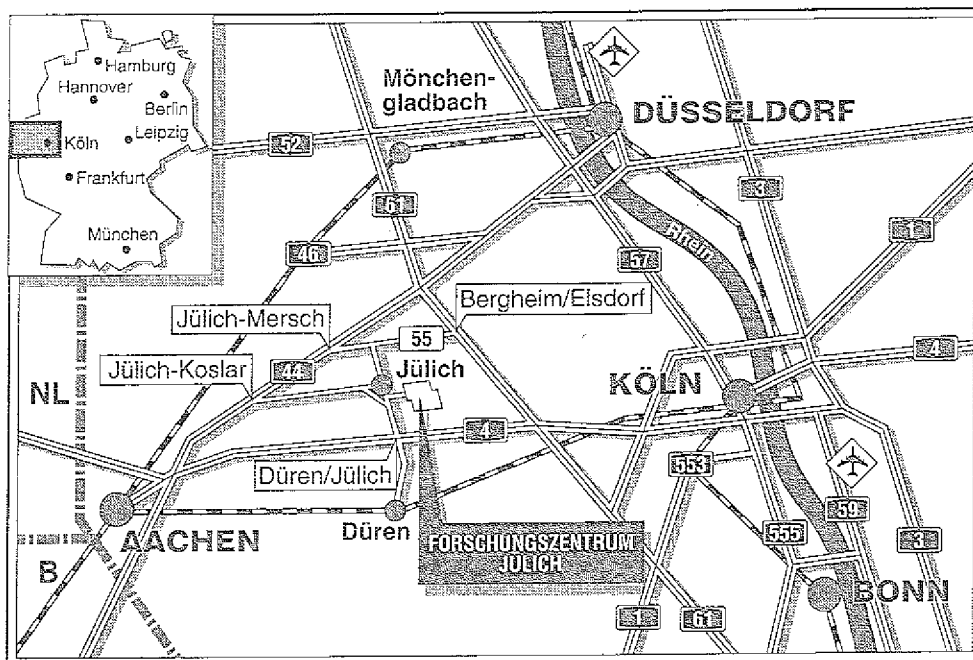


Institut für Festkörperforschung

Nicht-Gleichgewichtszustände bei Phasenumwandlungen

Götz Eckold



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2675

ISSN 0366-0885

Institut für Festkörperforschung Jüli-2675

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Nicht-Gleichgewichtszustände bei Phasenumwandlungen

Götz Eckold*

*Institut für Kristallographie der RWTH Aachen

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung der *venia legendi* für das Lehrgebiet Kristallographie genehmigte Habilitationsschrift

1943-1944

1945-1946

1947-1948

1949-1950

1951-1952

Abstract

Frequently, the mechanism of phase transformations cannot be determined on the basis of equilibrium investigations alone. More detailed information is obtained if the evolution of a system is studied during a change of state. Time-resolved non-equilibrium experiments yield informations about possible intermediate states and about the question how structural changes are realized. In the present paper, two model systems are investigated in detail: Phase separation in ionic crystals is studied using the system AgBr-NaBr, while transitions between modulated phases are investigated in tetramethylammonium-tetrachlorozincate ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$), commonly denoted as TMATC-Zn. In both cases, neutron scattering is used in order to characterize the microscopic state of the sample. Whereas the large information content is one of the essential advantages of neutron scattering, the weak interaction of neutrons with matter and the relatively low intensity of neutron sources provide its most severe disadvantage. Hence, in the past real-time experiments with neutrons were restricted to a small number of special problems. The present kinetic investigations with a time-resolution down to fractions of a second, therefore, required the development of a novel technique: time-resolved triple-axis spectroscopy. Here, the sample is perturbed periodically by some external field, temperature in the present case. Consequently, the scattered intensity is not only recorded as a function of momentum and energy transfer but also as a function of time with respect to the external perturbation. Provided the process under consideration is strictly reversible, scattering intensity can be accumulated over several periods. Thus, a time-resolution in the millisecond range can be achieved by this stroboscopic method even if total counting times are typically of the order of minutes.

The kinetics of decomposition in the system AgBr-NaBr can be monitored by the profiles of Bragg-reflections from the very beginning up to the final state of complete phase separation. Due to the different lattice parameters of AgBr and NaBr, these data reflect the instantaneous concentration distribution within the sample. Usually, kinetic studies of decomposition are concerned with the determination of grain size distributions, especially in the earlier stages. Hence, the present approach yields complementary information characterizing the whole decomposition process quantitatively by time-dependent concentration distributions. In this paper, a simple and quite general mathematical model is developed which is able to reproduce all of the experimental results surprisingly well. This model is based on a non-linear master-equation for the concentration distribution; it revealed that the phase separation is governed by a double-minimum potential. In addition, however, mechanical stresses play an important role even 150 K below the critical temperature. The corresponding coherency strains seem to be responsible for the pronounced delay of the decomposition at higher temperatures. Moreover, coarsening effects which are frequently investigated, both theoretically and experimentally, influence the time evolution of the concentration distribution.

Transitions between commensurately or incommensurately modulated structures are studied in the system TMATC-Zn. The results of these investigations are compared to computer simulations which predict the existence of intermediate states during the

phase transformations due to topological defects like stripples or planar nuclei. For the first time, satellite spectra are observed experimentally as a function of time under the influence of fast temperature changes. There is no diffuse scattering, neither during the lock-in transition nor during the transition between the commensurate 2/5- and 1/3-phases. Hence, there are no indications for any intermediate state. In particular, a sequence of transient commensurate phases corresponding to a devil's staircase can be ruled out. Rather, there is a definite switching between well-defined phases. Moreover, detailed investigations under different experimental conditions prove that the kinetics of the lock-in transition, in particular, is strongly affected by internal strain fields, produced during fast temperature changes. This effect was not taken into account in the computer-simulations. It leads to the stabilization of a considerable amount of the commensurate phase even at temperatures well above the lock-in transition.

Both examples demonstrate that time-resolved non-equilibrium experiments yield interesting and novel information about the course and the mechanism of phase transitions. A variety of different systems may be studied by this method. The determination of non-equilibrium states induced by electric or magnetic fields, for instance, could be one attractive problem. External parameters of this type can, perhaps, be varied in a more defined way than the temperature. Moreover, the kinetics of domain distributions or the relaxation of disordered states could be studied on a microscopic level. Time-dependent relaxation processes in glassy systems or the kinetics of (reversible) solid state reactions are other fascinating subjects. The present method of time-resolved triple-axis spectroscopy is, however, not restricted to structural investigations. Rather, time-dependent changes of dynamical properties, like the phonon-dispersion near soft-mode transitions or the redistribution of phonon states, can be studied equally well in real-time experiments.

Investigations of systems far from equilibrium yield valuable informations about the reasons why a particular state is realized in equilibrium; if microscopic properties of systems are determined under non-equilibrium conditions and compared to those properties which are found in equilibrium, the driving force for a transformation or the cause of the stability of a particular phase should show up clearly.

Author's address: Institut für Physik

der Universität Bonn

Postfach 101550, D-5300 Bonn 1

Germany

Received: 1987

Accepted: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Revised: 1987

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung und Problemstellung	1
2.0	Grundlagen der Neutronenstreuung	5
3.0	Experimentelle Methoden	15
4.0	Zeitaufgelöste Dreiachsenspektroskopie	19
4.1	Prinzip der Meßmethode	19
4.2	Experimentelle Realisierung von Neutronen-Echtzeitexperimenten	21
5.0	Grundlagen der Entmischung	25
5.1	Thermodynamische Grundlagen	26
5.2	Keimbildung und Wachstum	28
5.3	Spinodale Entmischung	30
6.0	Das System AgBr-NaBr	33
6.1	Phasendiagramm	33
6.2	Fehlordnung und Diffusion	35
6.3	Experimentelles	36
6.4	Ergebnisse	39
6.4.1	Erstmalige Homogenisierung	39
6.4.2	Entmischung	42
6.5	Modell für die Entmischungskinetik	62
6.6	Diskussion	67
6.7	Zusammenfassung	79
7.0	Phasenübergänge zwischen modulierten Phasen	81
7.1	Phasendiagramm modulierter Systeme	83
7.2	Aussagen der Molekulardynamik	85
7.2.1	Übergänge mit inkommensurablen Phasen: "Stripple"-Mechanismus	85
7.2.2	Übergänge zwischen kommensurablen Phasen: Mechanismus "ebener Keime"	88
8.0	Das System TMAPC-Zn	91
8.1	Phasenumwandlungen und Modulationen	91
8.2	Experimentelles	93
8.3	Ergebnisse	96
8.3.1	Gleichgewichts-Experimente	96
8.3.2	Kinetische Experimente während der III-IV-Umwandlung	99
8.3.3	Kinetische Experimente während der lock-in Umwandlung	103
8.4	Zusammenfassung	114
9.0	Fazit	115
10.0	Literatur	117

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1. Anschauliche Darstellung von Streuwellen	7
Abb. 2. Schematische Darstellung der Streuung	9
Abb. 3. Schematischer Aufbau des Dreiachsenspektrometers UNIDAS am FRJ-2 Reaktor in Jülich	16
Abb. 4. Prinzip der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie	20
Abb. 5. Steuersystem für Echtzeit-Experimente	21
Abb. 6. Ausgangssignale der "Trigger-Source"	22
Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit des Gibbs-Potentials im Zweikomponenten- System	27
Abb. 8. Phasendiagramm des Systems AgBr-NaBr	34
Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Silber- und Natrium- Selbstdiffusionskoeffizienten bei 673 K	35
Abb. 10. Standard-Probenofen	37
Abb. 11. Typisches Temperaturprofil	38
Abb. 12. Reflexprofil während der Homogenisierung bei 621 K	40
Abb. 13. Zeitabhängigkeit von Reflexlagen(a) und -intensitäten(b) während der Homogenisierung bei 621 K	41
Abb. 14. Zeitliche Veränderung des (200)-Reflexprofils für $x=0.44$ bei verschie- denen Temperaturen	43
Abb. 15. Höhenliniendiagramm des (200)-Reflexprofils für $x=0.44$ bei verschie- denen Temperaturen	44
Abb. 16. Zeitliche Veränderung des (200)-Reflexprofils für $x=0.52$ bei verschie- denen Temperaturen	45
Abb. 17. Höhenliniendiagramm des (200)-Reflexprofils für $x=0.52$ bei verschie- denen Temperaturen	46
Abb. 18. Reflexprofil für $x=0.44$ bei 465 K und 1035 s	47
Abb. 19. Reflexprofil für $x=0.44$ bei 465 K und 1215 s	48
Abb. 20. Reflexprofil für $x=0.44$ bei 465 K und 1485 s	48
Abb. 21. Reflexprofil für $x=0.44$ bei 465 K und 1785 s	49
Abb. 22. Zeitliche Variation der Reflex-Intensitäten(a) und -Positionen(b) für $x =$ 0.44 bei 465 K	50
Abb. 23. Zeitliche Variation der Konzentrationen für $x=0.44$ bei verschiedenen Temperaturen	51
Abb. 24. Zeitliche Variation der Konzentrationen für $x=0.52$ bei verschiedenen Temperaturen	52
Abb. 25. Vergleich der hier gemessenen Endkonzentrationen mit Literaturdaten	53
Abb. 26. Typischer Verlauf der spezifischen Wärme für $x=0.45$	55
Abb. 27. Phasendiagramm des Systems AgBr-NaBr	57
Abb. 28. Zeitabhängigkeit des Entmischungsgrades für $x=0.44$	58
Abb. 29. Zeitabhängigkeit des Entmischungsgrades für $x=0.52$	58
Abb. 30. Vergleich der Reflexprofile bei 465 K und 1515 s für verschiedene Gesamtkonzentrationen	59
Abb. 31. Reflexprofile für $x=0.44$ bei gleichem Entmischungsgrad $\alpha \approx 0.58$ und verschiedenen Temperaturen	61
Abb. 32. Zur Veranschaulichung des Entmischungs-Modells	62

Abb. 33. Thermodynamisches Potential unterhalb der kritischen Entmischungs- temperatur	64
Abb. 34. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	68
Abb. 35. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	69
Abb. 36. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	70
Abb. 37. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	71
Abb. 38. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	72
Abb. 39. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	73
Abb. 40. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen	74
Abb. 41. Temperaturabhängigkeit der Potentialparameter	75
Abb. 42. Zeiteichung	77
Abb. 43. Modulierte Struktur im direkten und reziproken Raum	82
Abb. 44. Phasendiagramm eines modulierten Systems	84
Abb. 45. Domänen eines Kristalls mit vierfacher Überstruktur	86
Abb. 46. Domänensequenzen in einem Kristall mit vierfacher Überstruktur	86
Abb. 47. Schematische Darstellung eines "Stripple" und eines "Anti-Stripple" ..	87
Abb. 48. Schematische Darstellung eines ebenen Keims	89
Abb. 49. Typische Temperaturcharakteristik bei Experimenten vom Typ I	94
Abb. 50. Schematische Darstellung des Aufbaus zur Erzeugung schneller Wärmepulse	95
Abb. 51. Typische Temperaturcharakteristik bei Experimenten vom Typ II	95
Abb. 52. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a und b	97
Abb. 53. Temperaturabhängigkeit des Modulationswellenvektors(a) und der Satellitenintensität(b)	98
Abb. 54. Zeitliche Variation der Satelliten-Spektren während der III-IV-Umwandlung	99
Abb. 55. Zeitabhängigkeit von Satellitenintensitäten und Temperatur während der III-IV-Umwandlung	100
Abb. 56. Zeitabhängigkeit der Satellitenintensitäten während der III-IV-Umwandlung bei schnellem Aufheizen	101
Abb. 57. Zeitliche Variation der Satelliten-Spektren während der lock-in Um- wandlung	103
Abb. 58. Satellitenspektrum während der lock-in Umwandlung	104
Abb. 59. Zeitabhängigkeit von Satellitenintensitäten, -wellenvektor und Tempe- ratur	105
Abb. 60. Zeitabhängigkeit von Satellitenintensitäten und -wellenvektoren bei Heizimpulsen von 4 s Dauer	106
Abb. 61. Zeitliche Variation der Satelliten-Spektren unter dem Einfluß eines Heizpulses von 20 s Dauer	107
Abb. 62. Satellitenspektrum während der lock-in Umwandlung	108
Abb. 63. Zeitabhängigkeit von Satellitenintensitäten und -wellenvektoren bei einer Heizimpulsdauer von 20 s	109
Abb. 64. Vergleich der Satellitenspektren bei Heizpulsen verschiedener Dauer	110
Abb. 65. Koexistenzbereich unter dem Einfluß von Heizpuls unterschiedlicher Dauer	111
Abb. 66. Zeitabhängigkeit der Intensität des (020)-Reflexes bei Heizpuls un- terschiedlicher Dauer	112

Abb. 67. Vorübergehende Intensitätserhöhung des (020)-Reflexes als Funktion der Heizdauer	113
--	-----

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1.	Einige ausgewählte Streulängen	6
Tab. 2.	Konzentrationen bei $t = 2700$ s für verschiedene Entmischungs- temperaturen	53
Tab. 3.	Modell-Parameter für die Entmischung bei verschiedenen Temperaturen	68
Tab. 4.	Normaldruck-Phasen von TMATC-Zn	92

1.0 Einleitung und Problemstellung

Phasenübergänge in kondensierter Materie lassen sich charakterisieren einerseits durch thermodynamische, also makroskopische Größen, wie z.B. latente Wärmen, thermische Ausdehnung, Umwandlungsentropie, und andererseits durch mikroskopische Eigenschaftsänderungen, wie Struktur und Symmetrie. Thermodynamisch werden die Werte der äußeren, oder intensiven Parameter, bei denen die Umwandlung stattfindet, dadurch bestimmt, daß die beiden Phasen gleiche thermodynamische Potentiale, wie Gibbs-Energie oder Helmholtz-Energie, aufweisen. Gleichgewichtsuntersuchungen geben Aufschluß über Differenzen von Zustandsgrößen in beiden beteiligten Phasen; Mechanismen von Umwandlungen lassen sich damit jedoch nur indirekt bestimmen. Insbesondere liefern die üblichen Untersuchungsmethoden keine Aussagen über die Art und Eigenschaften von Übergangszuständen, die während einer Umwandlung durchlaufen werden. Hier können Nicht-Gleichgewichtsexperimente wertvolle Informationen beitragen, bei denen ein System durch eine äußere Störung aus dem Gleichgewicht ausgelenkt und seine Relaxation in den Endzustand beobachtet wird. Zeitaufgelöste Untersuchungen mit Hilfe von mikroskopischen Methoden, wie z.B. der Röntgen- und Neutronenstreuung, geben dann Aufschluß über den momentanen Zustand der Probe und bieten die Möglichkeit, Umwandlungsmechanismen oder Reaktionswege direkt zu beobachten.

Natürlich sind derartige kinetische Experimente nur in solchen Fällen sinnvoll, in denen die Umwandlungs-, Reaktions- oder Relaxationszeiten in einer Größenordnung liegen, die der jeweiligen Meßmethode angepaßt ist. Unter Verwendung der üblichen Meßmethoden der Röntgen- und Neutronenstreuung ist man hier auf Zeitbereiche von mehreren Minuten oder länger beschränkt, da die Quellflüsse insbesondere bei der Neutronenstreuung recht gering sind. Synchrotronquellen bieten hier, was die erreichbare Zeitauflösung betrifft, wesentlich bessere Möglichkeiten. Doch wenn Oberflächeneffekte ausgeschlossen werden sollen, liefert die Neutronenstreuung als "bulk-Methode" verlässlichere Daten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß man mit Hilfe einer speziellen Meßtechnik, der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie, auch Neutronendaten mit einer Zeitauflösung im Millisekunden-Bereich erhalten kann, wenn der zu untersuchende Prozeß nur umkehrbar und periodisch wiederholbar ist.

Die Entwicklung dieser Methode war die Voraussetzung für Nicht-Gleichgewichtsuntersuchungen an zwei unterschiedlichen Modell-Systemen:

- Die Entmischung in Ionenkristallen des Systems AgBr-NaBr ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur sehr stark verzögert ist. Erst bei relativ starker Unterkühlung erfolgt die Phasentrennung innerhalb weniger Minuten. Detaillierte Neutronenstreuuntersuchungen sollten hier Aufschluß geben über die Ursache der kinetischen Hemmung und über die Zeitabhängigkeit von Kristallstruktur und Konzentrationsprofil. Dabei geht es nicht um die Bestimmung der Korngrößen ausgeschiedener Partikel, wie sie üblicherweise in Kleinwinkelstreuexperimenten bestimmt und in vielen theo-

retischen Arbeiten untersucht wird. Vielmehr können aus der zeitlichen Variation von Bragg-Reflexprofilen während der Entmischung direkte Aussagen gewonnen werden über die inhomogene Konzentrationsverteilung, also den Volumenanteil, mit dem eine beliebige Konzentration momentan in der Probe vorliegt. Das ist selbst bei sehr feinkörnigem Gefüge möglich, wo beispielsweise mit Mikrosonden-Untersuchungen keine detaillierten Ergebnisse mehr zu erwarten sind. Die räumliche Anordnung und Ausdehnung von Körnern unterschiedlicher Konzentrationen spielt im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. Insofern ist die hier verfolgte Fragestellung komplementär zu den üblichen Untersuchungen zur Kinetik von Entmischungsprozessen und erfordert auch in theoretischer Hinsicht eine neue Betrachtungsweise. Modellrechnungen auf der Basis einer nicht-linearen "Master-Gleichung", die an die experimentellen Daten angepaßt werden, geben Aufschluß über die Konzentrationsabhängigkeit der Gibbs-Funktion und über den Einfluß der konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten.

- Ein weiteres attraktives Untersuchungsgebiet sind Übergangszustände in modulierten Systemen, weil hier sehr subtile Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen. Die Frage, ob die Umwandlung zwischen zwei modulierten, kommensurablen oder inkommensurablen, Phasen über eine vollständige Sequenz von Zwischenzuständen ("devil's staircase") verläuft und welche Rolle Defekte dabei spielen, ist von außerordentlichem theoretischen Interesse. Am Beispiel der Umwandlungen im System Tetramethylammonium-Tetrachloro-Zinkat $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ (TMATC) können erstmals die Ergebnisse molekulardynamischer Modellrechnungen im Experiment überprüft werden. Im Millisekunden-Bereich lassen sich Satellitenspektren mit extrem guter Genauigkeit im Koexistenzbereich zweier Phasen während der Umwandlung bestimmen.

Beide Beispiele zeigen deutlich, daß kinetische Untersuchungen an Nicht-Gleichgewichtssystemen mit Hilfe der Neutronenstreuung möglich sind. Auf diese Weise können z.B. Phasenumwandlungen unter einem neuen Gesichtspunkt betrachtet werden, und man erhält qualitativ neue und wertvolle Informationen über den mikroskopischen, zeitabhängigen Zustand der untersuchten Probe.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei größere Themenkreise:

- Methodisches wird in den Kapiteln 2 bis 4 behandelt. Dabei geben die ersten beiden Abschnitte eine kurze, zusammenfassende Einführung in das Gebiet der Neutronenstreuung. Während Kapitel 2 den theoretischen Grundlagen und dem sich daraus ergebenden Informationsgehalt gewidmet ist, wird in Abschnitt 3 die Methode der konventionellen Neutronenspektroskopie am Beispiel des Dreiachsenspektrometers UNIDAS dargestellt. Daraus kann man ersehen, daß der Anwendungsbereich der hier entwickelten Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie, deren Details im vierten Kapitel beschrieben werden, nicht nur auf elastische Untersuchungen der Struktur beschränkt ist, sondern darüberhinaus auch dynamische Phänomene, wie z.B. Phononen o.ä., umfaßt.

- Entmischungskinetik ist der zweite Schwerpunkt. Kapitel 5 stellt kurz die theoretischen Grundlagen vor und führt die Konzepte von Keimbildung und Wachstum sowie von spinodaler Entmischung ein. Die experimentellen Untersuchungen am System AgBr-NaBr werden dann im Kapitel 6 detailliert beschrieben und mit Modellrechnungen verglichen. Am Ende dieses Abschnittes werden die wesentlichen Ergebnisse zur Entmischung in diesem System kurz zusammengefaßt.
- Die Kinetik von Phasenübergängen zwischen modulierten Phasen ist das Thema des dritten Teils der vorliegenden Arbeit. Kapitel 7 ist den theoretischen Grundlagen und den Vorhersagen aufgrund molekulardynamischer Modellrechnungen gewidmet. Die Experimente am System TMAH-Zn werden anschließend im Kapitel 8 beschrieben und interpretiert. Dieser Abschnitt wird wiederum durch eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Resultate abgeschlossen.

Das Fazit (Kapitel 9) gibt schließlich einen Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten zur Untersuchung von Nicht-Gleichgewichtszuständen in kondensierter Materie.

2.0 Grundlagen der Neutronenstreuung

Die räumliche, atomare Struktur von Festkörpern läßt sich durch Beugungsmethoden bestimmen. Die Wellenlänge der dabei verwendeten Strahlung muß jedoch in der Größenordnung atomarer Abstände, also 10^{-10} m, liegen. Als elektromagnetische Strahlung kommt daher die Röntgenstrahlung in Frage, während Elektronen oder Neutronen geeigneter Energie als Korpuskularstrahlung verwendet werden können. Dabei besitzt allerdings die Elektronenbeugung wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen für Volumenuntersuchungen nur eine begrenzte Anwendbarkeit und wird vornehmlich zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen eingesetzt. Die i.a. größte Eindringtiefe besitzen Neutronen, die wegen der fehlenden Ladung nur direkt mit den Atomkernen oder magnetischen Momenten der zu untersuchenden Probe wechselwirken. Das hat zur Folge, daß einerseits die Neutronenstreuung echte Volumeneffekte beobachtet, daß andererseits aber die Wechselwirkung relativ schwach ist, Experimente also meist recht lange Meßzeiten und/oder große Proben erfordern. Das Streuvermögen eines Atoms wird üblicherweise durch eine **Streulänge** b charakterisiert, welche die Amplitude der von diesem Atom ausgehenden Partialwelle beschreibt, so daß das Wellenfeld einer durch dieses Atom gestörten ebenen Welle beschrieben wird durch:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{b}{|\mathbf{r}|} e^{i|\mathbf{k}||\mathbf{r}|}, \quad (2.1)$$

wobei $\mathbf{k}$ der Wellenvektor der einfallenden ebenen Welle und $\mathbf{r}$ ein Ortsvektor sind. Im Falle der Röntgenstreuung sind diese Streulängen abhängig vom Streuwinkel ϕ und proportional zur Kernladungszahl Z des betreffenden Atoms, da die Streuung an der Elektronenhülle erfolgt. Für eine kugeisymmetrische Ladungsverteilung gilt dabei:

$$b_x = Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \sqrt{\frac{1 + \cos^2 \phi}{2}} \quad (2.2)$$

(e = Elementarladung, ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante, c = Lichtgeschwindigkeit, m_e = Elektronenmasse). Das bedeutet, daß leichte Atome wegen der geringen Kernladungszahl für Röntgenstrahlung praktisch unsichtbar sind.

Ganz anders verhält es sich mit den Neutronenstreulängen. Da die Neutronen an Atomkernen gestreut werden, deren Radien um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die Wellenlänge der Neutronen, hängt die Streulänge nicht mehr vom Streuwinkel ab und ist isotrop. (Magnetische Streuung an Elektronenspins soll hier vernachlässigt werden.) Darüberhinaus gibt es keine einfache Gesetzmäßigkeit, welche die Streulänge z.B. mit der Kernladungszahl verknüpft. Vielmehr variiert b_n relativ stark von Atom zu Atom und hängt außerdem noch vom Isotop und vom Kernspin ab, wie folgende ausgewählte Beispiele zeigen:

Kern	$b_n [10^{-14} \text{ m}]$
^{59}Ni	1.44
^{60}Ni	0.28
^{61}Ni	0.76
^{62}Ni	-0.87
^{64}Ni	-0.38
H (J=0)	1.04
H (J=1)	-4.74
<C>	0.67
<N>	0.94
<Na>	0.36
<Cl>	0.96
<Zn>	0.57
 	0.68
<Ag>	0.60

Tab. 1. Einige ausgewählte Streulängen:
J kennzeichnet den Kernspin und <...> das natürliche Isotopengemisch
(nach LOVESEY [2.1]).

Diese unregelmäßige Variation der Neutronenstreulängen hat zur Folge, daß insbesondere leichte Atome, wie z.B. Wasserstoff, mit Neutronen gut "gesehen" werden können. Darüberhinaus können chemisch gleichartige Atome verschiedener Massenzahl unterschiedliches Streuvermögen besitzen, so daß innerhalb eines Ensembles die lokale Streulänge deutlich von der mittleren Streulänge abweichen kann. Dieser Effekt führt zu einem *inkohärenten* Streuanteil, der nur von den Eigenschaften eines einzelnen Atoms abhängt und keine Interferenzeffekte enthält. Eine derartige inkohärente Streuung gibt es im Falle der Röntgenstrahlung nicht.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung ergibt sich aus der Energie der Strahlung. Während Röntgenquanten Energien im keV-Bereich besitzen, liegen die Energien thermischer Neutronen um etwa sechs Größenordnungen niedriger. Das hat zur Folge, daß bei der konventionellen Röntgenstreuung Elementaranregungen von Festkörpern, wie z.B. Phononen, mit charakteristischen Energien im meV-Bereich, nicht aufgelöst werden können¹. Im Röntgenspektrum machen sich solche inelastischen Beiträge als thermisch diffuse Streuung bemerkbar. Mit Hilfe der Neutronenstreuung können dynamische Vorgänge dagegen sehr wohl aufgelöst werden, da Sonde und Anregung vergleichbare Energien besitzen. Durch geeignete Techniken kann man inelastische Streubeiträge von elastischen trennen und auf diese Weise zusätzliche Informationen über die zu untersuchende Probe gewinnen. Mit verschiedenen Meßtechniken kann dabei die Energieauflösung über mehr als sechs Zehnerpotenzen (neV - meV) dem jeweiligen Problem angepaßt werden.

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie lassen sich erstmals nahezu sämtliche Möglichkeiten der

¹ In letzter Zeit sind allerdings erhebliche Fortschritte bei der energieaufgelösten Röntgenstreuung an Synchrotronquellen erzielt worden. Hier wurde von BURKEL mittlerweile eine Energieauflösung von etwa 10 meV erreicht [2.2].

Neutronenstreuung auch für kinetische Echtzeit-Experimente nutzen. Strukturelle Relaxationseffekte stellen dabei nur einen kleinen Bereich des Anwendungsgebietes dar. Darüberhinaus können auch zeitliche Veränderungen von dynamischen Eigenschaften, wie etwa Gitterschwingungen oder Platzwechselforgängen, auf mikroskopischer Ebene untersucht werden. Um den Informationsgehalt der Neutronenstreuung und damit auch den Anwendungsbereich der hier vorgestellten Methode etwas genauer zu charakterisieren, sollen im folgenden kurz die Grundzüge der zugrundeliegenden Streutheorie zunächst rein anschaulich, dann mathematisch exakt dargestellt werden.

Man kann sich einige der wesentlichen Aussagen der Streutheorie veranschaulichen, wenn man davon ausgeht, daß sich die Streuintensität durch Überlagerung und Interferenz der Partial-Kugelwellen ergibt, die von jedem einzelnen Atom ausgehen (*HUYGENS'sches Prinzip*). Wenn dabei die Streuzentren geeignet angeordnet sind, können mitunter wieder ebene Streuwellen entstehen, die eine genügend starke Intensität oder Amplitude besitzen, so daß man sie im Experiment nachweisen kann. Betrachten wir dazu Abb. 1. Ein monoenergetischer Neutronenstrahl wird als ebene Welle mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_i$ beschrieben. Die Front dieser Welle trifft das Teilchen 1 zur Zeit 0 am Ort $\mathbf{0}$ und löst dort eine Partialwelle aus, deren Wellenlänge oder Frequenz sich von der der einfallenden Welle unterscheiden kann. Ein Teilchen 2 wird von der einfallenden Welle erst zu einer späteren Zeit t am Ort $\mathbf{r}$ getroffen und sendet dann seinerseits eine Partialwelle aus. (Der Einfachheit halber sollen beide Teilchen dabei gleiches Streuvermögen besitzen.) In derjenigen Richtung, in welcher sich die beiden Partialwellen konstruktiv überlagern, wird man maximale Streuintensität erwarten. Bei vorgegebenem Wellenvektor $\mathbf{k}_f$ der Streuwelle ergibt sich umgekehrt, daß die Streuintensität gerade dann maximal ist, wenn sich beide Teilchen auf einer der in Abb. 1 gestrichelt angedeuteten Ebenen befinden, Teilchen 1 zur Zeit 0 und Teilchen 2 zum späteren Zeitpunkt t .

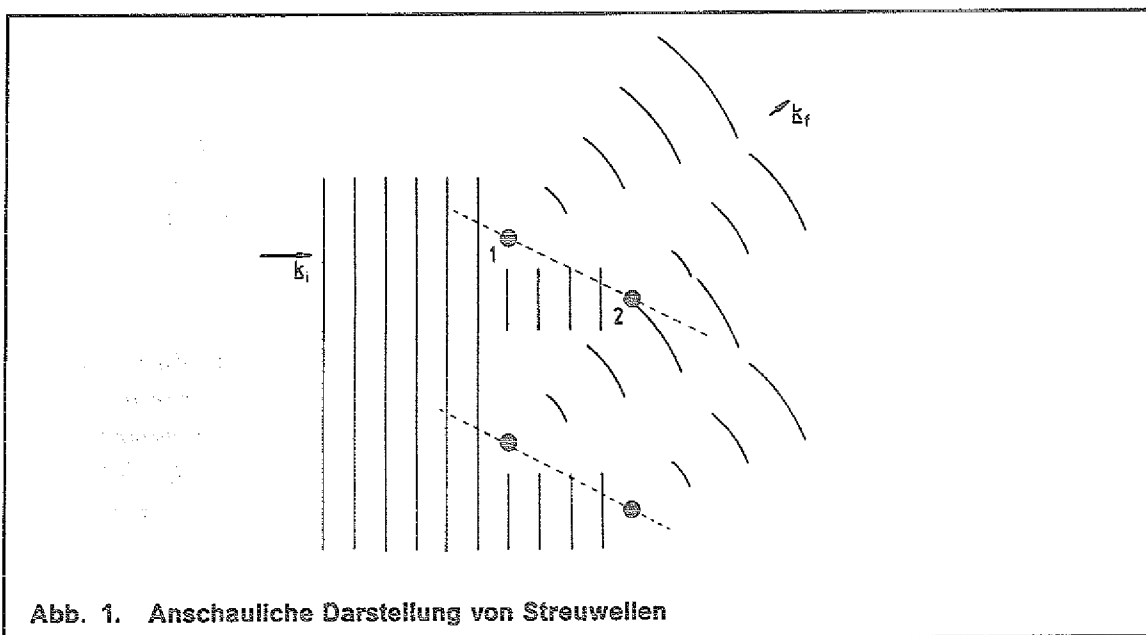


Abb. 1. Anschauliche Darstellung von Streuwellen

Im allgemeinen wird sich aber ein Phasenunterschied zwischen den an verschiedenen Streuzentren 1 und 2 ausgelösten Partialwellen ergeben, der gegeben ist durch:

$$\Delta\phi = \omega_i t - \mathbf{k}_i \mathbf{r} , \quad (2.3)$$

Die Zeit t , welche die einfallende Wellenfront benötigt, um von 1 nach 2 zu gelangen, läßt sich durch Frequenz und Wellenvektor der einfallenden Welle ausdrücken:

$$t = \mathbf{k}_i \mathbf{r} / \omega_i , \quad (2.4)$$

so daß sich als Phasendifferenz der Streuwellen ergibt:

$$\Delta\phi = (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_r) t . \quad (2.5)$$

Wenn zur Zeit 0 am Ort 0 von Teilchen 1 eine Partialwelle ausgesendet wird, dann ist der relative Streubeitrag von Teilchen 2 (am Ort $\mathbf{r}$ zur Zeit t) in Richtung von $\mathbf{k}_r$ gegeben durch $\cos(\Delta\phi)$ (gegebenenfalls noch multipliziert mit einem gegenüber Teilchen 1 unterschiedlichen Streuvermögen). Eine derartige Betrachtung kann man nun für je zwei Teilchen des Streusystems durchführen. In Vielteilchensystemen führt man dazu sinnvollerweise eine Paarkorrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ ein. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß sich tatsächlich zur Zeit t ein Teilchen (2) am Ort $\mathbf{r}$ befindet, wenn ein weiteres Teilchen (1) zur Zeit 0 am Ursprung war. Damit ergibt sich nun zwanglos, daß die Streuintensität dargestellt werden kann als:

$$I \propto \int G(\mathbf{r}, t) \cos(\mathbf{Q} \mathbf{r} - \omega t) d\mathbf{r} dt , \quad (2.6)$$

mit $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r$ und $\omega = \omega_i - \omega_r$. Im Streuexperiment mißt man also im wesentlichen die Fourier-Transformierte der Orts-Zeit-Paarkorrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$, die alle strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Streuzentren beinhaltet. Starre Systeme, bei denen $G(\mathbf{r}, t)$ zeitunabhängig ist, liefern offenbar nur Streuintensität bei $\omega = 0$, so daß dann nur elastische Streuung zu erwarten ist.

Diese kurze, anschauliche Begründung der Streutheorie ist natürlich nur auf klassische Systeme anwendbar und kann auch nur als erste Einführung dienen, wenngleich sie bereits die wesentlichen Aspekte beinhaltet, welche zum Verständnis des eigentlichen physikalischen Phänomens erforderlich sind. Eine genauere, mathematische exakte Beschreibung muß dagegen quantenmechanischer Natur sein, wobei der Welle-Teilchen Dualismus des Neutrons deutlich sichtbar wird:

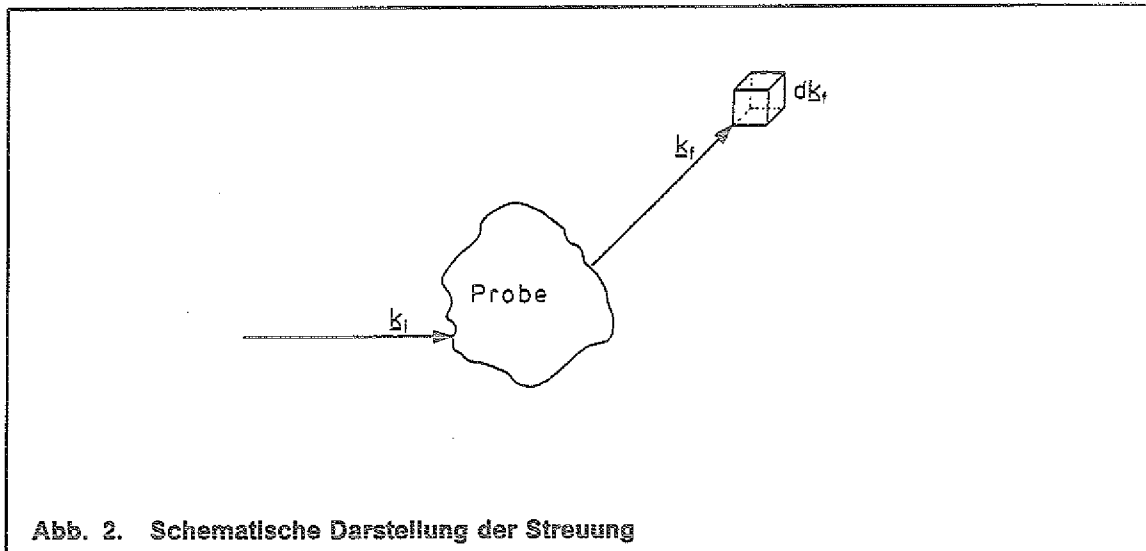
Der einfallende, monoenergetische Neutronenstrahl, charakterisiert durch den Wellenvektor $\mathbf{k}_i$, wird an der zu untersuchenden Probe i.a. unter Impuls- und Energieänderung gestreut. Man fragt nun danach, wie groß der Anteil derjenigen Neutronen ist, die nach der Streuung einen Wellenvektor im Bereich $\mathbf{k}_r \dots \mathbf{k}_r + d\mathbf{k}_r$ besitzen (siehe Abb. 2). $\mathbf{k}_r$ kann sich dabei sowohl in Richtung als auch im Betrag von $\mathbf{k}_i$ unterscheiden. Impuls- und Energieänderung der Neutronen sind dabei gegeben durch:

$$\hbar \mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r) \quad (2.7)$$

und

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k_f^2) . \quad (2.8)$$

Da für das Gesamtsystem aus Probe und Neutron natürlich Impuls- und Energieerhaltungssatz gelten, sind $\hbar\mathbf{Q}$ und $\hbar\omega$ gleichzeitig der Impuls- bzw. Energieübertrag des Neutrons auf die Probe.



Sei in einem Experiment nun $W_i(\mathbf{k}_i)d\mathbf{k}_i$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Neutronen mit Wellenvektoren zwischen $\mathbf{k}_i$ und $\mathbf{k}_i + d\mathbf{k}_i$ die Probe treffen und $W_f(\mathbf{k}_f)d\mathbf{k}_f$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Detektor Neutronen mit Wellenvektoren zwischen $\mathbf{k}_f$ und $\mathbf{k}_f + d\mathbf{k}_f$ nachgewiesen werden können. Ist darüberhinaus $W(\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f)$ die Streuwahrscheinlichkeit pro einfallendes Neutron, so ergibt sich die gemessene Intensität als:

$$I = \iint W_i(\mathbf{k}_i) W(\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f) W_f(\mathbf{k}_f) d\mathbf{k}_i d\mathbf{k}_f . \quad (2.9)$$

Während W_i und W_f offenbar von den Eigenschaften des verwendeten Spektrometers abhängen und die Auflösungsfunktion bestimmen, beinhaltet $W(\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f)$ alle Informationen über das Streusystem, die Probe, selbst. Wenn beim Streuprozess das Neutron seinen Wellenvektor von $\mathbf{k}_i$ nach $\mathbf{k}_f$ ändert, so ist das nur dann möglich, wenn die Probe entsprechende Eigenzustände n_i und n_f mit Energien E_i und E_f besitzt, zwischen denen das Neutron einen Übergang induzieren kann. Ist $V(\mathbf{r})$ das Wechselwirkungspotential zwischen Neutron und Probe, so liefert die quantenmechanische Störungstheorie erster Ordnung die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Zustandsänderung des Gesamtsystems aus Neutron und Probe von² $|\mathbf{k}_i, n_i\rangle$ nach $|\mathbf{k}_f, n_f\rangle \dots |\mathbf{k}_f + d\mathbf{k}_f, n_f\rangle$ als

² In DIRAC-Schreibweise kennzeichnet $|\dots\rangle$ den Zustand, oder die Wellenfunktion, eines Systems.

$$W_t(k_i n_i \rightarrow k_f n_f) dk_f = \frac{1}{\hbar^2} | \langle k_f n_f | V(r) | k_i n_i \rangle |^2 \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) \rho(k_f) dk_f . \quad (2.10)$$

Die Zustandsdichte der Neutronen $\rho(k_f)$ ist dabei proportional zum einfallenden Neutronenfluß Φ_0 :

$$\rho(k_f) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{m_n}{\hbar |k_f|} \Phi_0 . \quad (2.11)$$

Mit einem Neutronenspektrometer kann man den Zustand der Probe selbst nicht analysieren und mißt lediglich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Neutron von k_i nach k_f gestreut wird. Diese Streuwahrscheinlichkeit ist also ein Mittelwert über alle möglichen Anfangs- und Endzustände (n_i, n_f) der Probe:

$$W_t(k_i \rightarrow k_f) dk_f = \sum_{n_i, n_f} p(n_i) W_t(k_i n_i \rightarrow k_f n_f) dk_f . \quad (2.12)$$

$p(n_i)$ ist dabei die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand n_i der Probe.

Normiert man nun die Streuwahrscheinlichkeit nicht, wie in der Störungstheorie üblich, auf die Zeiteinheit sondern auf ein einfallendes Neutron, so ergibt sich:

$$W(k_i \rightarrow k_f) = \frac{1}{A \Phi_0} W_t(k_i \rightarrow k_f) , \quad (2.13)$$

wobei A die Querschnittsfläche der Probe ist.

Um die Streuwahrscheinlichkeit explizit berechnen zu können, benötigt man das Wechselwirkungspotential $V(r)$ zwischen Neutron und Probe. Im Falle der Kernstreuung - und nur diese soll uns im folgenden interessieren - kann man folgenden einfachen Ansatz machen (*FERMI*-Pseudopotential):

$$V(r) = \sum_{\kappa=1}^N \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_{\kappa} \delta(r - R_{\kappa}) . \quad (2.14)$$

Dabei sind N die Anzahl der Streuzentren, b_{κ} und R_{κ} Streulänge und Ortsvektor des κ -ten Kerns. Da die Kernradien sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Neutronen sind, ist der Ansatz einer δ -Funktion für die meisten Fälle eine genügend gute Näherung.

Übrigens basiert natürlich die obige anschauliche Interpretation der Streutheorie ebenfalls ganz wesentlich auf der Annahme punktförmiger Streuzentren. Die Einführung des Pseudopotentials (2.14) stellt somit praktisch das Bindeglied zwischen der Quantenmechanik und dem *HUYGENS*'schen Prinzip dar.

Mit dem Ansatz (2.14) erhält man für die Streuwahrscheinlichkeit folgende Form:

$$W(k_i \rightarrow k_f) = \frac{\hbar}{2\pi A m_n |k_i|} \sum_{n_i, n_f} p(n_i) \left| \sum_{\kappa=1}^N b_{\kappa} \langle n_f | e^{iQ R_{\kappa}} | n_i \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) \quad (2.15)$$

Nun kennt man i.a. die Streulängen der einzelnen Atome κ an den Orten R_{κ} nicht; denn das würde bedeuten, daß man nicht nur wissen muß, welche Atomsorte (im chemischen Sinn) sich am Ort R_{κ} befindet, sondern daß man außerdem auch noch Informationen über die Massenzahl (Isotop) und den Kernspin besitzt. Daher führt man folgende Mittelwerte ein:

$$\bar{b} = \frac{1}{N} \sum_{\kappa=1}^N b_{\kappa} \quad (2.16)$$

$$\overline{|b|^2} = \frac{1}{N} \sum_{\kappa=1}^N |b_{\kappa}|^2 \quad (2.17)$$

Besteht die Probe aus mehreren chemisch unterschiedlichen Atomen, so ist die Mittelung für jede Atomsorte getrennt auszuführen. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} W(k_i \rightarrow k_f) = & \frac{\hbar}{2\pi A m_n |k_i|} \sum_{n_i, n_f} p(n_i) \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) \cdot \\ & \cdot \left[\sum_{\kappa, \kappa'=1}^N \overline{b_{\kappa} b_{\kappa'}} \langle n_i | e^{-iQ R_{\kappa}} | n_f \rangle \langle n_f | e^{iQ R_{\kappa'}} | n_i \rangle + \right. \\ & \left. + \sum_{\kappa=1}^N (\overline{|b_{\kappa}|^2} - |\bar{b}_{\kappa}|^2) \left| \langle n_f | e^{iQ R_{\kappa}} | n_i \rangle \right|^2 \right] \quad (2.18) \end{aligned}$$

Die Streuwahrscheinlichkeit besteht also aus zwei Summanden: Derjenige Anteil, der mit dem Produkt der mittleren Streulängen $\overline{b_{\kappa} b_{\kappa'}}$ gewichtet ist, enthält Interferenzterme der von unterschiedlichen Atomen ausgehenden Partial-Streuwellen und summiert die *Streuamplituden*. Dementsprechend wird er als *kohärente Streuung* bezeichnet. Die Größe

$$\begin{aligned} S_{\text{koh}}(Q, \omega) = & \frac{1}{N} \sum_{n_i, n_f} p(n_i) \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) \cdot \\ & \cdot \sum_{\kappa, \kappa'=1}^N \overline{b_{\kappa} b_{\kappa'}} \langle n_i | e^{-iQ R_{\kappa}} | n_f \rangle \langle n_f | e^{iQ R_{\kappa'}} | n_i \rangle \quad (2.19) \end{aligned}$$

ist unabhängig von experimentellen Bedingungen und wird eindeutig von den Eigenschaften der Probe bestimmt. Sie wird als **kohärente Streufunktion** bezeichnet. Entsprechend heißt

$$\sigma_{\text{koh}} = 4\pi |\bar{b}|^2 \quad (2.20)$$

der kohärente Streuquerschnitt einer Atomsorte.

Der zweite Anteil der Streuwahrscheinlichkeit ist mit der lokalen Fluktuation der Streulänge, d.h. der Abweichung vom Mittelwert gewichtet. Er enthält keine Interferenzterme mehr, summiert über die Streuintensitäten der einzelnen Partialwellen und wird daher als inkohärente Streuung bezeichnet. Die Größe

$$S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{n_i, n_f} p(n_i) \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) \sum_{\kappa=1}^N \overline{(|b_{\kappa}|^2 - |\bar{b}_{\kappa}|^2)} | \langle n_f | e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\kappa}} | n_i \rangle |^2 \quad (2.21)$$

heißt dementsprechend inkohärente Streufunktion und

$$\sigma_{\text{ink}} = 4\pi \overline{(|b|^2 - |\bar{b}|^2)} \quad (2.22)$$

Inkohärenter Streuquerschnitt.

Das Energie- oder Frequenzintegral $\int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$ ist stets unabhängig von $\mathbf{Q}$. In Experimenten ohne Energieauflösung, wie bei den meisten Strukturuntersuchungen, liefert die inkohärente Streuung daher einen streuwinkelunabhängigen Untergrund.

Anschauliche Bedeutung erhalten die Streufunktionen als Fourier-Transformierte zweier Orts-Zeit-Korrelationsfunktionen:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iint e^{-i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, \omega) d\mathbf{Q} d\omega \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\kappa, \kappa'=1}^N \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{R}_{\kappa}(0) - \mathbf{R}_{\kappa'}(t)]) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

ist die **Paar-Korrelationsfunktion** und stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß sich irgendein Teilchen zur Zeit t am Ort $\mathbf{r}$ befindet, wenn zur Zeit 0 ein anderes oder dasselbe Teilchen am Ort $\mathbf{0}$ war.

$$\begin{aligned} G_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iint e^{-i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega) d\mathbf{Q} d\omega \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\kappa=1}^N \delta(\mathbf{r} - \{\mathbf{R}_{\kappa}(0) - \mathbf{R}_{\kappa}(t)\}) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

ist entsprechend die **Selbst-Korrelationsfunktion** und stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß sich ein und dasselbe Teilchen innerhalb der Zeit t vom Ort $\mathbf{0}$ nach $\mathbf{r}$ bewegt hat.

Diese Korrelationsfunktionen lassen sich in Rahmen von Modellrechnungen für unterschiedliche Systeme explizit berechnen, so daß man nach der Fourier-Transformation die theoretischen Vorhersagen mit den im Experiment gewonnenen Ergebnissen vergleichen kann. Daraus lassen sich dann Rückschlüsse auf die statischen und dynamischen Eigenschaften der untersuchten Probe ziehen.

Drei Spezialfälle der Paar-Korrelationsfunktion $G(r,t)$ sind von besonderer Bedeutung:

- $G(r,0)$

beschreibt die statische Struktur der Probe als Momentaufnahme und ist verknüpft mit dem Frequenzintegral $\int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$. Diese Größe ist meßbar in Experimenten ohne Energieauflösung (Röntgendiffraktometer, Neutronendiffraktometer). Die Funktion $G(r,0)$ wird auch als **Patterson-Funktion** bezeichnet.

- $\int_{-\infty}^{\infty} G(r,t) dt$

beschreibt z.B. Fehlordnungseffekte, also die zeitlich gemittelten Abweichungen von der Idealstruktur, ohne die dabei eventuell auftretenden dynamischen Effekte im Einzelnen zu berücksichtigen, und ist verknüpft mit $S_{\text{koh}}(\mathbf{Q},0)$. Diese Größe ist meßbar durch rein elastische Streuung.

- $\int G(r,t) dr$

beschreibt den zeitlichen Verlauf korrelierter Bewegungen, ohne die räumliche Ausdehnung zu berücksichtigen, und ist verknüpft mit $S_{\text{koh}}(0, \omega)$. Diese Größe ist u.a. meßbar in optischen Absorptions- und Streuexperimenten.

3.0 Experimentelle Methoden

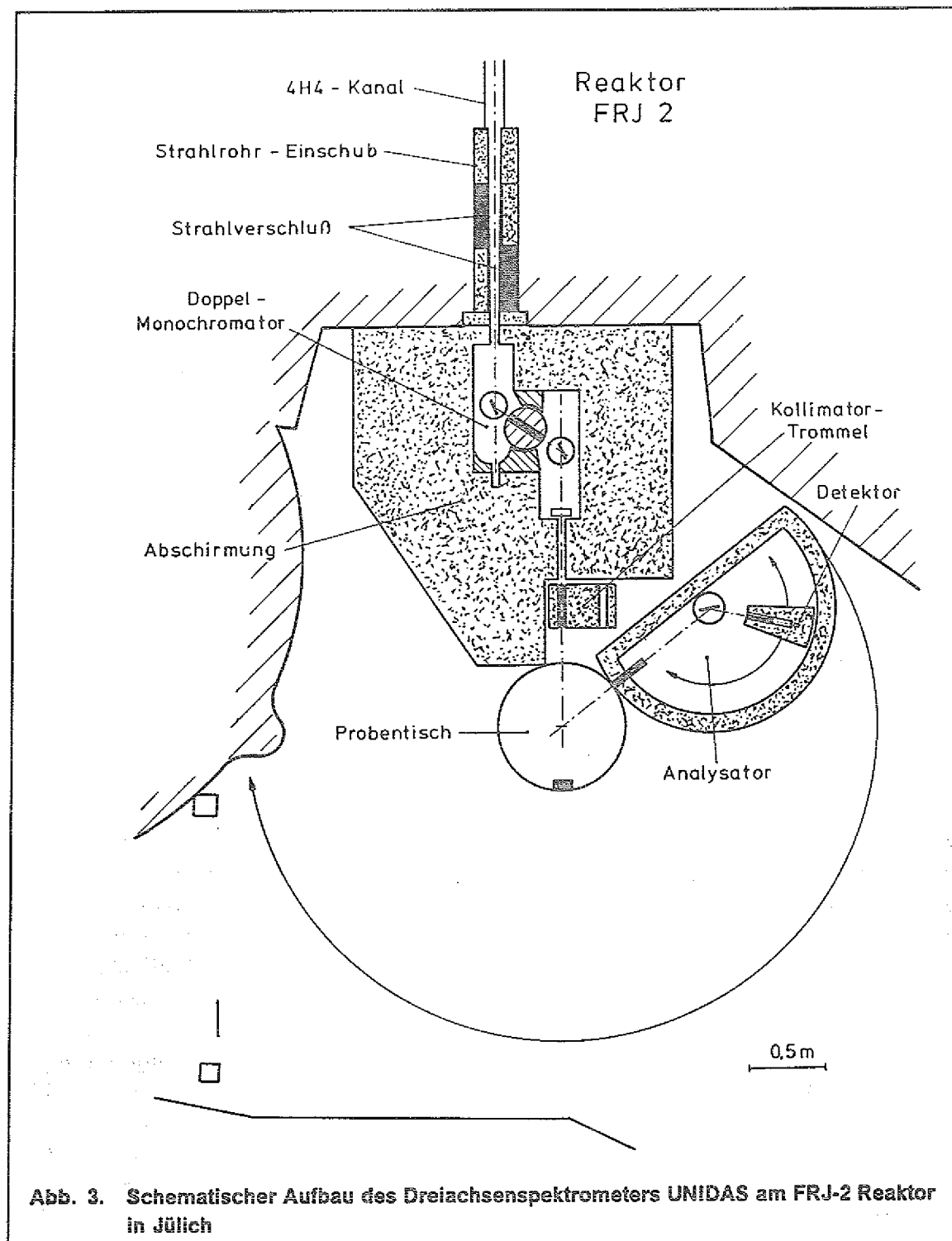
Entsprechend den unterschiedlichen Fragestellungen, die mit Hilfe der Neutronenstreuung untersucht werden können, gibt es eine ganze Palette unterschiedlicher Spektromertypen. Hauptunterscheidungsmerkmal ist dabei die Methode, mit der aus einem weißen, polychromatischen Strahl diejenigen Neutronen herausgefiltert werden, die eine bestimmte Wellenlänge, Energie oder Geschwindigkeit besitzen. So wird z.B. bei Flugzeitspektrometern die Zeit bestimmt, innerhalb der ein Neutronenpuls eine bestimmte Wegstrecke zurücklegt. Kristallspektrometer benutzen dagegen zur Monochromatisierung die Bragg-Reflexion an einem Einkristall. Der wohl universellste Gerätetyp ist dabei das Dreiachsenspektrometer, bei dem sowohl aus dem einfallenden Neutronenstrahl als auch aus dem Streustrahl mit Hilfe von Monochromator- und Analysatorkristallen Neutronen der gewünschten Energie oder Wellenlänge herausselektiert werden. Da die vorliegenden Experimente ausschließlich mit dem Dreiachsenspektrometer UNIDAS am Forschungsreaktor DIDO (FRJ-2) des Forschungszentrums Jülich ausgeführt wurden, soll die zugrundeliegende Meßmethode anhand dieses Gerätes im folgenden genauer beschrieben werden.

In Abb. 3 auf Seite 16 ist der Aufbau des Spektrometers schematisch dargestellt. Neutronen aus dem Reaktorkern werden im D₂O-Moderator abgebremst und gelangen durch ein Strahlrohr zum Monochromator. Bei der hier gewählten Doppelkristall-Anordnung werden Neutronen mit der zum Monochromatorwinkel Θ_M gehörigen Wellenlänge

$$\lambda = 2 d \sin \Theta_M \quad (3.1)$$

zweimal reflektiert, so daß anschließend der monochromatische Strahl unabhängig von der Wellenlänge stets die Richtung des einfallenden Strahls besitzt. Die ungenutzten Neutronen sowie die Untergrundstrahlung aus schnellen Neutronen und γ -Quanten werden in der kompakten Monochromatorabschirmung abgebremst und absorbiert. Die Wellenlänge oder Energie des Nutzstrahls kann durch gleichzeitiges Drehen und Verschieben der Monochromatorkristalle kontinuierlich verändert werden. Die Divergenz des Strahls wird durch Sollerkollimatoren begrenzt, die gleichzeitig die Richtung des Strahls nach jeder Reflexion oder Streuung festlegen. Der innerhalb des Monochromators auf diese Weise hinsichtlich Richtung und Energie präparierte Nutzstrahl trifft nun auf die Probe, die mit Hilfe eines Drehtisches und gegebenenfalls einer Eulerwiege nahezu beliebig orientiert werden kann. Die dort unter einem bestimmten Streuwinkel ϕ gestreuten Neutronen werden im Analysatorsystem nach Energien getrennt und im Detektor nachgewiesen. Zur Energieselektion wird dabei wieder die Bragg-Reflexion am Einkristall ausgenutzt. Die Wellenlänge oder Energie der so nachgewiesenen Neutronen ist durch Drehung des Analysatorkristalls und des Detektors kontinuierlich veränderlich. Der Detektor besteht aus fünf hintereinander angeordneten mit ³He gefüllten Meßkammern, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis in gewissen Grenzen dem jeweiligen Meßproblem angepaßt werden kann.

Zur Variation des Streuwinkels läßt sich darüberhinaus das gesamte Analysatorsystem auf Luftkissenfüßen um den Probenort drehen. Auch im



Sekundärspektrometer (Analysatorteil) werden Sollerkollimatoren verwendet, um Strahlrichtung und Divergenz festzulegen. Details des Spektrometeraufbaus sind in [3.1] beschrieben.

Mit einem derartigen Dreiachsenspektrometer kann man willkürlich jeden beliebigen Punkt im zugänglichen Teil des durch Energie- und Impulsübertrag $\hbar\omega$ und $\hbar Q$ aufgespannten vierdimensionalen Raumes anfahren und dort die Streuintensität mes-

sen. Daher ist es eines der flexibelsten Spektrometer auf dem Gebiet der Neutronenstreuung.

Gewissermaßen als Spezialfall eines Dreiachsenspektrometers erhält man ein Zwei- oder Vierkreisdiffraktometer, wenn man den Analysatorkristall entfernt und an dessen Stelle den Detektor setzt. In diesem Falle registriert man alle Neutronen, welche unter der Winkel ϕ gestreut werden, unabhängig davon, welche Energie sie nach der Streuung besitzen. Ein derartiges Diffraktometer integriert also die Streuintensität über alle Energieüberträge und "sieht" so Momentaufnahmen der Struktur der Probe.

Die erreichbare Meßgenauigkeit und Spektrometerauflösung hängen neben der mechanischen Positioniergenauigkeit in erster Linie von der Mosaikbreite der verwendeten Monochromator- und Analysatorkristalle und der Divergenz der Sollerkollimatoren ab. Beim Dreiachsenspektrometer UNIDAS sind die mechanischen Genauigkeiten besser als 0.01° für alle Winkelfreiheitsgrade, so daß sie bei der Berechnung der Auflösung keine Rolle spielen. Als Monochromator und Analysator wurden bei den vorliegenden Experimenten Kristalle aus pyrolytischem Graphit verwendet. Dieses Material besitzt ein außerordentlich hohes Reflexionsvermögen. Die Mosaikbreiten betrugen etwa 0.5° . Zur Intensitätserhöhung war der zweite Monochromatorkristall vertikal gekrümmt. Die Einfallswellenlänge wurde mit $2.36 \text{ \AA}$ so gewählt, daß die in zweiter Ordnung am Monochromatorkristall gestreuten Neutronen mit Hilfe eines Graphit-Filters weitgehend unterdrückt werden konnten. Die bestmögliche Auflösung wurde durch Verwendung von Kollimatoren mit Divergenzen zwischen 0.4° und 0.25° erreicht.

Da die Wechselwirkung eines Neutrons mit Materie wegen der fehlenden Ladung relativ schwach ist, sind auch die Streuintensitäten gering. Hinzu kommt, daß die Flüsse einfallender Neutronen am Ort der Probe selbst bei den stärksten z.Zt. zur Verfügung stehenden Neutronenquellen (z.B. Hochflußreaktor am Institut Laue-Langevin in Grenoble) unter ähnlichen Meßbedingungen nicht wesentlich über $10^7 \text{ Neutronen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ liegen. Im Vergleich dazu liefern Röntgenröhren oder gar Synchrotronquellen um mehrere Zehnerpotenzen höhere Photonenflüsse. Überwinden kann man dieses Handicap nur dann, wenn man einerseits große Probenvolumina verwendet und wenn man andererseits genügend lange Meßzeiten in Kauf nimmt. Letzteres wiederum erfordert eine genügend gute Untergrundsunterdrückung, die beim Dreiachsenspektrometer UNIDAS durch die gemeinsame Abschirmung von Analysator und Detektor erreicht wird. Im Unterschied beispielsweise zu Zwei- oder Vierkreis-Diffraktometern sind Dreiachsenspektrometer so ausgelegt, daß noch Signale nachgewiesen werden können, die um vier bis fünf Zehnerpotenzen schwächer als Strukturreflexe sind; denn in dieser Größenordnung liegen z.B. Phononenintensitäten. Wenn jedoch Neutronenexperimente Zählzeiten erfordern, die in der Größenordnung von 1 bis 1000 s pro Meßpunkt liegen, so eignet sich diese Methode auf den ersten Blick nicht gut für kinetische oder Nicht-Gleichgewichts-Untersuchungen. Unter gewissen Bedingungen kann man jedoch mit einigem experimentellem Aufwand auch mit einer derartig "langsamen" Methode Echtzeit-Experimente durchführen mit Zeitauflösungen bis in den Millisekunden-Bereich hinab. Die Grundidee dazu wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die Temperaturerhöhung führt zu einer Zunahme der kinetischen Energie der Teilchen, was zu einer Erhöhung der Diffusionskoeffizienten führt. Dies bewirkt, dass die Phasenumwandlung schneller abläuft.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

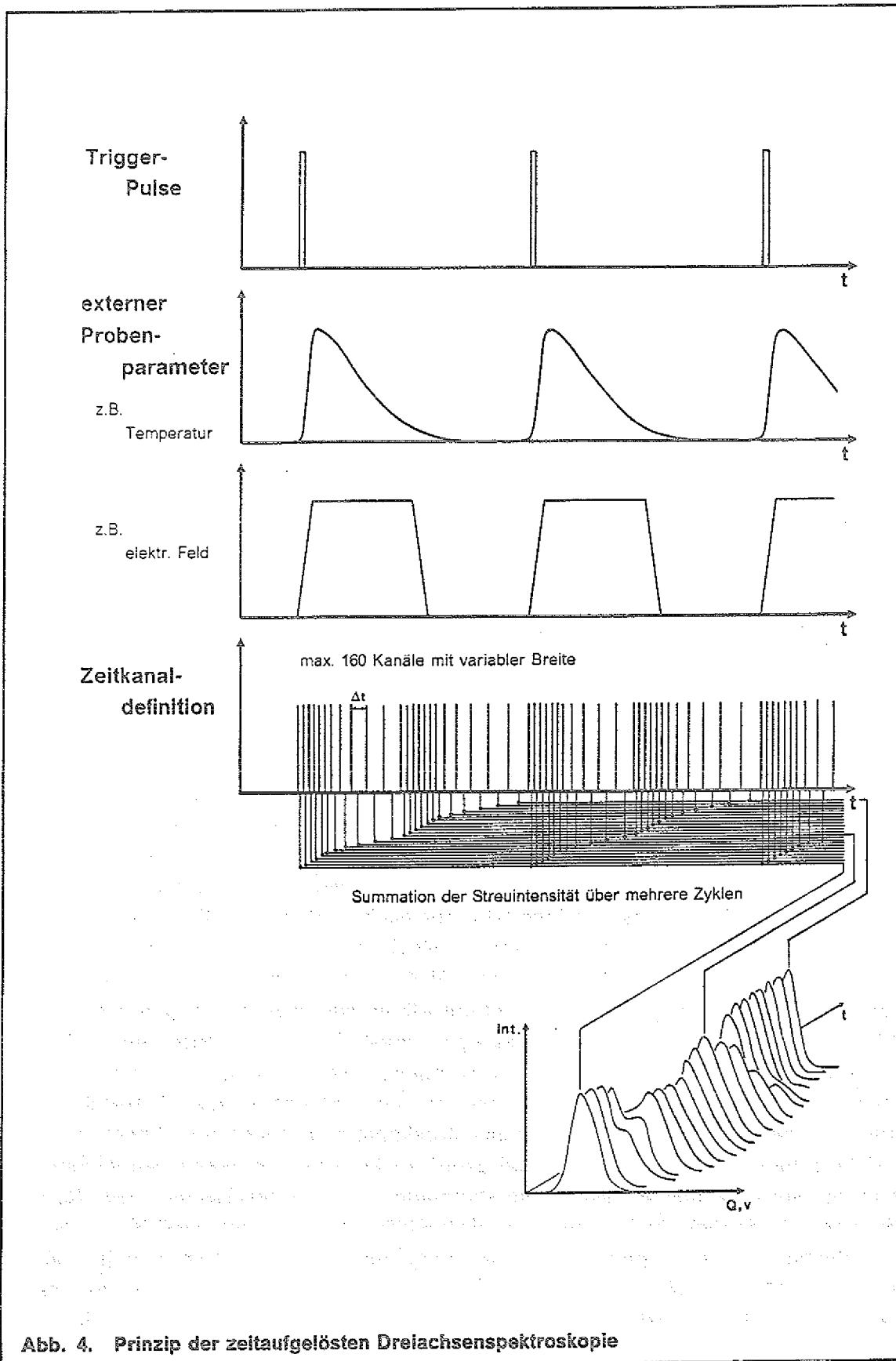
Die Phasenumwandlung ist ein Prozess, bei dem ein Material von einem festen Zustand in einen flüssigen Zustand übergeht. Dieser Prozess ist durch die Temperaturerhöhung ausgelöst, die die kinetische Energie der Teilchen erhöht.

4.0 Zeitaufgelöste Dreiachsenspektroskopie

4.1 Prinzip der Meßmethode

Das Prinzip der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie [4.1] verknüpft die konventionelle Dreiachsenmeßtechnik mit Relaxationsexperimenten. Während üblicherweise Neutronenstreuexperimente mikroskopische Aussagen über Struktur oder Dynamik der untersuchten Systeme im Gleichgewicht liefern, wird in Relaxationsexperimenten die zeitabhängige Änderung makroskopischer Eigenschaften nach einer äußeren Störung, bei der das System aus dem Gleichgewicht ausgelenkt wurde, beobachtet. Wenn man den Zustand einer Probe während der Gleichgewichtseinstellung nicht durch makroskopischen Größen, wie z.B. spezifische Wärme, elektrische Polarisierung, magnetisches Moment etc., charakterisiert, sondern durch Dichte-Korrelationsfunktionen, wie sie die Neutronenstreuung liefert, dann kann man Aussagen über die mikroskopische Natur von Relaxationsprozessen gewinnen.

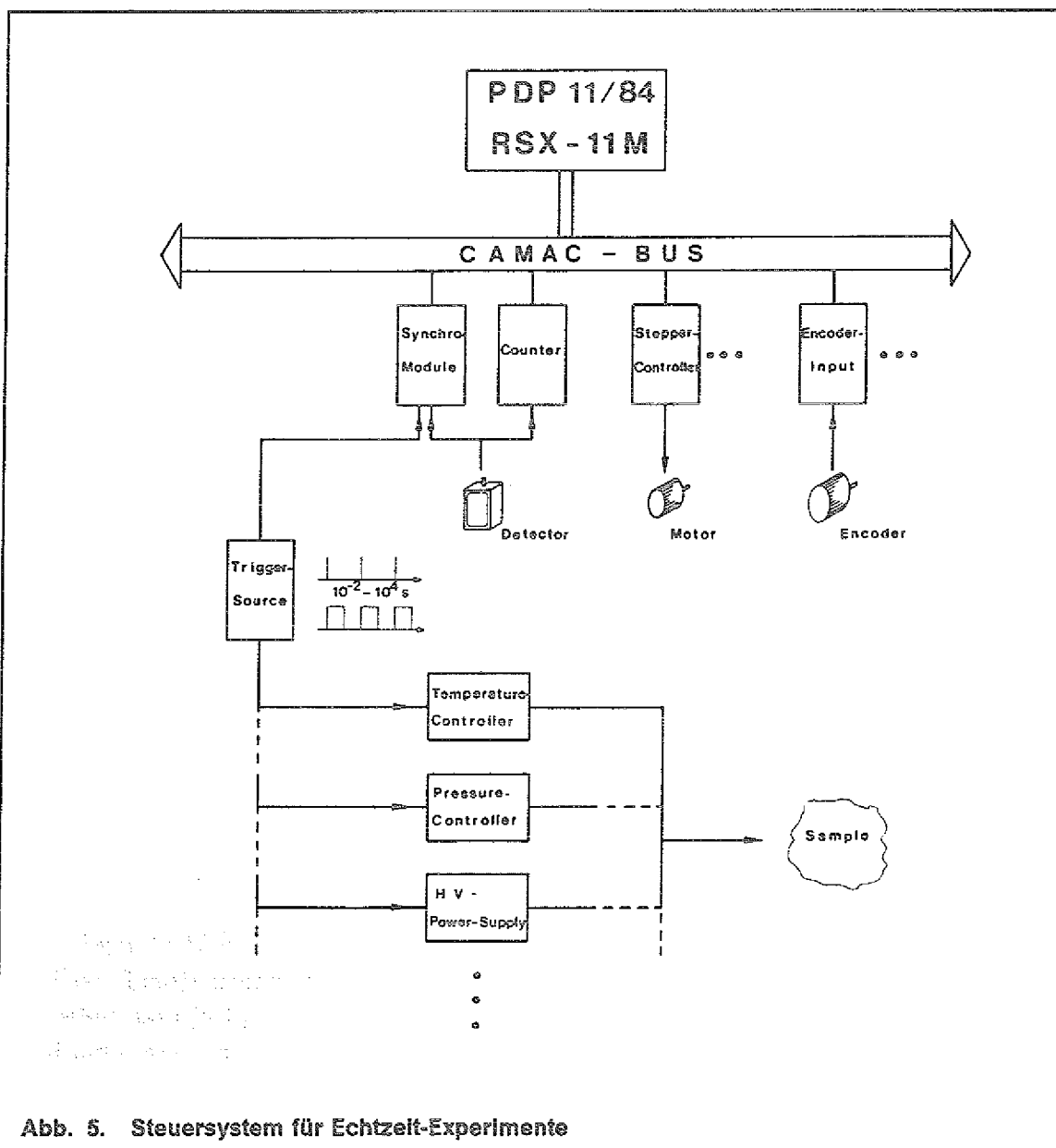
Wegen der relativ geringen Zählraten bei Neutronenstreuexperimenten sind kinetische Untersuchungen mit Zeitauflösungen bis hinab in den Millisekunden-Bereich jedoch nur dann möglich, wenn die Probe periodisch gestört werden kann und dabei zyklisch immer wieder dieselben Zustände durchläuft, wenn die Zustandsänderungen also umkehrbar sind. Abb. 4 auf Seite 20 illustriert schematisch das Meßprinzip: Synchronisiert durch geeignete Trigger-Pulse, wird ein äußerer Probenparameter, wie z.B. Temperatur, Druck, elektrisches Feld, periodisch variiert. Mit dem Neutronenspektrometer wird jetzt die Zählrate nicht mehr nur als Funktion des gerade eingestellten Impuls- und Energieübertrages gemessen, sondern auch noch als Funktion der Zeit relativ zum Trigger-Puls. Dazu wird die Periode zwischen zwei Synchronisationspulsen in Zeitkanäle aufgeteilt. Bei jeder Spektrometerstellung kann die Zählrate über mehrere Zyklen akkumuliert werden, bis die erforderliche Zählstatistik erreicht ist. Anschließend wird der nächste Punkt im (Q, ω) -Raum angefahren, und die im Detektor nachgewiesenen Neutronen werden in genau derselben Weise in Zeitkanäle sortiert. Am Ende einer Meßsequenz erhält man dann für jeden einzelnen Zeitkanal ein komplettes Spektrum $I(Q, \omega)$, wie in Abb. 4 angedeutet. Die zeitliche Entwicklung dieser Spektren spiegelt direkt den mikroskopischen Zustand der untersuchten Probe während der Gleichgewichtseinstellung wider und liefert wertvolle Informationen über den zugrunde liegenden Mechanismus. Anwendungsgebiete der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie sind neben der Untersuchung von Entmischungsphänomenen und Übergangszuständen bei Phasenumwandlungen, wie in der vorliegenden Arbeit, die Bestimmung von ferroelektrischen oder ferroelastischen Domänenverteilungen unter dem Einfluß variierender elektrischer oder mechanischer Spannungen, die Untersuchung der Umverteilung von Phononenzuständen z.B. nach einem Temperatursprung, die Untersuchung der Kinetik von Festkörperreaktionen, soweit sie umkehrbar sind, und ihres Einflusses auf Gitterschwingungen oder Fehlordnung, die Untersuchung von statischen oder dynamischen Relaxationseffekten in Gläsern, die Bestimmung von Eigenspannungen in Werkstoffen unter schwingender Belastung etc.



Es sollte betont werden, daß bei dieser Meßmethode kein Neutron "verloren" geht, wie beispielsweise im normalen Flugzeitbetrieb, bei dem der Neutronenstrahl mit Choppem gepulst wird. Hier ist zwar die Meßzeit pro Meßsequenz N-mal größer als im konventionellen Meßmodus, wenn N die Anzahl der Zeitkanäle ist. Dafür erhält man jedoch mit N Spektren auch die N-fache Information.

4.2 Experimentelle Realisierung von Neutronen-Echtzeitexperimenten

Ein Zeitauflösungssystem, dessen Prinzip im letzten Kapitel beschrieben wurde, ist am Dreiachsenspektrometer UNIDAS am FRJ-2 Reaktor in Jülich verwirklicht worden. Es ist sowohl hinsichtlich der Hardware als auch hinsichtlich der Software in das Gesamtkonzept des Spektrometers integriert. Abb. 5 zeigt schematisch den Aufbau des elektronischen Systems.



Das gesamte Spektrometer wird von einer PDP11/84-Rechenanlage gesteuert. Als Verbindungsglied zwischen dem Rechner und dem Spektrometer dient der CAMAC-Bus. Nicht weniger als 36 Schrittmotor-Antriebseinheiten, von denen 14 mit Drehgebern überwacht sind, werden darüber kontrolliert, wobei Standard-CAMAC-Einschübe als Stepper-Controller und Encoder-Input-Module verwendet werden. Jede der fünf Meßkammern des Detektors ist über einen ladungsempfindlichen Vorverstärker mit einem CAMAC-Zähler verbunden. Im Prinzip ist damit die elektronische Grundausstattung des Steuersystems beschrieben. Detailliertere Angaben findet man im Benutzerhandbuch [3.1].

Zwei zusätzliche Module werden für kinetische Experimente benötigt. Zur Synchronisation wurde eine sog. "Trigger-Source" entwickelt, die neben TTL-Pulsen variabler Frequenz zwischen 10^{-4} Hz und 10^3 Hz weitere digitale und analoge Ausgangssignale liefert, die zur Steuerung externer Probenparameter verwendet werden können (siehe Abb. 6). So ist beispielsweise der Ausgang mit doppelter Frequenz, 2, oder mit einer Pulsbreite, die der halben Periodendauer entspricht, 3, zum Ein- und Ausschalten eines elektrischen Feldes gedacht. Der Analog-Ausgang, 4, dessen oberer und unterer Spannungswert $U_{\max}$ und $U_{\min}$ an Potentiometern einstellbar ist, kann direkt als Referenzspannung für einen Temperaturregler verwendet werden.

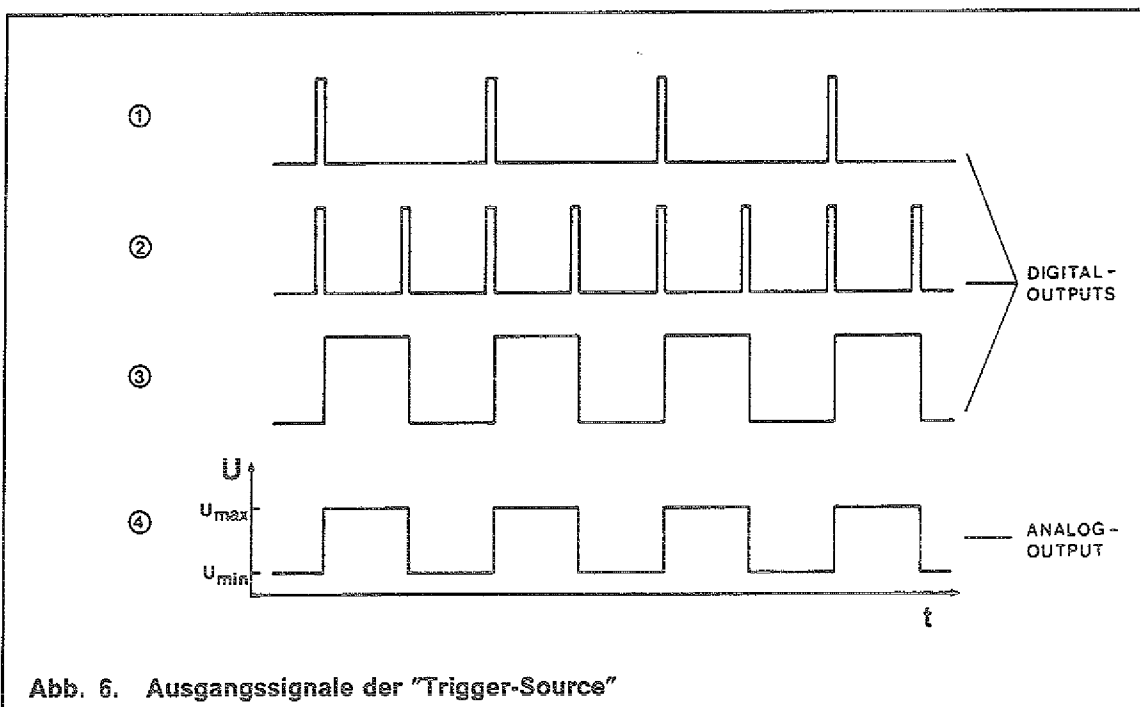


Abb. 6. Ausgangssignale der "Trigger-Source"

Die TTL-Pulse starten das Datenerfassungssystem, das ähnlich wie eine Flugzeit-Uhr aufgebaut und als CAMAC-Einschub realisiert ist. Dieses "Synchro-Modul" ist am Institut-Laue-Langevin in Grenoble von EPAUD entwickelt worden [4.2] und bietet in der gegenwärtig verwendeten Version die Möglichkeit, bis zu 160 Zeitkanäle mit Kanalbreiten von 2 ms bis 655 s über den CAMAC-Datenweg individuell zu programmieren. Entsprechend den fünf Detektormeßkammern besitzt das Synchro-Modul fünf Zählwege, die zu den normalen CAMAC-Zählern parallel geschaltet werden.

Neutronen werden im Synchro-Modul aber nicht nur gezählt, sondern auch nach Ankunftszeit sortiert und über mehrere Perioden akkumuliert. Die entsprechenden Zählraten für jeden Zeitkanal und jeden Detektor werden separat gespeichert und am Ende der Zählzeit über den CAMAC-Bus ausgelesen.

Die Gesamtzählzeit kann entweder durch Vorgabe einer bestimmten Anzahl von Perioden oder durch Vorgabe einer bestimmten Monitorzählrate vorgewählt werden.

Das auf der Basis dieser beiden Baueinheiten realisierte Zeitauflösungssystem ist im Rahmen des UNIDAS-Steuerprogramms zu benutzen und zu programmieren. Ohne Einschränkung der sonstigen Freiheitsgrade des Spektrometers können bis zu zehn verschiedene Zeitscheiben-Charakteristika vorprogrammiert und beliebig mit bis zu 50 verschiedenen Scans kombiniert werden.

Erst durch die Entwicklung dieser Meßtechnik waren die Experimente zur Untersuchung von Nicht-Gleichgewichtszuständen bei Phasenumwandlungen möglich, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

5.0 Grundlagen der Entmischung

Entmischungsphänomene sind Gegenstand einer Fülle von experimentellen und theoretischen Untersuchungen, wobei die Kinetik der Phasentrennung einen wesentlichen Schwerpunkt der Arbeiten bildet. Die Untersuchung des Überganges von einem homogenen Nicht-Gleichgewichtszustand in einen inhomogenen, mehrphasigen Endzustand liefert nicht nur Informationen über die Zeitskala der Entmischung, sondern darüberhinaus auch Informationen über die Thermodynamik des untersuchten Systems fernab vom Gleichgewicht und möglicherweise sogar über den mikroskopischen Mechanismus des Entmischungsvorganges.

Insbesondere im Bereich der Metallphysik besitzen Entmischungsprozesse große praktische Bedeutung, denkt man nur an technisch wichtige Prozesse wie Ausscheidungshärtung o.ä.. In neuester Zeit werden darüberhinaus Polymermischungen verstärkt untersucht. Hier gibt es ungewöhnliche Erscheinungen, wie z.B. die Entmischung bei hoher Temperatur mit einem unteren kritischen Entmischungspunkt. Außerordentlich interessante Systeme sind jedoch auch Ionenkristalle mit relativ hoher Ionenleitfähigkeit. Hier kann die Entmischung innerhalb weniger Minuten ablaufen, also um Größenordnungen schneller als in metallischen oder in makromolekularen Systemen. Echtzeit-Experimente an Ionenkristallen sind daher mit üblichen Techniken nur begrenzt ausführbar. Zwar lassen sich inzwischen durch die Verwendung von Multidetektoren Neutronen-Kleinwinkelstreuuntersuchungen bereits auf einer Minutenzeitskala durchführen, und Synchrotronquellen erschließen den Sekundenbereich, doch sind diese Untersuchungen entweder auf die Anfangsphase der Entmischung beschränkt oder auf oberflächennahe Schichten der Probe. Hier bietet die im vorhergehenden Kapitel beschriebene Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie eine ideale Ergänzung: Nutzt man die, oft als störend empfundene, Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten aus, so kann man die Konzentrationsverteilung als Funktion der Zeit ermitteln, wenn man nur präzise genug die Bragg-Reflexprofile bestimmt. Damit erhält man Daten, welche den gesamten Entmischungsprozess charakterisieren und die mit Vorhersagen theoretischer Modelle verglichen werden können. Am Modellsystem AgBr-NaBr sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit derartige Untersuchungen durchgeführt worden, über die im nächsten Kapitel im Detail berichtet wird.

Auf der theoretischen Seite gibt es neben mehr phänomenologischen Ansätzen zur Beschreibung der Entmischungsvorgänge im wesentlichen zwei Konzepte: Die Theorie der spinodalen Entmischung, verbunden mit den Namen *CAHN* und *HILLIARD* [5.1], beschreibt im wesentlichen die Anfangsstadien der Entmischung aus dem thermodynamisch instabilen Bereich, ausgehend von kleinen aber räumlich ausgedehnten Konzentrationsfluktuationen. Die Theorie der Keimbildung und des Wachstums von *VOLMER* und *WEBER* [5.2] sowie *BECKER* und *DÖRING* [5.3] beschreibt andererseits die Entwicklung der Phasentrennung im Anschluß an die Bildung von Keimen, also von einigen wenigen, lokalisierten Konzentrationsfluktuationen mit großer Amplitude. Die wesentlichen Merkmale beider, in gewissem Sinne komplementärer Konzepte sollen im folgenden kurz zusammengefaßt werden. Zuvor jedoch müssen einige grundlegende thermodynamische Begriffe eingeführt und erläutert werden.

5.1 Thermodynamische Grundlagen

Bei konstantem äußeren Druck und bei konstanter Temperatur wird der Zustand eines thermodynamischen Systems durch das Gibbs-Potential $G = H - TS$ bestimmt. Der Grundzustand eines Zweikomponenten-System mit abstoßender Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Atomen oder Ionen bei $T = 0$ besteht dann aus zwei Phasen der reinen Komponenten. Mit steigender Temperatur wird jedoch ein gemischter Zustand energetisch günstiger, da der Entropieterm den Wert des Gibbs-Potentials für Zusammensetzungen (Molenbrüche) $x \neq 0$ und $x \neq 1$ absenkt. Im allgemeinen wird G daher als Funktion der Zusammensetzung x die Form eines Doppelminimum-Potentials wie im oberen Teil der Abb. 7 besitzen, wobei mit steigender Temperatur die Minima näher zusammenrücken bis oberhalb der kritischen Temperatur T_c nur noch ein zentrales Minimum übrig bleibt. Mathematisch kann man $G(x)$ beispielsweise durch folgenden Potentialansatz beschreiben:

$$G(x) = \frac{1}{2} A(x - x_c)^2 + \frac{1}{3} B(x - x_c)^3 + \frac{1}{4} C(x - x_c)^4, \quad (5.1)$$

wobei x_c die kritische Konzentration ist und A ein temperaturabhängiger Koeffizient, der bei der kritischen Temperatur sein Vorzeichen ändert ($A > 0$ für $T > T_c$ und $A < 0$ für $T < T_c$). Im thermodynamischen Gleichgewicht unterhalb T_c liegen zwei Phasen vor, deren Konzentrationen x_1 und x_2 durch die in Abb. 7 dargestellte Tangentenkonstruktion bestimmt werden, die den Zustand minimalen Gibbs-Potentials festlegt. Den Temperaturverlauf dieser Gleichgewichtskonzentrationen nennt man **Binodale**. Sie ist im unteren Teil von Abb. 7 als durchgezogene Linie dargestellt und begrenzt die Mischungslücke. Kühlt man ein System mit einer Konzentration x_0 ($x_1 < x_0 < x_2$) bis zu einer Temperatur $T < T_c$, also in die Mischungslücke hinein, ab, so ist dieser Zustand nicht stabil, und das System wird sich entmischen. Das Volumenverhältnis der Produktphasen mit den Konzentrationen x_1 und x_2 ist dabei durch das sog. "Hebelgesetz der Phasenmengen" gegeben:

$$\frac{V(x_1)}{V(x_2)} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}. \quad (5.2)$$

Die gestrichelte Linie in Abb. 7 verbindet diejenigen Konzentrationen, bei der $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ ist. Sie wird **Spinodale** genannt und trennt den Bereich metastabiler Zustände (zwischen Spinodale und Binodale) von dem instabiler Zustände (innerhalb der Spinodalen). Da die Gesamtkonzentration konstant bleibt, ist die Änderung von G bei einer Phasentrennung mit infinitesimalem Konzentrationsunterschied proportional zur zweiten Ableitung von G nach der Konzentration, also proportional zur Krümmung der Kurve $G(x)$. Im metastabilen Bereich ist $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$, so daß kleine Konzentrationsfluktuationen stets mit einer Zunahme des Gibbs-Potentials verbunden sind. Erst größere Störungen führen zu Zuständen mit geringeren Werten von G und damit zu stabilen Endzuständen. Umgekehrt gilt im instabilen Bereich $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$, so daß hier selbst durch kleinste Konzentrationsfluktuationen thermodynamisch günstigere Zustände erzeugt werden.

Falls die Gitterkonstanten der beteiligten Phasen unterschiedlich sind, können elastische Verzerrungsfelder eine Rolle spielen. Werden nämlich während der

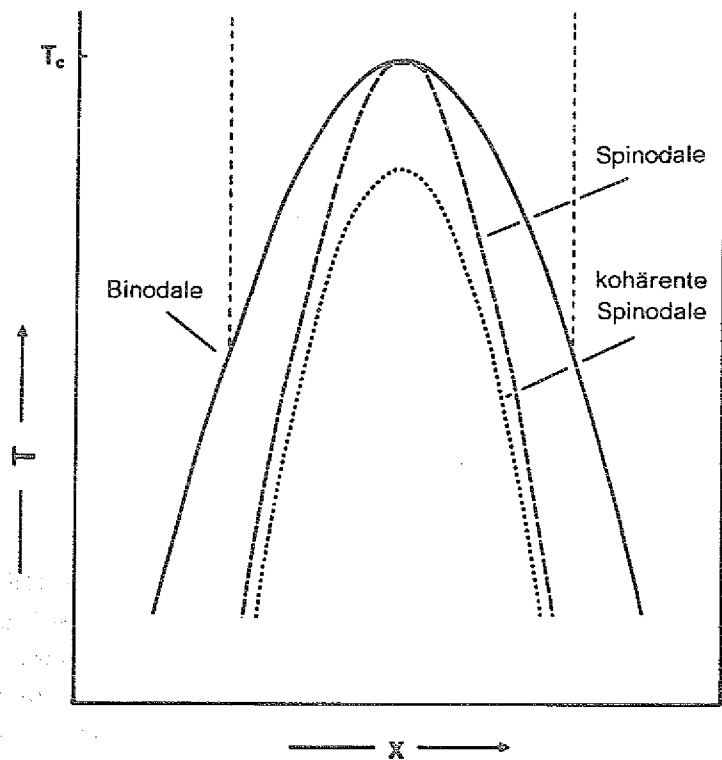
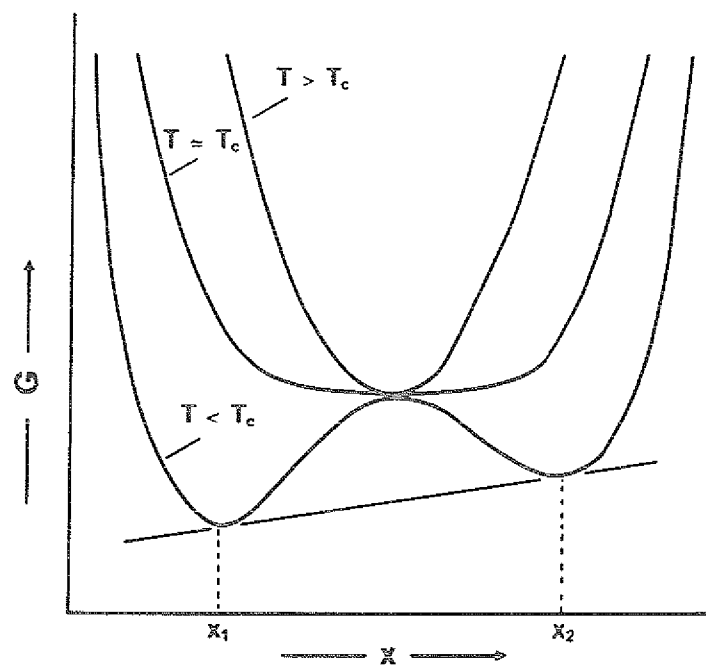


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit des Gibbs-Potentials im Zweikomponenten-System

Entmischung **kohärente Ausscheidungen** gebildet, die einen kontinuierlichen Übergang in die Wirtsphase aufweisen, so muß an den Grenzflächen das Kristallgitter deformiert werden. Dazu muß aber elastische Energie aufgewendet werden, was letztlich dazu führt, daß der Bereich metastabiler Zustände vergrößert und die Spinodale zu tieferen Temperaturen verschoben wird [5.4]. Wie in Abb. 7 durch die gepunktete Linie angedeutet, berührt dann diese sogenannte **kohärente Spinodale** den kritischen Punkt nicht mehr, der unter Gleichgewichtsbedingungen, also in spannungsfreiem Zustand, definiert ist.

Werden im Verlauf der Entmischung die Kohärenzspannungen zu groß, kann es energetisch günstiger sein, Korngrenzen und inkohärente Ausscheidungen zu bilden. Dann hat man Grenzflächenenergien zwischen einzelnen Körnern zu berücksichtigen, die jedoch mit wachsender Korngröße immer unbedeutender werden.

Die Kinetik der Phasentrennung wird entscheidend davon abhängen, ob der Startpunkt innerhalb des metastabilen, oder innerhalb des instabilen Bereiches der Mischungslücke liegt. Im ersten Fall ist ein thermodynamisch günstigerer Zustand nur durch Bildung von "Keimen" mit Konzentrationen nahe der Binodalen, also durch relativ große, wenn auch räumlich begrenzte Konzentrationsfluktuationen zu erreichen. Die Theorie der Keimbildung und des Kornwachstums wird im folgenden Abschnitt skizziert. Im Unterschied hierzu bezeichnet man als spinodale Entmischung die Phasentrennung ausgehend von einem instabilen Anfangszustand. Hier sind bereits infinitesimal kleine, räumlich aber ausgedehnte Konzentrationsschwankungen ausreichend, um die Entmischung in Gang zu bringen. Die Grundzüge der entsprechenden Theorie werden im übernächsten Abschnitt dargestellt.

In jedem Fall sind Entmischungsprozesse natürlich diffusionskontrolliert, da zur Bildung der neuen Phasen ein Materietransport erforderlich ist. In dieser Hinsicht ist die Keimbildungstheorie mehr phänomenologischer Natur und setzt die Existenz von Keimen voraus. Dagegen basiert die Theorie der spinodalen Entmischung direkt auf der Diffusionsgleichung und beschreibt, gewissermaßen als "Berg-Auf-Diffusion", die Entwicklung von räumlich modulierten Konzentrationsverteilungen ausgehend von einem homogenen System.

5.2 Keimbildung und Wachstum

Vor mehr als 50 Jahren haben *VOLMER* und *WEBER* [5.2] sowie *BECKER* und *DÖRING* [5.3] zur Beschreibung der Phasentrennung eine Keimbildungstheorie entwickelt. Sie basiert auf der Annahme, daß durch irgendwelche Fluktuationen innerhalb eines homogenen Nicht-Gleichgewichtssystems Keime einer Produktphase gebildet werden. Das Gibbs-Potential pro Volumeneinheit der Produktphase möge sich dabei um Δg (<0) von dem der Ausgangsphase unterscheiden. Da bei der Bildung eines (kugelförmig angenommenen) Keims vom Radius r Oberflächenenergie aufgewendet werden muß, ergibt sich als gesamte Änderung des Gibbs-Potentials bei der Keimbildung:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g + 4 \pi r^2 \sigma \quad , \quad (5.3)$$

wenn σ die spezifische Oberflächenenergie ist. Als Funktion von r besitzt ΔG ein Maximum beim kritischen Keimbildungsradius:

$$r^* = -2\sigma/\Delta g \quad (5.4)$$

mit

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta g)^2} \quad (5.5)$$

Durch Fluktuationen entstandene Keime mit Radien kleiner als r^* werden daher schrumpfen, um ΔG zu verringern, während jene mit Radien größer als r^* wachsen und zu einer neuen Phase führen können. Δg wird dem Betrage nach umso größer sein, je stärker das System unter die kritische Entmischungstemperatur unterkühlt ist. Folglich nimmt die Aktivierungsschwelle ΔG^* mit sinkender Temperatur ab.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit Y setzt sich zusammen aus der Anzahl der Keime mit kritischem Keimradius und der Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieser Keim durch Aufnahme eines weiteren Teilchens, das durch die Grenzfläche diffundiert, gerade überkritisch und damit stabil wird. Bezeichnet man mit ΔG_D die Aktivierungsenergie für die Diffusion durch die Grenzfläche, so ergibt sich:

$$Y \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_D}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von ΔG^* durchläuft die Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Unterkühlung ein Maximum.

Berücksichtigt man, daß das Keimwachstum (Vergrößerung) diffusionskontrolliert ist, so ist die Wachstumsgeschwindigkeit nicht konstant. Vielmehr muß man zu ihrer Berechnung die Konzentrationsänderung der Wirtsphase in der Nähe kleiner Ausscheidungen berücksichtigen. Asymptotisch für lange Zeiten ergibt sich dann für kugelförmige Partikel das Gesetz von LIFSHITZ und SLYOZOV [5.5]:

$$r^3 \propto t \quad (5.7)$$

Das Kornvolumen wächst also proportional mit der Zeit an, wobei große Körner auf Kosten der kleineren wachsen.

Die Keimbildungstheorie macht keine Aussagen über den Mechanismus, wie Keime gebildet werden. Man kann jedoch die Fälle homogener oder statistischer Keimbildung und heterogener Keimbildung, z.B. an Korngrenzen, Versetzungen oder Verunreinigungen, unterscheiden und auch spezielle Formen der Keime betrachten und gelangt zu etwas modifizierten Aussagen über kritische Keimradien oder über die Keimbildungsgeschwindigkeit. Auf Details soll hier jedoch nicht eingegangen werden. Einen guten Überblick findet man im Review-Artikel von RAGHAVAN und COHEN [5.6].

Die Zeitabhängigkeit des "Entmischungsgrades" α , also des von den beiden Produktphasen bereits eingenommenen Volumenanteils, läßt sich unter vereinfachenden Annahmen berechnen: Im JOHNSON-MEHL-Modell [5.7] wird eine statistische Keimbildung vorausgesetzt, sowie zeitunabhängige Keimbildungs- und Wachstums-

geschwindigkeiten Y und U . Wenn darüberhinaus die Keime kugelförmig wachsen, bis sie aneinanderstoßen, gilt die *JOHNSON-MEHL*-Gleichung:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} Y U^3 t^4\right) . \quad (5.8)$$

Wenn jedoch die Keimbildung so schnell erfolgt, daß praktisch zur Zeit $t=0$ bereits alle Keime (mit der Dichte N_k) vorhanden sind, erhält man die *AVRAMI*-Gleichung [5.8]:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N_k U^3 t^3\right) . \quad (5.9)$$

Beide Gleichungen sind offenbar Spezialfälle des phänomenologischen Ansatzes einer gestreckten Exponentialfunktion für $\alpha(t)$:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(\kappa t)^n\right] \quad (5.10)$$

mit einer Geschwindigkeitskonstanten κ und einem Zeitexponenten n ($n=4$ im *JOHNSON-MEHL*-Modell, $n=3$ in *AVRAMI*-Modell). Man kann ferner zeigen [5.6], daß im Falle einer diffusionsbestimmten, also nicht konstanten Wachstumsgeschwindigkeit ein deutlich kleinerer Exponent von $n=3/2$ zu erwarten ist.

Was die Keimbildungstheorie jedoch in keinem Fall liefern kann, ist die Berechnung von zeitabhängigen Konzentrationsverteilungen, da die Keime stets die Konzentration der Produktphasen besitzen.

5.3 Spinodale Entmischung

Ein anderes, erst Ende der fünfziger Jahre von *CAHN* und *HILLIARD* [5.1] entwickeltes Konzept zur Beschreibung der Entmischungskinetik ist das der spinodalen Entmischung. Es ist dann anwendbar, wenn der Ausgangszustand mit der Konzentration x_0 thermodynamisch instabil ist, wenn also $\partial^2 G / \partial x^2|_{x=x_0} > 0$ gilt. In diesem Fall kann das System sein Gibbs-Potential selbst durch beliebig kleine Konzentrationsfluktuationen verringern. Dann ist die Konzentration aber eine Funktion nicht nur der Zeit t sondern auch des Ortes r , und die Form eines Doppelminimumpotentials gilt jetzt nur für die Potentialdichte g . Da das System bestrebt ist, möglichst homogene Substrukturen (Körner) zu bilden, sollten Gebiete mit großen Konzentrationsgradienten eine höhere Energiedichte besitzen. Daher kann man entsprechend eines *GINZBURG-LANDAU* Funktional für das gesamte Gibbs-Potential einer Konzentrationsverteilung $\{x(r,t)\}$ folgenden Ansatz machen:

$$G(\{x(r,t)\}) = \int_V [g(x(r,t)) + \frac{1}{2} K (\nabla x(r,t))^2] dr . \quad (5.11)$$

Das chemische Potential ist die Variationsableitung nach der Konzentrationsverteilung und ergibt sich zu:

$$\mu(r,t) = \frac{\delta G(\{x(r,t)\})}{\delta x(r,t)} = \frac{\partial g(x(r,t))}{\partial x(r,t)} - K \nabla^2 x(r,t) . \quad (5.12)$$

Treibende Kraft für die Entmischung ist der Gradient des chemischen Potentials, und die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial x(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \nabla(D\nabla\mu(\mathbf{r},t)) \quad (5.13)$$

beschreibt dann die zeitliche Variation der räumlichen Konzentrationsverteilung.

Zu Beginn der Entmischung sind die Konzentrationsfluktuationen klein, so daß die Differentialgleichung um x_0 linearisiert werden kann. *CAHN* und *HILLIARD* [5.1] haben dieses linearisierte Problem gelöst und gezeigt, daß für Ausgangszustände innerhalb der Spinodalen die Fluktuationen mit einer bestimmten, durch die Parameter A, B, C und K der Gleichungen (5.1) und (5.11) gegebenen Wellenlänge bevorzugt wachsen und sich dadurch ein quasiperiodisches Entmischungsmuster ausbildet. Elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuexperimente haben diese Vorhersagen in vielen Systemen bestätigt. Ausscheidungen mit einer bevorzugten Größe r liefern dabei im Streuspektrum ein Maximum des Strukturfaktors $S(Q)$ bei Impulsüberträgen von $Q_m = 1/r$. Typischerweise liegen die Werte für Q_m in der Größenordnung $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, die Korrelationslängen also bei einigen $100 \text{ \AA}$.

Es gibt einige Verallgemeinerungen der *CAHN-HILLIARD*-Theorie. Zunächst berücksichtigte *COOK* [5.9] zusätzliche stochastische Kräfte in der Diffusionsgleichung. Später untersuchte *LANGER* [5.10] die nicht-linearisierte Form der zugrunde liegenden Diffusionsgleichung. Dabei ergab sich, daß sich die Korrelationslänge mit zunehmender Zeit zu größeren Werten, das Maximum des Strukturfaktors demnach in Richtung $Q=0$ verschiebt.

Die Beobachtung, daß die Form des Strukturfaktors $S(Q)$ im Laufe der Zeit ähnlich bleibt und sich im wesentlichen das Maximum verschiebt, führten zur Entwicklung von Skalentheorien. Hier wird $S(Q)$ auf eine universelle, zeitunabhängige Funktion zurückgeführt, die nur noch vom reduzierten Impulsübertrag Q/Q_m abhängt. Die Amplitude von $S(Q)$ ist dann allein durch die Zeitabhängigkeit der Korrelationslänge gegeben. Eine Vielzahl von Computer-Simulationen haben die Untersuchung derartiger Skalengesetze zum Gegenstand (siehe z.B. *BINDER* und *HEERMANN* [5.11] und dort angegebene Referenzen). Mit Hilfe der Renormierungstheorie haben *ROLAND* und *GRANT* [5.12] für die späteren Stadien der Entmischung auch hier das klassische Gesetz von *LIFSHITZ* und *SLYOZOV* [5.5] gefunden, wonach die Längenskala proportional zu $t^{1/3}$ wächst.

Auf Einzelheiten der verschiedenen theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Kinetik der spinodalen Entmischung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Einen Überblick bietet der Review-Artikel von *KOMURA* [5.13]. Praktisch alle Modelle zielen darauf ab, die Korrelationslänge oder Teilchengröße bzw. deren Verteilung als Funktion der Zeit zu berechnen. Wenn man jedoch danach fragt, wie groß die zeitabhängige Wahrscheinlichkeit dafür ist, eine gegebene Konzentration lokal im System anzutreffen, so liefern die üblichen Theorien keine Antwort. Gerade derartige Konzentrationsverteilungen beinhalten aber eine Fülle von Informationen über die Natur des Entmischungsprozesses. Im nächsten Kapitel wird anhand des Modellsystems AgBr-NaBr gezeigt, daß man zeitabhängig Konzentrationsverteilungen auch in

den Spätstadien der Entmischung mit genügender Genauigkeit experimentell bestimmen und auch modellmäßig beschreiben kann. Der in der vorliegenden Arbeit gewählte Ansatz stellt demnach eine zusätzliche und komplementäre Methode zur Charakterisierung von Entmischungsprozessen dar.

6.0 Das System AgBr-NaBr

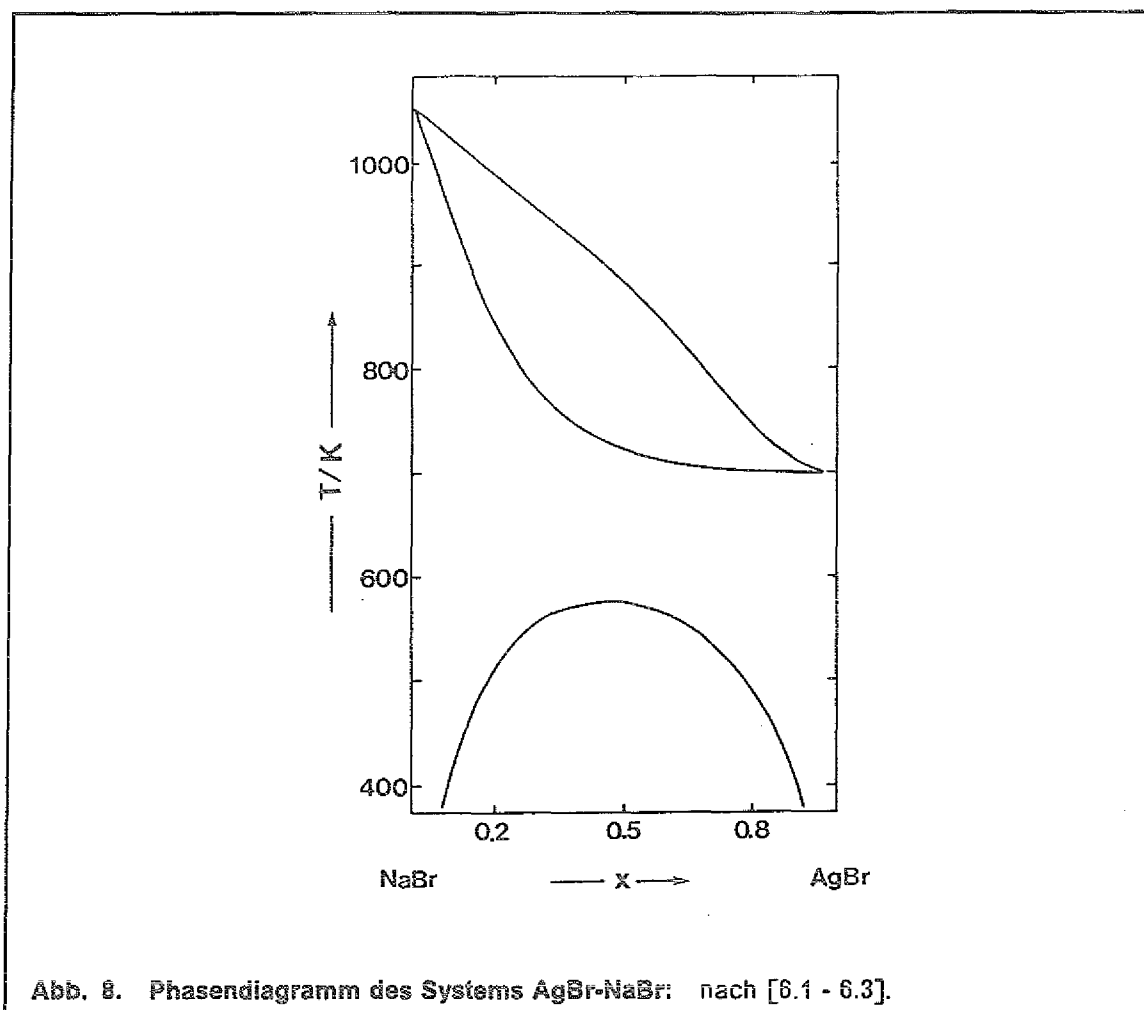
Als Modellsystem zur Untersuchung der Entmischungskinetik wurde AgBr-NaBr gewählt. Es bietet sich aus mehreren Gründen zur Untersuchung von Konzentrationsverteilungen an: Zunächst erlaubt die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten eine genügend genaue Konzentrationsbestimmung mit Hilfe von Bragg-Reflexen. Ferner gibt es aufgrund von kalorimetrischen Untersuchungen bereits Hinweise auf die Zeitskala, auf der die Entmischung stattfindet. Darüberhinaus ist dieses System aufgrund einer Vielzahl von Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden so gut charakterisiert, daß eine solide Basis für kinetische Experimente vorhanden ist. Die folgenden beiden Abschnitte geben einen Überblick über die wesentlichen Eigenschaften des Systems, soweit sie aus der Literatur bekannt sind. Im Anschluß daran werden die eigenen Experimente beschrieben und diskutiert.

6.1 Phasendiagramm

Das System AgBr-NaBr eignet sich für Entmischungsuntersuchungen besonders gut, weil keinerlei thermodynamische oder strukturelle Anomalien auftreten. Weder reines Silberbromid noch reines Natriumbromid weisen bis zu ihren Schmelzpunkten bei 705 K bzw. 1028 K eine Phasenumwandlung auf. Beide Substanzen besitzen die NaCl-Struktur, wobei sich allerdings die Gitterkonstanten z.B. bei Zimmertemperatur um etwa $0.2 \text{ \AA}$ unterscheiden ($a_{\text{AgBr}} = 5.774 \text{ \AA}$, $a_{\text{NaBr}} = 5.971 \text{ \AA}$) (TRZECIOK et al. [6.1-6.2]). Selbst die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind im Temperaturbereich von 300 K bis etwa 600 K mit $\alpha_T \approx 4 \dots 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ beinahe identisch. Interessanterweise besitzt das Natriumbromid trotz des kleineren Ionenradius des Natriums ($r_{\text{Na}} = 0.97 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ag}} = 1.26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Br}} = 1.96 \text{ \AA}$) den größeren Gitterparameter. Offenbar ist die Deformierbarkeit der Elektronenhülle des Silbers der Grund dafür, daß das Silberbromid das kompaktere Kristallgitter besitzt. Während die auf $T=0$ extrapolierte Gitterkonstante des NaBr ($5.90 \text{ \AA}$) recht gut mit der doppelten Summe der Ionenradien ($5.86 \text{ \AA}$) übereinstimmt, wie man es etwa für das Modell harter Kugeln erwartet, bleibt im AgBr für das Silberion zwischen benachbarten Bromionen nur noch ein Freiraum von $1.80 \text{ \AA}$, also deutlich weniger als dem Durchmesser eines kugelsymmetrischen Silberions ($2.52 \text{ \AA}$) entspricht. Auf diese außergewöhnliche Eigenschaft des Silbers, sich unterschiedlichen Umgebungsbedingungen anpassen zu können, hat bereits WHITTINGHAM [6.8] hingewiesen.

Der erhebliche Gitterkonstantenunterschied von mehr als 3 % verhindert offenbar die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe. Wie das in Abb. 8 auf Seite 34 dargestellte, röntgenographisch ermittelte Phasendiagramm des Systems AgBr-NaBr zeigt, tritt eine ausgeprägte, nahezu symmetrische Mischungslücke auf. In der vorliegenden Arbeit wird die Zusammensetzung stets durch den Molenbruch x von AgBr charakterisiert. Der obere kritische Entmischungspunkt liegt bei $x_c \approx 0.52$ und $T_c \approx 570 \text{ K}$, wobei die Angaben verschiedener Autoren allerdings z.T. beträchtlich voneinander abweichen [6.1 - 6.5].

Kalorimetrische Untersuchungen von DÄHNHARDT und NÖLTING [6.4] gaben erste Hinweise auf die Zeitskala der Entmischung. Es zeigte sich, daß die Entmischung

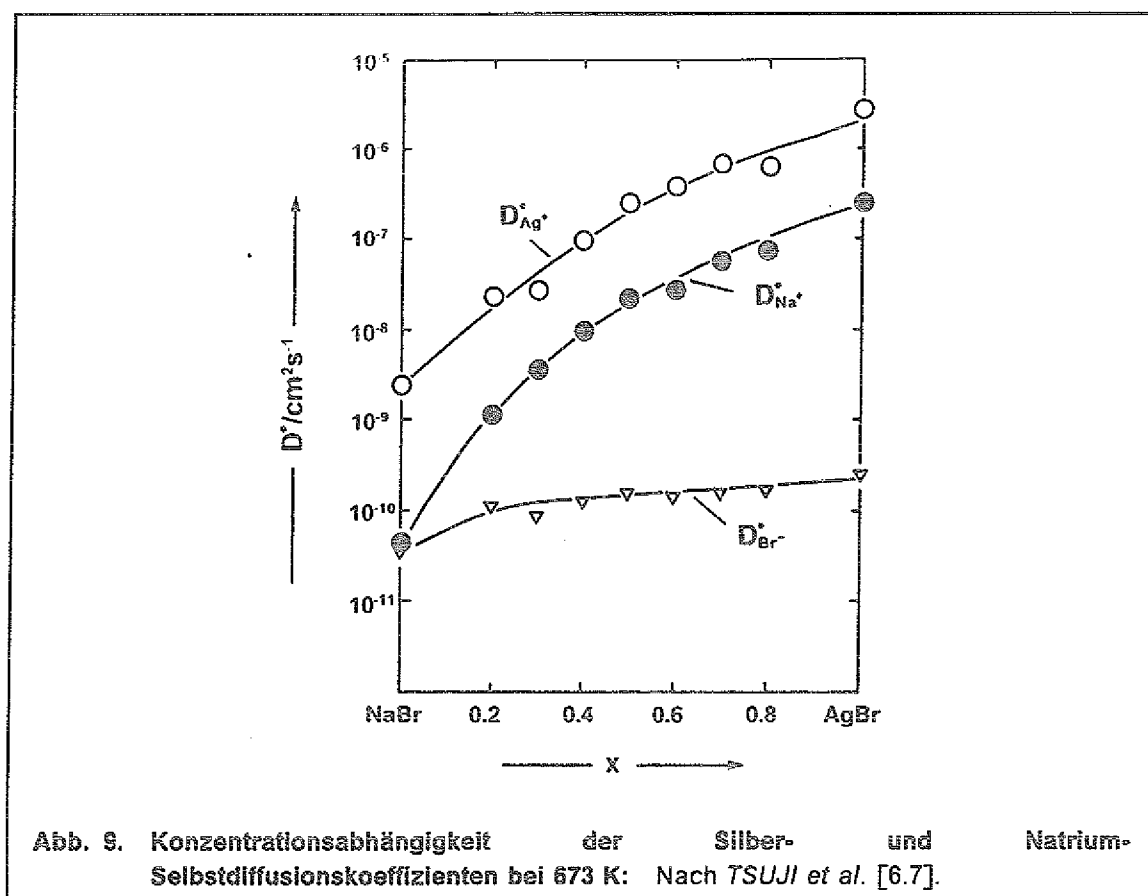


nahe am kritischen Punkt stark verlangsamt ist und daß bei größerer Unterkühlung die Phasentrennung auf einer Minutenzeitskala abläuft. Ähnliche Ergebnisse ergaben Röntgenexperimente von *TRZECIOK* [6.1], wobei allerdings die Meßgenauigkeit und Zeitauflösung nicht ausreichten, um Profilanalysen der Bragg-Reflexe durchzuführen.

Aus makroskopischen Leitfähigkeitsmessungen konnten *PREIDEL* und *NÖLTING* effektive Zeitkonstanten für die Entmischung ermitteln, die Maximalwerte von 10^{-3} s^{-1} erreichen, in der Nähe der Binodalen jedoch bis auf $10^{-5} \dots 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ zurückgehen [6.6]. Eine Interpretation dieser Daten bzw. ein mikroskopisches Modell für den Entmischungsprozeß gibt es jedoch bislang nicht. Von den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten zeitaufgelösten Neutronenstreuexperimenten wurden hier weitergehende Informationen erwartet.

6.2 Fehlordnung und Diffusion

Bei der Entmischung im System AgBr-NaBr müssen offensichtlich Natrium- und Silberionen ihre Plätze tauschen. Diffusionsprozesse sollten also eine wesentliche Rolle bei der Phasentrennung spielen. Für Temperaturen oberhalb T_c haben TSUJI *et al.* [6.7] die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von Silber, $D_{Ag^+}^*$, Natrium, $D_{Na^+}^*$, und Brom, $D_{Br^-}^*$, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 zusammengefaßt. Beide Kationen-Diffusionskoeffizienten, $D_{Ag^+}^*$ und $D_{Na^+}^*$, zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Sie nehmen etwa mit der dritten Potenz der Silberkonzentration zu, wobei allerdings $D_{Na^+}^*$ um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als $D_{Ag^+}^*$ ist. Der Anionendiffusionskoeffizient ist nochmals erheblich geringer und nahezu konzentrationsunabhängig. Interessant ist, daß die Diffusion offenbar umso schneller erfolgt, je enger das Kristallgitter ist.



Man weiß weiterhin aus Messungen der elektrischen Ionenleitfähigkeit (KOCH und WAGNER [6.9], TELTOW [6.10], MÜLLER [6.11]), der spezifischen Wärme (CHRISTY und LAWSON [6.12], JOST und KUBASCHEWSKI [6.13]), sowie aus Proton-Channeling Experimenten (ROULET *et al.* [6.14]), daß der Fehlorderungsgrad im reinen Silberbromid außerordentlich hoch ist und dicht unterhalb des Schmelzpunktes einige Prozent beträgt. Es scheint demnach das sehr stark gestörte Gitter in den silberreichen Phasen zu sein, welches dafür verantwortlich ist, daß die Ionenbeweglichkeiten stark zunehmen. Darüberhinaus ändert sich auch der Charakter der Fehlordnung: Insbesondere MAGISTRIS *et al.* [6.15] und FRIAUF [6.16] haben

daraufhingewiesen, daß im Natriumbromid der *SCHOTTKY*-Typ vorherrscht, während im Silberbromid hauptsächlich Zwischengitterdefekte vom *FRENKEL*-Typ auftreten. Auch das ist ein Indiz dafür, daß das Kristallgitter silberreicher Mischkristalle elastischen Verzerrungen weniger Widerstand entgegensetzt, als das in natriumreichen Mischkristallen der Fall ist. Tatsächlich ist ja die Plastizität eine der herausragenden Eigenschaften des Silberbromids, wie von *ABOAGYE* und *FRIAUF* betont wurde [6.17]. Bereits zwischen 80 K und 298 K kündigt sich das Weichwerden des Kristallgitters von AgBr an, wie gitterdynamische Untersuchungen von *BÜHRER* [6.18] ergeben haben. Auch hier spiegelt sich die leichte Deformierbarkeit der Elektronenhülle des Silbers wider. Einen direkten Beweis für die außerordentlich starke Anharmonizität liefern inelastische Neutronenstreuexperimente von *ECKOLD* und *WEBER* [6.19], bei denen im Temperaturbereich zwischen 300 K und 600 K eine erhebliche Erniedrigung von Phononenfrequenzen bei gleichzeitiger drastischer Zunahme der Phononenlinienbreiten mit steigender Temperatur beobachtet wurde.

6.3 Experimentelles

Mit Hilfe der in Kapitel 4 beschriebenen Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie wurden Proben mit zwei unterschiedlichen Silberkonzentrationen untersucht. Ausgangssubstanzen waren AgBr (Merck, 99%) und NaBr (Merck suprapur, 99%). Die reinen Substanzen wurden fein gemörstert, gesiebt und in den gewünschten Mengenverhältnissen gemischt. Aus diesen Mischungen wurden kompakte Preßtabletten mit Durchmessern von 40 mm und Dicken von etwa 4 mm hergestellt. Die Proben wurden zur Vermeidung von Korrosion mit Silberfolie abgedeckt, bevor sie in einem Aluminium-Behälter in den Standardofen des UNIDAS-Spektrometers eingebaut wurden. Eine Schnitt dieses Ofens ist in Abb. 10 dargestellt. Als Heizelemente dienten zwei verdichtete Heizpatronen ober- und unterhalb der Probe. Dadurch, daß die Probe allseits vom Metallbehälter umschlossen war, wurde eine gute Temperaturhomogenität erreicht. Die aktuelle Proben temperatur wurde von einem Thermoelement direkt am Probenbehälter gemessen. Zur Regelung dienten weitere Thermoelemente in unmittelbarer Nähe der Heizpatronen.

Zur Homogenisierung wurden die Proben 30-50 K oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur getempert. Dabei wurde das Profil des (200) Bragg-Reflexes beobachtet. Vollständige Homogenisierung war erreicht, sobald die Reflexe der Ausgangsphasen verschwunden waren und die Reflexbreite der Mischphase konstant blieb. Aus den Reflexlagen ergaben sich die Gitterkonstanten der beiden Proben zu $5.972 \pm 0.002 \text{ \AA}$ bei 622 K bzw. $5.947 \pm 0.002 \text{ \AA}$ bei 595 K. Unter Verwendung der Literaturwerte für die Gitterkonstanten der reinen Komponenten [6.1] konnten dann die aktuellen Zusammensetzungen mit Hilfe der Végard'schen Regel ermittelt werden. Auf diese Weise ergaben sich Konzentrationen von $x = 0.44 \pm 0.01$ bzw. $x = 0.52 \pm 0.01$.

Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von $2.36 \text{ \AA}$ unter Verwendung von pyrolytischem Graphit (002) als Monochromator- und Analysatorkristallen durchgeführt. Die in höherer Ordnung am Monochromator gestreuten Neutronen wurden mit einem Graphit-Filter weitgehend unterdrückt. Die Kollimation betrug generell 0.25° ,

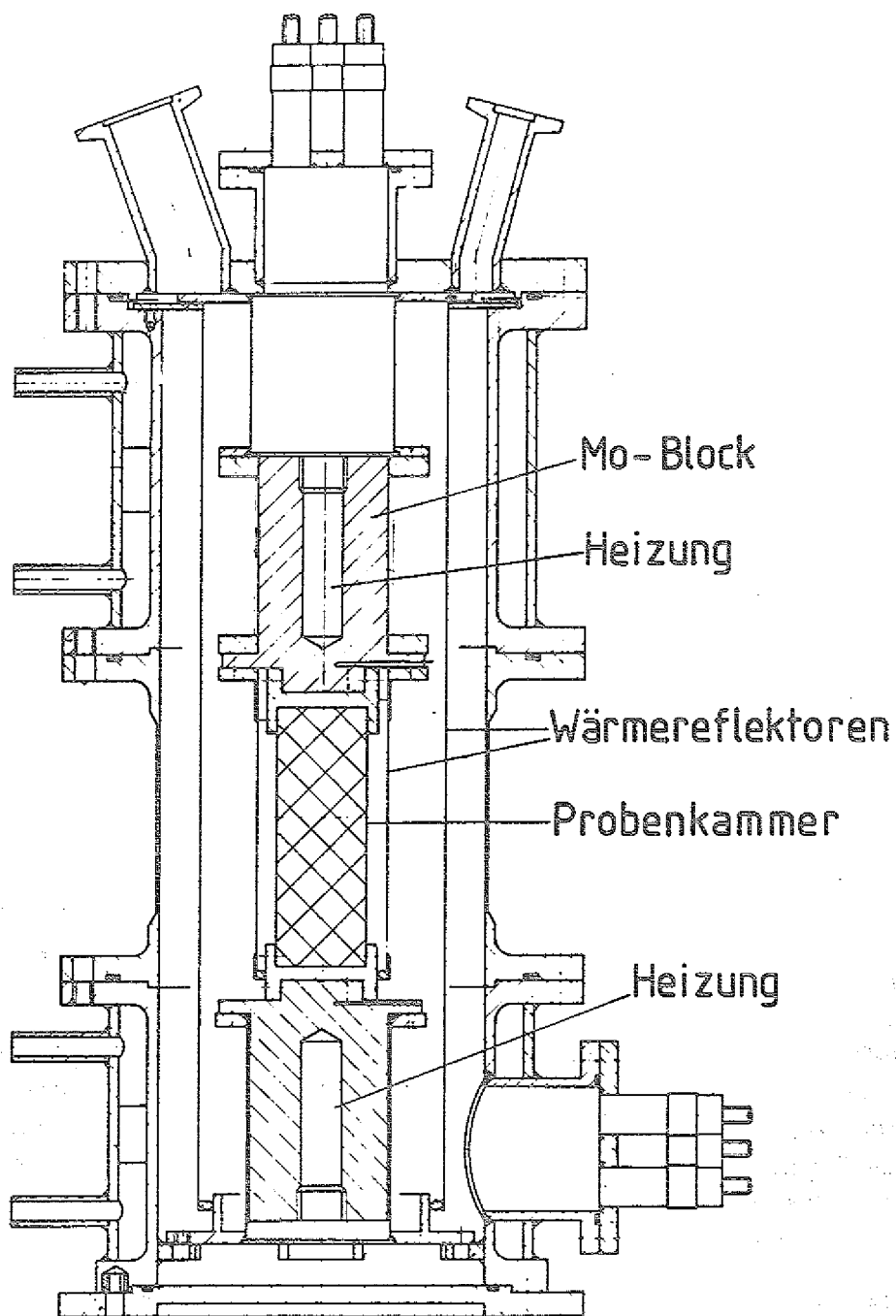


Abb. 10. Standard-Probenofen

so daß sich eine Auflösung in Q-Richtung (theoretische Breite der Debye-Scherrer Ringe) von etwa $\Delta Q = 0.012 \text{ \AA}^{-1}$ ergab.

Die kinetischen Untersuchungen wurden bei periodischer Temperaturvariation zwischen 590 K und verschiedenen Entmischungstemperaturen im Bereich $433 \text{ K} \leq T_d \leq 518 \text{ K}$ mit Hilfe der in Kapitel 4 beschriebenen Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie durchgeführt. Die Periodendauer betrug dabei 5400 s. Abb. 11 zeigt als typisches Beispiel den gemessenen Temperaturverlauf bei einer Entmischungstemperatur von $T_d = 465 \text{ K}$.

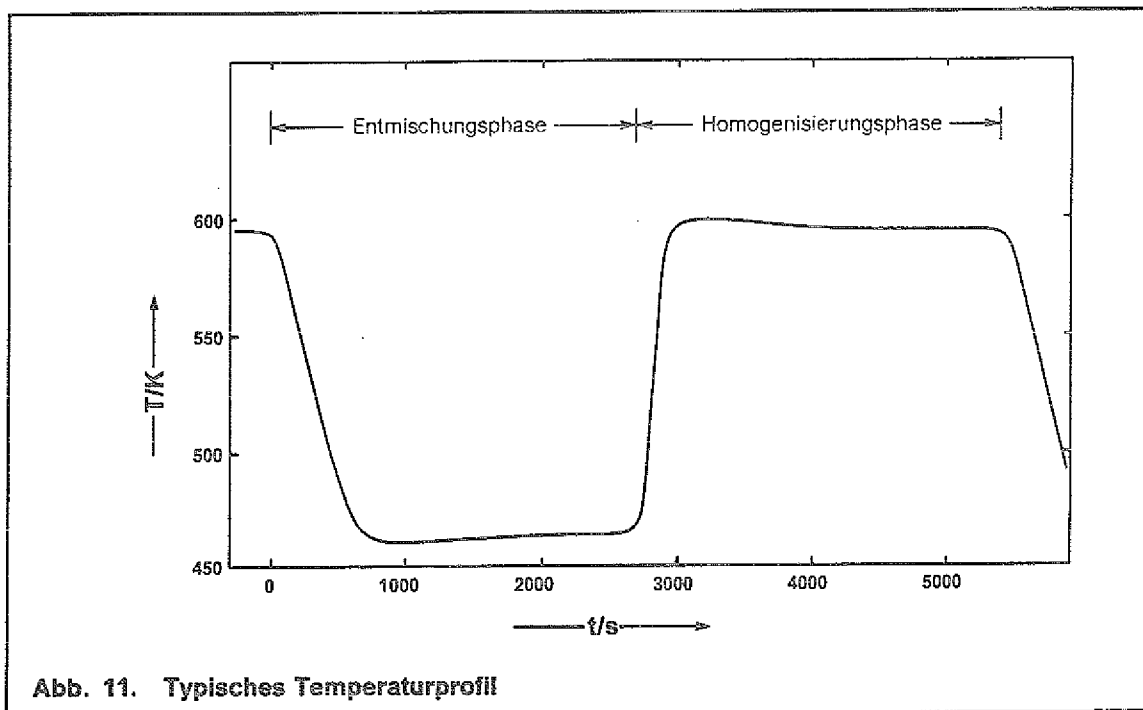


Abb. 11. Typisches Temperaturprofil

Zu Beginn einer jeden Periode wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von etwa 0.25 K s^{-1} bis auf die Entmischungstemperatur abgekühlt und dort ausgelagert. Nach 2700 s wurde sie wieder auf 590 K aufgeheizt und während der zweiten Hälfte der Periode homogenisiert, so daß sie sich zu Beginn der nächsten Periode wieder in demselben wohldefinierten Anfangszustand befand. Die Streuintensität wurde während der Entmischungsphase (0-2700 s) und während eines Teils der Homogenisierungsphase (2700-5400 s) als Funktion der Zeit registriert, wobei eine Zeitkanalbreite von 30 s einerseits der Zeitskala der Entmischung gut angepaßt war und andererseits bereits nach nur einem Zyklus pro Spektrometereinstellung (Q-Wert) eine ausreichende Zählstatistik garantierte.

Die Meßergebnisse sind eindeutig reproduzierbar. Eine wesentliche, die Messungen beeinflussende Änderung der Probeneigenschaften (wie z.B. Gefügeänderungen) durch die thermische Behandlung und die damit verbundene periodische Entmischung und Homogenisierung kann daher ausgeschlossen werden.

6.4 Ergebnisse

6.4.1 Erstmalige Homogenisierung

Abb. 12 auf Seite 40 zeigt die zeitliche Variation des (200)-Reflexes während der erstmaligen Homogenisierung der 44%-Probe bei konstanter Temperatur von 622 K. Aufgetragen ist die Zählrate als Funktion des Impulsübertrages Q . Q wird dabei, wie stets im Rahmen dieser Arbeit, in relativen Einheiten (r.l.u.), also in Einheiten von $2\pi/a_{\text{nom}}$, angegeben, wobei $a_{\text{nom}} = 5.95 \text{ \AA}$ eine willkürlich gewählte Skalierungskonstante ist, welche gerade der Gitterkonstante eines Mischkristalls mit 50% Silberbromidanteil bei 595 K entspricht. Phasen mit kleinerer Gitterkonstante führen daher zu Bragg-Reflexen bei $Q > 2 \text{ r.l.u.}$ und Phasen mit größerer Gitterkonstante zu Reflexen bei $Q < 2 \text{ r.l.u.}$. Die Spektren lassen sich mit bis zu drei Gaußkurven beschreiben, die der silberreichen, der natriumreichen und der gemischten Phase entsprechen. Die Lagen der Intensitätsmaxima und die Intensitäten sind in Abb. 13 auf Seite 41 dargestellt. Deutlich erkennt man, daß die der silberreichen Phase entsprechende Komponente bei größerem Q , also kleinerer Gitterkonstante (rechte Skala in Abb. 13), ihre Position während der Homogenisierung kontinuierlich verschiebt, ohne dabei die Intensität stark zu verändern. Ganz anders ist das Verhalten der natriumreichen Phase: Diese Komponente ändert ihre Lage nur wenig, ihre Intensität nimmt aber deutlich mit der Zeit ab. Dafür bildet sich eine zusätzliche Komponente mit der Gitterkonstante der Endphase ($5.971 \text{ \AA}$), deren Intensität zunimmt. Offenbar ist also das AgBr-Gitter in der Lage, Silberionen gegen Natriumionen auszutauschen und sich dabei kontinuierlich auszudehnen. Der Einbau von Silberionen in das NaBr-Gitter ist dagegen nicht so leicht möglich. Das Gitter reagiert darauf nicht mit einer gleichmäßigen Kontraktion sondern mit der Abspaltung einer neuen Phase. Dieses gegensätzliche Verhalten von AgBr und NaBr während der Mischkristallbildung spiegelt demnach gerade die unterschiedlichen anharmonischen Eigenschaften beider Substanzen wider.

$T = 621 \text{ K}$

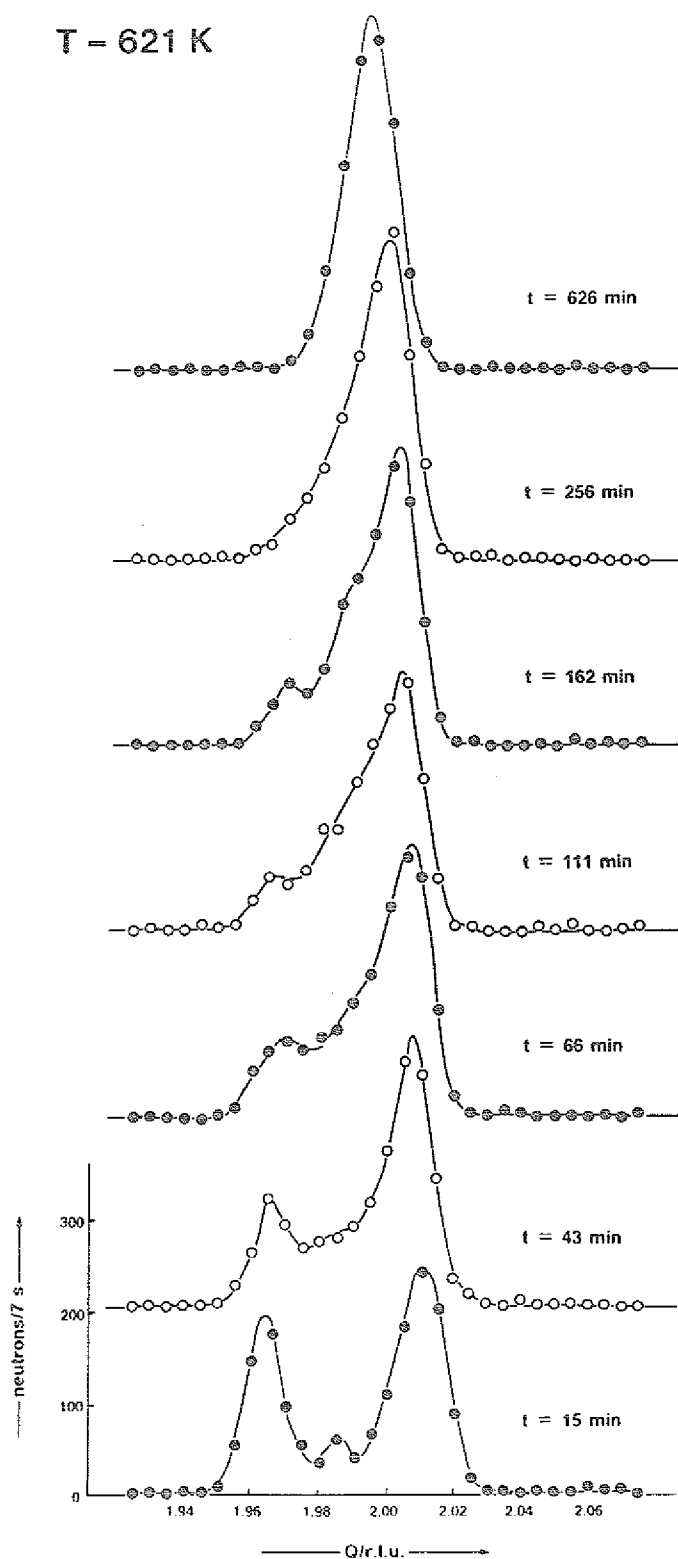


Abb. 12. Reflexprofil während der Homogenisierung bei 621 K:
Erstmalige Homogenisierung aus den reinen Komponenten.

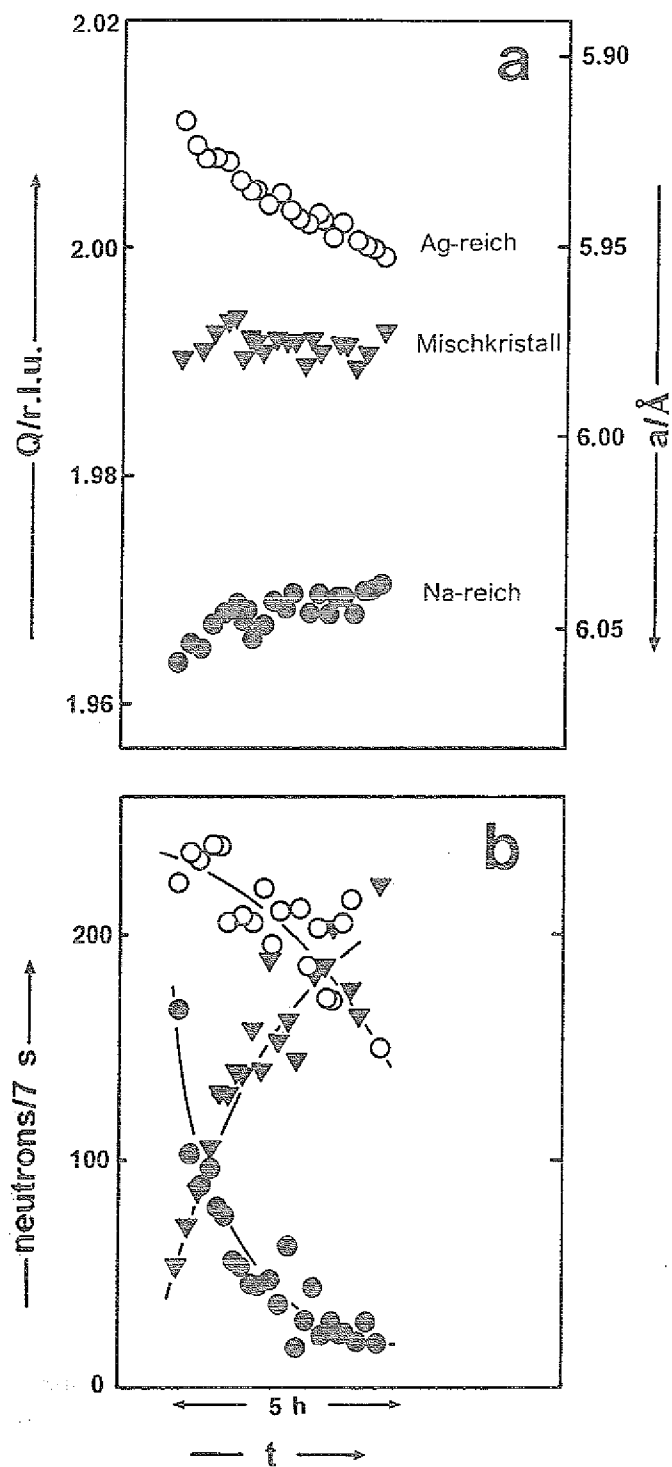


Abb. 13. Zeitabhängigkeit von Reflexlagen(a) und -intensitäten(b) während der Homogenisierung bei 621 K:
Erstmalige Homogenisierung aus den reinen Komponenten.

6.4.2 Entmischung

Der zeitliche Verlauf der Entmischung einer 44%-igen $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Br}$ -Probe wurde anhand des (200)-Reflexes bei 4 verschiedenen Entmischungstemperaturen (505 K, 474 K, 465 K und 433 K) untersucht. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 14 zusammengefaßt. Dreidimensional dargestellt ist für jede der vier Temperaturen die gemessene Intensität als Funktion des Impulsübertrages Q mit der Zeit t als dritter Dimension. Abb. 15 auf Seite 44 zeigt dieselben Daten als Höhenliniendiagramme der Streuintensitäten in der Q - t -Ebene. Hier ist der Zeitbereich jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Entmischungsphase bis $t = 2700$ s beschränkt. Entsprechende Daten für die Zusammensetzung $\text{Ag}_{0.52}\text{Na}_{0.48}\text{Br}$ ($T_d = 518$ K, 493 K, 465 K, 433 K) sind in Abb. 16 auf Seite 45 und Abb. 17 auf Seite 46 dargestellt. Offenbar liefert die hier angewendete Meßmethode ein äußerst plastisches Bild des Zustandes der Probe während der Entmischung. Der unmittelbare optische Eindruck z.B. der Abb. 14 bietet bereits eine qualitative Charakterisierung des Entmischungsvorganges. Darüberhinaus beinhaltet die Fülle der Meßdaten jedoch wesentlich detailliertere quantitative Informationen.

Man erkennt zunächst, daß sich der Bragg-Reflex während der Abkühlphase zu größeren Q -Werten, also kleineren Gitterkonstanten verschiebt. Aus der thermischen Kontraktion und dem am Thermoelement gemessenen Temperaturprofil ergibt sich ein Ausdehnungskoeffizient von etwa $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ im Bereich zwischen 595 K und 505 K in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, die unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt wurden [6.1]. Dieser Befund, sowie der Tatsache, daß während der Abkühlphase (zumindest bis 465 K) keine Verbreiterung des Reflexes beobachtet wurde, weisen daraufhin, daß auch während des Temperaturzyklus eine genügend gute Temperaturhomogenität innerhalb der Probe gewährleistet war.

Deutlich ist bei den tieferen Temperaturen die Aufspaltung des Reflexes bei Zeiten größer als etwa 600 s zu erkennen. Bei $T_d = 505$ K ($x = 0.44$) beobachtet man bereits eine deutliche Verzögerung, so daß innerhalb der Meßzeit lediglich die Anfänge der Reflexseparation beobachtet werden können. Bei 518 K ($x = 0.52$) verläuft die Entmischung schließlich so langsam, daß selbst nach 2700 s nur eine Verbreiterung des Reflexes, aber keine Aufspaltung zu beobachten ist. Es ist bemerkenswert, daß noch 50 K unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur die Entmischungsreaktion derartig stark gehemmt ist.

Die Homogenisierung beginnt unmittelbar mit dem Aufheizen bei 2700 s. Sie verläuft natürlich viel schneller als die Entmischung, da jetzt, im Gegensatz zur Entmischung, die thermodynamisch treibende Kraft (der Gradient des chemischen Potentials) mit steigender Temperatur größer wird und gleichzeitig auch die Diffusion beschleunigt wird. Bereits nach etwa 300 s ist die Homogenisierungsreaktion praktisch abgeschlossen, so daß sich die Probe in jedem Fall zu Beginn des nächsten Temperaturzyklus wieder im wohldefinierten Ausgangszustand befindet. Dadurch ist sichergestellt, daß die Probe bei allen Temperaturzyklen dieselben Zustände durchläuft und daß die stroboskopisch gewonnenen Spektren tatsächlich die momentanen Zustände charakterisieren.

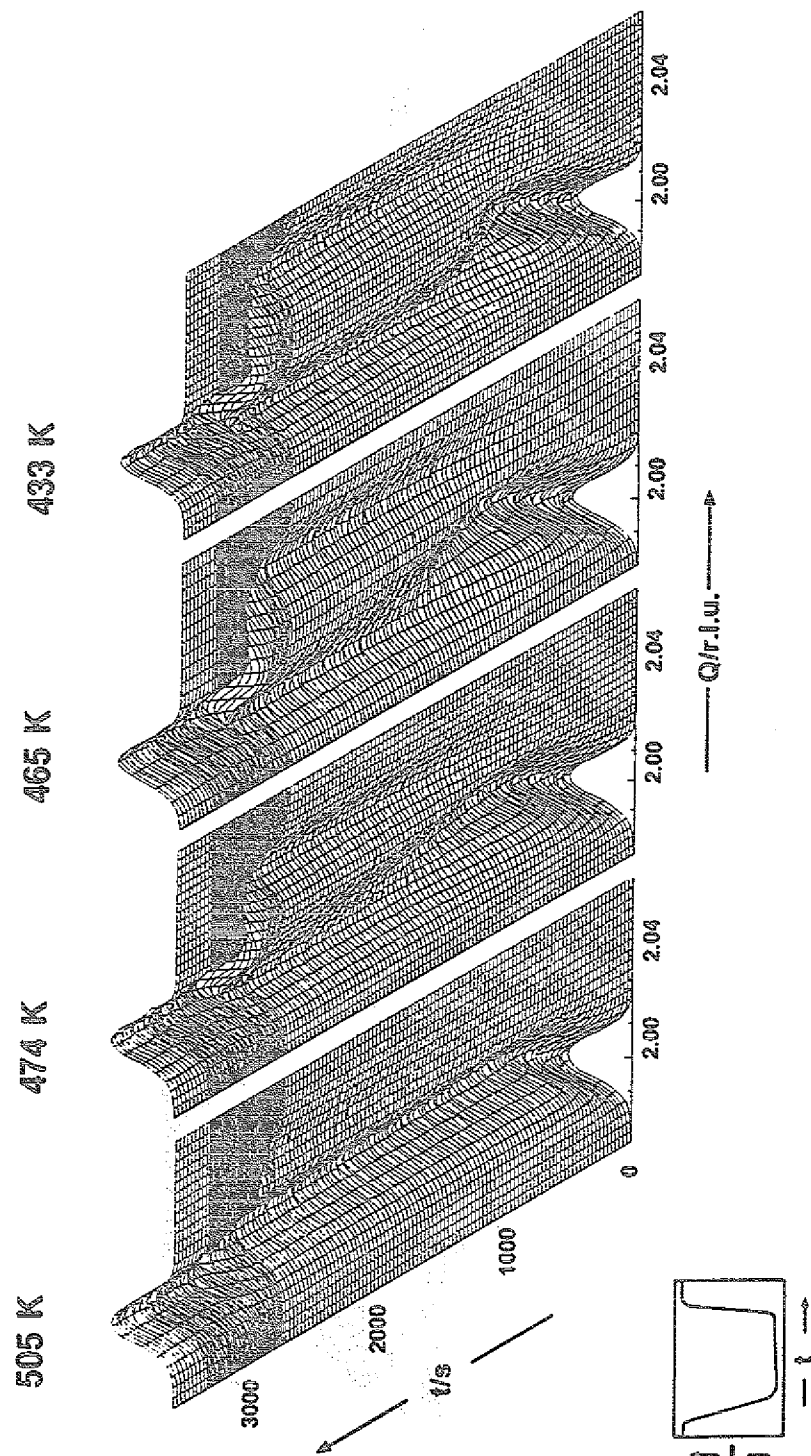


Abb. 14. Zeitliche Veränderung des (200)-Reflexprofils für $x=0.44$ bei verschiedenen Temperaturen:
 Dreidimensionale Darstellung der Rohdaten (ungeglättet).
 Das Temperaturprofil ist im Einsatz dargestellt.

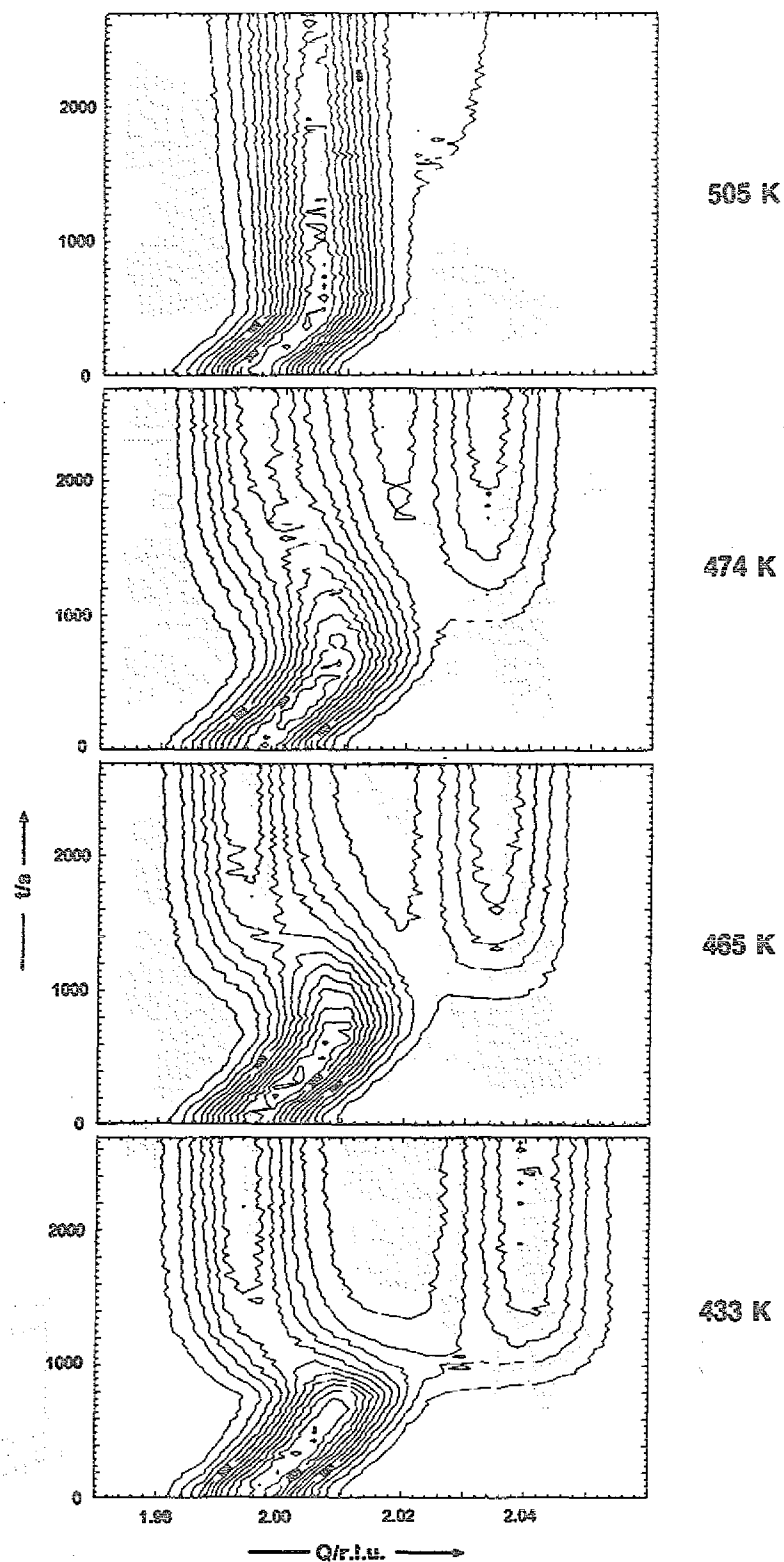


Abb. 15. Höhenliniendiagramm des (200)-Reflexprofils für $x=0.44$ bei verschiedenen Temperaturen

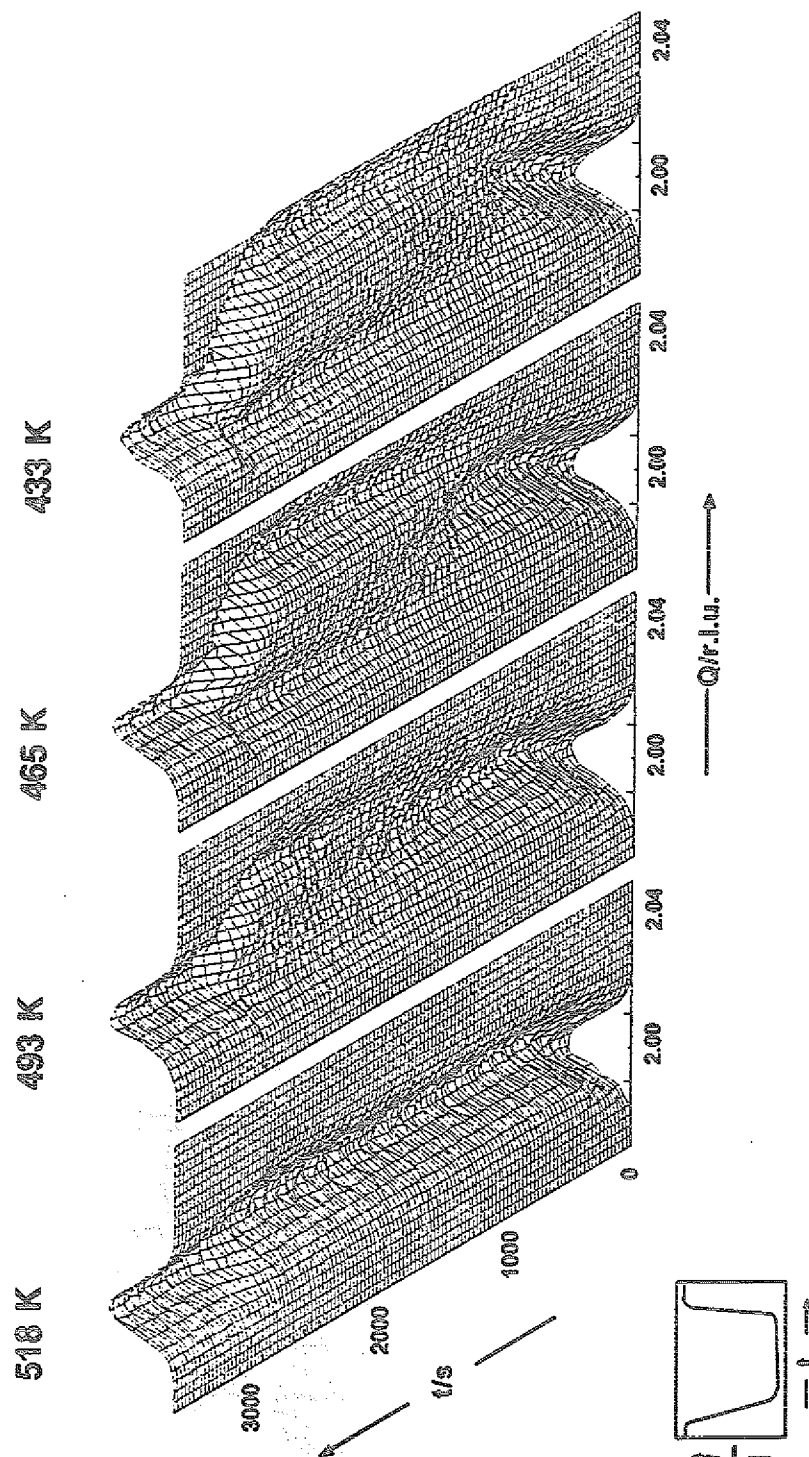


Abb. 16. Zeitliche Veränderung des (200)-Reflexprofils für $x=0.52$ bei verschiedenen Temperaturen:
 Dreidimensionale Darstellung der Rohdaten (ungeglättet).
 Das Temperaturprofil ist im Einsatz dargestellt.

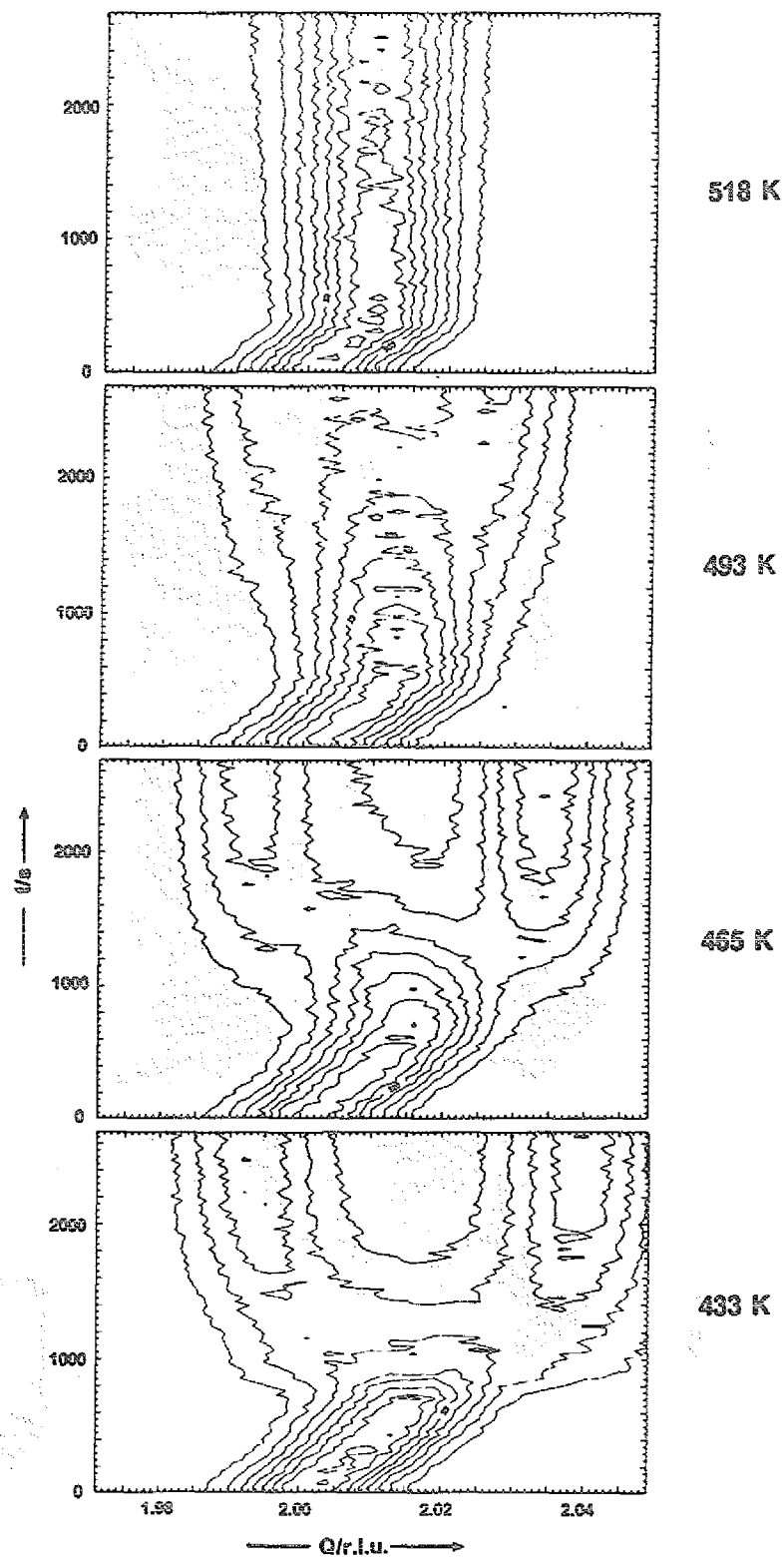


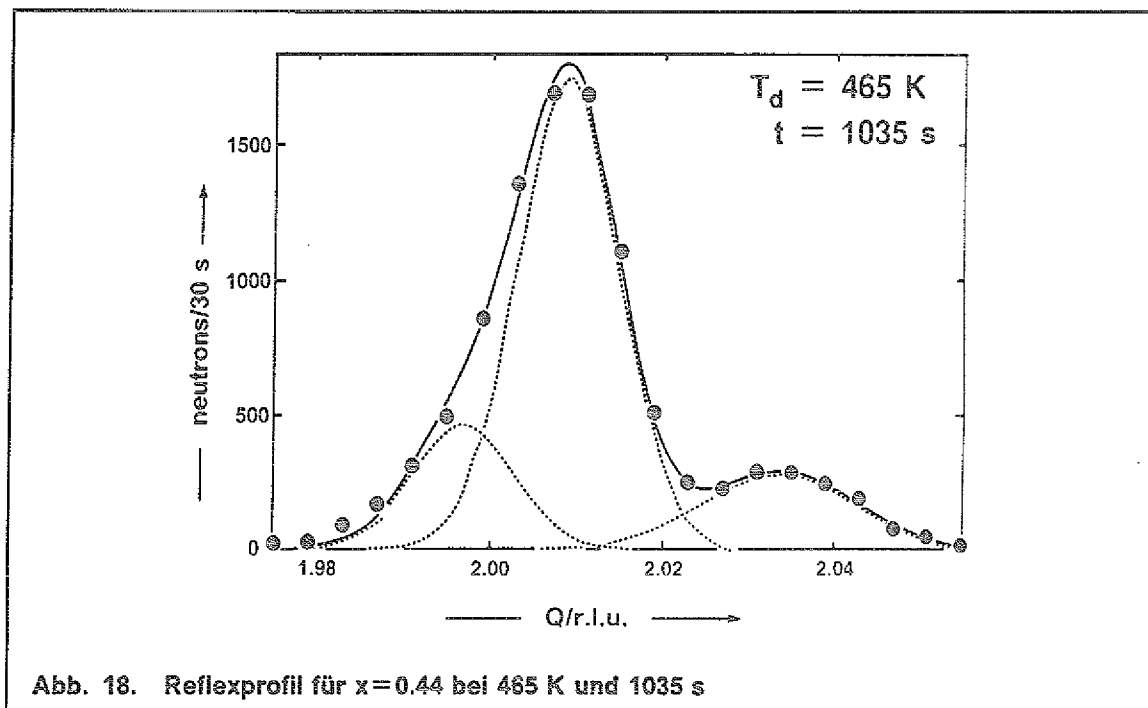
Abb. 17. Höhenliniendiagramm des (200)-Reflexprofils für $x=0.52$ bei verschiedenen Temperaturen

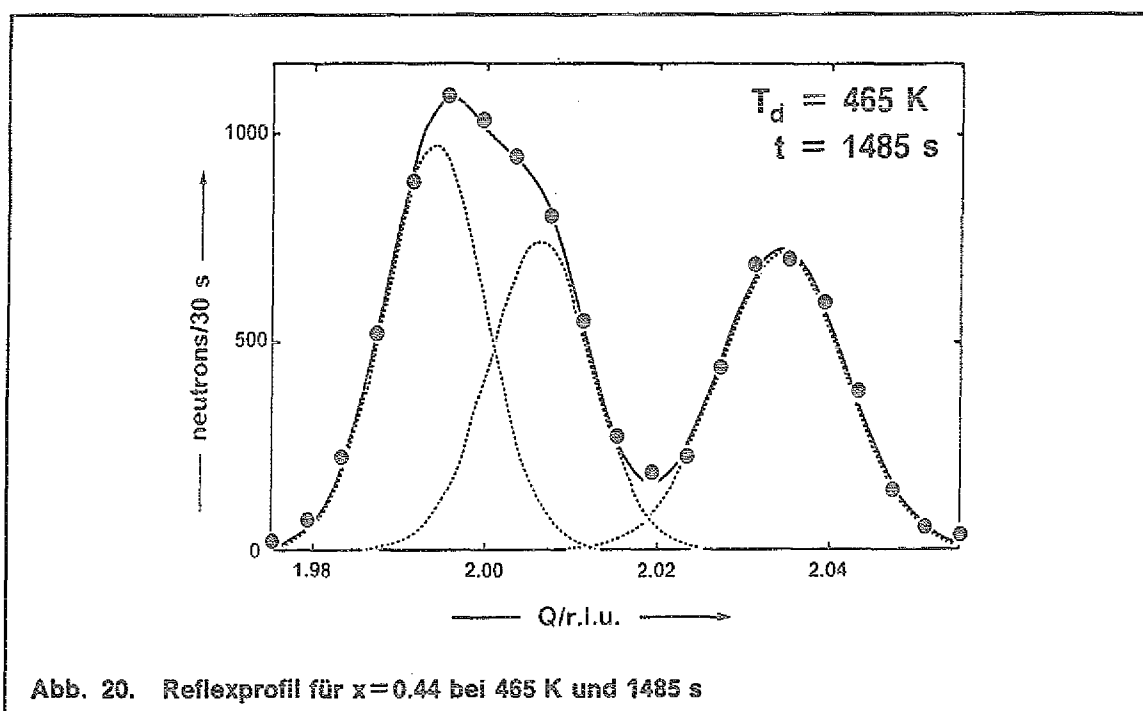
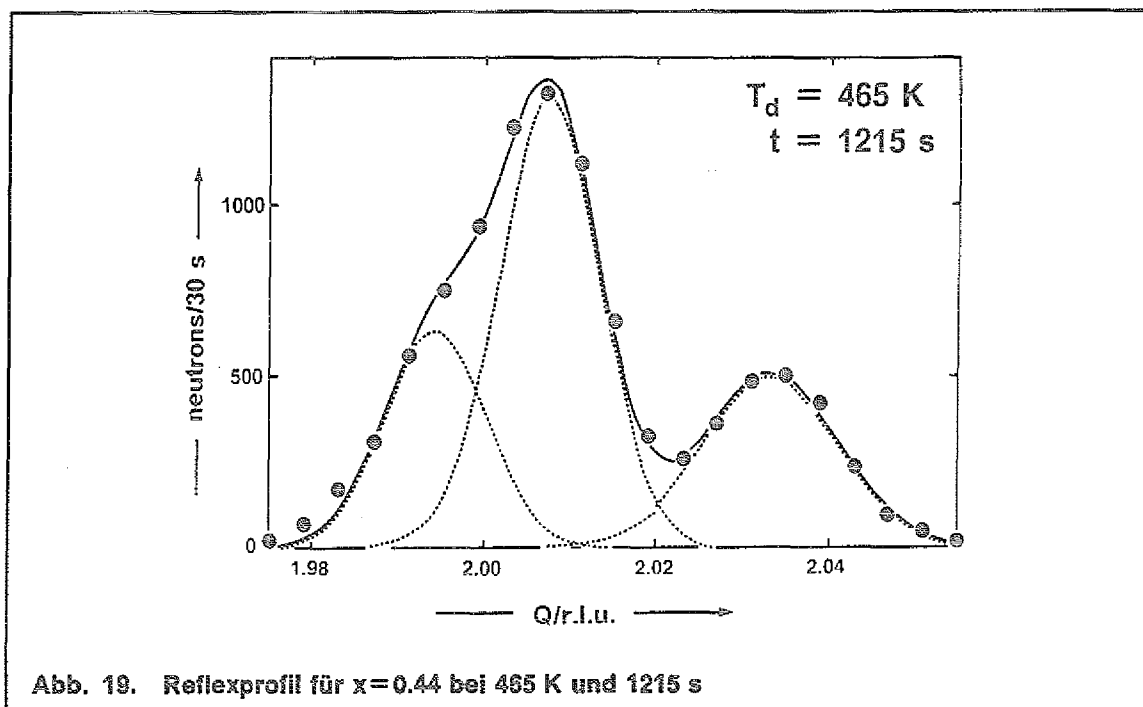
Die Meßergebnisse sind sehr gut reproduzierbar. Daher gibt es auch keinerlei Hinweise auf langsame Veränderungen der Proben (z.B. Gefüge, Korngröße) durch andauerndes, periodisches Entmischen und Homogenisieren.

Bereits anhand der Übersichtsdarstellungen Abb. 14 auf Seite 43 bis Abb. 17 auf Seite 46 ist zu erkennen, daß während der Entmischung das Reflexprofil aus drei relativ wohldefinierten Komponenten besteht:

1. Die zentrale Komponente gehört zur gemischten Phase mit mittlerer Gitterkonstante. Sie besitzt die Konzentration x_m , das Volumen V_m und die Intensität I_m .
2. Die bei kleinerem Q zentrierte Komponente entspricht der natriumreichen Phase mit größerer Gitterkonstante. Sie besitzt die Konzentration x_{Na} , das Volumen V_{Na} und die Intensität I_{Na} .
3. Die bei größerem Q zentrierte Komponente entspricht der silberreichen Phase mit kleinerer Gitterkonstante. Sie besitzt die Konzentration x_{Ag} , das Volumen V_{Ag} und die Intensität I_{Ag} .

Deutlicher ist das z.B. an den Einzelspektren Abb. 18 bis Abb. 21 zu erkennen. Dieses sind Spektren, die man für die 44%-Probe bei einer Entmischungstemperatur von 465 K zu Zeiten zwischen 1035 s und 1785 s nach Beginn der Abkühlphase erhält. Die durchgezogenen Linien in diesen Abbildungen sind Ergebnis eines least-squares fit mit drei Gauß-Kurven, wobei die Halbwertsbreiten konstant gleich der Profilbreite in der homogenen Phase gehalten wurden. Offenbar lassen sich die Spektren sehr gut auf diese Weise beschreiben. Qualitativ bedeutet das, daß während der Entmischung nicht eine kontinuierliche Verteilung von Gitterkonstanten oder Konzentrationen vorliegt, sondern daß vielmehr die Bildung von wohldefinierten Phasen deutlich unterschiedlicher Gitterkonstanten bevorzugt ist.





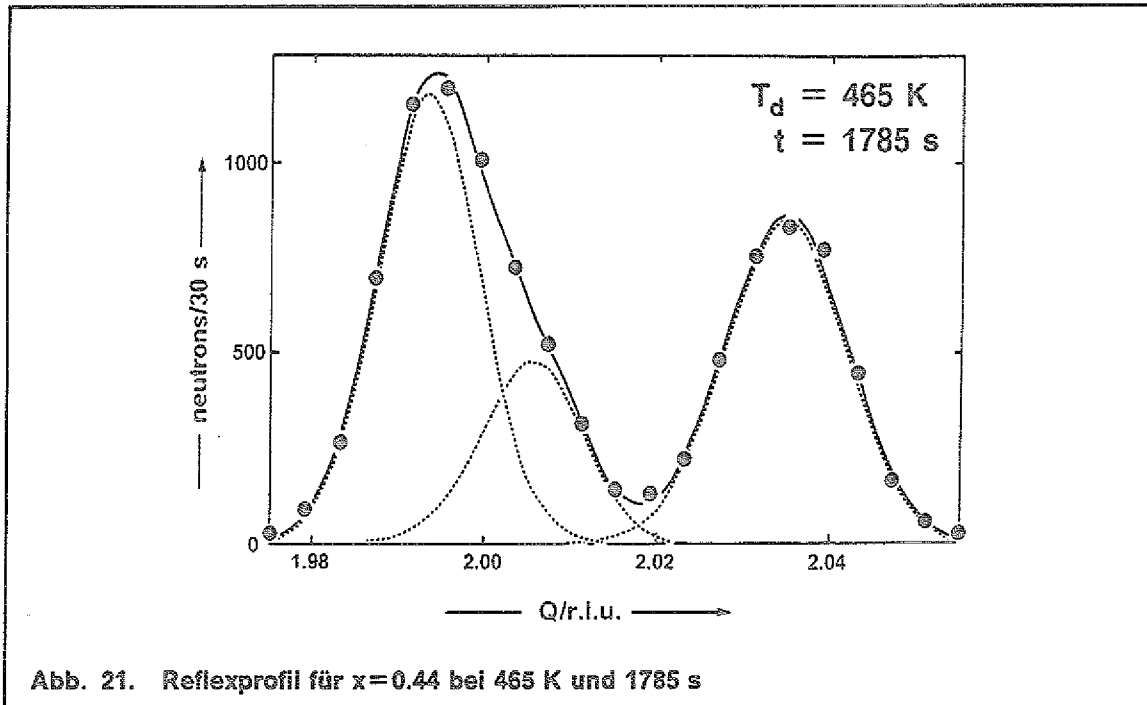


Abb. 21. Reflexprofil für $x=0.44$ bei 465 K und 1785 s

Trägt man die Intensitäten und die Positionen der einzelnen Komponenten gegen die Zeit auf, so erhält man Abb. 22 auf Seite 50. Die Intensitäten der einzelnen Gaußkurven sind proportional zum Volumen der jeweiligen Phase und zum Quadrat des Strukturfaktors bei der entsprechenden Konzentration. Für große Zeiten (vollständige Entmischung) gilt dabei nach dem Hebelgesetz der Phasenmengen (Gl.(5.2)) für das Intensitätsverhältnis zwischen silber- und natriumreicher Endphase:

$$\frac{I_{Ag}^{\infty}}{I_{Na}^{\infty}} = \frac{V_{Ag}^{\infty}}{V_{Na}^{\infty}} \left[\frac{b(x_{Ag}^{\infty})}{b(x_{Na}^{\infty})} \right]^2 = \frac{x_0 - x_{Na}^{\infty}}{x_{Ag}^{\infty} - x_0} \left[\frac{b(x_{Ag}^{\infty})}{b(x_{Na}^{\infty})} \right]^2, \quad (6.1)$$

wenn x_0 , x_{Ag}^{∞} , x_{Na}^{∞} die Molenbrüche des Silbers für die Ausgangsphase, die silber- und die natriumreiche Endphase sind. $b(x)$ ist der Strukturfaktor des (200)-Reflexes für einen Mischkristall der Konzentration x und läßt sich aus den Streulängen b_{Ag} , b_{Na} , b_{Br} der einzelnen Atome berechnen:

$$b(x) = xb_{Ag} + (1-x)b_{Na} + b_{Br}. \quad (6.2)$$

Mit den tabellierten Werten der Streulängen (siehe Tab. 1 auf Seite 6) ergibt sich z.B. $b(0.8) = 1.23 \times 10^{-14}$ m, oder $b(0.2) = 1.09 \times 10^{-14}$ m. Silberreiche Phasen besitzen daher deutlich stärkere Bragg-Reflexe als natriumreiche Phasen desselben Volumens. Das Intensitätsverhältnis allein reicht also nicht aus, um die Volumenanteile einzelner Phasen zu bestimmen; man benötigt darüberhinaus auch die entsprechenden Konzentrationen.

Die Reflexlagen der einzelnen Komponenten sind über die Beziehung

$$a = a_{\text{nom}} \frac{Q}{2} \quad (6.3)$$

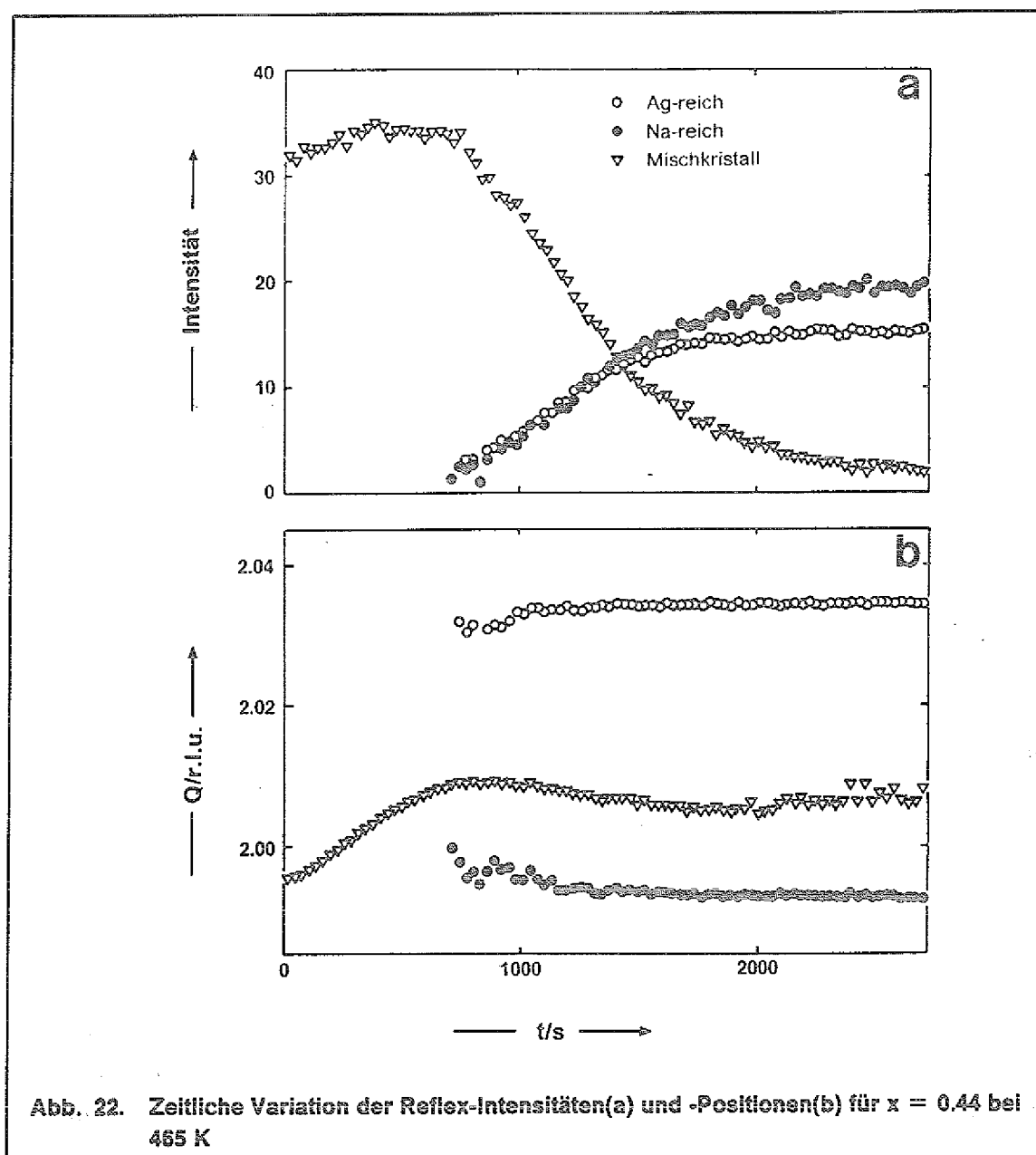


Abb. 22. Zeitliche Variation der Reflex-Intensitäten(a) und -Positionen(b) für $x = 0.44$ bei 465 K

mit der zugehörigen Gitterkonstante a verknüpft, wobei a_{nom} die nominelle Gitterkonstante ist, auf die sich die experimentellen Werte von Q beziehen. Unter Anwendung der Végard'schen Regel

$$a(x) = a_{\text{AgBr}} + x(a_{\text{NaBr}} - a_{\text{AgBr}}) , \quad (6.4)$$

deren Gültigkeit für das vorliegende System von *SINISTR* et al. [6.3] nachgewiesen wurde, sind die Reflexpositionen also ein direktes Maß für die Konzentrationen x der beteiligten Phasen. Abb. 23 zeigt die zeitliche Variation der Konzentrationen aller drei koexistierenden Phasen für die 44%-Probe, während in Abb. 24 auf Seite 52 die entsprechenden Daten für die Probe mit 52% Silberbromidanteil dargestellt sind. Deutlich erkennt man, daß sich alle Konzentrationen im Anfangsstadium der Entmischung verändern. Dieser Effekt scheint umso deutlicher ausgeprägt zu sein,

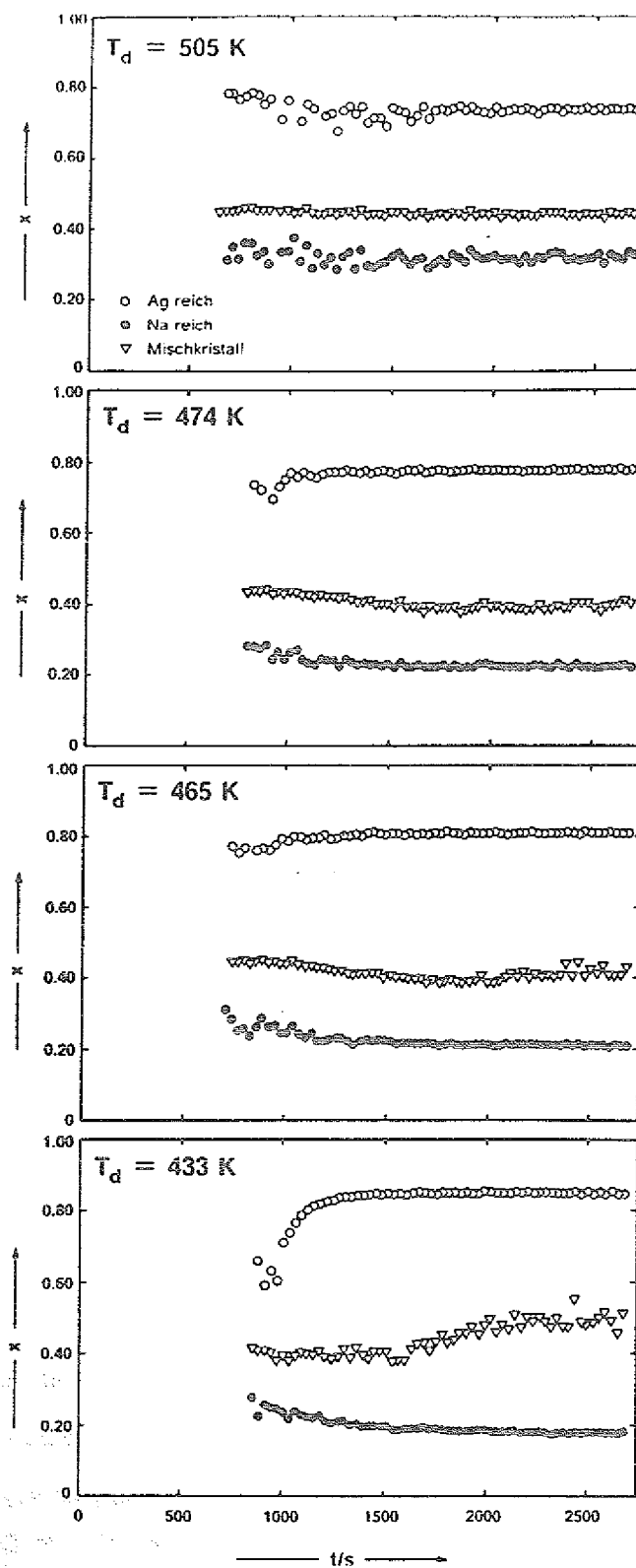


Abb. 23. Zeitliche Variation der Konzentrationen für $x=0.44$ bei verschiedenen Temperaturen

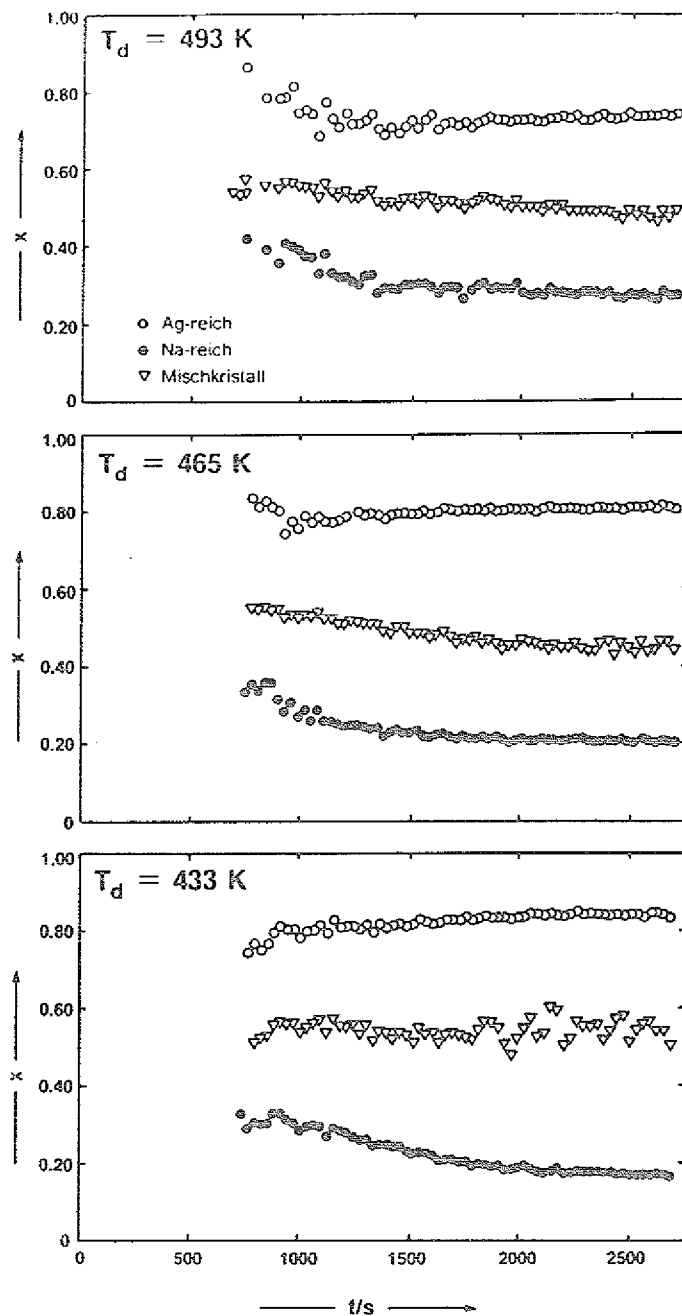


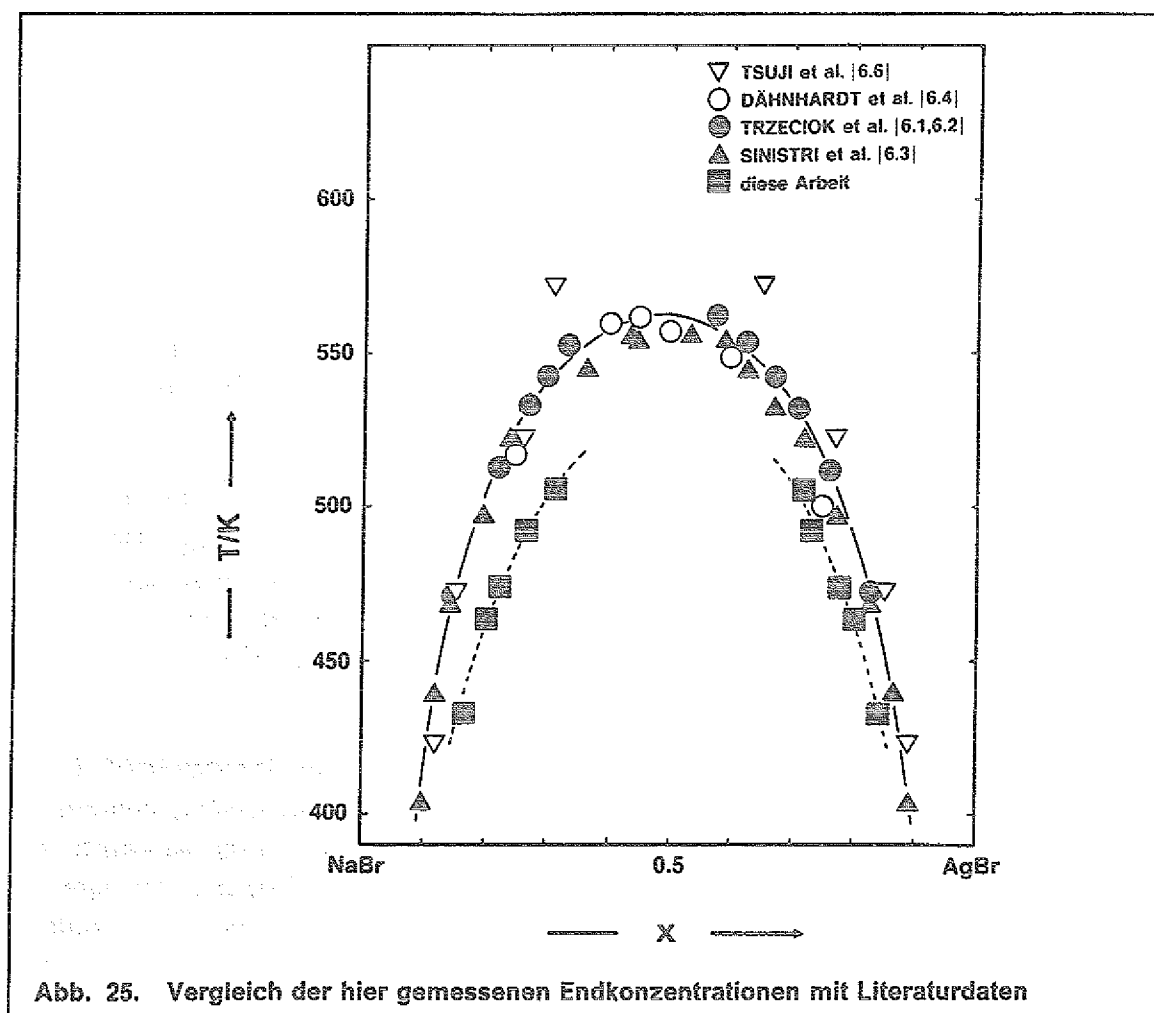
Abb. 24. Zeitliche Variation der Konzentrationen für $x=0.52$ bei verschiedenen Temperaturen

je tiefer die Entmischungstemperatur ist. Damit scheidet sofort ein einfacher Keimbildungsmechanismus, bei dem sich direkt Keime mit der Gleichgewichtskonzentration bilden, zur Erklärung der Entmischungskinetik aus. Man erkennt ferner, daß am Ende der Meßzeit von 2700 s die asymptotischen Grenzwerte für die Konzentrationen der Produktphasen x_{Ag}^{∞} und x_{Na}^{∞} praktisch erreicht sind. Vergleicht man diese Werte mit den in der Literatur publizierten Binodalkonzentrationen, so ergeben

sich allerdings deutliche Diskrepanzen, wie die Gegenüberstellung in Tab. 2 bzw. Abb. 25 zeigt. Insbesondere weist die natriumreiche Phase eine beträchtlich größere Konzentration auf, als nach den Literaturwerten zu erwarten ist.

T [K]	$x_{\text{Ag}}(2700 \text{ s})$	$x_{\text{Na}}(2700 \text{ s})$	$x_{\text{Ag}}^{\text{lit.}}$	$x_{\text{Na}}^{\text{lit.}}$	Referenz
505	0.74	0.32	0.78 0.75 0.80	0.21	[6.1,6.2] [6.3] [6.5]
493	0.74	0.27	0.78 0.80 0.82	0.19	[6.3] [6.1,6.2] [6.5]
474	0.78	0.22	0.82 0.83 0.85	0.15	[6.3] [6.1,6.2] [6.5]
465	0.80	0.20	0.83 0.84 0.85	0.14	[6.3] [6.1,6.2] [6.5]
433	0.85	0.17	0.87 0.88	0.12	[6.3] [6.1,6.2,6.5]

Tab. 2. Konzentrationen bei $t=2700 \text{ s}$ für verschiedene Entmischungstemperaturen



Folgende Ursachen für diese unterschiedlichen Ergebnisse sind prinzipiell denkbar:

- Systematische Fehler der zeitaufgelösten Meßmethode
- Langzeit-Relaxationseffekte auf einer Zeitskala jenseits der gegenwärtigen Untersuchungsbedingungen
- Systematische Unterschiede zwischen Neutronenstreuuntersuchungen einerseits und röntgenographischen bzw. kalorimetrischen Experimenten andererseits.

Zur Klärung des Problems wurden zusätzliche Messungen ausgeführt: In Quasi-Gleichgewichtsexperimenten wurde die Probe langsam mit etwa $3.3 \times 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$ abgekühlt, wobei in konventioneller Meßtechnik eine Sequenz von Bragg-Reflexprofilen bestimmt wurde. Dabei konnten die asymptotischen Werte der dynamischen Messungen exakt bestätigt werden. Systematische Fehler aufgrund der neuartigen, zeitabhängigen Meßmethode lassen sich demnach ausschließen.

In einem Langzeitexperiment am MAN1-Diffraktometer am Forschungsreaktor München, wurde das Verhalten der Probe über viele Stunden hinweg bei konstanter Temperatur beobachtet. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß auch auf längerer Zeitskala keine weitere Veränderung der Gitterkonstanten oder der Konzentrationen auftritt. Langzeit-Relaxationseffekte scheiden also ebenfalls als Ursache für die beobachteten Abweichungen zu den Literaturwerten aus. Die vorliegenden Daten charakterisieren vielmehr den Entmischungsvorgang bis zur vollständigen Phasentrennung.

Was bleibt, sind demnach systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen, welche mit unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden. Die Literaturdaten basieren im wesentlichen auf röntgenographischen und auf kalorimetrischen Experimenten. Dabei sind die Röntgendaten direkt mit den hier vorliegenden Ergebnissen zu vergleichen, da in beiden Fällen dieselbe mikroskopische Meßgröße, nämlich die Gitterkonstante, bestimmt wird. Der grundlegende Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung liegt darin, daß bei Neutronenstreuuntersuchungen stets Volumeneigenschaften der gesamten Probe bestimmt werden, während bei Experimenten mit Röntgenstrahlung wegen der geringen Eindringtiefe (einige μm) Oberflächeneffekte eine besondere Rolle spielen können. Unterschiedliches Entmischungsverhalten im Volumen und an der Oberfläche könnte dementsprechend für die Diskrepanzen zwischen den Neutronen- und Röntgenergebnissen verantwortlich sein.

Dieses Argument gilt sicher nicht für die Kalorimeterdaten von *DÄHNHARDT* und *NÖLTING* [6.4], da die spezifische Wärme natürlich eine makroskopische Volumeneigenschaft darstellt. Befaßt man sich jedoch etwas detaillierter mit der Auswertung der experimentell ermittelten Kurven für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_p , so ergeben sich bei deren Interpretation und insbesondere bei der Festlegung der Entmischungstemperaturen einige Probleme, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

Die Autoren messen die spezifische Wärme in Aufheiz- und Abkühlversuchen einerseits bei verschiedenen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten und andererseits auch mit einer intermittierenden Meßtechnik. Ein typisches Meßergebnis ist in Abb. 26 dargestellt.

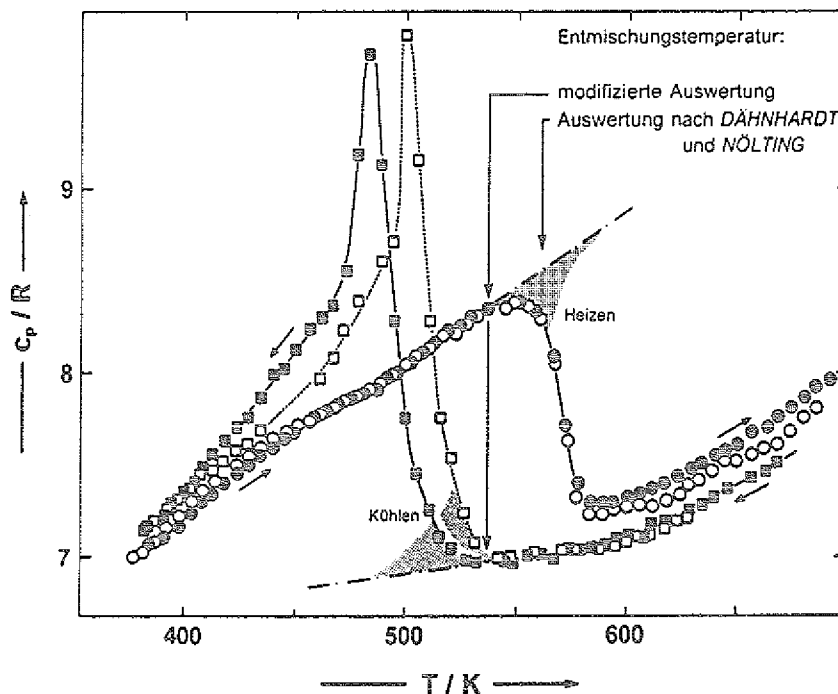
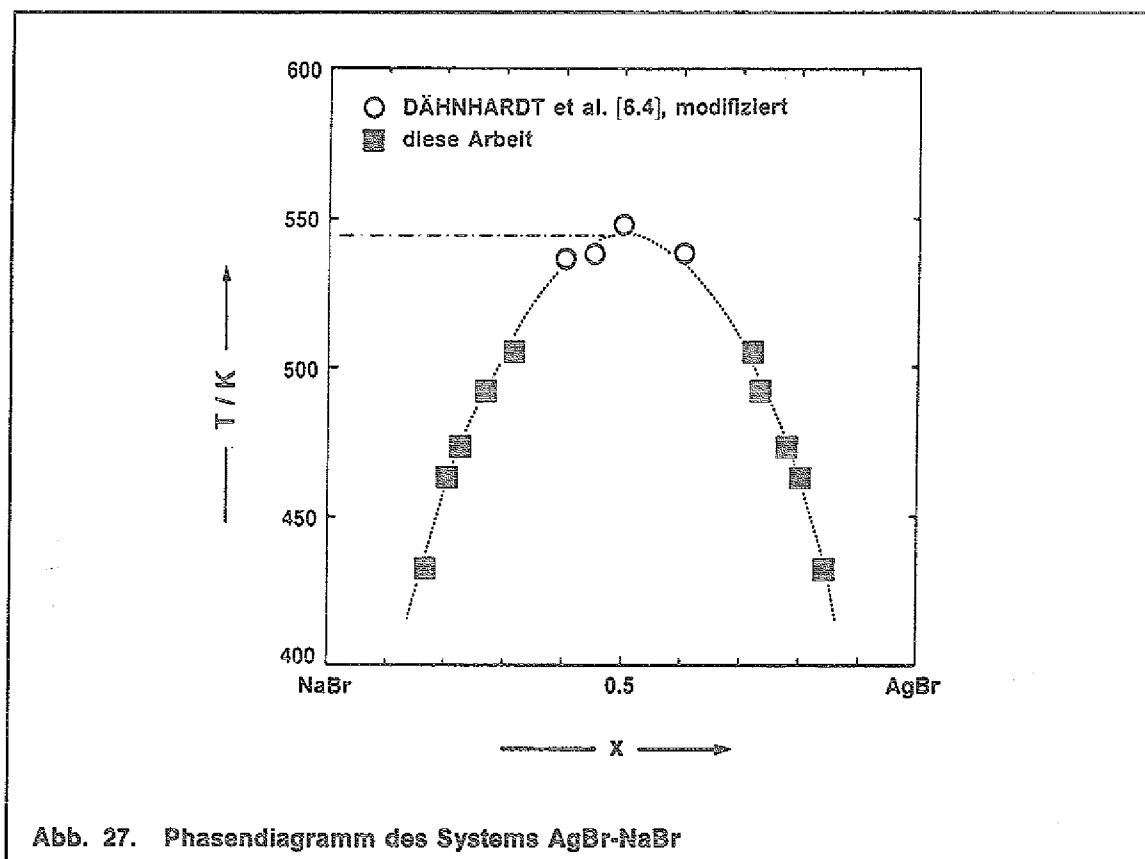


Abb. 26. Typischer Verlauf der spezifischen Wärme für $x=0.45$:
Nach DÄHNHARDT und NÖLTING [6.4], Abb. 5.

- (●): Heizen mit 0.19 K/min bzw. 0.81 K/min
- (■): Kühlen mit 0.23 K/min bzw. 0.71 K/min

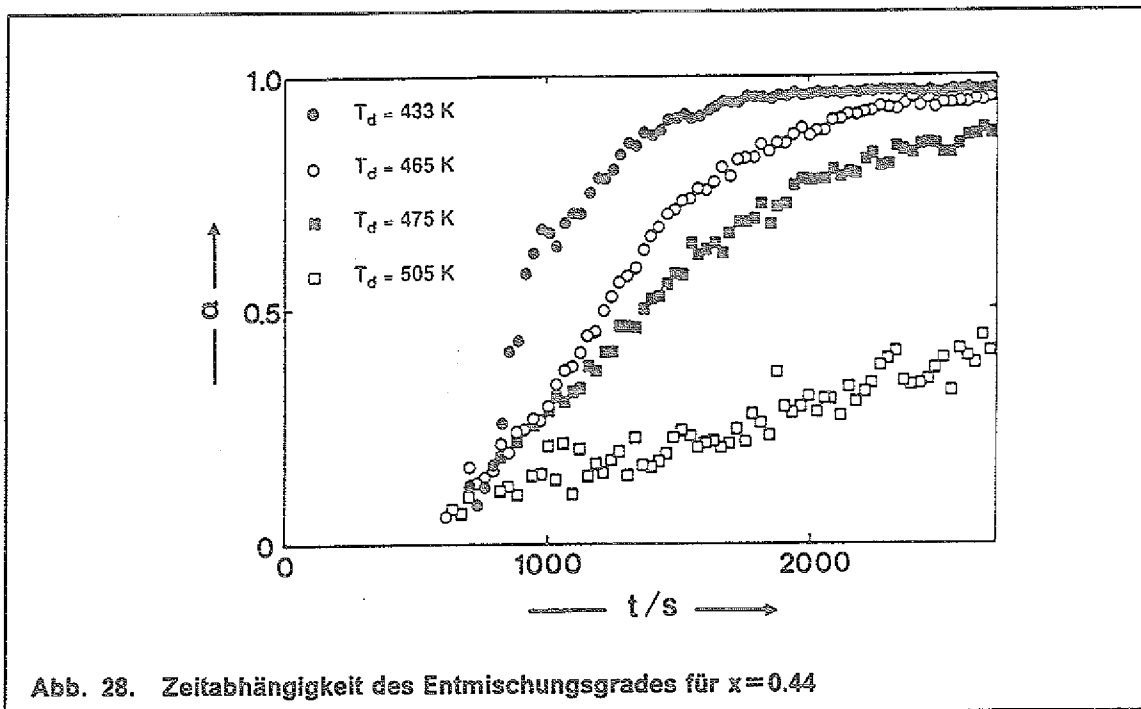
Relativ willkürlich wurde von den Autoren als Entmischungstemperatur diejenige Temperatur gewählt, bei der während des Aufheizversuches der Maximalwert von c_p erreicht wird. Diese Daten wurden im Phasendiagramm Abb. 25 auf Seite 53 angegeben. DÄHNHARDT und NÖLTING weisen jedoch daraufhin, daß sich die Probe selbst bei den Aufheizexperimenten, deren Ergebnisse nicht von der Geschwindigkeit abhängen, wahrscheinlich nicht im Gleichgewicht befand. Bei einer intermittierenden Messung an einer Probe mit nahezu kritischer Konzentration fanden sie beispielsweise eine um 15 K tiefere Entmischungstemperatur (547 K), welche nach ihrer eigenen Ansicht dem wahren Gleichgewichtswert eher entspricht. Betrachtet man die Ergebnisse von Abb. 26 genauer, so fällt auf, daß beim Abkühlen der Verlauf von $c_p(T)$ zwischen 610 K und 540 K etwa linear ist. Die Entmischung äußert sich in einem zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme und führt daher zu Abweichungen vom linearen Verhalten. Folglich wird die Phasentrennung gerade bei derjenigen Temperatur einsetzen, bei der erste Anzeichen von Nicht-Linearität auftreten. Hier sollte also die Binodal- oder Entmischungstemperatur liegen.



Kommt man zurück zur zeitlichen Entwicklung der Entmischung, so kann man zu ihrer quantitativen Beschreibung aus den Intensitäten der drei Bragg-Reflexkomponenten und den Konzentrationen der zugehörigen Phasen den Volumenanteil α berechnen, der von den bereits getrennten Phasen eingenommen wird. Diese Größe α wird auch als Entmischungsgrad bezeichnet:

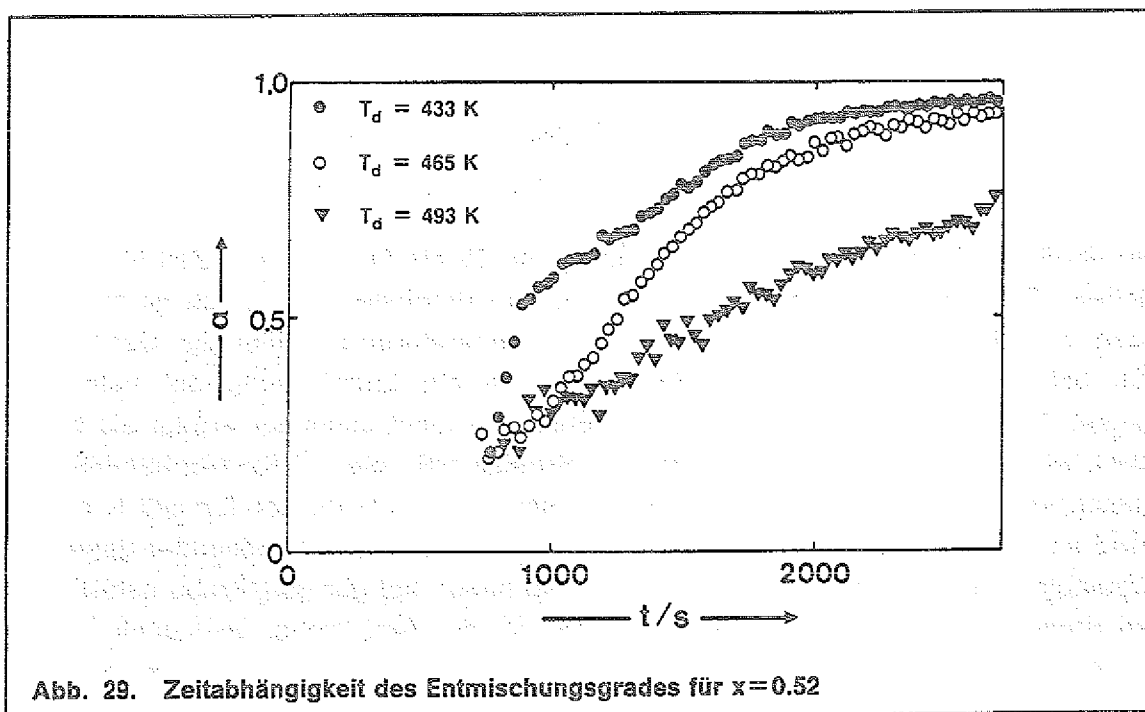
$$\alpha = \frac{V_{\text{Ag}} + V_{\text{Na}}}{V_{\text{Ag}} + V_{\text{Na}} + V_{\text{m}}} = \frac{I_{\text{Ag}}/b^2(x_{\text{Ag}}) + I_{\text{Na}}/b^2(x_{\text{Na}})}{I_{\text{Ag}}/b^2(x_{\text{Ag}}) + I_{\text{Na}}/b^2(x_{\text{Na}}) + I_{\text{m}}/b^2(x_{\text{m}})} \quad (6.5)$$

Diese Größe ist in Abb. 28 und Abb. 29 auf Seite 58 als Funktion der Zeit für verschiedene Temperaturen und Zusammensetzungen dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß sich die Entmischung bei tieferen Temperaturen beschleunigt. Der Vergleich beider Abbildungen zeigt aber auch, daß die Entmischung bei nahezu kritischer Ausgangskonzentration ($x=0.52$) durchaus nicht schneller erfolgt als bei $x=0.44$, wie man zunächst erwarten würde. So sind z.B. die $\alpha(t)$ -Kurven bei 465 K praktisch identisch. Zum direkten Vergleich sind die Spektren bei $T_s=465$ K und $t=1515$ s für beide Gesamtkonzentrationen in Abb. 30 auf Seite 59 einander gegenübergestellt. Mischphase und silberreiche Phase haben bei der 44%-Probe natürlich einen größeren Konzentrationsunterschied als bei der 52%-Probe, also auch eine größere Gitterkonstantendifferenz. Daher sind die entsprechenden Komponenten im Reflexprofil im ersten Fall deutlicher getrennt.



Der Entmischungsgrad ist eine Größe, die geeignet ist, die Entmischungskinetik pauschal zu beschreiben, ohne Details der strukturellen Veränderungen zu berücksichtigen. Üblicherweise wird die zeitliche Veränderung von α mit Hilfe einer empirischen Gleichung vom Typ einer gestreckten Exponentialfunktion entsprechend Gl.(5.10) beschrieben:

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^n}, \quad (6.6)$$



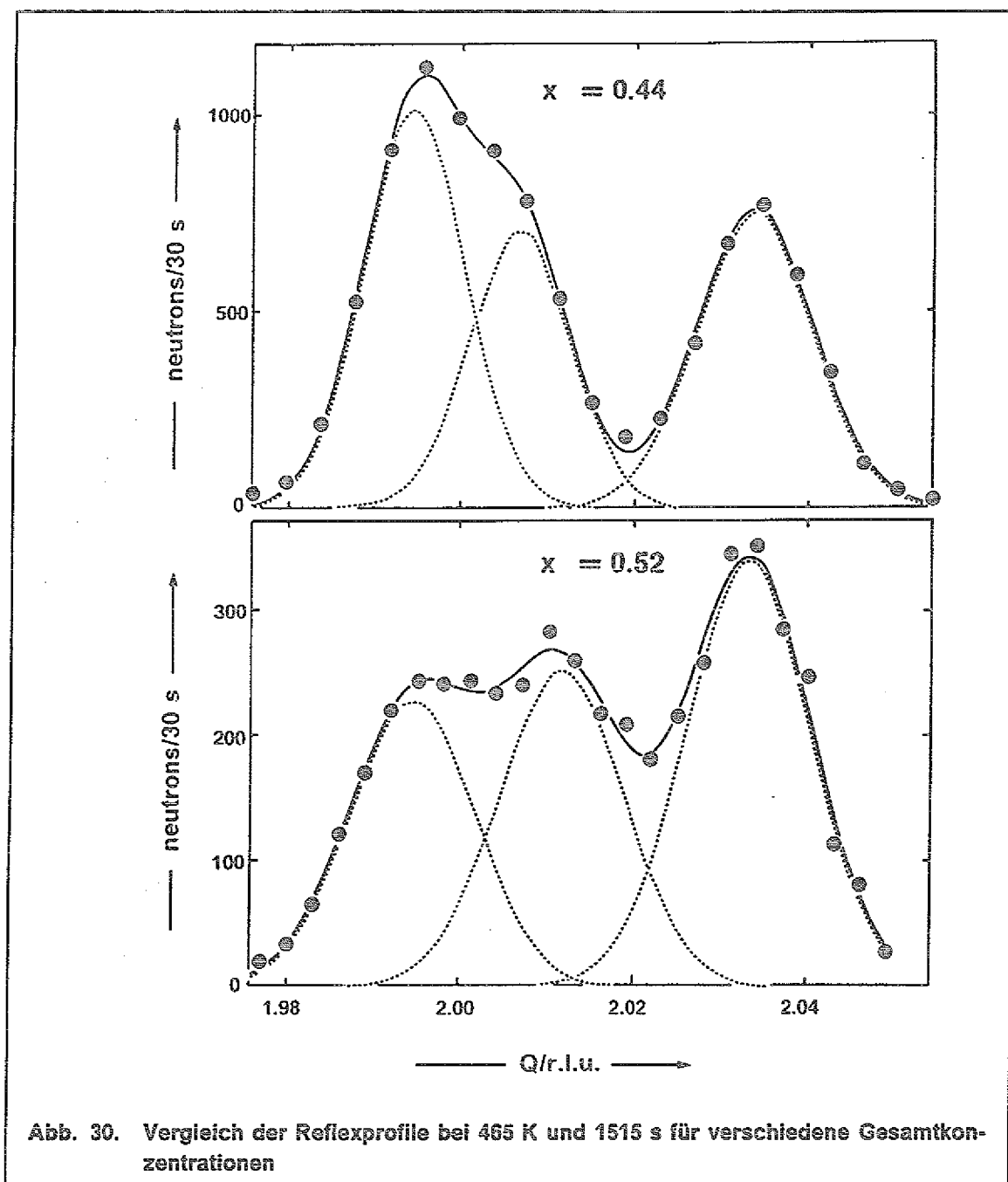


Abb. 30. Vergleich der Reflexprofile bei 465 K und 1515 s für verschiedene Gesamtkonzentrationen

oder, wenn man noch eine Inkubationszeit t_0 berücksichtigt:

$$\alpha = 1 - e^{-(k(t-t_0))^n} \quad (6.6a)$$

k ist dabei eine Geschwindigkeitskonstante. Wie in Kapitel 5 erwähnt, sind Spezialfälle mit $n=3$, $n=4$ als *JOHNSON-MEHL*- bzw. *AVRAMI*-Gleichung bekannt, die Keimbildungs- und Wachstums-Prozessen entsprechen. Ein kleinerer Wert ($n=1.5$) wird dagegen für diffusionskontrollierte Entmischung erwartet. Die Form von $\alpha(t)$ in Abb. 28 und Abb. 29 ähnelt, zumindest bei höheren Temperaturen, in der Tat dem S-förmigen Verlauf einer gestreckten Exponentialfunktion, wobei die charakteristischen Zeiten in der Größenordnung 10^3 s, Geschwindigkeitskonstanten also in der

Größenordnung 10^{-3} s^{-1} liegen, in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Leitfähigkeitsuntersuchungen von *PREIDEL* und *NÖLTING* [6.6]. Ein quantitativer Fit ist jedoch nicht möglich: Insbesondere bei größeren Zeiten verläuft die Entmischung stets langsamer als aufgrund des phänomenologischen Ansatzes zu erwarten. Selbst nach mehr als 2000 s findet man experimentell immer noch einen kontinuierlichen, wenn auch langsamen Anstieg von α .

Bei allen Temperaturen und beiden Konzentrationen kann eine signifikante Phasentrennung erst nach etwa 600 s beobachtet werden. Diese *Inkubationszeit* ist wohl im wesentlichen auf die endliche Abkühlgeschwindigkeit zurückzuführen. So werden die Endtemperaturen von 505 K bzw. 465 K nach etwa 420 s bzw. 610 s erreicht.

Bei der tiefsten Entmischungstemperatur von 433 K erkennt man darüberhinaus sowohl für $x=0.44$, als auch für $x=0.52$ deutliche Anomalien in den $\alpha(t)$ -Kurven. Sie sind nicht mehr glatt wie bei den höheren Temperaturen. Vielmehr tritt bei etwa 900 s ein Knickpunkt auf, bei dem die Entmischung von einer schnellen Anfangsphase in eine deutlich langsamere Endphase übergeht. Selbst wenn man berücksichtigt, daß die Entmischung zu Beginn noch nicht unter isothermen Bedingungen stattfindet, deutet sich bereits hier eine qualitative Änderung des Entmischungsverhaltens bei tieferen Temperaturen an. Betrachtet man die Einzelspektren, so kommt dieser Effekt ganz deutlich zum Ausdruck: Als Beispiel sind in Abb. 31 Spektren einander gegenübergestellt, die etwa demselben Entmischungsgrad von $\alpha \approx 0.58$ entsprechen, aber bei verschiedenen Temperaturen ($T_d = 465 \text{ K}$ und $T_d = 433 \text{ K}$) erhalten wurden. Während bei höheren Temperaturen das Profil aus drei scharfen und wohldefinierten gaußförmigen Komponenten gleicher Halbwertsbreite besteht, erscheinen bei 433 K die einzelnen Komponenten verbreitert. Insbesondere wird das Minimum bei $Q \approx 2.02 \text{ r.l.u.}$ aufgefüllt. Daher läßt sich das Spektrum auch nicht mehr mit drei Gaußkurven fester Halbwertsbreite anpassen. Die Verbreiterung insbesondere der silberreichen Komponente bei größerem Q ist auf eine kontinuierliche Konzentrationsverteilung zurückzuführen. Die obige Definition des Entmischungsgrades (Gl.(6.5)) verliert dann ihren Sinn. Mit fortschreitender Entmischung wird die Halbwertsbreite dann stetig geringer, die Konzentrationsverteilung also immer schärfer. Wie die Gegenüberstellung der Spektren in Abb. 31 zeigt, tritt erst bei Unterkühlungen von mehr als 160 K ($T_d = 433 \text{ K}$) eines der charakteristischen Merkmale der spinodalen Entmischung, nämlich die kontinuierliche Konzentrationsverteilung, in Erscheinung. Bei höheren Temperaturen scheint ein anderer Mechanismus vorzuherrschen, der - etwa im Sinne der Keimbildungstheorie - auf der Existenz von Partikeln mit wohldefinierter Zusammensetzung beruht.

Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse reicht demnach ein Pauschalan-satz nicht aus. Im folgenden Abschnitt wird daher ein Modell entwickelt, mit dem die Zeitabhängigkeit der Reflexprofile direkt auf der Grundlage einer kontinuierlichen Konzentrationsverteilung quantitativ erklärt werden kann.

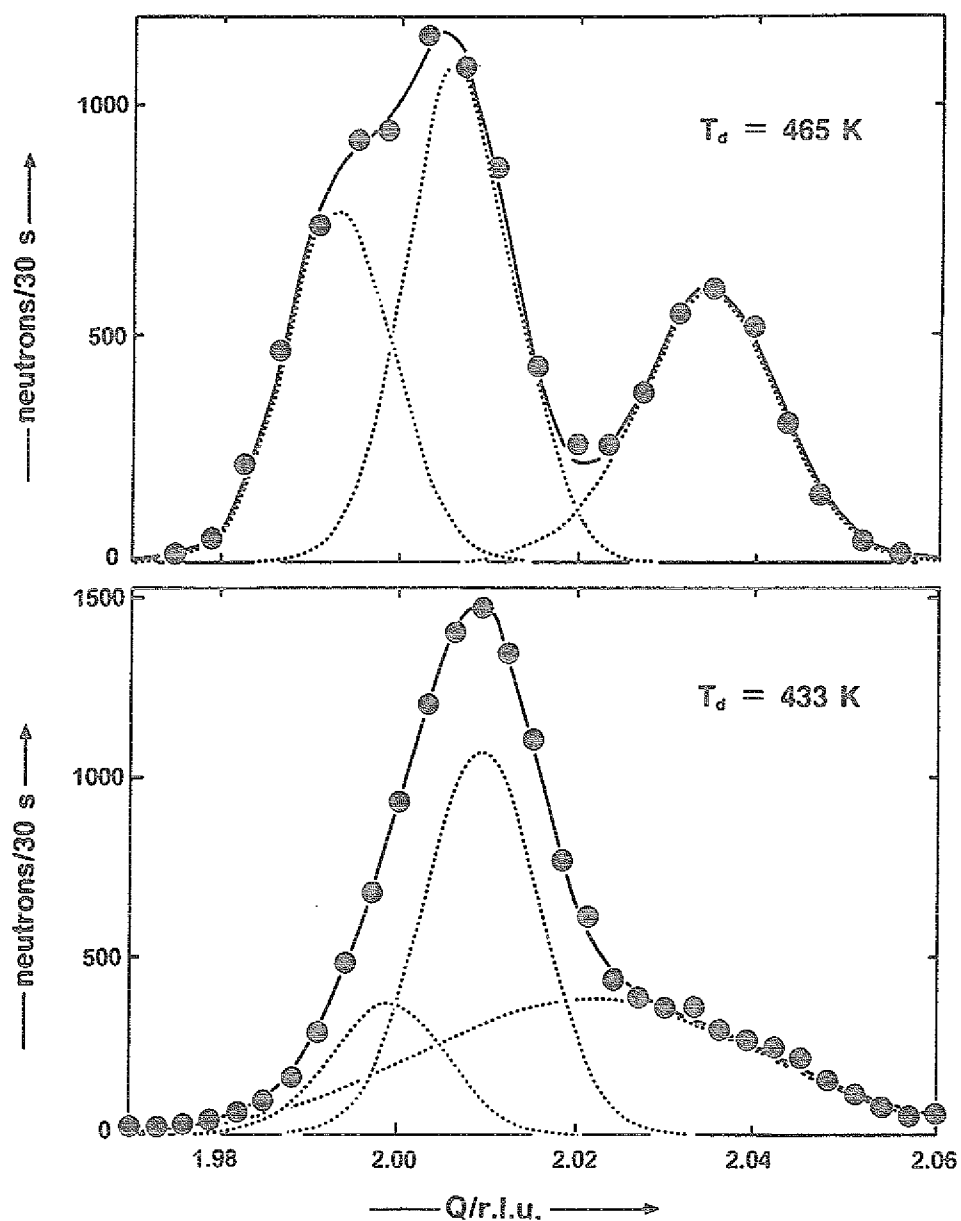


Abb. 31. Reflexprofile für $x=0.44$ bei gleichem Entmischungsgrad $\alpha \approx 0.58$ und verschiedenen Temperaturen

6.5 Modell für die Entmischungskinetik

Die allgemein anerkannten Modelle zur Beschreibung der Entmischungskinetik, welche in den Abschnitten 5.1 und 5.2 kurz skizziert wurden, sind nicht in der Lage, die vorliegenden Daten zu beschreiben. Das liegt hauptsächlich daran, daß üblicherweise nach der Zeitabhängigkeit der Partikelgröße gefragt wird, wie sie etwa in der Neutronenkleinwinkelstreuung gemessen werden kann. Hier aber liegen erstmals Daten über die zeitliche Veränderung von Gitterkonstantenverteilungen und damit auch von Konzentrationsverteilungen vor. Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die experimentellen Ergebnisse auf qualitativer Ebene diskutiert wurden, soll im folgenden ein Modell entwickelt werden, das es gestattet, die Daten auch quantitativ zu analysieren und Rückschlüsse z.B. auf das zugrundeliegende Wechselwirkungspotential zu ziehen.

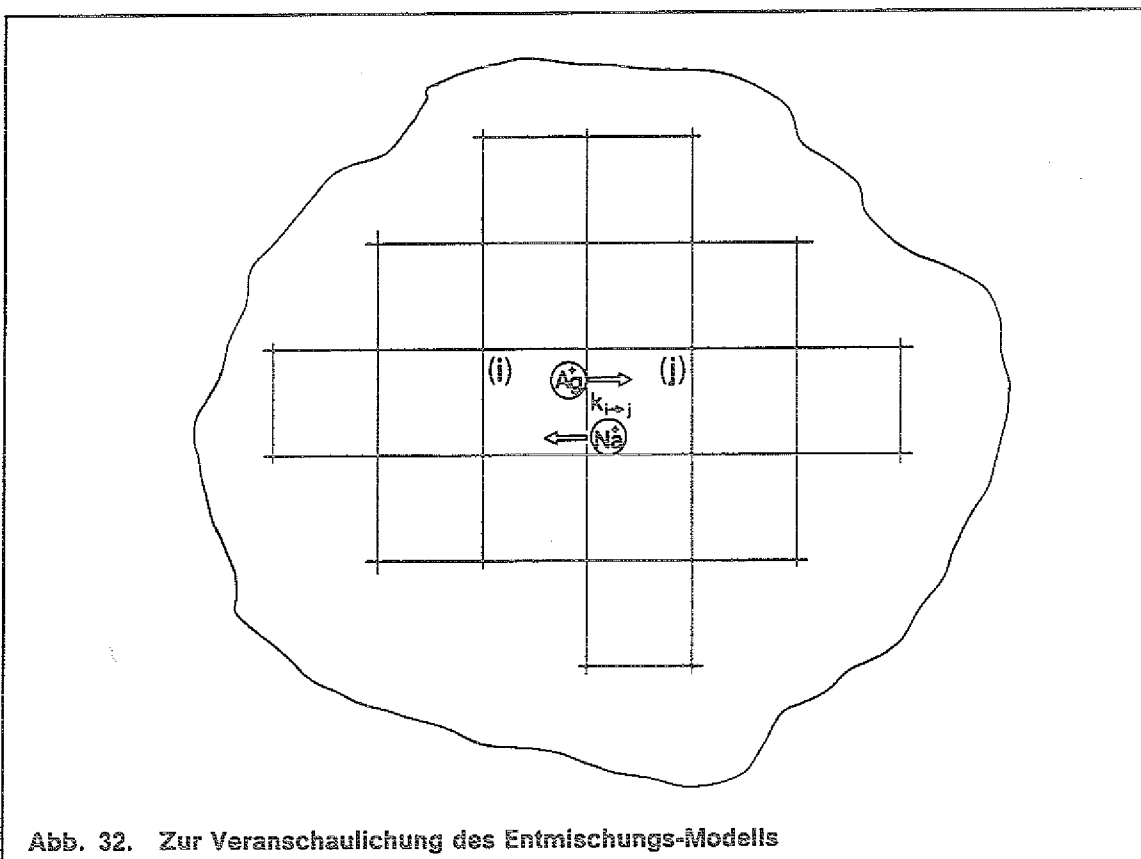


Abb. 32. Zur Veranschaulichung des Entmischungs-Modells

Ein Mischkristall $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Br}$ werde in "Zellen" aufgeteilt. Jede Zelle habe dieselbe Größe und enthalte somit eine bestimmte Anzahl N an Kationen (siehe Abb. 32). Diese Zellen sind zunächst ein abstraktes Hilfsmittel, um lokale Konzentrationen zu definieren. Physikalische Bedeutung erhalten sie durch die Forderung, das Volumen solle so groß sein, daß jede Zelle einen scharfen Bragg-Reflex liefert. Bei einer Instrumentauflösung von $\Delta Q \approx 0.012 \text{ \AA}^{-1}$ bedeutet das einen effektiven Zellradius von mehr als $83 \text{ \AA}$. Jede dieser Zellen wird durch die Zahl i der in ihm enthaltenen Silberionen charakterisiert. $x = i/N$ ist dann der Molenbruch der Silberionen. $W(i)$ bezeichne die Wahrscheinlichkeit eine (i)-Zelle im System zu finden. Offenbar beschreibt $W(i)$ dann gerade die Konzentrationsverteilung innerhalb der Probe. Zu Be-

ginn der Entmischung befindet sich das System in einem homogenen Zustand mit der Konzentration x_0 , so daß $W(i)$ zur Zeit $t=0$ an der Stelle $i_0 = x_0 N$ ein scharfes Maximum besitzt.

Jede Zelle kann nun mit ihrer Nachbarzelle Silber- und Natriumionen austauschen. Bezeichnet man mit $k_{i \rightarrow j}$ die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, daß eine (i)-Zelle ein Silberion an eine (j)-Zelle abgibt, wobei gleichzeitig ein Natriumion aus der (j)-Zelle in die (i)-Zelle übergeht, so kann man folgende "Master"-Gleichung für die zeitliche Veränderung der Verteilungsfunktion aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{dW(i)}{dt} = & - \sum_j k_{i \rightarrow j} W(i) W(j) - \sum_j k_{j \rightarrow i} W(i) W(j) + \\ & + \sum_j k_{(i+1) \rightarrow j} W(i+1) W(j) + \sum_j k_{j \rightarrow (i-1)} W(i-1) W(j) . \end{aligned} \quad (6.7)$$

Der erste Summand beschreibt den Verlust an (i)-Zellen dadurch, daß diese Zellen ein Silberion an eine (j)-Zelle abgeben und dabei zu (i-1)-Zellen werden. Natürlich ist dieser Verlust proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß (i)- und (j)-Zellen gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Falls alle Zellen voneinander unabhängig sind, ist diese Wahrscheinlichkeit gerade gleich dem Produkt $W(i)W(j)$. Diese Annahme ist dann nicht mehr gerechtfertigt, wenn die Ausscheidungen während der Entmischung verschmelzen und zu erheblich größeren Körnern führen. Zunächst aber wird diese vereinfachende Annahme eingeführt, um die mathematische Behandlung zu vereinfachen.

Der zweite Term beschreibt entsprechend den Übergang, bei dem aus einer (i)-Zelle durch Austausch mit einer (j)-Zelle eine (i+1)-Zelle wird. Zunehmen kann die Zahl der (i)-Zellen nur dadurch, daß entweder eine (i+1)-Zelle ein Silberion abgibt oder eine (i-1)-Zelle ein Silberion aufnimmt. Diese beiden Beiträge berücksichtigen der dritte und der vierte Term auf der rechten Seite von Gl.(6.7).

Es sollte daraufhingewiesen werden, daß $k_{i \rightarrow j}$ nicht die Wahrscheinlichkeit für einen elementaren Diffusionsschritt darstellt. Vielmehr beschreibt $k_{i \rightarrow j}$ den Netto-Teilchenfluß zwischen den Zellen, gemittelt über sehr viele Diffusionssprünge. Damit beinhaltet diese Größe den Effekt der "Thermalisierung" innerhalb der Zellen. Rasche Fluktuationen, bei denen ein Silberion nur kurzzeitig zwischen zwei Zellen wechselt, spielen daher keine Rolle. Es wird sich herausstellen, daß $k_{i \rightarrow j}$ in der Größenordnung 1/min liegt und damit um 12 bis 13 Zehnerpotenzen größer ist als typische Sprungfrequenzen von Silberionen. Dementsprechend stellt das hier vorgeschlagene Modell auch kein mikroskopisches Modell dar, sondern eine phänomenologische Beschreibung der Phasentrennung. Wollte man den Entmischungsvorgang auf der Basis elementarer Sprungprozesse beschreiben, so müßte man über größenordnungsmäßig 10^{13} Zeitschritte integrieren, was zu ganz erheblichen numerischen Problemen führen würde.

Der entscheidende Schritt ist nun der Ansatz für die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{i \rightarrow j}$. Setzen wir lokales Gleichgewicht voraus, so existiert ein konzentrationsabhängiges thermodynamisches Potential $G(x, T)$ bzw. $G(i, T)$, welches unterhalb der kri-

tischen Entmischungstemperatur T_c zwei Minima bei den Konzentrationen x_1 und x_2 bzw. bei $i_1 = x_1 N$ und $i_2 = x_2 N$ besitzt, wie in Abb. 33 veranschaulicht.

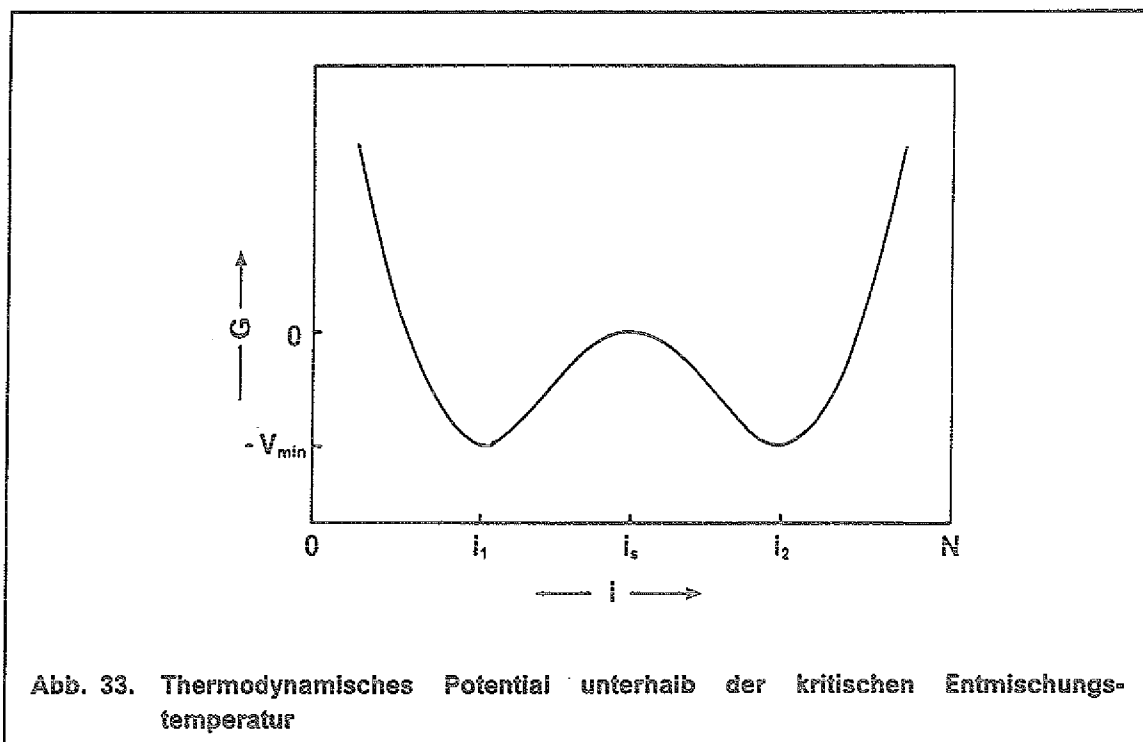


Abb. 33. Thermodynamisches Potential unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur

Beim Übergang $i \rightarrow j$ entstehen zwei neue Zellen ($i-1$) und ($j+1$), während die ursprünglichen Zellen (i) und (j) verschwinden. Demzufolge ändert sich das thermodynamische Potential um

$$\Delta G_{ij} = G(i-1) + G(j+1) - G(i) - G(j) . \quad (6.8)$$

Ist ΔG_{ij} negativ, so führt dieser Übergang zu einem stabileren Zustand, während bei positivem ΔG_{ij} der Ausgangszustand thermodynamisch günstiger ist. In die Übergangswahrscheinlichkeit wird demnach ein Boltzmann-Faktor $\exp(-\Delta G_{ij}/RT)$ eingehen.

Da die Gitterkonstanten der reinen Phasen AgBr und NaBr sich beträchtlich unterscheiden ($\Delta a/a \approx 3\%$), müssen auch elastische Verzerrungsenergien berücksichtigt werden, solange die Entmischung von kohärenten Ausscheidungen getragen wird. Dazu betrachten wir eine (i)-Zelle im Kontakt mit einer (j)-Zelle. Zusätzlich grenzen an die (i)-Zelle und an die (j)-Zelle weitere Zellen, welche im Mittel $\langle i \rangle = \sum i W(i)$ Silberionen enthalten. Im Falle, daß alle Zellen über kohärente Grenzflächen miteinander verknüpft sind, ist die elastische Verzerrung proportional zur Differenz der Gitterkonstanten a und damit auch proportional zur Differenz der Konzentration, wenn man die Végard'sche Regel (Gl. (6.4)) zugrunde legt. Die elastische Grenzflächenenergie ist somit proportional zum Quadrat der Konzentrationsdifferenz:

$$V_{ij}^{el} = C (i - j)^2 . \quad (6.9)$$

Beim Übergang $i \rightarrow j$ ändert sich die Grenzflächenenergie um:

$$\Delta V_{ij}^{el} = C(i-1-(j+1))^2 + C'(i-1-\langle i \rangle)^2 + C'(j+1-\langle i \rangle)^2 - \\ - C(i-j)^2 - C'(i-\langle i \rangle)^2 - C'(j-\langle i \rangle)^2 \quad (6.10)$$

C' enthält dabei die Anzahl der Nachbarzellen. In (6.10) heben sich die quadratischen Terme auf und es bleibt folgender Ausdruck übrig:

$$\Delta V_{ij}^{el} = C_{eff}(j-i+1) \quad (6.11)$$

mit einer effektiven Proportionalitätskonstante C_{eff} . Diese elastische Verzerrungsenergie muß ebenfalls mit einem Boltzmannfaktor in der Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt werden.

Sind die elastischen Verzerrungen zu groß, so werden sich inkohärente Ausscheidungen bilden. Dann spielt die Verzerrungsenergie keine Rolle mehr, da jetzt voneinander unabhängige Körner vorliegen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Korn oder eine Zelle mit kohärenter Grenzfläche zu finden, wird umso kleiner sein, je stärker sich seine Konzentration von der Ausgangskonzentration unterscheidet. Der Einfachheit halber beschreibt man diese Wahrscheinlichkeit durch eine Gaußfunktion, deren Halbwertsbreite Δx bzw. $\Delta i = \Delta x N$ einen mittleren Konzentrationsbereich charakterisiert, innerhalb dessen kohärente Grenzflächen zu erwarten sind. Die Verzerrungsenergie (6.11) ist dann folgendermaßen zu modifizieren:

$$\Delta V_{ij}^{el} = C_{eff}(j-i+1) \exp \left[-\frac{\ln 2}{\Delta i^2} ((i-i_0)^2 + (j-i_0)^2) \right] \quad (6.12)$$

Sie wächst jetzt nicht mehr stetig mit $(j-i)$ an, sondern sinkt für große Werte von $i-i_0$ bzw. $j-i_0$ wieder auf Null.

Der Elementarschritt der Entmischung ist ein korrelierter Diffusionssprung von Silber- und Natriumionen. Folglich sollte die Übergangswahrscheinlichkeit mit den Diffusionskoeffizienten verknüpft sein. Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, ist der Selbstdiffusionskoeffizient sowohl für Silber als auch für Natrium stark konzentrationsabhängig und läßt sich etwa durch ein Potenzgesetz $D_{Ag^+, Na^+}^* \propto i^n$ mit $n \approx 3$ beschreiben. Damit ein Kationenaustausch zwischen einer (i)- und einer (j)-Zelle stattfinden kann, muß in beiden Zellen ein Kationensprungprozeß stattfinden, so daß es sinnvoll erscheint, in der Übergangswahrscheinlichkeit $k_{i \rightarrow j}$ zusätzlich den Faktor $(ij)^n$ einzufügen.

Damit ergibt sich folgender Ansatz für $k_{i \rightarrow j}$:

$$k_{i \rightarrow j} = k_0(ij)^n \frac{\exp \left(-\frac{\Delta G_{ij} + \Delta V_{ij}^{el}}{RT} \right)}{1 + \exp \left(-\frac{\Delta G_{ij} + \Delta V_{ij}^{el}}{RT} \right)} \quad (6.13)$$

Im einfachsten Fall wird für $G(i)$ bzw. $G(x)$ ein symmetrisches 2-4-Doppelminimumpotential analog zu Gleichung (5.1) angesetzt, wobei die Koeffizienten durch die Tiefe des Potentials V_{min} und die Entfernung $x_{min} = |x_{1,2} - x_c|$ der Minima x_1 bzw. x_2 von der kritischen Konzentration x_c ausgedrückt werden können:

$$G(x) = \frac{1}{2} A(x - x_c)^2 + \frac{1}{4} B(x - x_c)^4$$

$$= V_{\min} \left[\left(\left(\frac{x - x_c}{x_{\min}} \right)^2 - 1 \right)^2 - 1 \right], \quad (6.14)$$

mit

$$V_{\min} = \frac{1}{4} \frac{A^2}{B}$$

$$x_{\min} = \sqrt{\frac{-A}{B}}. \quad (6.14a)$$

Damit wird das hier dargestellte Modell durch folgende Parameter bestimmt:

1. $V_{\min}$ Potentialtiefe
2. x_c kritische Konzentration
3. $x_{\min}$ Lage des Potentialminimums
4. C_{el} elastische Verzerrungsenergie
5. $\Delta x = \Delta i/N$
Konzentrationsbereich für kohärente Ausscheidungen
6. n Exponent zur Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit
des Diffusionskoeffizienten
7. k_0 Vorfaktor der Übergangswahrscheinlichkeit
8. x_0 Ausgangskonzentration

Dabei ist x_0 durch die Probenpräparation festgelegt und durch die Gitterkonstante in der homogenen Phase unabhängig bestimmbar. x_c und $x_{\min}$ ergeben sich direkt aus den Reflexpositionen, die asymptotisch für große Zeiten erreicht werden. Folglich enthält das Modell praktisch nur fünf freie Parameter, von denen zusätzlich k_0 lediglich zur Zeiteichung dient.

Numerisch läßt sich Gleichung (6.7) lösen und man erhält als Funktion der Zeit die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(i)$ bzw. mit $x = i/N$ auch die Konzentrationsverteilung $W(x)$. Die Konzentration x kann man mit Hilfe der Gleichungen (6.4) und (6.3) zunächst in die zugehörige Gitterkonstante und dann in den entsprechenden Wellenvektor Q_x umrechnen, bei dem eine Zelle mit der Konzentration x im Experiment Streuintensität liefert. Multiplikation mit dem Quadrat des Strukturfaktors, $b^2(x)$, und Faltung mit der (gaußförmigen) Auflösungsfunktion $R(Q)$ liefert dann eine Größe, die der Streuintensität proportional ist:

$$I(Q) \propto \int_0^1 W(Q_x) b^2(x) R(Q - Q_x) dx$$

$$= \int_0^1 W(Q_x) b^2(x) \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{Q - Q_x}{\Delta Q} \right)^2 \right] dx \quad (6.15)$$

Auf diese Weise erhält man Spektren, die direkt mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden können.

Modellrechnungen wurden ausgeführt auf der Basis von Zellen mit 100 Kationen. Als Ausgangskonzentrationsverteilung wurde wahlweise eine Delta-, Gauß- oder Lorentz-Funktion verwendet, wobei sich zeigte, daß die Ergebnisse unabhängig von den Startbedingungen sind. Der Proportionalitätsfaktor für die Umrechnung von Konzentrationsverteilung $W(x)$ in Streuintensitäten (Gl.(6.15)) wurde durch Anpassung der Integrale von theoretischem und experimentellem Spektrum in der homogenen Phase ermittelt. Die Auflösung ΔQ ergab sich gleichermaßen aus den Breiten der Bragg-Reflexe im homogenen wie auch im (fast) völlig entmischten Zustand. Als Referenzwerte für die temperaturabhängigen Gitterkonstanten der reinen Phasen zur Anwendung der Végard'schen Regel (Gl.(6.4)) wurden die Daten von TRZECIOK [6.1] verwendet.

6.6 Diskussion

Mit Hilfe des im vorherigen Abschnitt dargestellten einfachen Modells läßt sich in der Tat die zeitliche Entwicklung der Reflexprofile bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangskonzentrationen reproduzieren. Die Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Experiment ist überraschend gut. Einige Beispiele zeigen Abb. 34 auf Seite 68 bis Abb. 40 auf Seite 74.

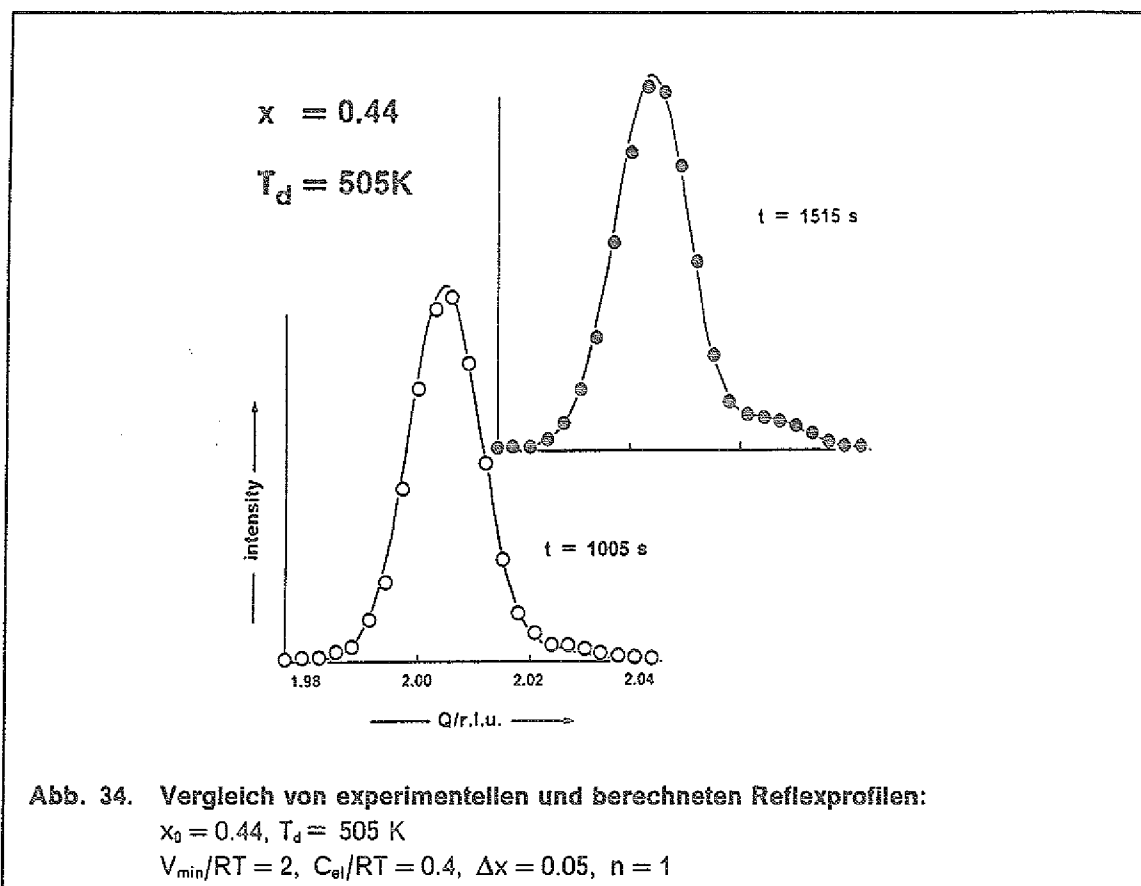
Die temperaturabhängigen Parameterwerte, mit denen diese Anpassung erreicht wurde, sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Dabei sollte daraufhingewiesen werden, daß die beiden Parameter, welche den Einfluß der elastischen Verzerrungsenergie berücksichtigen, C_{el} und Δx , stark korreliert sind. Im wesentlichen scheinen die Ergebnisse nur durch die Kombination $C_{el}\Delta x^2$ beeinflußt zu werden.

T/K	x_{min}	x_c	V_{min}/RT	C_{el}/RT	Δx	n	k_0/s^{-1}
433	0.335	0.505	4	0.2	0.05	1	6.3
465	0.30/0.31 ¹	0.50/0.51 ¹	7	0.4	0.05	1	14.7
474	0.28	0.50	6	0.4	0.05	1	15.4
493	0.24	0.51	4	0.4	0.05	1	16.5
505	0.195	0.51	2	0.4	0.05	1	²

Tab. 3. Modell-Parameter für die Entmischung bei verschiedenen Temperaturen:

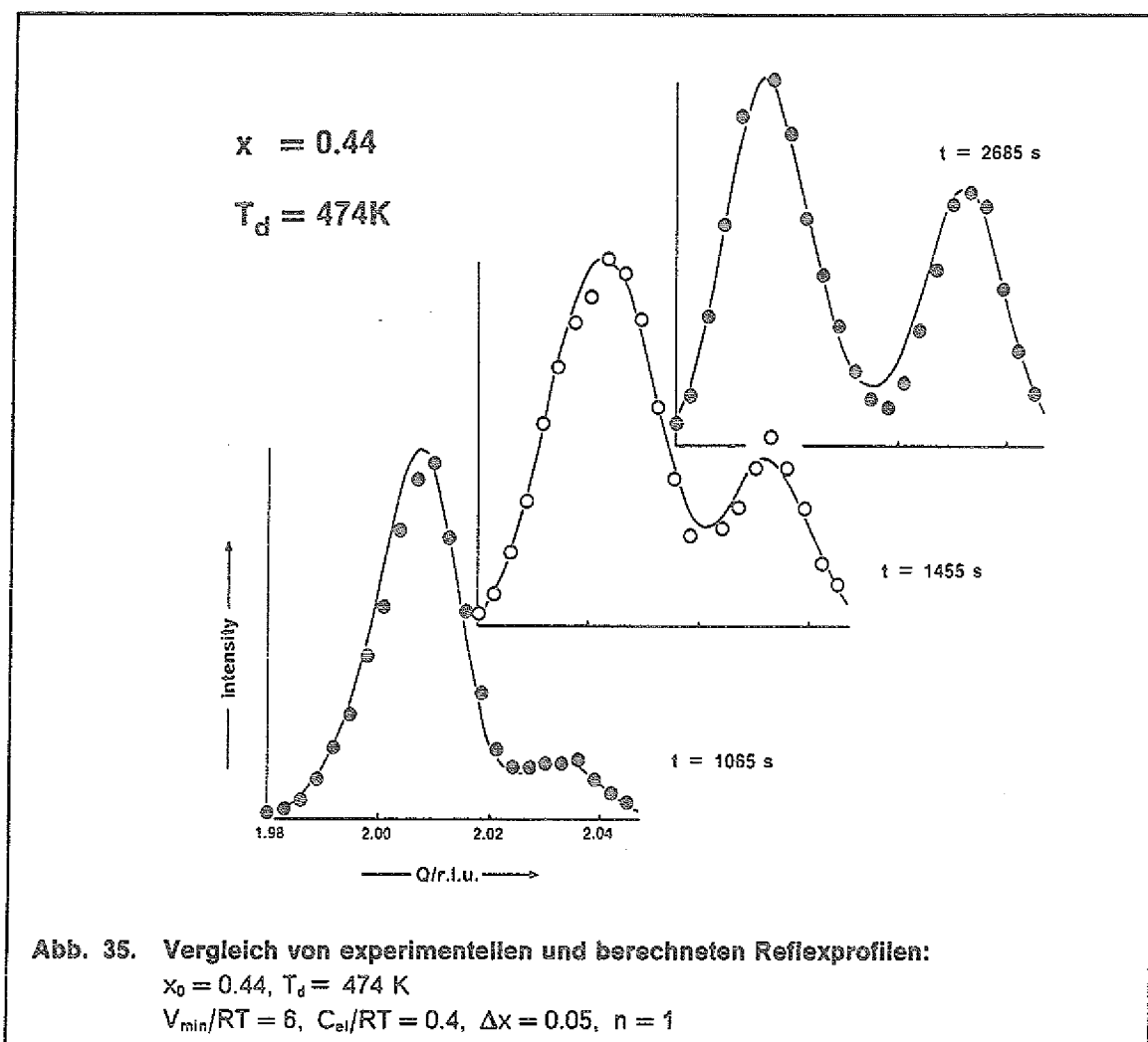
¹ Bei 465 K ergaben sich geringfügig unterschiedliche Werte für beide Ausgangskonzentrationen.

² Bei 505 K verläuft die Entmischung so langsam, daß die Zeiteichung zu ungenau wird. Daher werden diese Daten hier nicht berücksichtigt.



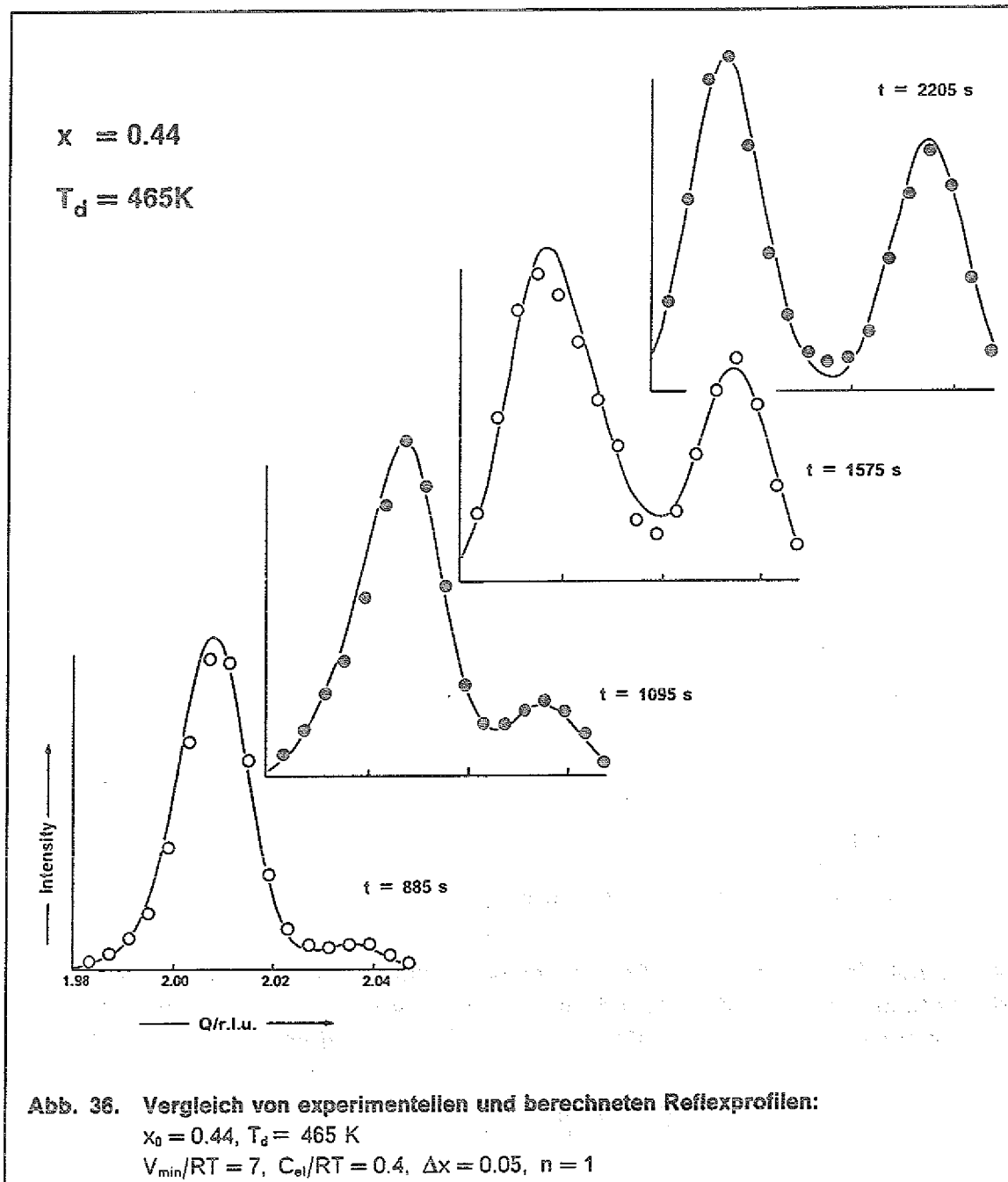
Natürlich darf man diese Parameterwerte nicht überbewerten. Es erscheint aber bemerkenswert, daß mit nur derartig wenigen Zahlen die Fülle von Meßdaten (mehr als 500 Spektren) quantitativ erklärt werden kann. Im Rahmen dieses Modells sind die Zahlenwerte relativ eindeutig bestimmt. Änderungen von $V_{\min}/RT$ um 1 oder von C_{el}/RT um 0.05 führen beispielsweise zu deutlich schlechterer Übereinstimmung mit dem Experiment. Nur bei der höchsten Temperatur von 505 K, bei der die Entmischung innerhalb der Meßzeit nicht sehr weit fortgeschritten ist, ist die Variationsbreite größer. Andererseits hat die Form des gewählten Potentials einen erheblichen Einfluß auf die Ergebnisse. Vergleichsrechnungen mit einem 4-6-Potential ($G(x) = A(x - x_c)^4 + B(x - x_c)^6$) ergaben veränderte, schlechter angepasste, Profilformen und auch die Verallgemeinerung auf ein asymmetrisches 2-3-4-Potential ($G(x) = A(x - x_c)^2 + B(x - x_c)^3 + C(x - x_c)^4$) brachte keine wesentliche Verbesserung gegenüber dem 2-4-Potential. Daher beschränkt sich die weitere Diskussion auf diesen einfachsten und häufig verwendeten Potentialansatz.

Der Exponent n berücksichtigt die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und ist im untersuchten Temperaturbereich konstant. Daß n nicht den Wert von 3 erreicht, der im homogenen Mischkristallbereich oberhalb T_c unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt wurde (siehe Abb. 9 auf Seite 35), ist nicht verwunderlich, da während der Entmischung beispielsweise die thermisch aktivierte Bildung von Defekten eine deutlich geringere Rolle spielt. Die Phasentrennung wird durch die *korrelierte* Diffusion von Silber- und Natriumionen bestimmt. Dabei wandern Silberionen bevorzugt über Zwischengitterplätze, Natriumionen aber



über Leerstellen [6.15-6.16]. Es ist daher lediglich die Bildung eines Silber-Zwischengitterions erforderlich, um gleichzeitig den Defekt (Leerstelle) für die Natriumdifffusion zu erzeugen. Man kann darüberhinaus erwarten, daß die Defektkonzentrationen während der Entmischung im Nicht-Gleichgewichtszustand höher sind als unter Gleichgewichtsbedingungen, so daß Transportkoeffizienten eine deutlich geringere Konzentrationsabhängigkeit aufweisen.

Der bereits erwähnte qualitative Unterschied im Entmischungsverhalten zwischen $T_d = 433\text{ K}$ und den höheren Entmischungstemperaturen (siehe auch Abb. 31 auf Seite 61) wird auch anhand der Modell-Parameter deutlich. Offensichtlich lassen sich alle Spektren oberhalb 465 K mit praktisch denselben Werten für die elastische Verzerrungsenergie (C_{el} , Δx) erklären. Bei 433 K hingegen ist der die Ausgangskonzentration stabilisierende Effekt deutlich schwächer und daher die Konzentrationsverteilung stärker verbreitert. Außerdem erkennt man, daß das Potentialminimum mit stärkerer Unterkühlung bis 465 K zunimmt, wie man es auch üblicherweise erwartet. Hand in Hand mit der geringeren Verzerrungsenergie erhält man bei noch tieferen Temperaturen wieder ein flacheres Potential. Diese Beobachtung ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die Entmischung im Temperaturbereich um 450 K ihren Charakter ändert.



Die Abbildung zeigt vier experimentelle Reflexprofile (offene Kreise) und berechnete Reflexprofile (durchgezogene Linie) für ein System mit $x = 0.44$ bei $T_d = 465\text{ K}$. Die Profile sind für verschiedene Zeiten t (885 s, 1095 s, 1575 s, 2205 s) aufgetragen. Die x-Achse ist mit $Q/r.l.u.$ (reduced scattering vector) und die y-Achse mit Intensity (Intensität) beschriftet. Die Profile zeigen die Entwicklung der Reflexintensitäten über die Zeit, wobei die experimentellen Daten mit den berechneten Profilen gut übereinstimmen.

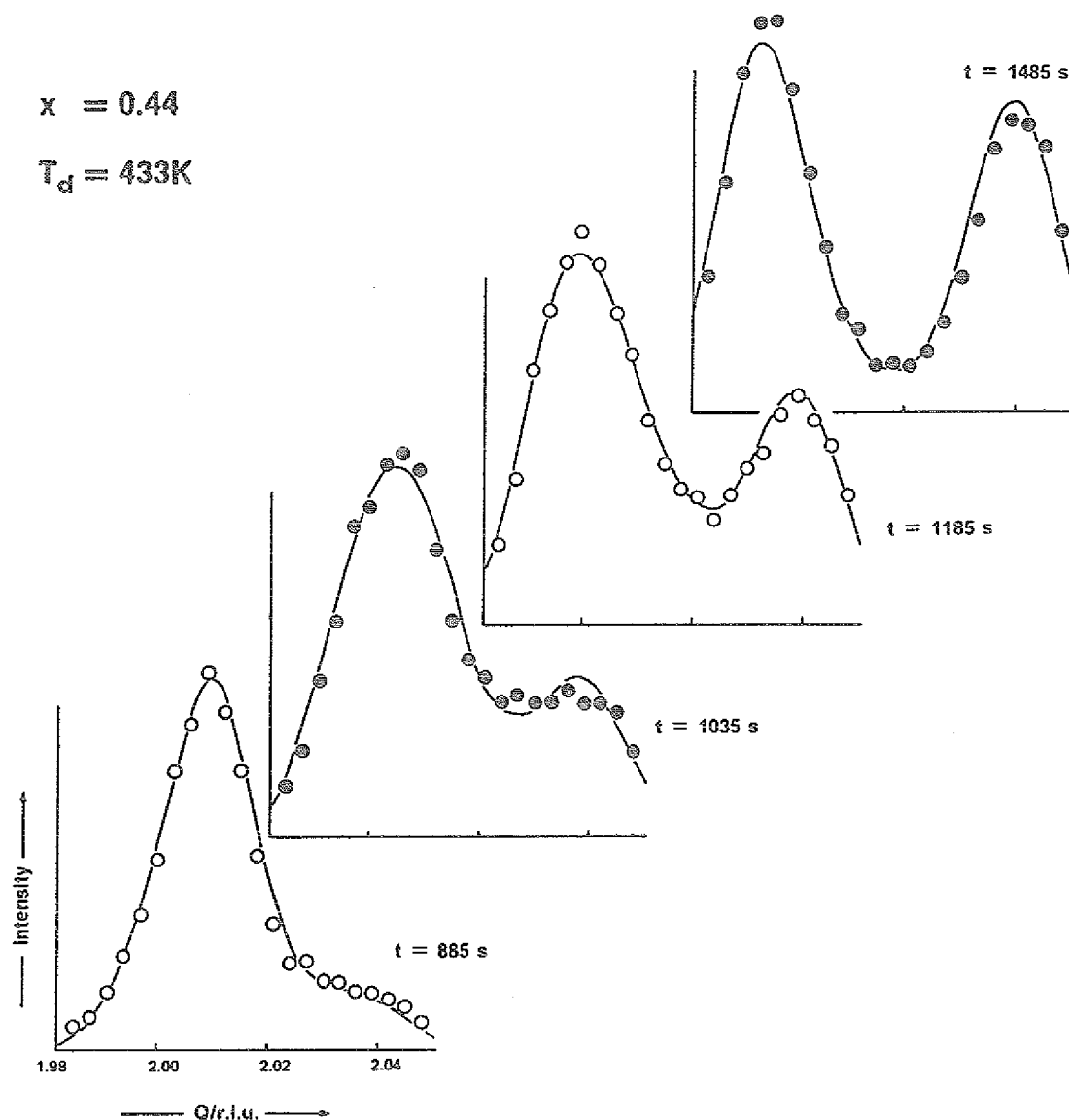


Abb. 37. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen:

$$x_0 = 0.44, T_d = 433\text{ K}$$

$$V_{\min}/RT = 4, C_{el}/RT = 0.2, \Delta x = 0.05, n = 1$$

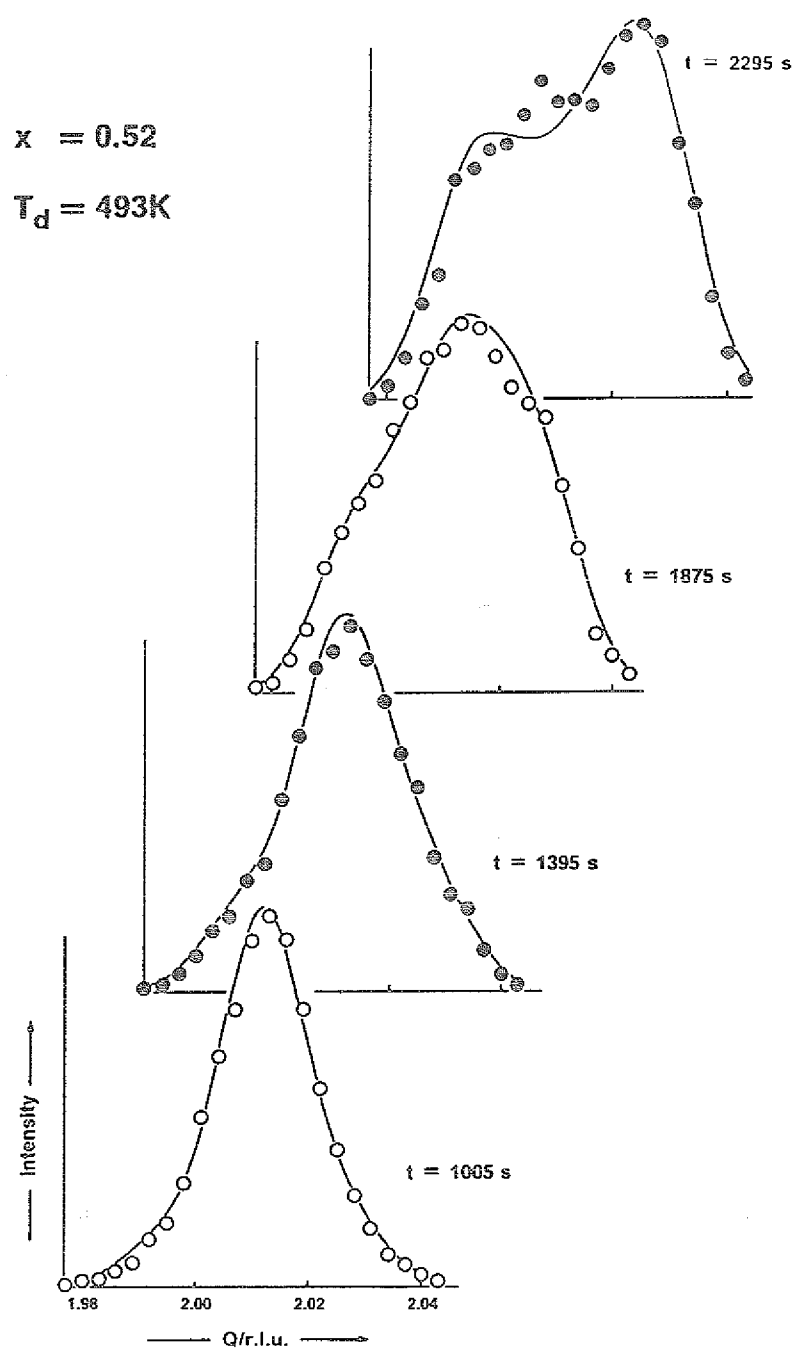


Abb. 38. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen:

$x_0 = 0.52$, $T_d = 493\text{ K}$

$V_{min}/RT = 4$, $C_{ef}/RT = 0.4$, $\Delta x = 0.05$, $n = 1$

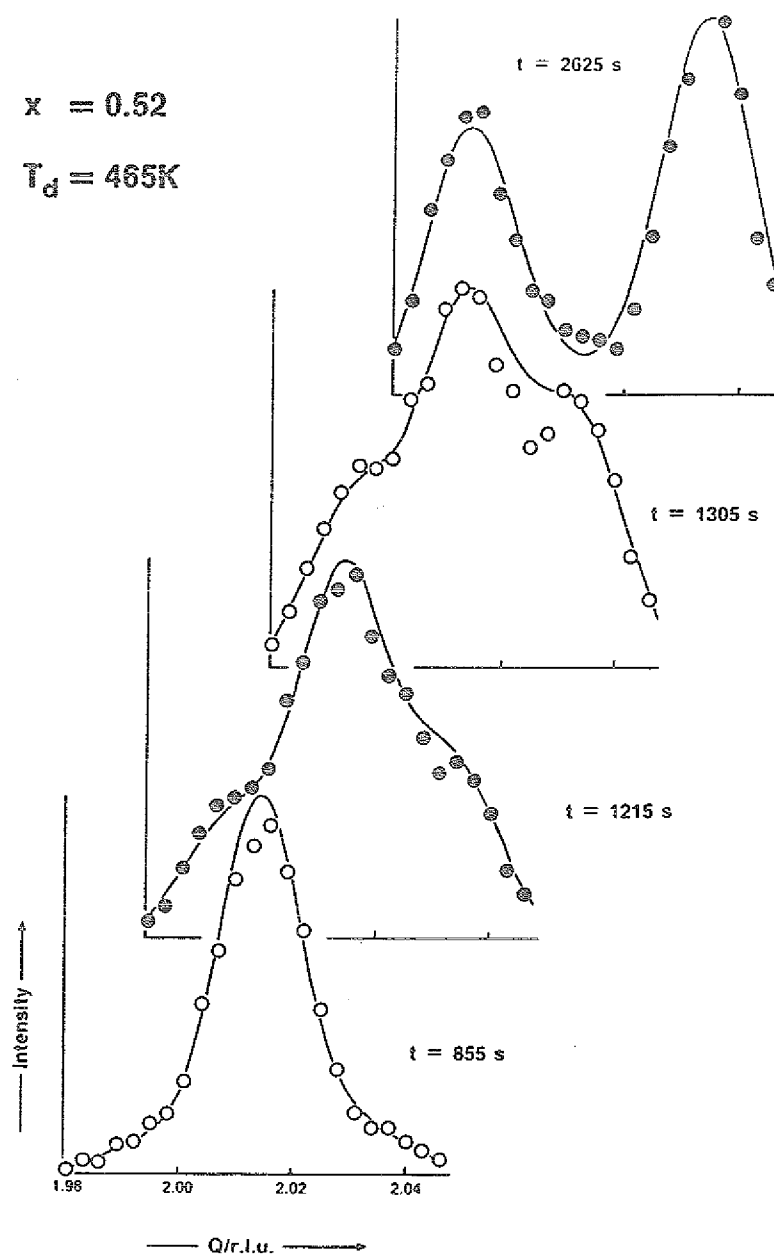


Abb. 39. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen:

$$x_0 = 0.52, T_d = 465\text{ K}$$

$$V_{\min}/RT = 7, C_{\text{el}}/RT = 0.4, \Delta x = 0.05, n = 1$$

$$x = 0.52$$

$$T_d = 433\text{K}$$

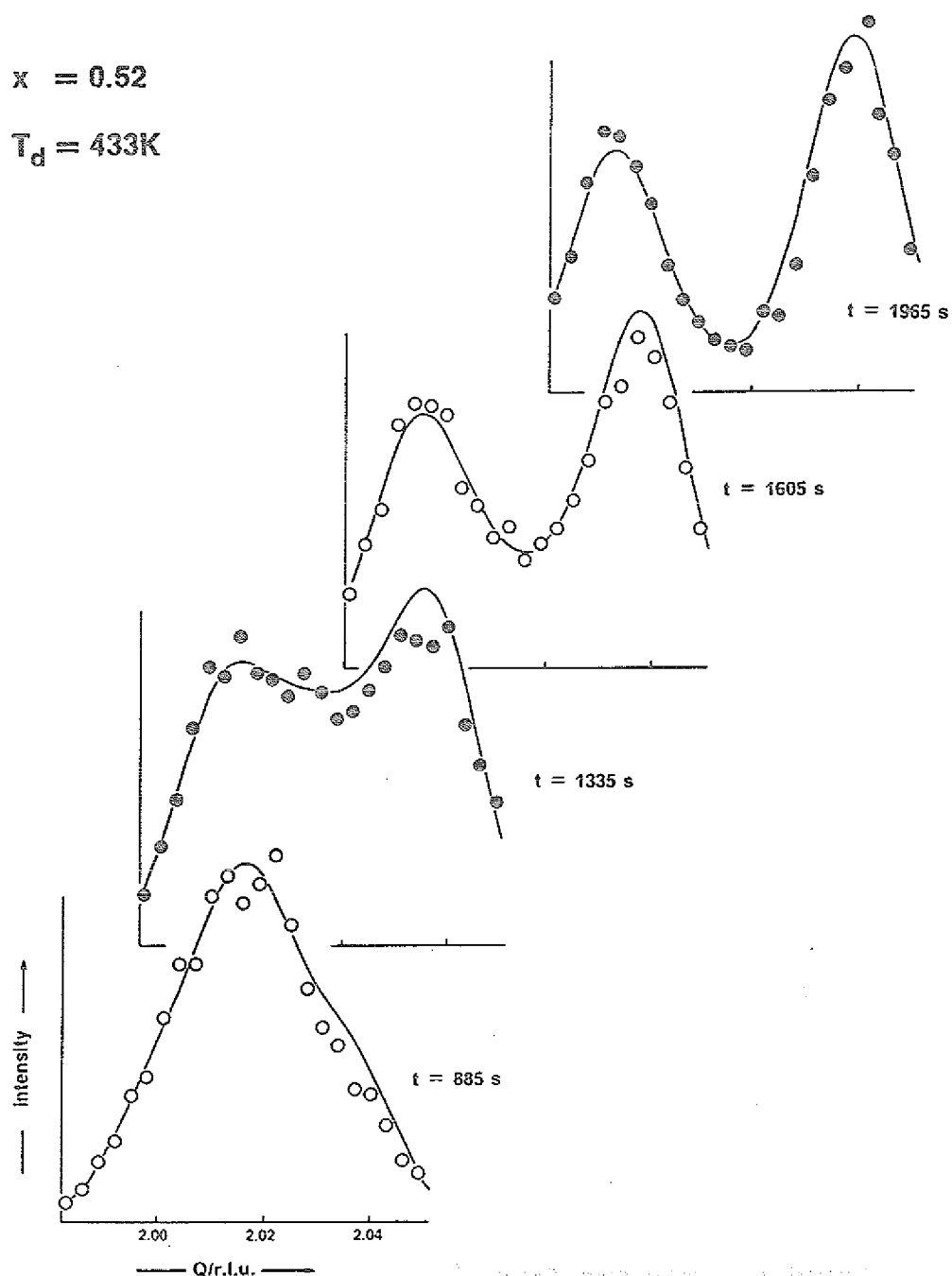
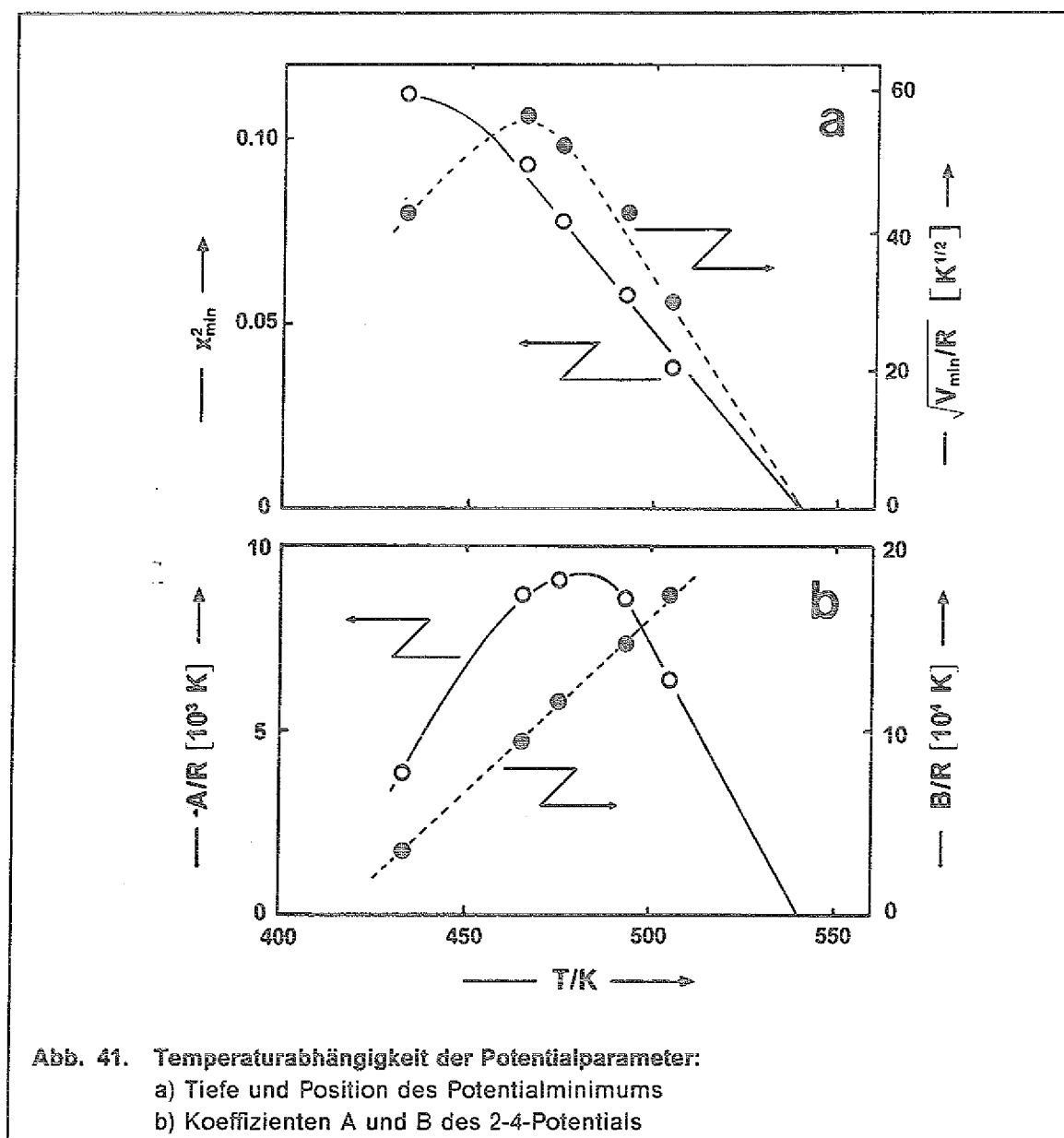


Abb. 40. Vergleich von experimentellen und berechneten Reflexprofilen:

$$x_0 = 0.52, T_d = 433\text{ K}$$

$$V_{\min}/RT = 4, C_{el}/RT = 0.2, \Delta x = 0.05, n = 1$$

In Abb. 41 sind $\sqrt{V_{\min}/R}$ und $x_{\min}^2$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Beide Größen sind proportional zum Koeffizienten A des Potentials (Gl.(6.14)) und sollten daher in der Nähe von T_c linear gegen Null gehen. Aus der Extrapolation ergibt sich ein Wert von $T_c \approx 540$ K.



Auf Grund von Röntgendaten haben *TRZECIOK* [6.1] und *SINISTRI* et al. [6.3] kritische Temperaturen von 569 K bzw. 558 K angegeben. Die Diskrepanzen zwischen diesen Werten ist möglicherweise auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. Während Röntgenstrahlung Eindringtiefen von nur einigen μm besitzt, wird mit Neutronen das gesamte Volumen untersucht. Demzufolge sollten die Neutronendaten die eigentlichen Volumeneigenschaften widerspiegeln. Kalorimetrische Messungen von *DÄHNHARDT* und *NÖLTING* [6.4] liefern mit der spezifischen Wärme eine ebenfalls über das gesamte Probenvolumen gemittelte Größe. Hier ergibt sich jedoch ein Problem bei der Interpretation der erhaltenen Daten. Je nach Versuchsbedingungen er-

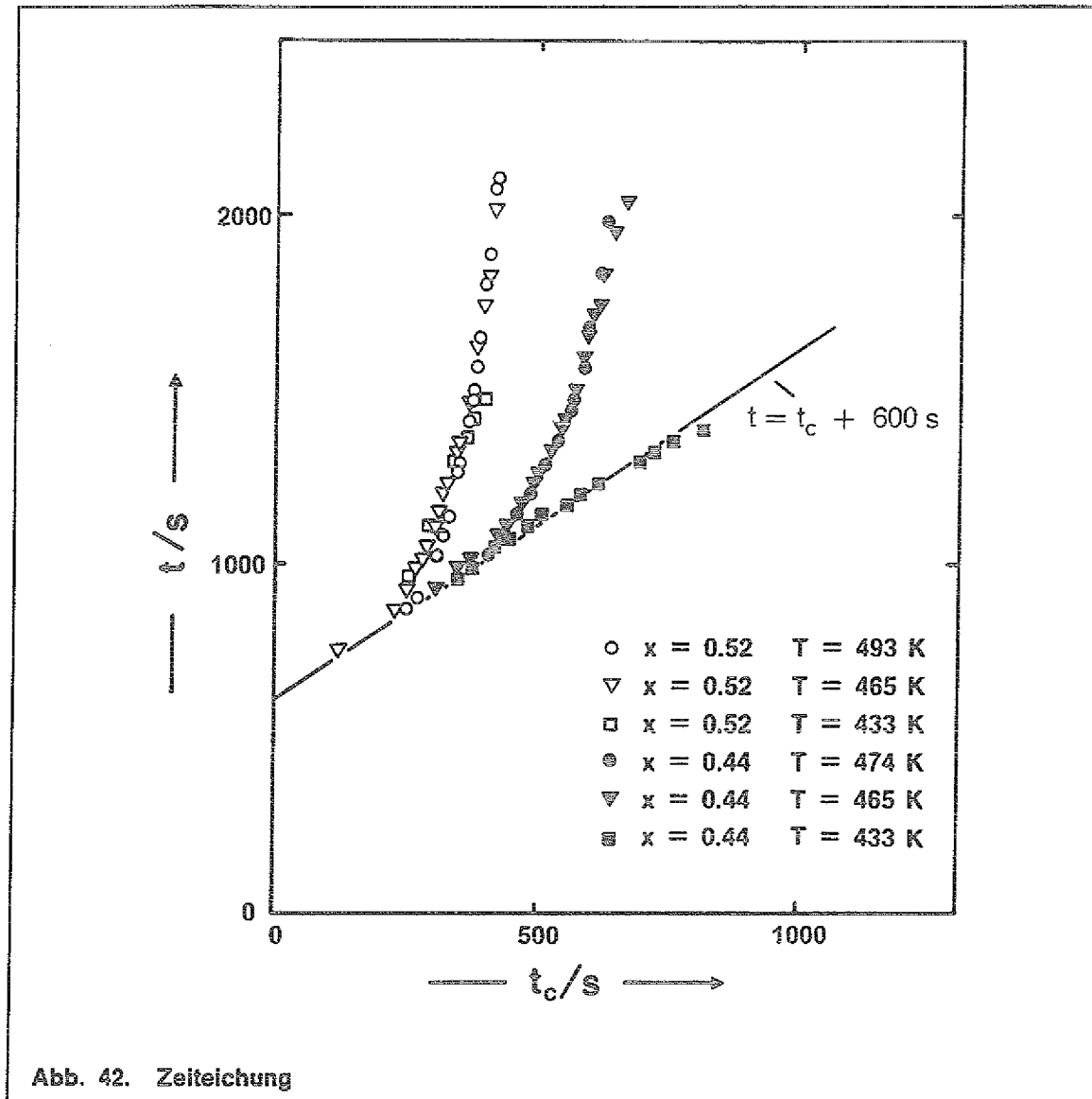
mitteln die Autoren kritische Temperaturen von 562 K (kontinuierliche Versuchsführung) bzw. 547 K (intermittierende Versuchsdurchführung). Bereits bei der Diskussion des Phasendiagramms (siehe Abb. 25 auf Seite 53) wurde eine neue Interpretation der c_p -Daten vorgeschlagen (Abb. 26 auf Seite 55), welche einerseits ein in sich konsistentes Bild ergibt und andererseits ebenso wie die in der vorliegende Arbeit dargestellten Neutronenstreuerggebnisse zu einer kritischen Temperatur in der Nähe von 540 K führt. Kritische Kleinwinkelstreuung oberhalb von T_c könnte hier zusätzliche Informationen liefern und eine genauere Bestimmung von T_c ermöglichen.

Teil (b) der Abb. 41 zeigt die aus $V_{\min}$ und $x_{\min}$ berechneten Koeffizienten A und B des Doppelminimum-Potentials. Ohne diese Daten überbewerten zu wollen, scheint dennoch das Maximum von A bei etwa 460 K sowie der kontinuierliche Anstieg von B mit der Temperatur signifikant zu sein.

Der Zeiteichfaktor wurde so angepaßt, daß die Computerzeit $t_c = \text{Zahl der Zeitschritte} / k_0$ insbesondere bei kleinen Zeiten mit der Echtzeit übereinstimmt. Er ist relativ stark mit anderen Parametern, wie z.B. C_{61} , korreliert, so daß die in Tab. 3 auf Seite 68 angegebenen Werte nur als Anhaltspunkte zu verstehen sind. k_0 ist mit der Diffusions-Sprungrate verknüpft und steigt mit der Temperatur an. Die Größenordnung der Temperaturvariation ist dabei durchaus mit Aktivierungsenergien um 40 kJ mol^{-1} vereinbar, wie sie von PREIDEL und NÖLTING bestimmt wurden [6.6]. Im Prinzip sollte bei korrekter Wahl von k_0 die Computerzeit t_c direkt mit der Echtzeit t übereinstimmen. Tatsächlich ergibt jedoch die Auftragung $t(t_c)$ (Abb. 42 auf Seite 77) bei fast allen Entmischungsprozessen keine Gerade, sondern eine aufwärts gekrümmte Kurve, die besagt, daß das Modell eine schnellere Entmischung im Spätstadium vorhersagt, als im Experiment beobachtet wird. Diese im Modell nicht berücksichtigte Verzögerung kann möglicherweise auf Renormierungseffekte zurückgeführt werden: Es ist wohlbekannt (siehe Abschnitte 5.2 und 5.3), daß in späteren Stadien der Entmischung eine Teilchenvergrößerung stattfindet. Wenn die Partikel aber wesentlich größer als die Zellen des Modells werden, dann ist die Annahme nicht länger gerechtfertigt, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei Zellen mit i bzw. j Silberionen nebeneinander zu finden, gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten $W(i)W(j)$ ist. Vielmehr ist jede Zelle mit erhöhter Wahrscheinlichkeit von gleichartigen Zellen umgeben, da Zellen innerhalb desselben Kornes natürlich dieselbe Konzentration, also dieselbe Anzahl an Silberionen aufweisen. Man kann dieses Problem jedoch umgehen, wenn man das Zellvolumen etwa entsprechend dem Gesetz von LIFSHITZ und SLYOZOV (siehe Kapitel 5) proportional zur Zeit renormiert. Dann bleiben die Ergebnisse der Modellrechnungen unverändert, nur die Zeitskala wird gespreizt. Wenn nämlich infolge des Vergrößerungseffektes die Zelle auf das m -fache ihres ursprünglichen Volumens mit N Kationen gewachsen ist, dann führt der Austausch von einem Silberion nicht zu einer Konzentrationsänderung von $1/N$ sondern nur noch von $1/mN$. Anders ausgedrückt, wird die gleiche Konzentrationsänderung erst nach m -mal größerer Zeit erreicht. Unter der Annahme, daß zur Zeit t_0 die Partikelgröße die ursprüngliche Zellgröße (hier gegeben durch die Spektrometerauflösung) erreicht und danach linear mit der Zeit mit einer Zeitkonstante κ wächst, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Echtzeit t und der Computerzeit t_c , welche ihrerseits die Renormierung nicht berücksichtigt:

$$t = \frac{1}{\kappa} (e^{\kappa(t_c - t_0)} - 1) \quad (6.16)$$

für $t_c > t_0$. Ein derartiger exponentieller Verlauf wird tatsächlich beobachtet, wie Abb. 42. zeigt.



Im Rahmen dieser Vorstellung folgt also, daß die Vergrößerung bei der 52%-Probe früher einsetzt und daß sie daher nicht schneller entmischt als die 44%-Probe. So werden bei $x=0.52$ Abweichungen vom linearen $t(t_c)$ -Verlauf nach etwa 800 s bemerkbar, bei $x=0.44$ dagegen erst nach 1000 s. Bei 433 K und $x=0.44$ ist darüberhinaus die Entmischung zu diesem Zeitpunkt bereits so weit fortgeschritten, daß der Entmischungsgrad einen Wert von etwa 0.7 erreicht hat (siehe Abb. 28 auf Seite 58). Daher scheinen hier Vergrößerungseffekte keine Rolle mehr zu spielen, und die Computerzeit ist tatsächlich linear mit der Echtzeit verknüpft.

Es ist erwähnenswert, daß der Zeitachsenabschnitt in Abb. 42 von etwa 600 s übereinstimmt mit der *Inkubationszeit*, die aus der Auftragung des Entmischungsgrades (Abb. 28 und Abb. 29 auf Seite 58) erhalten wurde.

Die Kurve des Entmischungsgrades α ist in Abb. 42 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Sie beginnt bei $\alpha = 0$ und steigt dann steil an. Der Verlauf der Kurve ist in Abb. 42 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Sie beginnt bei $\alpha = 0$ und steigt dann steil an. Der Verlauf der Kurve ist in Abb. 42 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Sie beginnt bei $\alpha = 0$ und steigt dann steil an.

6.7 Zusammenfassung

Mit Hilfe der neu entwickelten Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie war es möglich, die Kinetik der Phasentrennung im System AgBr-NaBr quantitativ zu untersuchen. Die beobachteten Bragg-Reflexprofile spiegeln dabei die momentane Konzentrationsverteilung innerhalb der Probe unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen wider. Bei Entmischungstemperaturen oberhalb etwa 460 K werden drei wohldefinierte Phasen mit relativ scharfer Konzentration gebildet, während bei tieferer Temperatur eine qualitative Änderung des Entmischungsverhaltens auftritt und eine mehr kontinuierliche Konzentrationsverteilung beobachtet wird.

Weder mit Hilfe phänomenologischer Modelle noch mit den üblichen Theorien für die Anfangsstadien der Entmischung lassen sich die experimentellen Daten quantitativ erklären. Daher wurde ein Modell entwickelt, das auf der Grundlage einer nicht-linearen "Master-Gleichung" die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsverteilung vorhersagt. Im Rahmen dieses einfachen, und praktisch nur durch fünf unabhängige Parameter bestimmten Modells konnten die beobachteten Reflexprofile erstaunlich gut reproduziert werden. Die Entmischung wird demnach durch ein Doppelminimum-Potential $G(x)$ beherrscht, wobei insbesondere bei geringeren Unterkühlungen die Ausgangsphase durch mechanische Spannungen zusätzlich stabilisiert wird. Darüberhinaus gibt es Hinweise für den Einfluß von Vergrößerungseffekten, die bei nahezu kritischer Gesamt-Konzentration, $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Br}$ mit $x = 0.52$, deutlicher ausgeprägt sind als z.B. bei $x = 0.44$.

Interessant wären weitere Untersuchungen bei tieferen Temperaturen, bei denen die Entmischung zunächst weiter beschleunigt werden sollte, bis der abnehmende Diffusionskoeffizient bestimmend wird. Außerdem kann erwartet werden, daß die Rolle von elastischen Verzerrungsfeldern eine immer geringere Rolle spielt. Für derartige Experimente sind jedoch zusätzliche technische Entwicklungen erforderlich, damit eine wesentlich höhere Abkühlgeschwindigkeit erreicht werden kann. Die aktuelle Form des zugrundeliegenden, konzentrationsabhängigen Potentials ließe sich zudem durch Messungen bei weiteren Gesamtkonzentrationen noch genauer bestimmen.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell ist allgemein anwendbar und nicht substanzspezifisch. Es hat den Vorteil, den gesamten Verlauf der Entmischung zu erfassen, ohne daß aufwendige Monte-Carlo Simulationen erforderlich sind. Allerdings macht es keine Aussagen über die Größe oder die räumliche Anordnung von Ausscheidungen. Insofern bietet dieses Modell zusätzlich zu den üblichen Theorien einen komplementären Ansatzpunkt zur Beschreibung der Entmischungskinetik.

7.0 Phasenübergänge zwischen modulierten Phasen

Anhand der Entmischung im System AgBr-NaBr wurde im vorhergehenden Kapitel gezeigt, daß Echtzeitexperimente detaillierte Aussagen über die treibende Kraft und den Verlauf der Phasentrennung ermöglichen. Die genaue Beobachtung von intermediären Zuständen liefert einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis des zugrundeliegenden Prozesses - und das gilt nicht nur für Entmischungsvorgänge, sondern ganz allgemein für nahezu beliebige Phasenumwandlungen. Insbesondere Übergänge zwischen modulierten Phasen sind in letzter Zeit zum Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten geworden. Vor allem von theoretischer Seite wurden mögliche Mechanismen vorgeschlagen und diskutiert. Die Überprüfung theoretischer Vorhersagen durch das Experiment ist jedoch relativ schwierig, und in vielen Fällen sind nur indirekte Schlußfolgerungen möglich. Gerade hier können zeitaufgelöste Untersuchungen während der Umwandlung dazu beitragen, den mikroskopischen Mechanismus aufzuklären. Erste derartige Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt. Doch bevor sie im Detail beschrieben und diskutiert werden, soll ein kurzer Überblick über die wesentlichen theoretischen Modellvorstellungen gegeben werden.

Als modulierte Phasen bezeichnet man Strukturen, die sich beschreiben lassen durch eine relativ kleine, mittlere Elementarzelle (Referenzgitter) und eine überlagerte, periodische Variation entweder von Atomlagen selbst (displaziver Charakter) oder von Besetzungswahrscheinlichkeiten (Ordnungs-Unordnungs Charakter). Diese Modulation beschreibt man häufig durch einen komplexen, räumlich veränderlichen Ordnungsparameter

$$\phi = \phi_0 e^{i\mathbf{q}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (7.1)$$

Dementsprechend beobachtet man im Streuexperiment neben den Hauptstruktureflexen, welche die mittlere Struktur widerspiegeln, zusätzliche **Satelliten-Reflexe** im Abstand $\mathbf{q}_m$, dem Wellenvektor der Modulation (siehe Abb. 43 auf Seite 82). Der Ordnungsparameter kann dabei die Verschiebung eines oder mehrerer Atome, etwa der Eigenvektor eines eingefrorenen Phonons, sein. Er kann aber auch eine Besetzungswahrscheinlichkeit darstellen, wenn mehrere Atomlagen oder Molekülorientierungen energetisch nahezu gleichberechtigt sind.

Ist die Modulationswellenlänge ein rationales Vielfaches einer Gitterkonstanten a

$$\lambda_m = \frac{n}{m} a \quad (7.1)$$

bzw. der Modulationswellenvektor ein rationales Vielfaches eines reziproken Gittervektors $\mathbf{a}^*$

$$\mathbf{q}_m = \frac{m}{n} \mathbf{a}^* \quad (7.2)$$

mit kleinen natürlichen Zahlen n und m , so ist die Modulation zu dem Referenzgitter **kommensurabel**, die wirkliche Struktur also eine Überstruktur des Referenzgitters, und die Satelliten sind nichts anderes als Überstrukturreflexe. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen sich die Modulationswellenlänge praktisch kontinuierlich mit einem

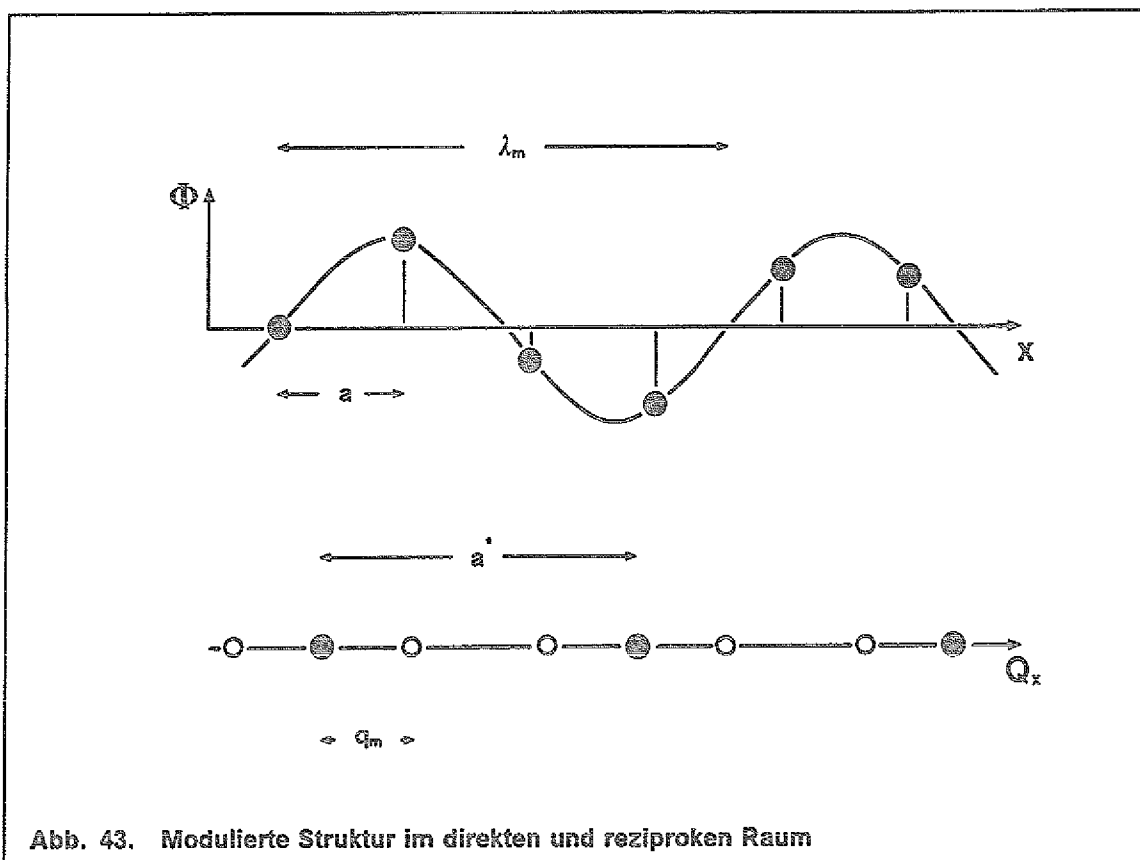


Abb. 43. Modulierte Struktur im direkten und reziproken Raum

äußeren Parameter, wie z.B. der Temperatur, verändert. Dann kann λ_m i.a. nicht mehr durch Gl.(7.1) dargestellt werden, die Struktur ist keine einfache Überstruktur, man spricht von einer *inkommensurablen Phase* (siehe z.B. *BLINC* und *LEVANYUK* [7.1]).

In den meisten Fällen weisen Systeme mit einer inkommensurablen Phase mindestens zwei Phasenumwandlungen auf:

- die inkommensurable Umwandlung zwischen einer unmodulierten Referenz- (oder Para-)Phase und der inkommensurablen Phase,
- den "lock-in" Übergang zwischen der inkommensurablen und einer kommensurablen Phase, bei dem der Modulationswellenvektor bei einem kommensurablen Wert (wie z.B. $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/5$ etc. eines reziproken Gittervektors) "einrastet".

Es gibt jedoch auch Systeme, die eine ganze Sequenz modulierter Phasen aufweisen. Thio-Harnstoff, $\text{SC}(\text{ND}_2)_2$, ist das wohl bekannteste Beispiel dafür. In vielen theoretischen Arbeiten wurden Modelle für modulierte Strukturen und deren Umwandlungsmechanismen untersucht. Gruppentheoretische Überlegungen etwa im Rahmen einer *LANDAU-GINZBURG*-Theorie erlauben es, bei gegebener Para-Phase mögliche inkommensurable Phasen vorherzusagen. Für das in dieser Arbeit untersuchte System $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ (TMATC-Zn) sind derartige Analysen von

MASHIYAMA [7.2], MARION *et al.* [7.3] bzw. PARLINSKI und DÉNOYER [7.4] durchgeführt worden.

Von besonderem Interesse ist gegenwärtig die Frage, auf welche Weise ein Kristall seinen Modulationswellenvektor verändern kann, welche Mechanismen dabei eine Rolle spielen und wie die oft beobachteten Hystereseeffekte erklärt werden können. Während mit Hilfe von Modellrechnungen und Computer-Simulationen Übergangszustände theoretisch beschrieben werden können, ist die experimentelle Untersuchung erst nach Entwicklung der Methode der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie möglich geworden. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse bieten daher zum ersten Mal die Möglichkeit, Theorie und Experiment miteinander zu vergleichen.

Bevor theoretische Modellvorstellungen zu Umwandlungsmechanismen kurz skizziert werden, soll im nächsten Abschnitt zunächst das verallgemeinerte Phasendiagramm modulierter Systeme besprochen werden.

7.1 Phasendiagramm modulierter Systeme

Modulierte Phasen können stets dann auftreten, wenn sich Teilchen eines Kristalls in einem Doppelminimum-Potential bewegen und gleichzeitig mit anderen Teilchen in ihrer Nachbarschaft wechselwirken. Modellhaft sind derartige Systeme mit Hilfe von spin-artigen Variablen im ANNNI-Modell³ z.B. von SELKE [7.5] oder mit Hilfe von kontinuierlichen Variablen im eindimensionalen JANSSEN-TJON-Modell z.B. von JANSSEN *et al.* [7.6-7.7] behandelt worden. Eine dreidimensionale Verallgemeinerung wurde erst kürzlich von PARLINSKI *et al.* vorgeschlagen [7.8]: Als Modellsystem wird dabei ein tetragonaler Kristall (Gittervektoren **a**, **b**, **c**) mit einem Atom pro Elementarzelle betrachtet, wobei die tetragonale **c**-Achse die Modulationsrichtung sein soll. Jedes Atom wird durch das Zahlentripel (i,j,k), entsprechend den Nummern der Elementarzelle in **a**-, **b**- und **c**-Richtung, gekennzeichnet und soll mit den nächsten Nachbaratomen, sowie längs der **c**-Achse zusätzlich auch mit den übernächsten Nachbarn wechselwirken. Ist *u* derjenige Freiheitsgrad, der die Modulation erzeugt (Ordnungsparameter), so ergibt sich für die potentielle Energie folgender Ansatz:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \{ A u^2(i,j,k) + G u^4(i,j,k) + B u(i,j,k) [u(i,j,k+1) + u(i,j,k-1)] + \\ + D u(i,j,k) [u(i,j,k+2) + u(i,j,k-2)] + \\ + C u(i,j,k) [u(i+1,j,k) + u(i-1,j,k) + u(i,j+1,k) + u(i,j-1,k)] \} \quad (7.3)$$

Der Grundzustand eines Systems mit diesem Potential hängt nur von den Koeffizienten A, B, C und D ab, während G den mittleren Wert des Ordnungsparameters beschränkt und so für die Stabilität des Modells sorgt. Für $C < 0$ kann man in **z**-Richtung modulierte Phasen erhalten, wenn A nicht zu groß, bzw. D (> 0) nicht zu

³ ANNNI = axial next nearest neighbour ising

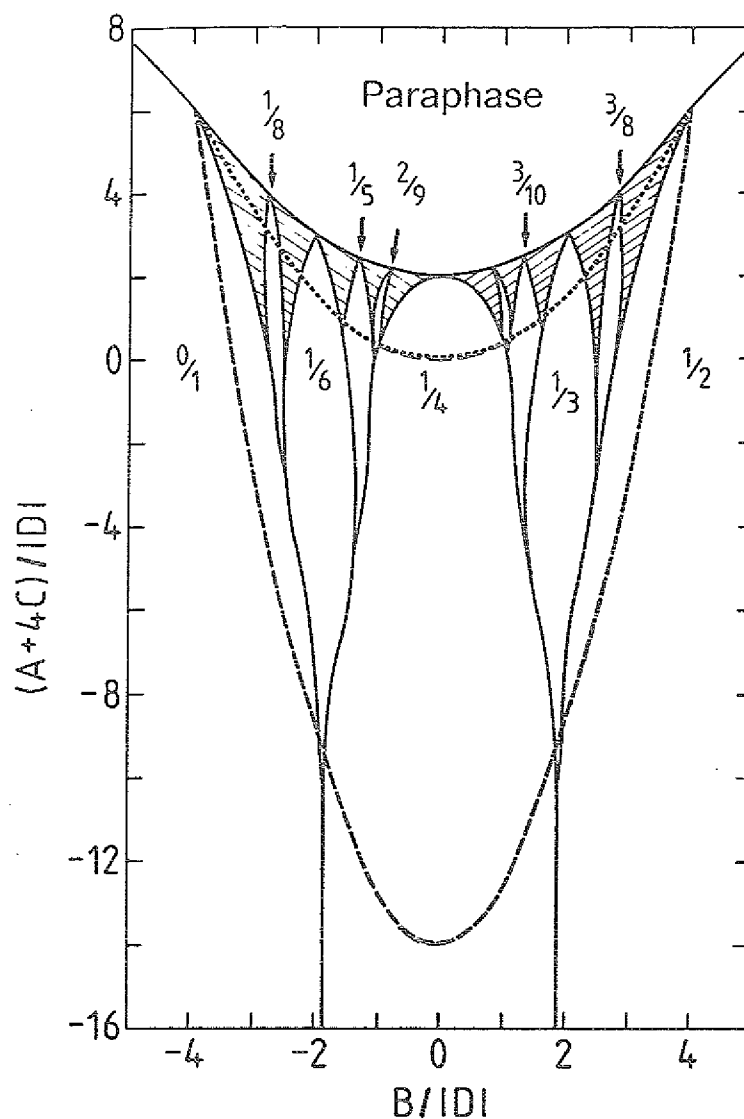


Abb. 44. Phasendiagramm eines modulierten Systems:

Theoretische Vorhersage auf der Basis des Modellpotentials (7.3)

mit $C < 0$ und $D > 0$, nach [7.8]

Kommensurable Phasen sind durch die entsprechenden Wellenzahl (in Einheiten von $2\pi/c$) gekennzeichnet, während Bereiche inkommensurabler oder kommensurabler Phasen höherer Ordnung schraffiert sind.

klein ist. Abb. 44 zeigt das entsprechende Phasendiagramm. Je nach Kombination der Größen $(A + 4C)/|D|$ und $B/|D|$ stellen kommensurable Phasen (gekennzeichnet durch den entsprechenden Überstrukturreflex in Einheiten von $2\pi/c$), inkommensurable Phasen bzw. sehr langwellige kommensurable Phasen (schraffierte Bereiche) oder die Para-Phase den stabilen Zustand dar.

Falls sich z.B. als Funktion der Temperatur die Parameterwerte so ändern wie durch die gestrichelte Kurve in Abb. 44 angedeutet, werden offenbar nur kommensurable Phasen durchlaufen mit $q_{mc}/2\pi = 0, 1/6, 1/4, 1/3, 1/2$. Man spricht in diesem Fall von

einer vollständigen Teufels-Leiter (**complete devil's staircase**). Wird andererseits die Temperaturabhängigkeit durch die gepunktete Linie beschrieben, so findet man zwischen kommensurablen auch inkommensurable Phasen - die unvollständige Teufels-Leiter (**incomplete devil's staircase**) (AUBRY [7.9]).

In der Nähe einer lock-in Umwandlung ist die Modulation einer inkommensurablen Phase i.a. nicht mehr sinus- sondern eher rechteckförmig; d.h. höhere Harmonische spielen hier eine Rolle. Daher beschreibt man hier die Modulation meist in Bezug auf die zugehörige kommensurable Referenzphase, die je nach Phase des Ordnungsparameters mehrere Domänen aufweist. Eine inkommensurable Phase besteht dann praktisch aus kommensurablen Domänen die durch intermediäre Bereiche getrennt sind. Diese Zwischenbereiche heißen **Diskommensurationen (discommensurations)** und ähneln Domänenwänden. Während aber Domänenwände innerhalb einer kommensurablen Phase die innere Energie erhöhen, reduzieren die Diskommensurationen diejenige einer inkommensurablen Phase.

7.2 Aussagen der Molekulardynamik

7.2.1 Übergänge mit Inkommensurablen Phasen: "Stripples"-Mechanismus

Mechanismus und Kinetik von Modulationsänderungen wurden ausführlich in molekulardynamischen Computer-Simulationen von PARLINSKI et al. untersucht [7.8, 7.10-7.13]. Dabei spielen topologische Defekte eine entscheidende Rolle. Bereits von JANOVEC [7.14] und KAWASAKI [7.15] wurde für die lock-in Umwandlung ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf der Bildung von sog. **Stripples** basiert.

Betrachten wir eine kommensurabel modulierte Phase. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man sich z.B. einen Kristall mit vierfacher Überstruktur vorstellen. Der Ordnungsparameter nimmt in je zwei benachbarten Elementarzellen positive, in den nächsten zwei Zellen negative Werte an. Je nach Phase der Modulationswelle kann man vier verschiedene kommensurable Domänen, C_1 , C_2 , C_3 und C_4 unterscheiden, die in Abb. 45 auf Seite 86 veranschaulicht sind.

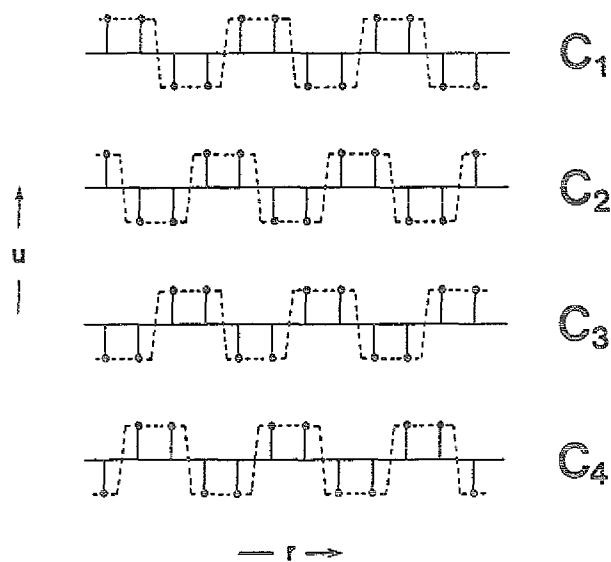
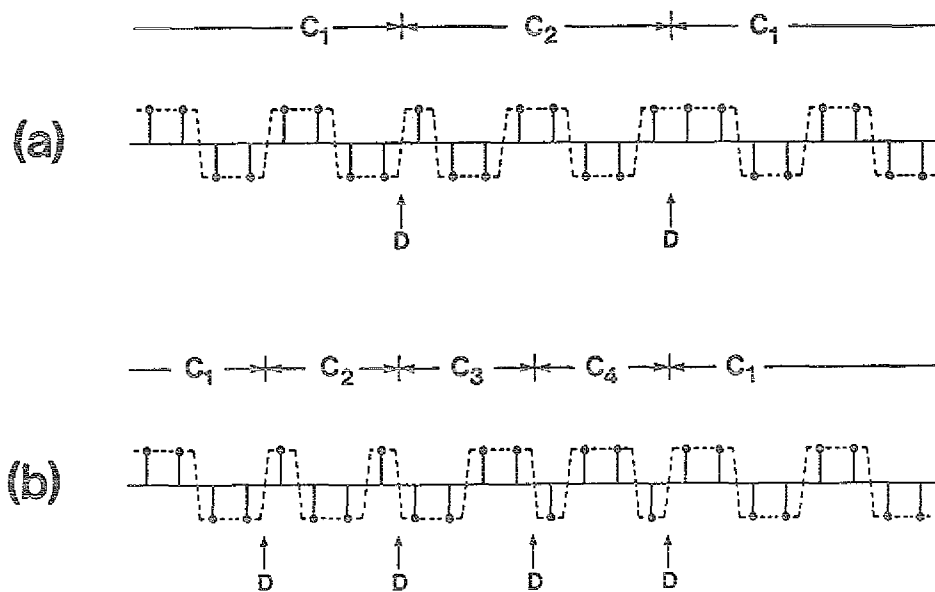


Abb. 45. Domänen eines Kristalls mit vierfacher Überstruktur:
Schematisch dargestellt ist der Ordnungsparameter u als Funktion des Ortes r längs der Modulationsrichtung.

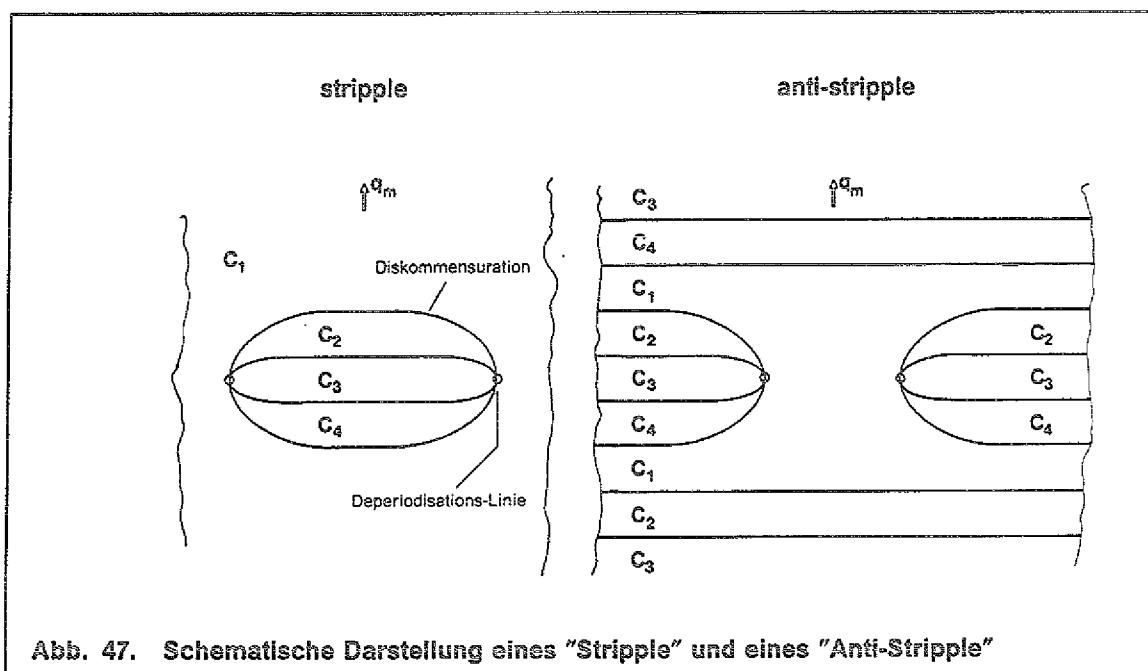


D = Diskommensuration

Abb. 46. Domänensequenzen in einem Kristall mit vierfacher Überstruktur

Es gibt prinzipiell zwei unterschiedliche Arten von Domänenwänden: Bei Übergängen zwischen den Domänen C_1 und C_3 bzw. C_2 und C_4 besitzt der Ordnungsparameter in vier benachbarten Zellen dasselbe Vorzeichen. Eine solche Konfiguration ist energetisch deutlich ungünstiger als Domänenwände bzw. Diskommensurationen, welche die Domänen C_1/C_2 , C_2/C_3 , C_3/C_4 oder C_4/C_1 verbinden, da in diesen Fällen der Ordnungsparameter in höchstens drei benachbarten Zellen dasselbe Vorzeichen aufweist. Dementsprechend treten C_1/C_3 - und C_2/C_4 -Diskommensurationen nur selten auf und bleiben daher im folgenden unberücksichtigt.

Ein monodomäniger Kristall (z.B. Domäne C_1) kann seine Modulationswellenlänge nur dadurch ändern, daß Diskommensurationen erzeugt und damit Domänen anderen Typs eingefügt werden. Dabei reicht es jedoch nicht aus, eine einzige Domäne (z.B. C_2) einzubauen, da dadurch lediglich die Phase der Modulationswelle lokal verändert wird, nicht aber die Anzahl der Nulldurchgänge also der Modulationsperioden, wie Abb. 46(a) zeigt. Erst durch Einfügen einer vollständigen Sequenz von Domänen, $C_1/C_2/C_3/C_4/C_1$, wird eine zusätzliche Modulationsperiode erzeugt (Abb. 46(b)). Einen derartigen Defekt bezeichnet man als "Stripple". Er enthält im Falle der Vierfach-Modulation vier Diskommensurationen und kann an beliebigen Stellen im Kristall gebildet werden. Seine Topologie ist Abb. 47 dargestellt.



Der "Stripple" ist ein lokaler Defekt, der die Folge von Domänen vollständig in die Mutterphase einbettet. Er besitzt überall an seiner Oberfläche einen kontinuierlichen Übergang in die Mutterphase. Ein "Stripple" hat eine diskusförmige Gestalt und wird ähnlich wie eine Versetzung von einer geschlossenen Grenzlinie umschlossen, an der sich die einzelnen Diskommensurationen treffen. Diese Grenzlinie wird **Deperiodisations-Linie** genannt [7.10].

Thermische Fluktuationen in einem überhitzten oder unterkühlten Kristall können, ähnlich wie bei der homogenen Keimbildung, zur Erzeugung von "Stripples" führen,

die dann wachsen und auch wandern können. Folglich ist der "Stripples"-Mechanismus stets mit einer thermischen Hysterese verknüpft, die auch experimentell in vielen Fällen nicht nur beim lock-in Übergang, sondern auch bei der Temperaturabhängigkeit des Modulationsvektors innerhalb der inkommensurablen Phase beobachtet wird.

Ebenso wie durch die Bildung eines "Stripples" genau eine zusätzliche Modulationsperiode innerhalb des Kristalls erzeugt wird, kann auch durch die Bildung eines "Anti-Stripples" eine Modulationsperiode vernichtet werden (siehe Abb. 47).

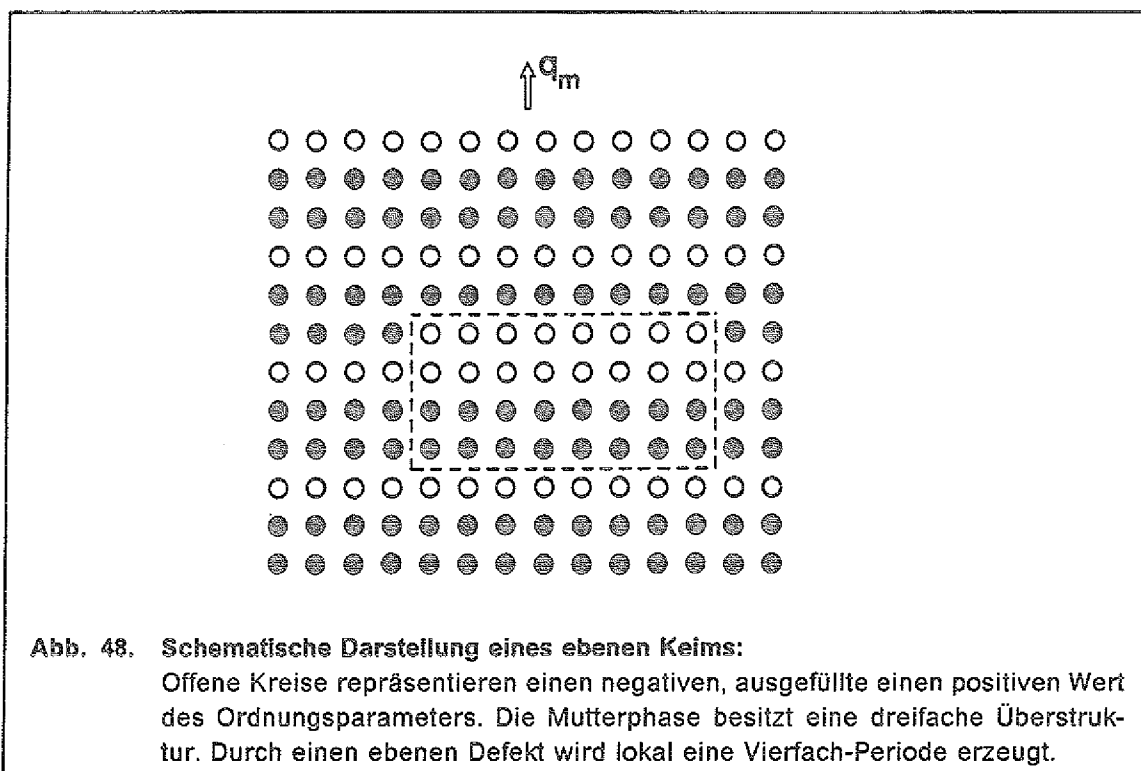
Experimentelle Hinweise auf die Existenz dieser "Stripples" ergaben sich aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen an den Systemen $2\text{H}-\text{TaSe}_2$ (FUNG et al. [7.16] und CHEN et al. [7.17]), Rb_2ZnCl_4 (BESTGEN [7.18]) und Natrium-Barium-Niobat (BARRE et al. [7.19]). Darüberhinaus haben RIBET et al. [7.20] mit topographischen Methoden unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung derartige Defekte auch in TMATC-Zn gefunden.

Ausgehend von Potentialen wie Gl.(7.3) ist in Computer-Simulationen [7.8, 7.10-7.13] die Bildung und das Wachstum von "Stripples" nachgewiesen und veranschaulicht worden. Durch eine geeignete zeitliche Variation der Potential-Parameter wurde dabei insbesondere eine Temperaturänderung simuliert und die Reaktion des Systems untersucht. Deutlich trat dabei die Topologie dieser Defekte zu Tage. Insbesondere aber sagten diese Molekulardynamik-Rechnungen voraus, welche Zustände z.B. während eines Temperatursprunges über die lock-in Umwandlungstemperatur hinweg durchlaufen werden. Charakterisiert man den Zustand des Kristalls durch die Streufunktion, so ist nach diesen Untersuchungen zu erwarten, daß neben dem inkommensurablen und dem kommensurablen Satelliten während der Umwandlung eine breite diffuse Streuung zwischen beiden Satelliten aufgrund der Bevölkerung von kommensurablen Zwischenzuständen ("devil's staircase") auftritt. Das gilt zumindest dann, wenn die Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur groß genug ist.

7.2.2 Übergänge zwischen kommensurablen Phasen: Mechanismus "ebener Keime"

Im Unterschied zu lock-in Umwandlungen oder zu Änderungen von Modulationsvektoren innerhalb von inkommensurablen Phasen, scheinen Umwandlungen zwischen kommensurablen Phasen nicht durch Defekte vom Typ der "Stripples" bestimmt zu sein sondern durch sog. **ebene Keime** oder **planar nuclei** [7.8]. Bei diesen Keimen handelt es sich um größere Bereiche innerhalb einer Netzebene senkrecht zur Modulationsrichtung, in denen der Ordnungsparameter umklappt, wie in Abb. 48 skizziert.

Entsprechend dem Phasendiagramm, Abb. 44 auf Seite 84, erhält man gerade dann rein kommensurable Phasen, wenn die Wechselwirkung senkrecht zur Modulationsrichtung dominiert, also eine starke Anisotropie vorliegt. Offenbar ist unter diesen Bedingungen die Bildung dünner, scheibenförmiger Keime der jeweils anderen Phase, entsprechend einer Stufe in der räumlichen Verteilung des Ordnungsparameters (Abb. 48), energetisch günstiger als die Bildung von "Stripples", die ja insbesondere



in der Nähe von Deperiodisations-Linien zu einer kontinuierlichen Variation des Ordnungsparameters senkrecht zu q_m führen (vgl. Abb. 47 auf Seite 87).

Im Unterschied zu zwei-dimensionalen Computer-Simulationen [7.12] ergaben dreidimensionale Modellrechnungen [7.8], daß während einer derartigen, durch ebene Keime bestimmten Umwandlung keine Zwischenzustände bevölkert werden und daß das Streuspektrum während der Umwandlung nur aus den beiden Satelliten der Ausgangs- und Endphase besteht, wobei allerdings eine gewisse Verbreiterung beobachtet wird. Unklar ist dabei jedoch noch, inwieweit die Größe des Modellsystems die Satellitenbreite beeinflusst.

8.0 Das System TMATC-Zn

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie ist man erstmals in der Lage, die Vorhersagen der molekulardynamischen Modellrechnungen im Experiment zu überprüfen. Satellitenspektren lassen sich zeitabhängig während Umwandlungen zwischen modulierten Phasen einerseits theoretisch berechnen und andererseits experimentell mit guter Genauigkeit bestimmen.

Als Modellsubstanz wurde Tetramethylammonium-Tetrachlorozinkat ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$), kurz TMATC-Zn gewählt. Es eignet sich für kinetische Experimente zur Untersuchungen von Übergangszuständen gerade deshalb, weil es mehrere modulierte Phasen aufweist, deren Umwandlungstemperaturen in einem gut zugänglichen Bereich dicht unterhalb Zimmertemperatur liegen.

8.1 Phasenumwandlungen und Modulationen

TMATC-Zn gehört zur Familie der A_2BX_4 -Verbindungen, die wohl eine der größten Gruppen modulierter Kristalle darstellt. In Übersichtsartikeln von *AXE et al.* [8.1] oder *GESI* [8.2] sind wesentliche Eigenschaften dieser Substanzklasse zusammengefaßt. In ihrer Para-Phase besitzen alle Verbindungen dieser Gruppe die $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$ -Struktur mit der orthorhombischen Raumgruppe Pnma . Beim Abkühlen werden, im wesentlichen durch Verkipfung der BX_4 -Tetraeder, unterschiedlich modulierte Strukturen gebildet. Vielfach treten ferroelektrische und ferroelastische Phasen auf, so daß die Strukturen auch durch externen Druck oder durch externe elektrische Felder beeinflußt werden.

TMATC-Zn besitzt unter Normaldruck sechs verschiedene Phasen, die in Richtung fallender Temperatur mit I bis VI bezeichnet werden. Erstmalig wurden die Phasenumwandlungen von *SAWADA et al.* [8.3] in DTA-Experimenten beobachtet. Mit Hilfe unterschiedlicher Meßmethoden wurden die einzelnen Phasen in der Folge genauer untersucht, wobei sich das in Tab. 4 auf Seite 92 zusammengefaßte Bild ergab (*GESI* und *IIZUMI* [8.4] und dort angegebene Referenzen).

Phase	Symmetrie	Raumgruppe	Überstruktur	Modulationsvektor q_m	Zahl der Moleküle pro Elementarzelle	Ferro-Eigenschaft
I	orthorhombisch	Pnma	a_0	0	4	-
T = 296.7 K						
II	inkommensurabel		$\approx 5a_0$	$(\frac{2}{5} + \delta)a^*$		-
T = 280.6 K						
III	orthorhombisch	Pn2 ₁ a	$5a_0$	$\frac{2}{5}a^*$	20	ferroelektrisch
T = 276.5 K						
IV	monoklin	P $\frac{2_1}{n}$ 11	$3a_0$	$\frac{1}{3}a^*$	12	ferroelastisch
T = 181 K						
V	monoklin	P11 $\frac{2_1}{a}$	a_0	0	4	-
T = 161 K						
VI	orthorhombisch	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$3a_0$	$\frac{1}{3}a^*$	12	-

Tab. 4. Normaldruck-Phasen von T_MATC-Zn

Die inkommensurable Phase II ist durch Satellitenreflexe mit Modulationsvektoren $q_m = (2/5 + \delta)a^*$ charakterisiert. Die Temperaturabhängigkeit von δ wurde mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuung von verschiedenen Autoren bestimmt (GESI und IIZUMI [8.4], MASHIYAMA und TANISAKI [8.5], MARION [8.6]). Zwischen der Umwandlung von der Para- in die inkommensurable Phase bei $T_i = 296.7$ K und dem lock-in Übergang bei $T_c = 280.6$ K nimmt δ von etwa 0.02 auf 0.006 ab. Eine nennenswerte globale Hysterese gibt es dabei nach Untersuchungen von BZIOUET [8.12] nicht. Darüberhinaus wurde der Einfluß von externen Drücken, elektrischen Feldern und bestrahlungsinduzierten Defekten auf die inkommensurable Phase eingehend studiert (SHIMIZU et al. [8.7-8.8], YONEKAWA et al. [8.9], KOBAYASHI et al. [8.10], KASATANI et al. [8.11], BZIOUET et al. [8.12]).

Interessanterweise verhält sich die deuterierte Substanz deutlich anders als die protonierte. In (d)-T_MATC-Zn wird beispielsweise anstelle der 2/5-Phase eine 3/7-Modulation beobachtet, die sich erst bei Anwendung von Druck oder elektrischem Feld in eine 2/5-Modulation umwandelt. Wie GESI [8.2] gezeigt hat, läßt sich aus einer Serie von Daten für Substanzen vom Typ (h)/(d)-T_MATC-M mit verschiedenen Übergangsmetallen M ein verallgemeinertes, reduziertes Druck-Temperatur Phasendiagramm konstruieren, das ähnlich wie in Abb. 44 auf Seite 84 die Stabilitätsbereiche verschiedener modulierter Phasen darstellt.

Eine phänomenologische Theorie der Sequenz von Phasenumwandlungen auf der Grundlage der *LANDAU*-Theorie wurde von *PARLINSKI* und *DÉNOYER* formuliert [7.4]. Ein mehr mikroskopisches Modell wurde von *JANSSEN* vorgeschlagen [8.13].

Die vielfältigen Modulationseffekte, sowie der deutliche Einfluß externer Störungen, wie Druck, elektrisches Feld oder Bestrahlung, lassen TMATC-Zn als eine Art Modellschubstanz zur Untersuchung von kinetischen Effekten bei Phasenumwandlungen erscheinen. Topographische Untersuchungen an protoniertem TMATC-Zn von *RIBET et al.* [7.20] scheinen zudem daraufhinzuweisen, daß in diesem System tatsächlich der im vorhergehenden Kapitel beschriebene "Strippel"-Mechanismus eine Rolle spielt.

Die vorliegenden Experimente beschränken sich auf die lock-in Umwandlung zwischen der inkommensurablen Phase II und der 2/5-Phase III, sowie auf die Transformation zwischen den kommensurablen Phasen III und IV in (h)-TMATC-Zn. Mit Hilfe zeitaufgelöster Dreiachsenspektroskopie wurde die Veränderung von Satellitenspektren während schneller Temperaturänderungen über die Umwandlungstemperaturen hinweg bestimmt. Auf diese Weise konnte der Zustand der Probe im Nicht-Gleichgewicht, sowie die Kinetik der Transformationen untersucht werden.

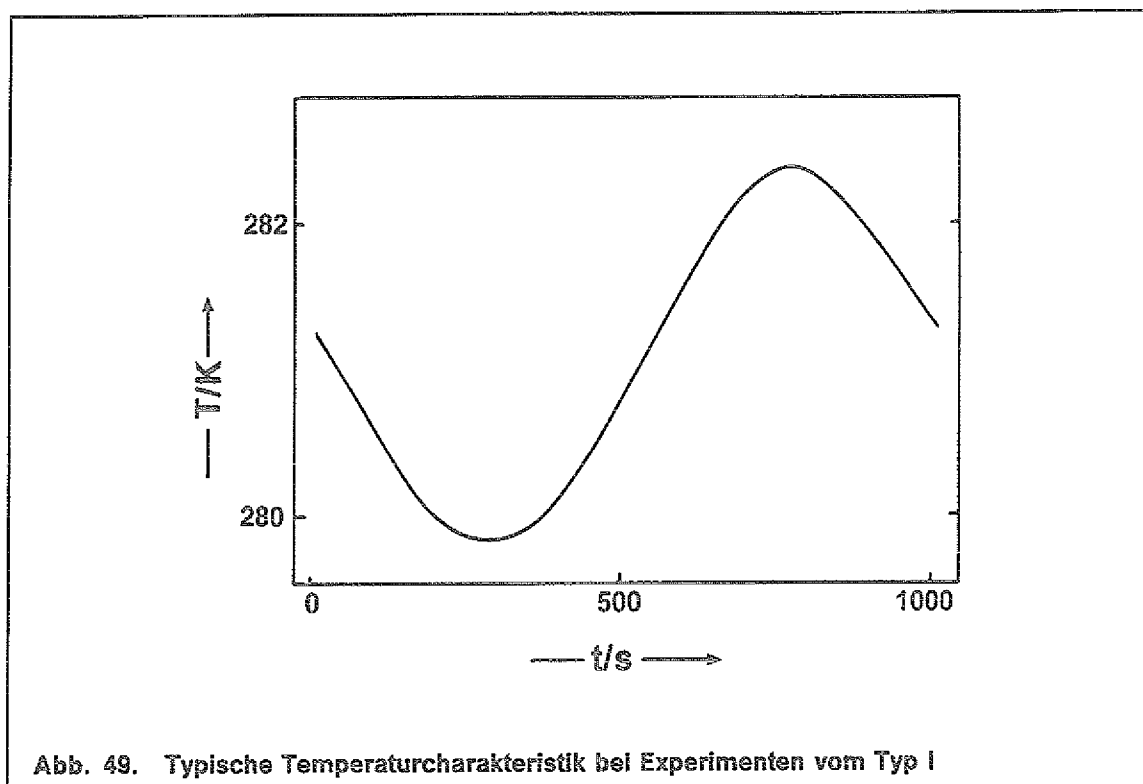
8.2 Experimentelles

Die Neutronenstreuexperimente am Dreiachsenspektrometer UNIDAS wurden bei einer Wellenlänge von $2.36 \text{ \AA}$ unter Verwendung von pyrolytischem Graphit (002) als Monochromator und Analysator ausgeführt. Ein Graphit-Filter diente zur weitgehenden Unterdrückung der in höherer Ordnung am Monochromator gestreuten Neutronen. Um möglichst scharfe Satelliten-Reflexe zu erhalten, wurde die Kollimation generell auf 0.25° reduziert. Bei Bragg-Reflexen ergibt das eine Auflösung von $0.012 \text{ \AA}^{-1}$ in Richtung parallel, sowie $0.003 \text{ \AA}^{-1}$ in Richtung senkrecht (Rocking-Kurve) zum reziproken Gittervektor. Die Energieauflösung betrug 0.035 meV .

Die Probe wurde in einem Aluminiumbehälter befestigt, der wiederum in einem Refrigerator-Kryostat installiert wurde. Zur Optimierung des Wärmeüberganges war der Probenraum mit Helium-Austauschgas gefüllt. Die Temperatur wurde in unmittelbarer Nähe der Probe mit einem Pt100-Meßwiderstand bestimmt. Geregelt wurde der Kryostat mit Hilfe eines Thermistors direkt an der Kaltfläche, wobei eine Temperaturstabilität besser als 0.1 K erreicht wurde.

Zwei verschiedene Experimente wurden durchgeführt, bei denen periodische Temperaturvariationen auf unterschiedliche Arten auf verschiedenen Zeitskalen erzeugt wurden:

1. Rechteckförmige Veränderungen der Regeltemperatur durch abrupte Änderung des Temperatur-Sollwertes erzeugten wegen der Trägheit des Gesamtsystems an der Probe eine nahezu sinusförmige Temperaturvariation, wobei Periodendauern von 1000 s und Amplituden von etwa 2.5 K erreicht wurden. Ein Beispiel für diese relativ langsamen Temperaturzyklen zeigt Abb. 49.



2. Durch Einbau einer Zusatzheizung direkt unterhalb der Probe im Inneren des Probengefäßes konnten wesentlich höhere Aufheizraten in der Größenordnung von 1 K s^{-1} realisiert werden. Eine schematische Darstellung des Probenaufbaus zeigt Abb. 50. Bei einer konstanten Grundregelung des Kryostaten wurde die Zusatzheizung periodisch für eine gewisse, einstellbare Heizdauer t_H eingeschaltet. Dadurch ließen sich Wärme- bzw. Temperaturpulse verschiedener Amplitude erzeugen. Ein typischer, am Widerstandsthermometer gemessener zeitlicher Temperaturverlauf ist in Abb. 51 dargestellt. Allerdings kann bei derartig hohen Aufheizraten nicht erwartet werden, daß die so gemessene Temperatur mit der tatsächlichen Probentemperatur übereinstimmt.

Pt100-Temperatur und Synchronisations-Pulse wurden gemeinsam mit einem Mehrkanal-Schreiber registriert. Damit ließ sich zumindest bei Experimenten des Typs I der zeitliche Verlauf der Temperatur bestimmen. Gleichzeitig konnte auf diese Weise nachgewiesen werden, daß innerhalb einer Genauigkeit von besser als 0.3 K bei jedem Zyklus dieselben Zustände durchlaufen werden.

Einkristalle von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ verschiedener Größe wurden von *F. DÉNOYER* und *D. DURAND*⁴ zur Verfügung gestellt. Sie waren nahezu perfekt; eine Mosaikbreite war nicht meßbar. Für die Experimente mit relativ langsamer Temperaturänderung wurde ein unregelmäßig geformter Kristall mit einem effektiven Durchmesser von etwa 8 mm verwendet. Die Messungen mit größerer Aufheizgeschwindigkeit wurden an

⁴ Laboratoire des Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay

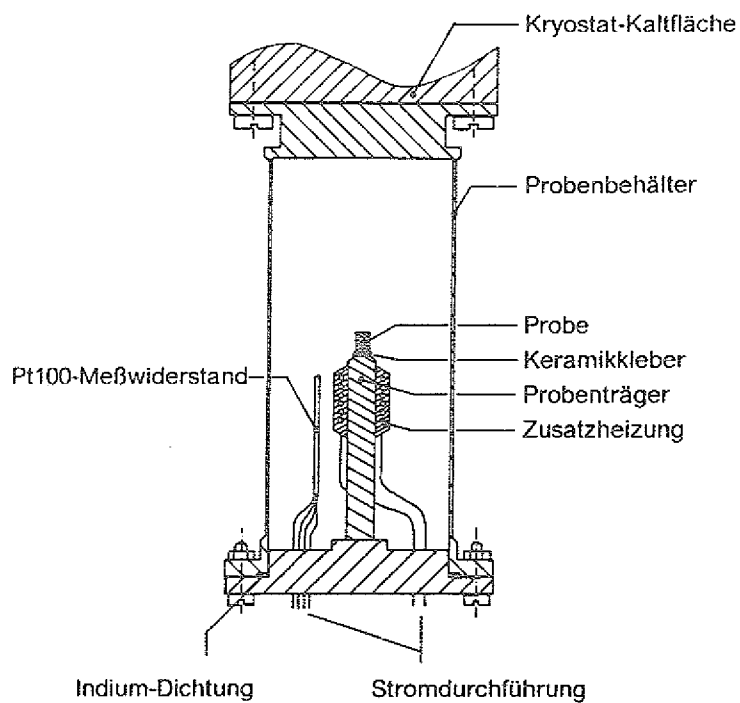


Abb. 50. Schematische Darstellung des Aufbaus zur Erzeugung schneller Wärmepulse

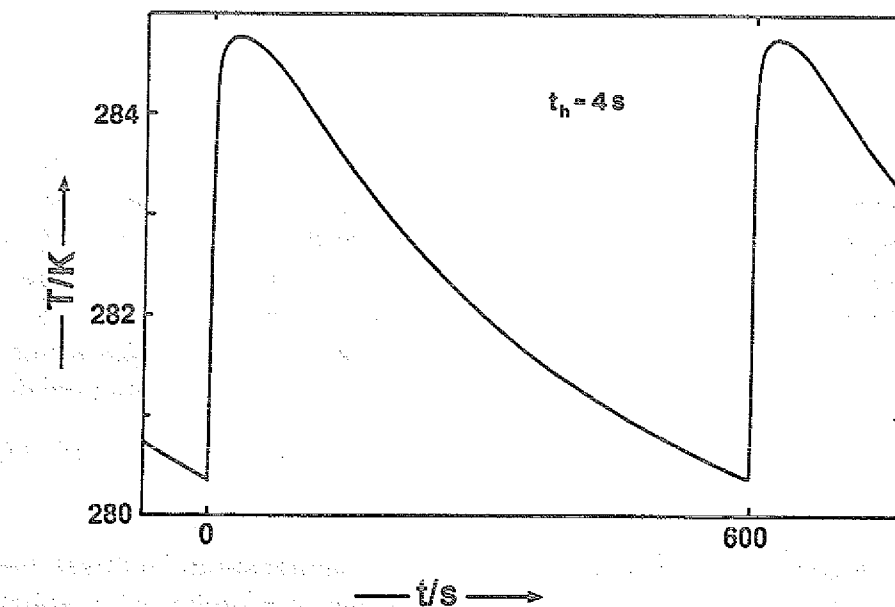


Abb. 51. Typische Temperaturcharakteristik bei Experimenten vom Typ II

einem deutlich kleineren Kristall von etwa $1.8 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ durchgeführt, um den Einfluß der endlichen Wärmeleitfähigkeit zu minimieren.

Bei den kinetischen Messungen wurden Zeitkanalbreiten von 0.3 s (Typ II) bis 6 s (Typ I) verwendet und die Streuintensitäten über bis zu 6 Perioden akkumuliert. Satellitenspektren wurden in der Brillouin-Zone (020) aufgenommen, wo die größten Intensitäten zu erwarten waren. Zusätzliche Gleichgewichtsexperimente mit Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten in der Größenordnung 10^{-4} K s^{-1} dienten zur Charakterisierung der Kristalle.

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Gleichgewichts-Experimente

Zur Charakterisierung der verwendeten Kristalle wurden die Umwandlungstemperaturen, sowie die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a und b und des Modulationsvektors q_m im Bereich zwischen 270 K und 295 K bestimmt. In Abb. 52 ist die thermische Ausdehnung längs a und b dargestellt. Es ergeben sich in dem hier betrachteten Temperaturbereich lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von

$$\begin{aligned}\alpha_T^a &= (9.0 \pm 0.7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_T^b &= (6.6 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} .\end{aligned}$$

Die Variation des inkommensurablen Wellenvektors (dargestellt in Einheiten von a^* unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung) sowie der Satellitenintensität zeigt Abb. 53 auf Seite 98. Daraus lassen sich zunächst die Umwandlungstemperaturen bestimmen:

$$\begin{aligned}T_I &= (296.5 \pm 0.5) \text{ K} \\ T_c &= (280.7 \pm 0.2) \text{ K} \\ T_{III \leftrightarrow IV} &= (277.3 \pm 0.5) \text{ K} .\end{aligned}$$

Diese Daten stimmen sehr gut mit den in Tab. 4 auf Seite 92 aufgeführten Literaturwerten überein. Am lock-in Übergang wird eine geringe Hysterese von etwa 0.2 K beobachtet, während sie bei der $1/3 \leftrightarrow 2/5$ -Umwandlung noch kleiner ($< 0.1 \text{ K}$) ist. Ähnliche Ergebnisse haben *BZIOUET et al.* gefunden [8.12], die auch praktisch dieselbe $q_m(T)$ -Abhängigkeit angeben. Der Übergangsbereich, in dem jeweils zwei Phasen nebeneinander vorliegen, beträgt in beiden Fällen etwa 0.6 K und ist unabhängig von der Probengröße, also nicht durch Temperaturgradienten bestimmt.

Erwähnenswert ist, daß bei keiner der drei Phasenumwandlungen eine signifikante Anomalie im Verlauf der Gitterkonstanten a und b auftritt.

Es hat den Anschein, daß der Wellenvektor der kommensurablen Phase beim lock-in Übergang nicht exakt $2/5a^*$ beträgt, sondern geringfügig größer wird, sobald der Anteil der $2/5$ -Phase kleiner als etwa 20% ist. Allerdings lassen sich innerhalb des Koexistenzbereiches die Intensitäten und Reflexlagen nur durch eine Linienformanalyse ermitteln, da der inkommensurable und der kommensurable Satellit nicht mehr

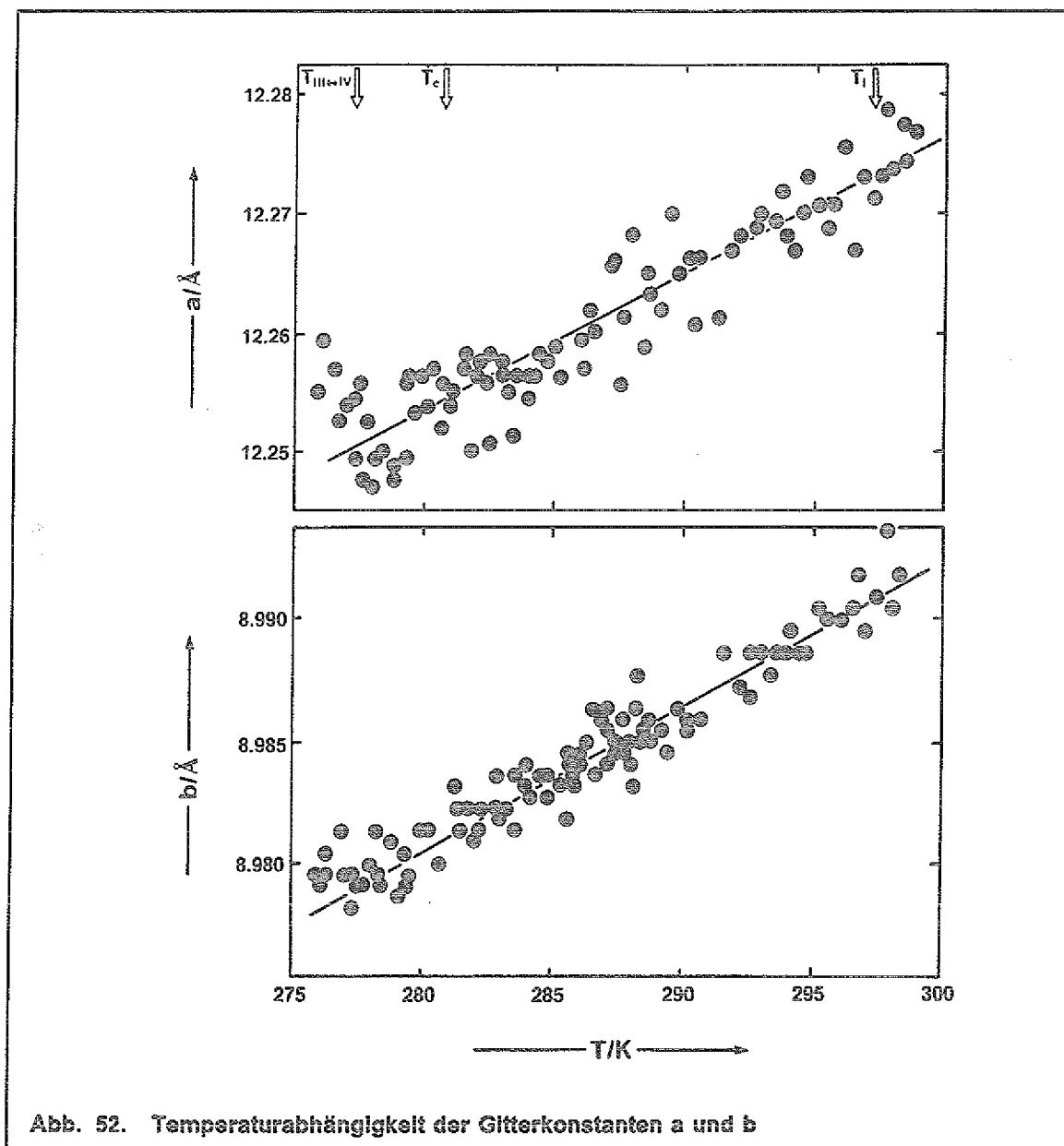
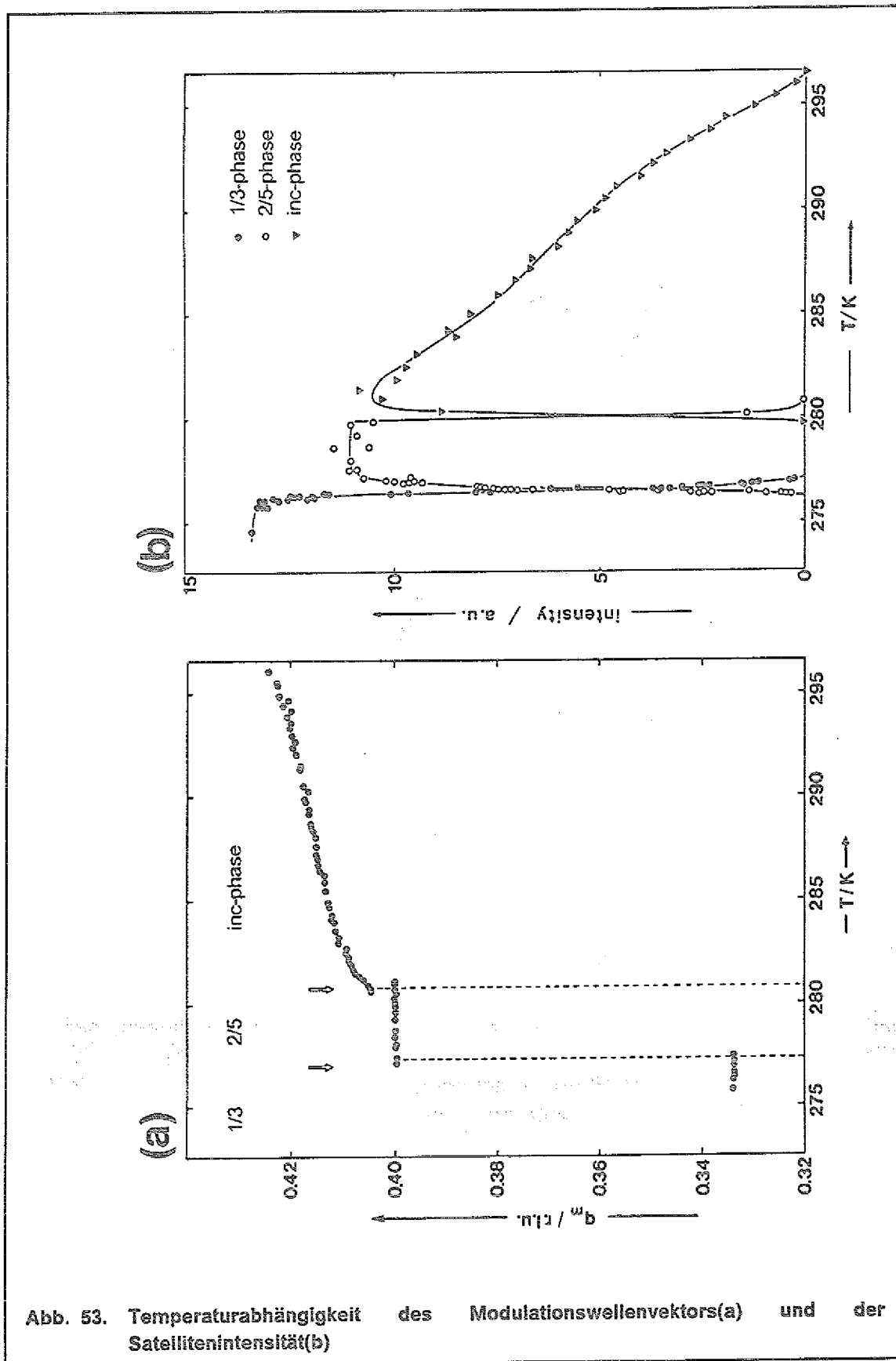


Abb. 52. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a und b

deutlich voneinander getrennt sind. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die Variation des "kommensurablen" Wellenvektors ein Artefakt der Fit-Prozedur ist. Andererseits gibt es aber auch Hinweise auf derartige Effekte in molekulardynamischen Rechnungen [7.8]. Erst Experimente mit noch besserer Auflösung, etwa mit kalten Neutronen, können hier weiteren Aufschluß geben.



8.3.2 Kinetische Experimente während der III-IV-Umwandlung

Die zeitliche Veränderung der Satellitenspektren bei nahezu sinusförmiger Temperaturvariation (Experiment I) im Bereich der III $\leftrightarrow$ IV-Umwandlung ist dreidimensional in Abb. 54 dargestellt, wobei die Zeit die dritte Dimension ist.

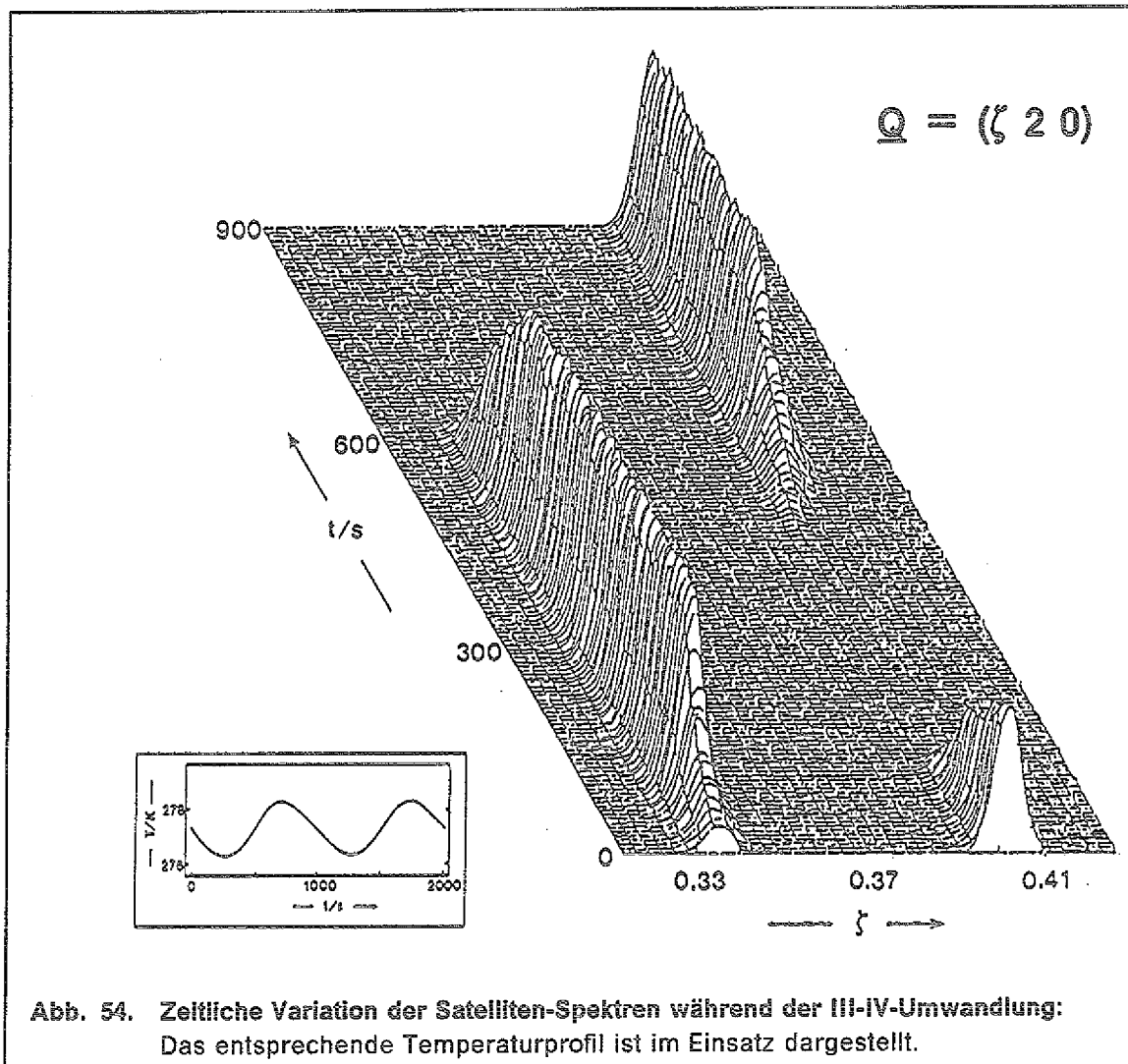
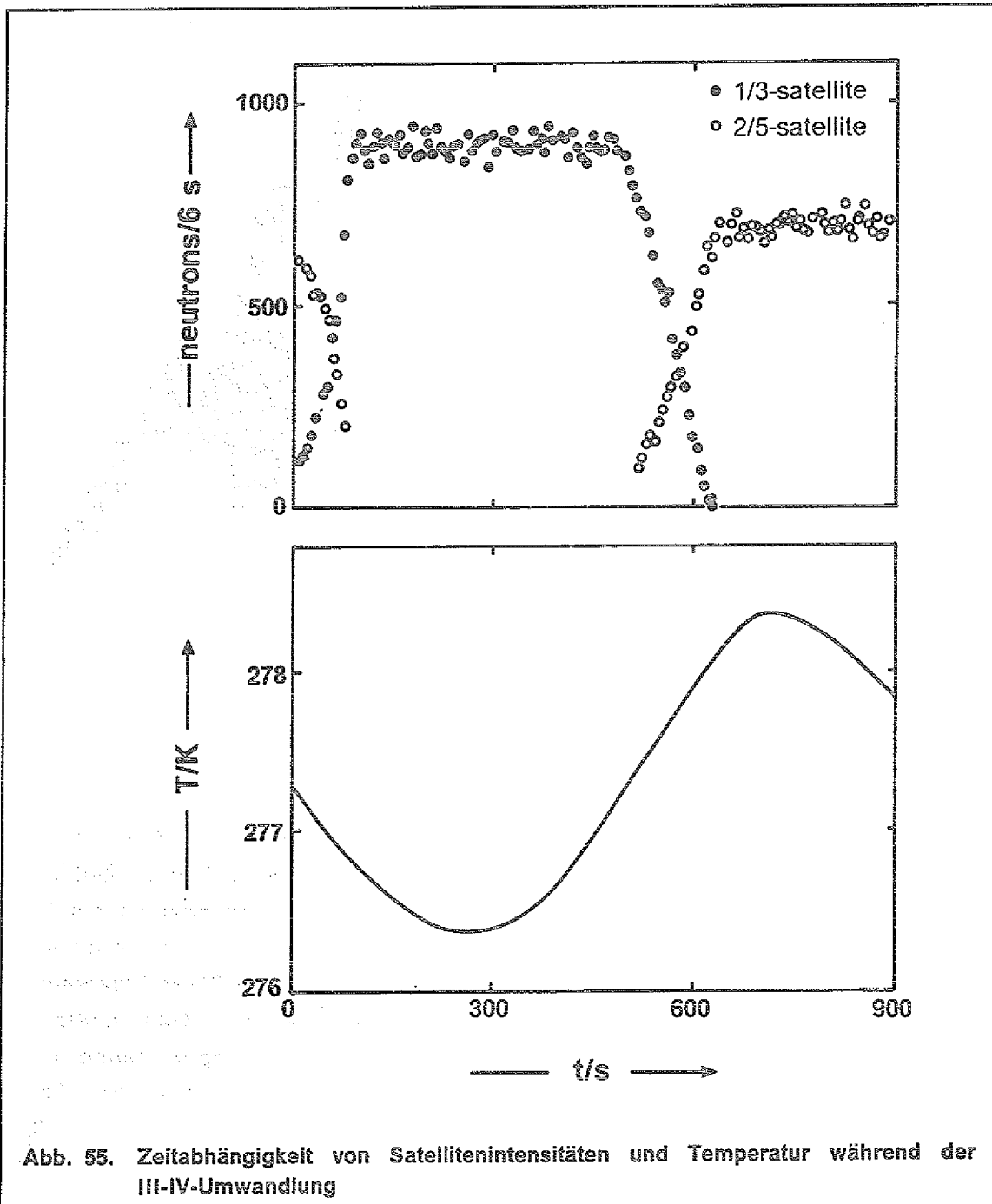


Abb. 54. Zeitliche Variation der Satelliten-Spektren während der III-IV-Umwandlung: Das entsprechende Temperaturprofil ist im Einsatz dargestellt.

Zu Beginn, bei $t=0$, befindet sich der Kristall gerade im Übergangszustand, in dem sich die Phase IV mit dreifacher Überstruktur bildet. Mit fortschreitender Zeit wird die Temperatur zunächst erniedrigt und der 2/5-Satellit verschwindet vollständig, während die Intensität des 1/3-Satelliten zunimmt. Später steigt die Temperatur wieder an, und nach etwa der Hälfte der Periode beobachtet man die Rückumwandlung, bei welcher der 2/5-Satellit auf Kosten des 1/3-Satelliten anwächst. Ganz eindeutig ist zu erkennen, daß bei dieser Transformation keinerlei Übergangszustände, charakterisiert etwa durch diffuse Streuintensität zwischen den 1/3- und 2/5-Satelliten, bevölkert werden. Vielmehr schaltet das System definiert von einem Zustand in den anderen um. Nicht einmal eine Verbreiterung der Satelliten, weder in q -Richtung noch in der Energie, ist zu beobachten.

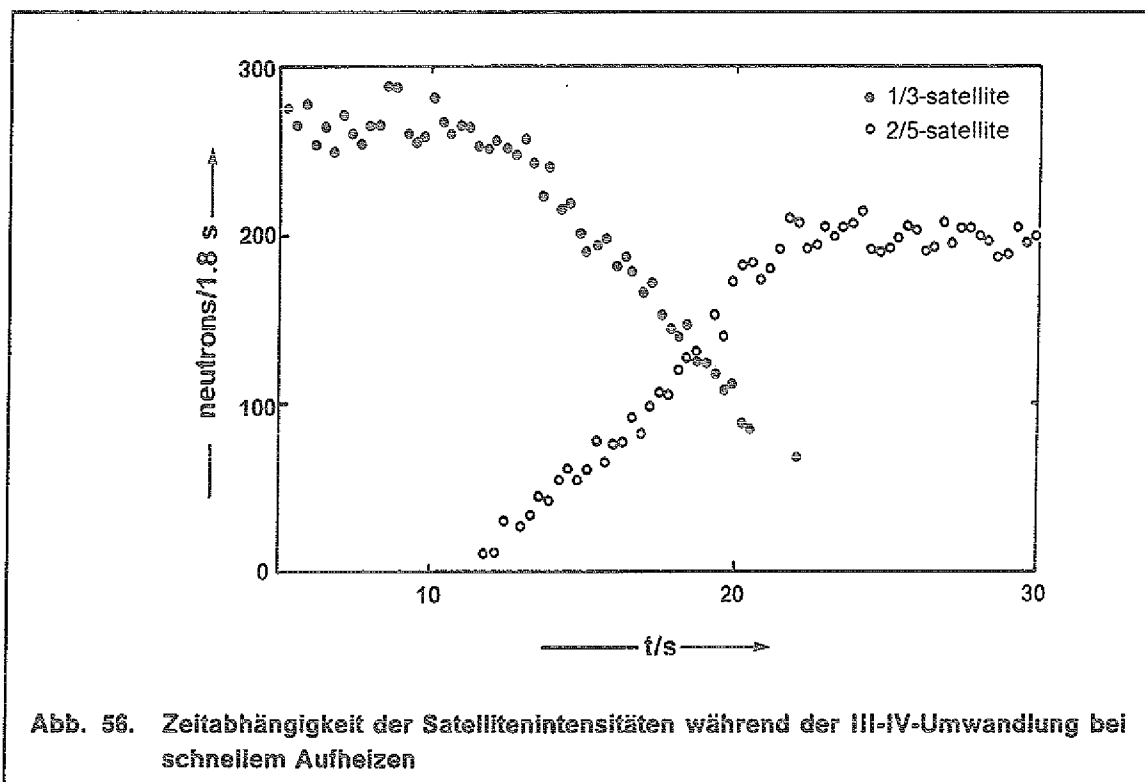
Trägt man die Satelliten-Intensität gegen die Zeit auf, so ergibt sich Abb. 55. Zum Vergleich ist der Temperaturverlauf der Probe⁵ ebenfalls eingezeichnet, wobei jedoch die Bestimmung des Zeit-Nullpunktes mit einem verhältnismäßig großem Fehler behaftet ist; denn die Temperaturprofile wurden gemeinsam mit dem Triggerpuls, der den Zeit-Nullpunkt definiert mit einem Mehrkanal-Schreiber registriert, der trotz der Verwendung einer sog. "pen-offset Korrektur" eine exakte Synchronisation der einzelnen Kanäle mit Sekundengenauigkeit nicht zuließ. Eine genaue Transformation der



Zeitskala in eine Temperaturskala ist daher nicht möglich. Hysterese-Effekte lassen sich nicht nachweisen.

Trotz dieser systematischen Fehlerquellen läßt sich aber der Koexistenzbereich bei der Phasen relativ gut bestimmen. Ebenso wie in Gleichgewichtsexperimenten ergibt sich dafür ein Wert von etwa 0.6 K.

Bei Experimenten vom Typ II wurde mit dem kleineren Kristall eine wesentlich größere Aufheizgeschwindigkeit erreicht. Die Zeitabhängigkeit der Satellitenintensitäten zeigt Abb. 56. Jetzt wandelt sich der Kristall innerhalb von etwa 10 s um. Die aktuelle Proben temperatur ist dabei allerdings nicht zu bestimmen, so daß ein quantitativer Vergleich mit Gleichgewichtsexperimenten nicht möglich ist. Doch als qualitative Aussage gilt auch unter diesen Bedingungen, daß die Satellitenspektren zu jedem Zeitpunkt scharf sind und daß keinerlei diffuse Streuung zu beobachten ist.



Während der wesentlich langsameren Abkühlphase ergibt sich auch hier, ebenso wie bei den Experimenten vom Typ I und bei den Gleichgewichtsmessungen, ein Koexistenzbereich von etwa 0.6 K.

- 5 Die Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur innerhalb des Probenraumes beträgt maximal $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$. Eine Abschätzung mit Hilfe typischer Werte für Wärmeleitfähigkeit ($2 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) und spezifischer Wärme ($0.6 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ergab, daß bei derartigen Temperaturvariationen noch keine wesentliche Phasenverschiebung der wahren Proben temperatur gegenüber der mit dem Widerstandsthermometer gemessenen Umgebungstemp eratur zu erwarten ist.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß der Koexistenzbereich nicht auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen ist, sondern eine intrinsische Eigenschaft darstellt; denn in den schnellen Aufheizversuchen ist nachgewiesen worden, daß sich der Kristall sehr wohl innerhalb weniger Sekunden umwandeln kann. Bei gegebenem äußerem Druck ist die Umwandlungstemperatur thermodynamisch jedoch eindeutig bestimmt. Ein Koexistenzbereich deutet demzufolge daraufhin, daß innerhalb des Kristalls während der Umwandlung inhomogene mechanische Spannungsfelder auftreten. Verteilung dieser Spannungen führt dann zu einer Verteilung von Übergangstemperaturen. Man kann die herrschenden Spannungen abschätzen, wenn man die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur dT/dp zugrunde legt. Mit dem von SHIMIZU *et al.* bestimmten Wert von 16 K/kbar [8.7-8.8] und der hier bestimmten Breite des Koexistenzbereiches von 0.6 K ergibt sich ein Maximalwert innerer Spannungen von 37.5 bar. Die Ursache dieser Spannungsfelder können Verunreinigungen ebenso sein wie Gitterdefekte, lokale Verzerrungen aufgrund von Fehlordnung oder auch topologische Defekte, wie "Stripples" oder ebene Keime, die während der Phasenumwandlung zu erwarten sind.

Die Resultate der vorgestellten Nicht-Gleichgewichtsuntersuchungen scheinen darüberhinaus die Aussagen der Molekulardynamik zu bestätigen, wonach Zwischenzustände (diffuse Streuung) lediglich in zweidimensionalen Modellsystemen auftreten [7.12], in dreidimensionalen dagegen nicht [7.8]. Wie in Kapitel 7 gezeigt wurde, sind Übergänge zwischen kommensurablen Phasen, ohne Bildung inkommensurabler Zwischenphasen, dadurch charakterisiert, daß die Wechselwirkung senkrecht zur Modulationsrichtung, hier also in der *b-c*-Ebene, relativ stark ist, so daß größere Fluktuationen des Ordnungsparameters unwahrscheinlich werden. In zweidimensionalen Modellsystemen wird der Einfluß dieser Kopplungen offenbar zu wenig berücksichtigt. Der Umwandlungsmechanismus wird im realen System demnach eher durch flächenhafte Defekte, also "ebene Keime" bestimmt als durch "Stripples", wodurch das Fehlen jeglicher diffuser Streuung verständlich wird.

Druckabhängigkeit
der Umwandlungstemperatur
von T_c für $T_c < T_m$
von T_c für $T_c > T_m$
von T_c für $T_c = T_m$
von T_c für $T_c < T_m$
von T_c für $T_c > T_m$

8.3.3 Kinetische Experimente während der lock-in Umwandlung

Die zeitliche Veränderung der Satelliten-Spektren während der lock-in Umwandlung bei relativ langsamer und nahezu sinusförmiger Temperaturvariation (Experiment-Typ I) ist dreidimensional in Abb. 57 dargestellt.

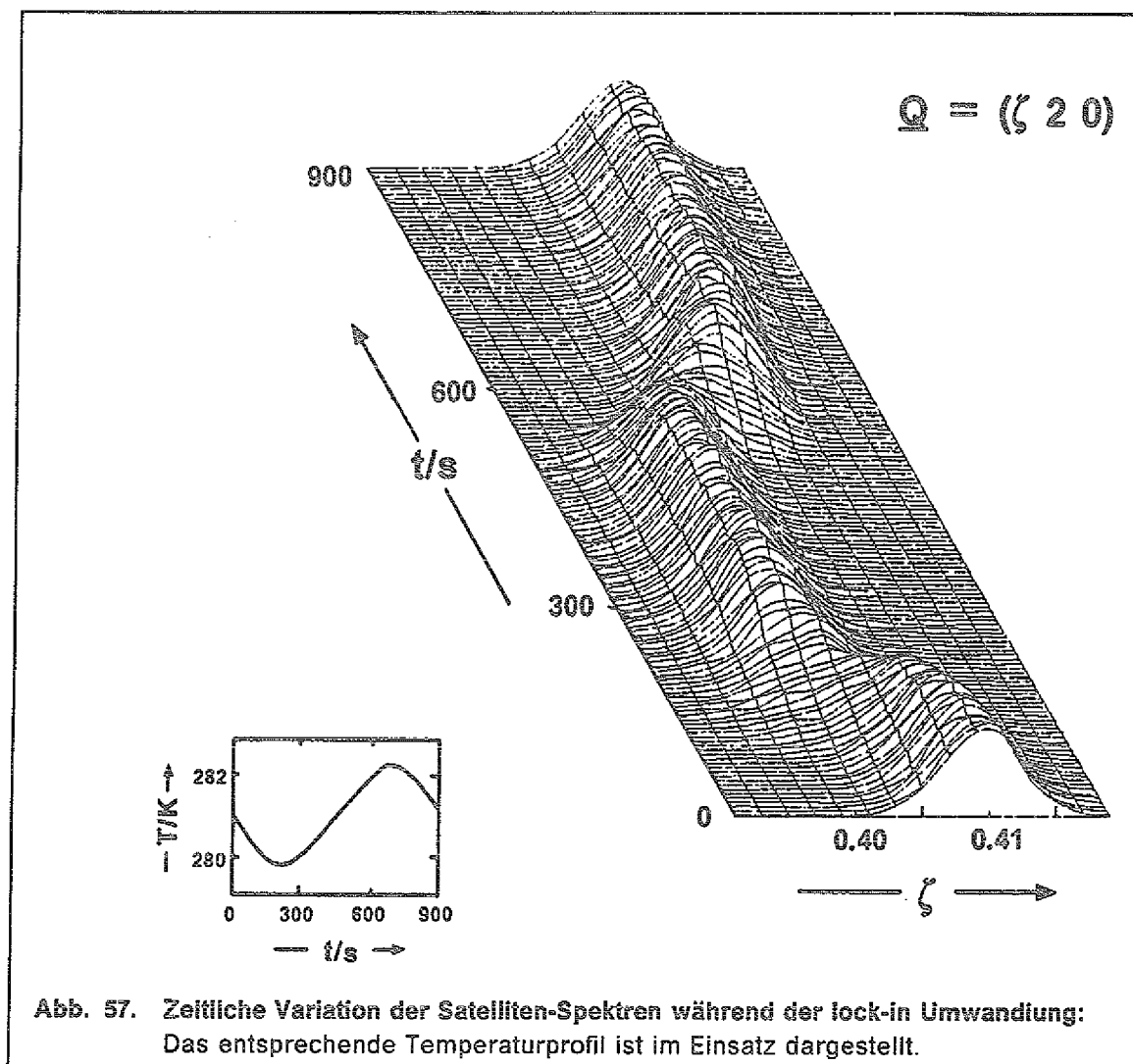


Abb. 57. Zeitliche Variation der Satelliten-Spektren während der lock-in Umwandlung: Das entsprechende Temperaturprofil ist im Einsatz dargestellt.

Zur Zeit 0 befindet sich der Kristall in der inkommensurablen Phase (I-Phase), und der Satellit wird bei $\zeta \approx 0.41$ beobachtet. Im Laufe der Zeit kühlt die Probe ab, so daß der Satellit zu kleineren Wellenvektoren verschoben wird. Nach etwa 120 s beginnt die Umwandlung in die kommensurable Phase (C-Phase). Dabei wächst der kommensurable Satellit bei $\zeta = 0.40$ auf Kosten des inkommensurablen, der nach etwa 240 s vollständig verschwunden ist. Solange die Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur bleibt, ändert sich das Satellitenspektrum nicht. Während der Aufheizphase setzt bei etwa 500 s die Rückumwandlung ein, und die Intensität wird wieder auf den inkommensurablen Satelliten übertragen, der sich mit höherer Temperatur zu größeren Werten von ζ verschiebt. Die einzelnen Spektren lassen sich sehr gut durch zwei wohldefinierte gaußförmigen Komponenten mit der Breite der

Spektrometerauflösung, entsprechend den kommensurablen und inkommensurablen Satelliten, beschreiben. Ein Beispiel zeigt Abb. 58.

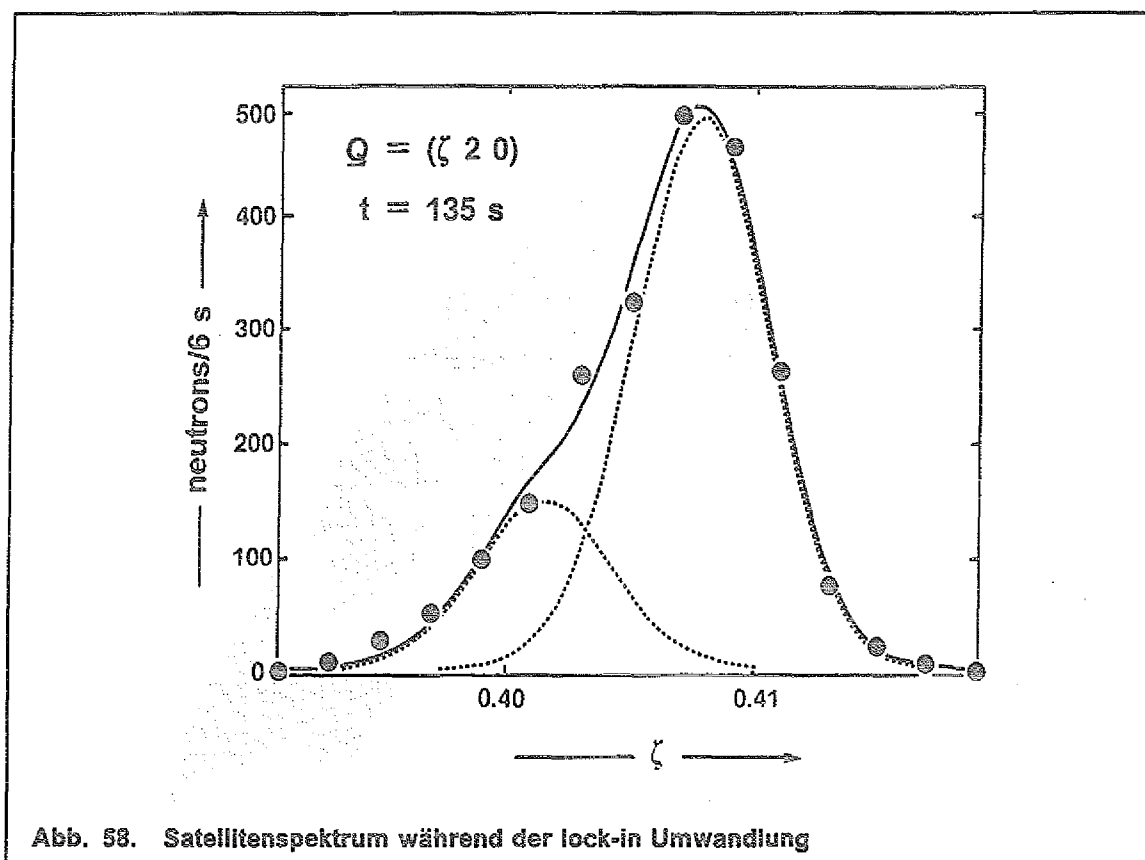
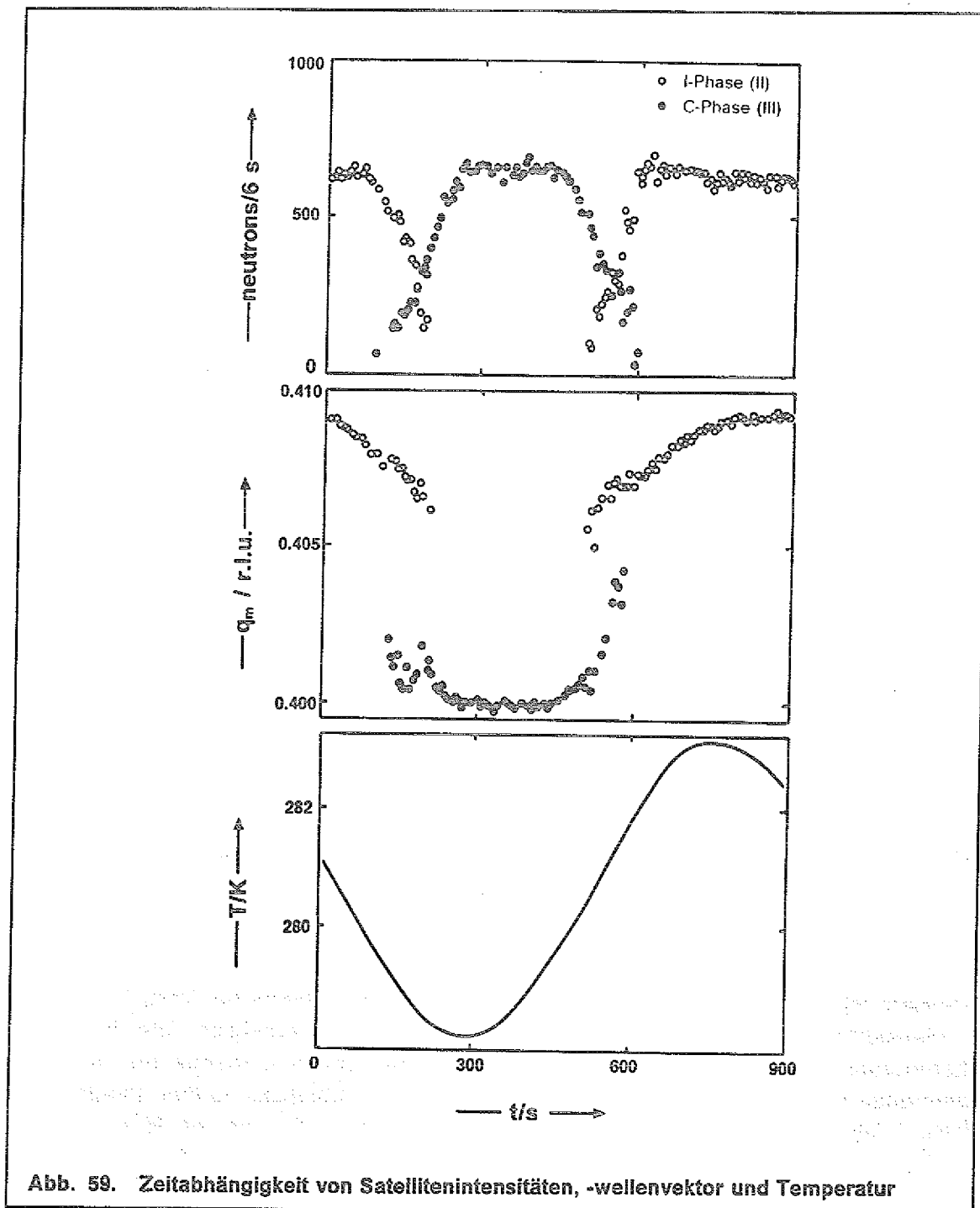


Abb. 58. Satellitenspektrum während der lock-in Umwandlung

Obwohl die Interpretation der Spektren auf einer Linienformanalyse beruht, gibt es auch hier, ähnlich wie bei der III $\leftrightarrow$ IV-Umwandlung, keinerlei Hinweise auf intermediäre Zustände, welche sich als zusätzliche diffuse Streuanteile bemerkbar machen sollten.

Der zeitliche Verlauf der Intensitäten und Wellenvektoren beider Satelliten, sowie der Temperatur ist in Abb. 59 dargestellt. Wie bei den Gleichgewichtsexperimenten ist auch hier wieder zu beobachten, daß der Wellenvektor des kommensurablen Satelliten nur dann exakt bei $2/5a^*$ liegt, wenn eine reine Phase vorliegt, wenn also kein inkommensurabler Anteil vorhanden ist. Im Koexistenzbereich beider Phasen scheint sich jedoch die Lage auch des kommensurablen Satelliten zu größeren Wellenvektoren zu verschieben. Gegenwärtig kann allerdings nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob dieser Effekt eine physikalische Ursache besitzt oder ob er ein Artefakt der Linienformanalyse ist.

Der Koexistenzbereich beider Phasen erstreckt sich über ein Temperaturintervall von etwa 0.6 K und wird ebenso wie bei der III $\leftrightarrow$ IV-Umwandlung nicht durch irgendeine kinetische Hemmung hervorgerufen. Bei größeren Aufheizraten erfolgt nämlich auch die Umwandlung wesentlich schneller, wie die Heizpuls-Experimente vom Typ II zeigen. So ergibt sich bei einer Heizpulsdauer von $t_H = 4 \text{ s}$ eine Zeitabhängigkeit von



Satellitenintensitäten und Wellenvektoren, die in Abb. 60 auf Seite 106 dargestellt ist. Offenbar beträgt die Umwandlungszeit unter diesen Bedingungen nur noch 5 s.

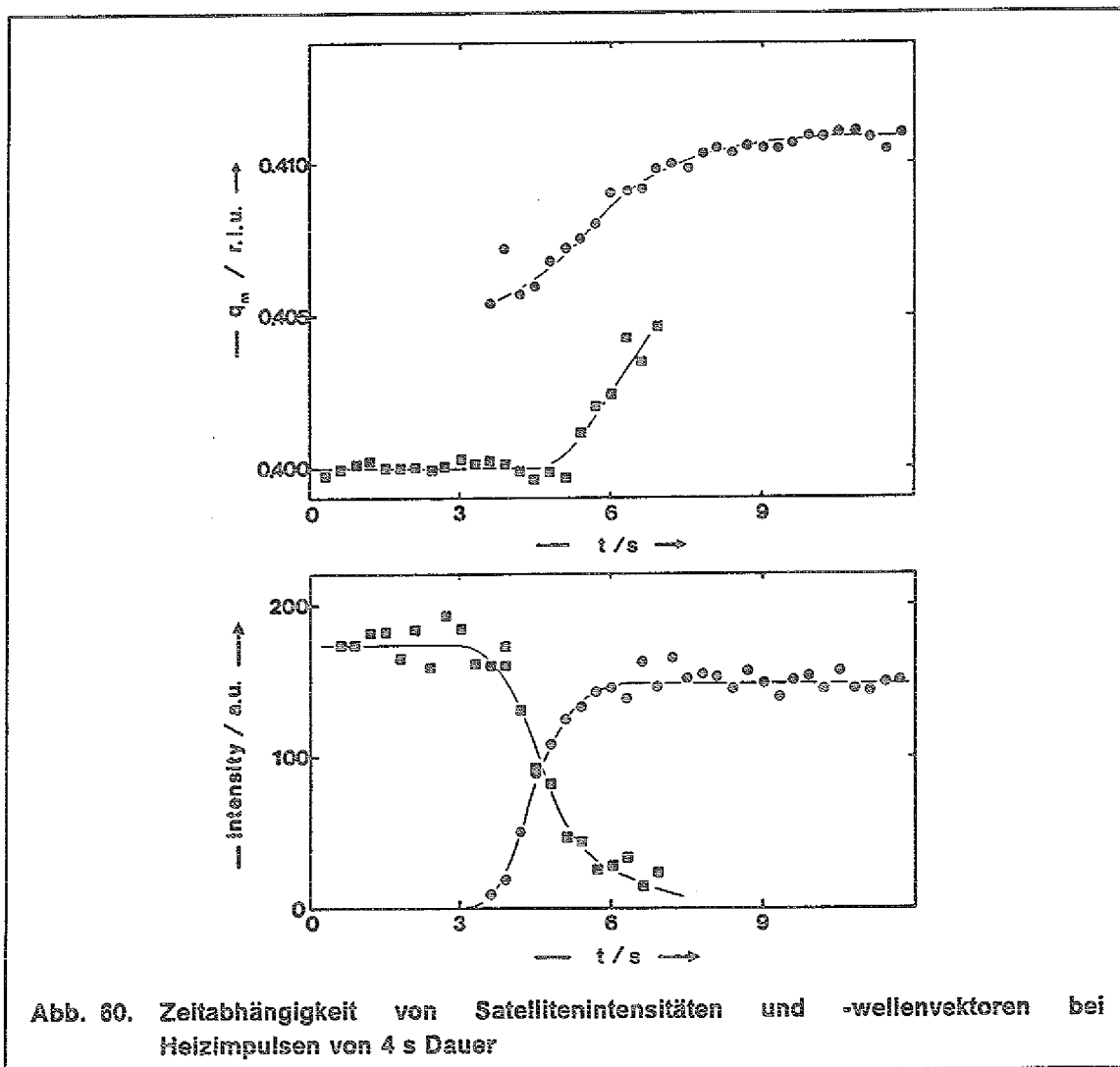
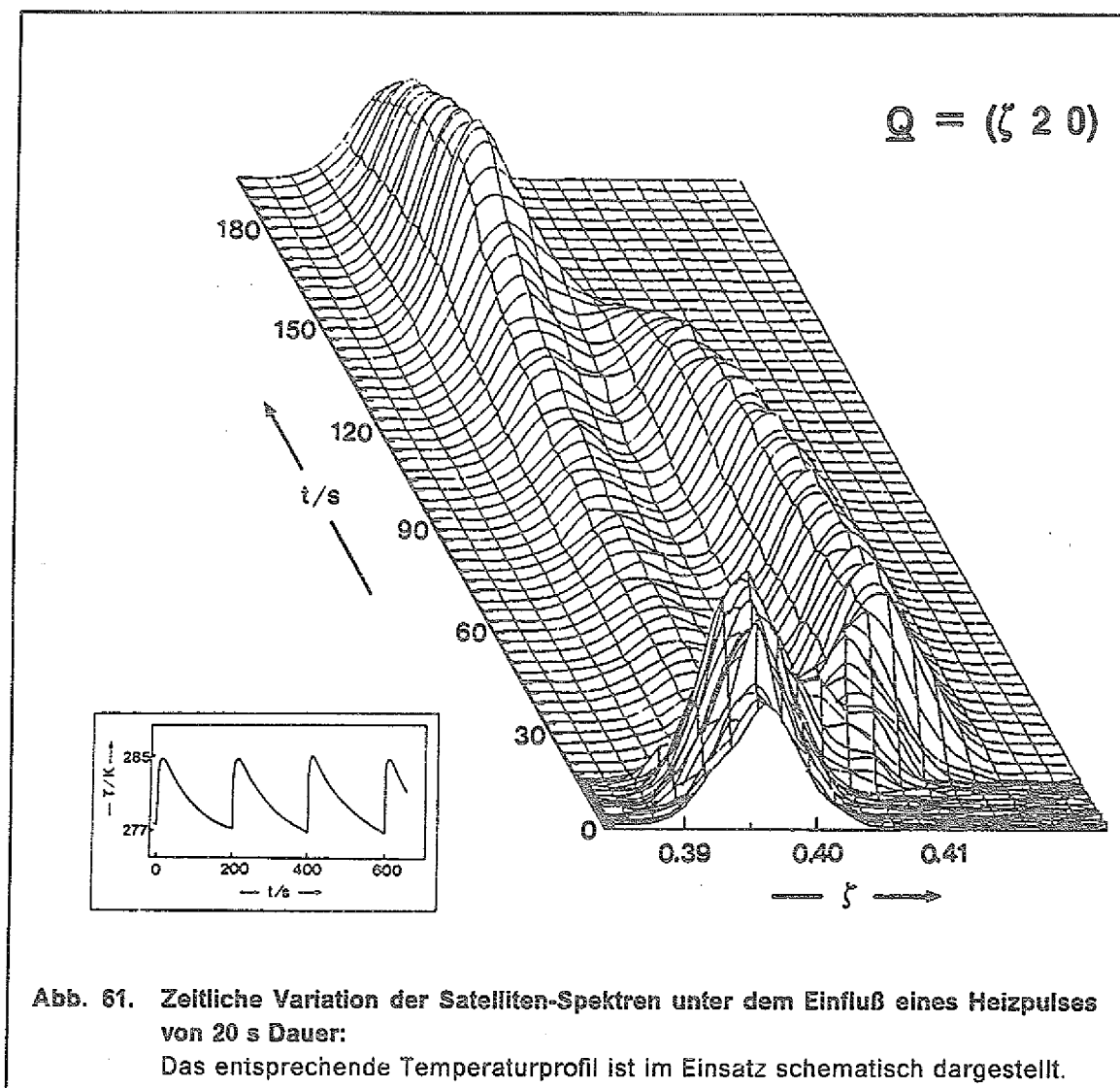


Abb. 60. Zeitabhängigkeit von Satellitenintensitäten und -wellenvektoren bei Heizimpulsen von 4 s Dauer

Interessant ist nun die Veränderung des Umwandlungsverhaltens bei Vergrößerung der Heizpulsdauer t_H . Die Aufheizrate bleibt dabei praktisch gleich, die Endtemperatur wird jedoch höher, und man erreicht schnell Zustände tief in der inkommensurablen Phase. Als Beispiel zeigt Abb. 61 die Entwicklung des Satellitenpektrums als Funktion der Zeit unter dem Einfluß eines Heizpulses von 20 s Dauer. Bei $t=0$ befindet sich der Kristall gerade im Koexistenzbereich der 1/3- und 2/5-Phasen also bei etwa 277 K. Mit Beginn der Heizperiode nimmt der 2/5-Satellit an Intensität zu; doch bereits nach etwa 10 s ist die lock-in Umwandlung erreicht, und der inkommensurable Satellit bildet sich. Während die Temperatur sich weiter erhöht, verschiebt er seine Lage rasch zu größeren Wellenvektoren. Der Abkühlvorgang erfolgt viel langsamer. Man erkennt, daß nach 150 s der inkommensurable Satellit verschwunden ist und praktisch der gesamte Kristall wieder in die 2/5-Phase umgewandelt ist. Überraschend ist jedoch, daß der kommensurable Satellit nie vollständig verschwindet. Selbst wenn der inkommensurable Satellit bei einem Wellenvektor beobachtet wird, der unter Gleichgewichtsbedingungen einer Temperatur mehrere Grad oberhalb T_c entsprechen würde, ist ein deutlicher kommensurabler Anteil vorhanden, wie man bereits anhand dieses dreidimensionalen Übersichtsbildes erkennt.



Die Einzelspektren lassen sich auch hier sehr gut mit Hilfe zweier wohldefinierter Gaußkurven beschreiben, wie Abb. 62 auf Seite 108 zeigt. Die Halbwertsbreite des inkommensurablen Satelliten scheint dabei geringfügig gegenüber der Auflösungsfunktion verbreitert zu sein ($0.008a^*$ gegenüber $0.007a^*$). Nimmt man an, daß diese Verbreiterung auf Temperaturgradienten innerhalb der Probe zurückzuführen ist, so kann man deren Größenordnung unter Verwendung der Temperaturabhängigkeit von q_m (Abb. 53 auf Seite 98) abschätzen. Dabei ergibt sich, daß selbst bei schnellen Temperaturänderungen die Inhomogenitäten nicht größer als 1 K sind.

Aus der quantitativen Auswertung der Einzelspektren erhält man zeitabhängig die Wellenvektoren und die Intensitäten der beiden Satelliten. Die Ergebnisse sind in Abb. 63 auf Seite 109 veranschaulicht. Der hier bei $t > 8$ s erreichte Maximalwert des Wellenvektors von etwa 0.412 entspricht unter Gleichgewichtsbedingungen einer Temperatur 2.5 K oberhalb T_c . Trotzdem ist auch unter diesen Bedingungen der kommensurable Satellit immer noch mit deutlicher Intensität zu beobachten. Ein entsprechendes Spektrum ist im unteren Teil von Abb. 64 auf Seite 110 dargestellt. Offensichtlich ist ein Teil der kommensurablen Phase innerhalb der

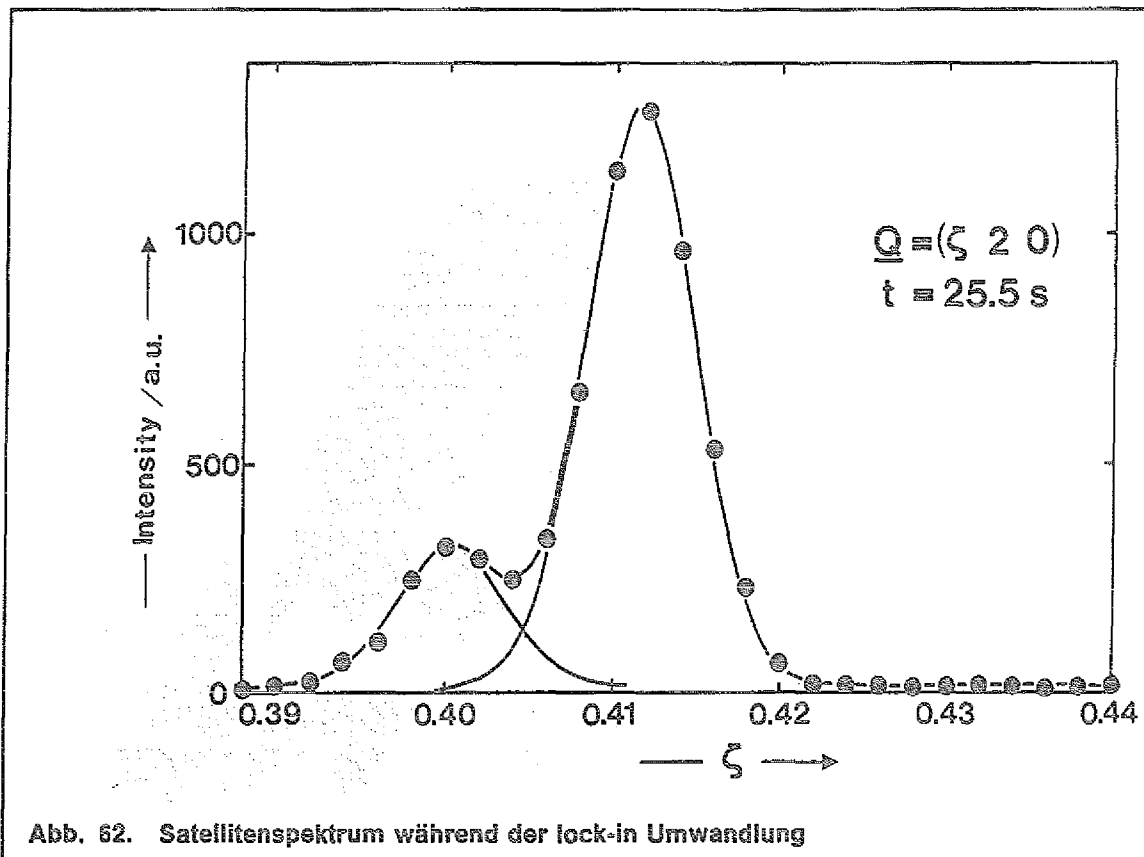


Abb. 62. Satellitenspektrum während der lock-in Umwandlung

inkommensurablen Umgebung stabilisiert. Jetzt sind, im Unterschied zu den Experimenten mit geringerer Heizpulsdauer, beide Satelliten deutlich voneinander getrennt, so daß man auch ohne Linienformanalyse unschwer erkennt, daß eine zusätzliche diffuse Streuung, wie sie in Computer-Simulationen von *PARLINSKI* et al. [7.8, 7.10-7.12] vorhergesagt wurde, nicht vorhanden ist. Ebenso wie bei der III $\leftrightarrow$ IV-Umwandlung scheint das System also auch bei der lock-in Umwandlung zwischen zwei wohldefinierten Zuständen hin- und herzuschalten.

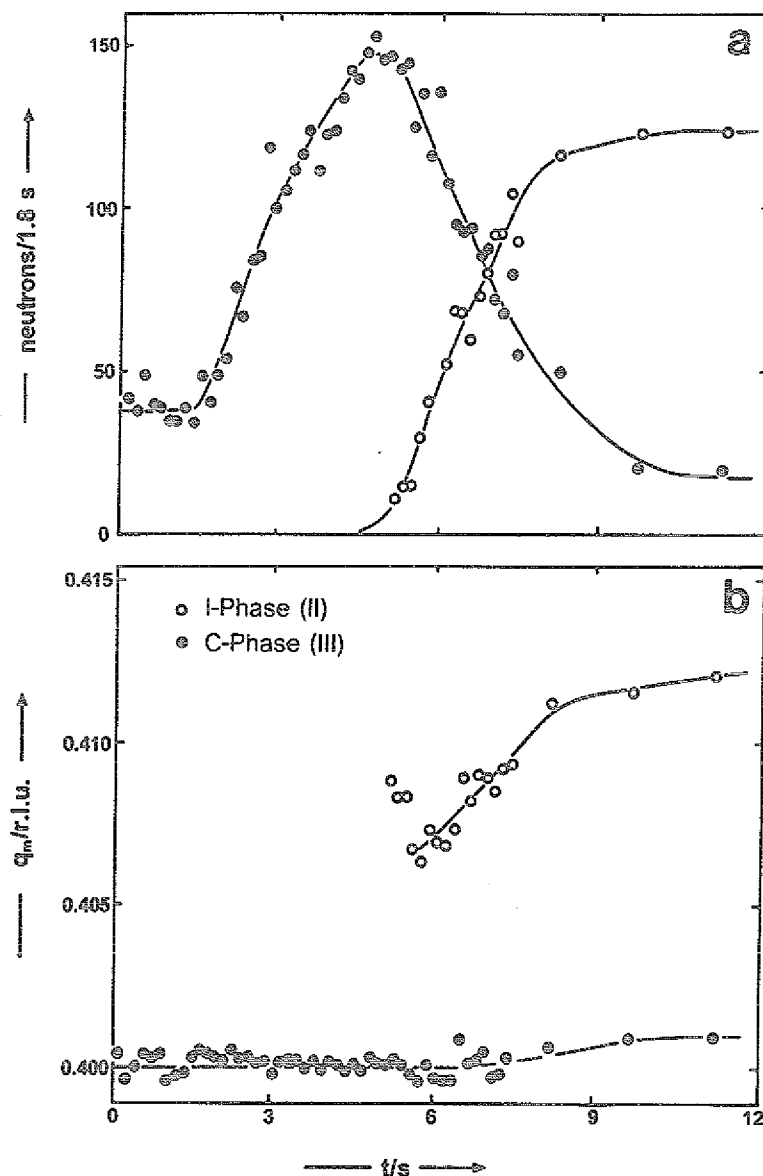


Abb. 63. Zeitabhängigkeit von Satellitenintensitäten und -wellenvektoren bei einer Heizimpulsdauer von 20 s

Der Stabilisierungseffekt der kommensurablen Phase wurde systematisch als Funktion der Heizpulsdauer, also als Funktion der erreichten Endtemperatur, untersucht. Spektren mit annähernd gleichem kommensurablen Anteil sind in Abb. 64 einander gegenübergestellt.

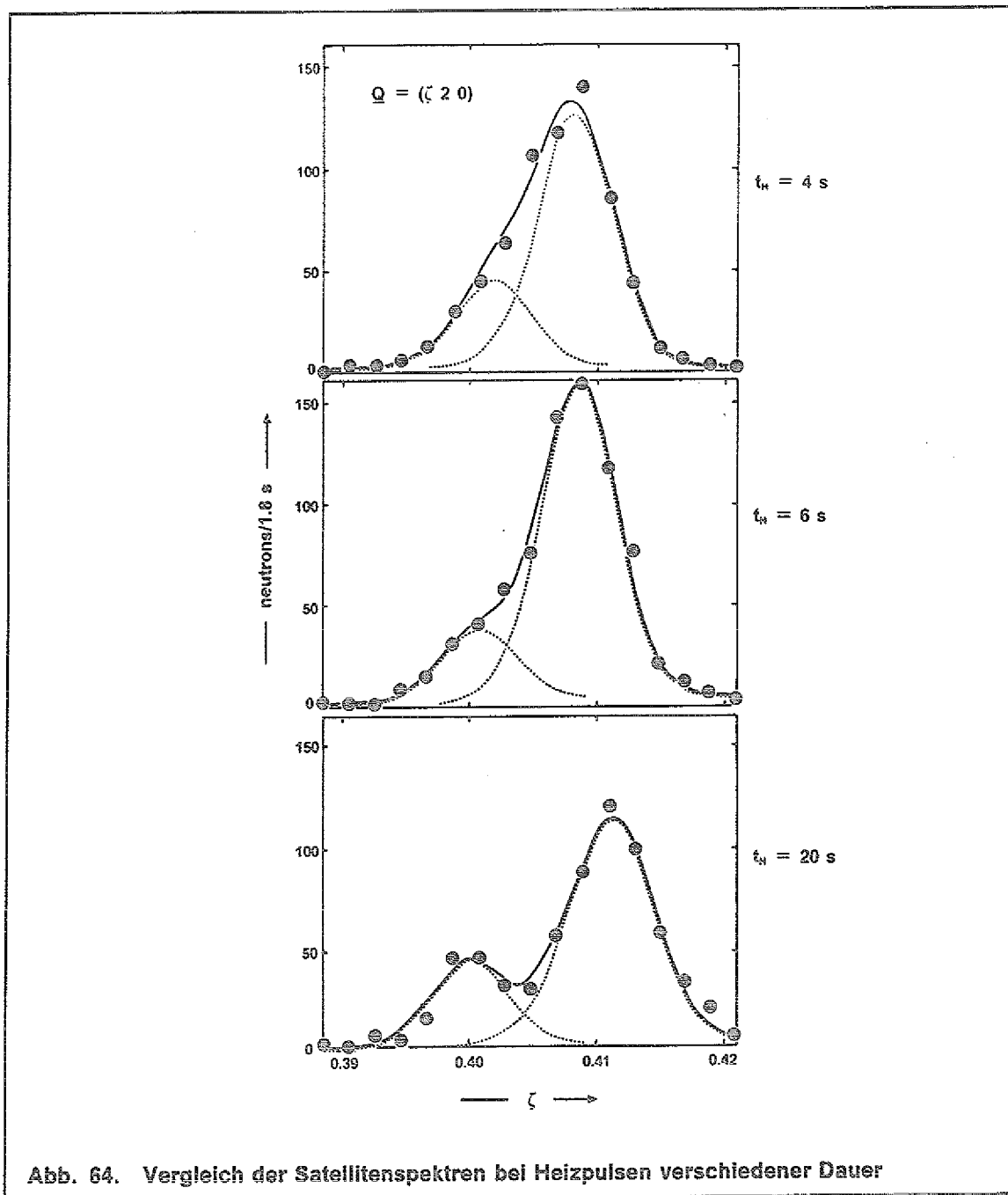
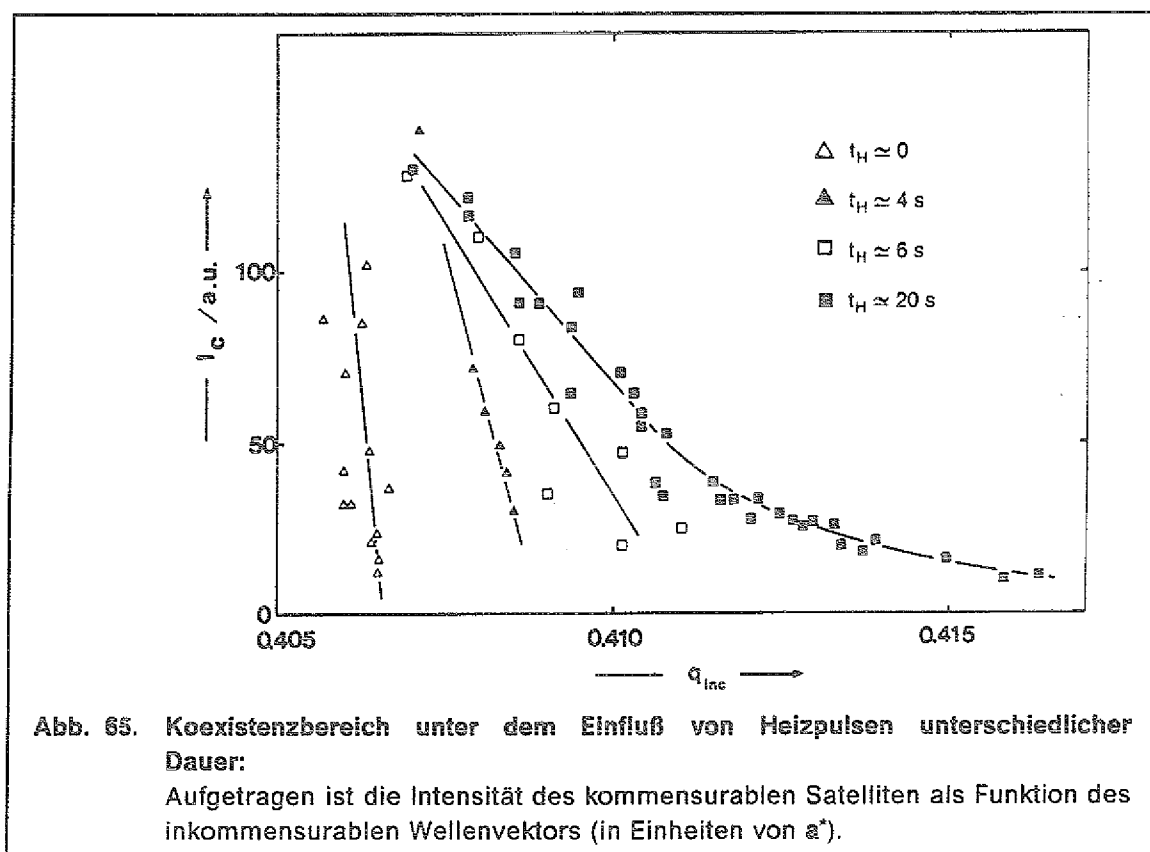


Abb. 64. Vergleich der Satellitenspektren bei Heizpulsen verschiedener Dauer

Mit steigender Heizpulsdauer t_H verschiebt sich der inkommensurable Satellit von $\zeta = 0.408$ (bei $t_H = 4$ s) bis $\zeta = 0.411$ (bei $t_H = 20$ s), während der Anteil der kommensurablen Phase unverändert bei etwa 25% liegt. Der inkommensurable Satellit reagiert demnach nahezu momentan auf Temperaturänderungen; wenn also erst einmal die inkommensurable Phase gebildet ist, dann werden einer weiteren, kontinuierlichen Verschiebung der Modulationswellenlänge keine allzu großen Kräfte

entgegengesetzt. Das gilt auch dann, wenn ein Teil des Kristalls sich noch in der kommensurablen Phase befindet. Dagegen scheint die Umwandlung des restlichen kommensurablen Anteils umso stärker gehemmt zu sein, je mehr sich die Modulationsvektoren beider Phasen unterscheiden. Der Koexistenzbereich wird demnach deutlich vergrößert, wenn die Amplitude des Temperatursprunges durch Verlängerung der Heizpulsdauer t_H erhöht wird.

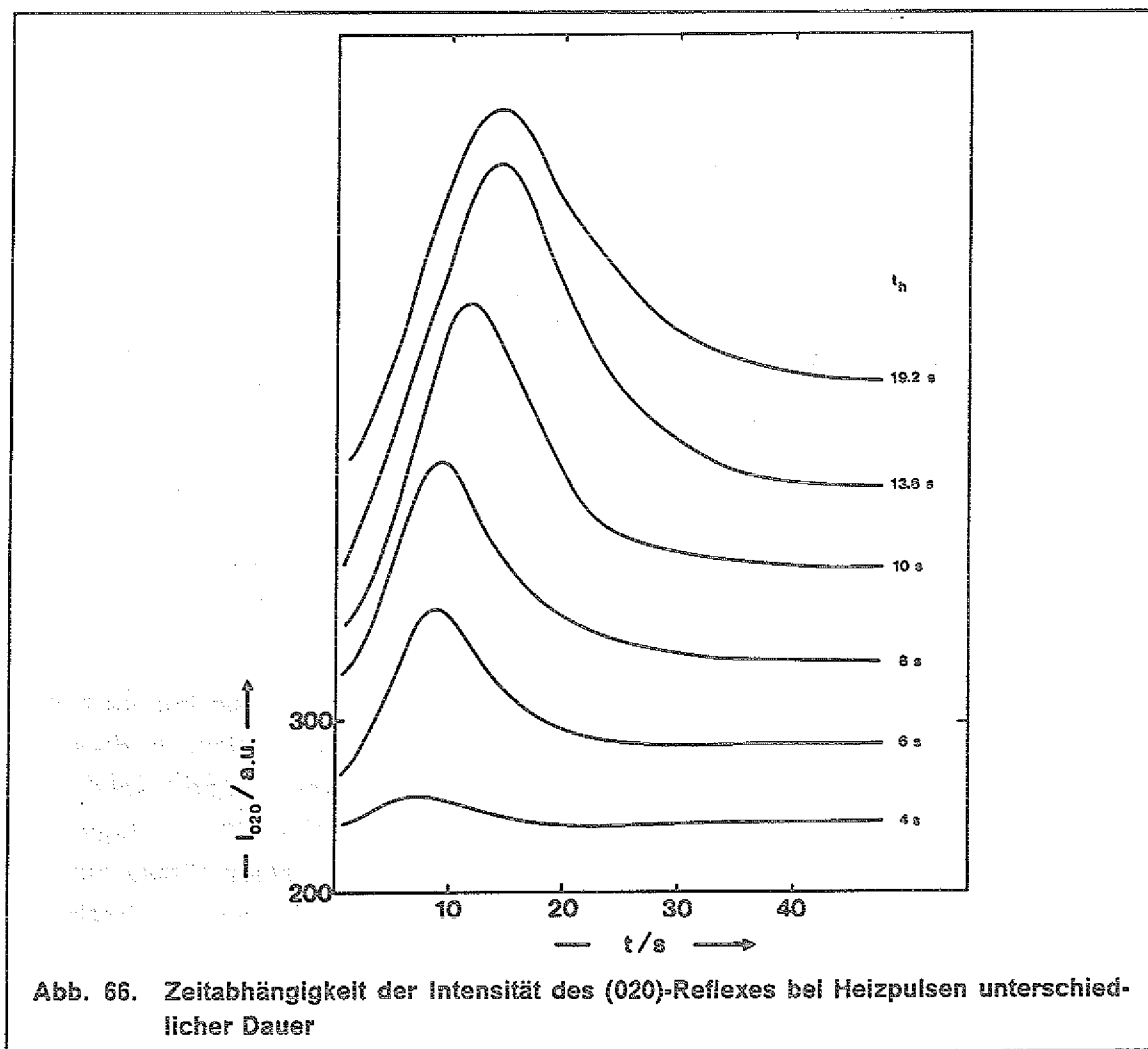
Zwar ist es nicht möglich, die Temperatur der Probe während des Heizpulses direkt zu bestimmen, doch kann man den inkommensurablen Wellenvektor als intrinsisches Maß für die Temperatur ansehen. Daher läßt sich der Koexistenzbereich veranschaulichen, wenn man die Intensität des kommensurablen Satelliten gegen den Wellenvektor q_{inc} der inkommensurablen Phase aufträgt. Abb. 65 zeigt diese Daten für verschiedene Heizzeiten t_H .



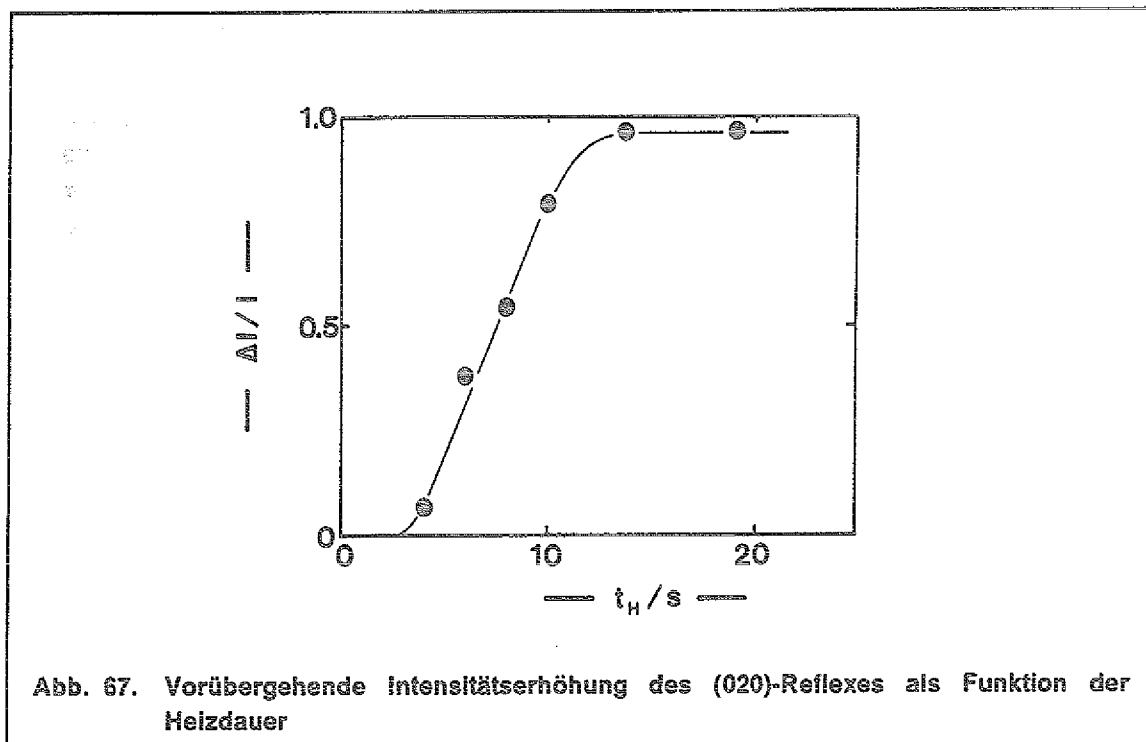
$t_H = 0$ charakterisiert dabei die Daten für langsame Gleichgewichtsexperimente bzw. die Ergebnisse der Experimente mit sinusförmiger Temperaturvariation. In diesem Fall ist der Koexistenzbereich so klein, daß sich q_{inc} praktisch kaum ändert, während sich der Rest der kommensurablen Phase umwandelt. Bei $t_H = 20$ s läßt sich dagegen ein Teil dieser Phase bis tief in den Bereich der inkommensurablen Phase hinein stabilisieren. Ein deutlicher kommensurabler Anteil wird auch dann noch beobachtet, wenn q_{inc} bereits einen Wert von $0.416 a^*$ erreicht hat, der unter Gleichgewichtsbedingungen einer Temperatur etwa 10 K oberhalb T_c entspricht.

Wenn man, ebenso wie bereits für die III $\leftrightarrow$ IV-Umwandlung, interne Spannungen aufgrund von Verzerrungsfeldern für die Koexistenz beider Phasen verantwortlich macht, kann man auch hier deren Größenordnung abschätzen: Bei einem Wert von 20 K/kbar für die Druckabhängigkeit der lock-in Temperatur dT_c/dp [8.7-8.8] ergeben sich unter Gleichgewichtsbedingungen (Koexistenzbereich 0.6 K) Spannungen bis zu 30 bar. Nimmt man an, daß bei einem Heizpuls von 20 s Dauer der Umwandlungsbereich auf 10 K vergrößert wird, wie es durch die Werte von q_{inc} nahegelegt wird, so sind Spannungen bis zu 500 bar zu erwarten. Ein typischer Wert des elastischen Moduls von 30 GPa führt damit zu Deformationen in der Größenordnung von 10^{-3} , ein Wert, der durch Temperaturgradienten natürlich nicht zu erklären ist.

Ein direkter Beweis für das Auftreten erheblicher mechanischer Verzerrungen während der Heizpulse liefert die Untersuchung von Haupt-Strukturreflexen. Unabhängig von den Phasenumwandlungen wurde z.B. der (020)-Reflex als Funktion der Zeit beobachtet. Während die Halbwertsbreite konstant blieb, nahm während der Heizphase die Intensität deutlich zu, um anschließend wieder langsam auf den ursprünglichen Wert zurückzugehen. Dabei war der vorübergehende Intensitätsgewinn umso größer, je länger der Heizpuls, je größer also die Temperaturamplitude war. Die entsprechenden Daten zeigt Abb. 66.



Die relative Intensitätszunahme $\Delta I/I$ ist in Abb. 67 in Abhängigkeit von der Heizdauer dargestellt. Offenbar ergibt sich für $t_H > 10$ s ein Sättigungswert, der einer etwa 100%-igen Intensitätserhöhung entspricht. Da der verwendete Kristall eine sehr hohe Perfektion aufwies, läßt sich dieser Effekt durch Primärextinktion erklären, welche die Bragg-Intensität im Ausgangszustand verringert. Durch schnelles Aufheizen werden vorübergehend mechanische Spannungen induziert und zerstören die Perfektion, was zu der beobachteten Überhöhung der Intensität führt. Diese Defekte heilen relativ schnell wieder aus, so daß nach einigen Sekunden der Ausgangszustand wiederhergestellt und die Bragg-Intensität auf ihren ursprünglichen Wert abgesunken ist.



Diese Untersuchungen zeigen, daß elastische Spannungsfelder eine wesentliche Rolle während des lock-in Überganges spielen. Möglicherweise verhindern gerade sie die Ausbildung von Übergangszuständen zwischen der inkommensurablen und der kommensurablen Phase, die in Computer-Simulationen für ein idealisiertes System vorhergesagt wurden [7.8, 7.10-7.12].

Interessant ist, daß der Kristall selbst nach Durchlaufen von größenordnungsmäßig 20000 Phasenumwandlungen immer noch derartig perfekt ist, daß Primärextinktionseffekte die Braggintensität um einen Faktor 2 reduzieren können.

8.4 Zusammenfassung

Die Kinetik von Phasenumwandlungen in modulierten Strukturen wurde erstmals experimentell mit Hilfe der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie untersucht. Am System TMA₂C-Zn wurde dabei die Zeitabhängigkeit von Satellitenspektren während Temperaturänderungen über die III $\leftrightarrow$ IV-Umwandlung und über die lock-in Umwandlung hinweg beobachtet. Mit verschiedenen Techniken konnten Aufheizraten zwischen 10^{-4} Ks⁻¹ und 1 Ks⁻¹ realisiert werden. Unter diesen Bedingungen ergab sich stets, daß das System bei beiden Phasenumwandlungen zwischen wohldefinierten Zuständen umschaltet. Übergangszustände, wie sie von Computer-Simulationen vorhergesagt wurden, konnten weder bei der Umwandlung zwischen den kommensurablen Phasen III und IV noch beim Übergang von Phase III in die inkommensurable Phase II beobachtet werden. Ein Grund für diese Diskrepanz mag in einer noch größeren effektiven Aufheizrate bei den Computer-Simulationen liegen. Ein weiterer, möglicherweise entscheidender Grund könnte jedoch das Auftreten mechanischer Spannungsfelder während großer Temperatursprünge sein, die im tatsächlichen Experiment beobachtet, im Computer-Experiment dagegen nicht berücksichtigt werden. Aus der beobachteten Vergrößerung des Koexistenzbereiches zwischen der inkommensurablen und der kommensurablen (2/5-) Phase wurde abgeschätzt, daß innere Spannungen bis zu 500 bar auftreten können, wenn man die Temperatur innerhalb weniger Sekunden um 10 K oder mehr ändert. Welcher Natur diese Spannungen und die damit verbundenen Verzerrungsfelder sind, kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Dazu sind weitere Untersuchungen, wie etwa Echtzeit-Experimente mit topographischen Methoden, erforderlich.

9.0 Fazit

Zur Aufklärung von Phasenumwandlungsmechanismen reichen vielfach Gleichgewichtsuntersuchungen nicht aus. Detailliertere Informationen erhält man, wenn man Systeme untersucht, während sie ihren Zustand ändern. Zeitaufgelöste Nicht-Gleichgewichtsexperimente geben darüber Auskunft, welche Zwischenzustände durchlaufen werden, auf welche Weise beispielsweise Strukturänderungen realisiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an zwei unterschiedlichen Modellsystemen ausgeführt: Die Entmischung in Ionenkristallen wurde am Beispiel des Systems AgBr-NaBr behandelt, die Problematik der Übergänge zwischen modulierten Phasen am Beispiel des Tetramethylammonium-Tetrachlorozinkat ($[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$), kurz TMATC-Zn, studiert. Als Untersuchungsmethode diente in beiden Fällen die Neutronenstreuung, die es gestattet, den mikroskopischen Zustand einer Probe im Detail zu charakterisieren. Ebenso wie der große Informationsgehalt einen der entscheidenden Vorteile der Neutronenstreuung darstellt, sind die relativ schwache Wechselwirkung des Neutrons mit Materie und die vergleichsweise geringe Intensität verfügbarer Neutronenquellen ihre wesentlichen Nachteile. Echtzeit-Experimente mit Neutronen waren daher bislang auf wenige Spezialfälle beschränkt. Die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit mit Zeitaufösungen bis deutlich unter einer Sekunde waren nur möglich aufgrund der Entwicklung einer neuartigen Meßmethode: Bei der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie wird die zu untersuchende Probe periodisch durch ein äußeres Feld, im vorliegenden Fall die Temperatur, gestört. Die Streuintensität wird dann nicht nur für vorgegebene Werte von Impuls- und Energieübertrag, sondern auch als Funktion der Zeit relativ zur äußeren Störung registriert. Für umkehrbare Prozesse läßt sich die Streuintensität über mehrere Perioden akkumulieren, so daß mit dieser stroboskopischen Meßmethode Zeitaufösungen im Millisekunden-Bereich möglich sind, obwohl typische Zählzeiten üblicherweise im Bereich zwischen einer Sekunde und etlichen Minuten liegen.

Die Entmischung im System AgBr-NaBr konnte zeitabhängig praktisch von Beginn an bis zum Endstadium nahezu vollständiger Phasentrennung anhand von Bragg-Reflexprofilen beobachtet werden. Wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten von AgBr und NaBr spiegeln diese Daten die momentane Konzentrationsverteilung innerhalb der Probe wider. Komplementär zu üblichen Untersuchungsansätzen, bei denen beispielsweise nach Korngrößenverteilungen hauptsächlich in den Anfangsstadien gefragt wird, kann man den gesamten Entmischungsprozeß quantitativ durch die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsverteilung charakterisieren. Ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickeltes einfaches und allgemein anwendbares mathematisches Modell konnte die experimentellen Ergebnisse überraschend gut reproduzieren. Dieses Modell basiert auf der Lösung einer nicht-linearen "Master-Gleichung" für die Konzentrationsverteilung. Es zeigte sich, daß die Phasentrennung durch ein Doppelminimum-Potential beherrscht wird, daß aber außerdem noch bis etwa 150 K unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur mechanische Spannungsfelder eine wesentliche Rolle spielen. Diese Kohärenzspannungen sind für die deutliche Verzögerung der Entmischung bei geringen Unterkühlungen verantwortlich. Darüberhinaus beeinflussen auch Vergrößerungseffekte, welche vielfach

experimentell und theoretisch untersucht werden, die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung.

Übergänge zwischen kommensurabel oder inkommensurabel modulierten Strukturen wurden im System TMATC-Zn untersucht. Dabei sollten molekulardynamische Modelle überprüft werden, welche aufgrund von topologischen Defekten, wie "Stripplés" und ebenen Keimen, die Existenz von Zwischenzuständen während der Phasenumwandlung vorhersagten. Erstmals konnten in der vorliegenden Arbeit Satellitenspektren zeitabhängig unter dem Einfluß schneller Temperaturänderungen auch experimentell beobachtet werden. Es zeigte sich, daß weder bei der lock-in Umwandlung noch bei der Umwandlung zwischen den kommensurablen 2/5- und 1/3-Phasen diffuse Streuung auftritt, die auf die Existenz von intermediären Zuständen, etwa im Sinne einer vollständigen Teufels-Leiter (devil's staircase) von kommensurablen Zwischenphasen, hindeuten könnte. Vielmehr schaltet das System definiert zwischen zwei Phasen um. Detaillierte Untersuchungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen zeigten darüberhinaus, daß die Kinetik insbesondere der lock-in Umwandlung durch das Auftreten interner Spannungen bei schnellen Temperaturänderungen beeinflusst wird - ein Effekt, der in den Computer-Simulationen nicht berücksichtigt wird. So kann ein Teil der kommensurablen Phase bis weit in den Temperaturbereich der inkommensurablen Phase hinein stabilisiert werden.

Beide Beispiele zeigen, daß zeitaufgelöste Nicht-Gleichgewichtsuntersuchungen interessante und neuartige Informationen über den Verlauf und den Mechanismus von Phasenumwandlungen liefern können. Die vorliegenden Untersuchungen stellen dabei nur den Anfang einer Forschungsrichtung dar, die sehr entwicklungsfähig ist. So kann man beispielsweise daran denken, durch Druck oder elektrische/magnetische Felder induzierte Nicht-Gleichgewichtszustände zu untersuchen. Möglicherweise sind diese äußeren Parameter zeitlich definierter zu verändern als die Temperatur. Die Kinetik von Domänenverteilungen oder die Einstellung von Ordnungszuständen ließe sich dabei auf mikroskopischer Ebene beobachten. Auch zeitabhängige Relaxationsprozesse in glasartigen Systemen oder die Kinetik von (reversiblen) Festkörperreaktionen könnten attraktive und erfolgversprechende Themen sein. Dabei sind es nicht nur strukturelle Eigenschaften, welche mit Hilfe der zeitaufgelösten Dreiachsenspektroskopie untersucht werden können. Auch die Änderung von dynamischen Eigenschaften, wie z.B. der Phononendispersion bei soft-mode Übergängen oder die Umbesetzung von Phononenzuständen, ließe sich in Echtzeit-Experimenten studieren.

In jedem Fall liefern aber Untersuchungen fernab vom Gleichgewicht wertvolle Informationen darüber, warum gerade ein bestimmter Zustand im Gleichgewicht realisiert wird; denn wenn man mikroskopische Eigenschaften eines Systems in instabilen Zuständen experimentell bestimmen und mit denjenigen im Gleichgewichtszustand vergleichen kann, kommt man der Antwort auf die Frage nach der treibenden Kraft einer Umwandlung oder dem Grund der Stabilität einer bestimmten Phase einen beträchtlichen Schritt näher.

10.0 Literatur

- [2.1] S.W. LOVESEY
Theory of Neutron Scattering Vol.1
Clarendon Press, Oxford 1984
- [2.2] E. BURKEL
erscheint in Physica B
- [3.1] G. ECKOLD, H. MITLACHER
UNIDAS-Benutzerhandbuch
JÜL-Spez-141, ISSN 0343-7639, Jülich 1982
- [4.1] G. ECKOLD
Nucl.Instr.&Meth. A289, 221 (1990)
- [4.2] F. EPAUD
Thesis, CUEFA, Grenoble 1984
- [5.1] J.W. CAHN, J.E. HILLIARD
J.Chem.Phys. 28, 258 (1958)
- [5.2] M. VOLMER, A. WEBER
Z.Phys.Chem. 119, 277 (1925)
- [5.3] R. BECKER, W. DÖRING
Ann.Phys. 24, 719 (1935)
- [5.4] J.W. CAHN
Acta Met. 9, 795 (1961)
- [5.5] I.M. LIFSHITZ, V.V. SLYOZOV
J.Phys.Chem.Solids 19, 35 (1961)
- [5.6] V. RAGHAVAN, M. COHEN
in: A. HANNAY (ed.), *Treatise on Solid State Chemistry* Vol.5
Plenum Press, New York 1975, p.67
- [5.7] W.A. JOHNSON, R.F. MEHL
Trans.AIME 135, 416 (1939)
- [5.8] M. AVRAMI
J.Chem.Phys. 7, 1103 (1939)
- [5.9] H.E. COOK
Acta Met. 18, 297 (1970)

- [5.10] J.S. LANGER
Ann.Phys. **65**, 53 (1971)
- [5.11] K. BINDER, D.W. HEERMANN in:
R. Pynn, A. Skjeltrop (eds.), *Scaling Phenomena in Disordered Systems*.
Plenum Press, New York (1985). p. 207
- [5.12] C. ROLAND, M. GRANT
Phys.Rev.B **39**, 11971 (1989)
- [5.13] S. KOMURA
Phase Transitions **12**, 3 (1988)
- [6.1] D. TRZECIOK
Dissertation, Göttingen 1976
- [6.2] D. TRZECIOK; J. NÖLTING
Z.Phys.Chem.(NF) **119**, 183 (1980)
- [6.3] C. SINISTRI, R. RICCARDI, C. MARGHERITIS, P. TITTARELLI
Z.Naturforsch. **27a**, 149 (1972)
- [6.4] E. DÄHNHARDT, J. NÖLTING
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **78**, 50 (1974)
- [6.5] T. TSUJI, K. FUEKI, T. MUKAIBO
Bull.Chem.Soc.Japan **42**, 2193 (1969)
- [6.6] W. PREIDEL, J. NÖLTING
Z.Phys.Chem.(NF) **125**, 195 (1981)
- [6.7] T. TSUJI, K. FUEKI, T. MUKAIBO, T. OHTA, T. WATANABE
J.Solid State Chem. **2**, 563 (1970)
- [6.8] M.S. WHITTINGHAM
Electrochimica Acta **20**, 575 (1975)
- [6.9] E. KOCH, C. WAGNER
Z.Phys.Chem. **B38**, 295 (1938)
- [6.10] J. TELTOW
Ann.Phys. **5**, 63 (1949)
- [6.11] P. MÜLLER
phys.stat.sol. **12**, 775 (1965), **21**, 693 (1967)
- [6.12] R.W. CHRISTY, A.W. LAWSON
J.Chem.Phys. **19**, 517 (1951)

- [6.13] W. JOST, P. KUBASCHEWSKI
Z.Phys.Chem.(NF) 60, 69 (1968)
- [6.14] M. ROULET, H. HUBER, C. JACCARD
phys.stat.sol.(a) 35, 97 (1976)
- [6.15] A. MAGISTRIS, A. SCHIRALDI, G. CHIODELLI
Z.Naturforsch. 29a, 1330 (1974)
- [6.16] R.J. FRIAUF
J.Physique 38, 1077 (1977)
- [6.17] J.K. ABOAGYE, R.J. FRIAUF
Phys.Rev B11, 1654 (1975)
- [6.18] W. BÜHRER
phys.stat.sol.(b) 68, 739 (1975)
- [6.19] G. ECKOLD, H.J. WEBER
unveröffentlicht
- [7.1] R. BLINC, A.P. LEVANYUK (eds.)
Incommensurate Phases in Dielectrics
Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol.14, North-Holland,
Amsterdam 1986)
- [7.2] H. MASHIYAMA
J.Phys.Soc.Japan 49, 2270 (1980)
- [7.3] G. MARION, R. ALMAIRAC, M. RIBET, U. STEIGENBERGER, C. VETTIER
J.Physique 45, 929 (1984)
- [7.4] K. PARLINSKI, F. DÉNOYER
J.Phys.C 18, 293 (1985)
- [7.5] W. SELKE
Phys.Rep. 170, 213 (1988)
- [7.6] T. JANSSEN, W.A. TJON
Phys.Rev.B 25, 2245 (1981)
- [7.7] J.J.M. SLOT, T. JANSSEN
Physica D 32, 27 (1988)
- [7.8] K. PARLINSKI, F. DÉNOYER, G. ECKOLD
Phys.Rev.B 43, 8411 (1991)
- [7.9] S. AUBRY in:
A.R. Bishop, T. Schneider (eds.): *Solitons and Condensed Matter Physics*
Springer, New York 1978, p.264

- [7.10] K. PARLINSKI
Comp.Phys.Rep. 8, 153 (1988)
- [7.11] K. PARLINSKI
Phys.Rev.B 35, 8680 (1987)
- [7.12] K. PARLINSKI
Phys.Rev.B 39, 12154 (1989)
- [7.13] K. PARLINSKI, F. DÉNOYER
Phys.Rev.B 41, 11428 (1990)
- [7.14] V. JANOVEC
Phys.Lett. 99, 384 (1983)
- [7.15] K. KAWASAKI
J.Phys.C 16, 6911 (1983)
- [7.16] K.K. FUNG, S. McKERNEM, J.W. STEEDS, J.A. WILSON
J.Phys.C 14, 5417 (1981)
- [7.17] C.N. CHEN, J.M. GIBSON, R.M. FLEMING
Phys.Rev.B 26, 184 (1982)
- [7.18] H. BESTGEN
Solid State Comm. 58, 197 (1986)
- [7.19] S. BARRE, H. MUTKA, R. ROUCAU
Phys.Rev.B 38, 9113 (1988)
- [7.20] M. RIBET, S. GITS-LEON, F. LEFAUCHEUX, M.C. ROBERT
Ferroelectrics 66, 259 (1986)
- [8.1] J.D. AXE, M. IIZUMI, G. SHIRANE in:
R. Blinc, A.P. Levanyuk (eds.): *Incommensurate Phases in Dielectrics 2*
North-Holland, Amsterdam 1986, p.1
- [8.2] K. GESI
Ferroelectrics 66, 269 (1986)
- [8.3] S. SAWADA, Y. SHIROISHI, A. YAMAMOTO, M. TAKASHIGE, M. MATSUO
J.Phys.Soc.Japan 44, 687 (1978)
- [8.4] K. GESI, M. IIZUMI
J.Phys.Soc.Japan 48, 337 (1980)
- [8.5] H. MASHIYAMA, S. TANISAKI
Phys.Lett. 76A, 347 (1980)

- [8.6] G. MARION
J.Physique 42, 469 (1981)
- [8.7] H. SHIMIZU, A. OGURI, N.ABE, N. YASUDA, S. FUJIMOTO, S. SAWADA, Y. SHIROISHI, M. TAKASHIGE
Solid State Comm. 29, 125 (1979)
- [8.8] H. SHIMIZU, N. KOKUBO, N. YASUDA, S. FUJIMOTO
J.Phys.Soc.Japan 49, 223 (1980)
- [8.9] S. YONEKAWA, H. MASHIYAMA, S. TANISAKI
J.Phys.Soc.Japan 55, 431 (1986)
- [8.10] J. KOBAYASHI, M. OZEKI, T. KIMURA, Y. TSUTSIMI, N. TSUKIJI, E. SHINBORI, N. NAKATSUGAWA
Ferroelectrics Lett. 8, 41 (1988)
- [8.11] H. KASATANI, H. MASHIYAMA, N. KOSHIJI
J.Phys.Soc.Japan 55, 4572 (1986)
- [8.12] M. BZIOUET, R. ALMAIRAC, P. St.-GRÉGOIRE
J.Phys. C 20, 2635 (1987)
- [8.13] T. JANSSEN
Ferroelectrics 66, 203 (1986)

11.0 Danksagung

Herrn Prof.Dr.Th.Hahn danke ich herzlich dafür, daß er mir Gelegenheit zu der vorliegenden Arbeit gegeben und sie stets mit wohlwollendem Interesse begleitet hat. Viele intensive Diskussionen haben mir sehr geholfen, einige Probleme klarer und präziser zu erkennen und zu formulieren.

Herrn Prof.Dr.K.Parlinski, Universität Krakau (Polen), bin ich für zahlreiche Gespräche und für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der modulierten Strukturen sehr zu Dank verpflichtet. Durch ihn habe ich wesentliche Aspekte der theoretischen Modellvorstellungen und der Computer-Simulationen besser verstehen gelernt.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr.D.Trzeciok, Universität Göttingen, der mir wertvolle Hinweise zur Behandlung der Entmischungskinetik gegeben hat.

Die vielen Experimente, auf denen die vorliegende Arbeit beruht, wären sicher nicht so erfolgreich verlaufen, ohne die technische Unterstützung von Herrn Dipl.Ing.J.Baldauf und Herrn Dipl.Ing.H.Mitlacher. Dafür gebührt beiden ein herzliches Dankeschön.

Danken möchte ich ferner dem Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, insbesondere dem Teilinstitut für Neutronenstreuung und seinem Direktor, Herrn Prof.Dr.T.Springer, für die freundliche Aufnahme und hilfreiche Unterstützung, sowie für die Möglichkeit, die Großrechenanlage und die sonstige Infrastruktur der KFA zu nutzen.

Finanziert wurde das dieser Arbeit zugrundeliegende Forschungsvorhaben vom Bundesminister für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03-HA2AAC. Auch dafür möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch meiner Familie, die diese Arbeit mit viel Verständnis begleitet hat, auch wenn dabei die Freizeit oft zu kurz gekommen ist.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

JUL-2675
September 1992
ISSN 0366-0885