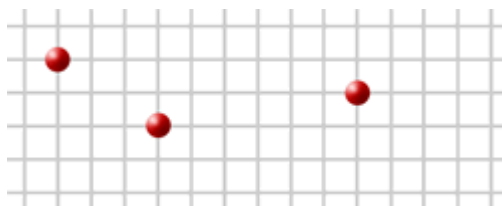




Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Sonderforschungsbereich 458
Institut für Physikalische Chemie



Wie hüpfen Ionen?

Einführung

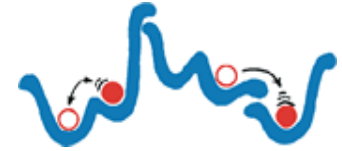
SOLID STATE IONICS

Wie hüpfen Ionen? Wer glaubt, diese Frage sei vor allem heiter und akademisch, der täuscht sich sehr. Tatsächlich ist sie die Kernfrage für eine Vielfalt von Hochtechnologieanwendungen, die man heute als SOLID STATE IONICS bezeichnet. Brennstoffzellen, Feststoffbatterien und Sensoren – sie alle beruhen auf der Ionenbewegung in festen Materialien.

SSI

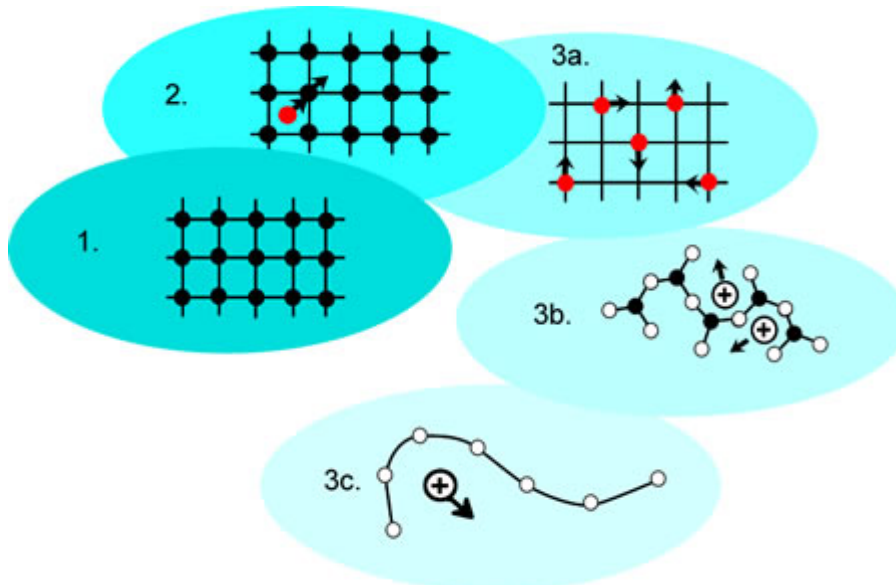
DER SFB 458

Wie hüpfen Ionen? Diese Frage ist das zentrale Thema des in Münster angesiedelten Sonderforschungsbereichs 458. Der SFB 458 ist heute weltweit eines der führenden Forschungszentren auf diesem Gebiet. Sein Logo zeigt hüpfende Ionen in einer dynamischen Potentiallandschaft. Natürlich ist deren Ähnlichkeit mit den Initialen der Westfälischen Wilhelms-Universität nicht ganz zufällig.



DIE EVOLVENTE

Atome oder Ionen können in fester Materie nur dann von Platz zu Platz hüpfen, wenn die Ordnung des Gitters nicht perfekt ist. Der Grad der Unordnung und die Häufigkeit der Platzwechselfvorgänge sind miteinander korreliert. Den stufenweisen Übergang vom perfekten Kristall zur ungeordneten Struktur zeigt unsere – im folgenden zu besprechende – „materialwissenschaftliche Evolvente“.

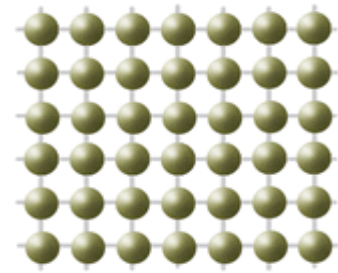


Materialien der Stufen 1 und 2

ANSTÄNDIGE FESTE STOFFE

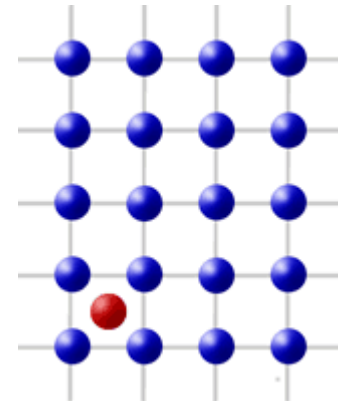
Beginnen wir mit einem Zitat aus einer Rede Wilhelm Josts aus dem Jahre 1967: „Stellen wir uns ein Stück Wolframmetall vor, so alt wie unsere Erde, das sich während dieser Zeit bei den heutigen Temperaturverhältnissen und ohne Höhenstrahlung befunden habe. Dann sind bis heute alle Wolframotope fest auf

ihren Gitterplätzen sitzengeblieben. Für einen „anständigen“ festen Stoff erscheint Ihnen das wahrscheinlich selbstverständlich.“ In unserer Evolvente bezeichnen wir derartig anständige feste Stoffe als Materialien der Stufe 1. In einem Festkörper, in dem kein Atom seinen Platz verlässt, gibt es weder atomaren Transport noch chemische Reaktion, weder Bewegung noch Veränderung. Er ist als „chemisch tot“ zu charakterisieren.



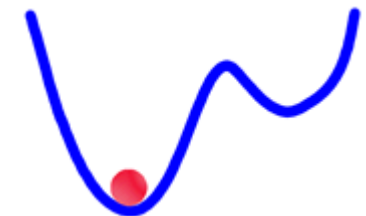
EIN SEHR „LEBENDIGER“ KRISTALL

Betrachten wir nun einen Kristall, der der zweiten Stufe der Evolvente angehört: Silberbromid, AgBr, bei 200 °C. Das Kristallgitter des AgBr ist nicht perfekt, denn unter 10000 Silberionen hat eines seinen regulären Platz verlassen und befindet sich nun im „Zwischengitter“. Diese Fehlordnung macht es möglich, dass jedes Silberion pro Sekunde etwa 30 Millionen Hüpfvorgänge ausführt. In diesem Sinn ist AgBr sehr „lebendig“! Dennoch – auf der Zeitskala der Schwingung eines Ions um seine Ruhelage ist der 30 millionste Teil einer Sekunde ein langer Zeitraum. Meistens sitzt das Ion auf seinem Gitterplatz und wartet. Worauf? Darauf, dass ein „Zwischengitterion“ vorbeikommt, das nun „unser“ Ion seinerseits ins Zwischengitter komplimentiert und dessen Platz einnimmt. Ebenso verfährt unser Ion kurz darauf mit einem weiteren Silberion. Der durchs Gitter laufende „Punktdefekt“ – immer wieder ein anderes Zwischengitterion – ist sehr schnell. Da bei 200 °C nur ein solcher Punktdefekt auf 10000 Silberionen kommt, wechselt er seinen Platz 10000 mal so oft wie das einzelne Ion.



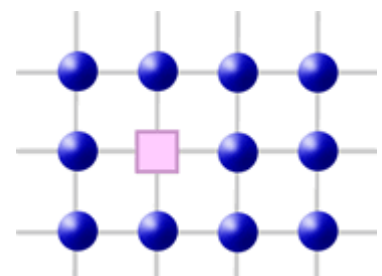
WENN HÜPFVERSUCHE FEHLSCHLAGEN

Allerdings sind die häufigsten Hüpfvorgänge in AgBr lange unentdeckt geblieben. Wir konnten sie kürzlich experimentell nachweisen. Hierbei springt das einzelne Silberion von seinem regulären Platz auf einen benachbarten Zwischengitterplatz und sofort wieder zurück. Es gelingt ihm also nicht, sich von seinem Gitterplatz zu befreien. Die nebenstehende Animation zeigt diese Art der Hüpfbewegung in einem realistischen Potential.



RANDOM WALK VON PUNKTDEFEKTEN

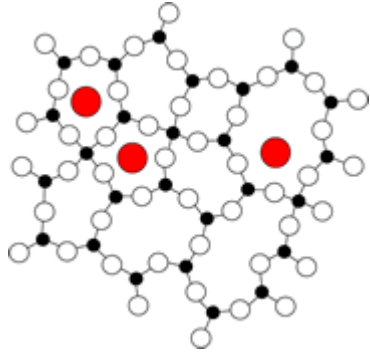
In anderen Ionenkristallen, etwa Kochsalz, NaCl, sind die beweglichen Punktdefekte nicht Zwischengitterionen, sondern „Leerstellen“, d.h. unbesetzte Gitterplätze. Jede Leerstelle läuft regellos durchs Gitter, indem immer wieder ein anderes Ion hineinhüpft. Kristalline Materie mit vereinzelt, sich regellos bewegendem Punktdefekten (z.B. AgBr, NaCl und fast alle Metalle) bildet in der Tat den Hauptgegenstand der heutigen Materialwissenschaft. In unserer Evolvente bezeichnen wir alle diese Stoffe als Materialien der Stufe 2.



Materialien der Stufe 3

UNGEORDNETE STRUKTUREN

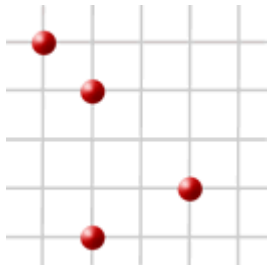
Dramatische Veränderungen der ionischen Struktur und Dynamik kennzeichnen



den Übergang von Stufe 2 zu Stufe 3. In den Materialien der Stufe 3 bilden die beweglichen Ionen kein geordnetes Gitter mehr. Handelt es sich um Kristalle, Stufe 3a, so lässt sich für diese Ionen keine optimale Verteilung auf die verfügbaren Plätze mehr finden; ihr Teilgitter ist „strukturell fehlgeordnet“. Beim Übergang zu ionischen Gläsern, Stufe 3b, gehen auch noch Gitterperiodizität und Fernordnung verloren, und in ionenleitenden Polymeren, Stufe 3c, gibt es nicht einmal mehr eine feste Matrix. Für technische Anwendungen sind ionenleitende Gläser und Polymere aber besonders interessant. Im Gegensatz zu Kristallen lassen sich Gläser in beliebige Formen gießen, und Polymere haben noch den zusätzlichen Vorteil der Formflexibilität. Deshalb arbeiten Wissenschaftler und Ingenieure in vielen Laboratorien an der Entwicklung und dem technischen Einsatz derartiger ionenleitender Materialien.

WENN VIELE HÜPFEN, WIRD ES SCHWIERIG

Im Vergleich zur zweiten Stufe ist nun – infolge der ungeordneten Struktur – die Beweglichkeit der Ionen stark erhöht. Zugleich treten völlig neue dynamische Phänomene auf: Das einfache Bild vereinzelter Punktdefekte, die regellos durch das Gitter hüpfen, trifft nicht mehr zu. An seine Stelle tritt das viel kompliziertere Bild zahlreicher beweglicher Ionen, die alle miteinander wechselwirken und sich daher in der Abfolge und Richtung ihrer Sprünge beeinflussen. Das Logo des SFB 458 soll dieses Bild wiedergeben. Das ganze Ausmaß der Schwierigkeit mag man daran ermessen, dass es den Astronomen bis heute nicht gelungen ist, das – einfachere – *Dreikörperproblem* zu lösen.



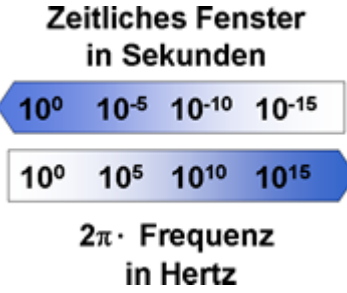
Unser Ziel ist es, die Spielregeln herauszufinden, die das korrelierte Hüpfen der Ionen bestimmen. Das erfordert sowohl experimentelle als auch rein gedankliche Arbeit.

EIN ZEITLICHES MIKROSKOP

Um das Problem der korrelierten Hüpfbewegung der Ionen experimentell zu untersuchen, benötigen wir ein Verfahren mit extremer zeitlicher Auflösung, sozusagen ein „zeitliches Mikroskop“. Ein solches Mikroskop steht uns tatsächlich zur Verfügung, siehe nächster Absatz. Mit ihm können wir, mit Stunden beginnend, in immer kleinere zeitliche Bereiche vordringen, bis hinab zu dem millionsten Teil einer milliardstel Sekunde. In diesem gewaltigen, mehr als 18 Zehnerpotenzen umspannenden zeitlichen Bereich spielen sich alle Hüpf- und Schwingungsvorgänge der Ionen ab.



Zeitaufgelöste Mikroskopie betreiben wir, indem wir die elektrische Leitfähigkeit, die aus den Bewegungen der Ionen resultiert, in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmen. Der uns verfügbare Frequenzbereich erstreckt sich – und das ist weltweit einmalig – von 100 Mikrohertz bis zu über 100 Terahertz und entspricht damit den 18 zeitlichen Dekaden. (Einmal in der Sekunde heißt 1 Hertz). An dieser Stelle ist uns weniger die experimentelle Ausführung wichtig, sondern vielmehr die Aussagekraft eines „Spektrums“ der Leitfähigkeit, das auf dem Hüpfen der Ionen beruht. Der Wert der Leitfähigkeit selbst ist ein Maß für die Zahl der Hüpfvorgänge, die das Experiment in der Probe pro Zeiteinheit registriert, d.h. für die Platzwechselhäufigkeit. Die Messfrequenz definiert dabei das zeitliche Fenster, innerhalb dessen eine Platzveränderung stattgefunden haben muss, um bei dieser Frequenz als Hüpfvorgang detektiert zu werden.



UNKORRELIERTES UND KORRELIERTES HÜPFEN

Materialien der Stufe 2 zeichnen sich durch Leitfähigkeiten aus, die bis zu hohen Frequenzen konstant sind. Das bedeutet, dass das Experiment unabhängig vom zeitlichen Fenster immer die gleiche Platzwechselhäufigkeit registriert. Ein ionischer Platzwechsel, der in einem kurzen Zeitfenster gesehen wird, trägt während eines langen noch ebenso bei, nicht mehr und nicht weni-

ger. Das ist genau das Verhalten, das man von einem "random walker" erwartet! Damit ist gezeigt, dass das Bild regellos hüpfender Punktdefekte tatsächlich zutrifft.

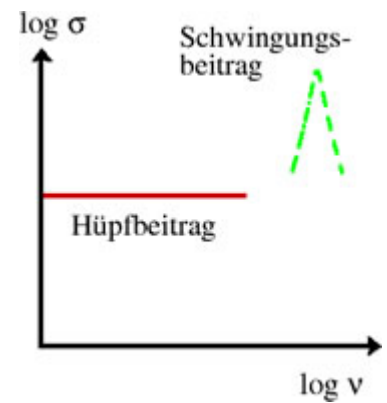
Dass ein "random walk" nichts Selbstverständliches ist, erkennt man, wenn man ein Material der Stufe 3 untersucht. Dabei ergibt sich immer das gleiche Bild. Die von ionischen Sprüngen verursachte Leitfähigkeit steigt mit der Frequenz an, bis sie bei etwa 100 Gigahertz ein (kurzes) Hochfrequenzplateau erreicht. Was bedeutet das? Wenn das zeitliche Fenster kurz ist, sieht man eine hohe Platzwechselhäufigkeit; ist es lang, eine sehr viel niedrigere. Die einzige Erklärung: Viele Sprünge werden durch korrelierte Rücksprünge wieder annulliert. Im Hochfrequenzplateau werden alle Hüpfvorgänge registriert, bei niedrigeren Frequenzen nur noch diejenigen, die in dem jeweils zugehörigen Zeitfenster noch nicht durch Rücksprünge annulliert worden sind. Diejenigen Hüpfvorgänge, die auch im Niederfrequenz-Grenzfall noch gesehen werden, können als „erfolgreich“ gelten. Sie sind Elementarschritte des makroskopischen Transports. – Generell nimmt das Ausmaß der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit mit fallender Temperatur zu, der Anteil erfolgreicher Sprünge nimmt also ab. – Besonders fällt auf, dass die Form der gefundenen Frequenz- und Zeitabhängigkeit für ganz unterschiedliche Materialien der Stufe 3 immer dieselbe ist. Das kann man nur verstehen, wenn man annimmt, dass immer dieselben Spielregeln das Hüpfen der Ionen bestimmen. Welche sind es?

DIE SPIELREGELN

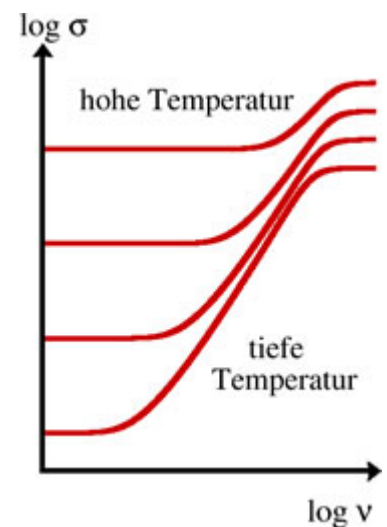
Der Schlüssel zum Verständnis liegt in der Wechselwirkung jedes Ions mit seiner dynamischen Umgebung. Im lokalen Gleichgewicht ist jedes Ion von einer etwa kugelsymmetrischen ionischen Nachbarschaft umgeben. Nach einem Platzwechselvorgang ist das nicht mehr der Fall. Um die normale Situation wieder herzustellen, gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder springt das Ion zurück, oder die Nachbarn lagern sich im Zuge ihrer eigenen Sprünge in passender Weise um. Im zweiten Fall erweist sich der Sprung als erfolgreich, im ersten nicht. In diesem Bild ist auch die Temperaturabhängigkeit leicht zu verstehen. Bei hoher Temperatur geschieht die Umlagerung der Nachbarschaft rasch, dem Ion bleibt für den Rücksprung kaum Zeit, und die Erfolgswahrscheinlichkeit des Hinsprungs ist hoch. Bei tiefer Temperatur reagieren die Nachbarn viel langsamer. Während dieser Zeit springt das Ion sehr wahrscheinlich zurück. Modellspektren, die auf der Grundlage dieses Bildes berechnet wurden, stimmen mit den experimentellen Spektren hervorragend überein. – Wichtig für das Geschehen unmittelbar nach dem Hinsprung ist die Konnektivität des Zielplatzes mit anderen freien Plätzen. Sind solche Plätze nicht vorhanden, bleibt dem Ion nichts übrig, als zurück zu springen. Auch dieser Effekt erstreckt sich mit fallender Temperatur zu immer längeren Zeiten. Er ist als "nearly constant loss" seit einem Jahrzehnt bekannt und war seitdem ein großes Rätsel. Auf der Grundlage unseres Modells ist es uns in diesem Jahr gelungen, ihn quantitativ zu erklären.

ANDERE VERFAHREN IM SFB 458

Die im **SFB 458** kooperierenden Arbeitsgruppen wenden komplementäre Verfahren an, um die ungelösten Geheimnisse der Ionenbewegung aufzuklären. Zu ihnen gehören u.a. auch die Radiotracermethode, die mechanische Relaxation, die kernmagnetische Resonanz, die quasielastische Neutronenstreuung und die Computersimulation.



Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Frequenz ν für Materialien der Stufe 2



Leitfähigkeit σ (ohne Schwingungsbeitrag) in Abhängigkeit von der Frequenz ν für Materialien der Stufe 3