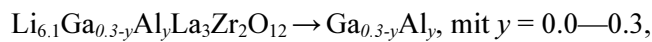
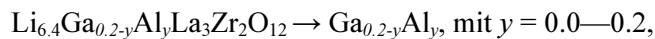
Nummer	Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
1	Iso-Propanol	Aldrich	
2	Aceton	Aldrich	
3	Li ₂ CO ₃	Aldrich	99.0%
4	La ₂ O ₃	Aldrich	99.99%

5	ZrO ₂	Aldrich	99%
6	Ga ₂ O ₃	Aldrich	99.99%
7	Al ₂ O ₃	Aldrich	99%

2.1.1 Einwaage und Homogenisierung

Mit einer analytischen Waage werden die stöchiometrischen Mengen in Wiegepapier oder Wiege-Schiffchen abgewogen. Aufgrund des Li-Verlust während des Sintervorganges werden 10 % Li-Überschuss in Form von LiCO₃ eingewogen. Alles wird im Mörser vermischt und für 5 Minuten mit Iso-Propanol gemörsert. Dadurch werden eine homogene Verteilung der Edukte und eine möglichst einheitliche Korngröße erzielt. Alternativ kann eine halbe Stunde mit der Kugelmühle gemahlen werden. Dies wurde so nur zu Testzwecken, aber nicht für die Messreihen durchgeführt.

Sieben Mischkristallreihen von Li_{7-3(x+y)}Ga_xAl_yLa₃Zr₂O₁₂ Granaten mit variierenden Mengen von x Ga und y Al und unterschiedlicher Gesamtdotierung werden eingewogen. Daraus ergeben sich 42 Zusammensetzungen (je 4g) mit den folgenden Summenformeln (Zur Vereinfachung werden die Summenformeln im weiteren Text mit Ga_xAl_y abgekürzt):



De Soll und die Ist-Einwaagen sind in *Tabelle 11* und *Tabelle 12* angegeben.

Tabelle 11: Soll-Einwaagen in Gramm

Probe	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Ga ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃
Ga _{0.2} Al _{0.0}	1,9549	0,9858	0,0750	0,0000	1,0404
Ga _{0.1} Al _{0.1}	1,9549	0,9858	0,0375	0,0050	1,0404
Ga _{0.0} Al _{0.2}	1,9549	0,9858	0,0000	0,0102	1,0404
Ga _{0.3} Al _{0.0}	1,9549	0,9858	0,1125	0,0000	0,9916

Ga _{0,2} Al _{0,1}	1,9549	0,9858	0,0750	0,0204	0,9916
Ga _{0,1} Al _{0,2}	1,9549	0,9858	0,0375	0,0408	0,9916
Ga _{0,0} Al _{0,3}	1,9549	0,9858	0,0000	0,0612	0,9916
Ga _{0,4} Al _{0,0}	1,9548	0,9860	0,1500	0,0000	0,9430
Ga _{0,3} Al _{0,1}	1,9548	0,9860	0,1500	0,0000	0,9430
Ga _{0,2} Al _{0,2}	1,9548	0,9860	0,1125	0,0204	0,9430
Ga _{0,1} Al _{0,3}	1,9548	0,9860	0,0750	0,0401	0,9430
Ga _{0,0} Al _{0,4}	1,9548	0,9860	0,0375	0,0612	0,9430
Ga _{0,5} Al _{0,0}	1,9549	0,9868	0,2240	0,0000	0,8941
Ga _{0,4} Al _{0,1}	1,9549	0,9868	0,1500	0,0200	0,8941
Ga _{0,3} Al _{0,2}	1,9549	0,9868	0,1125	0,0410	0,8941
Ga _{0,2} Al _{0,3}	1,9549	0,9868	0,0750	0,0610	0,8941
Ga _{0,1} Al _{0,4}	1,9549	0,9868	0,0370	0,0820	0,8941
Ga _{0,5} Al _{0,5}	1,9549	0,9868	0,0000	0,1020	0,8941
Ga _{0,6} Al _{0,0}	1,9549	0,9858	0,2249	0,0000	0,8453
Ga _{0,5} Al _{0,1}	1,9549	0,9858	0,1874	0,0204	0,8453
Ga _{0,4} Al _{0,2}	1,9549	0,9858	0,1450	0,0408	0,8453
Ga _{0,3} Al _{0,3}	1,9549	0,9858	0,1125	0,0612	0,8453
Ga _{0,2} Al _{0,4}	1,9549	0,9858	0,0750	0,0816	0,8453
Ga _{0,1} Al _{0,5}	1,9549	0,9858	0,0375	0,1020	0,8453
Ga _{0,0} Al _{0,6}	1,9549	0,9858	0,0000	0,1223	0,8453
Ga _{0,8} Al _{0,0}	1,9549	0,9858	0,2249	0,0000	0,8251
Ga _{0,7} Al _{0,1}	1,9549	0,9858	0,1874	0,0204	0,8251
Ga _{0,6} Al _{0,2}	1,9549	0,9858	0,1450	0,0408	0,8251
Ga _{0,5} Al _{0,3}	1,9549	0,9858	0,1125	0,0612	0,8251
Ga _{0,4} Al _{0,4}	1,9549	0,9858	0,0750	0,0816	0,8251
Ga _{0,3} Al _{0,5}	1,9549	0,9858	0,0375	0,0600	0,8251
Ga _{0,2} Al _{0,6}	1,9549	0,9858	0,0200	0,0400	0,8251
Ga _{0,1} Al _{0,7}	1,9549	0,9858	0,0100	0,0200	0,8251
Ga _{0,8} Al _{0,0}	1,9549	0,9858	0,0000	0,0401	0,7478
Ga _{0,7} Al _{0,1}	1,9549	0,9858	0,0375	0,1430	0,7478
Ga _{0,6} Al _{0,2}	1,9549	0,9858	0,0750	0,1223	0,7478
Ga _{0,5} Al _{0,3}	1,9549	0,9858	0,1125	0,1020	0,7478
Ga _{0,4} Al _{0,4}	1,9549	0,9858	0,1500	0,0816	0,7478
Ga _{0,3} Al _{0,5}	1,9549	0,9858	0,1874	0,0612	0,7478
Ga _{0,2} Al _{0,6}	1,9549	0,9858	0,2250	0,0408	0,7478
Ga _{0,1} Al _{0,7}	1,9549	0,9858	0,2624	0,0204	0,7478
Ga _{0,0} Al _{0,8}	1,9549	0,9858	0,3000	0,0000	0,7478

Tabelle 12: Ist-Einwaagen in Gramm

Probe	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Ga ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃
Ga _{0,2} Al _{0,0}	1,9545	0,9851	0,0763	0,0000	1,0408
Ga _{0,1} Al _{0,1}	1,9555	0,9864	0,0388	0,0080	1,0404
Ga _{0,0} Al _{0,2}	1,9543	0,9846	0,0000	0,0120	1,0411
Ga _{0,3} Al _{0,0}	1,9558	0,9850	0,1125	0,0000	0,9916

Ga _{0,2} Al _{0,1}	1,9549	0,9859	0,0751	0,0215	0,9920
Ga _{0,1} Al _{0,2}	1,9539	0,9864	0,0370	0,0411	0,9914
Ga _{0,0} Al _{0,3}	1,9550	0,9861	0,0000	0,0622	0,9912
Ga _{0,4} Al _{0,0}	1,9558	0,9865	0,1498	0,0000	0,9438
Ga _{0,3} Al _{0,1}	1,9553	0,9865	0,1498	0,0000	0,9425
Ga _{0,2} Al _{0,2}	1,9555	0,9869	0,1126	0,0206	0,9427
Ga _{0,1} Al _{0,3}	1,9555	0,9869	0,0757	0,0399	0,9427
Ga _{0,0} Al _{0,4}	1,9540	0,9870	0,0367	0,0622	0,9438
Ga _{0,5} Al _{0,0}	1,9554	0,9864	0,2230	0,0000	0,8940
Ga _{0,4} Al _{0,1}	1,9550	0,9861	0,1500	0,0205	0,8947
Ga _{0,3} Al _{0,2}	1,9539	0,9870	0,1121	0,0418	0,8942
Ga _{0,2} Al _{0,3}	1,9558	0,9864	0,0752	0,0621	0,8941
Ga _{0,1} Al _{0,4}	1,9560	0,9860	0,0377	0,0820	0,8939
Ga _{0,5} Al _{0,5}	1,9559	0,9867	0,0000	0,1021	0,8948
Ga _{0,6} Al _{0,0}	1,9558	0,9865	0,2250	0,0000	0,8453
Ga _{0,5} Al _{0,1}	1,9549	0,9857	0,1870	0,0207	0,8453
Ga _{0,4} Al _{0,2}	1,9540	0,9846	0,1120	0,0403	0,8450
Ga _{0,3} Al _{0,3}	1,9539	0,9857	0,1128	0,0614	0,8459
Ga _{0,2} Al _{0,4}	1,9545	0,9861	0,0758	0,0815	0,8457
Ga _{0,1} Al _{0,5}	1,9558	0,9874	0,0376	0,1040	0,8445
Ga _{0,0} Al _{0,6}	1,9550	0,9877	0,0000	0,1215	0,8443
Ga _{0,8} Al _{0,0}	1,9549	0,9858	0,2249	0,0000	0,8251
Ga _{0,7} Al _{0,1}	1,9549	0,9858	0,1874	0,0204	0,8251
Ga _{0,6} Al _{0,2}	1,9549	0,9858	0,1450	0,0408	0,8251
Ga _{0,5} Al _{0,3}	1,9549	0,9858	0,1125	0,0612	0,8251
Ga _{0,4} Al _{0,4}	1,9549	0,9858	0,0750	0,0816	0,8251
Ga _{0,3} Al _{0,5}	1,9549	0,9858	0,0375	0,0600	0,8251
Ga _{0,2} Al _{0,6}	1,9549	0,9858	0,0200	0,0400	0,8251
Ga _{0,1} Al _{0,7}	1,9549	0,9858	0,0100	0,0200	0,8251
Ga _{0,8} Al _{0,0}	1,9563	0,9845	0,0000	0,0438	0,7474
Ga _{0,7} Al _{0,1}	1,9535	0,9857	0,0380	0,1437	0,7470
Ga _{0,6} Al _{0,2}	1,9555	0,9860	0,0766	0,1210	0,7472
Ga _{0,5} Al _{0,3}	1,9567	0,9843	0,1160	0,1020	0,7478
Ga _{0,4} Al _{0,4}	1,9544	0,9863	0,1506	0,0818	0,7481
Ga _{0,3} Al _{0,5}	1,9548	0,9862	0,1871	0,0601	0,7466
Ga _{0,2} Al _{0,6}	1,9548	0,9859	0,2240	0,0413	0,7462
Ga _{0,1} Al _{0,7}	1,9543	0,9844	0,2637	0,0208	0,7463
Ga _{0,0} Al _{0,8}	1,9549	0,9853	0,3000	0,0000	0,7478

2.1.2 Verdichtung

Die Proben werden in einer Presse (Eigenbau) verdichtet. Die Presse besteht aus einem Wagenheber, welcher mit einem Presszylinder kombiniert ist. Der Presszylinder hat in der Mitte eine Bohrung, welche den Presskolben und den

Gegenkolben beinhalten. In der nachfolgenden *Abbildung 16* ist das Gerät schematisch dargestellt.

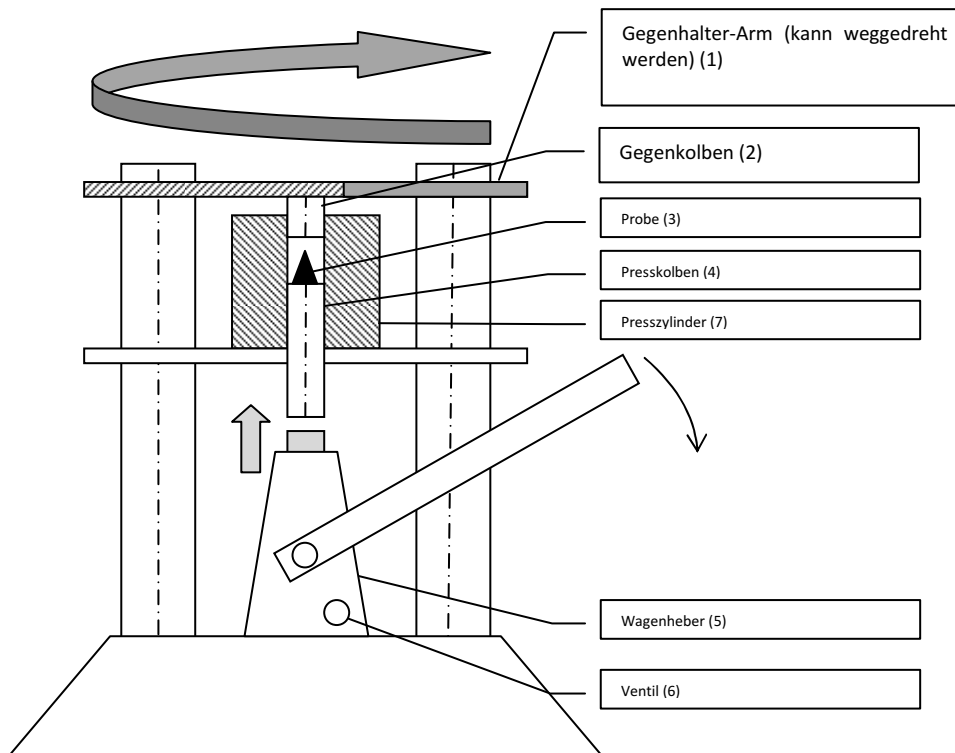


Abbildung 16: Skizze der Presse

Durch Öffnen des Ventils am Wagenheber (6) in *Abbildung 16* kann der Hubzylinder nach unten gelassen werden. Das Ventil kann sofort wieder zugedreht werden, um einen effizienten Arbeitsablauf zu gewährleisten. Wenn das System unter Druck steht, kann man die Schrauben des Gegenhalter-Arms (1) nicht öffnen. Der Gegenhalter-Arm wird umgedreht, sodann kann der Gegenkolben (2) entfernt werden und die Probe in den Presszylinder eingefüllt werden. Dann wird der Gegenkolben (2) aufgesetzt und der Gegenhalter-Arm (1) wieder zurück geschwenkt und fest geschraubt. Durch mehrmaliges Betätigen des Wagenhebers, also durch Hinunterdrücken des Hebels⁵, wird nun die Probe zwischen dem Gegenkolben und dem Presskolben verdichtet. Nach dem Pressvorgang wird der Wagenheber durch kurzes Öffnen des Ventils wiederum entspannt, dann wird der kleine Teil des Gegenhalter-Arms (in *Abbildung 16* nicht dargestellt) umgedreht und eine „Klammer“ bzw. eine U-Form zwischen den Presszylinder (7) und den Gegenhalterarm (1) eingebracht. Durch erneutes Betätigen des Wagenhebers wird die gepresste Probe und der Gegenkolben aus dem Presszylinder herausgedrückt.

⁵ Gegebenenfalls muss der Hebel des Wagenhebers erst in diesen eingebaut werden.

Die fertiggepresste Probe kann in einem Stück, sprich in Tablettenform, abgenommen werden.

2.1.3 Sinterung

Die Tabletten werden in den zur Verfügung stehenden Öfen gesintert. Da die Träger der Proben aus Al_2O_3 bestehen, werden die Proben auf reine LLZO-Granat-Tabletten gestellt, um eine etwaige Aluminium-Diffusion in die Proben zu vermeiden. In einer ersten Wärmebehandlung bzw. Entgasung wird 3 Stunden mit $5^\circ\text{C}/\text{Minute}$ aufgeheizt und die Temperatur anschließend für 4 Stunden bei 850°C gehalten (Abbildung 17).

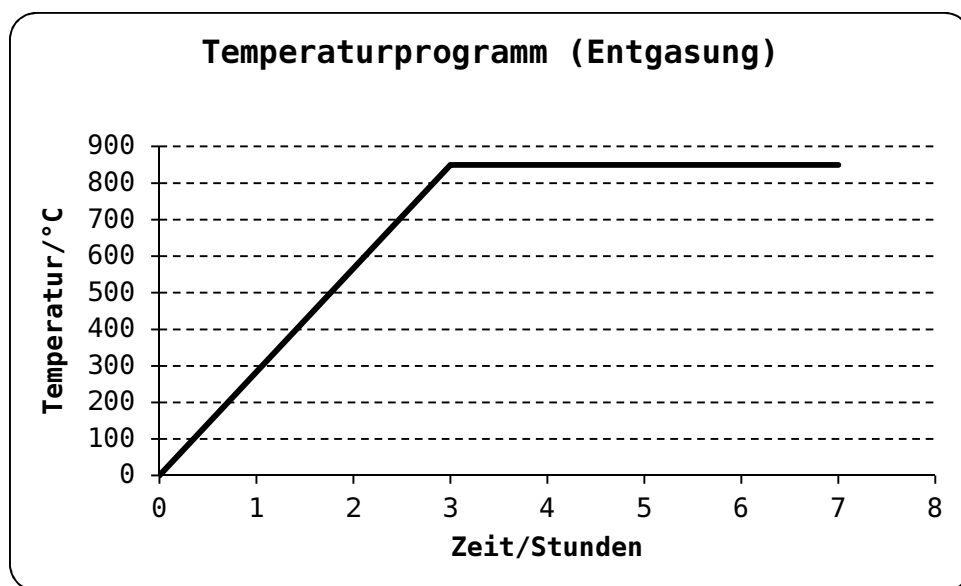


Abbildung 17: Temperaturprogramm zur Entgasung

Im Entgasungsschritt tritt hauptsächlich CO_2 aus dem Präparat aus. Dies hat eine Flusswirkung zur Folge, welche wie bei der Fluss-Synthese (Flux-Synthese) die Edukte durch die Konvektion der selbigen in Kontakt bringt, so dass sie leicht reagieren könne.

In einem zweiten Tempersschritt bei 1050°C für 17 Stunden wird der Granat schließlich synthetisiert, also gesintert. Dabei verschwinden die meisten Poren durch die Sinterung und es bleibt ein fast nicht poröser Festkörper zurück. In diesem Schritt kann Zeit etwas gedehnt oder verkürzt werden, wichtig ist nur ein schnelles Abschrecken durch Entfernen der Proben bei 1050°C . Man erreicht also eine relativ rasche Abkühlung von 1050°C auf Raumtemperatur, dies wird „abschrecken“ oder „quenchen“ genannt. (Das Reaktionsprodukt wird sozusagen eingefroren und kann nicht mehr zu den Edukten zerfallen.) Die Pellets werden anschließend in Epoxidharz eingebettet und mit Diamantpaste und Schleifscheiben

präpariert. Details zur Probenpräparation folgen im Appendix unter **8 Appendix - Proben Präparation**.

2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie XRPD

In dieser Arbeit wird hauptsächlich die Röntgenpulverdiffraktometrie unter Verwendung eines Einkreispulverdiffraktometers benutzt. Die Röntgenbeugung ist eine Standardmethode in den Materialwissenschaften und Chemie und wird daher nicht im Detail behandelt. Obwohl das Prinzip in die komplizierte Physik der Streutheorie hineinreicht und die Auswertung mittels Rietveldanalytik mathematisch sehr aufwendig ist wird auf eine genau Beschreibung dieser beiden Punkte verzichtet, weil Messungen mit Pulverdiffraktometern meistens elektronisch durch Software gesteuert und ausgewertet werden. Es wird nur grob auf das Prinzip eingegangen. In dieser Arbeit wird die Pulverdiffraktometrie hauptsächlich zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Syntheseprodukte und ihrer Symmetrie verwendet. Der Aufbau der Messanordnung wird weiter unten gezeigt.

2.2.1 Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen werden am Kristallgitter gebeugt. Dies ist analog zur Beugung von Licht an einer Blende mit Lochmustern. Das resultierende Bild ist die Fouriertransformierte des Lochmusters bzw. der Elektronendichte. In einem Kristall entspricht dann jeder Peak der Elektronendichte einer Netzebene oder dieser Netzebene selbst. Prinzipiell ergibt die Fourierrücktransformation dann die Elektronendichte des gemessenen Kristalls. – Diese wird meistens von digitalen Computern durchgeführt. Da aber bei der Beugung, also der Fouriertransformation, die Phase verloren geht ist die Auswertung etwas komplizierter als eine einfache Fourierrücktransformation. [39]

Die Intensitäten der Reflexe sind die Quadrate der Strukturformfaktoren. In den Strukturformfaktor fließen alle Wechselwirkungen des Atoms mit Röntgenstrahlung ein. Darunter auch der entsprechende Streuquerschnitt des Atoms. Da die Streuung in der Elektronenhülle passiert, ist die Form der selbigen für die Streuung von Bedeutung. Daher kommt der Name Formfaktor, der ein Teil des Strukturformfaktors ist. [39]

Röntgenbeugung wird in dieser Arbeit verwendet um die Phasenreinheit und die Gitterparameter festzustellen. Die Berechnung der Fourierrücktransformation und damit der Elektronendichte wird nicht benötigt. Für genauere Informationen sei auf *Redhammer et al.* [39] verwiesen. Um den Zusammenhang zu dieser Arbeit herzustellen wird noch die Pulverdiffraktometrie besprochen:

2.2.2 Pulverbeugung

Bei der Pulverbeugung ist eine bestimmte Netzebene statistisch in alle Richtungen orientiert. Dadurch entsteht kein gebeugter Strahl sondern ein Beugungskegel, der auf einem die Probe umschließenden Röntgenfilm aufgezeichnet wird (*Abbildung 18*). [39]

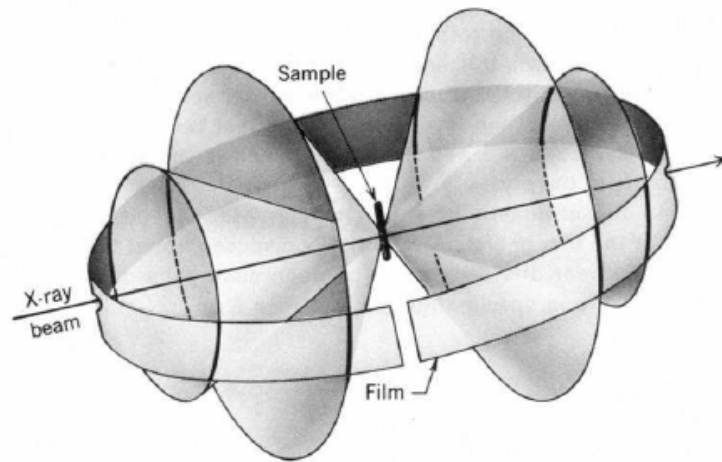


Abbildung 18: Lauekegel [39]

Das zur Messung verwendete Bruker D8 Spektrometer arbeitet nach der *Bragg-Brentano* Geometrie. Diese Meß -Aufbau wurde erstmals 1925 von *Brentano* verwendet. [43] Man erreicht eine hohe Auflösung bei hoher Intensität. [44] Die Röntgenröhre steht dabei fest und die Probe wird um den Winkel θ und der Detektor um den Winkel 2θ gedreht. Dazu *Abbildung 19*.

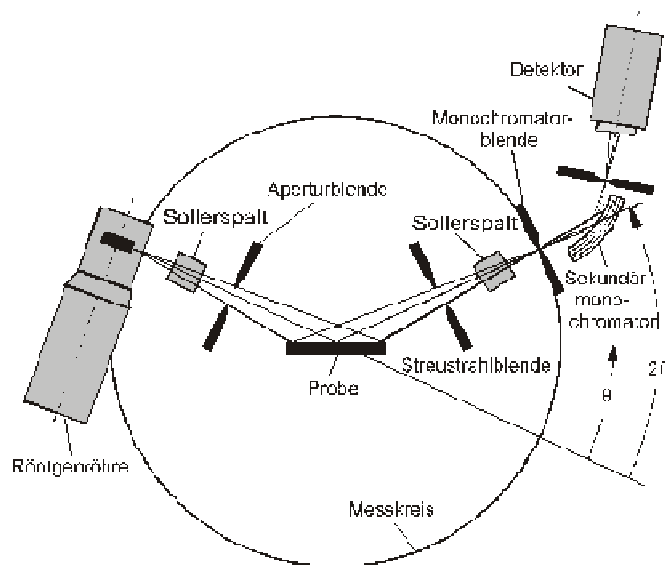


Abbildung 19: Bragg-Brentano Geometrie [39]

Die Röntgenstrahlung entsteht in einer Röntgenröhre. In diesem evakuierten Glaszylinder werden Elektronen durch Hitze und eine hohe angelegte Spannung von der Kathode in das Vakuum zur Anode beschleunigt. Bei Auftreffen auf der Anode geht Energie durch die verschiedenen Wechselwirkungsprozesse in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung verloren. [39]

In dieser Arbeit wird, wie schon erwähnt, keine Elektronendichte ermittelt. – Die Pulverdiffraktogramme werden lediglich dazu herangezogen, um die Phasenzusammensetzung und deren Symmetrie durch Vergleiche mit den

bekanntes Pulverdiffraktogramm dieser Phasen aus der PDF Datei zu ermitteln und deren Gitterparameter zu bestimmen.

2.2.3 verwendeter Messaufbau

Messungen wurden mit einer $\text{CuK}\alpha$ Strahlung unter Verwendung eines Siemens Bruker D8 Diffraktometers durchgeführt. Die Daten wurden zwischen einem Winkel von 10° und $80^\circ 2\theta$ aufgezeichnet. Die Gitterkonstante a_0 wurde mit Rietveldanalytik ermittelt und mit Bruker Topaz V2.1 verfeinert.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Auch die Rasterelektronenmikroskopie ist vom Prinzip her so kompliziert wie die Magnetresonanzspektroskopie. Hier wird nur eine vereinfachte Beschreibung gegeben, da diese Messmethode in der Materialwissenschaft auch sehr verbreitet ist. Es wird kurz auf das Prinzip der Mikroskopie mit Elektronen und dann auf die Elementanalytik wie EDX eingegangen.

In einem Rasterelektronenmikroskop werden Elektronen anstatt von Photonen verwendet um die Probe zu begutachten. Die von beschleunigten Elektronen erreichte kurze Wellenlänge verbessert das Auflösungsvermögen entscheidend und kann Details sichtbar machen, welche in einem normalen Lichtmikroskop nicht sichtbar wären. Vom Rasterelektronenmikroskop abzugrenzen ist die Transmissionselektronenmikroskopie. Hier werden dünne Proben durchstrahlt während bei der REM hauptsächlich die Oberfläche der Proben untersucht wird. [45]

2.3.1 Linsensystem und Strahlerzeugung

Der Elektronenstrahl wird in einer Glühkathode ähnlich wie Röntgenstrahlung erzeugt. Dabei wird ein Wolframdraht/eine Wolframnadel erhitzt und durch das Anlegen einer sehr hohen Beschleunigungsspannung (30kV) dazu gezwungen Elektronen in das umgebende Vakuum auszustrahlen. Es wird unter anderem auch der quantenmechanische Tunneleffekt angewendet. In kalten und heißen *field emission guns* werden Elektronen zum hinaus tunneln aus dem Material gezwungen. Das Resultat sind sehr genau definierte Wellenlängen, wodurch optische Fehler stark minimiert und die Auflösung bzw. das Bild optimiert wird. Das Vakuum ist meistens ein Hoch- oder Ultrahochvakuum. [45]

Die ganze Mikroskopsäule steht unter Vakuum. Nach dem der Elektronenstrahl die Anode passiert hat, wird er von einer oder mehreren Kondensoren gebündelt. Durch eine Objektivlinse wird er schließlich auf die Probe fokussiert. Die Brechkraft der elektronenmagnetischen Linsen lässt sich jeweils durch den Spulenstrom steuern. Ablenkspulen sorgen dann für eine Abrasterung der Probe. Je nachdem wie die Probe den Strahl rückstretet wird ein unterschiedliches Signal in den Detektoren gemessen und ein unterschiedliches Bild auf dem Schirm erzeugt. [45]

2.3.2 Detektoren

Um ein Bild der Oberfläche zu bekommen werden meistens Rückstreuerelektronen detektiert. Die Intensität dieser Rückstreuerelektronen ist von der Ordnungszahl der Elemente abhängig. Die Oberfläche lässt sich dann als je nach Graustufe in die vorherrschenden Elemente oder Verbindungen einteilen. Des

Weiteren liefern die Rückstreuelektronen auch eine Oberflächentopographie, weil ihre Intensität auch von der Neigung der Flächen zum Detektor abhängen. [45]

2.3.2.1 Energie dispersive Röntgenanalyse (EDX)

Der Elektronenstrahl schlägt Elektronen aus den Kern-nahen Schalen des Atoms heraus. Ein Elektron aus den höheren Schalen besetzt die nun kurzzeitig leere Kern-nahe Schale. Der Energieverlust dieses Elektrons wird als charakteristische Röntgenstrahlung frei. Die Energie der Röntgenstrahlung wird dann durch Halbleiterdetektor oder Photoelektronenvervielfacher gemessen und kann einem ganz bestimmten Element zugeordnet werden. [45] EDX Messungen wurden durchgeführt, um die chemische Homogenität der Elemente La, Zr, Ga und Al in den Proben sicher zu stellen.

2.3.3 verwendeter Messaufbau

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden mit einem Zeiss Ultra Plus Gerät gemacht. Kleine polykristalline Stücke wurden in Epoxid eingebettet und die Oberfläche geschliffen und mit Diamantpaste poliert. EDX Messungen wurden durchgeführt um die chemische Homogenität der Elemente La, Zr, Ga und Al in den Proben sicher zu stellen

2.4 Magnetresonanzspektroskopie NMR

*Um die Magnetresonanzspektroskopie verstehen zu können ist es zunächst nötig den dieser Messmethode zugrundeliegenden physikalischen Effekt genauer zu betrachten. Auf diesem Wissen aufbauend kann dann die Messtechnik in ihren vielen technischen Details genauer beschrieben werden. Das Phänomen der Magnetresonanz ist grundsätzlich ein quantenmechanisches, aber es kann auch klassisch beschrieben werden. Im Anhang ist unter 7 **Appendix - NMR** eine genauere Beschreibung des **physikalischen Effekts** zu finden. NMR ist eine wichtige Methode in der Materialwissenschaft um die Kristallstruktur und Ionendiffusionswege aufzuklären, bzw. die elektronische Koordinationsumgebung eines Atoms herauszufinden.*

Atomkerne sind grundsätzlich quantenmechanische Objekte. Aufgebaut werden sie aus Protonen und Neutronen. Da die Protonen positiv geladen sind ist auch der ganze Kern geladen. Nach der klassischen Vorstellung rotiert der Atomkern um seine eigene Achse und diese rotierende Ladung erzeugt ein magnetisches Moment. Zusätzlich hat der Atomkern auch einen „mechanischen“ Eigendrehimpuls. (Tatsächlich haben nicht alle Atom oder Isotope einen solchen von 0 verschiedenen Drehimpuls.) [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Wird das Atom in ein externes Magnetfeld gebracht, so wird die Ausrichtung seines magnetischen Moments und des Eigendrehimpulses beeinflusst. Beide Größen versuchen sich entweder mehr anti-parallel oder parallel zur Feldrichtung auszurichten. Dabei kommt es nicht zu einer exakten parallelen oder anti-parallelen Ausrichtung, sondern zu einer Präzessionsbewegung des Spins um die Richtung des externen Magnetfeldes. Das Wasserstoffatom hat zwei Energieniveaus, eines mit hoher potentieller Energie anti-parallel zum Feld und eines mit niedriger potentieller Energie parallel zum Feld. Gallium und Aluminium

sind Quadrupolkerne, diese haben jeweils zwei bzw. drei Energieniveaus parallel und anti-parallel zum externen Feld was in Summe vier bzw. 6 Energieniveaus sind. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Ein NMR Spektrometer besteht aus einem Kryomagneten. Dieser supraleitende Magnet erzeugt das externe Gleichfeld. Die Kammer in dem sich der Magnet befindet ist durch flüssiges Helium, flüssigen Stickstoff und dazwischen liegendes Vakuum von der Außentemperatur abgeschirmt. Im inneren des Messgerätes herrschen meistens um die 4K. Teure Geräte haben zusätzlich eine magnetische Abschirmung. Die Probe wird in einem Rohr in die Messkammer, welche vom Kryomagneten umgeben wird, abgesenkt und durch Druckluft in der passenden Höhe gehalten. Die Rotation der Probe für die MAS Technik⁶ wird auch durch Druckluft erreicht. Für die Erzeugung der Pulssequenzen können verschiedene Signalköpfe auf dem Ende des Rohres eingebaut werden. Es können auch verschiedene Messspulen zur Signalaufzeichnung eingebaut werden. [34], [35], [36], [37], [38]

Um NMR Spektren verschiedener Spektrometer vergleichbar zu machen, werden für die verschiedenen NMR Kerne immer die Frequenzverschiebungen in Bezug auf einen Standard angegeben. Ansonsten würde man verschiedenen Resonanzen messen, je nachdem wie stark der Kryomagnet ist. Je stärker der Magnet desto besser wird natürlich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Für NMR Messungen wird heute meistens das sogenannte Impulsmessverfahren verwendet. Dabei werden kurze Rechteckpuls eingestrahlt. Gemäße der Fouriersynthese enthalten diese Pulse mehrere Frequenzen. Genauso wie beim anschlagen einer Gitarrenseite wird also ein Frequenzspektrum auf die Seite bzw. auf die Probe aufgebracht. Die Probe nimmt ihre Eigenfrequenzen auf und beginnt nach dem Puls abzuklingen. Beim Abklingen relaxieren die transversal ausgelenkten Proben in einer Spiralbahn zurück in die Gleichgewichtslage, dabei geben sie Wärmeenergie und elektromagnetische Strahlung ab. Diese Strahlung wird in Messspulen detektiert und einer Fouriertransformation unterzogen. Die Frequenzverschiebungen in Bezug auf den Standard ist dann das sogenannte NMR Spektrum. (Im Standard hat der Atomkern eine definierte Umgebung und hat dadurch eine bestimmte Resonanzfrequenz.) [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Die elektronische Umgebung der Atome verzerrt das Energieniveau, dies ist die potentielle Energie im externen Feld, des Kernspins in der Probe derart dass die Resonanzfrequenz einen anderen Wert als im Standard/der Referenz hat und dadurch eine „chemische,, Verschiebung im ppm, also Faktor 10^{-6} , zu erkennen ist (*Gleichung 3*). Die Verzerrung der Kernspinresonanzenergie kann durch mehrere Effekte hervorgerufen werden. Die wichtigsten sind: ringströme in Aromaten, magnetische Anisotropie der Nachbargruppen und polare Nachbargruppen. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

$$\delta = \frac{\nu_{Probe} - \nu_{Referenz}}{\nu_{Referenz}} \quad \text{Gleichung 3}$$

⁶ MAS = magic angle spinning: Diese Methode reduziert gewisse Abschirmungsterme auf ein Minimum und verbessert dadurch die Auflösung der Messung. Genaueres, siehe Anhang NMR.

Durch quantenmechanische und skalare Spinkoppelung kann es zur Peakaufspaltung kommen. In diesem Fall wird ein Spin durch einen oder mehrere Nachbarspins derart in seiner potentiellen Energie entweder abgesenkt oder angehoben, dass die jeweiligen Übergänge nicht mehr äquidistant sind und dadurch aus einer Linie mehrere entstehen. Dieses Phänomen ist dann unbedingt in der Interpretation von verschiedenen Atomumgebungen zu unterscheiden. Durch Spinkoppelung können sehr komplexe Muster entstehen. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Werden Rechteckpulse mit verschiedenen Leerzeiten auf die Probe eingestrahlt, kann durch Fouriertransformation in dieser zweiten Zeitdomäne ein zweidimensionales Frequenzbild erstellt werden. In manchen Fällen wird dadurch die Auflösung erhöht, bzw. es ermöglicht einzelne Peaks genauer aufzulösen. In der zweidimensionalen NMR Spektroskopie können wichtige Erkenntnisse über die Asymmetrieparameter η und die Quadrupolkopplungskonstanten C gewonnen werden. Der Asymmetrieparameter η kann aus dem Feldgradiententensor EFG berechnet werden und gibt wichtigen Aufschlüsse über die Symmetrie des untersuchten Atoms. Das Kernquadrupolmoment kann eigentlich nur konsistent in quantenmechanischen Formeln erklärt werden. Dies übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, eine intuitive Erklärung wird aber dennoch gegeben: [33], [34], [35], [36], [37], [38]

2.4.1 Kernquadrupolmoment

Aluminium und Gallium sind Quadrupolkerne. Sie haben ein Quadrupolmoment. Dies bedeutet zunächst anschaulich, dass die Ladungen des Kerns nicht kugelförmig, sondern in Form eines Rotationsellipsoids verteilt sind. Dieser Rotationsellipsoid ist analog zum elektrischen Feldgradiententensor (EFG) zu sehen. Er ist die Hessematrix des Hamiltonoperators, also des Potentialoperators. Die Verzerrung, sprich Dehnung oder Stauchung, des Rotationsellipsoids und damit des EFG-Tensors hängt maßgeblich mit der elektronischen Umgebung des Atoms zusammen. In einem Wechselfeld oder einem Rechteckpuls kommt es genauso zu einer Anregung des Quadrupolmoments. Die Verschiebung der Resonanz gibt Auskunft über die Stärke der Kopplungskonstante. Diese bezieht sich auf die Quadrupolkopplung erster und zweiter Art. Mit ausgeklügelten Simulations- und Messtechniken kann man aber auch den Feldgradiententensor am Kernort berechnen und dadurch den Parameter η bestimmen und Aussagen über die Axialsymmetrie des entsprechenden Atoms machen. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Die Thematik benötigt sehr stark den Formalismus der Quantenmechanik. Dieser kann hier nicht berücksichtigt werden. Wichtig für diese Arbeit ist der Zusammenhang zwischen der Axialsymmetrie und dem Asymmetrieparameter η . Je höher η desto weniger axialsymmetrisch ist die Umgebung. Ist der Parameter $\eta = 0$, so liegt exakte Axialsymmetrie vor. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

2.4.2 Drehung um den magischen Winkel (MAS)

Durch eine Rotation der Probe um den sogenannten magischen Winkel von 54.71° werden alle abschirmenden und entschirmenden Effekte bis auf Teile der Quadrupolwechselwirkung zweiter Art aufgehoben, so dass sich eine besonders gute Signalqualität in Bezug auf Rauschen und Auflösung ergibt. [33], [34], [35], [36], [37], [38]

2.4.3 verwendete Messmethode

^{27}Al und ^{71}Ga NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem high performance Bruker Avance II 900 MHz Spektrometer aufgenommen. Das Spektrometer der National Ultrahigh-Field NMR Einrichtung in Ottawa ist mit einem Cryomagneten mit einer nominalen Feldstärke von 21.1 Tesla verbunden. 21.1 T beziehen sich auf eine Larmorfrequenz von $\omega_0/2\pi$ 234.5 MHz für ^{27}Al und 274.5 MHz für ^{71}Ga . Alle Experimente wurden mittels MAS durchgeführt, dabei wurden die Drehraten von 25 kHz (für ^{27}Al) und 30 kHz (für ^{71}Ga) unter Verwendung von 2.5 mm Bruker H/X Proben verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ_{iso}) wurden auf eine 1 molare wässrige Lösung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ referenziert. Die Spektren wurden mit einer Einzelpulsanregung aufgenommen; Die Pulslängen lagen bei 1.0 μs (^{27}Al) und 0.5 μs (^{71}Ga). Für ^{27}Al und ^{71}Ga Messungen wurden die Wiederholungen auf 0.5 s bzw. 5 s gesetzt. Die ^{27}Al Spektren wurden mit 640 bzw 11000 ($\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.0}$) Datenpunkten aufgenommen. ^{71}Ga Spektren wurden mit 16000 bzw 32000 ($\text{Al}_{0.0}\text{Ga}_{0.4}$) aufgenommen. Mit der DMFit Software wurden die Linienformen simuliert und die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten und Asymmetrieparameter angepasst.

3 ERGEBNISSE

In diesem Abschnitt werden die Daten präsentiert und die Messergebnisse in Worten und Bildern beschrieben. Die eigentliche Diskussion und tatsächliche Auswertung sowie die Schlüsse aus den Daten finden aber erst im nächsten Abschnitt statt.

Alle Mischkristallreihen aus Abschnitt **0 In** dieser Arbeit werden die Methoden der **Festkörpersynthese**, der **Magnetresonanzspektroskopie NMR**, der **Röntgenpulverdiffraktometrie XRPD** und der **Rasterelektronenmikroskopie REM** verwendet.

Synthese wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) gemessen. Zusätzlich wurden die Proben $\text{Ga}_x\text{Al}_{3-x}$ und $\text{Ga}_x\text{Al}_{4-x}$ mit MAS NMR (^{27}Al , ^{71}Ga , und ^6Li NMR) untersucht und die Proben $\text{Ga}_x\text{Al}_{4-x}$ und $\text{Ga}_x\text{Al}_{5-x}$ mit **Rasterelektronenmikroskopie REM**.

3.1 Mischreihen

Die Reihen wurden synthetisiert, um das Verhalten bei einem gesamten Aluminiumgehalt y - und Galliumgehalt x von $(y + x) = 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ und 0.80 pfu zu beobachten. Abgestuft wurde der Anteil immer in 0.10 pfu Schritten, wobei jede Reihe jeweils bei einem Anteil von 0.00 pfu Gallium begonnen und bis zu einem Anteil von 0.00 pfu Aluminium geführt hat. – Vergleich dazu **2.1 Synthese**.

3.2 Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.2-x}$

3.2.1 Röntgenbeugung

$\text{Ga}_x\text{Al}_{0.2-x}$: Die Granate mit $x = 0.0, 0.1$ und 0.2 zeigen nur Reflexe, die auf kubische Symmetrie (*Abbildung 20*) zurückzuführen sind. Es gibt keine Anzeichen für eine andere Phase bei diesen Proben.

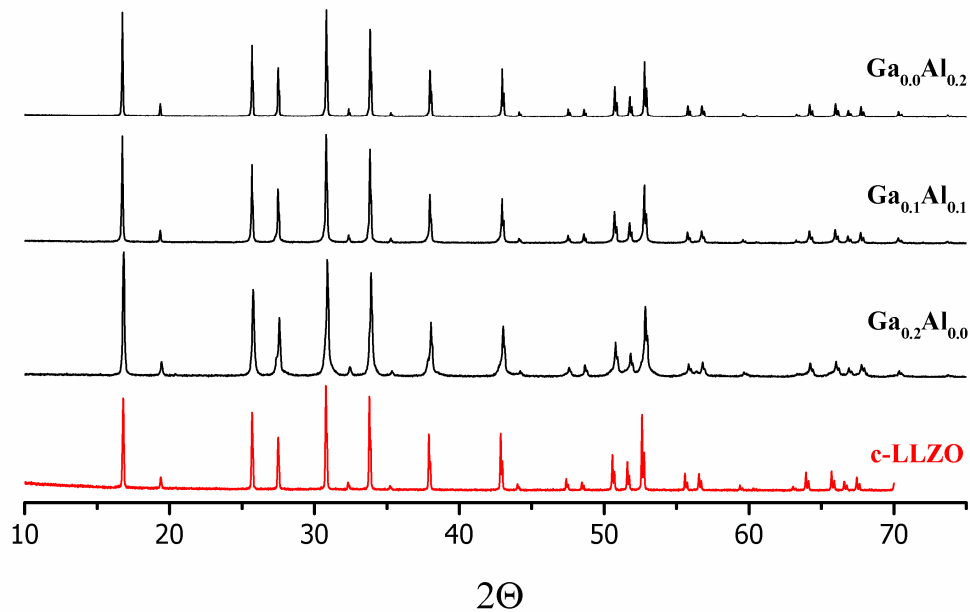


Abbildung 20: XRPD Diagramme für die Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.2-x}$ mit $x = 0.0, 0.1$ und 0.2 (oben); Die Röntgenbeugungsdiagramme von kubischem und tetragonalem LLZO sind zum Vergleich gezeigt (unten).

Der Gitterkonstante a_0 nimmt in dieser Reihe mit zunehmendem Galliumgehalt x zu (*Abbildung 21*).

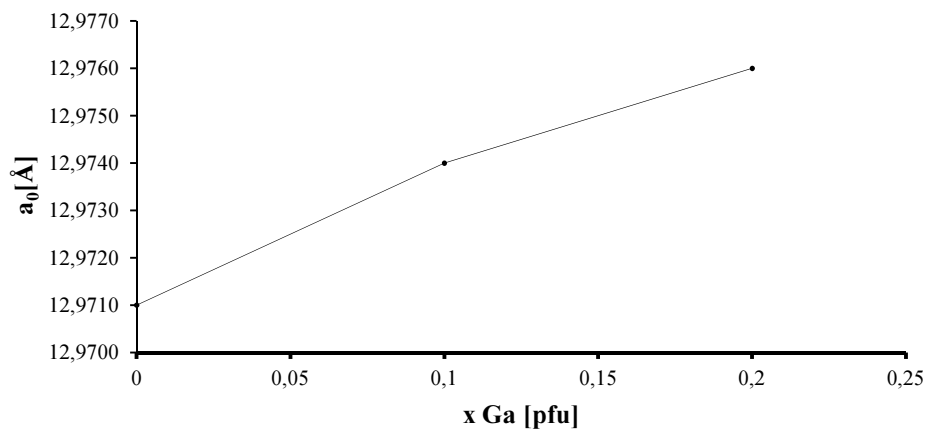


Abbildung 21: Gitterkonstante a_0 der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.2-x} als Funktion des steigenden Galliumgehaltes x .

3.3 Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.3-x}

3.3.1 Röntgenbeugung

Alle Granate mit $x = 0.0, 0.1, 0.2$ und 0.3 zeigen Reflexe, die ausschließlich auf kubische Symmetrie hindeuten. Es gibt keine Anzeichen für andere Phasen neben dem LLZO in dieser Reihe. Dazu *Abbildung 22*:

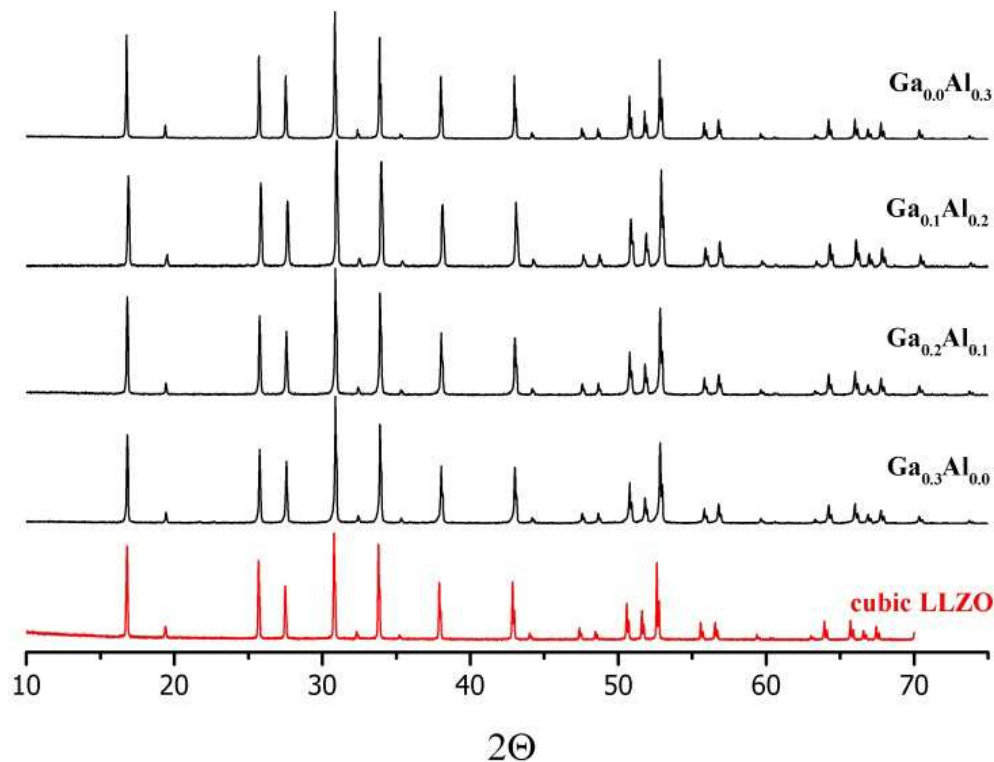


Abbildung 22: XRPD Diagramme für die LLZO-Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.3-x} Grantfestkörperlösungen mit $x = 0.0, 0.1, 0.2$ und 0.3 (oben); Das Röntgenbeugungsdiagramm von kubischem LLZO ist zum Vergleich gezeigt (unten).

Das im Vergleich zu Aluminium größere Galliumatom weitet das Gitter stärker auf, daher nimmt der Gitterparameter a_0 fast linear mit dem Galliumanteil x zu (*Abbildung 23*). Eine gesamte Anzahl von 0.30 pfu an Dotierungsatomen ($x + y$) reicht aus um die kubischen Phase zu stabilisieren und die XRPD-Diagramme liefern kein Indiz für eine tetragonale Phase.

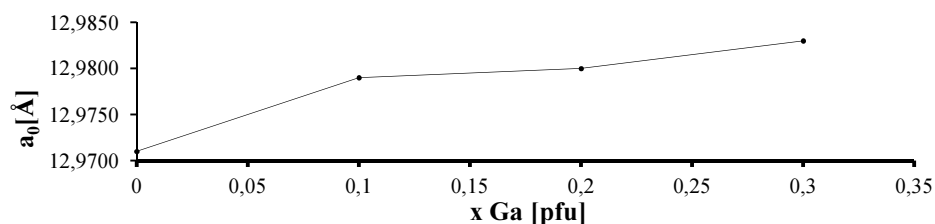


Abbildung 23: Gitterkonstante a_0 der Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.3-x}$ als Funktion des steigenden Galliumgehaltes x .

Diese Reihe wird auch mit Magnetresonanzspektroskopie untersucht. Das Hauptaugenmerk der Auswertung sollte sich deshalb auf diese konzentrieren.

3.3.2 Magnetresonanzspektroskopie

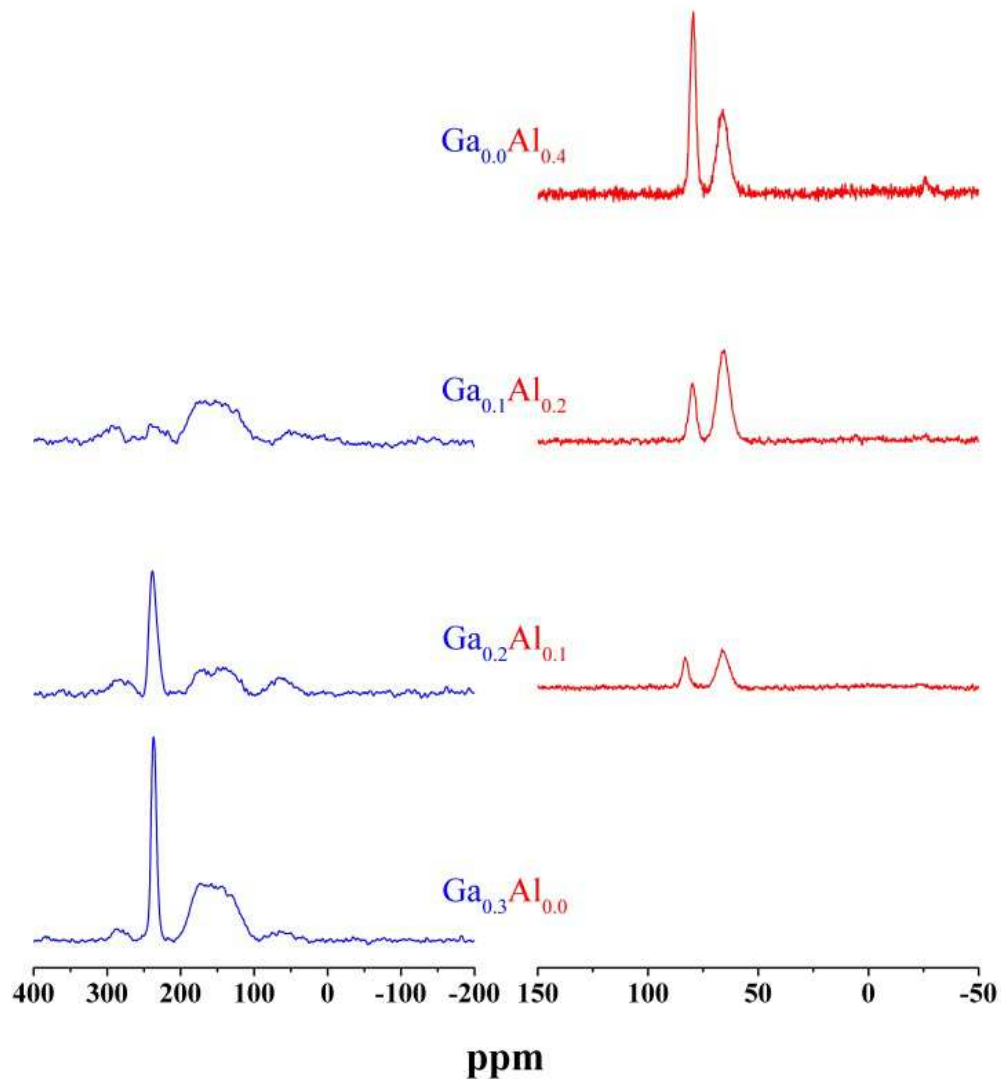


Abbildung 24: ^{71}Ga MAS NMR Spektren (links) und ^{27}Al MAS NMR Spektren (rechts) für die Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.3-x}$

In *Abbildung 24 (links)* sind die ^{71}Ga MAS NMR Spektren für steigenden Galliumgehalt abgebildet. Die beiden Resonanzen bei 100-200 ppm und 225-250 ppm sind von MAS Seitenbanden umgeben. Die Intensitäten der beiden Resonanzen nehmen mit dem Galliumanteil zu.

In *Abbildung 24 (rechts)* sind die ²⁷Al MAS NMR Spektren für steigenden Aluminiumgehalt zu sehen. Die beiden Resonanzen bei 64-68 ppm und 78-82 ppm ändern ihr Intensitätsverhältnis, sobald Gallium in den Granat eingebaut wird. Des Weiteren nehmen ihre Intensitäten mit steigendem Aluminiumgehalt zu.

Aus den durch Integration bestimmten Flächenverhältnissen lassen sich die relativen Besetzungszahlen der beiden Gitterplätze für Al bzw. Ga ablesen. Es wird folgende Zuordnung im ²⁷Al MAS NMR Spektrum getroffen: **64-68 ppm → 24d**, **78-82 ppm → 96h**. In nachfolgender *Tabelle 13* sind die Besetzungsanteile angegeben.

Tabelle 13: ²⁷Al MAS NMR Besetzungsanteile in pfu

Probe	Al 24d [pfu]	Al 96h [pfu]
Al _{0,0} Ga _{0,3}	0.0	0.0
Al _{0,1} Ga _{0,2}	0.07	0.03
Al _{0,2} Ga _{0,1}	0.15	0.05
Al _{0,3} Ga _{0,0}	0.14	0.16

Durch Integration der ⁷¹Ga MAS NMR-Resonanzen lassen sich die Besetzungszahlen der beiden Gitterplätze ablesen. Es wird folgende Zuordnung im ⁷¹Ga MAS NMR Spektrum getroffen: **100-200 ppm → 24d** (wobei diese Resonanz eigentlich aus zwei Peaks aufgebaut ist.) und **225-250 ppm → 96h**. In nachfolgender *Tabelle 14* sind die Besetzungsanteile angegeben.

Tabelle 14: ⁷¹Ga MAS NMR Bestzungsanteile in pfu

Probe	Ga 24d [pfu]	Ga 96h
Al _{0,0} Ga _{0,3}	0.20	0.10
Al _{0,1} Ga _{0,2}	0.09	0.11
Al _{0,2} Ga _{0,1}	-	-
Al _{0,3} Ga _{0,0}	0.0	0.0

3.4 Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$

3.4.1 Röntgenbeugung

Ähnlich wie in den vorherigen Mischkristallreihen zeigen alle Granate mit den Zusammensetzungen $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ und 0.4 Reflexe der kubische Symmetrie (*Abbildung 25*). Die einzige Ausnahme ist die LLZO Probe $\text{Ga}_{0.0}\text{Al}_{0.4}$, welche Reflexe geringer Intensität der Nebenphase LaAlO_3 zeigt.

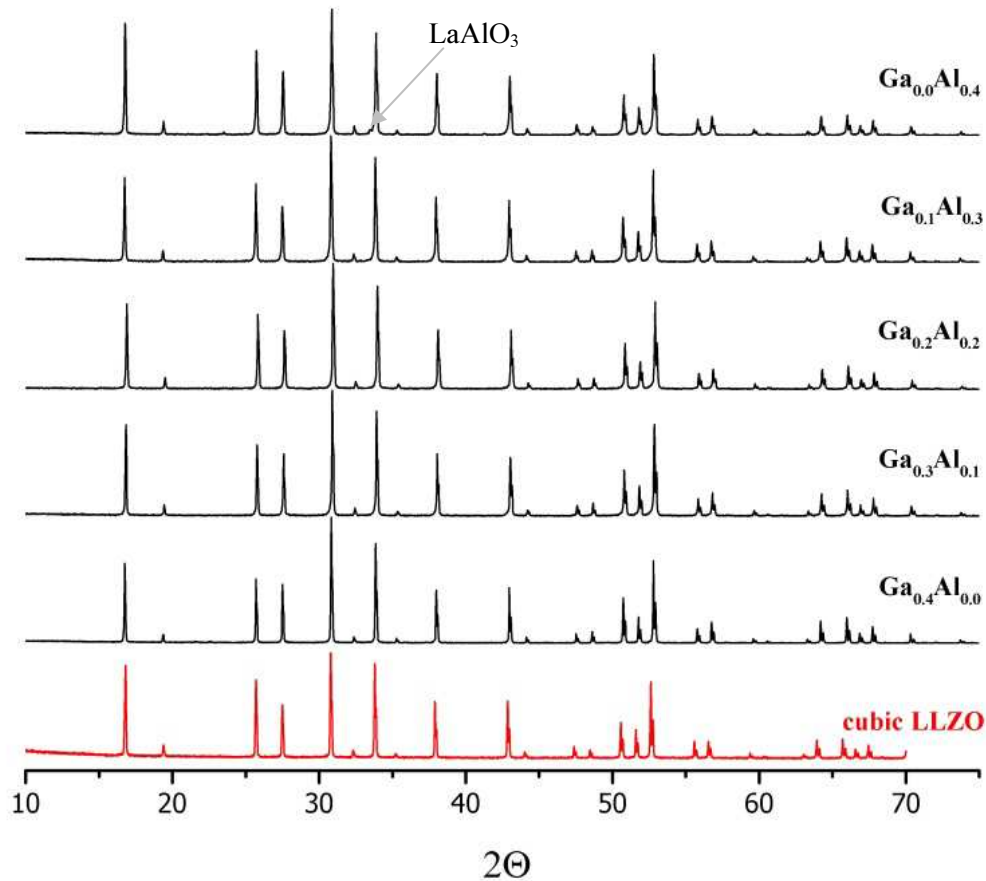


Abbildung 25: XRPD-Diagramme für die Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$ (oben); Das Röntgenbeugungsdiagramm von kubischem LLZO ist zum Vergleich gezeigt (unten).

Die Gitterkonstante a_0 nimmt mit steigendem Galliumgehalt x fast linear zu. Dazu die nachfolgende *Abbildung 26*.

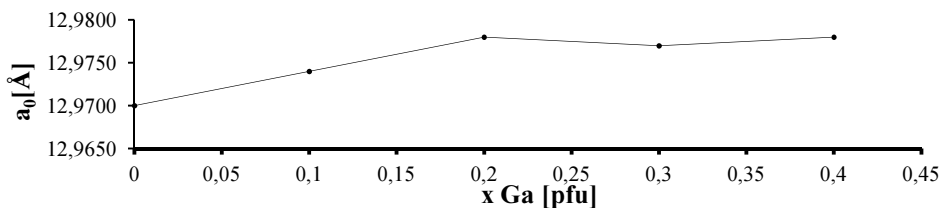


Abbildung 26: Gitterparameteränderung innerhalb der Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$ als Funktion des Galliumgehalt.

Diese Reihe wird auch mit Magnetresonanzspektroskopie untersucht. Das Hauptaugenmerk der Auswertung sollte sich deshalb auf diese konzentrieren.

3.4.2 Magnetresonanzspektroskopie

In den ^{27}Al MAS NMR Messungen kann die Resonanz bei 12 ppm in Übereinstimmung mit *Buschmann et al.* [18] der Nebenphase LaAlO_3 zugeordnet werden (*Abbildung 27 (rechts)*).

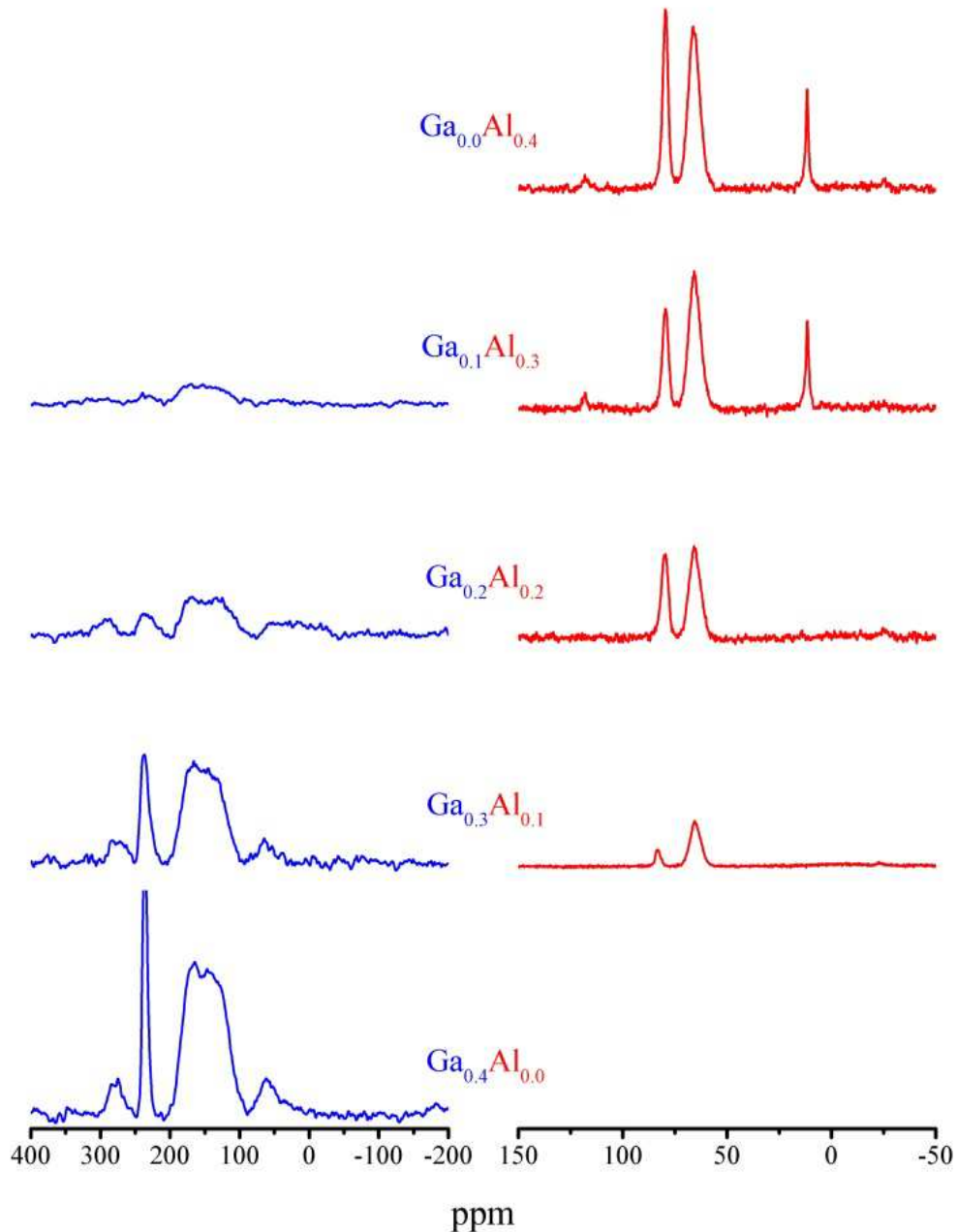


Abbildung 27: ^{71}Ga MAS NMR Spektren für $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$ (links); ^{27}Al MAS NMR Spektren für $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$ (rechts)

In *Abbildung 27 (links)* ist im ⁷¹Ga MAS NMR Spektrum eine Resonanz bei 225-250 ppm zu sehen. Die Intensität dieser Resonanz nimmt mit dem Galliumanteil x zu. Die Intensität der Resonanz bei 100 ppm bis 200 ppm nimmt ebenfalls mit dem Galliumanteil x zu. Die Aufspaltung der letzteren Resonanz ist auf die Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen. Beide Resonanzen werden von Rotationsseitenbanden umgeben. Die Resonanz bei **100-200 ppm** wird dem Gallium auf der **24d Position** und die bei **225-250 ppm** dem Gallium auf der **96h Position** zugeordnet; d.h. Gallium wird sowohl auf der 24d als auch auf der 96h Position eingebaut. Die Menge des Galliums in pfu an den jeweiligen Gitterpositionen wird wie folgt ermittelt (*Tabelle 15*):

Tabelle 15: Besetzungsanteile des Ga in pfu in der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.4-x} aus den ⁷¹Ga MAS NMR Spektren

Probe	24d [pfu]	96h [pfu]
Al _{0.0} Ga _{0.4}	0.32	0.08
Al _{0.1} Ga _{0.3}	0.24	0.06
Al _{0.2} Ga _{0.2}	0.17	0.03
Al _{0.3} Ga _{0.1}	-	-
Al _{0.4} Ga _{0.0}	0.0	0.0

In *Abbildung 27 (rechts)* sind die ²⁷Al MAS NMR Spektren für sinkenden Aluminiumgehalt dargestellt. Es sind Resonanzen der 24d und 96h Stellen sichtbar (64-68 ppm und 78-82 ppm). Die Resonanzen ändern ihre Intensität, sobald Gallium in die Granate eingebaut wird. In nachfolgender *Tabelle 16* sind die Anteile des Aluminiums in pfu an den entsprechenden Stellen angegeben:

Tabelle 16: Prozentanteile des Al in pfu in der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.4-x} aus den ²⁷Al MAS NMR Spektren. In der Probe Al_{0.4}Ga_{0.0} und Al_{0.3}Ga_{0.1} ist die Nebenphase LaAlO₃ in geringen Mengen [13-14 %] vorhanden.

Probe	24d [pfu]	96h [pfu]
Al _{0.0} Ga _{0.4}	0.0	0.0
Al _{0.1} Ga _{0.3}	0.08	0.02
Al _{0.2} Ga _{0.2}	0.13	0.07
Al _{0.3} Ga _{0.1}	0.21	0.08
Al _{0.4} Ga _{0.0}	0.26	0.13

Die Resonanz in den Spektren Ga_{0.0}Al_{0.4} und Ga_{0.1}Al_{0.3} (*Abbildung 27 (rechts)*) um 12 ppm wird, wie auch von *Buschmann et al.* vorgeschlagen, dem Aluminium im LaAlO₃ zugeordnet. Auch die Resonanz bei 115 ppm wird der

Nebenphase LaAlO₃ zugeordnet. Die Anteile der Nebenphase LaAlO₃ werden durch Integration ermittelt und die Zahlen der Auswertesoftware entsprechend angepasst. Dazu werden die Stufen in den Integralkurven der Spektren abgelesen und die Verhältnisse ausgerechnet (*Abbildung 28*). Die erste Stufe der durchgezogenen Linie liegt bei 875, die letzte Stufe bei 6750. Damit ergibt sich für Al_{0.4}Ga_{0.0} ein Anteil der Nebenphase von $875/6750 = 0.130$. Die erste Stufe der gestrichelten Linie liegt bei 750, die letzte Stufe bei 5100. Damit ergibt sich für Al_{0.3}Ga_{0.1} ein Anteil der Nebenphase von $750/5100 = 0.147$.

Integrale der Spektren mit Nebenphasen

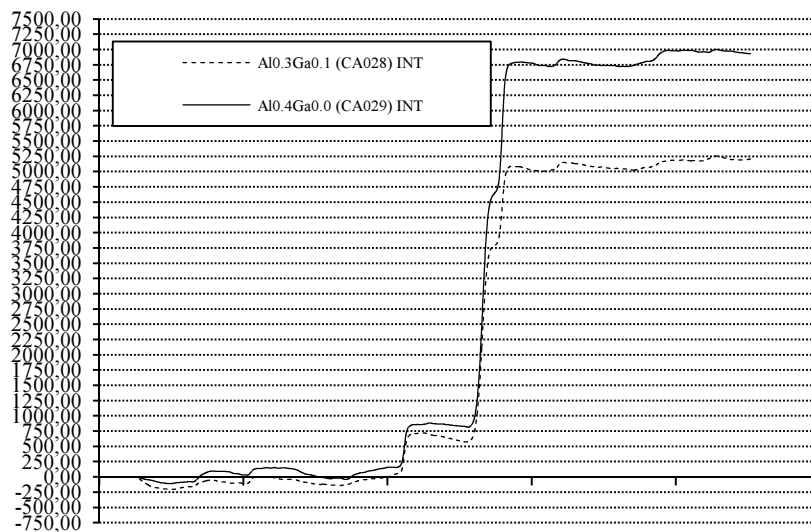


Abbildung 28: Integration der Spektren, welche Nebenphasen zeigen.

Von der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.4-x} wurden auch die ⁶Li NMR-Spektren aufgenommen. Aus der Halbwertsbreite FWHM der ⁶Li MAS NMR Spektren kann man eine Verschmälerung der selbigen mit steigendem Galliumgehalt x und vermehrter Besetzung der 24d Stelle mit x Gallium und y Aluminium (x + y) ablesen (*Abbildung 29*). Eine niedrige FWHM kann mit hoher Beweglichkeit der Lithiumionen assoziiert werden, wodurch die Resonanzen schmaler werden (motional narrowing). Wird die Li-Ionen-Leitfähigkeit nur aus der Halbwertsbreite FWHM des ⁶Li NMR Signals ermittelt, entfallen zusätzliche Effekte durch Korngrößen und Korngrenzen. Diese Effekte müssten ansonsten berücksichtigt werden.

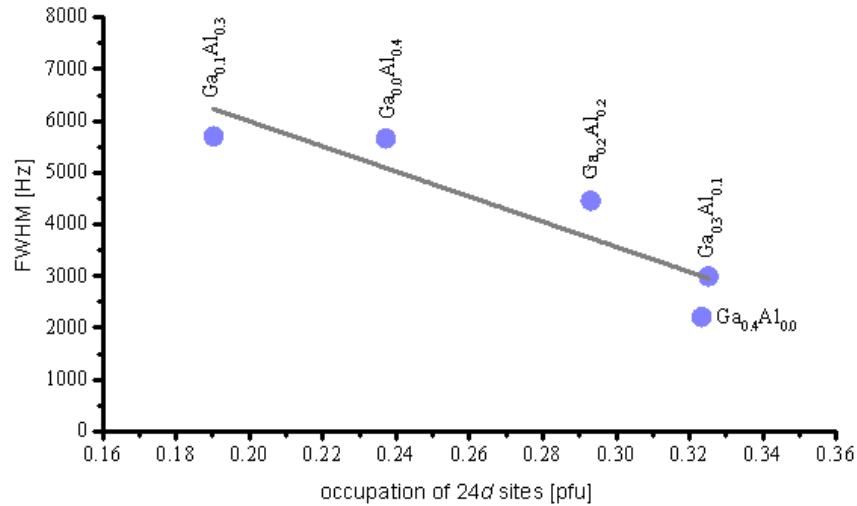


Abbildung 29: Abnahme der Halbwertsbreite FWHM der ${}^6\text{Li}$ Resonanz mit zunehmender Besetzung der $24d$ Stelle durch beide Dotierungionen (y Al und x Ga) in der Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$.

In *Tabelle 17* sind die NMR-Parameter für diese Reihe aufgelistet.

Tabelle 17: chemische Verschiebung (δ_{iso}), Asymmetrieparameter (η) und Quadrupolkopplungskonstanten (C) den ${}^{71}\text{Ga}$ NMR-Spektren der Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.4-x}$.

Probe	Kern	δ_{iso} [ppm]	C [MHz]	η
$\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.0}$	${}^{71}\text{Ga}$	192.7	11.1	0.29
$\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.0}$	${}^{71}\text{Ga}$	244.7	4.9	0.43
$\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.0}$	${}^{71}\text{Ga}$	193.0	11.4	0.25
$\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.0}$	${}^{71}\text{Ga}$	241.5	3.9	0.49

Man erkennt einen größeren Asymmetrieparameter für die Resonanzen mit der chemischen Verschiebung bei 244.7 ppm und bei 241.5 ppm und einen kleineren für die Resonanzen bei 192.7 ppm bzw 193.0 ppm.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben dieser Reihe wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Beruhend auf den dadurch gewonnenen Erkenntnissen folgte eine Neuinterpretation der Röntgenbeugungs-Diagramme. Jede Probe wird dreimal aufgenommen, einerseits mit 82-facher Vergrößerung zur Übersicht (nicht dargestellt) und andererseits zweimal mit 2000-facher Vergrößerung für Detailbetrachtungen. Es werden alle Bilder mit einem steigenden Galliumgehalt verglichen, woraus man die Wirkung des Galliums als Sinterhilfe erkennen kann (*Abbildung 30*). Dieses Faktum wird auch von *Shinawi und Janek*. berichtet. [27] Eine LaGaO_2 Verbindung sollte an den Korngrenzen zu einer besseren Versinterung beitragen.

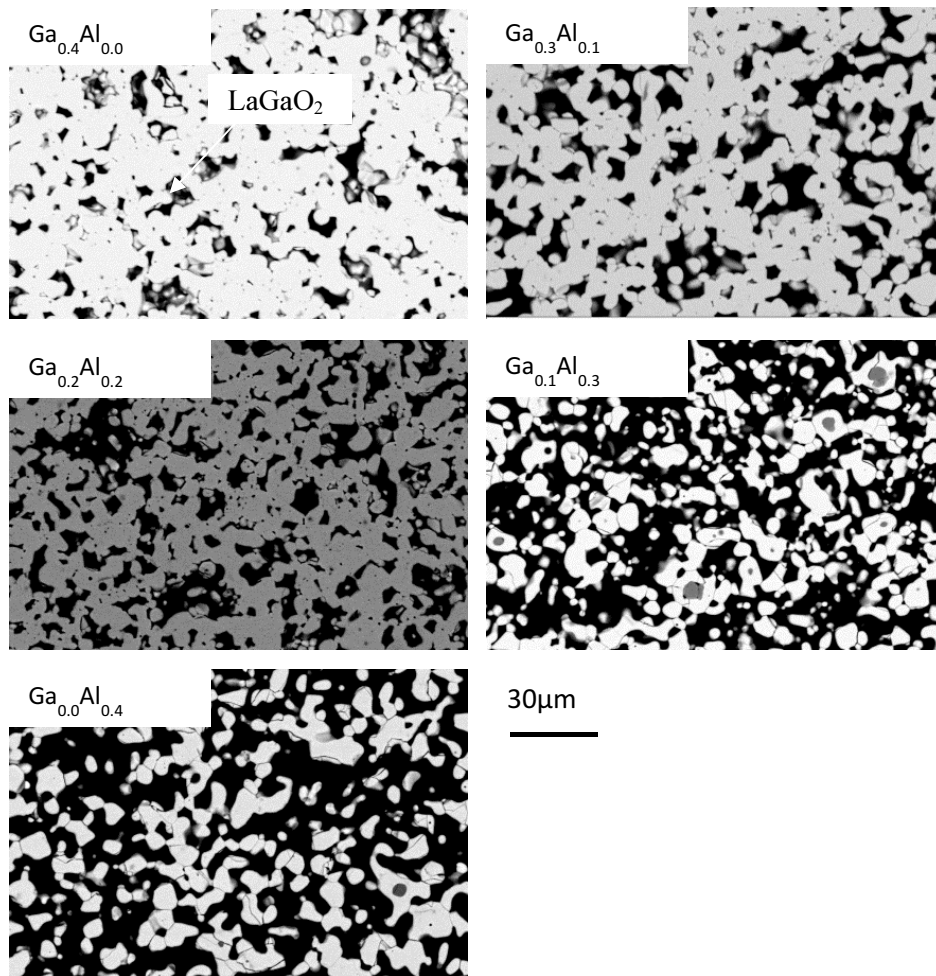


Abbildung 30: REM-Bilder der Mischkristallreihe $Ga_xAl_{0.4-x}$: Mit steigendem Galliumgehalt nimmt die Dichte des versinterten Endproduktes deutlich zu.

3.5 Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.5-x}$

3.5.1 Röntgenbeugung

Granatmischkristalle mit einem gesamten Dotierungsatomgehalt ($x \text{ Ga} + y \text{ Al}$) von 0.5 pfu zeigen bis zu einem Aluminiumgehalt von $y = 0.3$ pfu ausschließlich die kubische Phase (*Abbildung 31*). Bei einem Aluminiumanteil von $y = 0.4$ pfu tritt eine zusätzliche Phase, nämlich 3% LaAlO_3 , auf. Bei einem Aluminiumgehalt von $y = 0.5$ pfu sind 3% LaAlO_3 und 7% Li_2ZrO_3 vorhanden. Das Vorhandensein von Nebenphasen, sobald y größer als 0.3 pfu wird, zeigt ein oberes Limit für den Einbau von Aluminium in den LLZO Kristallen mit gemischter Dotierung an.

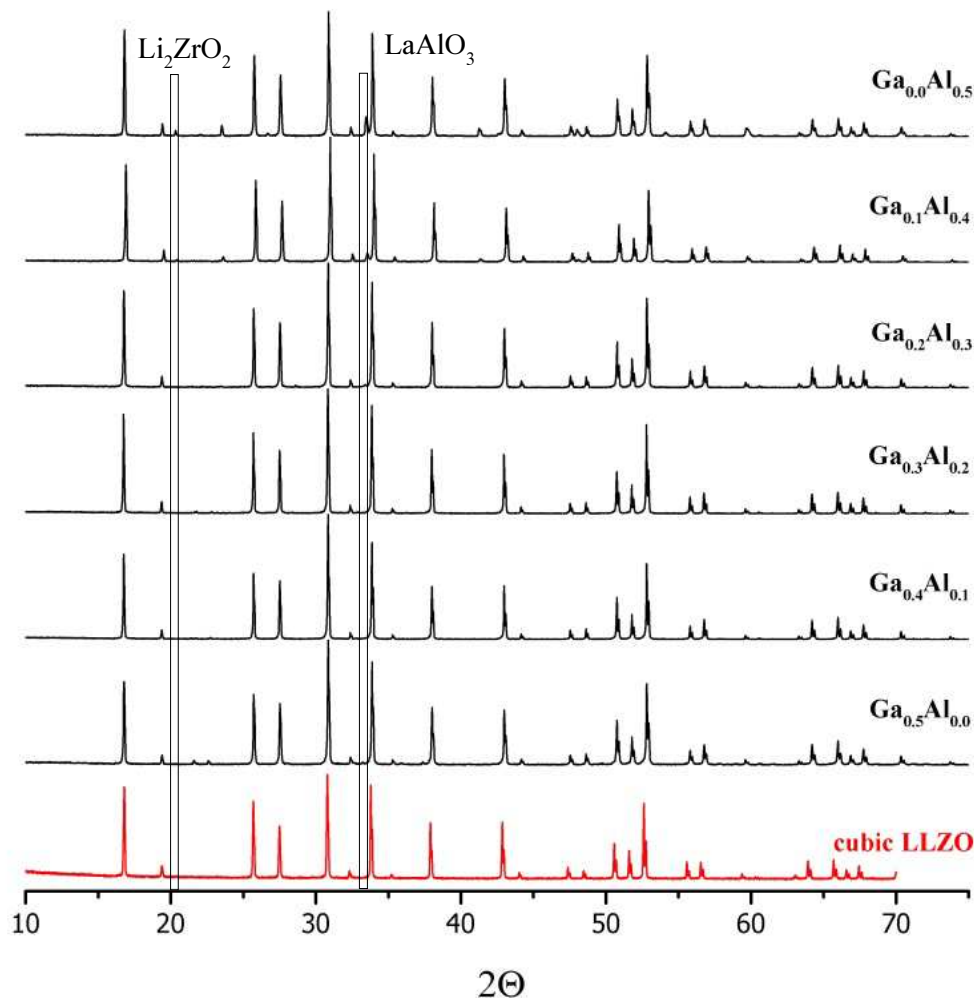


Abbildung 31: XRPD-Diagramme für die Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.5-x}$ (oben); Das Röntgenbeugungsdiagramm von kubischem LLZO ist zum Vergleich gezeigt (unten). Die in den vorigen Synthesen nicht auftretenden Nebenphasen sind mit einem Rahmen markiert.

Die Gitterkonstante a_0 zeigt mit steigendem Galliumgehalt x keinen eindeutigen Trend (siehe *Abbildung 32*). Der Bereich, in dem durch Nebenphasen

eine andere Stöchiometrie des Granates resultiert, reicht von Ga_{0,1}Al_{0,4} bis Ga_{0,0}Al_{0,5}. Der Galliumanteil ist die Sollmenge der Einwaage.

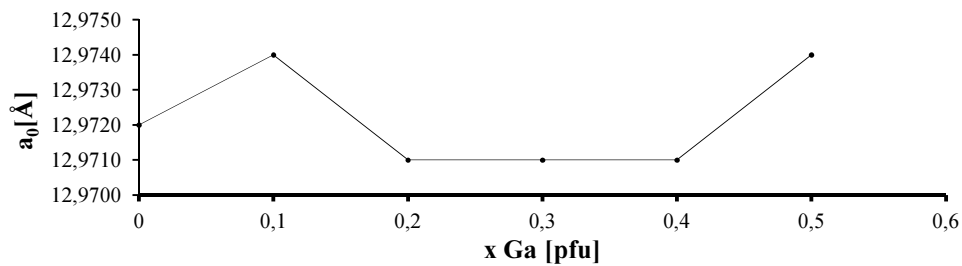


Abbildung 32: Gitterkonstante innerhalb der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0,5-x} als Funktion des steigenden Galliumgehaltes.

Es folgt *Tabelle 18* mit den Anteilen der in dieser Reihe erstmals beobachteten Nebenphasen Li₂ZrO₂ und LaAlO₃.

Tabelle 18: Die aus der Rietveld-Verfeinerung ermittelten Anteile von Nebenphasen [%] in der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0,5-x}.

Probe	LLZO	LaAlO ₃	Li ₂ ZrO ₃
Ga _{0,0} Al _{0,5}	100 %		
Ga _{0,1} Al _{0,5}	100 %		
Ga _{0,2} Al _{0,5}	100 %		
Ga _{0,3} Al _{0,5}	100 %		
Ga _{0,4} Al _{0,5}	97 %	3 %	
Ga _{0,5} Al _{0,5}	90 %	3 %	7 %

LaAlO₃ ist eine farblose Keramik, welche in der Perowskit Struktur kristallisiert. In Schlifffbildern sind häufig Zwillingsdefekte zu sehen. Das Material hat eine sehr hohe dielektrische Konstante. Der Gitterparameter liegt bei 3.863 Angström. Die Gitterkonstante ist also viel kleiner als die des Granates, dadurch wird die Gitterkompatibilität verringert. Die Dichte liegt bei 213.89 g/mol und der Schmelzpunkt bei 2080°C. LaAlO₃ zeigt hohe elektrische Leitfähigkeit [46], Superleitfähigkeit [47] und Ferromagnetismus [48] und einen hohen magnetischen Widerstand [49].

3.5.2 Rasterlektronenmikroskopie

Mit Elementanalytik (EDX) wird die Probe $Al_{0.2}Ga_{0.3}$ dieser Mischkristallreihe auf die Gleichverteilung der Dotierungsmetalle sowie der Metalle Zirkon und Lanthan untersucht. Je nach Element ergibt sich eine andere Graustufe auf der Oberfläche (*Abbildung 33*). Es ist zu erkennen, dass alle vier Ionen relativ homogen verteilt sind.

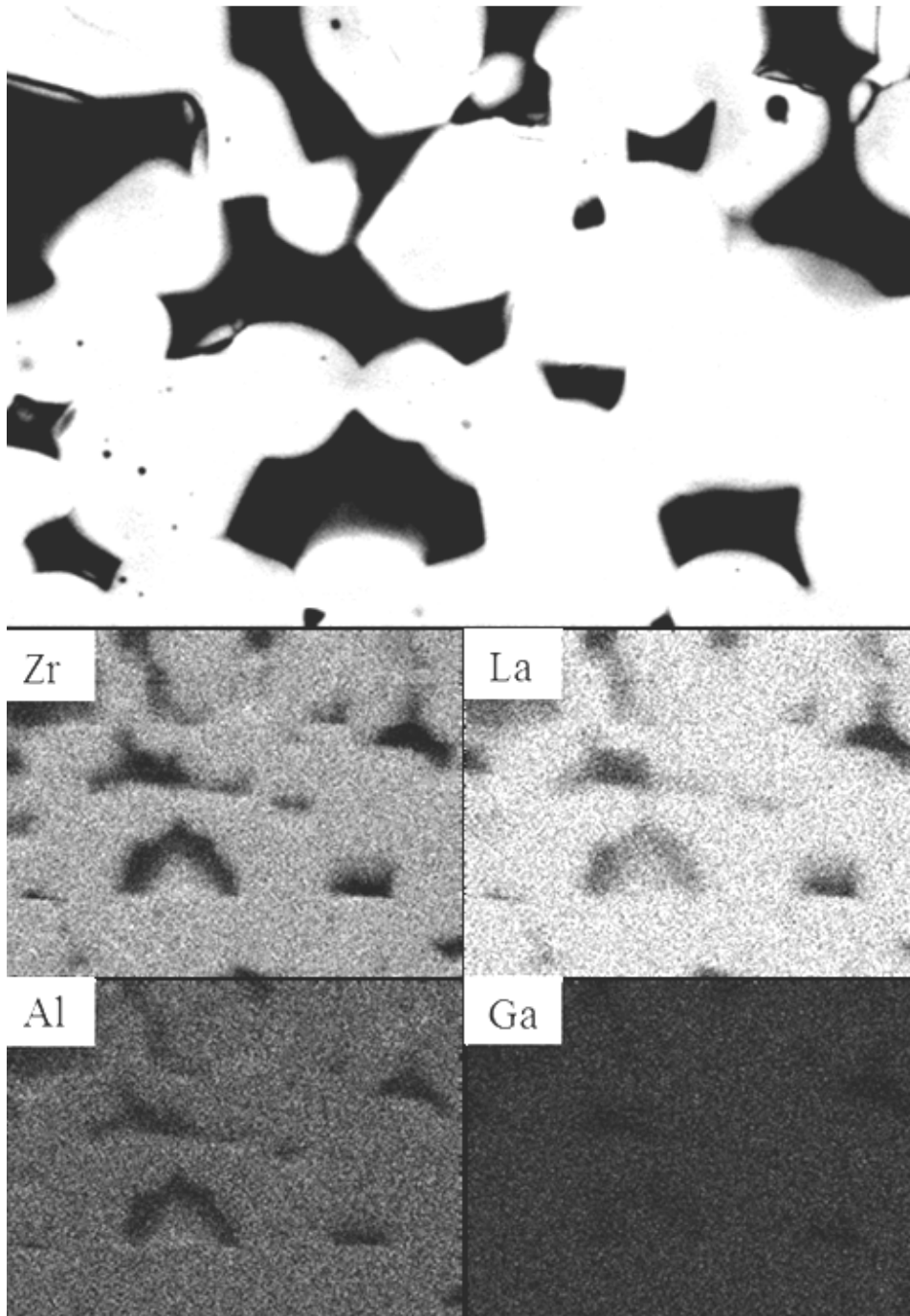


Abbildung 33: (oben): Oberflechentopologie der Probe; (unten): REM-EDX Untersuchung der Elementverteilung an und knapp unter der Oberfläche der Probe $Ga_{0.3}Al_{0.2}$. (2000x)

3.6 Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.6-x}$

Die Proben mit einem gesamten Dotierungsgehalt von $(x + y) = 0.6$ pfu zeigen ausschließlich Reflexe der kubischen Symmetrie bei einem Aluminiumanteil bis $y = 0.3$ pfu (Abbildung 34). Bei einem Aluminiumanteil von $y = 0.4$ pfu tauchen 6 % LaAlO_3 , und 2 % Li_2ZrO_3 in der Probe auf. Mit einem Aluminiumgehalt von $y = 0.5$ pfu sind 8 % LaAlO_3 , und 4 % Li_2ZrO_3 in der Probe vorhanden. Das Vorhandensein von Nebenphasen, sobald y größer als 0.3 pfu wird zeigt ein oberes Limit für den Einbau von Aluminium in den Proben mit gemischter Al- und Ga-Dotierung an.

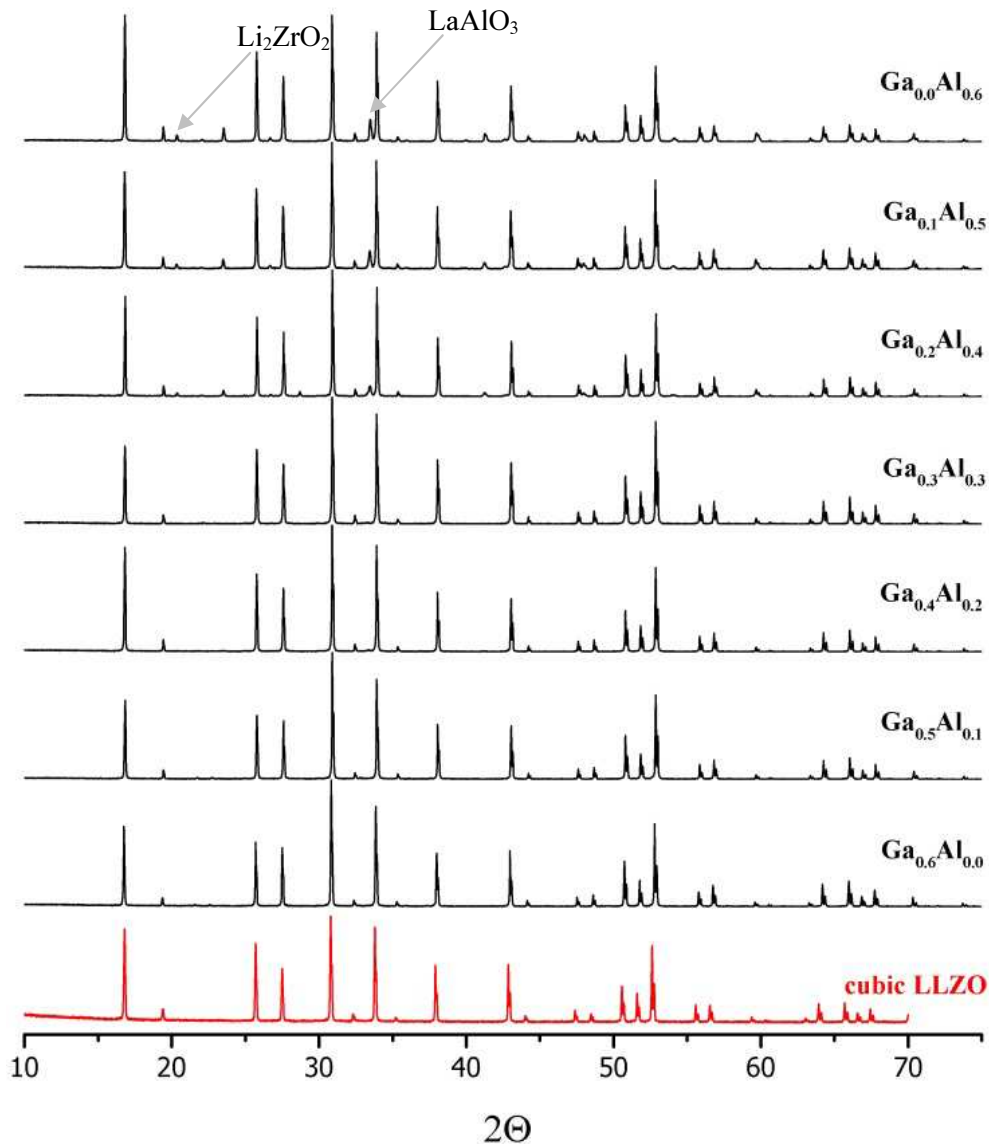


Abbildung 34: XRPD-Diagramme für die Mischkristallreihe $\text{Ga}_x\text{Al}_{0.6-x}$ (oben); Das Röntgenbeugungsdiagramm von kubischem LLZO ist zum Vergleich gezeigt (unten).

Die Nebenphasen Li₂ZrO₃ und LaAlO₃ sind wohl eher systematischen Ursprungs, weil sie bei erneuter Synthese von Ga_{0.2}Al_{0.4}, Ga_{0.1}Al_{0.5} und Ga_{0.0}Al_{0.6} in gleicher Form auftreten. Der Gitterparameter nimmt in dieser Reihe wiederum ohne erkennbaren Trend mit dem Galliumanteil x zu (*Abbildung 35*):

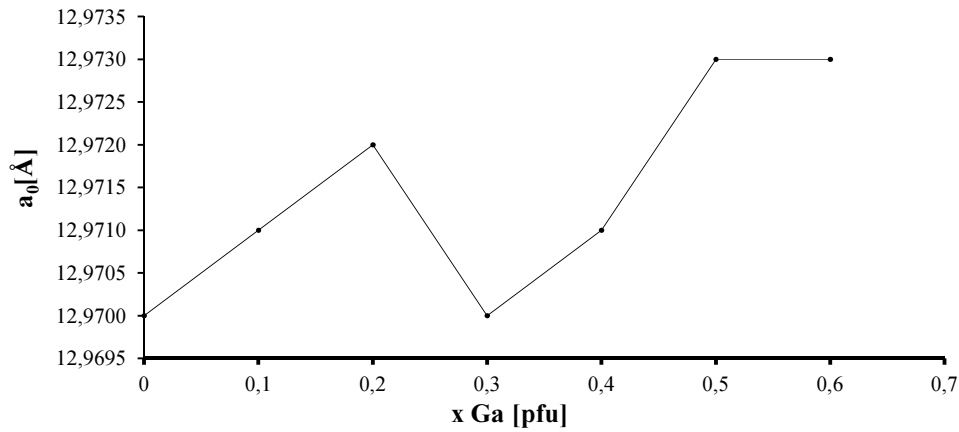


Abbildung 35: Gitterkonstante a_0 innerhalb der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.6-x} als Funktion des steigenden Galliumgehaltes x.

In der folgenden *Tabelle 19* sind die berechneten Prozentanteile der Nebenphasen aus der Rietveld-Analytik aufgelistet.

Tabelle 19: Prozentsatz der Nebenphasen aus der Rietveld-Verfeinerung in der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.6-x}

Probe	LLZO	LaAlO ₃	Li ₂ ZrO ₃
Ga _{0.6} Al _{0.0}	100 %		
Ga _{0.5} Al _{0.1}	100 %		
Ga _{0.4} Al _{0.2}	100 %		
Ga _{0.3} Al _{0.3}	100 %		
Ga _{0.2} Al _{0.4}	92 %	6 %	2 %
Ga _{0.1} Al _{0.5}	90 %	7 %	3 %
Ga _{0.0} Al _{0.6}	88 %	8 %	4 %

3.7 Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.7-x}

3.7.1 Röntgenbeugung

Die Proben mit einem gesamten Anteil an Dotierungsatomen (x Ga + y Al) von 0.7 pfu zeigen bis zu einem Aluminiumgehalt $y = 0.7 - x < 0.2$ pfu Reflexe welche auf ausschließliche kubische Symmetrie hindeuten (*Abbildung 36*).

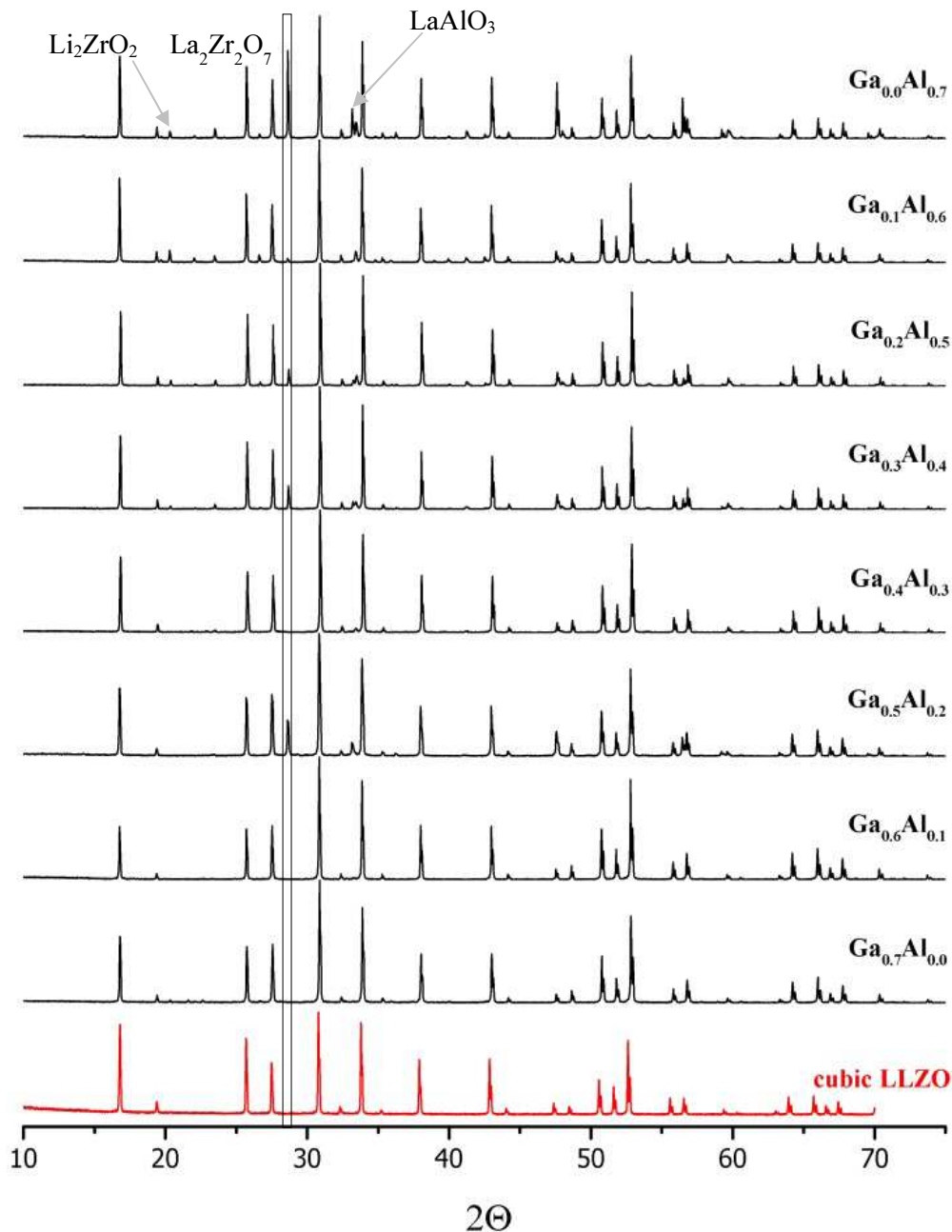


Abbildung 36: XRPD-Diagramme für die Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.7-x} (oben); Das Röntgenbeugungsdiagramm von kubischem LLZO ist zum Vergleich gezeigt (unten). Die in den vorigen Synthesen nicht auftretenden Nebenphasen sind mit einem Rahmen markiert, die anderen mit einem Pfeil.

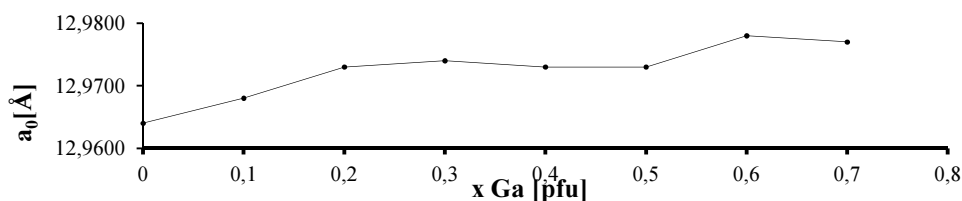
Mit zunehmendem Aluminiumgehalt y geht eine Zunahme der Nebenphasen einher. Bei einem Aluminiumgehalt von $y = 0.3$ pfu und 0.4 pfu treten zwei zusätzliche Phasen auf: für $y = 0.3$ pfu 2 % LaAlO₃ und 11 % La₂Zr₂O₇, für $y = 0.4$ pfu 4 % LaAlO₃ und 2 % La₂Zr₂O₇. Für Proben mit einem Aluminiumanteil $y = 0.5$ pfu werden 5 % LaAlO₃, 5 % Li₂ZrO₃ und 4 % La₂Zr₂O₇ gefunden. Bei einem Aluminiumanteil $y = 0.6$ pfu werden 6 % LaAlO₃, 9 % Li₂ZrO₃ und 1 % La₂Zr₂O₇ gefunden. Und für die letzte Probe mit $y = 0.7$ pfu werden 7 % LaAlO₃, 4 % Li₂ZrO₃ und 16 % La₂Zr₂O₇ gefunden (Tabelle 20).

Tabelle 20: Auftreten von Nebenphasen in dieser Syntheseriehe

Probe	LaAlO ₃	Li ₂ ZrO ₃	La ₂ Zr ₂ O ₇
Ga _{0.7} Al _{0.0}			
Ga _{0.6} Al _{0.1}			
Ga _{0.5} Al _{0.2}			
Ga _{0.4} Al _{0.3}	2 %		11 %
Ga _{0.3} Al _{0.4}	4 %		2 %
Ga _{0.2} Al _{0.5}	5 %	5 %	4 %
Ga _{0.1} Al _{0.6}	6 %	9 %	1 %
Ga _{0.0} Al _{0.7}	7 %	4 %	16 %

Buschmann et al. (2011) beobachten die Phase LaAlO₃ in ihrer Syntheseriehe A bei einem Gehalt von 0.80 pfu Aluminium. [18] In deren Syntheseriehe B und C tritt sie aber gar nicht auf. [18] In der vorliegenden Arbeit wird diese Nebenphase zwischen einschließlich Ga_{0.4}Al_{0.3}- Ga_{0.0}Al_{0.7} beobachtet. Die Mischreihe hat in Summe immer einen Anteil von 0.70 pfu an Dotierungsatomen, also ist das Auftreten der Phase konsistent mit der Beobachtung von *Buschmann et al.*

Die Phase La₂Zr₂O₇ finden *Buschmann et al.* für ihre Syntheseriehe A bei 0.80 pfu, für die Reihe B bei 0.40 pfu und für die Reihe C sogar bei 0.20 pfu. [18] Hier tritt sie für die Proben Ga_{0.2}Al_{0.5}-Ga_{0.0}Al_{0.7} auf. Eine Neusynthese Ga_{0.2}Al_{0.5} - Ga_{0.0}Al_{0.7} zeigt diese Phase mit derselben Intensität wieder. Die Gitterparameter liegen zwischen 12.9596 Å und 12.9781 Å. Ein Anstieg des Gitterparameters geht mit zunehmendem Galliumgehalt einher (Abbildung 37).

Abbildung 37: Gitterparameteränderung innerhalb der Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.7-x} gegen den steigenden Galliumgehalt

3.8 Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.8-x}

3.8.1 Röntgenbeugung

LLZO-Mischkristalle mit einer gesamten Dotierungsmenge von 0.8 pfu zeigen Reflexe, die auf die kubische Symmetrie bis zu einem Aluminiumgehalt von $y = 0.8 - x < 0.2$ pfu hindeuten (Abbildung 38).

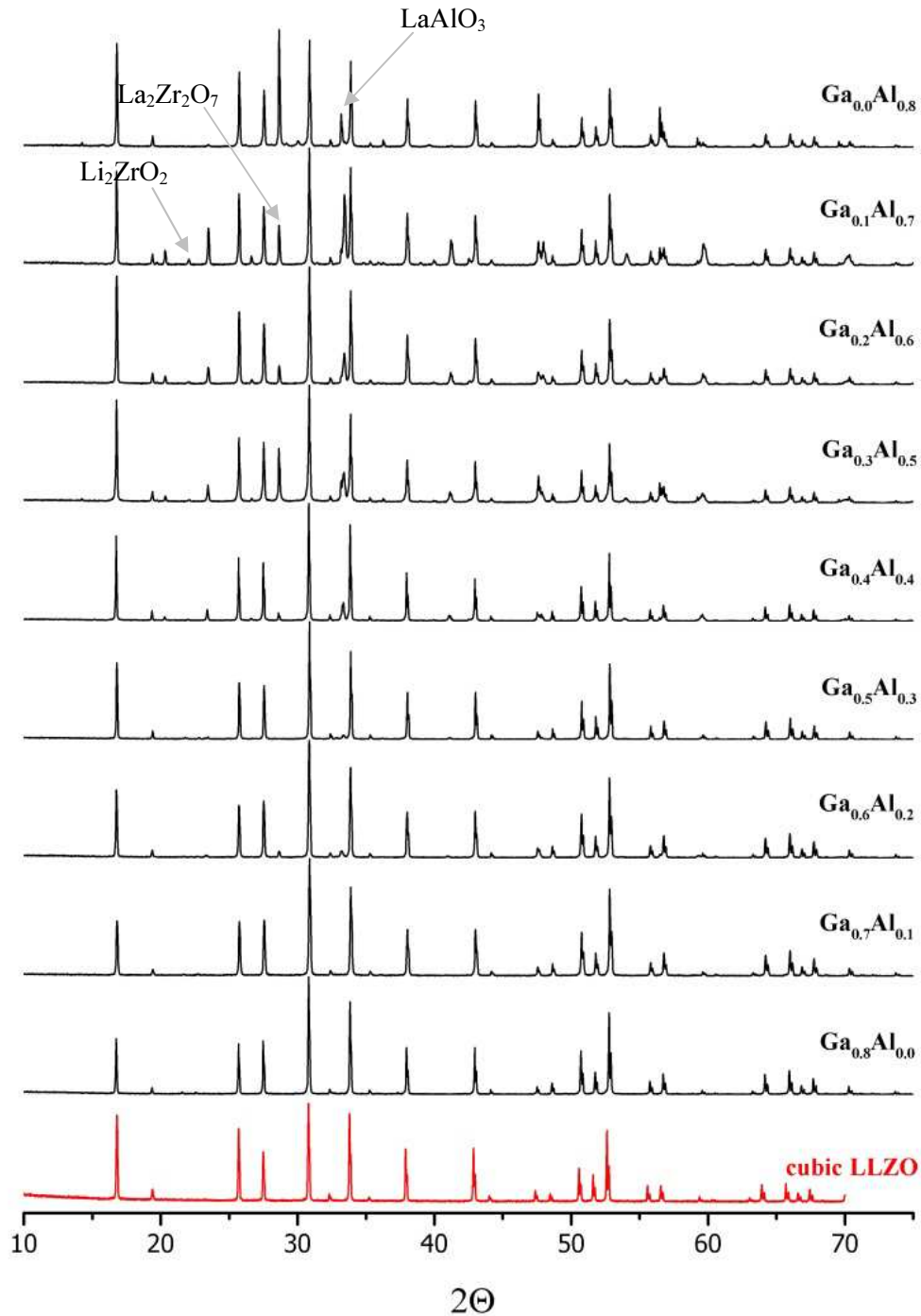


Abbildung 38: XRPD-Diagramme für die Mischkristallreihe Ga_xAl_{0.8-x} (oben); Das Röntgenbeugungsdiagramm von kubischem LLZO ist zum Vergleich gezeigt (unten).

Je mehr Aluminiumanteil in den Proben ist, desto mehr zusätzliche Phasen treten auf. Bei einem Aluminiumanteil von $y = 0.2$ pfu bilden sich 3% LaAlO_3 . Bei einem Aluminiumanteil von $y = 0.3$ pfu bilden sich 2% LaAlO_3 . Die weiteren Nebenphasen sind in folgender *Tabelle 21* aufgelistet.

Tabelle 21: Nebenphasen für $\text{Ga}_{0.8-y}\text{Al}_y$

Probe	LaAlO_3	Li_2ZrO_3	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.0}$			
$\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.1}$			
$\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.2}$	3 %		
$\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$	2 %		
$\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.4}$	10 %	3 %	2 %
$\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.5}$	12 %	3 %	12 %
$\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.6}$	12 %	5 %	4 %
$\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.7}$	22 %	8 %	7 %
$\text{Ga}_{0.0}\text{Al}_{0.8}$	28 %		9 %

Der Gitterparameter nimmt mit steigendem Galliumgehalt x wiederum zu.
– Siehe *Abbildung 39*.

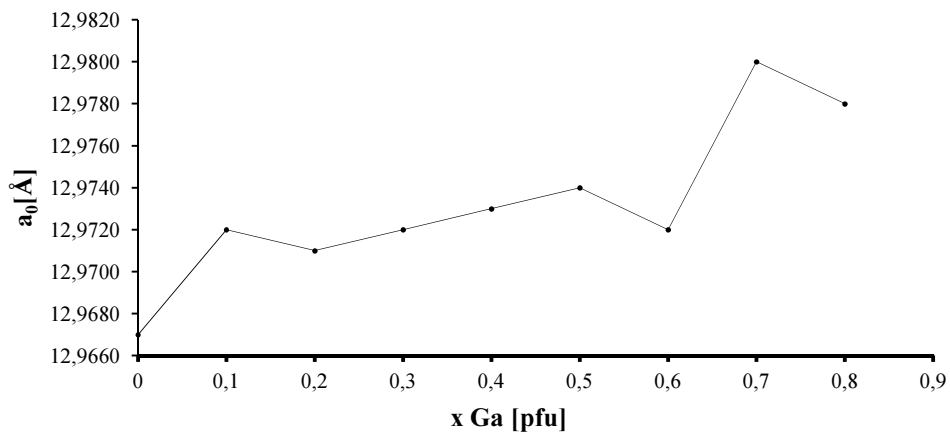


Abbildung 39: Gitterkonstante a_0 für die Mischkristallreihe $\text{Ga}_{0.8-y}\text{Al}_y$ als Funktion des Galliumgehaltes x .

4 DISKUSSION

Die Lithiumdiffusion im LLZO-Granat hängt sehr stark mit den Dotierungsatomen und deren Eigenschaften sowie deren Gitterplatz im Granat zusammen. In dieser Studie wurden die Verteilung der Dotierungselemente Aluminium und Gallium im Granat-Kristallgitter untersucht. EDX Messungen wurden durchgeführt, um die chemische Homogenität der Elemente La, Zr, Ga und Al in den Proben zu überprüfen.

In sieben verschiedenen Mischreihen mit einer gesamten Anzahl an Dotierungsatomen ($x \text{ Ga} + y \text{ Al}$) von 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 0.7 und 0.8 wurden die Anteile an Gallium und Aluminium in 0.1er Stufen variiert. Dabei wird besonders auf die Untersuchung der Platzbesetzung der $24d$ und $96h$ Positionen durch beide Atome, auf die Löslichkeit beider Atome in der $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Struktur sowie auf den Gitterparameter a_0 des kubischen LLZO-Granates und auf die Halbwertsbreite der Lithium Resonanz in den NMR Spektren Wert gelegt.

4.1 Platzpräferenz

Die Platzpräferenz von Al^{3+} in LLZO wurde mittels NMR Spektroskopie untersucht. Die Resonanzen in den ^{27}Al MAS NMR Spektren wurden dem Aluminium auf der $24d$ Position (64-68 ppm) und dem Aluminium auf der $96h$ Position (78-82 ppm) zugeordnet. Entsprechend der DFT-Studie von *Rettenwander et al.* [16] sind die Al^{3+} Ionen geringfügig aus dem Zentrum der kristallographischen Plätze verschoben. Der im NMR Spektrum beobachtete Peak bei 15 ppm wird Aluminium in einer acht fach koordinierten Umgebung in der Nebenphase LaAlO_3 zugeordnet. [18]

Bis auf die chemische Verschiebung (ppm) und die Breite der Resonanzen sehen die ^{27}Al Resonanzen dieser Arbeit ähnlich wie die Resonanzen der anderen Arbeiten aus. Bei einem Aluminiumanteil von 0.386 pfu Aluminium ist die Löslichkeit des Aluminiums überschritten und die Nebenphase LaAlO_3 bildet sich. Die Intensität des NMR-Signals bei 15 ppm wird größer, sobald eine Konzentration von 0.4 pfu Aluminium überschritten ist. Bei dieser Al-Konzentration wird auch LaAlO_3 im XRPD Diagramm beobachtet. Diese Beobachtung stimmt mit den Beobachtungen von *Düvel et al.* [22] bei der Untersuchung des **aliovalenten Dotierungsmechanismus** $3\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ überein.

Die Resonanzen im ^{27}Al MAS NMR in dieser Arbeit sind schärfer als in früheren Studien. Dies ist auf die verwendete Messtechnik mit einem sehr hohen Magnetfeld von 21.1 Tesla zurückzuführen. Wegen dieser höheren Auflösung können die Resonanzen dem Aluminium auf der $24d$ und der $96h$ Position im Granat eindeutiger zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird auch durch die Berechnungen der DFT Studie von *Rettenwander et al.* bestätigt.

Die Platzpräferenz von Gallium in LLZO (dotiert mit 0.5 Ga) wurde zuerst von *Howard et al.* mit NMR und Neutronenpulverbeugung untersucht. [26] Die Resonanz in deren NMR Spektrum bei 221 ppm deutet auf Gallium in vierfach koordinierter Umgebung hin. Zusätzlich gibt das NMR Spektrum Hinweise auf Gallium in der kristallographischen $24d$ Position. In Übereinkunft mit dieser Messung folgern *Howard et al.*, dass Gallium nur auf der $24d$ Stelle einbaut. Die gesamte Mischreihe von LLZO, dotiert mit Gallium, wurde später von *Rettenwander et al.* untersucht. Dabei wurde bis zu einem Galliumanteil von 0.84 pfu synthetisiert. [28] Es wurde herausgefunden, dass Gallium dotiertes LLZO zwischen einem Anteil von $\text{Ga}^{3+} = 0.24$ pfu bis 0.84 pfu an Dotierungsatomen ausschließlich auf der $96h$ Stelle einbaut. Argumentiert wird, dass ein η von 0.46 ($\delta = 244$ und $C_Q = 4.0$) nicht mit einer axialsymmetrischen Koordination übereinstimmen kann. In den Proben mit einem Galliumgehalt von 0.16 beobachten *Rettenwander et al.* eine andere Linienform als bei den Proben mit 0.24 pfu – 0.84 pfu Ga^{3+} . Vorgeschlagen wird, dass Gallium für diese Messung einen Gitterplatz mit geringeren C_Q Werten besetzt. Der Unterschied der in dieser Arbeit gemessenen NMR Spektren zu den Spektren der früheren Arbeiten mit ähnlichen Linienformen bei den Proben mit einem Galliumgehalt über 0.16 pfu kann durch die höhere Genauigkeit des Spektrometers bei der MAS NMR Messtechnik erklärt werden. Die Annahme der Zuordnung zur $96h$ Position ist korrekt, und diese wurde auch durch Neutronenbeugung untermauert. *Bermuy-Lopez et al.* messen eine sehr breite Resonanz von fast 350 ppm. [29] Die NMR Parameter ähneln denen eines $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ -Granates. Basierend auf dieser Messung wird auf Gallium auf der $24d$ Position im Sauerstoffgerüst des LLZO-Granates geschlossen. Ausgewählte Spektren der verschiedenen Autoren und die Spektren aus dieser Arbeit sind in *Abbildung 40* zu sehen.

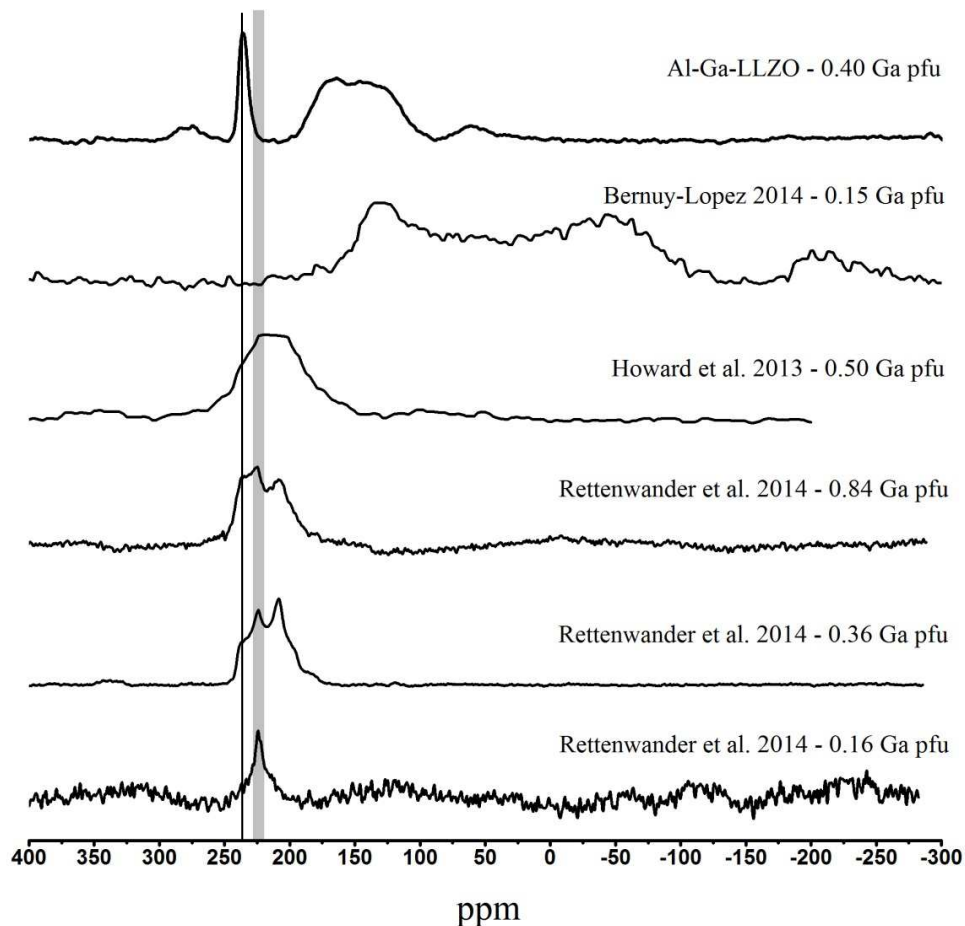


Abbildung 40: Vergleich der ^{71}Ga NMR-Spektren *dieser Studie* (oben) mit *Bernuy-Lopez et al.*, *Howard et al.* und *Rettenwander et al.* (unten)

Die Interpretation der ^{71}Ga MAS NMR Resonanzen scheint schwerer zu sein als die Interpretation der ^{27}Al MAS NMR Resonanzen. Verglichen mit den früheren Untersuchungen tauchen zusätzliche Resonanzen in den in dieser Arbeit gemessenen Spektren auf. *Howard et al.* messen eine Resonanz bei 200 bis 221 ppm, welche der *24d* Position im Granat zugeordnet wird. *Rettenwander et al.* messen eine überlagerte Resonanz bei ähnlichen ppm, welche der *96h* Position zugeordnet wird. In *Abbildung 40* wird das Spektrum für die Mischkristalle $\text{Ga}_{0,4}\text{Al}_{0,0}$ mit der Messung von *Bernuy-Lopez et al.*, *Howard et al.* und *Rettenwander et al.* (0.84, 0.36 und 0.16 pfu) verglichen. Die scharfe Resonanz der *96h* Position im NMR-Spektrum der Mischkristalle mit der Zusammensetzung $\text{Ga}_{0,4}\text{Al}_{0,0}$ bei ca. 235 ppm stimmt mit der Position Schulter in den Spektren von *Rettenwander et al.* der Proben mit 0.84 und 0.36 pfu Gallium sowie dem Spektrum von *Howard et al.* überein (vertikal durchgezogene Linie in *Abbildung 40*). Im grau hinterlegten Feld in *Abbildung 40* erkennt man, dass der Peak im NMR Spektrum der Probe mit 0.16 pfu Gallium von *Rettenwander et al.* [28] an der gleichen Position beobachtet wird wie die Peaks bei höheren ppm der Resonanz zwischen

225 und 190 ppm in den Spektren der Proben mit höheren Galliumgehalten von *Rettenwander et al.* [28] und von *Howard et al.* [26]. Weiteres kann man Ähnlichkeiten der Spektren von *Rettenwander et al.* mit den Galliumanteilen von 0.36 und 0.84 [pfu] und dem Spektrum von *Howard et al.* erkennen. Es kann sein, dass die Resonanz von *Rettenwander et al.* [28] eine Überlagerung von zwei Resonanzen von ^{71}Ga auf verschiedenen Gitterplätzen ist, welche durch das verwendete geringe Magnetfeld nicht aufgelöst werden konnten. [26], [28], [29]

In *Abbildung 40* fällt das Spektrum von *Bermuy-Lopez et al.* aus dem Rahmen. Es gibt fast keine Übereinstimmung mit den NMR Spektren der anderen Arbeiten. Dies kann zurzeit nicht erklärt werden.

Durch Anwendung der *Gleichung 2* kann man die Peaks des Galliums nochmals mit denen des Aluminiums korrelieren. Den höchsten Wert für die jeweilige zugehörige ^{27}Al Resonanz zur gegebenen ^{71}Ga Resonanz erreicht man, wenn man im Zähler von *Gleichung 2* das Plus anwendet und im Nenner das Minus. Für den niedrigsten Wert ist es genau umgekehrt. Die Ergebnisse folgen in *Tabelle 22* und *Tabelle 23*.

Tabelle 22: rechnerischer Vergleich der Gallium und Aluminium Resonanzen für 24d. Für die Berechnung werden jeweils das größte mögliche und das kleinste mögliche Intervall angegeben.

Probe	24d Aluminium gemessen	24d Gallium gemessen	24d Aluminium berechnet mit <i>Gleichung 2</i>
$\text{Al}_{0,0}\text{Ga}_{0,3}$			
$\text{Al}_{0,1-0,3}\text{Ga}_{0,2-0,0}$	57 – 72 ppm	94 – 202 ppm	32/38 – 69/77 ppm
$\text{Al}_{0,0}\text{Ga}_{0,3}$			
$\text{Al}_{0,1-0,3}\text{Ga}_{0,2-0,0}$	59 – 72 ppm	94 – 208 ppm	32/38 – 71/80 ppm

Tabelle 23: rechnerischer Vergleich der Gallium und Aluminium Resonanzen für 96h. Für die Berechnung werden jeweils das größte mögliche und das kleinste mögliche Intervall angegeben.

Probe	96h Aluminium gemessen	96h Gallium gemessen	96h Aluminium berechnet mit <i>Gleichung 2</i>
$\text{Al}_{0,1-0,3}\text{Ga}_{0,4-0,1}$	79 – 87 ppm	221 – 248 ppm	75/84 – 84/94 ppm
$\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,0}$			
$\text{Al}_{0,1-0,3}\text{Ga}_{0,4-0,1}$	78 – 87 ppm	212 – 258 ppm	72/81 – 87/97 ppm
$\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,0}$			

Aus *Tabelle 22* und *Tabelle 23* kann man erkennen, dass die Bereiche der berechneten Intervalle für Aluminium und die gemessen sehr gut überlappen.

4.2 Phasenstabilität und Löslichkeit von Al und Ga

Um die Löslichkeit von Aluminium und Gallium in der Granatstruktur zu untersuchen, sind in der Vergangenheit bereits mehrere Arbeiten durchgeführt worden. Dabei wurde auch die Bildung von Nebenphasen neben der eigentlichen Granatstruktur untersucht. Um die Dotierung optimal abstimmen zu können, ist es von entscheidender Bedeutung, wann welche Nebenphase in welcher Menge auftritt. Von *Rangasamy et al.* [47] wurden wichtige Arbeiten zur Feststellung der Löslichkeitsgrenze von Aluminium im Granat durchgeführt. Ab einem Aluminiumgehalt von 0.204 wird der Granat in der kubischen Phase stabilisiert. Darunter liegt ein Gemisch aus kubischer und tetragonaler Phase vor. Aluminium lässt sich dann bis zu einer Obergrenze von 0.389 pfu in die Granatstruktur einbauen. Sobald diese Grenze überschritten wird bilden sich mehrere Aluminium haltige Nebenphasen. Als erste Phase fällt dabei immer das LaAlO_3 aus. Die Eigenschaften dieser Verbindung wurden kurz im vorigen Abschnitt beschrieben. [47] Weil Gallium im Periodensystem genau unter Aluminium steht, wurde vermutet, dass es ähnliche phasenstabilisierende Eigenschaften hat.

In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass sich LLZO in der kubischen Phase durch eine gemischte Dotierung mit Aluminium und Gallium genauso stabilisieren lässt wie durch die Dotierung mit einem einzelnen Element. Die Löslichkeit von Gallium ist höher im Vergleich zu der von Aluminium. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt auch der Anteil an zusätzlichen Nebenphasen zu. Der Grund für das niedrigere Einbaulimit von Aluminium im Vergleich zum Gallium kann vermutlich auf die geringere Differenz der Ionenradien r_t in 4facher Koordination von Ga^{3+} [$r_t = 0.47 \text{ \AA}$] zu Li^+ [$r_t = 0.59 \text{ \AA}$] im Vergleich zu Al^{3+} [$r_t = 0.39 \text{ \AA}$] und Lithium gefunden werden. Nach der Goldschmidt'schen Regel sollte die Differenz in Atomradien kleiner als 10-15% sein, um ein Kation in der Struktur ersetzen zu können. Nach dieser Regel könnte das geringere Einbaulimit für Aluminium möglicherweise mit dem geringeren Ionenradius des Al^{3+} in Verbindung stehen.

Düvel et al. berichten von Aluminium dotierten LLZO-Proben, nämlich $\text{Li}_{6.36}\text{Al}_{1.78}\text{La}_{2.27}\text{O}_{12}$ mit einem Aluminiumanteil bis zu 1.76 pfu. Argumentiert

wurde dieser hohe Aluminiumgehalt mit fehlenden NMR-Resonanzen und der Bildung einer einzigen Extraphase, nämlich $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Es wurden keine Aluminium haltigen Extraphasen gemessen.) *Düvel et al.* schlagen vor, dass Lanthan und Zirkon durch Aluminium ersetzt werden und dabei die benachbarten vierfach koordinierten Stellen besetzt werden. In LLZO mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{6,36}\text{Al}_{1,78}\text{La}_{2,27}\text{Zr}_{1,38}\text{O}_{12}$ verteilen sich 8.14 Kationen auf die Stellen *24d*, *48g* und *96h*. Das ergibt $24 + 48 + 96 = 168$ freie Stellen für $8 * 8.14 \sim 65$ Kationen. Für Li-Oxid-Granate sind einige einfache Regeln für die Verteilung des Lithiums bekannt: Wenn Lithium auf der *24d* Stelle lokalisiert ist, werden die Lithiumionen des direkten Nachbarn auf die *96h* Stelle gedrängt, und es verbleibt eine benachbarte leere *24d* Stelle. Die größere Ladung des Aluminiums vergrößert diesen Effekt. [22] Unter Verwendung dieser Annahme muss man zum Schluss kommen, dass nicht mehr als 60 Lithiumionen in der Elementarzelle aufgenommen werden können (≈ 7.5 pfu Li). Dies stimmt mit dem oberen Einbaulimit welches von *Rangasamy et al.* berichtet wird überein. [47] Zusätzlich sieht man im NMR Spektrum der Mischreihe B von *Düvel et al.* eine Veränderung der Linienform der Resonanz bei 80 ppm. Es sieht so aus, als wäre dieser Peak der *96h* Stelle, überlagert durch den Peak einer Nebenphase, welche im XRPD noch nicht entdeckt worden ist. Eine chemische Analyse, z. B.: LA ICP MS und/oder SEM/BSE/EDS der LLZO-Körner wäre Hilfreich um diesen Punkt zu klären. Zusätzlich scheint die Stabilität von Granat mit 1/3 Leerstellen im $\text{X}_3\text{Y}_2\text{O}_{12}$ Netzwerk fragwürdig.

4.3 Gitterparameter

Wie in verschiedenen Studien gezeigt wird, variiert der Gitterparameter nicht signifikant mit dem Einbau von Gallium in die LLZO-Struktur. [28] Dies wird höchstwahrscheinlich durch den Dotierungsmechanismus, also den Austausch von 3 Li-Ionen durch ein Galliumion, sowie der Variation der Platzbelegung hervorgerufen.

Interessanterweise vergrößert sich der Gitterparameter a_0 in dieser Studie mit der Zunahme des Galliumanteils. Dies kann mit der konstanten Lithiummenge in einer Festkörperlösung und dem verbleibenden Aluminium begründet werden.⁷ In diesem Fall vergrößert das größere Galliumatom den Gitterparameter a_0 , Schritt für Schritt, indem das kleinere Al^{3+} durch das größere Ga^{3+} ersetzt wird (*Abbildung 41*).

⁷ Das Lithium würde den Gitterparameter wiederum vergrößern. In dieser Studie bleibt aber die Menge an Lithium konstant, weil Aluminium durch Gallium ersetzt wird.

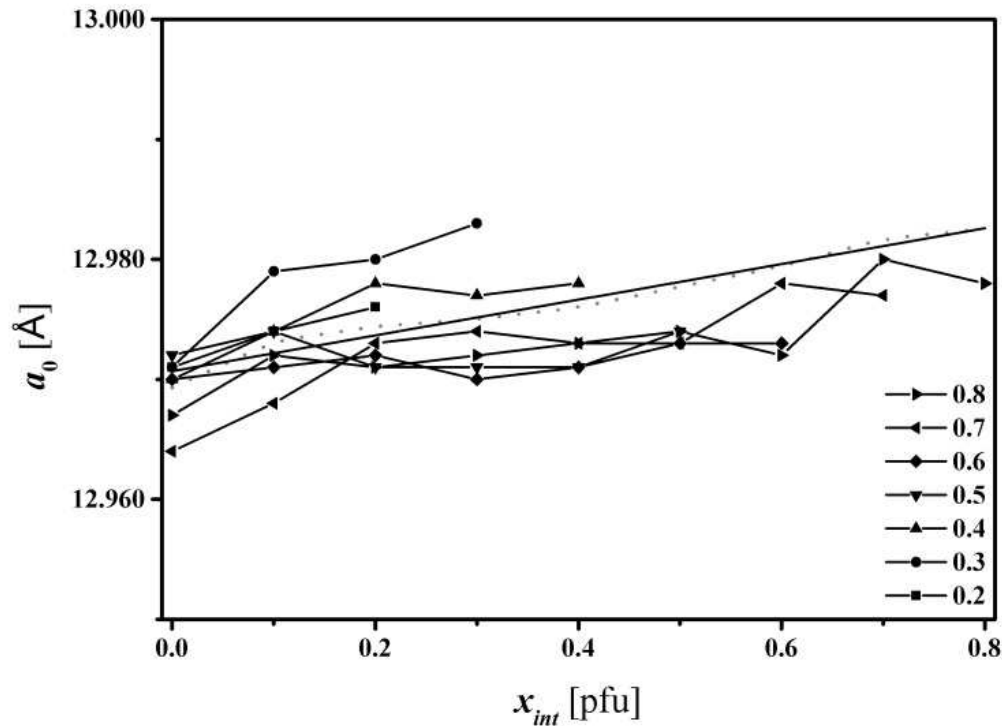


Abbildung 41: Aus allen Mischreihen ist ein Anstieg des Gitterparameters mit dem Galliumgehalt zu sehen.

4.4 Lithiumionen Beweglichkeit

Eine mögliche Blockierung der Ionenbeweglichkeit durch Dotierungsatome wurde als erstes von *Allen et al.* [51] postuliert. Argumentiert wird mit der Blockierung der Ionenkanäle auf den $24d$ Positionen im Kristallgitter. In ihrer Studie untersuchen sie $L_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ Granate mit und ohne Aluminium und Gallium Dotierung. Die undotierte Probe zeigt die höchste Leitfähigkeit bei Raumtemperatur σ_{total} von $8.7 \cdot 10^{-4}$ S/cm und eine Aktivierungsenergie E_a von 0.22 eV. Die Aluminium und Gallium dotierten Proben zeigen eine Leitfähigkeit von $3.7 \cdot 10^{-4}$ S/cm bzw. $4.1 \cdot 10^{-4}$ S/cm sowie eine Aktivierungsenergie E_a von 0.22 eV bzw. 0.27 eV. Die ionische Leitfähigkeit der dotierten Proben ist um die Hälfte niedriger als die ionische Leitfähigkeit der undotierten Proben. [48] Der Gitterparameter a_0 der dotierten und undotierten Proben ist innerhalb des Messfehlers gleich groß. Das Absinken der Leitfähigkeit und das Ansteigen der Aktivierungsenergie können mit der Änderung der Lithium - Ionenkonzentration in Verbindung stehen. Ein Nachweis für diesen Zusammenhang wird von *Murugan et al.* [49] gegeben. Dabei war es möglich nachzuweisen, dass die Substitution von Lanthan durch zweiwertigen Kationen (wie Ba, Mg, Ca, Sr) zu einer Erhöhung des Gitterparameters a_0 führt. Diese Erhöhung des Gitterparameters geht mit einer Erhöhung der gesamten Leitfähigkeit

σ_{total} sowie einer Erniedrigung von E_a und des Korngrenzenwiderstands einher. Dies zeigt, dass die „Weitung“ der Granatstruktur durch zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. [49]

5 KONKLUSION

Zum ersten Mal konnte kubischer gemischt dotierter $\text{Li}_{7-3(x+y)}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Granat mit unterschiedlichen Aluminium- und Galliumverhältnissen hergestellt werden. Die Löslichkeit von Gallium war höher vergleichen zu Aluminium. Anhand von High-Field NMR Untersuchungen (21 Tesla) konnte die bisher in der Literatur beobachtete Single-Resonanz in zwei separate Signale aufgespalten werden. Die Resonanzen korrespondieren zu 4-fach koordinierten kristallographischen Positionen, $24d$ und $96h$. Die Flächenverhältnisse der Resonanzen sind direkt proportional zur Besetzungskonzentration und zeigen dass sich Ga ähnlich dem Al verhält. Da die höhere Leitfähigkeit der Ga haltigen LLZO Proben auf die unterschiedlichen Platzpräferenzen zurückgeführt wurde, stellt diese Arbeit die Signifikanz dieser These in Frage. Der Zusammenhang zwischen der Platzpräferenz und der Li-Ionen-Diffusivität soll mittels ^7Li MAS NMR untersucht werden und wird Ziel einer weiterführenden Arbeit sein.

6 LITERATURQUELLEN

- [1] V. Thangadurai, H. Kaack und W. J. Weppner, „Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)“, *American Ceramic Society*, Bd. 86, pp. 437-440, 2003.
- [2] R. Murugan, V. Thangadurai und W. Weppner, „Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ “, *Angewandte Chemie*, Bd. 46, p. 7778–7781, 2007.
- [3] V. Thangadurai, S. Narayanan und D. Pinzaru, „Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review“, *Chemical Society Reviews*, Bd. 42, pp. 242-254, 2014.
- [4] J. M. Tarascon und M. Armand, „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“, *Nature*, Bd. 414, pp. 359-367, 2001.
- [5] A. D. Robertson, A. R. West und A. G. Ritchie, „Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications“, *Solid State Ionics*, Bd. 104, pp. 1-11.
- [6] G.-y. Adachi, N. Imanaka und H. Aono, „Fast Li^+ Conducting Ceramic Electrolytes“, *Chemistry of Materials*, Bd. 8, pp. 127-135, 1996.
- [7] V. Thangadurai und W. Weppner, „Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research“, *Ionics*, Bd. 12, pp. 81-92.
- [8] S. Stramare, V. Thangadurai und W. Weppner, „Lithium Lanthanum Titanates: A Review“, *Chemistry of Materials*, Bd. 15, p. 3974–3990, 1996.
- [9] F. Abbattista, M. Vallino und D. Mazza, „Remarks on the binary systems $\text{Li}_2\text{O} \square \text{Me}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} \square \text{Nb}, \text{Ta}$)“, *Materials Research Bulletin*, Bd. 22, pp. 1019-1027, 1987.
- [10] H. Hyooma und K. Hayashi, „Crystal structures of $\text{La}_3\text{Li}_5\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)“, *Materials Research Bulletin*, Bd. 23, pp. 1399-1407, 1988.

- [11] E. J. Cussen, „Structure and ionic conductivity in lithium garnets,“ *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 20, pp. 5167-5173, 2010.
- [12] G. Menzer, „Die Kristallstruktur der Granate,“ *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 69, pp. 300-396.
- [13] G. Novak und G. Gibbs, „The crystal chemistry of the silicate garnets,“ *American Mineralogist*, Bd. 56, pp. 791-825, 1971.
- [14] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, „Revised values of effective ionic radii,“ *Acta Crystallographica*, Bd. 26, pp. 1046-1048, 1970.
- [15] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa und J. Akimoto, „Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure,“ *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 182, pp. 2046-2052, 2009.
- [16] D. Rettenwander, P. Blaha, R. Laskowski, K. Schwarz, P. Bottke, M. Wilkening, C. Geiger und G. Amthauer, „DFT study of the role of Al^{3+} in the fast ion-conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_{3+x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 26, pp. 2617-2623, 2014.
- [17] C. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke und W. Weppner, „Crystal chemistry and stability of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet: A fast lithium-ion conductor,“ *Inorganic Chemistry*, Bd. 50, pp. 1089-1097, 2011.
- [18] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle und J. Janek, „Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,“ *Physical Chemistry*, Bd. 13, pp. 19378-19392, 2011.
- [19] M. P. O. Callaghan, D. R. Lynham, E. J. Cussen und G. Z. Chen, „Structure and Ionic-Transport Properties of Lithium-Containing Garnets $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 18, p. 4681-4689, 2006.
- [20] M. P. O. Callaghana und E. J. Cussen, „Lithium dimer formation in the Li-conducting garnets $\text{Li}_{5+x}\text{B}_x\text{La}_{3-x}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($0 < x \leq 1.6$),“ *Chemical Communications*, pp. 2048-2050, 2007.

- [21] H. Xie, J. A. Alonso, Y. Li, M. T. Fernández-Díaz und J. B. Goodenough, „Lithium Distribution in Aluminum-Free Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,“ Bd. 23, pp. 3587-3589, 2011.
- [22] A. Düvel, A. Kuhn, L. Robben, M. Wilkening und P. Heitjans, „Mechanosynthesis of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry,“ *Physical Chemistry*, Bd. 116, pp. 15192-15202, 2012.
- [23] A. Hubaud, D. Schroeder, B. Key, B. Ingram, F. Dogan und J. vaughney, „Low temperature stabilization of cubic $(\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x/3)\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: role of aluminium during formation,“ Bd. 1, pp. 8813-8818, 2013.
- [24] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai und M. Wilkening, „Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced Li^+ spin-lattice relaxation NMR spectroscopy,“ *Physical Review B*, Bd. 82, p. 094302, 2011.
- [25] J. Wolfensteine, J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto und J. Allen, „Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,“ *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 134, pp. 571-575, 2012.
- [26] M. Howard, O. Clemens, E. Kendrick, K. Knight, D. Apperley, P. Anderson und P. Slater, „Effect of Ga incorporation on the structure and Li ion conductivity of $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Li}_7\text{O}_{12}$,“ Bd. 41, p. 12048, 2012.
- [27] H. Shinawi und J. Janek, „Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium,“ Bd. 225, pp. 13-19.
- [28] D. Rettenwander, M. Tribus, P. Tropper, C. Geiger und G. Amthauer, „A crystal chemical study of the fast ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,“ *Inorganic Chemistry*, pp. 8005-8009, 2013.
- [29] C. Bernuy-Lopez, W. Manalastas, J. M. Lopez del Amo, A. Aguadero, F. Aguesse und J. Kilner, „Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics,“ *Chemistry of Materials*, Bd.

- 26, pp. 3610-3617, 2014.
- [30] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto und J. Akimoto, „Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,“ *Chemistry Letters*, pp. 60-62, 2011.
- [31] S. Kumazaki, Y. Iriyama, K.-H. Kim, R. Murugan, K. Tanabe, K. Yamamoto, T. Hirayama und Z. Ogumi, „High lithium ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by inclusion of both Al and Si,“ *Electrochemistry Communications*, Bd. 13, pp. 509-512.
- [32] S. Bradley, R. Howe und K. Ronald, „Correlation between ^{27}Al and ^{71}Ga NMR chemical shifts,“ *Magnetic Resonance in Chemistry*, Bd. 31, pp. 883-886, 1993.
- [33] G. Redhammer, *Advanced Crystallography*, Salzburg, 2012.
- [34] J. C. Brentano, „Focussing method of crystal powder analysis by X-rays,“ *Proc. Phys. Soc.*, Bd. 1, pp. 184-193, 1924.
- [35] H. S. Peiser, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. Chapman and Hall, Chapman and Hall, 1960.
- [36] L. Koll, *Rasterelektronenmikroskopievorlesung*, TU München, 2012.
- [37] S. Bienz, *Kernmagnetische Resonanz*, Universität Zürich, 2002.
- [38] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart: Thieme, 1995.
- [39] P. J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [40] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [41] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, Stuttgart: Thieme, 1992.

- [42] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Oxford: Pergamon Press, 1987.
- [43] Ohtomo und Hawang, „A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface,“ *Nature*, 2004.
- [44] Reyren, Caviglia, Triscone und Gariglio, „Superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009.
- [45] Bert, Kalisky, Bell, Kim, Hikita, Hwang und Moler, „Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface,“ *Nature Physics*, Bd. 7, 2011.
- [46] S. Ben, Sachs, Rakhmilevitch, Palevski und Dagan, „Tuning Spin-Orbit Coupling and Superconductivity at the SrTiO₃/LaAlO₃ Interface: A Magnetotransport Study,“ *Physical Review Letters*, 2010.
- [47] E. Rangasamy, J. Wolfenstine und J. Sakamoto, „The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition Li₇La₃Zr₂O₁₂,“ 5 1 2012.
- [48] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy und J. Sakamoto, „Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂,“ 15 5 2012.
- [49] R. Murugan, W. Weppner und V. Thangadurai, „Lattice Parameter and Sintering Temperature Dependence of Bulk and Grain-Boundary Conduction of Garnet-like Solid Li-Electrolytes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 43, 1 1 2008.
- [50] P. Tipler und G. Mosca, *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*, Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [51] J. Stebbins und X. Xue, *NMR Spectroscopy of Inorganic Earth Materials*, Stanford University, 2000.
- [52] P. Man, „Quadrupole Couplings in Nuclear Magnetic Resonance, General,“ *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 12224-12265, 2000.
- [53] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford: Clarendon Press,

1961.

- [54] R. V. Pound, „Nuclear Electric Quadrupole Interactions,“ *Physical Review Letters*, Bd. 79, pp. 685-702, 1950.
- [55] J. L. Dye, A. S. Ellaboudy und J. Kim, „Solid State NMR of Quadrupolar Nuclei,“ *Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry*, Bd. 11, pp. 217-323, 1991.
- [56] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken und G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg Teubner Verlag, 2005.
- [57] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer, 1997.
- [58] T. Hahn, *International Tables for Crystallography Volume A*.

7 APPENDIX - NMR

7.1 Kerndrehimpulsresonanz

7.1.1 Kerndrehimpuls

Atomkerne sind aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt. Die Protonen haben eine elektrische Ladung und somit auch der ganze Kern. Manche Kerne, sowie ^1H , ^{13}C und ^{27}Al verfügen über einen „mechanischen“ Eigendrehimpuls (\underline{L}), sie rotieren nach der klassischen Vorstellung also um eine beliebige Achse durch den Mittelpunkt des Kerns. Diese Rotation hat auch einen Ladungsfluss zur Folge, was nach der klassischen Vorstellung ein magnetisches Moment $\underline{\mu}$ erzeugt. Zur Verdeutlichung dieser Vorstellung folgt die *Abbildung 42*. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

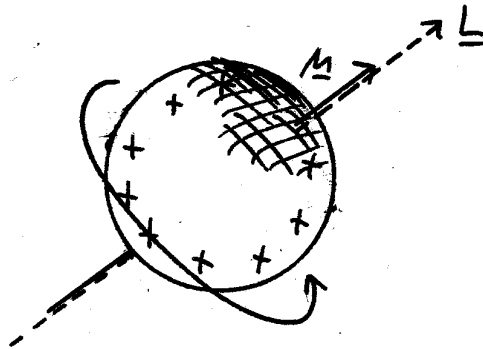


Abbildung 42: Rotation des geladenen Atomkerns um seine Achse, zu beachten sind die Vektoren des magnetischen Moments und des „mechanischen“ Drehimpulses.

Der Drehimpuls hat die Einheit $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$. Das magnetische Moment die Einheit A m^2 . Die Definition des magnetischen Moments ist in der folgenden *Gleichung 4* gegeben: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\underline{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)^T = I A \underline{n}_A$$

\underline{n}_A ... Normalvektor der Fläche A

I ... Kreisstrom

A ... Fläche

Gleichung 4

Wie aus der *Abbildung 42* ersichtlich sind der „mechanische“ Drehimpuls und das magnetische Moment zwei Vektoren, welche gleich gerichtet sind. Durch Skalarmultiplikation lässt sich die jeweils eine Größe in die andere überführen, dabei wird der Skalar als gyromagnetisches Verhältnis definiert, siehe *Gleichung 5*: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\gamma := \frac{|\underline{\mu}|}{|\underline{L}|} \Leftrightarrow \gamma \underline{L} = \underline{\mu} \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Einheit des gyromagnetischen Verhältnisses ist $A \, s/kg$. Durch die Interaktion des magnetischen Moments mit einem externen Magnetfeld kommt es dann zur sogenannten Zemann-Aufspaltung der Energien der magnetischen Momente. Die Erklärung der selbigen sowie der Wechselwirkung mit dem Feld folgt jetzt im Detail: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.2 Wechselwirkung und Zemann-Aufspaltung

Atomkerne können zunächst nach der Anzahl ihrer Protonen und Neutronen in Gruppen eingeteilt werden. Dabei ist Z die Ordnungszahl, also die Anzahl der Protonen und damit auch der Elektronen, sowie N die Isotopennummer oder die Anzahl der Neutronen. Wie vorher festgestellt, hat der Kern genauso wie das Elektron einen Drehimpuls, der aber quantenmechanisch durch die Kerndrehimpulsquantenzahl I und deren Eigenwert m_I (Messwert in der Quantenmechanik, Vergleich dazu die Mathematik der linearen Algebra) beschrieben wird.⁸ Für diese Einteilung folgt die *Tabelle 24*: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Tabelle 24: Einteilung der Atome

Ordnungszahl	Isotopenzahl	Summe	
Z gerade	N gerade	Z + N gerade	$I = 0$
Z ungerade	N ungerade	Z + N gerade	$I = 1, 2, 3, \dots$
Z gerade	N ungerade	Z + N ungerade	$I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
Z ungerade	N gerade	Z + N ungerade	$I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

Nach der vorigen *Tabelle 24* bleibt immer noch offen, wie nun der genau Wert für I , d.h. ob er jetzt $1/2$ oder $3/2$ ist, ermittelt wird. Dies wird hier offen gelassen und kann in der entsprechenden Literatur nachgelesen werden. Die Werte der Atome, welche für diese Arbeit wichtig sind, folgen in *Tabelle 25*. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Tabelle 25: Kerndrehimpulsquantenzahl I für diese Arbeit wichtigen Atome

Isotop	Drehimpulsquantenzahl
⁶ Li	1/2
⁷ Li	1/2
²⁷ Al	3/2
⁹¹ Ga	3/2

⁸ Dieser ist ganz analog zum Elektronendrehimpuls und dessen Quantenzahl zu sehen und ist m mit einem Index „i“ oder „l“.

Wie schon erwähnt, kann das magnetische Moment $\underline{\mu}$ mit einem externen Gleichfeld wechselwirken. Dieses externe Feld wird immer in die positive z-Richtung angegeben und gleich durch die magnetische Flussdichte \underline{B} und nicht durch die magnetische Feldstärke \underline{H} beschrieben.⁹ Auf ein magnetisches Moment in einem Magnetfeld wirkt ein Drehmoment. Dadurch führt das Moment eine Präzessionsbewegung aus. Dies ist genauso wie die Wirkung eines Drehmoments auf einen mechanischen Kreisel. Im Weiteren sollte das Phänomen der Präzession durch das mechanische Äquivalent betrachtet werden. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.2.1 mechanisches Äquivalent der Präzession

Ein mechanischer Kreisel führt eine Präzessionsbewegung aus, sofern er um seine eigene Achse rotiert. Dieses Phänomen soll nun einfach mechanische abgeleitet werden. Auf eine zu komplizierte Mathematik wird verzichtet. [52]

Dazu muss nun Newton's erstes Gesetz der Bewegung angegeben werden. Dieses Gesetz existiert für lineare Bewegungen und für Rotationsbewegungen. Die Form für die Rotationsbewegungen und die lineare Bewegung folgt in *Gleichung 6*: [52]

$$\begin{aligned} \frac{d\underline{p}}{dt} &= \underline{F} = m \frac{d\underline{v}}{dt} \\ \frac{d\underline{L}}{dt} &= \underline{M} = \underline{I} \frac{d\underline{\omega}}{dt} \\ \frac{d\underline{L}}{dt} &= \underline{M} = \begin{bmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{bmatrix} \frac{d\underline{\omega}}{dt} \dots \text{in Hauptachsenform} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 6}$$

Der Unterschied zwischen der linearen Bewegung und der Kreisgleichung ist derjenige, dass im linearen Fall die Vektoren \underline{F} und $\frac{d\underline{v}}{dt}$ gleich gerichtet sind, also eine skalare Multiplikation des einen Vektors diesen in den anderen überführt, aber in der Rotationsbewegung nicht unbedingt $\frac{d\underline{L}}{dt}$ parallel zu $\frac{d\underline{\omega}}{dt}$ sein muss und deshalb eine Matrizenmultiplikation nötig ist um sowohl Betrag und Richtung des einen Vektors an den anderen anzupassen. \underline{I} ist dabei der Trägheitstensor.

Bevor anschließend etwas genauer auf die mathematische Formulierung der Nutation¹⁰ und Präzession eingegangen wird, sollte die Vorstellung von zwei Kreiseln zum Verständnis beitragen. Zum einen fällt ein nicht rotierender Kreisel der aus seinem labilen Gleichgewicht ausgelenkt wird durch das von der Schwerkraft erzeugt Drehmoment einfach um (*Abbildung 43*). Ein Kreisel der aber um seine eigene Achse rotiert wird durch die Schwerkraft auf eine Nutations- und Präzessionsbewegung gezwungen und fällt **nicht** um (*Abbildung 44*). [52]

⁹ Der Zusammenhang zwischen der *magnetischen Flussdichte* und der *magnetischen Feldstärke* lautet: $\underline{B} = (1 + \chi) \underline{H}$. Wobei $1 + \chi$ die *magnetische Permeabilität* und χ die *magnetische Suszeptibilität* ist.

¹⁰ Die Nutation ist ein Phänomen, welches gekoppelt mit der Präzession auftritt.

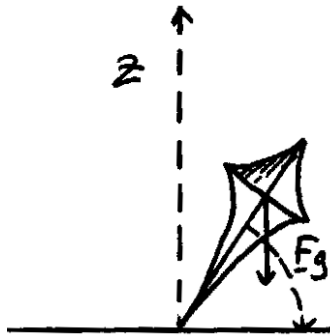


Abbildung 43: Ein nicht rotierender Kreisler fällt durch die Schwerkraft einfach um.

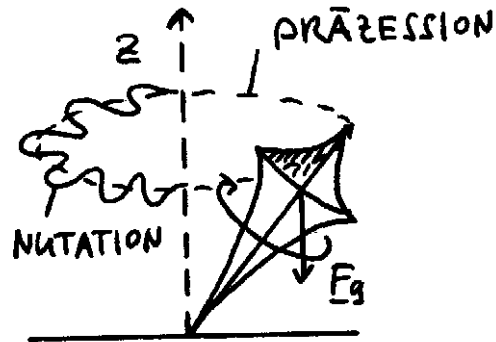


Abbildung 44: Ein rotierender Kreisler wird durch die Schwerkraft aber auf eine Nutations und Präzessionsbewegung gezwungen und fällt unmittelbar nicht um.

Um diese Präzessionsbewegung jetzt konsistent mathematisch zu erklären sind die eulerschen Gleichungen in Matrizenform und gewisse Konzepte aus der linearen Algebra, wie die Koordinaten Transformation notwendig. Am einfachsten lässt sich der Effekt aber eher elementar mit einem horizontal rotierenden Rad erklären. Dabei muss beachtet werden, dass für den Drehimpuls genauso wie für die meisten anderen physikalischen Größen das Prinzip der Superposition gilt, dass heißt, die Größen können sowohl vektoriell als auch komponentenweise betrachtet werden. Um den Effekt einfach mathematisch herzuleiten, wählt man die vektorielle Darstellung des Drehimpulses und -moments und das Differenzial des Drehimpulses, was dem linearen Zuwachs dieser Größe entspricht ($d\underline{L} = \underline{M} dt$). Dann muss man das betrachtete System verstehen (*Abbildung 45*): Ein horizontaler Hebelarm (1) ist an einem Kugelgelenk (2), das sich in alle Richtungen drehen kann, auf einem vertikalen Sockel (3) montiert. Am Ende des Hebelarms ist ein drehbares Rad (4) angebracht dessen Rotationsachse horizontal ist. Die Schwerkraft übt aufgrund der Masse m des Rades das Moment $\underline{M} = |\underline{r}| |\underline{g}| m$ aus.

[52]

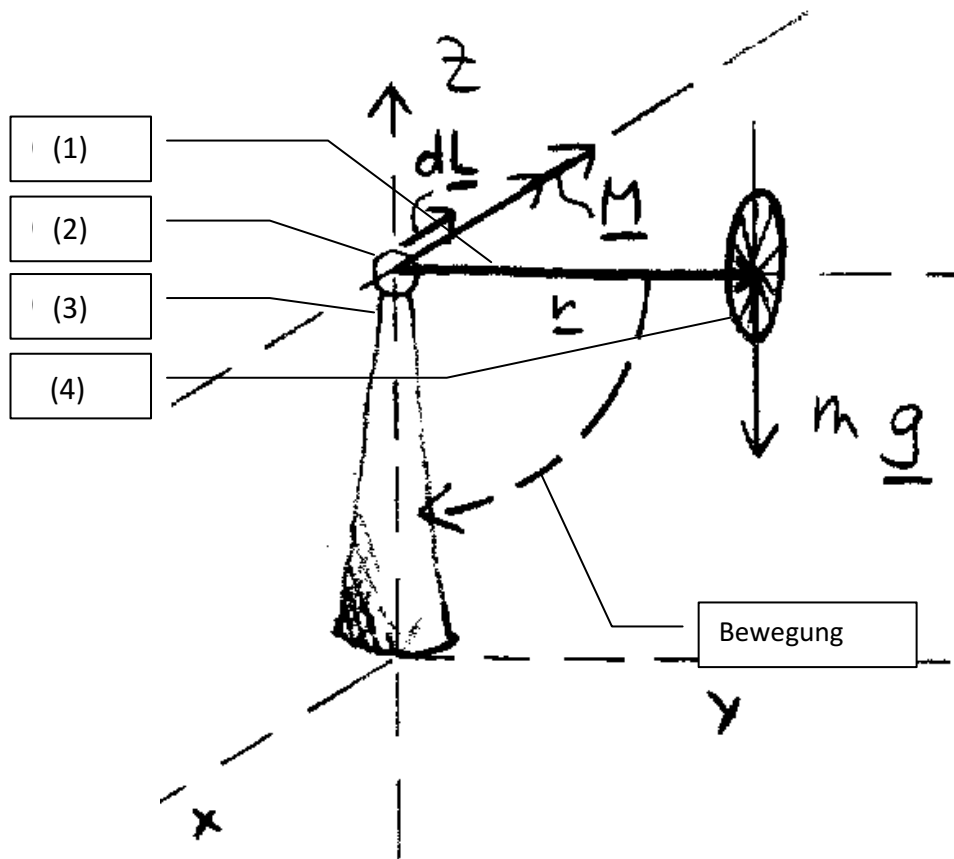


Abbildung 45: Das Rad dreht sich nicht. Der Hebel fällt gemäß der eingezeichneten Bahn nach unten gegen den Sockel.

In *Abbildung 45* ist der Drehimpulsvektor am Anfang: $\underline{L}_0 = \underline{0}$, also der Nullvektor.¹¹ Der lineare Zuwachs des Moments ist aber $\underline{L}_0 + d\underline{L}_t = \underline{L}_0 + \underline{M} dt = \underline{0} + \underline{M} dt$. Durch Integration kann dann der jeweilige Drehimpuls nach der vergangenen Zeit t_1 berechnet werden. Wichtig ist aber, dass dieser Impuls immer parallel zum Moment der Schwerkraft steht und dadurch der Arm einfach nach unten klappt. – Dazu ist die entsprechende Bewegung strichliert in *Abbildung 45* eingezeichnet. [52]

Hat jetzt aber das Rad einen Drehimpuls zum Zeitpunkt 0, der von 0 verschieden ist, also $\underline{L}_0 \neq \underline{0}$, dann passiert etwas völlig anderes. Nämlich ergibt sich der lineare Zuwachs des Drehimpulses wiederum zu: $\underline{L}_0 + d\underline{L}_t = \underline{L}_0 + \underline{M} dt$, dies ist aber jetzt eine Vektoraddition, welche in der x-y-Ebene stattfindet und den resultierenden Vektor $\underline{L}_{t_1} = \int_{t=0}^{t=t_1} (\underline{L}_0 + \underline{M}) dt$ erzeugt. Das Rad folgt diesem Drehimpuls in dem der Hebelarm in der x-y-Ebene horizontal nach hinten schwenkt (*Abbildung 46*). [52]

¹¹ Der index „0“ des Drehimpulsvektors bezieht sich auf den Anfangszeitpunkt, ab dem begonnen wird das System zu betrachten.

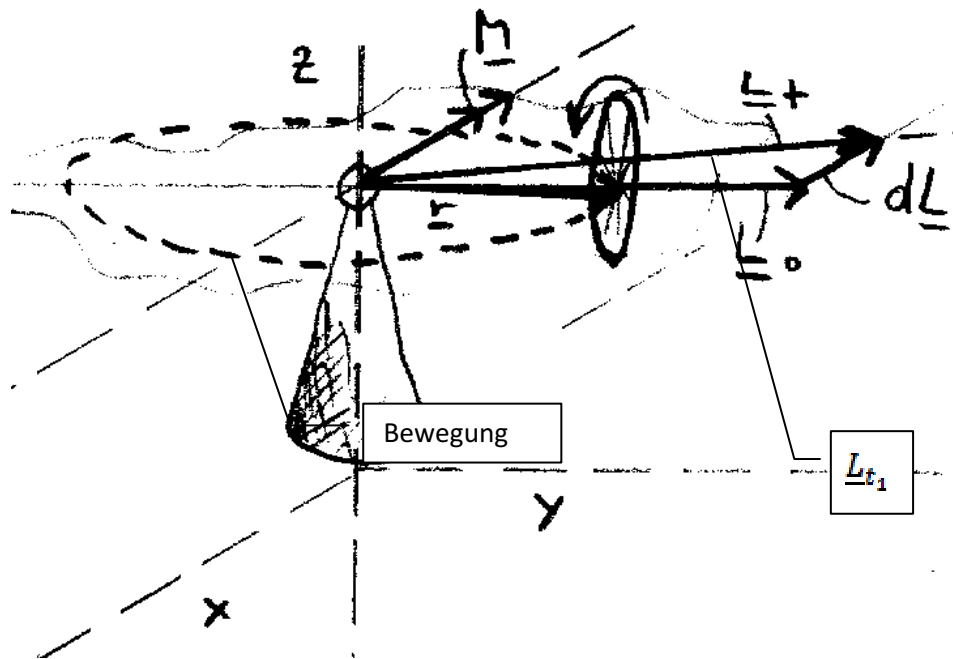


Abbildung 46: Das Rad dreht sich. Die Bewegung findet jetzt in der Horizontalen und nicht in der Vertikalen statt.

Als Endresultat fällt also das Rad genauso, wie der rotierende Kreisel in *Abbildung 44* nicht zu Boden, sondern bewegt sich auf einer Kreisbahn umher (strichlierte Ellipse in *Abbildung 46*). Das mechanische Beispiel ist zwar nicht exakt das Problem des Kernspins, dieses ließe sich aber in ein solches und eine vertikales Problem durch die Superposition der Bewegung zerteilen. Die einfachere Bewegung lässt es zu, einfachere Formeln zu verwenden und erklärt das Prinzip des Effektes sehr gut. [52]

7.1.2.2 elektromagnetische Präzession

Genauso, wie die Schwerkraft auf den mechanischen Kreisel ein Moment ausübt, wirkt auch auf das magnetische Moment des Kerns ein solches, dieses kann durch das Kreuzprodukt des Magnetfeldes und des magnetischen Moments ausgedrückt werden (*Gleichung 7*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\underline{M} = \underline{\mu} \times \underline{B}$$

Gleichung 7

Nun würde eine vollständige mathematische Betrachtung aber wieder zu den Eulergleichung führen, weil in diesem Fall das magnetische Moment eine x, y und z Komponente hat. – Dies ist sehr kompliziert, einfach kann aber die Kegelbewegung die entsteht analog zur Bewegung des einfachen mechanischen Kreisels gesehen werden. Vergleich dazu: *Abbildung 46*. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Die ganz oder halbzahlige Kerndrehimpulsquantenzahl I , sowie ihr zugehöriger Eigenwert m_I stehen nun in Verbindung mit der z-Komponente des „mechanischen“ Drehimpulses \underline{L} . Also $\underline{L} = (L_x, L_y, L_z)^T$. m_I kann insgesamt $2I + 1$ Werte annehmen, das heißt: $I, I - 1, \dots, 0, \dots, -I + 1, -I$. Der Betrag des Vektors \underline{L} ist immer $|\underline{L}| = \hbar\sqrt{I(I + 1)}$. Die z-Komponente des „mechanischen“ Drehimpulses und damit auch die des magnetischen Moments können nur diskrete Werte, d.h. vielfache von \hbar sein (*Gleichung 8*): [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\begin{aligned} L_z &= m_I \hbar \\ \mu_z &= \gamma m_I \hbar \end{aligned} \quad \text{Gleichung 8}$$

Falls $I = \frac{1}{2}$ ist, dann kann $L_z = \frac{1}{2} \hbar$ oder $L_z = -\frac{1}{2} \hbar$ sein. Falls $I = 2$ ist, so kann $L_z = 2\hbar, L_z = \hbar, L_z = 0, L_z = -\hbar,$ oder $L_z = -2\hbar$ sein. Der entsprechende Wert für μ_z ergibt sich mit dem gyromagnetischen Verhältnis. In einem Magnetfeld B_z entlang der z-Achse entstehen dadurch sogenannte Larmorkegeln, welche Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind (*Abbildung 48*), deren zu μ_z proportionalen Höhen diskrete Werte annehmen können (*Abbildung 47*). [33], [34], [35], [36], [37], [38]

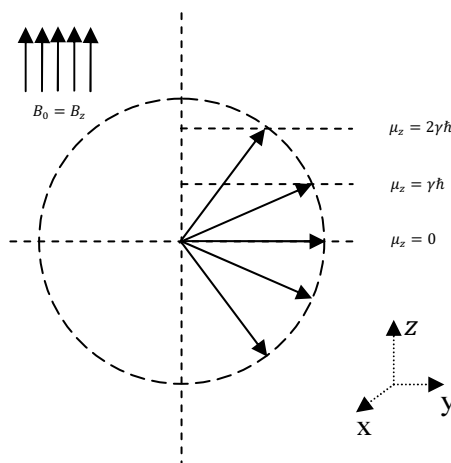


Abbildung 47: Die Richtung des magnetischen Momentenvektors bei externem Magnetfeld.

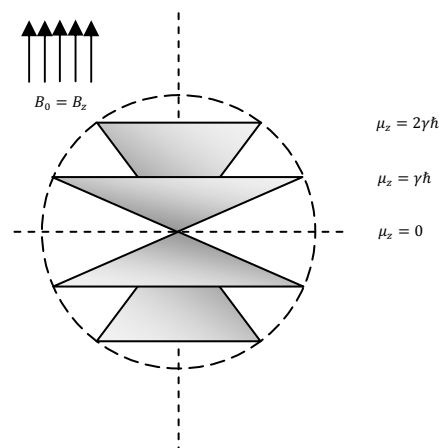


Abbildung 48: Larmorkegeln bei einer Kerndrehimpulsquantenzahl von 2

7.1.2.3 Energiebetrachtung

Die Energiebetrachtung liefert die eigentliche Zeeman-Aufspaltung. Die Larmorkegeln der magnetischen Momente können parallel und anti-parallel zum externen Feld B_z ausgerichtet sein. Dies wird später durch die Boltzmannstatistik der Energieniveaus in einer quantitativen Form gedeutet werden. Nun ist die physikalische potentielle Energie eines magnetischen Moments μ in einem magnetischen Feld durch das Skalarprodukt der beiden Vektoren gegeben (*Gleichung 9*). Die Formel vereinfacht sich, da das Gleichfeld nur eine Komponente in z-Richtung hat. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$E = \underline{\mu} \cdot \underline{B}$$

$$E = |\underline{\mu}| |\underline{B}| \cos \Theta$$

Gleichung 9

wobei Θ der eingeschlossene Winkel ist.

$$E = \mu_z B_z = -\gamma m_I \hbar B_z$$

Mit dem letzten Ergebnis aus *Gleichung 9* ist die Energie auch auf diskrete Werte beschränkt, diese Energie oder besser gesagt die Differenz zwischen den Energien der einzelnen Larmorkegeln wird als Zeemannaufspaltung bezeichnet. **Bemerkenswert ist, dass die Energiedifferenz von der Stärke des Magnetfeldes abhängt.** [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Als Beispiel sei ein Kern mit der Kerndrehimpulsquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ gegeben, dann gibt es zwei Zustände für μ_z , nämlich $\mu_z = \frac{1}{2}\gamma\hbar$ und $\mu_z = -\frac{1}{2}\gamma\hbar$. Mit *Gleichung 9* erhält man die zugehörigen potentiellen Energien: $E_{1/2} = \mu_z B_z = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_z$ und $E_{-1/2} = \mu_z B_z = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_z$. Natürlich gilt: $E_{1/2} > E_{-1/2}$. Sei $\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_z + \frac{1}{2}\gamma\hbar B_z = \gamma\hbar B_z$, dann sieht man dass diese Energiedifferenz vom externen Gleichfeld B_z abhängt und umso größer wird, je größer dieses ist. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Hat ein Kern also nur zwei verschiedene Kerndrehmomentzustände, nämlich eher parallel zum externen Feld und eher anti-parallel zum externen Feld, dann ist die Differenz dieser beiden Energien die sogenannte Zeemann-Aufspaltung des Kerndrehimpulses. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Mit dem Wissen über die Energiedifferenzen der Zustände im externen Feld kann das Konzept der Boltzmannstatistik für diese Zustände betrachtet werden. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.2.4 Lamorfrequenz

In der Festkörper- und Quantenphysik sind Energien immer mit Frequenzen assoziiert, dies ist durch die Beziehung $E = hf = \hbar\omega$ gegeben.¹² Dann kann die Energie der Zeemann-Aufspaltung auch einer Frequenz zugeordnet werden. – Das ist die sogenannte Lamorfrequenz. Dazu *Gleichung 10*: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\Delta E = \hbar\omega = \gamma\hbar B_z$$

$$\omega_0 = \gamma B_z$$

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_z$$

Gleichung 10

¹² Wobei gilt: $\omega = 2\pi f$ und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

In *Gleichung 10* ist ω_0 die Lamorkreisfrequenz und f_0 ist die Lamorfrequenz. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.2.5 Boltzmannstatistik der Kerndrehimpulszustände

Es liegt in der Praxis fast nie ein einzelner Kernspin vor. Meistens hat man es mit einem Verbund aus mehreren Kernen und deren Drehimpulsen zu tun. Wie bereits erwähnt, ergibt sich die potentielle Energie des Drehimpulses im magnetischen Gleichfeld $B_z = B_0$, zu $E = |\underline{\mu}| |B_z| \cos \Theta = \mu_z B_z = -m_I \gamma \hbar B_0$. Je nachdem ob der Eigenwert der Drehimpulsquantenzahl für eine Kerne mit z.B. $I = \frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ ist, ist die potentielle Energie gegeben durch: $E_{1/2} = -\left(+\frac{1}{2}\right) \gamma \hbar B_0$ oder durch: $E_{-1/2} = -\left(-\frac{1}{2}\right) \gamma \hbar B_0$. Damit ergeben sich die Werte: $E_{1/2} = -\gamma \hbar B_0$ und $E_{-1/2} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0$. Sind die Spins also mehr parallel zum externen Feld ausgerichtet, so ist die potentielle Energie niedrig, sind die Spins mehr anti-parallel zum externen Feld ausgerichtet, so ist die potentielle Energie eher hoch. Die Verteilung dieser Energien gehorcht einer Boltzmannstatistik (*Abbildung 49*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

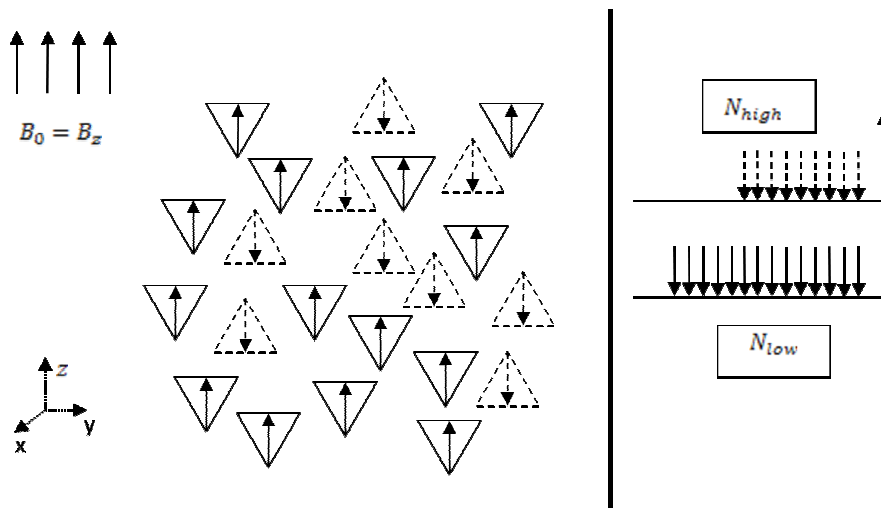


Abbildung 49: Verteilung der Drehimpulsenergien. Die Dreiecke stellen die Lamorkegel dar auf denen der Spin, also der Pfeil, die Präzessionsbewegung ausführt.

In *Abbildung 49* kann man sehen, dass die Lamorkegel die mehr parallel zum Feld gerichtet sind eindeutig in der Überzahl sind. Es sind weniger auf dem höheren Energieniveau, also anti-parallel zum Feld. Der Besetzungsunterschied ist aber etwas überzeichnet, tatsächlich ist er nur sehr gering. Die Spinenergiezustände sind in *Abbildung 49* mit N_{high} und N_{low} beschriftet. Ist eine der beiden Besetzungszahlen bekannt, kann die andere mit der folgenden einfachen Formel berechnet werden (*Gleichung 11*): [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\frac{N_{high}}{N_{low}} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 11}$$

In *Gleichung 11* ist ΔE die Energie der Zeemannaufspaltung, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Bei höherer Temperatur nähert sich der Faktor dem Wert 1 an, sodass die Energieniveaus immer mehr gleich besetzt werden. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Es ist noch interessant zu erwähnen, dass ein Übergang von einem Zeemanniveau ins nächste nur über eine Änderung des Drehimpulseigenwerts von ± 1 erfolgen kann. Das heißt, sobald ein Kern mehrere Niveaus hat, kann immer nur von einem in das nächste Niveau angeregt werden, aber nicht ein oder mehrere dazwischen übersprungen werden. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.3 makroskopische Magnetisierung

Wenn die magnetischen Drehimpulsvektoren in ihren Lamorkegeln um die Magnetfeldrichtung die Präzessionsbewegung ausführen, wie es in *Abbildung 49* dargestellt ist, so haben sie ein statisch vollkommen gleichverteilte Phasenverschiebung. Das heißt zu einem bestimmten Zeitpunkt ist nicht jeder der Pfeile an derselben Stelle auf dem Kegelmantel anzutreffen. Weil die parallelen und anti-parallelen Drehimpulse unterschiedlich besetzt sind, ergibt sich eine makroskopische Nettomagnetisierung in Richtung des externen Feldes. In lokal begrenzten Raumgebieten kommt es also zur Überlagerung und es entsteht eine Nettomagnetisierung in Richtung des externen Magnetfelds \underline{B}_0 . Dies wird in der folgenden *Abbildung 50* gezeigt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

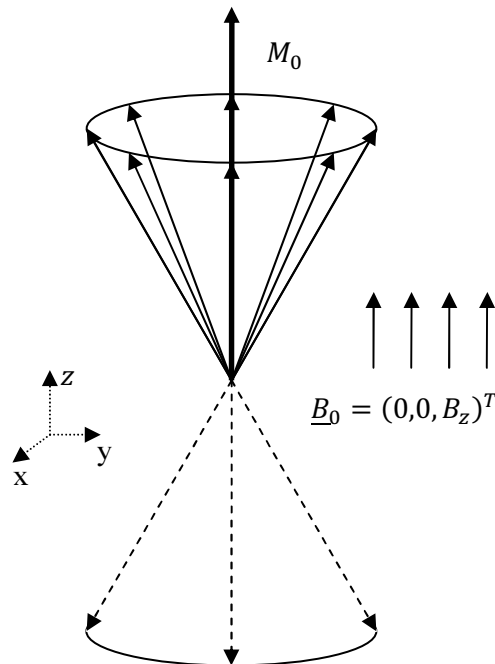


Abbildung 50: Aus der Addition der Spins ergibt sich eine Nettomagnetisierung M_0 .

Zu beachten ist, dass in *Abbildung 50* mehrere Spins parallel zum externen Feld(durchgezogene Linien) und wenige Spins antiparallel zum externen Feld(gestrichelte Linien) liegen. Dies ist der thermische Gleichgewichtszustand und der Normalfall, solange nicht zusätzlich Energie von außen zugeführt wird. Die Boltzmannstatistik (*Gleichung 11*) ist erfüllt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.4 kontinuierliches Messverfahren

Das *kontinuierliche Verfahren* heißt auch *Continuous Wave Technique*. Dabei werden Übergänge auf verschiedene Weise angeregt. Zunächst ist die Zeemanenergie durch *Gleichung 10* gegeben: $\Delta E = \hbar\omega = \gamma\hbar B_z$. Also kann eine Anregung von N_{low} zu N_{high} nur bei Einstrahlung genau dieser Energie passieren. Es gibt nun zwei Möglichkeiten dies zu erreichen: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

- Man strahlt eine elektromagnetische Welle der stimbaren Frequenz f_1 ein, welche irgendwann die Larmorfrequenz f_0 aus *Gleichung 10* erreicht. Mit der erhaltenen Energiebedingung $\Delta E = \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1$ werden die Spins aus N_{low} auf N_{high} angehoben bis Sättigung also Gleichbesetzung erreicht ist. (*Abbildung 51*, rechts) [35], [36], [37], [38], [39], [40]
- Man strahlt eine elektromagnetische Welle mit der konstanten Frequenz f_1 ein und wechselt durch Änderung des Gleichfeldes B_0 die Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_z$ bis die Resonanzbedingung $\Delta E = \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1$ erfüllt wird.¹³ [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Die eigentliche Messung besteht aus einer Bestimmung der Energieaufnahme in der Probe, sobald Resonanz eintritt. Diese Energieaufnahme wird in der Regel durch einen Stromfluss detektiert. In der folgenden *Abbildung 51* ist das Phänomen nochmals in Bezug auf die Spins dargestellt. Die Nettomagnetisierung in z-Richtung verschwindet bei Resonanz kurzzeitig. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

¹³ ω_0 und ω_1 sind die entsprechenden Kreisfrequenzen der Frequenzen f_0 und f_1 .

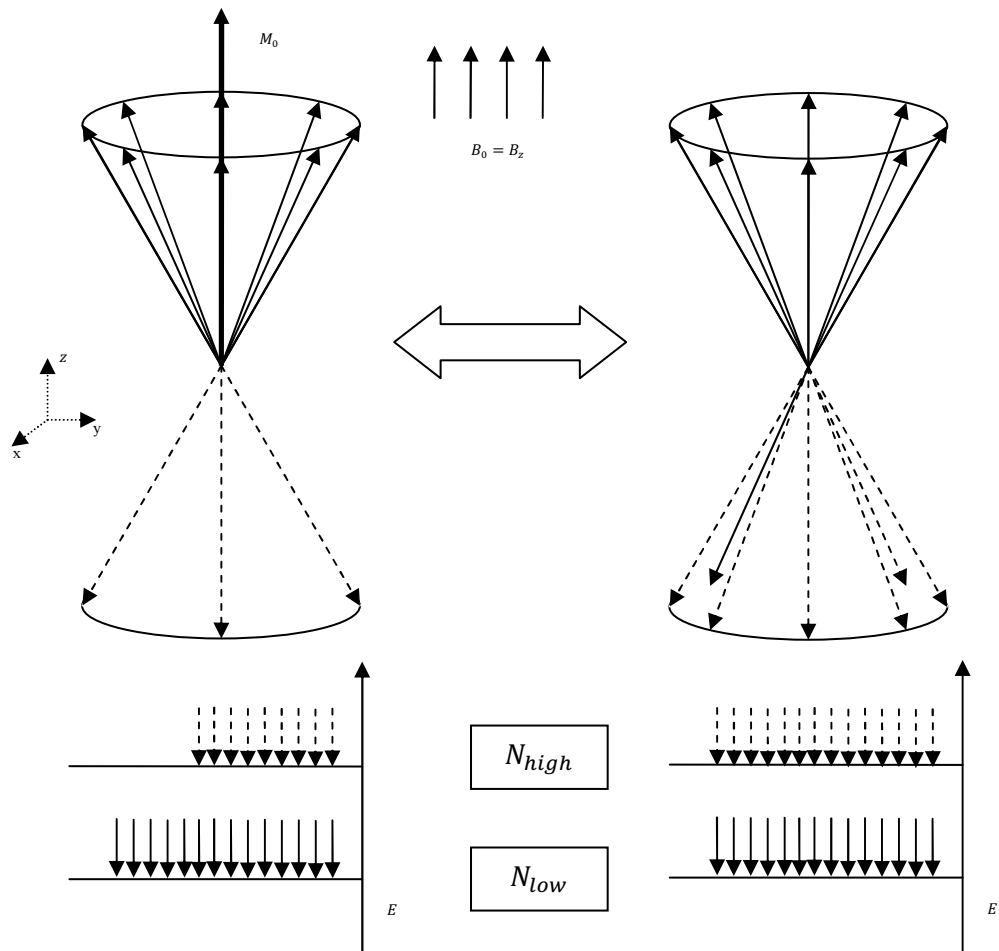


Abbildung 51: Anregung der Spins vom Energie-armen ins Energie-reiche Niveau.

Bis Anfang der 70er Jahre wurde fast ausschließlich das *kontinuierliche Verfahren* verwendet. Es ist sehr zeitaufwendig und hat daher einige Nachteile. Erst die mit der Entwicklung von supraleitenden Kryomagneten konnte die Technik verfeinert werden und das Impulsverfahren realisiert werden. Die alte Technik eignet sich hauptsächlich noch zum Messen von empfindlichen Kernen, wie ^1H , ^{19}F und ^{31}P . [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.5 Impulsmessverfahren

Das Impulsverfahren wird auch *Pulse Fourier Transform Technique* genannt. Der Vor- bzw. Nachteil des kontinuierlichen Verfahrens im Vergleich zum Impulsverfahren ist vergleichbar mit dem Vorgang des Stimmens einer Gitarrenseite. Im Falle des kontinuierlichen Verfahrens müsste man alle Frequenzen auf die Seite einstrahlen und dann diejenigen abwarten bei denen die Seite am meisten Energie aufnimmt. Dies ist sehr umständlich. Normalerweise wird die Seite angeschlagen, damit werden alle Frequenzen auf die Seite aufgebracht und sie beginnt ihre Resonanzfrequenzen aufzunehmen und zu schwingen. Die Schwingung bzw. der Ton, der dadurch erzeugt wird kann gemessen werden. Dies wäre dann das Analogon zur *Impulstechnik*. Fraglich ist, wie alle Frequenzen in das Spinsystem eingebracht werden können. Dafür müssen zunächst noch zwei Konzepte der Relaxation behandelt werden. Diese ist äquivalent zum langsamen Abklingen des Tons der Gitarrenseite. Die beiden Relaxations-Mechanismen sind:

- Spin-Gitter-Relaxation / **longitudinale Relaxation**
- Spin-Spin-Relaxation / **transversale Relaxation**

Diese beiden Phänomene werden im Folgenden genauer beschrieben:

7.1.5.1 longitudinale Relaxation

Wird durch Einstrahlen einer elektromagnetischen Welle der entsprechenden Larmorfrequenz das Spinsystem in den energiereichen Zustand angeregt, dies entspricht dem Übergang von links nach rechts in *Abbildung 51*, dann fällt die Nettomagnetisierung kurzzeitig auf 0 ab. Nachdem Pulsende geben die Spins ihre Energie an das Gitter weiter, welche als Wärme verloren geht und es baut sich wieder eine Nettomagnetisierung auf. Der Wiederaufbau folgt dabei einem einfachen exponentiellen Zusammenhang: *Gleichung 12*: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad \text{Gleichung 12}$$

Die Zeitkonstante T_1 mit Index „l“ für longitudinal hat eine Größenordnung von einigen Sekunden. *Abbildung 52* stellt den Verlauf qualitativ dar. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

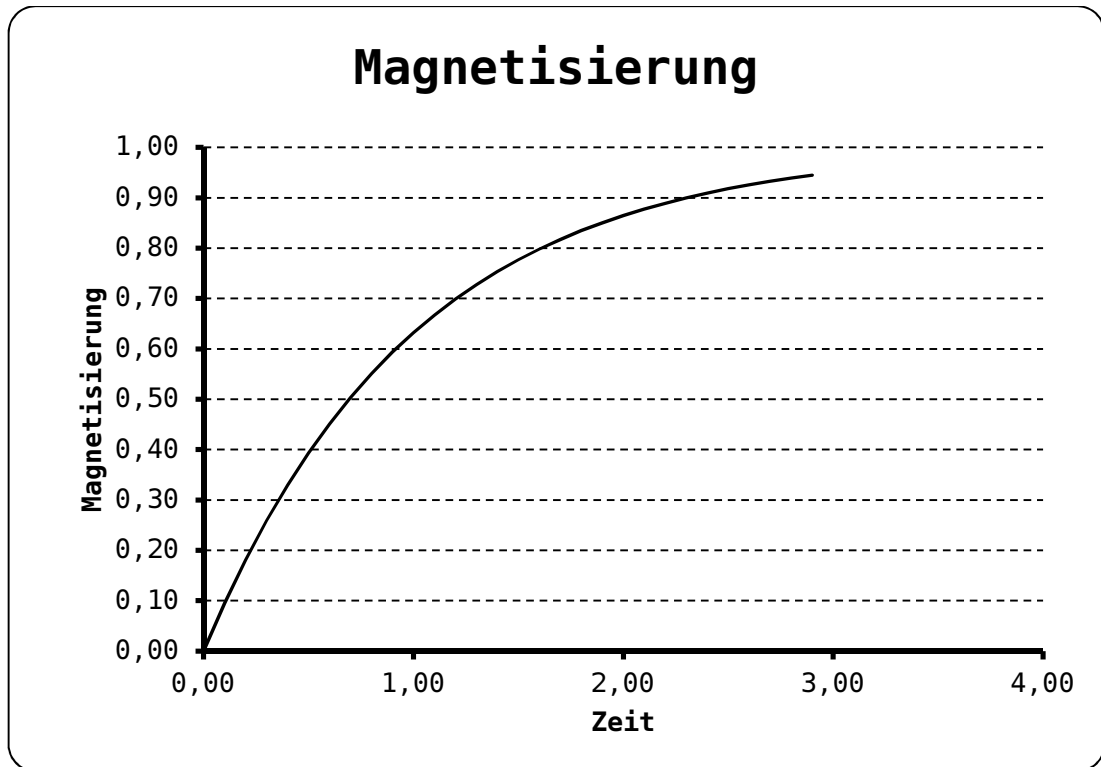


Abbildung 52: Verlauf der longitudinalen Relaxation

7.1.5.2 transversale Relaxation

Es wurde erwähnt, dass die Phasen der Spins, also der Ort an dem sie sich zu einem bestimmten Zeitpunkt auf dem Larmorkegel befinden statistisch gleich verteilt sind, das heißt im Mittel addieren sich die Komponenten der Magnetisierung in x- und y-Richtung zu 0. Aus verschiedenen Gründen kann diese Gleichverteilung gestört werden und die Magnetisierung erhält eine zum externen Feld transversale Komponente (*Abbildung 53*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

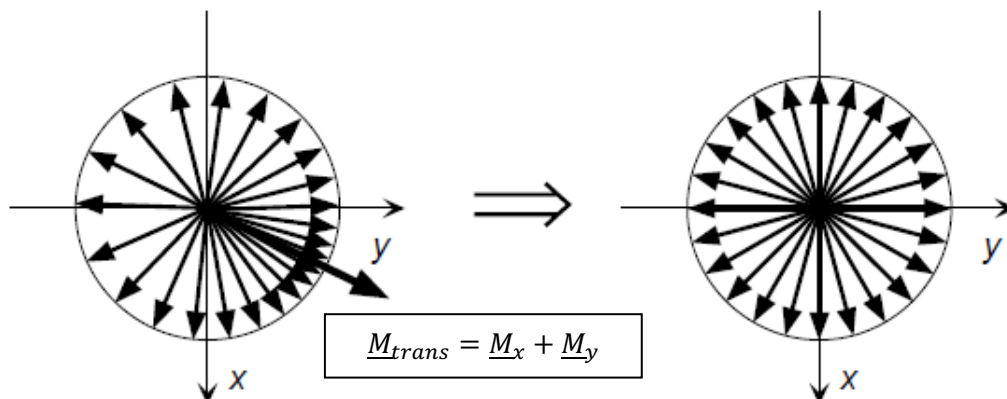


Abbildung 53: Veranschaulichung der transversalen Komponente (rechts). Der Larmorkegel wird von oben betrachtet. [35]

Liegt ein Zustand wie in *Abbildung 53* vor wird das System auch sofort wieder versuchen in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Dies wird nun aber durch Spin-Spin-Wechselwirkung erreicht. Das heißt die Energie der Spins gleicht sich dahingehen aus, dass wieder Gleichverteilung herrscht und die Komponenten \underline{M}_x und \underline{M}_y wieder 0 sind. Der Aufbau des \underline{M}_z Wertes geschieht

dabei analog zu *Gleichung 12*. Während der Verfall der M_x und M_y Komponenten einem einfachen exponentiellen Zerfallsgesetz gehorcht. Anschaulich gesehen wandert der Vektor \underline{M}_{trans} in einer Spiralbahn um die Feldrichtung bis die \underline{M}_x und \underline{M}_y Komponenten verschwunden sind (*Abbildung 54*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

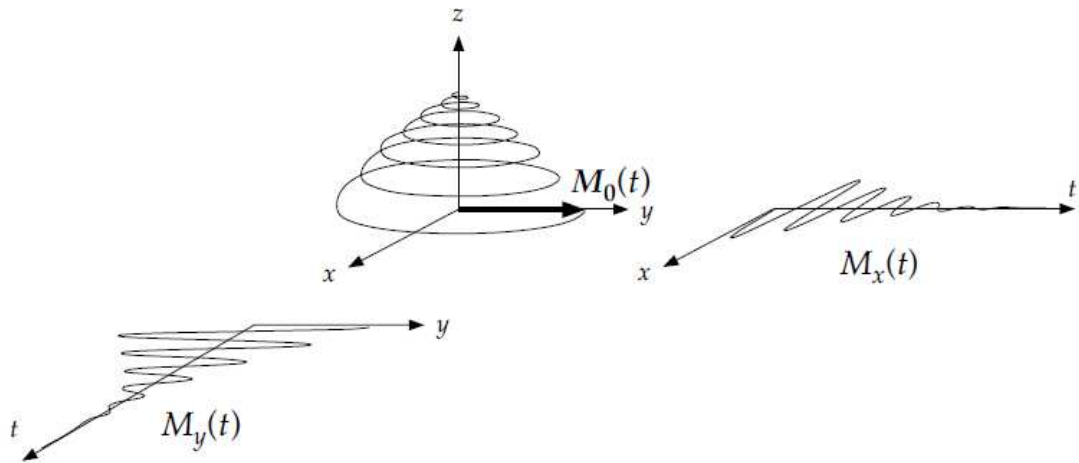


Abbildung 54: transversale Relaxation [35]

Wie erwähnt folgen die Komponenten des Magnetisierungsvektors dabei einem einfachen exponentiellen Zusammenhang (*Gleichung 13*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$M_x(t) = -M_0 \sin(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_l}\right)$$

$$M_y(t) = M_0 \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_l}\right)$$

$$|\underline{M}_{trans}| = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_l}\right)$$

Gleichung 13

Die Verläufe der Funktionen sind in *Abbildung 55* und *Abbildung 56* grafisch dargestellt. Es handelt sich einmal um eine Kosinus- und einmal um eine Sinusschwingung. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

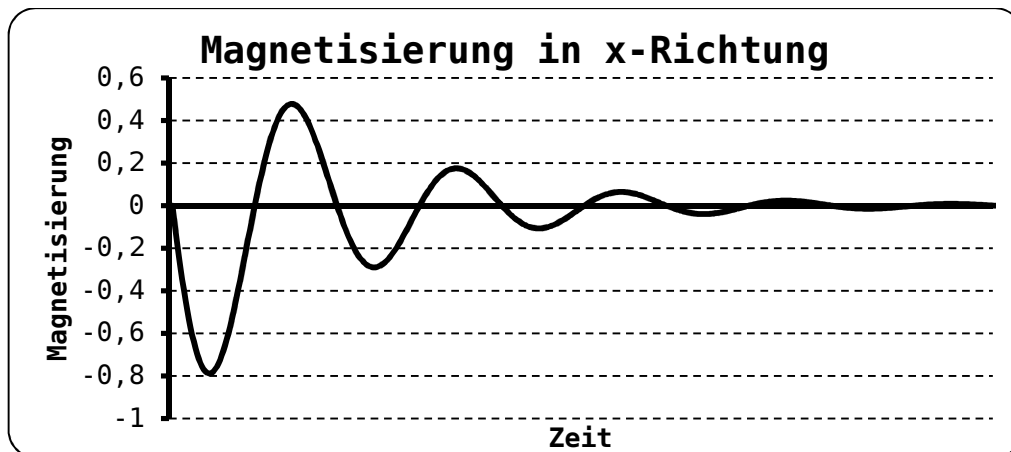


Abbildung 55: Abklingen der x-Komponente

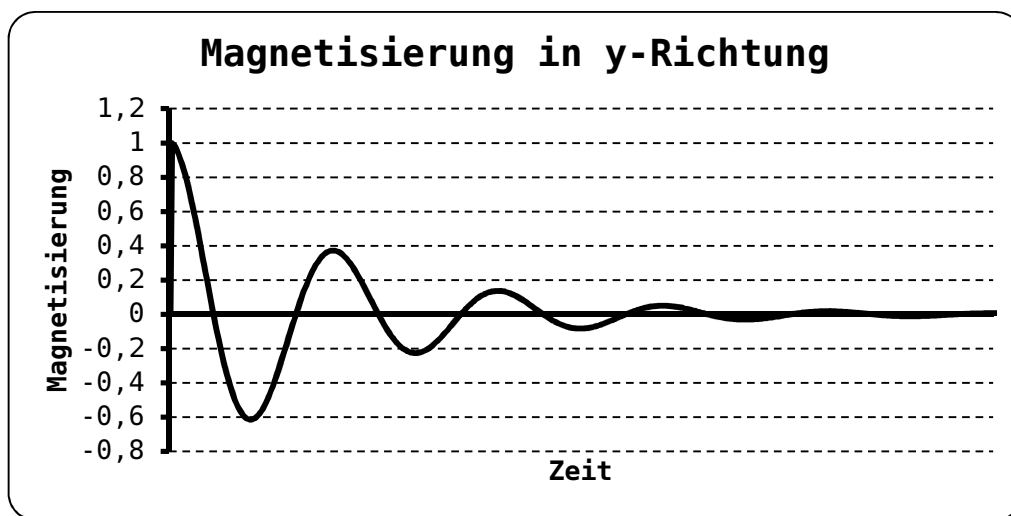


Abbildung 56: Abklingen der y-Komponente

Durch das Abklingen des transversalen Magnetisierungsvektors wird eben auch Energie in Form von Strahlung abgegeben, welche *frei induzierter Verfall* (*free induction decay*) genannt wird. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Somit wurden die Phänomene der *transversalen* und *longitudinalen Relaxation* beschrieben. Es ist aber noch zu klären, wie eine transversale Auslenkung überhaupt erreicht werden kann. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.5.3 Erzeugung einer transversalen Auslenkung

Die Angaben aus den Quellen sind hier extrem widersprüchlich und offenbar ist die Thematik sehr schwer darzustellen. Ein Versuch den Sachverhalt halbwegs einleuchtend zu erläutern wird dennoch unternommen. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Wie vorhin liegt ein Gleichfeld in z-Richtung vor, also $\underline{B}_0 = (0, 0, B_z)^T$, vor, dann führen die Spins ihr Präzessionsbewegung um dieses Feld aus und man erreicht eine Nettomagnetisierung (*Abbildung 57*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

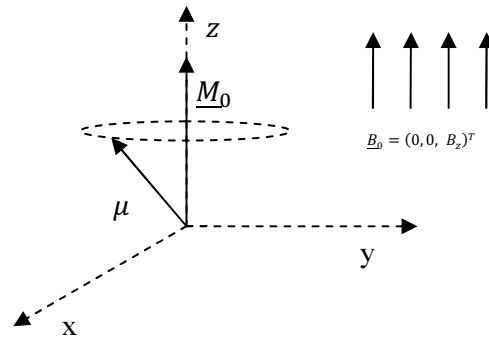


Abbildung 57: Präzession der Spins bei externem Gleichfeld

Wird dann für kurze Zeit das externe Feld $\underline{B}_0 = (0, 0, B_z)^T$ ausgeschaltet und ein Feld \underline{B}_1 in x-Richtung eingestrahlt kippt die Magnetisierung und man erreicht eine transversale Komponente der selbigen (Abbildung 58). Manche Spins beginnen kurzzeitig eine Präzession um die x-Achse, in Richtung derer das neue Feld liegt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

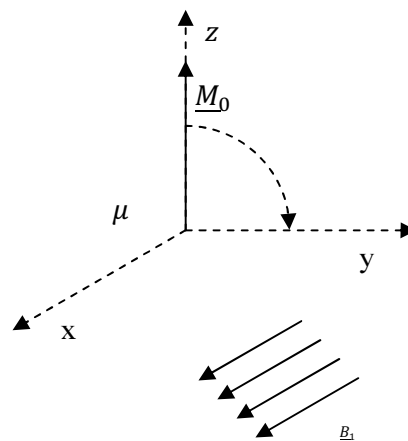


Abbildung 58: kurzzeitige Einstrahlung eines Feldes entlang der x-Achse. [33]

Dieses Kippen der Magnetisierung lässt sich technische etwas einfacher realisieren, als durch ein kurzzeitiges Ein- und Ausschalten eines zweiten externen Gleichfeldes B_1 . Man kann auch ein Wechselfeld in y-Richtung einstrahlen. Dieses Wechselfeld lässt sich in zwei entgegengesetzt rotierende Feldvektoren zerlegen (Abbildung 59). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

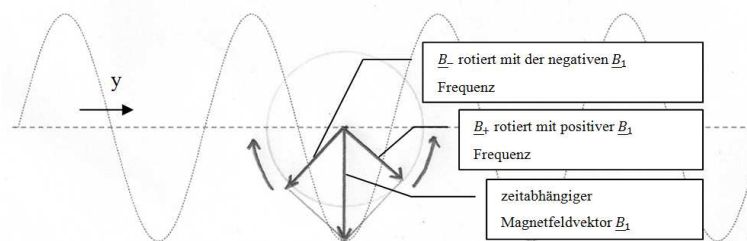


Abbildung 59: Zerlegung eines Wechselfeldes in zwei rotierende Felder.

Durch das Einstrahlen des Wechselfeldes \underline{B}_1 entlang der y-Achse sieht der Magnetisierungsvektor also zwei Feldvektoren die gegengleich mit der Frequenz der eingestrahlten Welle rotieren. Siehe dazu *Abbildung 60* [35], [36], [37], [38], [39], [40]

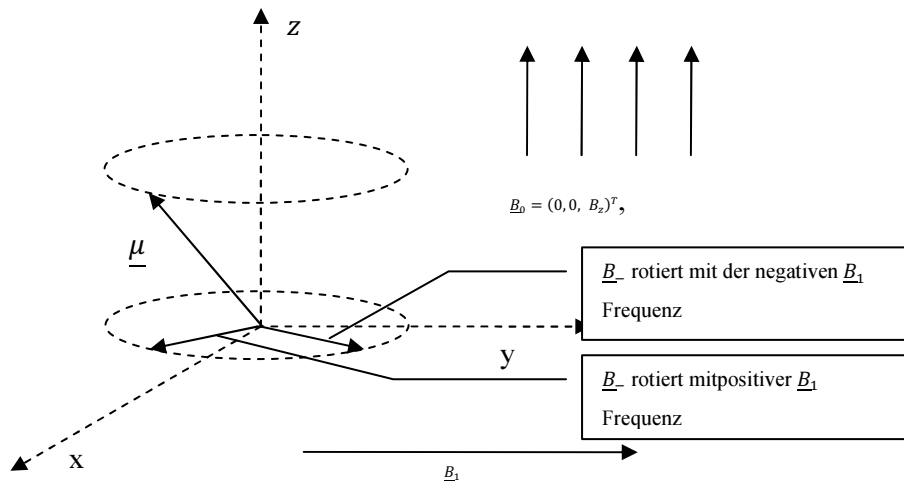


Abbildung 60: Zerlegung des Wechselfeldes am Ort des Kerndrehimpulses [35]

Befände man sich nun in einem Koordinatensystem, welches um die z -Achse mit der Larmorfrequenz des Kernspins rotiert, kann man das Gleichfeld in z -Richtung vernachlässigen, weil dieses keine Einwirkung auf den Kerndrehimpuls in diesem Referenzsystem hat. Trifft aber die Frequenz der einfallenden Welle genau die Larmorfrequenz des Kerns, so ist immer entweder \underline{B}_+ oder \underline{B}_- stark in diesem rotierenden System. Dies hängt davon ab ob der Kernspin parallel oder antiparallel zum externen Gleichfeld \underline{B}_0 ist. Das andere Feld ist soweit außer Resonanz, so dass es vernachlässigt werden kann. Im rotierenden System ist aber dann genau der Fall wie in *Abbildung 58* erreicht, sodass einer der rotierenden Vektoren genau in die x -Richtung des rotierenden Koordinatensystems zeigt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Um jetzt alle möglichen Frequenzen im Spinsystem anzuregen wird nicht ein Wechselfeld mit bestimmter Frequenz, sondern ein Rechtecksignal mit Trägerfrequenz f_0 eingestrahlt. Gemäß der Fouriersynthese enthält dieses Signal alle möglichen Frequenzen im Bereich $f_0 \pm \frac{1}{T_{Puls}}$. Wobei T_{Puls} die Pulsdauer ist. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.6 Signalverarbeitung

Wie bereits erwähnt kommt es nach der Anregung der transversalen Auslenkung zu einer Relaxation, welche in einem frei induzierten Verfall resultiert. Zum Vergleich wird nochmals auf die *Abbildung 54* verwiesen. Dieses FID Signal kann dann in einer Empfängerspule detektiert werden. Danach wird das Signal mit einem digital Rechner analysiert. Die Zeitdomäne wird durch Fouriertransformation in die Frequenzdomäne projiziert und man erhält Peaks bei den Larmorfrequenzen der entsprechenden Kerne. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.7 Linienverbreiterung

Es gibt viele Effekte welche Linienverbreiterung verursachen. Bei einem gedämpft schwingenden Signal ist die Linienverbreiterung durch die resultierenden Abbrucheffekte bei der Fouriertransformation bedingt. Ein nicht abklingendes Signal würde eine scharfe Resonanzlinie erzeugen, eine abklingendes hingegen erzeugt ein Lorentzform. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.8 NMR-Spektren

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist die Resonanzfrequenz eines Kerns proportional zum externen Feld und zum gyromagnetischen Verhältnis. Aus *Gleichung 10* ist also bekannt: $f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_z$. Ein Kern sieht aber tatsächlich nicht das Magnetfeld B_z , sondern ein abgeschwächtes Magnetfeld, welches B_{eff} genannt wird. Die Abschwächung des Feldes erfolgt durch elektronische Abschirmung. In einem Molekül können das die Elektronen des eigenen Atoms sowie die Elektronensysteme des Atomverbundes bewirken. Berechnen kann man B_{eff} wenn man den Abschirmungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ kennt. Dazu *Gleichung 14*: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\underline{B}_{eff} = \left[\underline{I} - \underline{\underline{\sigma}} \right] B_z \quad \text{Gleichung 14}$$

\underline{I} ist die Einheitsmatrix. Der Tensor $\underline{\underline{\sigma}}$ setzt sich aus drei Teilen zusammen: einer *paramagnetischen Komponente*, einer *diamagnetischen Komponente* und einer *Abschirmungskomponente der benachbarten Atomgruppen*. Die letzte Komponente kann wiederum in vier Untergruppen geteilt werden (*Tabelle 26*). [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Tabelle 26: Komponenten des magnetischen Abschirmungstensors

Komponente	Untergruppen	Beschreibung
$\underline{\underline{\sigma}}^{dia}$		Die diamagnetische Komponente des lokalen Elektronensystems des jeweiligen Kerns
$\underline{\underline{\sigma}}^{para}$		Die paramagnetische Komponente des lokalen Elektronensystems des jeweiligen Kerns
$\underline{\underline{\sigma}}^{Liganden}$	$\underline{\underline{\sigma}}^N$	magnetisch anisotrope Nachbargruppen
	$\underline{\underline{\sigma}}^R$	Ringströme in Aromaten
	$\underline{\underline{\sigma}}^e$	elektrische Effekte polarer Gruppen
	$\underline{\underline{\sigma}}^i$	intermolekulare Wechselwirkungen

Nach *Tabelle 26* ist also der gesamte Abschirmungstensor gegeben mit: $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}^{dia} + \underline{\underline{\sigma}}^{para} + \underline{\underline{\sigma}}^N + \underline{\underline{\sigma}}^R + \underline{\underline{\sigma}}^e + \underline{\underline{\sigma}}^i$. *Gleichung 10* wird durch Einsetzen von *Gleichung 14* zu: $f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} [1 - \sigma] B_z$ und damit ist die Larmorresonanzfrequenz abhängig von der elektromagnetischen Abschirmung. Somit produzieren Kerne in unterschiedlichen chemischen Verbänden unterschiedliche Resonanzen. Die Resonanzfrequenzen werden eben durch die in *Tabelle 26* genannten Effekte verzerrt. Die Abschirmung $\underline{\underline{\sigma}}^{para}$ ist negativ zu $\underline{\underline{\sigma}}^{dia}$, aber vom Betrag her nie

größer als diese. Also verstärkt der paramagnetische Abschirmungseffekt das Feld am Kernort. Die Wirkungsweise der verschiedenen Komponenten werden etwas detaillierter beschrieben [35], [36], [37], [38], [39], [40]

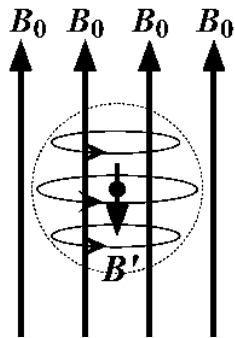


Abbildung 61: Induktion eines Gegenfeldes [33]

diamagnetische Abschirmung ($\underline{\sigma}^{dia}$): Durch das externe Magnetfeld B_z wird ein Kreisstrom in den Elektronen um den Atomkern induziert (Abbildung 61). Das daraus resultierende Gegenfeld schwächt das externe Feld ab. Es kommt zur Entschirmung. Dieser Effekt wird durch Elektronen-liefernde oder -abziehende Gruppen beeinflusst. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

paramagnetische Entschirmung ($\underline{\sigma}^{para}$): Dieser Effekt ist meistens dem diamagnetischen entgegen gerichtet. Er basiert auf asymmetrischen Ladungsverteilungen. Im Falle der ^1H Spektroskopie ist er verschwindend gering. In der ^{13}C Spektroskopie hingegen wirkt er sich stark aus. [35],

[36], [37], [38], [39], [40]

magnetische Anisotropie von Nachbargruppen ($\underline{\sigma}^N$): Durch die Anisotropie der elektronischen Ladungsverteilung, sind verschiedene magnetische Suszeptibilität in verschiedenen Raumrichtungen vorhanden. Dadurch entsteht an verschiedenen Punkten eine unterschiedliche Magnetisierung (A und B in Abbildung 62). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

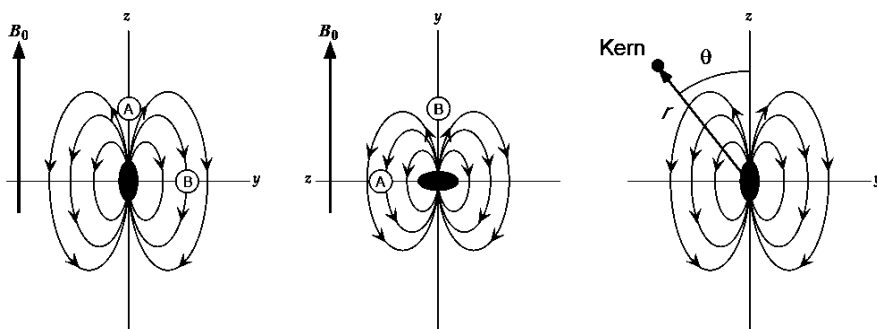


Abbildung 62: Durch die verschiedene Ladungsverteilung (schwarze Ellipse) wird eine unterschiedliche Magnetisierung und damit ein unterschiedliches Magnetfeld/Magnetfluss an den Orten A und B erzeugt (links/Mitte). Der Entschirmungswert σ^N hängt vom Abstand zur Ladungsverteilung und vom Winkel zu dieser ab (rechts). [35]

Wie im rechten Bild in Abbildung 62 gezeigt, ist der Abschirmungswert eine Funktion des Winkels der Verbindung zur Ladungsverteilung (θ) und des Abstands zur Ladungsverteilung (r). Mit der McConnell-Gleichung kann dieser Zusammenhang, bei bekannten Suszeptibilitäten in die verschiedenen Richtungen ($\chi_{||}$ und χ_{\perp}) berechnet werden (Gleichung 15): [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\sigma^N = \frac{1}{12 \pi r^3} (\chi_{||} + \chi_{\perp}) (1 - 3 \cos^2(\theta)) \quad \text{Gleichung 15}$$

Bemerkenswert in *Gleichung 15* ist, dass der Wert für σ^N für verschiedene θ Werte sein Vorzeichen ändert: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$$\sigma^N = \begin{cases} \text{negativ} & \theta < \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ 0 & \text{für } \theta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ \text{positiv} & \theta > \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \end{cases}$$

Damit ergeben sich kegelförmig Trennflächen, die nicht mit den Larmorkegeln im Raum zu verwechseln sind, welche ein Gebiet mit abschirmendem und entschirmendem Effekt aufweisen (*Abbildung 63*). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

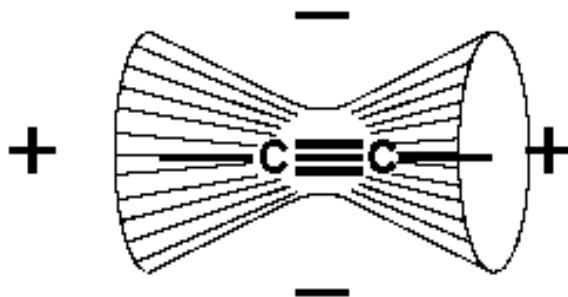


Abbildung 63: Am Beispiel des Ehtin-Moleküls wird der Vorzeichen-trennende Raumkegel gezeigt. [35]

Der Anisotropiekegel wird bei der Erklärung des magischen Winkels später von Bedeutung sein. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Ringstromeffekte von Aromaten (σ^R): Im aromatischen konjugierten Elektronensystem wird durch das äussere Feld ein Ringstrom induziert. Dieser Ringstrom schwächt das Feld im Inneren des Aromaten ab und verstärkt es im äusseren Bereich. Das heisst also Protonen werden näher am Zentrum eher abgeschirmt, während Protonen außen eher entschirmt werden.

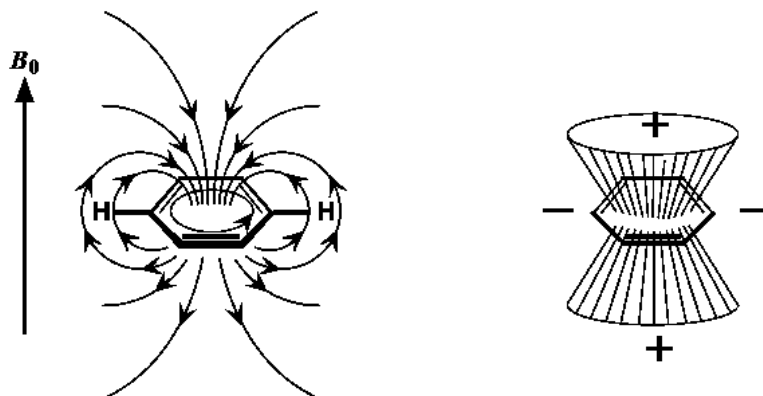


Abbildung 64: Induziertes Feld im aromatischen Ringsystem (links). Vorzeichen des Abschirmungstensors im Aromaten (rechts). [35]

elektrische Effekte von polaren/geladenen Gruppen (σ^e): Durch die Verschiebung von Ladungsdichten kommt es zur Ausbildung eines Dipolmoments

und damit zu einem magnetischen Moment, welches abschirmende und entschirmende Wirkung entfalten kann. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

intermolekulare Wechselwirkungen($\underline{\sigma}^i$): Die Wasserstoffbrückenbindung hat ein stark verringerte Elektronendicht am Wasserstoffatom zur Folge, damit entsteht auch ein elektromagnetisches Feld, welches abschirmend oder entschirmend wirken kann. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Alle diese Effekte haben letztendlich zur Folge, dass sich die Kerne je nach ihrer Umgebung im NMR unterscheiden und man sie dadurch ausfindig machen kann. Dies führt zum wichtigen Begriff der *chemischen Verschiebung*:

7.1.8.1 chemische Verschiebung

Befinden sich Atome in einem Molekül, dann bewirken eben die *Tabelle 26* genannten Effekte eine Änderung des Magnetfeldes am Kernort und damit eine Änderung der Larmoresonanzfrequenz dieses Kerns. Die Frequenzen werden aber nicht absolut, sondern immer als Verschiebung zu einem Standard angegeben. Dies ermöglicht eine einfache Vergleichbarkeit der NMR-Daten verschiedener Geräte mit unterschiedlichen Magnetfeldern. Als Beispiel seien die zwei Substanzen Tetramethylsilan und Benzylacetat gewählt. In der ^1H -NMR Spektroskopie erreicht man für Tetramethylsilan bei einem 2.35 Tesla starken Magnetfeld genau eine Resonanzfrequenz von 100MHz. Tetramethylsilan wird dann als Standard definiert. Die Resonanzen der ^1H Kerne sind für die Substanz Benzylacetat dann entsprechend ihrer chemischen Umgebung bei anderen Frequenzen zu finden. Die Frequenzänderungen befinden sich meistens nur im Hz oder kHz Bereich. Angegeben werden sie meistens in ppm. Dies entspricht in der Physik einfach einem Faktor von 10^{-7} . Dazu *Tabelle 27*: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Tabelle 27: Resonanzfrequenzen der ^1H -Kerne in verschiedenen Umgebungen

Stoff	Umgebung	Frequenz
Tetramethylsilan	Umgebung 1	100000000 Hz
Benzylacetat	Acetatgruppe	100000206 Hz
Benzylacetat	benzylich	100000508 Hz
Benzylacetat	aromatisch	100000733 Hz

Man sieht also aus *Tabelle 27*, dass jeweils eine Verschiebung von $2.06 \cdot 10^{-7}$, $5.08 \cdot 10^{-7}$ und $7.33 \cdot 10^{-7}$ auftritt. Die Resonanzen, sowie die dazugehörigen Verschiebungen in ppm sind in *Abbildung 65* dargestellt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

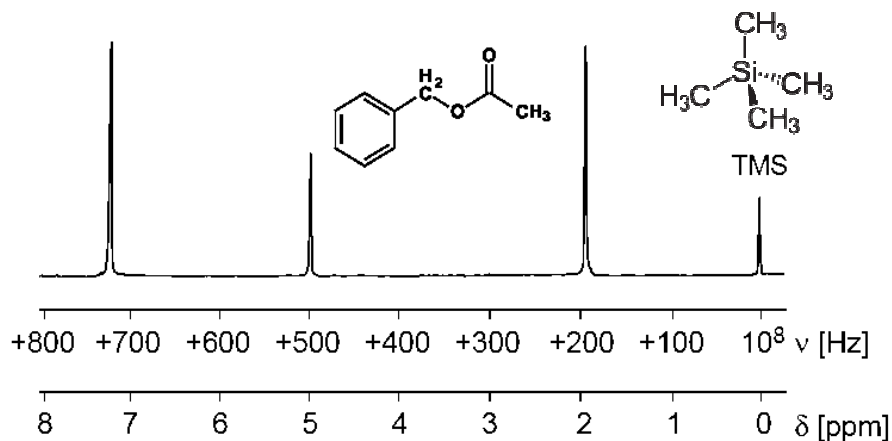


Abbildung 65: NMR-Spektrum für Benzylacetat und den Standard Tetramethylsilan [33]

7.1.8.2 Spinkopplung und Feinstruktur

Die Drehimpulse der benachbarten Kerne können miteinander wechselwirken. Dabei kann es einmal zu einer direkten Wechselwirkung über das jeweils erzeugte magnetische Moment, sowie zu einer indirekten Wechselwirkung über die Elektronenhülle des jeweils anderen Atoms kommen. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

direkte Wechselwirkung – dipolare Wechselwirkung

Die direkte Wechselwirkung ist mehr ein klassischer Effekt. Sind zwei Kerne vorhanden, ein Kern A und ein Kern B, so sieht der Kernspin des Kerns A, den Spin des Kerns B durch sein Magnetfeld, umgekehrt gilt das gleiche. Bezeichnet man die beiden Spins mit den Vektoren $\underline{\mu}_A$ und $\underline{\mu}_B$, so zeigt sich eine interessante Abhängigkeit: Das vom Kern A am Ort des Kern B induzierten Magnetfeldes ist abhängig von einem Winkel α , welcher gegen die Richtung des äußeren Magnetfeldes \underline{B}_z gemessen wird. Es ergibt sich analog zur Gleichung 15 und Abbildung 63 ein Trennungskegel, welcher den Raumbereich der Abschirmung und Entschirmung trennt. In folgender Abbildung 66 ist das Problem graphisch dargestellt, in Gleichung 16 die Abhängigkeit vom Abstand des Kerns B zu A und vom Winkel α gegeben. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

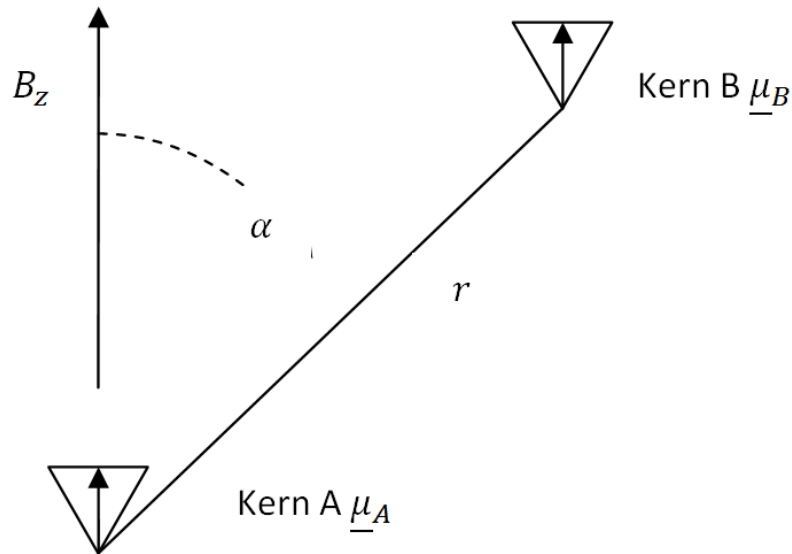


Abbildung 66: Skizze für Gleichung 17

$$B_{ind} \propto \frac{(3\cos^2(\alpha) - 1)}{r^3} \quad \text{Gleichung 16}$$

Im Vergleich zu *Gleichung 15* verhält sich das Vorzeichen in *Gleichung 16* genau umgekehrt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

indirekte Wechselwirkung – skalare Wechselwirkung

Die indirekte Wechselwirkung ist eher quantenmechanischer Natur und kommt durch die Überlappung der Elektronenhüllen zu Stande. Dazu sind wieder zwei Kerne A und B gegeben. Die Elektronenhülle des einen Kerns wird durch das magnetische Moment polarisiert, dann überträgt sich die Polarisation auf die Hülle des anderen. Die Polarisation wird hier als Kreisstrom dargestellt. Wenn das Atom A den Drehimpuls mehr parallel zum Feld hat, dann sind, je nachdem ob der Kern B den Spin auch parallel oder anti-parallel hat, die Wirkungen unterschiedlich. - Dazu *Abbildung 67*. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

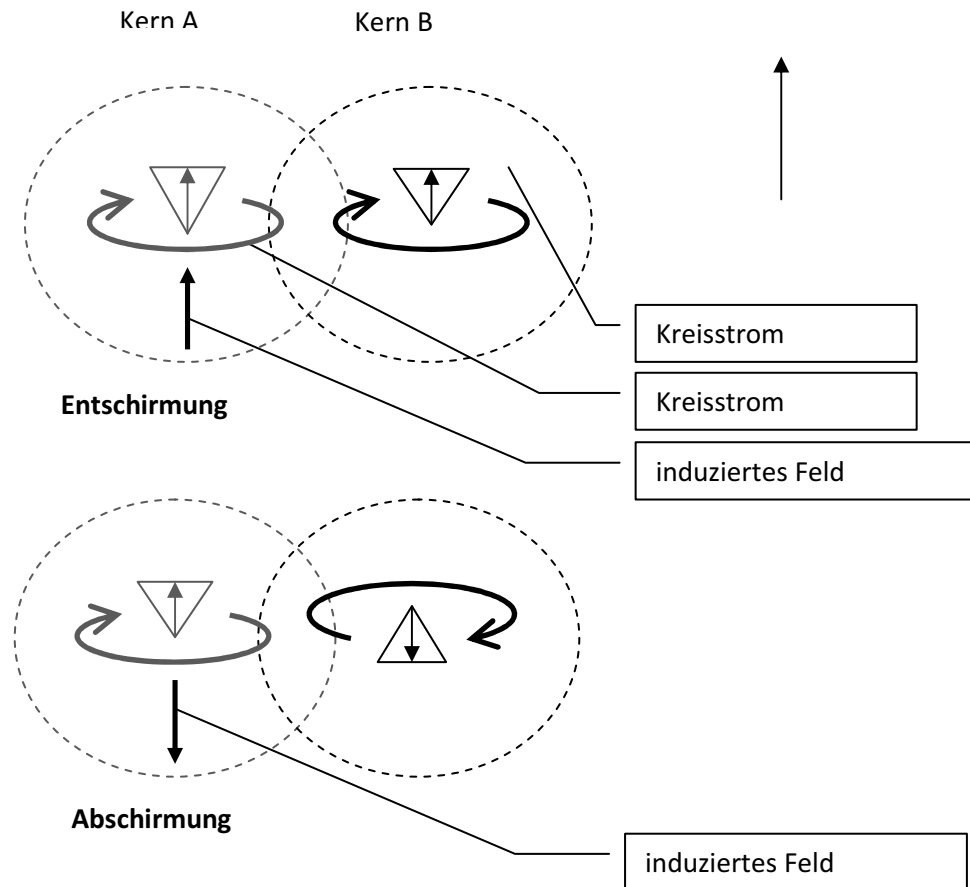


Abbildung 67: Durch die Übertragung der Polarisierung in der Elektronenhülle kommt es zur Entschiemung (oben). Durch die Übertragung der Polarisierung in der Elektronenhülle kommt es zur Abschiemung (unten).

Natürlich läuft der Effekt genauso in umgekehrte Richtung, Wenn die Atome A und B nicht die gleichen Isotope sind, ist seine Stärke nicht in beide Richtungen gleich. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Da die Resonanzfrequenzen der Kernspins mit Energien verknüpft werden, wird auch die Kopplung mit einem Energiewert beschrieben, dieser ist mit J_{AB} benannt. Für die Rückwirkung gibt es natürlich auch einen Kopplungswert, der als J_{BA} bezeichnet wird. Nun unterscheidet man drei verschiedene Möglichkeiten $J_{AB} = 0$, $J_{AB} < 0$ und $J_{AB} > 0$. Dies sind in *Tabelle 28* gezeigt: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Tabelle 28: Energien der Spinkopplung [33]

$J_{AB} = 0$	$J_{AB} > 0$	$J_{AB} < 0$
<p>Energie</p>	<p>Energie</p>	<p>Energie</p>
<p>Die potentiellen Energien des Gesamtsystems sind gegeben durch:</p> $E_1 = E_{A\downarrow} + E_{B\downarrow}$ $E_2 = E_{A\uparrow} + E_{B\downarrow}$ $E_3 = E_{A\downarrow} + E_{B\uparrow}$ $E_4 = E_{A\uparrow} + E_{B\uparrow}$ <p>Energiedifferenzen für die Spinumkehr des Atoms A je nach Spinrichtung des Atoms B (man sieht beide Energien sind gleich egal welche Richtung der Spin hat):</p> $\begin{aligned} \Delta E_{A \text{ wenn } B\downarrow} &= \Delta E_{A \text{ wenn } B\uparrow} \\ &= E_3 - E_1 \\ &= E_4 - E_2 \\ &= E_{B\downarrow} \\ &\quad + E_{B\uparrow} \end{aligned}$	<p>Die potentiellen Energien des Gesamtsystems sind gegeben durch: (Die Werte habe sich durch die positive Kopplung für anti-parallele Spins nach oben und für parallele Spins nach unten verschoben.)</p> $E_1 = E_{A\downarrow} + E_{B\downarrow} + \frac{J_{AB}}{4}$ $E_2 = E_{A\uparrow} + E_{B\downarrow} - \frac{J_{AB}}{4}$ $E_3 = E_{A\downarrow} + E_{B\uparrow} - \frac{J_{AB}}{4}$ $E_4 = E_{A\uparrow} + E_{B\uparrow} + \frac{J_{AB}}{4}$ <p>Energiedifferenzen für die Spinumkehr des Atoms A je nach Spinrichtung des Atoms (Aus Gründen der Übersicht ist $\Delta E_{A \text{ wenn } B\uparrow}$ nicht eingezeichnet):</p> $\begin{aligned} \Delta E_{A \text{ wenn } B\uparrow} &= E_3 - E_1 \\ &= E_{B\downarrow} + E_{B\uparrow} \\ &\quad - \frac{J_{AB}}{2} \\ \Delta E_{A \text{ wenn } B\downarrow} &= E_3 - E_1 \\ &= E_{B\downarrow} + E_{B\uparrow} \\ &\quad + \frac{J_{AB}}{2} \end{aligned}$	<p>Die potentiellen Energien des Gesamtsystems sind gegeben durch: (Die Werte habe sich durch die positive Kopplung für parallele Spins nach oben und für anti-parallele Spins nach unten verschoben. J_{AB} ist jetzt negativ.)</p> $E_1 = E_{A\downarrow} + E_{B\downarrow} + \frac{J_{AB}}{4}$ $E_2 = E_{A\uparrow} + E_{B\downarrow} - \frac{J_{AB}}{4}$ $E_3 = E_{A\downarrow} + E_{B\uparrow} - \frac{J_{AB}}{4}$ $E_4 = E_{A\uparrow} + E_{B\uparrow} + \frac{J_{AB}}{4}$ <p>Energiedifferenzen für die Spinumkehr des Atoms A je nach Spinrichtung des Atoms</p> $\begin{aligned} \Delta E_{A \text{ wenn } B\uparrow} &= E_3 - E_1 \\ &= E_{B\downarrow} \\ &\quad + E_{B\uparrow} + \frac{J_{AB}}{2} \\ \Delta E_{A \text{ wenn } B\downarrow} &= E_3 - E_1 \\ &= E_{B\downarrow} \\ &\quad + E_{B\uparrow} - \frac{J_{AB}}{2} \end{aligned}$

Das Ergebnis aus der vorigen *Tabelle 28* zeigt, dass die Energien des Übergangs von Kern A durch den Kern B in zwei Signale aufgespalten werden, welche einen Abstand von $\Delta E_{A \text{ wenn } B\uparrow} - \Delta E_{A \text{ wenn } B\downarrow} = J_{AB}$ haben. Die Kopplungskonstante ist also einfach die Energiedifferenz zwischen den entstehenden zwei Signalen. Das Atom A alleine hätte nur eine Resonanz.

Natürlich wirkt auch das Atom B auf das Atom A und wenn die Kopplungskonstanten gleich sind ($J_{AB} = J_{BA}$), dann kann man auch für die Resonanz des Atoms A zwei Linien sehen. Diese Aufspaltung in zwei Peaks wird *Doublett* genannt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Kopplung mehrere Kerne

Auf die Kopplung mehrerer Kerne wird nicht im Detail, sondern nur ganz grob eingegangen. Je nach Anzahl der Linien nennt man diese *Singulett*(1), *Doublett*(2), *Triplet*(3), *Quadruplett*(4), *Quintett*(5), *Sextuplett*(6), *Septuplett*(7). Es folgen drei einfache Regeln:

1. Die Resonanzlinie eines Kerns kann bei Kopplung mit anderen Kernen derselben Art in mehr als zwei Linien aufspalten. Die Anzahl der Linien für Kerne mit dem Spin $\frac{1}{2}$ ist gegeben durch die Anzahl der Nachbarkerne n plus 1. Das heißt die Multiplizität, also die Anzahl der Linien M ist gegeben durch: $M = n + 1$. Tatsächlich würde man sich einen Zusammenhang wie 2^n erwarten. Dies passiert aber nicht, weil sich Linien überlagern. [35], [36], [37], [38], [39], [40]
2. Die Intensitäten der Linien verhalten sich gemäß den Zahlen im pascalschen Dreieck. – Weil sich durch die sukzessive Aufspaltung immer gewisse Linien Überlagern. [35], [36], [37], [38], [39], [40]
3. Sind zwei Atomsorten an der Kopplung beteiligt, so können sich die Aufspaltungsstrukturen des Atoms A in den Aufspaltungsstrukturen des Atoms B wiederfinden. Man beobachtet in den Doublettlinien eine Aufspaltung in die Doublettlinien des Atoms B, sofern bei beiden Atomen eine Doublettaufspaltung vorliegt. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Die skalare Spin-Spin Kopplung ist in ihren Intensitäten nicht mehr 1:1, sobald die Kerne nahe zusammenrücken. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Hat ein Kern mehreren Zeemann-Niveaus, also nicht mit Spin $\frac{1}{2}$, resultiert aus der Kopplung nicht unbedingt ein Doublett, sondern auch eine Aufspaltung höherer Ordnung. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.8.3 Spin-Entkopplung

Die Spin-Kopplung zweier Kerne A und B findet nur dann statt, wenn die Kopplungskonstante J_{AB} , welche auch in Frequenzen angegeben werden kann, kleiner ist als $\frac{1}{T_l}$. T_l ist die longitudinale Relaxationszeit, also die Zeit die das frei induziert verfallende Signal braucht um unter die Nachweißgrenze abzufallen. Man hat also: $J_{AB} < \frac{1}{T_l} \Leftrightarrow T_l < \frac{1}{J_{AB}}$. Das heißt wenn die Relaxationszeit sehr kurz ist, dann bleibt der Spin des Kerns A nicht lange genug angeregt um den Kern B beeinflussen zu können. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Man kann den Einfluss des Kerns A auf den Kern B, durch einstrahlen eines Radiofrequenzpulses abschalten, also die Kopplung ausser Kraft setzen. Dazu wird der Kern A einfach ständig angeregt, alle Spins werden auf die höhere Energie gezwungen, und haben durch das ständige erzwungene Umklappen eine so kurze Relaxationszeit, dass sie vom Kern B nicht mehr gesehen werden. Somit kann man die Aufspaltung durch Spinkopplung selektiv ausschalten. Das heißt auch, dass bei einer Kopplung mehrerer Kerne eine gewisse Sorte ausgeblendet werden kann. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.9 zwei dimensionale NMR-Spektren

Zwei dimensionale NMR-Spektren können in der zweiten Frequenzdimension nützliche Zusatzinformationen, wie die Art der Kopplung oder die Asymmetrie der Umgebung liefern. Dazu wird ein Signal im Allgemeinen zweidimensional Fourier transformiert. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Als anschauliches Beispiel wird die Kopplung von ^1H und ^{13}C herangezogen. Das ^{13}C Atom beeinflusst das ^1H Atom und die Larmorfrequenz des H Atoms ist kleiner als die Hälfte der positiven Kopplungskonstante J_{HC} . In Formeln ausgedrückt bedeutet das: $0 < f_{\text{H}} < \frac{J_{\text{HC}}}{2}$. Nun werden verschieden lange Leerzeiten T_1 zwischen eingestrahlten Pulsen gewählt und dann das ^{13}C Atom vom ^1H entkoppelt. Betrachtet wird von oben ein nicht rotierendes Koordinatensystem. Die positive z-Achse zeigt aus der Papierebene heraus. In *Abbildung 68* sind zunächst der ^1H (1) und der ^{13}C (2) Kanal dargestellt. Im ^1H -Kanal wird ein $\frac{\pi}{2}$ Puls (3) eingestrahlt. Nach einer Relaxationszeit von $T_1 = 0$ wird in beiden Kanälen ein π Puls (4) gesendet. Die Leerzeit zwischen den Signalen ist annähernd als 0 eingezeichnet (5). Jetzt sieht man in *Abbildung 68* unten den Verlauf des Magnetisierungsvektors in der x-y-Ebene nach den verschiedenen Zeiten. Nachdem Ablauf der Leerzeit, wird die Kopplung zum ^{13}C Atom aufgehoben. In *Abbildung 68* passiert dies alles genau hintereinander, da die Leerzeit null ist. Vor der Entkopplung, haben die Magnetisierungsvektoren verschiedenen Energien und verschiedenen Frequenzen, je nachdem ob das ^{13}C -Atom den Spin parallel oder anti-parallel ausgerichtet hat (vergleiche dazu 7.1.8.2). Das heißt der Magnetisierungsvektor $\underline{M}_{\text{H wenn C}\uparrow}$ rotiert mit der Frequenz $f_{\text{H}} + \frac{J_{\text{HC}}}{2}$, höherer Energie, während $\underline{M}_{\text{H wenn C}\downarrow}$ mit der Frequenz $f_{\text{H}} - \frac{J_{\text{HC}}}{2}$ rotiert und die niedrigere Energie hat. Durch den ersten Puls werden beide Magnetisierungen aus dem Gleichgewicht in positive y-Richtung ausgelenkt. Die Vektoren überdecken sich genau, rotieren aber entgegengesetzt um die z-Achse (7). Durch den folgenden π Puls werden beide Vektoren auf die negative y-Achse gedreht und kommen auch dort zur Deckung (8). Da die Leerlaufzeit auf 0 gesetzt wurde, passiert nichts (9). Dann wird das ^{13}C -Atom entkoppelt. Jetzt rotieren die Magnetisierungsvektoren aber mit derselben Frequenz f_{H} und man kann sie addieren: $\underline{M}_{\text{H}} = \underline{M}_{\text{H wenn C}\uparrow} + \underline{M}_{\text{H wenn C}\downarrow}$ (10). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

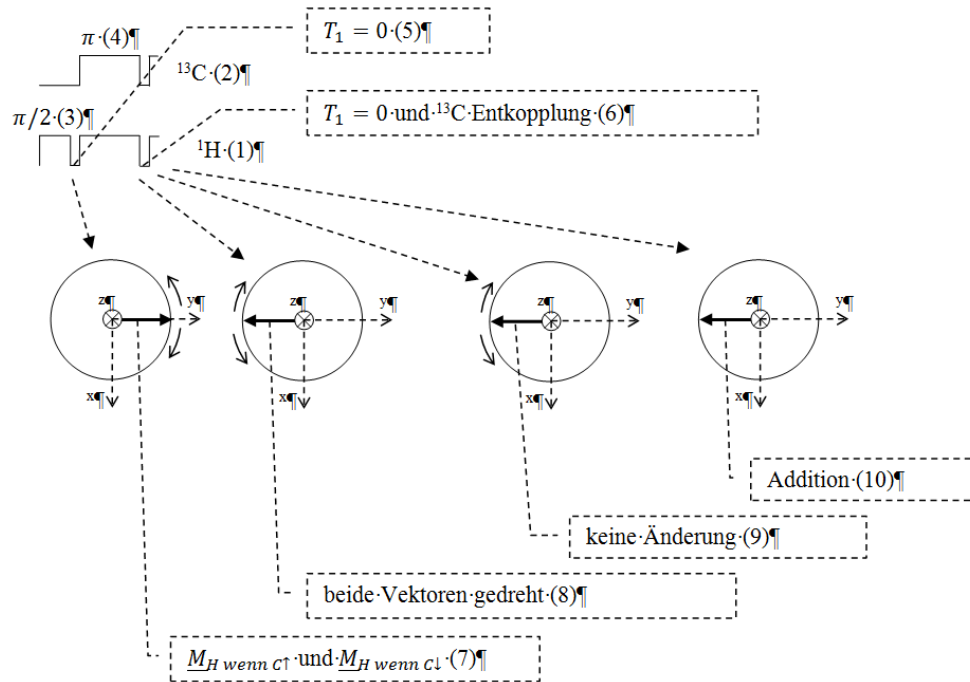
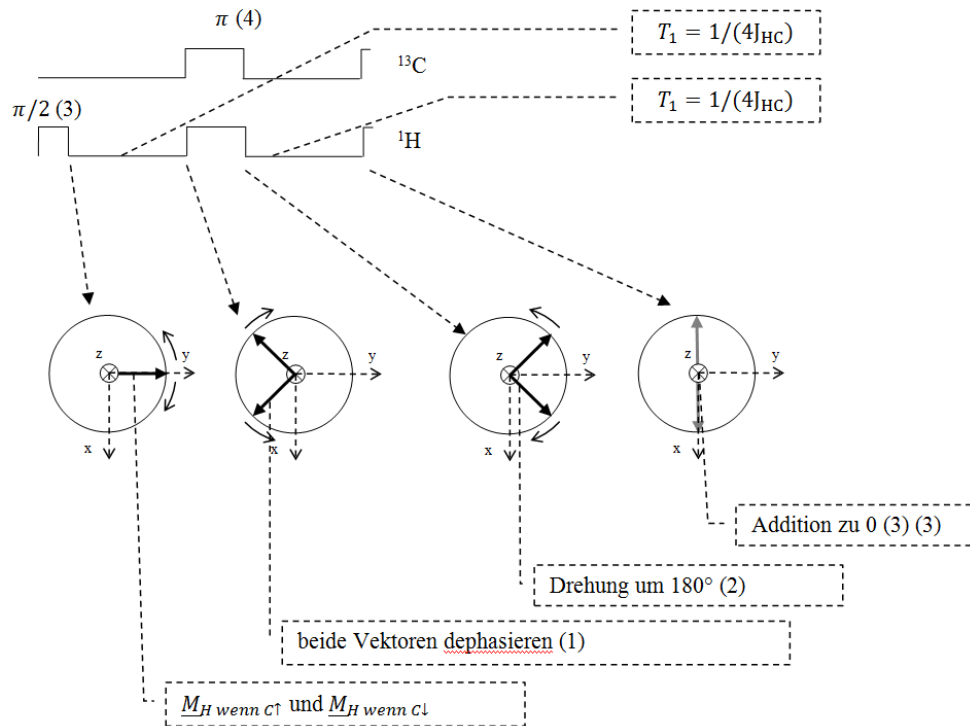


Abbildung 68: Verlängerung des Magnetisierungsvektors nach den verschiedenen Pulsen.

Nachdem die gesamte Sequenz in *Abbildung 68* einmal abgelaufen ist kann man die frei induzierten Verfall messen und eine Fourier-Transformation ausführen. Es ergibt sich ein Spektrum mit einem Peak der Höhe, welche der transversalen Auslenkung im letzten Stadium der *Abbildung 68* entspricht. Nun kann man solche frei induzierten Verfallssignale auch für die Leerzeiten $T_1 = \frac{1}{4J_{HC}}, \frac{1}{2J_{HC}}, \frac{3}{4J_{HC}}$ messen und diese dann gegenüberstellen. Dazu folgt eine Darstellung für $T_1 = \frac{1}{4J_{HC}}$ in *Abbildung 69* analog zu *Abbildung 68*. [35], [36], [37], [38], [39], [40]


Abbildung 69: Leerzeit von $1/(4J_{HC})$

Durch die T_1 -Zeit von $1/(4J_{HC})$ bleibt dem Spin nun Zeit zu dephasieren, also sich um $\pi/4$ aus der Auslenkung herauszudrehen (1). Das wird leicht ersichtlich, wenn man einfach die beiden Frequenzen der Spins mit der Zeit multipliziert: $2\pi \left[f_H + \frac{J_{HC}}{2} \right] T_1 = 2\pi \left[f_H + \frac{J_{HC}}{2} \right] \frac{1}{4J_{HC}} = 2\pi f_H + \frac{\pi}{4}$ sowie $2\pi \left[f_H - \frac{J_{HC}}{2} \right] T_1 = 2\pi \left[f_H - \frac{J_{HC}}{2} \right] \frac{1}{4J_{HC}} = 2\pi f_H - \frac{\pi}{4}$. Die Phase $2\pi f_H$ spielt aber keine Rolle, weil sie für beide gleich ist. Dann werden beide Spins um 180° durch den π gedreht (2) und sie dephasieren wieder aufgrund der folgende Leerzeit T_1 . Dann wird wieder entloppelt, so dass beide die selbe Frequenz haben und der resultierende Vektor ist 0 (3). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

Zusammenfassend kann als Zwischenergebnis festgehalten werden, dass sich bei einer Zeit von $T_1 = 0$ in der letzten Grafik eine Nettomagnetisierung finden lässt (Abbildung 68), bei einer Zeit von $T_1 = 1/(4J_{HC})$ aber nicht (Abbildung 69). Nun kann man auch den Fall $T_1 = \frac{2}{4J_{HC}} = \frac{1}{2J_{HC}}$ visualisieren. Dazu Abbildung 70: [35], [36], [37], [38], [39], [40]

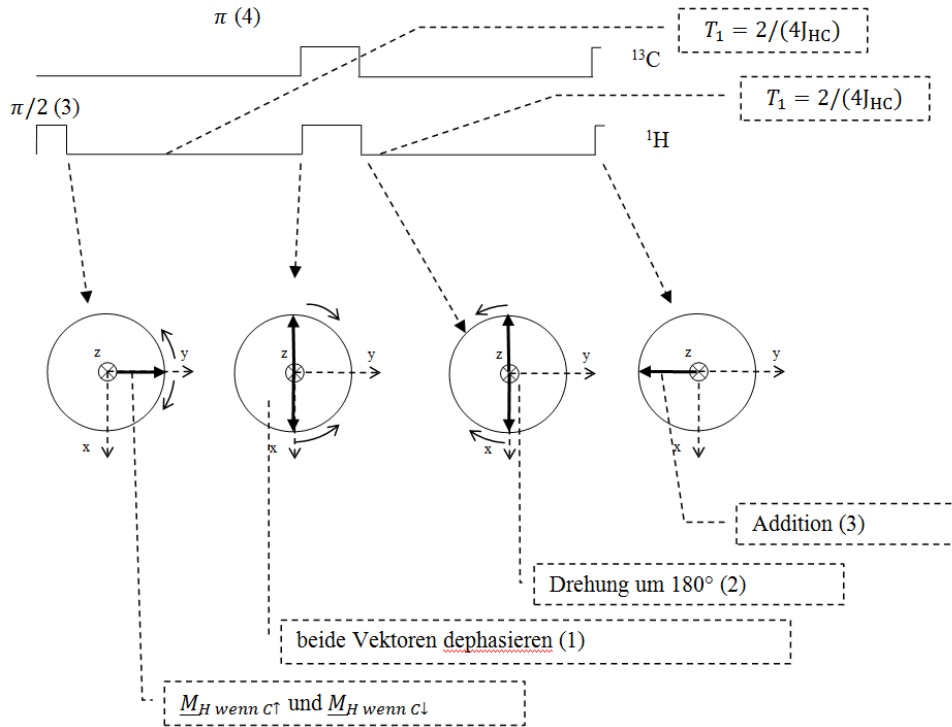


Abbildung 70: Relaxationszeit von $2/(4J_{HC})$

In *Abbildung 70* drehen sich die Spins also um $\pi/2$ in der ersten Leerperiode zurück (1). Der $\pi/2$ -Puls vertauscht praktisch nur deren Rotationsrichtung (2). Nach der zweiten Leerzeit, zeigen beide in die negative y-Richtung, weil sie wiederum Zeit zum dephasieren haben (3). Genaugenommen müsste nach der Addition der Vektor natürlich nun doppelt so lange sein. Also erreicht man jetzt im Vergleich zu *Abbildung 68* eine Nettomagnetisierung in negative y-Richtung [35], [36], [37], [38], [39], [40]

$T_1 = \frac{3}{4J_{HC}}$ ergibt sich dann ohne erneute graphische Darstellung wieder eine Nettomagnetisierung von 0. Stuft man die T_1 jetzt in feineren Schritten (als $0, \frac{1}{4J_{HC}}, \frac{1}{2J_{HC}}, \frac{3}{4J_{HC}}$ ab), dann erhält man einen kontinuierlichen Verlauf, siehe dazu *Abbildung 71*.

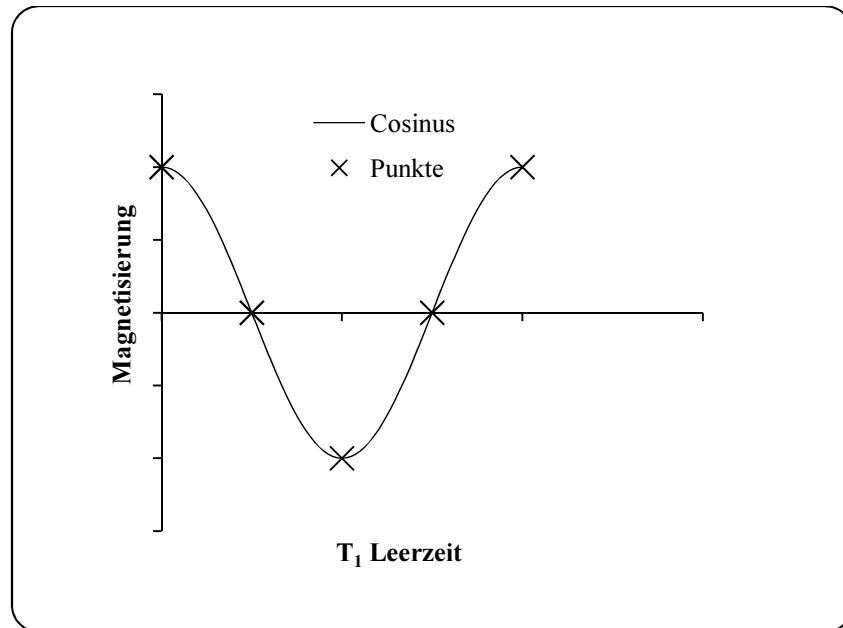


Abbildung 71: „kontinuierlicher“ Verlauf der Magnetisierung in y-Richtung

Für jeden Wert der T_1 Leerzeit bekommt man aber auch ein ganz normales NMR-Spektrum durch Fouriertransformation. Diese Spektren lassen sich dann hintereinander stapeln (Abbildung 72). [35], [36], [37], [38], [39], [40]

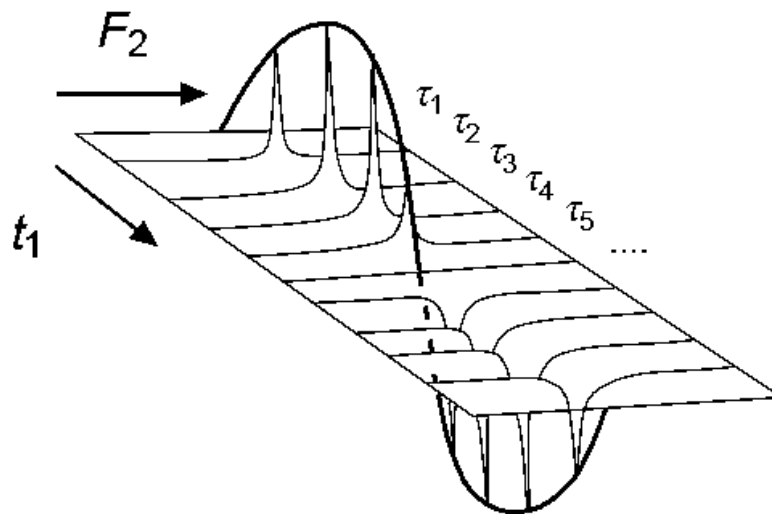


Abbildung 72: Stapelung der Spektren für die verschiedenen Leerzeiten [33]

Genau genommen müsste man noch zwischen Amplituden- und Phasenmodulation des Signals auf der zweiten Achse unterscheiden. Wird auf der T_1 Achse eine zweite Fouriertransformation durchgeführt, so erhält man schließlich ein zweidimensionales Spektrum, welches in *Abbildung 73* symbolisch dargestellt ist. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

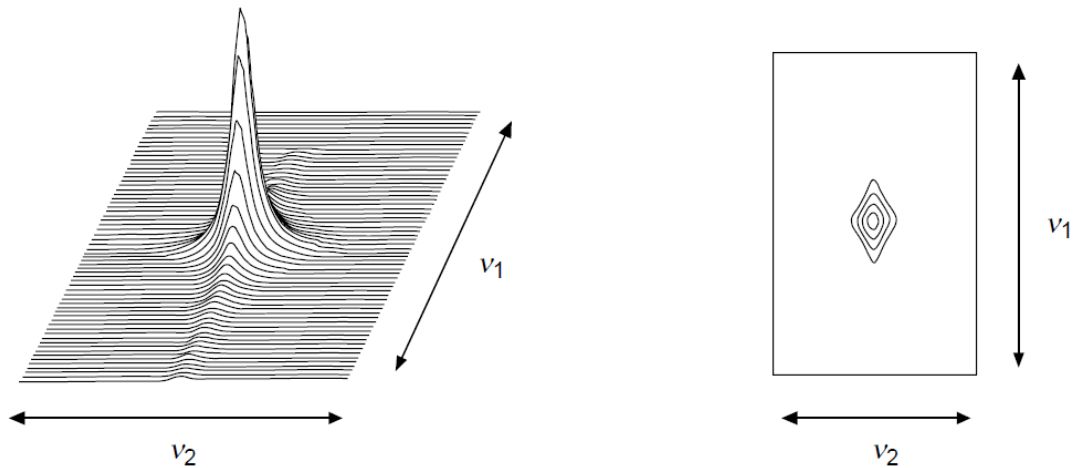


Abbildung 73: zwei dimensionales Spektrum als Ergebnis [33]

In der zweiten Dimension können wichtige Informationen über Kopplungskonstanten jeglicher Art abgelesen werden. [35], [36], [37], [38], [39], [40]

7.1.10 magischer Winkel (magic angle spinning)

Grundsätzlich wird durch dieses Verfahren eine bessere Auflösung in NMR Messungen an Festkörpern erreicht. Die Probe wird in dieser Methode um einen magischen Winkel θ von 54.74° oder $\arccos[1/\sqrt{3}]$ gegen das externe Feld mit einer Frequenz von 50 bis 100 kHz gedreht. Dadurch fällt ein Beitrag der elektromagnetischen Abschirmung weg: [53]

- Anisotropie der Nachbargruppen (Gleichung 15)
- direkte Wechselwirkung der Spins (Gleichung 16)

Wenn man den Wert des Winkels in die oben angegebenen Gleichungen einsetzt, ist das Ergebnis Null. Durch das Wegfallen dieser Komponenten erhöht sich die Linienschärfe und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird verbessert. Die Drehfrequenz muss ein ausreichend großer Bruchteil der statischen Frequenz sein. Aus den auftretenden Spinning-Seitenabenden kann Information über die Anisotropie der chemischen Verschiebung gewonnen werden. Zur Veranschaulichung folgt *Abbildung 74*. [53]

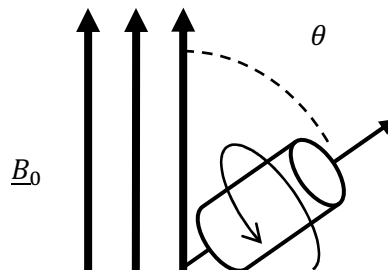


Abbildung 74: magischer Winkel

7.1.11 Quadrupol-Kerne

Alle Kerne, die eine Kerndrehimpulsquantenzahl größer als $1/2$ haben, sind Quadrupolkerne. Diese Kerne können jeweils wieder ein ganzzahliges oder

halbzahliges $I > 1/2$ haben. Die in dieser Arbeit wichtigen Atome Gallium und Aluminium haben ein I von $3/2$. [54]

Bei den Atomen Gallium und Aluminium müssen quantenmechanische Konzepte herangezogen werden um die Wechselwirkung des Quadrupolmoments zu verstehen. Unter *Quadrupolwechselwirkung* versteht man die Kopplung des *elektrischen Feldgradiententensors*, eine Eigenschaft der Probe, mit dem *Quadrupolmoment*, eine Eigenschaft des Kerns. [55], [56], [57]

Wie bereits erwähnt kann die Quadrupolwechselwirkung nicht mehr gut klassisch beschrieben werden. Man kommt ohne die Verwendung von Eigenwertgleichungen und Hamiltonmatrizen nicht mehr aus. Durch die Quadrupolwechselwirkung kommt es aber allgemein zu einer starken Linienverbreiterung, die nur durch das Anwenden einer 2D-NMR Technik besser aufgelöst werden können. Dies ist die Verbindung zu 7.1.9, weil die 2D-NMR Technik auch auf Pulssequenzen mit verschiedenen Leerzeiten beruht und die Spin-Spin Kopplung diese Konzept ohne Quantenmechanik sehr einfach darstellen lässt. Durch Simulation der Peakform kann dann auf den Asymmetrieparamter η und aus Simulation der Peakabstände auf die Quadrupolkonstante geschlossen werden.

Aluminium und Gallium haben eine Kernspinquantenzahl von 5. Dadurch ergeben sich insgesamt 6 verschiedene mögliche Werte für m_I , diese sind: $5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$. Man hat es also mit 6 verschiedenen Lamorkegeln zu tun, welche unterschiedliche potentielle Energien aufweisen.

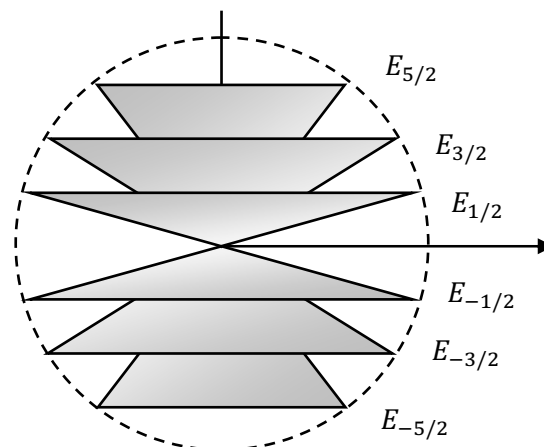


Abbildung 75: Lamorkegeln des Galliums

Durch die Quadrupolwechselwirkungen der ersten und der zweiten Art kommt es zu einer zweimaligen Veränderung der Energieniveaus dieser Lamorkegeln:

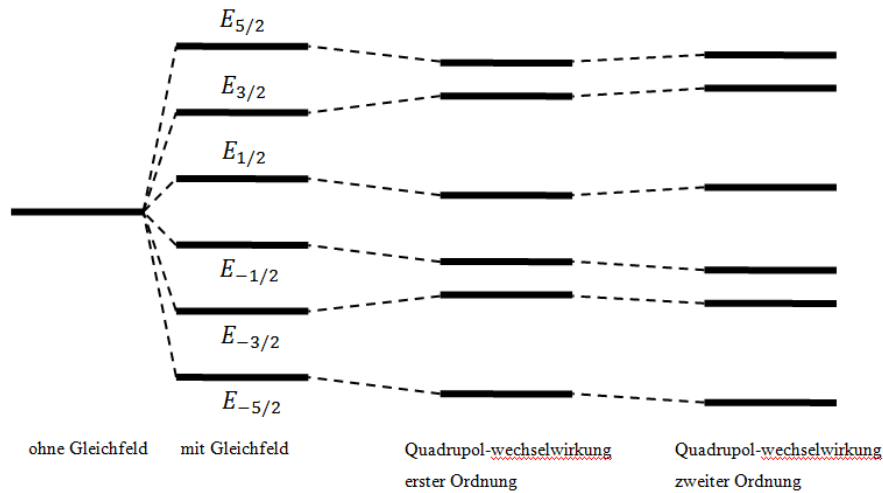


Abbildung 76: Quadrupolenergieniveaus für Gallium und Aluminium [51]

Dadurch erhält man drei unterschiedliche Übergänge. Jeweils zwei Übergänge besitzen dieselbe Frequenz bzw. Energie. Durch Wechselwirkung mehrerer Quadrupole kann es zu einer vierten Aufspaltung der Energieniveaus kommen. Die Übergänge $1/2 \leftrightarrow -1/2$ werden als Zentralübergänge, die Übergänge $3/2 \leftrightarrow 1/2$ oder $5/2 \leftrightarrow 1/2$ als Sattelitenübergänge bezeichnet. Für diese Art der Übergänge hat sich auch die Bezeichnung **MQ** - multi quantum etabliert. [54]

7.1.12 Assymetrieparameter

Wie im vorigen Kapitel besprochen kommt es bei der Quadrupolkopplung zur Wechselwirkung des elektrischen Feldgradiententensors mit dem Quadrupolmoment. Atomkerne haben nie ein elektrisches Dipolmoment, aber sobald sie Spin $1/2$ haben ein magnetisches Dipolmoment und sobald sie einen größeren Spin haben ein Quadrupolmoment. Das Quadrupolmoment wird dabei durch den elektrischen Feldgradiententensor beschrieben und dieser gibt wiederum die Verzerrung der Ladungsverteilung am Kernort wieder. Die Ladungsverteilung hat meistens die Form eines Rotationsellipsoids und kann in ihrer Hauptachse je nach chemischer Umgebung verschieden stark deformiert werden. [53]

8 APPENDIX - PROBEN PRÄPARATION REM

Dieser Abschnitt gibt Aufschluss über die Präparation der Schliffbilder, welche in der Rasterelektronenmikroskopieuntersuchung verwendet worden sind.

8.1 Schliffpräparation

Die Proben werden in Glaskeramik-Trägern und in Epoxidharz eingebettet, um die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop bzw. der Mikrosonde zu ermöglichen. Es folgt eine Liste von verwendeten Materialien:

Tabelle 29: verwendete Materialien zur Schliffpräparation

Nummer	Bezeichnung	Hersteller
1	Diamantpaste	Struers
2	Polierscheiben	Struers
3	Glaskeramik	Markor
4	Glasplättchen	Markor
5	Epoxidharz	Struers

8.1.1 Zusammenbau des Probenträgers

Zunächst wird die Glaskeramik Macor © mit den Abmessungen 40 x 25 x 30 mm mit der Bohrmaschine bearbeitet, das heißt: es werden 10 Löcher in ungefähr gleichen Abständen in zwei 5 Reihen gebohrt. Beim Durchbohren ist darauf zu achten, dass sobald der Bohrer auf der Gegenseite aus dem Material austritt kein Material von der Oberfläche außerhalb des Loches mitgerissen wird. Dies könnte in weiterer Folge bei der Träger-Vorbereitung zu Unebenheiten führen, was sich negativ auf das Schliffbild auswirkt. Ein mögliches Vorgehen wäre den Druck des Bohrers und/oder die Drehzahl kurz vor dem Durchstoßen drastisch zu reduzieren.

Ist die Glaskeramik mit den Löchern versehen worden, muss diese auf einen Glasträger aufgeklebt werden. Der gefrostete Glasträger hat eine raue und eine glatte Seite und eine konstante Dicke von 1550 +/- 50 µm. Der Macorkörper wird auf die raue Seite aufgeklebt, um eine möglichst gute Verklebung zu erzielen. Zum Aufkleben wird auf die Kontaktflächen eine sparsame Menge von UV-aushärtendem Kleber aufgebracht und sodann beide Teile zusammen gefügt. Die

UV-Lampe wird für ungefähr 5 Minuten eingeschaltet und der zusammengefügte Träger darunter gelegt. Schließlich sind beide Teile fest miteinander verbunden.

Die Glaskeramik muss nun in drei, ungefähr gleich dicke Scheiben geschnitten werden. (Dies ist für eine optimale Ausnutzung des Probenträgermaterials notwendig. Ansonsten muss sehr lange geschliffen werden, um die gewünschte Trägerdicke zu erreichen und es entsteht sehr viel Abrieb bzw. Materialverlust.) Um die Scheiben herzustellen, wird eine Lowspeed-Säge mit Diamantblatt (Buehler) benützt. Die auf der Glasplatte aufgeklebte Glaskeramik (also der Probenträger) wird auf dem Arm der Säge mit Silikonfett festgeklebt. Der Arm ist durch Gewichte beschwert, sodass das Schnittteil durch die Schwerkraft auf die Trennscheibe gedrückt wird. Mit einer Mikrometerschraube kann der Arm dann so verfahren werden, dass eine gewünschte Dicke erzielt wird. Nach einer halbe Stunde Schnittzeit ist die Glaskeramik durchtrennt. Wichtig ist das ständig Nachfüllen des Öl-Reservoirs der Säge mit Paraffinöl, um sicher zu stellen, dass das Sägeblatt nicht trocken läuft. Es wird insgesamt dreimal geschnitten. Der letzte Schnitt trennt dann die Glaskeramik genau von dem Glasträger ab. Als Resultat verbleiben drei dünnere Probenträger (ca. 3 mm dick), welche in einem mit Petroläther gefüllten Ultraschall-Bad gereinigt werden.

Die aus dem letzten Schritt erhaltenen dünnen Probenträger werden wiederum auf ein eigenes Glasplättchen gelegt, so dass sie auf der rauen Oberfläche liegen. Die Probenträger werden vorne und hinten mit den Probennummern beschriftet. Nun wird Epoxidharz (Araldit 2020) angerührt. Das Mischungsverhältnis von Harz und Binder beträgt 10:3,5. Insgesamt reicht es 5:1,75; also 6.75 ml anzurühren. Bevor die Löcher der Glaskeramik nun mit dem Harz gefüllt werden, müssen die Proben eingebracht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass jede Probe zunächst mit der Zange so zurechtgestutzt wird, dass sie immer ganz unten auf dem Glasplättchen zu liegen kommt, also dass sie unbedingt einen kleineren Durchmesser als das Loch in der Glaskeramik hat und ganz nach unten fällt. Dann wird in einem ersten Schritt Epoxidharz zugegeben, also die Löcher jeweils mit der Pipette mit einem Tropfen Epoxidharz gefüllt. Ist dies abgeschlossen, muss für eine halbe Stunde gewartet werden, damit das Epoxid Harz etwas aushärtet und die Trennfläche von Glasplättchen und Glaskeramik verschließt. Dadurch ist es möglich, die Löcher anschließend ganz zu füllen ohne dass Epoxidharz austritt. Es sollte so viel Epoxidharz zugegeben werden bis der Harzfüllstand sich etwas auf der Glaskeramik aufwölbt, sprich es sollte überfüllt werden. Das Epoxidharz härtet dann über die Nacht aus.

8.1.2 Erstellung des Schliffbildes

Zunächst wird die Dicke der Proben mit einer Mikrometerschraube ermittelt. Dies ist nötig, um dann den gesamten Weg der Schleifscheibe nach Unten für eine gewünschte End-Dicke zu ermitteln.

8.1.2.1 Schleifen

Die Schleifmaschine verfügt über eine Halterung, welche durch ein Vakuum-System die Probenträger festhält. Die Halterung wird mit den Probenträgern bestückt und etwaige Leerstellen werden mit Glasplättchen zugedeckt. Dann kann die Vakuumpumpe eingeschaltet werden. Die Probenträger werden fest auf der Halterung angesaugt und können sich nicht mehr so leicht von ihr ablösen.

Der Schleifarm mit der Schleifscheibe fährt über die Proben hinweg. Um die Scheibe zu wechseln muss die Arretierung der Arm-Feinjustierung gelöst und der Arm hydraulisch nach oben gefahren werden. Die Düse des Wasser-Ausflusses muss unter der Schleifscheibe herausgedreht werden. Anschließend kann die Auspressschraube unter die Scheibe eingeschraubt werden und die momentan verwendete Scheibe löst sich ab. Die neue Scheibe wird eingesetzt und die Düse des Wasser-Ausflusses wieder montiert. Der Arm kann wieder hydraulisch nach unten gefahren werden.

Nun wird die Schleifscheibe bis zum ersten Kontakt mit der Probe fein nach unten geregelt. Dann wird in den entsprechenden Schritten, je nachdem welche End-Dicke erreicht werden soll, abgetragen. Mit der groben Scheibe können nach jedem Schleifgang $5\mu\text{m}$ zugestellt werden. Mit der feinen Scheibe sollten nach 30 Wiederholungen des Schleifvorgangs jeweils $1\mu\text{m}$ zugestellt werden ($1\mu\text{m}$ kann auf der Nonius-Skala des Feintriebs der Maschine abgelesen werden.). Ist die gewünschte End-Dicke mit der groben Scheibe erreicht, werden die letzten $10\mu\text{m}$ mit der feinen Scheibe geschliffen, dies bedeutet dass 10 Sätze mit je 30 Wiederholungen geschliffen werden und in jedem Satz $1\mu\text{m}$ zugestellt wird, was insgesamt in $10\mu\text{m}$ resultiert. Im letzten Satz können für einen besonders guten Schliff statt den 30 Wiederholungen 100 durchgeführt werden. Die Schleifscheiben müssen gegeben falls gewechselt werden.

8.1.2.2 Polieren

Die Proben werden längere Zeit mit einer Poliermaschine der Marke Struers poliert. Dabei werden die Glasplättchen mit Wasser benetzt, so dass sie auf

den Trägern der Poliermaschinen halten. Dann werden die Träger in die Poliermaschine gegeben und festgeschraubt. Die Diamantpaste, Wasser und ein organisches Flussmittel werden auf die Scheibe aufgebracht, anschließend wird die Poliermaschine eingeschaltet. Während des Betriebs muss gegebenenfalls Diamantpaste und Flussmittel nachgegeben werden. Sollte es zu einer Verschmutzung der Polierscheibe kommen, muss diese gereinigt werden und anschließend wieder auf den Magnetteller montiert werden.