

# **Elektronenlokalisierung in konzentrierten Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen: ESR-Messungen mit in situ elektrochemischer Metalldotierung bis 1100 K**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für Chemie  
der Universität Karlsruhe (TH)  
angenommene

## **Dissertation**

von

Diplom-Chemiker  
Peter Daniel Poh

aus

Landau in der Pfalz

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff  
1. Gutachter: Prof. Dr. W. Freyland  
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Schnöckel

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 2001



*für Geli*

(elektronische Publikation dieser Doktorarbeit unter <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de>)

„There is more than one way to do it.“

(Larry Wall, Entwickler der Programmiersprache Perl)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Elektronen-Spinresonanz-Spektroskopie . . . . .	9
2.1.1	Zeeman-Effekt . . . . .	9
2.1.2	Spin-Hamilton-Operator . . . . .	10
2.1.3	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	10
2.1.4	Hyperfeinstruktur . . . . .	11
2.1.5	Dipolare Wechselwirkung und Austauschwechselwirkung . . . . .	12
2.1.6	Blochsche Gleichungen . . . . .	12
2.1.7	Statische Suszeptibilität . . . . .	14
2.1.8	Füllfaktor . . . . .	14
2.1.9	Gütefaktor . . . . .	15
2.1.10	Feldlinienverlauf innerhalb des Hohlraumresonators . . . . .	15
2.1.11	Halbwertsbreite . . . . .	17
2.1.12	Austauschverschmälerung durch Bewegung . . . . .	18
2.1.13	Curie-Suszeptibilität . . . . .	19
2.1.14	Pauli-Suszeptibilität in Metallen . . . . .	20
2.1.15	Skineffekt von leitfähigen Proben und ESR von Leitungselektronen in Metallen . . . . .	21
2.2	Coulometrische Titration . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Experiment</b>	<b>27</b>
3.1	ESR-Spektrometer . . . . .	27
3.1.1	Integration der Mikrowellenbrücke in das X-Band-Spektrometer . . . . .	27
3.1.2	Anpassung der ESR-Cavity an die Hochtemperaturbedingungen . . . . .	28
3.1.3	Messung von Mikrowellenfrequenz und Magnetfeld . . . . .	28
3.1.4	Automatisierung der Spektrenaufnahme und Datenspeicherung . . . . .	29
3.2	Simultane coulometrische Titration . . . . .	30
3.2.1	Aufbau der elektrochemischen Zelle . . . . .	30

3.2.2	Titrationsschaltung . . . . .	32
3.3	Aufbau des Hochtemperaturesperiments . . . . .	34
3.3.1	CO <sub>2</sub> -Laserheizung . . . . .	34
3.3.2	Widerstands-Heizungsrezipient . . . . .	37
3.3.3	Schutzgasstrom und Abdichtung der Apparatur . . . . .	39
3.3.4	Pyrometrische Temperaturmessung und -aufzeichnung . . . . .	40
3.4	Darstellung und Reinigung der Substanzen . . . . .	41
3.4.1	Rekristallisation von KCl . . . . .	41
3.4.2	Herstellung der eutektischen Mischung KCl-NaCl (1:1) . . . . .	41
3.4.3	Darstellung des Doppelsalzes . . . . .	42
3.4.4	Vorbereitung des Festkörperelektrolyten CaF <sub>2</sub> . . . . .	43
3.4.5	Herstellung der Referenzelektrode . . . . .	43
3.5	Durchführung einer Hochtemperaturmessung . . . . .	44
3.5.1	Meßvorbereitung . . . . .	44
3.5.2	Optimierung der Temperaturverteilung und Kalibrierung . . . . .	45
3.5.3	Veränderung der Metallkonzentration durch coulometrische Titration	46
3.5.4	Meßwertaufnahme und Datenspeicherung . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>49</b>
4.1	Konzentrationsbestimmung . . . . .	49
4.1.1	Konzentrationsbestimmung über die Metallaktivität aus Messungen der EMK . . . . .	49
4.1.2	Konzentrationsbestimmung aus Integration der Stromtransienten . . .	51
4.2	Kurvenanpassung der ESR-Spektren . . . . .	55
4.2.1	Lorentzanpassung der M-MX-Spektren . . . . .	55
4.2.2	Gaußanpassung der Saphir- bzw. CuSO <sub>4</sub> -Spektren . . . . .	57
4.2.3	Grundlinienkorrektur der CuSO <sub>4</sub> -Spektren . . . . .	59
4.3	Bestimmung der Halbwertsbreite und des A/B-Verhältnisses . . . . .	59
4.4	Berechnung des g-Faktors . . . . .	61
4.5	Bestimmung der Spinsuszeptibilität . . . . .	62
4.5.1	Absolutkalibrierung der Spindichte mit Saphireigensignal . . . . .	62
4.5.2	Effektives Probenvolumen . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Darstellung der Messergebnisse</b>	<b>75</b>
5.1	Meßspektren im Vergleich . . . . .	75
5.1.1	K-KCl-Spektren bei hoher Metallkonzentration und Vergleich mit Li- teraturdaten bei geringer Metalldotierung . . . . .	75

5.1.2	Erste Hochtemperatur-ESR-Spektren im eutektischen System M – (NaCl/KCl) <sub>eut</sub> . . . . .	77
5.2	Änderungen der charakteristischen ESR-Parameter . . . . .	78
5.2.1	g-Faktor . . . . .	79
5.2.2	Vergleich der Halbwertsbreiten im System K-KCl mit Literaturdaten .	81
5.2.3	Halbwertsbreite im eutektischen System . . . . .	82
5.2.4	A/B-Verhältnis . . . . .	82
5.2.5	Volumenssuszeptibilität im System K-KCl . . . . .	84
5.2.6	Suszeptibilität im eutektischen System . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>89</b>
6.1	Elektronenlokalisierung in salzreichem K-KCl . . . . .	89
6.1.1	Defektelektronenzustände . . . . .	89
6.1.2	Thermodynamisches Defektelektronen-Modell . . . . .	91
6.2	Nichtmetall-Metallübergang im System K-KCl . . . . .	96
6.3	Elektronenlokalisierung in NaCl-KCl-Schmelzen . . . . .	101
6.3.1	Experimentelle Beobachtungen in natriumhaltigen Systemen . . . . .	101
6.3.2	Modell des dipolaren Atoms . . . . .	103
6.3.3	g-Faktorverschiebung im dipolaren Atom und F-Zentrum . . . . .	105
6.3.4	Spinpaarung in natriumhaltigen Metall-Salzschnmelzen . . . . .	107
<b>A</b>	<b>Meßdaten</b>	<b>109</b>





# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt Elektronen-Spin-Resonanz-Untersuchungen an konzentrierten Alkalimetall-Alkalihalogenidschmelzen  $M_xMX_{1-x}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}; X = \text{Cl}$ ) vor. Die Hochtemperaturmessungen bis 800 °C erfordern zur genauen Metalldotierung von Probenmengen im mg-Bereich die elektrochemische Methode der coulometrischen Titration, mit der sich in situ die Metall-Konzentrationen in der Schmelze variieren läßt. Zur Beheizung der Saphir-Probenküvette innerhalb der ESR-Cavity wird aus Gründen der Meßempfindlichkeit die berührungslose Methode der Bestrahlung mit einem CO<sub>2</sub>-Laser verwendet. Die ESR-Spektren werden mit einem modernen Spektrometer aufgenommen, in das der Magnet und die Mikrowellenbrücke einer älteren Anlage zuvor integriert wurden. Ein weiterer experimenteller Schwerpunkt ist die kontinuierliche Aufnahme von Spektren und begleitender Größen wie der Mikrowellenfrequenz und der pyrometrisch gemessenen Proben temperatur während des Hochtemperaturbetriebs. Dies erlaubt die zügige Variation der Metalldotierung über einen großen Konzentrationsbereich hinweg.

Hauptzielsetzung der Untersuchungen am System K-KCl bei Temperaturen von 790 °C war die Einstellung hoher Metallkonzentrationen bis in das Gebiet des Nichtmetall-Metall-Übergangs. Das Studium der mit der ESR-Spektroskopie detektierten paramagnetischen Spinsuszeptibilität liefert wertvolle Beiträge zur Problematik der Elektronenlokalisierung und Spindynamik in diesen Modellsystemen mit kontinuierlichem Nichtmetall-Metallübergang. Bei kleinen Konzentrationen ergibt sich eine Zunahme der Spinsuszeptibilität im Rahmen eines Defektelektronen-Modells von lokalisierten und schwach lokalisierten paramagnetischen und diamagnetischen Spezies. Bei Annäherung an den Nichtmetall-Metall-Übergang beobachtet man ein Paulisches Verhalten der Spinsuszeptibilität, welches proportional der Zustandsdichte im Leitungsband bei der Fermi-Energie ist.

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit war die Untersuchung von natriumhaltigen Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen, um den Einfluß des Austausches der kationischen Komponente auf den g-Faktor der Defektelektronen-Spezies und dessen Spinsuszeptibilität zu studieren. Die Auswertung des g-Faktors ergab, daß die lokalisierte Defektelektronenstruktur in einer Salzschnmelze mit der eutektischen Zusammensetzung  $M_x(\text{NaCl}/\text{KCl})_{\text{eut}}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) bei 690 °C *nicht* mit dem Modell des dipolaren Atoms im Einklang steht, sondern sich hier wie im System K-KCl F-Zentren analoge Defektzustände bei geringer Konzentration bilden. Hingegen zeigt sich eine erhöhte Tendenz zur Spinpaarung in der natriumhaltigen Metall-Salzschnmelze verglichen mit dem K-KCl-System, was auf das stärkere Potential der Natrium-Ionen in der Schmelze zurückzuführen ist.



# Kapitel 1

## Einleitung und Problemstellung

Das Studium von Defektelektronenzuständen ist ein zentraler Gegenstand der Festkörperchemie und der Festkörperphysik. Neben umfangreichen Untersuchungen im kristallinen Festkörper werden diese elektronischen Defektstrukturen auch intensiv in ungeordneten und fluiden Systemen erforscht. Die Natur dieser elektronischen Defektzustände ist für das Verständnis des in diesen Systemen auftretenden Metall-Isolator-Übergangs von besonderem Interesse. Somit bildet die Frage nach der Lokalisierung von Elektronen in mikroskopischen und makroskopischen Systemen einen Schwerpunkt der aktuellen Forschung auf diesem Gebiet.

Experimentelle Beobachtungen, daß sich Alkalihalogenide durch Einwirkung von heißem Alkalimetalldampf verfärben, datieren bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts griffen Pohl (1935) und Hilsch (1936) diese Beobachtungen in einer systematischen Untersuchung der Defektelektronenzustände in Alkalihalogenidkristallen auf. Sie konnten aus den optischen Absorptionsspektren eine Korrelation der Energie des Bandenmaximums mit der Gitterkonstanten feststellen. Die Natur dieses *Farbzentrum*s charakterisierte de Boer (1937) als ein an eine Anionenfehlstelle des Gitters lokalisiertes Elektron.

Bereits wenige Jahren nach Entwicklung der magnetischen Resonanzspektroskopie wurde die paramagnetische Natur des Defektelektronenzustands in Alkalihalogenidkristallen verifiziert (Hutchison und Noble 1952). Die Kombination der Ergebnisse aus der ESR-Spektroskopie und optischen Absorptionsspektren erlaubte die Bestimmung der Teilchenzahldichte und damit der Oszillatorenstärke der Farbzentren im Kristall (Silsbee 1956). Sehr detailliert ließ sich die Natur der lokalisierten Elektronenzustände mittels der aus der Elektronenspinresonanz weiterentwickelten Methode der ENDOR-Spektroskopie (Feher 1957; Seidel 1961) aufklären. Die Lokalisierung von Elektronen im nichtmetallischem Zustandsgebiet hat Auswirkung auf den Mechanismus des Nichtmetall-Metall-Übergangs, der auf unterschiedliche Weise induziert werden kann. Die aktuelle Forschung untersucht dabei den Einfluß von Unordnung und elektronischer Korrelation auf den Nichtmetall-Metall-Übergang.

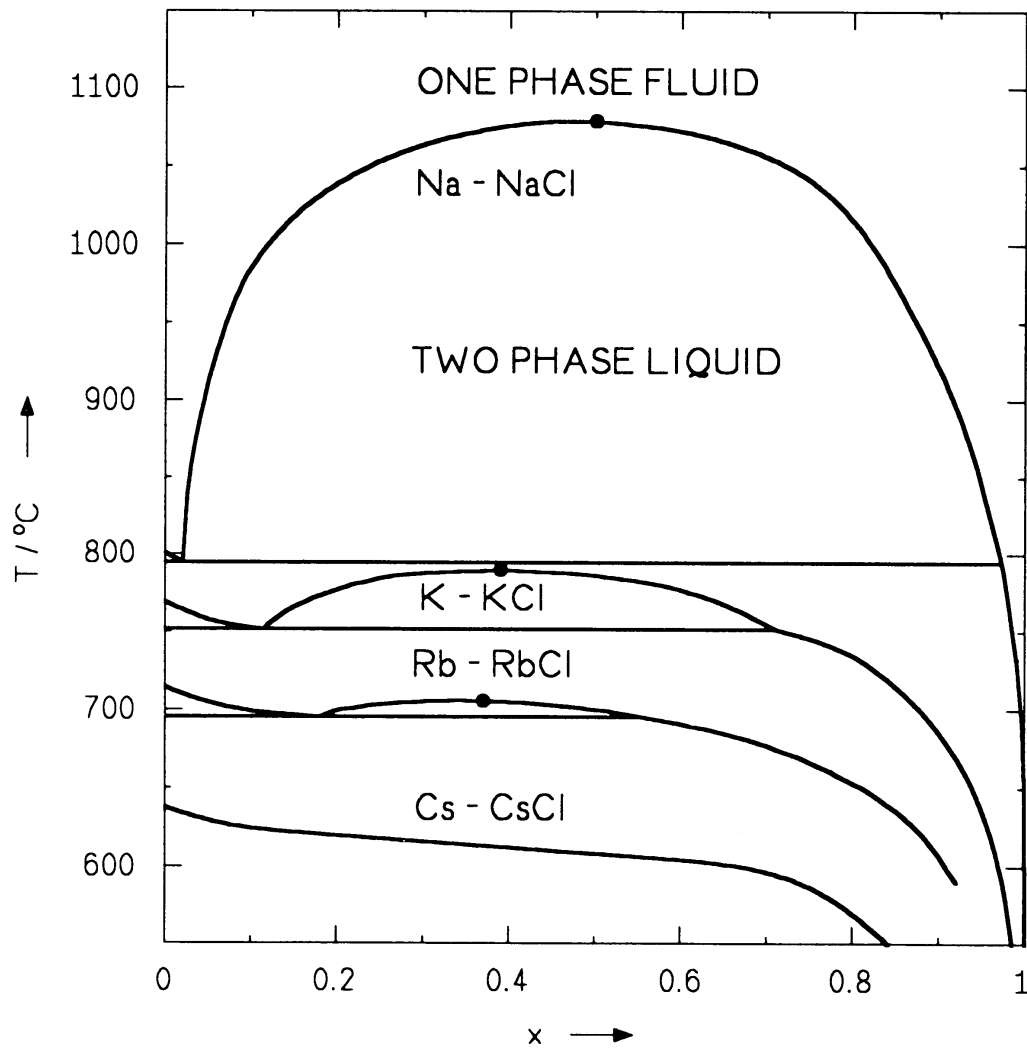


Abbildung 1.1: Phasendiagramme der Alkalimetall-Alkalimetallchloride nach Bredig (1964)

Bei Einführung einer topologischen Unordnung wie dem hohen Dotieren von Halbleitern (Löhneysen 1990) spielt die Korrelation der Elektronen die wesentliche Rolle. Der Metall-Nichtmetall-Übergang kann aber auch durch thermische Unordnung induziert werden. Dieser Weg bietet den Vorteil, daß sich die dabei untersuchten Systeme fortwährend im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und somit ein kontinuierlicher Übergang vom nichtmetallischen ins metallische Zustandsgebiet erfolgen kann.

Für Untersuchungen zum Nichtmetall-Metall-Übergang eignen sich Alkalimetall-Alkalihalogenidschmelzen in besonderem Maße, da hier oberhalb einer kritischen Entmischungstemperatur die nichtmetallische und metallische Reinkomponente in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die lokale Struktur der Alkalimetallhalogenidschmelze wird aufgrund ihrer vollständigen Dissoziation in Alkalimetallkationen und Halogenidanionen durch Coulombwechselwirkungen bestimmt, während die elektronische Struktur der metallische Reinkomponente dem des freien Elektronengases sehr nahekommt. Somit haben diese Systeme Modellcharakter für einen kontinuierlichen Übergang zwischen ionischer und metallischer elektronischer Struktur. In den fluiden Metall-Salz-Mischungen lassen sich beträchtlich höhere Defektelektronenkonzentrationen einstellen als im Kristall. Dadurch spielt nun auch die Korrelation solcher Elektronenzustände und die Frage nach einer möglichen Aggregation von Defektzuständen eine wichtige Rolle in diesen Systemen.

Die zugrundeliegenden Phasendiagramme der Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen wurden in den Pionierarbeiten von Johnson und Bredig (1958) bereits vor über 40 Jahren systematisch ermittelt. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich deutlich im Ausmaß der flüssig-flüssig-Mischungslücke (s. Abbildung 1.1). Während in den Natriumsystemen über einen weiten Bereich Entmischung der beiden fluiden Phasen auftritt, sind die nichtmetallischen und metallischen Randkomponenten in den cäsiumhaltigen Systemen schon knapp oberhalb des Schmelzpunktes in beliebigem Verhältnis mischbar.

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Metallmolenbruchs bringt bereits charakteristische Unterschiede im Verhalten der kaliumhaltigen Metall-Salz-Schmelzen gegenüber den Natrium-Systemen zutage. In Abbildung 1.2 ist die von Bronstein und Bredig (1958) ermittelte Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Alkalimetall-Alkalihalogenid-Mischungen als Funktion des Metallmolenbruchs aufgetragen. Im Gegensatz zu den kaliumhaltigen Systemen sinkt bei den natriumhaltigen Schmelzen die Äquivalentfähigkeit mit steigender Konzentration. Bredig (1964) schlug als Erklärung die Bildung von  $\text{Na}_2$ -Molekülen vor, was für den Ausfall eines Teils der Elektronen am Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit sorgt.

In den letzten beiden Jahrzehnten wurden umfangreiche neue experimentelle Erkenntnisse über die Thermodynamik und elektronische Struktur der Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen gewonnen. Besonders der Aspekt der Elektronenlokalisierung und dessen Aus-

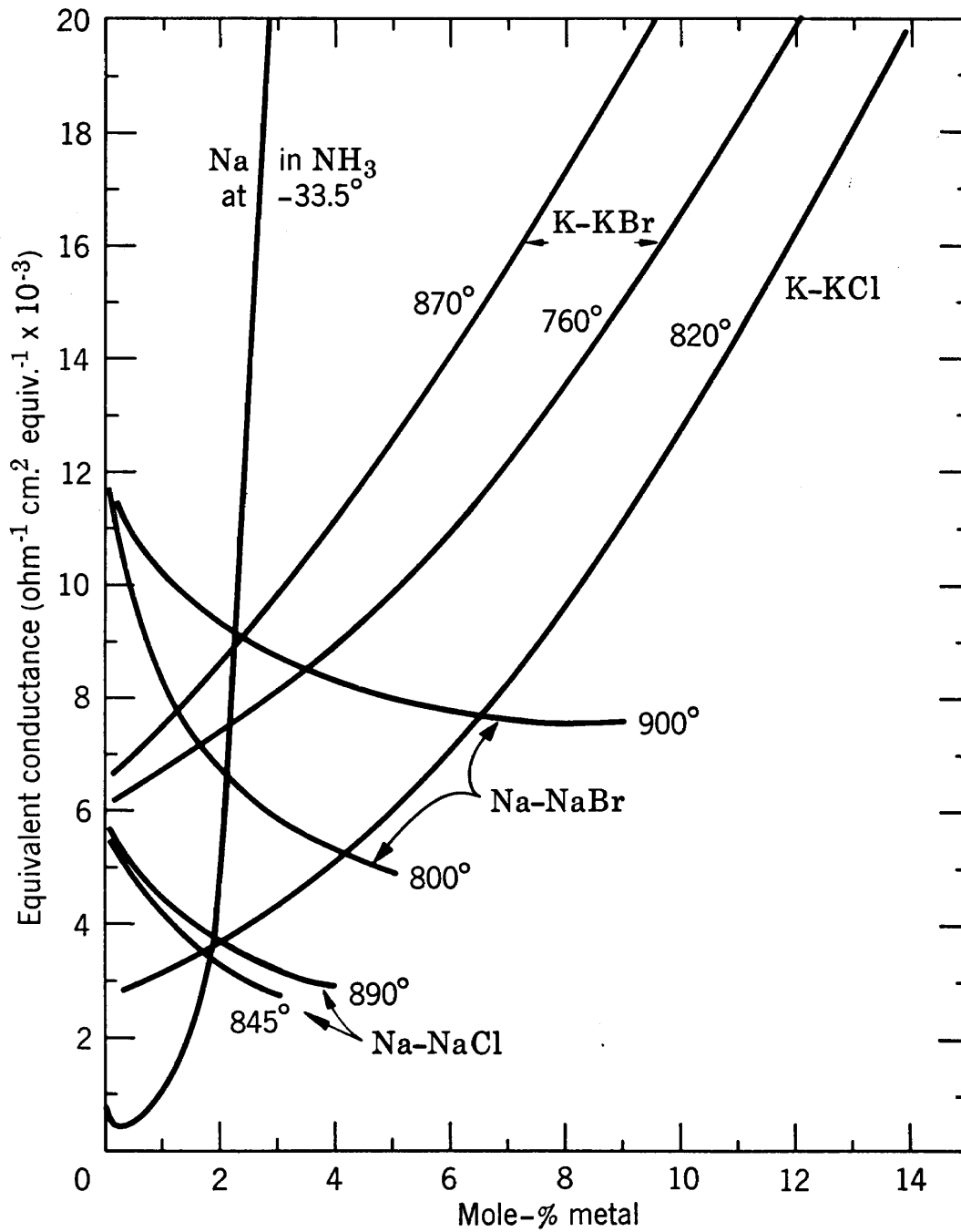


Abbildung 1.2: Elektrische Äquivalentleitfähigkeit von Na- und K-haltigen Metall-Salz-Mischungen als Funktion des Metallmolenbruchs (Bronstein und Bredig 1958)

wirkung auf den elektronischen Transport in den salzreichen Schmelzen wurde mit unterschiedlichen experimentellen Methoden untersucht.

Die optischen Absorptionsspektren der Alkalimetall-Alkalihalogenid-Mischungen deuten auf F-Zentren analoge, lokalisierte Elektronenzustände im salzreichen Gebiet hin (Freyland u. a. 1983; Nattland u. a. 1993), was bereits Pitzer (1962) aufgrund thermodynamischer Überlegungen vermutete. Jedoch ermöglicht die genaue Analyse der Absorptionsspektren eine Zerlegung in Gauss- und Drudekomponenten, so daß folglich noch andere elektronische Spezies in der Schmelze vorliegen müssen wie etwa schwach lokalisierte Elektronen, die im wesentlichen für den elektrischen Transportmechanismus zuständig sind. Mit steigender Konzentration steigt der Anteil dieser sog. *Drudeelektronen* gegenüber dem der lokalisierten Spezies. Ellipsometrische Untersuchungen (Nattland u. a. 1996) lassen eine Bestimmung des Anteils und der Beweglichkeit dieser schwach lokalisierten Spezies zu.

Erste Ergebnisse aus ESR-Untersuchungen der Alkalimetall-Alkalihalogenidschmelzen (Nicoloso und Freyland 1983; Schindelbeck und Freyland 1995) bei kleinen Metallkonzentrationen bestätigen die paramagnetische Natur des F-zentrenanalogen, lokalisierten Einelektronenzustands in der Schmelze. Mit zunehmender Metallkonzentration steigt die Spinsuszeptibilität im K-KCl-System aber nicht in dem Maße an wie die Banden der optischen Absorptionsspektren bzw. die elektronischen Leitfähigkeit. Infolge der Elektronenkorrelation ergibt sich bei höheren Konzentrationen eine Tendenz zur Bildung spingepaarter Elektronenzustände, die als sog. *Bipolaronen* von der ESR-Spektroskopie nicht direkt erfaßt werden. Durch Differenzbildung zur Gesamtzahl der Exzesselektronen über die Metalldotierung läßt sich jedoch dieser Bipolaronenanteil ermitteln.

Die experimentellen Ergebnisse werden auch von theoretischer Seite untermauert. Molekular-dynamik-Rechnungen von Parrinello und Rahman (1984) ergeben, daß für das K-KCl-System die Tendenz eines Elektrons zur Lokalisierung in einem F-zentrenanalogen Zustand auf der Zeitskala der ionischen Bewegung vorhanden ist. Auch die Bildung von Bipolaronen kann mit diesen Simulationsrechnungen bestätigt werden (Fois u. a. 1988). Rechnungen an natriumhaltigen Systemen (Xu u. a. 1989) bringen einen anderen Typ an Lokalisierung der elektronischen Zustände zutage, der mit dem durch Logan (1987) geprägten Bild des *dipolaren Atoms* im Einklang ist. In jüngster Zeit haben Simulationsrechnungen am fluiden K-KCl-System (Koslowski 1996; Beck u. a. 1996; Koslowski 1997; Koslowski und Beck 1999) zur Aufklärung der elektronischen Struktur im Bändermodell in diesen ungeordneten Systemen beigetragen, mit dessen Hilfe man die paramagnetische Suszeptibilität der Elektronen bis zu hohen Konzentrationen berechnen kann. Bei Annäherung an den Nichtmetall-Metall-Übergang reicht das einfache Bild des Curieschen Paramagnetismus unabhängiger Zentren nicht mehr aus. Vielmehr führt die Korrelation der Spins infolge der Fermi-Dirac-Statistik zu einem Paulischen Verhalten des Paramagnetismus, welcher proportional zur Zustandsdichte der

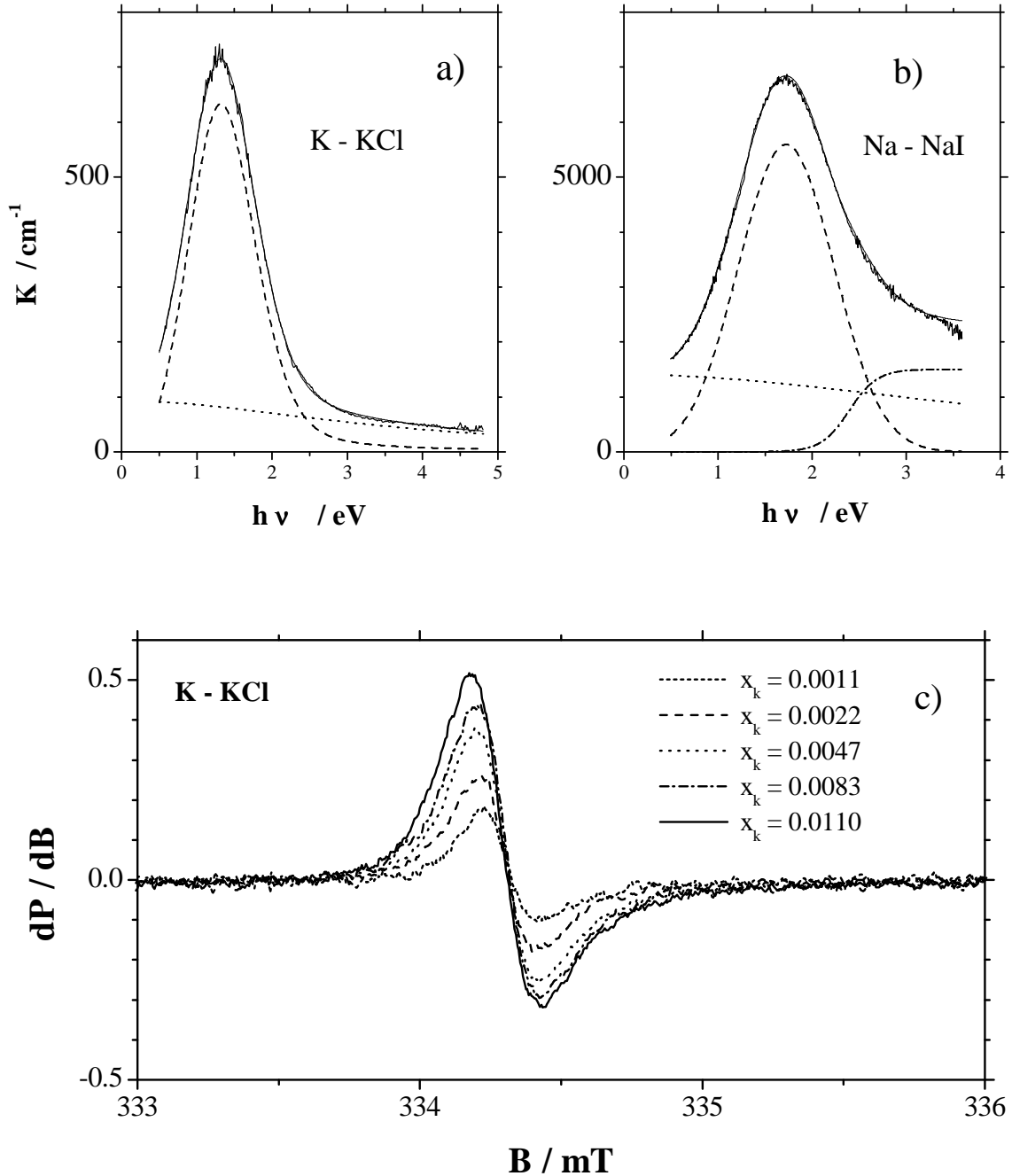


Abbildung 1.3: Optische Absorptionsspektren von a) flüssigem  $K_xKCl_{1-x}$  bei  $800^\circ C$  (Nattland u. a. 1993) und b)  $Na_xNaI_{1-x}$  (von Blanckenhagen u. a. 1994); c) ESR-Spektren von flüssigem  $K_xKCl_{1-x}$  bei  $800^\circ C$  (Schindelbeck und Freyland 1995)



elektronischen Struktur bei der Fermi-Energie ist.

Die ESR-Spektroskopie an solchen Alkalimetall-Alkalihalogenidschmelzen liefert über die Parameter Spinsuszeptibilität, Halbwertsbreite und g-Faktor wertvolle Ergebnisse über die Natur und Dynamik des Defektelektronenzustands in diesen ungeordneten Systemen. Unterschiede in der elektronischen Struktur bei unterschiedlichen Metalldotierungen und der Vergleich unterschiedlicher Alkalimetall-Alkalihalogenid-Systeme lassen eine charakteristische Änderung dieser Parameter erwarten.

Problemstellung dieser Arbeit ist zunächst die Untersuchung der Spinsuszeptibilität im K-KCl-System vorwiegend bei hohen Metallkonzentrationen, um Aussagen über die Änderung des Typs der Elektronenlokalisierung bei Annäherung an den Nichtmetall-Metallübergang bei zu treffen. Dieser wird im Bereich  $x_K \approx 0.1 - 0.2$  angenommen (Nattland u. a. 1986).

Der hohe Schmelzpunkt der Salze stellt beträchtliche Anforderungen an den Aufbau des Hochtemperaturexperiments, da die ESR-Spektroskopie keine konventionelle Beheizung im Bereich der Probe zuläßt. Bedingt durch die kleine Salzeinwaage im mg-Bereich, welche die Aufnahme präziser Hochtemperatur-ESR-Messungen erfordert, muß ein Metalldotierungsverfahren angewendet werden, das während der Hochtemperaturmessung eine reversible Metalldotierung im  $\mu g$ -Bereich erlaubt. Damit sollen die spektroskopischen Parameter möglichst kontinuierlich mit der Konzentration verfolgt werden. Um zuverlässige Aussagen über die eingestellte Konzentration und den Absolutwert der magnetischen Spinsuszeptibilität treffen zu können, müssen bereits vorhandene Ergebnisse aus Leitfähigkeits- und Aktivitätsmessungen in diesen Systemen mit einbezogen werden (Nattland u. a. 1986; Bernard u. a. 1993).

Des weiteren ist es Zielsetzung dieser Arbeit, den Ergebnissen aus der Messung am K-KCl-System ESR-Untersuchungen an anderen Alkalimetall-Alkalihalogenid-Systemen beizufügen. Untersucht werden soll der Einfluß des Austauschs der kationischen Komponente auf relevante ESR-Parameter wie der Spinsuszeptibilität und der Verschiebung des g-Faktors im Vergleich zum reinen kaliumhaltigen System. Wegen der Besonderheit der experimentellen und theoretischen Beobachtungen in natriumhaltigen Systemen fällt hierbei die Wahl auf die Untersuchung von Metall-Salz-Schmelzen des eutektischen Gemisches aus Kaliumchlorid und Natriumchlorid. Es soll untersucht werden, ob und wie sich der Typ der Elektronenlokalisierung bei Anwesenheit von Natriumionen in der Schmelze ändert.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten physikalischen Grundlagen für die in dieser Arbeit durchgeführten Hochtemperaturrexperimente erläutert. Die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie als Methode der Detektierung paramagnetischer Spezies wird in ihren Grundzügen erläutert und auf die wichtigen ESR-Parameter für die weitere Auswertung und Diskussion eingegangen. Eine Einführung dazu findet man in den Lehrbüchern von Poole (1982), Slichter (1978) und Carrington und McLachlan (1967). Die beiden Grenzfälle der Suszeptibilität für feste, lokalisierte magnetischen Momente nach Curie und die der Leitungselektronen von ausgedehnten elektronischen Zuständen nach Pauli werden beschrieben. Die besonderen Anforderungen der ESR in Metallen werden kurz dargestellt.

Schließlich wird die für diese Hochtemperaturmessung angewandte Methode der in situ coulometrischen Titration erläutert.

### 2.1 Elektronen-Spinresonanz-Spektroskopie

#### 2.1.1 Zeeman-Effekt

Elektronen besitzen einen Eigendrehimpuls  $\hbar\mathbf{S}$ , den sog. *Spin* ( $\hbar$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $\mathbf{S}$ : Spinoperator), der das Auftreten eines magnetischen Moments  $\mu$  impliziert, welches über das *magnetogyrische Verhältnis*  $\gamma_e$  proportional mit dem Spinoperator verknüpft ist (Carrington und McLachlan 1967)

$$\mu_e = -\gamma_e \hbar \mathbf{S} \quad \text{mit} \quad \gamma_e = \frac{g_e e}{2m_e} \quad (2.1)$$

( $e$ : Elementarladung;  $m_e$ : Masse des Elektrons;  $g_e$ : g-Faktor);

Der g-Faktor  $g_e$  des Elektrons ergibt sich aus der relativistischen quantenmechanischen Behandlung der Elektronenbewegung in Form der Lösung der *Dirac-Gleichung* exakt zu  $g_e = 2$ . Quantenelektrodynamische Korrekturen führen auf den leicht korrigierten Wert von 2,00232 für das freie, ungebundene Elektron.

Tritt Spinpaarung zwischen zwei Elektronen innerhalb eines Atoms oder Moleküls auf, so kompensieren sich die beiden magnetischen Momente in ihrer Wirkung nach außen zu Null. Solcherlei gepaarte Elektronen lassen sich mit der Technik der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie *nicht* detektieren, da diese Methode zwingend das Auftreten einer makroskopischen Magnetisierung erfordert, hervorgerufen durch die mikroskopischen magnetischen Momente.

In einem homogenen Magnetfeld der Flußdichte  $B_0$  können sich die magnetischen Momente der Spins für  $S = 1/2$  nur auf zweierlei Art ausrichten: parallel oder antiparallel zur die Magnetfeldrichtung definierenden z-Achse. Die magnetische Quantenzahl  $m_s$  darf dabei nur die Werte  $\pm 1/2$  annehmen, folglich erhält man für die beiden Energieniveaus und der daraus folgenden Energiedifferenz den *Zeeman Effekt*

$$E_{m_s} = g_e \mu_B m_s B_0 \quad \text{mit } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.2)$$

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_e \mu_B B_0 \quad (2.3)$$

### 2.1.2 Spin-Hamilton-Operator

Der *Spin-Hamiltonoperator* für die Gesamtenergie des Spinsystems setzt sich aus den folgenden Beiträgen zusammen, die sich in erster Näherung additiv aus mehreren Wechselwirkungstermen ergeben:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_Z + \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{HFS} + \hat{H}_{dip} + \hat{H}_{exch} \quad (2.4)$$

Der *Zeeman-Term*  $\hat{H}_Z$  liefert den energetisch größten Beitrag und legt somit den Frequenzbereich für die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie fest. Der Resonanzübergang von Elektronen mit  $g_e = 2.00232$  in Magnetfeldern von 0,335 T liegt im Mikrowellenbereich bei etwa 9.36 GHz (sog. X-Band). Zum Spinmoment des Elektrons addiert sich ein eventuell vorhandenes Drehmoment der Bahnbewegung  $\mathbf{L}$ , so daß im äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  gilt:

$$\hat{H}_Z = \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.5)$$

Für die Feinstruktur der Spektren und die Abweichung des experimentell gefundenen g-Faktors von Wert für das freie Elektrons sind verschiedene Formen von elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen des Spinmoments mit seiner Umgebung verantwortlich.

### 2.1.3 Spin-Bahn-Kopplung

Die *Spin-Bahn-Wechselwirkung*  $\hat{H}_{SB}$  folgt aus der relativistischen Dirac-Gleichung und läßt sich mit folgender Veranschaulichung verstehen (Schwabl 1990): Im Ruhesystems des Elektrons kreist der Atomkern mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  um das Elektron, somit spürt das Elektron das zusätzliche Magnetfeld

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad , \quad (2.6)$$

das kugelsymmetrische, elektrische Feld des Kerns  $\mathbf{E}$  ist der Gradient des elektrostatischen Potentials  $\mathbf{E} = -\mathbf{r}/r \, d\Phi/dr$ . Dies erzeugt einen Wechselwirkungsterm, bei dem Spinnmoment und Bahndrehimpuls des Elektrons miteinander koppeln

$$\hat{H}_{SB} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad . \quad (2.7)$$

Für ein wasserstoffähnliches Atom beträgt die Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\hat{H}_{SB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{Ze^2}{r^3} \quad . \quad (2.8)$$

Da der Bahnradius  $r$  in erster Näherung umgekehrt proportional zur Kernladungszahl  $Z$  ist, ergibt sich für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\lambda_{SB}$  die Abhängigkeit

$$\lambda_{SB} \propto Z^4 \quad . \quad (2.9)$$

Folglich steigt das Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung stark an mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb des Periodensystems.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung schlägt sich in einer immer stärkeren Abweichung des g-Faktors  $\Delta g$  vom Wert des freien Elektrons nieder. Dessen Berechnung mittels einer Störungstheorie zweiter Ordnung mit dem Störoperator  $\hat{H}_{pert} = -g_e \gamma_e \mathbf{S} \mathbf{B} + \lambda_{SB} \mathbf{L} \mathbf{S} - \gamma_e \mathbf{L} \mathbf{B}$  führt näherungsweise auf den Zusammenhang (Atkins 1982; Carrington und McLachlan 1967)

$$\Delta g = \frac{\lambda_{SB}}{\Delta E} \quad . \quad (2.10)$$

$\Delta E$  ist hierbei die optische Anregungsenergie bzw. der Abstand zum nächstgelegenen Band gleicher Transformationseigenschaften. Diese ist beispielsweise für d-Elektronen-Metallkomplexe relativ gering, dadurch findet man dort beträchtliche Abweichungen vom Wert des freien Elektrons.

Ist die Spin-Bahn-Kopplung wenig ausgeprägt, kann nach *Russel-Saunders* der Gesamt-Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  eines freien Atoms und den Gesamtspin  $\mathbf{S}$  zum Gesamt-Drehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  koppeln. Man erhält für den effektiven g-Faktor nach Landé

$$\hbar\omega = g_J \gamma_e J \quad \text{mit } g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.11)$$

### 2.1.4 Hyperfeinstruktur

Nicht vernachlässigt werden darf insbesondere im Festkörper die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den Kernspins von Atomen in nächster Umgebung, der für die sog. *Hyperfeinstruktur*-Aufspaltung der Zeeman-Niveaus sorgt. Für s-Elektronen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi(0)|^2$  des Elektrons am Kernort ungleich Null, der sog. *Fermi-Kontakt-Term* sorgt für eine direkte quantenmechanische Wechselwirkung zwischen dem Kernspin  $\mathbf{I}_k$  und dem Elektronenspin  $\mathbf{S}_i$ . Dies führt zu einer Energieaufspaltung

$$\hat{H}_{HFS,Q.M.} = A_{HFS} \sum_{i,k} \mathbf{S}_i \mathbf{I}_k \quad A_{HFS} \propto \delta(r_{ik}) \gamma_e \gamma_k \quad (2.12)$$

( $\gamma_k$ : Kernmagneton,  $\delta(r_{ik})$ : Diracsche Deltafunktion). Aus der Proportionalität dieser Konstanten mit  $|\Psi(0)|^2$  läßt sich aus der experimentell gemessenen Hyperfeinstruktur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort bestimmen.

Zu diesem rein quantenmechanischen Wechselwirkungsterm addiert sich ein schwächerer dipolarer Beitrag für Elektronen mit Drehimpulsquantenzahlen  $l > 0$ :

$$\hat{H}_{HFS,dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_e \gamma_k \hbar^2 \sum_{i,k} \frac{3(\mathbf{S}_i \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}_k \mathbf{r}_{ik})}{r_{ik}^5} - \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{I}_k}{r_{ik}^3} \quad (2.13)$$

### 2.1.5 Dipolare Wechselwirkung und Austauschwechselwirkung

Die Elektronenspins können untereinander in Form der *dipolaren Wechselwirkung* koppeln. Jeder Elektronenspin erzeugt in seiner Umgebung ein Dipolfeld (Carrington und McLachlan 1967)

$$\mathbf{B}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_e \hbar \left( \frac{\mathbf{S}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}\mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right), \quad (2.14)$$

welches zu folgendem Term im Hamiltonoperator führt

$$\hat{H}_{dip} = \mu_0 4\pi \gamma_e^2 \hbar^2 \sum_{i<j} \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}. \quad (2.15)$$

Dieser Betrag führt insbesondere im Festkörper zu einer starken Linienverbreiterung. In Flüssigkeiten kann dieser Energiebeitrag aufgrund der *Austauschverschmälerung* meist ganz vernachlässigt werden.

Ferner liefert auch eine weitere kurzreichweitige, quantenmechanische *Austauschwechselwirkung* zwischen zwei Elektronenspins einen Beitrag zum Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{exch} = \sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (2.16)$$

welche aus dem Pauliprinzip folgt.

### 2.1.6 Blochsche Gleichungen

Gemäß der thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung beim Zeeman-Effekt wird das energieärmere Niveau  $N_{+1/2}$  nach Boltzmann stärker besetzt

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \text{mit } \Delta E = g_e \mu_B B_0. \quad (2.17)$$

Somit gilt für die *Besetzungszahldifferenz* der beiden magnetischen Zustände

$$\begin{aligned} N_{+1/2} - N_{-1/2} &= N_{ges} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) - N_{ges} \exp\left(-\frac{E_0 + \Delta E}{kT}\right) \\ &= N_{ges} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right) \approx N_{ges} \frac{\Delta E}{kT} \quad \text{für } \Delta E \ll kT, \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\approx N_{ges} \frac{\Delta E}{kT} \quad \text{für } \Delta E \ll kT, \quad (2.19)$$

was zu einer makroskopischen Magnetisierung der Probe führt.

Im thermodynamischen Gleichgewicht führt diese makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}$  um die  $\mathbf{B}_0$ -Magnetfeldachse eine Präzessionsbewegung mit der *Larmorfrequenz*  $\omega_0$  aus. Durch Einstrahlen exakt dieser Resonanzfrequenz im Mikrowellenbereich werden die Besetzungszahlverhältnisse in Richtung einer Gleichverteilung geändert. Letzterer Zustand wird jedoch im Regelfall nicht erreicht, da Relaxationsprozesse im Spinsystem dazu führen, daß die thermodynamische Gleichgewichtsmagnetisierung wieder angestrebt wird.

In den halbklassischen *Blochschen Gleichungen* wird die zeitliche Entwicklung des Magnetisierungsvektors  $\mathbf{M}$  unter Einfluß des äußeren Magnetfeldes mittels folgender Differentialgleichungen beschrieben (Carrington und McLachlan 1967):

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_e (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{M})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.20)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma_e (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{M})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.21)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma_e (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{M})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.22)$$

Die stationären Lösungen der Blochschen Gleichungen führen bei kleinen Magnetfeldstärken zur Vermeidung von Sättigungseffekten zu folgendem Ausdruck für die komplexe Suszeptibilität

$$\text{Magnetische Suszeptibilität } \chi = \mu_0 \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{B}} =: \chi' - i \chi'' \quad (2.23)$$

$$\chi' = \mu_0 \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.24)$$

$$\chi'' = \mu_0 \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}, \quad (2.25)$$

deren Verlauf mathematisch die Form eines *Lorentz-Oszillators* annimmt.

Im Falle der ESR-Absorptions-Spektroskopie nimmt das Signal im einfachsten Fall die Form nach Gleichung 2.24 an. In der Praxis wird meist die Ableitung dieses Signals mit dem Spektrometer über einen Lock-In-Verstärker direkt detektiert.

### 2.1.7 Statische Suszeptibilität

Einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität beschreibt die *Kramers-Kronig-Beziehung* (Poole 1982)

$$\chi'(\omega) = \chi'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.26)$$

Sie verknüpft den mit der ESR-Absorptions-Spektroskopie gemessenen Verlauf von  $\chi''$  mit der *statischen Suszeptibilität*  $\chi_0 = \chi'(0)$ . Für hinreichend schmale Resonanzsignale ist der Integrand in Gleichung 2.25 bei größeren Abweichungen von  $\omega_0$  vernachlässigbar klein, und mit  $\chi'(\infty) = 0$  folgt die Beziehung

$$\chi_0 = \frac{2}{\pi\omega_0} \int_0^\infty \chi'' d\omega' \quad (2.27)$$

Die statische Suszeptibilität kann man folglich durch Integration über die mit der ESR gemessenen Absorptionskurve erhalten.

### 2.1.8 Füllfaktor

Ein ESR-Spektrometer mißt die Zunahme der absorbierten Mikrowellenleistung beim Passieren der Resonanzbedingung  $\hbar\omega_0 = g_e\mu_B B_0$ . In den meisten ESR-Spektrometern bleibt die Mikrowellenfrequenz exakt auf einen festen Wert stabilisiert. Die Spektrenaufnahme erfolgt über die Variation der Magnetfeldstärke.

Die absorbierte Mikrowellenleistung  $P$  ist proportional dem Imaginärteil der Suszeptibilität. Ferner ist die Intensität proportional der eingestrahlten Mikrowellenfrequenz  $\omega_0$ , dem Quadrat der Mikrowellenfeldstärke  $B_{10}$  und dem Probenvolumen  $V$  (Poole 1982)

$$P = \frac{\omega_0}{2} B_{10}^2 V \chi'' . \quad (2.28)$$

Da die zu untersuchende Probe meist nur einen kleinen Teil des Innenvolumens eines ESR-Hohlraumresonators ausfüllt und die Mikrowellenfeldstärke  $B_1$  innerhalb einer *Cavity* *nicht* einheitlich ist, erlaubt die Definition des *Füllfaktors*

$$\eta = \frac{\int_{Probe} B_1^2 dV}{\int_{Cavity} B_1^2 dV} \quad (2.29)$$

den Vergleich von Proben unterschiedlicher Volumina und Geometrien. Der Füllfaktor ist ein Maß für den Bruchteil der Mikrowellenenergie innerhalb des Hohlraumresonators, der mit der untersuchten Probe in Wechselwirkung tritt.

### 2.1.9 Gütefaktor

Der Hochtemperaturresonator ist das Mikrowellen-Analogon für einen elektromagnetischen Schwingkreis aus induktiven und kapazitiven Widerständen. Da in der Praxis ohmsche Verluste unvermeidlich sind, definiert man für einen Hohlraumresonator den sog. *Gütefaktor* (Poole 1982)

$$Q = 2\pi \frac{\text{gespeicherte Energie in der Cavity}}{\text{dissipierte Energie pro Periode}} \quad (2.30)$$



als Qualitätsmaß für die Spektrenaufnahme in der ESR. Insgesamt setzt sich der Gütefaktor einer Cavity aus der Summe der folgenden reziproken Beiträge zusammen

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_x}, \quad (2.31)$$

wobei  $Q_u$  den Gütefaktor der Cavity in unbelastetem Zustand (d.h. außerhalb des magnetischen Resonanzübergangs) darstellt. Hierbei resultiert der Verlust an Mikrowellenleistung im Hohlraumresonator fast ausschließlich aus den ohmschen Verlusten in den Flächenströmen auf den Cavity-Innenwänden, typischerweise liegen die Werte für  $Q_u$  in technischen Ausführungen zwischen einigen tausend bis 50000. Substanzen mit hohen Werten im Imaginärteil der dielektrischen Funktion (beispielsweise elektrisch leitfähige Proben) reduzieren den Q-Faktor durch zusätzliche Absorption außerhalb des magnetischen Resonanzübergangs erheblich. Sie werden als *dielektrische Verluste* bezeichnet.

Im Resonanzfall verändert sich der Gütefaktor unter der Annahme  $Q_x \gg Q_u$  um den Betrag

$$\Delta Q = -Q^2 \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = -\frac{Q_u^2}{Q_x} \quad (2.32)$$

Der Beitrag  $Q_x$  zum Gütefaktor, der allein durch die Resonanzabsorption hervorgerufen wird, hängt mit dem zuvor definierten Füllfaktor zusammen

$$Q_x = \frac{\int_{Cavity} B_1^2 dV}{\int_{Probe} B_1^2 \chi'' dV} = \frac{1}{\chi'' \eta} \quad (2.33)$$

Dabei geht man von einem homogenen  $\chi''$  über das Probenvolumen aus. Hieraus folgt für den Güteverlust des Hohlraumresonators beim Resonanzübergang

$$\Delta Q = \chi'' \eta Q_u^2, \quad (2.34)$$

welcher die eigentlich vom Detektor erfaßte Meßgröße im ESR-Spektrometer darstellt.

### 2.1.10 Feldlinienverlauf innerhalb des Hohlraumresonators

Der in dieser Arbeit verwendete ESR-Hohlraumresonator hat eine Zylindergeometrie mit einer  $TE_{011}$ -Mode bezüglich des elektromagnetischen Feldlinienverlaufs im Innern (s. Abb. 2.1) Das Maximum der magnetischen Feldstärke ist im Bereich der Zylinderachse konzentriert und nimmt nach außen hin radial ab. Längs der Zylinderachse nimmt die magnetische Feldstärke der stehenden Mikrowelle zur Mitte hin zu. Der optimale Probenort innerhalb des Hohlraumresonators für ein möglichst starkes ESR-Signal liegt folglich auf der Mitte der Zylinderachse.

Die elektrische Feldliniendichte nimmt in Längsrichtung zur Zylindermitte hin zu, in radialer Richtung ist als Funktion des Abstands zur Zylinderachse eine Zunahme zu verzeichnen.

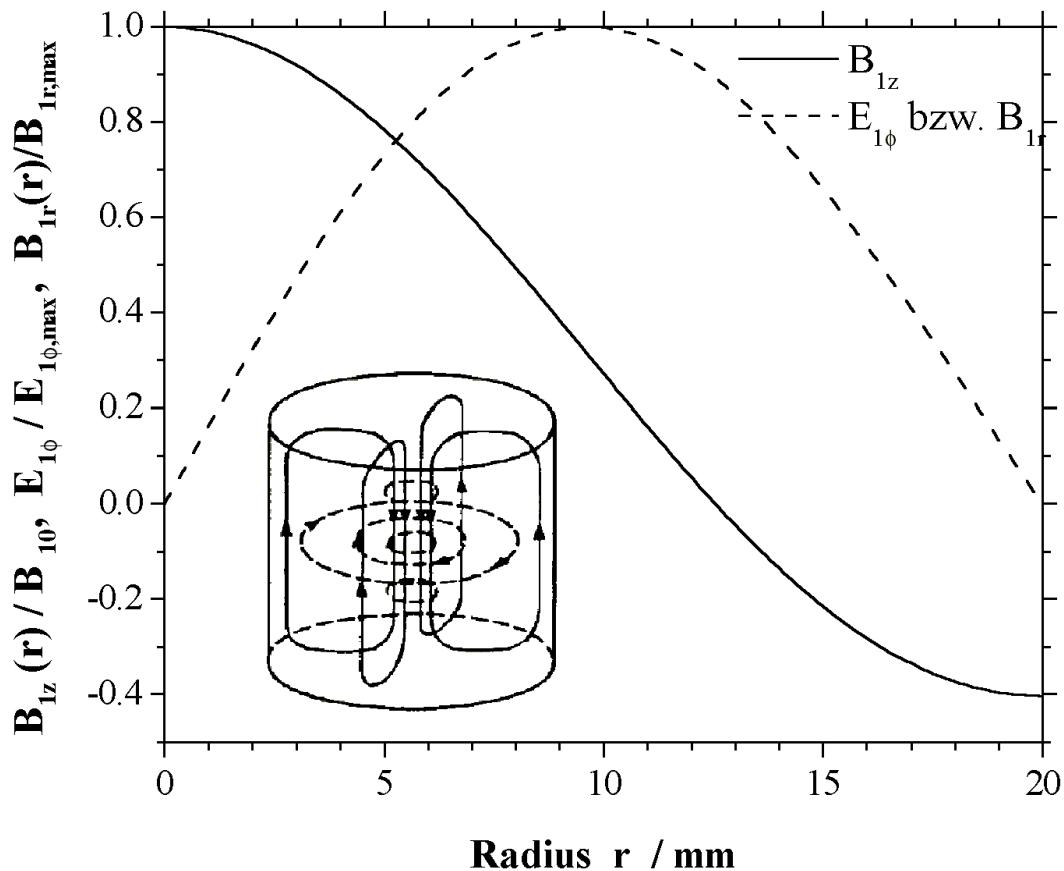


Abbildung 2.1: Feldlinienverlauf im  $TE_{011}$ -Zylinderresonator; durchgezogene magnetische Feldlinien und gestrichelte elektrische Feldlinien (Schneider und Plato 1971)

Um das Ausmaß dielektrischer Verluste entsprechend zu reduzieren, die durch Wechselwirkung der Probe mit der elektrischen Feldkomponente entstehen, muß ein möglichst geringer Probendurchmesser in radialer Richtung gewählt werden.

Die optimale Platzierung der Probenküvette wäre also direkt im Zentrum des Zylinders, sowohl in radialer als auch in Längsrichtung. Bezüglich der Höhenposition muß jedoch ein Kompromiss mit der Heizung der Probe von oben gefunden werden.

Der Einsatz einer Saphirküvette innerhalb des Resonators führt dazu, daß sich das Mikrowellenfeld innerhalb der Resonators so umverteilt, daß es im Bereich des Probenvolumens zu einer Verstärkung der magnetischen Feldlinien kommt. Da sich jedoch hierbei die Eigenfrequenz des Resonators deutlich verändert, sind aufgrund des beschränkten Abstimmungsereichs des Klystrons für das Saphirvolumen innerhalb der Cavity gewisse Grenzen gesetzt. Um die Probe näher ans Zentrum der Cavity zu platzieren, ist eine Reduzierung des Saphirvolumens durch konisches Abschrägen der Probenküvette notwendig. Daraus resultiert nun ein zunehmend komplizierterer Verlauf der magnetischen Feldlinien im Innern der Cavity.

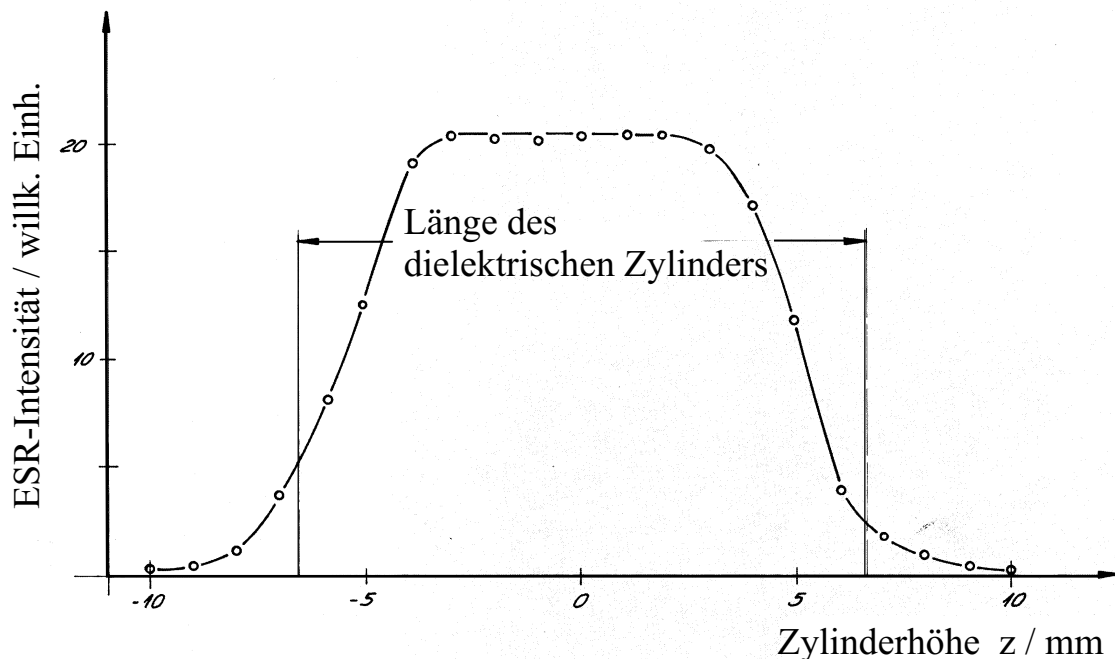


Abbildung 2.2:  $z$ -Komponente des  $B_1$ -Felds entlang der Resonatorachse in der verwendeten  $TE_{011}$ -Zylinder-Cavity bei Einbringen eines dielektrischen Zylinders (Biehl 1986)

Für den verwendeten  $TE_{011}$  Hohlraumresonator sind Modellmessungen mit dielektrischen Ringen aus Saphir gemacht worden, welche den Effekt der Erhöhung der magnetischen Feldlinienichte und der daraus folgenden Signalverstärkung deutlich demonstrieren (Biehl 1986)). Ferner trägt der dielektrische Ring dazu bei, daß sich im Bereich der Probe das Mikrowellen- $B_1$ -Feld in Längsrichtung nur wenig ändert, jedoch an dessen Rändern dann sehr rasch abfällt (s. Abb. 2.2).

### 2.1.11 Halbwertsbreite

Aus der Lösung der Blochschen Gleichungen resultieren zur Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichts im Spinsystem endliche Abklingraten der makroskopischen Magnetisierung, die quantitativ mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  erfaßt werden.

Die Spin-Gitter-Relaxation erfordert Übergänge von Elektronen zwischen den beiden Zeeman-Niveaus. Dazu muß der Spin eines Elektrons in antiparalleler Anordnung zum Feld entsprechend zum energieärmeren Zustand umklappen. Dieser Vorgang erfolgt jedoch praktisch nie durch spontane Emission, da die  $\nu^3$ -Abhängigkeit im Mikrowellenfrequenzband noch keine dominierende Rolle spielt. Das Umklappen des Spins muß durch stimulierte Emission erfolgen, welche durch zeitlich fluktuierende Magnetfelder innerhalb der Probe ausgelöst wird und

durch die magnetischen und elektrischen Wechselwirkungen mit Nachbarmolekeln hervorgerufen werden. Insgesamt äußert sich diese Energie-Umverteilung, bei der die durch Emission freigewordene elektromagnetische Energie von der Wärmebewegung der Probenmoleküle aufgenommen wird, in einem zeitlich exponentiellen Abfall der longitudinalen Magnetisierung der Probe bis hin zum thermodynamischen Gleichgewichtswert  $M_0$ .

Die Spin-Spin-Relaxation erfordert hingegen keine Energieaufnahme oder -abgabe eines Elektronenspins, sondern läßt sich als der Verlust der Phasenbeziehung zwischen den angeregten Spins deuten. Die durch die Mikrowelleneinstrahlung anfänglich hervorgerufene kohärente Bewegung der Einzelspins geht mit der Zeit zunehmend verloren. Mit der Relaxationszeit  $T_2$  klingt die transversale Magnetisierung  $M_x$  und  $M_y$  senkrecht zur äußeren Magnetfeldrichtung entsprechend ab.

Im Falle der homogenen, lorentzförmigen Verbreiterung einer ESR-Linie gibt es einen Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite  $\Delta B_{1/2}$  der Absorptionskurve und der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$

$$T_2 = \frac{2}{\gamma_e \Delta B_{1/2}} . \quad (2.35)$$

Dies stellt den geringstmöglichen Wert für die Halbwertsbreite einer paramagnetischen Resonanzlinie dar. In einigen Fällen, insbesondere bei Elektronenspins im Festkörper, beobachtet man eine viel stärkere Linienverbreiterung, die nicht mehr einem Lorentzprofil gehorcht, sondern meist das Profil einer Gaußkurve oder Gauss-Lorentz-Kurvenkombination hat. Für diese *inhomogene Linienverbreiterung* spielen teilweise äußere Effekte eine Rolle, beispielsweise Inhomogenitäten im äußeren Magnetfeld. Oftmals wird der Elektronenspin aber sehr stark von Wechselwirkungen mit eng benachbarten Molekeln beeinflusst, was besonders im Festkörper zu stark verbreiterten ESR-Signalen führt.

### 2.1.12 Austauschverschmälerung durch Bewegung

Im Festkörper ist ein Elektronenspin konstanten lokalen Einflüssen wie der Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin eines Gitterteilchens ausgesetzt. Aufgrund dieses zusätzlichen lokalen Felds nimmt die Phasenabweichung zum kohärent eingestrahlten Mikrowellenfeld sehr rasch zu, so daß über die sehr kurze  $T_2$ -Relaxationszeit im Vergleich zu  $T_1$  recht breite ESR-Signale resultieren.

In Flüssigkeiten ist der Spin hingegen ständig wechselnden Feldeinflüssen ausgesetzt, die Phasenabweichung wächst bei statistisch schwankendem lokalen Feld weniger rasch als bei konstantem lokalen Feld. Unter der vereinfachenden Annahme (Kittel 1989), daß der lokale Feldbeitrag nur zwischen den Werten  $+B_i$  und  $-B_i$  springt, ergibt sich innerhalb eines Zeitintervalls  $\tau$  ein zusätzlicher Phasenwinkel von  $\delta\phi = \pm\gamma_e B_i \tau$  zur Präzessionsbewegung.

Damit ergibt sich nach  $n$  solchen Zeitintervallen hinreichend kleiner Dauer  $\tau$  eine mittlere quadratische Phasenverschiebung von

$$\langle \phi^2 \rangle = n \langle \delta\phi \rangle^2 = n \gamma_e^2 B_i^2 \tau^2 \quad (2.36)$$

im Sinne eines „random-walk-Prozesses“. Eine Phasenabweichung des Spins von einem Radiant wird im Mittel nach

$$n = \frac{1}{\gamma_e^2 B_i^2 \tau^2} \quad (2.37)$$

Schritten erfolgt sein, wobei die Zeit

$$T_{2,bewegungsverschmaelert} = n\tau = \frac{1}{\gamma_e^2 B_i^2 \tau} \quad (2.38)$$

verstrichen ist. Diesen vergleicht man mit der Zeit

$$T_{2,starr} = \frac{1}{\gamma_e B_i}, \quad (2.39)$$

in der ein Spin innerhalb eines starren Gitters eine Phasenabweichung von einem Radiant erfahren hätte. Für die bewegungsverschmälerte Linienbreite gilt somit die Beziehung

$$\Delta B_{bewegungsverschmaelert} = (\Delta B_{starr})^2 \tau \quad (2.40)$$

Bei dieser Herleitung ist vorausgesetzt, daß  $\gamma_e B_i \tau \ll 1$  gilt, was in Flüssigkeiten durch die kurze Korrelationszeit  $\tau$  in der in der Größenordnung von  $10^{-12}$  s meist der Fall ist. Man beobachtet dann eine Angleichung der beiden Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$ , die sich im Festkörper meist beträchtlich unterscheiden ( $T_2 \ll T_1$ ).

### 2.1.13 Curie-Suszeptibilität

Bei lokalisierten paramagnetischen Verunreinigungen im Festkörper können sich die magnetischen Momente bezüglich eines äußeren Magnetfelds unabhängig voneinander ausrichten. Nach der Boltzmannverteilung werden die Zustände mit der Spineinstellung in Feldrichtung wegen ihrer energetischen Bevorzugung stärker besetzt, so daß eine makroskopische Magnetisierung der Probe resultiert. Ist die magnetische Wechselwirkungsenergie sehr viel kleiner als die thermische Energie, kann man die Suszeptibilität der Probe  $\chi = \mu_0 \frac{M}{B}$  nach dem *Curieschen Gesetz* berechnen (Atkins 1994):

$$\chi = n \mu_0 g_e^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3kT} \quad (2.41)$$

Neben paramagnetischen Verunreinigungen können sich im Festkörper auch in Anionenfehlstellen lokalisierte Elektronen in Form von *F-Zentren* bilden. Bei kleinen Konzentrationen verhalten sich diese Spezies als isolierte, lokalisierte Spins, die folglich mit der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden können.

Die Curiesche Abhängigkeit der Suszeptibilität führt mit steigender Temperatur zu einer Verringerung der Intensität des ESR-Signals, was die Detektierbarkeit von F-Zentren bei hohen Temperaturen erschwert. Zudem nimmt der Gütefaktor des Hohlraumresonators mit Erhöhung der Temperatur ab. Beim Übergang zur flüssigen Phase tritt jedoch die oben angesprochene Bewegungsverschmälerung des ESR-Signals ein, so daß F-Zentren-artige Zustände im fluiden KCl auch schon bei geringen Konzentrationen mit der ESR-Spektroskopie detektiert werden können (Schindelbeck 1995).

Von F-Zentren im Festkörper ergeben sich meist recht breite ESR-Signale aufgrund der inhomogenen Verbreiterung durch Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernspins der Nachbar-Gitteratome. Das F-Zentrum im kristallinen KCl hat beispielsweise eine Halbwertsbreite von etwa 50 Gauss (Seidel und Wolf 1968).

Höher auflösen lassen sich solche Spektren mit der *ENDOR*-Spektroskopie (Electron-Nuclear-Double-Resonance), welche die getrennte Bestimmung der unterschiedlichen Kopplungen zu Kernspins in den jeweiligen Koordinationssphären erlaubt. Bei dieser Form der ESR-Spektroskopie wird exakt bei der Resonanzfrequenz des Elektronenspins der Elektronenübergang teilweise gesättigt, wobei simultan ein starkes Radiowellenfeld zur Sättigung der Kernresonanzniveaus angelegt wird. Das ENDOR-Spektrum wird als Funktion der durchstimmbaren Kernresonanzfrequenz aufgenommen. Dies führt zu einer um den Faktor  $10^5$  bis  $10^6$  erhöhten Auflösung im Vergleich zum elektronischen Spinübergang. Seidel (1961) ist es mit dieser Technik gelungen, die einzelnen Kopplungsterme des F-Zentrum im KBr mit den Kernen der Gitteratome bis in die achte Koordinationssphäre zu differenzieren und dabei quantitativ die verschiedenen Hyperfein-Kopplungskonstanten zu bestimmen.

### 2.1.14 Pauli-Suszeptibilität in Metallen

Die nicht an Gitteratome gebundenen Leitungselektronen eines Metalls sind zwar relativ frei beweglich, jedoch ist das Umklappen des Spins für diese Elektronen meist nicht möglich, da die korrespondierenden Zustände nach der Fermi-Dirac-Statistik schon besetzt sind. Nur Elektronen knapp unterhalb der Fermi-Energie haben mit der thermischen Energie  $kT$  die Möglichkeit, in die energiegünstigeren freien Zustände mit parallelem Spin zum äußeren Magnetfeld zu wechseln. Mit Definition der Fermi-Temperatur  $T_F = E_F/k$  ( $E_F$ : Fermi-Energie) kann also nur der Bruchteil  $T/T_F$  der Elektronen zur paramagnetischen Suszeptibilität beitragen. Entscheidend für den Suszeptibilitätswert ist die *Zustandsdichte*  $g(E_F)$  der Leitungselektronen bei der Fermi-Energie (Kittel 1989)

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{B}} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (2.42)$$

Für ein freies Elektronengas entspricht die Zustandsdichte an der Fermikante dem Quotienten aus der Anzahl der Leitungselektronen  $n_e$  und der Fermi-Energie  $E_F$  (multipliziert mit 3/2)

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n_e}{E_F}, \quad (2.43)$$

somit erhält man für die paramagnetische Spinsuszeptibilität nach Pauli

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{3}{2} \frac{n_e}{E_F} = n_e \mu_0 \frac{3\mu_B^2}{2kT_F} \quad (2.44)$$

in einer dem Curiegesetz äquivalenten Form. Für  $T \ll T_F$  ist die Pauli-Suszeptibilität in erster Näherung unabhängig von der Temperatur.

Weiter muß berücksichtigt werden, daß bei Anlegen eines homogenen Magnetfelds sich die Energieverteilung der Elektronen innerhalb der Fermikugel ändert, aufgrund ihrer Bahnbewegung um die Magnetfeldachse kondensieren die Elektronen auf sog. *Landau-Röhren* innerhalb der Fermikugel (Kopitzki 1989). Diese Umbesetzung führt zum *Landau-Diamagnetismus* der Leitungselektronen, welcher dem Paulischen Paramagnetismus entgegenwirkt.

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \left( \frac{m}{m^*} \right)^2 \chi_{Pauli} \quad (2.45)$$

Die effektive Masse  $m^*$  stellt die notwendige Korrektur beim Übergang von freien Elektronen zu den Leitungselektronen innerhalb der Energiebänder eines Metalls dar. Gilt  $m = m^*$ , so beträgt der Gesamtparamagnetismus durch die Leitungselektronen

$$\chi_{para,e} = n_e \mu_0 \frac{\mu_B^2}{kT_F}. \quad (2.46)$$

### 2.1.15 Skineffekt von leitfähigen Proben und ESR von Leitungselektronen in Metallen

Elektrisch leitfähige Proben im Wechselfeld einer elektromagnetischen Welle erzeugen nach der Lenzschen Regel Wirbelströme, die zu einer Abnahme der magnetischen Feldamplitude und einer simultanen Phasenverschiebung einer eindringenden Welle führen. Die charakteristische Eindringtiefe in einen ebenen Halbraum wird durch die *Skintiefe* beschrieben (Lehner 1990)

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (2.47)$$

wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und  $\omega$  die Frequenz der elektromagnetischen Welle sind. Sie ist anschaulich die Eindringtiefe in eine ebene Platte, bei der die Amplitude des elektrischen bzw. magnetischen Feldlinienvektors Skineffekt auf  $1/e$  des Oberflächenwerts reduziert ist.

Ist die Beweglichkeit der Elektronen noch relativ klein, so resultieren aus dem Skin-Effekt zwei Veränderungen auf die Form des ESR-Spektrums einer leitfähigen Probe (s. Abb. 2.3):

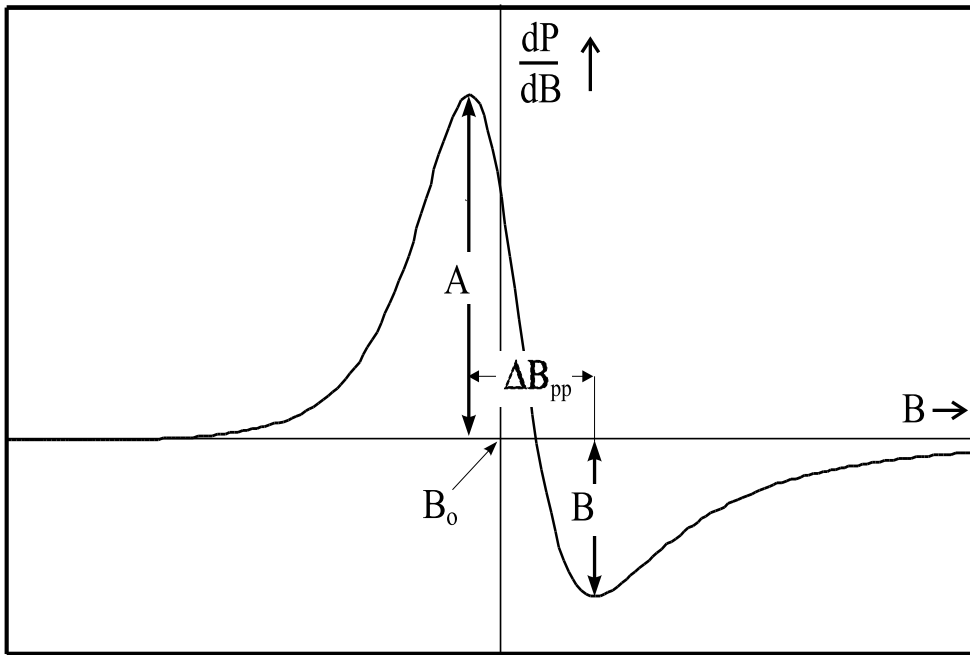


Abbildung 2.3: Asymmetrisches ESR-Spektrum als Folge des Skin-Effekts; charakteristische Größen sind das Amplitudenverhältnis  $A/B$  zwischen den beiden Extremwerten und deren Abstand  $\Delta B_{pp}$

Zum einen führt die Abnahme der Amplitude zu einem kleineren Meßsignal, da im Mittel die Elektronen innerhalb der Probe eine effektiv kleinere Magnetfeldliniendichte erfahren. Zweitens führt die Phasenverschiebung einer eindringenden Welle zum Auftreten asymmetrischer ESR-Spektren wie in Abbildung 2.3, weil nicht alle Elektronen mit der Phase der äußeren anregenden Welle mitschwingen können.

Durch Verkleinern des Probendurchmessers oder Dispersion der elektrisch leitfähigen Probe in einer nichtleitenden Matrix kann man den über die ganze Probe stark unterschiedlichen Feldlinienverlauf mindern. Ist dies nicht möglich, so beschränkt sich das effektive Probenvolumen auf den Mantelbereich der Probe, der sich näherungsweise aus dem Produkt aus Probenoberfläche und Skintiefe berechnet. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß mit Zunahme der Probenmenge an elektrisch leitfähigem Material sich das Ausmaß der dielektrischen Verluste als Verschlechterung der Spektrenqualität niederschlägt.

In Metallen bricht aufgrund der hohen Beweglichkeit der Leitungselektronen als Ladungsträger das Konzept dieser einfachen Skintiefenkorrektur zusammen, da innerhalb der Spinrelaxationszeit  $T_2$  ein Elektron mehrmals durch die Skinschicht diffundieren kann. Da es dabei im Skintiefenbereich unterschiedliche Magnetfeldstärken erfährt, die sich auf ein Frequenzinterfall der Breite  $1/T_D$  mit der Diffusionszeit

$$T_D = \delta^2 \frac{e}{2ukT} \quad (2.48)$$

verteilen, würde man ein Anwachsen der Halbwertsbreite von  $1/T_2$  auf  $1/T_D$  erwarten, was



experimentell jedoch nicht beobachtet wird.

Dyson (1955) hat diesen experimentellen Befund in der Weise gedeutet, daß ein Elektron nicht auf eine völlig statistische Verteilung innerhalb der Diffusionsschicht trifft, sondern an der Probenoberfläche immer die konstante Phase der äußeren elektromagnetischen Welle annimmt. Somit kommt es zu einer konstruktiven Interferenz der von der Oberfläche ausgehenden Einzelpulse mit der Breite  $1/T_2$  um die zentrale Larmorfrequenz  $\omega_0$ . Mit dieser Annahme konnte Dyson durch Lösung der Maxwellschen Gleichungen für die Magnetisierung innerhalb der Diffusionsschicht die asymmetrische Linienform eines ESR-Signals berechnen, dessen Halbwertsbreite von der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  und nicht von der Diffusionszeit  $T_D$  abhängt.

Im allgemeinen liegt der gefundene g-Faktor bei ESR-Spektren von Metallen nahe an dem des freien Elektrons. Die also nur schwach ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung der Leitungselektronen, welche in erster Näherung für die Abweichung des g-Faktors von  $g_e = 2.00232$  verantwortlich ist, führt somit nur zu einer geringen Verschiebung der Resonanzfrequenz. Hingegen nimmt die Halbwertsbreite des Signals stark zu, da über die Gitteratome ein effizienter Relaxationsmechanismus für das Spinsystem bereitgestellt wird. Über die Spin-Bahn-Kopplung kann ein Energieaustausch mit den Gitterschwingungen erfolgen. Dies hat einen Einfluß auf die Spin-Spin-Relaxationszeit in der Form

$$(T_2)^{-1} \propto \frac{\Delta g^2}{T_R} . \quad (2.49)$$

Dabei ist  $\Delta g$  die Abweichung des g-Faktors vom Wert für das freie Elektron und  $T_R$  die Stoßzeit der Leitungselektronen, welche aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt werden können.

## 2.2 Coulometrische Titration

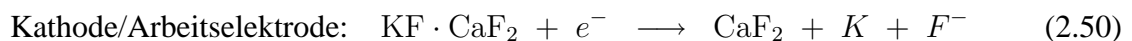
Durch die ESR-Bedingungen wird die Probenmenge für das Hochtemperaturesperiment auf etwa 2 bis 4 mg nach oben beschränkt. Um Alkalimetallmengen im  $\mu\text{g}$ -Bereich zuverlässig und reversibel zuzugeben entsprechend einem Alkalimetallmolenbruch zwischen  $10^{-4}$  und  $2 \cdot 10^{-1}$  kommt nur eine elektrochemische Methode in Frage.

Aus diesem Grund wird ein *in situ*-Dotierungsverfahren während der Hochtemperaturmessung verwendet, das auf dem Prinzip der auf Carl Wagner (1953) zurückgehenden *Coulometrischen Titration* aufbaut und von Egan (1985) für die Titration von geschmolzenen Salzen mit Alkalimetallen weiterentwickelt wurde. Sie erlaubt die reversible Zugabe mikroskopisch kleiner Alkalimetallmengen zu einer Salzschmelze über die Gasphase und ihre nachfolgende Konzentrationsbestimmung über die Messung einer elektromotorischen Kraft (EMK).

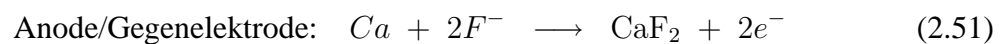
Man konstruiert dazu eine elektrochemische Zelle, die in einem Elektrodenraum die Dotier-substanz Kalium in der gewünschten Menge bildet, während die Gegenelektrode ein nahezu

konstantes Potential beibehält. Zwischen den beiden Elektroden wählt man einen Festkörper-Ionenleiter als Elektrolyt, der eine möglichst geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Man verwendet hierzu kristallines Calciumfluorid, das für den vorgesehenen Temperaturbereich von 1000 bis 1100 K rißfest ist und aufgrund seines Phasenübergangs von der bei Raumtemperatur stabilen kristallinen zu einer weiteren kristallinen Hochtemperaturphase in der Gegend von 900 K die elektrochemische Zelle gut abdichten kann.

Für die Erzeugung von Kalium wird im Kathodenraum die Substanz Kaliumfluorid (in Form des Doppelsalzes  $\text{KF} \cdot \text{CaF}_2$ ) verwendet, die in Kontakt mit dem Festkörperelektrolyten folgende Halbzellenreaktion liefert:



Die dabei entstandenen Fluoridionen gelangen durch den Fluoridionenleiter an die Anodenseite, worauf sie an der Kontaktfläche zur Gegenelektrode mit Calcium reagieren:



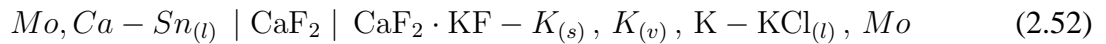
Die Calciumaktivität auf der Anodenseite muß sehr gering gehalten werden, damit möglichst wenig Calcium im Festkörperionenleiter gelöst wird und nicht die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht wird. Man verwendet dazu eine Legierung aus Calcium und Zinn mit einem Ca-Molenbruch von  $x_{\text{Ca}} = 0,1$ , dessen Metallaktivität bei etwa  $2 \cdot 10^{-7}$  liegt.

Die Mengenverhältnisse werden so eingestellt, daß sich im Verlaufe der Titration das Potential der Gegenelektrode nur unwesentlich ändert. Somit wird bei Verwendung von Doppelsalz  $\text{KF} \cdot \text{CaF}_2$  in Mengen von etwa 10 mg eine Einwaage an Calcium von etwa 400 mg gegenübergestellt.

Ermöglicht man den elektrischen Stromfluß nun über einen äußeren Stromkreis, so wird durch die beiden ablaufenden Halbzellenreaktionen im Kathodenraum Kalium aus dem Doppelsalz gebildet, das bei diesen hohen Temperaturen sofort in die Gasphase übergeht. Die Verbindung von  $\text{CaF}_2$  mit dem Kaliumlieferanten  $\text{KF}$  in Form des bei  $1068^\circ\text{C}$  schmelzenden Doppelsalzes ist notwendig, um die Bildung einer fluiden Mischphase  $\text{K} - \text{KF}$  bei der Temperatur von etwa 1100 K zu verhindern, da sonst entstandenes Kalium am Ort seiner Entstehung absorbiert werden könnte. Man erreicht durch die räumliche Trennung der zu untersuchenden Alkalihalogenidschmelze und der Kaliumerzeugungsquelle, daß Kalium nur in reiner Form über die Gasphase zur MX-Schmelze gelangt. Diese Diffusion und die Auflösung von Alkalimetall in der Salzschmelze ist schnell im Vergleich zum Herauslösen des Kaliums aus den Doppelsalzkristallen, welches über Diffusion innerhalb des Festkörpers erfolgen muß.

Die kontrollierte coulometrische Titration erreicht man durch einen Spannungsgeber, über dessen Potentialdifferenz die gewünschte Alkalimetallaktivität nach einem Titrationsschritt vorgegeben wird.

Die EMK der elektrochemischen Kette



$$EMK = \phi_{K, K^+} - \phi_{Ca, Ca^{2+}} \quad (2.53)$$

beträgt bei gleichbleibender Calciumaktivität ( $a_K$ : Aktivität des Kaliums)

$$EMK = E_0 - \frac{RT}{F} \ln(a_K) \quad (2.54)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Aktivität des Kaliums in der Alkalihalogenidschmelze, in der Gasphase und dem Doppelsalz gleich groß. Somit kann der EMK-Wert der elektrochemischen Zelle in unbelastetem Zustand, d.h. bei Öffnen des äußeren Stromkreis direkt gemessen werden und daraus die Metallaktivität in der Alkalihalogenidschmelze ermittelt werden.

Ferner ist es möglich, durch Integration des geflossenen Stroms durch die elektrochemische Zelle

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (2.55)$$

die gesamte erzeugte Menge an Kalium zu berechnen (F: Faraday-Konstante),

$$n_{K, ges} = \frac{Q}{F} . \quad (2.56)$$

Über den auf anderem Wegen gemessenen Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Metallkonzentration innerhalb der Alkalihalogenidschmelze läßt sich die Aktivität ermitteln. Beachtet werden muß bei dieser Integration des äußeren Stroms, daß sich das erzeugte Kalium nicht vollständig in der Alkalihalogenidschmelze löst, sondern sich das Alkalimetall auch im Doppelsalz in geringem Maße löst und eine gewisse Stoffmenge auch im Kathodengasraum verbleibt. Diese beiden Anteile müssen bei einer korrekten Stromintegration berücksichtigt werden. Bei hohen Metallaktivitäten muß bei der Meßtemperatur von 1100 K berücksichtigt werden, daß hier der Partialdruck von Kalium bereits den Atmosphärendruck überschreitet. Somit werden hohe Anforderungen an die Dichtigkeit des Kathodenhohlraums der elektrochemischen Zelle bezüglich des Verlusts an gasförmigen Kalium gestellt. Eine Skizze der Konstruktion dieser kombinierten EMK-ESR-Meßzelle zeigt die Abbildung 2.4.

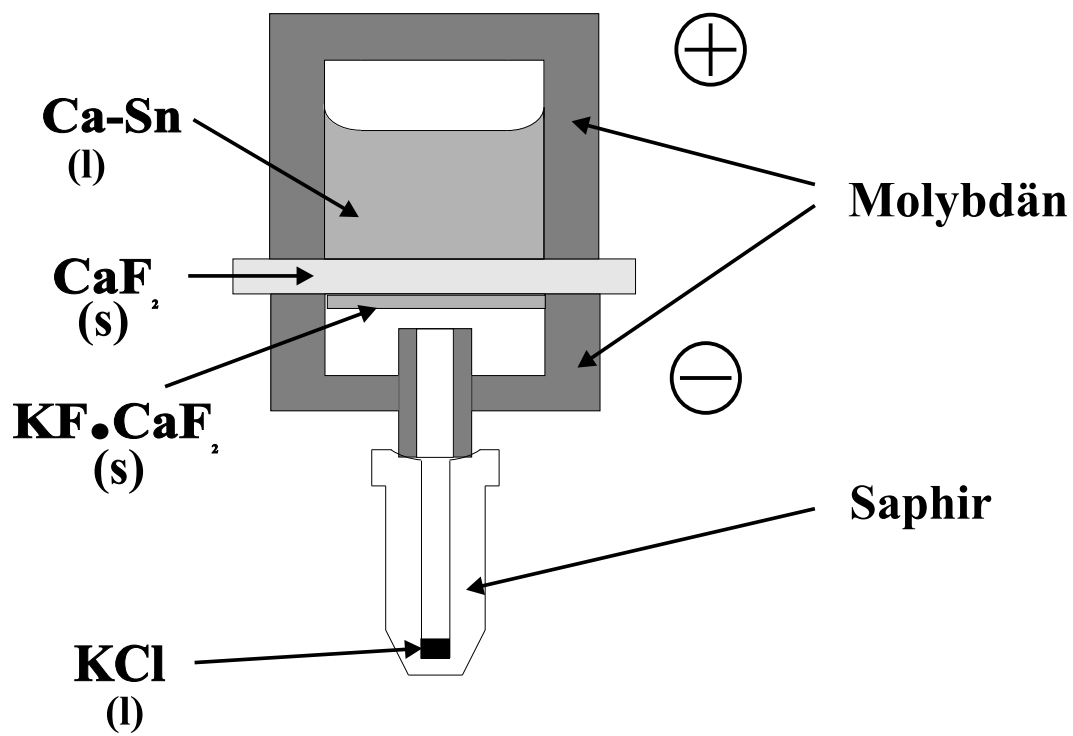


Abbildung 2.4: Skizze der elektrochemischen Zelle zur coulometrischen Titration

# Kapitel 3

## Experiment

### 3.1 ESR-Spektrometer

#### 3.1.1 Integration der Mikrowellenbrücke in das X-Band-Spektrometer

Für die ESR-Messungen wird ein Spektrometer der Firma Bruker vom Typ EMX (Baujahr 1994) verwendet, das bei einer Modulation von 100 kHz arbeitet. Als Mikrowellenbrücke kommt ein Reflex-Klystron VA-232 zum Einsatz, welches bereits in einem älteren Spektrometer des Typs 418S derselben Firma Verwendung fand. Aus letzterer Meßapparatur wird auch der Präzisionsmagnet B-E 20 in der umgebauten Apparatur verwendet.

Für die Integration des Klystrons in das modernere Spektrometer wurden die für den Betrieb von Klystron und Magneten notwendigen Einschübe neu zusammgebaut. Dazu zählen die Stromversorgungen von Klystron und Magnet, Frequenzteiler und die beiden Frequenzzähler für die Mikrowellenfrequenz und den Magnetfeldwert. Ferner wird auch der Einschub für den Kernresonanzoszillator zur Magnetfeldmessung weiter verwendet. Damit kann die Magnetfeldmessung der die Spektrenaufnahme steuernden Hallsonde getrennt überprüft werden.

Das Klystron mußte von der Firma Bruker an das moderne Spektrometer mit Impedanzwandlern angepaßt werden. Ferner wurde auch die Steuerplatine des Magnetnetzgerätes entsprechend umgebaut. Im Klystron dient eine Schottky-Diode vom Typ ER 211XD zur Signalaufnahme, die bei geringer Modulationsamplitude des Lock-In-Verstärkers im linearen Bereich arbeitet. Somit ist die Signalintensität proportional zur absorbierten Mikrowellenleistung ( $\propto B_{10}^2$ ). Im Zuge der Neukalibrierung des Spektrometers mit Hilfe punktförmiger Proben des ESR-Standards DPPH (Diphenyl-pikryl-hydrazil) stellte sich heraus, daß Modulationsfeldstärken bis maximal 5,5 Gauss für die Spektrenaufnahme geeignet sind. Die frühere Anlage ließ die Verwendung deutlich höherer Modulationsamplituden zu.

Gesteuert wird das Spektrometer über einen Personal-Computer mit einer eingebauten Meßkarte, die mit einer analogen Transputer-Platine im Spektrometer über Twisted-Pair-Vernetzung

kommuniziert. Als graphische Bedienoberfläche dient ein von der Firma Bruker geliefertes Programm namens WinEPR, das unter dem Betriebssystem Windows 3.11 bzw. Windows 95 lauffähig ist.

### **3.1.2 Anpassung der ESR-Cavity an die Hochtemperaturbedingungen**

Die verwendete ESR-Cavity des Typs ER 4114 HT der Firma Bruker ist für Temperaturen bis maximal 1200 K ausgelegt. Eine höhere thermische Belastung würde zur Rekristallisation des Quarzglasmaterials im Einsatz für die Probenküvette führen. Für die Beheizung der Probe ist konventionell ein Heizgasstromsystem vorgesehen, das die Probe im Schutzgasstrom mit einer Transferrate von 3 l/min aufheizt. Erzeugt wird diese Heizleistung außerhalb der Cavity mit konventionellen Widerstandsheizungen, wobei das Schutzgas über elektrisch beheizten glühenden Metalldrähten erhitzt wird. Dies führt jedoch bei den erforderlichen Meßtemperaturen von etwa 1100 K dazu, daß von der Heizung abgedampfte Metalle oder Metalloxide in die Cavity eingetragen und dort bevorzugt an den kälteren Stellen der Quarzglasinnenwandung abgelagert werden. Bei längerer Meßzeit führt dies zu einer drastischen Reduzierung der Meßempfindlichkeit. Aus diesem Grund wird die Probe berührungslos mit einem mit einem CO<sub>2</sub>-Laserstrahl beheizt (s. Abschnitt 3.3).

Der Quarzglaseinsatz der Hochtemperaturcavity wird aus paßgenauen dünnwandigen Rohren in der Glasbläserwerkstatt angefertigt. Durch die Cavity führt ein doppelwandiges Rohr, dessen Zwischenraum evakuiert wird, damit möglichst wenig Energie in radialer Richtung durch Wärmeleitung abgegeben wird. An der oberen Cavityöffnung muß der Quarzrohreinsetzung gasdicht mit der Cavitybohrung abschließen. Da im Hochtemperaturesperiment an dieser Stelle mit Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius zu rechnen ist, ist hier nicht die Möglichkeit gegeben, mittels Viton-O-Ringen, Teflonhülsen oder temperaturbeständigen Klebstoffen die Dichtung auszuführen. Deshalb wird hier eine exakt eingepaßte Hülse aus Graphit als Dichtung verwendet, die zwischen Quarzrohr und Resonatorhals ohne Zugabe von Klebstoffen verpreßt wird. Der Einbau des Quarzglaseinsatzes in die Cavity erfordert ein hohes Maß an Präzision aufgrund der hohen Bruchgefahr der dünnwandigen Quarzglasrohre. Der Eingang des Quarzeinsatzes durch die untere Cavityöffnung wird mit einer bis 250 °C temperaturbeständigen Silikondichtmasse abgedichtet. Außerhalb der Cavity verjüngt sich der Quarzglaseinsatz zu einem einwandigen Rohr (siehe dazu Abb. 3.4).

### **3.1.3 Messung von Mikrowellenfrequenz und Magnetfeld**

Die Magnetfeldsteuerung erfolgt über Sonden, die auf das Zentrum der Polschuhe des Magneten fixiert werden. Diese Position ist in etwa 10 cm Abstand zum Ort der MX-Probe. Somit muß die Absolutkalibrierung des Magnetfelds vorgenommen werden, indem man den Reso-

nanzübergang einer Substanz mit bekanntem und scharf definiertem  $g$ -Faktor (z.B. DPPH) am Probenort ermittelt. Als zusätzliche Fehlerquelle geht die Inhomogenität des Magnetfeldes innerhalb der Fläche der Hallsonde ein. Der Kernresonanzoszillator ist leicht versetzt zur Hallsonde angebracht und liefert hinsichtlich der Magnetfeldmessung genauere Werte. Jedoch erwies sich die Diskrepanz zwischen dem Hallsondenwert und Magnetfeld-Messwert des Kernresonanzoszillators als ausreichend klein. Charakteristische ESR-Parameter wie der  $g$ -Faktor können somit aus den durch die Hallsonde ermittelten Magnetfeldwerte bestimmt werden.

Die Meßinformation über die feste Mikrowellenfrequenz gelangt vom Klystron über einen Frequenzteiler, der vom GHz-Bereich auf eine MHz-Skala transformiert, zunächst auf die Anzeige eines Frequenzzählers. Ein weiterer Frequenzzähler zeigt den über den Kernresonanzoszillator gemessenen Magnetfeldwert an. Über deren BCD-Kodierung lassen sich diese beiden Werte über die hinteren Anschlüsse der Frequenzzähler auslesen. Dazu wird der zur Aufnahme der ESR-Spektren verwendete Rechner mit einer I/O-Meßkarte der Firma National Instruments ausgestattet, die entsprechend mit den BCD-Ausgängen der Frequenzzähler verkabelt wird.

Ein selbstgeschriebenes Programm in der Programmiersprache *Borland Pascal* unter Windows speichert die Mikrowellenfrequenz- und Magnetfeldwerte kontinuierlich als Funktion der Rechnerzeit unabhängig vom eigentlichen Spektrometer-Meßprogramm.

### 3.1.4 Automatisierung der Spektrenaufnahme und Datenspeicherung

Das WinEPR-Programm zur Aufnahme der ESR-Spektren wird über Benutzereingaben per Tastatur und Maus unter Windows gesteuert. Da im Hochtemperaturexperiment fortwährend Spektren mit annähernd gleichbleibenden Spektrometereinstellungen als Funktion der Zeit aufgenommen werden, bietet sich einer Automatisierung der Programmbedienung über die Skriptsprache *WinBatch* an (Shammas 1996). In einer Endlosschleife des Skripts werden jeweils die Spektrometereinstellungen zur Aufnahme eines Spektrums wie Magnetfeld-Sweepbreite, Sweeprichtung und Aufnahmezeit festgelegt, dann die Spektrenaufnahme gestartet und nach der errechneten Aufnahmezeit das gemessene Spektrum mit dem Rechnerzeitstempel gespeichert.

Durch Variation des Steuerungsskripts kann die kontinuierliche Aufnahme von ESR-Spektren zwischen dem Sweepbereich der M-MX-Resonanz und der Resonanz des Saphireignals periodisch gewechselt werden. Ferner wird die Sweeprichtung nach jeder Aufnahme so gewechselt, daß innerhalb einer Meßreihe von M-MX-Spektren keine sprunghafte Änderung des Magnetfeldwerts erfolgt. Damit kann der unabhängig arbeitende Kernresonanzoszillator zur Magnetfeldmessung stets in Resonanz bleiben, was eine kontinuierliche Aufnahme dieser Meßgröße erlaubt.

## 3.2 Simultane coulometrische Titration

### 3.2.1 Aufbau der elektrochemischen Zelle

Für die in situ-Einstellung unterschiedlicher Metallkonzentrationen nach dem Verfahren der coulometrischen Titration muß auf engen Raum eine temperaturbeständige elektrochemische Zelle konstruiert werden, die bei hohen Temperaturen gasdicht mit der Umgebung abschließt. Abbildung 3.1 zeigt die Anordnung der selbstkonstruierten Teile der elektrochemischen Zelle nach dem Zusammenbau, der für jedes Hochtemperaturexperiment komplett neu zu erfolgen hat.

Mit dem als Arbeitselektrode fungierenden Zentralteil aus Molybdän wird die die M-MX-Probe beinhaltende Küvette aus Saphir über einen scharfkantigen Konus aus Tantal gedichtet. Dazu werden zunächst die entsprechenden Kugelschliffe des Saphirkopfs und der Arbeitselektrode mit 6- $\mu$ -Diamantpaste sorgsam poliert. Der Saphir wird nach der Politur in Königswasser gekocht, anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt und im Muffelofen bei 1100 °C ausgeheizt. Die Arbeitselektrode wird nach ihrer Reinigung in einem destillierten Aceton-Ethanol-Petrolether-Gemisch im Hochfrequenzofen ausgeheizt unter Vakuum ( $\leq 10^{-5}$  mbar) bei  $T \geq 1200^\circ\text{C}$ .

Nun werden Arbeitselektrode, Tantalkonus und Saphir mit der verbindenden Hülse aus Molybdän auf dem Anschluß eines Lecktesters vorsichtig und ohne Verkippung zusammengefügt. Zwischen Saphirhals und führender Molybdänhülse befinden sich Ausdehnungsringe aus Edelstahl, die bewirken, daß beim Aufheizen der Zelle die Innenausdehnung größer ist als die Ausdehnung der äußeren Bauteile, damit die Dichtigkeit beim Aufheizvorgang erhalten bleibt. Der direkte Kontakt der Edelstahlringe mit dem Saphirmaterial wird durch einen zwischengelagerten Graphitring verhindert, da sonst beim Dichten der Bauteile die Gefahr des Berstens der Saphirküvette besteht. Das Molybdän-Zentralteil und die führende Molybdänhülse werden durch eine präzise angefertigte Edelstahlhülse voneinander getrennt, die das Zusammenbacken der beiden Teile verhindert.

Nach Anlegen eines Vakuums am Lecktester wird die Verbindung über eine Überwurfmutter aus Niob bzw. einer Ti-Legierung mittels eines Spannschlüssels schrittweise vorsichtig angezogen. Dabei sollte ein Verkappen und Drehen der äußeren Molybdänhülse unbedingt vermieden werden. Während dieser Prozedur wird die Zellendichtung fortwährend mit dem He-Lecktester überprüft, bis schließlich Leckraten kleiner als  $10^{-8}$  mbar  $\text{l s}^{-1}$  erreicht werden. Zum weiteren Zusammenbau der elektrochemischen Zelle wird die an den Saphir gedichtete Arbeitselektrode in eine Argon-Handschuhbox überführt. Die Zelle wird zunächst mit der genau eingewogenen Probenmenge an Alkalihalogenid von 2 bis 4 mg über einen Trichter gefüllt. Sodann wird der Gasraum zur Saphirbohrung über eine mit einem kleinen Loch versehene Kappe aus Tantal vom Arbeitselektrodenzwischenraum abgetrennt, was die gegenseitige



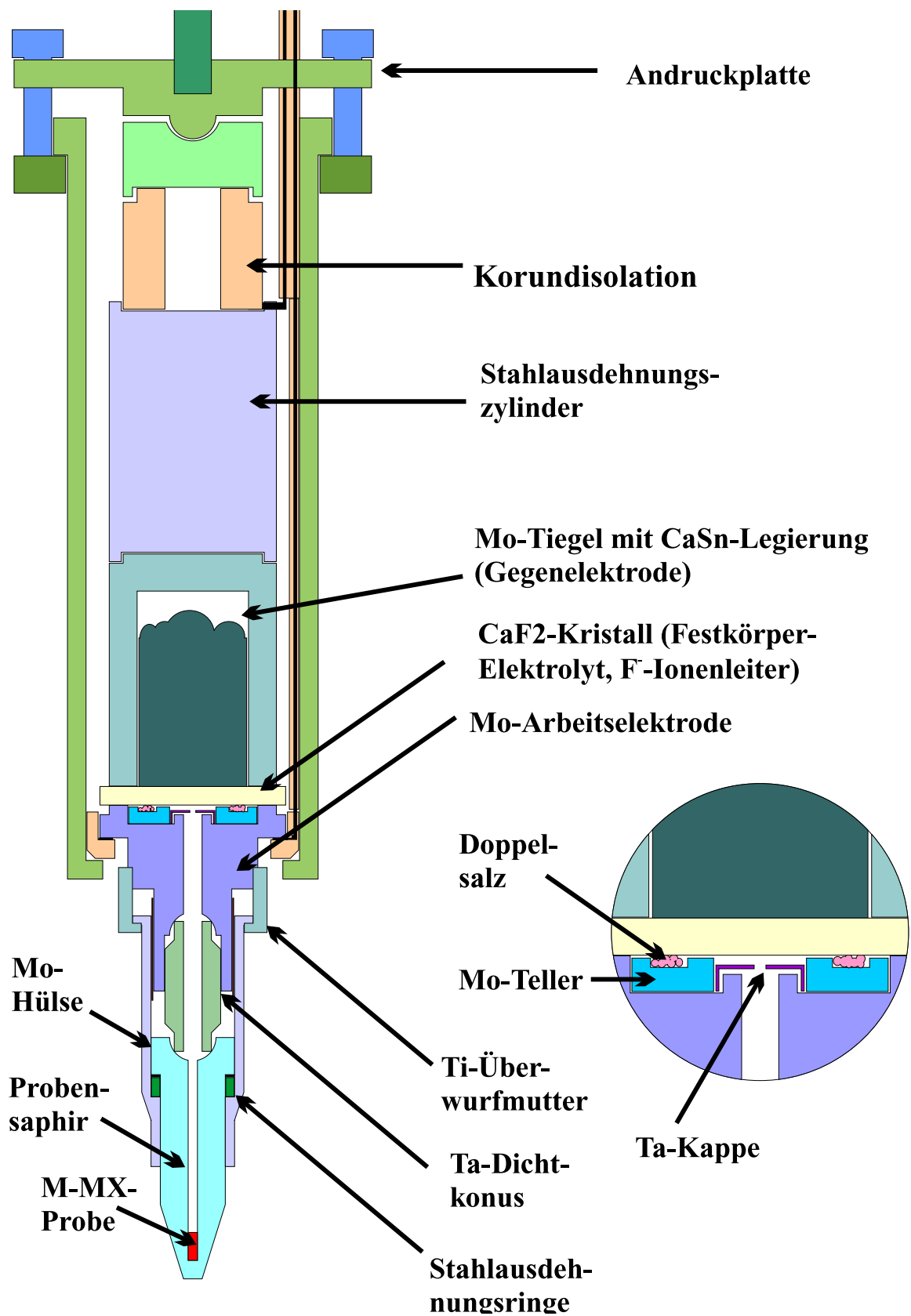


Abbildung 3.1: Aufbau der elektrochemischen Zelle

Vermischung von Doppelsalz und Alkalihalogenid-Probe reduzieren soll. Die erforderliche Menge an Doppelsalz wird auf einem dafür eigens konstruierten Teller aus Molybdän eingewogen und in die Vertiefung der Molybdän-Arbeits Elektrode platziert. Der nun aufgelegte  $\text{CaF}_2$ -Kristall sollte möglichst das Doppelsalz berühren.

Auf den Festkörperelektrolyten wird dann der Molybdäntiegel mit der als Gegenelektrode fungierenden Ca-Sn-Legierung gestellt. Darauf wird ein Ausdehnungszylinder aus Stahl gesetzt, der bewirkt, daß auch im anodischen Teil der elektrochemischen Zelle die Innenausdehnung größer ist als die Dehnung der äußeren Molybdän-Hülse. Der Stahlzylinder wird über Korundmaterial von der äußeren Metallhülse aus Molybdän elektrisch isoliert, daran grenzt eine Andruckplatte mit Edelstahlschrauben für die Dichtung des oberen Teils der elektrochemischen Zelle. Bei Raumtemperatur dürfen diese Zellenteile nur locker angepreßt werden, da sonst die Gefahr besteht, daß infolge der thermischen Ausdehnung beim Aufheizen der Zelle auf wenige hundert Grad Celsius der  $\text{CaF}_2$ -Kristall als schwächstes Glied der Anordnung vorzeitig bricht. In etwa  $1/3$  aller Fälle ging dieser Kristall zu Bruch vor dem Erreichen der Übergangstemperatur von ca.  $670\text{ }^\circ\text{C}$ , bei der eine Umwandlung in eine weniger feste Phase eintritt und damit die elektrochemische Zelle vollständig abgedichtet wird. Dies führt dann zum Auslaufen der Ca-Sn-Legierung aus dem Molybdäntiegel und einem nachfolgenden Kurzschluß der elektrochemischen Zelle, wodurch diese unbrauchbar wird.

Der elektrische Anschluß wird bei der Arbeits Elektrode durch Kontaktierung mit einem zum flachen Ring gepressten Molybdändraht hergestellt. Für die Gegenelektrode wird der mit dem Legierungstiegel elektrisch leitfähig verbundene Stahlzylinder mit einem Molybdändraht über eine Andruckschraube verbunden. Beide Zuleitungen werden sorgfältig gegeneinander und vom Außenmantel der Zelle über Korundkapillaren isoliert und eng benachbart aus der elektrochemischen Zelle herausgeführt. Der gesamte äußere Zellenmantel und die angrenzende Gewindestange für die Aufhängung sind vom coulometrischen Schaltungskreis über Korundbauteile isoliert, lediglich die Überwurfmutter und Führungshülse aus Molybdän sind als Außenteile Bestandteile des coulometrischen Stromkreises.

### 3.2.2 Titrationschaltung

In Abbildung 3.2 ist die elektrochemische Zelle samt ihrer äußeren Verdrahtung zur coulometrischen Titration veranschaulicht. Die beiden Elektrodenzuleitungen werden eng benachbart durch eine Vakuumdurchführung aus dem Heizungsrezipienten geführt und an ein abgeschirmtes Kabel angeschlossen. Dadurch soll verhindert werden, daß sich Störeinflüsse vom Magnetfeld oder den Netzgeräten von Laser und den Widerstandsheizungen über eine Leiter schleife großer Fläche auf die coulometrische Titration übertragen. Im Abstand von 4 m vom Heizungsrezipienten entfernt wird eine elektrische Schaltung aufgebaut, bei der die beiden Zuleitungen der elektrochemischen Zelle gegen einen Präzisionsspannungsgeber gekontert

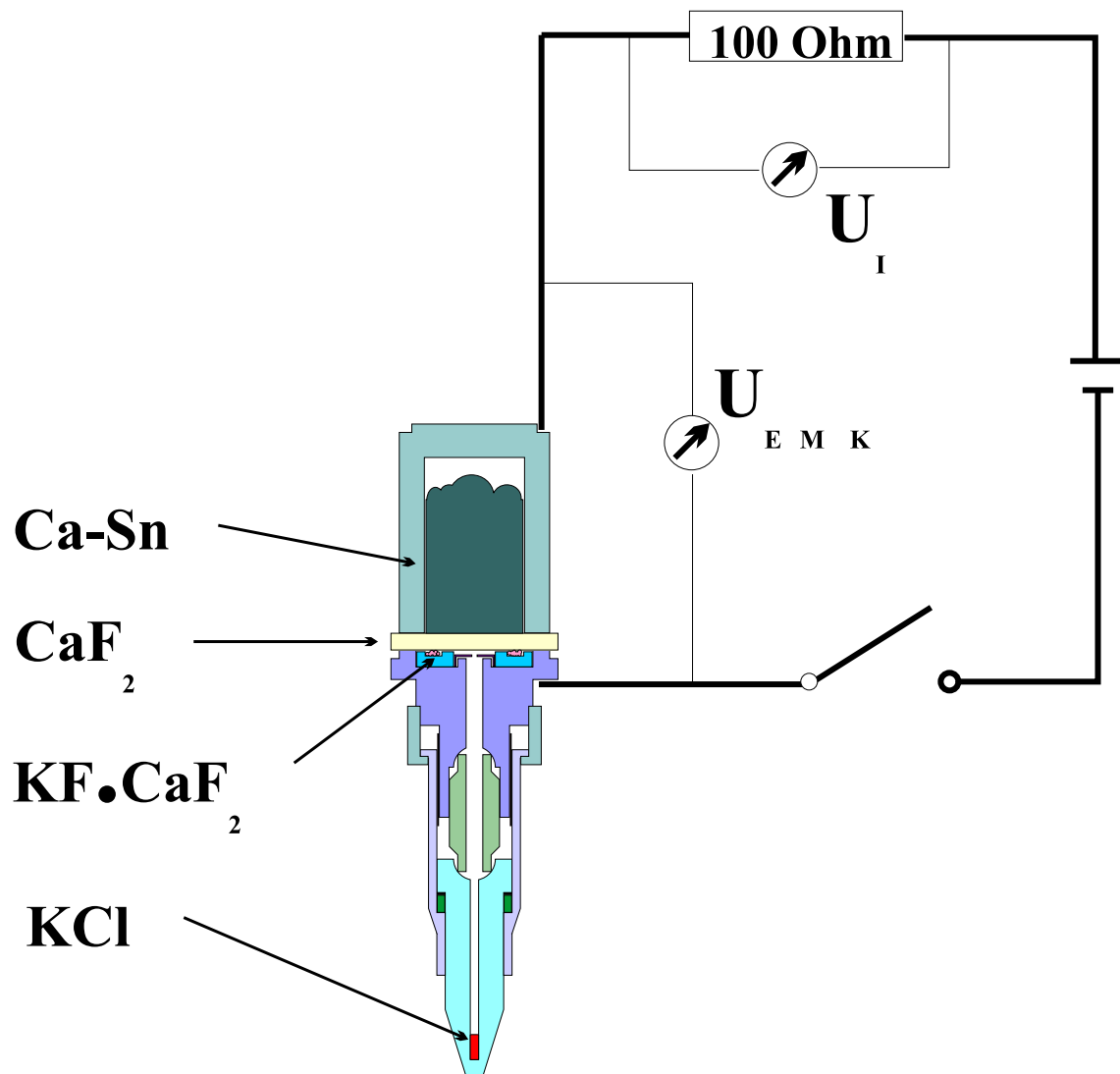


Abbildung 3.2: Schaltbild zur coulometrischen Titration

werden. Zusätzlich wird in diesen Stromkreis ein Präzisionswiderstand von  $100\ \Omega$  eingebaut, über dessen Spannungsabfall man die geflossene Stromstärke im  $\mu\text{A}$ -Bereich mit Digitalmultimetern mit mV-Auflösung ausreichend genau bestimmen kann. Des weiteren erlaubt ein eingebauter Schalter die Unterbrechung der coulometrischen Titration, so daß in den Titrationspausen mit einem zusätzlichen hochohmigen Multimeter die freie Klemmenspannung zwischen den beiden Elektroden der coulometrischen Zelle gemessen werden kann. Diese im offenen Stromkreis gemessene Spannung dient als Maß für die EMK der elektrochemischen Zelle. Die Spannungswerte beider Multimeter werden über deren serielle Schnittstelle fortlaufend in einen Digitalrechner eingelesen.

### 3.3 Aufbau des Hochtemperaturrexperiments

#### 3.3.1 CO<sub>2</sub>-Laserheizung

Als Ersatz für die direkte Schutzgasbeheizung wird die Probenküvette von unten berührungslos mit dem Strahl eines 44 Watt starken CO<sub>2</sub>-Lasers beheizt. Damit dieser Laser, dessen Leistungsschwankungen im Mittel bei  $\pm 8\%$  liegen, eine möglichst konstante Leistung abgibt, muß ein aufwändiges Kühl- und Thermostatisierungssystem installiert werden. Der innere Kühlkreislauf des Lasers wird mit einer Umwälzpumpe von 3 bar betrieben. Die im Laserkopf erzeugte Wärme wird über das Kühlwasser in ein Wasserbad übertragen, in das durch intensiven Wärmeaustausch mit einem sekundären Kühlkreislaufsystem die Wärme abtransportiert wird. Dieser zweite Kühlwasserkreislauf ist auch in sich geschlossen, über ihn wird die Wärme über einen Kryo-Thermostat an die Raumumgebung abgegeben. Es zeigt sich, daß Temperaturgradienten von über 5 K zwischen Kryothermat und Wärmeaustauschbad zu Oszillationen der Kühlwassertemperatur führen, die sich auf die Laserleistung übertragen. Selbst bei Verminderung dieser Temperaturdifferenz zwischen Kryothermat und Wärmeaustauschbad werden nahe der maximalen Laserleistung solche periodischen Schwankungen immer noch beobachtet. Abhilfe schafft schließlich die Zuschaltung eines weiteren sekundären Kühlwasserkreislaufs im Wärmeaustauschbad, der direkt von den Wasserleitungen der Hausinstallation gespeist wird. Somit regelt der geschlossene Wasserkreislauf durch den Kryothermat lediglich die Temperaturschwankungen des Wärmebads aus, während bei hoher Laserleistung die entstehende Wärme hauptsächlich über den offenen Kühlwasserstrom abtransportiert wird. Mit diesem Kühlungssystem bleibt die pyrometrisch erfaßte Temperatur des Probensaphirs, welche am empfindlichsten auf die Schwankungen der Laserleistung reagiert, innerhalb eines Intervalls von  $\pm 1\ \text{K}$  längere Zeit konstant. Mitunter kommt es jedoch im Hochtemperaturreißbetrieb zu kurzzeitigen Schwankungen der Laserleistung während eines Zeitintervalls von von 10 bis 20 Minuten, die sich als Absacken der pyrometrisch erfaßten Temperatur um bis zu 10 K äußern. Nach dieser Zeitspanne erreicht die Temperatur jedoch wieder genau den

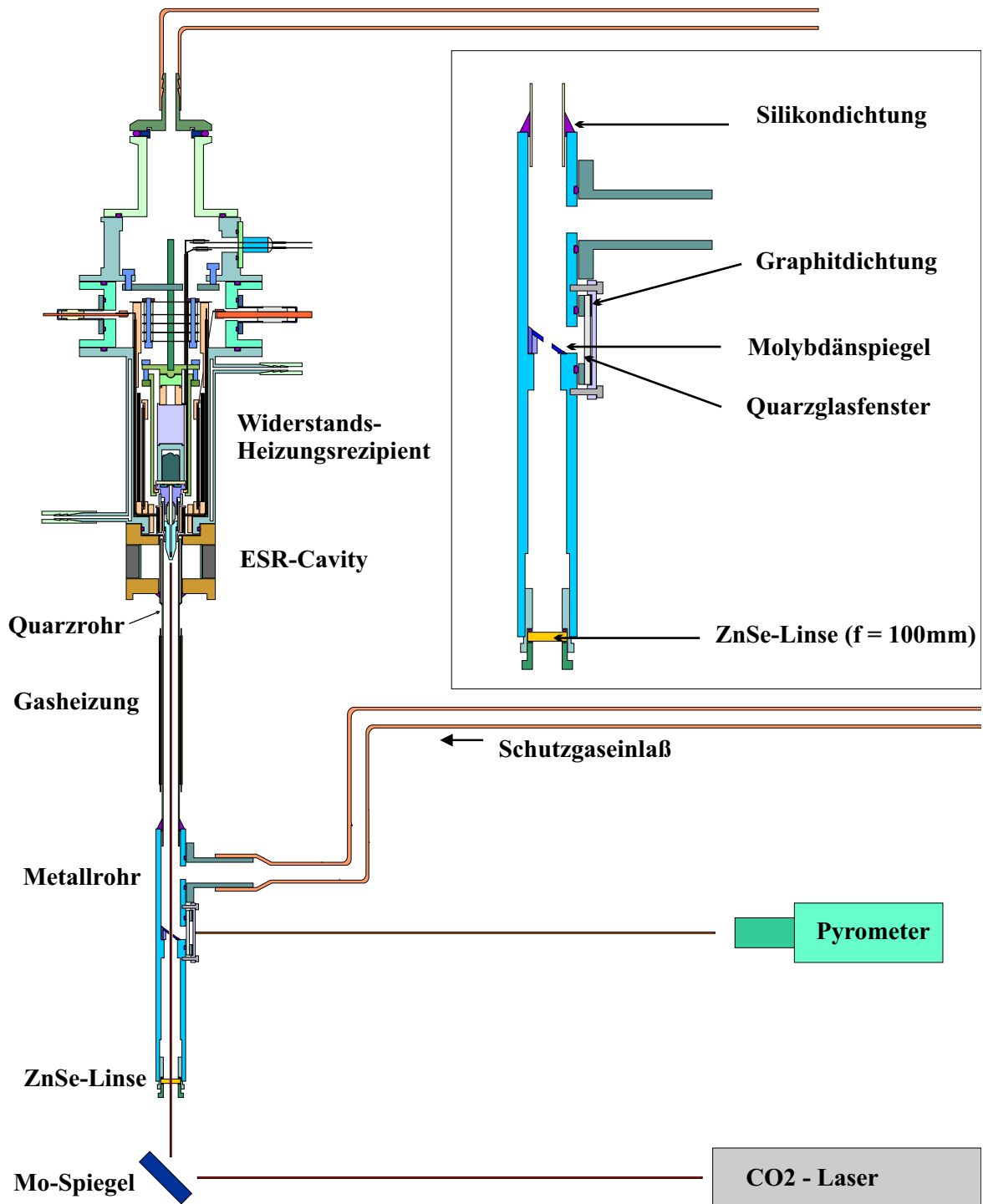


Abbildung 3.3: Anordnung des Hochtemperaturexperiments

zuvor eingestellten Wert. Die Einstellung der Laserleistung erfolgt über eine entsprechende angelegte Steuerspannung, die ziemlich träge auf die Leistungsschwankungen im Laserkopf reagiert. Deshalb wird die Möglichkeit nicht in Erwägung gezogen, die pyrometrisch erfaßte Temperatur des Probensaphirs zur Regelung der Laserleistung über diese Steuerspannung zu verwenden.

In Abbildung 3.2 ist die Anordnung der Laserbeheizung maßstabsgerecht dargestellt. Damit der horizontal gelagerte Laser den Probensaphir von unten beheizen kann, wird er zunächst längs einer optischen Bank definiert ausgerichtet und sodann der Strahl über einen Molybdänspiegel exakt im rechten Winkel nach oben hin umgelenkt.

Dazu wird für den Spiegelreflexionspunkt eine kardanische Aufhängung gewählt, die es erlaubt, den Laserstrahl selbst bei Hochtemperaturmeßbetrieb noch exakt vorhersagbar verstellen zu können. Insgesamt gestaltet sich die Justierung des Laserstrahls als recht aufwändig, da er exakt durch 3 festgelegte Punkte (ZnSe-Linse, durchbohrter Mo-Spiegel und Saphirspitze) gehen muß.

Damit der  $\text{CO}_2$ -Laserstrahl nun im Inneren der mit Schutzgas gefluteten Apparatur auf den Saphir abgebildet werden kann, wird unten an dem dafür am unteren Ende des Quarzeinsatzes über ein Metallrohr eine Linse aus ZnSe angebracht. Für diese muß eine spezielle Halterung konstruiert werden, welche die Beschädigung der Linse an den Metallkanten bei Anlegen eines Schutzgas-Überdrucks vermeidet. Die Linse muß für die Justierung in der Höhe verstellbar und drehbar bleiben, jedoch muß die Halterung auch einen bestmöglichen gasdichten Abschluß nach unten hin bilden. Die ZnSe-Linse wird in ihrem Brennpunkt ( $f = 100 \text{ mm}$ ) exakt auf die Bohrung in der Mitte eines im Strahlführungsrohr befindlichen Molybdänspiegel ausgerichtet, der im Winkel von  $45^\circ$  zur Vertikalen gelagert ist. Dieser Spiegel reflektiert die vom Probensaphir abgestrahlte Wärmestrahlung durch ein mit Graphitfolien und O-Ring gedichtetes Quarzfenster nach außen zum Pyrometer.

An das metallische Strahlführungsrohr, welches zusätzlich über einen Einlaß für den Schutzgasstrom verfügt, schließt sich direkt der in die ESR-Cavity ragende Quarzglaseinsatz an, welcher über einen speziellen bis ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  beständigen Silikondichtstoff an das Metallrohr gedichtet wird.

Nach Durchgang durch die Bohrung des Molybdänspiegels innerhalb des Strahlführungsrohrs weitet sich der Laserstrahl aufgrund der Brennwirkung der ZnSe-Linse auf einen Durchmesser von etwa  $7 \text{ mm}$  am Ort des Probensaphirs auf. Ein großflächigere Bestrahlung des Saphirmaterials hat den positiven Effekt der Verminderung des radialen Temperaturgradienten innerhalb der Probenküvette.

Für die Justierung des Laserstrahls, die vor jedem Experiment unbedingt überprüft werden muß, werden etwa auf Höhe des Probensaphirs Zielblenden aus Papier angebracht, auf denen man die Ausrichtung des Laserstrahls bei sehr schwacher Leistung durch die beginnende

Verkohlung des Papiers detektieren kann.

Bei ausgeschaltetem Laser ergibt sich zusätzlich eine optische Kontrollmöglichkeit des eingestellten Fokussierpunkts. Indem man auf die oben erwähnte optische Bank eine entsprechend reproduzierbare Halterung mit einem vom Laser an einem Punkt verfarbten Papierkarton anbringt, kann man diesen Brennfleck von oben her exakt längs der Strahlführungsrohrachse hindurch mit dem Auge beobachten.

### 3.3.2 Widerstands-Heizungsrezipient

Im oberen Teil der Meßapparatur wird die EMK-Zelle mit zwei Widerstandsheizungen aus Molybdän beheizt. Abbildung 3.3 zeigt diesen Ofenrezipienten mit eingebauter elektrochemischer Zelle.

Die größere der beiden Heizungen dient hauptsächlich der Beheizung des anodischen Teils der EMK-Zelle, also der Ca-Sn-Legierung und dem für die Zellendichtung bei hohen Temperaturen wichtigen Stahlzylinder oberhalb davon. Diese Heizwicklung ist weit genug entfernt vom Resonatorraum und kann deshalb über ein Wechselstromnetzteil betrieben werden. Geregelt wird diese aus Molybdändraht bifilar gewickelte Heizung über ein Thermoelement, das auf mittlerer Höhe zwischen den korundisolierten Heizdrähten ebenfalls in einer Korundkapillare platziert ist.

Die Hauptheizung wird mit mehreren Lagen eines genoppten Molybdänbleches umgeben, welches als Strahlblech fungiert. Der äußere Kühlmantel, bestehend aus zwei ineinander gesetzten Rohren aus nichtmagnetischem Edelstahl, wird mit einem schwachen Kühlwasserstrom auf Raumtemperatur gehalten. Im unteren Bereich verjüngt sich dieser Kühlmantel zu einem exakt auf die Vertiefung im Resonatoroberteil passenden Ring. Dieser Edelstahlring dichtet über einen Viton-O-Ring zwischen Cavity und Heizungsrezipient ab.

Aufwändiger muß die Zusatzheizung für den unteren Teil der EMK-Zelle konstruiert werden, wo sich  $\text{CaF}_2$ -Elektrolyt, Arbeitselektrode und ein Teil der Saphirhülse befinden. Sie ist notwendig, da ansonsten der Temperaturgradient innerhalb der elektrochemischen Zelle zu groß ausfallen würde. Die zusätzliche Heizwicklung befindet sich in geringer Entfernung vom eigentlichen Probenort. Um Wechselstromereinstreuungen in der Nähe der Cavity möglichst gering zu halten, wird diese Heizung mit Gleichstrom gespeist.

Ein ringförmiger Gleichstrom von 10 A zum Heizen würde ein zusätzliches Magnetfeld von 0.4 Gauss am Probenort bewirken und dann würde die Inhomogenität des Magnetfelds wachsen. Um dies zu vermeiden, wird der Heizstromkreis über 2 Halbschalen geführt, welche so gepolt sind, daß sich die Wirkung der zusätzlichen Magnetfelder am Probenort exakt gegenseitig kompensieren. Das Regelthermoelement der Zusatzheizung wird in einer Bohrung einer Doppelkapillare untergebracht, bei der sich durch die andere Bohrung der Heizstromdraht zieht. Damit wird die bestmögliche kurze Regelstrecke erreicht. Es zeigt sich, daß diese

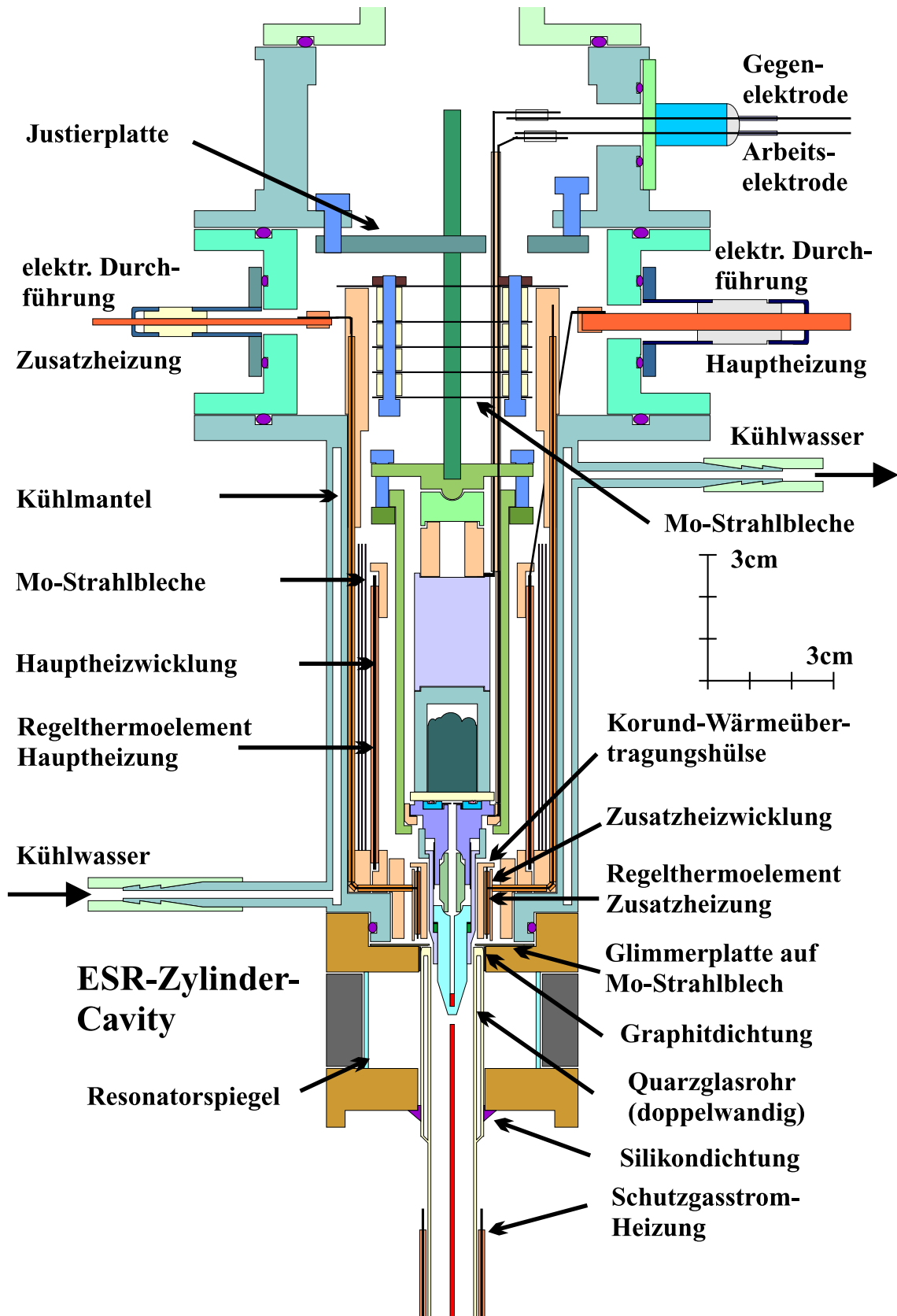


Abbildung 3.4: Widerstands-Heizungsrezipient und ESR-Cavity mit eingebauter elektrochemischer Zelle



Zusatzheizung sehr empfindlich auf Regelabweichungen und Veränderungen des Schutzgasstroms reagiert. Deshalb darf das Proportionalband des PID-Reglers nur sehr wenig geöffnet werden, um Oszillationen in der Heizungstemperatur zu vermeiden.

Um die Wärmeübertragung von der Zusatzheizung auf die Meßzelle zu optimieren, wird zwischen die Heizkapillaren und die Molybdänhülse der Arbeitselektrode eine paßgenaue Hülse aus Korund eingepaßt. Die Zusatzheizung ist vom äußeren Kühlmantel über einen Gasspalt getrennt, damit möglichst wenig Leistung von der Zusatzheizung auf den Außenmantel übertragen wird.

Zunächst wurde als Heizleiter für die Zusatzheizung Molybdändraht verwendet. Bei der hohen Belastung des Heizdrahts mit bis zu 300 W erwies sich dieses Metall aber zu unbeständig gegen das Durchbrennen, so daß im nächsten Versuch Tantaldraht mit höherem Schmelzpunkt Verwendung fand. Hier zeigte sich jedoch, daß eine bei Atmosphärendruck betriebene Heizung aus Tantaldraht sehr oxidationsempfindlich ist.

Zudem wird der Tantaldraht aufgrund von Oxidation und Rekristallisierung innerhalb kurzer Zeit sehr spröde und dies führt zwangsläufig zum Durchbrennen der Heizung innerhalb eines Hochtemperaturexperiments von 6 bis 8 Stunden. Auch sehr aufwändige Dichtungsmaßnahmen gegen das Eindringen von Sauerstoff in der gesamten Hochtemperaturanlage brachten keinen Erfolg. Schließlich führte eine Molybdän-Lanthan-Hochtemperatur-Legierung zum Erfolg. In diesem Metall vermindern die Zusätze an seltenen Erden die Neigung des Molybdäns zur Rekristallisation bei hohen Temperaturen. Damit konnte eine Heizung konstruiert werden, welche für die gesamten restlichen Hochtemperaturexperimente beständig war.

### 3.3.3 Schutzgasstrom und Abdichtung der Apparatur

Als Schutzgas wurde Schweißargon (93% Ar, 7% H<sub>2</sub>) verwendet, das mit einer Strömungsrate von etwa 0.3 l/min durch die Apparatur fließt. Der Wasserstoffanteil im Schutzgas erhöht dessen Wärmeleitfähigkeit, gleichzeitig wird dabei die Oxidation metallischer Bauteile vermindert. Der Zuleitung und dem Gasauslaß ist jeweils ein Strömungsgeschwindigkeitsregler vor bzw. nachgelagert, damit innerhalb der gesamten Anlage ein leichter Überdruck von etwa 200 mbar eingestellt werden kann. Dieser Überdruck wird zur Kontrolle von einer Druckmessdose angezeigt. Die Einstellung des Überdruckes erfordert eine sorgfältige Abdichtung aller Verbindungen zwischen den einzelnen Apparaturteilen wie Strahlführungsrohr, Quarzrohreinsatz und Heizungsrezipient. Dazu werden paßgenaue Viton-O-Ringe verwendet.

Da die Graphitdichtung zwischen Quarzrohreinsatz und Cavity-Öffnung nicht ausreichend dicht ist, wird der Cavity-Innenraum außerhalb des doppelwandigen Quarzglasrohrs mit hochreinem Argon (99.999%) gespült.

An der coulometrischen Zelle wird vor allem an den Außenteilen der Arbeitselektrode, also der Molybdänführungshülse und der Überwurfmutter aus Niob bzw. Ti-Al-Legierung eine

zunehmende Oxidation im Laufe der Meßzeit beobachtet. Der reduzierende Wasserstoff führt dazu, daß aus dem Korundmaterial der Wärmeübertragungshülse Aluminium herausgelöst wird, das die benachbarten Metallteile beschlägt und mit diesen Materialien legiert. Dies wurde mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Oberfläche der betreffenden Teile verifiziert. Ferner wurde dies durch eine separate Untersuchung der verwendeten Materialien durch Aufheizen im Schweißargonstrom in einem Goldofen bestätigt.

### 3.3.4 Pyrometrische Temperaturmessung und -aufzeichnung

Das Pyrometer wird exakt auf den durchbohrten Molybdänspiegel im Strahlführungsrohr justiert. Dies wird einerseits durch ein Durchblickvisier ermöglicht. Ferner wird durch Einstrahlung einer Lichtquelle konstanter Leistung von oben an der Position des Probensaphirs die elektronische Anzeige des Pyrometers auf maximalen Wert justiert.

Das Strahlungs-pyrometer erlaubt eine variable Einstellung des Emissionsfaktors von 10% bis 98%, es ist jedoch kein Quotientenpyrometer, das die Strahlungstemperatur absolut ermitteln kann. Da die genaue Emissivität des aufgeheizten Saphirs nicht bekannt ist und zudem die Reflexion am Molybdänspiegel und der Durchgang durch eine Quarzglasscheibe diesen Wert verändern, muß der Emissionsfaktor auf unabhängigem Wege kalibriert werden. Dies geschieht auf folgende Art: während der Aufheizphase des Experiments mißt das Pyrometer die Strahlungstemperatur des Saphirs mit periodisch wechselndem Emissionsfaktor von 15% bis 95%. Zur absoluten Temperaturkalibrierung dient der Schmelzübergang der MX-Probe im Innern des Saphirs, der sich deutlich in einer Anhebung des Minimums der Modekurve am Klystron bemerkbar macht. Mit dieser Methode läßt sich die Temperatur im Innern des Saphirs absolut auf etwa  $\pm 10$  K genau bestimmen, wie wiederholtes Aufheizen und Abkühlen der Probe ergeben haben. Der zugehörige Emissionsfaktor wurde zu etwa 0.3 - 0.4 bestimmt. Als Probentemperatur für die coulometrische Titration wird ein etwa 30 K höherer Wert gewählt. Die Messung bei umgerechnetem Emissionsfaktor erlaubt die Bestimmung der Temperatur absolut auf etwa 10 K genau, jedoch ist der relative Fehler der Strahlungstemperatur deutlich geringer und kann mit  $\pm 1$  K angegeben werden.

Das Pyrometer verfügt über eine serielle Schnittstelle nach dem Standard RS-232, so daß die Bedienung des Pyrometers vom Rechner aus über ein selbstgeschriebenes Terminalprogramm unter *Borland Pascal* auf einem DOS-Rechner erfolgen kann. Für die kontinuierliche Aufzeichnung der Pyromertemperatur als Funktion der Zeit mit periodisch wechselndem Emissionsfaktor wurde jedoch ein weiteres Programm entwickelt, das in der Programmiersprache C geschrieben und auf dem Linux-Betriebssystem eines Personal-Computers lauffähig ist.

## 3.4 Darstellung und Reinigung der Substanzen

### 3.4.1 Rekristallisation von KCl

KCl mit einer Reinheit von 99,999% wird im Hochvakuum in einem Glaskohlenstoff-Tiegel ausgeheizt, wobei zunächst durch Tempern bei 400 °C Restspuren an Wasser beseitigt werden und dann deutlich über den Schmelzpunkt des KCl von 759 °C erhitzt wird. Sodann wird auf einer sehr langsam verlaufenden Abkühlrampe von ca. 1,5 K / h das flüssige Salz abgekühlt, damit genügend Zeit für die Ausbildung großer Salzkristalle gewährleistet ist. Das auf diese Weise von inneren Verunreinigungen gereinigte Alkalihalogenid wird bis kurz vor seinem Einsatz in dieser grobkristallinen Form in der Handschuhbox gelagert.

Die Rekristallisation von NaCl (Schmelzpunkt 800 °C) erfolgt analog bei entsprechend höher eingestellten Temperaturen.

### 3.4.2 Herstellung der eutektischen Mischung KCl-NaCl (1:1)

Die Darstellung der untersuchten eutektischen Mischung  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{\text{eut}}$  im Molverhältnis von 1:1 wird durch Einwiegen der entsprechenden Reinsubstanzen und Vermörsern der beiden Feststoffe vorbereitet. Das Pulvergemisch wird dann in einer Quarzampulle unter Vakuum abgeschmolzen und dieses Röhrchen im Muffelofen deutlich über den höheren Schmelzpunkt des NaCl von 800 °C gebracht. Die Abkühlung des flüssigen Salzgemisches erfolgt ziemlich rasch durch Abschalten des zum Heizen verwendeten Widerstandsofen, so daß bei der eutektischen Temperatur von 659 °C (s. Phasendiagramm in Abbildung 3.5) ein mikrokristallines Gemisch mit der eutektischen Zusammensetzung entsteht.

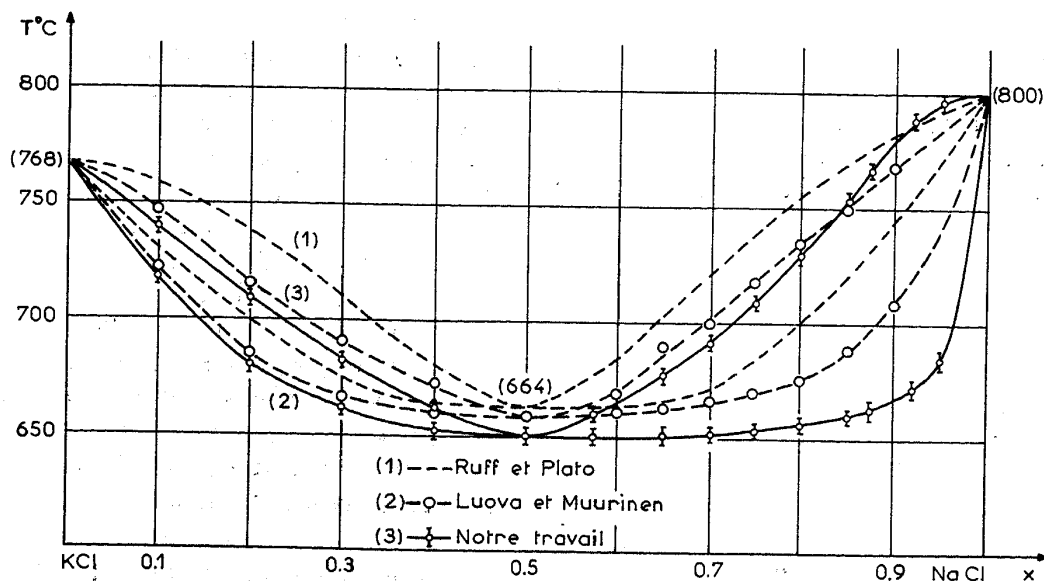


Abbildung 3.5: Phasendiagramm NaCl-KCl aus Nguyen-Ba-Chanh und Bastide (1968)

Zur Sicherstellung des eingestellten Molverhältnisses von 1:1 für jeden aliquoten Mengenteil der zur Messung verwendeten Probe, wird der erstarrte Quarzampulleninhalt nochmals gemörsert. Das entstandene feinkristalline Gemisch wird wegen der Gefahr der Aufnahme von Spuren von Wasser doppelt gesichert in einem Exsikkator in der Handschuhbox gelagert.

### 3.4.3 Darstellung des Doppelsalzes

Zur Erzeugung definierter Mengen Kalium auf elektrochemische Wege wird eine kaliumhaltige Hilfssubstanz auf Basis von Kaliumfluorid benötigt, die bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C in fester Phase vorliegt. Ferner muß gesichert sein, daß sich im Verlauf der coulometrischen Titration keine bei diesen Temperaturen flüssige Mischphase K-KF bildet, die das entstehende Kalium in Konkurrenz zu der flüssigen Alkalihalogenidprobe löst und somit die durch Stromintegration gewonnene Konzentrationsbestimmung nach oben hin verfälscht. Aus diesem Grund wird bei der Darstellung des sog. Doppelsalzes  $\text{KF} \cdot \text{CaF}_2$  (Schmelzpunkt bei 1068 °C, Ishaque (1952), s. Phasendiagramm in Abb. 3.6) ein Überschuß an  $\text{CaF}_2$  eingestellt.

Das aus zerbrochenen Plättchen bei der Elektrolytkristallherstellung anfallende  $\text{CaF}_2$  wird gemörsert und in einem Molverhältnis von etwa 3:2 mit ebenfalls gemörsertem KF in feinkristallinem Zustand vermennt. Wegen der starken Hygroskopie von KF wird dieser Vorgang in hochreiner Argonatmosphäre in der Handschuhbox durchgeführt.

Das feste Gemisch wird in einem Glas-kohlenstofftiegel im Hochfrequenzofen unter Hochvakuum zunächst langsam bis etwa 600 °C hochgeheizt, um Restspuren an Wasser zu beseitigen. Nach Abkühlung wird die Substanz unter Argonatmosphäre bis zur Schmelze bei ca. 1070°C langsam hochgeheizt. Die Temperatur wird noch solange weiter erhöht, bis das flüssige Gemisch transparent erscheint. Dabei wird bereits ein leichtes Abrauchen von KF beobachtet. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung dann schlagartig bei 1060 °C. Durch mehrmaliges Hochheizen wird eine noch bessere Vermischung der Substanzen in einem weißlich erstarrenden Schmelzkuchen erzielt.

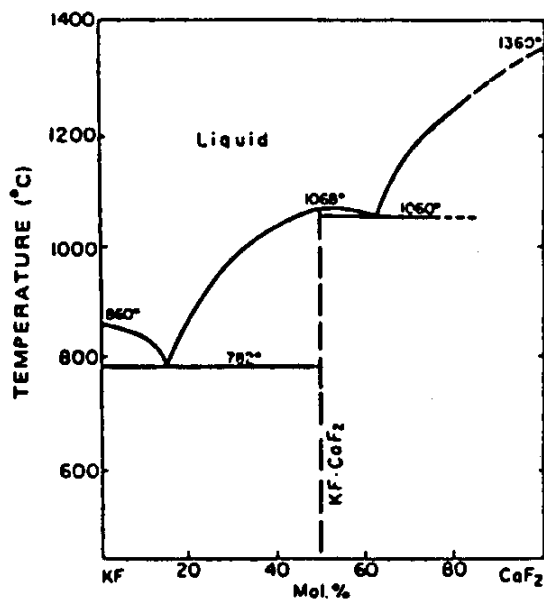


Abbildung 3.6: KF- $\text{CaF}_2$ -Phasendiagramm (nach Ishaque, 1952)

### 3.4.4 Vorbereitung des Festkörperelektrolyten $\text{CaF}_2$

Der zur Verbindung der elektrochemischen Halbzellen benötigte Festkörperelektrolyt aus  $\text{CaF}_2$  wird aus der gelieferten Zylinderform des Herstellers als kreisrundes Plättchen mit 20mm Durchmesser und 2-3 mm Dicke gespalten und sodann dessen Flächen mit hochfeinem Schmirgelpapier matt poliert. Dabei ist es notwendig, die Plättchen zwischenzeitlich unter Ethanol im Ultraschallbad von Schmirgelresten und  $\text{CaF}_2$ -Staub zu befreien.

Wenn die Kristallachse nicht exakt mit der Längsachse des Zylindermaterials zusammenfällt, erweist sich die Politur der  $\text{CaF}_2$ -Kristalle als äußerst schwierig. Es muß auf möglichst planparallele Politur des  $\text{CaF}_2$ -Plättchens geachtet werden, da sonst eine Abdichtung der beiden Halbkammern der elektrochemischen Zelle nicht mehr gewährleistet ist.

### 3.4.5 Herstellung der Referenzelektrode

Als Referenz- und Gegenelektrode bei der coulometrischen Titration dient eine flüssige Legierung  $\text{Ca}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}$ , bei der im Verlauf der Messung eine konstant kleine Ca-Aktivität von  $2 \cdot 10^{-7}$  bei 800 °C gegeben ist. Diese geringe Ca-Aktivität garantiert eine vernachlässigbar kleine elektronische Teilleitfähigkeit im  $\text{CaF}_2$ -Kristall bei dieser Temperatur (Egan 1985).

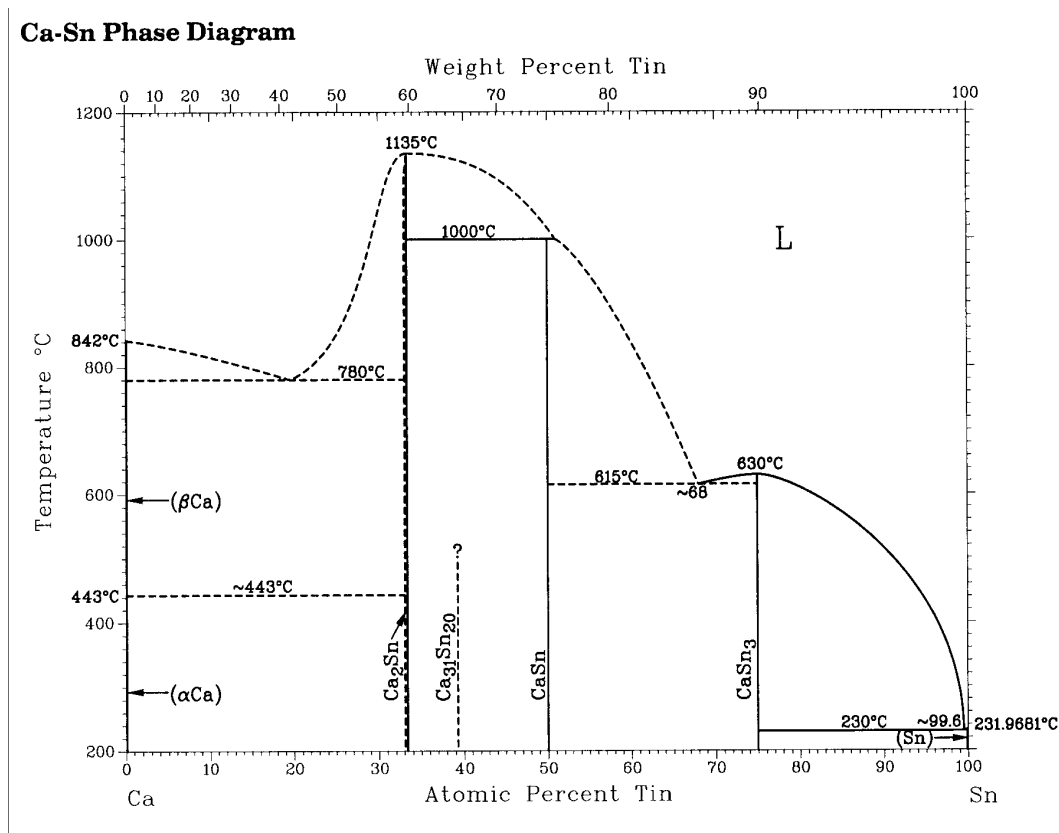


Abbildung 3.7: Phasendiagramm Ca-Sn (Massalski 1990)

Da die Reaktion von Calcium mit flüssigem Zinn äußerst heftig verläuft, wird zunächst ein

Überschuß an Zinn vorgelegt, und sodann in einem Molybdäntiegel bei Argonatmosphäre vorsichtig so lange aufgeheizt, bis eine exotherme Reaktion bei Temperaturen knapp oberhalb von 600 °C schlagartig einsetzt. Nach Abkühlung und Zugabe von weiterem Ca wird erneut bis zum Eintritt dieser Reaktion hochgeheizt, nach der letzten Zugabe wird zur gründlicheren Vermengung noch einmal deutlich über 900 °C erhitzt.

In einigen Fällen bildeten sich bei der Herstellung schwarze, nicht metallisch glänzende Legierungsbestandteile, die wahrscheinlich auf Bildung von  $\text{CaSn}$  und Ca-reicheren Verbindungen (s. Phasendiagramm in Abbildung 3.7) beruhen, obwohl bei der gewählten Darstellungsmethode stets eine zinnreiche Zusammensetzung gewählt wurde.

Die abgekühlte Legierung im Molybdäntiegel wird unter Feuchtigkeitsausschluß im Exsikkator gelagert und kurz vor ihrem Einsatz werden die Dichtflächen mit hochfeinem Schmirgelpapier und  $6\mu$ -Diamantpaste metallisch glänzend poliert. Die Befreiung des Elektrodenbehälters von Schmirgelpapier- bzw. Diamantpastenresten mit einem mit Ethanol getränkten Papiertuch hat möglichst ohne allzu große Kontaktaufnahme der Flüssigkeit mit der Legierungssubstanz zu erfolgen.

## 3.5 Durchführung einer Hochtemperaturmessung

### 3.5.1 Meßvorbereitung

Nachdem die elektrochemische Zelle wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben innerhalb einer Handschuhbox zusammengebaut wurde, wird sie nach dem Ausschleusen zügig mit den restlichen Bauteilen verschraubt. Dabei wird eine Gewindestange angebracht, die ihrerseits an eine Justierplatte fixiert wird und die am entsprechenden Aluminiumflansch für die Durchführung der Zuleitungen zur elektrochemischen Zelle hängt (s. Abbildung 3.3). Zwischen Zelle und Justierplatte befindet sich ein weiterer Stapel von Strahlblechen zur Reflexion der Wärmestrahlung nach unten. Der Kontakt zur elektrochemischen Zelle wird über die Durchführungen nach außen durch Verschraubung mit Lüsterklemmen hergestellt.

In einem Justiergestell wird durch Stellschrauben an der Justierplatte die Ausrichtung und Höhenposition der Zelle eingestellt. Sodann wird der Flansch mitsamt der Zelle Heizungsrezipienten vorsichtig eingesetzt. Die optimale Höhenposition des Probensaphirs läßt sich durch die Abstimmungsfrequenz des Klystron auf etwa 1 mm genau bestimmen.

Nach Abdichtung des Ofenrezipienten mit dem Gasauslass wird die Anlage sofort mit Schutzgas gespült. Die Kontaktflächen zwischen  $\text{CaF}_2$ -Kristall und Molybdänarbeits Elektrode bzw. Legierungstiegel können bei Raumtemperatur nicht vollständig abgedichtet sein.

Das Fluten mit Schutzgas wird vor der Messung über Nacht fortgesetzt; eine leichte Erwärmung des Gasstroms über die außen an den Quarzrohreinsatz aufgebrachten Widerstandsheizung soll bewirken, daß Restspuren von Wasser aus dem Inneren der Anlage entfernt werden.

### 3.5.2 Optimierung der Temperaturverteilung und Kalibrierung

Die Meßzelle wird zunächst über die beiden Widerstandsheizungen des Hochtemperaturrezipienten mit einer Rate von 420 K / h aufgeheizt. Dabei wird die Hauptheizung früher eingeschaltet, damit sie beim Aufheizvorgang die Hauptlast trägt, und die schwächere Zusatzheizung wird mit etwa 200 K Temperaturdifferenz nachgeführt.

Bei ca. 500 °C wird die Temperatur im Innern der Anlage zunächst auf ein konstantes Niveau gebracht. Sodann wird die Steuerspannung des Lasers langsam von einem Motorpotentiometer von 0,8 V beginnend linear mit der Zeit erhöht. Das Pyrometer beginnt zu diesem Zeitpunkt seine Aufzeichnung der Saphirtemperatur ab etwa 250 °C. Die beiden Widerstandsheizungen werden auf konstante Temperaturen etwa 80 K oberhalb des jeweiligen Alkalihalogenidschmelzpunkts gebracht, wobei die Hauptheizung eine um 10 - 20 K höhere Regeltemperatur hat. Der Schmelzübergang wird letztlich erst durch ein weiteres Aufdrehen der Laserleistung ausgelöst. Kalibrieren läßt sich die pyrometrisch erfaßte Temperatur über einen Anstieg des Modekurvendips bei konstanter Klystronabstimmung. Dabei beobachtet man, daß diese Verformung nicht plötzlich geschieht, sondern sich kontinuierlich über ein Temperaturintervall von 10 bis 20 K erstreckt. Dies entspricht einem Temperaturgradienten in Achsrichtung von etwa 8 K / mm innerhalb der Alkalihalogenidschmelze, der sich durch entsprechende Temperaturkalibrierexperimente mit in der Saphirbohrung eingelassenen Thermoelementen auf unterschiedlichen Höhen bestätigen ließ.

Auf mittlerer Höhe des Probensaphirs muß ein Temperaturminimum angenommen werden, da hier die Entfernung von der Zusatzheizung schon zu groß ist, während die Heizwirkung des Lasers sich verstärkt auf die unteren Bereiche des Saphirmaterials erstreckt. Dieses Minimum liegt ungefähr 20 K unterhalb der Temperatur der Saphirspitze. Die Temperatur im Bereich der Arbeitselektrode mit der Doppelsalzchamber ist hingegen etwa 50 K höher als in der Saphirspitze, da ansonsten der Schmelzpunkt von KCl mit dieser Apparatur nicht überschritten werden kann.

Während des Aufheizvorgangs werden kontinuierlich ESR-Spektren des Probensaphirs aufgenommen, die für die spätere Auswertung der Spindichte wichtig sind. Vor allem ist dabei die Aufnahme von Saphirspektren knapp unterhalb und oberhalb des MX-Schmelzpunktes von Bedeutung. Damit kann durch den relativen Vergleich der Intensitäten ein Maß gewonnen werden für den Güteverlust der Cavity infolge des Aufschmelzens des Salzes. Dadurch vergrößern sich die dielektrischen Verluste bei der Spektrenaufnahme. Die Klystroneinstellung wird nach letztmaligem Justieren anhand eines Saphirspektrums oberhalb des MX-Schmelzpunktes nicht mehr verändert.

### 3.5.3 Veränderung der Metallkonzentration durch coulometrische Titration

Nach Erreichen der Temperaturkonstanz und nach Einstellung einer Gleichgewichts-EMK der Zelle im Bereich +500 bis 1000 mV wird die Titration begonnen, indem der EMK-Wert der Zelle am Präzisionsspannungsgeber eingestellt wird und der Stromkreis über den elektrischen Schalter geschlossen wird (s. Abbildung 2.4). Der Titrationschritt wird eingeleitet, indem durch ein rasches Zurückdrehen die von außen angelegte Spannung um mehrere hundert mV abgesenkt wird. Sofort mißt man einen sprunghaften Anstieg des Titrationsstroms, der gleich darauf in einem etwa 1 Stunde andauernden Abklingverhalten zu niedrigeren Werten tendiert. Nach dieser Zeitspanne tritt praktisch keine Veränderung der Zellenspannung mehr auf und der Titrationsstrom erreicht fast den konstanten Wert des sog. Leckstroms in Abhängigkeit des angelegten Potentials. Durch Öffnen des Titrationsstromkreises wird die coulometrische Titration unterbrochen. Die nun freie Zellenspannung tendiert kurz nach der Abschaltung gegen einen konstanten Wert, der als Maß für momentan eingestellte EMK der Zelle dient und die Bestimmung der zutitrierten Metallkonzentration erlaubt.

Die coulometrische Titration wird auf diese Weise zu immer höheren Metallaktivitäten fortgesetzt, bis schließlich im Bereich negativer Spannungen ein Sättigungsverhalten des freien Spannungsverlaufs eintritt.

Danach wird versucht, durch Umkehrung der Spannung am Präzisionsspannungsgeber wieder kleinere Metallaktivitäten einzustellen (sog. Rücktitration), um ESR-Spektren bei bestimmten Konzentrationen entsprechend zu reproduzieren.

Bei einem Experiment am K-KCl System wurden schließlich auch höhere Kaliumkonzentrationen während der langsamen Abkühlung der Meßzelle erhalten, damit beim Erstarren von eingelagertem Kalium im Alkalihalogenid die ESR-Spektren der F-Zentren im Festkörper bei Hochtemperatur detektiert werden können. Es ergeben sich beim Erstarren deutlich breitere Spektren des M-MX-Signals. Diese Aufnahmen lassen sich jedoch nicht beliebig fortsetzen, da bei weiterer Abkühlung die Justierung des Klystrons zunehmend verloren geht.

### 3.5.4 Meßwertaufnahme und Datenspeicherung

Während der Titration und in den Titrationspausen werden fortwährend im zeitlichen Abstand von etwa 3 Minuten ESR-Spektren des M-MX-Signals aufgenommen und mit dem Rechnerzeitstempel auf dem Personal-Computer mit der Spektroskopiesoftware abgespeichert. Auch die Mikrowellenfrequenz und das Magnetfeld werden von diesem Rechner kontinuierlich als Funktion der Zeit mitgemessen.

Ein davon unabhängiger Rechner unter einem Linux-Betriebssystem erfaßt die übrigen wichtigen Meßgrößen wie die Pyrometertemperatur, die jeweiligen Strom- und Spannungswert-



ten der coulometrischen Titration und zusätzlich der Diodenstrom des Klystrons. Letzterer erweist sich als ziemlich empfindliches Maß für etwaige Abweichungen der optimalen Klystronabstimmung von der Ausgangslage, die beispielsweise durch Temperaturschwankungen verursacht wird. Alle vier Signale werden über die 4 am Personal-Computer vorgesehenen seriellen Schnittstellen eingelesen, und über in der Programmiersprache C erstellte Programme (Blücher 1999) als Funktion der Zeit erfaßt und jede Sekunde abgespeichert.

Die simultane Erfassung mehrerer Meßgrößen auf verschiedenen Rechnern erfordert eine zeitliche Synchronisation der Meßaufnahmekanäle über einen NTP-Server des Internets. Jede Minute werden die Datenkanäle über das Institutsnetzwerk auf einen anderen Digitalrechner zur Auswertung mittels einer gesicherten TCP/IP-Verbindung übertragen, wo sie umgehend in eine MySQL-Datenbank eingelesen werden. Eine eigens modifizierte Webserversoftware ( Apache mit PHP-Modul) erlaubt die Veranschaulichung der zeitlichen Verläufe der Meßgrößen von beliebigen Rechnern aus über die dort installierten WWW-Browser. Diese Datenbank dient auch für die spätere Auswertung als Datenquelle für die verschiedenen Auswerteskripte, die meist auf der Skriptsprache Perl basieren.

Zur Veranschaulichung der empfindlichen Korrelation der direkt erfaßten unterschiedlichen Meßgrößen sind in Abbildung 3.7 die pyrometrisch erfaßte Temperatur, der Diodenstrom als Qualitätsmaß für die Güte der Klystronabstimmung (eingestellter Wert bei der Justierung  $250 \mu\text{A}$ ) und die später ausgewerteten Halbwertsbreiten  $\Delta B_{pp}$  der ESR-Spektren einer Messung am K-KCl System aufgetragen. Man sieht, daß ein Abfall der Saphirtemperatur um etwa 10 K deutliche Streuungen in den ESR-Parametern erkennen läßt. Die Aufzeichnung des Klystron-Diodenstroms als Funktion der Zeit ist deshalb von beträchtlichem Wert für die kritische Überprüfung der aufgenommenen Spektren.

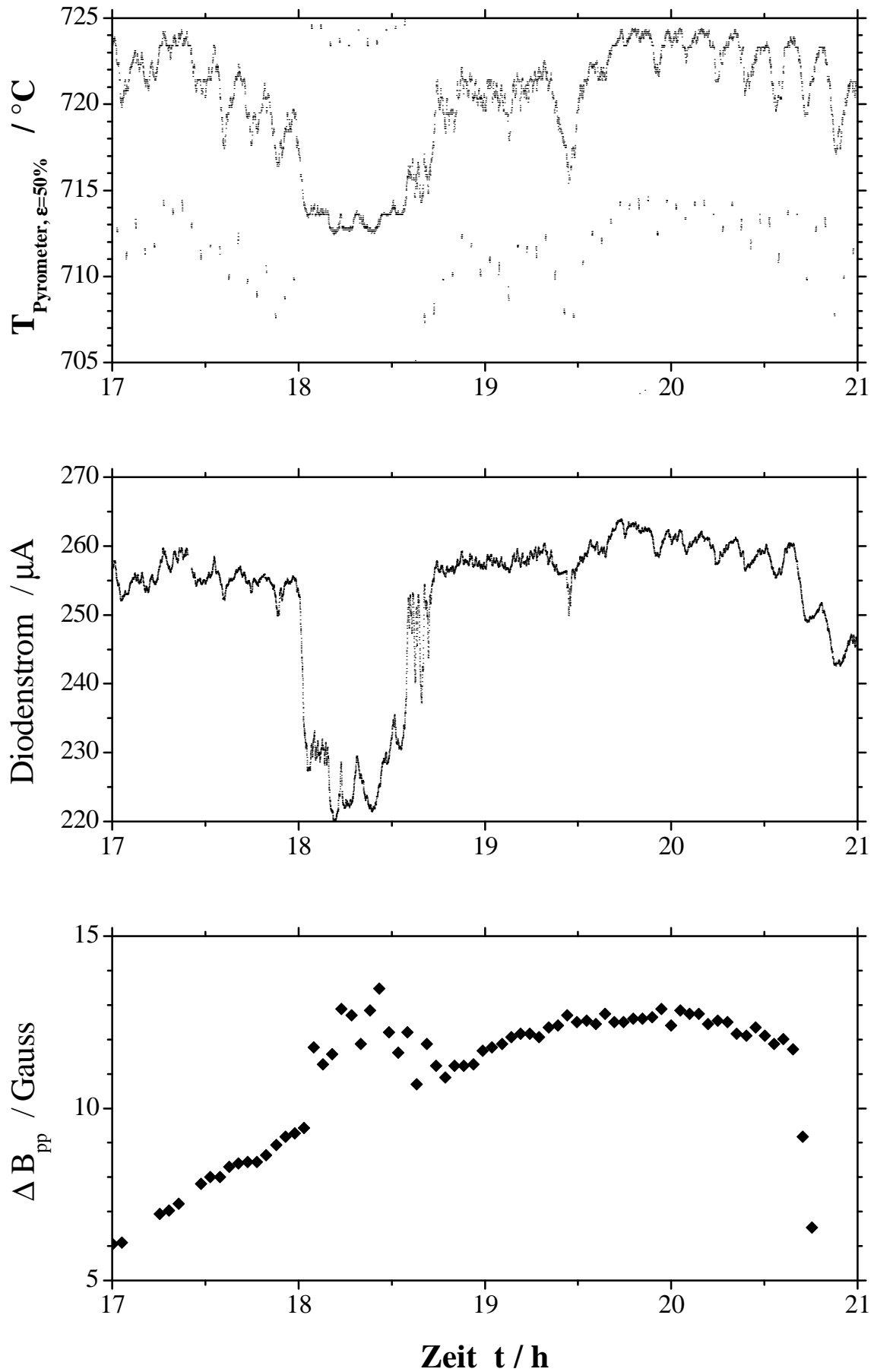


Abbildung 3.8: Unterschiedliche Meßkanäle als Funktion der Zeit während einer Hochtemperaturmessung am System K-KCl

# Kapitel 4

## Auswertung

### 4.1 Konzentrationsbestimmung

#### 4.1.1 Konzentrationbestimmung über die Metallaktivität aus Messungen der EMK

Während der Einstellung immer höherer Konzentrationen an Kalium in der Alkalihalogenidschmelze wird im Verlauf einer Messung die coulometrische Titration mehrfach unterbrochen, wobei die Kontakte zur äußeren Spannungsquelle kurzzeitig getrennt werden. Mit der Öffnung des Stromkreises ist sofort ein Spannungsabfall der EMK-Zelle zu früher eingestellten Werten verbunden. Dies weist darauf hin, daß selbst nach längerer Zeit ein von außen angelegtes Potential nicht dazu führt, daß sich ein elektrochemisches Gleichgewicht einstellt. Die freie Spannungsdrift der Zelle führt über einen Zeitraum von 5 bis 10 Minuten auch zu keinem konstanten Wert, sondern es wird eine fortwährende leichte Abnahme des Spannungswertes hin zum Potential einer kaliumverminderten Arbeitselektrode registriert.

Da zu Beginn einer Titrationspause die Spannung der elektrochemischen Zelle gegenüber dem zuvor von außen angelegten Potential sehr rasch abfällt und sich nach wenigen Minuten eine sehr viel langsamere Drift abzeichnet, erscheint es als geeignet, für deren zeitlichen Verlauf einen mathematischen Ausdruck mit zwei abklingenden Exponentialfunktionen und einer konstanten Basislinie anzusetzen.

$$U(t) = A_1 \exp(-k_1 ((t - t_0))) + A_2 \exp(-k_2 ((t - t_0))) + y_{02} \quad (4.1)$$

Da die Spannungswerte bei der Messung im 1- bzw. 10-Sekundentakt aufgezeichnet wurden, lassen sich die Parameter in Gleichung 4.1 mittels einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung relativ gut ermitteln und zugleich die Anwendbarkeit der obigen Anpassungsformel überprüfen. Es zeigt sich jedoch, daß mit zunehmender Anzahl der in die Ausgleichsrechnung einbezogenen Spannungswerte der Parameter  $y_{02}$  als Maß für die EMK der coulometrischen Zelle

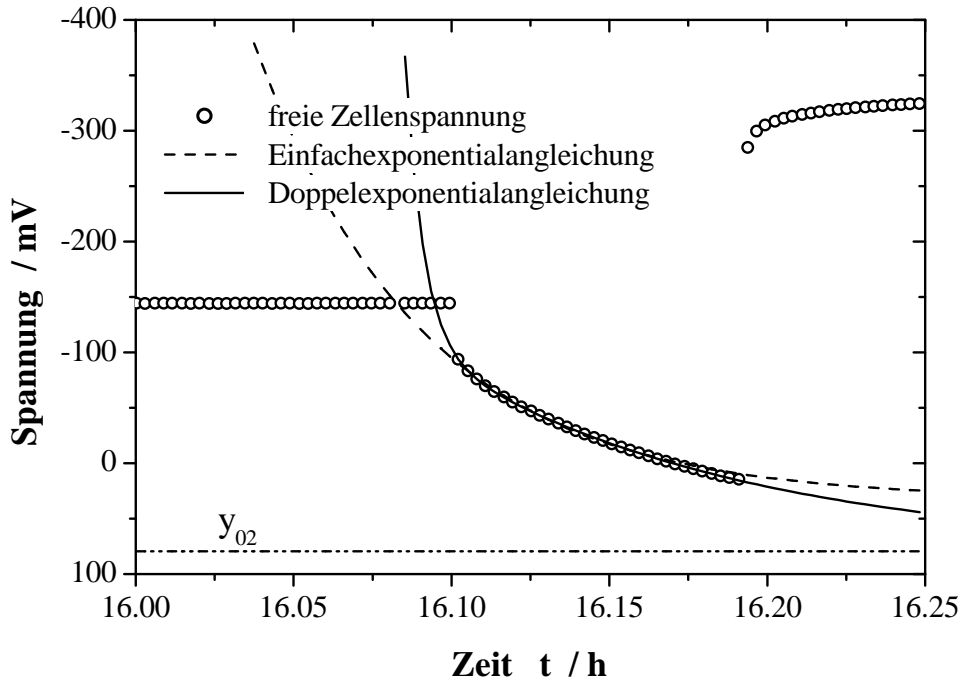


Abbildung 4.1: Bestimmung der EMK aus den Spannungs-Zeit-Verläufen während der coulometrischen Titrationspausen

immer weiter zu noch niedrigeren Werten driftet. Bei der Auswertung des Konzentrationsverlaufs während einer Messung wird deshalb darauf geachtet, daß das jeweilige Zeitfenster für die in die Ausgleichrechnung genommenen Werte für jede Titrierpause etwa gleich groß gewählt wird. Eine systematischen Verfälschung der so erhaltenen Werte für die EMK der Zelle bei einer bestimmten eingestellten Konzentration kann somit nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Aktivität des Kaliums in der elektrochemischen Zelle ist mit der hier angenähert ermittelten Gleichgewichts-EMK  $E$  über die Beziehung

$$a = \exp\left(\frac{-F(E - E_0)}{RT_{AE}}\right) \quad (4.2)$$

verknüpft, wobei für  $T_{AE}$  die Temperatur am Ort des  $\text{KF} \cdot \text{CaF}_2$  - Doppelsalzes einzusetzen ist, die mit angenommenen 1100 K um etwa 50 K höher liegt als die der Alkalihalogenidprobe. Demzufolge müßte aufgrund der niedrigeren Temperatur in der M-MX-Schmelze die Kaliumaktivität höher sein als am Erzeugungsort des Doppelsalzes. Die Annahme eines konstanten Partialdrucks über den ganzen Kathodenraum führt zu folgender Aktivitätskorrektur (Schindelbeck (1995))

$$a_K(T_{KCl}) = a_K(T_{DS}) \frac{p_K^\circ(T_{DS})}{p_K^\circ(T_{KCl})} \quad (4.3)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von reinem Kalium  $p_K^\circ$  beträgt (Achener u. a.

1968)

$$\log p_K^\circ(T)/Pa - \log p^\ominus = 2.5324 - \frac{4068.9}{T/K} + 0.4665 \log T/K \quad (4.4)$$

daraus folgt für das Verhältnis

$$\log \frac{p_K^\circ(T_{DS})}{p_K^\circ(T_{KCl})} = -\frac{4068.9}{1113} + 0.4665 \log(1113) + \frac{4068.9}{1063} - 0.4665 \log(1063) \quad (4.5)$$

$$= 0.181 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_K^\circ(T_{DS})}{p_K^\circ(T_{KCl})} \approx 1.5 \quad (4.6)$$

Diese Korrektur ist jedoch nur bei kleinen Partialdrücken von Kalium zulässig. Kaliumaktivitäten nahe dem Wert 1 erreichen beim KCl-Schmelzpunkt von 760°C bereits den Atmosphärendruck. Bei solch hohen Konzentrationen an Kalium in der Gasphase würde durch ein angenommenes Leck in der Meßzelle ein beträchtlicher Kaliumverlust stattfinden. Dies könnte unter anderem die Ursache für die Drift der Spannung innerhalb einer Titrationspause sein. Die experimentell zuletzt gefundene Drift der freien Zellenspannung auf -355 mV kann folglich nicht der EMK einer im elektrochemischen Gleichgewicht befindlichen Zelle gleichgesetzt werden. Der in der Literatur (Farcot 1984) zitierte  $E_0$ -Wert von -233 mV bei 800 °C führt mit dem Temperaturkoeffizienten  $\delta E^\ominus/\delta T = -0.081$  mV/K bei der Temperatur des Doppelsalzes von 840 °C lediglich zu einem um etwa 3 mV verminderten Wert.

Aus den EMK-Verläufen läßt sich für die K-KCl-Messung dennoch eine brauchbare Konzentrationskala aufzustellen. Anstelle des Literaturwerts wird ein  $E_0$  bestimmt, so daß die zuletzt gemessene Spannungsdrift von -355 mV einer Kaliumaktivität von 0.8 entspricht. Dabei resultiert ein  $E_0$ -Wert von -375 mV.

Für die Messung im eutektischen System  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  wurde eine solch drastische Abweichung des Parameters  $E_0$  von -230 mV nicht registriert, so daß hier als geeigneter Wert für die Anpassung der Aktivität ein Wert von -250 mV angesetzt wird. Für dieses untersuchte ternäre System  $M - (\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  ist jedoch kein Wert für  $E_0$  in der Literatur bekannt. Der entsprechende Wert für das K-KCl-System eignet sich nur bedingt bedingt für das eutektische System.

#### 4.1.2 Konzentrationsbestimmung aus Integration der Stromtransienten

Die direkte Integration des geflossenen Stroms durch die elektrochemische Zelle liefert eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Kaliumkonzentration innerhalb der Alkalihalogenid-Schmelze. Dabei muß man davon ausgehen, daß sämtliche geflossene Ladung in Kalium umgesetzt wird. Diese aus dem Doppelsalz gewonnene Stoffmenge an Alkalimetall löst sich nach dem Transport über die Gasphase vollständig in der Alkalihalogenid-Schmelze. Jedoch zeigt sich bei der Auswertung entsprechender Stromtransienten-Kurven aus verschiedenen K-KCl-Messungen, daß im Verlauf der Titration immer ein Vielfaches an elektrischer Ladung durch

die elektrochemische Zelle fließt, als zur Einstellung entsprechender Kaliumkonzentrationen notwendig ist.

Bei Veränderung des Werts der von außen angelegten Spannung in der coulometrischen Titrationsschaltung klingt der in den ersten Sekunden recht beträchtlich angewachsene Strom ziemlich rasch wieder ab, bis er nach circa. 1/2 bis 1 Stunde einen hinreichend konstanten Wert annimmt, der jedoch nicht Null beträgt. Dies deutet auf einen sogenannten *Leckstrom* hin. Der Anteil des Leckstroms nimmt mit steigender Metallaktivität zu in der Größenordnung  $10 \mu A$  pro angelegten 100 mV Titrationsspannung. Dieser zeitlich konstante Strombeitrag muß auf jeden Fall bei der Bestimmung der relevanten Ladung für die Kaliummenge durch die Stromintegration abgezogen werden.

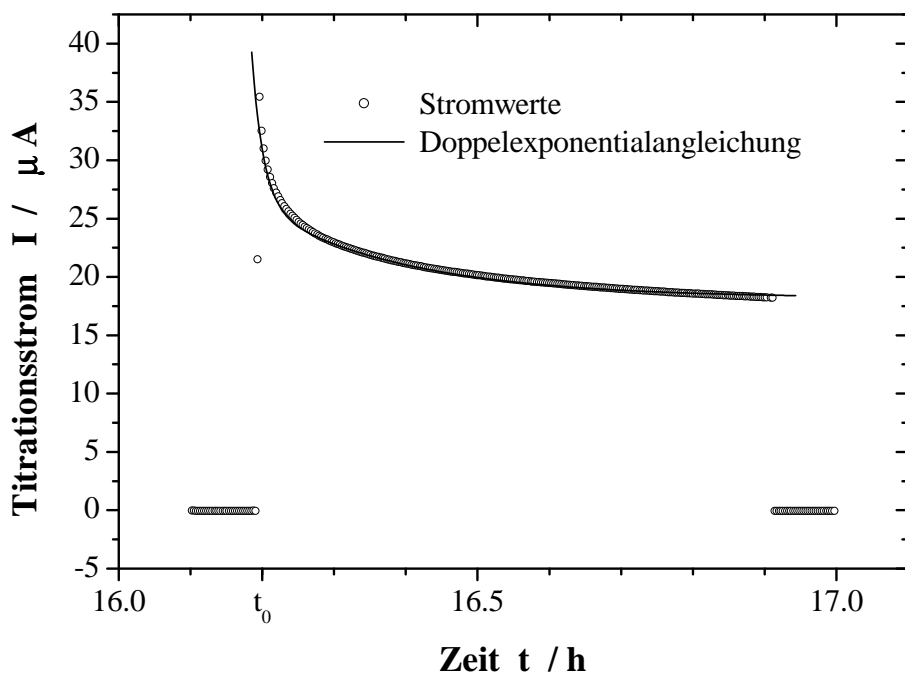


Abbildung 4.2: Stromintegration durch Angleichung an Doppelsexponentialfunktion

Der schnelle Abfall zu Beginn eines Titrationschrittes und die weniger starke Abnahme des Stroms nach einigen Minuten legen analog wie bei der EMK-Bestimmung im vorherigen Abschnitt eine Anpassungsformel für die Stromtransienten nahe, in welcher zwei exponentiell abklingende Terme auftreten und als konstante Basislinie der Parameter  $y_{02}$  den Leckstrom bezeichnet.

$$I(t) = A_1 \exp(-k_1(t - t_0)) + A_2 \exp(-k_2(t - t_0)) + y_{02} \quad (4.7)$$

Die Ladungsmenge für einen Titrationschritt erhält man durch Integration dieser Formel un-

ter Abzug des konstanten Term  $y_{02}$

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt = A_1 \left[ -\frac{\exp(-k_1(t-t_0))}{k_1} \right]_{t_0}^{t_1} + A_2 \left[ -\frac{\exp(-k_2(t-t_0))}{k_2} \right]_{t_0}^{t_1} \quad (4.8)$$

$$\approx \frac{A_1}{k_1} + \frac{A_2}{k_2} \quad \text{für hinreichend große } (t_1 - t_0) > 1/k_{1,2} . \quad (4.9)$$

Bei Aufaddierung der Strombeiträge der beiden exponentiell abfallenden Terme für jeden einzelnen Titrierschritt kommt eine brauchbare Kalium- Konzentrationsskala für die Messung am K-KCl-System heraus, die mit der durch EMK-Bestimmung ermittelten zunächst qualitativ übereinstimmt. Jedoch im quantitativen Vergleich fallen die durch die Stromintegration ermittelten Werte (bei vollständigem Abzug des  $y_{02}$ -Beitrags) bezüglich der erreichten höchsten Konzentration zu klein aus.

Mit dem aus der Ausgleichsrechnung gewonnenene Wert für  $y_{02}$  wird der Leckstrom sicherlich überschätzt, so daß ein zu großer Teil vom Titrationsstrom abgezogen wird. Eine Unsicherheit von  $10 \mu\text{V}$  in der Festlegung des Leckstromwertes (entsprechend einem Ablesefehler von  $1 \text{ mV}$  bei dem über  $100 \Omega$  abgegriffenen Spannungswertes für die Strommessung) führt über den Titrationszeitraum von 6 Stunden bereits zu einer Ladungsmenge, die etwa einer Konzentration von 5% an Kalium bezüglich der KCl-Einwaage entspricht.

Der Offset des Parameters  $y_{02}$  vom wahren Leckstrom für jeden Titrationsschritt wird kalibriert, indem man einen festen kleinen Bruchteil ( $\alpha = 0.01 - 0.10$ ) von dem in der Ausgleichsrechnung ermittelten Wert  $y_{02}$  abzieht, und somit ein Beitrag

$$\int_{t_0}^{t_1} (y_{02} - I_{\text{Leckstrom}}) dt = \alpha y_{02} (t_1 - t_0) \quad (4.10)$$

zusätzlich zur Titrationsladungsmenge hinzuaddiert werden muß. Dabei wird der Faktor  $\alpha$  so gewählt, daß die gesamte integrierte Ladungsmenge die Sättigungskonzentration ergibt, die die K-KCl-Mischung bei Erreichen des Zweiphasengebiets erreicht.

Die Auswertung der Strom- bzw. Spannungskurven des K-KCl-Experiments zeigt recht deutliche Unterschiede in den auf zwei unterschiedlichen Wegen ermittelten Konzentrationen. Für Konzentrationen  $x \leq 0.05$  ergibt sich ein relativer Fehler von  $\pm 50\%$ , bei  $x \approx 0.10$  sind Fehlerwerte von  $\pm 20\%$  anzunehmen.

Da zu Beginn der Titration aus dem Doppelsalz freigesetztes Kalium zuerst mit reduzierbaren Verunreinigungen in der Zelle reagiert, sich diese Menge an Kalium nicht in der MX-Schmelze löst und folglich auch nicht zum ESR-Signal beiträgt, sind in diesem Bereich die aus der Stromintegration erhaltenen Werte wohl zu hoch angesetzt. Die mit der EMK-Methode ermittelten Konzentrationen sind in diesem Bereich auch recht unsicher, da dort der Spannungsabfall in den Titrationspausen sich sehr rasch über mehrere  $100 \text{ mV}$  vollzieht und somit kein realistischer EMK-Wert resultiert. Die Konzentrationsbestimmungen fallen dort allesamt zu gering aus.

Bei mittleren Konzentrationen überschneiden sich die Werte beider Auswertemethoden. Bei hohen Konzentrationen liefert die EMK-Methode wegen der geringen Differenz der extrapolierten EMK zum  $E_0$ -Wert entsprechend unsichere Ergebnisse für die Aktivität und wegen des flachen Aktivitäts-Konzentrations-Verlauf überträgt sich dieser Fehler entsprechend stark auf den Konzentrationwert.

Da trotz immer höher angelegter Titrationsspannungen eine allmähliche Sättigung der ESR-Parameter (Spinsuszeptibilität, Halbwertsbreite) eintritt, kann man davon ausgehen, daß in diesem Stadium des Hochtemperaturexperiments in der K-KCl-Meßzelle bereits das Zweiphasengebiet erreicht ist. Dabei bildet sich eine kaliumreiche Phase, deren ESR-Signal aufgrund seiner großen Halbwertsbreite sich nicht detektieren läßt, und die koexistierende kaliumärmere Phase erfährt aufgrund des Hebelgesetzes keine Konzentrationsanhebung mehr. Dieser Punkt ist im Phasendiagramm bei der Temperatur  $T = 790^\circ\text{C}$  mit  $x \approx 0.15$  ausgewiesen, so daß hier die Konzentrationsskalen beider Auswerteverfahren verifiziert bzw. angeglichen werden können und somit beispielsweise der Anteil der Leckstromüberschätzung in  $y_{02}$  bestimmt werden kann.

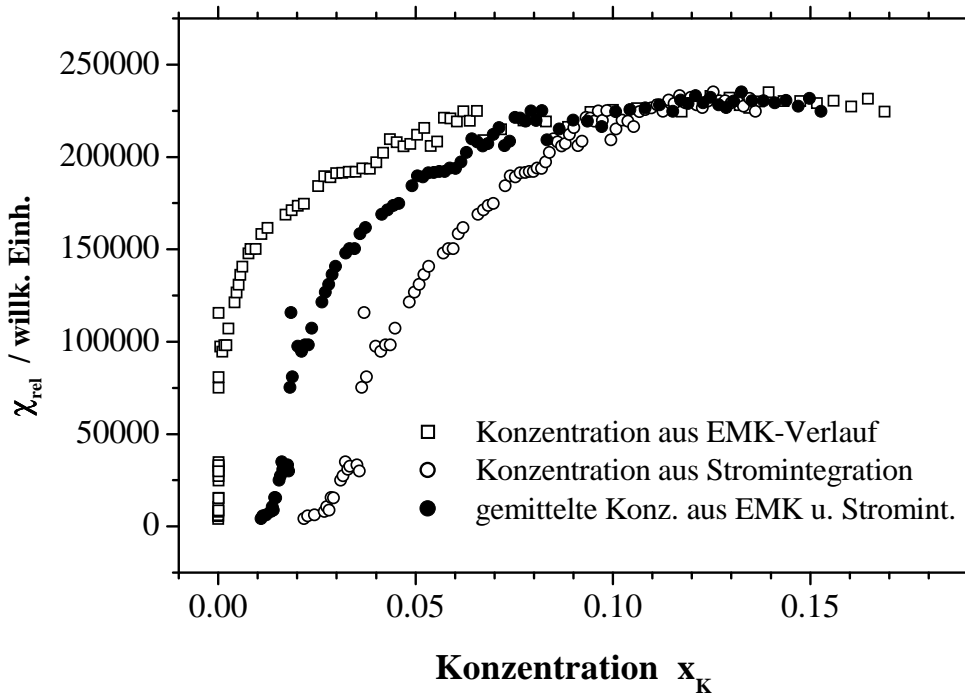


Abbildung 4.3: Vergleich der mit den EMK- und dem Titrationskurvenverlauf gewonnenen Konzentrationsskalen anhand der relativen Spinsuszeptibilität

Zusammenfassend sollen nun in Abbildung 4.3 die auf zwei unterschiedlichen Wegen ermittelten Werte für die Metallkonzentration innerhalb der K-KCl-Schmelze an einem stark sich mit der Konzentration verändernden Parameter veranschaulicht werden. Am besten eig-



net sich dazu das relative Maß für die Spinsuszeptibilität, welches sich aus dem Produkt aus Amplitude und Halbwertsbreite im Quadrat errechnet.

Man sieht in dieser Auftragung sehr deutlich, daß die durch die Stromintegration gewonnenen Konzentrationen zunächst weit über denen mit der EMK-Methode ausgewerteten liegen. Ab  $x_K \approx 0.05$  ergeben sich jedoch etwa gleiche Werte für die Konzentrationsbestimmung nach beiden Verfahren. Für  $x \geq 0.10$  erfährt der hier aufgetragenen ESR-Parameter der unkorrigierten relativen Spinsuszeptibilität jedoch nur noch wenig Änderung.

Für die späteren Auftragungen der verschiedenen ESR-Parameter als Funktion der Konzentration bietet sich an, das arithmetische Mittel aus den auf zwei unterschiedlichen Methoden ermittelten Konzentrationen zu bilden. Die Unsicherheit in der Konzentrationsangabe ist beträchtlich und in derselben Größenordnung wie in der vorangegangenen Arbeit (Schindelbeck 1995).

## 4.2 Kurvenanpassung der ESR-Spektren

### 4.2.1 Lorentzianpassung der M-MX-Spektren

Die gemessenen ESR-Spektren für die geschmolzenen Alkalimetall-Alkalihalogenid-Mischungen weisen alle eine charakteristische Asymmetrie auf, was darauf hindeutet, daß sowohl ein bezüglich des Nulldurchgangs antisymmetrischer Absorptions- als auch ein symmetrischer Dispersionsanteil an der Formgebung des Signals beteiligt sind.

Die Spektren lassen sich sehr gut mit einer entsprechend gewichteten Summe aus Absorptions- und Dispersionsanteil *eines* Lorentzoszillators angleichen.

Dies geschieht für jedes einzeln gemessene M-MX-Spektrum mit der Anpassungsformel

$$y(x) := \frac{dP}{dB} \quad \text{mit} \quad x = B \quad (4.11)$$

$$y(x) = \underbrace{a_1 \frac{(x - p_3)}{(1 + a_2 (x - p_3)^2)^2}}_{\text{absorptiv}} + \underbrace{p_5 \frac{1 - a_2 (x - p_3)^2}{(1 + a_2 (x - p_3)^2)^2}}_{\text{dispersiv}} + p_4 \quad (4.12)$$

$$\text{wobei} \quad a_2 = \frac{1}{p_2^2} \quad \text{und} \quad a_1 = -2p_1 a_2 \quad (4.13)$$

Für den nichtdispersiven Fall ( $p_5 = 0$ ) erhält man die Extrema von  $dP/dB$  durch Nullsetzen der Ableitung  $dy/dx$

$$\frac{dy}{dx} = a_1 \frac{(1 + a_2 (x - p_3)^2)^2 - 4(x - p_3)(1 + a_2 (x - p_3)^2)a_2(x - p_3)}{(1 + a_2 (x - p_3)^2)^4} \quad (4.14)$$

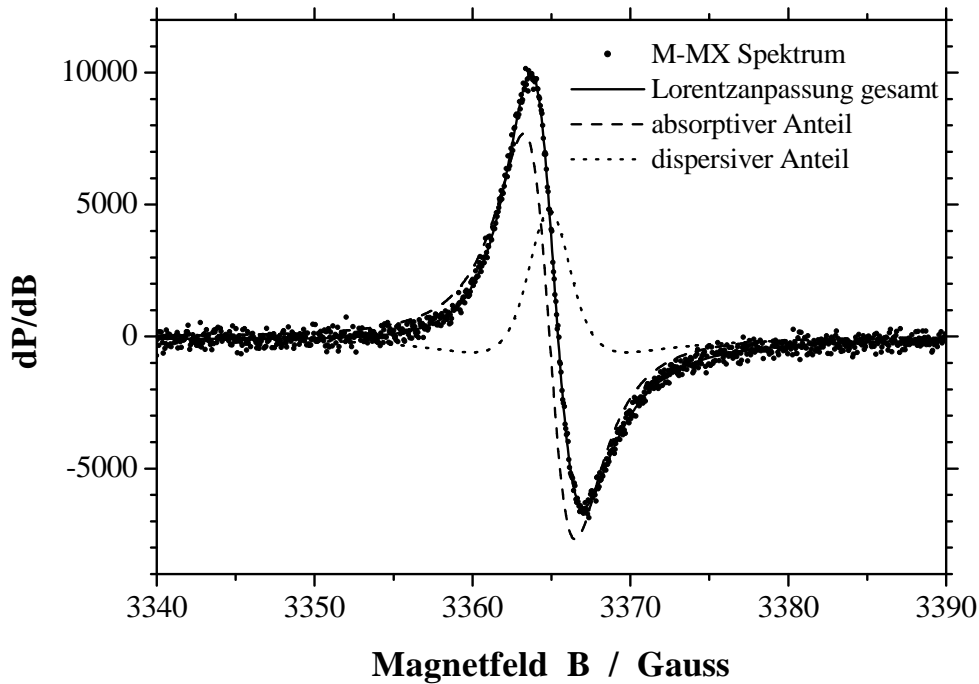


Abbildung 4.4: Aufteilung des M-MX-Meßspektrums in den absorptiven und dispersiven Anteil eines Lorentzoszillators

$$\frac{dy}{dx} = 0 \implies 1 + a_2 (x - p_3)^2 - 4a_2 (x - p_3)^2 = 0 \quad (4.15)$$

$$\implies \frac{1}{3} = a_2 (x - p_3)^2 \implies x = p_3 \pm \frac{1}{\sqrt{3a_2}} = p_3 \pm \frac{p_2}{\sqrt{3}} \quad (4.16)$$

$$(4.17)$$

$$\text{Halbwertsbreite } \Delta B_{pp} = p_3 + \frac{p_2}{\sqrt{3}} - \left( p_3 - \frac{p_2}{\sqrt{3}} \right) = \frac{2}{3} \sqrt{3} p_2 \approx 1.1547 p_2 \quad (4.18)$$

Die *Amplitude* des angeglichenen Meßspektrums im nichtdispersiven Fall beträgt somit

$$y \left( p_3 - \frac{p_2}{\sqrt{3}} \right) = a_1 \frac{\left( p_3 - \frac{p_2}{\sqrt{3}} - p_3 \right)}{\left( 1 + a_2 \left( p_3 - \frac{p_2}{\sqrt{3}} - p_3 \right)^2 \right)^2} \quad (4.19)$$

$$= \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{p_1}{p_2} \approx 1.5396 \frac{p_1}{p_2} \quad (4.20)$$

Um einen Ausdruck zu erhalten, der *proportional* zur statischen Spinsuszeptibilität ist, muß man die Fläche unter dem integrierten ESR-Signal bestimmen, folglich also  $y(x)$  doppelt integrieren.

Die erste Integration des absorptiven Anteils des abgeleiteten Lorentzoszillators liefert die Lorentzfunktion

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} y(x) dx = a_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x - p_3}{\left( 1 + \frac{1}{p_2^2} (x - p_3)^2 \right)^2} dx \quad (4.21)$$

$$= a_1 p_2^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{z}{(p_2^2 + z^2)^2} dz \quad \text{mit } z = x - p_3 \quad (4.22)$$

$$= p_1 \frac{p_2^2}{p_2^2 + z^2} \quad (4.23)$$

Die sich daran anschließende nochmalige Integration läßt sich analytisch berechnen zu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(z) dz = p_1 p_2^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{p_2^2 + z^2} dz = p_1 p_2^2 \left[ \frac{1}{p_2} \arctan \frac{z}{p_2} \right]_{-\infty}^{+\infty} \quad (4.24)$$

$$= \pi p_1 p_2 \quad (4.25)$$

Die Spinsuszeptibilität ist somit proportional dem Produkt aus Amplitude ( $\propto p_1/p_2$ ) und dem Quadrat der Halbwertsbreite ( $\propto p_2$ ). Zum Vergleich der Suszeptibilitäten der M-MX-Mischungen untereinander eignet sich somit die Auftragung des Produkts der angeglichenen Spektrenparametern  $p_1$  und  $p_2$ . Für spätere Auftragungen soll deshalb als relatives Maß für die Spinsuszeptibilität das Produkt aus diesen beiden Parametern definiert werden:

$$\text{M-MX-Spektren: } \boxed{\chi / LE := p_1 p_2} \quad \text{aus der Lorentz Anpassung} \quad (4.26)$$

#### 4.2.2 Gaußanpassung der Saphir- bzw. CuSO<sub>4</sub>-Spektren

Die zur Kalibrierung für die absoluten M-MX-Spinsuszeptibilitäten herangezogenen Saphir- bzw. CuSO<sub>4</sub>-Spektren unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den asymmetrischen M-MX-Signalen. Es läßt sich bei diesen viel breiteren ESR Spektren (15-20 Gauss beim Saphir bzw. 200 Gauss bei CuSO<sub>4</sub>) keine nennenswerte Asymmetrie erkennen, weshalb eine Lorentz Anpassung mit Dispersionsanteil zu elaboriert erscheint. Überdies führt dies bei stark verrauschten Spektren (wie beispielsweise den Saphirspektren bei hohen Temperaturen) auch zu stark streuenden Resultaten. Die größere Halbwertsbreite deutet auf einen anderen Verbreiterungsmechanismus hin. Die Annahme der homogenen Linienverbreiterung durch *einen* gedämpften Lorentzoszillator wird der inhomogenen Linienverbreiterung mit Gaussprofil weichen, wie sie in Festkörperspektren von paramagnetischen Verunreinigungen im Saphir häufig gefunden werden (Seidel und Wolf 1968).

Da die Spins im Saphirmaterial je nach Ortslage unterschiedliche  $B_0$ -Feldstärken erfahren, geht man in erster Näherung von einer Gaussverteilung dieser lokalen Feldstärke um ein gemitteltes  $B_0$  im Saphirprobenvolumen aus. Dies erklärt das experimentell gefundene Profil der Saphirspektren  $y(x) = dP/dB$  (wiederum  $x = B$ ) als abgeleitete einfache Gausskurve:

$$y(x) := -\frac{p_1 \sqrt{e}}{p_2} (x - p_3) \exp\left(-\frac{(x - p_3)^2}{2p_2^2}\right) + p_4 \quad (4.27)$$

Die Gauss-Parameter wurden dabei so gewählt, daß  $p_1$  gleich der Amplitude des aufgenommenen ESR-Signals ist und  $2p_2$  dem Wert für die  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite entspricht. Man bestätigt

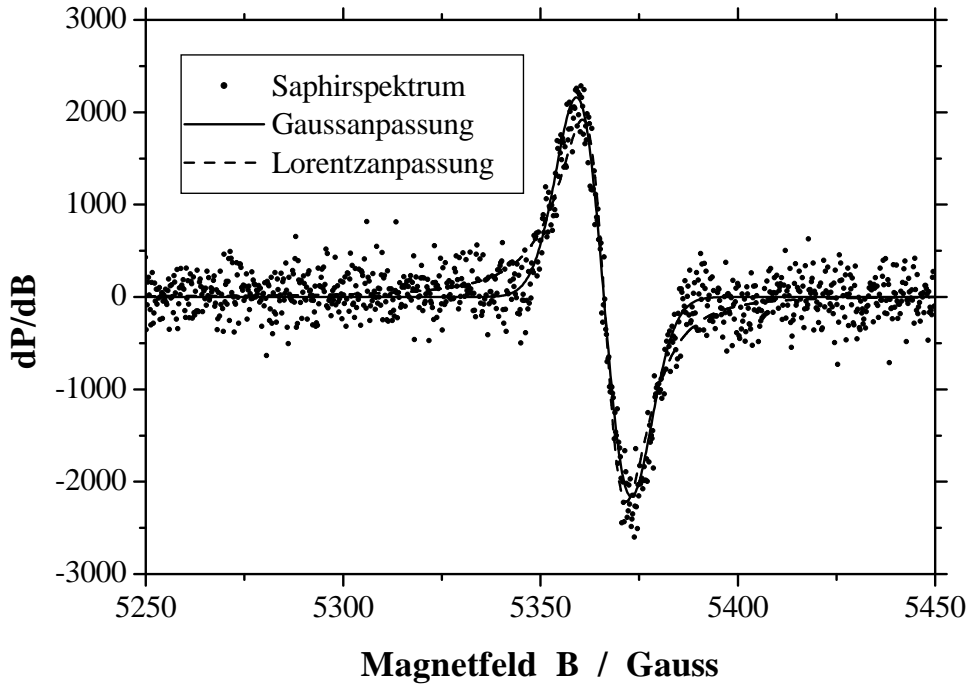


Abbildung 4.5: Vergleichende Gauss- und Lorentz-anpassung des Saphireignals

dies durch Berechnung der Extremwerte dieser Funktion:

$$y(z) = -\frac{p_1\sqrt{e}}{p_2} z \exp\left(-\frac{1}{2p_2^2}z^2\right) + p_4 \quad \text{mit } z = x - p_3 \quad (4.28)$$

$$\frac{dy}{dx} \propto \left(\frac{z^2}{p_2^2} - 1\right) \exp\left(-\frac{z^2}{2p_2^2}\right) \quad (4.29)$$

$$\frac{dy}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{z^2}{p_2^2} - 1 = 0 \Rightarrow x_{1/2} = p_3 \pm p_2 \quad (4.30)$$

$$y(p_3 - p_2) = -\frac{p_1\sqrt{e}}{p_2} (-p_2) \exp(-1/2) = p_1 \quad (4.31)$$

Unter Ausnutzung der Kettenregel erhält man für das integrierte Absorptionssignal  $P(x)$  die Gausskurve

$$y(x) = \frac{p_1\sqrt{e}}{p_2} p_2^2 \left(-\frac{x - p_3}{p_2^2} \exp\left(-\frac{(x - p_3)^2}{2p_2^2}\right)\right) \quad (4.32)$$

$$= p_1 p_2 \sqrt{e} \frac{d}{dx} \left(\exp\left(-\frac{(x - p_3)^2}{2p_2^2}\right)\right) \quad (4.33)$$

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} y(x) dx = p_1 p_2 \sqrt{e} \exp\left(-\frac{(x - p_3)^2}{2p_2^2}\right) \quad (4.34)$$

die nochmalige Integration führt auf

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = p_1 p_2 \sqrt{e} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\left(\frac{1}{\sqrt{2} p_2}\right)^2 (x - p_3)^2\right) \quad (4.35)$$

$$= p_1 p_2^2 \sqrt{e} 2\pi \approx 4.132 p_1 p_2^2 \quad (4.36)$$

Auch hier ergibt sich wieder das Produkt aus Amplitude ( $= p_1$ ) und Quadrat der Halbwertsbreite ( $p_2 = 1/2\Delta B_{pp}$ ) als relatives Maß für die Spinsuszeptibilität im Vergleich der Saphirspektren untereinander.

$$\text{Saphir/CuSO}_4\text{-Spektren: } \boxed{\chi / GE := p_1 p_2^2} \quad \text{aus der Gaussanpassung} \quad (4.37)$$

In Abbildung 4.5 ist die Gauss- und zum Vergleich die Lorentzanpassung eines typischen Saphirspektrums veranschaulicht.

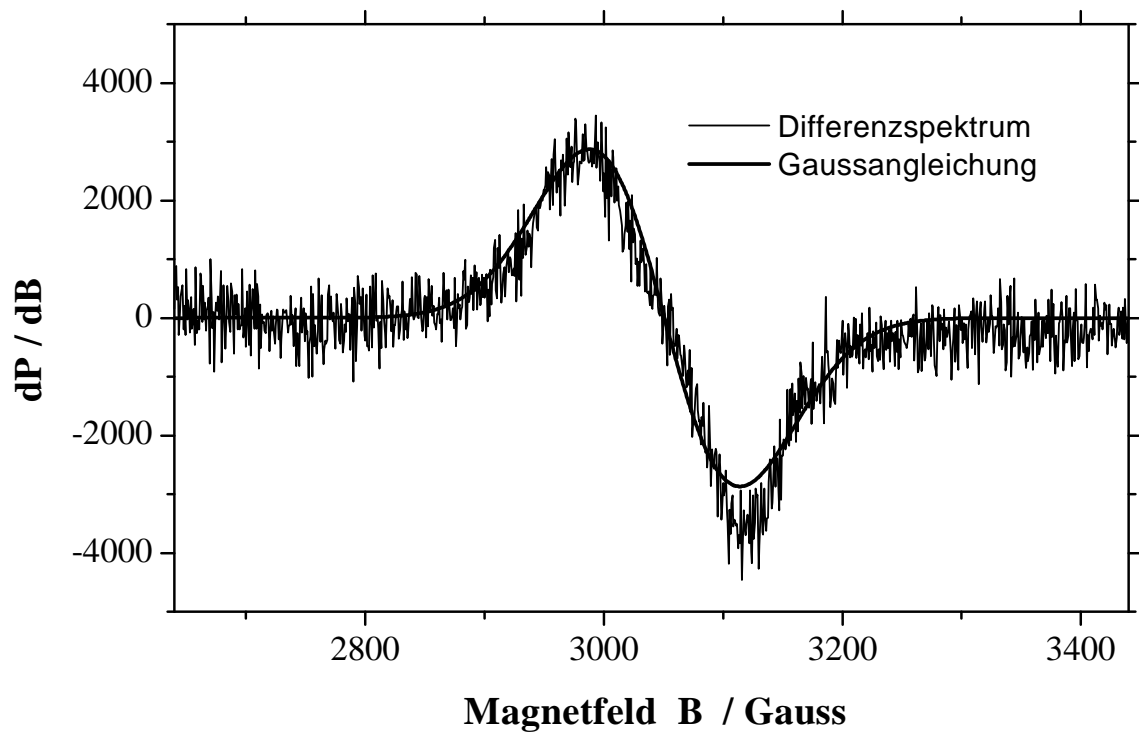
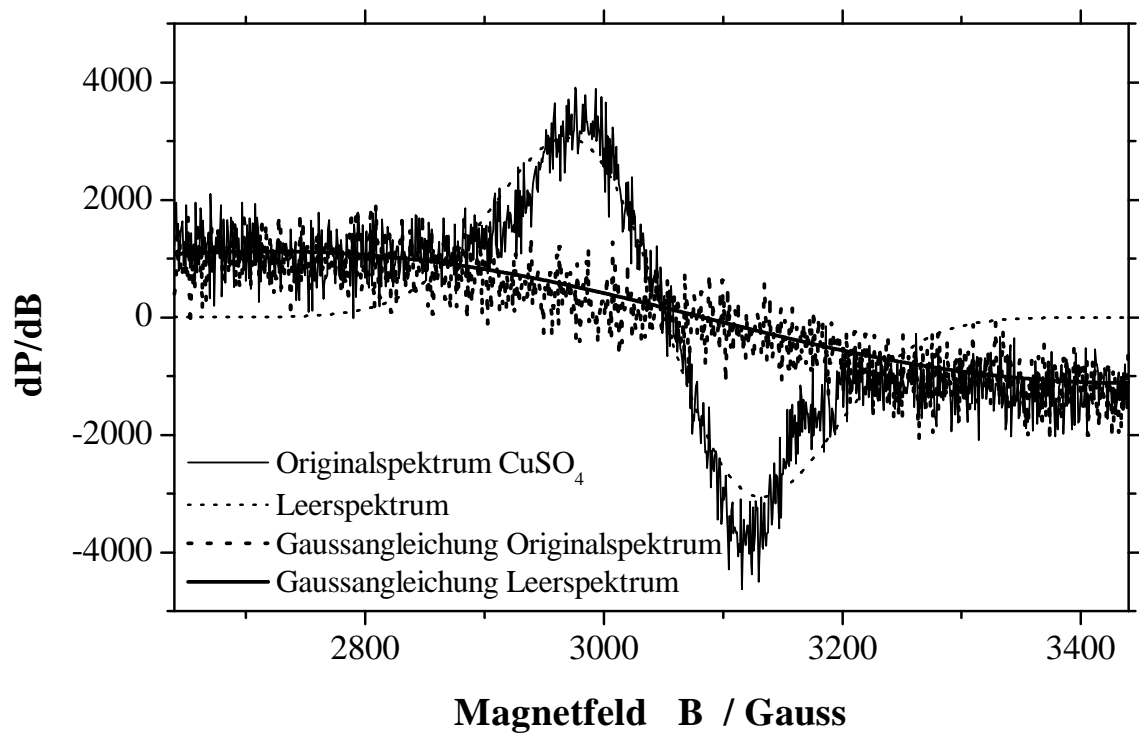
### 4.2.3 Grundlinienkorrektur der CuSO<sub>4</sub>-Spektren

Wegen der großen Halbwertsbreite der CuSO<sub>4</sub>-Spektren läßt sich bei deren Aufnahme bereits die unterschiedliche Empfindlichkeit der ESR-Cavity bei unterschiedlichen  $B_0$ -Magnetfeldstärken registrieren. Zu höher werdendem Magnetfeld driftet die Untergrundlinie kontinuierlich zu niedrigeren Ordinatenwerten (s. Abbildung 4.6 a)). Deshalb wurde bei der kombinierten Aufnahme von CuSO<sub>4</sub>- und Saphirspektren im Magnetfeld-Sweepbereich der CuSO<sub>4</sub>-Resonanz zusätzlich ein Untergrundspektrum desselben Saphirs aufgenommen, bei dem vorher die Quarzkapillare mit der CuSO<sub>4</sub>-Kalibrierprobe aus der Innenbohrung entfernt wurde. Von dem experimentell aufgenommenen CuSO<sub>4</sub>-Spektrum wird vor der weiteren Auswertung nun zunächst die Ausgleichskurve des Leerspektrums abgezogen. Eine direkte Subtraktion der Spektren würde das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor 2 verstärken. Sodann wird das erhaltene Differenzspektrum erneut einer Gaussgleichung unterzogen (s. Abbildung 4.6 b)). Bei dieser Auswertung zeigt sich, daß der aus dem Differenzspektrum resultierende Wert für die relative Spinsuszeptibilität gegenüber der Auswertung des Originalspektrums etwa um den Faktor 2 geringer ist, somit diese Korrektur sich als notwendig erweist. Nach der Grundlinienkorrektur verläuft die angegliche Gausskurve auch wieder innerhalb des Meßspektrum-Rauschens.

## 4.3 Bestimmung der Halbwertsbreite und des A/B-Verhältnisses

Die Ausgleichsparameter für die Lorentzanpassungen der M-MX-Spektren erlauben eine eindeutige Festlegung der Spektrenparameter  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite und des A/B-Verhältnisses, dem Quotienten aus Maximum zu Minimum der Ableitung des Absorptionsspektrums.

Auf die analytische Ableitung der Formel für den Lorentzoszillator mit Absorptions- und Dispersionsanteil wird jedoch verzichtet, da mit Hilfe eines einfachen Programms, das die Ausgleichskurve innerhalb der Magnetfeld-Sweepbreite berechnet und eine Minimum-Maximum-Suche durchführt, diese Parameter mit hinreichender Genauigkeit und ausreichend schnell gefunden werden können.

Abbildung 4.6: Untergrundkorrektur der  $\text{CuSO}_4$ -Spektren

Es zeigt sich bei den asymmetrischen Spektren, daß die  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite sich nicht ausschließlich aus dem Angleichungsparameter  $p_2$  in Gleichung 4.2 bestimmt, sondern dieser Spektrenparameter auch vom dispersiven Anteil des Spektrums abhängt.

## 4.4 Berechnung des g-Faktors

Bei der Berechnung des g-Faktors der ESR-Resonanz wird nur der absorptive Anteil des M-MX-Spektrums berücksichtigt. Somit repräsentiert der Ausgleichsparameter  $p_3$  in Gleichung 4.8 den wahren Nulldurchgang der M-MX-Resonanz bei Ausschaltung des dispersiven Anteils. Würde man die Nullstelle bei der Gesamtausgleichskurve bestimmen, würde ein entsprechend höherer Magnetfeldwert einen leicht geringeren g-Faktor ergeben.

Zur exakten Ermittlung des g-Faktors muss simultan während der Spektrenaufnahme die Mikrowellenfrequenz  $\omega$  zeitabhängig gemessen werden und über die Aufnahmezeit von ca. 3 Minuten entsprechend gemittelt werden. Dabei zeigt sich, daß der relative Fehler bezüglich der Mittelung der Mikrowellenfrequenz geringer ausfällt als der entsprechende Fehler in der Bestimmung des Nulldurchgangs. Jedoch dürfen solche experimentell gemessenen Schwankungen der Mikrowellenfrequenz nicht direkt quantitativ mit dem numerisch ermittelten Fehler bei der Lorentz-Ausgleichsrechnung verglichen werden.

Um den g-Faktor absolut zu kalibrieren, wird in einer zusätzlichen Messung das Spektrum von DPPH (Diphenyl-pikryl-hydrazil) im Meßsaphir am Ort der M-MX-Probe aufgenommen, sowohl in fester als auch in Ethanol gelöster Form. Damit läßt sich nun über die Beziehung

$$g_{M-MX} = g_{DPPH} \frac{\omega_{M-MX}}{\omega_{DPPH}} \frac{B_{DPPH}}{B_{M-MX}} \quad (4.38)$$

mit dem aus der Literatur (Frait und Gemperle 1977) bekannten Wert für DPPH mit  $g = 2.0036$  der g-Faktor des M-MX-Signals errechnen.

Bei der Auswertung der DPPH-Spektren bei unterschiedlichen Höhenpositionen des Saphirs innerhalb der ESR-Cavity und damit auch unterschiedlichen Lagen bezüglich des Zentrums der Polschuhe des ESR-Magneten zeigt sich, daß sich der Kalibrierfaktor  $B_{DPPH}/\omega_{DPPH}$  leicht als Funktion des Probenorts ändert. Dies liegt daran, daß die Feldstärke im Zentrum der Polschuhe nicht ausreichend homogen ist, so daß Verschiebungen der Meßprobe selbst um wenige Millimeter zu reproduzierbaren Veränderungen der zur Kalibrierung benötigten Faktoren führen. In Abbildung 4.7 ist der Trend der Abstimmungs-Mikrowellenfrequenz und des Kalibrierfaktors  $B_{DPPH}/\omega_{DPPH}$  als Funktion der Höhenposition der Saphirküvette dargestellt.

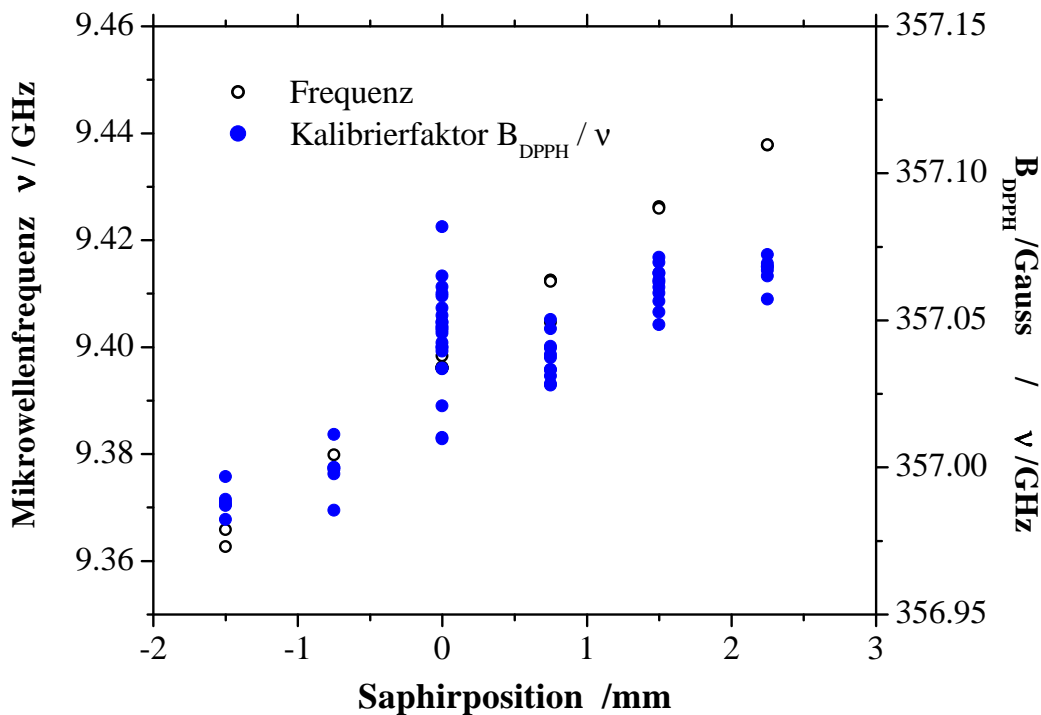


Abbildung 4.7: Kalibrierung des g-Faktors mittels festem DPPH

## 4.5 Bestimmung der Spinsuszeptibilität

Die absolute Berechnung der Spinsuszeptibilität und der daraus folgenden Anzahl der spektroskopisch detektierten Spins erfolgt über einen Rechengang, der mehrere Schritte umfaßt. Hierbei sind verschiedene Faktoren zu unterscheiden. Zum einen ist die Umrechnung der aus der Lorentz Anpassung ermittelten Relativwerte in die Werte der Suszeptibilität vorzunehmen, die sich auf das geometrisch von der Probe eingenommene Volumen bezieht. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß im Laufe einer Messung aufgrund unterschiedlicher Leitfähigkeitswerte als Funktion der Konzentration eine sogenannte *Skintiefenkorrektur* in die Rechnung mit eingehen muß, die das geometrische Volumen auf ein effektives Probenvolumen für den jeweiligen Konzentrationspunkt reduziert.

### 4.5.1 Absolutkalibrierung der Spindichte mit Saphireigensignal

Um aus den M-MX-Spektren die Spinsuszeptibilität absolut bestimmen zu können, wurden beim Hochtemperaturexperiment mit gleichbleibender Einstellung des Klystrons Spektren des Saphireigensignals aufgenommen. Lediglich die Modulationsamplitude für die Lock-In-Verstärkung wurde gegenüber den M-MX-Messungen um den Faktor 5-10 gesteigert. Zur anschließenden Kalibrierung wurden dann nachträglich bei Raumtemperatur simultan Spektren desselben Saphirs aus dem Hochtemperaturexperiment und von einer Substanz aufgenom-



men, deren Spindichte bekannt und die auch annähernd am Ort des M-MX-Probenvolumens platziert ist. Die Wahl der Kalibriersubstanz fiel dabei auf eine wässrige, verdünnte 0.08 molare  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, die in einer Quarzkapillare mit weniger als 1mm Außendurchmesser abgeschmolzen wurde. Auf diese Weise konnte die stark signalgebende Probe nicht den Saphir verunreinigen. Ferner war die Möglichkeit gegeben, durch Applikation verschiedener mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllter Quarzkapillaren die Menge an Kalibriersubstanz im Probensaphir zu variieren. Aufgrund der kleinen Lösungsvolumina im Mikrolitermaßstab wird der Füllstand in der Kapillare mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung so eingestellt, daß der Flüssigkeitsmeniskus aus dem Cavitybereich herausragt, so daß also je nach Höhenposition des Probensaphirs sich mehr oder weniger Spins der Kalibrierprobe im Innern der Cavity befinden.

Die Größe des Absorptionssignals ändert sich stark mit der Eintauchtiefe des Saphirs ins Innere der ESR-Cavity. Zurückführen kann man dies darauf, daß zum einen durch das Tiefersetzen der Probenküvette mehr Saphirmaterial ins Innere der Cavity gebracht wird und sich somit die Zahl der detektierbaren paramagnetischen Verunreinigungen vergrößert. Zudem bewirkt die hohe Dielektrizitätskonstante von Leukosaphir ( $\epsilon \approx 12$  bei  $800^\circ\text{C}$ ) eine Änderung der Feldlinienverteilung im Innern der Cavity. Es kommt zu einer Verdichtung der Feldlinien im Inneren des Saphirmaterials im Vergleich zum gasgefüllten Cavityvolumen, was den Füllfaktor der Probe entsprechend vergrößert. Da sich sowohl die Kalibriersubstanz als auch die fluide M-MX-Probe in einer engen Bohrung innerhalb der Saphirküvette befindet, erfährt dieser Bereich der Cavity etwa dieselbe  $B_1$ -Mikrowellen-Feldstärke wie im Saphirvolumen. Die Mittelung des Quadrats der Mikrowellenfeldstärke in der Saphirbohrung liefert hier also im wesentlichen das gleiche Ergebnis wie die entsprechende Integration über das Saphirvolumen, so daß sich diese Faktoren im Füllfaktor kompensieren.

Strenggenommen ist die Kalibrierung der Spindichte also über den Saphir nur dann korrekt, wenn sich der Saphir exakt auf derselben Höhe wie im Hochtemperaturesperiment befindet. Die bei der Klystronabstimmung festgestellte Mikrowellenfrequenz gibt bereits einen Hinweis, ob man bei der Raumtemperaturmessung des Saphirs eine ähnliche Höhe eingestellt hat wie zu Beginn des Hochtemperaturesperiments vor dem Aufheizen. Folglich müßten die bei dieser Frequenz aufgenommenen Spektren bei gleicher Spektrometereinstellung dieselben Werte für die relative Spindichte wie bei der Hochtemperaturmessung ergeben. Wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses vor allem bei dem breiten  $\text{CuSO}_4$ -Signal wurden jedoch die Vergleichsmessungen zwischen Saphir und  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in einer um etwa 1-2 mm tieferen Position durchgeführt. Ferner muß beachtet werden, daß aufgrund des Abschmelzens der Quarzkapillare die Kalibriersubstanzvolumina etwa 0.5 mm oberhalb des zu vergleichenden M-MX-Probenvolumens liegen. Darüberhinaus ist dessen Innendurchmesser der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung aufgrund der Quarzkapillarwandung vermindert.

Messungen auf unterschiedlichen Höhen innerhalb der Cavity ergeben größere Veränderun-

gen des Saphir- bzw. Kalibriersignals als die Zu- oder Abnahme an geometrischem Volumen. Folglich sind an der Signalgebung in stärkerem Maße diejenigen Volumenelemente beteiligt, welche näher am Zentrum der Cavity liegen.

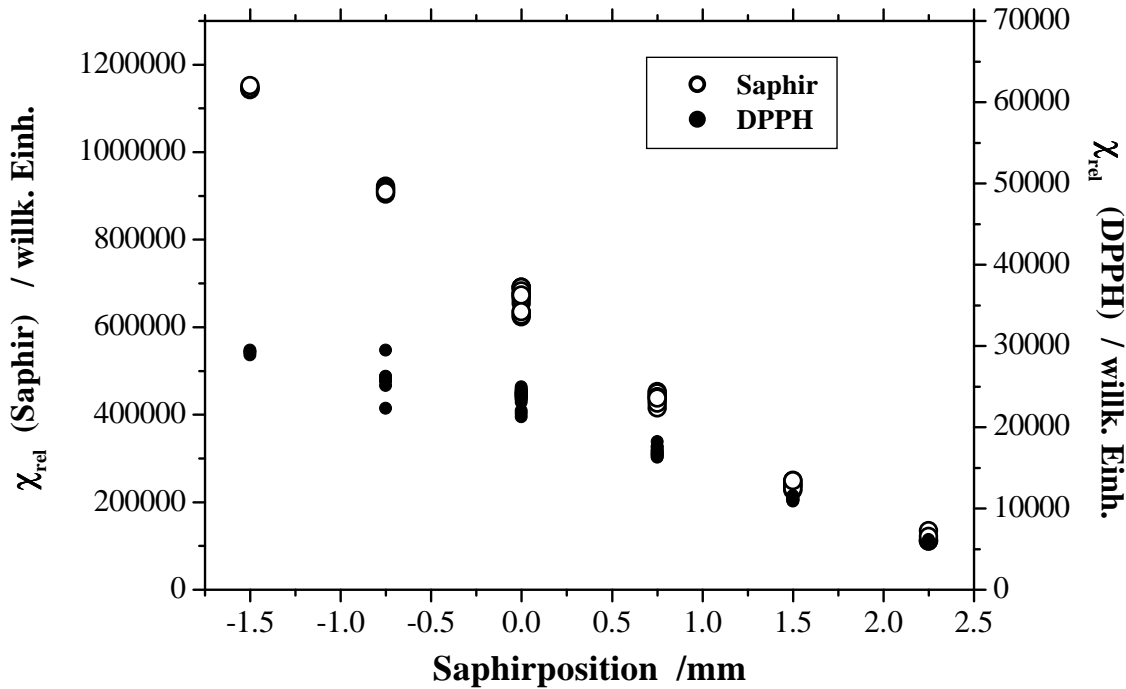


Abbildung 4.8: Verlauf der relativen Spindichte des Referenzsaphirs im Vergleich mit einer punktförmigen Probe als Funktion der Eintauchtiefe in die ESR-Cavity

Eine zusätzliche Vermessung eines vergleichbaren Probensaphirs, bei dem sich am Ende der Innenbohrung ein Körnchen DPPH befindet, liefert weiteren Aufschluß über den Verlauf der relativen Spindichte als Funktion der Höhe innerhalb der Cavity. Es zeigt sich, daß die relative Empfindlichkeit der Cavity für die Spindichte des Saphirs annähernd linear verläuft, während das Signal des DPPH-Körnchens, das sich stets mit seinem gesamten Volumen im Innern der Cavity befindet, nicht in demselben Maße wächst. Dies bedeutet einen relativ großen systematischen Fehler um den Faktor 2-3, wenn die Ergebnisse einer Kalibrierung mit  $\text{CuSO}_4$ , die auf einer Saphirposition 1-2 mm unterhalb der eigentlichen Lage im Hochtemperaturexperiment auf die Spindichte des Saphirs übertragen werden. Der Wert für die Anzahl der Spins im Saphirvolumen würde dann folglich zu hoch veranschlagt, und damit resultiert beim Vergleich des Saphireigensignals mit dem der M-MX-Schmelze ein entsprechend kleinerer Wert für die Spinsuszeptibilität.

Die bei Raumtemperatur erhaltenen Werte für die relative Spindichte des Saphirs können natürlich kein direktes Vergleichsmaß für die M-MX-Meßsignale bei hohen Temperaturen sein. Es muß noch berücksichtigt werden, daß sich die Suszeptibilität der paramagnetischen De-

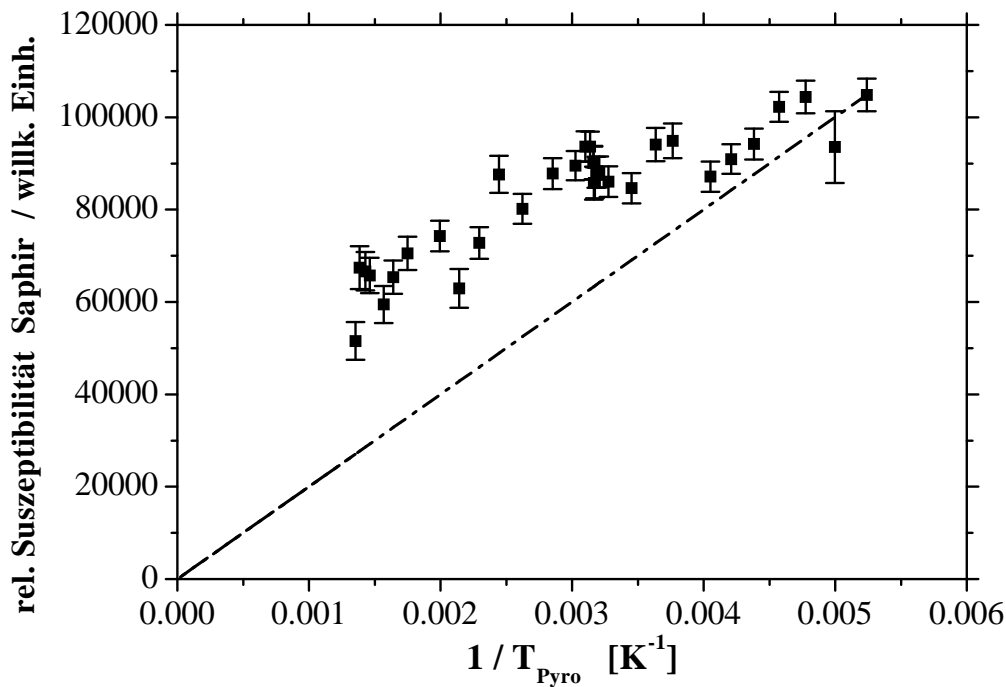


Abbildung 4.9: Relative Saphir-Suszeptibilität als Funktion der pyrometrisch erfaßten Temperatur beim Aufheizvorgang

unkte, die im Saphirmaterial das Absorptionssignal bewirken, bei dem Aufheizvorgang gemäß dem *Curieschen Gesetz* mit einer  $1/T$ -Abhängigkeit abnehmen. Zudem ragt durch die thermische Ausdehnung der EMK-Zelle beim Aufheizen auf 1100 K die Saphirspitze etwa 1 mm tiefer in die Cavity als bei Raumtemperatur. Somit befindet sich bei hohen Temperaturen mehr Saphirmaterial im Cavity-Volumen und dies erhöht die Anzahl detektierbarer Spins. Letzterer Effekt kompensiert die Abnahme der Spinsuszeptibilität nach dem Curieschen Gesetz zum Teil, so daß ein geringerer Umrechnungsfaktor als  $300 \text{ K} / 1100 \text{ K} \approx 0.27$  zu veranschlagen ist. Da während des Aufheizvorgangs kontinuierlich Saphirspektren aufgenommen wurden, läßt sich diese nicht ganz dem Curie-Gesetz folgende Abnahme der Suszeptibilität des Saphireignals auch experimentell überprüfen. In Abbildung 4.9 sind die Saphirsuszeptibilitäten eines Aufheizvorgangs als Funktion der reziproken Temperatur veranschaulicht. Der lineare Trend verläuft nicht auf einer Ursprungsgeraden, was von einem reinen Curieschen Verhalten der Suszeptibilität zu erwarten wäre.

Beim Schmelzübergang des Alkalihalogenidsalzes ändert sich die elektrische Leitfähigkeit der MX-Probe um mehrere Größenordnungen, damit ändert sich die Güte der Cavity beträchtlich. Oberhalb des Schmelzpunktes aufgenommene Spektren des Saphirsignals werden somit mit einer um etwa den Faktor  $1/3 - 1/2$  geringeren Intensität als knapp unterhalb des Alkalihalogenidschmelzpunktes aufgenommen. Bei der vergleichsweisen geringen Tempera-

turerhöhung von 20-30 K bei 1100 K ändert sich an der Suszeptibilität des Saphirsignals nur sehr wenig. Deshalb müssen auch die M-MX-Spektren mit einem entsprechenden Faktor größer 1 multipliziert werden, den man aus der Division der relativen Spinsuszeptibilität des Saphirs knapp unterhalb des MX-Schmelzpunktes mit einem Saphirsignal oberhalb davon erhält. Damit ist ein korrekter Vergleich mit dem Saphirsignal als Standard zu realisieren.

Schließlich müssen alle spektrometerabhängigen Parameter für die Aufnahme des Saphir- und des M-MX-Signals Eingang in die Absolutberechnung finden. Da die Spektren mit derselben Klystroneinstellung und der gleichen Meßzeit von ca. 3 Minuten aufgenommen wurden, wird hier lediglich das Verhältnis der Magnetfeld-Sweepbreiten (200 Gauss beim Saphirspektrum gegenüber 50 Gauss bei K-KCl) und die unterschiedlichen Modulationsamplituden (5.48 Gauss beim Saphir gegenüber 1.00 Gauss bei K-KCl) zur Standardisierung benötigt.

Zusammenfassend soll nun die Absolutberechnung der Spinsuszeptibilität an einem Beispiel dargestellt werden, und zwar für den Vergleich des Saphirsignals bei Raumtemperatur mit dem Signal eines bestimmten Volumens an wässriger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, das die verschiedenen Kalibrierungsschritte zur Bestimmung der Spindichten in den M-MX-Schmelzen enthält.

Die Spindichte einer 0.08 molaren wässrigen Lösung von  $\text{CuSO}_4$  beträgt

$$n(\text{CuSO}_4) = 0.08 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0.08 \cdot N_A / 1000 \text{ cm}^3 = 4.8177 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3} \quad (4.39)$$

Der g-Faktor läßt sich experimentell aus dem Resonanzfeld der  $\text{CuSO}_4$ -Spektren entnehmen.

$$g(\text{CuSO}_4) = g_{DPPH} \frac{B_{DPPH}}{\omega_{DPPH}} / \frac{B_{\text{CuSO}_4}}{\omega_{\text{CuSO}_4}} \approx 2 \cdot 357 / (3040 / 9.35) \approx 2.2 \quad (4.40)$$

Damit errechnet sich die Suszeptibilität nach dem *Curieschen Gesetz* bei Raumtemperatur ( $T = 298\text{K}$ ,  $S = 1/2$ ) zu

$$\chi(\text{CuSO}_4) = n(\text{CuSO}_4) \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3kT} g^2 S(S+1) \quad (4.41)$$

$$= 4.8177 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot 8.756 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3 \cdot 3.63 \quad (4.42)$$

$$\approx 1530 \cdot 10^{-9} \quad (4.43)$$

Beim Vergleich der relativen Suszeptibilitäten des Saphirs mit derjenigen der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung muß berücksichtigt werden, daß sich die Volumina der beiden Spindichteproben beträchtlich etwa um den Faktor 100-200 unterscheiden. Durch Wahl gleicher Magnetfeld-Sweepgeschwindigkeiten (in Gauss / Sekunde) bei der Spektrenaufnahme beider Spezies und ansonsten identischer Spektrometer- und Klystroneinstellungen erübrigt sich die jeweilige Normierung der zu vergleichenden Spektren. Somit können wir die Suszeptibilität des Saphirmaterials aus der Suszeptibilität der Kalibriersubstanz folgendermaßen errechnen:

$$\chi(\text{Saphir}, 298\text{K}) = \chi(\text{CuSO}_4) \frac{V_{\text{CuSO}_4}}{V_{\text{Saphir}}} \frac{h_{\text{Saphir}, 298\text{K}} \Delta B_{\text{Saphir}, 298\text{K}}^2}{h_{\text{CuSO}_4} \Delta B_{\text{CuSO}_4}^2} \quad (4.44)$$

$$= 1530 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{1}{80} = 0.191 \cdot 10^{-9} \quad (4.45)$$

Die Anwendung des Curieschen Gesetzes erlaubt die Bestimmung der Spindichte im Saphir bei Annahme von  $S = 1/2$  und experimentell bestimmtem g-Faktor des Saphirs von 1.25

$$n_{Saphir} = \chi_{Saphir,298K} / \left( 8.756 \cdot 10^{-27} \text{cm}^3 g_{Saphir}^2 S(S+1) \right) \approx 1.9 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \quad (4.46)$$

Bezieht man diese Zahl auf die Teilchenzahldichte im Saphirmaterial ( $n_{Al_2O_3} \approx 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ), so würde dies einer Verunreinigung des Korundkristalls mit paramagnetischen Fremdionen um den Faktor  $10^{-6}$  entsprechen.

Durch das Aufheizen des Saphirs von Raumtemperatur auf etwa 1100 K müßte die Suszeptibilität nach dem Curie-Gesetz um den Faktor  $1100K/300K \approx 3.5$  abnehmen. Infolge der thermischen Ausdehnung der EMK-Zelle wird jedoch mit dem Aufheizen mehr Saphirmaterial in die Cavity eingebracht, so daß sich nur etwa eine Halbierung des Raumtemperaturwertes ergibt. Somit ändert sich die effektive Suszeptibilität des Saphirs durch das Aufheizen

$$\chi_{eff}(Saphir, 1100K) \approx 1/2 \chi(Saphir, 298K) = 0.10 \cdot 10^{-9} \quad (4.47)$$

Bei der nun folgenden Bestimmung der Suszeptibilität der M-MX-Probe aus der Saphirsuszeptibilität muß wiederum der Umstand berücksichtigt werden, daß völlig unterschiedliche Probenvolumina vorliegen. Das in die Cavity ragende Saphirmaterial kann ungefähr mit  $V_{Saphir} = 0.2 \text{cm}^3$  abgeschätzt werden. Das geometrische Volumen der flüssigen M-MX-Probe kann man aufgrund seiner bekannten Dichte ( $\rho_{KCl,l} = 1.5 \text{g/cm}^3$  Garbade und Freyland (1988)) und der Einwaage von 3.58 mg zu  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3$  errechnen. Somit muß ein Faktor von  $V_{Saphir}/V_{M-MX,l} \approx 100$  ausgehend von der effektiven Saphirsuszeptibilität in die Rechnung mit eingebracht werden muß. Es gilt

$$\chi(M - MX) = Q \chi_{eff} \frac{V_{Saphir}}{V_{M-MX,l}} \frac{h_{M-MX} \Delta B_{M-MX}^2}{h_{Saphir} \Delta B_{Saphir}^2} \quad (4.48)$$

( $h_i \Delta B_i^2$  sind die relativen Maß für die Spinsuszeptibilität beider Proben). Der Verstärkungsfaktor  $Q \approx 2$  berücksichtigt die verminderte Güte der ESR-Cavity beim Übergang zur MX-Schmelze, welche aus dem relativen Vergleich von Saphirspektren knapp unterhalb des Schmelzpunktes mit Saphirspektren oberhalb abgeschätzt wird.

Bei der Verhältnisbildung der beiden Relativmaße für die Spinsuszeptibilität des Saphirs und der M-MX-Probe muss berücksichtigt werden, daß das Saphirspektrum mit einer Modulationsamplitude von 5.48 Gauss gegenüber 1.00 Gauss beim M-MX-Spektrum aufgenommen wurde. Dementsprechend ist der Wert für die relative Spinsuszeptibilität durch die Modulationsamplitude zu dividieren. Die resultierenden Werte müssen dann noch mit den jeweils unterschiedlichen Magnetfeld-Sweepgeschwindigkeiten multipliziert werden (200 Gauss innerhalb 3 Minuten Aufnahmezeit beim Saphirspektrum gegenüber 50 Gauss bei M-MX). Schließlich müssen noch die unterschiedliche Anpassungsarten der Saphirspektren nach Gauss und der

M-MX-Spektren nach Lorentz mit den aus (4.22) und (4.33) hergeleiteten Formeln berücksichtigt werden. Entsprechend normiert berechnet sich dann der Ausdruck für das Verhältnis der relativen Spinsuszeptibilitäten bei der am höchsten eingestellten Konzentration der Messung am K-KCl-System

$$\frac{h_{M-MX} \Delta B_{M-MX}^2}{h_{Saphir} \Delta B_{Saphir}^2} = \frac{230 LE \cdot 3.142 / 1.00 \cdot 50}{50 GE \cdot 4.132 / 5.48 \cdot 200} = 4.79 \quad (4.49)$$

Somit errechnet man schließlich den Wert für die Spinsuszeptibilität bei dieser Konzentration

$$\chi_{M-MX} = 2 \cdot 0.1 \cdot 10^{-9} \frac{100}{1} 4.79 \approx 96 \cdot 10^{-9} \quad (4.50)$$

In den willkürlichen Einheiten der Lorentz Anpassung (Gl. 4.22) hatte die Spinsuszeptibilität bei der höchsten Konzentration einen Wert von 230 000 LE, damit ergibt sich ein globaler Umrechnungsfaktor für die K-KCl-Messung zu

$$230000 LE \hat{=} 96 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \chi_{K-KCl, absolut} = 0.42 \cdot 10^{-9} \chi_{K-KCl, relativ} / LE \quad (4.51)$$

Im Vergleich zu früheren Arbeiten am K-KCl-System (Schindelbeck und Freyland 1995) ist der höchste Suszeptibilitätswert, um mindestens eine Größenordnung zu klein. Dies liegt daran, daß sich in dieser Rechnung das untersuchte Probenvolumen mit dem von der M-MX-Probe eingenommenen geometrischen Volumen gleichgesetzt wird. Dies ist aufgrund der Leitfähigkeit der fluiden  $M - MX$ -Probe jedoch nicht gewährleistet. Vielmehr muß eine Verminderung des effektiven Probenvolumens durch den Skineffekt mit steigender Leitfähigkeit der Probe angenommen werden, die im nächsten Abschnitt erläutert wird.

## 4.5.2 Effektives Probenvolumen

Gemäß der Definition des Füllfaktors

$$\eta = \frac{V_s}{V_{cav}} \cdot \frac{\langle B_{1,s}^2 \rangle}{\langle B_{1,cav}^2 \rangle} \quad (4.52)$$

ist bei der Bestimmung der Volumensuszeptibilität nicht nur der geometrischen Faktor zu beachten. Bei elektrisch leitfähigen Proben muß für die jeweilige Konzentration ein *effektives Probenvolumen*  $V_{eff}$  berechnet werden, woraus sich die Volumensuszeptibilität wie folgt bestimmt:

$$\chi = \frac{\Delta B_{pp}^2 h}{\Phi} \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{V_{eff}}{V_{geom}} = \frac{\int B_1^2(r, z, \phi) d\tau}{B_{10}^2 V_{geom}} \quad (4.53)$$

Für einen unendlich lang ausgedehnten Zylinder mit Außenradius  $r_0$ , parallel ausgerichtet zur Mikrowellenfeldstärke  $B_{10}$ , wird die Beziehung (Lehner 1990; Smythe 1989; Flüge 1986)

$$B_{1,Zyl}(r) = B_{10} \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha r_0)} \quad \alpha = \frac{1-i}{\delta} \quad (4.54)$$

( $J_0$ : komplexe Besselfunktion erster Art der Ordnung 0) mit Definition der *Skintiefe*

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma\mu\omega}} \quad (4.55)$$

verwendet. Für die Berechnung der Skintiefe wurde die Permeabilität  $\mu \approx \mu_0$  gesetzt.

Da der Probenzylinder eine endliche Höhe  $h$  aufweist, die etwa dem 4- bis 6-fachen des Zylinderradius entspricht, müssen Randeffekte mitberücksichtigt werden. Anschaulich kann man sich das Eindringen der Mikrowellenfeldstärke als B-Felddiffusion in die ebene Platte des Zylinderdeckels bzw. -bodens vorstellen. Für einen beliebigen Ort im Innern des Probenzylinders wird somit folgende zeitunabhängige Formel für die  $B_1$ -Feldstärke angesetzt

$$B_{1z}(r, z) = B_{1,zyl}(r) + (B_{10} - B_{1,zyl}(r)) \cdot p(z) \quad (4.56)$$

$$p(z) = \frac{\exp\left(-\left(\frac{h}{2} - z\right)/\delta - i \cdot \left(\frac{h}{2} - z\right)/\delta\right) + \exp\left(-\left(\frac{h}{2} + z\right)/\delta - i \cdot \left(\frac{h}{2} + z\right)/\delta\right)}{1 + \exp(-h/\delta - ih/\delta)}.$$

Diese Gleichung erfüllt die Randbedingungen, daß an der Oberfläche des Zylinders sowohl auf dem Mantel als auch den Stirnflächen die äußere Feldstärke  $B_{10}$  herrscht. Für ein Verhältnis von 2:1 des Zylinderradius zur Skintiefe ist dies in Abb. 4.10 veranschaulicht, in Abbildung 4.11 ist der Feldlinienverlauf für verschiedene Radien-Skintiefen-Verhältnisse als Funktion der Zylinderhöhe a) und des Zylinderradius b) aufgetragen.

Die geometrische Form eines Zylinders stellt eine Idealisierung der tatsächlichen Probenvolumens dar, da aufgrund der hohen Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes (vergleichbar dem Wert für Wasser bei Raumtemperatur) und der guten Benetzbarkeit der Saphirküvette durch dieses fluide Medium sich die Flüssigkeitsoberfläche oben zu einem gekrümmten Meniskus in einer Kapillare von 1mm Durchmesser formt, ferner wird auch der Boden des Probenvolumens nicht exakt plan vorliegen, da dies konstruktiv aufgrund der engen Bohrung nicht möglich ist.

Die Integration des Quadrats der Mikrowellenfeldstärke  $B_1$  über das Probenvolumen wird numerisch durchgeführt. Dabei werden die jeweiligen Funktionswerte der Besselfunktion  $J_0$  mit komplexwertigem Argument auf dem Zahlenstrahl ( $1, -i$ ) durch entsprechende Reihenentwicklung berechnet (Jahnke 1960). Zunächst wird die Integration längs der Zylinderachse  $z$  durchgeführt, da in

$$\int \int \int B_1^2 d\tau = 2\pi \cdot \int_{r=0}^{r_0} \left[ B_{1,zyl}(r) + (B_{10} - B_{1,zyl}(r)) \cdot \underbrace{\int_{z=-h/2}^{+h/2} p_{h,\delta}(z) dz}_{=: P(h,\delta)} \right]^2 \cdot r dr \quad (4.57)$$

der Korrekturfaktor  $P(h, \delta)$  für das Abweichen der Probengeometrie vom unendlich ausgehenden Zylinder unabhängig vom jeweiligen Zylinderradius ist (dieser Wert läßt sich auch exakt analytisch integrieren). Sodann wird der durch die Plattenkorrektur leicht veränderte

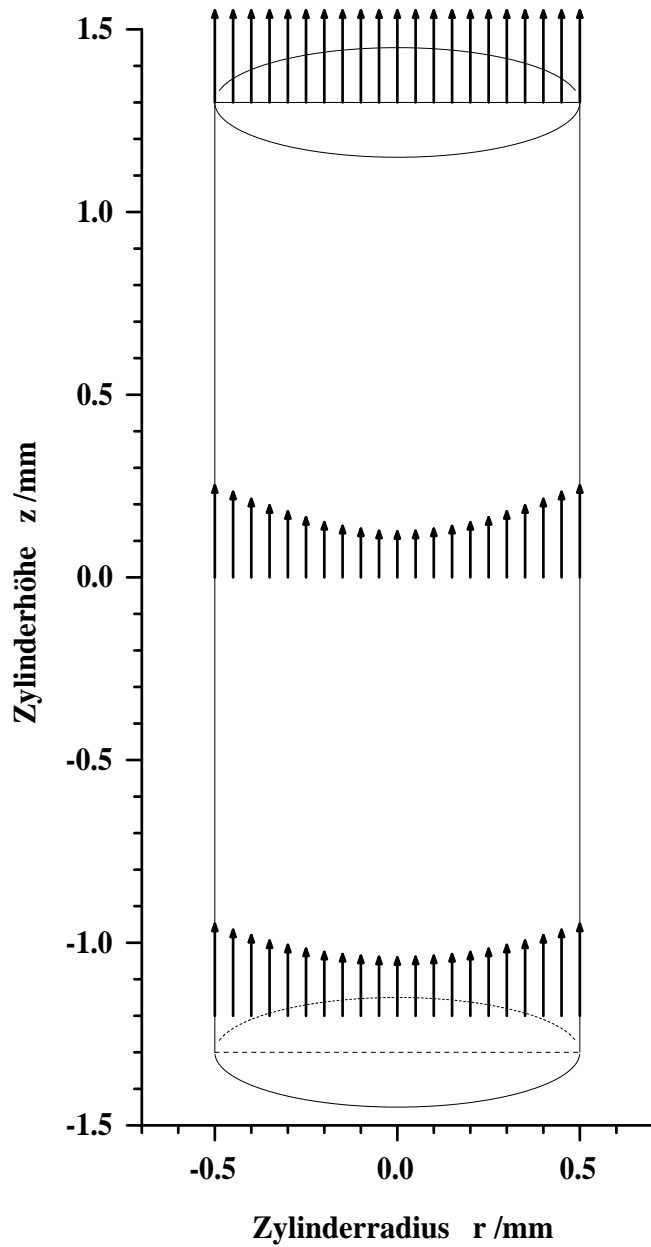


Abbildung 4.10: Mikrowellenfeld im Innern einer elektrisch leitfähigen, zylindrischen Probe, Radius/Skintiefe-Verhältnis 2:1



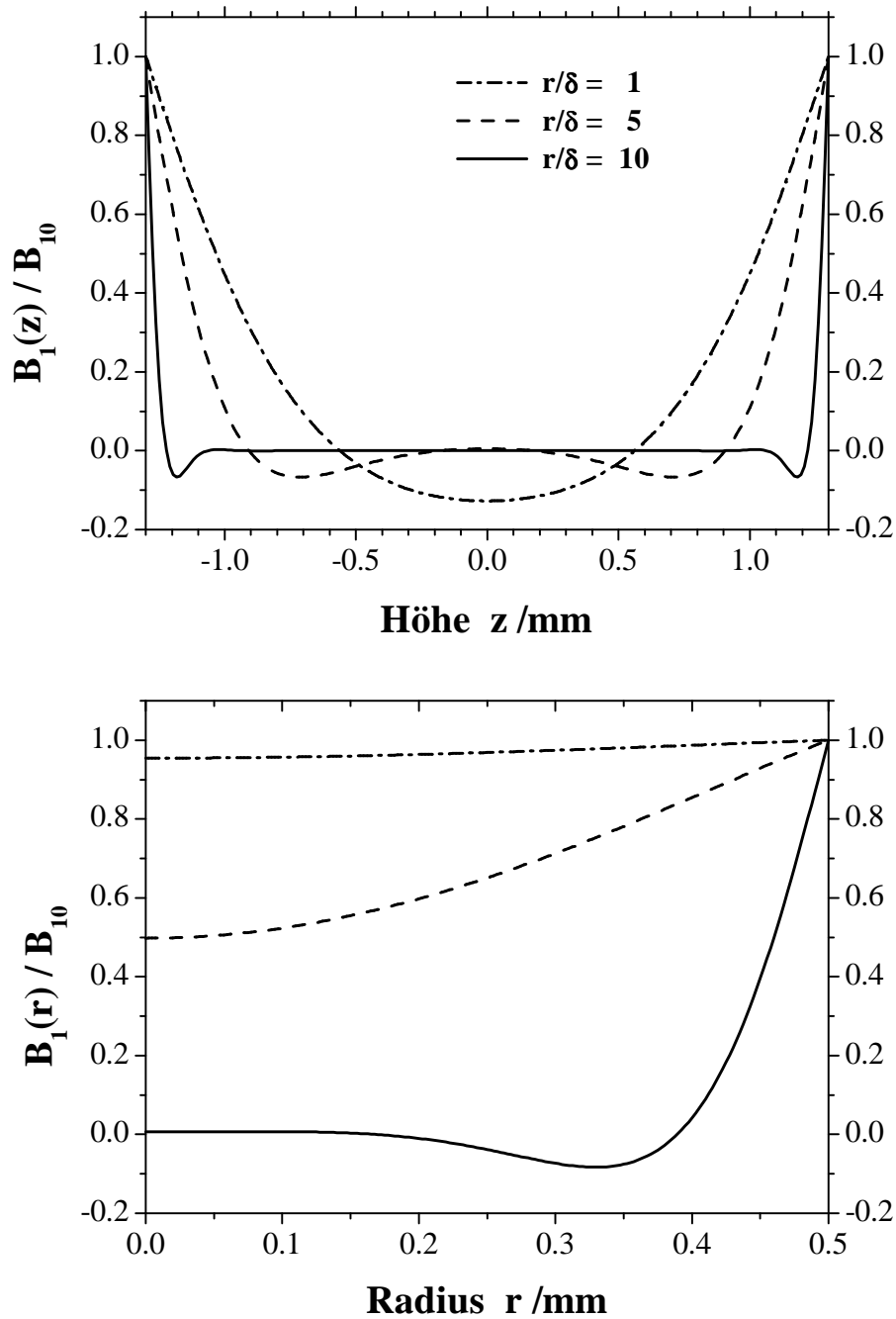


Abbildung 4.11: Feldlinienverlauf im Innern der leitfähigen Probe (Realteil) a) längs der Zylinderachse bzw. b) längs des Radius bei unterschiedlichen Skintiefen

komplexe Wert für die Mikrowellenfeldstärke quadriert und über den Radius in Zylinderkoordinaten integriert.

Während die Mikrowellenfeldstärke auf den Außenflächen noch reellwertig und gleich der äußeren Feldstärke ist, nimmt sie im Innern des Probenzylinders komplexe Werte an. Man erhält also zu der aufgrund der Lenzschen Regel erwarteten Abschwächung der Mikrowellenamplitude simultan eine Phasenverschiebung der zeitabhängigen Mikrowelle relativ zum äußeren oszillierenden Feld  $B_1(t) = B_{10} \cos(\omega t)$ . Dies führt dazu, daß das ESR-Signal leitfähiger Proben asymmetrisch wird, also aus einem Absorptions- und Dispersionsanteil besteht, das sich bei der Spektrometernaufnahme nicht zu einem reinen Absorptionssignal korrigieren läßt. Da für die Auswertung der Spindichte stets der Absorptionsanteil des ESR-Signals herangezogen wird, wird bei dem durch numerische Integration erhaltenen komplexen Wert lediglich dessen Realteil als effektives Probenvolumen herangezogen.

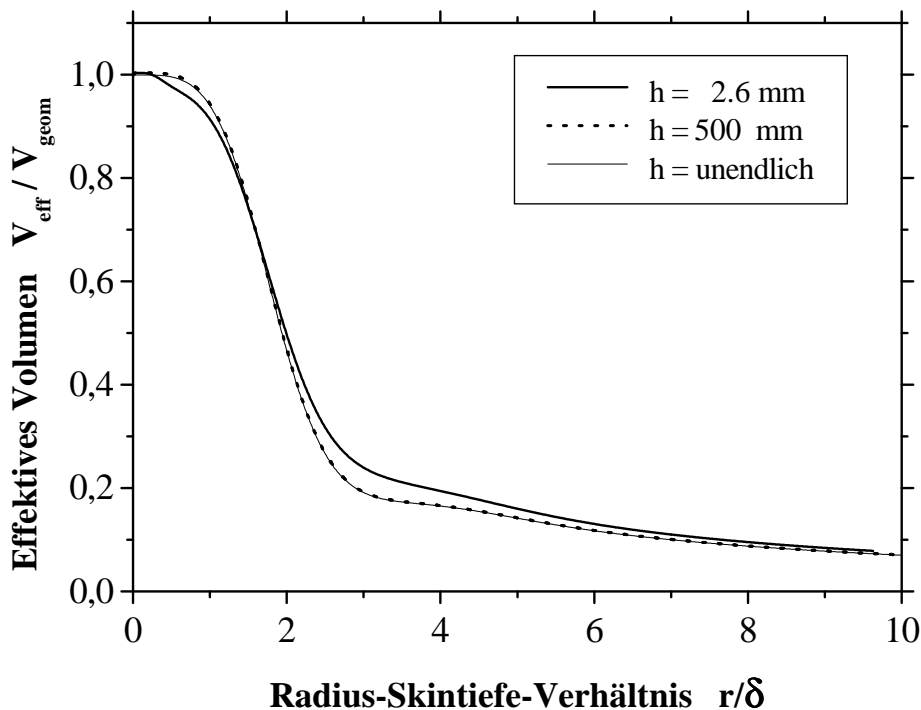


Abbildung 4.12: Effektives Probenvolumen als Funktion des Radius/Skintiefen-Verhältnisses mit Berücksichtigung der unterschiedlichen Zylinderhöhe

Aus Abbildung 4.12 ist ersichtlich, daß bei mittleren bis hohen Radius/Skintiefen-Verhältnissen das effektive Volumen nur noch einen Bruchteil von etwa  $\frac{1}{10}$  des geometrischen Volumens umfaßt. Die Plattenkorrektur führt nur bei mittleren  $r/\delta$ -Verhältnissen zu markant veränderten Ergebnissen gegenüber dem Modell des unendlich ausgedehnten Zylinders. Zum Vergleich wurde auch ein Zylinder mit hinreichend großer Höhe (500 mm gegenüber 0.5 mm Radius) mit demselben numerischen Verfahren berechnet, um die Brauchbarkeit der vorgenommenen

Volumenintervall-Unterteilung bei der numerischen Integration zu validieren (zusätzlich ist auch die  $B_{1,zyl}^2$ -Integration des unendlich ausgedehnten Zylinders aufgetragen).



# Kapitel 5

## Darstellung der Messergebnisse

### 5.1 Meßspektren im Vergleich

Im folgenden werden die Ergebnisse der Messung am K-KCl-System und der Messung am System  $M - (\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  ( $M = \text{K}, \text{Na}$ ) dargestellt, die nach dem in Kapitel 4 dargestellten Verfahren ausgewertet wurden.

#### 5.1.1 K-KCl-Spektren bei hoher Metallkonzentration und Vergleich mit Literaturdaten bei geringer Metalldotierung

Für das K-KCl-System liegen ESR-Spektren aus insgesamt fünf Meßreihen vor. Bei vier dieser Meßreihen ist jedoch die Zuordnung eines Spektrums zu einer bestimmten Konzentration wegen verschiedener experimenteller Schwierigkeiten (Kurzschluß oder Undichtigkeit der elektrochemischen Zelle, Korrosion der Zuleitungen, Bruch des  $\text{CaF}_2$ -Kristalls) nur bedingt möglich.

Die in Abbildung 5.1 dargestellten Spektren entstammen einer Meßreihe, in der hohe Kaliumkonzentrationen bis zum Zweiphasengebiet erreicht wurden. Durch die detaillierte Aufzeichnung von Strom- und Spannungswerten der coulometrischen Titration ließ sich eine Konzentrationskala bestimmen. Im Bereich geringer Konzentration beobachtet man zunächst einen Anstieg der Amplitude des ESR-Signals (Abb. 5.1. a)), simultan wächst auch die  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite. Bei einer Kalium-Konzentration von  $x = 0.03 \pm 0.01$  erreicht die Amplitude des Spektrums ihren maximalen Wert. Höhere Konzentrationen führen zu einer Abnahme der Amplitude bei gleichzeitigem Anstieg des Werts für  $\Delta B_{pp}$ . Da die Halbwertsbreite im Quadrat in den Wert der relativen Spinsuszeptibilität eingeht, ist trotz Abnahme der Spektrenamplitude ein weiterer Anstieg der Suszeptibilität zu vermerken.

Bei hohen Konzentrationen ( $x \geq 0.10$ ) ändern sich die Form und die Größe des Spektrums nur noch wenig. In diesem Bereich wird im K-KCl-Phasendiagramm das Zweiphasengebiet

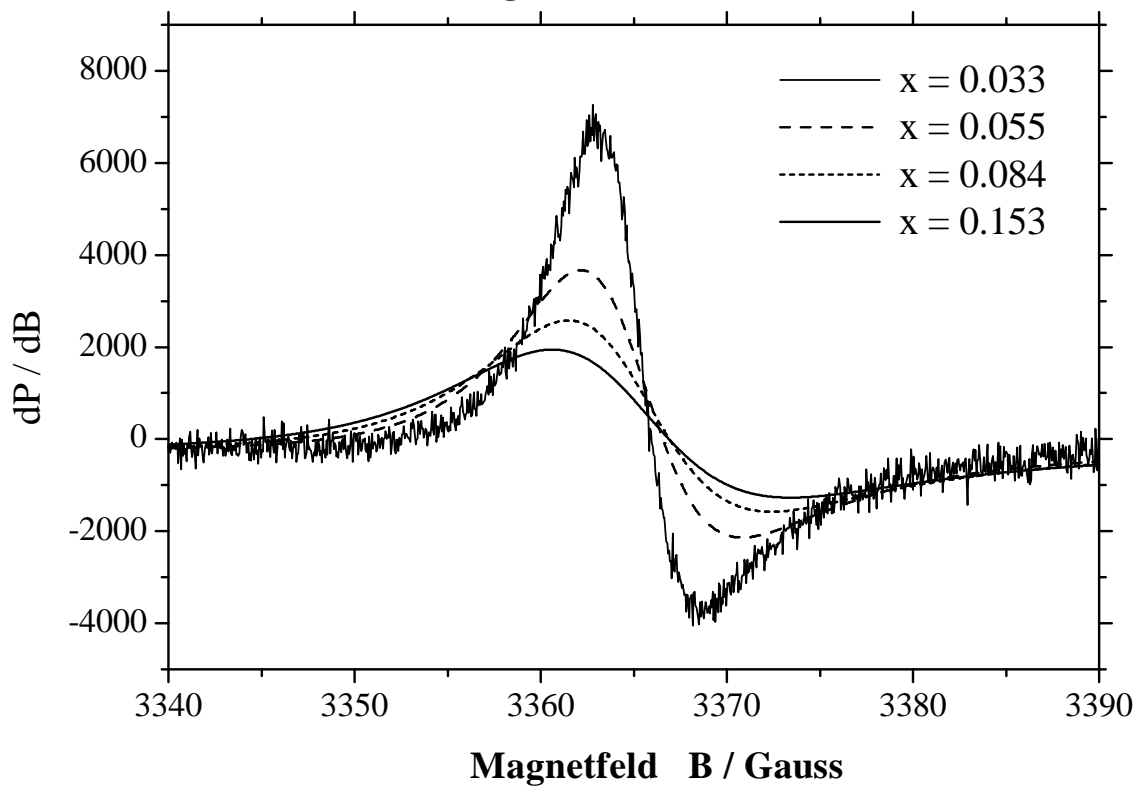
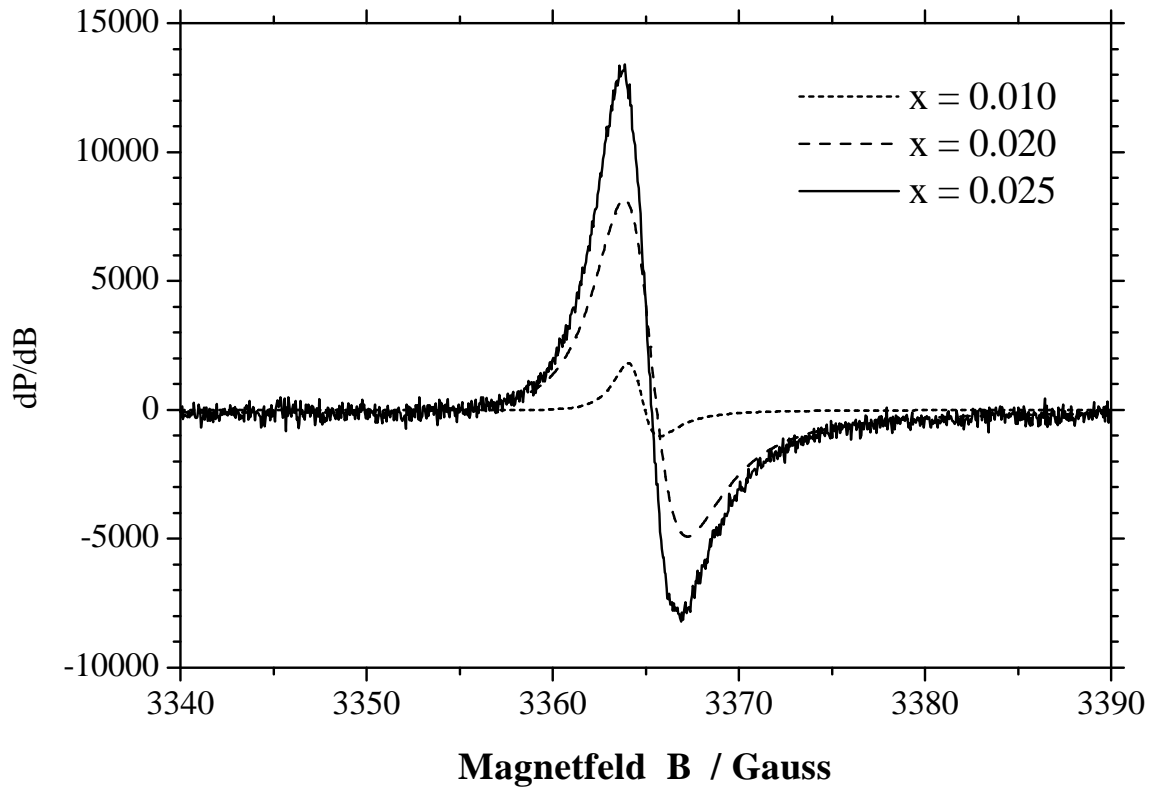


Abbildung 5.1: K-KCl-Meßspektren bei niedriger und hoher Metalldotierung

erreicht (Johnson und Bredig 1958). Bei der Temperatur der K-KCl-Schmelze von  $790 \pm 10^\circ\text{C}$  liegt diese Phasengrenze bei einer Kaliumkonzentration von  $x \approx 0.15 \pm 0.02$ .

Das ESR-Signal der nun entstehenden kaliumreichen metallischen Phase ist zu breit, um mit diesem ESR-Spektrometer bei Hochtemperaturbedingungen detektiert zu werden (Devine und Dupree 1970). Die Konzentration der salzreichen Phase bleibt nach Erreichen des Phasengebiets konstant, somit wird keine Veränderung der Form des ESR-Signals mehr beobachtet. Ein weiteres Absinken der ESR-Amplitude aufgrund der Volumenabnahme der salzreichen Phase nach dem Hebelgesetz wurde nicht beobachtet.

Schon bei kleinen Konzentrationen zeigt sich die für den Skineffekt elektrisch leitfähiger Proben charakteristische Asymmetrie der Spektren. Der Nulldurchgang des Spektrums verändert sich über die Konzentrationskala hin bei konstant gehaltener Mikrowellenfrequenz kaum. Somit ist keine signifikante Änderung des g-Faktors zu erwarten.

### 5.1.2 Erste Hochtemperatur-ESR-Spektren im eutektischen System M – $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$

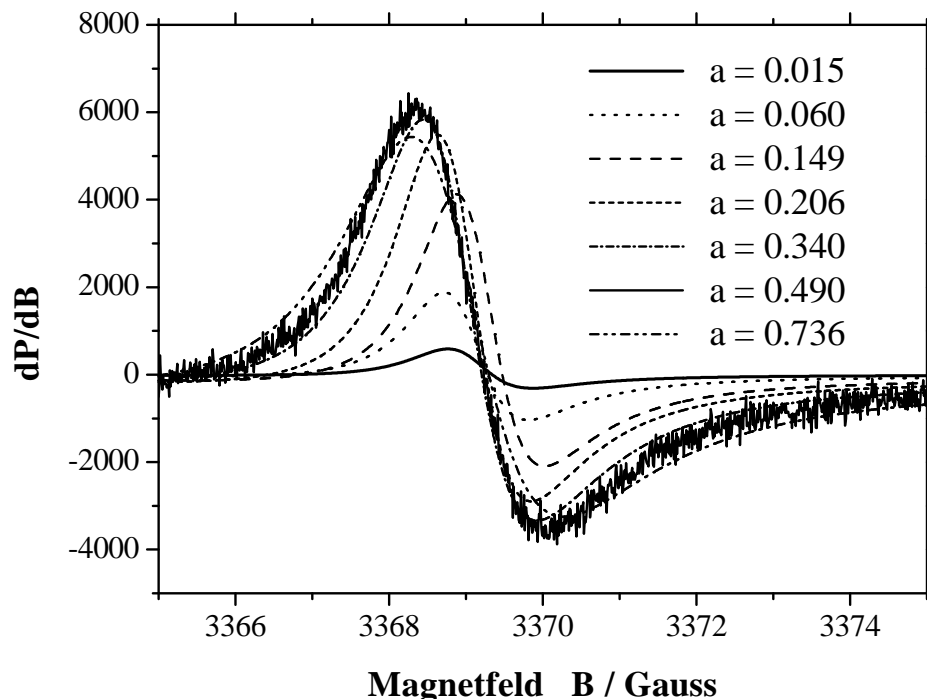


Abbildung 5.2: Meßspektren im eutektischen System M –  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$

Die in Abbildung 5.2. repräsentativ dargestellten ESR-Spektren des eutektischen Systems M –  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  bei verschiedenen Kaliumdotierungen unterscheiden sich grundlegend von den Spektren des K-KCl-Systems. Auch hier nehmen die ESR-Spektren aufgrund der elektrisch leitfähigen Probe eine stark asymmetrische Form an.

Der Parameter in den abgebildeten Spektren ist die formale Metallaktivität, wie sie aus Gl. 4.2 berechnet wird. Damit ist offen, wie das dotierte K im Eutektikum mit NaCl gelöst ist (Schindelbeck u. a. 1991). Wahrscheinlich ist die Bildung von F-Zentren analog dem NaCl oder einer weiteren durch eine  $Na^+$ -Solvathülle stabilisierte Spezies.

Schwierigkeit bei der Messung bereitete zunächst die Suche des Signals bei 3370 Gauss. Entgegen den Erwartungen blieb die Amplitude des Spektrums deutlich hinter der von vergleichbaren K-KCl-Spektren zurück. Die Suche nach der ESR-Resonanz führte zu einem etwa 1 Gauss tieferen Magnetfeldwert des Nulldurchgangs verglichen mit dem eines K-KCl-Signals bei gleicher Mikrowellenfrequenz.

Beim quantitativen Vergleich der ESR-Amplituden beider Alkalihalogenidsysteme ist zu beachten, daß die gleiche Aufnahmezeit für ein M-MX-Spektrum ( $\approx 3$  min) für eine um den Faktor 5 verkleinerte Magnetfeld-Sweepbreite von 10 Gauss gewählt wurde. Deshalb ergibt sich bei gleich normierten Spektrometereinstellungen eine um den Faktor 10 kleinere Maximalamplitude im eutektischen System verglichen mit der K-KCl-Messung. Zudem fällt die Halbwertsbreite  $\Delta B_{pp}$  des ESR-Signals im eutektischen System deutlich geringer aus als bei der K-KCl-Messung. Entlang der erfaßten Metallaktivitätsskala findet man auch lediglich eine Verdoppelung der  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite. Im K-KCl-System ändert sich dieser Wert um etwa eine Größenordnung.

Die Amplituden der ESR-Spektren steigen bei höheren Metallaktivitäten zunächst kontinuierlich an, jedoch wird die Konzentrationsabhängigkeit mit steigender Metallaktivität immer geringer. Kurz vor Abbruch der Messung war schließlich ein leichter Rückgang der Amplitude zu beobachten. Ein Sättigungsverhalten ist somit lediglich bezüglich einer etwa gleichbleibenden Amplitude erkennbar, während die Halbwertsbreite weiter mit der Metallaktivität ansteigt.

## 5.2 Änderungen der charakteristischen ESR-Parameter als Funktion der Metallaktivität

Wesentliches Ziel der hier durchgeführten Messungen war es, die ESR-Parameter als Funktion der Metallaktivität über einen weiten Konzentrationsbereich zu verfolgen. Da nur an den ausgewählten Zeitpunkten der Titrationspausen die Konzentration bzw. Aktivität in der Schmelze ermittelt wurde, wird die Konzentration für zwischenzeitlich aufgenommene Spektren durch lineare Interpolation zwischen zwei solchen Zeitpunkten ermittelt. Der abgeschätzte Fehler in der Konzentrationsangabe übersteigt dabei die Veränderung dieses Wertes von einem Titrations-schritt zum nächsten.

Es ist zu unterscheiden zwischen dem systematischen Fehler bei Absolutangaben wie der Spinsuszeptibilität und dem relativen Fehler bei der Verfolgung eines charakteristischen ESR-



Parameters während eines Hochtemperaturesperiments.

### 5.2.1 g-Faktor

Bei der absoluten Bestimmung des g-Faktors des jeweiligen M-MX-Systems muß stets der systematische Fehler bei der g-Faktorkalibrierung des Spektrometers berücksichtigt werden. Sowohl die Messung im K-KCl-System als auch die Messung im  $M - (\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$ -System wurden an derselben DPPH-Messung bei Raumtemperatur kalibriert. Nach der Kalibrierung wurden weder die Position der Hallsonde und der Hochtemperatur-Cavity noch der Abstand zwischen den beiden Polschuhen des Magneten geändert. Nach Abschluß der Hochtemperaturmessungen an beiden Systemen wurde die Konstanz des g-Faktors von DPPH im Spektrometer nochmals überprüft.

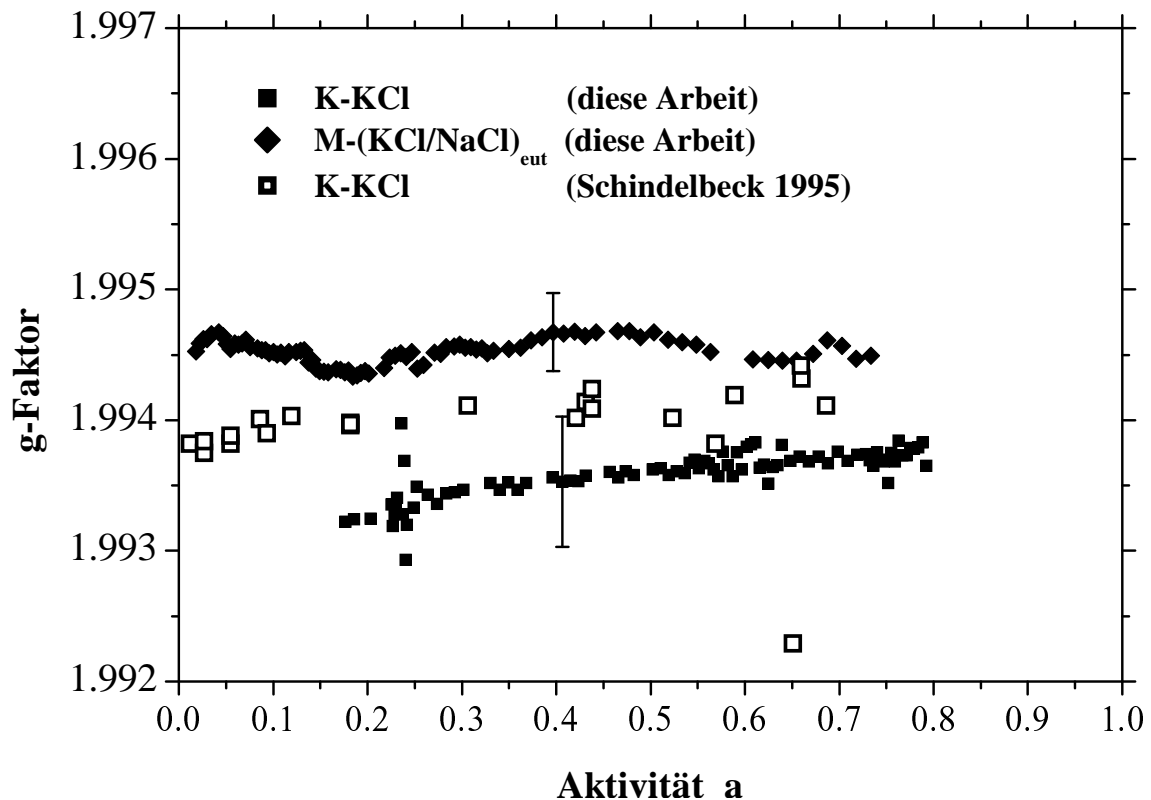


Abbildung 5.3: g-Faktoren der untersuchten Systeme K-KCl und  $M - (\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  dieser Arbeit im Vergleich zu Literaturdaten (Schindelbeck und Freyland 1995)

Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich der g-Faktoren in beiden Messungen im K-KCl-System und dem eutektischen System. Dabei zeigt sich sehr deutlich, daß der g-Faktor im eutektischen System außerhalb des Meßfehlers stets höher ausfällt als im System K-KCl, der quantitative Unterschied beträgt etwa  $0.5$  bis  $0.8 \cdot 10^{-3}$ .

Die ermittelten g-Faktoren aus der vorausgegangenen Arbeit am K-KCl-System (Schindelbeck und Freyland 1995) liegen um etwa  $0.3 \cdot 10^{-3}$  oberhalb der Werte dieser Arbeit. Dieser

Unterschied läßt sich damit erklären, daß der Meßsaphir im diesem vorausgegangenen Experiment sich um etwa 1.5 bis 2 mm höher innerhalb der Cavity befand. Im vorherigen Kapitel wurde die Abhängigkeit des zur Kalibrierung notwendigen Faktors  $B_{DPPH}/\omega_{DPPH}$  als Funktion der Cavity-Eintauchtiefe dargelegt (s. Abbildung 4.8). Der Unterschied zu den früheren Experimenten mit derselben Hochtemperatur-Cavity kann somit qualitativ wie auch quantitativ erklärt werden.

Ein leichter Anstieg des g-Faktors zu höheren Metallaktivitäten hin wird bei der eigenen K-KCl-Messung festgestellt, was sich auch in den Literaturdaten (Schindelbeck 1995) andeutet. Jedoch verläuft dieser Trend innerhalb des Meßfehlers der absoluten Bestimmung des g-Faktors. Ein einheitlicher Trend des g-Faktors im eutektischen System als Funktion der Metallaktivität ist nicht zu beobachten.

Erwähnt werden muß, daß während der K-KCl-Messung die Aufzeichnung der Mikrowellenfrequenz im Aktivitätsbereich von  $a = 0.6 - 0.8$  aufgrund eines Programmausfalls bei diesem Experiment unterbrochen war. Deshalb wird in diesem Bereich die Mikrowellenfrequenz aus den vorangegangenen Meßwerten festgelegt, was zulässig erscheint, da sich die Klystronabstimmung in dieser Zeitspanne nicht geändert hat. Für Aktivitäten nahe 0.8 wurden wieder Werte aufgenommen, die mit der Mikrowellenfrequenz vor der Aufzeichnungsunterbrechung übereinstimmten.

## 5.2.2 Vergleich der Halbwertsbreiten im System K-KCl mit Literaturdaten

Ein von der Intensität des ESR-Signals unabhängiger und somit für unterschiedliche Meßreihen gut vergleichbarer ESR-Parameter ist die  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite, die aus den Ausgleichsparametern der Lorentzgleichungen der Spektren ermittelt wurde. In Abbildung 5.4 sind deshalb die Werte dieses Parameters für die eigene Meßreihe bis zu hohen Konzentrationen im K-KCl-System mit einer Meßreihe aus der vorangegangenen Arbeit von Schindelbeck (1995) im Vergleich dargestellt.

Man beobachtet eine weitgehende quantitative Übereinstimmung der Halbwertsbreiten beider Messungen. In der Vorgängerarbeit ist zunächst nur ein langsamer Anstieg des  $\Delta B_{pp}$ -Werts bis zu Konzentrationen von  $x \approx 0.05$  zu beobachten. Danach steigt dieser Parameter für  $0.05 \leq x \leq 0.11$  stärker an bis zur Verdreifachung seines Werts bei  $x = 0.05$ .

In den Ergebnissen dieser Arbeit wird eine kontinuierliche Veränderung der Halbwertsbreite von 2 Gauss bis zu 13 Gauss beobachtet. Da sich dieser Parameter am stärksten mit der Konzentration in monotoner Weise ändert, bietet sich hier die Möglichkeit, für die anderen 4 Meßreihen am K-KCl-System, für die keine Konzentrationsskalen vorliegen, die dort maximal erreichten Konzentrationen nach oben hin abzuschätzen. Danach ergibt sich, daß in allen vorangegangenen eigenen Messungen lediglich Konzentrationen bis maximal  $x = 0.05$  erreicht

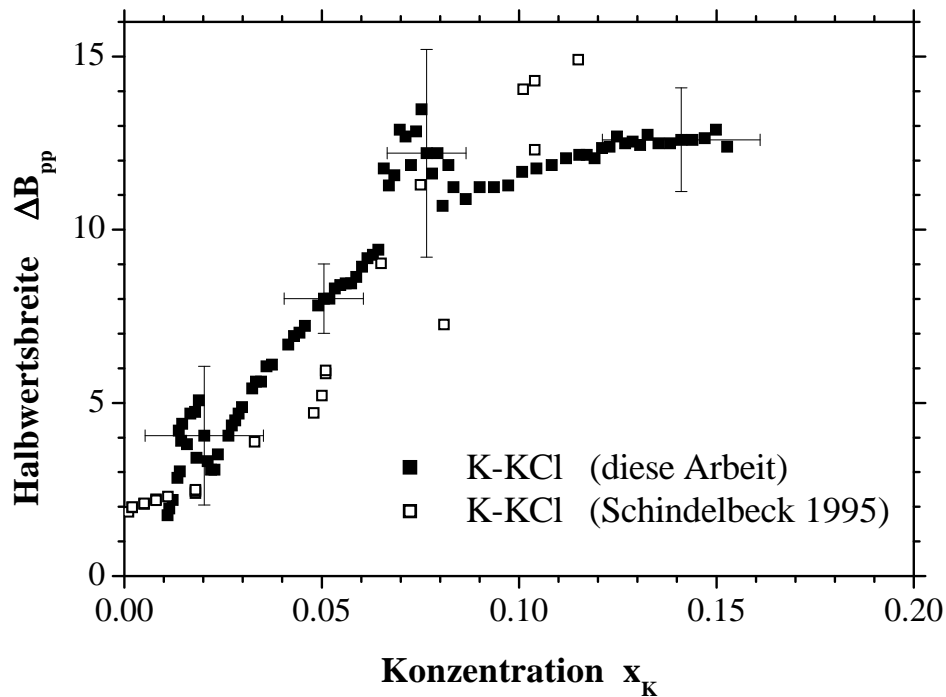


Abbildung 5.4: Halbwertsbreite K-KCl als Funktion der Konzentration

wurden, da die Halbwertsbreite dort nur Werte bis maximal 6 Gauss erreicht. Diese Messungen sind aber dennoch von Wert, da hier im Bereich geringer Konzentrationen zwischen 0.005 und 0.05 gut detektierte Spektren vorliegen.

Gegen Ende der oben dargestellten Messung wurde durch coulometrische Rücktitration des Kaliums aus der Meßzelle das ESR-Signal vollständig zum Verschwinden gebracht. Dabei zeigte sich in sehr markanter Weise die Verschmälerung des ESR-Signals bis zu einer  $\Delta B_{pp}$ -Halbwertsbreite von etwa 1.2 Gauss.

In Abbildung 5.4 sind im Bereich  $x \approx 0.02$  und  $x \approx 0.08$  auffällige Streuungen in der Halbwertsbreite zu beobachten. Diese systematischen Abweichungen lassen sich dadurch erklären, daß während der Aufnahme von Spektren in diesem Bereich sich die Klystronabstimmung veränderte. Dies ließ sich unter anderem durch einen Abfall des aufgezeichneten Diodenstroms am Klystron erkennen und hat seine Ursache in einem leichten Temperaturabfall um 10 K während dieses Zeitintervalls. Die hier nicht dargestellte ESR-Amplitude erfuhr dabei eine entsprechende Abschwächung. Diese beiden Abweichungen kompensieren sich bei der Berechnung der absorbierten Mikrowellenleistung für die Suszeptibilitätsberechnung annähernd.

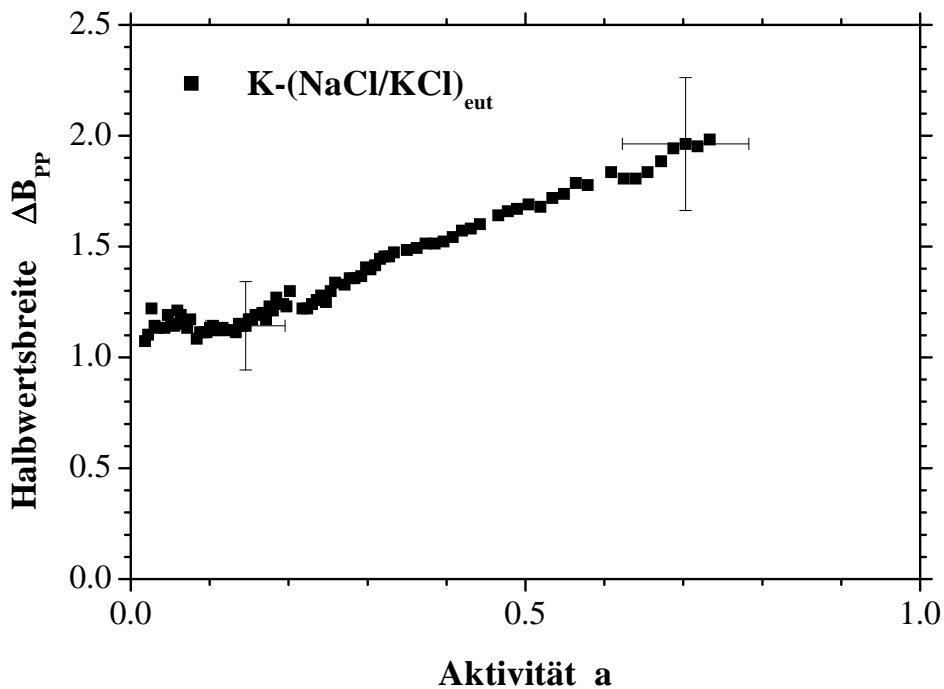


Abbildung 5.5: Halbwersbreite  $\Delta B_{pp}$  im System M –  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  als Funktion der Metallaktivität

### 5.2.3 Halbwersbreite im eutektischen System

Die Messung am eutektischen System M –  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  zeigt in Abbildung 5.5 deutlich kleinere Werte für die  $\Delta B_{pp}$  Halbwersbreite im Vergleich zum System K-KCl. Ausgehend von einem Wert knapp oberhalb ein Gauß steigt die Halbwersbreite nahezu linear mit der Metallaktivität an.

Gegen Ende der Messung hat es nicht den Anschein, daß dieser Parameter einem Sättigungsverhalten infolge des Erreichens der Phasengrenze des Zweiphasengebiets zustrebt. Somit bleibt offen, ob die beobachtete Verdoppelung der Halbwersbreite schon die maximale Veränderung dieses Parameters in der flüssigen Phase bei dieser Temperatur ist.

### 5.2.4 A/B-Verhältnis

Die Asymmetrie der Spektren schlägt sich quantitativ im A/B-Verhältnis nieder. Dieser Parameter nimmt für alle Messungen im K-KCl-System Werte zwischen 1.5 und 2.0 an. In Abbildung 5.6 sind diese Werte als Funktion der Kaliumkonzentration aus der eigenen Messung und zum Vergleich Daten einer Messung aus der Arbeit von Schindelbeck (1995) dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß sich die jeweiligen Einwaagen an KCl und damit die Füllstände für beide Messungen beträchtlich um etwa den Faktor 2 unterscheiden. Trotzdem fallen die Werte beider Meßreihen nahezu zusammen. Während in der Vorgängerarbeit kein eindeutiger

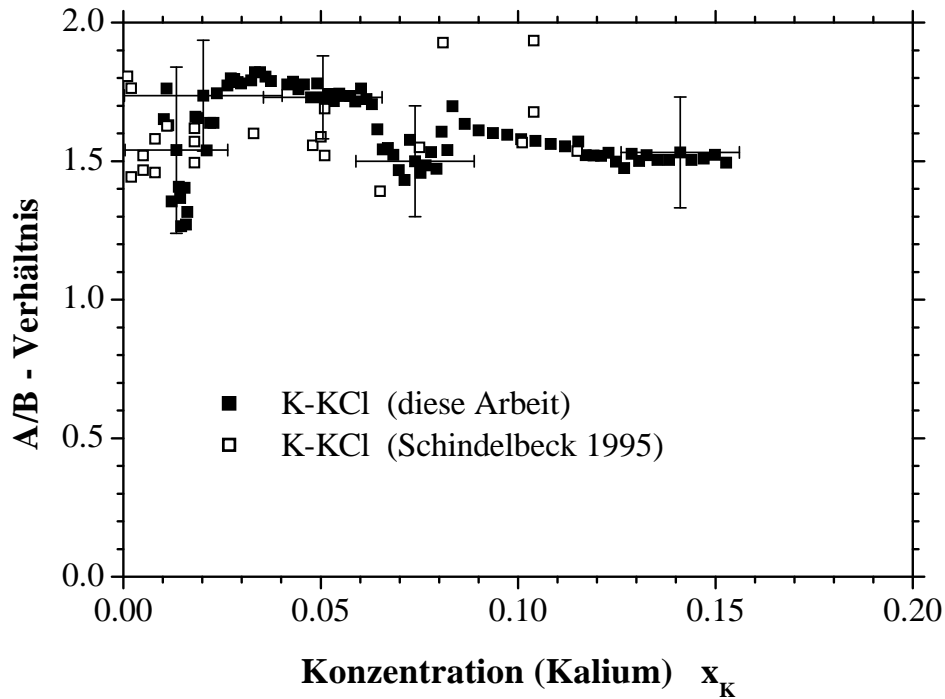
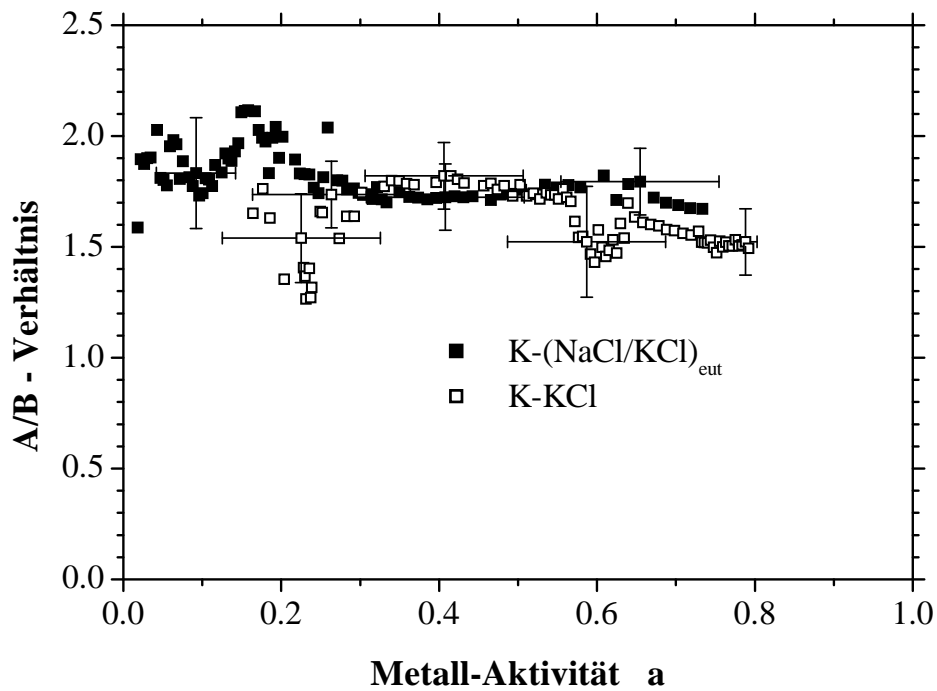


Abbildung 5.6: A/B-Verhältnis K-KCl als Funktion der Konzentration

Abbildung 5.7: A/B-Verhältnis der ESR-Spektren in flüssigem K-KCl im Vergleich zum System M – (NaCl/KCl)<sub>eut</sub> als Funktion der Metallaktivität

Trend bezüglich des A/B-Verhältnisses mit steigender Konzentration beobachtbar ist, zeigt sich in den eigenen Meßergebnissen eine kontinuierlich leichte Abnahme dieses Parameters hin zu höheren Konzentrationswerten. Die Streuungen bei  $x \approx 0.02$  und  $0.08$  sind wiederum auf die Veränderung der Klystronabstimmung aufgrund einer Temperaturschwankung zurückzuführen.

In Abbildung 5.7 ist nun das A/B-Verhältnis von Spektren des Systems  $K - (\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  als Funktion der Aktivität dargestellt im Vergleich zur eigenen K-KCl-Messung. Es zeigt sich kein nennenswerter quantitativer Unterschied im Wertebereich beider Spektrentypen, die sich in Halbwertsbreite und Amplitude beträchtlich unterscheiden.

Für kleine Aktivitäten ist im eutektischen System wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses der A/B-Parameter nicht allzu gut bestimmt, bei den Spektren mit größerer Amplitude ist die Angabe dieses Werts verlässlicher. Man beobachtet wie bei K-KCl eine leichte Abnahme dieses Parameters mit steigender Metallaktivität.

### 5.2.5 Volumenssuszeptibilität im System K-KCl

Für die Berechnung der absoluten Volumenssuszeptibilität der K-KCl-Schmelze wird zunächst das Produkt aus ESR-Amplitude und dem Quadrat der Halbwertsbreite bestimmt. Ohne Bezugnahme auf das effektive Probenvolumen bei der jeweils eingestellten Konzentration beobachtet man im Verlauf der K-KCl-Spektren eine Sättigung dieses relativen Maßes. Infolge der Abnahme des effektiven Probenvolumens mit zunehmender Konzentration wird jedoch der absolut ermittelte Wert für die Volumenssuszeptibilität weiter ansteigen.

Aus Abbildung 5.8 ist ein annähernd linearer Verlauf für die Spinsuszeptibilität mit der Kaliumkonzentration zu beobachten, deren Absolutwerte im gesamten Konzentrationsbereich deutlich unter den fiktiven Curiesuszeptibilitäten einer Lösung von unabhängigen F-Zentren in der Alkalihalogenidschmelze liegen.

Es scheint, daß die in dieser Arbeit gemessenen Suszeptibilitäten systematisch etwa um den Faktor 2 von denjenigen aus vorangegangenen Arbeiten von Schindelbeck (1995) abweichen. Demzufolge ist die Ursache wohl im systematischen Fehler bei der Absolutkalibrierung der Spindichte über  $\text{CuSO}_4$  zu suchen. Dazu ist zunächst zu bemerken, daß in der Vorgängerarbeit diese Kalibrierung nicht als Funktion von Probenvolumen und Positionierung des Saphirs innerhalb der Cavity studiert wurde. Stattdessen wurde durch vergleichbare Volumina und annähernd gleicher Positionierung der Kalibriersubstanz und des KCl das Verhältnis der absorbierten Mikrowellenleistungen ohne Volumenbezug für die Suszeptibilitätsbestimmung verwendet. Zudem wurden dabei nicht die unterschiedlichen Anpassungsarten der Saphir- bzw.  $\text{CuSO}_4$ -Spektren (nach Gauss) und des K-KCl-Spektrums (nach Lorentz) durchgeführt. Schließlich wurde damals auch nicht berücksichtigt, daß infolge der thermischen Ausdehnung der EMK-Zelle mehr Saphirmaterial in die Cavity eindringt und somit nicht ganz von

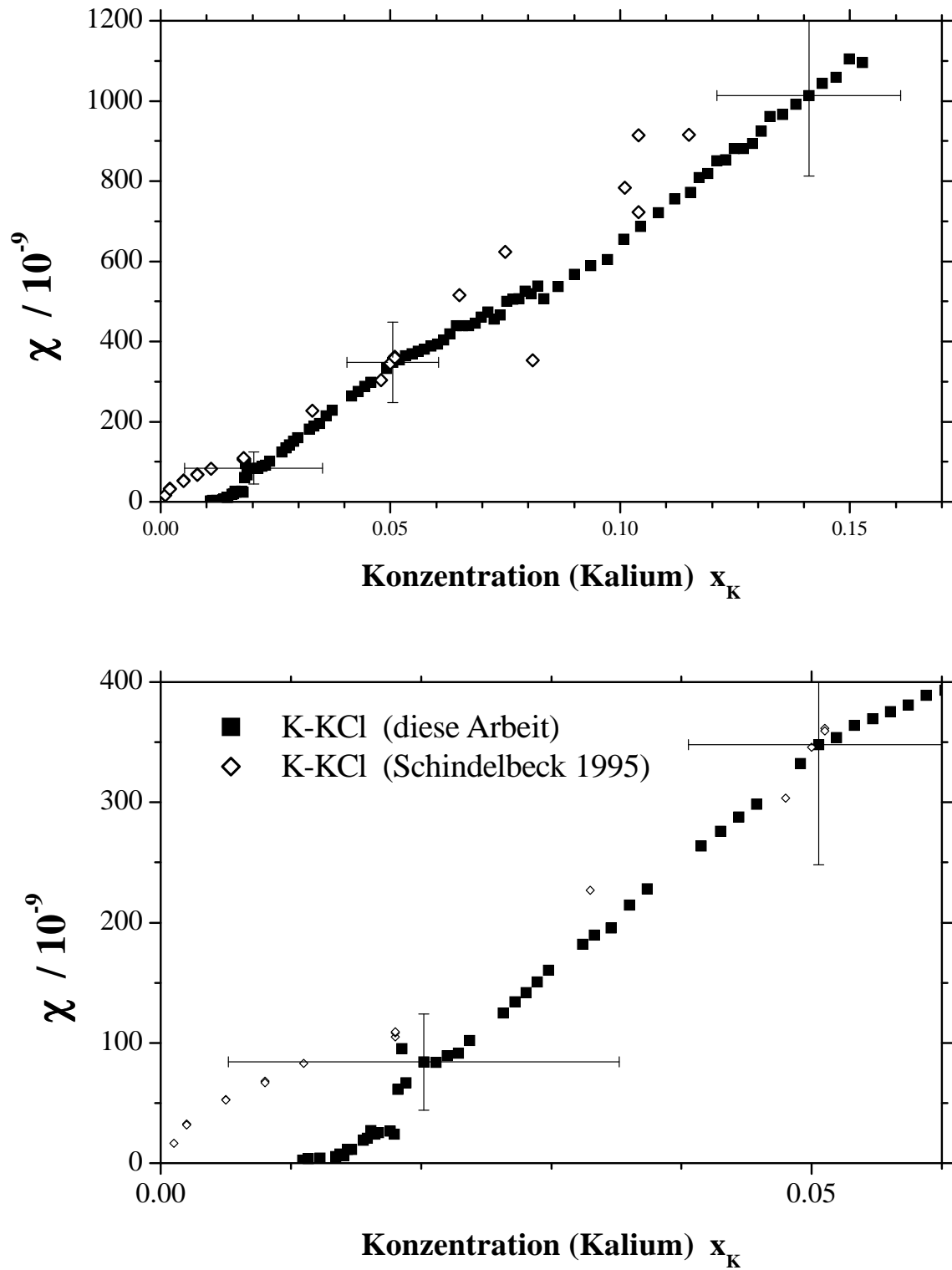


Abbildung 5.8: Volumenssuszeptibilität K-KCl als Funktion der Konzentration

der Curieschen Temperaturabhängigkeit der Saphirususzeptibilität auszugehen ist.

Aufgrund der hohen relativen Fehlerbeiträge bei der absoluten Suszeptitätsbestimmung, die sich über die Teilschritte zu über 100 % addieren, ist ohnehin nicht davon auszugehen, daß sich für beide Messungen die gleichen Werte für die Suszeptibilität ergeben. Zudem muß der Umstand betont werden, daß der Probensaphir in der eigenen Arbeit ca. 2 mm tiefer in die Cavity hineinragte im Vergleich zum Vorgängerexperiment.

Um zu sehen, ob der relative Gang der Suszeptibilitäten beider K-KCl-Messungen vergleichbar ist, werden die Werte aus der Arbeit von Schindelbeck (1995) durch den Faktor 2 dividiert. Man beobachtet in den Abbildungen 5.8 eine weitgehende Übereinstimmung der Werte beider Meßreihen im Konzentrationsbereich  $0.05 \leq x \leq 0.10$ . Bei kleinen Konzentrationen fallen die eigenen Werte systematisch kleiner aus im Vergleich mit der vorangegangenen Arbeit. Ursache dafür könnte nicht nur der Fehler in der Suszeptibilität sein, sondern auch eine etwaige Verfälschung der Konzentrationskala der eigenen Meßreihe zu hohen Werten aufgrund der Ergebnisse der Stromintegration. Zudem ist zu bemerken, daß während der eigenen Messung bei  $x \approx 0.018$  die Klystronabstimmung leicht verändert wurde. Davor und danach aufgenommene Saphirspektren zeigen, daß sich die Güte der Cavity nach diesem Eingriff um etwa 1/3 verschlechtert hat, somit die eigentlichen Werte für  $x \leq 0.18$  entsprechend höher zu skalieren sind.

### 5.2.6 Suszeptibilität im eutektischen System

Die Messung im System  $M - (\text{NaCl}/\text{KCl})_{eut}$  liefert im Vergleich mit der eigenen K-KCl-Messung deutlich geringere Werte für das Produkt aus ESR-Amplitude und dem Quadrat der Halbwertsbreite. Um mit der K-KCl-Messung vergleichbare Suszeptibilitäten zu erhalten, hätte die Amplitude des verschmälerten Signals in der eutektischen Mischung deutlich größer ausfallen müssen.

Aufgrund fehlender Leitfähigkeitsdaten für das eutektische System wird die Skintiefenkorrektur aus Leitfähigkeitsdaten des Systems K-KCl abgeschätzt (Nattland u. a. 1986). Da der genaue Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration im eutektischen System fehlt, muß mit dem Aktivitäts-Konzentrations-Zusammenhang aus den Literaturdaten des Systems K-KCl (Bernard u. a. 1993) gerechnet werden. Folglich gibt es also mindestens diese beiden systematischen Fehler im Auswerteverfahren bei der Ermittlung der absoluten Werte für die Volumensuszeptibilität im eutektischen System. Folglich muß mit einem systematischen Fehler von etwa einer Größenordnung in der Angabe der Suszeptibilität ausgegangen werden. Bei der in Abbildung 5.9 aufgetragenen Volumensuszeptibilität als Funktion der Kaliumaktivität erkennt man nun einen leicht überproportionalen Anstieg. Dieser könnte aufgrund ungeeigneter Leitfähigkeitsdaten für das diesbezüglich unbekannte eutektische System nur vorgetäuscht sein.



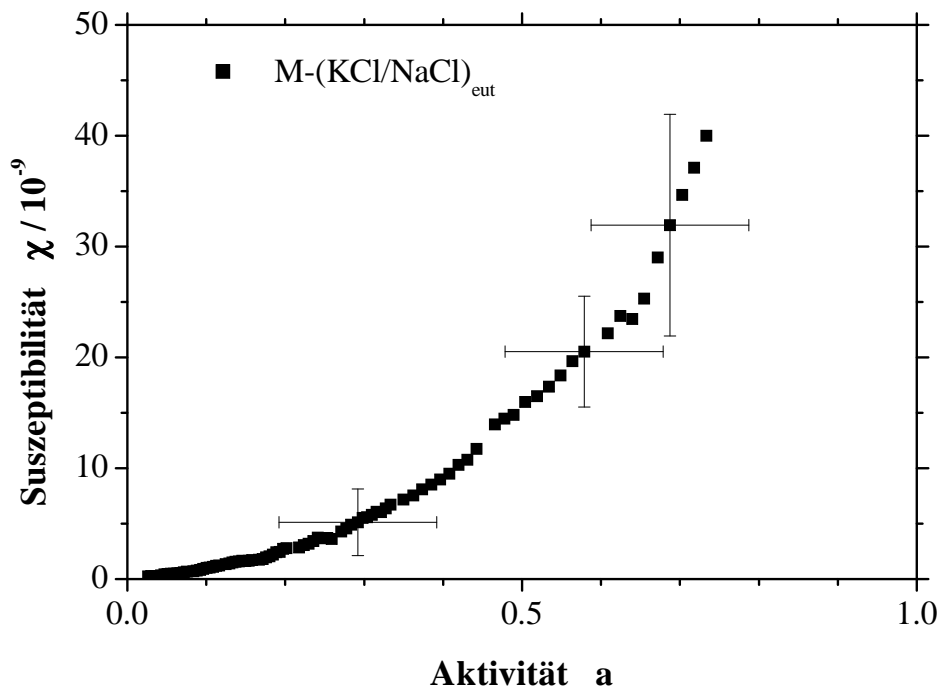


Abbildung 5.9: Volumenssuszeptibilität im System  $M - (NaCl/KCl)_{eut}$  als Funktion der Metallaktivität

Festzuhalten bleibt, daß die Werte für die Volumenssuszeptibilität im Vergleich zur K-KCl-Messung deutlich geringer sind. Eine mögliche Ursache der drastischen Verminderung der ESR-Amplitude könnte eine Verlagerung des Orts der Alkalihalogenidschmelze infolge von Kapillarkräften in der 1 mm weiten Saphiröffnung sein. Nach dem Erstarren der Probe beobachtet man auf dem Boden der Saphirinnenbohrung einen Gaszwischenraum von etwa 1 mm Höhe. Es wäre somit möglich, daß dadurch das M-MX-Probenvolumen sich nicht am optimalen Ort innerhalb der Cavity befand. Dies kann einen systematischen Fehler in der Größenordnung 2 bewirken (s. Abbildung 4.8).



# Kapitel 6

## Diskussion

### 6.1 Elektronenlokalisierung in salzreichem K-KCl

#### 6.1.1 Defektelektronenzustände

Im Mittelpunkt der Untersuchungen zu Defektelektronenstrukturen in ungeordneten Systemen steht die Aufklärung des Typs der Elektronenlokalisierung.

Als Beispiele sind neben den Alkalimetall-Alkalihalogenidschmelzen Systeme hochdotierter Halbleiter vergleichsweise intensiv untersucht worden (Holcomb 1995). Interessant ist die Frage, ob die Modelle für diese topologisch ungeordneten Halbleiter sich auf die thermisch ungeordneten Systeme der Metall-Salz-Schmelzen übertragen lassen. Das in den 60er Jahren vorgeschlagene *Two-Component-Model* postuliert die simultane Existenz zweier unterschiedlicher elektronischer Zustände, die das magnetische Verhalten der Defektelektronensysteme bestimmen. Neben stark lokalisierten, isolierten magnetischen Momenten existiert ein Verbund wechselwirkender Elektronen, die der Fermi-Dirac-Statistik gehorchen. Bei kleinen Konzentrationen dominiert der Beitrag der lokalisierten Momente zur magnetischen Suszeptibilität aufgrund der großen mittleren Abstände und somit geringen Wechselwirkung lokaler Momente. Mit zunehmender Defektelektronenkonzentration nimmt die relative Anzahl der lokalisierten Spezies im Vergleich zu der an der Fermiflüssigkeit mitwirkenden Elektronen ab.

In kristallinen Alkalihalogeniden dominiert bei hinreichend kleinen Konzentrationen der F-Zentren-Zustand als elektronischer Defektzustand. Erst mit zunehmender Konzentration aggregieren solche Einelektronenzustände zu aus mehreren Elektronen bestehenden Spezies.

Ziel der Untersuchung an K-KCl-Schmelzen bei niedriger Defektelektronenkonzentration ist die Beantwortung der Frage, ob in diesen thermisch ungeordneten Systemen F-zentrenanaloge Zustände auftreten. Dazu können bereits vorhandene experimentelle Ergebnisse erste Hinweise auf die Natur des lokalisierten elektronischen Zustands geben.

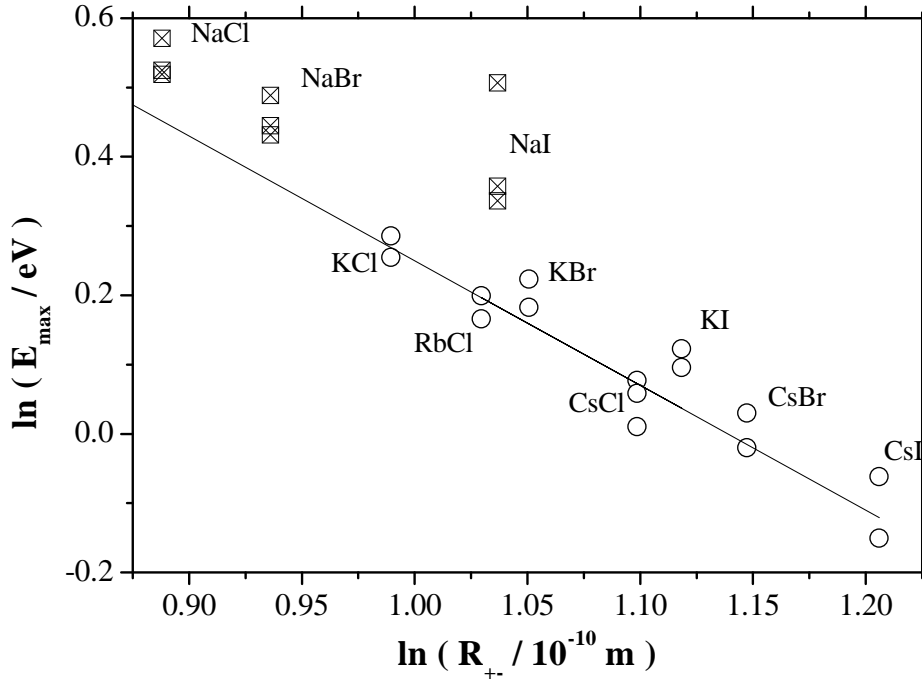


Abbildung 6.1: Mollwo-Ivey Auftragung für fluide Alkali-Alkalihalogenidsysteme: Optische Absorptionsmaxima nahe des Schmelzpunkts als Funktion des Ionenabstands (Freyland 1995)

Im kristallinen Festkörper befolgen die Energielagen  $E_{max}$  der Absorptionsmaxima der Farbzentren eine einfache Gesetzmäßigkeit. Die als *Mollwo-Ivey-Regel* für das raumzentrierte Gitter bekannte Beziehung lautet

$$E_{max} \propto R_{+-}^{-\alpha} \quad \text{mit } \alpha \approx 1.8 \quad (6.1)$$

In den analogen fluiden Systemen der Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen wird diese Regel meist auch befolgt (Freyland 1995). In Abbildung 6.1 sind die Lagen der optischen Absorptionsmaxima salzreicher M-MX-Schmelzen gegen die interionischen Abstände aufgetragen, die aus thermodynamischen Anpassungsrechnungen an die entsprechenden interatomaren Potentiale ermittelt wurden (Abramo u. a. 1978). Mit Ausnahme der Na-Systeme befolgen die M-MX-Schmelzen höherer Ordnungszahl ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) die Mollwo-Ivey-Regel.

Weitere indirekte Hinweise auf den Typ der Elektronenlokalisierung bei geringen Konzentrationen geben NMR-Messungen in solchen Metall-Salz-Systemen (Warren u. a. 1983; Warren 1985). Relaxationszeitmessungen am Cs-CsI-System lassen einen Anstieg der Korrelationszeit  $\tau$ , welche die Fluktuationen der lokalen Hyperfeinwechselwirkung durch ungepaarte Elektronen beschreibt, bei geringer werdender Metallkonzentration erkennen. Man beobachtet ein Anwachsen von  $\tau$  vom metallischen Wert  $\tau \approx 10^{-15} \text{ s}$  auf etwa  $10^{-12} \text{ s}$  bei Konzentrationen von etwa  $x = 0.01$ .

Simulationsrechnungen zur Molekulardynamik in flüssigem K-KCl bei 1200 K (Parrinello

und Rahman 1984), welche auf einer diskretisierten Version der Pfadintegralmethode nach Feynman basieren, lösen die zeitabhängige Schrödingergleichung des Exzesselektrons bei klassischer Behandlung der ionischen Bewegung. Sie geben eine weitere Rechtfertigung des F-zentren analogen Zustands des Defektelektrons, da innerhalb kurzer Zeit das Elektron in einer Anionenlücke lokalisiert ist. Die Rechnungen ergaben, daß sich die lokale Struktur des F-Zentrums in der Flüssigkeit von derjenigen eines Farbzentrum im Festkörper unterscheidet. Die Koordinationszahl nächster Nachbarn sinkt vom Wert 6 auf etwa 4. Festkörperchemisch wäre dies der Verlagerung des Elektrons von einer Oktaederlücke in eine Tetraederlücke im Kristallgitter gleichzusetzen, was eine dichtere Packung bewirkt. Der sich aus dem Simulationsexperiment ergebende Elektronen-Kation-Abstand von etwa 2 Å gegenüber einem Wert von 3 Å für die Anion-Kation-Entfernung spricht für einen starken *polaronischen Effekt* auf die ionische Konfiguration. Die Lebensdauer eines solchen f-zentrenanalogen Zustands spielt sich auf einer Zeitskala von  $10^{-12}$  Sekunden ab, während der sich die ionische Konfiguration als günstig erweist für die Ausbildung eines stark lokalisierten Defektelektronenzustands. Findet sich das Elektron hingegen in einer energetisch ungünstigeren ionischen Umgebung, z.B. durch die Umlagerung von Ionen der Solvathülle durch diffusive Sprünge, so existiert es als schwach lokalisiertes oder *mobiles Elektron* in der Schmelze. Zwischen den stark lokalisierten und mobilen Elektronen besteht somit ein dynamisches Gleichgewicht, das sich über Austauschprozesse auf der Pikosekundenzeitskala realisiert. Mit optischen Experimenten ( $\omega \approx 10^{15}$  Hz) läßt sich der lokalisierte elektronische Zustand getrennt vom delokalisierten Zustand der mobilen Elektronen unterscheiden (Nattland u. a. 1996).

Mit zunehmender Konzentration ergibt sich eine Tendenz zur Bildung weiterer Defektelektronen-Zustände wie der Lokalisierung zweier Elektronen unterschiedlichen Spins am selben Ort, was nach dem Pauli-Prinzip zulässig ist. Trotz der dadurch auftretenden starken interelektronischen Abstoßung (sog *Hubbard-Energie U* bzw. Coulomb-Korrelation) der beiden Elektronen liegt die Bindungsenergie eines solchen *Bipolarons* im K-KCl um etwa 0.7 eV tiefer als die eines F-Zentrums, was auf den stärker polarisierenden Einfluß einer doppelten Elementarladung auf die ionische Umgebung hinweist (Fois u. a. 1988).

### 6.1.2 Thermodynamisches Defektelektronen-Modell

Die Aufteilung der Exzesselektronen auf die im letzten Abschnitt beschriebenen und in Abbildung 6.2 veranschaulichten Defektspezies kann im Rahmen eines vereinfachten *thermodynamischen Defektmodells* vorgenommen werden. Für das nichtmetallische Zustandsgebiet ist dieses Modell bereits zur Interpretation experimenteller Größen wie der Metallaktivität oder der elektronischen Leitfähigkeit in Alkalimetall-Alkalihalogenidschmelzen erfolgreich herangezogen worden (Bernard u. a. 1993; Haarberg u. a. 1988).

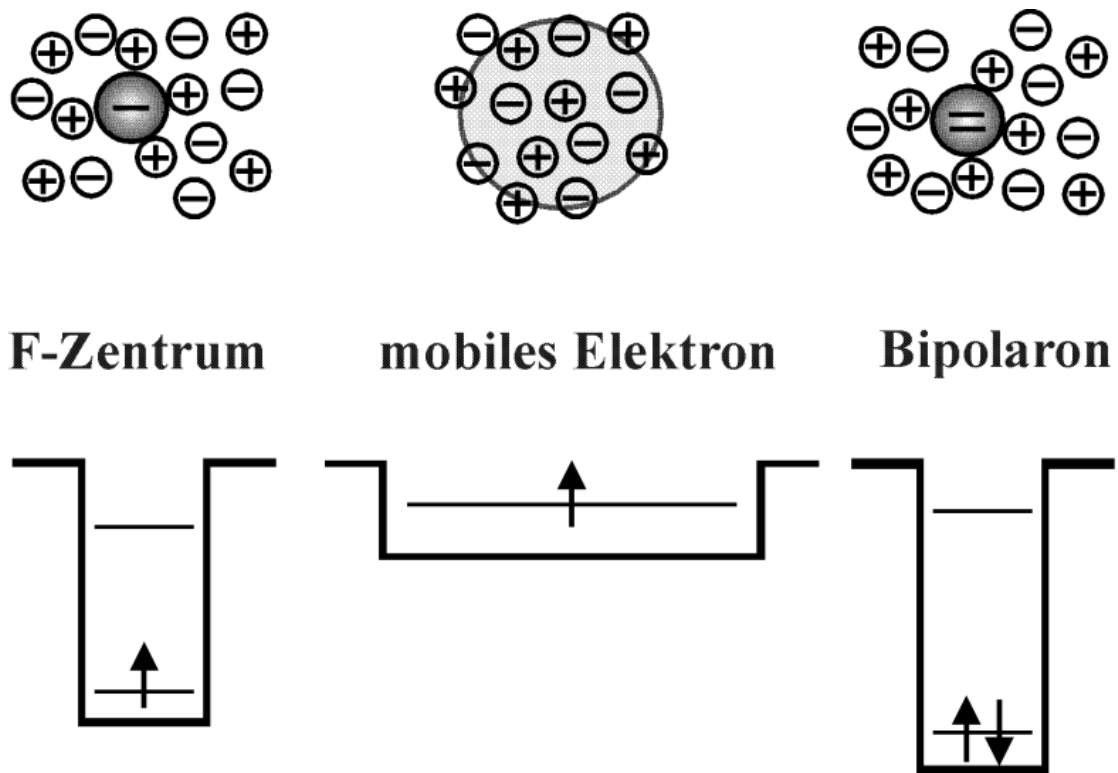
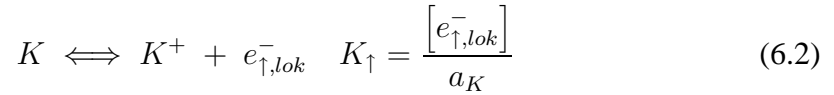


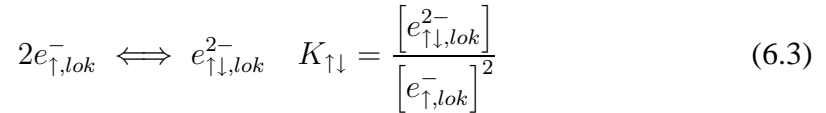
Abbildung 6.2: Elektronische Defektspezies des vereinfachten thermodynamischen Defektmodells

Die elektronischen Defektspezies stehen untereinander in gekoppelten thermodynamischen Gleichgewichten, die mit folgendem Satz von Reaktionsgleichungen beschrieben werden:

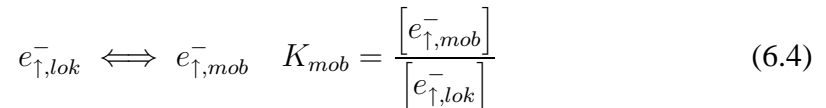
- Bildung eines F-Zentrums aus dem zudotierten Kalium



- Bildung eines Bipolarons aus 2 F-Zentren



- Bildung eines mobilen Elektrons aus einem F-Zentrum



Die obigen Gleichgewichtsbedingungen koppeln die Konzentrationen der einzelnen Defektspezies an die Metallaktivität  $a_K$ , so daß gilt:

$$[e_{\uparrow,lok}^-] = K_{\uparrow} a_K, \quad (6.5)$$

$$[e_{\uparrow\downarrow,lok}^{2-}] = K_{\uparrow\downarrow} K_{\uparrow}^2 a_K^2, \quad (6.6)$$

$$[e_{\uparrow,mob}^-] = K_{mob} K_{\uparrow} a_K. \quad (6.7)$$

Der Zusammenhang

$$\delta_K = K_{\uparrow} \cdot (1 + K_{mob}) \cdot a_K + 2K_{\uparrow\downarrow} K_{\uparrow}^2 a_K^2, \quad (6.8)$$

beschreibt die Gesamtkonzentration der Defektspezies, ausgedrückt in  $\delta_K = x_K/(1 - x_K)$ , als Funktion der Aktivität. Für hinreichend kleine Konzentrationen ist  $\delta_K \approx x_K$ . Für das K-KCl-System bei 800°C gilt auf der salzreichen Seite in guter Näherung der Zusammenhang

$$x_K \approx 0.012 a_K + 0.15 a_K^2 \quad (6.9)$$

welcher durch Anpassung an den experimentell gemessenen Aktivitätsverlauf als Funktion der Konzentration gewonnen wurde (Bernard u. a. 1993).

Die Konzentration der mobilen Elektronen ist mit der elektronischen Leitfähigkeit nach der Beziehung  $\sigma = e [e_{\uparrow,mob}^-] u$  verknüpft. Für den Konzentrationsbereich  $x_k \leq 0.01$  gilt annähernd eine konstante Beweglichkeit  $u \approx 0.075 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ , folglich ist die elektronische Leitfähigkeit proportional der Teilchenzahldichte dieser Defektspezies, da die lokalisierten F-Zentren und Bipolaronen als formal neutrale Spezies zum elektronischen Transport nichts beitragen. Die elektronischen Leitfähigkeitsmessungen von Haarberg und Egan (1996) bei

geringen Konzentrationen  $x_K \leq 0.01$  können somit zur Bestimmung der Defektmodellparameter herangezogen werden.

Die simultane Beschreibung der Messungen zur Aktivität und Leitfähigkeit erlaubt eine Festlegung der Parameter des Defektmodelles für das System K-KCl bei 800 °C (Nattland 1995):

$$\begin{aligned} 0.003 &< K_{\uparrow} < 0.01 \\ 0.07 &< K_{\uparrow\downarrow}K_{\uparrow}^2 < 0.08 \\ 0.005 &< K_{mob}K_{\uparrow}^2 < 0.015 \end{aligned}$$

Die hier gewählte Kombination der Gleichgewichtskonstanten erlaubt die direkte Ermittlung der Defektspezieskonzentration aus dem wurzelförmigen Aktivitätsverlauf  $a_K(x_K)$ .

Den Anpassungen liegen dabei Messergebnisse zugrunde, die auf demselben verwendeten Prinzip der Metalldotierung mit in situ coulometrischer Titration basieren, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

Zwar ist aufgrund der Leitfähigkeitsmessung die korrekte Anwendbarkeit auf Bereiche unterhalb  $x_K \leq 0.01$  beschränkt, jedoch ist dieses Modell für höhere Konzentrationen zumindest qualitativ verwendbar.

In Abbildung 6.3 sind die jeweils durch die obere und untere Schranke der Defektmodellparameter festgelegten Konzentrationsbereiche der paramagnetischen Defektspezies und spingepaarten Bipolaronen dargestellt. Die Bestimmung der Spinsuszeptibilität aus den ESR-Messungen erlaubt nicht die Unterscheidung zwischen lokalisierten F-Zentren und mobilen Elektronen, so daß nur deren Summe sich zum Vergleich mit der Konzentration paramagnetischer Spezies aus dem Modell eignet. Die Defektmodellanpassung für das System K-KCl läßt einen relativ breiten Bereich von einer halben Größenordnung für die Konzentrationen an paramagnetischen Defektzuständen zu. Die ermittelten Spindichten aus den ESR-Untersuchungen fallen oberhalb einer Metallkonzentration von  $x_K \approx 0.02$  sämtlich in diesen Bereich. Für geringere Konzentrationen gibt es eine deutliche Abweichung der Spindichte zu kleineren Werten. In diesem Bereich ist die Konzentrationsangabe jedoch sehr unsicher aufgrund der stark unterschiedlichen Ergebnisse der Konzentrationsauswertung in dieser Arbeit mit der Stromintegration bzw. der EMK-Methode. Deshalb können hier zuverlässige Konzentrationsangaben unterhalb von  $x_K = 0.01$  nicht gemacht werden, da diese K-KCl-Messung schwerpunktmäßig auf hohe Metalldotierungen ausgelegt war.

Die mit der ESR nicht direkt gemessenen Konzentrationen an spingepaarten Bipolaronen werden durch Differenzbildung aus der mit der Alkalimetallmenge zudotierten Anzahl an Exzesselektronen zur registrierten Anzahl paramagnetischer Zentren gewonnen. Aus der Auftragung in Abbildung 6.3 a) wird deutlich, daß diese indirekt ermittelte Konzentration an spingepaarten Spezies sehr gut mit der vom Defektmodell vorhergesagten Teilchenzahldichte übereinstimmt. Nach dem Defektmodell sind oberhalb von  $x_K \approx 0.01$  die bipolaronischen Defektzustände bereits die dominierende Spezies, so daß sich bei höheren Metallmolenbrüchen



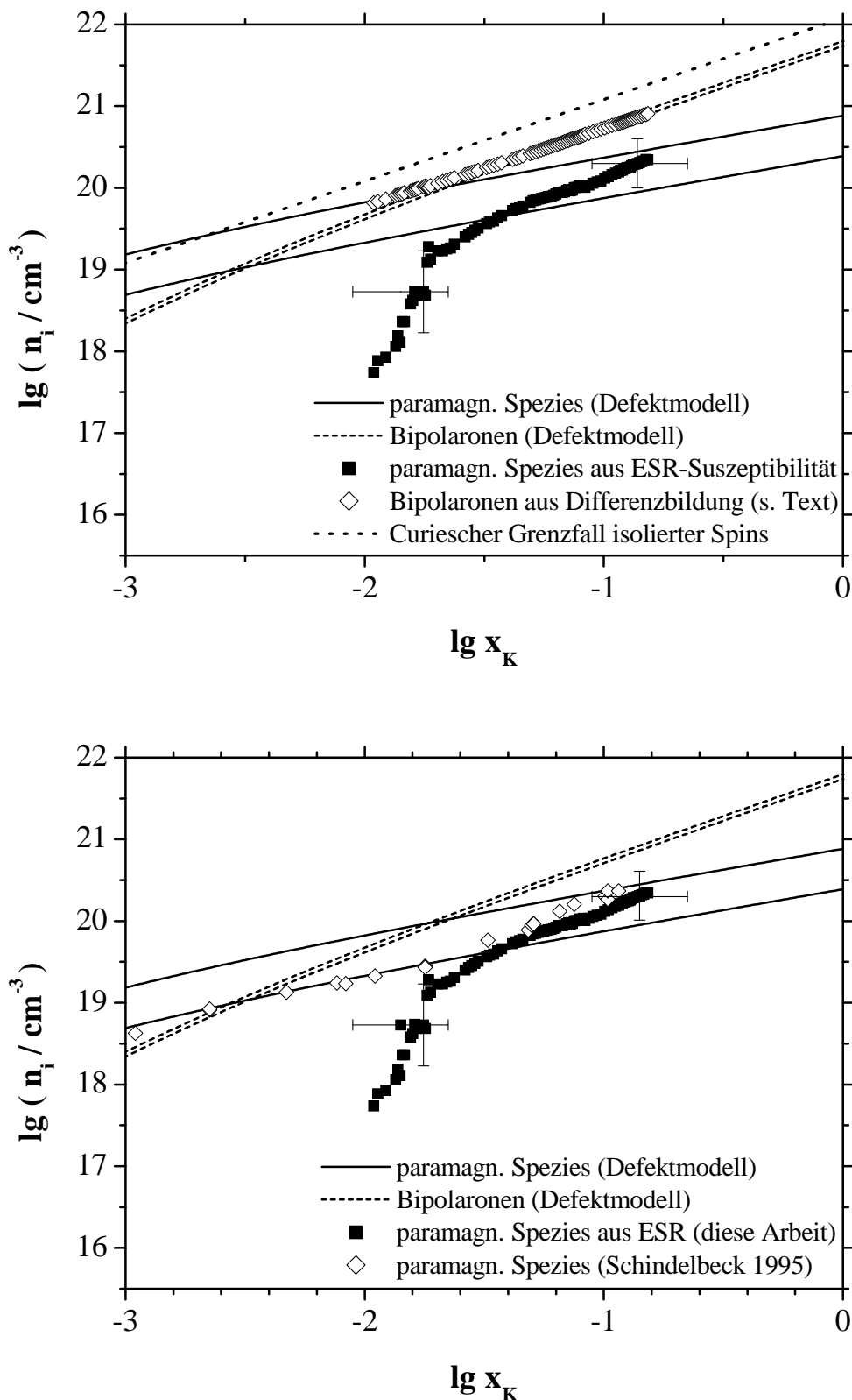


Abbildung 6.3: Vergleich der experimentell aus der Spinsuszeptibilität ermittelten Konzentration mit den Vorhersagen des Defektmodells: a) Aufteilung in paramagnetische Spezies und Bipolaronen; b) Vergleich der Konzentration paramagn. Spezies mit Literaturdaten (Schindelbeck und Freyland 1995)

die Bipolaronenkonzentration immer mehr der halben Exzesselektronenkonzentration nähert. Ferner ist in der Defektmodellauflistung der Curiesche Grenzfall mit eingezeichnet, bei dem die Elektronenspins als vollständig voneinander isoliert betrachtet werden. Man sieht deutlich, daß schon bei geringen Konzentrationen von  $x_K = 0.01$  ein hohes Ausmaß an Spinpaarung der Defektelektronenzustände auftritt.

In Abbildung 6.3 b) werden die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Teilchenzahldichte der Defektmodellspezies mit Daten aus der Literatur verglichen (Schindelbeck und Freyland 1995). Man erkennt eine weitgehende quantitative Übereinstimmung mit den früheren Werten, oberhalb  $x_K \geq 0.01$ , wo die Konzentrationsfehler beider Messungen vergleichbar sind. Bezüglich des relativen Verlaufs der Dichte paramagnetischer Spezies ist ein steilerer Anstieg gegenüber dem Trend der Defektmodellvorhersage zu beobachten. In diesem Bereich höherer Metalldotierungen ( $x_K = 0.03 \dots 0.15$ ) schwindet jedoch die Aussagekraft des Defektmodells.

## 6.2 Nichtmetall-Metallübergang im System K-KCl

Bei höheren Metalldotierungen kann die Wechselwirkung zwischen einzelnen Elektronenzuständen nicht vernachlässigt werden. Somit verliert das durch das Defektmodell geprägte Teilchenbild der verschiedenen Defektspezies seine Bedeutung. Bei einer Metallkonzentration von  $x_K = 0.10$  im fluiden System K-KCl würde sich eine Teilchenzahldichte von  $n_{bip} \approx 0.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  für die dominierende Bipolaronenspezies ergeben, woraus sich ein mittlerer Abstand von  $d = 1/\sqrt[3]{n_{bip}} \approx 11 \text{ \AA}$  zwischen zwei spingepaarten Zuständen ergibt. Diese Länge fällt in die Größenordnung des aus Computersimulationen abgeschätzten Durchmessers lokalisierter Elektronenzustände von ca. 3 bis 4  $\text{\AA}$  (Fois u. a. 1988). Bei solch einer räumlichen Nähe zwischen zwei Bipolaronenzuständen ist das Bild von isolierten und aus entweder einem oder zwei Elektronen bestehenden Spinzuständen nicht mehr aufrecht zu halten. Vielmehr muß es der Vorstellung von ausgedehnten, metallischen Elektronenzuständen weichen, bei der das Elektron korrekt nur im Verband mit den übrigen Leitungselektronen nach der Fermi-Dirac-Statistik adäquat beschrieben wird.

Die Suszeptibilität eines solchen gekoppelten Elektronensystems würde dann nicht mehr ein Curieschen Verhalten zeigen, welches proportional zur Gesamtzahl der paramagnetischen Zustände ist, sondern sie würde den Werten einer Pauli-Suszeptibilität folgen, die proportional der Zustandsdichte  $n(E_F)$  bei der Fermi-Energie ist. Zu beachten ist hierbei, daß der Verlauf der Zustandsdichte in geschmolzenen KCl *nicht* der des freien Elektronengases entspricht, welche durch die Beziehungen  $n(E) \propto \sqrt{E}$  und  $E_F \propto (n_e)^{2/3}$  charakterisiert ist.

Kristallines KCl besitzt eine elektronische Bandstruktur analog der eines Halbleiters, bei der sich die Zustände in ein besetztes Valenzband der Chloridionen und ein unbesetztes Lei-

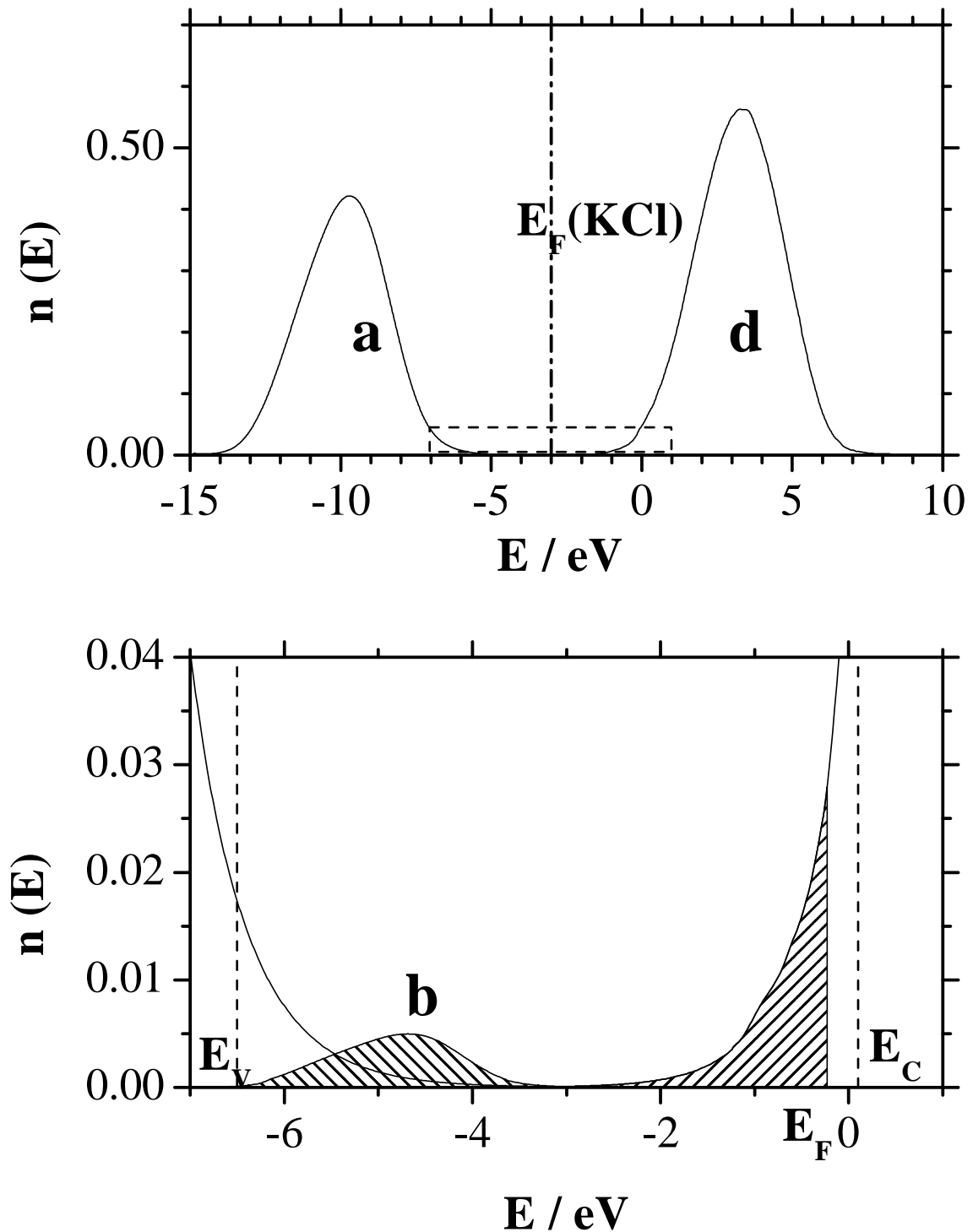


Abbildung 6.4: Auffüllen des Leitungsbands (d) der reinen fluiden KCl-Zustandsdichte bzw. des Defektelektronenvalenzbands (b) mit Exzelelektronen zur Bestimmung der Paulisuszeptibilität (Koslowski und Beck 1999)

tungsband von Kaliumionen aufspalten. Valenz- und Leitungsband sind durch eine Bandlücke von über 8 eV voneinander getrennt. Beim Aufschmelzen des Festkörpers verschwindet zwar die kristalline Fernordnung, die Nahordnung zwischen den vollständig dissoziierten Ionen bleibt jedoch weitgehend erhalten (Tosi u. a. 1993). Mittels eines tight-binding-Ansatzes kann in einer Monte-Carlo-Simulation die elektronische Struktur des ungeordneten Systems einer KCl-Schmelze numerisch ermittelt werden (Kosłowski 1996). Durch das Aufschmelzen verschwindet die ausgeprägte Strukturierung innerhalb von Valenz- bzw. Leitungsband, zudem wird die Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen kleiner. Das Ausschmieren der elektronischen Zustände in den Bereich der im Festkörper vorhandenen Bandlücke wird noch verstärkt durch Fluktuationen des lokalen Madelungpotentials, welches in salzreichen Schmelzen etwa die Größenordnung von 1 eV erreicht (Logan und Siringo 1992). Der Funktionsverlauf der Zustandsdichte in den Bereich der ehemaligen Bandlücke zeigt ein exponentiell abklingendes Verhalten. Das daraus resultierende *Urbach-Verhalten*

$$K(\omega) = K_0 \exp[-\Gamma\hbar(\omega_0 - \omega)] \quad (6.10)$$

ist von optischen Absorptionsexperimenten bekannt und sowohl für amorphe Halbleiter und fluide Alkalihalogenide (von Blanckenhagen u. a. 1994) untersucht.

Die durch das Ausschmieren von Valenz- und Leitungsband neu entstandenen Zustände unterscheiden sich von Elektronenzuständen innerhalb der Bänder hinsichtlich der Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion. Zwischen zwei Energien  $E_V$  im Valenz- und  $E_C$  im Leitungsband, der sog. *Beweglichkeitslücke*, existieren keine ausgedehnte Zustände analog den Blochschen Wellen im Festkörper, sondern lokalisierte Zustände geringer Beweglichkeit. Die Fermi-Energie liegt in der reinen Salzschemelze genau in der Mitte zwischen den beiden Beweglichkeitskanten.

Bei Aufhebung der Stöchiometrie durch das Zudotieren weiterer Elektronen ergeben sich zwei Möglichkeiten des Auffüllens der elektronischen Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband, was in Abbildung 6.4 illustriert ist: Entweder können die Elektronen eigene lokalisierte *Defektelektronenzustände* bilden, (Defektelektronenvalenzband b) in der Abbildung), was den Polaronenbildern von F-Zentrum und Bipolaron entspricht, oder die Elektronen werden bei der Fermi-Energie in unbesetzte Zustände des unteren Rands des Leitungsbands befördert (Band d) in der Abbildung, sog. *rigid-band-Modell*). Die letzteren elektronischen Spezies entsprechen den mobilen Elektronen des Defektmodells.

Die Auffüllung des Leitungsbandes von der Mitte der ehemaligen Bandlücke beginnend führt zu einer Anhebung der Fermienergie  $E_F$  und folglich zu einer Anhebung der Zustandsdichte  $n(E_F)$  an der Fermikante. Da sich bei Metalldotierungen bis etwa  $x_K = 0.20$  die Zustandsdichte von K-KCl in erster Näherung als starr betrachtet werden kann (Beck u. a. (1996); Kosłowski und Beck (1999), sog. *rigid-band-Modell*), kann das Auffüllen mit Exzesselektronen innerhalb des unteren Bereichs des Leitungsbandes von reinem, geschmolzenen KCl

erfolgen. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß ein Teil der zudotierten Elektronen nicht zur Auffüllung elektronischer Zustände nahe der Fermienergie verwendet wird, sondern die energetisch deutlich tiefer angesiedelten polaronischen Defektzustände besetzt. Der Anteil  $x_L$  dieser lokalisierten Elektronen ist experimentell an ausgewählten Konzentrationspunkten aus ellipsometrischen Untersuchungen des salzreichen System K-KCl (s. Tabelle 6.1) ermittelt worden (Juchem 1995).

$x_K$	$x_L$
0.03	0.45
0.06	0.4
0.09	0.35
0.15	0.15

Tabelle 6.1: Anteil lokalisierter Spezies im System K-KCl als Funktion der Metalldotierung

Würde man die Gesamtmenge an zudotierten Exzesselektronen zur Auffüllung des unteren Leitungsbands verwenden, so würde eine zu hohe Fermi-Energie und damit auch zu große Zustandsdichte für die Paulisuszeptibilität resultieren. Deshalb wird der Wert  $E_F$  entsprechend nach unten korrigiert, indem man den Anteil der lokalisierten Elektronen aus dem oberen Bereich der besetzten Zustände des Leitungsbands entfernt und damit eine etwas geringere Fermienergie erhält. Aus dieser entsprechend nach unten korrigierten Zustandsdichte bei der Fermi-Energie  $E_F$  erhält man über  $\chi_p = 2\mu_0\mu_B^2\rho n(E_F)$  die Pauli-Suszeptibilität der durch die Fermi-Dirac-Statistik gekoppelten paramagnetischen Elektronen.

Innerhalb des Leitungsbandes nähert sich der Verlauf der Zustandsdichte bei der Fermi-Energie  $E_F$  allmählich dem Verhalten eines freien Elektronengases an ( $n(E_F) \propto [(1 - x_L)n_e]^{2/3}$ ). Mit der paramagnetischen Suszeptibilität als Funktion der Metallkonzentration, die mit der ESR-Spektroskopie gemessen wurde, kann man also den Verlauf der Zustandsdichte bei der Fermienergie kontinuierlich über den Nichtmetall-Metall-Übergang abtasten.

In Abbildung 6.5 sind die aus dem Zustandsdichtemodell berechneten Werte für die magnetische Suszeptibilität mit den aus der ESR gewonnenen Daten verglichen. Die aus dem Verlauf der Zustandsdichte errechnete Pauli-Suszeptibilität ist bei den ausgewählten Konzentrationspunkten um etwa den Faktor 2 zu höheren Werten verschoben, jedoch deckt sich der ab einer Konzentration von  $x_K \geq 0.4$  gefundene annähernd lineare Verlauf der theoretischen Rechnung gut mit den experimentellen Ergebnissen, welche auch einen linearen Anstieg mit der Konzentration erkennen lassen. Legt man einen systematischen Fehler bei der Absolutbestimmung der ESR-Suszeptibilität zugrunde, der durchaus eine Faktor 2 betragen kann, so kann man das Verhalten der experimentell ermittelten paramagnetischen Suszeptibilität sehr gut mit einem Paulischen Verhalten des Paramagnetismus gekoppelter Elektronen nach der

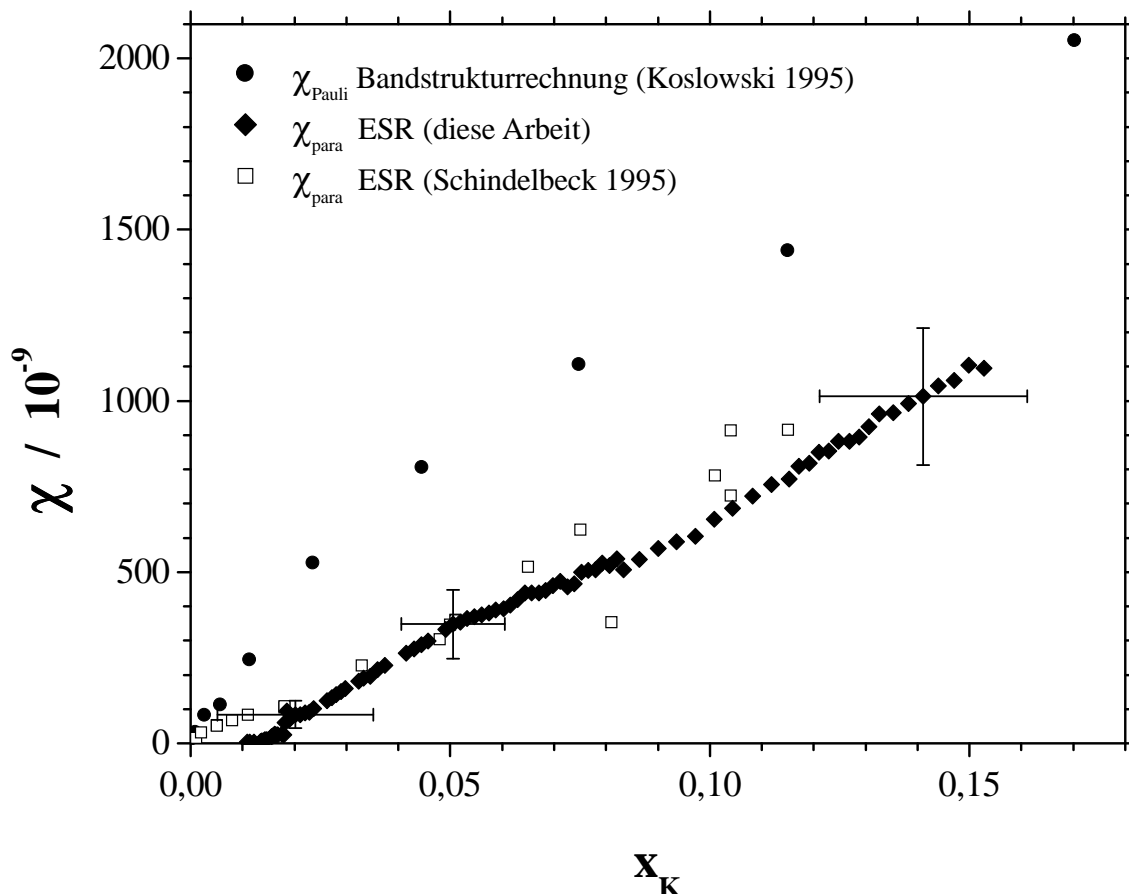


Abbildung 6.5: Vergleich der theoretisch aus der Bandstruktur des fluiden KCl berechneten Pauli-Suszeptibilität mit der experimentell aus der ESR bestimmten paramagnetischen Suszeptibilität

Fermi-Dirac-Statistik beschreiben.

Da sich die elektronischen Eigenschaften für den Nichtmetall-Metall-Übergang von  $x_K \approx 0.1 \dots 0.2$  nicht wesentlich ändert, erwartet man auch keine sprunghafte Änderung der paramagnetischen Suszeptibilität. Mit zunehmender Dotierung wird die Fermienergie schließlich über die Beweglichkeitskante  $E_C$  im Leitungsband geschoben, was schließlich zu ausgedehnten Elektronenzuständen und folglich einer metallischen elektrischen Leitfähigkeit führt. Diese Form des Metall-Nichtmetall-Übergangs wird als *Mott-Anderson-Übergang* bezeichnet, bei dem die Unordnung als dominierender Parameter den Übergang von lokalisierten zu ausgedehnten elektronischen Zuständen im Sinne des Mottschen Metall-Isolator-Übergangs induziert.

Bei hochdotierten Halbleitern (Holcomb 1995) beobachtet man hingegen eine Form des Metall-Nichtmetall-Übergangs, die im wesentlichen durch die Korrelation der Elektronen infolge ihrer Coulombwechselwirkung induziert wird. Dies wird als *Mott-Hubbard-Übergang* bezeichnet. Dies bedeutet, daß die topologische Unordnung in solchen Systemen keinen so großen Effekt auf die Lage des Nichtmetall-Metall-Übergangs hat wie die thermische Unordnung im

Modellsystem der Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen.

## 6.3 Elektronenlokalisierung in NaCl-KCl-Schmelzen

### 6.3.1 Experimentelle Beobachtungen in natriumhaltigen Systemen

Unter den Alkalimetall-Alkalihalogenid-Schmelzen zeigen die Natrium-Natriumhalogenid-Systeme ein deutlich unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den schwereren Alkalimetallen (s. auch Abbildung 6.1). Experimentell wird eine Abnahme der elektrischen Äquivalentleitfähigkeit als Funktion des Metallmolenbruchs in den natriumhaltigen salzreichen Schmelzen beobachtet (Bronstein und Bredig 1958). Demgegenüber steigt die Äquivalentleitfähigkeit bei den übrigen Metall-Salz-Mischungen.

Zur weiteren Interpretation dieser Besonderheit der Na-NaX-Systeme mußte zunächst die Frage geklärt werden, welche Faktoren die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Metallmolenbruchs wesentlich bestimmen. Legt man die Definition der elektrischen Leitfähigkeit mit Elektronen als Ladungsträgern zugrunde

$$\sigma = e n_e u \quad (6.11)$$

so muss sowohl die Beweglichkeit  $u$  als auch die Ladungsträgerkonzentration  $n_e$  für den Leitfähigkeits-Konzentrations-Zusammenhang getrennt untersucht werden.

NMR-Untersuchungen an Na-NaBr- und Cs-CsX-Schmelzen ( $X=Cl, I$ ) (Warren u. a. 1983), bei denen sowohl die Resonanzverschiebung  $\Delta B/B_0$  als auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  als Funktion der Metallkonzentration gemessen wurde, erlauben die Bestimmung der Korrelationszeit  $\tau$  der Fluktuation des lokalen Hyperfeinfelds. Eine entsprechende Auftragung gemäß der Beziehung

$$\frac{1}{T_1} = \text{const.} \cdot \tau \frac{\Delta B}{B_0} \quad (6.12)$$

ergibt, daß die Korrelationszeit  $\tau$  in salzreichen Na-NaBr-Schmelzen ( $0 \leq x_{Na} \leq 0.04$ ) *unabhängig* von der Konzentration ist. Demgegenüber wird in den Cs-CsX-Systemen ein solch linearer Zusammenhang nach Gleichung 6.12 nicht beobachtet. Dies läßt darauf schließen, daß das anomale Verhalten der Natrium-Natriumhalogenidsysteme bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit allein auf eine Reduzierung der relativen Anzahl an Ladungsträgern mit steigender Metallkonzentration zurückzuführen ist. Damit ergibt sich eine Suche nach entsprechend *lokalisierten* Elektronenspezies, die sich am elektrischen Transportmechanismus nicht beteiligen. Eine erhöhte Konzentration an spingepaarten Dimeren kann zum Auftreten einer zweiten metallischen Phase führen, wie es in salzreichen Na-NaX-Systemen unterhalb der kritischen oberen Entmischungstemperatur  $T_C$  geschieht (Warren u. a. 1983).

Zur Charakterisierung der lokalisierten elektronischen Defektzustände in natriumhaltigen Schmelzen sind zunächst optische Absorptionsmessungen durchgeführt worden, um Hinweise auf

etwaige F-zentren analoge Elektronenzustände zu erhalten (z.B. (von Blanckenhagen u. a. 1994)). Aus Abbildung 6.1 ist bereits ersichtlich, daß die Na-NaX-Systeme energetisch höhere Absorptionsmaxima liefern, als nach der Mollwo-Ivey-Regel zu erwarten wäre.

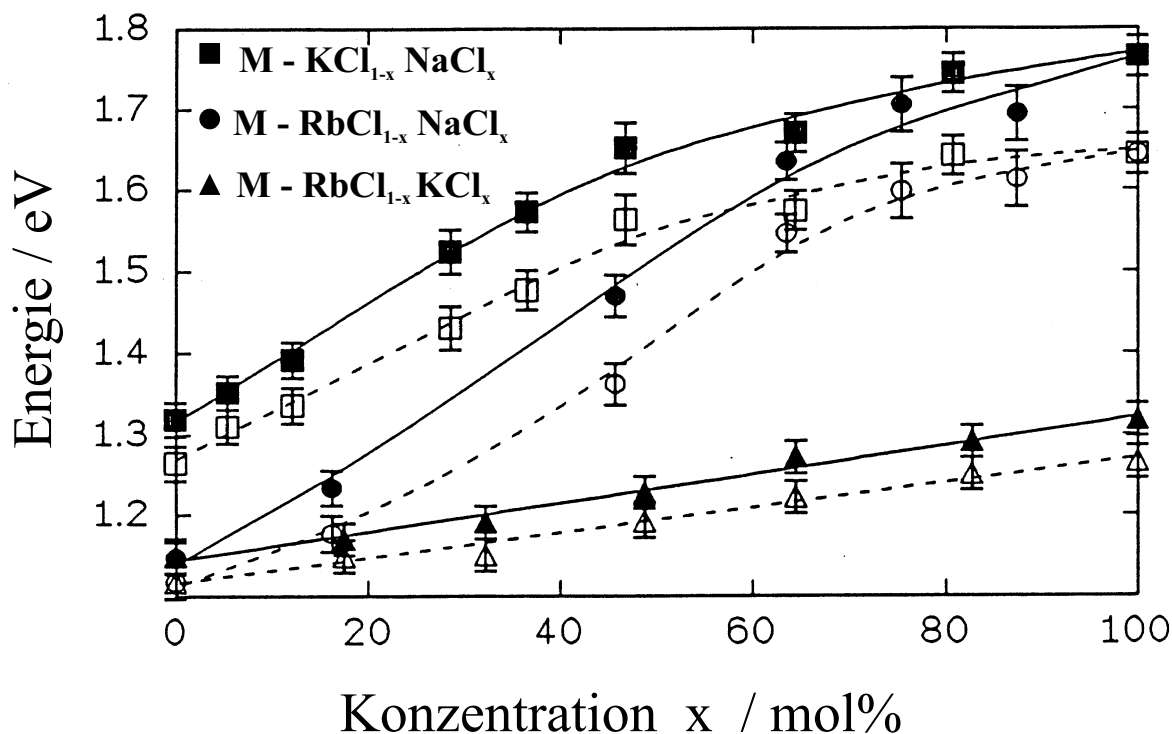


Abbildung 6.6: Absorptionsenergien von gelöstem Alkalimetall in binären Salzmischungen KCl-NaCl, RbCl-NaCl und KCl-RbCl (Schindelbeck u. a. 1991)

Um den Einfluß der kationischen Komponente eingehender zu studieren, wurden die optischen Absorptionsmessungen auf Schmelzen verschiedener binären Salzmischungen mit geringem Metallüberschuß ausgedehnt (Schindelbeck u. a. 1991). Dazu wurden das ideal mischbare Salzsystem KCl-RbCl, das System RbCl-NaCl, welches ein tiefschmelzendes Eutektikum aufweist, und schließlich auch das in dieser Arbeit untersuchte System KCl-NaCl ausgewählt, welches eine Entmischungstendenz besitzt.

In Abbildung 6.6 sind die Energien der Absorptionsmaxima gegen die Salzzusammensetzung aus diesen Untersuchungen aufgetragen (Schindelbeck u. a. 1991). Beim System RbCl-KCl findet man in guter Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen der optischen Anregungsenergie und der Salzkomposition, dieses Verhalten ist konsistent mit der Erwartung für F-Zentren, bei dem sich die erste Koordinationssphäre entsprechend gewichtet aus den beiden kationischen Komponenten zusammensetzt.

In den natriumreichen Schmelzen ( $x(\text{NaCl}) \geq 0.60$ ) sowohl des RbCl-NaCl-Systems als auch des KCl-NaCl-Systems beobachtet man etwa den gleichen Trend in der optische Anregungs-



energie. Dieses Verhalten läßt sich mit dem Bild des F-Zentrums nur schwer in Einklang bringen, zumal sich die beiden Systeme RbCl-NaCl und KCl-NaCl deutlich in ihrem thermodynamischen Verhalten unterscheiden. Offensichtlich hat die Anwesenheit von Natriumionen in der Schmelze einen deutlichen Einfluß auf die Struktur der lokalisierten Elektronenspezies. Mittels der ESR-Spektroskopie sollte in dieser Arbeit nun untersucht werden, ob man in natriumhaltigen Alkalihalogenidschmelzen einen anderen Typ an lokalisierter, paramagnetischer Defektspezies vorfindet.

### 6.3.2 Modell des dipolaren Atoms

Theoretische Untersuchungen zur Struktur lokalisierter Elektronen im System Lithium - Ammoniak brachten zutage, daß in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels sich der Schwerpunkt des Elektrons in unmittelbarem Abstand von  $\zeta = 0.5 \text{ \AA}$  vom Li-Kern befindet. Der stabile Zustand dieses „Kontaktpaars“ hat entsprechend ein Dipolmoment von etwa  $\langle \mu \rangle = e \zeta = 2.4 \text{ D}$ . Logan (1986) interpretierte diesen Zustand als „dipolares Atom“, dessen Existenzberechtigung er mit Hilfe der Kontinuumstheorie von Dielektrika herleitete. Zwar ist der Transfer vom atomaren 2s-Grundzustand des Li zu einem entsprechend hybridisierten Zustand mit 2p-Anteilen mit einem Energieaufwand verbunden, doch dieser neu entstandene atomare Dipol gewinnt durch die elektrische Polarisierung seiner Umgebung eine Stabilisierungsenergie, die proportional dem Quadrat seines Dipolmoments ist. Das polare Lösungsmittel begünstigt also solche Elektronenzustände mit Dipolmoment gegenüber dem dipolmomentfreien atomaren Grundzustand.

Xu u. a. (1989) griffen diese Idee für die Interpretation ihrer quantenmolekulardynamischen Simulationsrechnungen an Na-NaBr-Lösungen auf. Sie konnten zeigen, daß bei geringer Metallkonzentration lokalisierte Defektelektronenzustände gebildet werden, die nicht dem F-Zentrum, sondern mehr einer atomaren Struktur des Natriums gleichen. Abbildung 6.7 a) zeigt die radiale Paarverteilungsfunktion des Elektrons in der Na-NaBr-Schmelze zu seinen ionischen Nachbarn. Die scharfe Lokalisierung des Defektelektrons in der Nähe eines Natriumkerns führt dazu, daß dieser elektronische Zustand mehr dem eines atomgebundenen Elektrons ähnelt als dem eines F-Zentrums, wie es beispielsweise in flüssigem K-KCl realisiert wird. Die Koordinationszahl des Defektelektrons im fluiden Na-NaBr liegt mit einem Wert zwischen 2 und 3 deutlich niedriger als der mittlere Wert für den F-zentren analogen Zustand von etwa 4. Dieser Umstand ist auch ersichtlich aus den direkten Resultaten der quantenmolekulardynamischen Simulation, wenn man den Abstand des Schwerpunkts des Elektron vom Kation als Funktion der Simulationszeit aufträgt. Abbildung 6.7 b) zeigt deutlich, daß sich im System Na-NaBr ein einzelnes Natriumion in sehr viel näherer Umgebung des Elektrons befindet als die übrigen Kationen und Anionen. Im System K-KCl nehmen mehrere Kationen hingegen einen weiteren Abstand zum Defektelektron ein, welcher dem Abstand zur ersten

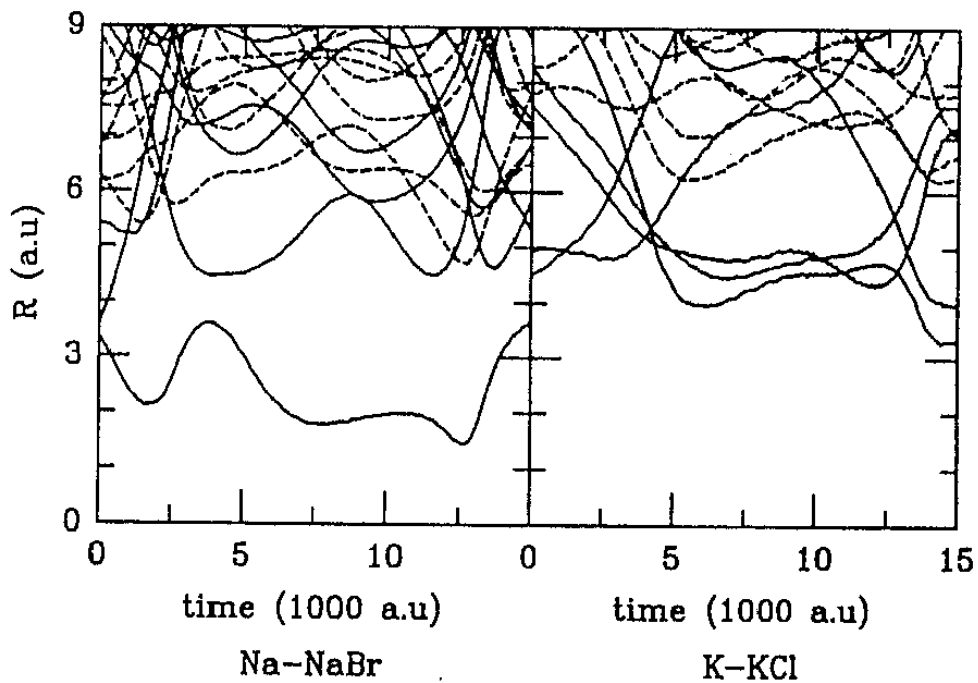
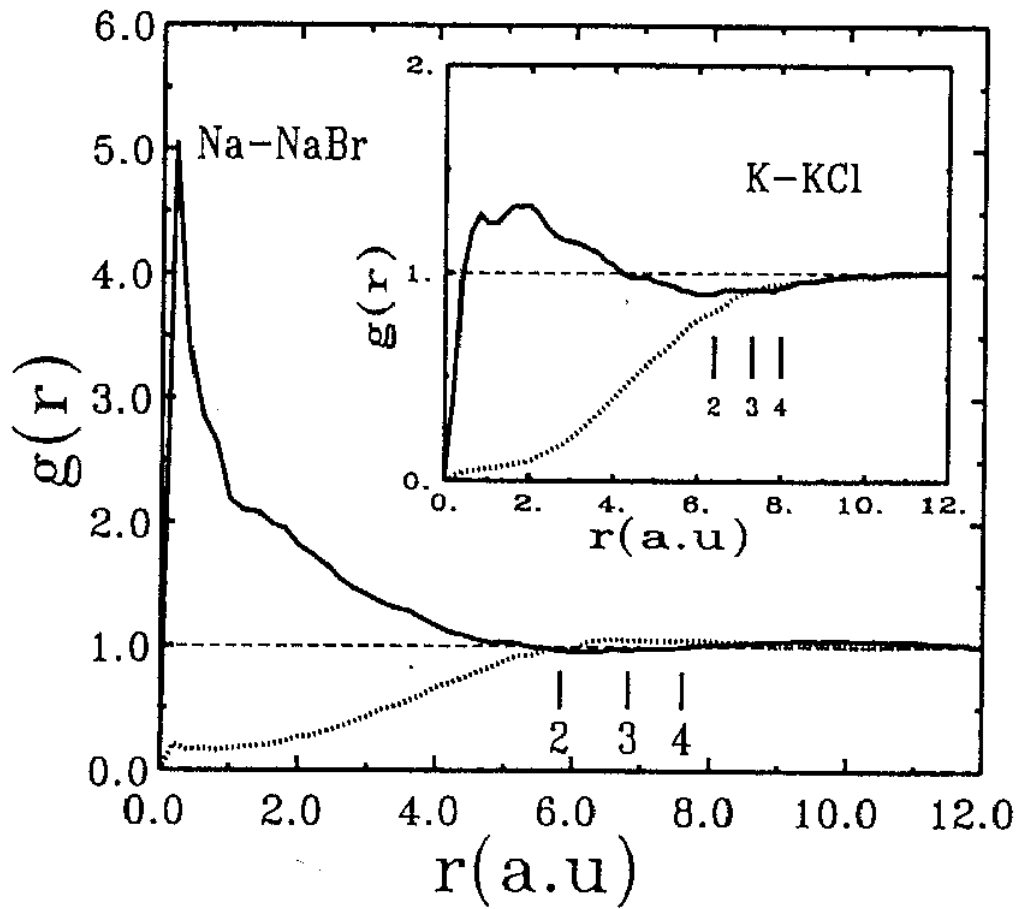


Abbildung 6.7: a) Radiale Paarkorrelationsfunktion des Elektron-Kation- und Elektron-Anion-Abstands der Systeme Na-NaBr und K-KCl b) typischer Ionenabstand während der Molekulardynamiksimulation als Funktion der Simulationszeit (Xu u. a. 1989)

Koordinationsphäre entspricht.

Das Dipolmoment des als dipolares Atom charakterisierten Defektelektronenzustands beträgt im System Na-NaBr aufgrund des Abstandes des Elektrons vom nächsten Natriumion (2 – 2.5 Å) folglich etwa 5 – 6 Debye, was nach der Loganschen Interpretation einer Stabilisierungsenergie von etwa 0.14 eV entspricht. Faßt man den elektronischen Grundzustand des dipolaren Atoms als hybridisierten Zustand aus s- und p-Zuständen des Atoms auf, so hat die elektronische Wellenfunktion einen s-Anteil von etwa 0.75 und einen p-Anteil von ungefähr 0.2, wenn man sie auf das kationische Zentrum projiziert. Für F-Zentren analoge Zustände führt diese Projektion auf die s- und -p-Zustände nächster Nachbarn typischerweise zu einem s-Anteil  $f_s \leq 0.6$  und einem p-Anteil  $f_p \geq 0.3$ .

### 6.3.3 g-Faktorverschiebung im dipolaren Atom und F-Zentrum

Generell führt das Auftreten eines Bahndrehmoments in der elektronischen Wellenfunktion des Defektelektronenzustands zu einer größer werdenden Abweichung des g-Faktors vom Wert des freien Elektrons, die proportional der Spin-Bahn-Kopplungsenergie  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  des Spin-Hamilton-Operators ist. Sowohl beim F-Zentrum als auch beim Leuchtelektron eines freien Alkalimetall-Atoms, welches als Referenz für den elektronischen Zustand des dipolaren Atoms herangezogen wird, dominiert der s-Charakter der elektronischen Wellenfunktion. Somit sind nur geringfügige Abweichungen von  $g_e = 2.00232$  zu erwarten. Eine detaillierte Interpretation des Ausmaßes von  $\Delta g$  erlaubt jedoch die Beantwortung der Frage, ob es sich bei dem mit der ESR detektierten paramagnetischen Defektzustand um einen F-Zentren analogen Zustand oder um ein dipolares Atom handelt.

Eine quantenmechanische Störungsrechnung mit dem Störoperator (Atkins 1982)

$$H^{(1)} = -g_e \gamma_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} - \gamma_e \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (6.13)$$

führt dazu, daß in der 1. Ordnung der ungestörten Wellenfunktion Anteile aus angeregten Zuständen zugemischt werden

$$|\psi^{(1)}\alpha\rangle = |\psi_0\alpha\rangle - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \psi_0\alpha \rangle}{E_n - E_0} |n\rangle \quad (6.14)$$

Die weitere Durchführung der Störungsrechnung führt in der 2. Ordnung zu Beziehungen für die Tensorkomponenten des g-Faktors nach der Form (Carrington und McLachlan 1967)

$$g_{zz} = g_e - \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (6.15)$$

( $g_{xx}, g_{yy}$  entsprechend mit Matrixelementen des  $L_x$  bzw.  $L_y$ -Operators). Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß nur ein p-Anteil innerhalb der Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands Beiträge zur Abweichung des g-Faktors liefert. Als einfaches Beispiel wird

die g-Faktorverschiebung eines  $p_z$ -Zustands in einem freien Atom betrachtet (Carrington und McLachlan 1967). Danach ergibt sich für die Tensorkomponenten des g-Faktors

$$g_{zz} = g_e \quad g_{xx} = g_{yy} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta E} \quad (6.16)$$

Folglich gilt für den gemittelten g-Faktor  $g = 1/3(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$  die Beziehung

$$g = g_e - \frac{4\lambda}{3\Delta E}. \quad (6.17)$$

Im Fall des Natriums beträgt die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\lambda_{Na} = 11 \text{ cm}^{-1}$ , die Energiedifferenz für den Übergang vom elektronischen Grundzustand zum 1. angeregten Zustand entspricht der bekannten orangefarbenen Natrium-D-Doppellinie (elektronischer Übergänge  $3p^2P_{3/2} \rightarrow 3s^2S_{1/2}$  bzw.  $3p^2P_{1/2} \rightarrow 3s^2S_{1/2}$ ) bei  $\lambda = 589 \text{ nm} = 17000 \text{ cm}^{-1}$ . Damit errechnet sich der g-Faktor für ein p-Elektron im Natriumatom zu

$$g = 2.00232 - \frac{4 \cdot 11 \text{ cm}^{-1}}{317100 \text{ cm}^{-1}} = 2.00232 - 0.8 \cdot 10^{-3} = 2.00146 \quad (6.18)$$

Wie man deutlich erkennt, ist diese atomare Beschreibung nicht ausreichend, um die experimentell gefundene und in Tabelle 6.2 aufgelistete g-Faktorverschiebung von etwa  $\Delta g \approx 7 \cdot 10^{-3}$  zu erklären. In der Beschreibung des Defektzustands als dipolares Natriumatom führt zudem der geringe p-Anteil von  $f_p \approx 0.2$  der Grundzustandswellenfunktion zu einer entsprechenden Verminderung der oben errechneten g-Faktor-Verschiebung.

System	g (Festkörper)	$\Delta g(FK)/10^{-3}$	g (Schmelze)	$\Delta g(L)/10^{-3}$
Na-NaCl	1.9978	4.5		
(NaCl/KCl) <sub>eut</sub>			1.9945	7.8
K-KCl	1.9958	6.5	1.9935	8.8

Tabelle 6.2: Experimentell ermittelte g-Faktoren von festen und fluiden metalldotierten NaCl- und KCl-Systemen

Die g-Faktorverschiebung für ein F-Zentrum im kristallinen Festkörper lässt sich aus der elektronischen Wellenfunktion des Defektelektronenzustands berechnen (Gourary und Adrian 1960). Gemäß des F-Zentrenmodells nach de Boer (de Boer 1937) kann die elektronische Wellenfunktion näherungsweise mit dem Molekülorbital-Ansatz

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\alpha=1}^6 \left[ \sqrt{\xi} \psi_{\alpha s} + \sqrt{1-\xi} \psi_{\alpha p\sigma} \right] \quad (6.19)$$

beschrieben werden.  $\psi_{\alpha s}$  und  $\psi_{\alpha p\sigma}$  sind dabei die Valenzorbitale der Alkalimetallatome in der ersten Koordinationssphäre des F-Zentrums, wobei die  $p\sigma$ -Orbitale jeweils die auf die Anionenlücke ausgerichteten p-Orbitale darstellen. Die davon *nicht* in z-Richtung eines Magnetfelds liegenden  $p_x$  und  $p_y$ -Orbitale induzieren ein elektronisches Bahndrehmoment über

die Spin-Bahn-Kopplung, so daß von Kahn und Kittel (1953) folgende Beziehung für die g-Faktorverschiebung eines F-Zentrums im KCl-Kristall gefunden wurde

$$\Delta g = -\frac{4}{3} \frac{\lambda}{\Delta E} (1 - \xi) \quad (6.20)$$

Für  $\Delta E$  nimmt man dabei die optische Anregungsenergie der F-Zentren-Bande in KCl von  $\Delta E \approx 2.1 \text{ eV} = 17000 \text{ cm}^{-1}$  und für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante den atomspektroskopisch ermittelten Wert von  $\lambda_K = 38 \text{ cm}^{-1}$ . Für den Grad an p-Beimischung  $\xi$  zur Grundzustandswellenfunktion kann man den im letzten Abschnitt für F-Zentren erwähnten Projektionsanteil von  $f_p \approx 0.4$  nehmen, so daß man mit dieser vereinfachten Rechnung schließlich erhält

$$\Delta g(\text{K} - \text{KCl}_{(s)}) = 2.7 \cdot 10^{-3} \quad (6.21)$$

Berücksichtigt man nun, daß auch die Chloridionen als übernächste Nachbarn des F-Zentrums einen Beitrag von etwa  $1.7 \cdot 10^{-3}$  zur Spin-Bahn-Kopplung leisten (Gourary und Adrian 1960), so nähert man sich mit der F-Zentrenbeschreibung deutlich näher experimentell gefundenen Werten im Festkörper aus Tabelle 6.2, als es mit der atomähnlichen Beschreibung der Defektelektronenzustände gelang. Weitere Verfeinerungen wie die Orthogonalisierung der F-Zentrums-Wellenfunktion zu den Ionenrumpforbitalen führen auf den theoretisch berechneten Wert von  $\Delta g = 5.3 \cdot 10^{-3}$  im festen KCl (Gourary und Adrian 1960).

In der fluiden Phase wird experimentell eine noch größere g-Faktorverschiebung als im Festkörper gefunden. Dies ist auf den stärker ausgeprägten polaronischen Effekt des Defektelektrons auf die kationische Umgebung zurückzuführen. Maßgeblich dafür ist die Polarisierbarkeit der kationischen Spezies, die beim Kalium stärker ist als beim Natrium.

Die Differenz zwischen den beiden g-Faktoren des Defektelektrons des festen KCl und NaCl beträgt  $2 \cdot 10^{-3}$ . Die entsprechende Differenz bei den beiden in dieser Arbeit untersuchten Alkalimetall-Alkalihalogenidsystemen beträgt etwa die Hälfte  $g_{(\text{NaCl/KCl})} - g_{\text{KCl}} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ . Dies deckt sich gut mit dem Molverhältnis von 1:1 an NaCl und KCl in der eutektischen Mischung. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse bezüglich der g-Faktorverschiebung kann somit die Existenz von dipolaren Na-Atomen in der  $(\text{NaCl/KCl})_{eut}$ -Schmelze ausgeschlossen werden. Der Defektelektronenzustand in diesem natriumionenhaltigen System wird ausreichend mit dem F-Zentren-Bild analog dem K-KCl-System beschrieben.

### 6.3.4 Spinpaarung in natriumhaltigen Metall-Salzschnmelzen

Die mit der ESR erhaltenen Ergebnisse zur Spinsuszeptibilität im System  $\text{M} - (\text{NaCl/KCl})_{eut}$  lassen darauf schließen, daß gegenüber dem K-KCl-System hier ein noch größeres Ausmaß an Spinpaarung zwischen Defektelektronen auftritt. In Abbildung 6.8 sind die paramagnetischen Teilchenzahldichten für beide Metall-Salz-Mischungen als Funktion der Metallaktivität aufgetragen. Die Anzahl paramagnetischer Defektelektronenzustände ist im eutektischen System

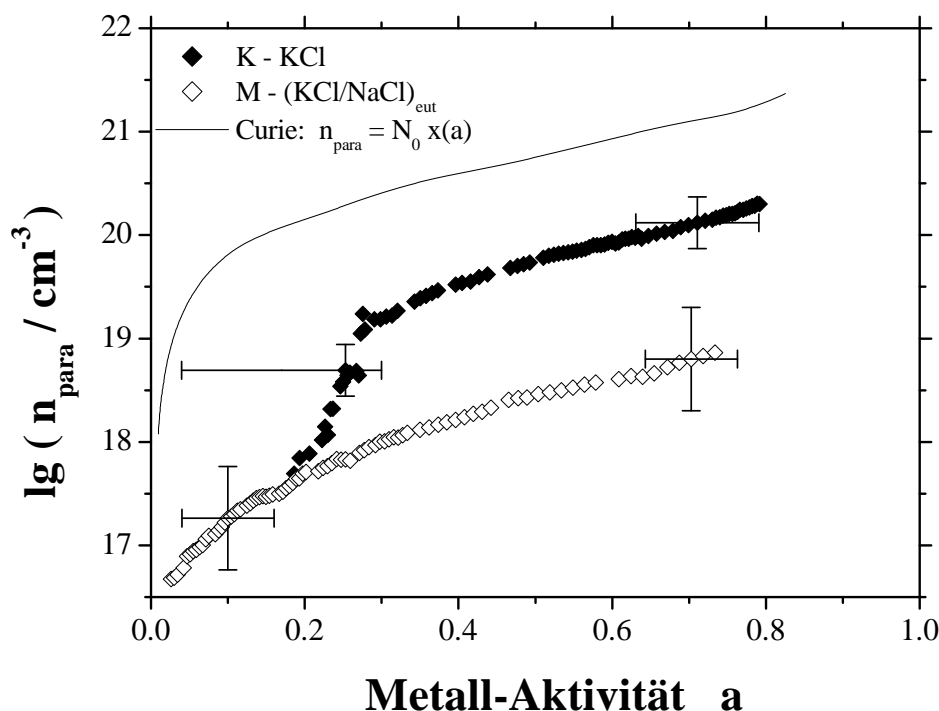


Abbildung 6.8: Vergleich der Teilchenzahldichten paramagnetischer Spezies der Systeme K – KCl und M – (NaCl/KCl)<sub>eut</sub> als Funktion der Aktivität

etwa 1-2 Größenordnungen geringer als im reinen K-KCl-System. Zum Vergleich ist in dieser Auftragung die Teilchenzahldichte der Gesamtzahl an Exzesselektronen als Curiesche Paramagnete mit aufgetragen. Man sieht, daß die bereits im K-KCl-System vorhandene Tendenz zur Spinpaarung durch die Anwesenheit von Natriumionen in der Schmelze noch deutlich verstärkt wird.

Im System M – (NaCl/KCl)<sub>eut</sub> behält das ESR-Signal als Funktion der Metallaktivität im wesentlichen seine Form mit einer nur moderaten Änderung der Halbwertsbreite um den Faktor 2 (gegenüber dem Faktor 10 beim System K-KCl). Dies impliziert, daß in diesem System sehr schnell eine obere Schranke für die Anzahl an paramagnetischen Zentren erreicht wird, die sich mit steigender Metallaktivität nur noch geringfügig nach oben verschiebt.

Xu u. a. (1989) haben in ihren quantenmolekulardynamischen Rechnungen bereits darauf hingewiesen, daß sich in Na-NaBr-Schmelzen neben dipolaren Atomen auch andere Defektspezies bilden können, wie etwa paramagnetische F-Zentren oder molekulartige Strukturen wie ein  $\text{Na}_2^+$ -Defekt. Ferner sind mit steigender Konzentration spingepaarte Zustände wie zwei an einem Natriumion lokalisierte Defektelektronen, die dann eine  $\text{Na}^-$ -Spezies bilden, und natürlich auch Bipolaronen-Komplexe innerhalb von Ionenlücken möglich. Die Beweglichkeit dieser spingepaarten Zustände ist sehr niedrig, was ihren Ausfall für den elektrischen Transportmechanismus und den daraus resultierenden negativen Trend der Äquivalentleitfähigkeit

bei Natriumsystemen erklärt.





# Anhang A

## Meßdaten

In diesem Abschnitt sind primäre Meßdaten der in Kapitel 5 dargestellten Hochtemperaturexperimente an den Systemen  $K-KCl$  und  $M-(NaCl/KCl)_{eut}$  ( $M = K, Na$ ) aufgeführt. Neben der für die Konzentrationsbestimmung wichtigen Spannungs- und Stromverläufen der coulometrischen Titration (Abb. A.1 bzw. A.3) sind ferner die mit dem Pyrometer aufgezeichnete Temperatur, der Diodenstrom am Reflexklystron und die Mikrowellenfrequenz als Funktionen der Zeit aufgetragen (Abb. A.2 bzw. A.4).

Zur Verdeutlichung der kontinuierlichen Spektrenaufnahme während der Hochtemperaturmessung sind für einen kleinen Zeitabschnitt der  $K-KCl$ -Messung die ESR-Größen Magnetfeldwert (gemessen über die Kernresonanz-Oszillator-Einheit) und Mikrowellenfrequenz als Funktionen der Zeit aufgetragen (Abb. A.5).

Es folgen Tabellen der charakteristischen ESR-Parameter Halbwertsbreite,  $g$ -Faktor,  $A/B$ -Verhältnis und Spinsuszeptibilität der beiden Hochtemperatur-ESR-Experimente (Tab. A.1 und A.2). Die dort aufgeführten Werte werden durch Mittelung der Anpassungsparameter mehrerer ESR-Spektren an den ausgewählten Konzentrations- bzw. Aktivitätspunkten (Pausen der coulometrischen Titration) bestimmt.

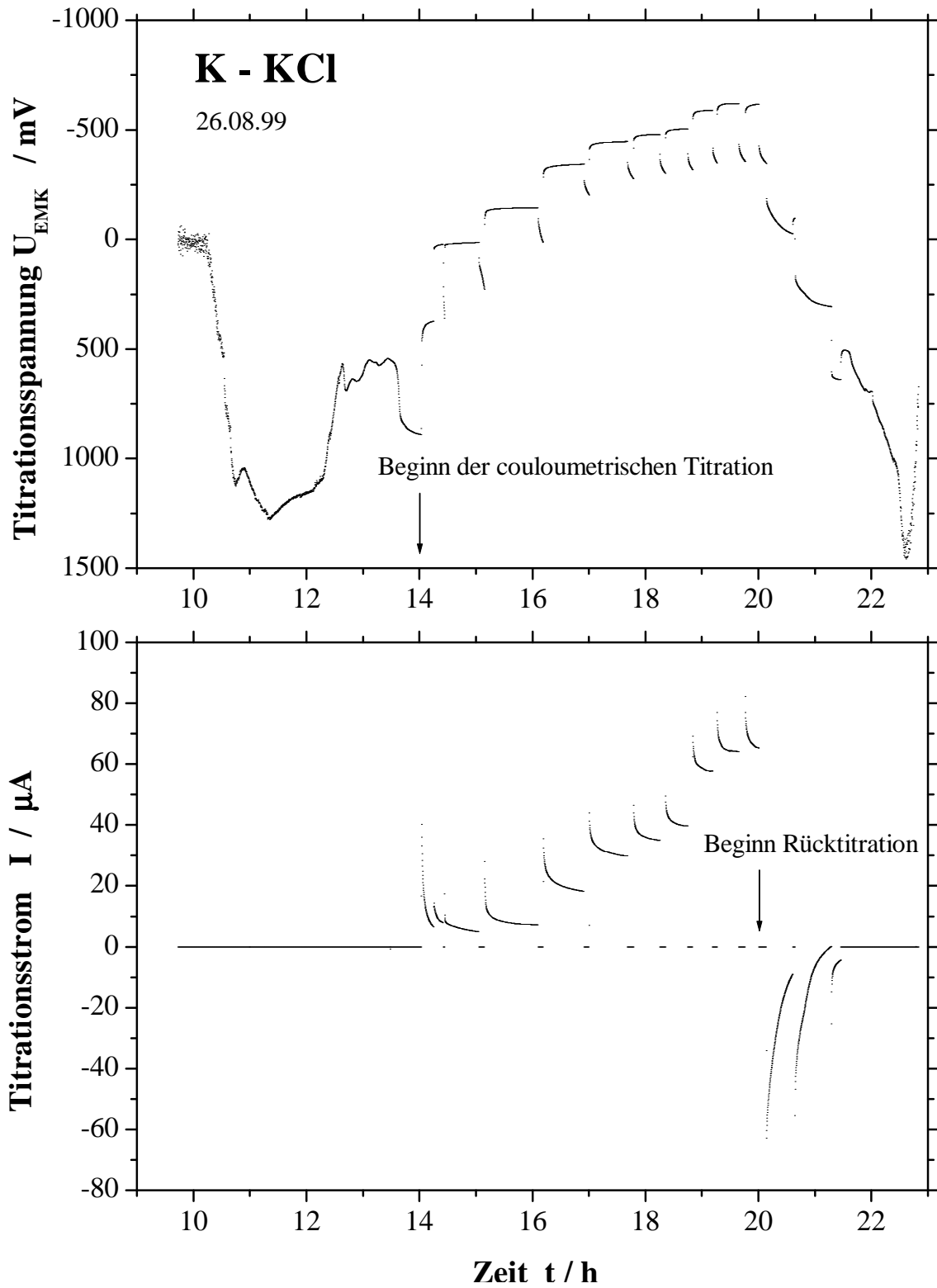


Abbildung A.1: Spannungs- und Strom-Zeit-Auftragungen der coulometrischen Titration am System K – KCl

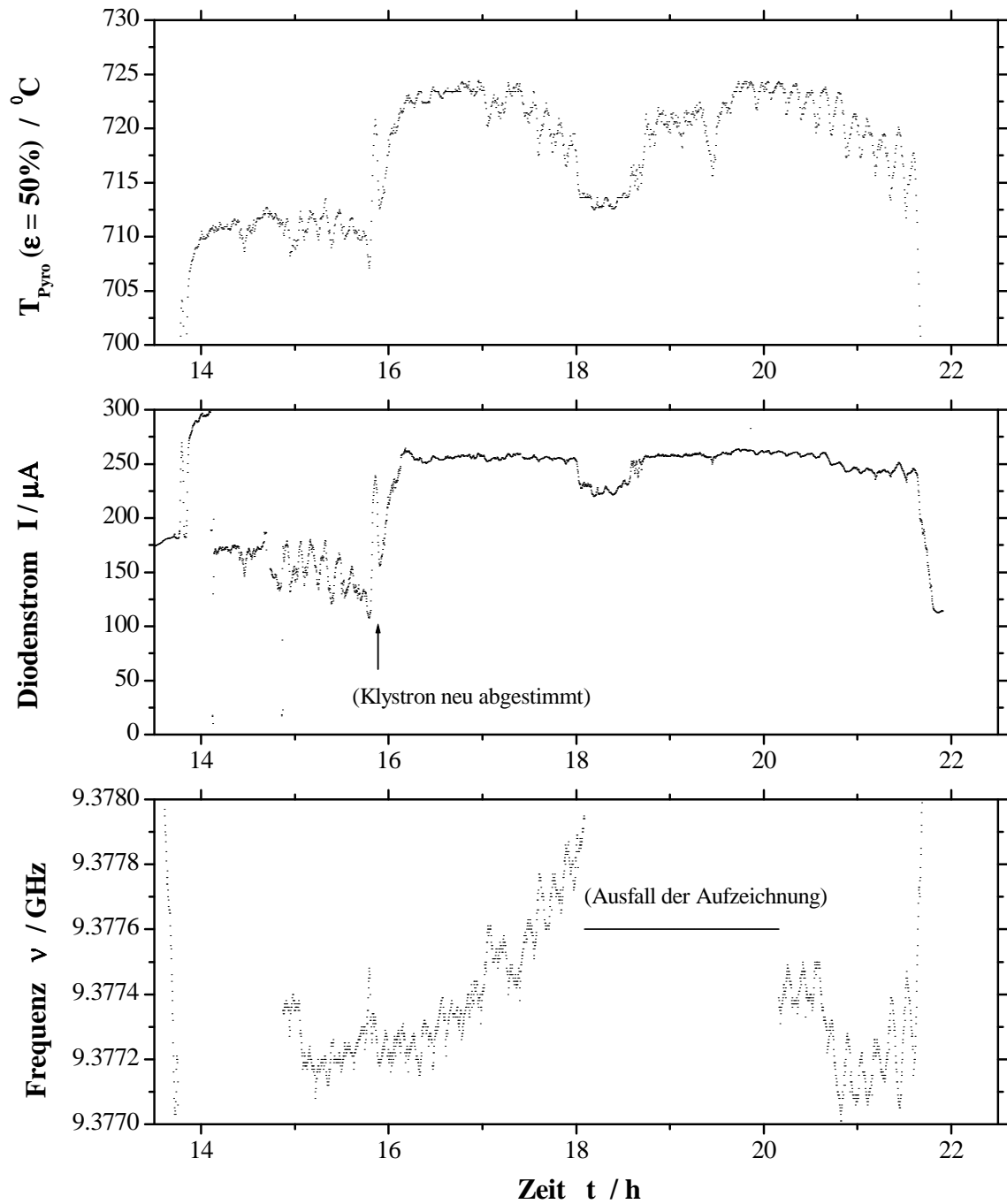


Abbildung A.2: Pyrometertemperatur, Klystronparameter Diodenstrom und Mikrowellenfrequenz während der Hochtemperaturmessung am System K – KCl

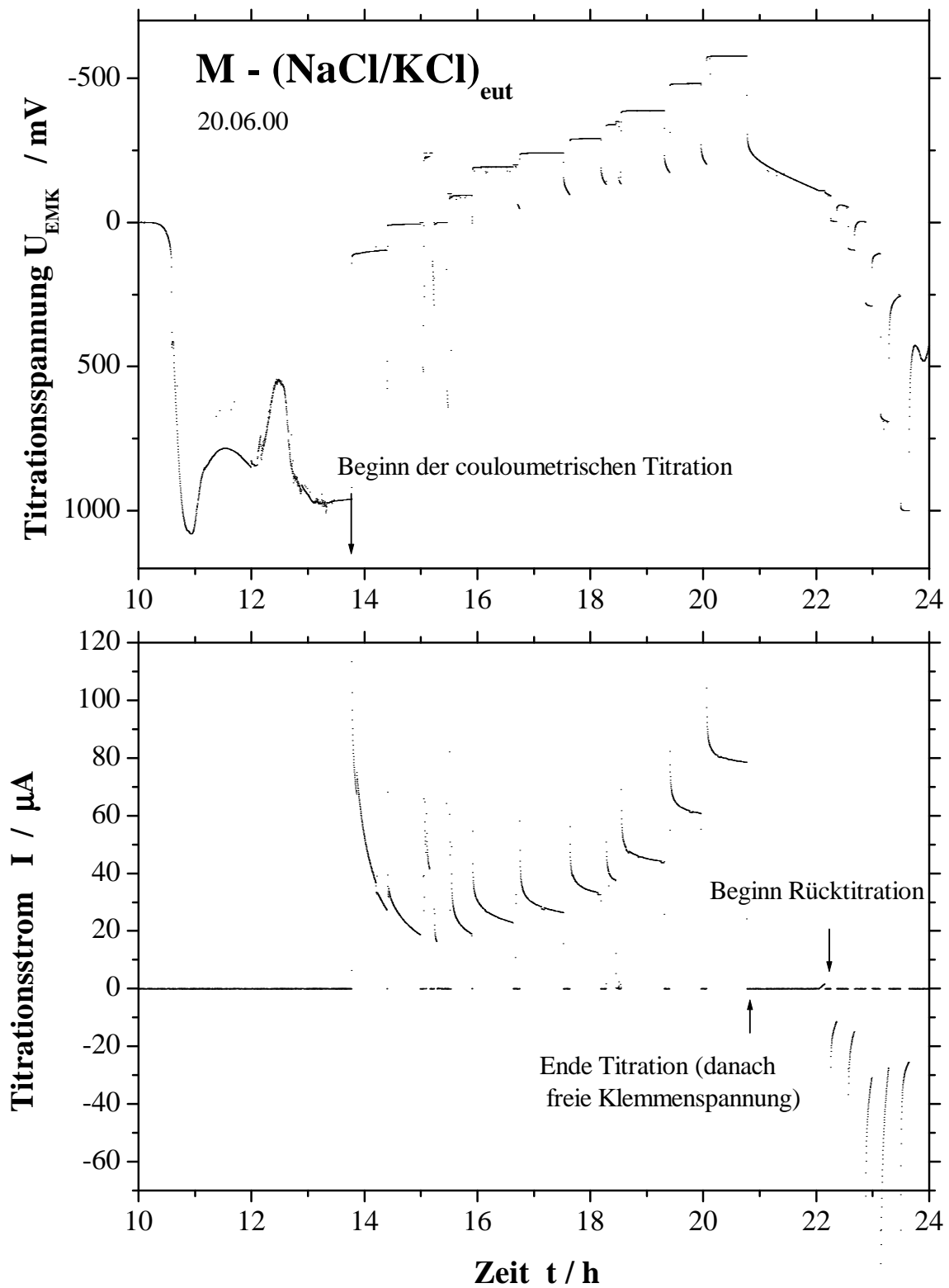


Abbildung A.3: Spannungs- und Strom-Zeit-Auftragungen der coulometrischen Titration am System M – (NaCl/KCl)<sub>eut</sub>

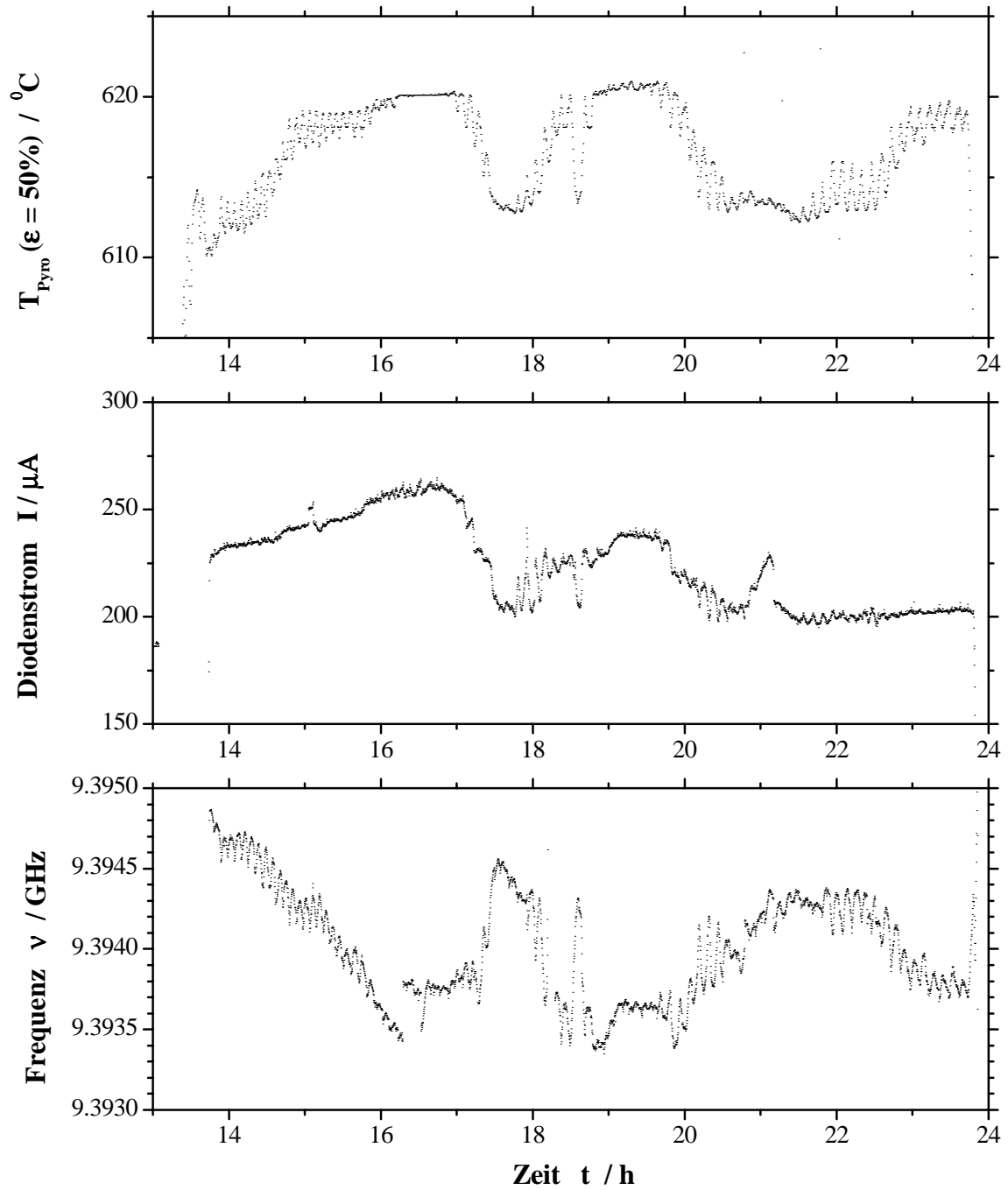


Abbildung A.4: Pyrometertemperatur, Klystronparameter Diodenstrom und Mikrowellenfrequenz während der Hochtemperaturmessung am System M –  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{\text{eut}}$

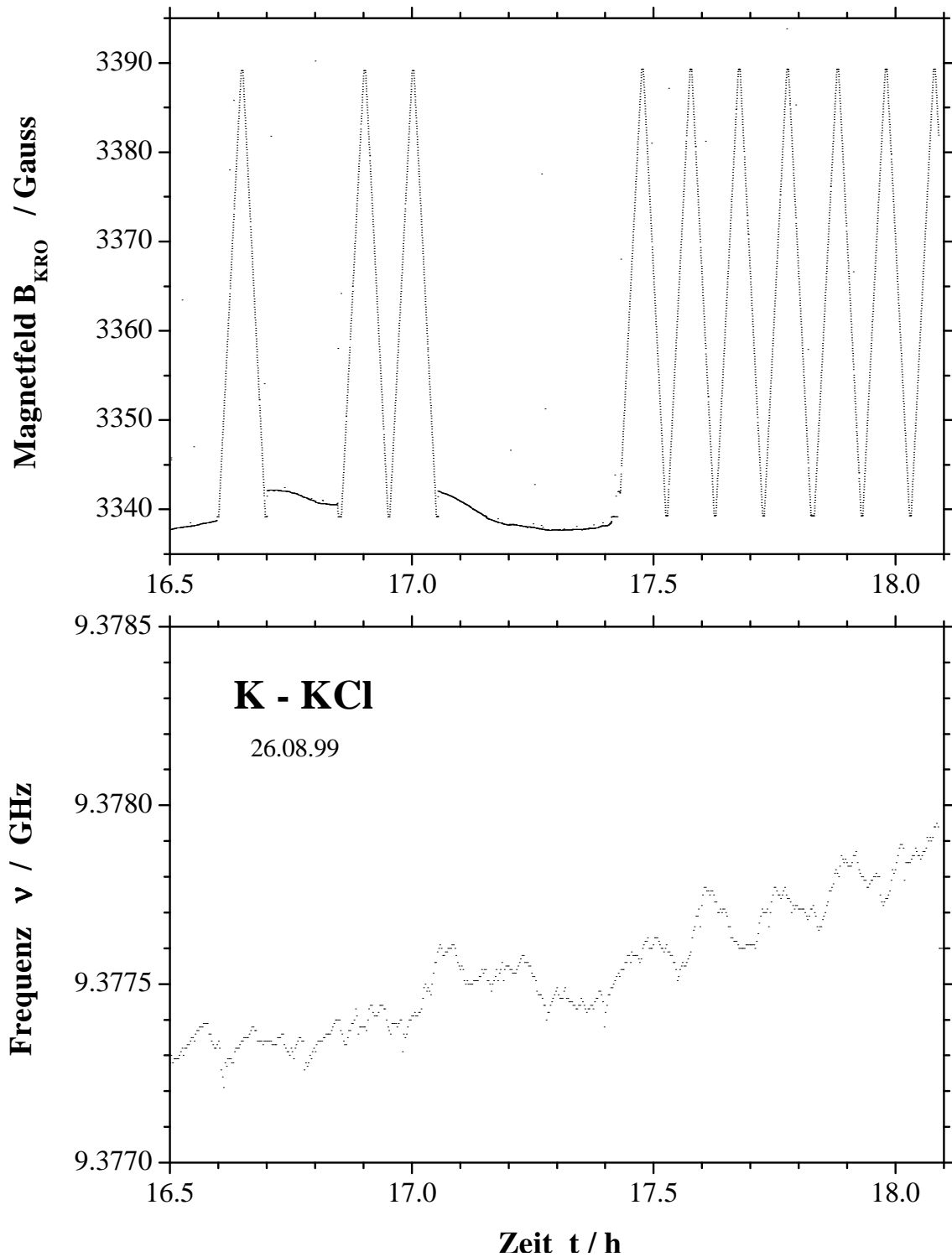


Abbildung A.5: Magnetfeld und Mikrowellenfrequenz als Funktionen der Zeit während der Hochtemperaturmessung am System K – KCl

$x_K$	$a_K$	$\sigma_{ges}$ / $(\Omega \text{ cm})^{-1}$	$V_{eff}$ / $V_{geom}$	$\Delta B_{pp}$ / Gauss	g-Faktor	A/B	$\chi$ / $10^{-9}$
0.013	0.220	3.5	0.588	3.516	1.99327	1.317	7
0.019	0.284	4.2	0.498	3.686	1.99340	1.637	84
0.033	0.405	6.2	0.335	5.835	1.99354	1.809	195
0.054	0.533	10.7	0.222	8.447	1.99364	1.732	373
0.068	0.589	15.2	0.198	12.280	1.99368	1.500	459
0.080	0.628	19.9	0.181	11.060	1.99372	1.621	538
0.109	0.712	36.4	0.133	12.158	1.99371	1.552	765
0.159	0.798	88.1	0.083	12.793	1.99381	1.523	1100

Tabelle A.1: ESR-Parameter: K – KCl-Messung vom 26.08.1999

$a_K$	$\Delta B_{pp}$ / Gauss	g-Faktor	A / B	$\chi$ / $10^{-9}$
0.015	1.089	1.99459	1.941	0.3
0.149	1.172	1.99440	2.030	1.9
0.206	1.221	1.99438	1.946	3.7
0.340	1.489	1.99454	1.724	9.6
0.490	1.685	1.99465	1.743	20.2
0.736	2.007	1.99444	1.679	40.0

Tabelle A.2: ESR-Parameter: M –  $(\text{NaCl}/\text{KCl})_{\text{cut}}$ -Messung vom 20.06.2000





# Literaturverzeichnis

- Abramo u. a. 1978** ABRAMO, M. C. ; CACCAMO, C. ; PIZZIMENTI, G. ; PARRINELLO, M. ; TOSI, M. P.: Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides. In: *Journal of Chemical Physics* 68 (1978), Nr. 6, S. 2889–2895
- Achener u. a. 1968** ACHENER, P. Y. ; MACKEWICZ, W. V. ; FISCHER, D. L. ; CAMP, D. C.: Thermophysical and Heat Properties of Alkali Metals. (1968), Nr. AGN-8195
- Atkins 1982** ATKINS, P. W.: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford - New York : Oxford University Press, 1982
- Atkins 1994** ATKINS, P. W.: *Physical Chemistry*. 5. Auflage. Oxford - New York : Oxford University Press, 1994
- Beck u. a. 1996** BECK, U. ; KOSLOWSKI, Th. ; FREYLAND, W.: Electronic structure of metal-molten salt solutions: electron localization and the metal-nonmetal transition. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 207 (1996), S. 52
- Bernard u. a. 1993** BERNARD, J. ; BLESSING, J. ; SCHUMMER, J. ; FREYLAND, W.: EMF Study of the Thermodynamics of Liquid  $K_xKCl_{1-x}$ . In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 2, S. 177–183
- Biehl 1986** BIEHL, R.: Sensitivity Enhancement in EPR: The Dielectric Ring TE 011 cavity. In: *Bruker-Report* (1986), S. 111
- von Blanckenhagen u. a. 1994** BLANCKENHAGEN, B. von ; NATTLAND, D. ; FREYLAND, W.: Direct spectroscopic observation of localized band gap states in liquid Na-NaI. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994), S. 179–164
- Blücher 1999** BLÜCHER, A.: Wer mißt, mißt Mist! In: *Linux-Magazin* 8 (1999), S. 20–28
- de Boer 1937** BOER, J.H. de: Über die Natur der Farbzentren in Alkalihalogenid-Kristallen. In: *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 56 (1937), S. 301–309
- Bredig 1964** BREDIG, M.A.: Mixtures of Metals with Molten Salts. In: *Molten Salt Chemistry*. Blander M., 1964, S. 367–425

- Bronstein und Bredig 1958** BRONSTEIN, H. R. ; BREDIG, M. A.: The Electrical Conductivity of Solutions of Alkali Metals in their Molten Halides. In: *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958), S. 2077–2081
- Carrington und McLachlan 1967** CARRINGTON, A. ; MCLACHLAN, A. D.: *Introduction to magnetic resonance*. New York - Evanston - London : Harper and Row, 1967
- Devine und Dupree 1970** DEVINE, R. A. B. ; DUPREE, R.: Spin Lattice Relaxation in Liquid and Solid Potassium. In: *Philosophical Magazine* 12 (1970), S. 657–662
- Dyson 1955** DYSON, F. J.: Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. In: *Physical Review* 98 (1955), Nr. 2, S. 349–359
- Egan 1985** EGAN, J. J.: Coulometric Titrations Using Calcium Fluoride Solid Electrolytes to Study Some Ionic Alloys. In: *High Temperature Science* 19 (1985), S. 111–125
- Farcot 1984** FARCOT, A.: *Dissertation*, Universität Marseille, Dissertation, 1984
- Feher 1957** FEHER, G.: Electronic Structure of F Centers in KCl by the Electron Spin Double-Resonance Technique. In: *Physical Review* 105 (1957), S. 1122–1123
- Flügge 1986** FLÜGGE, S.: *Rechenmethoden der Elektrodynamik*. Berlin - Heidelberg - New York : Springer-Verlag, 1986
- Fois u. a. 1988** FOIS, E. S. ; SELONI, A. ; PARRINELLO, M. ; CAR, R.: Bipolarons in Metal-Metal Halide Solutions. In: *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), S. 3268–3273
- Frait und Gemperle 1977** FRAIT, Z. ; GEMPERLE, R.: Precision g-Factor Measurements of Electron Paramagnetic Resonance Standards. In: *Czech. J. Phys. B* 27 (1977), S. 99–112
- Freyland 1995** FREYLAND, W.: Alkali Metal - Alkali Halide Melts. In: *Metal-Insulator Transitions Revisited*. Edwards, P. P. and Rao, C. N. R., 1995, S. 167–189
- Freyland u. a. 1983** FREYLAND, W. ; GARBADE, K. ; HEYER, H. ; PFEIFFER, E.: Color Centers and Clustering in Liquid Alkali Metal-Alkali Halide Solutions Approaching The Nonmetal-Metal Transition: An Optical Study. In: *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1983), S. 3745–3749
- Garbade und Freyland 1988** GARBADE, K. ; FREYLAND, W.: PVT-Measurements of Fluid  $K_xKCl_{1-x}$  Solutions. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 156 (1988), S. 169–175

- Gourary und Adrian 1960** GOURARY, B. S. ; ADRIAN, F. J.: Wave Funktionen for Electron-Excess Color Centers in Alkali Halide Crystals. In: *Solid State Physics* 10 (1960), S. 127–247
- Haarberg und Egan 1996** HAARBERG, G. M. ; EGAN, J. J.: In: *Proceedings of the Electrochemical Society* 96 (1996), S. 468
- Haarberg u. a. 1988** HAARBERG, G. M. ; OSEN, K. S. ; EGAN, J. J. ; HEYER, H. ; FREYLAND, W.: Electronic Transport in Molten Salt Rich Na - NaX Solutions (X = Br, I). In: *Berichte der Bunsengesellschaft Physikalische Chemie* 92 (1988), S. 139–147
- Hilsch 1936** HILSCH, R.: Die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen an Alkalihalogenidkristallen. In: *Angewandte Chemie* 49 (1936), Nr. 3, S. 69–84
- Holcomb 1995** HOLCOMB, D. F.: The Metal-Insulator Transition in Doped Semiconductors. In: *Metal-Insulator Transitions Revisited*. Edwards, P. P. and Rao, C. N. R., 1995, S. 65–77
- Hutchison und Noble 1952** HUTCHISON, C. A. J. ; NOBLE, G. A.: Paramagnetic Resonance Absorption in Additively Colored Crystals of Alkali Halides. In: *Physical Review* 87 (1952), Nr. 6, S. 1125–1126
- Ishaque 1952** ISHAQUE, M.: Equilibres liquid-solide dans le systeme quaternaire:  $ClNa - ClK - Cl_2Ca - FNa - FK - F_2Ca$ . In: *Bull. Soc. Chim. France* 130 (1952), S. 127–138
- Jahnke 1960** JAHNKE, Lösch: *Tafeln höherer Funktionen*. 6. Auflage. Stuttgart : Teubner, 1960
- Johnson und Bredig 1958** JOHNSON, J. W. ; BREDIG, M. A.: Miscibility of metals with salts in the molten state. III. The potassium-potassium halide systems. In: *The Journal of Physical Chemistry* 62 (1958), S. 604–607
- Juchem 1995** JUCHEM, Ralf: *Spektroellipsometrische Untersuchungen zum Metall-Nichtmetall-Übergang in  $K_xKCl_{1-x}$ -Schmelzen*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1995
- Kahn und Kittel 1953** KAHN, A. H. ; KITTEL, C.: F-Center Wave Functions and Electronic g-Values in KCl Crystals. In: *Physical Review* 89 (1953), Nr. 1, S. 315
- Kittel 1989** KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, 1989
- Kopitzki 1989** KOPITZKI, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1989

- Kosłowski 1996** KOSŁOWSKI, Th.: The electronic structure of molten salts: a numerical approach. In: *Bericht der Bunsengesellschaft: Physikalische Chemie* 100 (1996), S. 95
- Kosłowski 1997** KOSŁOWSKI, Th.: The electronic structure of metal-molten salt solutions: a tight-bonding approach. In: *The Journal of Chemical Physics* 106 (1997), S. 7241
- Kosłowski und Beck 1999** KOSŁOWSKI, Th. ; BECK, U.: Charge separation in Coulomb liquids: mean-spherical approximation and Monte Carlo simulation. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999), S. 3019–3028
- Lehner 1990** LEHNER, G.: *Elektromagnetische Feldtheorie*. Heidelberg - Berlin - New York : Springer-Verlag, 1990
- Logan 1986** LOGAN, D. E.: Comment on Electron-Ion Interactions and Ionization in a Polar Solvent. In: *Physical Review Letters* 57 (1986), Nr. 6, S. 782
- Logan 1987** LOGAN, D. E.: Mean field theory of a dipolar excitonic insulator transition in matrix-bound systems. In: *Journal of Chemical Physics* 86 (1987), Nr. 1, S. 234–251
- Logan und Siringo 1992** LOGAN, D. E. ; SIRINGO, F.: Disordered Madelung potentials and the electronic structure of ionic liquid alloys with application to  $Cs_yCsAu_{1-y}$ . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992), Nr. 14, S. 3695–3717
- Löhneysen 1990** LÖHNEYSSEN, H.v.: The Metal-Insulator Transition in Si:P. In: *Festkörperprobleme* 30 (1990), S. 95
- Massalski 1990** MASSALSKI, T. B.: *Binary alloy phase diagrams*. 2. Auflage. ASM International, 1990
- Nattland 1995** NATTLAND, D.: *Phasenübergänge in Coulombflüssigkeiten: Metall-Nichtmetall- und Benetzungsphasenübergänge* / Universität Karlsruhe. 1995. – Habilitationsschrift
- Nattland u. a. 1996** NATTLAND, D. ; BLANCKENHAGEN, B. von ; JUCHEM, R. ; SCHELLKES, E. ; FREYLAND, W.: Localized and Mobile Electrons in Metal-Molten-Salt Solutions. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996), S. 9309–9314
- Nattland u. a. 1986** NATTLAND, D. ; HEYER, Harald ; FREYLAND, W.: Metal-Nonmetal Transition in Liquid Alkali Metal-Alkali-halide Melts: Electrical Conductivity and Optical Reflectivity Study. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 149 (1986), S. 1–15
- Nattland u. a. 1993** NATTLAND, D. ; RAUCH, Thomas ; FREYLAND, W.: Electron localization in metal-molten salt solutions: An optical study with in situ variation of composition. In: *Journal of Chemical Physics* 98 (1993), Nr. 6, S. 4429–4436

- Nguyen-Ba-Chanh und Bastide 1968** NGUYEN-BA-CHANH ; BASTIDE, Jean-Pierre: Etude par microanalyse thermique differentielle du systeme NaCl-KCl. In: *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique* 65 (1968), S. 1425–1430
- Nicoloso und Freyland 1983** NICOLOSO, N. ; FREYLAND, W.: Electron Spin Resonance Studies of Electron Localization in Molten Alkali Metal-Alkali Halide Solutions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), S. 1997–2003
- Parrinello und Rahman 1984** PARRINELLO, M. ; RAHMAN, A.: Study of an F center in molten KCl. In: *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984), Nr. 2, S. 860–867
- Pitzer 1962** PITZER, K. S.: Solubility and the Nature of Bonding in Fused Alkali Halide-Metal Systems. In: *Journal of The American Chemical Society* 84 (1962), Nr. 11, S. 2025–2029
- Pohl 1935** POHL, R.W.: Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. In: *Kolloid-Zeitschrift* 71 (1935), Nr. 3, S. 257–261
- Poole 1982** POOLE, C. P. J.: *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. 2. Auflage. New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore : John Wiley and Sons, 1982
- Schindelbeck 1995** SCHINDELBECK, T.: *ESR-Untersuchungen der Spindynamik und Suszeptibilität in  $K_xK_{1-x}$ -Schmelzen ( $10^{-4} \leq x_K \leq 10^{-1}$ ): Elektronenlokalisierung und Nichtmetall-Metall-übergang*, Universität Karlsruhe, Deutschland, Dissertation, 1995
- Schindelbeck und Freyland 1995** SCHINDELBECK, Th. ; FREYLAND, W.: Spin dynamics and susceptibility approaching the NM-M transition in  $K_xKCl_{1-x}$ . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995), S. 469–473
- Schindelbeck u. a. 1991** SCHINDELBECK, Th. ; NATTLAND, D. ; FREYLAND, W.: Dipolar atoms in Na-NaX solutions - an optical study. In: *Journal de physique IV, Colloque C5, supplement au Journal de Physique I* 1 (1991), S. 155–160
- Schneider und Plato 1971** SCHNEIDER, F. ; PLATO, M.: *Elektronenspin-Resonanz: Experimentelle Technik*. München : Thiemig, 1971
- Schwabl 1990** SCHWABL, F.: *Quantenmechanik*. 2. Auflage. Berlin - Heidelberg - New York : Springer Verlag, 1990
- Seidel 1961** SEIDEL, H.: Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Spektren von F-Zentren in Alkalihalogenid-Kristallen. In: *Zeitschrift für Physik* 165 (1961), S. 218–238

- Seidel und Wolf 1968** Kap. 8 In: : SEIDEL, H. ; WOLF, H.C.: *ESR and ENDOR Spectroscopy of Color Centers in Alkali Halide Crystals*. Bd. 44. Fowler, W. B., 1968, S. 537–624
- Shammas 1996** SHAMMAS, N. C.: *Windows Batch File Programming*. 2. Auflage. New York - London : Mc Graw-Hill, 1996
- Silsbee 1956** SILSBEE, R. H.: F-Band Oscillator Strength Determination in NaCl and KCl. In: *Physical Review* 103 (1956), Nr. 6, S. 1675–1681
- Slichter 1978** SLICHTER, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Berlin - Heidelberg - New York : Springer-Verlag, 1978
- Smythe 1989** SMYTHE, W. R.: *Static and dynamic electricity*. 3. Auflage. New York - London : Hemisphere Publishing Corporation, 1989
- Tosi u. a. 1993** TOSI, M.P. ; PRICE, D. L. ; SABOUNGI, M. L.: Ordering in Metal Halide Melts. In: *Annual Review of Physical Chemistry* Bd. 44. Strauß, H. L. and Babcock G. T. and Leone S. R., 1993, S. 173
- Wagner 1953** WAGNER, C.: Investigations on Silver Sulfide. In: *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 10, S. 1819–1827
- Warren 1985** WARREN, W. W. J.: Metal-Metal halide melts. In: *The metallic and non-metallic states of matter*. Edwards, P. P. and Rao, C. N. R., 1985, S. 139–168
- Warren u. a. 1983** WARREN, W. W. J. ; SOTIER, S. ; BRENNERT, G. F.: Resolution of the Conductivity Dilemma in Liquid Solutions of Alkali Metals in Alkali Halides. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), Nr. 19, S. 1505–1508
- Xu u. a. 1989** XU, L. F. ; SELLONI, A. ; PARRINELLO, M.: Dipolar atoms, spin-paired species and the anomalous behaviour of Na-NaBr solutions. In: *Chemical Physics Letters* 162 (1989), Nr. 1,2, S. 27–31

# Lebenslauf

Peter Daniel Poh



Geburtsdatum: 07.06.1969  
Geburtsort: Landau in der Pfalz  
Eltern: Dieter Poh,  
Ellen Poh, geb. Wenz

## Schulausbildung

1975-1979 Grundschole Horstring in Landau  
1979-1988 Eduard-Spranger-Gymnasium in Landau  
Juni 1988 Abitur  
Juli 1988 - September 1989 Grundwehrdienst in Koblenz

## Studium

Oktober 1989 Beginn Chemiestudium an der Universität Karlsruhe  
Oktober 1991 Vordiplom-Prüfung  
November 1994 Hauptdiplom-Prüfung  
Januar 1995 - Juli 1995 Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Freyland  
am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Karlsruhe  
Spektroskopische Ellipsometrie-Untersuchungen zum Thema:  
Phasenübergang an der fluiden Gallium-Bismut-Grenzfläche  
August 1995 - März 2001 Anfertigung der Doktorarbeit am gleichen Institut  
Oktober 1995 - Juni 2001 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter





Abschließend möchte ich all jenen danken, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. W. Freyland für die interessante Themenstellung, stete Diskussionsbereitschaft und immer wieder neu ermutigende Betreuung.

Herrn Prof. Dr. H. Schnöckel für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Baltz und Herrn Ernesti sowie allen Mitgliedern der Institutswerkstatt, ohne deren Hilfe, Rat und Unterstützung diese Arbeit nicht hätte realisiert werden können.

Herrn Zerrath, Herrn Heck und Herrn Jacob aus der E-Werkstatt für den Bau elektrischer Komponenten.

Herrn Rotter für die präzise Anfertigung der Glasgeräte.

Frau Ritter für die Herstellung der Proben.

Frau Diplom-Physikerin Ulrike Fasol und dem Physikalischen Institut unter Leitung von Prof. Dr. E. Dormann für die freundliche Überlassung des Plotfit-Programms.

Frau Diplom-Chemikerin Christine Zell für die Korrekturlesung und Errettung des Genitivs meiner schriftlichen Arbeit.

allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe des Lehrstuhls Physikalische Chemie kondensierter Materie für den regen Erfahrungsaustausch und das sehr gute Betriebsklima und

nicht zuletzt Herrn Dr. Thomas Schindelbeck für die Einweisung in die ESR-Apparatur und die hilfreiche Unterstützung während meiner Experimente selbst aus Übersee.

Less is more.