Untersuchung der Entmischungskinetik an Silber-Natriumbromid-Einkristallen mit zeitaufgelöster inelastischer Neutronenstreuung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Patrick Elter
aus Göttingen

Göttingen 2003

D7

Referent: Prof. Dr. G. Eckold
Korreferent: Prof. Dr. R. Kirchheim
Tag der mündlichen Prüfung: 06.11.2003

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **5**

2. Grundlagen **7**

2.1 Grundlagen der Entmischung **7**

2.1.1 Thermodynamische Beschreibung einer binären Mischung 7

2.1.2 Keimbildung und Wachstum 9

2.1.3 Spinodale Entmischung 10

2.2 Grundlagen der Gitterdynamik **13**

2.2.1 Harmonische Näherung zur Beschreibung von Gitterschwingungen 13

2.2.2 Gitterschwingungen bei kleinen Wellenvektoren 15

2.3 Neutronenstreuung **17**

3. Das System AgBr-NaBr **22**

4. Experimente **29**

4.1 Probenpräparation **29**

4.2 Dreiachsenspektrometer **31**

4.3 Zeitaufgelöste Neutronenstreuung **34**

4.4 Der Probenofen **37**

5. Ergebnisse und Auswertung **39**

5.1 Statische Messungen am Bragg-Reflex **39**

5.2 Statische Phononenmessungen am homogenen Kristall **44**

5.3 Statische Phononenmessungen am entmischten Kristall **49**

5.4 Kinetische Experimente im Fluktuationsbereich **55**

5.5 Kinetische Experimente im Keimbildungsbereich **66**

5.6 Untersuchung von Entmischungsstrukturen mit Rasterkraftmikroskopie **75**

6. Zusammenfassung und Ausblick **84**

Literaturverzeichnis **87**

Abbildungsverzeichnis **90**

1. Einleitung

Seit Begin der Industrialisierung im 19. Jahrhundert ist die Entwicklung von Werkstoffen mit bestimmten Materialeigenschaften ein wichtiges Arbeitsgebiet, das auch heutzutage von großer technischer Relevanz ist. Die Eigenschaften zahlreicher moderner Werkstoffe wie z.B. Festigkeit, Zähigkeit oder Widerstandsfähigkeit gegen Kriechen sind durch die Anwesenheit von Ausscheidungen einer zweiten Phase bestimmt. Häufig spielen dabei *Entmischungsprozesse* eine große Rolle, da sie das charakteristische Verhalten von Materialien abhängig vom Stadium der Entmischung verändern können. So lässt sich die Kenntnis solcher Phasentrennungsprozesse dazu ausnutzen, bestimmte Materialeigenschaften zu induzieren. Viele technisch bedeutsame Legierungen werden z.B. durch gezielte Wärmebehandlung übersättigter Mischkristalle hergestellt.

Bei der Erforschung von Entmischungsreaktionen lag das Augenmerk in der Vergangenheit zunächst auf den entstehenden Endzuständen einer Entmischung mit ihren charakteristischen Eigenschaften. Später ermöglichte die Analyse der Kinetik von Entmischungsprozessen ein gezieltes Einstellen von mikrostrukturellen Eigenschaften durch eine kontrollierte Phasenseparation. Obwohl Entmischungsprozesse täglich in technologischen Prozessen Verwendung finden, existiert bis heute keine allgemeine Theorie, die die mikroskopischen Abläufe der Phasentrennung vollständig beschreibt. Bei der Erforschung von Entmischungsmodellen greift man in der Regel auf einfache Modellsysteme zurück, die in ihren physikalischen Grundeigenschaften gut verstanden sind. Dies sind zum einen eine Vielzahl an metallischen Legierungen, aber auch Ionenkristalle.

In dieser Arbeit wird die Entmischungskinetik des Ionenmischkristallsystems AgBr-NaBr mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Das System unterscheidet sich von den gewöhnlichen metallischen Legierungen dadurch, dass ein Entmischungsvorgang lediglich eine Umordnung der Kationen bedeutet; die Anionen hingegen bilden eine konstante Matrix, so dass sogar Einkristalle entmischen, ohne ihre langreichweitige Ordnung zu verlieren. Die Entmischungskinetik von AgBr-NaBr war in den letzten Jahren neben den Systemen AgCl-NaCl und KCl-NaCl Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen [23][24][35][36], bei denen elastische Neutronenstreuung (Diffraktion) sowie Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) an Pulvern als Untersuchungsmethoden eingesetzt wurden. Interessanterweise zeigten die beiden Methoden bei verhältnismäßig tiefen Entmischungstemperaturen deutlich unterschiedliche Entmischungszeitskalen, wohingegen bei höheren Entmischungstemperaturen gute Übereinstimmung bestand. Dies führte zu der Annahme, dass im AgBr-NaBr bei tiefen Temperaturen chemische Entmischung und Gitterrelaxation auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Auch wurde versucht die Entmischung bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlichen mikroskopischen Entmischungsmechanismen zuzuordnen.

Dabei ergab sich das Problem, dass die verwendeten elastischen Streumethoden zwar starke Hinweise auf einen möglichen Entmischungsmechanismus lieferten, jedoch keine direkte Sonde für Konzentrationsverteilungen darstellen und daher Interpretationsspielräume offen ließen. Für eine endgültige Deutung war es daher notwendig, die Entmischungsvorgänge mit einer lokalen Konzentrationssonde zu untersuchen. Eine Möglichkeit hierzu stellt die Analyse von Gitterschwingungen (Phononen) während der Entmischung an AgBr-NaBr-Einkristallen dar, die sich mit Hilfe von inelastischer Neutronenstreuung durchführen lässt. Da die Gitterschwingungen in einem Kristall durch die Wechselwirkung eines Atoms mit seiner unmittelbaren Umgebung gegeben ist, lassen sich bei bekannter Wechselwirkung Aussagen über die vorliegenden Konzentrationsverhältnisse machen. Ziel dieser Arbeit war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, was die zeitaufgelöste Beobachtung von Gitterschwingungen ermöglicht und dabei möglichst universell an den gängigen Neutronenspektrometern einsetzbar ist und damit die Kinetik der Entmischung am AgBr-NaBr zu untersuchen.

Die Arbeit ist so gegliedert, dass zunächst in Kapitel 2 eine Beschreibung der wichtigsten Grundlagen von Entmischungsreaktionen, Gitterschwingungen und inelastischen Streuprozessen erfolgt. Kapitel 3 stellt das System AgBr-NaBr vor und geht dabei detailliert auf den zu Beginn der Arbeit vorherrschenden Kenntnisstand des Entmischungsmechanismus ein. Kapitel 4 beschreibt die durchgeführten Experimente und stellt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte elektronische Datenerfassungssystem zur Messung von zeitaufgelösten Phononen vor. In Kapitel 5 werden die Messergebnisse der inelastischen Streuexperimente gezeigt und interpretiert. Zum Abschluss des Kapitels werden weiterhin erste Messungen zur Visualisierung von Entmischungsstrukturen mit Rasterkraftmikroskopie vorgestellt. Kapitel 6 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

2. Grundlagen

2.1 Grundlagen der Entmischung

2.1.1 Thermodynamische Beschreibung einer binären Mischung

Feste und flüssige binäre Mischungen müssen nicht immer vollständig mischbar sein. Häufig treten sogenannte *Entmischungen* auf, wobei die Konzentrationsverhältnisse temperatur- und druckabhängig sind. Die grundlegende Größe zur Beschreibung eines thermodynamischen Zustands bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die *freie Enthalpie*

$$G = H - TS\,, \tag{2.1}$$

die sich aus der *Enthalpie* H und der mit der Temperatur T multiplizierten *Entropie* S zusammensetzt und im Gleichgewicht ein Minimum annimmt. Zur Betrachtung von Mischungsvorgängen in binären Systemen der Teilchensorte A und B gibt man G in der Regel als Funktion des Stoffmengenanteils

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \tag{2.2}$$

an, wobei n_A und n_B die entsprechenden Stoffmengen der Teilchensorte A und B sind. Bei hohen Temperaturen besitzt G einen Kurvenverlauf mit einem Minimum [1]; das System liegt bei diesem Temperaturen homogen bei einer Zusammensetzung x_0 vor. Für Systeme mit „abstoßender“ Wechselwirkung zwischen A und B spaltet diese Kurve jedoch unterhalb einer Temperatur T_c durch das Zusammenwirken von Enthalpie und Entropie zu einem Verlauf mit zwei Minima auf. Der Kurvenverlauf ist für $T > T_c$ und $T < T_c$ in Abbildung 2.1 (oben) gezeigt. Für das Mischsystem ist es deshalb bei Temperaturen unterhalb von T_c energetisch günstiger, sich in zwei Phasen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aufzutrennen. Der Kurvenverlauf stellt dabei den hypothetischen Verlauf der freien Enthalpie für einen Einphasenzustand in einem Zweiphasengebiet dar. Da die chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 der beiden Phasen im Gleichgewicht identisch sein müssen, muss auch die Steigung der freien Enthalpie am Ort der Gleichgewichtskonzentrationen gleich sein. Es gilt dabei der Zusammenhang:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x=x_1} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x=x_2} = \mu_2 \tag{2.3}$$

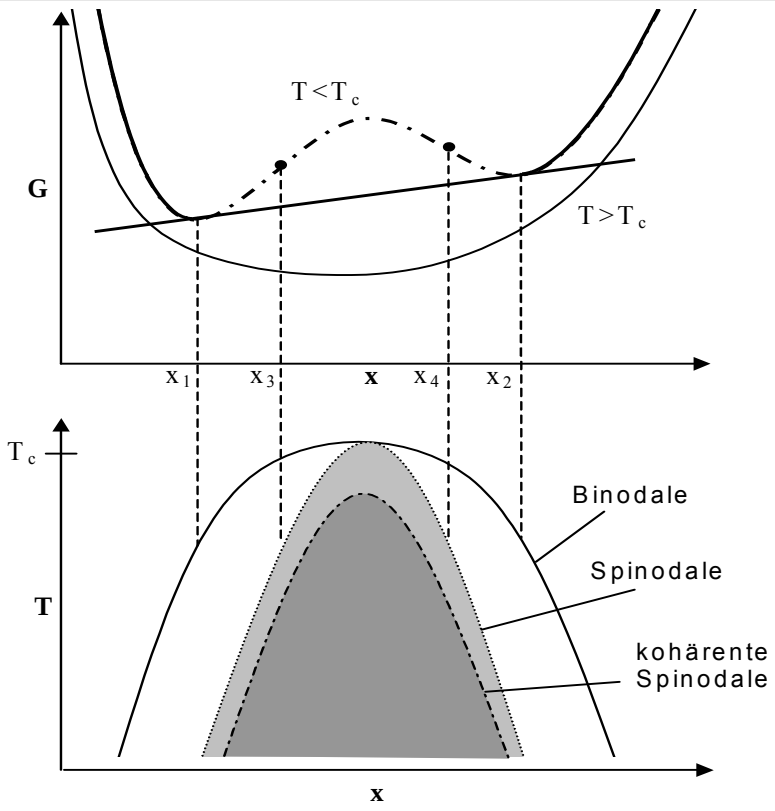

Abbildung 2.1: Die freie Enthalpie als Funktion des Stoffmengenanteils bei verschiedenen Temperaturen

Die Gleichgewichtszusammensetzungen x_1 und x_2 ergeben sich daher durch die Berührungspunkte einer Tangente an die Doppelminimumkurve. Da während der Entmischung Massenerhaltung gelten muss, sind die Stoffmengen n_1 und n_2 der beiden entmischten Phasen umgekehrt proportional zum Abstand zur homogen Zusammensetzung x_0 in x. Es gilt das Hebelgesetz der Phasenmengen:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1} \tag{2.4}$$

Den temperaturabhängige Verlauf der Gleichgewichtszusammensetzungen nennt man *Binodale*. Sie begrenzt die Mischungslücke im Phasendiagramm (s. Abbildung 2.1 unten). Für die Untersuchung der Entmischungskinetik spielt noch eine weitere Größe eine wichtige Rolle: Die gepunktete Linie ist die Ortskurve, an der $\left(\partial^2 G/\partial x^2\right)_{p,T} = 0$ ist. Diese sogenannte *Spinodale* trennt den außerhalb liegenden *metastabilen Bereich* von dem darin eingeschlossenen *instabilen Bereich*. Im metastabilen Bereich ist $\left(\partial^2 G/\partial x^2\right)_{p,T} > 0$. Hier bewirken kleine Konzentrationsfluktuationen einer Zunahme der freien Enthalpie. Erst große Fluktuationen, die bis in die Nähe der Binodalen reichen, führen zu einer Verringerung der freien Enthalpie und damit zu stabilen Endzuständen. Dies ist der Bereich der *Keimbildung und des Kornwachstums*. Im instabilen Bereich hingegen ist $\left(\partial^2 G/\partial x^2\right)_{p,T} < 0$. In diesem Bereich führen auch kleinste Fluktuationen in der

Zusammensetzung zu einer Absenkung der freien Enthalpie. Das Ergebnis sind räumlich weit ausgedehnte Konzentrationsfluktuationen mit beliebig kleiner Amplitude, die im Laufe der Zeit anwachsen. Dies ist der Bereich der *spinodalen Entmischung*.

In Mischkristall bewirkt eine Konzentrationsänderung häufig auch eine Änderung der Gitterkonstanten, sofern die Gitterparameter der reinen Substanzen nicht übereinstimmen. Man unterscheidet dabei *kohärente Ausscheidungen*, bei denen das ursprüngliche Kristallgitter intakt bleibt und nur deformiert wird, von *inkohärenten Ausscheidungen*, bei denen sich die entmischten Bereiche von der ursprünglichen Periodizität des Kristallgitters separieren. Im Fall von kohärenten Ausscheidungen führen die dabei auftretenden Deformationen zu *Kohärenzspannungen*, die die freie Enthalpie zusätzlich erhöhen und eine Verschiebung der Spinodalen zu tieferen Temperaturen bewirken. In Abbildung 2.1 ist dies durch die gestrichelte Linie dargestellt, die auch *kohärente Spinodale* bezeichnet wird. In der Regel ist die kohärente Spinodale um so deutlicher zu tieferen Temperaturen verschoben, je mehr sich die Gitterparameter der reinen Substanzen unterscheiden.

2.1.2 Keimbildung und Wachstum

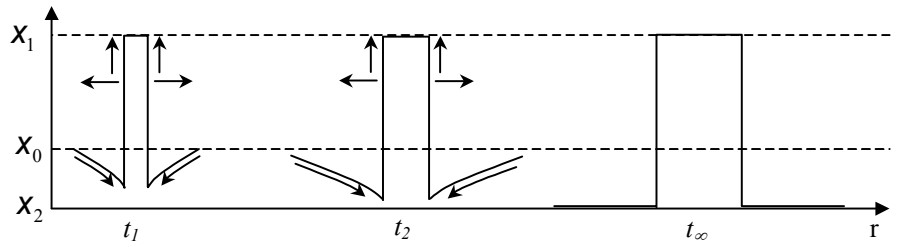

Abbildung 2.2: Konzentrationsverteilung bei einem Keimbildungsmechanismus zu frühen (t_1), mittleren (t_2) und sehr späten Zeitpunkten (t_∞).

Im metastabilen Bereich des Phasendiagramms läuft die Entmischung nach dem Keimbildungsmechanismus ab. Man unterscheidet bei diesem Mechanismus drei unterschiedliche Stadien. Zunächst werden auf irgend eine Weise unkorreliert Keime mit der Zusammensetzung x_1 von einer der Produktphasen gebildet, wobei die klassische Theorie keine Aussagen darüber macht, wie diese Keime tatsächlich entstehen. In einem zweiten Schritt wachsen stabile Keime an. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei der Bildung eines Keims die freie Enthalpie durch die zusätzlich auftretende Oberflächenspannung σ_{Keim} erhöht wird. Auch müssen häufig Deformationsenergien ε mit einkalkuliert werden, die aus Gitterverzerrungen durch die Bildung einer zweiten Phase mit geänderten Gitterparametern resultieren. Ist Δg die lokale freie Enthalpiedichte in einem kugelförmig angenommenen Keim vom Radius r, so ergibt sich die korrigierte freie Enthalpiedifferenz [2] zu:

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g + \varepsilon) + 4\pi r^2 \sigma_{Keim} \tag{2.5}$$

Die Stabilität des Keimes hängt davon ab, ob die insgesamt auftretende Enthalpiebilanz durch die zusätzlichen Terme nicht positiv wird. Da sich der Oberflächenterm mit zunehmender Größe des Keims verringert, gibt es einen kritischen Radius r_{krit} , der eine untere Schranke für stabile Keime darstellt. Für ihn gilt:

$$r_{krit} = -\frac{3\sigma}{\Delta g + \varepsilon} \tag{2.6}$$

Keime mit einem Radius von $r < r_{krit}$ werden daher zerfallen, um die freie Enthalpie zu erniedrigen, wohingegen Keime mit $r > r_{krit}$ anwachsen können. In einem dritten Schritt verkleinern die Keime häufig ihre Gesamtoberfläche durch Vergröberung. Während der mittleren Entmischungsstadien bildet sich aufgrund der Massenerhaltung um einen Keim mit der Zusammensetzung x_1 eine Verarmungszone, deren Zusammensetzung von der homogenen Phase x_0 ausgehend in Richtung der zweiten Produktphase x_2 verschoben ist. Im Laufe der Entmischung nähert sich die Konzentration dieser Verarmungszone nach und nach der Konzentration der zweiten Produktphase an und erreicht diese in den späten Stadien.

2.1.3 Spinodale Entmischung

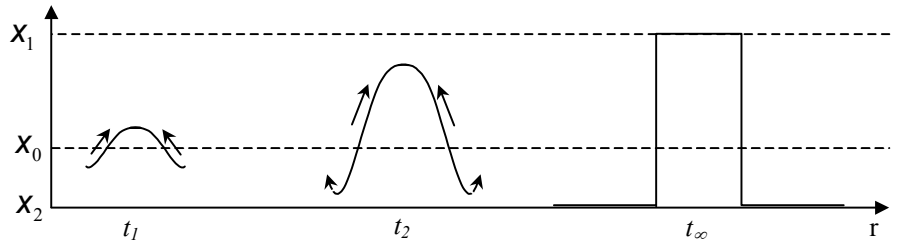

Abbildung 2.3: Konzentrationsverteilung bei der spinodalen Entmischung zu frühen (t_1), mittleren (t_2) und sehr späten Zeitpunkten (t_∞).

Im instabilen Bereich der Mischunglücke beobachtet man den Mechanismus der spinodalen Entmischung. Anders als beim Keimbildungsmechanismus dürfen in diesem Temperaturbereich auch Konzentrationsfluktuationen anwachsen, die nicht in die Nähe der Binodalkonzentration reichen. In den Anfangsstadien der spinodalen Entmischung existieren daher im Gegensatz zum Keimbildungsmechanismus keine ausgezeichneten Stellen im Kristallgitter, sondern die gesamte Matrix ist am Entmischungsvorgang beteiligt. Man unterscheidet auch bei diesem Mechanismus drei verschiedene Zeitspannen (s. Abbildung 2.3): In den frühen Stadien lassen sich

die Konzentrationsschwankungen als cosinus-förmige unabhängige Wellen oder Moden mit einer charakteristischen Wellenzahl Q und der zugehörigen Wellenlänge $\lambda = 2\pi/Q$ ausdrücken. Die Amplitude der Fluktuationen wächst kontinuierlich und ist räumlich weit ausgedehnt. Es kommt zu einem korrelierten Konzentrationsprofil, zu dem jede Mode mit ihrer charakteristischen Wellenlänge λ beiträgt. In den mittleren Stadien wächst die Amplitude und zugleich die Wellenlänge λ einer Mode. Die Moden wechselwirken untereinander und sind nicht mehr cosinus-förmig. Letztendlich reichen die Konzentrationsfluktuationen in den späten Stadien bis in die Endkonzentrationen hinein. Der Endzustand der Entmischung ist dabei vom Keimbildungsmechanismus nicht zu unterscheiden.

Einen Ansatz zur Beschreibung der frühen Stadien liefern Cahn & Hilliard [3][4] die G durch die freie Enthalpiedichte $g(x(r))$ am Ort r mit der Konzentration x ausdrücken und durch einen weiteren Gradiententerm ergänzen, der zusätzliche Beiträge zur freien Enthalpie durch inhomogene Konzentrationsverteilungen beschreibt:

$$G = \int_V \left[g(x(\underline{r})) + \kappa (\nabla x(\underline{r}))^2 \right] d^3 \underline{r} \tag{2.7}$$

κ ist dabei ein empirischer Koeffizient. Da die Konzentrationsfluktuationen zu Beginn der Entmischung klein sind, lässt sich der Ansatz um x_0 linearisieren. Für die Änderung der freien Enthalpie ΔG ergibt sich daher:

$$\begin{aligned} \Delta G = G - G_0 &= \int_V \left[g(x(\underline{r})) + \kappa (\nabla x(\underline{r}))^2 - g_0(x_0) \right] d^3 \underline{r} \\ &= \int_V \left[\frac{1}{2}(x - x_0)^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} + \kappa (\nabla x(\underline{r}))^2 \right] d^3 \underline{r} \,. \end{aligned} \tag{2.8}$$

Nimmt man weiterhin eine cosinus-förmige Modulation

$$(x-x_0)=A \cdot \cos(Q \cdot r) \tag{2.9}$$

der einzelnen Konzentrationsmoden mit der Wellenzahl Q und der Amplitude A an, so vereinfacht sich der Ausdruck zu [5]

$$\Delta G = \frac{1}{4} V A^2 \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} + 2\kappa Q^2 \right]. \tag{2.10}$$

Da $\left(\partial^2 g / \partial x^2\right)_{x=x_0}$ negativ ist, führen Fluktuationen mit kleinen Wellenzahlen Q (großen Wellenlängen) zu einer Absenkung der freien Enthalpie, während große Q zu positiven ΔG-Werten führen. Es gibt daher eine kritische Wellenzahl Q_{krit}, die stabile von instabilen Fluktuationen trennt. Sie ergibt sich aus Gleichung 2.10 zu:

$$Q_{Krit} = \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x=x_0}}{2\kappa}} \tag{2.11}$$

Um das zeitabhängige Verhalten der Moden zu beschreiben, leitet Cahn [5][4] eine Diffusionsgleichung her, in dem er den in der Kontinuitätsgleichung auftretenden Strom durch den Gradienten des chemischen Potentials ausdrückt. Es ergibt sich die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial x}{\partial t} = M\left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)\nabla^2 x - 2\kappa\nabla^4 x\right], \tag{2.12}$$

die sich analytisch durch die Fourier-Komponenten

$$x - x_0 = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\underline{Q}} A(\underline{Q},t)\cdot e^{-i\underline{Q}\underline{r}} d\underline{Q} = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{\underline{Q}} A(\underline{Q},0)\cdot e^{i\cdot R(\underline{Q})\cdot t}\cdot e^{-i\underline{Q}\underline{r}} d\underline{Q} \tag{2.13}$$

lösen läst. M ist dabei die Beweglichkeit und $R(\underline{Q})$ der sogenannte Verstärkungsfaktor, der beschreibt, wie schnell eine Mode mit dem Wellenvektor $\underline{Q}$ anwächst. Im Bild der klassischen Cahn-Hilliard-Theorie wachsen alle Moden zueinander konkurrierend an, wobei letztendlich diejenige mit dem größten Verstärkungsfaktor R dominiert. Es lässt sich dabei zeigt, dass $R(\underline{Q})$ bei $|\underline{Q}| = Q_{Max} = Q_{Krit}/\sqrt{2}$ ein Maximum besitzt. Moden mit einer Wellenzahl von Q_{max} wachsen daher am schnellsten an und setzten sich im Laufe der Zeit gegenüber anderen Moden durch.

Experimentelle Befunde zeigen jedoch in der Regel weder das Anwachsen einer bevorzugten Mode mit der Wellenzahl Q_{max}, noch die Existenz einer kritischen Wellenzahl Q_{krit}. Statt dessen beobachtet man mit wachsenden Zeiten eine Verschiebung des Q-Wertes, bei dem die meisten Fluktuationsmoden auftreten, zu kleineren Wellenzahlen. Erweiterungen der Cahn-Hilliard-Theorie wurden zunächst von Cook [6] vorgenommen, der Gleichung 2.12 durch zusätzliche stochastische Kräfte erweiterte und dadurch das Auftreten von Moden mit $Q > Q_{krit}$ erklären konnte. Die Verschiebung der Moden zu kleineren Q konnte später durch den nicht-linearen Ansatz von Langer [7][8] erklärt werden, der jedoch nur noch numerisch gelöst werden kann. Für eine ausführliche Auseinandersetzung mit dem spinodalen Mechanismus sei an dieser Stelle auf die Artikel von C.Jantzen & H.Herman [5] verwiesen.

2.2 Grundlagen der Gitterdynamik

2.2.1 Harmonische Näherung zur Beschreibung von Gitterschwingungen

In Kristallgittern befinden sich die einzelnen Atome nicht statisch auf ihren Plätzen, sondern führen Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen aus. Diese dynamischen Eigenschaften eines Festkörpers sind Ausdruck der Tatsache, dass die einzelnen Atome nicht beliebig fest miteinander verbunden sind. Zwar stellt die Konstellation, bei der alle Teilchen auf wohldefinierten Gitterplätzen sitzen, den energetisch günstigsten Zustand dar, jedoch treten stets aufgrund thermischer Aktivierung oder quantenmechanischer Effekte Fluktuationen auf. Da diese Schwingungen charakteristisch für die Wechselwirkung der einzelnen Atome sind, lassen sich durch Gitterdynamik-Untersuchungen direkt Aussagen über die chemische Bindung der einzelnen Teilchen machen. Andersherum können diese Methoden bei bekannter Wechselwirkung als lokale Teilchensonde eingesetzt werden.

Die potentielle Energie in einem Kristall ist von den Positionen $r_{\kappa l}$ der einzelnen Atome κ in der Elementarzelle l gegeben

$$V = V(r_{11}, r_{21}, ..., r_{\kappa,l}, ...)\,, \tag{2.14}$$

und nimmt im Gleichgewicht ein Minimum an. Da die Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen im Verhältnis zu typischen Abständen zum nächsten Nachbaratom klein ist, kann man die potentielle Energie als Taylorreihe entwickeln:

$$V = V^0 + \sum_{\kappa,l}\sum_{\alpha=1}^{3} \frac{\partial V(\kappa l)}{\partial u^{\alpha}_{\kappa,l}} \cdot u^{\alpha}_{\kappa,l} + \frac{1}{2}\sum_{\kappa,l}\sum_{\kappa',l'}\sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\beta=1}^{3} u^{\alpha}_{\kappa,l} \frac{\partial^2 V(\kappa l, \kappa' l')}{\partial u^{\alpha}_{\kappa,l}\partial u^{\beta}_{\kappa',l'}} u^{\beta}_{\kappa',l'} + ... \tag{2.15}$$

α und β indizieren die drei Raumrichtungen. V^0 kann man dabei gleich Null setzen, da die absoluten Potentialwerte keine Rolle spielen und nur Veränderungen von physikalischem Interesse sind. Der lineare Term fällt ebenfalls weg, da sich ansonsten immer Auslenkungen finden würden, die das Potential erniedrigen, was zur eine instabile Ausgangsstruktur zur Folge hätte. Die Terme zweiter Ordnung beschreiben die *harmonische Näherung*, die sich auch in Matrix-Form schreiben lässt:

$$V = \frac{1}{2}\sum_{\kappa,l}\sum_{\kappa',l'} \underline{u}^T_{\kappa,l}\, \underline{\underline{V}}(\kappa l, \kappa' l')\, \underline{u}_{\kappa',l'} \tag{2.16}$$

$\underline{\underline{V}}(\kappa l, \kappa' l')$ ist dabei eine 3x3 Matrix, die jeweils die zweiten Ableitungen von V nach den Auslenkungen der entsprechenden Richtungen als Elemente enthält.

$-\underline{\underline{V}}(\kappa l, \kappa' l')\underline{u}_{k'l'}$ ist daher die Vektorkraft, die auf das Atom κ in der Elementarzelle l wirkt, wenn das Teilchen κ', l' in die Richtung $\underline{u}_{k'l'}$ ausgelenkt wird. Man bezeichnet $\underline{\underline{V}}$ deshalb auch als *Kraftkonstantenmatrix*. Ist das Potential $\underline{\underline{V}}$ bekannt, so lässt sich die *Hamilton-Funktion*

$$H = \sum_{\kappa,l} \frac{\underline{p}^2_{\kappa,l}}{2m_\kappa} + \frac{1}{2}\sum_{\kappa,l}\sum_{\kappa',l'} \underline{u}^T_{\kappa,l}\underline{\underline{V}}(\kappa l, \kappa' l')\underline{u}_{\kappa',l'} \tag{2.17}$$

aufstellen. $\underline{p}_{\kappa l}$ ist dabei der Impuls des Teilchens κ in der Elementarzelle l und m_k die dazugehörige Masse. Die Bewegungsgleichung aller Teilchen (κ, l) ergibt sich daraus nach der klassischen Mechanik als System von gekoppelten Differentialgleichungen

$$\frac{\underline{p}^2_{\kappa,l}}{2m_\kappa} = m_\kappa \frac{d^2\underline{u}_{\kappa,l}(t)}{dt^2} = -\sum_{\kappa',l'} \underline{\underline{V}}(\kappa l, \kappa' l')\underline{u}_{\kappa',l'}(t), \tag{2.18}$$

die durch einen Ansatz von ebenen Wellen gelöst werden können:

$$\underline{u}^{\pm}_{\kappa,l}(\underline{q}_j) = \frac{1}{\sqrt{N \cdot m_\kappa}} \cdot \underline{e}_\kappa(\underline{q}_j) \cdot e^{i(\underline{q}\cdot\underline{r}_l \pm \omega_{q_j} t)} \tag{2.19}$$

Zur Charakterisierung der ebenen Welle muss zusätzlich zu deren Frequenz ω ein Wellenvektor $\underline{q}_j$ und ein Polarisationsvektor $\underline{e}_\kappa$ angegeben werden. N ist die Anzahl der Atome pro Elementarzelle. Der auftretende Wellenvektor $\underline{q}_j$ enthält dabei einen zusätzlichen Index j, der berücksichtigt, dass es zu jedem q insgesamt 3N verschiedene Schwingungen gibt, die allerdings in ihrer Frequenz ω entartet sein können. Der Polarisationsvektor $\underline{e}_\kappa$ gibt die Raumrichtung vor, in der das Teilchen κ mit der Frequenz ω schwingt. Ziel von Gitterdynamik-Modellrechnungen ist es meistens, das Gleichungssystem 2.18 mit Hilfe des Ansatzes aus Gleichung 2.19 für bestimmte vorgegebene Potentiale zu lösen und dabei Polarisationsvektoren $\underline{e}_\kappa$ und Frequenzen ω für diverse Wellenvektoren q zu bestimmen. Die so für einen bestimmten Potentialansatz errechneten Werte können wiederum mit experimentell ermittelten Daten verglichen werden und Rückschlüsse auf die Qualität der festgelegten Wechselwirkungen gemacht werden. Das Programmpaket UNISOFT [9][10] stellt dabei ein wertvolles Hilfsmittel für derartige Berechnungen mit abstandsabhängigen Potentialansätzen dar.

Zur Lösung des Gleichungssystems wird dazu der Ansatz aus Gleichung 2.19 in Gleichung 2.18 eingesetzt. Nach Umformung ergibt sich:

$$\omega^2_{\underline{q}_j} e_\kappa(\underline{q}_j) = \sum_{\kappa'} \sqrt{\frac{1}{m_\kappa \cdot m_{\kappa'}}} \cdot \left(\sum_{l'} \underline{\underline{V}}(\kappa l, \kappa' l') \cdot e^{i\underline{q}(\underline{r}_{l'} - \underline{r}_l)} \right) \cdot \underline{e}_{\kappa'}(\underline{q}_j) \tag{2.20}$$

Fasst man die Summation über κ' für alle κ zu einer $3N$ x $3N$-Matrix zusammen, so erhält man die wesentlich einfachere Form:

$$\omega^2_{\underline{q}_j}\,\underline{e}(\underline{q}_j) = \underline{\underline{D}}(q)\cdot\underline{e}(\underline{q}_j) \tag{2.21}$$

$\underline{\underline{D}}(q)$ bezeichnet man als sogenannte *dynamische Matrix*, die die gesamten Informationen über die Wechselwirkungen der einzelnen Atome enthält. Sie ergibt sich als (mit dem zugehörigen Massenterm multiplizierten) Fourier-Transformation der Kraftkonstantenmatrix. Gleichung 2.21 hat dabei die Form einer Eigenwertgleichung mit $\underline{e}(\underline{q}_j)$ als Eigenvektoren und den zugehörigen Eigenwerten $\omega^2_{\underline{q}j}$. Die Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen 2.18 kann daher auf die Lösung eines Eigenwertproblems mit Hilfe der Determinanten

$$\left|\omega^2_{\underline{q}_j}\begin{pmatrix}1 & & \\ & \ddots & \\ & & 1\end{pmatrix} - \underline{\underline{D}}(\underline{q})\right| = 0 \tag{2.22}$$

reduziert werden. Der Zusammenhang zwischen Wellenvektor und Frequenz wird dabei üblicherweise in einer Dispersionskurve entlang der Hauptsymmetrierichtungen dargestellt (siehe Abbildung 3.2 in Kapitel 3).

2.2.2 Gitterschwingungen bei kleinen Wellenvektoren

Bei Gitterschwingungen (Phononen) unterscheidet man *akustische Phononen*, bei denen für kleine $\underline{q}$ alle Atome gleichphasig schwingen, von *optischen Phononen*, die für schwere und leichte Atome entgegengesetzte Auslenkungsvektoren aufweisen. Im Grenzfall $q\rightarrow 0$ vereinfacht sich Gleichung 2.20 insofern, dass alle Phasenfaktoren $e^{i\underline{q}(\underline{r}l'-\underline{r}l)}$ zu 1 werden:

$$\omega^2_{\underline{q}_j}\,e_\kappa(0_j) = \sum_{\kappa'}\sqrt{\frac{1}{m_\kappa\cdot m_{\kappa'}}}\cdot\left(\sum_{l'}\underline{\underline{V}}(\kappa l,\kappa' l')\right)\cdot\underline{e}_{\kappa'}(0_j) \tag{2.23}$$

Es gibt dann genau drei zueinander orthogonale Polarisationsvektoren, bei denen die Auslenkung aller Teilchen identisch ist, so dass gilt:

$$\frac{1}{\sqrt{m_\kappa}}\underline{e}_\kappa(0_j) = \underline{e}^0_j \quad \forall\kappa \tag{2.24}$$

Die Polarisationsvektoren gehören zu den drei akustischen Phononenzweigen, die

am Brillouin-Zonenzentrum (Γ-Punkt) bei der Frequenz 0 einmünden[1]. Die übrigen $\underline{e}_\kappa(\underline{q}_j)$ gehören zu den $3N$-3 optischen Phononen. Es lässt sich weiterhin zeigen, dass der Quotient ω/q in der Nähe des Γ-Punktes für einen bestimmten akustischen Dispersions-Ast in eine ausgewählte Richtung konstant ist. Die Konstante

$$\left(\frac{\omega}{q}\right) = v_s \tag{2.25}$$

entspricht der Schallgeschwindigkeit v_s. Bei kleinen $\underline{q}$ (großen Wellenlängen) bedeutet die identische Auslenkung der Teilchen, wie sie im Falle einer akustischen Mode auftritt, eine Deformation des Kristalls. Ein transversales Phonon entspricht dabei einer Scherdeformation, ein longitudinales Phonon einer Längsdeformation. Es ist deshalb verständlich, dass die Schallgeschwindigkeit (bzw. die Phononenfrequenz bei kleinen $\underline{q}$), durch die elastischen Konstanten $C_{jk,lm}$ bestimmt sind, die das Deformationsverhalten eines Festkörpers charakterisieren und den Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation im Hookeschen Gesetz angeben. Für die Ausbreitung von ebenen Schallwellen der Form $\underline{u} = \underline{u}^0 \cdot e^{i(\underline{q}\underline{r}-\omega t)}$ im Festkörper gilt nach der Elastizitätsmechanik [11] die Eigenwertgleichung

$$\rho \cdot v_s^2 \cdot \underline{u}^0 = \rho \cdot \left(\frac{\omega}{q}\right)^2 \cdot \underline{u}^0 = \underline{\underline{\Gamma}} \cdot \underline{u}^0 , \tag{2.26}$$

wobei ρ die Dichte des Festkörpers und Γ der Ausbreitungstensor

$$\underline{\underline{\Gamma}}_{j,l} = \sum_{k=1}^{3}\sum_{m=1}^{3} C_{jk,lm} \frac{q_k q_m}{q^2} . \tag{2.27}$$

sind. Durch Einsetzen lässt sich die Steigung des Dispersions-Astes bei kleinen q unmittelbar als Funktion der elastischen Konstanten und der Dichte angeben. Gleichung 2.26 stellt dabei die Grundlage für die in Kapitel 5 folgenden Auswertungen dar. So ist es einerseits möglich, im homogenen Zustand von AgBr-NaBr aus den Phononenfrequenzen die zugehörigen elastischen Konstanten zu berechnen. Die Lösungen von Gleichung 2.26 für ein kubisches System sind dazu explizit in Kapitel 5 (Gleichung 5.4 - 5.6) angegeben[2]. Andererseits beschreibt Gleichung 2.26 auch das Phononenspektrum im entmischten Zustand des Kristalls.

[1] $q = 0$ (unendlich große Wellenlängen) entspricht bei akustischen Phononen einer gleichmäßigen Verschiebung des gesamten Kristalls. Die Atome führen bei diesen Moden deshalb keine Bewegung relativ zu ihrer Elementarzelle aus, so dass gilt $\omega = 0$.

[2] Bei den Auswertungen in Kapitel 5 wird der Einfachheit halber die sogenannte Voigtsche Notation [11] der elastischen Konstanten verwendet. Da im Tensor $C_{jk,lm}$ aus Symmetriegründen maximal 6 verschiedene Komponenten (in kubischen Systemen nur 3) auftreten können, lässt sich der Tensor 4. Stufe auf einen Tensor 2. Stufe umformulieren, was jedoch nur einer anderen Schreibweise entspricht.

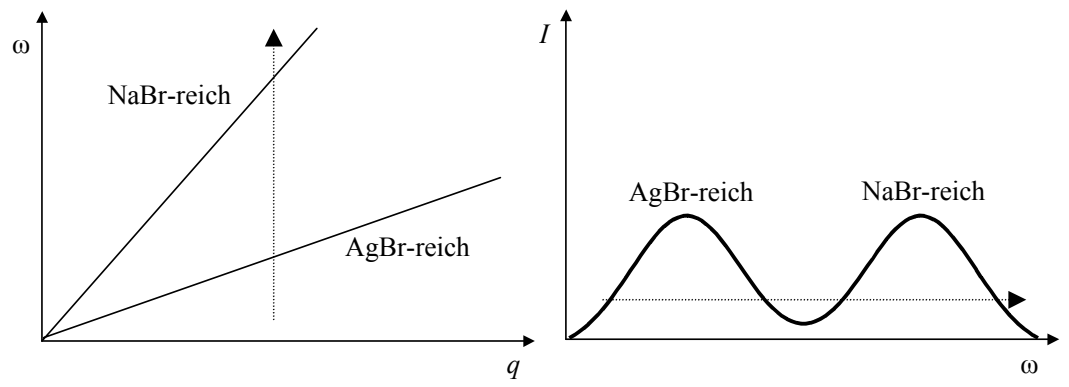

Abbildung 2.4: Unterschiedliche Dispersionssteigungen der entmischten Phasen im AgBr-NaBr führen zum Auftreten von zwei Phononenfrequenzen eines akustischen Phonons im entmischten Zustand.

Da dort zwei getrennte Phasen vorliegen, die sich in Dichte und elastischen Konstanten unterscheiden, existiert auch zu jeder Phase eine unterschiedliche Dispersionssteigung. Mit inelastischen Neutronenstreuexperimenten, die im folgenden Kapitelteil ausführlich erläutert werden, lässt sich dann z.B. ein bestimmter Frequenzbereich bei konstantem q analysieren, wobei ein Phonon als Anstieg der Intensität $I(\omega)$ der gestreuten Neutronen registriert wird. Bei der Untersuchung eines akustischen Phonons bei vorgegebenem Wellenvektor q beobachtet man dann auch zwei Intensitätsmaxima $I(\omega_1)$ und $I(\omega_2)$, die jeweils zu den Frequenzen ω_1 und ω_2 der entsprechenden Phononenäste gehören (s. Abbildung 2.4).

2.3 Neutronenstreuung

Eine Möglichkeit, Informationen über die räumliche und zeitliche Anordnung von Atomen in fester Materie zu bekommen sind Streuexperimente. Um die mikroskopische Struktur der Materie „sichtbar“ zu machen, muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung kleiner als der Abstand der Teilchen im streuenden System sein. Typische Abstände zwischen den Atomen in fester Materie liegen im Bereich einiger hundert Pikometer. Möchte man diese Methoden darüber hinaus zur Analyse von Gitterschwingungen benutzen, so sollte die Energie der verwendeten Strahlung zusätzlich im gleichen Energiebereich (einige meV) liegen, um eine optimale Auflösung zu erhalten. Neutronen sind für derartige Experimente ideal geeignet, da sie sowohl eine geeignete Wellenlänge als auch Energien in der richtigen Größenordnung besitzen.

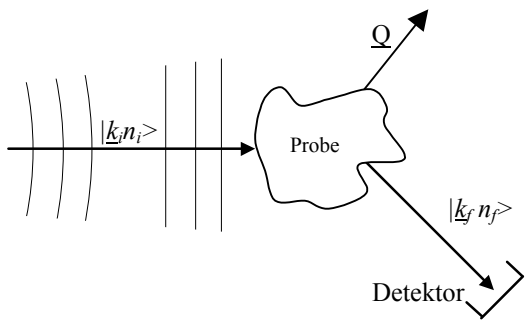

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Streuexperiments

Bei einem typischen Streuexperiment treffen Neutronen mit dem Wellenvektor k_i auf die zu untersuchende Probe und werden

unter einem bestimmten Winkel gestreut. Den Wellenvektor des gestreuten Neutrons k_f kann sich dabei sowohl in Richtung als auch im Betrag von k_i unterscheiden. Wegen der Energie- und Impulserhaltung muss die Probe dabei den Differenzimpuls

$$\hbar \underline{Q} = \hbar(\underline{k}_i - \underline{k}_f) \tag{2.28}$$

sowie den Energieübertrag

$$\Delta E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(\underline{k}_i^2 - \underline{k}_f^2) \tag{2.29}$$

aufgenommen haben. Der Vektor $\underline{Q}$ wird häufig auch als *Streuvektor* bezeichnet. Wenn $W_i(\underline{k}_i)d\underline{k}_i$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass Neutronen mit einem Wellenvektor zwischen k_i und $\underline{k}_i + d\underline{k}_i$ auf die Probe treffen und $W_f(\underline{k}_f)d\underline{k}_f$ dafür, dass Neutronen mit Wellenvektoren zwischen $\underline{k}_f$ und $\underline{k}_f + d\underline{k}_f$ im Detektor nachgewiesen werden, so ergibt sich die gemessene Intensität zu:

$$I = \int\int W_i(\underline{k}_i)W(\underline{k}_i \rightarrow \underline{k}_f)W_f(\underline{k}_f)d\underline{k}_i d\underline{k}_f \tag{2.30}$$

$W(\underline{k}_i \rightarrow \underline{k}_f)$ ist die Streuwahrscheinlichkeit pro einfallendem Neutron. Während W_i und W_f durch die Auflösungseigenschaften der Spektrometerumgebung gegeben sind, beschreibt $W(\underline{k}_i \rightarrow \underline{k}_f)$ die Eigenschaften der Probe. Der Übergang der Probe n_i und des Neutrons $\underline{k}_i$ von Zustand $|k_i n_i>$ nach $|k_f n_f>$ im Wechselwirkungspotential V kann mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung 1. Ordnung beschrieben werden. Nach Fermis goldener Regel gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W(\underline{k}_i n_i \rightarrow \underline{k}_f n_f) = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle \underline{k}_f n_f | V | \underline{k}_i n_i \rangle\right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \tag{2.31}$$

Bei einem Streuexperiment ist der Zustand der Probe selbst nicht zugänglich. Es wird lediglich die Wahrscheinlichkeit, dass Neutronen von k_i nach k_f gestreut werden, gemessen. Die Streuwahrscheinlichkeit $W(\underline{k}_i \rightarrow \underline{k}_f)$ ergibt sich durch Mittelung über alle möglichen Anfangs- und Endzustände n_i, n_f der Probe, wobei die einzelnen Zustände jeweils mit ihrer Besetzungswahrscheinlichkeit gewichtet werden müssen:

$$W(\underline{k}_i \rightarrow \underline{k}_f) = \sum_{n_i} \rho_i(n_i) \sum_{n_f} W(\underline{k}_i n_i \rightarrow \underline{k}_f n_f) \tag{2.32}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho_i(n_i)$ der Anfangszustände bei der Temperatur T ist durch den *Boltzmann-Faktor*

$$\rho_i(n_i) = \frac{\exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{E_j}{k_B T}\right)} \tag{2.33}$$

gegeben. Zur Berechnung der Streuwahrscheinlichkeit aus Gleichung 2.32 benötigt man noch das Wechselwirkungspotential V zwischen Neutron und Probe. Da Neutronen an den Atomkernen gestreut werden und die Wechselwirkungsreichweite extrem kurz ist, stellt das Fermi-Pseudopotential

$$V_\kappa(\underline{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{\kappa=1}^{N} b_\kappa \delta(\underline{r} - \underline{R}_\kappa) \tag{2.34}$$

einen möglichen Potentialansatz dar. N ist dabei die Anzahl der Atome, $\underline{R}_\kappa$ der Ort des Atomkerns κ und b_κ das zugehörige Streuvermögen, genannt *Streulänge*. Die Delta-Funktion drückt die Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung zwischen Kern und Neutron aus. Für die Streuwahrscheinlichkeit folgt damit:

$$W(\underline{k}_i \to \underline{k}_f) \propto \sum_{n_i} \rho_i(n_i) \sum_{n_f} \left| \sum_{\kappa=1}^{N} b_\kappa \left\langle n_f \middle| \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{R}_\kappa) \middle| n_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \tag{2.35}$$

Damit lässt sich die Streuintensität I für einen bestimmten Raumwinkel und eine bestimmte Frequenz angeben:

$$I \propto \frac{k_f}{k_i} \sum_{n_i, n_f} \rho(n_i) \left| \sum_{\kappa=1}^{N} b_\kappa \left\langle n_f \middle| \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{R}_\kappa) \middle| n_i \right\rangle \right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \tag{2.36}$$

Gleichung 2.36 repräsentiert dabei lediglich den Anteil der Streuintensität, der durch den Zustandsübergang verursacht wird. Die tatsächlich messbare Intensität ergibt sich als Faltung mit den Auflösungseigenschaften des Spektrometers [12][13].

In der Praxis ergibt sich die Schwierigkeit, dass die Streulänge b_κ des Atoms κ am Ort R_κ isotopenabhängig ist und man in der Regel keine Informationen darüber hat, welches Isotop am Ort R_κ vorliegt. Mit den Mittelwerten

$$\overline{b} = \frac{1}{N} \sum_{\kappa=1}^{N} b_\kappa \text{ und } \overline{|b|^2} = \frac{1}{N} \sum_{\kappa=1}^{N} |b_\kappa|^2 \tag{2.37), (2.38}$$

lässt sich der Wirkungsquerschnitt umschreiben zu

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \frac{k_f}{k_i} \cdot \left[S_{koh}(\underline{Q}, \omega) + S_{ink}(\underline{Q}, \omega) \right]. \tag{2.39}$$

wobei

$$S_{koh}(\underline{Q},\omega)=\frac{1}{N}\sum_{n_i,n_f}\rho_i(n_i)\cdot\delta(E_i-E_f-\hbar\omega)\cdot\sum_{\kappa,\kappa'=1}^{N}\overline{b_k b_{k'}}\langle n_f|e^{-i\underline{Q}\underline{R}_\kappa}|n_i\rangle\langle n_f|e^{i\underline{Q}\underline{R}_{\kappa'}}|n_i\rangle \qquad (2.40)$$

die *kohärente Streufunktion* und

$$S_{ink}(\underline{Q},\omega)=\frac{1}{N}\sum_{n_i,n_f}\rho_i(n_i)\cdot\delta(E_i-E_f-\hbar\omega)\cdot\sum_{\kappa}^{N}\left(\overline{|b_\kappa|^2}-\left|\overline{b_\kappa}\right|^2\right)\cdot\left|\langle n_f|e^{-i\underline{Q}\underline{R}_\kappa}|n_i\rangle\right|^2 \qquad (2.41)$$

die *inkohärente Steufunktion* ist. Der inkohärente Anteil enthält dabei keinen Interferenzterm mehr und summiert die Partialwellen unabhängig voneinander auf. Er beschreibt einen isotrop in alle Richtungen verteilten Streuanteil, der durch die isotopenabhängigen Streulängen zustande kommt.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist die Streuintensität im wesentlichen durch die kohärente Streufunktion gegeben, da die untersuchten Elemente (Ag, Na, Br) nur einen geringen inkohärenten Streucharakter aufweisen. Für Phononen lässt sich der Anteil einer Schwingungsmode j an der kohärenten Streufunktion durch

$$\begin{aligned}S^j_{koh}(\underline{Q},\omega)=&\frac{\hbar}{\omega_{\underline{q}_j}}\left|\sum_\kappa b_\kappa\frac{1}{\sqrt{m_\kappa}}e^{-W_\kappa}\cdot(\underline{Q}\cdot\underline{e}_\kappa(\underline{q}_j))\cdot e^{-i\underline{Q}\cdot\underline{R}^0_\kappa}\right|^2\cdot\\&\cdot\left\{(\eta_{\underline{q}_j}+1)\cdot\delta(\omega-\omega_{\underline{q}_j})+(\eta_{\underline{q}_j})\cdot\delta(\omega-\omega_{\underline{q}_j})\right\}\cdot\sum_{\underline{G}}\delta_{\underline{Q},\underline{G}+\underline{q}}\end{aligned} \qquad (2.42)$$

ausdrücken. $e^{-W\kappa}$ ist der Debye-Waller-Faktor eines Atoms κ. Die Delta-Funktion am rechten Ende von Gleichung 2.42 beschreibt die Impulserhaltung $\hbar\underline{q}$ für das Phonon. In periodischen Strukturen lässt sich der Wellenvektor $\underline{Q}$ dabei durch die Summe

$$\underline{Q}=\underline{G}+\underline{q} \qquad (2.43)$$

ausdrücken, die auch als *Quasiimpulserhaltung* bezeichnet wird. $\underline{G}$ zeigt dabei auf das Zentrum einer beliebigen Brillouin-Zone und $\underline{q}$ gibt den entsprechden Wellenvektor innerhalb der entsprechenden Zone an. Ein Phonon kann demnach in verschiedenen Brillouin-Zonen gemessen werden, in denen es jeweils unterschiedliche Streuintensitäten aufweist. Die übrigen Delta-Funktionen drücken die Energieerhaltung $\hbar\omega$ aus, nach der ein Phonon nur bei den Frequenzen $+\omega_{\underline{q}j}$ und $-\omega_{\underline{q}j}$ gemessen werden kann. $\eta_{\underline{q}j}$ ist dabei die Besetzungszahl des entsprechenden Phonons, die sich mit Hilfe der *Bose-Statistik* angeben lässt. Ein negative Vorzeichen der Frequenz bedeutet dabei, dass Energie von der Probe auf das Neutron übertragen wird, wohingegen das positive Vorzeichen die Anregung eines Phonons durch ein Neutron beschreibt. Da im ersten Fall das entsprechende Phonon vorher

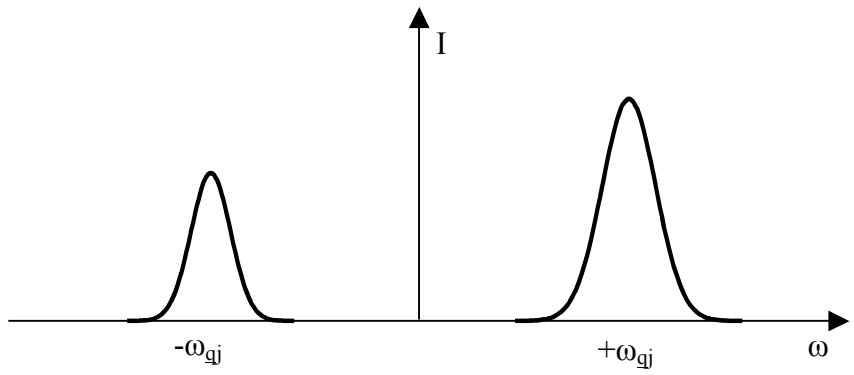

Abbildung 2.6: Intensitätsverhältnisse eines Phonons mit der Frequenz $+\omega_{\underline{q}j}$ und $-\omega_{\underline{q}j}$ (detailed balance)

schon angeregt sein muss, ist die gemessene Streuintensität bei $-\omega_{\underline{q}j}$ geringer als bei $+\omega_{\underline{q}j}$. An einem Spektrometer, wo sich die gemessene Intensität als Faltung der Phononenintensität mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers ergibt, beobachtet man daher die in Abbildung 2.6 gezeigte Intensitätsverteilung. Der $\underline{Q}\cdot\underline{e}_\kappa(\underline{q}j)$-Term in Gleichung 2.42 gibt eine Messvorschrift für ein bestimmtes Phonon an. Phononen können in Streuexperimenten nur dann beobachtet werden, wenn der Polarisationsvektor $\underline{e}_\kappa(\underline{q}j)$ eine von Null verschiedene Komponente in Richtung von $\underline{Q}$ besitzt. Ein transversales Phonon muss daher mit $\underline{q} \perp \underline{Q}$ und ein longitudinales Phonon mit $\underline{q} \parallel \underline{Q}$ gemessen werden. Eine ausführliche Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer folgt dabei in Kapitel 4.2.

3. Das System AgBr-NaBr

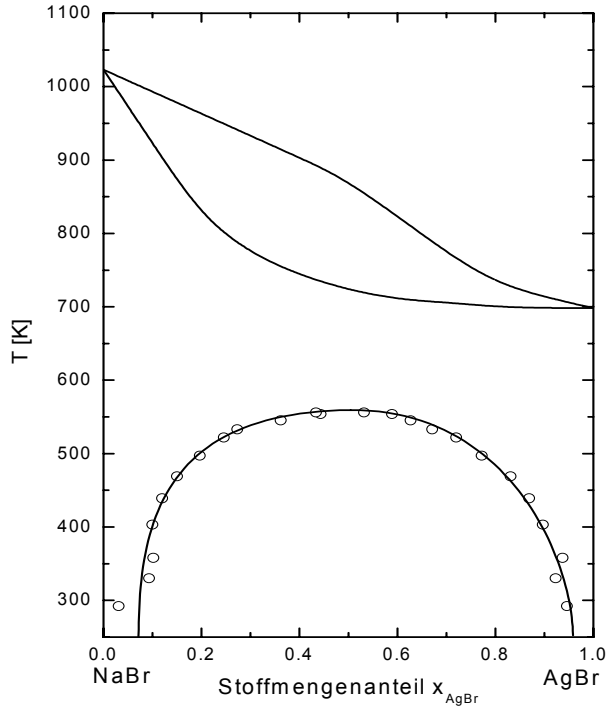

Abbildung 3.1: Phasendiagramm des Systems AgBr-NaBr nach Sinistri et al. [14]

Das Phasendiagramm von AgBr-NaBr (Abbildung 3.1) zeigt eine weitreichende Mischungslücke mit einem kritischen Entmischungspunkt bei $T_c \approx 558$ K und $x_c \approx 0.506$. Das Mischsystem liegt in allen Phasen in NaCl-Struktur vor und besitzt keine strukturellen oder thermodynamischen Anomalien. Es ist somit hervorragend als Modellsystem für die Beobachtung von Entmischungsprozessen geeignet. Die Gitterkonstanten von reinem Natriumbromid und Silberbromid unterscheiden sich um mehr als 3% (a_{NaBr} = 597.1 pm und a_{AgBr} = 577.4 pm bei Raumtemperatur [15][16]), sodass die Bragg-Reflexe beider Substanzen in Diffraktionsexperimenten deutlich trennbar sind. Interessanter Weise besitzt Natriumbromid trotz des kleineren Ionenradius (r_{Na} = 98 pm, r_{Ag} = 113 pm) die größere Gitterkonstante, was offenbar auf die große Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Silbers [17] zurückzuführen ist und sich in der starken Anharmonizität von AgBr wiederspiegelt [18]. Oberhalb der Binodale lässt sich die Gitterkonstante des Mischsystems mit Hilfe der *Regel von Vegard* berechnen:

$$a_{Ag_xNa_{(1-x)}Br} = x \cdot a_{AgBr} + (1-x) \cdot a_{NaBr} \tag{3.1}$$

Die physikochemischen Eigenschaften der reinen Substanzen AgBr und NaBr sind in der Vergangenheit ausführlich bestimmt worden [19]. Silberbromid besitzt bei Raumtemperatur eine tiefgelbe Farbe während Natriumbromid (Pulver) eine weiße Substanz ist. Das Mischsystem variiert je nach Zusammensetzung zwischen den Farben der reinen Substanzen. Bei zunehmender Temperatur verfärbt sich das System rötlich. Mischkristalle sind bei Temperaturen oberhalb der Binodale durchsichtig klar und werden innerhalb der Mischungslücke mit dem Fortschreiten der Entmischung trübe. Silberbromid ist lichtempfindlich und Natriumbromid stark hygroskopisch: Unter Normalbedingungen bilden sich innerhalb kurzer Zeit trikline NaBr-Hydrate ($NaBr \cdot 2H_2O$), die ein deutliches Aufrauen der Oberfläche von NaBr-Kristallen zur Folge haben.

Die wichtigsten physikochemischen Eigenschaften der reinen Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Eigenschaft	NaBr	AgBr
Strukturtyp	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
Gitterkonstante	597.1 pm	577.4 pm
Dichte	3.210 g/cm^3	6.475 g/cm^3
Schmelztemperatur	1028 K	705 K
Molmasse	102.90 g/mol	187.78 g/mol
Thermische Ausdehnung	$33 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	$30 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}
Elastische Konstanten	c_{11} = 40.0 GPa c_{44} = 10.0 GPa c_{12} = 10.6 GPa	c_{11} = 56.3 GPa c_{44} = 7.26 GPa c_{12} = 32.8 GPa
Temperaturkoeffizienten	Tc_{11} = -7.0 10^{-4}/K Tc_{44} = -2.8 10^{-4}/K Tc_{12} = 3.8 10^{-4}/K	Tc_{11} = -11.8 10^{-4}/K Tc_{44} = -5.5 10^{-4}/K Tc_{12} = -4.5 10^{-4}/K
Druckkoeffizienten	Pc_{11} = 284 TPa^{-1} Pc_{44} = 42 TPa^{-1} Pc_{12} = 165 TPa^{-1}	Pc_{11} = 204 TPa^{-1} Pc_{44} = -40 TPa^{-1} Pc_{12} = 136 TPa^{-1}

Bemerkenswert ist dabei der signifikante Unterschied der elastischen Konstanten c_{44} von NaBr und AgBr. Da die Steigung des transversal-akustischen Phononenastes der Dispersionskurve (für kleine Wellenvektorüberträge q) durch diesen Wert beschrieben wird, können die Frequenzen dieser Gitterschwingungen mit Hilfe von inelastischen Streumethoden klar voneinander unterschieden werden. Die Dispersion der akustischen Äste von NaBr und AgBr bei 293 K ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

Erste Untersuchungen zur Entmischung wurden von Dähnhardt und Nölting [20] mit kalometrischen Methoden sowie von Trzeciok [15] mit Röntgendiffraktion durchgeführt und lieferten Hinweise auf die Zeitskala der Entmischung. Es konnte gezeigt werden, dass die Entmischung bei größeren Unterkühlungen auf einer

Minutenzeitskala abläuft und zu höheren Temperaturen nahe des kritischen Punktes stark verlangsamt ist.

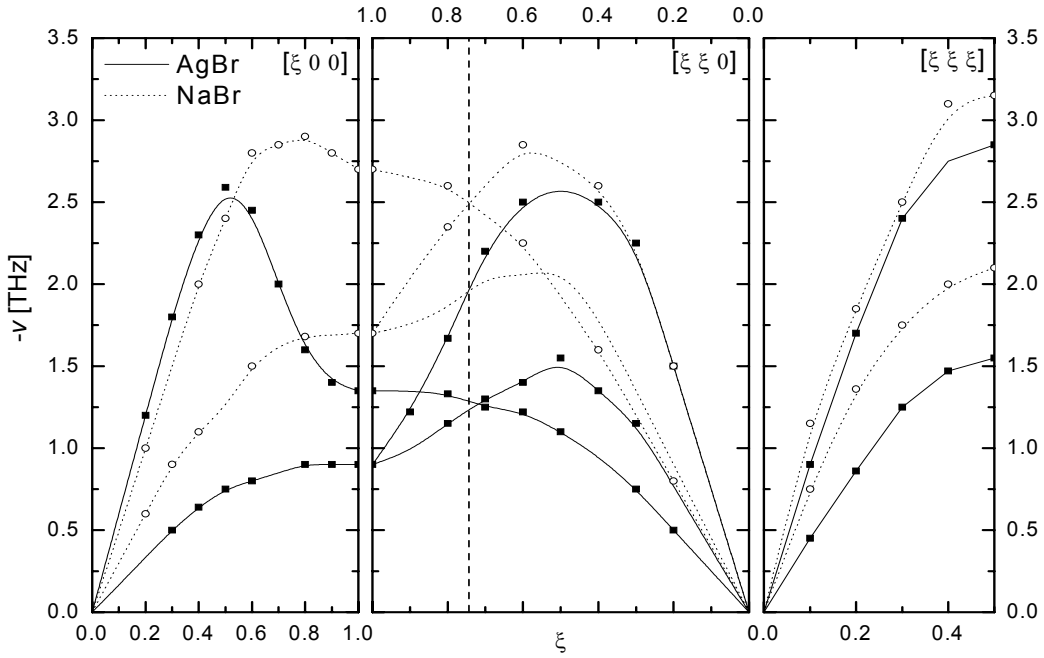

Abbildung 3.2: Die Dispersionskurve der akustischen Phononenzweige von AgBr und NaBr nach [21].

Da bei der Entmischung offensichtlich Natrium- und Silberionen die Plätze tauschen müssen, spielen Diffusionsprozesse eine wesentliche Rolle. Die Diffusionskoeffizienten D_{Ag+}, D_{Na+} und D_{Br-} wurden von Tsuji [22] oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur in AgBr-NaBr bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass D_{Ag+} eine Größenordnung über D_{Na+} lag und D_{Br-} noch einmal deutlich geringer ist. Sowohl D_{Ag+} als auch D_{Na+} nehmen zu größeren Silberanteilen von AgBr-NaBr deutlich zu (D_{Ag+} von $4\cdot10^{-9}$ cm^2/s bis $4\cdot10^{-6}$ cm^2/s und D_{Na+} von $6\cdot10^{-11}$ cm^2/s bis $4\cdot10^{-7}$ cm^2/s) wohingegen D_{Br-} eine deutlich geringere Zunahme zeigt (von $5\cdot10^{-11}$ cm^2/s bis $4\cdot10^{-10}$ cm^2/s).

Später lieferten zeitaufgelöste elastische Neutronenstreuuntersuchungen von Eckold [23][24] und Windgasse [27] an AgBr-NaBr Pulvern während der Entmischung ein erstes mikroskopisches Modell. Mit Hilfe von Kleinwinkelstreuexperimenten konnten Morphologie und Kinetik der Entmischung untersucht werden und Diffraktionsexperimente gaben Aufschluss über das Verhalten des Kristallgitters während der Entmischung. Es wurden dabei zwei Temperaturbereiche gefunden, in denen sich die Messdaten durch jeweils unterschiedliche Entmischungsmechanismen interpretieren ließen.

Oberhalb von 458 K (bei kritischer Zusammensetzung) kann die Entmischung durch einen Keimbildungsmechanismus beschrieben werden. Die Ergebnisse der

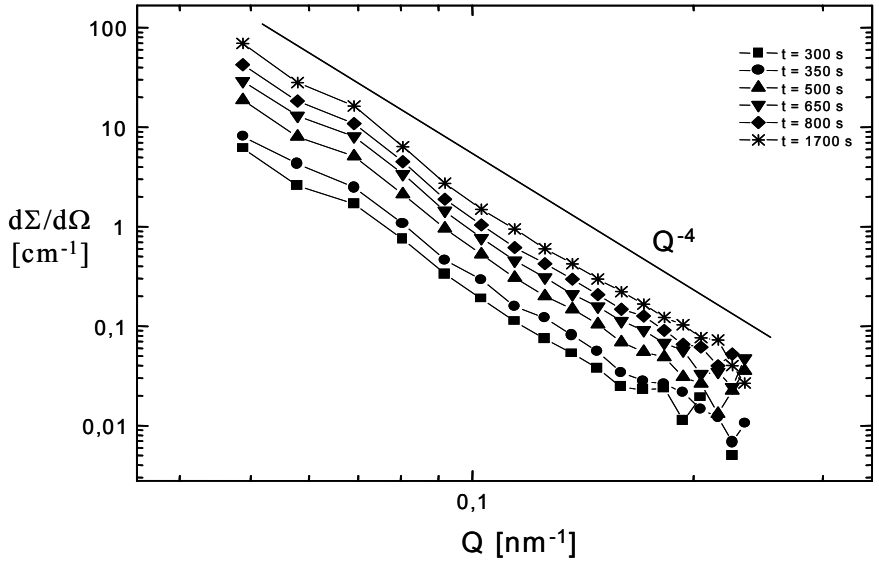

Abbildung 3.3: Kleinwinkelstreuintensität von $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ während der Entmischung bei 473 K zu verschiedenen Zeiten [24].

Kleinwinkelstreuexperimente (Abbildung 3.3) während der Entmischung zeigen in den Differenzspektren zur homogenen Phase einen monotonen Abfall der gestreuten Intensität zu steigenden Wellenvektorüberträgen Q. Die Daten können mit Hilfe des *Porod-Q^{-4} -Gesetz*

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = 6\pi \cdot N \cdot \frac{V}{V_{tot}} \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{Q^4} = 6\pi \cdot \alpha \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \frac{1}{R \cdot Q^4} \tag{3.2}$$

beschrieben werden. V_{tot} und V ist dabei das Volumen der Probe und das Volumen einer einzigen Ausscheidung. N ist die Anzahl der Ausscheidungen und $\Delta\rho$ der Streukontrast zwischen Ausscheidungen und Matrix. Ein solches Verhalten ist typisch für einen einfachen Keimbildungsmechanismus, bei dem wohldefinierte Ausscheidungen der Produktphasen entstehen. Auch das Verhalten der (200)-Bragg-Reflexe aus Diffraktionsmessungen lässt sich gut mit Hilfe eines Keimbildungsmechanismus beschreiben. Man beobachtet hier anfangs einen wohldefinierten Reflex, der der Gitterkonstante der homogenen Phase entspricht. Im Laufe der Entmischung verliert dieser Reflex an Intensität und zwei neue Reflexe entstehen, deren Q-Position durch die Gitterkonstanten der sich bildenden entmischten Phasen definiert sind. Aus den jeweiligen integralen Intensitäten der drei Reflexe lässt sich somit durch Gewichtung mit den zugehörigen Steulängen das Verhältnis des Streuvolumens der Phasen bestimmen [23]. Als *Entmischungsgrad* bezeichnet man das Verhältnis von entmischtem Streuvolumen gegenüber dem Gesamtstreuvolumen:

$$\alpha = \frac{N_{NaBr} + N_{AgBr}}{N_{NaBr} + N_{AgBr} + N_{Homogen}} \tag{3.3}$$

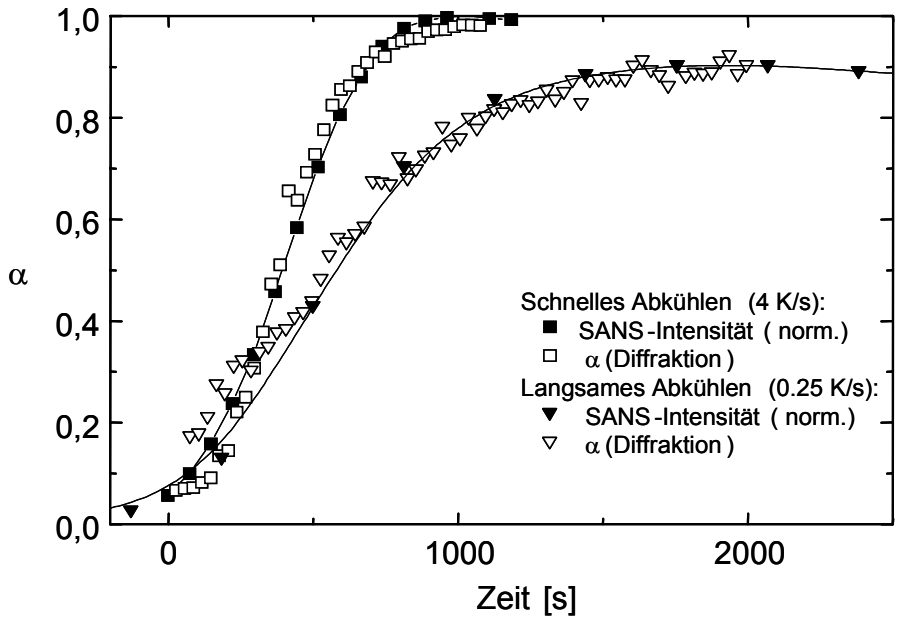

Abbildung 3.4: Zeitliche Entwicklung des Entmischungsgrades und der integralen Kleinwinkelintensität während der Entmischung bei 473 K im $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ [24].

Abbildung 3.4 zeigt den zeitlichen Verlauf des Entmischungsgrades. Er verläuft nahezu äquivalent zum Anstieg der integralen Intensität aus den Kleinwinkelstreuexperimenten, die proportional zum Fortschreiten der chemischen Entmischung ist [25]. Die chemische Entmischung und die Relaxation des Kristallgitters laufen in diesem Temperaturbereich folglich Hand in Hand ab und Diffraktion und Kleinwinkelstreuung liefern konsistente Ergebnisse.

Unterhalb von 458 K (bei kritischer Zusammensetzung) zeigt sich ein ganz anderes Bild. Die Kleinwinkeldifferenzspektren zur homogenen Phase zeigen einen deutlichen Korrelationspeak mit einem Maximum bei Wellenvektorüberträgen Q_{max} in der Größenordnung von 0.2 - 0.3 nm^{-1}. Die Zeitentwicklung der Position des Korrelationsmaximums Q_{max} während der Entmischung ist in Abbildung 3.5 (Mitte) gezeigt. Man beobachtet zu Beginn der Entmischung nur eine leichte Verschiebung zu kleineren Q-Werten, die nach einigen hundert Sekunden proportional zu $t^{-1/3}$ (Vergröberung in 3 Dimensionen) [30] wird. Die integrale Intensität der Spektren lässt sich durch einen Fit mit der Furukawa-Funktion [28][29]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q_{max})\left(1+\frac{\gamma}{\delta}\right)\frac{\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^{\delta}}{\frac{\gamma}{\delta}+\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^{\gamma+\delta}} \tag{3.4}$$

ermitteln. Die Koeffizienten γ und δ definieren dabei den Verlauf der Kurve jeweils für große und kleine Q. Der Verlauf (Abbildung 3.5) zeigt zu Beginn der Entmischung

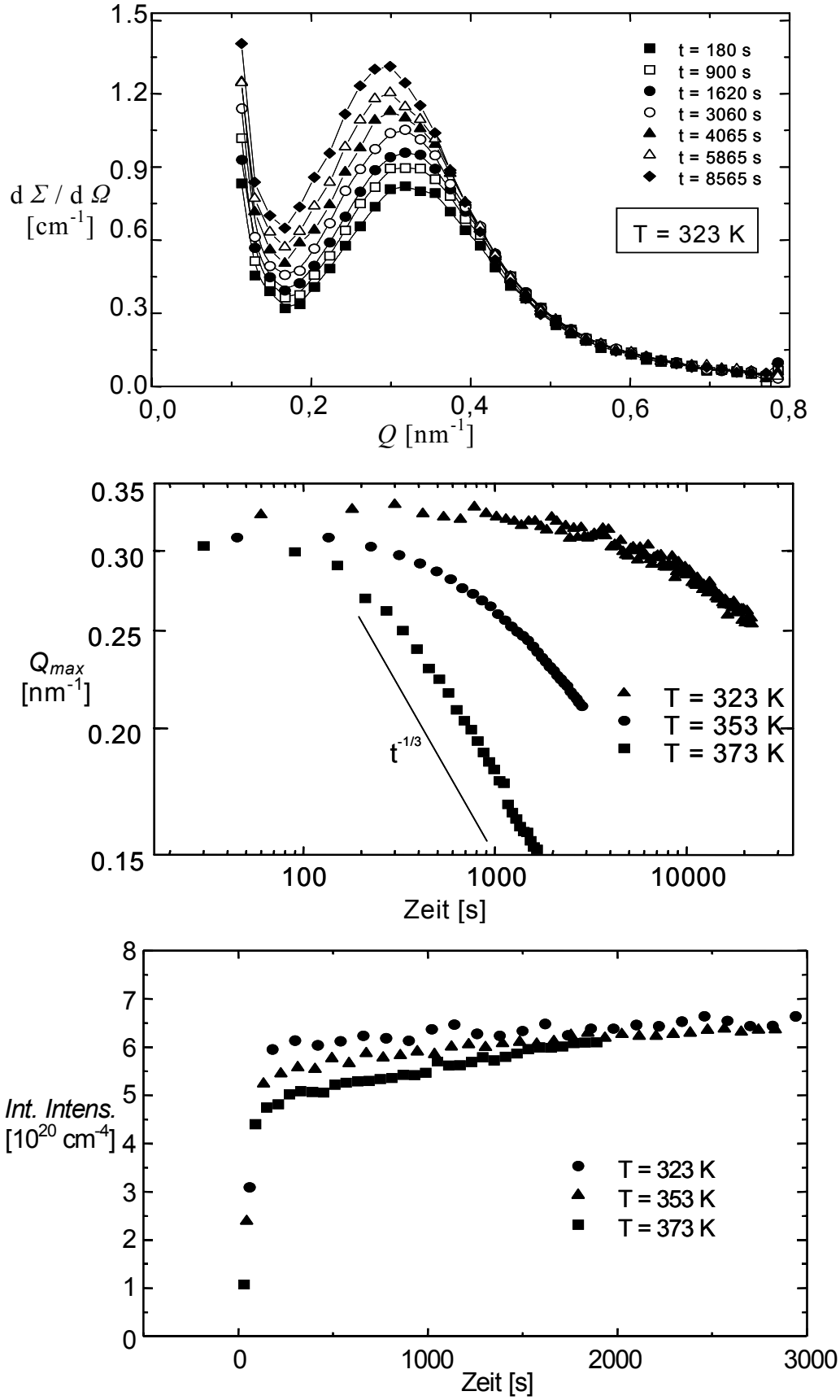

Abbildung 3.5: Kleinwinkelstreuintensität von $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ bei 323 K zu verschiedenen Zeiten (oben). Position des Korrelationsmaximums bei verschiedenen Temperaturen (mitte) und Verlauf der integralen Intensität als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (unten) nach Eckold [24].

einen sehr steilen Anstieg der integralen Intensität, gefolgt von einem schwachen Anwachsen auf einer wesentlich längeren Zeitskala. Diese Messdaten lassen sich mit einem nicht-linearen spinodalen Mechanismus interpretieren, wobei ein Großteil der chemischen Entmischung bereits nach einigen 100 s abgelaufen ist. Interessanter Weise zeigen die (200)-Bragg-Reflexe aus Diffraktionsmessungen in diesem Temperaturbereich ein ganz anderes Verhalten. Man beobachtet hier, dass der Reflex der homogenen Phase nach kurzer Zeit in eine breite Intensitätsverteilung übergeht und den Endzustand zweier scharfer Reflexe erst nach mehreren 1000 Sekunden erreicht. Zu Beginn der Entmischung wachsen demnach räumlich weit ausgedehnte Konzentrationsfluktuationen schnell an, was sich in einem Korrelationspeak der Kleinwinkelstreuung wiederspiegelt. Diese chemische Entmischung verläuft bei konstanter mittlerer Gitterkonstante. Da diese Gitterkonstante für die entstehende silberreiche Phase zu groß und für die natriumreiche Phase zu klein ist, treten interne Verspannungen auf und führen zu einer Verbreiterung des Bragg-Reflexes. Die Größenordnung der zugehörigen Spannungen wurde von Eckold auf 0.3 GPa abgeschätzt [24]. Erst in einer zweiten Phase der Entmischung, wenn die charakteristische Wellenlänge der Fluktuationen ca. 40 nm beträgt, werden diese Verspannungen auf einer Zeitskala von einigen 1000 Sekunden abgebaut.

Bei den durchgeführten Experimenten konnte zwar gezeigt werden, dass sich die in der Kleinwinkelstreuung und Diffraktion ermittelten Korrelationen in den einzelnen Temperaturbereichen mit einem Keimbildungs- bzw. spinodalen Mechanismus beschreiben lassen, sie stellen jedoch keine direkte Konzentrationssonde dar. So könnten sich unter Umständen die gleichen Korrelationsmuster und Intensitätsverhältnisse durch andere Modellansätze erzeugen lassen. Für eine endgültige Deutung ist es daher notwendig, die Konzentrationsverhältnisse während der Entmischung mit einer direkteren Untersuchungsmethode zu beobachten. Wie schon im Grundlagenteil (Kapitel 2) gezeigt, sind die Frequenzen von Gitterschwingungen, die sich mit inelastischer Neutronenstreuung beobachten lassen, direkt mit den Wechselwirkungen von Atomen mit ihrer unmittelbaren Umgebung gegeben. Eine zeitabhängige Analyse der Gitterschwingungen während der Entmischung kann deshalb Aufschluss über die vorherrschenden Konzentrationsverteilungen geben und eine mehr direktere Interpretation zulassen.

4. Experimente

4.1 Probenpräparation

Die Messzeit von inelastischen Neutronenstreuexperimenten wird wesentlich von der Größe der zu untersuchenden Proben beeinflusst. Deshalb wurden für die Messungen in dieser Arbeit AgBr-NaBr Einkristalle benötigt, die ein großes Streuvolumen besaßen. Andererseits sollten sie aber auch eine möglichst geringe Mosaizität aufweisen, da die bei solchen Experimenten erreichte Auflösung hiervon abhängig ist. Zur Herstellung der Kristalle wurde das *Czochralski-Verfahren* (Abbildung 4.1) verwendet. Dabei wächst der Kristall an einer gekühlten, sich drehenden Ziehwelle, die in die Schmelze der Probensubstanz eingetaucht ist. Am unteren Ende der Ziehwelle befindet sich ein Keimkristall, der es ermöglicht, die Orientierung des wachsenden Kristalls vorzugeben [31]. Mit der Zeit wird die Ziehwelle langsam (0.1 mm/h – 1 mm/h) nach oben gezogen, so dass das untere Ende des Kristalls immer gerade noch in die Schmelze eintaucht. Die Schmelze befindet sich in einem Tiegel, der von den Seiten und von unten beheizt wird. Durch Variation von Ziehgeschwindigkeit und Schmelzentemperatur lässt sich der Durchmesser des Kristalls beeinflussen. Erreicht der Kristall eine kritische Größe, so ist der Wärmeabfluss zur gekühlten Ziehwelle nicht mehr ausreichend und der Kristall reißt ab. Beim klassischen Czochralski-Verfahren beginnt die Kristallzucht zunächst mit einer relativ hohen Ziehgeschwindigkeit, damit der Kristall unter dem Keimkristall einen dünnen „Hals“ mit geringem Durchmesser bekommt um somit die Keimauswahl einzuschränken und die Qualität des Kristalls zu erhöhen.

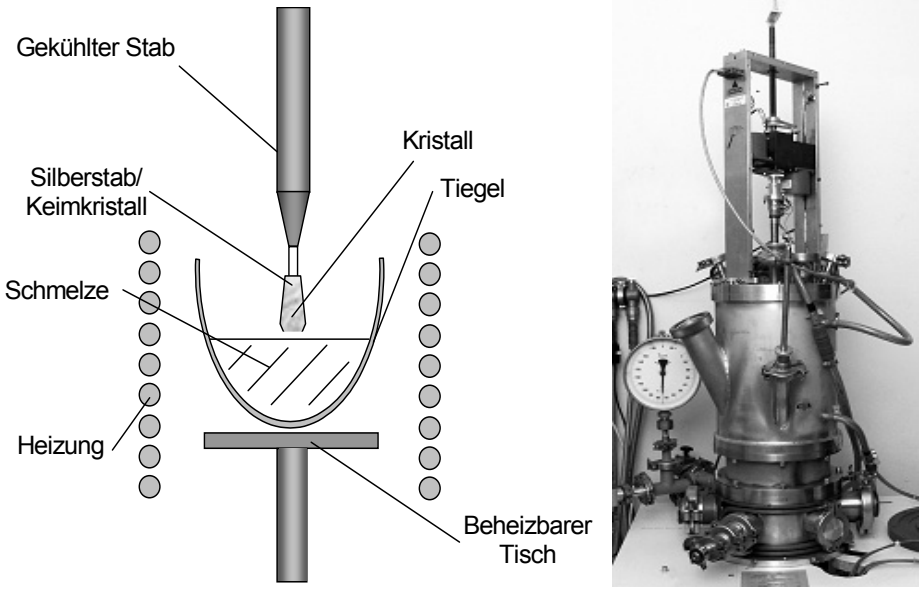

Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau einer Czochralski-Kristallzuchtanlage (links) und Foto der verwendeten Kristallzuchtanlage (rechts).

Bevor die eigentliche Kristallzucht beginnen konnte, wurde zunächst die Schmelze vorbereitet: Sie wurde durch Zusammenschmelzen der reinen Substanzen (Silberbromid (99.9%) der Firma Alfa und Natriumbromid (99.5%) der Firma Fluka) unter Stickstoff-Schutzgas hergestellt und durch Aufschmelzen und Aussedimentieren mehrfach gereinigt. Die Startzusammensetzung für Kristalle nahe der kritischen Konzentration lässt sich dem Phasendiagramm (Abbildung 3.1) entnehmen und wurde zu $Ag_{0.85}Na_{0.15}Br$ gewählt [26]. Da Silberbromid lichtempfindlich ist, wurden die Substanzen nur unter Rotlicht behandelt.

Der so hergestellte Schmelzkuchen wurde in die Czochralski Kristallzuchtapparatur eingebaut und unter ca. 90 kPa N_2-Schutzgas aufgeschmolzen. Die Temperatur der Seitenbeheizung des Tiegels wurde dabei zunächst auf 838 K eingestellt und die Tischheizung dann solange hochgeheizt, bis der Schmelzkuchen vollständig aufgeschmolzen war. Statt des Keimkristalls wurde ein Silberstab (Ø 1.5 mm) verwendet, der ebenfalls eine orientierte Züchtung der AgBr-NaBr Kristalle ((1 1 0)-Richtung entlang der Zugrichtung) ermöglichte. Auf sonst bei der Czochralski-Methode übliche Verfeinerungsmethoden (Drehen der Ziehwelle, ziehen eines „Halses“) wurde in diesem Fall verzichtet. Während des Ziehvorgangs wurde die Temperatur von Seiten- und Tischheizung langsam abgesenkt, um konstante Wachstumsraten zu erhalten. Dies ist notwendig, da sich der Wärmeabfluss durch den größer werdenden Kristall verschlechtert und somit die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls mit der Zeit abnimmt. Eine konkrete Berechnung der Temperaturrampe war jedoch nicht möglich, da konkurrierend dazu die Schmelze an Natriumbromid verarmte, was wiederum zu einer Absenkung der Schmelztemperatur führte. Die Temperatur wurde deshalb immer von Hand abgesenkt, wenn der Durchmesser des Kristalls zu klein wurde. Die Zucht eines Kristalls dauerte etwa 1.5 Wochen. Um Konzentrationsgradienten über den Kristall zu vermeiden, wurde der Kristall im Anschluss mehrere Tage bei 623 K gelagert.

Der fertige Kristall wurde danach bezüglich Zusammensetzung und Mosaizität charakterisiert. Die Mosaizität wurde durch Messen der Halbwertsbreite der *Rockingkurve* mit Gamma-Diffraktion ermittelt. Ein Vorteil dieser Methode war, dass der auf den Kristall treffende Gamma-Strahl scharf ausgeblendet werden konnte und somit an verschiedenen Stellen am Kristall jeweils Rockingkurven gemessen werden konnten. Auf diese Weise ließen sich verschiedene Körner im Kristall lokalisieren und anschließend mit einer Diamantdrahtsäge aussägen.

Von dem gesägten Kristall wurde an der Ober- und Unterseite (in Zugrichtung) ein Plättchen zur Konzentrationsbestimmung abgespalten. Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgte mit Hilfe von Pulver-Röntgendiffraktion. Die beiden Plättchen wurden jeweils auf Korngrößen kleiner 20 µm gemörsert und auf 623 K aufgeheizt. Die Gitterkonstante der homogenen Phase wurde am (2 2 0)-Bragg-Reflex bestimmt und mit Hilfe der Regel von Vegard (Gleichung 3.1) die Konzentration bestimmt. Die Proben von der Ober- und Unterseite des Kristalls

wiesen dabei stets die gleiche Zusammensetzung auf, so dass ein Konzentrationsgradient über den Kristall ausgeschlossen werden konnte.

Zu Beginn der Neutronenstreuexperimente wurde der Kristall erneut durch Aufnahme einer Rockingkurve charakterisiert. Im folgenden werden immer die Halbwertsbreiten der Rockingkurven aus den Neutronenstreuexperimenten als Referenzwerte angeben, die sich von den Messdaten der Gamma-Diffraktion unterscheiden. So ergibt sich die gemessene Intensitätsverteilung als Faltung mit der Geräteauflösung, die sich beim Gamma-Diffraktometer und Dreiachsenspektrometer unterscheidet.

Für die Experimente wurden folgende Kristalle verwendet:

	Kristall 1	**Kristall 2**	**Kristall 3**
Konzentration	$Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$	$Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$	$Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$
Halbwertsbreite der Rockingkurve	1.2°	1.4°	0.9°
Messungen	Statische Messungen	Kinetik bei 373 K	Kinetik bei 473 K

Das Volumen der Kristalle lag dabei zwischen 0.3 cm^3 und 0.8 cm^3. Für diverse Referenzmessungen (s. Kapitel 5) wurden weiterhin Pulverproben mit Zusammensetzungen zwischen $Ag_{0.2}Na_{0.8}Br$ und $Ag_{0.8}Na_{0.2}Br$ hergestellt. Die reinen Substanzen (s.o.) wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung abgewogen und unter Stickstoff-Schutzgas zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde anschließend analog zu den Konzentrationsbestimmungen auf Korngrößen kleiner 20 µm gemörsert.

4.2 Dreiachsenspektrometer

Für Phononenmessungen mit Hilfe von inelastischer Neutronenstreuung benötigt man ein Spektrometer, das zusätzlich zum Q-Raum auch noch die Energieänderung der Neutronen untersuchen kann. Eine Möglichkeit solche Messungen durchzuführen ist mit *Dreiachsenspektrometern*, bei denen jeweils vor und nach dem Streuvorgang an der Probe Neutronen bestimmter Energien herausselektiert werden. Somit kann (zusätzlich zu dem von einem gewöhnlichen Diffraktometer her bekannten Streuvorgang) die Energieänderung der Neutronen bei der Streuung bestimmt werden. Der Aufbau eines Dreiachsenspektrometers ist in Abbildung 4.2 am Beispiel des IN-12 (Institut Laue-Langevin, Grenoble) gezeigt.

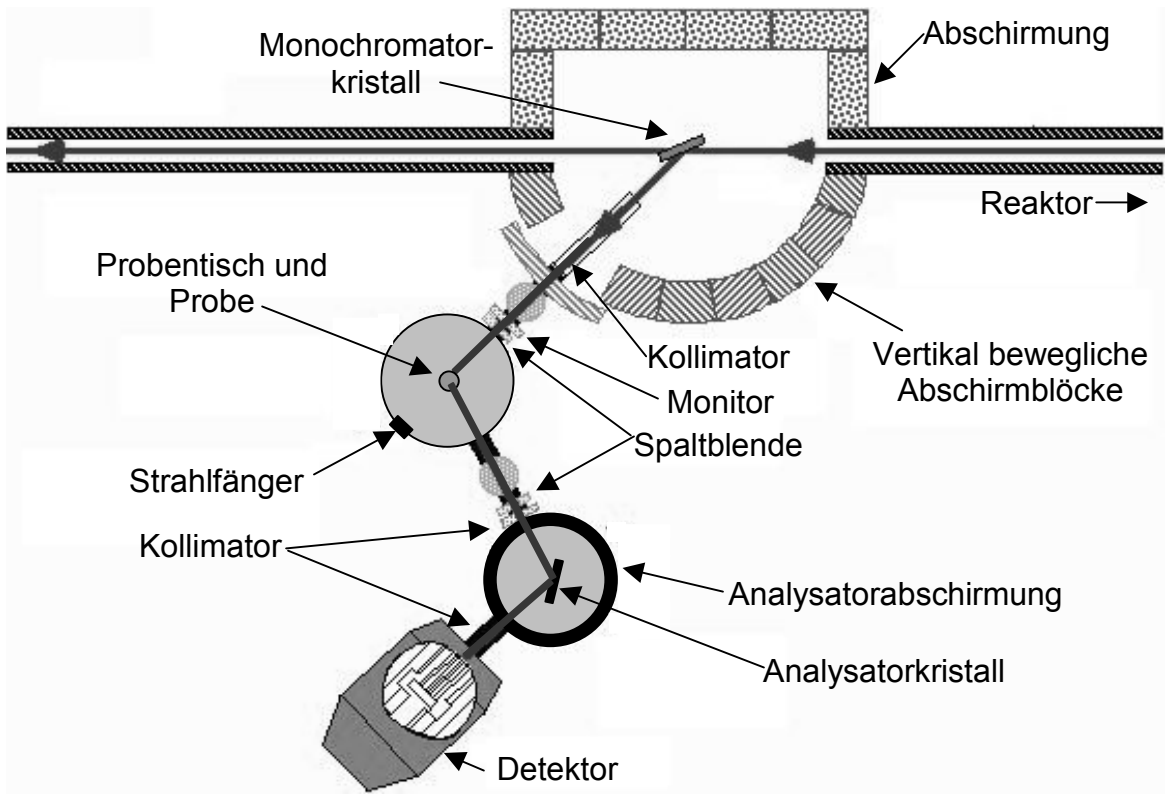

Abbildung 4.2: Aufbau des Dreiachsenspektrometers IN12 am Institut Laue-Langevin in Grenoble.

Die Neutronen werden in der Regel durch Kernreaktion mit einer breiten Energie- und Impulsverteilung in einem Reaktor erzeugt und gelangen nach der *Moderation* durch ein Strahlrohr zum *Monochromatorkristall*. Hier werden durch Bragg-Reflexion diejenigen selektiert, die der Bragg-Bedingung

$$n\lambda = n\frac{h}{\sqrt{2m_N E}} = 2d\sin(\Theta_M) \tag{4.1}$$

unter einem bestimmten Streuwinkel entsprechen. Hierbei ist λ die Wellenlänge der Neutronen, d der Netzebenenabstand des Monochromatorkristalls, Θ_M der Monochromatorwinkel, E die Energie der Neutronen, m_N Neutronenmasse und n die Beugungsordnung. Durch Drehung des Monochromatorkristalls lassen sich so verschiedene Einfallsenergien selektieren. Nach der Streuung an der Probe gelangen die Neutronen zum *Analysator*, wo analog zum Monochromator eine erneute Energieauswahl der Neutronen durch Bragg-Reflexion stattfindet. Folglich erreichen nur die Neutronen, die alle drei Streubedingungen (Monochromatisierung, Streuung an der Probe, Analysatorstreuung) erfüllen, den Detektor, wo sie gezählt werden. Um die Strahldivergenz zu verringern und somit die Energie und Q-Auflösung zu verbessern, durchlaufen die Neutronen nach jedem Streuvorgang *Sollerkollimatoren*. Da bei der Streuung an Phononen meistens sehr geringe Zählraten auftreten, sind Analysator und Detektor von einer massiven Abschirmung umgeben, um den Untergrund gering zu halten. Im Laufe der Messungen kann sich der Neutronenfluss an der Probe verändern, da die Reaktorleistung Schwankungen

unterlegen ist und die Reflektivität des Monochromatorkristalls energieabhängig ist. Deshalb befindet sich vor der Probe ein sog. *Monitor*. Dies ist ein Detektor mit sehr geringer Ansprechwahrscheinlichkeit, auf den die Zählzeiten normiert werden.

Die zeitaufgelösten Messungen dieser Arbeit wurden am Dreiachsenspektrometer IN-12 am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt. Das IN-12 ist ein sogenanntes „kaltes Dreiachsenspektrometer“, d.h. es besitzt bei verhältnismäßig großen Wellenlängen hohen Neutronenfluss. Das Gerät befindet sich in der Neutronenleiterhalle des ILL in 108 m Entfernung zum Reaktor und zeichnet sich durch einen exzellent geringen Untergrund aus. Da die Neutronen über einen gekrümmten Neutronenleiter zum Spektrometer geführt werden, sind für einfallende Wellenlängen unter 400 pm kaum höhere Beugungsordnungen ($\lambda/2$ Kontamination) vorhanden. Für größere Wellenlängen steht wahlweise ein stickstoffgekühltes Berryliumfilter zur Verfügung. Als Monochromator und Analysator wurden Kristalle aus pyrolytischem Grafit verwendet, die sich durch ein außerordentlich hohes Reflexionsvermögen auszeichnen. Zur Intensitätserhöhung ist der Monochromator vertikal und der Analysator variabel horizontal gekrümmt. Alle Phononenmessungen erfolgten im sog. „Konst. k_f-Modus“, d.h. es wurde im Laufe der Messungen die Wellenlänge der einfallenden Neutronen mit Hilfe des Monochromators verändert während der Analysator eine vorgegebene konstante Energie analysierte. Die Parameter des Spektrometers wurden bei den Phononenmessungen auf hohe Intensitäten und bei Messungen an den ohnehin schon intensitätsstarken Bragg-Reflexen auf gute Auflösung optimiert: Bei den Phononenmessungen wurde mit einer Kollimation von 1° (Strahldivergenz), gekrümmtem Analysator und einer Analysatorwellenlänge von 300 pm (k_f = 21 nm^{-1}) gearbeitet, bei Messungen an den Bragg-Reflexen wurde eine Kollimation von 0.33°, keine Analysatorkrümmung und eine Wellenlänge von 420 pm ($k_i = k_f$ = 15 nm^{-1}) verwendet.

Die statischen Experimente wurden am Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Forschungszentrum Jülich ausgeführt. Das UNIDAS ist ein „thermisches Dreiachsenspektrometer“ und besitzt daher bei geringeren Wellenlängen hohen Neutronenfluss. Anders als das IN-12 besitzt das UNIDAS einen Doppelmonochromator mit zwei Kristallen aus pyrolytischem Grafit. Dies hat zur Folge, dass der Neutronenstrahl aus konstanter Richtung auf die Probe trifft und der Probentisch mit unterschiedlichen einfallenden Wellenlängen nicht um den Monochromatorkristall verschoben werden muss. Bei den Messungen am UNIDAS wurde mit einer konstanten einfallender Wellenlänge (Konst. k_i-Modus) von 236 pm (k_i = 26.67 nm^{-1}) gearbeitet. Die Wahl dieser Wellenlänge erlaubt die Verwendung eines Grafitfilters, um höhere Beugungsordnungen herauszufiltern. Für die Messungen nahe am Zonenzentrum wurde eine verhältnismäßig feine Kollimation verwendet (0.4°;0.25°;0.25°;0.25° in der Reihenfolge des Strahldurchlaufes), um die Phononen von der elastischen Linie trennen zu können. Bei den übrigen Messungen wurden gröbere Kollimatoren (1.1°;0.75°;0.75°;0.75°) eingesetzt.

4.3 Zeitaufgelöste Neutronenstreuung

Bei Untersuchungen zur Kinetik der Entmischung bringt man die Probe durch eine äußere Störung (schnelle Temperaturänderung) aus dem Gleichgewicht und beobachtet die Entmischung, indem man eine Abfolge von Spektren analysiert, die während der Relaxation aufgezeichnet wird. Jedes Einzelspektrum beschreibt dann den Zustand der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt, wobei jeweils über den Zeitraum, der zur Aufnahme notwendig war, gemittelt wird. Um Aussagen über den Verlauf der Entmischung machen zu können, müssen die zu den Einzelspektren gehörenden Zeiten der Entmischungskinetik angepasst sein. Dies ist gerade bei Streuexperimenten zur Beobachtung von schnellen Kinetiken problematisch, da nur ausreichend gute Zählstatistiken erreicht werden, wenn die Ereignisse über einen genügend langen Zeitraum akkumuliert werden. Kurze Aufnahmezeiten und gute Qualität der Spektren lassen sich nur zugleich realisieren, wenn die Probe periodisch gestört werden kann und dabei zyklisch immer wieder die gleichen Zustände durchläuft.

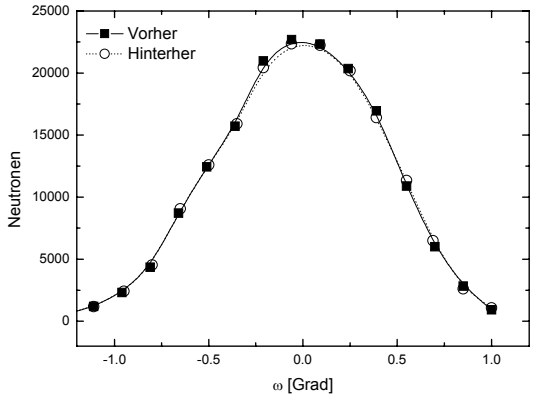

Abbildung 4.3: Rocking-Kurve von Kristall 3 vor und nach 7 Entmischungsprozessen. Gemessen am (2 0 0)-Reflex mit 1° Kollimatoren bei 623 K.

Interessanterweise werden AgBr-NaBr Einkristalle während der Entmischung nicht zerstört [34]: Die Rockingkurve der Kristalle (Abbildung 4.3) verändert sich auch nach zahlreichen Entmischungsvorgängen nicht. Dies eröffnet die Möglichkeit von zeitaufgelösten Messungen mit Hilfe von *stroboskopischen Verfahren*: Der Kristall wird dabei periodisch jeweils bei hoher Temperatur homogenisiert und danach bei der gewünschten Auslagerungs-temperatur zum Entmischen gebracht. Der Zeitraum einer Periode wird in Zeitkanäle aufgeteilt und die gezählten Ereignisse jeweils zu dem Kanal hinzuaddiert, der dem aktuellen Zeitabschnitt relativ zum Zyklusbeginn entspricht. Bei jeder Spektrometereinstellung (Q, ω) kann die Neutronenzählrate über mehrere Zyklen akkumuliert werden, bis die erforderliche Zählstatistik erreicht ist. Danach fährt das Spektrometer den nächsten Messpunkt im (Q, ω)-Raum an und die dort gezählten Neutronenereignisse werden analog auf die Zeitkanäle verteilt.

Um Spektrometer und Probenumgebung zu synchronisieren, wurde ein Datenerfassungssystem entwickelt, das an nahezu jedem Spektrometer eingesetzt werden kann (Abbildung 4.4): Ein Frequenzgenerator gibt das Profil vor, mit dem die Probe behandelt wird. Das Signal wird an einen *PID-Regler* weitergeleitet, der

dementsprechend zwischen zwei Temperaturen (Homogenisierung und Entmischung) umschaltet. Um höhere Kühlraten zu erreichen, steuert der Regler zusätzlich ein Gebläse, das immer dann eingeschaltet wird, wenn die Temperatur der Probe die vorgegebene Temperatur um einen bestimmten Betrag überschreitet (s. Kapitel 4.4).

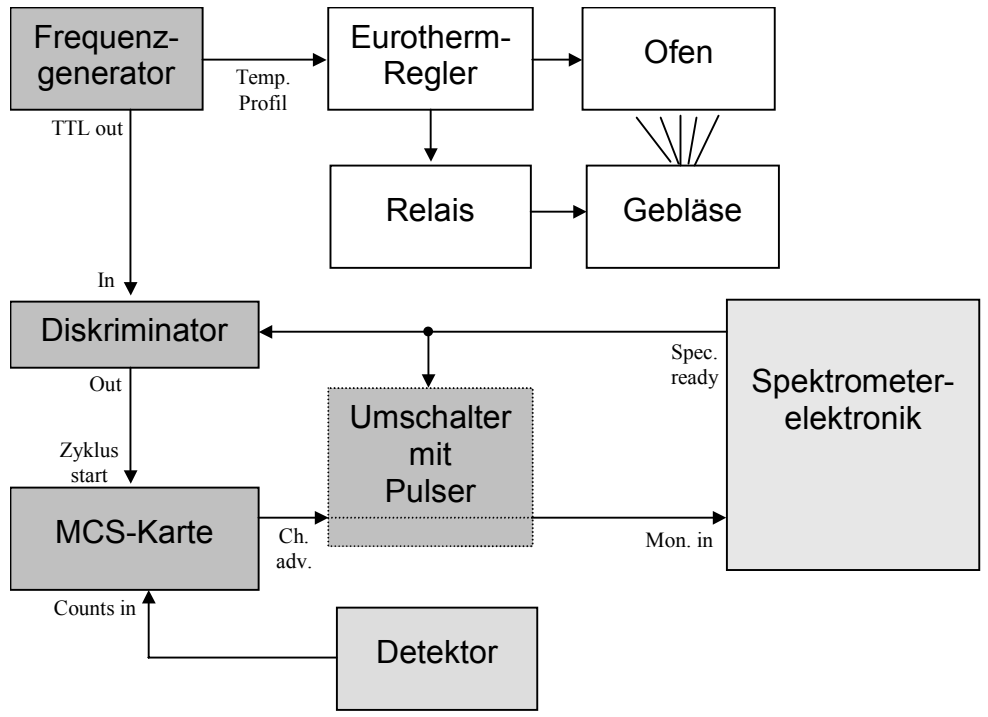

Abbildung 4.4: Blockbild des mobilen Datenerfassungssystems.

Die Hauptkomponente ist ein Rechner, der mit einer kommerziell erhältlichen *Multichannelscaler-Karte* (MCS-Karte) der Firma EG&G ORTEC ausgerüstet ist. Das Detektorsignal wird an diese Karte angeschlossen und die gezählten Neutronenpulse auf Zeitkanäle einer vorgegebenen Länge verteilt. Um die Periode der MCS-Karte mit der des Frequenzgenerators zu synchronisieren, wird jedes Mal, wenn ein neuer Zyklus beginnt, ein TTL-Puls vom Frequenzgenerator an die Karte übergeben. Die MCS-Karte unterstützt weiterhin ein Ausgangssignal (Ch.-Adv.), dass jedes Mal einen TTL-Puls sendet, wenn ein neuer Zeitkanal selektiert wird. Dieses Signal wird an den *Monitor-Eingang* der Spektrometerelektronik übergeben und regelt die Messzeit für jeden (Q, ω)-Punkt. An der Spektrometersoftware werden die gewünschten Monitor-Ereignisse für einen (Q, ω)-Punkt auf einen Wert gesetzt, der der Anzahl der Zeitkanäle multipliziert mit der Anzahl an Zyklen entspricht. Die Spektrometerelektronik registriert so, dass die Zeitkanäle häufig genug durchlaufen wurden und fährt danach den nächsten Messpunkt an. Der TTL-Startpuls vom Frequenzgeber wird weiterhin mit dem *Spektrometer-Ready-Signal* (SR) von der Spektrometerelektronik diskriminiert, das immer dann aktiv ist, wenn das Spektrometer fertig positioniert hat und bereit zum Zählen der Neutronen ist. Auf diese Weise wird verhindert, das ein Startpuls an die MCS-Karte gesendet wird, bevor der nächsten Messpunkt vom Spektrometer angefahren worden ist.

Ein spezielles Problem ergibt sich mit der Spektrometerelektronik des IN-12 am ILL in Grenoble: Nach dem Anfahren eines Messpunktes wird die Zähleinheit des Monitors durch das erste Ereignis zurückgesetzt. Erst danach wird das SR-Signal aktiv. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche *Umschalt-Elektronik* mit in die Schaltung integriert. Ist das SR-Signal inaktiv, so unterbricht die Elektronik die Durchführung des Ch.-Adv.-Signals von der MCS-Karte zum Monitor-Eingang und sendet statt dessen Pulse an den Monitor. Nachdem das SR-Signal aktiv geworden ist, erfolgt wieder die normale Durchführung und es werden keine Pulse mehr gesendet.

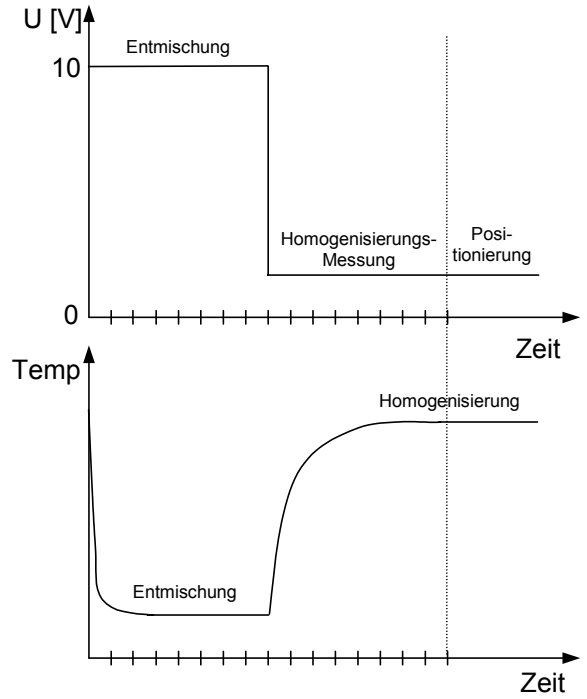

Abbildung 4.5: Schematisches Frequenzgeber- und Ofenprofil.

Der vollständige Ablauf einer zeitaufgelösten Messung sieht dann folgendermaßen aus: Am Frequenzgeber wird ein Rechteckprofil (s. Abbildung 4.5) entsprechend der gewünschten Entmischungs- und Homogenisierungszeiten eingestellt. Die Zeitkanalbreite wird an der MCS-Karte festgelegt und der Bereich, den die Zeitkanäle abdecken etwas kürzer als die Periode vom Frequenzgenerator gewählt, damit dem Spektrometer nach dem Durchlaufen der Entmischungszyklen noch genügend Zeit zum Anfahren des nächsten (Q, ω)-Punktes bleibt. An der Spektrometersoftware werden die zu messenden (Q, ω)-Punkte definiert und der Monitorwert entsprechend der Zeitkanalanzahl und Zyklenzahl eingestellt. Ist das Spektrometer positioniert und messbereit, startet die Messung automatisch mit dem nächsten Abkühlvorgang der Probe, da der Frequenzgenerator den Start-Puls an die MCS-Karte übergibt. Ist die erforderliche Anzahl an Zyklen durchlaufen worden und dementsprechend der eingestellte Wert an der Monitorzähleinheit erreicht, so fährt das Spektrometer den nächsten Messpunkt an und die MCS-Karte speichert die erfassten Messdaten auf Festplatte. Dauert der Positioniervorgang länger als der hierfür am Frequenzgeber eingestellte Zeitabschnitt, so wird ein Zyklus gewartet, da das SR-Signal noch inaktiv ist und somit der Startpuls vom Frequenzgenerator die MCS-Karte nicht erreicht. Während das Spektrometer positioniert, werden die ganze Zeit Pulse von der Umschalt-Elektronik an den Monitoreingang übergeben. Nach dem vollendeten Positioniervorgang setzt der nächste Puls den Monitorzähler zurück und das SR-Signal wird wieder aktiv. Es werden jetzt keine Pulse mehr an den Monitor gesendet

und statt dessen ist das Ch.-Adv.-Signal der MCS-Karte wieder an den Monitor-Eingang durchgeschaltet. Mit dem nächsten Kühlvorgang beginnt dann der Messvorgang analog zum vorherigen. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis alle Messpunkte abgearbeitet sind. Um Fluss- und Reflektivitätskorrekturen (s. Kapitel 4.2) durchführen zu können, wird zusätzlich das Signal des Monitors vor der Probe von der Spektrometersoftware integral über alle Zeitkanäle für jeden (Q, ω)-Punkt aufgezeichnet.

4.4 Der Probenofen

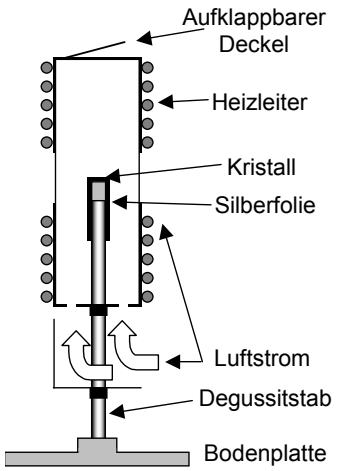

Abbildung 4.6: Der verwendete Probenofen.

Bei den durchgeführten Experimenten wurde ein Probenofen verwendet, dessen Eigenschaften speziell auf die Untersuchung der Entmischungsabläufe angepasst war. Er zeichnete sich einerseits durch hohe Kühlraten aus und besaß andererseits zugleich hohe Temperaturstabilität. Hohe Kühlraten sind bei derartigen Kinetikmessungen erforderlich, da sich die ermittelten Daten als Faltung mit dem Ofenprofil ergeben. Auch ist es wichtig, dass beim Abkühlen von der hohen Homogenisierungstemperatur zu relativ tiefen Temperaturen innerhalb der Mischungslücke die dazwischen liegenden Temperaturen möglichst schnell durchlaufen werden, damit die Ergebnisse nicht durch beginnende Entmischungsvorgänge bei höheren Temperaturen verfälscht werden.

Bei dem verwendeten Ofen befand sich die Probe auf einem Degussitrohr (Länge 14.55 cm, Ø 0.8 cm, Wandstärke 1.5 mm) und war durch eine übergezogene mehrlagige Silberfolie befestigt. Auf diese Weise war trotz unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Degussitrohr und Kristall eine spannungsfreie Befestigung über den kompletten Temperaturbereich möglich. Die Stabilität des Kristalls wurde während der Messungen ständig durch Messen der Rockingkurve (Abbildung 4.3 in Kapitel 4.3) kontrolliert, die sich bei einem Verdrehen des Kristalls sofort messbar verschieben würde. Um den Stab wurde ein Aluminiumzylinder (Länge 11.5 cm, Ø 4.5 cm, Wandstärke 1-3 mm), in den die Heizleiter vom Typ 20/100 der Firma Thermocoax eingearbeitet waren, befestigt. Aluminium eignet sich besonders gut als Ofenmaterial, da es über eine geringe Wärmekapazität verfügt, nur wenig aktiviert und gut von Neutronen durchdrungen werden kann. Die Befestigung des Ofenzylinders erfolgte mit Hilfe von Schrauben mit einer gefederten Kugelspitze, die in eine Kerbe am Degussitstab einrasteten. Während der Abkühlphasen erfolgte eine Kühlung des Ofens durch Luftströmung.

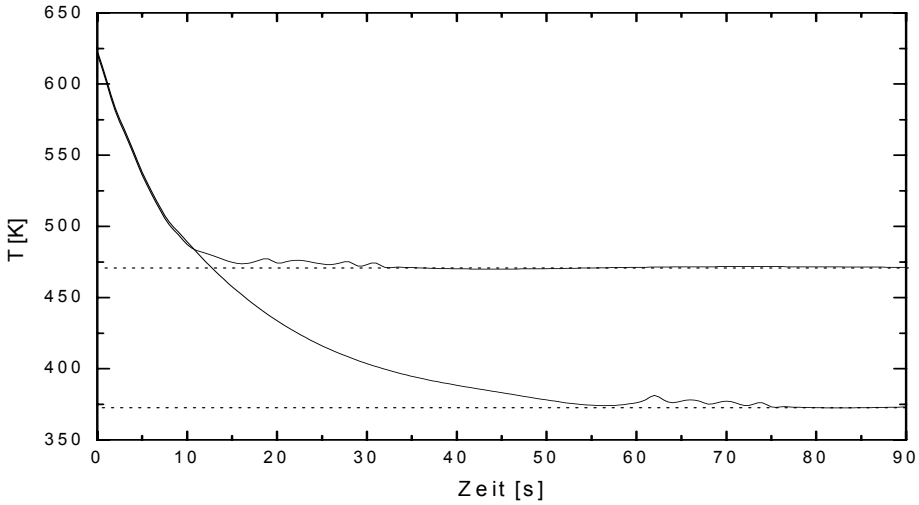

Abbildung 4.7: Kühlprofil des verwendeten Probenofens beim Kühlen auf 473 K und 373 K.

Der Ofenzylinder besaß dafür am oberen Ende einen aufklappbaren Deckel und unten mehrere Lüftungsschlitze. Der Deckel, der bei konstanter Temperatur auf dem Ofen auflag und für eine hohe Temperaturstabilität sorgte, wurde durch den Luftstrom in den Abkühlphasen nach oben gedrückt, sodass eine optimale Durchströmung des Ofens möglich war. Weiterhin wurde der Ofen über ein zweites Gebläse zusätzlich von außen gekühlt. Da es aufgrund der Experimentanordnung schwierig war, den Luftstrom von unten einzublasen, befand sich unterhalb des Ofenzylinders eine Umlenkhülse, die den Luftstrom von der Seite in den Ofen leitete.

Die Temperaturregelung erfolgte über einen PID-Regler (Eurotherm 900/2704) über ein NiCr-Ni Thermoelement, welches sich zwischen den Silberfolienlagen an der Probe befand. Zusätzlich wurde die Temperatur an der Außenwand des Ofens durch ein weiteres Thermoelement aufgezeichnet. Der Luftstrom durch den Ofenzylinder wurde immer dann aktiviert, wenn die Ist-Temperatur die Soll-Temperatur um mehr als 10 K überschritten hat, die Außenkühlung war aktiv, sobald die Temperaturabweichung mehr als 3 K zu höheren Temperaturen betrug. Die Steuerung der einzelnen Lüfter erfolgte dabei über eine Relaisschaltung, die an den Alarm-Ausgang des Eurotherm-Reglers angeschlossen war. Die Kühlung von 623 K auf 473 K dauerte etwa 15 s, 373 K wurden nach ca. 60 s erreicht. Das Kühlprofil des Ofens ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

5. Ergebnisse und Auswertung

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse präsentiert. Im ersten Teil wird dabei zunächst auf die Resultate von statischen Messungen eingegangen, die das grundlegende Verhalten des Mischsystems verdeutlichen und im wesentlichen zur Erstellung von Eichkurven für die später folgenden kinetischen Experimente dienen. Im zweiten Abschnitt werden die zeitaufgelösten Messungen während der Entmischung im Fluktuations- und im Keimbildungsgebiet gezeigt. In diesem Teil, der den Kern dieser Arbeit darstellt, wird der Verlauf der Entmischung in beiden Bereichen charakterisiert und die Unterschiede gegenübergestellt. Ein dritter Teil beschäftigt sich mit ersten Experimenten zur Beobachtung der Entmischungsstrukturen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie.

5.1 Statische Messungen am Bragg-Reflex

Zunächst wurden die Bragg-Reflexe von Kristall 1 ($Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$) bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um den Endzustand der Entmischung zu charakterisieren und Informationen über benötigte Homogenisierungszeiten zu gewinnen. Die Messungen erfolgten am Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Forschungsreaktor FRJ-2 in Jülich. Der Kristall, der vor Beginn der Experimente für drei Tage bei 373 K ausgelagert worden war (dies entspricht der Entmischung im Fluktuationsbereich), wurde am Experimentort erneut langsam von Raumtemperatur auf 373 K geregelt und nach einer Wartezeit von etwa 10 Minuten gemessen. Die Messung erfolgte am (2 0 0)-Reflex bei grober Kollimation (s. Kapitel 4.2) und ist in Abbildung 5.1 gezeigt, wobei die gezählten Neutronen als Funktion des Wellenvektorübertrages Q aufgetragen sind. Eine weitere Referenzmessung acht Stunden später zeigte keine Veränderung mehr im Spektrum. Anschließend wurde der Kristall bei 623 K homogenisiert und der Bragg-Reflex mehrmals hintereinander gemessen, bis keine Veränderungen mehr erkennbar waren. Auf diese Weise konnte die zum Homogenisieren des Mischsystems notwendige Zeit auf ungefähr 5 Minuten bestimmt werden. Abbildung 5.1 zeigt den mit einer Gauss-Kurve angepassten Bragg-Reflex der

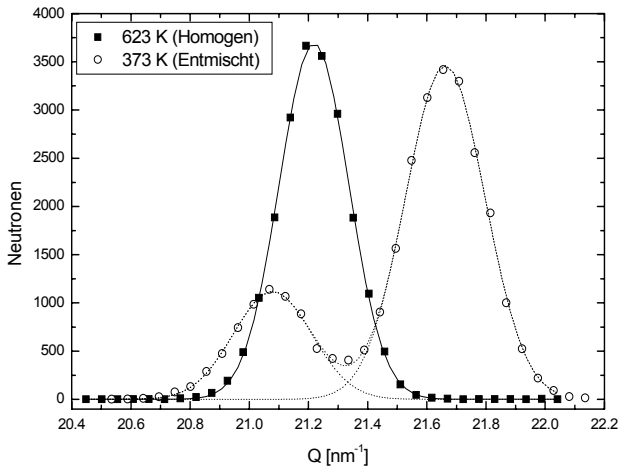

Abbildung 5.1: Der (2 0 0)-Bragg-Reflex von $Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$ bei 623 K (homogen) und bei 373 K nach 72 Stunden Entmischung.

homogenen Phase (durchgezogene Linie) bei 623 K mit einem Maximum bei Q = 21.219 nm^{-1}, sowie zwei Reflexe (gepunktete Linie), die jeweils zu den Gitterkonstanten der beiden entmischten Phasen bei 373 K gehören und bei Q = 21.079 nm^{-1} und Q = 21.662 nm^{-1} liegen. Das Diffraktogramm bei 623 K ist aufgrund der thermischen Ausdehnung zu kleineren Q-Werten (größeren Gitterparametern) verschoben und die Intensität des Bragg-Reflexes ist wegen des großen Debye-Waller-Faktors des Silberbromids deutlich reduziert. Die Reflexe des entmischten Systems bei 373 K sind im Verhältnis dazu in der mit den kohärenten Streulängen gewichteten Summe (s.u.) deutlich intensitätsstärker, da der Einfluss des Debye-Waller-Faktors bei dieser Temperatur geringer ist. Eine Halbwertsbreitenanalyse der gemessenen Reflexe ist aufgrund der verwendeten groben Kollimation anhand dieser Spektren nicht sinnvoll und wird besser an den folgenden Messungen durchgeführt.

Um den Endzustand der Entmischung genauer zu untersuchen, wurden die Bragg-Reflexe an Zusammensetzungen zwischen $Ag_{0.2}Na_{0.8}Br$ und $Ag_{0.8}Na_{0.2}Br$ mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie gemessen. Die reinen Substanzen wurden jeweils bei 1000 K zusammengeschmolzen und anschließend auf Korngrößen < 20 µm gemörsert. Zu Beginn der Messungen wurden sie fünf Minuten lang bei 623 K homogenisiert und danach auf 373 K abgeschreckt. Der (2 2 0)-Bragg-Reflex wurde daraufhin solange gemessen, bis über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Veränderung mehr beobachtbar war. Der gemessene Streuwinkel der Reflexe im so ermittelten „Endzustand“ der Entmischung war dabei für alle untersuchten Konzentrationen der gleiche, lediglich die gemessenen Intensitäten unterschieden sich aufgrund des unterschiedlichen Phasenvolumens nach dem Hebelgesetz der Phasenmengen (Gleichung 2.4). Abbildung 5.2 (gepunktete Linie) zeigt das Messergebnis exemplarisch für $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$. Gezeigt sind die gezählten Röntgenquanten als Funktion des Streuwinkels 2θ. Sowohl der Reflex der silberreichen- als auch der natriumreichen Phase ist mit einer $K\alpha_1$-Halbwertsbreite von 0.22 Grad und 0.24 Grad gegenüber der Reflexbreite eines Si-Standards (im folgenden Si-Auflösung bezeichnet) verbreitert. Im Anschluss an die Messungen wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und fünf Minuten in einem Achatmörser gemörsert. Die so bearbeitete Probe wurde hinterher wieder auf 373 K aufgeheizt und erneut ein Diffraktogramm aufgenommen. Interessanterweise beobachtet man nun zwei scharfe Reflexe[3] mit Si-Auflösung, von denen insbesondere der Reflex der Natrium-reichen Phase weiter in Richtung der reinen Phasen verschoben ist (Abbildung 5.2, durchgezogene Linie). Um auszuschließen, dass die beobachteten Ergebnisse durch das Abkühlen und kurzzeitige Herausnehmen der Probe zum Mörsern zustande gekommen sind, wurde in einer Referenzmessung die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und ohne

[3] Die gezeigte doppelte Reflexform kommt dadurch zustande, dass auf einem Diffraktometer mit Kupfer-Anode und ortsauflösendem Detektor ohne sekundärseitigen Monochromator gemessen wurde. Das Spektrum enthält deshalb Intensität, die sowohl aus der Kupfer $K\alpha_1$- als auch der $K\alpha_2$-Linie entsteht. Bei den verbreiterten Reflexen nach der Entmischung ist die resultierende Intensität der beiden Linien optisch nicht mehr trennbar.

Mörservorgang durch ein 20 µm Sieb gesiebt. Nach dem Einbau und Aufheizen der Probe konnte diesmal keine Veränderung des Diffraktogramms beobachtet werden, so dass der Effekt auf den Einfluss des Mörserprozesses zurückgeführt werden kann.

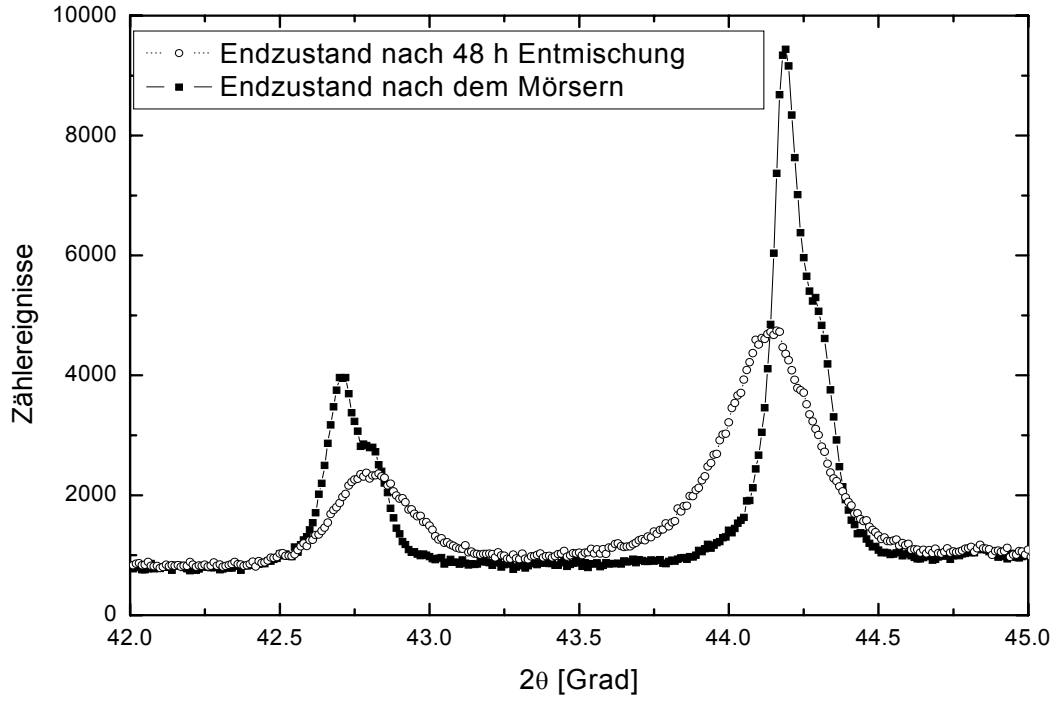

Abbildung 5.2: Der (2 2 0)-Bragg-Reflex von $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ nach 48 Stunden Entmischung bei 373 K. Gezeigt ist der Zustand nach dem Entmischen und nach zusätzlichem Mörsern der Probe.

Um weitere Informationen über den beobachteten Effekt zu erhalten, wurde das Experiment bei mehreren Entmischungstemperaturen wiederholt. Als Ausgangssubstanz wurde $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ gewählt. Die zusammengeschmolzene und anschließend ca. 24 Stunden zum Entmischen bei 373 K gelagerte Probe wurde auf Korngrößen < 20 µm gemörsert. Nach dem Einbau in das Diffraktometer wurde sie von Raumtemperatur ausgehend zur niedrigsten zu untersuchenden Temperatur (393 K) geheizt. Im Anschluss an eine Wartezeit von 60 und 120 Minuten wurde jeweils ein Diffraktogramm vom (2 2 0)-Bragg-Reflex gemessen. Die zweite Messung diente dabei der Kontrolle, dass die durch das Aufheizen bewirkten Mischvorgänge beendet waren und sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Hinterher wurde jeweils auf die nächst höhere Temperatur geheizt und die Messungen entsprechend wiederholt. In einem zweiten Teil des Experiments wurde die Probe jeweils bei 623 K fünf Minuten homogenisiert und danach auf die Auslagerungstemperatur abgeschreckt. Der (2 2 0)-Bragg-Reflex wurde danach solange sequentiell gemessen, bis über 24 Stunden keine Veränderung mehr erkennbar war. Die gemessenen Diffraktogramme wurden anschließend mit der Röntgen-Software „*Analyze*“ der Firma Röntgen-Seifert ausgewertet. Abbildung 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ermittelten Gitterkonstanten. Die ausgefüllten

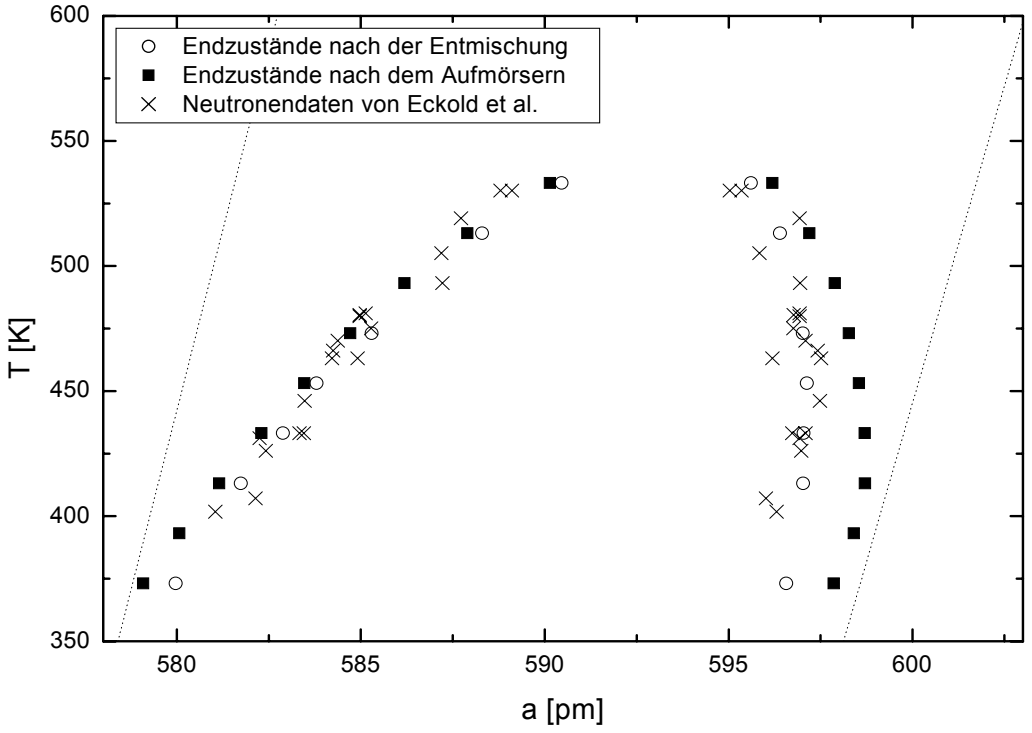

Abbildung 5.3: Die Temperaturabhängigkeit der aus den Bragg-Reflexen ermittelten Gitterkonstanten für die Messung nach der Entmischung und nach zusätzlichem Mörsern.

quadratischen Punkte zeigen die aus der Aufheizmessung ermittelten Daten, bei denen die Probe seit dem Mörservorgang keine Entmischung durchlaufen hat. Die Bragg-Reflexe besitzen analog zu Abbildung 5.2 jeweils eine Halbwertsbreite mit Si-Auflösung. Die offenen Kreise zeigen die Gitterkonstanten nach der Entmischung. Die zu diesen Messpunkten gehörenden Bragg-Reflexe sind wie bei der Messung bei 373 K deutlich verbreitert. Die gepunkteten Linien zeigen die aus den Literaturdaten nach

$$a_{T+\Delta T} = a_T \cdot (1 + \alpha \Delta T) \tag{5.1}$$

errechneten Gitterkonstanten der reinen Phasen, wobei a_T der Gitterparameter bei der Temperatur T und α die thermische Ausdehnung der reinen Substanz ist. Zum Vergleich sind frühere Messdaten aus Neutronenstreuexperimenten von Eckold et al. [23] eingezeichnet (Kreuze), die ebenfalls aus Proben ermittelt wurden, die bereits eine Entmischung durchlaufen haben. Sie stimmen im mittleren Temperaturbereich bei etwa 425 K gut mit der Abkühlmessung überein. Lediglich im hohen Temperaturbereich kurz unterhalb des kritischen Punktes gibt es Abweichungen, was sich jedoch dadurch begründen lässt, dass die Bragg-Reflexe hier schon sehr dicht zusammen liegen und somit ein relativ großer Fehler in der Bestimmung der Gitterkonstante entsteht.

Die gezeigten Daten lassen sich prinzipiell auf zwei verschiedene Arten interpretieren:

a) Um die Ausscheidungen der beiden entmischten Phasen mit zwei deutlich unterschiedlichen Gitterkonstanten innerhalb einer kohärenten Matrix unterbringen zu können, müssen in den Grenzgebieten *Kohärenzspannungen* auftreten. In der Regel existiert auch ein Übergangsgebiet mit einer Gitterkonstantenverteilung. Die Kohärenzspannungen zwischen den Gebieten mit unterschiedlichem Gitterparameter sorgen dafür, dass die Gitterkonstante, die im Falle von inkohärenten Ausscheidungen vorliegen würde, noch nicht ganz erreicht ist.

b) Durch das Mörsern wird die Gitterkonstante künstlich aufgeweitet.

Auch wenn eine endgültige Deutung für die Veränderungen durch das Mörsern allein anhand von nur dieser Messung nicht möglich ist, so sprechen viele Hinweise für Mechanismus *a)*: So sind die Bragg-Reflexe nach der Entmischung verbreitert, was durch ein Übergangsgebiet mit einer Gitterkonstantenverteilung zwischen den unterschiedlichen Ausscheidungen zustande kommen kann. Nach dem Mörsern besitzen die Bragg-Reflexe hingegen Si-Auflösung. Dies ist dadurch erklärbar, das durch den Mörservorgang neue Oberflächen gebildet werden bzw. inkohärente Ausscheidungen entstehen. Dadurch kann der Kristall einerseits die inkohärenten Gleichgewichtsgitterkonstanten erreichen und andererseits fallen die Übergangsgebiete mit der Gitterkonstantenverteilung weg, so dass der Bragg-Reflex schärfer wird. Da der Aufbau von Kohärenzspannungen der treibenden Kraft der Entmischung entgegenwirkt und die freie Enthalpie zusätzlich erhöht, ist auch zu erwarten, dass die Konzentration der entmischen Phasen noch nicht exakt die Endkonzentration erreicht hat und man daher von einer *kohärenten Binodale* und einer *inkohärenten Binodale* sprechen muss. Eine Analyse der Konzentration innerhalb der entmischten Bereiche ist jedoch erst durch Phononenmessungen möglich und wird in den folgenden Kapiteln behandelt. Würde der Mörservorgang hingegen wie in Möglichkeit *b)* beschrieben eine Aufweitung der Gitterkonstante bewirken, so würden die scharfen Bragg-Reflexe bedeuten, dass das Gitter der gesamten Probe innerhalb der Messgenauigkeit gleichmäßig ohne Gitterkonstantenverteilung aufgeweitet wird. Dies ist nicht zu erwarten, da eine derartige Aufweitung über den Gleichgewichtszustand hinaus ebenfalls Verspannungen erzeugt. Die kinetischen Experimente (Kapitel 5.4) werden weitere Hinweise auf Mechanismus *a)* liefern.

Zu höheren Temperaturen verringert sich der Unterschied zwischen dem Gitterzustand nach der Entmischung und nach zusätzlichem Mörsern. Ein unstetiges Verhalten oder ein Verschwinden des Mörser-Effektes beim Übergang vom Fluktuations- zum Keimbildungsgebiet konnte dabei nicht beobachtet werden. Dies spricht unter Annahme von Mechanismus *a)* dafür, dass über den gesamten Bereich

der Mischungslücke zunächst kohärente Ausscheidungen gebildet werden. Die sich bei einem Entmischungsvorgang nicht verändernde Rocking-Kurve in Einkristallmessungen unterstützt dabei diese Annahme.

5.2 Statische Phononenmessungen am homogenen Kristall

Zunächst wurden die akustischen Phononen im homogenen Zustand bei 623 K von Kristall 1 ($Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$) untersucht. Der Kristall wurde auf 623 K aufgeheizt und die Homogenität daran überprüft, dass nur noch ein einzelner, sich nicht mehr verändernder, Bragg-Reflex vorhanden war. Daraufhin wurde jeweils das transversale (TA) und longitudinale (LA) akustische Phonon in [ξ 0 0]- und [ξ ξ 0]-

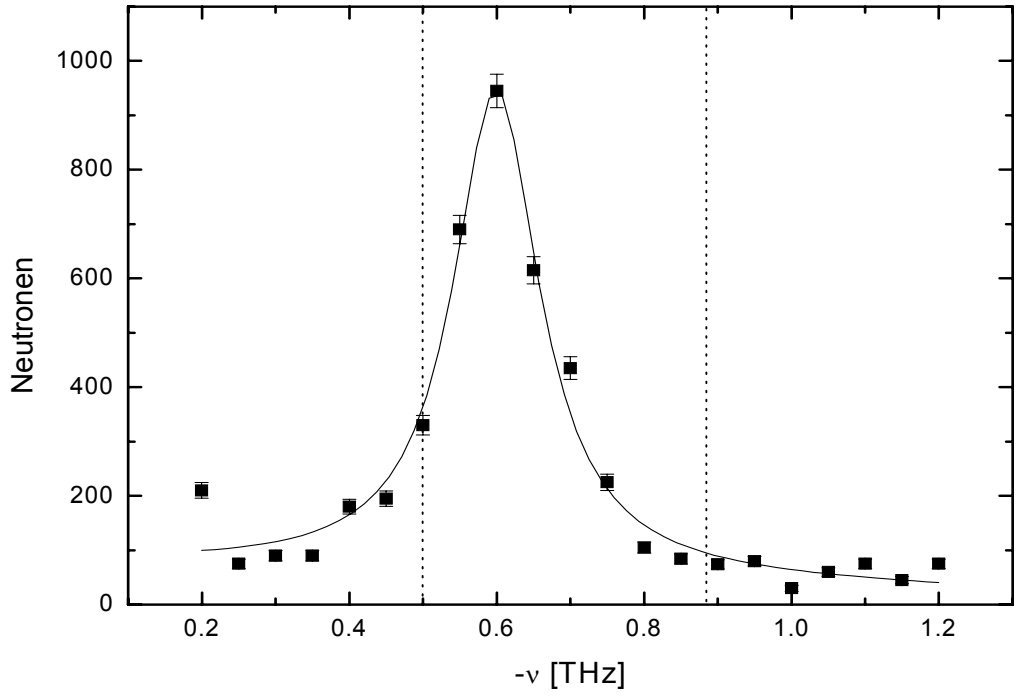

Abbildung 5.4: Transversal akustisches Phonon bei [0.3 0 0] im homogenen Zustand bei 623 K.

Richtung als Energiespektrum für verschiedene ξ gemessen. Die Messungen fanden unter Energieaufnahme der Neutronen ($\nu < 0$) innerhalb der (0 2 0)- bzw. (2 2 0)-Brillouin-Zone statt. In Abbildung 5.4 ist exemplarisch das TA [0.3 0 0]-Phonon abgebildet, wobei die gezählten Neutronen als Funktion der Frequenz ν aufgetragen sind. Die gepunkteten Linien zeigen die temperaturkorrigierten Frequenzen der reinen Substanzen. Sie wurden bei diesem Spektrum aus der linearen Steigung der Dispersion ν/ξ bei Raumtemperatur über die Beziehung

$$\left(\frac{\nu}{\xi}\right)_{T+\Delta T} = \frac{1}{a_{T+\Delta T}}\sqrt{\frac{c_{44,T+\Delta T}}{\rho_{T+\Delta T}}} = \frac{1}{a_T(1+\alpha\Delta T)}\sqrt{\frac{c_{44,T}(1+Tc_{44}\cdot\Delta T)\cdot a_T^{\,3}(1+\alpha\Delta T)^3}{m}} \quad (5.2)$$
$$= \left(\frac{\nu}{\xi}\right)_T \sqrt{(1+Tc_{44}\cdot\Delta T)\cdot(1+\alpha\Delta T)}$$

ermittelt, wobei ρ die Dichte der Substanz, Tc_{44} der Temperaturkoeffizient der elastischen Konstante c_{44}, a der Gitterparameter und α die thermische Ausdehnung bei der Temperatur T und $T+\Delta T$ ist. Die Frequenz ν ergibt sich dann durch Multiplikation der korrigierten Dispersionssteigung mit ξ.

Der Graph in Abbildung 5.4 zeigt ein einzelnes Phonon, das gut durch eine Lorentz-Kurve

$$I(\nu) = I_{\max}\cdot\frac{w^2}{4(\nu-\nu_{\max})^2+w^2} + s\cdot\nu + b \quad (5.3)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist I_{max} die Intensität im Maximum des Peaks, w die Halbwertsbreite, ν_{max} die Frequenz, an der sich das Peakmaximum befindet und $s\cdot\nu+b$ eine lineare Beschreibung des Messuntergrundes. Der Intensitätsanstieg bei 0.2 THz resultiert aus dem Fuß des elastischen Peaks. Die Phononenfrequenz von 0.60 THz liegt zwischen den Frequenzen der reinen Phasen, weicht jedoch von einer linearen Variation der Frequenz mit der Konzentration zwischen diesen beiden Werten um ca. 5.5 % ($\Delta\nu/\nu$) zu kleineren Frequenzen ab. Die Halbwertsbreite des Peaks von 0.14 THz ist gegenüber der Geräteauflösung[4] leicht verbreitert, was offensichtlich auf die starke Anharmonizität des Silberbromids [32] zurückgeführt werden kann.

Abbildung 5.5 zeigt die gemessene Dispersion der akustischen Phononen für $Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$ bei 623 K. Der Ast bei den jeweils tieferen Frequenzen entspricht dem transversalen Phonon, der darüber liegende dem longitudinalen. Die Äste wurden bis auf den TA [ξ 0 0]-Ast, der ab ξ = 0.3 leicht vom linearen Verhalten abweicht, durch eine Gerade angepasst. Die Steigung des TA [ξ 0 0]-Ast wurde nur anhand des Punktes bei [0.215 0 0] bestimmt[5]. Aus den ermittelten Steigungen ν/q für $q \rightarrow 0$ lassen sich die elastischen Konstanten c_{11}, c_{12} und c_{44} für das Mischsystem bestimmen. Für die einzelnen Äste gilt dabei der Zusammenhang:

TA [ξ 0 0]:
$$\frac{\nu}{q} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad (5.4)$$

[4] Die Geräteauflösung wurde jeweils bei den Messungen am UNIDAS mit Hilfe der Spektrometersoftware „Treat“ bestimmt und bei den Messungen am IN-12 mit der Auflösungssoftware „Restrax“ des ILL, wobei jeweils eine lineare Dispersionssteigung angenommen wurde.

[5] Die sonst übliche Methode eines Fits mit einem Polynom zweiten Grades liefert aufgrund fehlender Werte bei kleinen q einen fehlerhaften linearen Parameter.

LA [ξ 0 0]:
$$\frac{\nu}{q} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \tag{5.5}$$

TA [$\xi\,\xi$ 0] und $\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}$ Polarisation:
$$\frac{\nu}{q} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c_{11}-c_{12}}{2\rho}} \tag{5.6}$$

LA [$\xi\,\xi$ 0] :
$$\frac{\nu}{q} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c_{11}+c_{12}+2c_{44}}{2\rho}} \tag{5.7}$$

Die zur Berechnung benötigte Dichte ρ bei 623 K kann dabei aus der gemessenen Gitterkonstante ermittelt werden:

$$\rho = 4\cdot\frac{x\cdot m_{Ag} + (1-x)\cdot m_{Na} + m_{Br}}{a^3} \tag{5.8}$$

Mit m_{Ag} = 1.791·10^{-22} g, m_{Na} = 3.818·10^{-23} g, m_{Br} = 1.327·10^{-22} g und a = 0.5915 nm ergibt sich für Kristall 1 eine Dichte von 5.073 g/cm^3. Die elastischen Konstanten für $Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$ bei 623 K wurden aus Gleichung 5.4 - 5.6 errechnet:

c_{11}	40.8 GPa
c_{12}	27.7 GPa
c_{44}	8.1 GPa

Als Konsistenztest wurden die ermittelten Werte für c_{11}, c_{12} und c_{44} in Gleichung 5.7

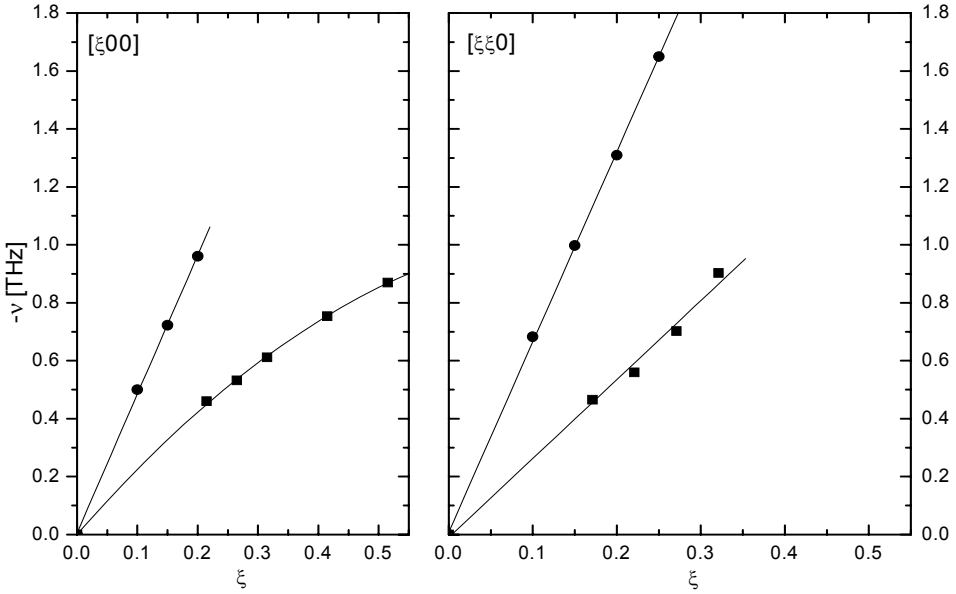

Abbildung 5.5: Dispersion der akustischen Phononen bei 623 K ($Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$).

eingesetzt und auf die Steigung des Phononenastes zurückgerechnet. Ein Vergleich mit der gemessenen Steigung des LA [$\xi\,\xi$ 0]-Astes ergab eine relative Abweichung $\Delta\left(\frac{\nu}{q}\right)\Big/\left(\frac{\nu}{q}\right)$ von 5 %.

Anhand des Phonons im homogenen Zustand des Kristalls in Abbildung 4.5 deutete sich bereits an, dass sich die Frequenz des TA [ξ 0 0]-Phonons nicht linear mit der Konzentration ändert. Um bei den später folgenden kinetischen Messungen die Phononenfrequenz in eine zugehörige Konzentration zu übersetzen, wurde eine Eichkurve (Abbildung 5.6) erstellt. Dazu wurden Kristalle verschiedener Zusammensetzungen bei 623 K homogenisiert und das transversal akustische Phonon bei [0.2 0 0] gemessen. Bei diesem *q*-Wert besitzt der Phononen-Ast der jeweiligen Dispersionskurve noch eine geradlinige Steigung, die durch die elastischen Konstanten (s.o.) gegeben ist. Die Spektren wurden mit Hilfe der Lorentz-Kurve aus Gleichung 5.3 angepasst und das Maximum des Peaks bestimmt. Zusätzlich wurden die Frequenzen der reinen Substanzen bei x = 0 und x = 1 anhand von Gleichung 5.2 auf 623 K korrigiert und ebenfalls in das Diagramm eingetragen. Die Messung bei x = 0.45 wurde bei [0 0.2 0.2] gemessen, wobei der transversale Phononen-Ast mit (1 0 0)-Polarisation gemessen worden ist. Da dessen Steigung für $q \rightarrow 0$ ebenfalls durch die elastische Konstante c_{44} bestimmt ist, kann die ermittelte Frequenz dieser Messung in guter Näherung auf [0.2 0 0] umgerechnet werden. Die Frequenz als Funktion der Zusammensetzung (Abbildung 5.6) weist einen leicht

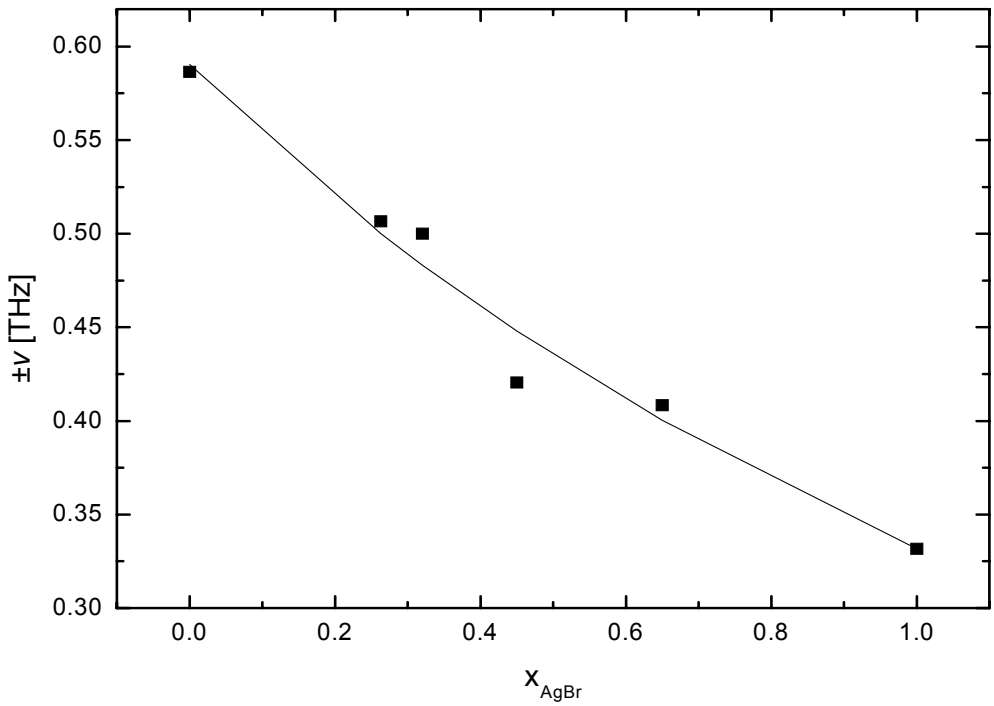

Abbildung 5.6: Zusammenhang zwischen der Frequenz der TA [0.2 0 0]-Phononen und der Konzentration bei 623 K.

parabolischen Verlauf auf und weicht vom linearen Verhalten etwas zu kleineren Frequenzen ab. Anscheinend ändert das Einbringen von Silber in eine Natrium-Matrix die Frequenz etwas stärker als andersherum das Einbringen von Natrium in eine Silbermatrix. Ein ähnlicher Kurvenverlauf mit einer deutlich größeren Abweichung vom linearen Verhalten ist aus dem System AgCl-NaCl [35] bekannt. Die Frequenz als Funktion der Zusammensetzung lässt sich dabei für eine NaCl-Struktur durch elementare Gitterdynamik erklären [33]:

Entwickelt man die *dynamische Matrix* (Fourier-Transformation der Kraftkonstantenmatrix) als Reihe, so erhält man

$$\left(\frac{2\pi\nu}{q}\right)^2 = \frac{1}{M}\sum_{\kappa}\sum_{\kappa'}\sum_{l'}(\underline{u}\cdot\underline{\underline{V}}_{\kappa,\kappa',l'}\cdot\underline{u})\cdot\frac{(\underline{q}\cdot\underline{r}_{l'})^2}{q^2}\,. \tag{5.9}$$

M ist dabei die Gesamtmasse einer Elementarzelle, $V_{\kappa,\kappa',l'}$ die Kraftkonstantenmatrix, die die Wechselwirkung zwischen Teilchen vom Typ κ und κ' in Elementarzellen mit dem Abstand $r_{l'}$ beschreibt. Dabei wurde bereits ausgenutzt, das die Auslenkungsvektoren u in der Nähe des Γ-Punktes der Brillouin-Zone für Anionen und Kationen gleich sind und die Entwicklungsterme 0. und 1. Ordnung aufgrund der Translationsinvarianz und der Nullpunktssymmetrie wegfallen. Für eine NaCl-Struktur ergibt sich somit

$$\left(\frac{2\pi\nu}{q}\right)^2 = \frac{1}{(m_+ + m_-)}\sum_{l'}(V_{++,l'} + 2\cdot V_{+-,l'} + V_{--,l'})\cdot z_l^2\,, \tag{5.10}$$

wobei κ = + für ein Kation und κ = - für das Anion eingesetzt wurde. $z_{l'}$ ist die Komponente von $\underline{r}_{l'}$ in Richtung von $\underline{q}$ und $V_{++,l'} = \underline{u}\cdot\underline{\underline{V}}_{++}\cdot\underline{u}$ die Projektion der Kraftkonstantenmatrix in Richtung der Auslenkung. Geht man weiterhin davon aus, dass die Silber- und Natrium-Kationen statistisch auf die Plätze im Kristallgitter verteilt sind, so kann man die Zusammensetzung x als Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Platz annehmen und erhält

$$\left(\frac{2\pi\nu}{q}\right)^2 = \sum_{l'}\frac{\left(x^2\cdot V_{AgAg,l'} + (1-x)^2 V_{NaNa,l'} + 2x\cdot(1-x)\cdot V_{AgNa,l'} + 2x\cdot V_{AgBr,l'} + 2\cdot(1-x)\cdot V_{NaBr,l'} + V_{BrBr,l'}\right)\cdot z_{l'}^2}{x\cdot m_{Ag} + (1-x)\cdot m_{Na} + m_{Br}} \tag{5.11}$$

oder zusammengefasst

$$\left(\frac{2\pi\nu}{q}\right)^2 = \frac{x^2\cdot\sum_{l'}(V_{AgAg,l'} + V_{NaNa,l'} - 2V_{AgNa,l'})\cdot z_{l'}^2 + 2x\cdot\sum_{l'}(V_{AgNa,l'} - V_{NaNa,l'} + V_{AgBr,l'} - V_{NaBr,l'})\cdot z_{l'}^2 + \sum_{l'}(V_{NaNa,l'} + 2V_{NaBr,l'} + V_{BrBr,l'})\cdot z_{l'}^2}{x\cdot m_{Ag} + (1-x)\cdot m_{Na} + m_{Br}}\,. \tag{5.12}$$

Gibt man q in Einheiten von $2\pi/a$ ($q = 2\pi\xi/a$) an, drückt $z_{l'}$ in Anteilen des Gitterparameters aus ($z_{l'} = \alpha_{l'}\cdot a$) und benutzt die Abkürzungen

$$\Delta V_{Ag} = \sum_{l'} (V_{AgNa,l'} - V_{NaNa,l'} + V_{AgBr,l'} - V_{NaBr,l'}) \cdot \alpha_{l'}^2 \,, \tag{5.13a}$$

$$\Delta V_{Na} = \sum_{l'} (V_{NaAg,l'} - V_{AgAg,l'} + V_{NaBr,l'} - V_{AgBr,l'}) \cdot \alpha_{l'}^2 \tag{5.13b}$$

und

$$V_{NaBr} = \sum_{l'} (V_{NaNa,l'} + 2V_{NaBr,l'} - V_{BrBr,l'}) \cdot \alpha_{l'}^2 \tag{5.13c}$$

so ergibt sich die Gleichung

$$\left(\frac{\nu}{\xi}\right)^2 = \frac{-x^2 \cdot (\Delta V_{Ag} + \Delta V_{Na}) + 2x \cdot \Delta V_{Ag} + V_{NaBr}}{x \cdot m_{Ag} + (1-x) \cdot m_{Na} + m_{Br}} \,, \tag{5.14}$$

deren Parameter ΔV_{Ag}, ΔV_{Na} und V_{NaBr} durch einen Fit an die Messdaten aus Abbildung 5.6 ermittelt werden können. ΔV_{Ag} entspricht dabei der Änderung der Wechselwirkung, wenn man ein Silber-Ion in eine NaBr-Matrix einbringt und andersherum ΔV_{Na} der Änderung beim Einbringen eines Natrium-Ions in eine AgBr-Matrix. Der Kurvenverlauf dieses Modells lässt sich gut an die Messdaten anpassen und wurde auch erfolgreich im System AgCl-NaCl [33] zur Beschreibung herangezogen. Aus dem Fit bei 623 K ergeben sich folgende Werte:

ΔV_{Ag}	(-0.376 ± 0.210) N/m
ΔV_{Na}	(0.256 ± 0.202) N/m
V_{NaBr}	(1.489 ± 0.094) N/m

Die Werte verdeutlichen noch einmal, dass das Einbringen eines Natrium-Ions in eine AgBr-Matrix die Frequenz geringer verändert als das Dotieren einer NaBr-Matrix mit einem Silber-Ion, was sich auch in dem etwas flacheren Kurvenverlauf bei hohen Silberkonzentrationen wiederspiegelt. Das vorgestellte Modell zeigt insbesondere, dass die ermittelten Phononenfrequenzen direkt in Zusammensetzungen übersetzt werden können. Abbildung 5.6 dient dabei als Eichkurve für die Interpretation der kinetischen Daten in den folgenden Kapiteln.

5.3 Statische Phononenmessungen am entmischten Kristall

Der Zustand der Phononen nach langer Entmischungszeit wird hier an jeweils dem Kristall präsentiert, an dem in den folgenden Kapiteln die kinetischen Experimente vorgestellt werden, wobei jeweils die transversal akustischen Phononen untersucht wurden. Dies ist Kristall 2 ($Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$) nach 3 Stunden Entmischung bei 373 K und Kristall 3 ($Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$) nach etwa 2 Stunden Entmischung bei 473 K. Beide Messungen wurden am Dreiachsenspektrometer IN-12 (Institut Laue-Langevin in

Grenoble) durchgeführt. Die Phononen bei 473 K wurden bei [0.35 0 0] gemessen und bei 373 K wurde ein Wellenvektor von [0 0.2 0.2] gewählt, wobei der transversale Phononen-Ast mit (1 0 0)-Polarisation untersucht worden ist. Da die Gitterkonstanten der Produktphasen bei den beobachteten Entmischungsstadien bereits aufgespalten sind und somit kein einheitlicher Mittelpunkt der Brillouin-Zonen existiert, wurde das Zentrum in die Mitte zwischen den beiden Bragg-Reflexen definiert. Eine obere Schranke für die dadurch entstehende (absolute) Frequenzverschiebung berechnet man am besten anhand der Messung bei 473 K, da alle weiteren Messungen am entmischten Kristall näher am Brillouin-Zonenzentrum durchgeführt wurden und bei diesem Kristall eine Streuebene gewählt wurde, bei dem der transversale Wellenvektor q parallel zum reziproken Gittervektor b^* liegt, so dass gilt $\Delta q/q = \Delta b^*/b^*$. Nimmt man weiterhin zum Abschätzen die lineare Steigung m_{Na} der Dispersion von reinem Natriumbromid an, so ergibt sich für die Messung bei 473 K bei [0.35 0 0] und $\Delta q/q$ = 1 % nach

$$\Delta v = \left[q\left(1+\frac{\Delta q}{q}\right)\cdot m_{Na}\right] - \left[q\cdot m_{Na}\right] = q\cdot\frac{\Delta q}{q}\cdot m_{Na} \tag{5.15}$$

eine Frequenzabweichung von 0.009 THz. Da die tatsächlich auftretenden Dispersionssteigungen des Mischsystems jedoch alle deutlich geringer als die vom reinen Natriumbromid sind und weiterhin keine Messungen in weiterem Abstand vom Brillouin-Zonenzentrum durchgeführt wurde, wird diese Abweichung im folgenden vernachlässigt. Die gemessenen Phononen sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Man erkennt bei beiden Entmischungstemperaturen zwei deutlich aufgespaltene Phononen, von denen das mit der geringeren Frequenz zu der Silber-reichen Produktphase und das mit der höheren Frequenz zu der Natrium-reichen Phase gehört. Die Spektren wurden jeweils mit zwei Lorentz-Kurven angepasst und die Peakpositionen zu 0.51 THz und 0.84 THz bei der 373 K Messung bestimmt, sowie 0.61 THz und 0.89 THz bei der 473 K Messung. Die Halbwertsbreiten der Peaks sind bis auf das Phonon bei 0.84 THz der 373 K Messung gegenüber der Geräteauflösung etwas verbreitert, wobei die Zählstatistik des Phonons bei 0.84 THz zu gering ist, um qualitative Aussagen über eine Verbreiterung machen zu können. Die Verbreiterung der Phononen kann auf anharmonisches Verhalten oder Konzentrationsgradienten zurückgeführt werden und wird in den Kapiteln über die Kinetik der Entmischung genauer diskutiert.

Das Intensitätsverhältnis[6] der beiden Peaks ist bei höheren Temperaturen unter Vernachlässigung des unterschiedlichen Debye-Waller-Faktors der beiden Produktphasen in erster Näherung durch

[6] Bei unterschiedlichen Halbwertsbreiten wird die integrale Intensität des Peaks betrachtet.

$$\frac{I_1}{I_2} = \underbrace{\left[\frac{\left(x_1 \cdot b_{Ag} + (1-x_1)\cdot b_{Na} + b_{Br}\right)^2}{\left(x_2 \cdot b_{Ag} + (1-x_2)\cdot b_{Na} + b_{Br}\right)^2}\right]}_{\text{Gewichtung mit den Streulängen}} \bullet \underbrace{\left[\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^2\right]}_{\text{Gewichtung mit dem reziproken Frequenzquadrat}} \bullet \underbrace{\left[\frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}\right]}_{\text{Verhältnis des Streuvolumenanteils}} \qquad (5.16)$$

gegeben, wobei x_i der Silberstoffmengenanteil und ν_i die Frequenz des jeweiligen Phonons ist. b_{Ag} = 0.5922·10^{-12} cm, b_{Na} = 0.3630·10^{-12} cm und b_{Br} =0.6795 ·10^{-12} cm sind die entsprechenden kohärenten Streulängen der einzelnen Elemente. Die ersten

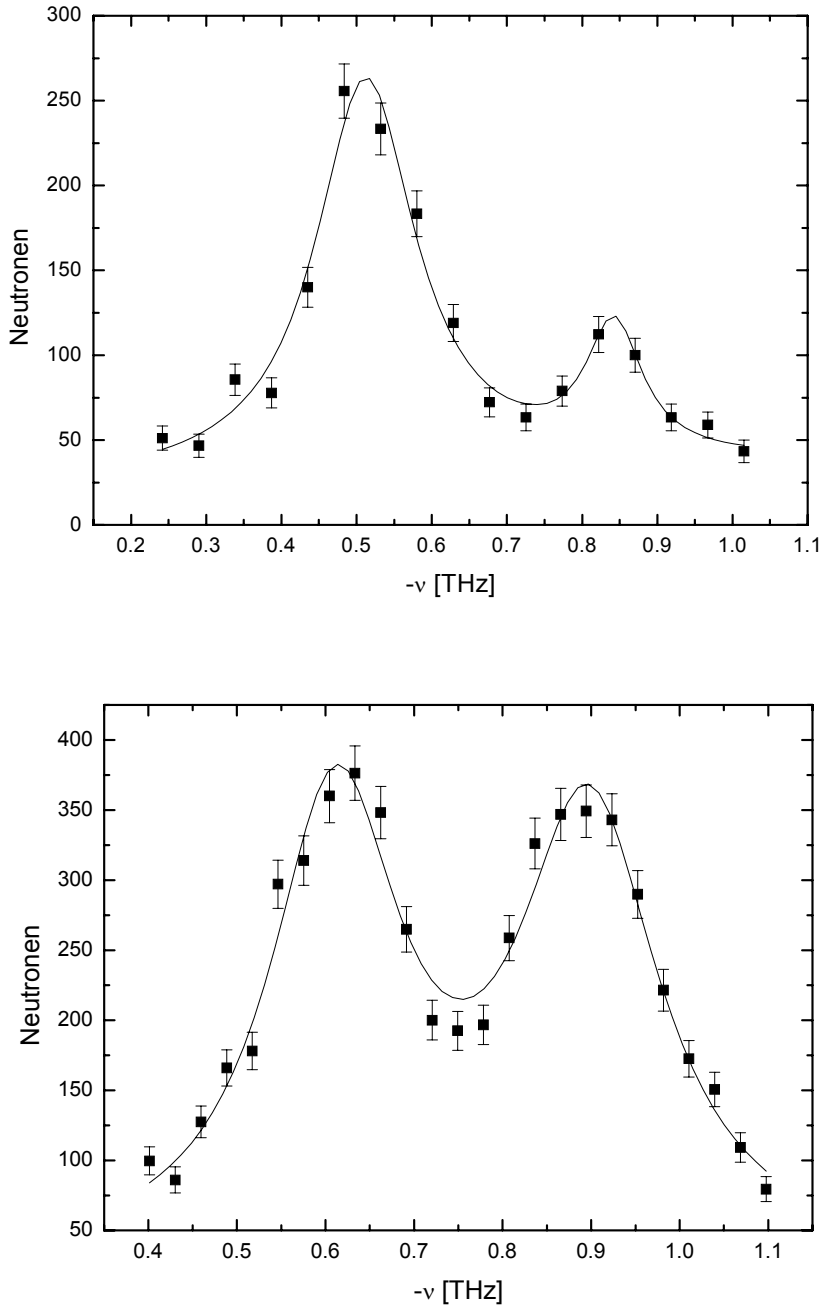

Abbildung 5.7: Die Phononen im entmischten Zustand. Oben: TA [0 0.2 0.2] Phononen bei 373 K ($Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$). Unten: TA [0.35 0 0] Phononen bei 423 K ($Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$).

beiden Terme korrigieren die grundlegenden Intensitätseigenschaften eines Phonons, so dass der Gesamtausdruck proportional zum Verhältnis des Streuvolumenanteils der beiden Produktphasen wird. Setzt man für x_1 und x_2 die kohärenten Binodalkonzentrationen (ohne Mörservorgang) und für x_0 die homogene Zusammensetzung ein, so ergibt sich für die Messung bei 373 K mit $x_0 = 0.45$, $x_1 = 0.9$ und $x_2 = 0.1$ ein Verhältnis I_{AgBr}/I_{NaBr} von 2.5, für die Messung bei 473 K mit $x_0 = 0.32$, $x_1 = 0.81$ und $x_2 = 0.15$ ein Verhältnis von 0.9, was in beiden Fällen im Rahmen der Messstatistik gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen zeigt.

Die beobachteten Frequenzen der Phononen lassen sich dazu verwenden, die Position der Binodale im Phasendiagramm abzuschätzen, indem man die Lage der Phononen nach langer Entmischungszeit temperaturabhängig bestimmt und sie anhand des Frequenz/Konzentration-Diagramms (Abbildung 5.6) zu Konzentrationen übersetzt. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Bestimmung des Phasendiagramms aus den Bragg-Reflexen ist, dass Phononen, deren Frequenz durch die Wechselwirkung der Atome mit deren Umgebung gegeben ist, eine sehr direkte Sonde für Konzentrationsbestimmungen sind. Die Bestimmung über Diffraktionsmessungen hingegen unterliegt zusätzlichen Annahmen wie z.B. dass das Kristallgitter im entspannten Gleichgewichtszustand vorliegt und die Regel von Vegard (Gleichung 3.1) über den kompletten Temperaturbereich der Mischungslücke

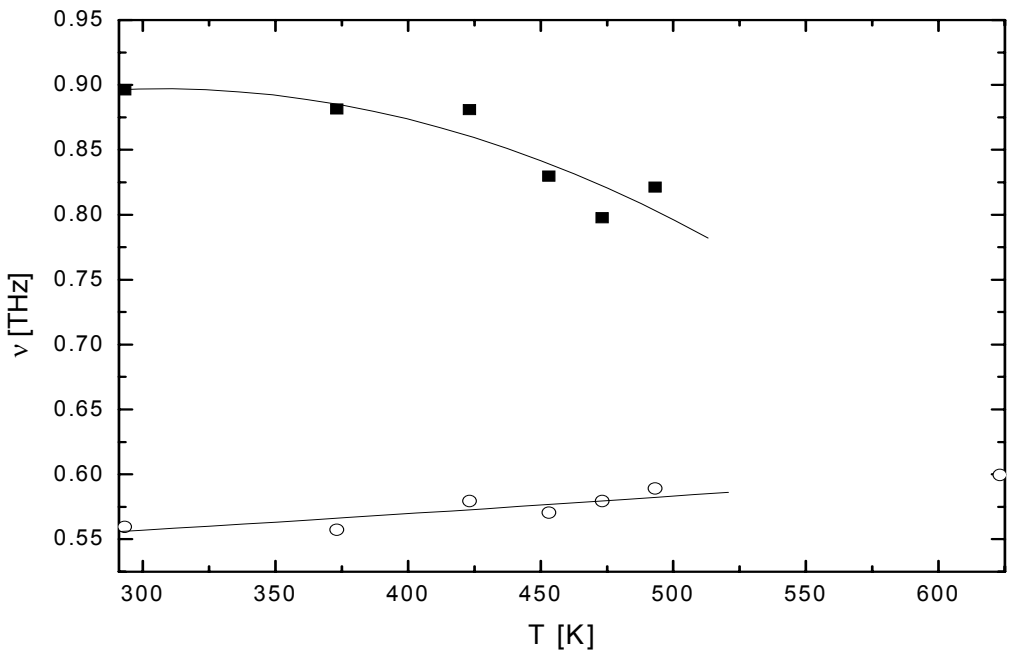

Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit der Frequenzen des TA [0.3 0 0] Phonons im $Ag_{0.65}Na_{0.35}Br$.

gültig ist. Die Messungen aus Kapitel 5.1 haben dabei gezeigt, dass die aus den Bragg-Reflexen bestimmte Lage der Binodale mit Vorsicht zu betrachten ist. Der Nachteil der Bestimmung eines solchen Phasendiagramms mit Hilfe von Phononen

liegt jedoch darin, dass bei der Übersetzung der Phononenfrequenzen zu Konzentrationen relativ große Fehler entstehen. Dies liegt im wesentlichen daran, dass der Verlauf der Frequenz/Konzentrations-Funktion im Silber-reichen Bereich flach verläuft. Eine kleine Variation in der Frequenz bewirkt somit eine große Konzentrationsvariation.

Zur Aufnahme des Phasendiagramms wurden die Phononen von Kristall 1 am UNIDAS-Spektrometer in Jülich temperaturabhängig gemessen. Der Kristall wurde nach 2.5 Tagen Entmischungszeit bei 373 K langsam von tieferen Temperaturen zu höheren aufgeheizt und jeweils ein Energiespektrum bei [0.3 0 0] aufgenommen. Der benutzte q-Wert stellte dabei einen guten Kompromiss aus noch fast linearem Dispersionsverhalten und Trennbarkeit der Phononen bei höheren Temperaturen dar. Die Position der Phononen ist in Abbildung 5.8 abgebildet, wobei die ermittelte Frequenz als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Die Kurve bei höheren Frequenzen entspricht der Temperaturabhängigkeit der Natrium-reichen Produktphase, die bei tieferen Frequenzen der Silber-reichen Phase. Die Frequenz der Phononen wird dabei im wesentlichen durch zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen ändert sich zu höheren Temperaturen die Zusammensetzung der entmischten Phasen durch Lösungsprozesse, was sich in der Darstellung darin bemerkbar macht, dass die Frequenzdifferenz der beiden Phononen abnimmt. Zum anderen verschieben sich beide Phononen durch die negativen Temperaturfaktoren Tc_{44} zu kleineren Frequenzen. Zwei Phononen mit gleicher Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen liefern deshalb unterschiedliche Zusammensetzungswerte. Um die Frequenz aus Abbildung 5.8 in eine Zusammensetzung zu übersetzen, wurden die einzelnen Punkte des Frequenz/Konzentrations-Diagramm (Abbildung 5.6) jeweils temperaturkorrigiert und das Ergebnis mit dem Gitterdynamik-Modell (Gleichung 5.14) neu angepasst. Grundlage für die Temperaturkorrektur ist Gleichung 5.2. Nimmt man dabei für Tc_{44} und α näherungsweise die über die Zusammensetzung linear gemittelten Werte an, so ergibt sich

$$\left(\frac{\upsilon}{\xi}\right)_{T+\Delta T} = \left(\frac{\upsilon}{\xi}\right)_{T} \cdot \sqrt{\left(1+(x\cdot Tc_{AgBr}+(1-x)\cdot Tc_{NaBr})\cdot\Delta T\right)\cdot\left(1+(x\cdot\alpha_{AgBr}+(1-x)\cdot\alpha_{NaBr})\cdot\Delta T\right)} \quad (5.17)$$

Gleichung 5.17 enthält zwar auch eine lineare Mittelung über die Konzentration, die im Vergleich zur Regel von Vegard jedoch deutlich geringer in das Endergebnis einfließt. Es wurden für die Parameter, die den Verlauf der Kurve definieren, folgende Werte ermittelt:

	293.15 K	373.15 K	423 K	453 K	473 K	493 K
ΔV_{Ag} [N/m]	-0.361	-0.359	-0.358	-0.357	-0.356	-0.356
ΔV_{Na} [N/m]	0.231	0.243	0.251	0.256	0.259	0.262
V_{NaBr} [N/m]	1.625	1.592	1.572	1.559	1.551	1.543

Abbildung 5.9 zeigt die in Zusammensetzungen übersetzten Frequenzen (ausgefüllte Punkte). Die Messdaten zeigen gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der kohärenten Binodale (offene Punkte), die über die Regel von Vegard aus den Bragg-Reflexen ermittelt wurde. Eine eindeutige Zuordnung der Konzentration der Produktphasen nach der Entmischung zur kohärenten oder inkohärenten Binodale ist allerdings aufgrund des großen Fehlers nicht möglich.

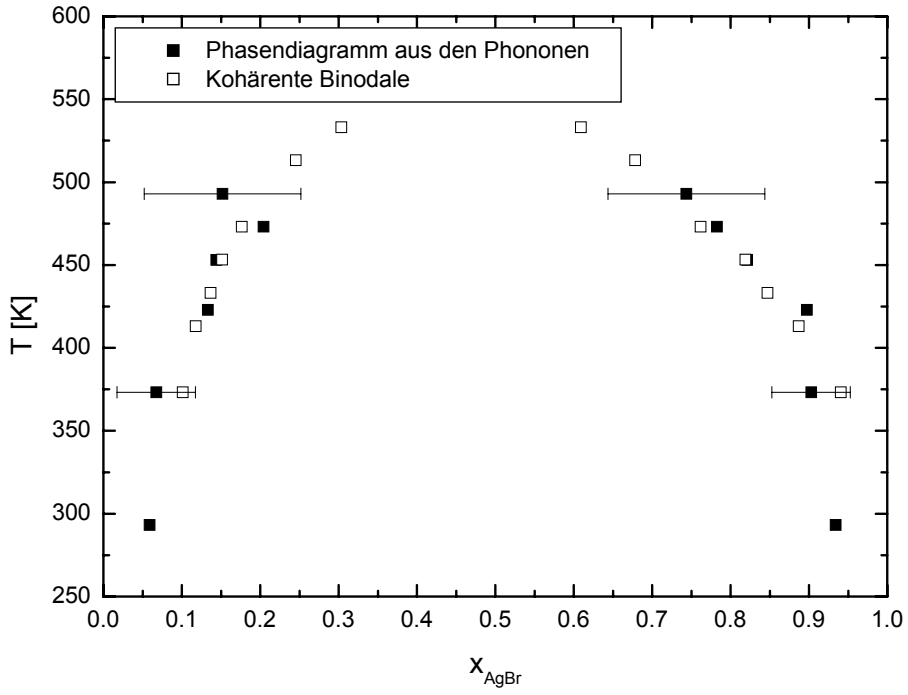

Abbildung 5.9: Das aus Phononendaten ermittelte Phasendiagramm von AgBr-NaBr. Die Fehler wurden anhand des Kurnvenverlaufs der Frequenz/Konzentrationskurve abgeschätzt.

5.4 Kinetische Experimente im Fluktuationsbereich

Die Kinetik der Entmischung im Fluktuationsgebiet des Phasendiagramms wurde an Kristall 2 ($Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$) am Dreiachsenspektrometer IN-12 des ILL in Grenoble untersucht. Bei den durchgeführten Messungen wurde jeweils die Zeitentwicklung eines transversal akustischen Phonons und der Bragg-Reflexe gemessen. Die Zeitentwicklung des Phonons liefert dabei lokale Informationen über die chemische Entmischung des Systems (s. Kapitel 5.2) während die Bragg-Reflexe die Gitterrelaxation beschreiben. Als Homogenisierungstemperatur wurde wie bei den statischen Experimenten 623 K gewählt und als Auslagerungstemperatur 373 K festgelegt, da bei dieser Temperatur aus Vorexperimenten Relaxationszeiten erwartet wurden, die sich mit den angewandten Methoden gut beobachten lassen. Gemessen wurde die zeitliche Entwicklung des transversal akustischen Phonons während der Entmischung bei [0 0.2 0.2], sowie der (2 0 0)-Bragg-Reflex. Der Wellenvektor q des Phonons wurde dabei so gewählt, dass die Phononen der beiden Produktphasen gut trennbar sind, sich in einem Bereich der Brillouin-Zone befinden, wo die Dispersion linear ansteigt, und die Frequenzen tief genug liegen, um eine ausreichend gute Zählstatistik zu erhalten. Die Phononenmessungen erfolgten mit Hilfe der in Kapitel 4.3 beschriebenen Zeitauflösungselektronik. Dabei wurden 10 Zyklen mit einer Dauer von 1200 Sekunden pro Zyklus und 17 v-Messpunkte programmiert. In den ersten 600 Sekunden fand die Abschreckung von 623 K auf 373 K und die Entmischung des Kristalls statt, in den zweiten 600 Sekunden erfolgte das Aufheizen und Homogenisieren des Kristalls (Temperaturprofil s. Kapitel 4.4). An der Zählkarte wurden 110 Zeitkanäle à 10 Sekunden eingestellt, was einer Messzeit von 1100 Sekunden pro Zyklus und v-Messpunkt entspricht. Die restlichen 100 Sekunden wurden freigehalten, damit das Spektrometer nach dem Abarbeiten der Zyklen genug Zeit hat, den nächsten v-Messpunkt anzufahren. Die gesamte Messzeit des zeitaufgelösten Phonons betrug daher

$$(\text{Anzahl der } v\text{-Messpunkte}) \cdot (\text{Zyklen}) \cdot (\text{Zyklusdauer}) = 56.6 \text{ Stunden} \qquad (5.18)$$

Anschließend wurde das Langzeitverhalten der Phononen während der Entmischung untersucht. Der Kristall wurde dazu nach erfolgter Homogenisierung bei 623 K ebenfalls auf 373 K abgeschreckt und die Entmischung über einen Zeitraum von knapp 5 Stunden sequentiell mit Hilfe der gewöhnlichen Spektrometersoftware des IN-12 gemessen. Die Messzeitnormierung erfolgte bei diesen Messungen wie in Kapitel 4.2 beschrieben auf Monitor-Zählraten und entsprach etwa 90 Sekunden pro v-Punkt. Alle Phononenmessungen wurden in der Umgebung des (2 0 0)-Bragg-Reflexes bei Energieaufnahme der Neutronen ($v < 0$) gemessen. Der (2 0 0)-Bragg-Reflex wurde ebenfalls sequentiell mit der Spektrometersoftware des IN-12 gemessen. Die Messzeit pro q-Punkt betrug hier aufgrund der wesentlich höheren Zählraten eines Bragg-Reflexes nur ungefähr 3 Sekunden.

Im ersten Auswertungsschritt wurden die ν-Messpunkte der zeitaufgelösten Phononenmessungen durch die jeweils während der Zyklen am Monitor gezählten Ereignisse dividiert und somit unterschiedliche Neutronenflüsse am Ort der Probe bei verschiedenen Energien korrigiert. Um handhabbare Werte zu erhalten, wurden alle Messpunkte zusätzlich mit einem konstanten Faktor multipliziert, so dass die Zahlenwerte ungefähr den tatsächlich erreichten Zählraten entsprechen. Weiterhin wurden immer 3 Zeitkanäle aufaddiert, um eine bessere Zählstatistik zu erhalten. Die effektive Zeitauflösung dieser Messung entspricht daher 30 Sekunden.

Auch bei den sequentiellen Phononenmessungen wurden immer 3 Spektren zusammengefasst. Da die Zählraten dieser Experimente aufgrund von unterschiedlichen Messzeiten von den zeitaufgelösten Messungen abweichen, wurden diese ebenfalls mit einem konstanten Faktor c multipliziert, um sie einfacher mit den zeitaufgelösten Spektren vergleichen zu können. Dieser Faktor wurde aus dem durchschnittlichen Messzeitverhältnis von zeitaufgelösten Messungen und sequentiellen Messungen ermittelt und ergab sich zu $c = 1.11$. Als Zeitnullpunkt wurde bei allen Messungen der Beginn des Abkühlvorganges festgelegt. Die Binodale ist während des Abkühlvorganges nach ca. 5 Sekunden durchlaufen worden, das über dem Fluktuationsbereich liegende Keimbildungsgebiet nach ca. 15 Sekunden. Nach 55 Sekunden wurde die Auslagerungstemperatur von 373 K erreicht und nach 75 Sekunden hatte sich die Temperatur schwingungsfrei stabilisiert. Die im folgenden angegebenen Zeiten beziehen sich immer auf den Mittelpunkt der Zeitspanne, dem ein Zeitkanal entspricht.

Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen. Aufgetragen ist die gezählte (korrigierte) Neutronenanzahl als Funktion der Frequenz. Man erkennt bereits kurz vor dem Erreichen der Endtemperatur bei $t = 45$ s eine relativ breite Intensitätsverteilung. Nimmt man an, dass es sich hierbei um ein einzelnes, aus einer homogenen Zusammensetzung resultierendes Phonon handelt, und nähert den Intensitätsverlauf mit nur einer Lorentz-Kurve an, so ergibt sich das Maximum zu 0.60 THz. Diese Frequenz entspricht einer gegenüber der homogenen Zusammensetzung ($\nu(Ag_{0.45}Na_{0.55}Br) = 0.66$ THz bei 373 K aus der temperaturkorrigierten Funktion von Abbildung 5.6) ins Silber-reiche verschobenen Konzentration und kann auch nicht unter Annahme eines Temperaturgradienten von 250 K durch Korrektur von Gleichung 5.17. erklärt werden. Das Vorhandensein einer einzelnen homogenen Phase zu diesem Zeitpunkt kann damit ausgeschlossen werden. Ein Fit mit 3 Komponenten (gestrichelte Linie), von denen zwei bei der in Kapitel 5.3 ermittelten Endposition der Produktphasen von 0.51 THz und 0.84 THz liegen und eine bei der erwarteten Frequenz der Mutterphase von 0.66 THz mit Halbwertsbreiten aus den statischen Messungen, war ebenfalls nicht möglich. Eine Freigabe der Halbwertsbreiten im Fit-Programm führte zu physikalisch unsinnigen Werten. Es ist von daher anzunehmen, dass sich das beobachtete Spektrum aus zahlreichen Konzentrationskomponenten zusammensetzt, die alle mit ihrem Intensitätsanteil zum Gesamtspektrum beitragen. Ein derartiges Verhalten würde

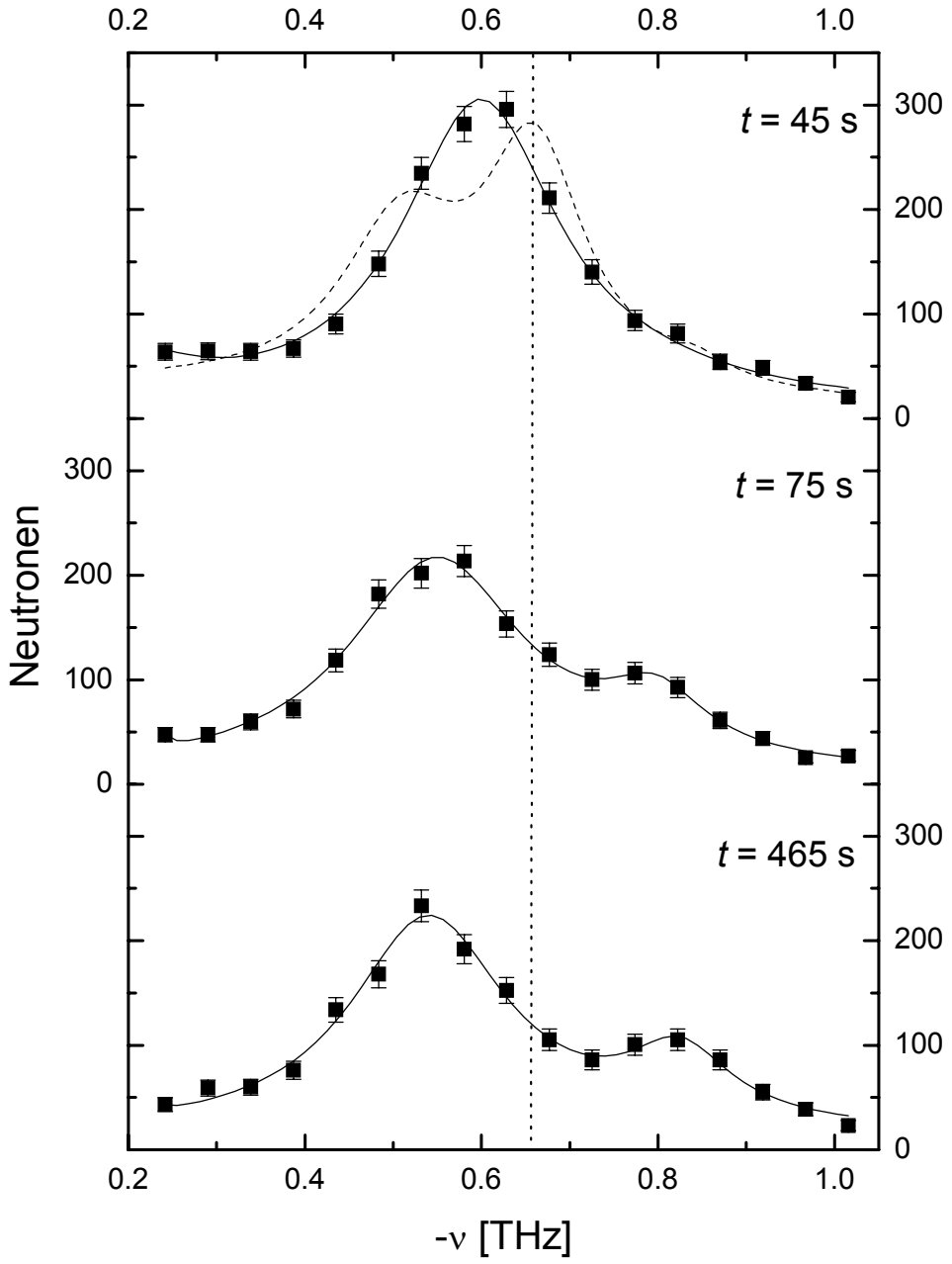

Abbildung 5.10: Die zeitliche Entwicklung des TA [0 0.2 0.2] Phonons während der Entmischung bei 373 K im $Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$. Die gepunktete vertikale Linie zeigt die erwartete Frequenz der homogenen Mutterphase. Die gestrichelte Linie bei t = 45 s ist ein Fit mit 3 Lorentz-Kurven (s. Text)

man bei einem Mechanismus erwarten, bei dem mit der Zeit Konzentrationsfluktuationen anwachsen. Das Maximum bei 0.60 THz wird in diesem Fall beobachtet, da die entsprechenden Intensitätsanteile mit dem reziproken Frequenzquadrat gewichtet werden und somit Silber-reiche Konzentrationsanteile mehr zum Gesamtspektrum beitragen als Natrium-reiche.

Nach 75 Sekunden sind bereits zwei deutlich getrennte Intensitätsmaxima sichtbar, die sich in den folgenden 390 Sekunden nur noch wenig verschieben. Zu diesem

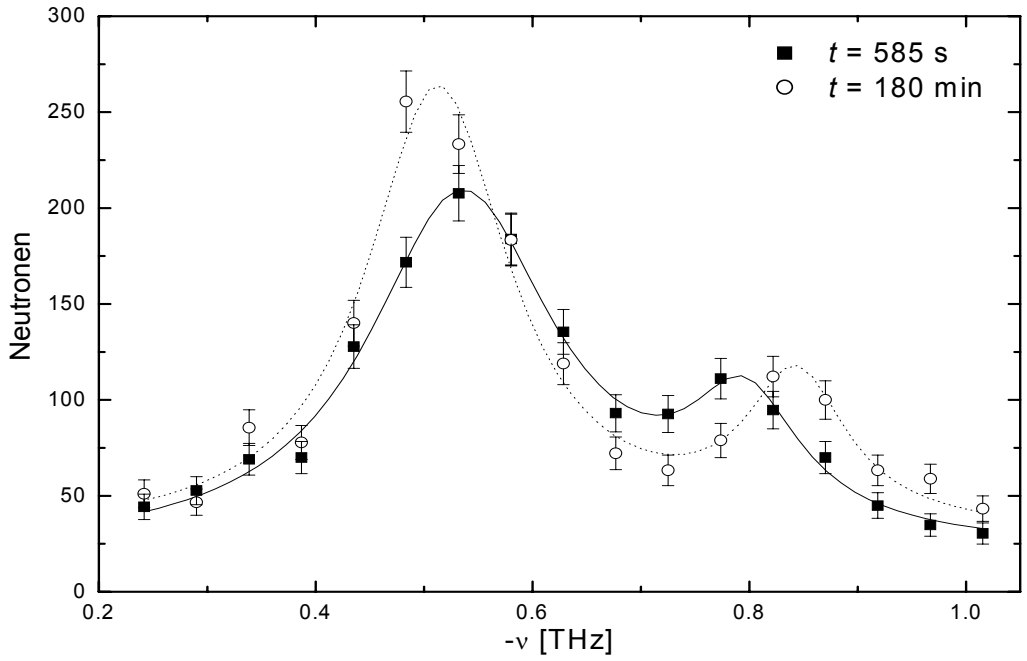

Abbildung 5.11: Langzeitentwicklung des TA [0 0.2 0.2]-Phonons im $Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$ während der Entmischung bei 373 K.

Zeitpunkt muss daher schon eine deutliche Konzentrationstrennung stattgefunden haben, bei der sich zwei unterschiedliche Konzentrationsschwerpunkte ausgebildet haben. Die Spektren nach 75 und 465 Sekunden lassen sich durch jeweils zwei Lorentz-Kurven mit den Maxima bei $\nu_1 = 0.55$ THz und $\nu_2 = 0.80$ THz bzw. $\nu_1 = 0.54$ THz und $\nu_2 = 0.82$ THz beschreiben. Die kleinere Frequenz entspricht dabei jeweils der entstehenden Silber-reichen Produktphase, die größere der Natrium-reichen Produktphase. Da die Aufspaltung der beiden Intensitätsmaxima mit der Zeit zunimmt, verschieben sich die mittleren Konzentrationen der beiden Produktphasen in Richtung der Binodalen. Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich des Phononenspektrums aus dem letzten Entmischungs-Zeitkanal der zeitaufgelösten Messungen mit einem Spektrum nach 3 Stunden aus den sequentiellen Langzeitmessungen. Man erkennt, dass sich die Phononen immer noch leicht verschieben und ihre Maxima nach 3 Stunden 0.51 THz und 0.84 THz erreichen, wobei die Kinetik jetzt deutlich langsamer abläuft, als in den frühen Stadien der Entmischung. Die Halbwertsbreite des Phonons der Silber-reichen Phase[7], nimmt von 0.20 THz auf 0.16 THz ab, was jedoch gegenüber der Geräteauflösung von 0.14 THz immer noch einer leichten Verbreiterung entspricht[8]. Die Verbreiterung kann dabei aus mit der Zeit abnehmenden Konzentrationsgradienten oder anharmonischen Effekten resultieren, was anhand der Daten nicht eindeutig entschieden werden kann.

[7] Die Zählstatistik des Natrium-reichen Phonons bei höheren Frequenzen ist für eine aussagekräftige Halbwertsbreitenanalyse zu gering.
[8] Da sich der Peak nur minimal verschiebt, bleibt die Geräteauflösung in guter Näherung konstant.

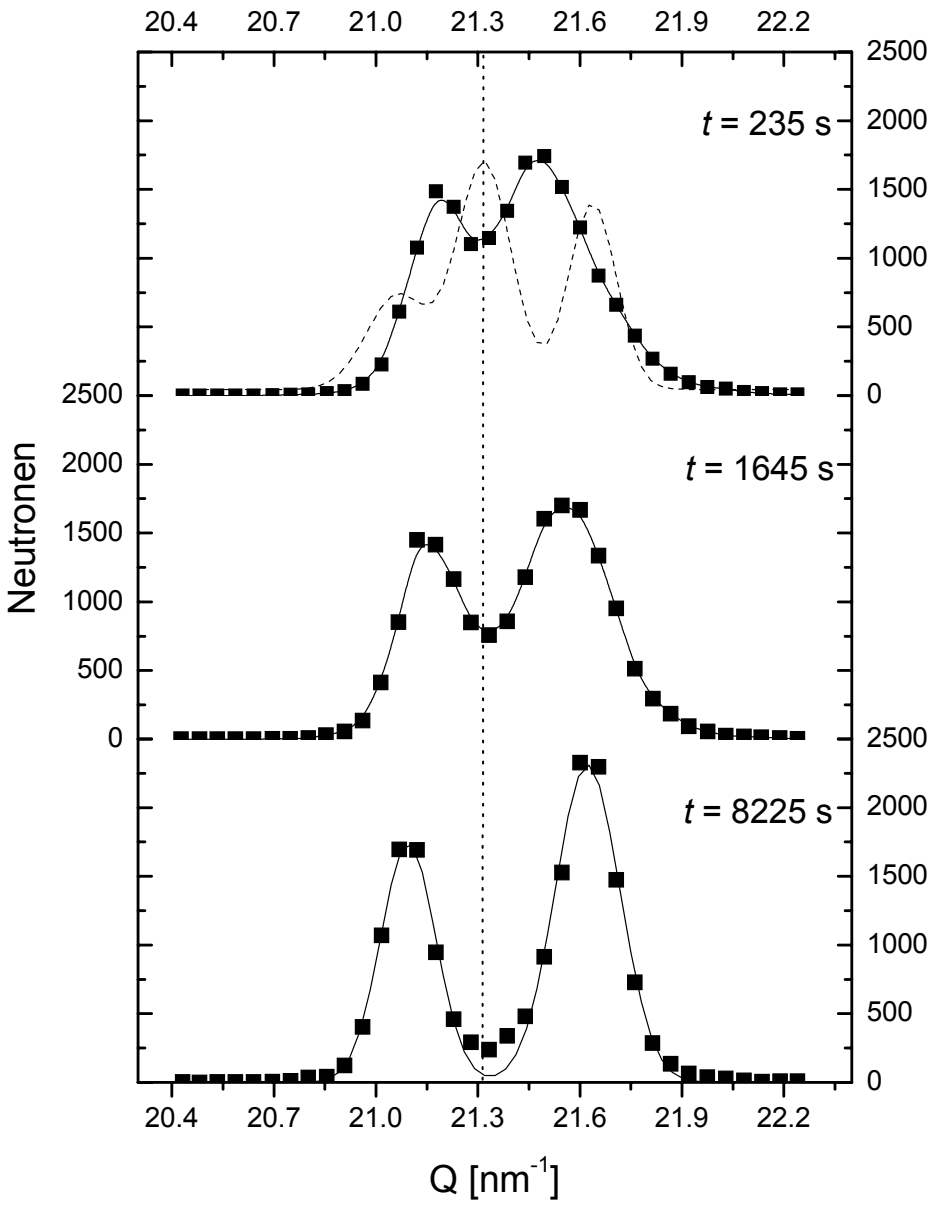

Abbildung 5.12: Der (2 0 0)-Bragg-Reflex während der Entmischung bei 373 K. Die gepunktete vertikale Linie zeigt die nach der Regel von Vegard bei 373 K erwartete Gitterkonstante für $Ag_{0.45}Na_{0.55}Br$.

Die Zeitentwicklung der Phononenspektren zeigt, dass der wesentliche Anteil der Entmischung bereits nach einigen 100 Sekunden vollendet ist. Abbildung 5.12 stellt diesem Ergebnis die zeitliche Entwicklung der (2 0 0)-Bragg-Reflexe gegenüber. Die durchgezogenen Verbindungslinien der Diffraktogramme nach 235 und 1645 Sekunden entsprechenden dabei keiner bestimmten Kurvenform („Spline“), wohingegen die Linie nach 8225 Sekunden durch zwei Gauss-Kurven dargestellt wird. Nach dem Abschrecken von 623 K auf 373 K geht der Reflex der homogenen Phase sehr schnell in eine breite Gitterkonstantenverteilung über, deren Schwerpunkt ungefähr der homogenen Gitterkonstante (gepunktete Linie) nach der

Regel von Vegard bei 373 K entspricht. Eine Anpassung der Daten mit 3 Gauss-Kurven bei konstanten Positionen, von denen zwei den nach der Regel von Vegard aus den Konzentrationen der kohärenten Binodale berechneten Positionen der Produktphasen und eine der Position der homogenen Mutterphase entspricht, mit Halbwertsbreiten aus den Endzuständen schlug dabei fehl (gestrichelte Linie). Auch die Freigabe der Halbwertsbreiten bei der Anpassung konnte die Daten nicht reproduzieren. Die Anpassung mit zwei Gauss-Kurven, deren Maxima sich im Laufe der Zeit weiter aufspalten und deren Halbwertsbreite freigegeben ist, funktioniert in den frühen Stadien scheinbar, reproduziert aber die Daten zu den späteren Zeiten, bei denen die Peaks weiter auseinander liegen und die Qualität der Anpassung beurteilt werden kann, nicht: Es bleibt zwischen den beiden Maxima Intensität übrig, die durch die Anpassung nicht erfasst wird (s. auch Zeitschritt nach 8225 Sekunden). Es scheint sich daher offenbar um eine Gitterkonstantenverteilung zu handeln, die zunächst keiner Phase eindeutig zugeordnet werden kann und sich im Laufe der Zeit zu Gunsten der Gitterparameter der Produktphasen auflöst. Interessanter Weise zeigen die Bragg-Reflexe dabei ein ganz anderes zeitliches Verhalten als die Phononen: Die allmähliche Auflösung wird nach ungefähr 1500 Sekunden deutlich sichtbar und ist auch nach über 8000 Sekunden noch nicht beendet. Das Diffraktogramm nach 8225 Sekunden, bei dem die Intensitätsmaxima mit jeweils einer Gauss-Kurve angepasst wurden, zeigt immer noch etwas Intensität zwischen den Reflexen; die Gitterrelaxation ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht beendet. Auch die Positionen Q = 21.091 nm^{-1} und Q = 21.622 nm^{-1} entsprechen dabei noch nicht den Gleichgewichtspositionen. Der Bragg-Reflex relaxiert also anders als das Phonon auf einer Zeitskala von mehreren 1000 Sekunden.

Um das unterschiedliche Verhalten von Bragg-Reflexen und Phononen genauer zu untersuchen, wurde die Korrelation

$$K(t) = \frac{\int I(x,t) \cdot I(x,0)\, dx}{\int I(x,0)^2\, dx} \tag{5.19}$$

aus den jeweiligen Spektren berechnet, wobei x die entsprechende Laufvariable der Spektren ist (ν bei den Phononenspektren, Q bei den Diffraktogrammen). Die Funktion $K(t)$ liefert den Überlapp des Spektrums zum Zeitpunkt t mit dem zum Zeitpunkt 0 und stellt ein Maß für das Fortschreiten der Entmischung dar. Vorraussetzung für diese Vergleichsmethode ist, dass die Messdaten der entstehenden Produktphasen über den gesamten Beobachtungszeitraum einen Überlapp mit dem Referenzspektrum aufweisen, da ansonsten Veränderungen nicht mehr erfasst würden. Ebenfalls dürfen die Absolutwerte von $K(t)$ zwischen Phonon und Bragg-Reflexen nicht verglichen werden, da sich diese Werte durch die unterschiedliche Natur der Spektren unterscheiden. Die Korrelationsfunktion liefert jedoch Informationen darüber, wie stark sich die Messdaten von Zeitschritt zu Zeitschritt verändern. Da sowohl Bragg-

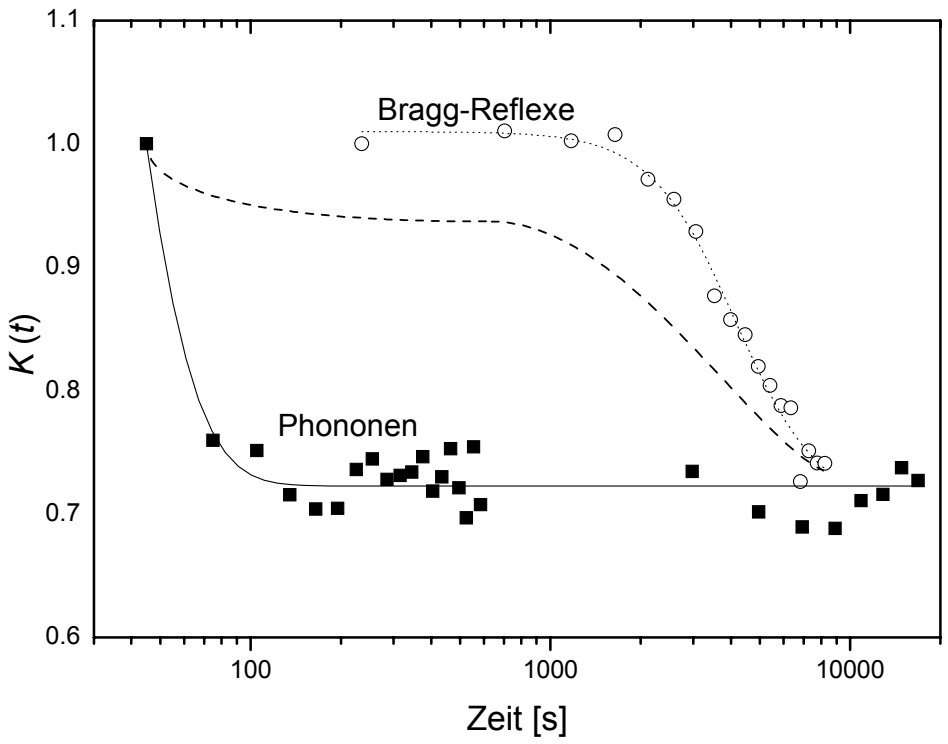

Abbildung 5.13: Korrelationsfunktion (s. Text) als Funktion der Zeit.

Reflex als auch Phonon zusätzlich zum Entmischungsvorgang durch die Änderung der Temperatur beim Abschrecken in ihrer Position verschoben werden, wurde als Referenzspektrum nicht das Spektrum zum Zeitpunkt 0 eingesetzt, sondern im Falle der Bragg-Reflexe das erste Diffraktogramm nach dem Erreichen der Auslagerungstemperatur (t = 235 s) und im Falle der Phononen der zweite Zeitkanal (t = 45 s). Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der Korrelation $K(t)$ als Funktion der Zeit. Die Funktion fällt dabei für die Phononenmessungen (durchgezogene Linie) zunächst steil ab und bleibt danach weitgehend konstant. Dies entspricht der Feststellung, das bereits nach einigen 100 Sekunden deutlich zwei Phononen trennbar sind, die sich zu späteren Zeiten kaum noch ändern. $K(t)$ für die Bragg-Reflexe verharrt zunächst in einem Plateau, das der breiten Intensitätsverteilung bei konstanter mittlerer Gitterkonstante zu Beginn der Entmischung entspricht. Der Wert der Korrelation liegt dabei in der Nähe von 1, da als Referenzdiffraktogramm ein Spektrum gewählt wurde, bei dem der Bragg-Reflex der homogenen Phase bereits in eine breite Gitterkonstantenverteilung übergegangen ist. Würde man statt dessen den scharfen homogenen Reflex bei 373 K als Referenz verwenden, ergäbe sich zu Begin ein weiterer Abfall von $K(t)$, der dem Übergang in die breite Gitterkonstantenverteilung einspricht. Der in diesem Fall erwartete Verlauf von $K(t)$ ist aus Pulvermessungen [24] sowie Messungen an weiteren Einkristallen bekannt und als gestrichelte Linie skizziert. Nach etwa 1500 Sekunden beginnt langsam die Aufteilung dieser Gitterkonstantenverteilung zu zwei trennbaren Bragg-Reflexen, was

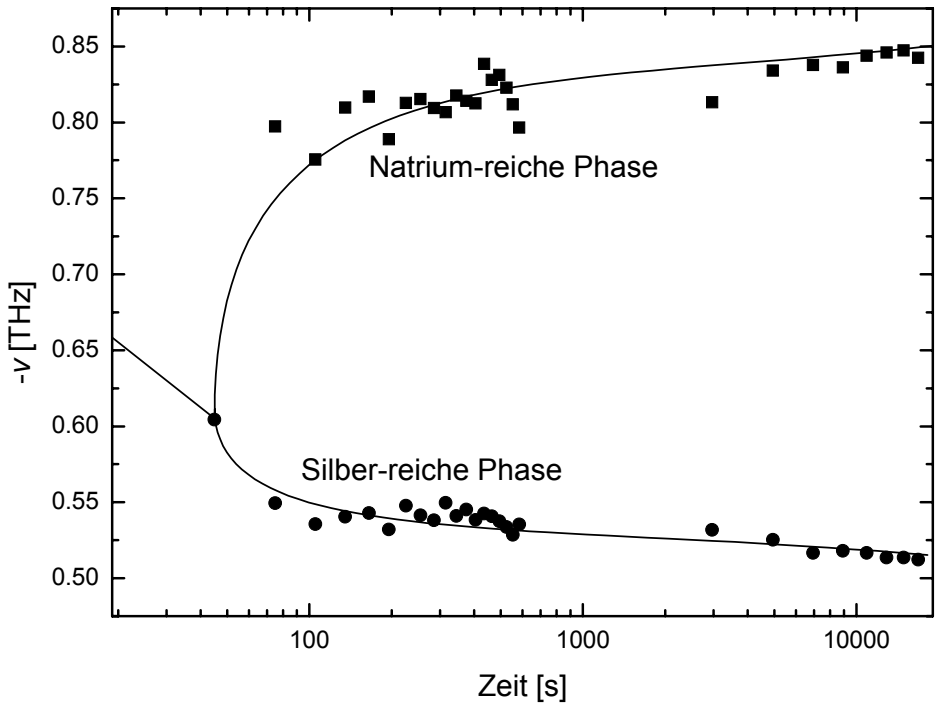

Abbildung 5.14: Die Frequenz der TA [0 0.2 0.2]-Phononen während der Entmischung bei 373 K.

sich in einem Abfall der Korrelation zu tieferen Werten bemerkbar macht. Abbildung 5.13 verdeutlicht noch einmal den Unterschied im Verhalten von Bragg-Reflexen und Phononen. Während die Phononen den Endzustand nach einigen 100 Sekunden erreichen, verändert sich der Bragg-Reflex immer noch nach einigen 1000 Sekunden. Die Phononen, deren Frequenz im wesentlichen durch die Wechselwirkung der Atome mit ihrer Umgebung gegeben sind, beschreiben dabei den Verlauf der chemischen Entmischung. Die Bragg-Reflexe hingegen zeigen die Relaxation des Kristallgitters. Die Entmischung bei 373 K findet demnach zunächst bei konstantem mittleren Gitterparameter statt und ist nach einigen 100 Sekunden weitgehend vollendet. In einer zweiten Phase relaxiert das Kristallgitter auf einer Zeitskala von mehreren 1000 Sekunden. Die Korrelationsfunktion $K(t)$ liefert zwar einen guten Überblick über die auftretenden Zeitskalen, beschreibt die Daten jedoch wenig detailreich. So werden kleinere Frequenzänderungen an den Phononen zum Ende der Entmischung durch diese Beschreibung nicht mehr erfasst. Um die Daten genauer auszuwerten, wurden alle Phononenmessungen mit Lorentz-Kurven angepasst und die Position der Peaks gegen die Zeit aufgetragen (s. Abbildung 5.14). Es bilden sich bereits nach etwa 75 Sekunden zwei deutlich getrennte Intensitätsmaxima, die durch Lorentz-Kurven bei 0.55 THz und 0.80 THz beschrieben werden können. Die Frequenzen trennen sich ab diesem Punkt deutlich langsamer und gehen ab etwa 500 Sekunden endgültig in eine sehr langsame Kinetik über. Die Peakmaxima der angepassten Lorentz-Kurven lassen sich mit Hilfe der Frequenz/Konzentrations-Funktion (Abbildung 5.6) in Konzentrationen

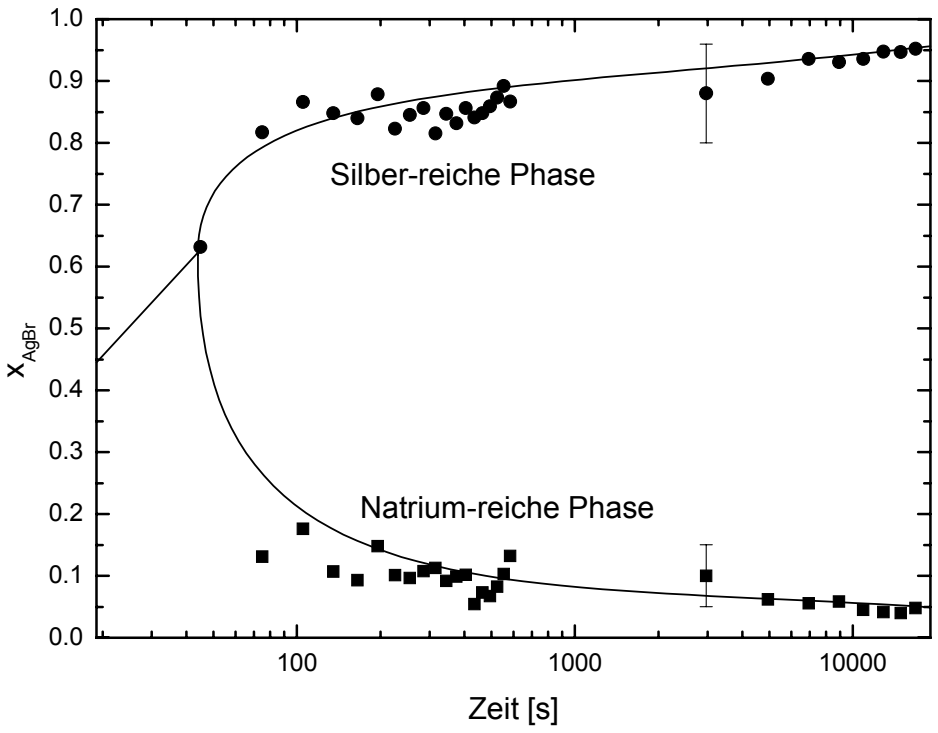

Abbildung 5.15: Mittlere Konzentration der Produktphasen als Funktion der Zeit bei 373 K. Die Fehler wurden anhand des Kurvenverlaufs der Frequenz/Konzentrationskurve abgeschätzt.

übersetzen. Dazu wurden die Messpunkte der Frequenz/Konzentrations-Auftragung mit Hilfe von Gleichung 5.17 auf 373 K korrigiert und mit Hilfe der Modellgleichung 5.14 neu angepasst. Die Frequenzen der Intensitätsmaxima wurden unter Annahme einer linearen Dispersionssteigung auf [0.2 0 0] umgerechnet und mit Hilfe der Frequenz/Konzentrations-Funktion übersetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 gezeigt, wobei die Konzentration, die dem Peakmaximum entspricht, als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Aus dem Diagramm kann man entnehmen, das die schnelle Konzentrationsaufspaltung vonstatten geht, bis eine Zusammensetzung der Produktphasen ungefähr $x_{AgBr} = 0.13$ und $x_{AgBr} = 0.85$ erreicht hat. Danach nähern sich die Konzentrationen wesentlich langsamer der Binodalkonzentration an, wobei aufgrund des großen Fehlers durch die Übersetzung von Frequenzen zu Konzentrationen nicht eindeutig entschieden werden kann, ob die erreichten Werte der kohärenten oder inkohärenten Binodale aus Kapitel 5.1 entsprechen.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse im Fluktuationsgebiet wie folgt interpretieren: Die Entmischung beginnt mit dem sehr schnelle Anwachsen von Konzentrationsfluktuationen. Bereits nach knapp 100 Sekunden haben sich zwei chemisch getrennte Phasen formiert, die allerdings noch nicht exakt den Binodalkonzentrationen entsprechen und entweder durch Konzentrationsgradienten oder anharmonische Effekte beeinflusst werden. Die Entmischung erfolgt dabei bei konstantem mittleren Gitterparameter der ursprünglich homogenen Phasen. Da

dieser Gitterparameter für die Silber-reiche Produktphase zu groß und für die Natrium-reiche Phase zu klein ist, entstehen Spannungen, die zu einer breiten Gitterkonstantenverteilung führen. Die chemische Entmischung kann dabei fortschreiten, bis die Produktphasen eine Zusammensetzung von $x_{AgBr} = 0.13$ und $x_{AgBr} = 0.85$ besitzen und wird dann offensichtlich durch die zu groß werdenden Spannungen angehalten oder zumindest deutlich verlangsamt. Zum gleichen Zeitpunkt beginnt das Kristallgitter langsam zu relaxieren und es stellen sich nach und nach die Gitterkonstanten der Produktphasen ein. Da dies mit einem Abbau an Verspannungen verbunden ist, kann auch die chemische Entmischung Hand in Hand mit der Gitterrelaxation fortschreiten, bis die Binodalkonzentration erreicht ist.

Die Daten zeigen hervorragende Übereinstimmung mit den in Kapitel 3 beschriebenen Pulverexperimenten am AgBr-NaBr. Die Phononenmessungen beschreiben dabei in etwa die gleiche Zeitskala, wie die dort gezeigten Kleinwinkelstreuexperimente. Die schnelle Konzentrationstrennung zu Begin der Entmischung machte sich dort in einem rapiden Anstieg der integralen Intensität (Abbildung 3.5 unten) bemerkbar, die sich anschließende langsamere Frequenzaufspaltung der Phononen in dem hinterher registrierten allmählichen Anstieg. Der nach den Pulverdaten gegebene Interpretationsvorschlag kann daher bestätigt werden. Auch ist das vorgestellte Entmischungsbild konsistent mit Messungen an ähnlichen Systemen wie AgCl-NaCl. Dort wurde ebenfalls eine sehr schnelle chemische Entmischung beobachtet [36][35], jedoch erfolgt die Relaxation des Gitters gegenüber dem AgBr-NaBr-System auf noch einmal deutlich größeren Zeitskalen. Dies ist dadurch erklärbar, dass der Gitterkonstantenunterschied der reinen Phasen im AgCl-NaCl deutlich geringer ist, und damit eine kleinere treibende Kraft für Gitterrelaxation vorherrscht.

Die Konsistenz der gegebenen Interpretation lässt sich auch mit den in Kapitel 5.1 gewonnen Erkenntnissen über die Bragg-Reflexe überprüfen. Dort wurde festgestellt, dass Gitterverspannungen durch Mörsern der Probe abgebaut werden können. Beobachtet man den Verlauf der Bragg-Reflexe während der Entmischung mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie, so muss sich die Gitterrelaxation von der homogenen Gitterkonstante zu den Gitterkonstanten der beiden Produktphasen durch Mörsern der Probe deutlich beschleunigen lassen. Der zeitbestimmende Faktor ist in diesem Fall nicht mehr die Gitterrelaxation, sondern die chemische Phasentrennung. Das Experiment wurde an einer Pulverprobe mit der Zusammensetzung $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ durchgeführt. Die Probe wurde bei 1000 K zusammengeschmolzen und anschließend auf Korngrößen < 20 µm gemörsert. Nach dem Einbau in das Röntgen-Diffraktometer wurde sie bei 623 K solange homogenisiert, bis nur noch ein einzelner Bragg-Reflex erkennbar war. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Relaxation der Bragg-Reflexe bis zur kohärenten Binodale dauert bei dieser Temperatur mehrere Wochen. Nach einer Entmischungszeit von 12000 Sekunden wurde über 300 Sekunden ein Diffraktogramm gemessen. Anschließend wurde die Probe aus dem Diffraktometer ausgebaut, 5 Minuten in einem

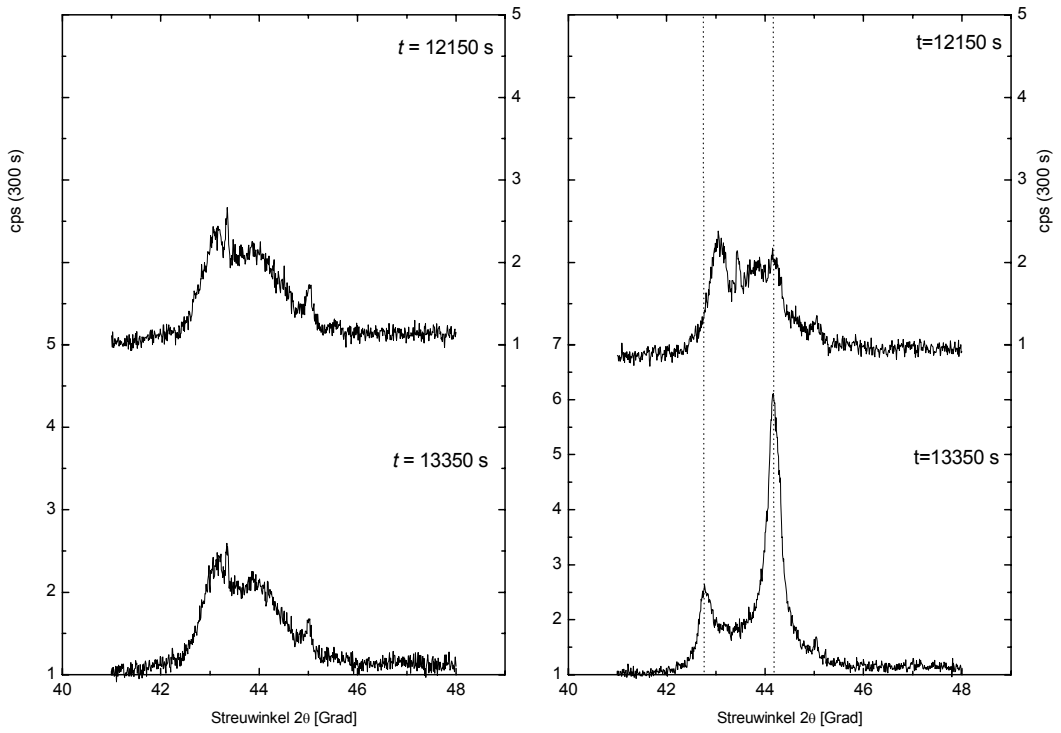

Abbildung 5.16: (2 2 0)-Reflex von $Ag_{0.5}Na_{0.5}Br$ während der Entmischung bei Raumtemperatur, gemessen mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Links: Entmischung ohne Mörsern. Rechts: Die Probe wurde während der Entmischung gemörsert.

Achatmörser gemörsert und für eine erneute Messung wieder eingebaut. Das zweite gemessene Diffraktogramm fand 13350 Sekunden nach dem Abschrecken statt. In einer Referenzmessung wurde eine zweite Probe direkt nach 12150 und 13350 Sekunden gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5.16 abgebildet. Dabei sind die gezählten Röntgenquanten pro Sekunde gegen den Streuwinkel 2θ aufgetragen. Die beiden Diffraktogramme auf der linken Seite zeigen die unbehandelte Probe, die im Zeitbereich zwischen 12150 und 13350 Sekunden keine erkennbare Veränderung zeigt. Die Messdaten auf der rechten Seite gehören zu der Probe, die gemörsert wurde. Man erkennt dabei ein deutlich weiter fortgeschrittenes Stadium als bei der unbehandelten Probe. Es haben sich bereits zwei trennbare Reflexe gebildet, die etwas außerhalb der Gitterkonstantenverteilung am Anfang liegen. Aus den Messungen in Kapitel 5.1 ist dabei bekannt, dass die Veränderungen direkt auf das Mörsern und nicht auf den Ausbauvorgang der Probe zurückzuführen sind. Die Messungen zeigen, dass die Interpretation der Messdaten im Fluktuationsgebiet korrekt ist und bestätigen zugleich erneut die in Kapitel 5.1 getroffene Annahme, dass der Mörservorgang Spannungen abbaut.

5.5 Kinetische Experimente im Keimbildungsbereich

Die Messungen zur Untersuchung der Entmischungskinetik im Keimbildungsgebiet wurden analog zu denen im Fluktuationsgebiet an Kristall 3 ($Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$) durchgeführt, d.h. es wurde wieder die zeitliche Entwicklung eines transversal akustischen Phonons mit den Bragg-Reflexen verglichen. Als Homogenisierungstemperatur wurde wieder 623 K gewählt, die Entmischung fand diesmal jedoch bei 473 K statt. Das Phonon wurde mit Hilfe der in Kapitel 4.3 beschriebenen Zeitauflösungselektronik aufgenommen und der Bragg-Reflex sequentiell mit der Spektrometersoftware des IN-12 untersucht. Die Zeitauflösungsparameter wurden dabei der bei dieser Temperatur langsamer erwarteten Entmischungskinetik angepasst. Als Gesamtdauer der Periode wurden 10000 Sekunden eingestellt, wovon 9200 Sekunden auf das Abkühlen und Entmischen entfielen und 800 Sekunden für die Homogenisierung. An der Zählkarte wurden 980 Zeitkanäle à 10 Sekunden programmiert und somit ein Zeitraum von 9800 Sekunden abgedeckt. Die restlichen 200 Sekunden wurden wie bei den Messungen im Fluktuationsgebiet zum Positionieren des Spektrometers freigehalten. Die Messung des Phonons erfolgte als Energie-Scan bei [0.35 0 0] mit 25 ν-Messpunkten bei jeweils einem Zyklus, so dass die Gesamtmesszeit des zeitaufgelösten Phonons 2.9 Tage betrug. Da bereits in den letzten Zeitkanälen der Entmischung keine Veränderung mehr im Phonon vorgefunden wurde, ist in diesem Fall auf eine sequentielle Langzeit-Phononenmessung verzichtet worden. Der (2 0 0)-Bragg-Reflex wurde sequentiell während der Entmischung über insgesamt 9800 Sekunden gemessen. Die Messzeit eines Q-Messpunktes wurde über den Monitor-Zähler festgelegt und lag bei etwa 2.5 Sekunden. Da die Kühlleistung des Ofens im Bereich zwischen 473 K und 623 K wesentlich höher als zwischen 473 K und 373 K ist und zugleich ein geringerer Temperatursprung ausgeführt worden ist, wurde die Endtemperatur bei diesen Messungen bereits nach 15 Sekunden Kühlzeit erreicht. Nach ca. 30 Sekunden hatte sich die Temperatur schwingungsfrei stabilisiert.

Bei der Auswertung wurden die ν-Messpunkte der Phononenspektren genauso wie bei den Messungen im Fluktuationsgebiet jeweils durch den zeitintegralen Monitorwert geteilt, um den unterschiedlichen Neutronenfluss am Ort der Probe bei verschiedenen ν–Werten zu korrigieren und anschließend mit einer Konstanten multipliziert, um wieder handhabbare Werte zu bekommen. Hinterher wurden immer jeweils 24 Zeitkanäle aufsummiert, so dass eine effektive Zeitauflösung von 240 Sekunden benutzt wurde. Die im folgenden angegebenen Zeiten sind wieder relativ zum Beginn des Abkühlens (s. Kapitel 5.4), wobei jeweils der Mittelpunkt einer Zeitspanne angegeben wird.

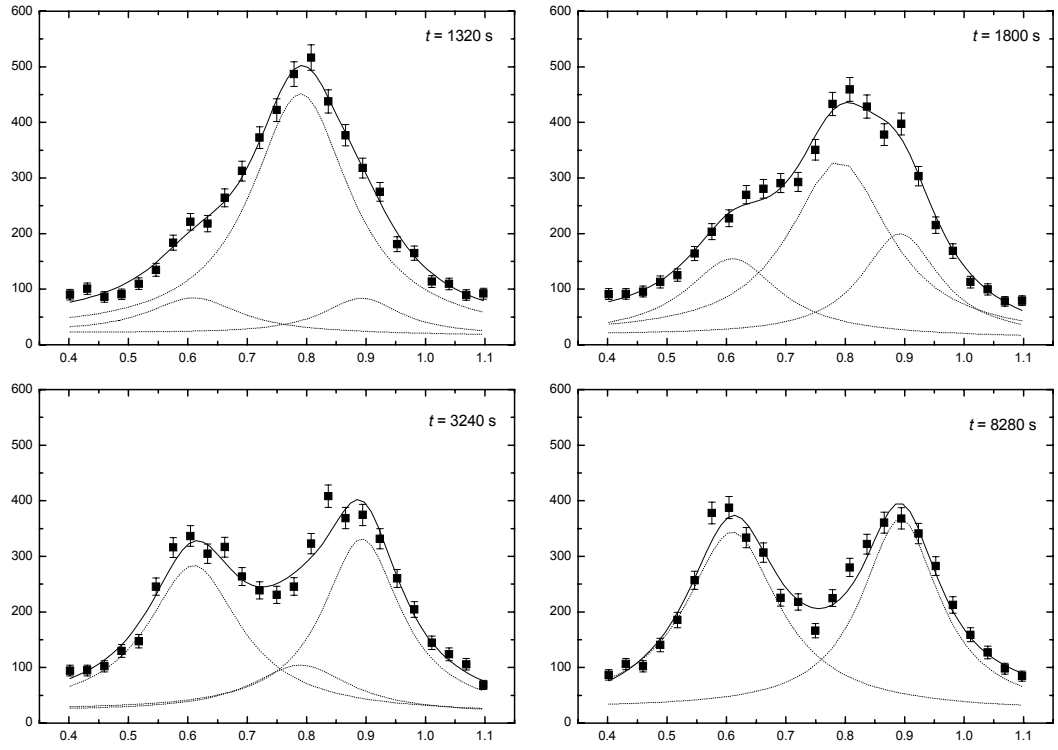

Abbildung 5.17: Die zeitliche Entwicklung des TA [0.35 0 0]-Phonons während der Entmischung bei 473 K im $Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$

Die zeitliche Entwicklung des Phonons während der Entmischung ist in Abbildung 5.17 abgebildet. Gezeigt ist das TA [0.35 0 0]-Phonon nach 1350, 1800, 3240 und 8040 Sekunden. Zunächst einmal ist ein deutlicher Unterschied in der Zeitskala, auf der die chemische Entmischung stattfindet, gegenüber der Messung bei 373 K zu erkennen. Wo bei 373 K der Großteil der chemischen Entmischung schon nach etwa 100 Sekunden vollendet ist und sich auf längeren Zeitskalen eine langsamere Kinetik anschließt, scheint bei 473 K eine kontinuierliche Veränderung der Intensitätsverhältnisse auf einer Zeitskala von mehreren 1000 Sekunden stattzufinden.

Eine genaue Analyse der Kurvenform ist bei den beobachteten Zählraten schwierig, zumal die ermittelten Maxima bei einem Wellenvektor von [0.35 0 0] keine Übersetzung zu Konzentrationen erlauben, da der Dispersions-Ast hier schon zu stark vom linearen Verhalten abweicht. Es wurde versucht, die gemessenen Spektren mit Hilfe eines Keimbildungsmodells zu beschreiben, bei dem eine Mutterphase mit zeitlich konstanter Zusammensetzung, Keime der beiden Produktphasen mit ebenfalls konstanter Zusammensetzung (nahe der Binodalkonzentration) bildet. Da die Frequenz der Phononen im wesentlichen durch die lokale Zusammensetzung dieser Keime gegeben ist, sind bei einem solchen Mechanismus zwei entstehende Phononen und ein abnehmendes Phonon bei jeweils konstanter Position zu beobachten. Es wurde daher versucht, die Spektren

mit drei Lorentz-Kurven bei den konstanten Positionen 0.79 THz sowie 0.61 THz und 0.89 THz anzupassen (Abbildung 5.17). Um den Parametersatz des Fits zu verringern, wurde dabei für die einzelnen Peaks eine konstante Halbwertsbreite von 0.20 THz für die Mutterphase und 0.19 THz und 0.16 THz für die beiden Produktphasen festgelegt, was vor allem für die homogene Phase einer deutlichen Verbreiterung gegenüber der Geräteauflösung entspricht, jedoch dadurch begründbar ist, dass stark gestörte Systeme in der Regel eine größere Anharmonizität als Systeme im Gleichgewicht aufweisen und Keime in der Regel eine Verarmungszone mit einem Konzentrationsgradient besitzen. Die Festlegung der Halbwertsbreiten stellt dabei nur eine Näherung dar und führt zu späten Entmischungszeiten zu leichten Abweichungen (s. Abbildung 5.17, rechts unten) von der tatsächlichen Kurvenform. Eine exakte Analyse der Halbwertsbreiten unter Berücksichtigung der Geräteauflösung ist an dieser Stelle nicht sinnvoll, da einerseits die Qualität der erzeugten Anpassung bei drei Komponenten relativ unempfindlich auf eine gleichzeitige Abänderung von zwei oder mehr Peakbreiten reagiert und andererseits die Dispersions-Äste, deren Steigung bei der Auflösungsberechnung vorgegeben wird, von Produktphasen und Mutterphase bei q = 0.35 schon deutlich vom linearen Verhalten abweichen. Vielmehr stellen die bei der Anpassung vorgegebenen Halbwertsbreiten Erfahrungswerte dar, die aus den gemessenen Spektren entnommen wurden und mit denen sich das Spektrum bestmöglich beschreiben lässt. Der Fit, bei dem nur drei Parameter variiert wurden, beschreibt dabei die Kurvenform im erwarteten Fehlerbereich. Es sei an dieser Stelle jedoch betont, dass die Beschreibung der Kurvenform allein aufgrund des statistischen Fehlers der Phononenmesspunke und dem dichten Zusammenliegen der einzelnen Frequenzen keine eindeutige Interpretation des Entmischungsmechanismus zulässt. So wäre prinzipiell auch eine Beschreibung des Spektrums mit zwei Lorentzkurven innerhalb der Fehlergrenzen möglich, wobei allerdings zusätzlich Halbwertsbreite und Position variiert werden müssten, was der doppelten Anzahl an freien Parametern entspricht. Es soll jedoch im folgenden gezeigt werden, dass der Fit mit drei Lorentz-Kurven über den gesamten Entmischungszeitraum physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert und konsistent mit weiteren Messungen ist.

Zur weiteren Auswertung wurden die im Fit ermittelten (ν-integralen) Intensitäten der einzelnen Phononen durch Gewichtung mit den zugehörigen kohärenten Streulängen und dem reziproken Frequenzquadrat korrigiert.

$$I_{j,korr} = \frac{\nu_j^{\,2}}{\left(x_j \cdot b_{Ag} + (1 - x_j) \cdot b_{Na} + b_{Br}\right)^2} \cdot I_{j,gemessen} \qquad (5.20)$$

Dabei sind b_{Ag}, b_{Na} und b_{Br} die kohärenten Streulängen der einzelnen Elemente (s. Kapitel 5.3). Für die Zusammensetzung x wurde jeweils die nach Abbildung 3.1 erwartete Binodalkonzentration (x = 0.15 und x = 0.81 für die Produktphasen und x = 0.32 für die Mutterphase) eingesetzt. Die so erhaltenen korrigierten Intensitäten sind unter Vernachlässigung von unterschiedlichen Debye-Waller-Faktoren der

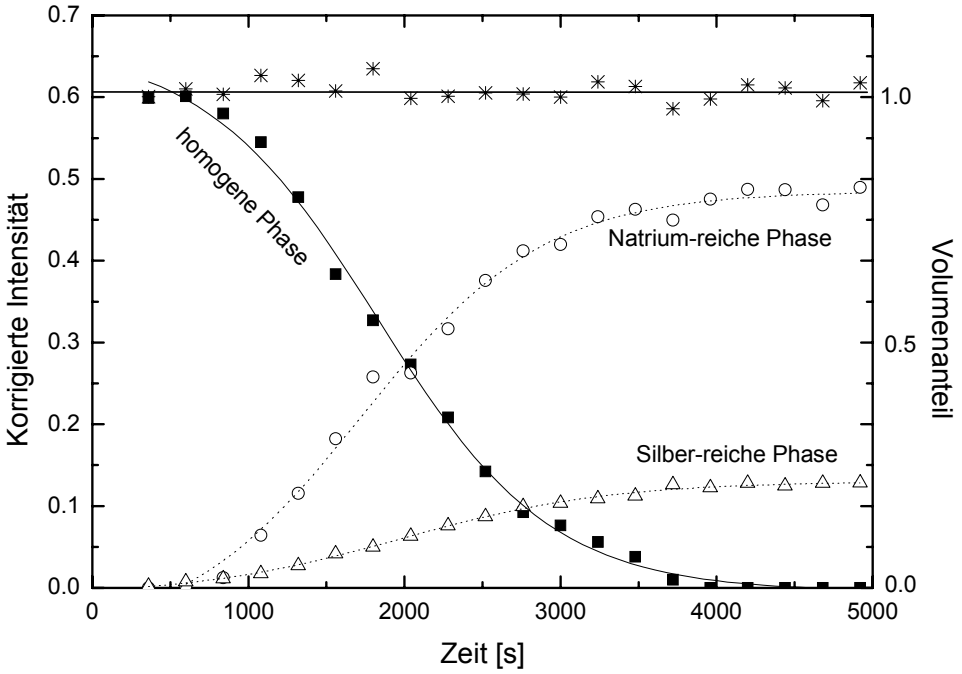

Abbildung 5.18: Die zeitliche Verlauf der korrigierten Intensitäten der TA [0.35 0 0] Phononen während der Entmischung bei 473 K ($Ag_{0.32}Na0._{68}Br$). Die konstanten Werte im oberen Bereich der Auftragung entsprechen der Summe der einzelnen Intensitäten.

einzelnen Phasen proportional zum zugehörigen Streuvolumen. Es muss daher in guter Näherung gelten:

$$I_{1,korr} + I_{2,korr} + I_{Mutterphase,korr} = \text{konst.} \tag{5.21}$$

Die korrigierten Intensitäten sind für alle drei Phasen in Abbildung 5.18 gezeigt (linke Skala). Die durchgezogene Line zeigt dabei die korrigierten Intensitäten der abnehmenden homogenen Phase, die beiden gepunkteten Linien die Intensität der entstehenden Produktphasen. Die Sternpunkte im oberen Bereich der Auftragung zeigen die Summe $I_1+I_2+I_{Mutterphase}$. Ihr innerhalb des Fehlerbereiches konstanter Verlauf bestätigt dabei das verwendete Modell von drei Lorentz-Kurven zum Anpassen der Phononen. Aus den Intensitäten lassen sich die Streuvolumenverhältnisse der einzelnen Phasen nach

$$N_j = \frac{I_{j,korr}}{I_{1,korr} + I_{2,korr} + I_{Mutterphase,korr}} \tag{5.22}$$

berechnen, was der Skala auf der rechten Seite der Auftragung entspricht. Der Entmischungsgrad α, der ein Maß für den Fortschritt der chemischen Entmischung angibt, ergibt sich daraus zu

$$\alpha_{chem} = N_1 + N_2 \,. \tag{5.23}$$

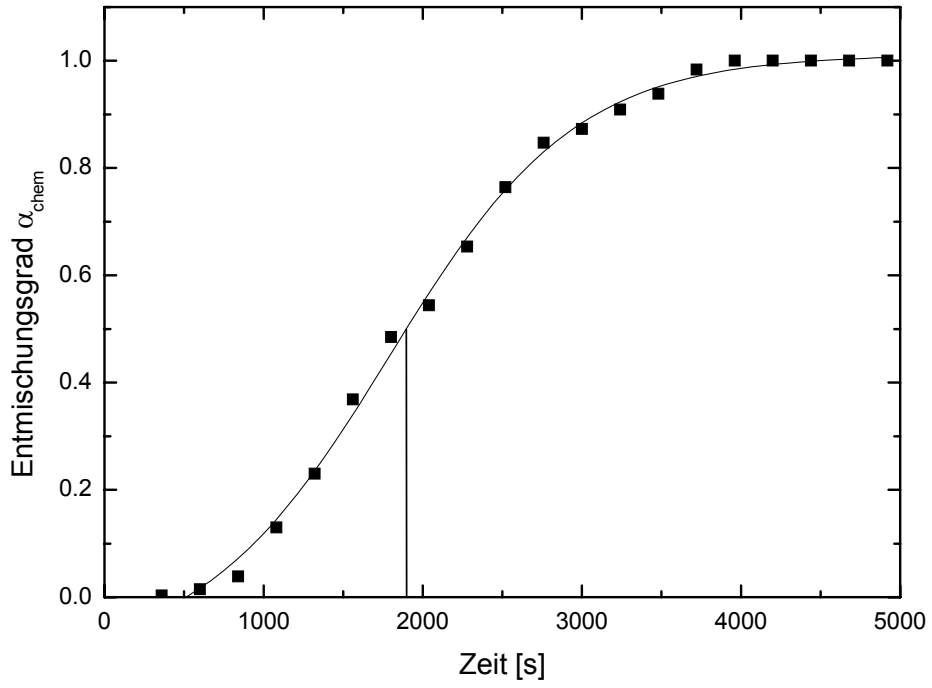

Abbildung 5.19: Chemischer Entmischungsgrad α während der Entmischung bei 473 K ($Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$)

Sein Verlauf ist als Funktion der Entmischungszeit in Abbildung 5.19 abgebildet. Er zeigt, das die chemische Entmischung im wesentlichen nach ca. 4000 Sekunden abgeschlossen ist und danach keine Veränderungen innerhalb der Fehlergrenzen anhand der Phononen messbar sind. Der Fehler der Kurve ist durch die Zählstatistik der Phononen im Anfangs- oder Endbereich der Entmischung am größten, da hier entweder die Phononen der Produktphasen oder das Phonon der ursprünglich homogenen Phase nur sehr kleine Zählraten aufweist. Als charakteristischen Wert lässt sich daher am besten die Zeit für α_{chem} = 0.5 angeben, da an dieser Stelle alle Phononen über ausreichend Intensität verfügen. Aus der Kurve lässt sich $t(\alpha = 0.5)$ zu ungefähr 1900 Sekunden ablesen.

Abbildung 5.20 zeigt die zeitliche Entwicklung des (2 0 0)-Bragg-Reflexes während der Entmischung im Keimbildungsgebiet. Abgebildet sind die gezählten Neutronen als Funktion des Wellenvektorübertrages Q für die Zeiten 1740, 3728 und 8698 Sekunden. Die Diffraktogramme bei 473 K zeigen ebenfalls ein deutlich anderes Verhalten als bei 373 K. Im Gegensatz zu der breiten Gitterkonstantenverteilung bei 373 K beobachtet man drei deutlich trennbare Reflexe, von denen einer an Intensität verliert und zwei an Intensität gewinnen. Die Zeitskala, auf dem die Veränderungen auftreten, erscheint dabei ähnlich wie bei den Phononenmessungen. Die Intensitätsverhältnisse lassen sich durch drei Gauss-Kurven bei zeitlich konstanter Q-Position mit einer Halbwertsbreite von 0.117 nm^{-1} anpassen. Das Zentrum des in der Intensität abnehmenden Reflexes liegt bei 21.157 nm^{-1}, was einer

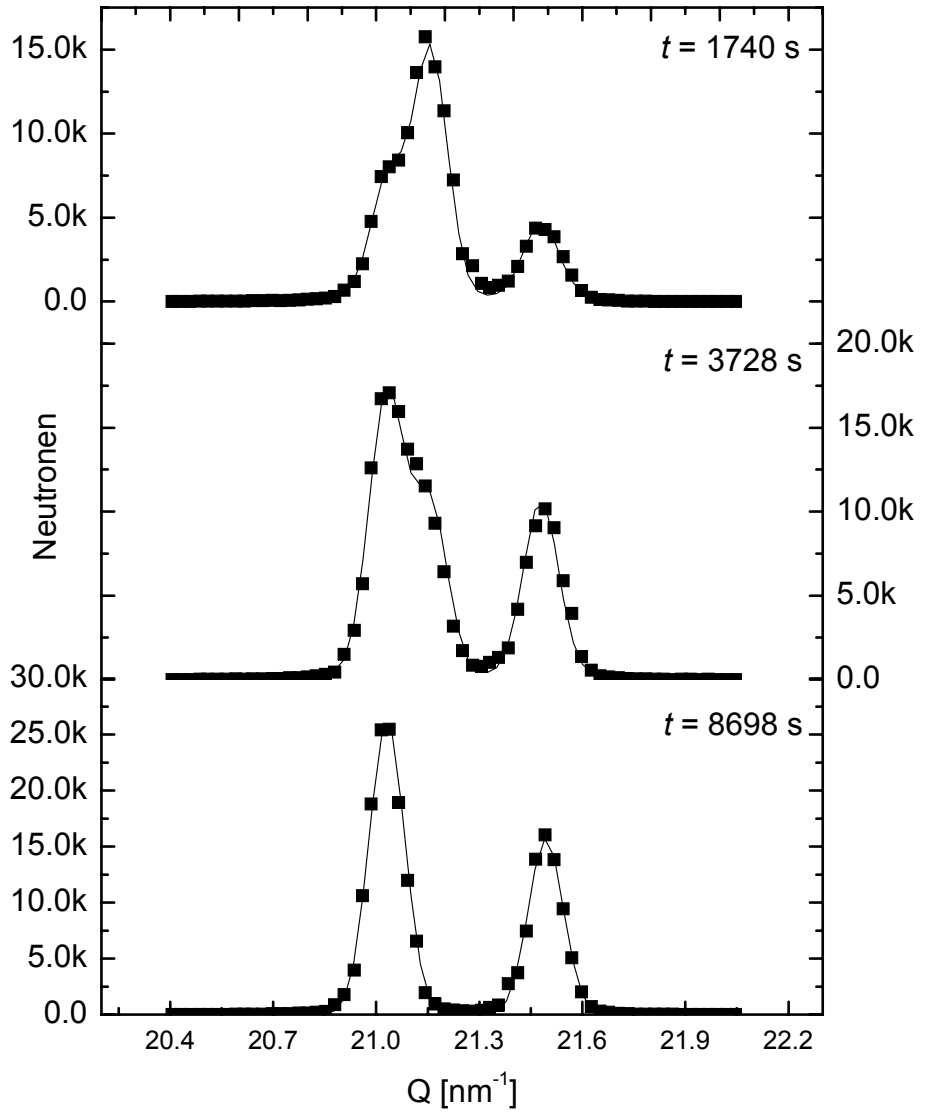

Abbildung 5.20: Zeitliche Entwicklung der (2 0 0)-Bragg-Reflexe während der Entmischung bei 473 K ($Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$).

Gitterkonstante von 593.9 pm entspricht. Nach der Regel von Vegard (Gleichung 3.1) entspricht dies einer Zusammensetzung mit x_{AgBr} = 0.32, was exakt die Konzentration der homogenen Phase bei 623 K ist. Die beiden entstehenden Bragg-Reflexe liegen bei 21.031 nm^{-1} und 21.493 nm^{-1} und entsprechen jeweils einem Gitterparameter von 597.5 pm und 584.7 pm bzw. nach Vegard einer Zusammensetzung von x_{AgBr} = 0.15 und x_{AgBr} = 0.80, was in guter Näherung die Binodalzusammensetzungen sind. Die Mutterphase behält demnach während der gesamten Entmischung den ursprünglichen Gitterparameter und die beiden Produktphasen werden gleich mit den zu den Binodalzusammensetzungen gehörenden Gitterkonstanten gebildet. Die Werte entsprechen der in Kapitel 5.1 diskutierten kohärenten Binodale.

Das Verhalten der Bragg-Reflexe (insbesondere das Auftreten von drei Gitterkonstanten) unterstützt dabei erneut die Interpretation der Phononendaten mit

drei Komponenten. So würde das Vorhandensein von nur zwei Konzentrationsschwerpunkten (Fit der Phononendaten mit zwei Lorentz-Kurven) bei drei spannungsfreien Gitterkonstanten physikalisch keinen Sinn machen. In diesem Fall würde zumindest einer der drei Bragg-Reflexe eine für die zugehörige mittlere Konzentration falsche Gitterkonstante aufweisen, was zum Auftreten von Gitterverspannungen und der aus den Messungen bei 373 K bekannten Gitterkonstantenverteilung führen würde. Eine merkliche Verbreiterung eines der Bragg-Reflexe wurde jedoch nicht beobachtet.

Die Intensitäten der einzelnen Reflexe können dazu genutzt werden, um den Entmischungsgrad α des Gitters zu berechnen und somit einen unmittelbaren Vergleich der Entmischungszeitskalen zwischen Phonon und Bragg-Reflexen durchzuführen. Dazu werden die einzelnen Intensitäten zunächst über ihre unterschiedlichen kohärenten Streulängen nach

$$I_{j,korr} = \frac{I_j}{\left(x_j \cdot b_{Ag} + (1 - x_j) \cdot b_{Na} + b_{Br}\right)^2} \tag{5.24}$$

korrigiert und anschließend der Entmischungsgrad α über

$$\alpha = \frac{I_{1,korr} + I_{2,korr}}{I_{1,korr} + I_{2,korr} + I_{Mutterphase,korr}} \tag{5.25}$$

berechnet. Der Wert ist bei kurzen Entmischungszeiten fehlerbehaftet, da die Intensität des Bragg-Reflexes der entmischenden Mutterphase nach dem Abschrecken auf 473 K zunächst deutlich reduziert ist. Aus dem Vergleich mit Röntgen-Pulvermessungen, wo dieser Effekt nicht beobachtet wurde, und der homogenen Phase bei 623 K ist jedoch bekannt, dass die Intensität der Reflexe der beiden entstehenden Produktphasen nicht reduziert ist. Mögliche Ursache hierfür ist ein starkes quasielastisches Verhalten der Mutterphase während der Entmischung. Auch eine Bildung von Satelliten innerhalb der Debye-Scherrer-Ringe im Q-Raum (deren Intensität allerdings nur durch Korrelationen aus der Mutterphase resultiert) wäre prinzipiell denkbar, wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Die errechneten Werte sind in Abbildung 5.21 als Funktion der Zeit aufgetragen. Der Verlauf der Kurve zeigt ein ähnliches Verhalten wie der aus den Phononendaten ermittelte chemische Entmischungsgrad. Bei sehr frühen und sehr späten Entmischungszeiten kommt es allerdings zu Abweichungen zwischen den beiden Kurven, was vor allem daran liegt, das die Ergebnisse aus den Phononenmessungen in diesem Bereich nur sehr ungenau bestimmt sind. Vergleicht man die Bereiche um $\alpha(t) = 0.5$, wo beide Kurven genau bestimmt sind, so zeigt sich innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung. $t(\alpha = 0.5)$ ergibt sich aus der Auftragung zu

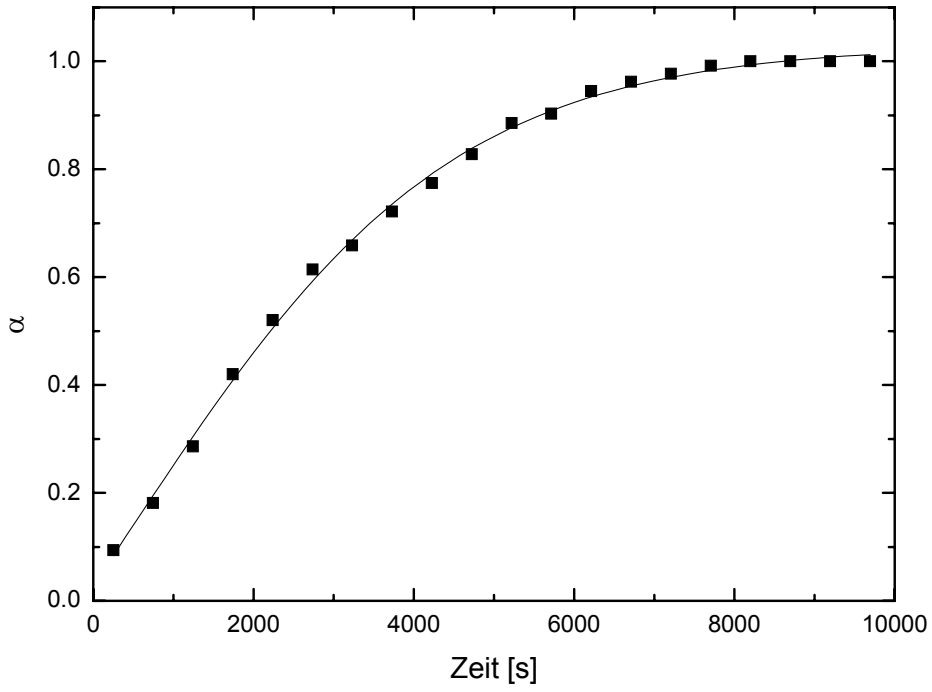

Abbildung 5.21: Der Entmischungsgrad α aus den Bragg-Reflexen während der Entmischung bei 473 K ($Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$)

2100 Sekunden. Gitterrelaxation und chemische Entmischung finden demnach bei 473 K auf der gleichen Zeitskala statt.

Zusammenfassend ergibt sich für die Entmischung bei 473 K im $Ag_{0.32}Na_{0.68}Br$ folgendes Bild: Die Kombination von Diffraktion und zeitaufgelösten Phononenmessungen weisen auf einen Keimbildungsmechanismus hin, bei dem sich Keime mit Binodalzusammensetzung bilden. Die Mutterphase behält während des Entmischungsprozesses ihre ursprüngliche Zusammensetzung und es entstehen Keime der Produktphasen mit einem Volumenverhältnis von etwa 4:1 (Natrium-reich:Silber-reich). Gitterrelaxation und chemische Entmischung laufen dabei auf der gleichen Zeitskala ab. Die entmischten Produktphasen liegen sofort mit der Gitterkonstanten der kohärenten Binodale (s. Kapitel 5.1) vor und ändern sich in dem untersuchten Zeitraum nicht mehr. Ein zusätzlicher Möservorgang vergrößert die Gitterkonstantenaufspaltung noch geringfügig.

Auch die Daten bei 473 K bestätigen die in Kapitel 3 vorgestellte Interpretation aus den Pulvermessungen, bei denen ein Keimbildungsmechanismus angenommen wurde. Die Zeitskalen der Entmischung stimmen dabei größenordnungsmäßig überein, wobei ein Vergleich aufgrund der sich stark unterscheidenden Zusammensetzungen nur näherungsweise möglich ist. Insbesondere können die hier gezeigten Messungen jedoch bestätigen, dass ein deutlicher Unterschied zwischen der Entmischung bei 373 K und 474 K existiert. Dies macht sich vor allem darin bemerkbar, dass bei der hohen Temperatur chemische Entmischung und

Gitterrelaxation auf der gleichen Zeitskala von einigen 1000 Sekunden ablaufen, während bei 373 K die chemische Entmischung zum Großteil bereits nach einigen 100 Sekunden vollendet ist und das Gitter erst in einem zweiten Schritt auf deutlich größeren Zeitskalen von mehreren 1000 Sekunden relaxiert. Die Kombination aus den Daten der beobachteten Bragg-Reflexe und dem an die Phononenmessungen angepassten Keimbildungsmodells erlaubt eine Unterscheidung des mikroskopischen Mechanismus bei 473 K im Vergleich zu 373 K. Während bei 373 K Konzentrationsfluktuationen anwachsen und sich im Laufe der Zeit zwei Konzentrationsschwerpunkte auftrennen, werden bei 473 K gleich Keime mit der Gitterkonstante und Zusammensetzung der kohärenten Binodale gebildet.

5.6 Untersuchung von Entmischungsstrukturen mit Rasterkraftmikroskopie

Zum Abschluss dieser Arbeit wurde versucht, die bei der Entmischung entstehenden Phasenstrukturen mit Hilfe von *Rasterkraftmikroskopie* (AFM) zu visualisieren. Ziel der Messungen war es, den Grundstein für weitere Forschungsvorhaben in der Zukunft zu legen. Eine Untersuchung mit Rastkraftmikroskopie bietet sich deshalb an, da die meisten anderen Visualisierungsmethoden dünne Probenschichten oder hohe Leitfähigkeiten der Probe voraussetzen, wohingegen die AFM-Methode keinerlei Einschränkungen dieser Art unterliegt. Der Grundgedanke bei den durchgeführten Messungen war dabei, aus einem entmischten Kristall an der Oberfläche eine Phase herauszuwaschen und über die entstehenden Ätzstrukturen Rückschlüsse auf die Entmischungsstruktur zu ziehen.

Im Mischsystem AgBr-NaBr ergibt sich dabei die Schwierigkeit, dass die Einkristalle selbst bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff eine sehr raue Spaltfläche bilden. Außerdem erhöht sich die Rauhigkeit der Oberfläche an Luft zusätzlich durch die Bildung von triklinen NaBr-Hydraten ($NaBr \cdot 2H_2O$), so das etwaige Ätzstrukturen hierdurch überlagert werden und nur schwer beobachtbar sind. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Messungen auf das ähnliche Mischsystem AgCl-NaCl ausgewichen. Das Phasendiagramm von AgCl-NaCl besitzt dabei einen zum AgBr-NaBr äquivalenten Aufbau mit einer weitreichenden Mischungslücke und einem kritischen Punkt bei T_c = 471 K und x_c = 0.513. Alle festen Phasen liegen auch hier in NaCl-Struktur vor und es treten keinerlei strukturelle Anomalien auf. Aufgrund des kleineren Gitterparameterunterschiedes der reinen Phasen (a(NaCl) = 563.3 pm, a(AgCl) = 553.9) im Vergleich zum AgBr-NaBr ist die kohärente Spinodale in diesem System nur etwa 24 K unterdrückt. Die Kinetik der Entmischung im Fluktuationsbereich ist vergleichbar mit der im AgBr-NaBr und wurde in der Vergangenheit ausführlich untersucht [36][35]. Der Unterschied zwischen den Zeitskalen von chemischer Entmischung und Gitterrelaxation (s. Kapitel 5.4) ist in diesem System allerdings wegen des geringeren Gitterkonstantenunterschiedes noch deutlicher. Für eine ausführliche Beschreibung des AgCl-NaCl-Systems sei an dieser Stelle auf die Artikel [14][37][38][36][35] verwiesen.

Die Messungen erfolgten mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops vom Typ „Nanoview“ der Firma LOT/Oriel. Das Gerät arbeitet im sogenannten *Non-Contact-Modus*, bei dem sich eine Spitze oberhalb der zu untersuchenden Probe befindet und der Abstand zur Probe jeweils mit Piezo-Motoren nachreguliert wird, bis eine konstante vorgegebene Kraft gemessen wird. Durch Abrastern der Probe kann so ein Höhenprofil erstellt werden. Als Spitze wurde eine Si-Nadel vom Typ NCLR-50 der Firma Nanosensors (Federkonstante 31-71 N/m) eingesetzt und an der Gerätesoftware eine Kraft von 0.2 nN vorgegeben. Zu Beginn der Messungen wurde

die Abstands-/Kraft-Regelung[9] des Gerätes anhand eines Si-Chips mit bekannter Struktur solange variiert, bis optimaler Kontrast erzielt wurde. Anschließend wurden jeweils die AgCl-NaCl-Proben untersucht. Die Qualität der erhaltenen Messdaten wurde anhand von mehreren Faktoren überprüft:

- Das Gerät scant jede Rasterzeile in zwei verschiedene Richtungen. Strukturen die nur bei einer Scanrichtung auftreten können daher auf Gebäudeschwingungen und Regelschwierigkeiten der Spitze bei plötzlichen Höhenveränderungen zurückgeführt werden. Auch lassen sich so Schwingungen mit einer anderen Frequenz als die Scanfrequenz deuten: Im Hin- und Rückscan treten sie als Streifen mit entgegengesetzter Richtung zur Scan-Normalen auf. Bei den durchgeführten Experimenten wurden nur Daten ausgewertet, die streifenfrei waren und Hin- und Rückscan übereinstimmten.

- Die Scanrichtung wurde mehrmals geändert, was einer Drehung der Probe entspricht. Dadurch können Messfehler durch Regelschwierigkeiten bei bestimmen für den Abstandsregelkreis ungünstigen Höhenprofilkonstellationen erkannt werden.

- Alle Messungen wurden an mehreren Proben wiederholt und die Reproduzierbarkeit überprüft.

Im Anschluss an die Messung wurden die Daten mit Hilfe der Gerätesoftware nachbearbeitet. Dabei wurde ein Filter verwendet, der absolute Höhenunterschiede, die von Scanzeile zu Scanzeile entstehen, ausgleicht. Alle folgenden Experimente wurden an einem AgCl-NaCl Einkristall mit einer Zusammensetzung[10] von x_{AgCl} = 0.27 durchgeführt.

Zunächst wurde der Kristall mit einer Klinge bei Raumtemperatur gespalten und die entstehende unbehandelte Spaltfläche untersucht. Der Kristall wurde vorher über ein Jahr bei Raumtemperatur gelagert und befand sich somit in einem weit fortgeschrittenen Entmischungsstadium. Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse der AFM-Messung. Abgebildet ist die Vergrößerung eines 10 µm x 10 µm und 5 µm x 5 µm Ausschnittes. Die Spaltfläche besitzt einige glatte Bereiche, ist jedoch von tiefen Riefen durchzogen, die den gesamten Kristall durchlaufen. Das Profil spiegelt sich auch in den Rauhigkeitsparametern wieder, nach denen die mittlere Rauhigkeit (Ra) nur 12.88 nm beträgt, wohingegen der maximale Höhenunterschied (Ry) mit 116.4 nm deutlich größer ist.

[9] Die Gerätesoftware verfügt über mehrere Regel- und Filterparameter, die festlegen, wie die Abstandsregelung der Spitze auf eine Änderung der gemessen Kraft beim Abrastern reagiert.
[10] Die Konzentrationsbestimmung erfolgte anhand der (220)-Bragg-Reflexe mit Röntgendiffraktion (s. Kapitel 5.1)

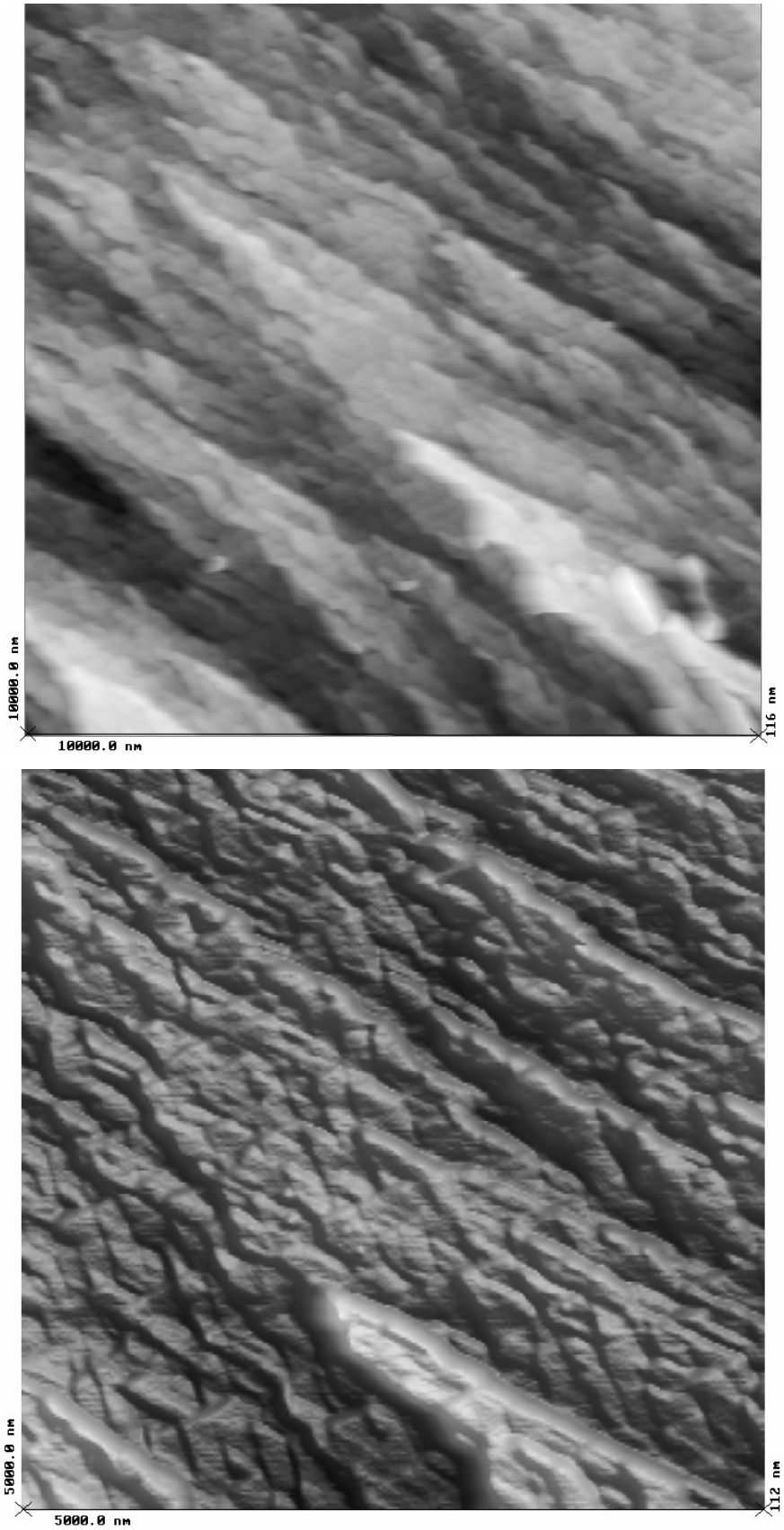

Abbildung 5.22: Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer unbehandelten AgCl-NaCl Spaltfläche. Oben: 10 µm x 10 µm Scan-Bereich. Unten: 5 µm x 5 Scan-Bereich.

Zum Ätzen einer entmischten Phase wurde ein von Assmuss, Pappert und Granzer [39] vorgeschlagenes Verfahren verwendet, dass es ermöglicht, eine der Phasen auszulösen, ohne die andere anzugreifen[11]. Zum Auslösen von NaCl wird dabei eine Lösung von 3 g $HgCl_2$ in 1000 g C_2H_5OH empfohlen und zum ätzen von AgCl eine 2n $Na_2S_2O_3$ Lösung. Bei den durchgeführten Experimenten wurde dabei erstere Lösung angesetzt, wobei $HgCl_2$ (99.5%) der Firma Sigma und Ethanol (> 99.8% p.a.) der Firma Roth benutz wurde.

Um den Einfluss des Ätzvorganges auf die Probe zu untersuchen, wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm von der unbehandelten Substanz und von einem mit der Ätzlösung ausgewaschenem Pulver aufgenommen. Dazu wurde ein Stück vom Kristall abgespalten und auf Korngrößen < 20 µm gemörsert. Nach der Aufnahme eines Diffraktogramms wurde das Pulver für 180 Sekunden in die Ätzlösung geschüttet und anschließend ausgefiltert. Die Lösung wurde während der Behandlung des Pulvers mit einem Magnetrührer gerührt. Nach einem Waschvorgang von wenigen Sekunden im reinem Ethanol, erneutem Ausfiltern und Trocknen an Luft wurde von dem behandelten Pulver ebenfalls ein Diffraktogramm

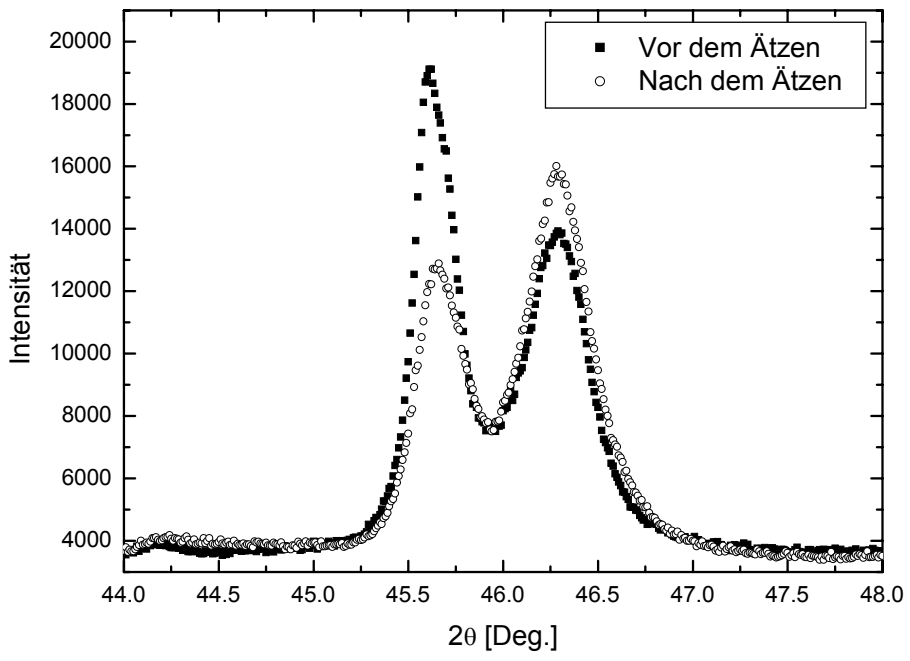

Abbildung 5.23: Veränderung des (2 2 0)-Reflexes im AgCl-NaCl durch den Ätzvorgang.

gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5.23 gezeigt. Man erkennt eine deutliche Abnahme der Intensität des Bragg-Reflexes, der zum Gitterparameter der NaCl-reichen Phase gehört, was auf den Auslösungsprozess zurückzuführen ist. Der AgCl-reiche Bragg-Reflex nimmt hingegen in seiner Intensität geringfügig zu.

[11] Das Verfahren bezieht sich auf reines AgCl/NaCl. Bei Raumtemperatur liegt die Binodale von AgCl-NaCl jedoch in der nähe der reinen Phasen.

Dies ist auf die geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung zurückführbar: Da der Auswaschvorgang im wesentlichen an der Oberfläche eines Korns stattfindet, liegt nach der Behandlung eine höhere Streuwahrscheinlichkeit in den ausgelösten Tälern an AgCl vor. An der Probenoberfläche (oder in geringer Tiefe) befindet sich mehr AgCl als vor dem Lösungsvorgang, da die NaCl-Schichten aufgelöst wurden. Ein Auftreten von zusätzlichen Reflexen durch angelagertes $HgCl_2$ oder Ethanol konnte auch nach sehr langen Messzeiten (7200 s / Messpunkt) nicht beobachtet werden.

Im nächsten Schritt des Experiments wurden die Ätzstrukturen des lange entmischten Kristalls (s.o.) auf einer Spaltfläche mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Spaltfläche ist dabei auf die gleiche Weise angelöst worden, wie das Pulver im oben beschriebenen Experiment: Zunächst wurde sie für 180 Sekunden in die Ätzlösung getaucht und anschließend für einige Sekunden in Ethanol gewaschen. Die Ätzlösung wurde während der Behandlung gerührt, um Umlösungsprozesse zu vermeiden. Die so behandelte Oberfläche ist in Abbildung 5.24 gezeigt, wobei wieder ein 10 µm x 10 µm und 5 µm x 5 µm Ausschnitt gezeigt ist. Im Gegensatz zu der unbehandelten Spaltfläche (Abbildung 5.22) erkennt man ein regelmäßiges Ätzmuster. Die mittlere Rauhigkeit (Ra) der Oberfläche hat sich dabei auf 42.38 nm erhöht, der maximale Höhenunterschied (Ry) ist auf 352.3 nm angestiegen. Da bei den Diffraktionsexperimenten keinerlei Hinweise auf zusätzliche Bragg-Reflexe oder einen erhöhten Untergrund bemerkt worden sind, ist anzunehmen, dass die beobachteten Strukturen tatsächlich durch die entstehenden Ätzgruben und nicht durch Anlagerungen der Ätzlösung an die Probe entstehen. Die Tiefe der Ätzgruben ist dabei von der Behandlungszeit abhängig. Eine kürze Auswaschzeit verringert die Tiefe, wohingegen eine längere Lösezeiten das Oberflächenprofil nur noch wenig verändern. Die Auslösungszeit von 180 Sekunden wurde gewählt, da so der Kontrast der Strukturen optimal erkennbar ist. Die gezeigte Struktur scheint dabei eine charakteristische Korrelationslänge zu besitzen und weist offenbar rechtwinklige Vorzugsrichtungen auf. Um die Strukturanordnung genauer zu untersuchen ist der 10 µm x 10 µm Ausschnitt mit Hilfe der Gerätesoftware Fourier-transformiert worden. Abbildung 5.25 zeigt das errechnete Fourier-transformierte Bild. Man erkennt vier Maxima, die einer charakteristischen Wellenlänge von etwa 279 nm entsprechen. Die Ätzstruktur wird demnach mit charakteristischen Abstand und einer vierzähligen Vorzugsrichtung gebildet.

Um den Zusammenhang zwischen der aus der Entmischung resultierenden Konzentrationsverteilung und der Ätzstruktur zu untersuchen, wurde eine weiteres Stück des Kristalls ca. 30 Minuten bei 673 K homogenisiert und danach auf Raumtemperatur abgeschreckt und erneut wie oben beschrieben für 180 Sekunden geätzt. Das gemessene AFM-Bild ist in Abbildung 5.26 gezeigt. Bei den Messungen war diesmal keine korrelierte Struktur beobachtbar. Vielmehr ist Oberfläche diesmal von ähnlicher Beschaffenheit, wie die unbehandelte Spaltfläche in Abbildung 5.22. Anscheinend ist die gesamte Oberfläche diesmal gleichmäßig ausgewaschen

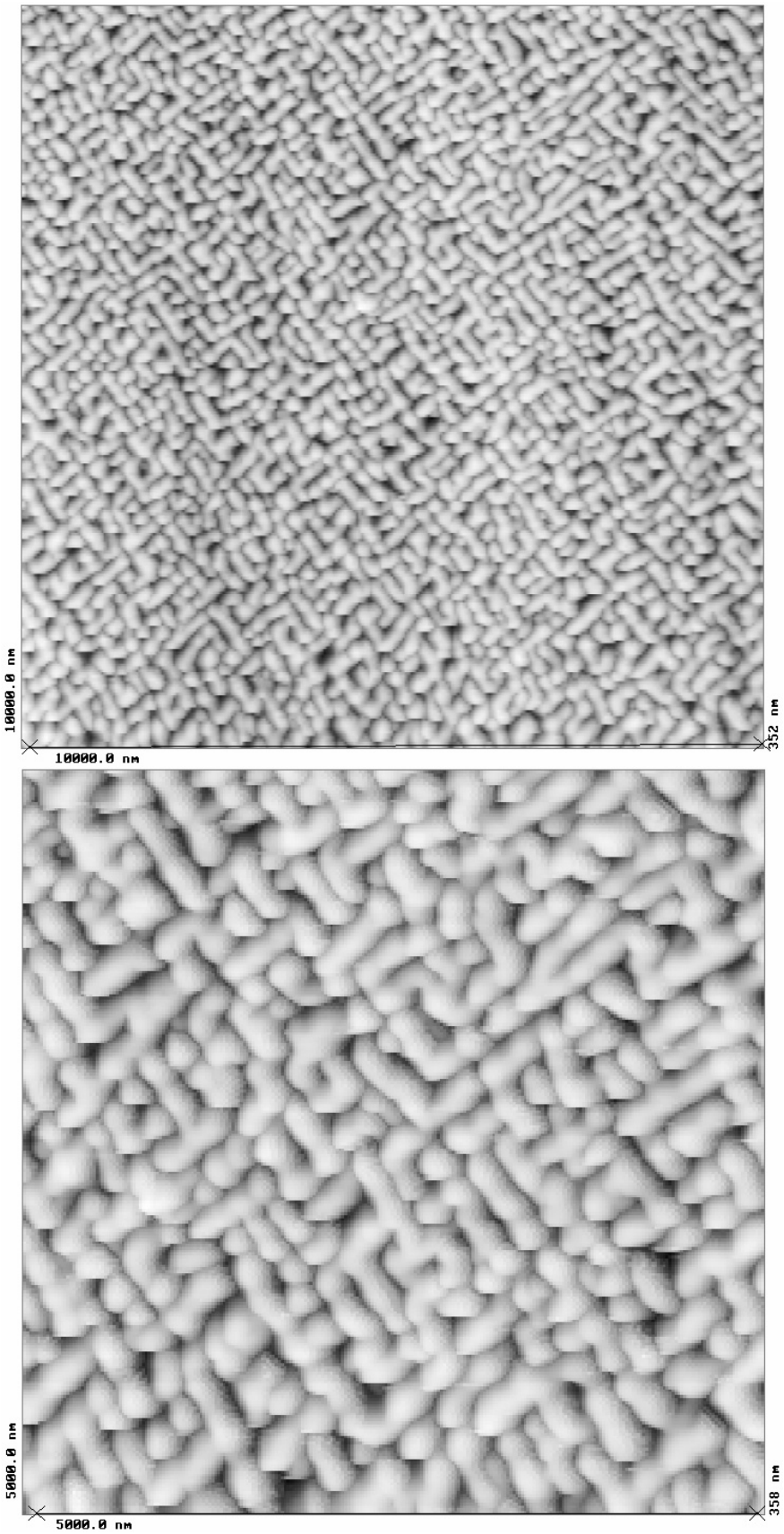

Abbildung 5.24: Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer ausgelösten AgCl-NaCl Spaltfläche. Oben: 10 µm x 10 µm Scan-Bereich. Unten: 5 µm x 5 Scan-Bereich.

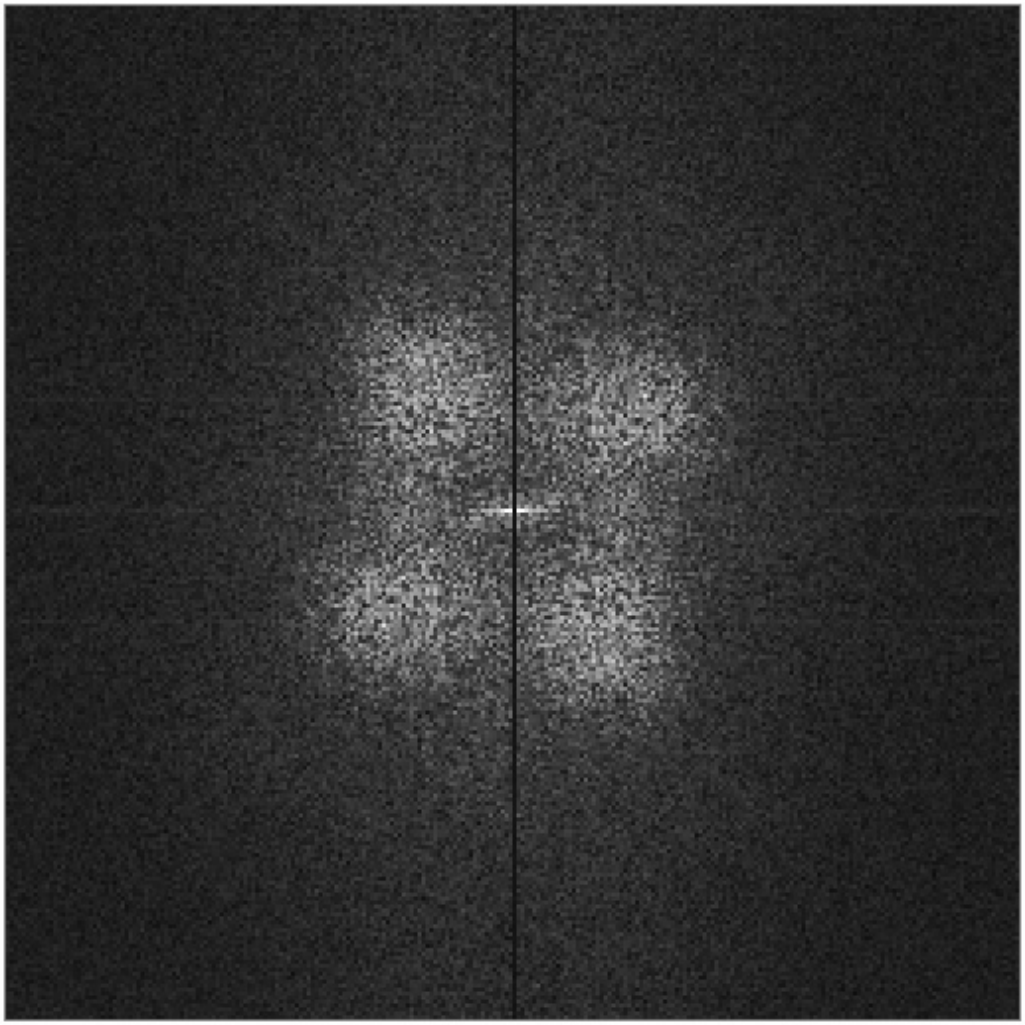

Abbildung 5.25: Fourier-Transformation einer ausgelösten 10 µm x 10 µm Oberfäche.

worden. Das Ergebnis zeigt, dass es einen Zusammenhang zwischen Konzentrationsverteilung nach der Entmischung und der auftretenden Ätzstruktur gibt. Unmittelbar nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur liegt der Kristall noch in einem weitgehend homogenen Zustand vor, so dass die gesamte Oberfläche gleichmäßig von der Ätzlösung angegriffen wird. Nach langer Entmischungszeit hingen liegen getrennte Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung vor, was zur Folge hat, das einzelne Bereiche der Oberfläche unterschiedlich stark ausgewaschen werden.

Insgesamt lässt sich das Ergebnis dieser ersten AFM-Messungen folgendermaßen Zusammenfassen:

- Beim Auswaschen einer Phase aus der Oberfläche eines lange entmischten AgCl-NaCl Kristalls entstehen korrelierte Strukturen mit einer charakteristischen Wellenlänge von ca. 279 nm und einer vierzähligen Vorzugsrichtung.

- Die entstehenden Strukturen stehen in Zusammenhang mit den Entmischungsstrukturen. Ein homogenisierter und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckter Kristall weist keine derartige Struktur auf.

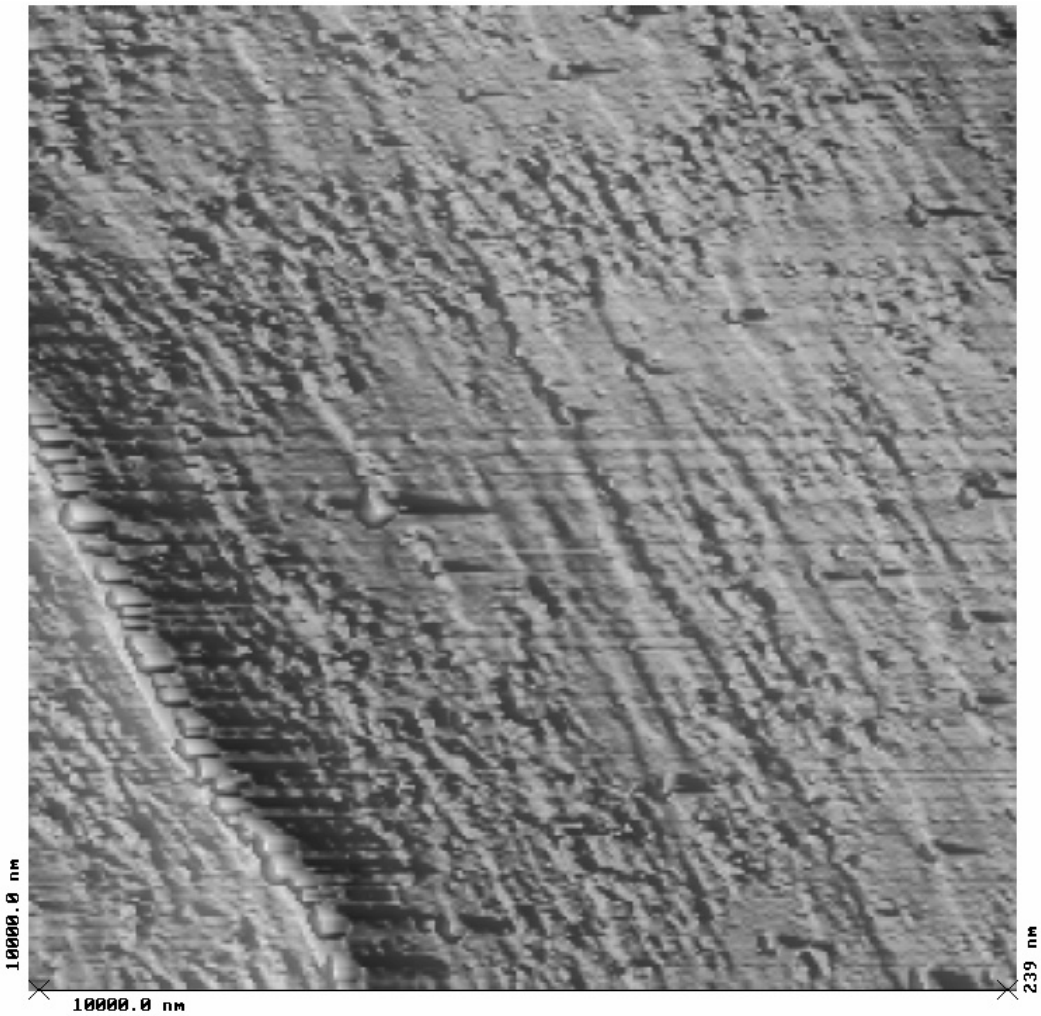

Abbildung 5.26: AFM-Aufnahme eines ausgewaschenen 10 µm x 10 µm-Bereiches nach der Homogenisierung.

Die Ergebnisse belegen zwar, dass die entstandene Struktur mit der Entmischung in Verbindung steht, allerdings bleibt die Frage offen, ob dabei eine der beiden entmischten Phasen vollständig ausgewaschen wurde und das Oberflächenprofil damit direkt die Entmischungsstrukturen zeigt. In dieser Frage lässt sich die entstandene Korrelationswellenlänge von ca. 279 nm mit den unter Ausnutzung des Gesetzes von Lifshitz&Slyozov [30] auf lange Entmischungszeiten extrapolierten Ausscheidungsgrößen aus Kleinwinkelstreuexperimenten [36] vergleichen, wobei sich jedoch das Problem ergibt, dass keine Messungen der Entmischung bei Raumtemperatur mit Streumethoden vorliegen. Vergleicht man die Korrelationswellenlänge mit Messungen bei 373 K und berücksichtigt, dass die Vergröberung bei Raumtemperatur deutlich langsamer abläuft, so erscheinen die gemessenen Strukturen zu grob. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Kristall in den Anfangsstadien keine definierte Entmischung durchlaufen hat. So ist zwar die

sehr lange Lagerzeit des Kristalls bei Raumtemperatur bestimmt, allerdings existieren keine genauen Messdaten des letzten Abkühlprofils aus der homogenen Phase vor der Lagerung. Da der Vergröberungsvorgang bei höheren Temperaturen deutlich schneller fortschreitet, ist die beobachtete Struktur unter Umständen durch den vor langer Zeit durchlaufenden Abkühlprozess beeinflusst. Ein weiteres wichtiges Indiz ist das Auftreten der vierzähligen Symmetrie der Struktur. Repräsentiert die gezeigte Struktur tatsächlich direkt die Entmischungsstruktur, so ließe sich daraus auf das elastische Verhalten des Kristalls schließen. So sagen Modellrechnungen von Weikard [40], die eine spinodale Entmischung unter Berücksichtigung von elastischen Eigenschaften berechnen, das Auftreten von Vorzugsrichtungen der entstehenden Strukturen voraus. Für einen kubisch anisotropen Elastizitätstensor kommt es dabei zu einer Ausrichtung der Phasengrenzen entlang der Koordinationsrichtungen. Die von Weikard berechneten Muster ähneln dabei den ausgewaschenen Oberflächen sowohl in Realstruktur als auch in der Fouriertransformation.

Diese zum Abschluss dieser Arbeit getätigten Experimente eröffnen dabei ein weites Gebiet neuer Forschungs- und Anwendungsmöglichkeiten. In einem ersten Schritt muss dabei mit Hilfe weitere Experimente eindeutig geklärt werden, ob die beobachteten Muster direkt die Entmischungsstrukturen zeigen. Für eine derartige Schlussfolgerung ist es dabei notwendig, Oberflächen zu verschiedenen Zeitpunkten der Entmischung auszuwaschen und die charakteristischen Korrelationslängen mit Ergebnissen aus Kleinwinkelstreuexperimenten während der Entmischung zu vergleichen. Derartige Experimente gestalten sich jedoch schwierig, da bei höheren Temperaturen, bei denen die Entmischungskinetik auf beobachtbaren Zeitskalen abläuft, die Binodalkonzentrationen weiter von den reinen Phasen entfernt sind, und somit beide Phasen von der Ätzlösung angegriffen werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Datenerfassungsmethode entwickelt werden, die die zeitaufgelöste Beobachtung von Phononen mit inelastischer Neutronenstreuung ermöglicht und an nahezu jedem Dreiachsenspektrometer eingesetzt werden kann. Es konnte dabei gezeigt werden, dass sich die Änderung der interatomaren Wechselwirkungen während der Entmischung im System AgBr-NaBr mit dieser Methode auf einer Sekundenzeitskala beobachten lässt. Das Verfahren ist dabei nicht auf die Untersuchung von Entmischungsreaktionen beschränkt, sondern eröffnet eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten bei der Erforschung von Kinetiken an Festkörpern.

Durch die Kombination von inelastischen und elastischen Streumethoden konnten zwei verschiedene Temperaturbereiche unterschieden werden, in denen die Kinetik der Entmischung von AgBr-NaBr nach jeweils unterschiedlichen mikroskopischen Mechanismen abläuft. Anders als bei Untersuchungen in der Vergangenheit ermöglichten die inelastischen Messungen eine unmittelbare Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse und gestatteten eine direktere Unterscheidung der Mechanismen, ohne Interpretationsspielräume offen zu lassen. Die Messungen bestätigen frühere Messungen von Eckold [24] und runden sie zu einem umfassenden und konsistenten Bild ab.

Bei 373 K ist die Entmischung durch sehr schnell anwachsende Konzentrationsfluktuationen charakterisiert. Bereits nach einigen 100 Sekunden ist ein Großteil der chemischen Entmischung vollendet. Die Entmischung erfolgt dabei zunächst bei konstantem mittleren Gitterparameter. Da diese Gitterkonstante für die entstehende AgBr-reiche Phase zu groß ist und für die NaBr-reiche Phase zu klein ist, treten Kohärenzspannungen auf, die zu einer breiten Gitterkonstantenverteilung führen. Die chemische Phasentrennung erfolgt dabei bis Zusammensetzungen in der Nähe der Spinodalen erreicht werden und kommt dann durch die offenbar zu groß werdenden Kohärenzspannungen quasi zum Stillstand. Die Binodalkonzentrationen sind zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht. In einem zweiten Schritt der Entmischung auf einer Zeitskala von mehreren 1000 Sekunden relaxiert das Gitter zu den Gleichgewichtsgitterkonstanten der entmischten Phasen. Da dies mit einem Abbau von Kohärenzspannungen verbunden ist, kann die chemische Entmischung Hand in Hand mit der Gitterrelaxation fortgesetzt werden und erreicht schließlich die kohärente Binodale.

Die entstehenden Ausscheidungen werden über den gesamten Entmischungszeitraum kohärent in die Gittermatrix eingebaut. Durch Mörsern der Probe werden Kohärenzspannungen zusätzlich abgebaut, was zu einer wesentlich schnelleren Gitterrelaxation führt. Der erreichte Endzustand nach sehr langer Entmischungszeit wird immer noch durch leichte Kohärenzspannungen beeinflusst,

was zur Folge hat, dass noch nicht die Gitterparameter erreicht werden, die sich nach dem Mörsern der Probe einstellen und durch inkohärente Ausscheidungen definiert sind.

Bei 473 K zeigt die Entmischung ein ganz anderes Bild: Bei dieser Temperatur werden Keime mit Zusammensetzungen nahe der kohärenten Binodalkonzentration gebildet. Mutterphase und Produktphasen ändern dabei ihre Konzentration im Laufe der Entmischung nicht. Gitterrelaxation und chemische Entmischung laufen auf der gleichen Zeitskala ab und die entstehenden Keime werden gleich mit der Gleichgewichtsgitterkonstante der Binodalen gebildet.

Zum Schluss der Arbeit konnte anhand von ersten Experimenten mit Rasterkraftmikroskopie am Mischsystem AgCl-NaCl gezeigt werden, dass beim herauslösen einer der beiden entmischten Phasen aus einer Spaltfläche symmetrisch korrelierte Strukturen entstehen, die mit der Entmischung in Verbindung stehen. Die Messungen eröffnen dabei ein neues Forschungsgebiet, dass zugleich eine Anwendung der über die Kinetik der Entmischung gewonnenen Kenntnisse darstellt. So kann ein mögliches Ziel derartiger Untersuchungen sein, die Entmischung zu einem bestimmten Zeitpunkt durch Abschrecken auf tiefe Temperaturen zu unterbrechen und damit Nanostrukturen definierter Größe auf einer Mischkristalloberfläche zu erzeugen.

Auch für zeitaufgelöste inelastische Neutronenstreuexperimente werden in Zukunft positive Rahmenbedingungen vorherrschen: So wird das Dreiachsenspektrometer PUMA am neu entstehenden Forschungsreaktor FRM-2 standardmäßig mit einer Zeitauflösungselektronik ausgerüstet sein, die sogar mehrere Signale gleichzeitig zeitaufgelöst aufzeichnen kann. Zugleich wird das Spektrometer über höhere Neutronenflüsse verfügen, die für derartige Experimente benötigt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Putnis, A., Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Press (1993)

[2] Ullmaier, H., IFF-Ferienschule Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie, FZ-Jülich (1997)

[3] Cahn, J. W., Hilliard, J. E., J. Chem. Phys. 28 (1958), Nr. 2, S. 258

[4] Cahn, J. W., On Spinodal Decomposition, Acta Metall. 9 (1961), S. 795

[5] Jantzen, C., Herman, H., Phase Diagrams, Materials Science and Technology Bd. V. Academic Press New York, San Francisco, London (1978), S. 127–184

[6] Cook, H. E., Acta Metall. 18 (1970), S. 297

[7] Langer, J. S., Ann. Phys. 65 (1971), S. 53

[8] Langer, J. S., Bar-On, M., MILLER, H. D., Phys. Rev. A 11 (1975), Nr. 4, S. 1417

[9] Eckold, G., UNISOFT - A Program Package for Lattice Dynamical Calculations, Jül. Report 2639 (1992)

[10] Elter, P., Eckold, G., Physica B 276-278 (2000), S. 268

[11] Flügge, S., Handbuch der Physik Bd. VII Teil 1 Kristallphysik 1, Spinger-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg (1955), S. 178

[12] Dorner, B., Acta Cryst. A 28 (1972), S. 319

[13] Popovici, M., Stoica, A. D., Ionita, I., J. Appl. Cryst. 20 (1987), S. 90

[14] Sinistri, C., Riccardi, R., Margheritis, C., Tittarelli, P., Z. Naturforsch. 27a (1971), S. 149

[15] Trzeciok, D., Dissertation, Universität Göttingen (1976)

[16] Trzeciok, D., Nölting, J., Z. Phys. Chem., NF 119 (1980), S. 183

[17] Whittingham, M. S., Elecrochimica Acta 20 (1975), S. 575

[18] Bührer, W., Phys. Status Solidi B 68 (1975), S. 739

[19] Gmelin, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band Ag B 2 (1972)

[20] Dähnhardt, E., Nölting, J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974), S. 50

[21] Bilz, H., Kress, W., Phonon Dispersion Relation in Insulators, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1979)

[22] Tsuji, T., Fueki, K., Mukaibo, T., Ohta, T., Watanabe, T., J. Solid State Chem. 2 (1970), S. 563

[23] Eckold, G., Nicht-Gleichgewichtszustände bei Phasenumwandlungen, Jül. Report 2675 (1991)

[24] Eckold, G. J. Phys. Condens. Matter 13 (2001), S. 217

[25] Gerold, V., Phys. Status Solidi 1 (1961), S. 37

[26] Windgasse, J., Czochralski-Züchtung von AgBr-NaBr Mischkristallen. Studienarbeit Inst. f. Krist., RWTH-Aachen (1994)

[27] Windgasse, J., Diplomarbeit RWTH Aachen (1995)

[28] Furukawa, H., Physica A 123 (1984), S. 497

[29] Furukawa, H., J. Phys. Soc. Japan 58 (1989), S. 216

[30] Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V., J. Phys. Chem. Solids 19 (1961), S. 35

[31] Bohm, J., Wilke, K. Th., Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch, Thun Frankfurt/Main (1988)

[32] Dorner, B., von der Osten, W., Bührer, W., J. Phys. C 9 (1976), S. 723

[33] Caspary, D., Eckold, G., Elter, P., Gibhard, H., Güthoff, F., Demmel, F., Hoser, A., Schmidt, W., Schweika, W., J. Phys. Condens. Matter 15 (2003), S. 6415

[34] Windgasse, J., Eckold, G., Güthoff, F., Physica B 234 (1997), S. 153

[35] Caspary, D., Dissertation, Universität Göttingen (2002)

[36] Caspary, D., J. Phys. Condens. Matter 13 (2001), S. 11521

[37] Stokes, R. J., Li, C. H., Acta metall. 10 (1962), S. 535

[38] Hendricks, R.W., Baro, R., Newkirk, J. B., Transactions of the Metallurgical Society of AIME 230 (1964), S. 930

[39] Assmuss, W., Pappert, G., Granzer, F., J. Crystal Growth 41 (1977), S. 172

[40] Weikard, U., Dissertation, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn (2002), S. 95

Abbildungsverzeichnis

2.1 Die freie Enthalpie als Funktion des Stoffmengenanteils..... 8
2.2 Die Konzentrationsverteilung bei einem Keimbildungsmechanismus..... 9
2.3 Die Konzentrationsverteilung bei der spinodalen Entmischung..... 10
2.4 Erwartetes Phononenspektrum im entmischten Kristall..... 17
2.5 Schematische Darstellung eines Streuexperiments..... 17
2.6 Detailliertes Gleichgewicht..... 21

3.1 Das Phasendiagramm von AgBr-NaBr..... 22
3.2 Die Dispersionkurve von AgBr und NaBr..... 24
3.3 Kleinwinkelstreuintensität bei 473 K..... 25
3.4 Der Entmischungsgrad bei 473 K..... 26
3.5 Kleinwinkelstreumessungen im spinodalen Temperaturbereich..... 27

4.1 Das Czochralski-Kristallzuchtverfahren..... 29
4.2 Aufbau eines Dreiachsenspektrometers..... 32
4.3 Rocking-Kurve eines AgBr-NaBr Kristalls..... 34
4.4 Blockbild des mobilen Datenerfassungssystems..... 35
4.5 Vergleich Frequenzgeberprofil und Ofenprofil..... 36
4.6 Der verwendete Probenofen..... 37
4.7 Kühlprofil des verwendeten Ofens..... 38

5.1 Vergleich der Bragg-Reflexe im homogenen und entmischten Zustand..... 39
5.2 Bragg-Reflex nach zusätzlichem Mörsern der Probe..... 41
5.3 Das Phasendiagramm nach dem Mörsern der Probe..... 42
5.4 Transversal akustisches Phonon bei 623 K..... 44
5.5 Phononendispersion des homogenen Kristalls..... 46
5.6 Zusammenhang zwischen Phononenfrequenz und Konzentration..... 47
5.7 Phononen im entmischten Zustand des Kristalls..... 51
5.8 Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen..... 52
5.9 Das Phasendiagramm von AgBr-NaBr aus Phononenmessungen..... 54
5.10 Zeitentwicklung der Phononen bei 373 K..... 57
5.11 Langzeitverhalten der Phononen bei 373 K..... 58
5.12 Zeitentwicklung der Bragg-Reflexe bei 373 K..... 59
5.13 Die Korrelationsfunktion bei 373 K..... 61
5.14 Zeitabhängigkeit der Phononenfrequenzen..... 62
5.15 Zeitabhängigkeit der mittleren Konzentrationen..... 63
5.16 Beschleunigung der Gitterrelaxation durch Mörsern der Probe..... 65
5.17 Zeitentwicklung der Phononen bei 473 K..... 67
5.18 Zeitverlauf der Phononenintensitäten..... 69

5.19 Chemischer Entmischungsgrad bei 473 K..... 70
5.20 Zeitentwicklung der Bragg-Reflexe bei 473 K..... 71
5.21 Der Entmischungsgrad aus den Bragg-Reflexen..... 73
5.22 Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer AgCl-NaCl Spaltfläche..... 77
5.23 Veränderung des Bragg-Reflexes durch den Ätzvorgang..... 78
5.24 Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer ausgewaschenen Spaltfläche..... 80
5.25 Fouriertransformation der Oberflächenstruktur nach dem Auswaschen..... 81
5.26 Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer nicht entmischten Spaltfläche..... 82

Danksagung

Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Eckold für die interessante Themenstellung und die anregenden Diskussionen danken, die zum Erfolg dieses Projektes wesentlich beigetragen haben.

Bei D. Caspary möchte ich mich für die Hilfe bei den zahlreichen Experimenten in Jülich und Grenoble bedanken, die teilweise mit sehr viel Arbeit verbunden waren. Auch haben seine Nachforschungen nach einer geeigneten Auswaschsubstanz einer Phase im AgCl-NaCl den Anstoß für die Rasterkraftmikroskopieexperimente gegeben, wofür ich mich ganz herzlich bedanken möchte.

Bei H. Gibhardt möchte ich mich für die Hilfe bei den letzten Experimenten in Grenoble und für die Taxifahrt dorthin bedanken.

Großer Dank gebührt den Verantwortlichen der Spektrometer W. Schmidt und A. Hoser, die dafür gesorgt haben, dass die Spektrometer stets einsatzbereit waren. Besonders möchte ich mich bei W. Schmidt für die wertvolle Hilfe bei dem Abgleich der Datenerfassungselektronik mit der Spektrometerelektronik bedanken.

Bei F. Güthoff möchte ich mich für die Hilfe bei den Testexperimenten des Datenerfassungssystems und die zahlreichen nützlichen Diskussionen bedanken.

Ein großer Dank geht auch an die Werkstätten der physikalischen Chemie, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Kirchheim möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken.

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Patrick Elter
Geburtstag: 28. April 1973
Geburtsort: Göttingen

Schulbildung

1979 – 1983	Grundschule in Bovenden
1983 – 1985	Orientierungsstufe in Bovenden
1985 – 1992	Otto-Hahn-Gymnasium in Göttingen
20.5.1992	Abitur

Zivildienst

1992 – 1993	Zivildienst im Klinikum Göttingen

Studium und Berufstätigkeit

1993 – 1999	Physikstudium an der Universität Göttingen
20.10.1995	Vordiplom in Physik
2.7.1999	Abschluss als Diplom-Physiker mit dem Thema der Diplomarbeit „Zeitaufgelöste Röntgen- und Neutronenstreuung während der Entmischung im System AgBr-CuBr“, die am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen (Prof. Dr. G. Eckold) angefertigt wurde.
1998 – 1999	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen
seit 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen