

**Untersuchungen von Relaxationsvorgängen in
Ionenkristallen mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugung**

**Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover**

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Roderich Röttger

geboren am 7. Juli 1970 in Laatzen

Hannover 2000

Referent: Prof. Dr. H. Schmalzried

Korreferent: Prof. Dr. J. Janek

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 2000

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juni 1995 bis April 2000 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Schmalzried angefertigt.

Ich möchte Herrn Prof. Schmalzried herzlich für die interessante Themenstellung und seine stete Bereitschaft zu anspornenden und wissenschaftlich tiefgehenden Diskussionen danken.

Herrn Prof. Janek danke ich für die Übernahme des Korreferats und dafür, daß er für wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Fragen immer ein offenes Ohr hatte.

Darüber hinaus gilt mein Dank allen Mitarbeitern und Angestellten des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, besonders Frau Majoni für die unzähligen praktischen Hilfen sowie Herrn Düngefeld und Herrn Buchwald, die zu vielen technischen Realisierungen maßgeblich beitrugen.

Herrn Dr. Götz Langer, Frau Sybille Smolin und Herrn Marco Günter möchte ich für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und für die angenehme Zusammenarbeit danken.

Meinen Eltern und meiner Großmutter danke ich für ihre großzügige Unterstützung während des gesamten Studiums und dem Fonds der Chemischen Industrie für das mir gewährte Doktorandenstipendium.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Kinetik von chemischen Relaxationsvorgängen in homogenen ionischen Festkörpern wurden Temperatursprung-Experimente am Spinell NiAl_2O_4 durchgeführt. Die Kationenverteilung dieses partiell inversen Spinells hängt von der Temperatur ab. Nach dem Homogenisieren der Pulverproben bei T_1 (1100 – 1450 °C) und schnellem Abschrecken wurde bei T_2 (ca. 700 – 750 °C) die Änderung der Gitterkonstante des Spinells mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugung *in situ* gemessen. Die Zeitabhängigkeit entspricht formal einem integrierten Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung. Während der Relaxation traten Änderungen der Halbwertsbreiten der Beugungslinien auf, die durch elastische Spannungen bedingt sind und deren zeitlicher Verlauf stark von T_1 abhängt.

Am heterogenen kationenleitenden System $\text{KBr} - \text{AgBr}$ wurden bei angelegtem elektrischen Feld mit kontaktierten Elektroden ebenfalls Beugungs-Experimente durchgeführt, um die Produktion von Defekten an den bewegten Phasengrenzen anhand von Änderungen der Linienprofile nachzuweisen. Durch eine geeignete Präparation aus der Schmelze konnten dafür Proben mit einer Verteilung der Kristallitgrößen von AgBr (10 mol%) und KBr von der Größenordnung 1 μm bzw. 10 μm hergestellt werden. Es wurde eine Methode entwickelt, um *in-situ*-Röntgenbeugungs-Messungen an einer elektrochemischen Festkörperkette bei erhöhten Temperaturen durchführen zu können. In einem Experiment konnte bei 275 °C (knapp unterhalb der eutektischen Temperatur) eine deutliche symmetrische Linienverbreiterung der Reflexe beider Phasen unter Stromfluß beobachtet werden. Aus der Halbwertsbreitenänderung wurde eine Dichte von Versetzungen von größenordnungsmäßig 10^{10} cm^{-2} abgeschätzt, die vermutlich durch die an den bewegten semikohärenten Phasengrenzen stattfindenden Relaxationsvorgänge entstanden sind.

In einer theoretischen Betrachtung wurde eine elektrisch getriebene semikohärente Phasengrenze zwischen zwei Schottky-fehlgeordneten Phasen behandelt. Für den Fall der stationären Bewegung wurden die Bilanz- und Flußgleichungen für die Anionenleerstellen und Kationenleerstellen gelöst, mit denen sich der Driftfluß sowie das Klettern der strukturell bedingten Grenzflächenversetzungen beschreiben lassen. Die "bulk"-Phasen wurden als frei von höherdimensionalen Defekten und elastischen Spannungen angenommen. Aus der Lösung wurde eine Art "Überspannung für die Strukturrelaxation" berechnet, die von drei Parametern abhängt.

Schlagerworte: Festkörperkinetik / Chemische Relaxation / Röntgenbeugung

Abstract

In order to study the kinetics of chemical relaxation processes in homogeneous ionic solids, temperature jump experiments were carried out on the spinel NiAl_2O_4 . The cation distribution of this partially inverse spinel is temperature-dependent. After homogenizing the powder samples at T_1 (1100 - 1450 °C) and rapid quench, the lattice parameter variation of the spinel at T_2 (ca. 700 - 750 °C) was measured by means of high-temperature X-ray diffraction. The rate equation is formally equivalent to an integrated third-order rate law. Changes of the diffraction line widths occurred during the relaxation which are due to elastic stresses, and their time evolution strongly depends on T_1 .

The heterogeneous cation-conducting system KBr - AgBr was studied through diffraction experiments in an electric field with attached electrodes in order to prove the production of defects by the moving phase boundaries by means of variations of the line profiles. Samples with grain sizes of AgBr (10 mole %) and KBr of the order of 1 μm and 10 μm , respectively, were prepared from the melt. A method was developed which allows to perform *in-situ* X-ray diffraction measurements on a solid state electrochemical cell at elevated temperatures. During an experiment at 275 °C (slightly below the eutectic temperature) a distinct symmetric line broadening of the reflections of both phases was observed under electric load. From the change of the line widths (FWHM) a dislocation density of the order of 10^{10} cm^{-2} was estimated. These dislocations have probably been produced by relaxation processes at the moving semicoherent boundaries.

In addition, an electrically driven semicoherent boundary between two Schottky-disordered phases was treated theoretically. For the special case of a stationary movement, the mass conservation and flux equations of anion and cation vacancies were solved which describe the drift flux and also the climb motion of the structural misfit dislocations. The adjacent bulk phases were assumed to be free of vacancy sources/ sinks and elastic stresses. From the solution of the equations a special kind of "structural relaxation overvoltage" was calculated.

Key Words: Solid State Kinetics / Chemical Relaxation / X-Ray Diffraction

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Fehlstellenrelaxation in homogenen Kristallen	5
2.1 Vorbemerkungen zu Reaktionen zwischen Punktdefekten in Kristallen	5
2.1.1 "unäre" Systeme (Elementkristalle)	5
2.1.2 binäre Systeme	6
2.1.3 ternäre Systeme	7
2.2 Kinetik homogener Reaktionen zwischen Punktdefekten	8
2.2.1 Frenkel-Relaxation	8
2.2.2 Kinetik der Kationenumverteilung in Spinellen	9
2.3 Landau-Ginzburg-Ansatz	13
3. Experimente zur Kinetik der Kationenumverteilung in NiAl₂O₄	16
3.1 Kationenverteilung in Spinellen	16
3.1.1 Zustandsdiagramm von NiAl ₂ O ₄	17
3.1.2 Thermodynamik der Kationenverteilung	18
3.2 Experimentelles	20
3.2.1 Probenpräparation	20
3.2.2 <i>in-situ</i> -Röntgenbeugungs-Messungen	20
3.2.3 Bestimmung der Gitterkonstanten und Halbwertsbreiten & der Temperatur	23
3.3 Ergebnisse	24
3.3.1 Ergebnisse für die Relaxation der Gitterkonstante	24
3.3.2 Ergebnisse für die Röntgenreflex-Linienbreiten	28
3.4 Diskussion	32
3.4.1 Relaxation anhand der Gitterkonstanten-Änderung	32
3.4.2 Änderung der Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe	37
4. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an ruhenden Phasengrenzen	41
4.1 Vorbemerkungen	41
4.2 Das Relaxationsmodell und seine Anwendung auf Frenkel-Fehlordnung	42
4.3 Anwendung des Relaxationsmodells auf Schottky-Relaxation	43
4.4 Zweiphasensysteme mit verschiedenem Fehlordnungstyp	46

5. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen	49
5.1 Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen	49
5.2 Bewegte semikohärente Phasengrenzen	50
5.3 Die "Beweglichkeit" der semikohärenten Phasengrenze	62
6. Experimente am System KBr - AgBr im elektrischen Feld	64
6.1 Das System KBr – AgBr	64
6.1.1 Phasendiagramm und kristallographische Eigenschaften	64
6.1.2 elektrische Leitfähigkeit und Ladungstransport	65
6.2 Experimentelles	66
6.2.1 Probenpräparation und Charakterisierung	66
6.2.2 Kalibrierung der Heizkammertemperatur	72
6.2.3 Probenherstellung für die XRD-Messungen	73
6.2.4 Aufbau und Präparation der elektrochemischen Zelle	74
6.2.5 Durchführung der Messungen	77
6.3 Ergebnisse	78
6.3.1 Widerstand der Proben	78
6.3.2 Nebenreaktionen	80
6.3.3 Ergebnisse der Röntgenbeugung ohne angelegtes elektrisches Feld	84
6.3.4 Ergebnisse der Röntgenbeugung mit angelegtem elektrischem Feld	87
6.4 Diskussion	91
Anhang	100
Anhang A: Näherungsrechnungen zu Kapitel 3.4 (Diskussion "NiAl ₂ O ₄ ")	100
A.1 Abschätzung der Gitterkonstantenänderung durch Domänenwachstum	100
A.2 Abschätzung von Gitterverzerrungen und Versetzungsdichten	101
Anhang B: <i>in-situ</i> -Messung an "nicht-stöchiometrischem" NiAl ₂ O ₄	104
Anhang C: Landau-Ginzburg-Ansatz für die Kinetik der Gitterkonstantenänderung	105
Anhang D: Interdiffusion im System AgBr – AgI	110
Anhang E: berechnete "Überspannungen" nach dem Modell in Kap. 5.2	114
Liste der verwendeten Chemikalien	116
Verzeichnis der Symbole für physikalische Größen	117
Literaturverzeichnis	120

1. Einleitung

Relaxationsvorgänge sind allgemein Prozesse, die in einem System ablaufen, wenn es auf eine Änderung von außen vorgegebener Parameter reagiert. Unter "chemischer Relaxation" versteht man die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustands nach einer sprunghaften Änderung von chemischen Potentialen, z.B. als Folge eines Temperatursprungs. Aus der Relaxationszeit - der Zeit, mit der diese Gleichgewichtseinstellung nach einem Sprung der Intensivvariablen erfolgt, - können Informationen über die Dynamik bzw. Kinetik des Systems gewonnen werden.

Chemische Reaktionen innerhalb von homogenen kristallinen Festkörpern sind Reaktionen zwischen regulären und irregulären Strukturelementen (SE). Da die Konzentrationen der irregulären SE oder Punktdefekte viele wichtige physikalische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit von Ionenkristallen oder z.B. magnetische Eigenschaften von Ferriten stark beeinflussen, ist die Kenntnis der Kinetik der SE-Relaxation beispielsweise während des Abkühlvorgangs nach der Herstellung auch von großem materialwissenschaftlichen Interesse.

Wie im folgenden ausgeführt wird, können Relaxationsvorgänge in homogenen Phasen oder auch in heterogenen Systemen stattfinden. Die elementaren Prozesse sind grundsätzlich die gleichen, wobei im letzteren Fall eine zusätzliche Kopplung mit (langreichweitigen) Transportvorgängen auftritt. Für die experimentellen Untersuchungen von Relaxationsvorgängen wurden zwei Systeme gewählt, die dafür besonders geeignet erschienen, nämlich ein Spinell wegen der sehr starken und daher gut meßbaren Fehlordnung sowie ein ionenleitendes Zweiphasensystem wegen der Möglichkeit, die treibende Kraft über die von außen angelegte Spannung zu kontrollieren.

In Kap. 2 wird zunächst die seit langem bekannte formale kinetische Beschreibung der Relaxation nach einem *zeitlichen* Sprung z.B. der Temperatur am einfachsten Beispiel der Frenkel-Reaktion vorgestellt. Bei der Kationenumlagerung in Spinellen (wie z.B. NiAl_2O_4) handelt es sich oberflächlich betrachtet in Analogie zur Frenkel-Reaktion um einen Prozeß, an dem zwei Spezies (hier Ni^{2+} und Al^{3+}) in zwei Untergittern (mit tetraedrischer und oktaedrischer Koordination) beteiligt sind. Dies ist jedoch nicht richtig. Bisherige Untersuchungen zur Kinetik der Kationenumverteilung haben zum einen gezeigt, daß zahlreiche Strukturelemente in verschiedenen Zwischenschritten beteiligt sind [Bec95]. Andererseits ist hier nicht die bei der Frenkel-Reaktion erfüllte Voraussetzung gegeben, daß die (unabhängig vom Mechanismus an der

Bruttoreaktion beteiligten) reagierenden Spezies ideal verdünnt vorliegen. Wegen des geringen energetischen Unterschiedes der beiden Kationenuntergitter ist die Fehlordnung sehr stark. Es können daher ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den SE auftreten, wie Paarwechselwirkungen innerhalb eines Untergitters, die z.B. die Bildung von Clustern zur Folge haben. Auf "mesoskopischen" Längenskalen unterschiedliche Kationenverteilungen können zu starken elastischen Wechselwirkungen führen, die wiederum die lokalen chemischen Gleichgewichte beeinflussen.

Ziel der Experimente in Kap. 3 war es, angesichts der widersprüchlichen Resultate aus verschiedenen Arbeiten zur Kationenumlagerung in NiAl_2O_4 nun durch detaillierte *in-situ*-Röntgenbeugungs-Untersuchungen weitere zweifelsfreie, reproduzierbare Ergebnisse zur Kinetik der Reaktion zu erhalten, da durch die Hochtemperatur-Messungen das Problem des "Einfrierens" von Punktdefekten mit möglicherweise kurzen Relaxationszeiten ausgeräumt wird. Zusätzlich zu der mit sehr hoher Präzision als Funktion der Zeit bestimmbaren Gitterkonstante liefert die Röntgenbeugung außerdem anhand der Linienprofile halbquantitative Aussagen über elastische Spannungen oder lokal inhomogene SE-Konzentrationsverteilungen. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kap. 3.4 vor dem Hintergrund all dieser Überlegungen diskutiert.

Anstelle eines zeitlichen Sprungs in (mehr oder weniger) homogenen Systemen können sich Intensivvariablen auch *örtlich* sprunghaft ändern, z.B. wenn das System aus zwei Phasen mit mindestens einer gemeinsamen Komponente besteht. Deren (elektro-)chemisches Potential kann an der Phasengrenze auf beiden Seiten verschieden sein, auch wenn die Komponente beweglich ist, falls das System durch ein von außen angelegtes thermodynamisches Feld in einem Nichtgleichgewichts-Zustand gehalten wird. Die Gibbs-Energie (oder z.B. eine elektrische Potentialdifferenz) wird durch den Transport der beweglichen Komponente innerhalb einer oder beider Phasen oder auch an der Phasengrenze dissipiert, was im letzten Fall gleichbedeutend mit dem erwähnten Potentialsprung an der Phasengrenze ist. Für die am Transport beteiligten Strukturelemente (SE) bedeutet dies, daß sie in der Nähe der Phasengrenze relaxieren müssen. Die Relaxationsgeschwindigkeit dieser SE beeinflußt (bei vernachlässigbarem Transportwiderstand im "bulk") die Geschwindigkeit, mit der an der Phasengrenze die Gibbs-Energie dissipiert wird, bzw. den Fluß über die Phasengrenze. Dieser wiederum wird dann die Geschwindigkeit einer eventuellen heterogenen Festkörperreaktion bestimmen.

Diese SE-Relaxationsvorgänge an *ruhenden* Phasengrenzen werden in Kap. 4 kurz vorgestellt. Im Falle einer elektrischen treibenden Kraft führen sie zur sog. "Relaxationsüberspannung"

[Schm92], die für Frenkel-fehlgeordnete Systeme bereits ausführlich diskutiert wurde [Wysk95]. In der vorliegenden Arbeit werden die Erkenntnisse qualitativ auf Schottky-fehlgeordnete Systeme und auf Zweiphasensysteme mit verschiedenem Fehlordnungstyp erweitert. Hierbei kommt hinzu, daß andere höherdimensionale Defekte außer der Phasengrenze selbst die Kinetik entscheidend mitbestimmen. Diese Defekte spielen ebenso wie der Transport und die Reaktionen von Anionenleerstellen auch in den folgenden Kapiteln eine entscheidende Rolle.

In den Kapiteln 5 und 6 werden Relaxationsvorgänge an *bewegten* Phasengrenzen behandelt. Zunächst wird einleitend der Begriff der "Strukturrelaxation" erklärt, die nur an bewegten Phasengrenzen auftritt und wie die "SE-Relaxation" ebenfalls zu der an der Phasengrenze dissipierten Gibbs-Energie beitragen kann [Schm95]. In Kap. 5.2 wird dann ein vereinfachtes Modell eines ionischen Zweiphasensystems AY/BY mit einer elektrisch getriebenen semikohärenten Phasengrenze entwickelt. Unter den Voraussetzungen stationärer Lösungen im bewegten Koordinatensystem und von Leerstellenquellen/-senken freier "bulk"-Phasen lassen sich im Falle von reiner Schottky-Fehlordnung die Bilanz- und Flußgleichungen für die Kationen- und Anionenleerstellen analytisch lösen. Daraus wird eine bisher noch nicht definierte Art von Überspannung berechnet, die ihre Ursache in der Kletterbewegung der strukturell bedingten Grenzflächenversetzungen hat. Es handelt sich somit um eine spezielle Art einer "Überspannung für Strukturrelaxation".

Ziel der in Kap. 6 vorgestellten Experimente war es, durch Anlegen einer hohen elektrischen Spannung an ein kationenleitendes Zweiphasensystem die Phasengrenzen schnell zu bewegen. Wenn eine semikohärente Phasengrenze schnell genug getrieben wird, sollten an ihr Punktdefekte und höherdimensionale Defekte, insbesondere Versetzungen produziert werden. Letztere können mittels Röntgenbeugung wegen der von ihnen ausgehenden elastischen Verzerrungen durch eine Verbreiterung der Röntgenlinien nachgewiesen werden. Gerade für diese Fragestellung ist das *in-situ*-Messen bei den Reaktionsbedingungen unerlässlich, da jede Temperaturänderung besonders in Mehrphasensystemen zu Veränderungen der Versetzungsstruktur und somit zu Artefakten führen kann.

Für diese Experimente mußte in dem Zweiphasen-Material eine möglichst hohe "spezifische Grenzfläche" erzeugt werden, da die Röntgenbeugung integral über die gesamte Probe mittelt, also ungestörte Bereiche und Bereiche, in denen Relaxationsvorgänge stattfinden, zur gemessenen Intensität beitragen. Zu diesem Zweck wurde ein Präparationsverfahren entwickelt, um AgBr-Einschlüsse möglichst feinverteilt in einer KBr-Matrix zu erzeugen. Wegen der viel grö-

Bei hoher elektrischer Leitfähigkeit von AgBr sollten sich die Feldlinien in der Nähe der Einschlüsse verdichten, so daß eine hohe treibende Kraft auf die Phasengrenzen ausgeübt wird.

Um in einer Hochtemperaturkammer einen Strom durch die Probe mit kontaktierten Elektroden zu ziehen und gleichzeitig Röntgenbeugungs-Messungen durchführen zu können, wurde ein spezieller waagerechter Aufbau einer miniaturisierten elektrochemischen Zelle entwickelt, wobei in der Festkörperchemischen Kette ein flüssiger "Hilfselektrolyt" eingesetzt wurde. Spektroskopische *in-situ*-Untersuchungen an Festkörpern in Kombination mit elektrochemischen Methoden sind bisher rar [Lang98],¹⁾ und entsprechende Beugungsmessungen wurden meines Wissens hier erstmals durchgeführt.

In der Diskussion in Kap. 6.4 werden die Unterschiede zwischen dem Modell von Kap. 5 und der realen experimentellen Situation erörtert. Es wird diskutiert, warum und wie bei hinreichender Geschwindigkeit der Phasengrenzen höherdimensionale Defekte (neben Punktdefekten) durch Relaxationsvorgänge *produziert* werden und damit im Unterschied zu Kap. 5 die Konzentrationen bzw. Dichten von Defekten nicht stationär sind.

¹⁾ abgesehen von der "Impedanz-Spektroskopie", die keine spektroskopische Methode im eigentlichen Sinne ist

2. Fehlstellenrelaxation in homogenen Kristallen

2.1 Vorbemerkungen zu Reaktionen zwischen Punktdefekten in Kristallen

Transportprozesse in kristallinen Festkörpern, also z.B. (diffusive) Ausgleichsvorgänge in heterogenen Nichtgleichgewichtssystemen oder (Ionen-) Transport bei angelegtem äußeren (z.B. elektrischen) Feld sind an das Vorhandensein und die Mobilität von Fehlstellen gebunden. Die Gleichgewichts-Konzentration c_j der Defekte j ist bei gegebenen intensiven Zustandsvariablen Temperatur T , Druck P (bzw. Spannungstensor σ_i bei nicht-hydrostatischen elastischen Spannungszuständen) sowie den unabhängigen chemischen Potentialen μ_k (bzw. Molenbrüchen N_k) eindeutig definiert.

Nach einem (zeitlichem) Sprung $\Delta\phi(t)$ einer Intensivvariablen (ΔT , ΔP , $\Delta\sigma_i$, $\Delta\mu_k$...) stellt sich für jede Fehlstellenart eine neue Gleichgewichtskonzentration c_j ein, hinreichende Beweglichkeit der Defekte vorausgesetzt. Diesen Vorgang nennt man chemische Relaxation. Die wichtigsten Arten von Reaktionen zwischen Punktdefekten in einfachen Systemen (Elementkristalle, binäre und ternäre Ionenkristalle) werden im folgenden kurz vorgestellt. Die *Kinetik* der Relaxationsvorgänge wird im nächsten Abschnitt 2.2 an zwei Modellsystemen diskutiert.

In diesem Kapitel werden nur Relaxationsprozesse in einphasigen und, makroskopisch gesehen, "homogenen" kristallinen Systemen betrachtet. (Reale Kristalle können streng genommen nicht homogen sein, weil die immer vorhanden Versetzungen und äußeren Oberflächen - bei denen es sich um Nichtgleichgewichts-Defekte handelt - inhomogene elastische Spannungsfelder erzeugen.) Bei den Sprüngen der Intensivvariablen $\Delta\phi(t)$ wird vorausgesetzt, daß diese innerhalb des Existenzbereiches der Phase stattfinden.

2.1.1 "unäre" Systeme (Elementkristalle)

In dicht gepackten Metallen kommen i.a. als intrinsische Punktdefekte nur Leerstellen V_M in Frage, da die Bildung von Zwischengitteratomen energetisch wesentlich aufwendiger ist (Fremdatome sollen hier ausgeschlossen werden). Nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP , $\Delta\sigma_i$) findet die folgende Reaktion statt (bei Temperaturerniedrigung v.l.n.r.):



(Hier und im folgenden bezieht sich der rechte untere Index auf ein Untergitter)

Die Zahl der Gitterplätze bleibt dabei nicht erhalten (wird nicht konserviert); an (kletternden) Versetzungen oder an Oberflächen verschwinden (bzw. entstehen neue) Gitterplätze (" $M_{(\text{Surface, Dislocation})}$ "). Die genannten höherdimensionalen Defekte sind daher Senken (bzw. Quellen) für

Leerstellen. Die Kinetik der Reaktion (2-1) hängt daher neben der Leerstellenbeweglichkeit auch von der Dichte der Senken bzw. Quellen ab. Die Relaxationszeit liegt typischerweise in der Größenordnung von 1 s und darunter.¹⁾

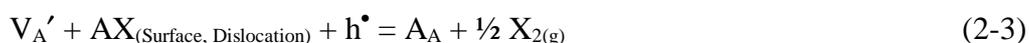
2.1.2 binäre Systeme

In binären Ionenkristallen ist häufig eines der beiden regulären Untergitter relativ frei von Punktdefekten (z.B. das Anionenuntergitter X) wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Defektkonzentrationen von den Bildungsenthalpien. In Systemen mit sog. Frenkel-Fehlordnung kommt es nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP , $\Delta \sigma_i$) zu folgender Reaktion:



Die Konzentration der Majoritätsdefekte (Leerstellen im regulären Kationenuntergitter und Kationen im Zwischengitter) ist praktisch unabhängig vom Komponentenpotential $\mu(X_2)$. Die Gitterplätze werden hierbei konserviert. Oberflächen bzw. Versetzungen oder die Gasphase sind an der Reaktion nicht beteiligt, es liegen nur "intrinsische" Defekte vor. Es handelt sich daher um einen Modellfall einer Homogenreaktion in Kristallen, deren formal-kinetische Beschreibung einer Reaktion in Lösung entspricht (Abschnitt 2.2).

Als weitere Defektreaktion in binären Kristallen mit einem bezüglich Punktfehlstellen perfekten Untergitter kommt die Abgabe (bzw. der Einbau) einer Komponente (z.B. Nichtmetall X_2) an die bzw. aus der Gasphase in Betracht (unter partieller Reduktion bzw. Oxidation der Metallkomponente). Nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP , $\Delta \sigma_i$), aber auch nach einem Sprung des Komponentenpotentials $\Delta \mu(X_2)$ kommt es dann zur Relaxation entsprechend folgender Gleichung:



Wie bei der Reaktion (2-1) werden auch hier die Gitterplätze nicht konserviert, und die Kinetik wird durch die Dichte von Senken bzw. Quellen bestimmt.

Als weiterer wichtiger Fehlordnungstyp in binären Kristallen ist die Schottky-Fehlordnung zu nennen, bei der Punktdefekte in beiden regulären Untergittern auftreten. Die Relaxation nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP , $\Delta \sigma_i$) findet wie folgt statt:



Auch hier werden die Gitterplätze nicht konserviert. Die Konzentration der Majoritätsdefekte hängt hier (wie bei der Frenkel-Fehlordnung) nicht von $\mu(X_2)$ ab.

2.1.3 ternäre Systeme

Es kann wieder eine Klassifizierung danach getroffen werden, ob Fehlordnung in einem oder mehreren regulären Untergittern auftritt und ob die Majoritätsfehlordnung durch $\mu(X_2)$ beeinflusst wird. Außerdem muß ein weiteres Komponentenpotential als unabhängige Zustandsvariable festgelegt werden. Hier sollen nur Ionenkristalle mit zwei Kationensorten (A und B) und einem Anion betrachtet werden. Somit kann als vierte unabhängige Variable zweckmäßigerweise z.B. $N_A/(N_A+N_B)$ definiert werden, die bei den hier besprochenen Relaxationsvorgängen konstant bleibt.

Die Reaktionen (2-3) und (2-4), an denen X_2 als Komponente bzw. Leerstellen im regulären Anionenuntergitter beteiligt sind, sind genauso auch im ternären System möglich. Falls der ternäre Ionenkristall zwei verschiedene reguläre Kationenuntergitter besitzt (s.u.), kann es jedoch zusätzlich zu einer Verteilung der Kationenleerstellen auf diese Untergitter kommen (d.h. es gibt verschiedene Spezies V_A' , V_B'). Während der Relaxation kann es dann prinzipiell zu einer Kopplung kommen z.B. von Reaktion (2-3) und einer überlagerten Reaktion:



Im folgenden sollen nur noch Reaktionen zwischen Kationen bzw. Leerstellen in den Kationenuntergittern betrachtet werden. In ternären Ionenkristallen mit *einem* regulären Kationenuntergitter, d.h. feste Lösungen $(A,B)X$, kann zusätzlich zu den bereits genannten Defektreaktionen nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP , $\Delta\sigma_i$) während der Relaxation eine Änderung der Nahordnung im regulären Kationenuntergitter stattfinden. Dabei werden A- bzw. B-Kationen auf den nächsten im Kationenuntergitter vorhandenen Nachbarplätzen bevorzugt entweder von gleichen Kationen umgeben (Entmischungstendenz) oder von denen der anderen Metallkomponente (Ordnungstendenz). Solange die Symmetrie des Gitters erhalten bleibt (d.h. oberhalb eines eventuellen Phasenübergangs zweiter Ordnung) und damit nur eine Sorte äquivalenter Plätze im regulären Kationenuntergitter existiert, resultiert dadurch keine Änderung der Konzentrationen von Strukturelementen, statt dessen wird die Relaxation durch die Änderung von Paarkorrelationskoeffizienten beschrieben, die im Gleichgewicht ebenfalls Funktionen der unabhängigen Zustandsvariablen sind.

In ternären Ionenkristallen (allerdings auch in einigen binären wie Fe_3O_4) können aber auch zwei verschiedene reguläre Kationenuntergitter vorliegen wie z.B. in Spinellen AB_2O_4 , in denen es je ein reguläres Kationenuntergitter mit tetraedrischer (T) bzw. oktaedrischer (O) Koordination gibt (s. Kapitel 3.1). Nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP , $\Delta\sigma_i$) kann es zu einem Austausch der Kationen gemäß folgender Bruttoreaktion kommen:²⁾



Formal betrachtet liegt hier eine Analogie zur Frenkel-Reaktion (2-2) vor, da hier ebenfalls zwei Spezies (V wird formal durch B ersetzt) in zwei Untergittern beteiligt sind. Es handelt sich somit bei Gl. (2-6) um einen weiteren Modellfall einer "intrinsischen" Defektreaktion in Kristallen.

Da der Betrag der Reaktionsenthalpie für den Kationenaustausch (2-6) z.B. in NiAl_2O_4 (etwa 10 kJ/mol, s. Kapitel 3.1) relativ klein ist, überwiegt die Fehlordnung durch die Kationenumverteilung die Konzentrationen anderer Punktdefekte (z.B. Leerstellen) bei weitem.³⁾ Es gibt jedoch Evidenz dafür (s. Abschnitt 2.2.2), daß die Kationenumverteilung (2-6) über mehrere Zwischenschritte (Elementarreaktionen) abläuft, an denen Leerstellen V_O bzw. V_T (oder Kationen auf Zwischengitterplätzen A_i bzw. B_i , wobei es prinzipiell 3 kristallographisch nicht-äquivalente Zwischengitter i gibt) beteiligt sind. Da deren Konzentrationen ebenso wie der Inversionsgrad Funktionen der unabhängigen Zustandsvariablen sind, sind die Konzentrationen der Defekte V_O etc. nach einem Temperatursprung ΔT (bzw. ΔP etc.) zeitlich nicht konstant. Denkbar ist daher, daß die Kinetik der (über Zwischenschritte verlaufenden) Reaktion (2-6) durch andere, weiter oben diskutierte Defektreaktionen beeinflusst wird.

Ergänzend sei hier erwähnt, daß die für den Fall eines ternären Ionenkristalls mit *einem* regulären Kationenuntergitter genannten Nahordnungsvorgänge auch in einem oder in beiden Kationenuntergittern z.B. in Spinellen denkbar sind. Durch eine mögliche Wechselwirkung mit der Kationenumbesetzung zwischen den beiden Untergittern würden die Relaxationsprozesse erheblich komplizierter, als es die einfache Modellreaktion (2-6) ausdrückt.

2.2 Kinetik homogener Reaktionen zwischen Punktdefekten

Im vorigen Abschnitt 2.1 wurden als Modellbeispiele für Homogenreaktionen in Festkörpern die Frenkel-Reaktion (z.B. in den Silberhalogeniden AgCl, AgBr) und die Kationenumbesetzung in Spinellen erwähnt. Für den einfacheren ersten Fall wird hier die Berechnung der Relaxationszeit aufgezeigt, danach die theoretischen Grundlagen der Kinetik des Kationenaustausches in Spinellen nach dem derzeitigen Kenntnisstand.

2.2.1 Frenkel-Relaxation

Nach einer sprunghaften Temperaturniedrigung in Frenkel-fehlgeordneten Kristallen AX kommt es zu der durch Gl. (2-2) beschriebenen Reaktion unter Annihilation (Rekombination) eines "Frenkelpaars":



Das Zeitgesetz dieser bimolekularen Reaktion mit Rückreaktion ist gegeben durch [Schm81]:

$$\frac{d[A_i^\bullet]}{dt} = \frac{d[V_A']}{dt} = \frac{dc}{dt} = -k_1[A_i^\bullet][V_A'] + k_{-1} = -k_1 c^2 + k_{-1} \quad (2-8)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß keine weiteren Defekte (Fremdatome, Leerstellen im Anionenuntergitter) vorliegen. Bei geringer Fehlordnung ist die Konzentration der regulären Strukturelemente auf der rechten Seite von Gl. (2-7) praktisch konstant, deshalb können deren Konzentrationen in k_{-1} einbezogen werden.

Die Variable c kann ausgedrückt werden als Summe der Gleichgewichtskonzentration der Frenkeldefekte c_{eq} und der Abweichung vom Gleichgewicht δ . Außerdem sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten über die Gleichgewichtskonstante für die Frenkel-Reaktion K_F verknüpft ($K_F = k_{-1}/k_1$, denn die "Produkte" in K_F stehen auf der *linken* Seite von Gl. (2-7)). Damit folgt aus Gl. (2-8):

$$\frac{d\delta}{dt} = -k_1(c_{eq} + \delta)^2 + k_1 K_F \quad (2-9)$$

Durch Ausmultiplizieren und nach Linearisierung ($\delta^2 \ll \delta c_{eq}$), d.h. für *kleine* Störungen des Gleichgewichts, und unter Berücksichtigung von $K_F = c_{eq}^2$ erhält man:

$$\frac{d\delta}{dt} = -2k_1 \sqrt{K_F} \delta \quad (2-10)$$

Man erhält als Lösung (Randbedingung $\delta(t=0) = \delta_0$) eine einfache Exponentialfunktion:

$$\delta = \delta_0 e^{-t/\tau} = \delta_0 e^{-kt} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{1}{2k_1 \sqrt{K_F}} = \frac{1}{k} \quad (2-11)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 (und damit auch die Relaxationszeit τ bzw. k) kann nach der Theorie der diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen berechnet werden:

$$k_1 = 4\pi (D_V + D_i) d N_0 \quad (2-12)$$

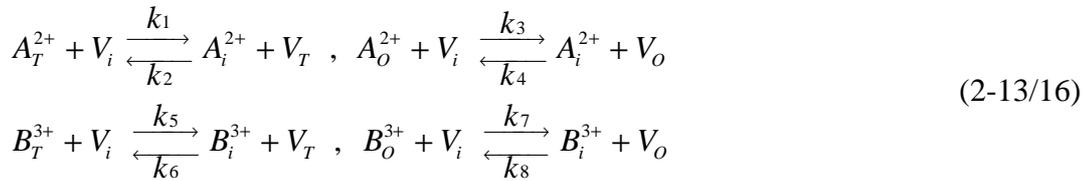
(D_V bzw. D_i sind die Diffusionskoeffizienten der Leerstellen bzw. Zwischengitterionen, d deren Abstand vor dem Rekombinationsschritt). Für geladene Defekte gilt dies jedoch nur, solange die thermische Energie die elektrostatische Anziehung überwiegt, d.h. für kleine Defektkonzentrationen.

2.2.2 Kinetik der Kationenumverteilung in Spinellen

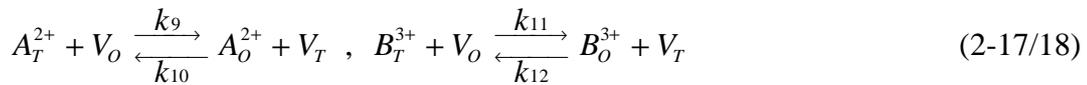
Im Unterschied zur Frenkel Fehlordnung, in der zwei Spezies (A und V) auf zwei Untergittern (A und i) involviert sind (Gl. (2-7)), wobei die Konzentration von zwei der insgesamt vier

Strukturelemente als konstant angenommen werden konnte, erfordert die Beschreibung der Kationenumverteilung in Spinellen im allgemeinen drei Spezies (A, B und V) in drei Untergittern (T, O und i; der Einfachheit halber wird nur ein einziges Kationenzwischengitter, z.B. das oktaedrisch koordinierte zugelassen).⁴⁾ Von den angenommenen neun Strukturelementen kann lediglich die Konzentration der V_i als konstant angesehen werden (und somit in die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten (s.u.) k_1, k_3, k_5, k_7 einbezogen werden), solange keine zusätzlichen Annahmen (Vernachlässigbarkeit der Konzentrationen bestimmter Strukturelemente, Quasistationarität) gemacht werden.

Von Rogalla und Schmalzried [Rog68] stammt ein Vorschlag für den Mechanismus der Kationenaustauschreaktion, nach dem Kationen von den regulären Plätzen im Tetraeder- bzw. Oktaedergitter ins Kationenzwischengitter springen und dabei eine Leerstelle hinterlassen (analog zur Bildung eines Frenkelpaares). Geraten das Zwischengitterteilchen und eine Leerstelle in dem jeweils anderen regulären Kationenuntergitter infolge ihrer ungerichteten Diffusion auf benachbarte Plätze, kann es zur "Annihilation" kommen, wobei sich das betrachtete Ion jetzt im anderen regulären Kationenuntergitter befindet. Dieser Mechanismus wird durch die folgenden Elementarschritte beschrieben:



Brabers und Klerk [Bra77] sowie Becker und Bäckermann [Bec95] formulierten den direkten Austausch von Kationen und Leerstellen zwischen den beiden regulären Kationenuntergittern:



Allgemein erhält man für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der Strukturelemente (SE) in Gl. (2-6)⁵⁾ das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A_T^{2+}]}{dt} &= -k_1[A_T^{2+}] + k_2[A_i^{2+}][V_T] - k_9[A_T^{2+}][V_O] + k_{10}[A_O^{2+}][V_T] \\
 \frac{d[A_O^{2+}]}{dt} &= -k_3[A_O^{2+}] + k_4[A_i^{2+}][V_O] + k_9[A_T^{2+}][V_O] - k_{10}[A_O^{2+}][V_T] \\
 \frac{d[B_T^{3+}]}{dt} &= -k_5[B_T^{3+}] + k_6[B_i^{3+}][V_T] - k_{11}[B_T^{3+}][V_O] + k_{12}[B_O^{3+}][V_T] \\
 \frac{d[B_O^{3+}]}{dt} &= -k_7[B_O^{3+}] + k_8[B_i^{3+}][V_O] + k_{11}[B_T^{3+}][V_O] - k_{12}[B_O^{3+}][V_T]
 \end{aligned}
 \tag{2-19/22}$$

2. Fehlstellenrelaxation in homogenen Kristallen

Durch die $[A_i^{2+}]$ und die Terme mit k_9 und k_{10} sind Gln. (2-19) und (2-20) gekoppelt (entsprechendes gilt für Gln. (2-21) und (2-22)); über die Konzentrationen der Leerstellen V_T und V_O sind alle 4 Gleichungen miteinander gekoppelt.

Die als allgemeine Lösung des linearisierten Gleichungssystems (d.h. für kleine Änderungen der Konzentrationen bzw. des Inversionsgrades während der Relaxation) erhaltenen integrierten Geschwindigkeitsgesetze für jedes der vier Strukturelemente bestehen aus einer Summe aus je vier Exponentialfunktionen [Bec95].

Es gibt zur Zeit noch keine Zahlenwerte für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_{12} . Falls eine der vier durch Gln. (2-19) bis (2-22) beschriebenen Konzentrationsänderungen langsam gegen die drei anderen verläuft, stellt sich für die letzteren nach einer Induktionszeit Quasistationarität ein, und das "langsamste" Strukturelement wird geschwindigkeitsbestimmend [Rog68]. Als Zeitgesetz resultiert eine einfache Exponentialfunktion für genügend lange Zeiten. Rogalla [Rog63] zeigte, daß dies generell gilt, wenn die Konzentrationen der Zwischengitterionen und der Leerstellen in den regulären Kationenuntergittern ⁶⁾ klein sind gegenüber der Änderung des Inversionsgrades während der Relaxation. Im vorigen Abschnitt wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Annahme durch die (im Vergleich zur Bildung von Frenkelpaaren) betragsmäßig geringen Reaktionsenthalpien für den Kationenaustausch gerechtfertigt wird.

Becker und Bäckermann [Bec95] lösten das Differentialgleichungssystem unter verschiedenen vereinfachenden Annahmen: erstens für einen sog. Leerstellen-Mechanismus, der allein durch die Gln. (2-17/18) beschrieben wird. Das heißt, entweder sind die Beweglichkeiten der Zwischengitterteilchen viel geringer als die der Leerstellen, so daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_8 vernachlässigbar klein sind. Oder die Konzentration der Leerstellen in den beiden regulären Kationenuntergittern ist viel größer, weil die Spinellphase einen Überschuß an dreiwertigem Oxid B_2O_3 enthält. In diesem Fall müssen Leerstellen eingebaut werden, um das geringere Metall-Sauerstoffverhältnis bzw. die höhere Ladung der zusätzlich eingebauten B^{3+} -Ionen zu kompensieren. Dann werden die Terme mit k_9 bis k_{12} in den Gln. (2-19/22) ebenfalls dominierend. Als Lösung (des wiederum linearisierten Gleichungssystems) resultiert eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen, deren reziproke Relaxationszeiten sich in komplizierter Weise mit Produkten aus den Geschwindigkeitskonstanten k_9 bis k_{12} und den Gleichgewichtskonzentrationen für die A_T , A_O , B_T , B_O , V_T und V_O darstellen lassen (jedoch in qualitativer Hinsicht analog zu k für die Frenkel-Relaxation in Gl. (2-11)). Eine numerische Auswertung zeigte jedoch, daß für annähernd stöchiometrische Spinelle (mit $N(AO) / N(B_2O_3) \geq 0,99$)

der langsamere der durch Gln. (2-17/18) beschriebenen Austauschprozesse die Gesamtkinetik bestimmt und diese näherungsweise einer einfachen Exponentialfunktion folgt.

Zweitens wurde ein kombinierter Leerstellen-Zwischengitterionen-Mechanismus analysiert, wie er allgemein durch die zwölf oben genannten Elementarschritte beschrieben wird, wobei zur Vereinfachung jedoch sechs Geschwindigkeitskonstanten (k_5 bis k_{10}) willkürlich null gesetzt wurden, was bedeutet, daß A^{2+} -Ionen ausschließlich über das Zwischengitter und B^{3+} -Ionen ausschließlich über den Leerstellenmechanismus ausgetauscht werden. In diesem Fall resultiert als integriertes Geschwindigkeitsgesetz eine Summe aus drei Exponentialfunktionen. Dabei ist es prinzipiell möglich, daß der Austausch der A- und B-Kationen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft. Es folgt jedoch unmittelbar aus der Stoff- und Platzbilanz ⁵⁾ (diese Rechnungen wurden für stöchiometrisches AB_2O_4 durchgeführt), daß dazu eine Kationensorte, z.B. A^{2+} , in hoher Konzentration im Zwischengitter "geparkt" werden muß und dementsprechend auch intermediär hohe Konzentrationen von Leerstellen z.B. im regulären Tetraederuntergitter entstehen (s. Fig. 8 in [Bec95]). Dies steht im Widerspruch zu dem bereits erwähnten energetischen Argument.

Zusammenfassend zeigen die bisherigen theoretischen Betrachtungen, daß im Falle eines allgemein durch die Gln. (2-13/18) beschriebenen, d.h. Punktdefekte A_i , B_i , V_T und V_O involvierenden, homogenen-kinetischen Reaktionsmechanismus unter den bereits erwähnten physikalisch realistischen Annahmen (zumindest in guter Näherung und evtl. nach einer Induktionszeit) eine Kinetik erster Ordnung für den Kationenaustausch in Spinellen resultiert. Eine experimentell (z.B. spektroskopisch) gefundene einfach-exponentielle Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Strukturelementen kann daher umgekehrt keinen eindeutigen Hinweis auf die tatsächlich ablaufenden Elementarschritte liefern (d.h. auf die Frage, welche der genannten Teilschritte vernachlässigt werden können). Am System $NiAl_2O_4$ wurde allerdings eine Zunahme der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit der Menge an gelöstem überschüssigen Al_2O_3 gefunden [Bäc98]. Dies ist ein klarer Hinweis dafür, daß zumindest im Falle von "nicht-stöchiometrischem" (d.h. $N(NiO) / N(Al_2O_3) < 1$), einkristallinem $NiAl_2O_4$ der Kationenaustausch über einen Leerstellenmechanismus stattfindet, wie er durch Gln. (2-17/18) beschrieben wird (denn die Konzentrationen der A_i und B_i sind unter diesen Umständen extrem klein, wenn man annimmt, daß die durch die Gln. (2-13/16) beschriebenen "Frenkel-artigen" Gleichgewichte unmittelbar vor Beginn des Relaxationsexperiments eingestellt sind).

2.3 Landau-Ginzburg-Ansatz

Ein gänzlich anderer Ansatz zur Beschreibung der Kationenumbesetzung beruht auf der Landau-Ginzburg-Gleichung, in der die zeitliche Änderung eines (oder mehrerer) Ordnungsparameters Q (bzw. Q_1, Q_2 usw.) mit Hilfe eines Landau-Potential-Ansatzes für die (Exzess-) Gibbs-Energie $G(Q)$ ⁷⁾ des Gesamtsystems (Kristalls) beschrieben wird. Der Ordnungsparameter Q beschreibt im vorliegenden Fall die Abweichung von der ideal inversen Kationenverteilung des Spinells. Er kann daher definiert werden als $Q = 3x - 2$, so daß Q zwischen 0 für die statistische Verteilung der Kationen auf die beiden Kationenuntergitter T und O ($x = 2/3$) und 1 für den vollständig inversen Spinell ($x = 1$) variiert (s. Kap. 3.1). Das Landau-Potential, das ursprünglich zur Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung eingeführt wurde [Lan87], läßt sich im vorliegenden Fall ansetzen als:

$$G(Q) = -hQ + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \dots \quad (2-23)$$

Da das Ordnen der Kationen zwischen den Untergittern (oder Punktlagen) T und O über den gesamten Temperaturbereich keine Änderung der Kristallsymmetrie (d.h. der Raumgruppe) hervorrufen kann (sog. "nicht-konvergente" Ordnung [Sal93]), unterliegt das Landau-Potential keinen Symmetriebeschränkungen, d.h. alle Koeffizienten (h, A, B, \dots) können von null verschieden sein. Der lineare, sog. "Feld-Term" ⁸⁾ ($-h \cdot Q$) ist verantwortlich dafür, daß $G(Q)$ bei $Q = 0$ kein Minimum hat, also bei jeder Temperatur im Gleichgewicht ein gewisser Grad an Ordnung ($Q > 0$) vorhanden ist. In "chemischer" Betrachtungsweise läßt sich h als die mit dem Kationenaustausch verbundene (lokale) Energiedifferenz der Kationen zwischen den Kationenuntergittern auffassen, kann also in etwa mit dem Betrag der Austauschenthalpie (s. Kap. 3.1) identifiziert werden. Der Koeffizient des quadratischen Gliedes ist gegeben durch:

$$A = a(T - T_c) \quad (2-24)$$

Dabei ist es gleichgültig, ob es sich bei T_c um eine kritische Temperatur für einen tatsächlich stattfindenden Phasenübergang handelt ⁹⁾ oder um einen reinen Modellparameter [Sal91]. Unterstellt man, daß die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten h, a, B, \dots vernachlässigbar ist, dann ergibt sich für die Exzess-Entropie bzw. Exzess-Enthalpie:

$$S(Q) = -\frac{1}{2}aQ^2 \quad (2-25)$$

$$H(Q) = -hQ - \frac{1}{2}aT_cQ^2 + \frac{1}{3}BQ^3 + \dots \quad (2-26)$$

Das Auftreten nichtlinearer Glieder (zusätzlich zu $-h \cdot Q$, s.o.) in der Exzess-Enthalpie kann im Falle des Spinells als Folge langreichweitiger Wechselwirkungen (elektrostatischer und elasti-

scher Natur) zwischen den geladenen Strukturelementen (SE) aufgefaßt werden. Eine quadratische Abhängigkeit der Enthalpie vom Inversionsparameter x (und damit von Q) wurde bereits von O'Neill und Navrotsky [ONe83] aufgrund von Überlegungen zur (Coulomb-) Gitterenergie postuliert. Die Terme höherer Ordnung ($B/3 \cdot Q^3$ usw.) spiegeln die nicht-paarweisen Wechselwirkungen wider [Car94b].

Die Exzess-Entropie hängt nach Gl. (2-25) quadratisch von Q ab [Sal93]. Verfeinerte Ansätze enthalten im Falle von Kationen-Ordnungsprozessen darüber hinaus Mischungsentropiebeiträge nach der Bragg-Williams-Näherung [Mal95, Mal99] (s. Gl. (3-12) für den vorliegenden Fall des Spinells).

Die Landau-Ginzburg-Gleichung:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{\tau} \frac{dG(Q)}{dQ} \quad (2-27)$$

verknüpft die zeitliche Änderung des Ordnungsparameters mit der Ableitung des Landau-Potentials (normiert in Einheiten von RT) nach dem Ordnungsparameter, i.e. die treibende Kraft. Als kinetische Größe taucht die Zeitkonstante τ auf, deren Temperaturabhängigkeit durch einen Arrheniusansatz beschrieben wird.¹⁰⁾

Wenn das Landau-Potential nur von einem Ordnungsparameter abhängt und dieser auf größeren als "mesoskopischen"¹¹⁾ Längenskalen homogen ist, also keine Gradiententerme im Potential berücksichtigt werden müssen, kann Gl. (2-27) leicht integriert werden. Bei Abbruch nach dem quadratischen Glied erhält man eine exponentielle Zeitabhängigkeit, die experimentell z.B. für die Ordnung von Al und Si zwischen T1 und T2-Plätzen in Sanidin (Hochtemperaturphase von $KAlSi_3O_8$) bestätigt wurde [Kro91]. Vom Ergebnis stimmt dies mit den oben erwähnten "chemischen" Relaxationsmodellen (im Rahmen der dort genannten Annahmen und Vereinfachungen) überein.

An dieser Stelle sei abschließend erwähnt, daß der Landau-Ginzburg-Ansatz keine mikroskopischen Modelle zur Interpretation der (phänomenologischen) Zeitkonstanten τ enthält im Gegensatz zum o.g. "chemisch"-kinetischen Ansatz mit den 12 Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Elementarprozesse (aus denen sich, wenn sie bekannt wären, τ berechnen ließe). Andererseits berücksichtigt der Landau-Ginzburg-Ansatz (mit entsprechend modifiziertem Potentialansatz) auch kollektive (z.B. displazive) Effekte und nicht-lokale (z.B. elastische) Wechselwirkungen, wie sie bei Ordnungsvorgängen auftreten können (s. Diskussion Kap. 3.4) [Sal91].

2. Fehlstellenrelaxation in homogenen Kristallen

¹⁾ Abschätzung der Relaxationszeit für Gl. (2-1):

Die Relaxationszeit ist größenordnungsmäßig, bis auf einen Zahlenfaktor, gegeben durch $\tau \cong r^2/D_V$ [Schm81], wobei r ein (mittlerer) Abstand zur Quelle/Senke ist, oder mit der Versetzungsdichte ausgedrückt $\tau \cong 1/(n_D D_V)$. Typische Werte für den Leerstellen-Diffusionskoeffizienten erhält man über $N_V D_V = D_M$, wobei für die sog. Tammann-Temperatur, i.e. 2/3 der absoluten Schmelztemperatur, der Komponenten-Diffusionskoeffizient D_M größenordnungsmäßig 10^{-12} cm²/s und der Leerstellenmolenbruch 10^{-4} beträgt, zu etwa $D_V = 10^{-8}$ cm²/s, und für die Versetzungsdichte in Metallen wurde hier ein typischer Wert von 10^8 /cm² angenommen. Bei höheren Temperaturen bzw. nach plastischer Verformung wird τ dementsprechend kleiner.

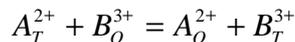
²⁾ Bei fehlgeordneten Inversspinellen (Spinelle, die im hypothetischen Gleichgewichtszustand bei $T = 0$ eine Kationenverteilung $B_T(A,B)_O O_4$ besitzen), macht die Notation der Strukturelemente mit relativen Ladungen (Kröger-Vink) keinen Sinn, weil die Durchschnittsladung des Oktaedergitters im geordneten Zustand +2,5 beträgt (für sog. 2-3-Spinelle mit $z_A = 2$, $z_B = 3$), daher werden absolute Ladungen verwendet oder im folgenden der Einfachheit halber weglassen: $A^{2+} \equiv A$, $B^{3+} \equiv B$

³⁾ Anstatt die Abweichungen vom ideal inversen (oder normalen) Spinell als "Defekte" zu betrachten, wurde daher zur Beschreibung der Kationenverteilung der "Inversionsgrad" x eingeführt, der über die Molenbrüche (bezogen auf eine Formeleinheit AB_2O_4) der vier Strukturelemente in Gl. (2-6) definiert ist:

$$x = [A_O] = [B_T] = 1 - [A_T] = 2 - [B_O]$$

(vorausgesetzt, daß der Spinell "stöchiometrisch" ist, d.h. $N(AO) / N(B_2O_3) = 1$)

⁴⁾ Ein direkter Kationenaustausch ohne Zwischenschritte gemäß der Reaktionsgleichung (2-6),



z. B. über eine Art Ringtauschmechanismus, wird hier zunächst ausgeschlossen, da solche Prozesse in Ionenkristallen noch nicht beobachtet wurden (s. aber Diskussion in Kapitel 3).

⁵⁾ Die Stoff- und Platzbilanzen für (streng stöchiometrisches) AB_2O_4 lauten ($[]$ bedeuten Molenbrüche, bezogen auf die Formeleinheit AB_2O_4):

$$[A_T^{2+}] + [A_O^{2+}] + [A_i^{2+}] = 1, \quad [B_T^{3+}] + [B_O^{3+}] + [B_i^{3+}] = 2$$

$$[A_T^{2+}] + [B_T^{3+}] + [V_T] = 1, \quad [A_O^{2+}] + [B_O^{3+}] + [V_O] = 2$$

Daher sind durch die Konzentrationen der vier SE in Gl. (2-6) auch die übrigen SE-Konzentrationen festgelegt (vorausgesetzt, daß Schottky-Fehlordnung und extrinsische Fehlordnung durch Sauerstoffeinbau bzw. Fehlordnung durch Verunreinigungen vernachlässigbar sind).

⁶⁾ Aus den Stoff- und Platzbilanzen für stöchiometrische Spinelle (s. Fußnote ⁵⁾) folgt:

$$[V_T] + [V_O] = [A_i^{2+}] + [B_i^{3+}]$$

⁷⁾ also $G - G^0(P, T, N_i)$, der durch die Änderung des Ordnungsparameters (oder mehrerer) bedingte Anteil an der Gibbs-Energie des Kristalls

⁸⁾ Der Begriff läßt sich z.B. anhand von Systemen mit magnetischer Ordnung verstehen, in denen Q der Magnetisierung entspricht und h die magnetische Feldstärke ist.

⁹⁾ In Spinellen kommt hierfür der Übergang $Fd \bar{3}m \rightarrow P4_122$ in Frage, bei dem aus dem einen regulären Oktaederuntergitter der Hochtemperaturphase zwei nichtäquivalente Punktlagen mit oktaedrischer Koordination entstehen, zwischen denen sich die oktaedrisch koordinierten A- und B-Kationen ordnen, z.B. im inversen Spinell Mg_2TiO_4 [Wec84].

¹⁰⁾ In erweiterten Ansätzen wird allerdings auch die Abhängigkeit der Freien Aktivierungsenthalpie (und damit der Zeitkonstanten τ) von Q mitberücksichtigt [Car89].

¹¹⁾ Gemeint ist hier eine Längenskala, auf der Q (z.B. für die Kationenverteilung) als lokale thermodynamische Größe definiert werden kann, was auf atomarer Ebene nicht möglich ist (typischerweise ab ca. 10^5 Teilchen) [Car89].

3. Experimente zur Kinetik der Kationenumverteilung in NiAl_2O_4

3.1 Kationenverteilung in Spinellen

In oxidischen Spinellen bilden die Sauerstoffionen annähernd eine kubisch-dichteste Packung mit $Z = 8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kationen besetzen die Hälfte der 32 Oktaederlücken und ein Achtel der 64 Tetraederlücken. Die Oktaederlücken werden längs $\langle 100 \rangle$ alternierend besetzt. Jede besetzte Tetraederlücke ist flächenverknüpft mit vier unbesetzten Oktaederlücken.

Die Symmetrie der Spinellstruktur wird beschrieben durch die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) [Wyc65], [ITC92]. Die Sauerstoffionen besetzen die Punktlage 32e, die einen Freiheitsgrad besitzt, den sogenannten Sauerstoffparameter u , der im Falle einer idealen kubisch-dichtesten Packung $u = 0,25$ beträgt (bezogen auf den in einem Symmetriezentrum gewählten Ursprung der Elementarzelle). Die Sauerstoffionen sind trigonal-pyramidal (C_{3v}) von drei O-Kationen und einem T-Kation umgeben.

Die Kationen des Tetraeder-Untergitters (T) besetzen die Punktlage 8a und sind tetraedrisch (T_d) von Sauerstoffionen koordiniert. Die Kationen des Oktaeder-Untergitters (O) besetzen die Punktlage 16d und sind trigonal-antiprismatisch (D_{3d}) von Sauerstoffionen umgeben. Im Falle $u = 0,25$ bildet die erste Koordinationssphäre ein reguläres Oktaeder. In den 16d-Positionen befinden sich Symmetriezentren.

Die Verteilung der beiden Kationensorten A^{2+} und B^{3+} (im Falle ternärer 2-3-Spinelle oder auch binärer mit $A = B$) auf die Kationenuntergitter T und O wird durch den Inversionsparameter (Inversionsgrad) x beschrieben, der definiert ist als die Konzentration von A^{2+} -Ionen auf Oktaederplätzen, bezogen auf die Formeleinheit. Streng stöchiometrische Spinelle sind daher zu formulieren als: $(A^{2+}_{1-x} B^{3+}_x)_T (A^{2+}_x B^{3+}_{2-x})_O (O^{2-})_4$. Spinelle mit $x = 0$ bezeichnet man als vollständig *normal*, solche mit $x = 1$ nennt man vollständig *invers*, und im Fall $x = 2/3$ liegt die statistische Verteilung der beiden Kationensorten auf die beiden Untergitter vor. Hierbei handelt es sich jedoch um theoretische Grenzfälle. Nach real beobachteten Inversionsparametern unterscheidet man "überwiegend" normale Spinelle mit $0 < x < 2/3$ von "überwiegend" inversen Spinellen mit $2/3 < x < 1$. NiAl_2O_4 gehört zu den letztgenannten. Bei gegebener chemischer Zusammensetzung ist der Inversionsparameter im thermodynamischen Gleichgewicht eine Funktion der Temperatur (s.u.).

Die mittleren Ionenabstände R_{T-Ox} bzw. R_{O-Ox} ("Ox" = Sauerstoff) sind nach Hill et al. [Hill79] gegeben durch:

$$\begin{aligned} R_{T-Ox} &= a\sqrt{3}(u - 1/8) \\ R_{O-Ox} &= a\sqrt{3u^2 - 2u + 3/8} \end{aligned} \quad (3-1)$$

Für den Sauerstoffparameter gilt (mit $r \equiv R_{O-Ox}/R_{T-Ox}$):

$$u = \frac{1}{2r^2 - 2} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{2}{3} + \sqrt{\frac{11r^2}{48} - \frac{1}{18}} \right) \quad (3-2)$$

und für die Gitterkonstante:

$$a = \frac{8}{3\sqrt{3}} R_{T-Ox} + \frac{8}{3} R_{O-Ox} \quad (3-3)$$

Die Ionenabstände R_{T-Ox} bzw. R_{O-Ox} sind vom Inversionsparameter abhängig. O'Neill und Navrotsky [ONe83] nahmen näherungsweise an (für NiAl₂O₄):

$$R_{T-Ox} = (1-x) r_{tet}(Ni^{2+}) + x r_{tet}(Al^{3+}) + r_{tet}(O^{2-}) \quad (3-4)$$

$$R_{B-Ox} = \frac{1}{2} (x r_{okt}(Ni^{2+}) + (2-x) r_{okt}(Al^{3+})) + r_{tet}(O^{2-}) \quad (3-5)$$

wobei r die jeweiligen Ionenradien für die entsprechenden Koordinationspolyeder z.B. nach Shannon [Sha76] sind. Nach Gl. (3-2) bzw. (3-3) sind daher der Sauerstoffparameter und die Gitterkonstante Funktionen des Inversionsparameters. Den Gln. (3-1) bis (3-5) liegt jedoch die Annahme zugrunde, daß die Kationenverteilung allein durch den Inversionsparameter x vollständig beschrieben wird. O'Neill und Navrotsky fanden für eine große Anzahl von Spinellen gute Übereinstimmung zwischen den Ionenradien nach Shannon und den Radien, die nach diesem Modell aus experimentell bestimmten Inversionsparametern, Sauerstoffparametern und Gitterkonstanten von Spinellen berechnet wurden. Mit den Shannonschen Ionenradien ($r_{tet}(Ni^{2+}) = 55$ pm, $r_{tet}(Al^{3+}) = 39$ pm, $r_{okt}(Ni^{2+}) = 69$ pm, $r_{okt}(Al^{3+}) = 53.5$ pm, $r_{tet}(O^{2-}) = 138$ pm) folgt unter den Voraussetzungen der Gln. (3-3) bis (3-5) als Näherung für die Gitterkonstante:

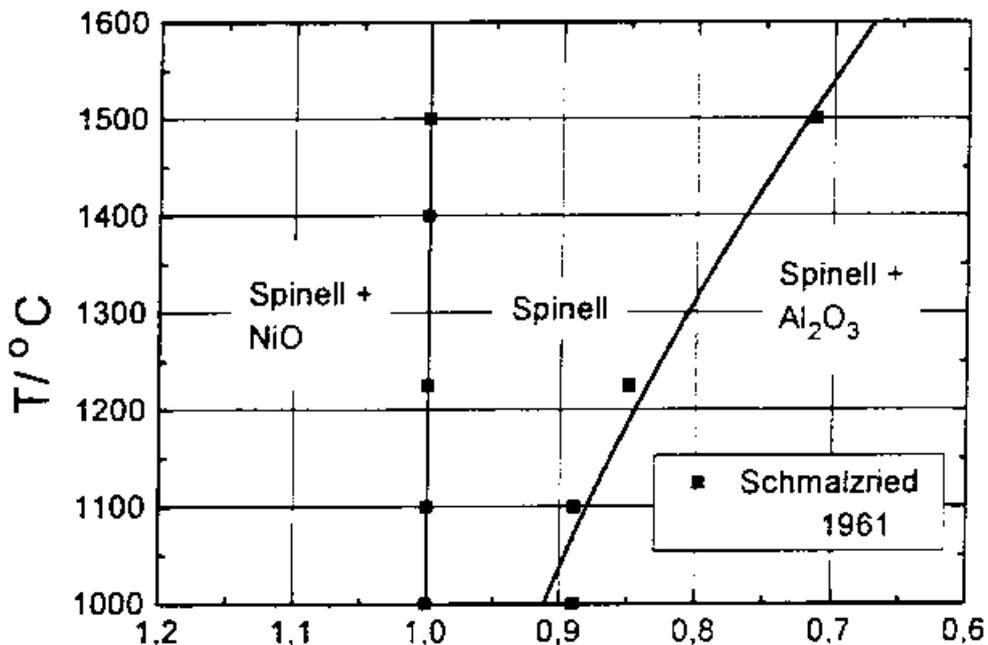
$$a [\text{Å}] = 8,0781 - 0,0397 x \quad (3-6)$$

d.h. a nimmt *linear* mit zunehmendem Inversionsgrad ab. Aus den von O'Neill und Navrotsky ausschließlich aus Messungen an Spinellen ermittelten entsprechenden Ionenradien folgt analog:

$$a [\text{Å}] = 8,0878 - 0,0561 x \quad (3-7)$$

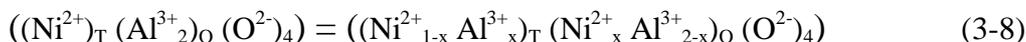
3.1.1 Zustandsdiagramm von NiAl₂O₄

Die Abbildung 3.1 zeigt einen Ausschnitt des quasibinären Phasendiagramms NiO - Al₂O₃ an Luft [Schm61].


 Abb. 3.1: Quasibinäres Phasendiagramm $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3$

3.1.2 Thermodynamik der Kationenverteilung

Für die (hypothetische) Austauschreaktion, s. [Nav67]:



ist die Änderung der Freien Enthalpie ΔG gleich der Differenz der Freien Enthalpien des Spinells mit dem Inversionsgrad x und dem (hypothetischen) vollständig normalen Spinell ($x=0$):

$$\Delta G(x) \equiv G(x) - G(x=0) = \Delta H(x) - T \Delta S(x) \quad (3-9)$$

Unter der Voraussetzung einer idealen Lösung der Ionen in den jeweiligen Untergittern gilt nach Navrotsky und Kleppa [Nav67]:

$$\Delta H(x) = x \Delta H_{\text{int}} \quad (3-10)$$

wobei ΔH_{int} die Enthalpieänderung für den vollständigen Kationenaustausch (interchange) ist (d.h. für $x = 1$ in Gl. (3-8)), welche durch die Differenz der (konzentrationsunabhängigen) partiellen molaren Enthalpien h der reagierenden Spezies gegeben ist:

$$\Delta H_{\text{int}} = h(\text{Ni}^{2+}_{\text{O}}) + h(\text{Al}^{3+}_{\text{T}}) - h(\text{Ni}^{2+}_{\text{T}}) - h(\text{Al}^{3+}_{\text{O}}) \quad (3-11)$$

Diese Annahme ist wegen der näherungsweise gleichbleibenden Umgebung der Kationen mit nächsten Sauerstoffionen gerechtfertigt, s. [Schm75].

Für die nicht-konfiguralen Beiträge zur Entropieänderung $\Delta S(x)$ (i.e. Differenzen der elektronischen Entropien und Schwingungsentropien der reagierenden Strukturelemente) lassen sich den Gln. (3-10) und (3-11) analoge Gleichungen formulieren. Bei der Konfigurationsentropie ist zu berücksichtigen, daß die Molenbrüche der Kationen im O-Untergitter halb so groß sind wie die auf die Formeleinheit bezogenen Konzentrationen. Für die *ideale* Lösung gilt:

$$S_{\text{config}} = -R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + 2(x/2 \ln(x/2) + (1-x/2) \ln(1-x/2))] \quad (3-12)$$

($0 < x < 1$). Für den vollständig normalen Spinell ist infolge völliger Ordnung der Kationen die Konfigurationsentropie null (formal der Grenzwert für $x \rightarrow 0$), so daß gilt:

$$\Delta S(x) = S_{\text{config}} \quad (3-13)$$

falls die nicht-konfiguralen Beiträge zur Entropieänderung vernachlässigt werden können, wie Navrotsky und Kleppa u.a. für NiAl_2O_4 zeigten (s.u.). Aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{d\Delta G(x)}{dx} = 0 \quad (3-14)$$

folgt mit den Gln. (3-9), (3-10), (3-12) und (3-13):

$$-\frac{\Delta H_{\text{int}}}{RT} = \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \ln K \quad (3-15)$$

K ist die (als konzentrationsunabhängig angenommene) Gleichgewichtskonstante für die Austauschreaktion in der Formulierung, s. [Schm61]:



und Gl. (3-15) entspricht dem thermodynamischen Massenwirkungsgesetz für den Fall, daß die Standardreaktionsentropie null ist. Die Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ ergibt dann eine Ursprungsgerade, falls ΔH_{int} von T bzw. x unabhängig ist. Navrotsky und Kleppa zeigten, daß dies für den Datensatz x(T) von Schmalzried [Schm61] bis etwa 1200°C in guter Näherung erfüllt ist ($\Delta H_{\text{int}} = -10,0$ kJ/mol). Jüngere Ergebnisse zur Gleichgewichts-Kationenverteilung in NiAl_2O_4 sowie erweiterte thermodynamische Modelle finden sich in [ONe91], [Roe92], [Car94b], [Bäc96] und [Iye97].

Für fehlgeordnete Inversspinelle ($2/3 < x < 1$) sind die Austauschenthalpien ΔH_{int} stets negativ: Da für $T \rightarrow 0$ gilt: $\Delta G(x) = \Delta H(x) = x \Delta H_{\text{int}}$, wird die Freie Enthalpie für $x = 1$ minimal (bei überwiegend normalen Spinellen für $x = 0$, $\Delta H_{\text{int}} > 0$). Für $T \rightarrow \infty$ gilt nach Gl. (3-15) $\ln K = 0$, was für $x = 2/3$ erfüllt ist (statistische Verteilung der Kationen auf die beiden Untergitter). Dies folgt auch aus Gl. (3-12), weil die Konfigurationsentropie und damit (unter der Voraussetzung von Gl. (3-13)) $\Delta S(x)$ für $x = 2/3$ maximal ist und für $T \rightarrow \infty$ gilt: $\Delta G(x) \approx -T \Delta S(x)$. Zwischen diesen beiden (wegen zu langsamen Kationenaustauschs bei tiefen Temperaturen bzw. Schmelzen des Kristalls) nicht realisierbaren Grenzfällen nimmt $\ln K$ und somit der Wert für x im thermodynamischen Gleichgewicht mit steigender Temperatur ab.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Probenpräparation

Das verwendete NiAl₂O₄-Pulver (blau; institutseigene Herstellung) besaß eine Korngröße von ca. 0,5 µm. Dies folgt aus der Tatsache, daß die einzelnen Körner unter dem Lichtmikroskop nur unscharf erkennbar waren. Andererseits trat bei den lange thermisch ausgelagerten Proben (s. Abschnitt 3.3) keine erkennbare Verbreiterung der Röntgenreflexe auf, so daß Korngrößen von weniger als ca. 0,3 µm auszuschließen sind. Sowohl lichtmikroskopisch als auch röntgenographisch ließ sich NiO (grün) als Nebenphase nachweisen; das Intensitätsverhältnis der stärksten Reflexe (Spinell (311) und NiO (200)) betrug ca. 40:1.

Durch die Koexistenz mit NiO ist bei gegebenem Sauerstoffdruck (0,2 bar) der thermodynamische Zustand des NiAl₂O₄ nach der Homogenisierung bei T₁ (s.u.) eindeutig festgelegt.

Einige Gramm des Pulvers wurden in einen Platintiegel (Pt90Rh10, Höhe 2,5 cm, Durchmesser 1,0 cm) gefüllt und dieser unverschlossen in einem senkrechten Röhrenofen an einem Pt-Draht aufgehängt. Die Glühbehandlung erfolgte an Luft. Zunächst wurden alle Proben 20 h bei 1400 °C geglüht, damit alle Proben eine vergleichbare thermische Vorgeschichte hatten, die ihren Zustand hinsichtlich ein- und zweidimensionaler Defekte (d.h. Nichtgleichgewichtsdefekte) nach dem Abschrecken beeinflussen kann. Danach wurde die im folgenden so genannte "Homogenisierungstemperatur" T₁ eingestellt, die für die verschiedenen Proben unterschiedlich war. Die Temperaturänderung von 1400 °C nach T₁ erfolgte mit 25 °C/min. Die Proben wurden nach weiteren 90 min (für T₁ = 1100 °C), 50 min (T₁ = 1250 °C) bzw. 40 min (T₁ = 1450 °C) abgeschreckt, indem sie nach Durchtrennen des Pt-Fadens in kaltes dest. Wasser fielen. Das Wasser wurde dekantiert und die Proben ½ - 1 h lang bei 130 °C getrocknet.

Mit einer Vergleichsprobe, die bei sonst gleicher Behandlung 50 min bei 1100 °C (anstelle von 90 min) geglüht wurde, konnte aufgrund übereinstimmender Gitterkonstanten gezeigt werden, daß die Homogenisierungszeiten bei T₁ ausreichend waren [Röt95].

3.2.2 in-situ-Röntgenbeugungs-Messungen

Um die Gitterkonstante des Spinells NiAl₂O₄ während der Relaxation bei der Temperatur T₂ (Reaktions- oder Relaxationstemperatur) als Funktion der Zeit zu messen, mußte die Dauer der einzelnen Messung kurz gehalten werden, damit sich die Gitterkonstante während der Messung nicht zu sehr ändert (quantitative Betrachtung s. Abschnitt 3.3). Aus diesem Grund wurde nur

ein einzelner Reflex mit relativ hoher Intensität zeitlich wiederholt gemessen. Es ergibt sich durch Differentiation der Bragg'schen Gleichung für den relativen Fehler der Gitterkonstante bzw. des "d-Werts" (Netzebenenabstands):

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (3-17)$$

Nimmt man einen vom Beugungswinkel θ unabhängigen Fehler $\Delta \theta$ bzw. $\Delta 2\theta$ der gemessenen Linienposition 2θ an, dann folgt ein mit steigendem Streuwinkel stark abnehmender Fehler der Gitterkonstantenbestimmung. Von Interesse war ebenfalls die aus vorherigen Arbeiten [Rog68, Röt95] bekannte Änderung der Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe als Folge elastischer Spannungen. Da die spannungs-bedingte Linienverbreiterung ebenfalls proportional zu $\tan \theta$ ist (s. Anhang A), ist auch aus diesem Grund die Messung eines hochindizierten Reflexes vorteilhaft.

Der Strukturfaktor, der für Kristalle mit Symmetriezentren (s. Abschnitt 3.1) allgemein lautet:

$$F_{hkl} = \sum f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (3-18)$$

wird mit den in [ITC92] angegebenen Koordinaten (x_j , y_j , z_j) der Atome in den in der Spinellstruktur besetzten Punktlagen der Raumgruppe Nr. 227 speziell für den (844)-Reflex (und einige wenige andere Reflexe) zu:

$$F_{844} = 8f_T + 16f_O + (32 - f(u))f_{Ox} \quad (3-19)$$

Der Faktor vor f_{Ox} , dem atomaren Streufaktor der Sauerstoffionen, hängt geringfügig vom Sauerstoffparameter u ab (für $u = 0,25$ ist $f(u) = 0$). Die mittleren atomaren Streufaktoren f_T und f_O des Tetraeder- bzw. Oktaeder-Untergitters hängen von der jeweiligen Besetzung mit Ni²⁺- bzw. Al³⁺-Ionen ab [Fur73]. Da die mittleren Debye-Waller-Faktoren des T- und O-Untergitters ungefähr gleich sind und näherungsweise unabhängig von der Kationenverteilung [Roe92], läßt sich zeigen [Röt95], daß Gl. (3-19) übergeht in:

$$F_{844} = 8f_{Ni} + 16f_{Al} + (32 - f(u))f_{Ox} \quad (3-20)$$

In erster Näherung ist also die Intensität des (844)-Reflexes unabhängig vom Inversionsparameter x .

Für eine präzise Bestimmung der Reaktionstemperatur T_2 ("Ist"-Temperatur) wurde MgO als "innerer Standard" zugesetzt, dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient im relevanten Temperaturbereich ($\alpha = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) hinreichend genau bekannt ist [Bea57]. Der (422)-Reflex von MgO wurde gewählt, da sich nach Gl. (3-17) für große θ eine relativ große Verschiebung der Linienlage bei T_2 relativ zur Linienlage bei Raumtemperatur ergibt. Durch den inneren Standard konnte außerdem festgestellt werden, ob während der tagelangen Messung bei T_2 ei-

ne Änderung der Höhenposition des Heizband-Probenhalters (s.u.) auftritt, da sich dies in einer Linienverschiebung bemerkbar machen würde [All94].

Das wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben vorbehandelte und von T₁ abgeschreckte NiAl₂O₄-Pulver und MgO-Pulver (Merck, p.a.) wurden in einem ungefähren Volumenverhältnis von 1:1 (der Massenanteil des flockigen MgO war deutlich kleiner, wurde jedoch nicht quantitativ bestimmt) in einem Achat-Mörser vorsichtig vermischt. Zusätzliche Kraft außer dem Eigengewicht des Stößels wurde möglichst vermieden, um die Spinellkörner nicht zu zerkleinern und um keine "künstlichen" elastischen Spannungen zu induzieren. Nach mehrminütigem Vermischen wurde unter dem Stereo-Lichtmikroskop verifiziert, daß die beiden Phasen bis zu einer Längenskala von ca. 10 µm gleichmäßig verteilt waren. Eine Spatelspitze des Pulvergemischs wurde in die kreisförmige Vertiefung (Durchmesser 5 mm) eines Pt90Rh10-Heizbandes in einer Bühler-HDK-2.4-Heizkammer für Röntgenbeugung (Einzelheiten s. Abschnitt 6.2.4) gegeben und mit einigen Tropfen Ethanol aufgeschlämmt, wodurch die festen Bestandteile in sich "zusammensackten", also eine höhere Kompaktheit erreicht wurde. Die Masse wurde im feuchten Zustand mit dem Spatel in eine scheibenförmige Gestalt mit möglichst ebener Oberfläche gebracht. Durch die Verdichtung und Glättung sollte eine zusätzliche, geometrisch bedingte Verbreiterung der Röntgenreflexe vermieden werden. Die Probendicke nach dem Trocknen betrug ca. 0,5 mm.

Die Röntgen-Messungen wurden mit einem Philips-MPD-Diffraktometer vom Typ PW 3050 / θ - θ durchgeführt. Die Cu-K α -Strahlung wurde primärseitig mit Ni-Folie gefiltert. Röhrenspannung und -strom betragen 40 kV bzw. 45 mA (bei einigen Meßreihen 50 mA). Die Apertur der Divergenzblende betrug 1°, die Spaltweite der Detektorblende 0,25 mm.

Die Temperatur des starkstrom-durchflossenen Platin-Heizbandes (Dicke ca. 0,15 mm), an dessen *Rückseite* (gegenüber der Probenmitte) ein Pt-Pt90Rh10-Thermoelement angepunktet war, wurde durch einen Eurotherm-Regler gesteuert und dieser über die Philips-APDW-4.0-Software, mit der auch die Röntgen-Meßprogramme erstellt und durchgeführt wurden.

Vor Beginn der Hochtemperatur-Messungen wurde zunächst wiederholt abwechselnd die Höhe der Heizkammer mittels einer Mikrometerschraube verstellt und der MgO-(200)-Peak in der Nähe des K α ₁-Maximums gemessen, bis eine Übereinstimmung des Peakmaximums mit der aus dem Literaturwert der Gitterkonstanten [PDF67] erhältlichen 2 θ -Position von $\leq 0,01^\circ$ 2 θ erreicht wurde. Dies war notwendig, weil durch die Präparation der Proben auf dem Heizband (s.o.) keine für alle Meßreihen einheitliche Dicke erreicht werden konnte. Anschließend wurde

ebenfalls bei Raumtemperatur (sie wurde mit einem innerhalb des Diffraktometergehäuses befindlichen Thermometer auf 1 °C genau bestimmt) der gesamte Winkelbereich von 124° bis 141° 2 θ gescanned, der u.a. den Spinell-(844)-Reflex und den MgO-(422)-Reflex enthält. Das Aufheizen auf die Relaxationstemperatur T₂ (Reglertemperatur 750 - 810 °C) erfolgte stets mit 50 °C/min. Nach Erreichen von T₂ und einer Wartezeit von 1 min wurden die Hochtemperatur-Röntgenmessungen durchgeführt.

Der Spinell-(844)-Reflex wurde jeweils dreimal und der MgO-(422)-Reflex einmal gemessen und dieser Programm-Zyklus bei konstanter Temperatur etwa 50mal (von Meßreihe zu Meßreihe unterschiedlich) wiederholt. Der Spinell-Reflex wurde in einem 2 θ -Bereich von 2,8° Ausdehnung gescanned, so daß das gesamte K α ₁- α ₂-Dublett samt Flanken und einem Teil des benachbarten Untergrunds (für die späteren "Fits") erfaßt wurde. Die Meßzeiten betragen 25 min pro Scan, bei den niedrigeren Temperaturen (Regler-Temperatur < 770 °C) mit entsprechend langsamerer Relaxation 50 min. Der MgO-Reflex, dessen Peak-Höhe deutlich kleiner war und der an der linken Flanke mit einem Pt90Rh10-Reflex (bedingt durch teilweise Bestrahlung des Probenträgers *neben* der Probe) überlappte, wurde nur in einem Bereich von 1° um das K α ₁-Maximum herum gescanned (8 - 13 min pro Scan).

3.2.3 Bestimmung der Gitterkonstanten und Halbwertsbreiten sowie der Temperatur

Die Rohdaten (Intensität als Funktion des Steuwinkels 2 θ) für den Spinell-(844)-Reflex wurden mit Hilfe der Philips-APDW-4.0-Software mit quadrierten Lorentz-Funktionen und einem konstanten Untergrund angefitet, wodurch Linienpositionen (°2 θ) und Halbwertsbreiten präzise bestimmt wurden. Als Zeit, der die jeweiligen Gitterkonstanten a(t) und Halbwertsbreiten B(t) zugeordnet wurden, wurde willkürlich die jeweilige Zeit in der Mitte zwischen Anfang und Ende eines Scans (abzüglich der Zeit bei Erreichen von T₂) festgelegt. Da für die Gitterkonstante von MgO keine vergleichbare Genauigkeit wie für standardisiertes Silicium existiert, ist mangels eines "echten" inneren Standards für den Spinell eine absolute Angabe von Gitterkonstanten mit der Präzision, mit der *Änderungen* der Gitterkonstanten gemessen werden konnten (ca. 10⁻⁴ Å, s. Abschnitt 3.3), nicht möglich.

Im Falle der Rohdaten für den MgO-Reflex wurde der 2 θ -Wert mit der höchsten Intensität als Linienlage angenommen. Dies ist freilich an sich sehr ungenau, weshalb der Mittelwert von jeweils 10 aufeinanderfolgenden Messungen gebildet wurde und schließlich der Mittelwert all dieser Mittelwerte. Anhand der einzelnen Mittelwerte über jeweils 10 Scans konnte gezeigt werden, daß diese regellos um den "Gesamtmittelwert" streuten (mit Fehlern von i.a. $\leq 0,01^\circ$

2 θ) und keine zeitliche Drift vorhanden war. Daher kann eine Änderung der Präparathöhe ebenso ausgeschlossen werden wie eine Reaktion von MgO und NiAl₂O₄ unter Bildung fester Lösungen (bei den "niedrigen" Temperaturen und auf der Zeitskala dieser Experimente), da sich dann die Gitterkonstante von MgO ebenfalls ändern müßte.

Die Peak-Position von MgO (422) vor dem Aufheizen wurde durch einen Fit bestimmt, wobei der benachbarte Pt90Rh10-Reflex wegen der Überlappung in den Flanken simultan angefitet werden mußte. Die Genauigkeit betrug ca. 0,01° 2 θ (Übereinstimmung mit dem 2 θ -Wert aus einer automatischen Peak-Maximum-Suche). Bei einigen Proben wurde die Raumtemperatur-Messung von 124° bis 141° 2 θ nach dem Ende des Hochtemperatur-Programms und Abkühlen (innerhalb weniger Minuten) wiederholt. Die Lage des MgO-Reflexes vorher und nachher stimmte im Rahmen des o.g. Fehlers überein. Für den Spinell-(844)-Reflex stimmte die Linienverschiebung bei Raumtemperatur (vorher/nachher) mit der *in situ* gemessenen Linienverschiebung durch die Gitterkonstantenänderung (Abschnitt 3.3.1), nach Korrektur um das Verhältnis der tan θ wegen des Unterschieds der absoluten Linienlagen durch die thermische Ausdehnung, ebenfalls bis auf ca. 0,01° 2 θ überein.

Die errechneten "Ist"-Werte für T₂ lagen um 40 - 50 °C unter der Regler-Temperatur (vgl. auch Kap. 6), was durch den Abstand zwischen dem bestrahlten oberflächennahen Bereich der Probe und dem Thermoelement von ca. 0,5 - 1 mm und die im Vergleich zu Platin begrenzte Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials zu erklären ist. Im folgenden (Ergebnisse und Diskussion) werden stets die "Ist"-Temperaturen für T₂ angegeben.

Wegen des relativ kleinen Fehlers des Mittelwerts der gemessenen Gitterkonstante von MgO bei T₂ liegt der Fehler bei der Temperaturbestimmung im wesentlichen in der Ungenauigkeit des o.g. Literaturwerts für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten begründet (ca. 10⁻⁷ K⁻¹, d.h. ca. 1 % ; hierbei wurde berücksichtigt, daß der von den Autoren angegebene Gültigkeitsbereich nur von 20 bis 600 °C geht). Dementsprechend liegt der Temperaturfehler in der Größenordnung von 5 - 10 °C.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Ergebnisse für die Relaxation der Gitterkonstante

Die gemessene zeitliche Änderung der Gitterkonstante des Spinells NiAl₂O₄ während der Relaxation bei T₂ (hier in beiden Fällen 717 °C) ist in den Abbn. 3.2 und 3.3 für Meßreihen an Proben mit zwei verschiedenen Homogenisierungstemperaturen (T₁ = 1450 °C bzw. 1100 °C) dargestellt. Die Ausgleichskurven wurden durch Anfitten mit der Gleichung

$$a(t) = a_{\infty} + \left(kt + \frac{1}{\Delta a_0^2} \right)^{-1/2} \quad (3-21)$$

erhalten, wobei k , Δa_0 und a_{∞} unabhängige Fit-Parameter waren. Dabei handelt es sich um eine Umformung des von O'Neill et al. [ONe91] vorgeschlagenen Zeitgesetzes, das allerdings aufgrund von *ex-situ*-Messungen mit sehr viel weniger (6 - 11) Meßpunkten pro Meßreihe erhalten worden war.

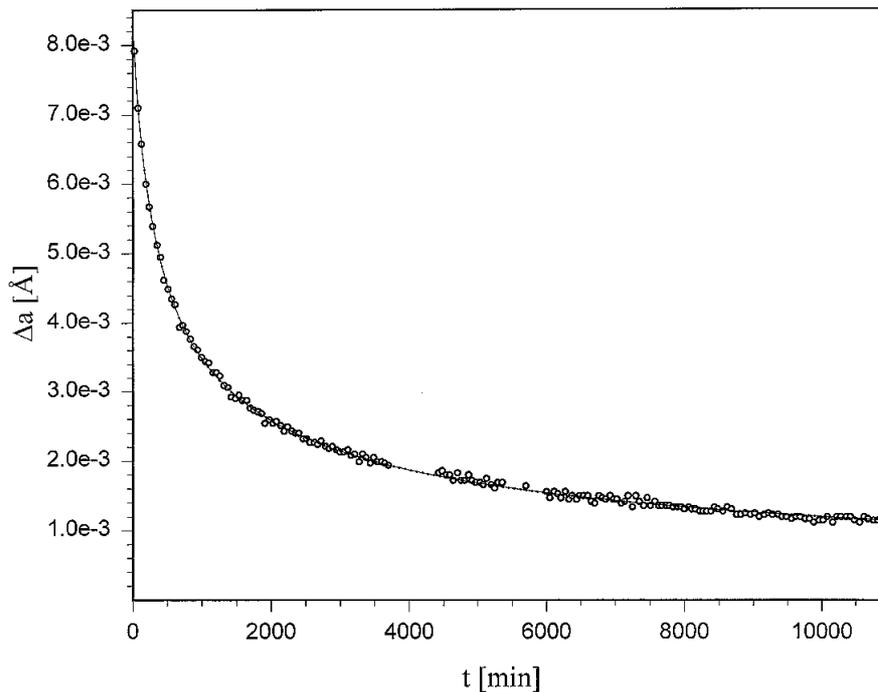


Abb. 3.2: Gitterkonstantenänderung Δa als Funktion der Zeit für $T_1 = 1450$ °C, $T_2 = 717$ °C

Da aus dem bereits genannten Grund die Werte für $a(t)$ nicht absolut angegeben werden können, ist in den Abbn. 3.2 und 3.3 die Änderung $\Delta a(t) = (a(t) - a_{\infty})$ aufgetragen. Aus Gl. (3-21) folgt für die (erste) Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = \frac{3}{k \Delta a_0^2} \quad (3-22)$$

Sie beträgt in den dargestellten Fällen $t_{1/2} = 650$ min (für $T_1 = 1450$ °C, $T_2 = 717$ °C) bzw. $t_{1/2} = 830$ min (für $T_1 = 1110$ °C, $T_2 = 717$ °C). Wegen der starken Nicht-Linearität (formal handelt es sich bei Gl. (3-21) um ein integriertes Zeitgesetz 3. Ordnung) ist jedoch die Zeit bis zum annähernden Erreichen von a_{∞} extrem lang. Es gilt

$$\Delta a(n t_{1/2}) = \frac{\Delta a_0}{\sqrt{3n+1}} \quad (3-23)$$

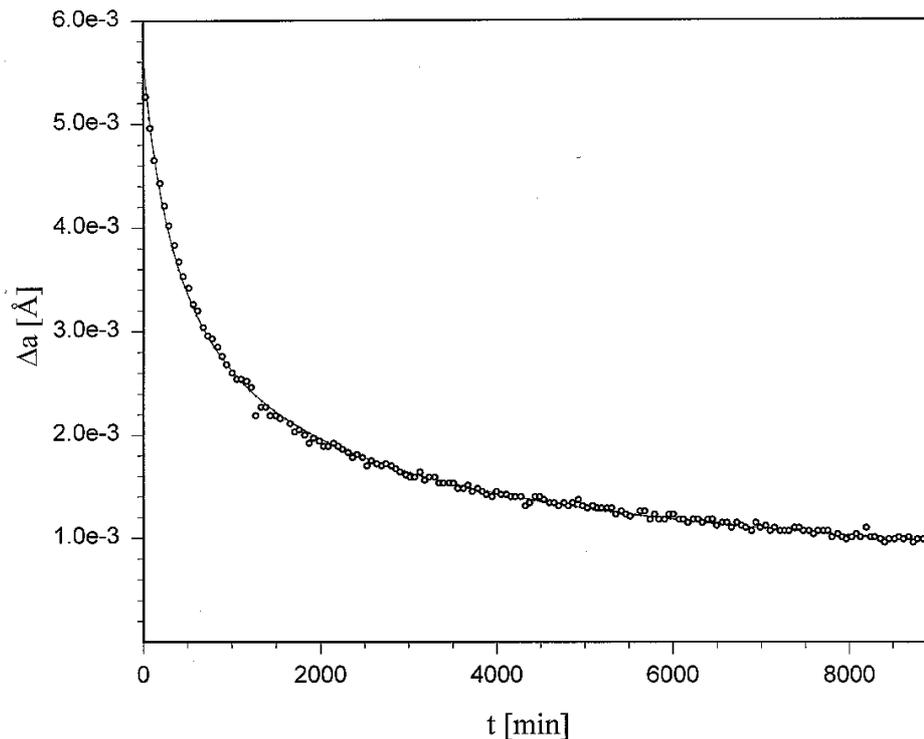


Abb. 3.3: Gitterkonstantenänderung Δa als Funktion der Zeit für $T_1 = 1110$ °C, $T_2 = 717$ °C

und damit beispielsweise (unter der Voraussetzung, daß Gl. (3-21) unbeschränkt, also auch noch nach beliebig langen Zeiten gültig ist)

$$\Delta a (10 t_{1/2}) = 0,18 \Delta a_0$$

$$\Delta a (100 t_{1/2}) = 0,06 \Delta a_0$$

$$\Delta a (1000 t_{1/2}) = 0,018 \Delta a_0$$

$$\Delta a (10000 t_{1/2}) = 0,006 \Delta a_0$$

D.h. erst nach dem mehrtausendfachen der (ersten) Halbwertszeit würde die Gitterkonstanten-Relaxation zu 99 % stattgefunden haben. Aus praktischen Gründen mußten die Messungen sehr viel früher abgebrochen werden. Bei einigen Meßreihen, in denen zwischendurch Lücken wie in Abb. 3.2 (bedingt durch Störungen des Generators, die zu Überschlagen und dadurch zu Programmunterbrechungen führten) in größerem Ausmaß auftraten, konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob Gl. (3-21) oder das folgende Zeitgesetz (formal 2. Ordnung)

$$a(t) = a_\infty + \left(k't + \frac{1}{\Delta a_0} \right)^{-1} \quad (3-24)$$

das bessere Ergebnis liefern. Bei allen Meßreihen mit genügend Datenpunkten konnte aber Gl. (3-21) zweifelsfrei bestätigt werden. Dies gilt für alle Temperaturen in den untersuchten Bereichen von T_1 und T_2 .

Fits mit einer einfachen Exponentialfunktion brachten immer sehr schlechte Ergebnisse. Der Ansatz von Becker und Bäckermann [Bec95] mit einer Summe von zwei Exponentialfunktionen

$$a(t) = a_{\infty} + \Delta a_1 \exp(-k_1 t) + \Delta a_2 \exp(-k_2 t) \quad (3-25)$$

lieferte meist "optisch" gute Ergebnisse (immerhin enthält er 5 (statt 3) unabhängige Fit-Parameter). Die beiden Zeitkonstanten k_1 und k_2 lagen jedoch oft relativ nah beieinander, und insbesondere wurden in Abhängigkeit von der Wahl der Start-Parameter sehr unterschiedliche Ergebnisse für die Parameter bei vergleichbarer Fit-Qualität (ähnliche R-Werte) erhalten. Mit Hinblick auf einen physikalischen Sinn kann dieser Ansatz daher verworfen werden. Noch gravierender ist die Tatsache, daß die Summe $\Delta a_1 + \Delta a_2$, also die gesamte durch den Fit bestimmte Änderung der Gitterkonstante ($a(0) - a_{\infty}$), meist um ca. $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ kleiner war als die Werte für Δa_0 aus unabhängigen Messungen (s.u.).

Die Qualität der Ausgleichskurven in Abb. 3.2 und Abb. 3.3 (mit 3 Parametern) läßt dagegen keinen Zweifel an der Gültigkeit des Zeitgesetzes von Gl. (3-21). Da die Werte für Δa_0 und a_{∞} angefitet, also extrapoliert und nicht direkt gemessen wurden, werden sie in Tab. 3.1 mit den Ergebnissen aus Vorarbeiten an den gleichen Proben [Röt95] verglichen. Dort wurden die Werte für a_{∞} und Δa_0 direkt bestimmt, indem Proben über sehr lange Zeit (mehrere Wochen) bei T_2 ($\approx 770 \text{ }^{\circ}\text{C}$, die genaue Temperatur war aufgrund der Ofenkonstruktion unbekannt) ausgelagert wurden, bis sich nach längeren Zeiten die (*ex-situ* gemessene) Gitterkonstante "a_∞" nicht mehr änderte (die längste Auslagerungsdauer betrug etwa $300 t_{1/2}$, was einem Verhältnis $\Delta a(t)/\Delta a_0$ von 3 % entspricht; dies liegt jedoch in der Größenordnung der Genauigkeit der Gitterkonstantenmessung von $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$). Mit den ebenfalls *ex situ* gemessenen Gitterkonstanten für die von T_1 abgeschreckten Proben konnte Δa_0 berechnet werden. In Tab. 3.1 sind außerdem die Werte für die (*in situ* gemessenen) Geschwindigkeitskonstanten k in Gl. (3-21) angegeben, die weiter unten im Arrhenius-Plot dargestellt sind, und die daraus berechneten Halbwertszeiten.

T_1 [$^{\circ}\text{C}$]	T_2 [$^{\circ}\text{C}$]	k [$\text{min}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$]	$t_{1/2}$ [min]	Δa_0 [10^{-3} \AA]	Δa_0 [10^{-3} \AA] ($T_2 \approx 770 \text{ }^{\circ}\text{C}$)
1450	753	192	278	7,5	
	741	135	358	7,9	8,1
	717	67,6	649	8,3	

1250	759	451	100	8,2	
	740	219	203	8,2	7,1
	695	46,4	876	8,6	
1100	717	113	832	5,6	4,8
					[Röt95]

Tab. 3.1

Da Δa_0 von $(T_1 - T_2)$ abhängt, sollten die in dieser Arbeit bestimmten (extrapolierten) Werte für Δa_0 etwas größer sein als diejenigen aus den *ex-situ*-Messungen für die jeweils gleiche Temperatur T_1 . Aus den Messungen von O'Neill et al. [ONe91] folgt für die (lineare) Abhängigkeit der Gitterkonstante im Gleichgewicht von der Reaktionstemperatur:

$$\frac{da}{dT} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C} \quad (T < 1250 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (3-26)$$

während oberhalb von 1250 °C sich a mit T kaum ändert, weil das Gleichgewicht nicht mehr eingefroren werden kann. Für einen Unterschied von 30 °C (60 °C) in T_2 ist demnach eine Differenz in Δa_0 von etwa $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ ($8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) zu erwarten, was nur für $T_1 = 1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ erfüllt ist. Bei den Δa_0 -Werten für $T_1 = 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$ zeigt sich, daß diese sowohl gegenüber dem *ex-situ*-Wert als auch gegenüber den Δa_0 -Werten für $T_1 = 1250 \text{ } ^\circ\text{C}$ zu klein ausfallen. Fehler durch die Extrapolation bei der Bestimmung von Δa_0 sind also erkennbar, jedoch liegen diese nur in der Größenordnung von einigen 10^{-4} \AA .

Unter Berücksichtigung dieser Ungenauigkeiten und des bereits erwähnten Temperaturfehlers wird der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k auf etwa 10 % geschätzt. Die Werte für k sind in Abb. 3.4 als Arrhenius-Plot gegen die Relaxationstemperatur T_2 aufgetragen. Die Regressionsgeraden, die bei jeweils drei Punkten nur halbquantitative Bedeutung haben, wurden für die verschiedenen T_1 getrennt ermittelt. Die mittlere Steigung entspricht einer (phänomenologischen) Aktivierungsenergie von ca. 270 kJ/mol. Auffällig ist die langsamere Relaxation der Gitterkonstanten (gemessen an k) für die Proben mit $T_1 = 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3.3.2 Ergebnisse für die Röntgenreflex-Linienbreiten

Die Abb. 3.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten $B(t)$ des (844)-CuK α_1 -Reflexes des Spinells während der Relaxation bei T_2 für die drei verschiedenen Homogenisierungstemperaturen. Die etwas geringere Relaxationstemperatur $T_2 = 695 \text{ } ^\circ\text{C}$ im Falle der zweiten Kurve

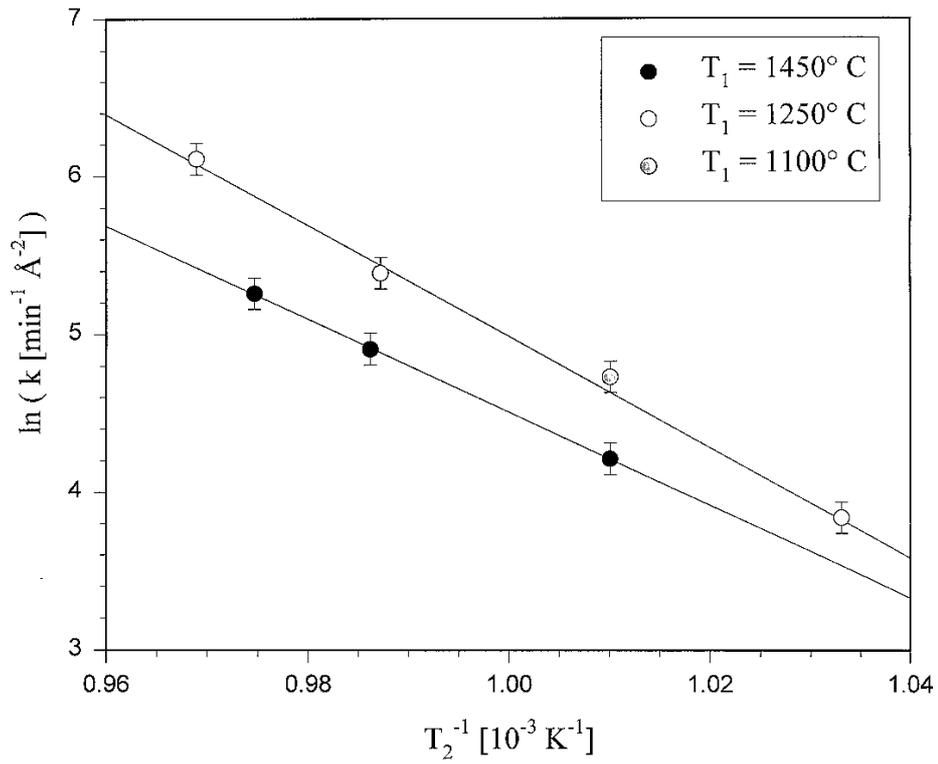


Abb. 3.4: Arrhenius-Plot für k vs. T_2

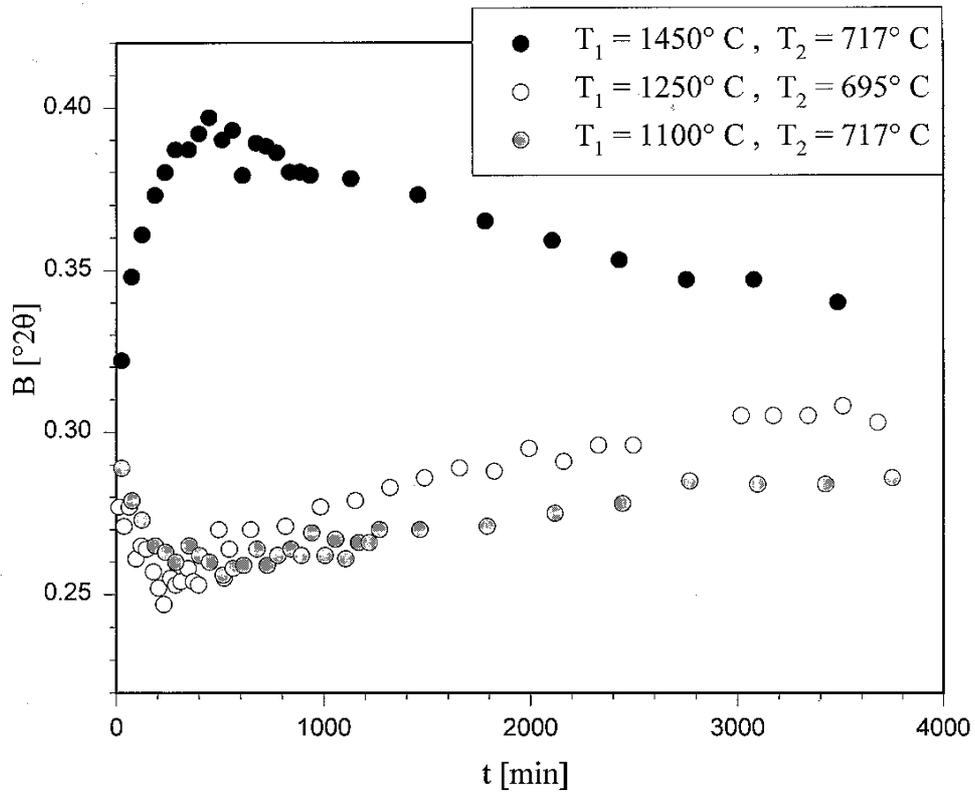


Abb. 3.5: Halbwertsbreiten B des (844)-Reflexes als Funktion der Zeit

entspricht mit der o.g. phänomenologischen Aktivierungsenergie einer Verringerung der Relaxationsgeschwindigkeit um den Faktor 2 gegenüber 717 °C (zur Korrelation des Verlaufs von a(t) und B(t) siehe weiter unten).

Die bereits in Abschnitt 3.3.1 erwähnten über längere Zeit thermisch ausgelagerten, *ex situ* untersuchten Proben zeigten mit der in Abschnitt 3.2.2 angegebenen Blendenkonfiguration eine Halbwertsbreite von $B = 0,24^\circ 2\theta$ für den (844)-K α_1 -Reflex. Dieser Wert dient im folgenden (s. Diskussion und Anhang A) als Referenzwert für die instrumentell bedingte Linienbreite. Zwar wird die gemessene Probe sicherlich nicht völlig frei von elastischen Verzerrungen gewesen sein, jedoch kann das Ausmaß der Verzerrungen in den Proben mit verbreiterten Röntgenreflexen *relativ* zur Referenzprobe angegeben werden [Ber94].

Für die jeweilige Homogenisierungstemperatur T_1 (1450 °C bzw. 1250 °C) zeigte sich bei Veränderung der Relaxationstemperatur T_2 qualitativ stets der gleiche Verlauf von B(t). Da die Ursache der Linienverbreiterung qualitativ noch nicht definitiv geklärt ist (s. Diskussion), ist eine mathematische Beschreibung für B(t) nicht möglich. Zum Vergleich mit den Ergebnissen für die Gitterkonstantenänderung während der Relaxation sind in Tab. 3.2 die ungefähren Zeiten, bei denen das Maximum der Halbwertsbreite (für $T_1 = 1450$ °C) bzw. das Minimum (für $T_1 = 1250$ °C und 1100 °C) auftrat, den Halbwertszeiten für die Gitterkonstantenänderung gegenübergestellt. Die Zeiten t_{\max} bzw. t_{\min} wurden bestimmt, indem an die Meßpunkte von B(t) im Bereich um das Maximum bzw. Minimum eine Regressionskurve 2. Ordnung (Parabel) angefügt wurde. Die Festlegung dieser Bereiche war jedoch sehr willkürlich, und die Daten für B(t) wiesen i.a. eine relativ starke Streuung auf.

T_1 [°C]	T_2 [°C]	t_{\max} [min]	$t_{1/2}$ [min]	$t_{1/2} / t_{\max}$	Ø
1450	753	150	278	1,9	
	741	300	358	1,2	1,5
	717	500	649	1,3	
		t_{\min} [min]	$t_{1/2}$ [min]	$t_{1/2} / t_{\min}$	Ø
1250	759	50	100	2,0	
	740	120	203	1,7	2,2
	695	300	876	2,9	
					} 2,1
1100	717	500	832	1,7	

Tab. 3.2

Unter Berücksichtigung der nur ungenauen Bestimmung von t_{\max} bzw. t_{\min} läßt sich eine Korrelation mit $t_{1/2}$ erkennen. Es ist zu vermuten, daß die Prozesse, die zur Linienbreitenänderung führen, mit der gleichen Aktivierungsenergie ablaufen wie die Prozesse, welche für die Relaxation der Gitterkonstanten verantwortlich sind.

Bevor im Abschnitt 3.4 die physikalischen Ursachen der Halbwertsbreitenänderung diskutiert werden, muß noch ausgeschlossen werden, daß es sich um einen meßtechnisch bedingten Artefakt handelt. Wegen der endlichen Scan-Dauer für einen einzelnen Meßpunkt $a(t)$ bzw. $B(t)$ muß, durch die Verschiebung der Linienposition 2θ während der Messung bedingt, eine gewisse Verzerrung des Linienprofils auftreten. Am Beispiel der Messung für $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ und $T_2 = 717^\circ\text{C}$, die auch in den Abbn. 3.3 und 3.5 dargestellt ist, soll gezeigt werden, daß dieser Einfluß gering ist. Die Meßzeit pro Reflex betrug in diesem Fall 50 min für einen 2θ -Bereich von $2,8^\circ$. Die größte zeitliche Änderung der Gitterkonstanten und damit der Linienlage tritt zu Beginn auf. Die Halbwertsbreite des $K\alpha_1$ -Peaks beträgt zu Beginn $0,29^\circ 2\theta$, d.h. der hauptsächlich relevante Bereich innerhalb der Halbwertsbreite wurde in ca. 5 min ($\approx 0,006 t_{1/2}$) abgescannt. In derselben Zeit beträgt der Grad des Fortschreitens der Gitterkonstantenänderung nach Gl. (3-23) ($\Delta a(0,006 t_{1/2}) / \Delta a_0 = 0,99$) ca. 1 %, also beträgt die Änderung in 5 min etwa $\Delta a = 6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$. Dies entspricht einer relativen Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$ von ca. 10^{-5} , woraus sich mit Gl. (3-17) eine Linienverschiebung in 2θ von $0,002^\circ 2\theta$ in 5 min errechnet. Die experimentell bestimmte Linienverschiebung betrug zu Beginn etwa $0,01^\circ 2\theta$ pro Scan, also nur etwa $0,001^\circ 2\theta$ pro 5 min. Dies erklärt sich dadurch, daß aufgrund der starken Nicht-Linearität die Veränderung da/dt bereits deutlich kleiner ist als (theoretisch) in den allerersten 5 Minuten.

Die Halbwertsbreite für $t = 0$ ist jedoch um ca. $0,03^\circ 2\theta$ größer als bei Erreichen des Minimums. Die Linienverbreiterung zu Beginn ist also um mehr als eine Größenordnung größer als der mögliche Effekt durch das meßtechnisch bedingte "Verwaschen" des Linienprofils. Die Linienverbreiterung muß daher ganz überwiegend "physikalisch" bedingt sein.

Außerdem wurde in derselben Zeit, in der die Halbwertsbreite um ca. $0,03^\circ 2\theta$ abnahm, eine Zunahme der Peakhöhe um ziemlich genau 10 % beobachtet, was mit der Erhaltung der integralen Intensität (die für den (844)-Reflex zu erwarten war, s. Abschnitt 3.2.2) in Einklang steht.

3.4 Diskussion

3.4.1 Relaxation anhand der Gitterkonstanten-Änderung

Für die Änderung der Gitterkonstanten von "stöchiometrischem" (s. Abschnitt 3.1) NiAl₂O₄-Spinell nach einem Temperatursprung $T_1 \rightarrow T_2$ wurde in dem in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich (Homogenisierungstemperatur $T_1 = 1100 - 1450$ °C, Relaxationstemperatur $T_2 = 695 - 760$ °C), erstmalig unter *in-situ*-Bedingungen (d.h. Messung der Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a(t)$ während der Relaxation bei T_2), das bereits von O'Neill et al. [ONe91] vorgeschlagene Zeitgesetz bestätigt. Von Rogalla [Rog63] sowie Becker und Bäckermann [Bec95] diskutierte doppelt- oder multi-exponentielle Zeitgesetze für die Gitterkonstanten-Änderung können ausgeschlossen werden.

Im folgenden sei zunächst angenommen, daß die Gitterkonstante des stöchiometrischen Spinells auch unter den Nichtgleichgewichts-Bedingungen im kinetischen Experiment eindeutig und linear vom Inversionsgrad x abhängt. Damit wird erstens unterstellt, daß die Konzentration der energiereicheren (s. Kapitel 2.1) Defekte A_i , B_i , V_T und V_O so klein sind, daß sich ihre Volumina nicht auf die gemessene Gitterkonstante auswirken und außerdem die Konzentrationen der vier Majoritäts-Strukturelemente A_T , A_O , B_T und B_O eindeutig mit dem Inversionsgrad verknüpft sind. Zweitens wird eine eventuelle Änderung der Stöchiometrie als Folge des Temperatursprungs (d.h. durch Ausscheidung eines der binären Oxide) als vernachlässigbar angenommen, und drittens wird vorausgesetzt, daß keine Inhomogenität der Kationenteilung auf größeren als mesoskopischen Längenskalen (s. Kapitel 2.3) und kein weiterer Ordnungsparameter die Gitterkonstante beeinflussen.

Die Relaxationskinetik, die hier an mit NiO equilibriertem pulverförmigem NiAl₂O₄-Spinell gemessen wurde, unterscheidet sich deutlich von der (in sehr guter Näherung) exponentiellen Zeitabhängigkeit aus optisch-spektroskopischen Messungen von Bäckermann und Becker [Bäc98], die an ebenfalls "stöchiometrischem", einkristallinem NiAl₂O₄ durchgeführt wurden. Die Halbwertszeiten $t_{1/2}$, die angesichts der sehr unterschiedlichen Zeitgesetze zum Vergleich herangezogen werden können, betragen z.B. bei $T_2 = 717$ °C ca. 600 bis 800 min (diese Arbeit) gegenüber 7 min.

Ein möglicher Erklärungsansatz beruht darauf, daß die für die optischen Messungen präparierten Einkristalle nicht mit NiO im Gleichgewicht standen. Die Autoren schätzten die Konzentration der Kationenleerstellen für die "stöchiometrischen" Proben auf $4 \cdot 10^{-3}$ für $T_2 = 1000$ K, was einer Bildungsenthalpie für ein "Frenkelpaar" von nur etwa 90 kJ/mol entsprechen würde. Dies spricht dafür, daß diese Kristalle immer noch durch einen geringen Al₂O₃-

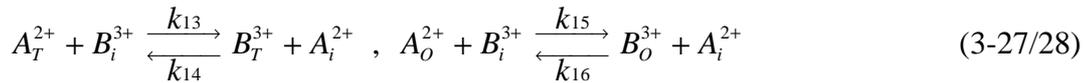
Überschuß erzeugte Leerstellen enthielten. Es liegt daher nahe, die exponentielle Zeitabhängigkeit der Kationenumbesetzung mit einem in Kapitel 2.2 beschriebenen, Kationenleerstellen involvierenden Mechanismus in Verbindung zu bringen. Dafür spricht auch das Ergebnis einer im Rahmen der Diplomarbeit von Günter [Gün96] an nicht-stöchiometrischem NiAl_2O_4 -Pulver durchgeführten *in-situ*-Röntgenbeugungs-Untersuchung. Die Ergebnisse für die Gitterkonstanten-Änderung können besser mit einer Exponentialfunktion als mit einem Zeitgesetz 2. oder 3. Ordnung angepaßt werden (eine sehr gute Anpassung mit einer Exponentialfunktion erhält man, wenn die ersten fünf Meßpunkte mit $t < t_{1/2}$ nicht berücksichtigt werden, s. Anhang B). Für einen quantitativen Vergleich mit den optischen Messungen waren jedoch weder die Stöchiometrieabweichung noch die Relaxationstemperatur bei dieser Messung ausreichend bekannt.

Im Gegensatz dazu sollten sich die in dieser Arbeit untersuchten NiAl_2O_4 -Polykristalle auf jeden Fall mit NiO im Gleichgewicht befinden und somit eine viel kleinere, "intrinsische" Konzentration an Kationenleerstellen aufweisen. Nimmt man einen geringen Überschuß an gelöstem NiO an, wird diese Konzentration durch die durch NiO-Dotierung erzeugten Zwischengitterionen noch weiter zurückgedrängt. Die in dieser Arbeit experimentell gefundene, einem ganz anderen Zeitgesetz folgende Kinetik deutet darauf hin, daß die Kationenumbesetzung in diesem Fall nach einem anderen Mechanismus ohne Beteiligung von Leerstellen erfolgen muß, wie im folgenden noch diskutiert wird.

Alternativ könnte eine im Vergleich zum polykristallinen Material höhere Leerstellenkonzentration bei den für die optischen Messungen verwendeten "stöchiometrischen" Einkristallen, statt auf einem geringen Al_2O_3 -Überschuß, auf einem Kationendefizit durch Einbau von Sauerstoff (s. Kap. 2.1 Gl. (2-3)) beruhen. Experimentelle Daten zum Einbaugleichgewicht sind für NiAl_2O_4 nicht bekannt. Es ist jedoch denkbar, daß bei den hohen Temperaturen für die Präparation bzw. Homogenisierung (1300 - 1600 °C) eine merkliche Konzentration an Kationenleerstellen erzeugt wird, die nach dem Abkühlen des Einkristalls trotz Übersättigung auf der Zeitskala des Kationenumbesetzungs-Experiments erhalten bleibt, weil sie nicht durch eine Homogenreaktion abgebaut werden kann. Beim polykristallinen Material hingegen liegt während bzw. nach dem Abschrecken eine hohe Dichte von ein- und zweidimensionalen Defekten, d.h. Leerstellen-Senken vor (s. Abschnitt 3.4.2), so daß die Kationenleerstellen möglicherweise während des Abschreckvorgangs schnell unter Abgabe von Sauerstoff relaxieren könnten.

Falls die Kationenumbesetzung im Falle der in dieser Arbeit untersuchten "stöchiometrischen" Polykristalle mit geringer, "intrinsischer" Leerstellenkonzentration nach dem in Kap. 2.2 diskutierten Homogen-Mechanismus abläuft, sollten die durch Gln. (2-17/18)

beschriebenen Schritte (Leerstellen-Mechanismus) sehr langsam werden, und der Kationenaustausch läuft nur noch über die in Gln. (2-13/16) genannten Elementarprozesse ab (Leerstellen-Zwischengitter-Austauschmechanismus). Nach dem in Kap. 2.2 gesagten ist dann aber ebenfalls eine einfache exponentielle Zeitabhängigkeit zu erwarten. Das gleiche gilt, wenn man im Falle von durch NiO-„Dotierung“ erzeugten Zwischengitterionen statt dessen einen reinen „interstitialcy“- Mechanismus (Zwischengitterstoßmechanismus) [Schm81] annimmt gemäß:



Denn formal werden die 6 SE in Gln. (2-17/18), die den reinen Leerstellenmechanismus beschreiben, lediglich durch einen Satz von 6 anderen SE ersetzt, was an den Eigenschaften der für den Leerstellenmechanismus von Becker und Bäckermann [Bec95] berechneten Lösungen nichts ändert.

Nicht völlig auszuschließen wäre, daß bei sehr kleinen Defektkonzentrationen der (energetisch sehr ungünstige) direkte Kationenaustausch:



der schnellere Mechanismus ist, da er anstelle von langreichweitiger Diffusion von Strukturelementen in geringer Konzentration nur lokale Sprünge der Majoritäts-SE erfordert. Allerdings müßte auch dieser Mechanismus, zumindest näherungsweise, einem Zeitgesetz 1. Ordnung folgen [Bec95].

Dann bleibt schließlich die Möglichkeit eines nicht-homogenen Austauschmechanismus. Wenn die Defektkonzentrationen für einen Leerstellen- und / oder Zwischengitter- Austauschmechanismus zu klein sind und der direkte Austausch im Volumen energetisch zu aufwendig ist, kann ein Austausch in gestörten (verzerrten) Zonen an höherdimensionalen Defekten wie Versetzungen, Korngrenzen, Oberflächen oder Domänengrenzen (s.u.) der bevorzugte Prozeß sein. Es müssen allerdings noch genügend Punktdefekte im Volumen vorliegen, so daß, ausgehend von den gestörten Zonen, Diffusion innerhalb der beiden Kationenuntergitter (z.B. durch Interstitialcy-Diffusion, falls die Konzentration an Leerstellen zu klein ist) stattfinden kann, damit schließlich der ganze Kristall equilibriert wird.

Wie bereits in Kap. 2.3 erwähnt, führt ein Landau-Ginzburg-Ansatz ebenfalls zu einem exponentiellen Zeitgesetz, wenn das Landau-Potential nur von einem Ordnungsparameter abhängt und höhere Glieder als das quadratische sowie Gradiententerme vernachlässigbar sind. Unter Einbeziehung des kubischen Gliedes läßt sich die Landau-Ginzburg-Gleichung noch integrieren und nach $Q(t)$ auflösen (Anhang C). Man erhält, abhängig von der Wahl der Parameter h , A

und B, merkliche Abweichungen vom exponentiellen Verhalten, jedoch lassen sich die Parameter nicht so variieren, daß das experimentell gefundene Zeitgesetz auch nur annähernd angepaßt werden könnte.

Daß Gradiententerme der Form $\frac{1}{2} g (\nabla Q)^2$ (und höhere geradzahlige Potenzen) im Landau-Potential prinzipiell zu berücksichtigen sind, macht folgende Überlegung plausibel: Der Inversionsgrad und damit der Ordnungsparameter Q kann auf mikroskopischer Ebene nicht homogen sein, weil zwischen verschiedenen Bereichen Fluktuationen des Ordnungsparameters auftreten müssen.¹⁾ Solche Inhomogenitäten machen sich zunächst nur in der diffusen Streuung bemerkbar, pflanzen sich dann aber fort. Denn weil die Bereiche mit größerem lokalen Ordnungsparameter (im Falle der Bildung eines geordneteren Zustands nach Temperaturniedrigung) näher am Gleichgewichtszustand liegen, sind *große* Fluktuationen, die in Richtung des Gleichgewichtswertes von Q führen, energetisch begünstigt, da sie die Gesamt-Gibbsenergie des Kristalls reduzieren (der Ordnungsparameter wird im vorliegenden Fall eines Kationen-Ordnungsprozesses nicht konserviert ²⁾ [Sal91]). Im Extremfall findet Nukleation von geordneteren Domänen statt [Sal93], die auf Kosten der ungeordneteren Kristallbereiche wachsen.

Über die Größe des Gradiententerms bzw. des Koeffizienten g läßt sich für das betrachtete System z.Z. keine Aussage machen. Ebenso ist unbekannt, ob der Spinell NiAl_2O_4 bei kleineren Temperaturen als 700 °C eine Phasenumwandlung 2. Ordnung (wie z.B. Mg_2TiO_4 , s. Kap. 2.3, mit dem Ordnungsparameter Q_{Tr}) vollzieht. In diesem Fall müßten zusätzlich Kopplungen zwischen den beiden Ordnungsparametern auftreten, die sich (lokal) auch schon oberhalb der kritischen Temperatur bemerkbar machen können [Sal91], obwohl Q_{Tr} für das Gesamtsystem null ist. In der Nähe von T_C müßte ein Landau-Potential-Ansatz dann mindestens beinhalten:³⁾

$$\Phi = -h'Q + \frac{1}{2}\alpha(T - T_C)Q^2 + \frac{1}{3}\beta Q^3 + \frac{1}{2}g(\nabla Q)^2 + \lambda Q^m Q_{\text{Tr}}^n + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j + \sum_{i=1}^6 \zeta_i e_i Q \quad (3-30)$$

Mangels Kenntnis der verschiedenen Beiträge läßt sich z.Z. weder darüber eine Aussage machen, welche Zeitabhängigkeit die Landau-Ginzburg-Gleichung ⁴⁾ für Q liefert, noch darüber, ob die experimentell ermittelte Gitterkonstante nur vom mittleren Wert von Q abhängt oder auch von der (inhomogenen) Verteilung von Q oder auch von einem weiteren Ordnungsparameter Q_{Tr} .

Als dritte Möglichkeit, die Kinetik der Gitterkonstantenänderung $a(t)$ zu interpretieren, sei hier auf eine formale Ähnlichkeit hingewiesen zwischen dem experimentell gefundenen Zeitgesetz in der Form:

$$\frac{1}{\Delta a^2(t)} - \frac{1}{\Delta a_0^2} = kt \quad (3-31)$$

und dem parabolischen Wachstumsgesetz,

$$\xi^2(t) - \xi_0^2 = Kt \quad (3-32)$$

das diffusionskontrollierte Reaktionen, wie z.B. Anlaufvorgänge, oder auch die Ostwald-Reifung von geordneten Domänen bei Ordnungsvorgängen in Legierungen [Haa94] beschreibt. ξ ist im dem Fall die mittlere Domänengröße. Die Änderung der Gitterkonstante $\Delta a(t)$, i.e. der Abstand vom Gleichgewichtswert, müßte dann umgekehrt proportional zu einer charakteristischen Länge des Systems $\xi(t)$ sein. Dies wäre dann der Fall, wenn die (mittlere) Gitterkonstante der geordneten Domänen im wesentlichen nur vom inneren Druck ($\propto \xi^{-1}$) abhängt, der durch die Domänen-Grenzflächenenergie hervorgerufen wird (semi-quantitative Abschätzung Anhang A). Das bedeutet, in allen Domänen, die zur makroskopisch gemessenen mittleren Gitterkonstante beitragen, muß die Gleichgewichts-Kationeverteilung zu jedem Zeitpunkt vollständig eingestellt sein, und der Volumenanteil kleinerer, ungeordneter Domänen muß vernachlässigbar sein, da anderenfalls $a(t)$ nicht nur von $\xi(t)$, sondern auch vom (mittleren) Inversionsgrad $x(t)$ abhängen würde.

Diese Annahme unterstellt allerdings, daß die eigentliche (lokale) Kationenumbesetzung zwischen dem tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Kationenuntergitter während des Abschreckvorgangs oder zu Beginn der Relaxation (dieser Bereich kann mit dem Röntgenbeugungs-Experiment wegen der begrenzten zeitlichen Auflösung nicht erfaßt werden) stattfinden muß. Dafür spricht, daß man durch Extrapolation der kinetischen Daten aus den optisch-spektroskopischen Messungen [Bäc96] für die Abschrecktemperaturen T_1 bei den hier durchgeführten Experimenten Relaxationszeiten für die (lokale) Kationenumbesetzung von 20 ms (1100 °C) bis 0,1 ms (1450 °C) erhalten würde. Nimmt man eine Abschreckdauer von der Größenordnung 1 s an,⁵⁾ würde die effektive Abschreck-Temperatur bei etwa 900 °C liegen, d.h. ca. 2/3 der Kationenumbesetzung (z.B. für $T_1 = 1250$ °C, $T_2 = 700$ °C, linearer Zusammenhang zwischen Inversionsgrad im Gleichgewicht und Temperatur angenommen) fänden bereits während des Abschreckvorgangs statt.

Andererseits stimmt die experimentell gemessene Gesamtänderung der Gitterkonstante während der Relaxation (i.e. Δa_0) näherungsweise überein mit dem semi-empirischen Zusammenhang zwischen Δa und Δx (Gl. (3-7)), wenn man für die Änderung des Inversionsparameters

zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 die Ergebnisse aus den in Abschnitt 3.1 zitierten Röntgenbeugungs-Untersuchungen zugrunde legt ($\Delta x \approx 0,1$). Allerdings wurden auch diese Messungen zur Bestimmung des Inversionsparameters an abgeschreckten Proben durchgeführt. Aufgrund dieser Unsicherheiten der verfügbaren Informationen bleibt offen, ob die gemessene Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a(t)$ *allein* die Kinetik der lokalen Kationenumbesetzung $\Delta x(t)$ widerspiegelt, von $\Delta x(t)$ *und* anderen Ordnungs- oder sonstigen Systemparametern (z.B. Q_{Tr} , ξ) abhängt oder *ausschließlich* von anderen Größen als dem Inversionsgrad.

3.4.2 Änderung der Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe

Bei der Diskussion der Linienbreiten-Änderung während der Relaxation der Gitterkonstante sind offensichtlich mindestens zwei Beiträge zu unterscheiden, die auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen und von verschiedener Größenordnung sind. Im Falle der kleineren und mittleren Homogenisierungstemperatur ($T_1 = 1100$ °C bzw. 1250 °C) findet auf einer Zeitskala von einigen 100 min (für $T_2 \approx 700$ °C) zu Beginn der Relaxation eine Abnahme der Halbwertsbreiten um einige $1/100^\circ 2\theta$ ((844)-Reflex mit $\text{CuK}\alpha_1$) statt. Es kann angenommen werden, daß diese Abnahme im Falle von $T_1 = 1450$ °C durch den zweiten, unten diskutierten Effekt überlagert wird.

Da die Linienverbreiterung zu Beginn auch für den höchstindizierten meßbaren Reflex relativ klein ist, konnte eine Linienprofilanalyse nicht vorgenommen werden. Über die physikalische Ursache kann daher allenfalls durch den Vergleich mit den Ergebnissen für die Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a(t)$ und denen aus der optischen Spektroskopie (s.o.) spekuliert werden. Unterstellt man, daß $\Delta a(t)$ die Kinetik des Kationenaustauschs zwischen den beiden regulären Kationenuntergittern im Falle von "stöchiometrischem" NiAl₂O₄ widerspiegelt, so kann die Relaxation der Linienbreiten mit einem Abbau von Inhomogenitäten als Folge des Abschreckvorgangs erklärt werden. Da die einzelnen Körner und auch die Probe als ganzes beim Abschrecken nicht homogen abkühlen können, muß die Kationenverteilung zu Beginn der Relaxation zwischen verschiedenen Bereichen innerhalb der einzelnen Körner und innerhalb der Probe variieren. Folglich muß auch die Gitterkonstante zu Beginn auf makroskopischen Längenskalen innerhalb der Körner und zwischen den Körnern verschieden sein, was die Linienverbreiterung erklären könnte. Mit der Relaxation der (mittleren) Kationenverteilung sollte dann eine Abnahme der Inhomogenitäten einhergehen.⁶⁾

Die Erhöhung der Halbwertsbreite zu Beginn entspricht einer mittleren Variation der Gitterkonstante (s. Anhang A, Gl. (A-5)) von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Å, also etwa 1/3 der gesamten Änderung der

Gitterkonstante während der Relaxation. Ebenso entspricht die Zeitskala der Halbwertsbreiten-Abnahme größenordnungsmäßig der Halbwertszeit für die Gitterkonstanten-Änderung. Die Deutung mit einer Abnahme einer inhomogenen Kationenumverteilung ist daher plausibel.

Als zweite Möglichkeit für die Relaxation der Halbwertsbreiten kommt der Abbau elastischer Verzerrungen in Betracht. Lokale Temperaturunterschiede von ca. 30 °C während des Abkühlens führen auf den gleichen o.g. Wert für die mittlere Variation der Gitterkonstante. In einzelnen Bereichen kann die Fließgrenze ($0,1 \% \cong 8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$) überschritten werden. Die Abnahme der elastischen Verzerrungen während der Relaxation muß dann u.a. durch Klettern von Versetzungen, also diffusiven Transport von Gittermolekülen NiAl₂O₄ bewerkstelligt werden. In diesem Fall sollte die geringe Beweglichkeit von Sauerstoffionen geschwindigkeitsbestimmend sein. Ein direkter Bezug zur Zeitskala der Gitterkonstanten-Änderung (durch die Kationenumbesetzung) kann dann nicht hergestellt werden. Nimmt man hingegen an, daß die Gitterkonstanten-Änderung nicht oder nicht eindeutig mit der lokalen Kationenumbesetzung zusammenhängt (s. Abschnitt 3.4.1), sondern letztere auf der von [Bäc96] gemessenen Zeitskala von 10 min ($T_2 = 717 \text{ °C}$) erfolgt, dann würde die nur um $1 \frac{1}{2}$ Größenordnungen größere Zeitskala für das Klettern bedeuten, daß erstens die meisten beim Abschrecken entstandenen Versetzungen nahe an der Oberfläche sein müssen und zweitens die Beweglichkeit der Sauerstoffionen von der gleichen Größenordnung sein muß wie die mittlere Beweglichkeit der Kationen (oder größer). Das kann jedoch nicht durch "bulk"-Diffusion, sondern allenfalls durch "pipe"-Diffusion entlang von Versetzungen erklärt werden.

Für eine Relaxation von durch das Abschrecken bedingten elastischen Verzerrungen spricht jedoch, daß bei analogen Messungen an von T_2 erneut abgeschreckten Proben *keine* zeitliche Abnahme der Halbwertsbreiten beobachtet wurde [Röt95]. Dies könnte daran liegen, daß beim Abschrecken der Proben von T_2 nach den verschiedenen Zeiten jeweils wieder eine ähnlich große Linienverbreiterung induziert wird wie nach dem ersten Abschrecken von T_1 . Die Kationenumverteilung sollte beim Abschrecken von T_2 (ca. 700 - 750 °C) jedoch vollständig eingefroren werden.

Unabhängig von der Möglichkeit des Kletterns von Versetzungen sollte es jedoch während der Relaxation zu einem Abbau von elastischen Spannungen kommen, da die durch die inhomogene Kationenumverteilung hervorgerufenen Verzerrungsfelder und die "rein elastisch", durch das inhomogene Abkühlen bedingten von gleicher Größenordnung sind und daher miteinander wechselwirken.

Als dritte Möglichkeit für die Erklärung der Relaxation der Halbwertsbreiten $B(t)$ sei noch kurz die Ostwald-Reifung von Domänen erwähnt (s. Abschnitt 3.4.1). Falls diese die Ursache

der Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a(t)$ sein sollte, ist klar, daß $\Delta a(t)$ und die Abnahme von $B(t)$ auf der gleichen Zeitskala ablaufen müssen. Wegen des zweiten überlagerten Effektes (s.u.) im Verlauf von $B(t)$ nach längeren Zeiten läßt sich darüber keine eindeutige Aussage machen. Ursache für die Linienverbreiterung müßten dann wiederum elastische Verzerrungen sein, die von den Domänenwänden ausgehen.⁷⁾

Der v.a. für $T_1 = 1450 \text{ °C}$ beobachtbare Anstieg der Halbwertsbreiten erfolgt, abhängig von der Homogenisierungstemperatur T_1 , auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen und in verschiedenem Ausmaß. Für $T_1 = 1450 \text{ °C}$ wird der evtl. ebenfalls vorhandene Relaxationseffekt bei weitem überkompensiert, während in den anderen Fällen die Halbwertsbreite vor dem Anstieg erst ein Minimum durchläuft. Nur für $T_1 = 1450 \text{ °C}$ wird auf der Zeitskala dieser Experimente ein Maximum und anschließender Abfall der Halbwertsbreiten beobachtet.

Ohne diese starke Abhängigkeit von T_1 ließe sich das Ansteigen und anschließende Abfallen der Halbwertsbreiten mit den bereits erwähnten, im Nichtgleichgewichts-Zustand anwachsenden Fluktuationen erklären, sofern diese "makroskopische" Korrelationslängen erreichen.⁸⁾ Außerdem wurden an Systemen mit zwei gekoppelten Ordnungsparametern ebenfalls Maxima der Linienbreiten von Röntgenreflexen als Funktion der Zeit beobachtet [Car89].

Die starke Abhängigkeit des Effektes von T_1 steht allerdings im krassen Gegensatz zu dem Verlauf der Gitterkonstanten-Änderung $\Delta a(t)$, der für die verschiedenen Homogenisierungstemperaturen und insbesondere für $T_1 = 1450 \text{ °C}$ und 1250 °C sehr ähnlich ist (die Anfangswerte Δa_0 stimmen hier fast überein). Es liegt daher nahe, für diese Linienverbreiterung eine Ursache anzunehmen, die mit den oben diskutierten möglichen Vorgängen während der Gitterkonstanten-Änderung nichts zu tun hat. Eine Linienprofilanalyse an einer Probe mit maximaler Halbwertsbreite für $T_1 = 1450 \text{ °C}$ ergab, daß das "intrinsische" Linienprofil im wesentlichen Gauß-förmig ist und seine integrale Breite proportional zu $\tan\theta$ ist [Gün96, Röt97]. Dies kann entweder mit Versetzungen [Kri96] oder mit einer makroskopisch inhomogenen, symmetrischen Verteilung von Strukturelementen gedeutet werden. Eine mögliche Erklärung liegt in einer geringen, aber stark von T_1 abhängigen Löslichkeit von NiO. Nach dem Abschrecken von T_1 könnte es während der Relaxation bei T_2 zur Ausscheidung von NiO kommen und an der bewegten semikohärenten Phasengrenze (misfit ca. 4 % bei 700 °C) zur Bildung von Versetzungen, die dann auf längeren Zeitskalen klettern, um die elastische Energie wieder zu reduzieren. Oder evtl. überschüssiges NiO bleibt metastabil gelöst, aber es treten Modulationen der NiO-Konzentration mit wachsender Korrelationslänge auf.⁹⁾ Die aus der Linienprofilanalyse erhaltene maximale Gitterverzerrung von ca. 0,1 % würde einer NiO-Konzentrationsschwankung

3. Experimente zur Kinetik der Kationenumverteilung in NiAl₂O₄

von ca. 2 % entsprechen. Im Falle von Versetzungen entspricht die intrinsische integrale Breite einer Versetzungsdichte von $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [Anhang A]. Unterstützt wird dieser Erklärungsansatz durch die Ergebnisse von [Gün96], der in analogen Experimenten an NiAl₂O₄ mit geringem Al₂O₃-Überschuß ¹⁰⁾ für $T_1 = 1450 \text{ °C}$ keine Zunahme der Halbwertsbreiten während der Relaxation beobachtete.

Wie auch bei der Gitterkonstanten-Änderung, läßt sich die Frage nach der Ursache der Halbwertsbreiten-Änderungen jedoch nicht eindeutig beantworten.

¹⁾ Dies folgt aus statistisch-thermodynamischen Betrachtungen [Lan87].

²⁾ im Unterschied zum Fall der spinodalen Entmischung, wo Fluktuationen nur im Bereich negativer Krümmung des Potentials die Gesamt-Gibbsenergie des Kristalls erniedrigen

³⁾ Φ ist die *Dichte* des thermodynamischen Potentials (siehe [Lan87]). Vorausgesetzt wurde hier, daß die Kopplungskonstante λ hinreichend groß ist, so daß der Term $\lambda Q^m Q_{Tr}^n$ die nur von Q_{Tr} abhängigen, hier vernachlässigten Terme für kleine Q_{Tr} überwiegt (wenn Q_{Tr} einen Phasenübergang zweiter Ordnung beschreibt, können dies nur Terme 2. (4., 6. usw.) Ordnung sein, so daß diese Annahme für kleine Q_{Tr} gerechtfertigt werden kann).

⁴⁾ Beim Auftreten von Gradiententermen gilt eine modifizierte Gleichung [Sal88], aus der die o.g. Landau-Ginzburg-Gleichung als Spezialfall folgt.

⁵⁾ Von [DeG89] wurde für CoFe₂O₄-Tabletten mit ca. 1mm Dicke für das Abschrecken in Wasser eine Abkühlrate von etwa 10^3 °C/s abgeschätzt (ohne Berücksichtigung von Wärmestrahlung).

⁶⁾ Die bereits in Abschnitt 3.4.1 erwähnte und weiter unten diskutierte Möglichkeit energetisch begünstigter mesoskopischer Fluktuationen ist hier ausgenommen. Zumindest die verschiedenen Körner haben keinerlei Wechselwirkung miteinander.

⁷⁾ Eine Linienverbreiterung durch inkohärent streuende Domänen ist unwahrscheinlich, weil die Domänengrenzen sehr scharf sein müßten und außerdem aufgrund der Abschätzung der Domänenlänge in Anhang A zu Beginn nach der Scherrer-Formel eine viel größere Halbwertsbreite auftreten müßte.

⁸⁾ Zur Halbwertsbreite tragen im wesentlichen Verzerrungen bei, deren Korrelationslänge Λ im Bereich $D/10 < \Lambda < D$ liegt (D = Korngröße oder Länge kohärent streuender Bereiche) [Rao88], d.h. $50 \text{ nm} < \Lambda < 500 \text{ nm}$ (s. Abschnitt 3.2).

⁹⁾ analog zu den beobachteten Modulationen in Al₂O₃-reichem NiAl₂O₄ [Bäc96]

¹⁰⁾ Bei dem Al₂O₃-Überschuß von $\leq 5 \%$ bleibt der Spinell nach Abkühlen auf ca. 700 °C im Homogenitätsbereich, s. Phasendiagramm in Abschnitt 3.1.

4. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an ruhenden Phasengrenzen

4.1 Vorbemerkungen

Legt man an ein ionisches Zweiphasensystem AX/AY mit starren Anionenuntergittern (d.h. $t_X = t_Y = 0$) eine elektrische Potentialdifferenz an, dann kommt es zum Transport der beweglichen A^+ -Ionen durch die beiden bulk-Phasen und über die *ruhende* Phasengrenze (PG). Weiterhin sei im folgenden angenommen, daß die Überföhrungszahl der Elektronen bzw. Defektelektronen in beiden Phasen ebenfalls null ist (bei einer Änderung der t_e an der PG kann es dort zu Redox-Reaktionen kommen, s. Kap. 6). Die an eine galvanische Kette A/AX/AY/A angelegte Spannung kann nahezu vollständig innerhalb der beiden oder einer der beiden (der schlechter leitenden) bulk-Phasen AX bzw. AY abfallen, dann wird der Gesamtwiderstand durch den oder die bulk-Diffusionskoeffizienten bestimmt, oder im anderen Extremfall, insbesondere bei guten Ionenleitern, praktisch vollständig an oder in der Nähe der PG.¹⁾ Den Anteil des Spannungsabfalls über der PG, abzüglich der im stromlosen Zustand meßbaren Galvanispannung, bezeichnet man als *Überspannung*. Abhängig davon, wie der Transport der A^+ -Ionen in der Nähe der PG oder über die PG gehemmt wird, unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Arten von Überspannungen:

1.) Durchtrittsüberspannung tritt auf, wenn die PG eine Aktivierungsbarriere für die durchtretenden A^+ -Ionen darstellt, die höher ist als die Aktivierungsenergie für die Sprünge innerhalb der bulk-Phasen. Sie wird durch die Butler-Volmer-Kinetik beschrieben [Ham81], die ursprünglich für den Durchtritt von Kationen oder Elektronen durch Metall-Flüssigelektrolyt-Grenzflächen (Helmholtz-Schicht) entwickelt wurde. Bei PG zwischen Festkörpern sollte jedoch, zumindest bei semi- oder inkohärenten (hochenergetischen) PG, die Aktivierungsenergie für die Sprünge in der unmittelbaren Nähe der PG i.a. geringer sein als im Volumen [Schm98]. Dennoch wurde das Auftreten von Durchtrittsüberspannungen in strukturell fehlgeordneten Systemen mit sehr hohen bulk-Beweglichkeiten diskutiert [Beck97].

2.) Relaxations-Überspannung: Da die beiden angrenzenden Phasen möglicherweise verschiedene Fehlordnungstypen besitzen oder zumindest die Verhältnisse der Beweglichkeiten der verschiedenen Strukturelemente (SE) beim Durchtritt durch die PG und in den beiden bulk-Phasen unterschiedlich sind, kann das durchtretende A^+ -Ion nach dem Durchtritt in die zweite Phase im "falschen" Untergitter vorliegen, d.h. als Minoritätsdefekt oder allgemein in einer Konzentration, die nicht der Gleichgewichtskonzentration des betreffenden SE entspricht. Folglich kommt es in der sog. Relaxationszone zu Reaktionen zwischen den SE. Da der Relaxation der "falschen" Strukturelemente der An- bzw. Abtransport in Form der "richtigen" SE

überlagert ist, spricht man auch von Reaktions-Diffusions-Überspannung [Schm98]. Im folgenden Abschnitt wird das sog. "Relaxationsmodell" [Schm93] und insbesondere seine Anwendung auf Frenkel-fehlgeordnete Systeme [Wysk95] kurz vorgestellt, um dann qualitativ auf Schottky-fehlgeordnete Systeme und Systeme mit zwei Phasen mit unterschiedlichem Fehlordnungstyp übertragen zu werden.

4.2 Das Relaxationsmodell und seine Anwendung auf Frenkel-Fehlordnung

Es sei wie in Abschnitt 4.1 ein System AX/AY gegeben mit Frenkel-Fehlordnung in der kathodisch gepolten Phase AY. AX sei eine "Quelle" für A^+ -Ionen (z.B. auch Frenkel-fehlgeordnet, dann gelten alle Aussagen sinngemäß und mit umgekehrter Flußrichtung auch für AX). In AY liegen als bewegliche SE nur A_i^\bullet (i) und V_A' (v) vor. Deren Flüsse

$$j_j = -\frac{D_j c_j}{RT} \nabla \tilde{\mu}_j = -D_j \nabla c_j - \frac{D_j c_j}{RT} z_j F \nabla \phi \quad (4-1)$$

(für ideales Verhalten) sind gekoppelt durch die Bedingung für die Ladungserhaltung:

$$j_i - j_v = j_{A^+}^{PG} \quad \text{oder} \quad \nabla j_i = \nabla j_v \quad (4-2)$$

Wenn beispielsweise A^+ -Ionen ausschließlich in das Zwischengitter von AY "injiziert" werden, aber der bulk-Transport teilweise oder überwiegend über Leerstellen erfolgt, dann müssen sich in der sog. "Relaxationszone" die Teilflüsse j_j lokal ändern und gleichzeitig SE annihilieren werden. Anders ausgedrückt, tritt an der PG eine Übersättigung an Frenkel-Paaren auf, die in der Relaxationszone abgebaut wird.

Aus der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) folgt im stationären Zustand ($\partial c_j / \partial t = 0$) für alle SE j :

$$\nabla j_j = r_j \quad (4-3)$$

wobei r_j hier die Frenkel-Relaxationsrate ist, die in linearer Näherung gegeben ist durch:

$$r_j = -\frac{1}{\tau_F} (c_j - c_{eq}) \quad (4-4)$$

Wysk nahm an, daß die Fehlstellenkonzentrationen hinreichend groß sind, so daß die Debye-Länge ξ_D , i.e. die Dicke der Raumladungszone klein ist im Vergleich zur im folgenden eingeführten Relaxationsschichtdicke oder Relaxationslänge ξ_R . Dann gilt lokal die Elektroneutralitätsbedingung $c_i = c_v$.

Es ergibt sich unter den genannten Bedingungen, daß die SE-Konzentrationen c_j und die Teilflüsse j_j exponentiell mit dem Abstand zur PG abfallen mit einer Relaxationslänge ξ_R (j_v nimmt dabei dem Betrage nach zu), die gegeben ist durch [Schm92]:

$$\xi_R = \sqrt{2\tau_R \tilde{D}} \quad (4-5)$$

wobei \tilde{D} der durch die Nernst-Planck-Beziehung gegebene "mittlere" Diffusionskoeffizient ist ($\tilde{D} = D_i D_v / (D_i + D_v)$) und τ_R hier die Frenkel-Relaxationszeit τ_F . Für die Austauschflußdichte, i.e. die pro Zeit- und Flächeneinheit über die im *Gleichgewicht* befindliche (stromlose) PG in einer Richtung übertretende Stoffmenge A^+ -Ionen, gilt:

$$j_{A^+}^0(PG) = \frac{c_{eq}(D_i + D_v)}{\xi_R} \quad (4-6)$$

Daraus läßt sich bei gegebenem (Gesamt-)Fluß $j_{A^+}^{PG}$ die in der Relaxationszone dissipierte Gibbs-Energie über folgende Beziehung berechnen:

$$j_{A^+}^{PG} = j_{A^+}^0(PG) \left(-\frac{\Delta\tilde{\mu}_{A^+}^{PG}}{RT} \right) \quad (4-7)$$

wobei $\Delta\tilde{\mu}_{A^+}^{PG}$ die Änderung des elektrochemischen Potentials der A^+ -Ionen in der Relaxationszone (d.h. die "Überspannung" in Energieeinheiten) ist. Fluß und treibende Kraft sind in diesem linearisierten Modell proportional, und insbesondere ist die Relaxationsschichtdicke unabhängig von der Überspannung bzw. dem Strom über die PG.

Wysk [Wysk95] betrachtete den allgemeineren Fall einer Injektion von A^+ -Ionen über die PG in Form von Zwischengitterionen *und* Leerstellen, wobei der Anteil der Zwischengitterionen als sog. "Injektionsverhältnis" bezeichnet wird. Es zeigt sich, daß eine Übersättigung von Frenkel-Paaren dann auftritt, wenn das so definierte Injektionsverhältnis größer ist als die bulk-Überföhrungszahl der Zwischengitterionen ($D_i / (D_i + D_v)$). Anderenfalls müssen in der Relaxationszone Frenkel-Paare gebildet werden ("Untersättigung").

4.3 Anwendung des Relaxationsmodells auf Schottky-Relaxation

Es sei ein System AY/AX gegeben, in dem *beide* Phasen Schottky-fehlgeordnet sind. Damit die PG ruht (bewegte PG werden in Kap. 5 behandelt), dürfen in diesem Fall nur Kationen-Leerstellen durch die PG "injiziert" werden.²⁾ AY sei anodisch gepolt, dann treten V_A' von AX nach AY über. Der bulk-Transport erfolgt in AY teilweise oder ganz durch Anionen-Leerstellen V_Y^\bullet , die von der Anode her geliefert werden. Daher müssen sich in der Relaxationszone die Teilflüsse ändern, und analog zum Fall der Frenkel-Fehlordnung gilt die Bedingung für die Ladungserhaltung:

$$j_{V_Y^\bullet} - j_{V_A'} = j_{A^+}^{PG} \quad (4-8)$$

Es folgt, daß die angelieferten V_Y^\bullet mit V_A' reagieren müssen gemäß Gl. (2-4):

$$V_A' + V_Y^\bullet + AY^* = A_A + Y_Y \quad (2-4)$$

AY^* stellt dabei ein Gittermolekül an einer Stelle wiederholbaren Wachstums dar, die im folgenden näher spezifiziert wird. Der Anionenleerstellen-Teilfluß nimmt in der Relaxationszone von null an der PG (siehe o.g. Bedingung) auf den der anionischen Überföhrungszahl entsprechenden Anteil zu, der Kationenleerstellen-Teilfluß nimmt dem Betrage nach entsprechend ab.

Da die Schottky-Relaxation die Gitterplätze nicht konserviert, müssen Gittermoleküle AY^* an der PG, an der äußeren Oberfläche, an Versetzungen (oder Korngrenzen) im Inneren von AY oder an Poren (s.u.) annihiliert werden. Im Unterschied zur Frenkel-Reaktion, bei der die Relaxationslänge ξ_R nur von den Diffusionskoeffizienten der Punktdefekte ³⁾ und deren Gleichgewichts-Konzentration abhängt, ist in diesem Fall daher auch der Abstand der jeweiligen höherdimensionalen Defekte zur PG entscheidend.

a) Die Schottky-Reaktion findet an der (inkohärenten) PG selbst statt [Schm98].⁴⁾ Das Ausmaß der "Relaxationszone" entspricht dann der Ausdehnung der flüssigkeitsartigen Grenzschicht (Größenordnung ≈ 1 nm). Kationen-Leerstellen, die diese Zone passieren, weil sie im Moment des Durchtritts durch die PG nicht auf eine Anionenleerstelle treffen, müssen dann entweder durch "random walk" den Potentialgradienten bergauf zurückwandern (was nur über kurze Entfernungen bzw. bei kleinen Potentialgradienten wahrscheinlich ist) oder sie bleiben trotz Übersättigung erhalten, solange sie nicht auf andere Leerstellensenken (s.u.) treffen, bis schließlich der Fluß zum Erliegen kommt, weil die sich hinter der PG aufbauende chemische Kraft dem elektrischen Feld entgegenwirkt. Die Relaxation direkt an der PG führt nach Gl. (2-4) zu einer Zerstörung derselben, ein stationärer Zustand wie bei der Frenkel-Relaxation kann daher nicht erreicht werden.

b) Die Relaxation findet an Versetzungen im Innern von AY statt. Die Schottky-Relaxationszeit beträgt (bei diffusionskontrollierter Reaktion) in etwa ⁵⁾ [Rog68]:

$$\tau_R \approx \frac{1}{2n_D \tilde{D}} \quad (4-9)$$

wobei \tilde{D} der "mittlere" Diffusionskoeffizient der Defekte ist ($\tilde{D} = D_{V,A} D_{V,Y} / (D_{V,A} + D_{V,Y})$) und n_D die Versetzungsdichte. Setzt man diese Gleichung in Gl. (4-5) entsprechend ein, dann ergibt sich:

$$\xi_R \approx \sqrt{\frac{1}{n_D}} \approx \langle d_{D-D} \rangle \quad (4-10)$$

d.h. die Relaxationslänge entspricht dem mittleren Abstand der Versetzungslinien.

4. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an ruhenden Phasengrenzen

Das bedeutet, daß entlang eines schmalen "Kanals" senkrecht zur PG durch die "Relaxationszone" eine kontinuierliche Änderung der SE-Konzentrationen und der Teilflüsse wie in dem in Abschnitt 4.2 diskutierten Modell nicht möglich ist, da die Relaxation nach der "Injektion" durch die PG erst an der ersten Versetzung möglich ist. Betrachtet man hingegen die Relaxationszone über einer großen Fläche der PG ($\gg \langle d_{D-D} \rangle^2$), dann kann bei Mittelung über die beiden Raumrichtungen parallel zur PG eine quasi-kontinuierliche Verteilung der Abstände der Versetzungen von der PG angenommen werden. Voraussetzung ist, daß die PG inkohärent ist, damit die Versetzungen nicht durch elastische Wechselwirkungen von der PG angezogen oder abgestoßen werden.

Abweichungen vom Modell wie in Abschnitt 4.2 ergeben sich dadurch, daß

- I. die Versetzungen untereinander elastisch wechselwirken und daher i.a. Zellstrukturen bilden,
- II. die Bewegung der Punktdefekte nur näherungsweise als eindimensionales Problem behandelt werden kann und
- III. bei hohen Versetzungsdichten ($\geq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) die Debye-Länge u.U. nicht mehr sehr viel kleiner ist als ξ_R ($\leq 100 \text{ nm}$), daher die Elektroneutralitätsbedingung $c_{V,A} = c_{V,Y}$ nicht mehr exakt "lokal" gilt. Bei einer angenommenen Defektkonzentration (Molenbruch) von 10^{-4} bis 10^{-5} für das Schottky-Gleichgewicht und einem Molvolumen von $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beträgt der mittlere Abstand zwischen zwei Punktdefekten ca. 10 nm und die Debye-Länge ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $\epsilon_r = 10$) ca. $3\text{-}10 \text{ nm}$.

Da mit der Vernichtung von Gittermolekülen AY^* (s.o.) das Klettern von Stufenversetzungen einhergeht, ist streng genommen auch in diesem Fall keine Stationarität möglich, weil die Versetzungen irgendwann aus der Relaxationszone "herausgeklettert" sein werden ("positive climb").

c) In Kristallen, die frei von Versetzungen sind und sehr dünn (sog. "Whiskers"), können die Leerstellen zur äußeren Oberfläche diffundieren und dort abreagieren. Das gleiche gilt, wenn Poren, d.h. innere Oberflächen im Kristall vorhanden sind.

d) Falls keine Stellen wiederholbaren Wachstums in der Nähe der PG zur Verfügung stehen und eine *sehr* hohe Übersättigung vorliegt, ist denkbar, daß neutrale Paare von Leerstellen scheibenförmige Cluster (zweidimensionale "Poren") bilden, die dann eventuell unter Bildung von Versetzungsringen (vacancy-Typ) kollabieren (analog zur Bildung von Versetzungsringen

in neutronen- bzw. ionenbestrahlten Metallen (vacancy- und interstitial-Typ [Lar87]) oder z.B. in neutronenbestrahltem BeO (interstitial-Typ [Aus65])).

Bei umgekehrter Polung, d.h. Übertritt von V_A' von AY nach AX, müssen entsprechend in der "Relaxationszone" in Umkehrung von Gl. (2-4) Schottky-Paare gebildet werden. Bei Reaktion an Stufenversetzungen bedeutet dies lediglich eine Umkehr der Bewegungsrichtung in den Kristall hinein ("negative climb"). Auch an inneren und äußeren Oberflächen kann die Reaktion umgekehrt ablaufen. Ob ein Anbau von Gittermolekülen an die (inkohärente, s.o.) PG möglich ist und in welchem Ausmaß, hängt von deren Struktur ab. Eine Umkehrung von d), d.h. eine spontane Bildung von Leerstellenpaaren im Volumen von AY, ist undenkbar. Denn die Bildung von Versetzungsringen vom interstitial-Typ muß in Schottky-fehlgeordneten Kristallen sehr energieaufwendig sein.

4.4 Zweiphasensysteme mit verschiedenem Fehlordnungstyp

Bei den bisher betrachteten Fällen von Zweiphasensystemen mit gleichem Fehlordnungstyp werden Durchtritt, Relaxation und bulk-Transport durch die Konzentrationen und Teilflüsse von jeweils *zwei* korrespondierenden Strukturelementen beschrieben, im Fall der Schottky-Fehlordnung müssen zusätzlich Senken- (Quellen-)dichten berücksichtigt werden. Komplizierter ist der Fall eines Systems AX/AY mit Frenkel-Fehlordnung in AX und Schottky-Fehlordnung in AY. Wenn A_i^\bullet und V_A' durch die PG übertreten können (der Durchtritt von V_Y^\bullet sei wieder "verboten"), liegt in AX der in Abschnitt 4.2 diskutierte Fall (Frenkel-Relaxation) vor.

In AY müssen (bei kathodischer Polung) die injizierten A_i^\bullet relaxieren, die als Minoritätsdefekte in sehr stark übersättigter Konzentration vorliegen, und außerdem müssen V_Y^\bullet gebildet werden (in Umkehrung von Gl. (2-4)), sofern diese wie in Abschnitt 4.3 am bulk-Transport beteiligt sind. V_A' sind an beiden Reaktionen beteiligt.

Die Bedingung für die Ladungserhaltung lautet dann für AY:

$$j_{V_Y} - j_{V_A} + j_{A_i} = j_{A^+}^{PG} \quad (4-11)$$

Für die Frenkel-Relaxationsrate kann Gl. (4-4) hier nicht angewandt werden, denn die Linearisierung ist wegen der sehr großen Übersättigung unzulässig, und die Konzentrationen der korrespondierenden Frenkel-Defekte sind nicht gleich groß, da außerdem Anionenleerstellen vorliegen. Allgemein sind daher Frenkel- und Schottky-Relaxation durch die Konzentration der V_A' gekoppelt.

4. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an ruhenden Phasengrenzen

Die "Relaxationslängen" für beide Reaktionen (im folgenden ξ_F bzw. ξ_S) können jedoch u.U. sehr verschieden sein, da die Ausdehnung der Schottky-"Relaxationszone" ξ_S (s.o.) durch die Versetzungsdichte ⁶⁾ gedanklich und auch experimentell (z.B. durch plastische Verformung) unabhängig von ξ_F variiert werden kann. Bei hinreichender Beweglichkeit der A_i^\bullet in Schottky-fehlgeordnetem AY sollte τ_F (und damit auch ξ_F) ziemlich klein sein, da die Affinität für die Frenkel-Rekombinationsreaktion groß ist (Minoritätsfehlordnung). Bei nicht zu hoher Versetzungsdichte gilt dann $\xi_F \ll \xi_S$. Dann erfolgt die Schottky-Reaktion im wesentlichen außerhalb der Frenkel-Relaxationszone, wo $c(A_i^\bullet) \cong 0$ gilt. Es werden nahezu ausschließlich V_A' gewissermaßen in die Frenkel- von der Schottky-Relaxationszone "injiziert", und dort gilt das gleiche wie in Abschnitt 4.3. In der Frenkel-Relaxationszone kann dann entsprechend die Konzentration der Anionenleerstellen als näherungsweise null angesehen werden (unter der o.g. Voraussetzung, daß keine V_Y^\bullet nach AX übertreten).

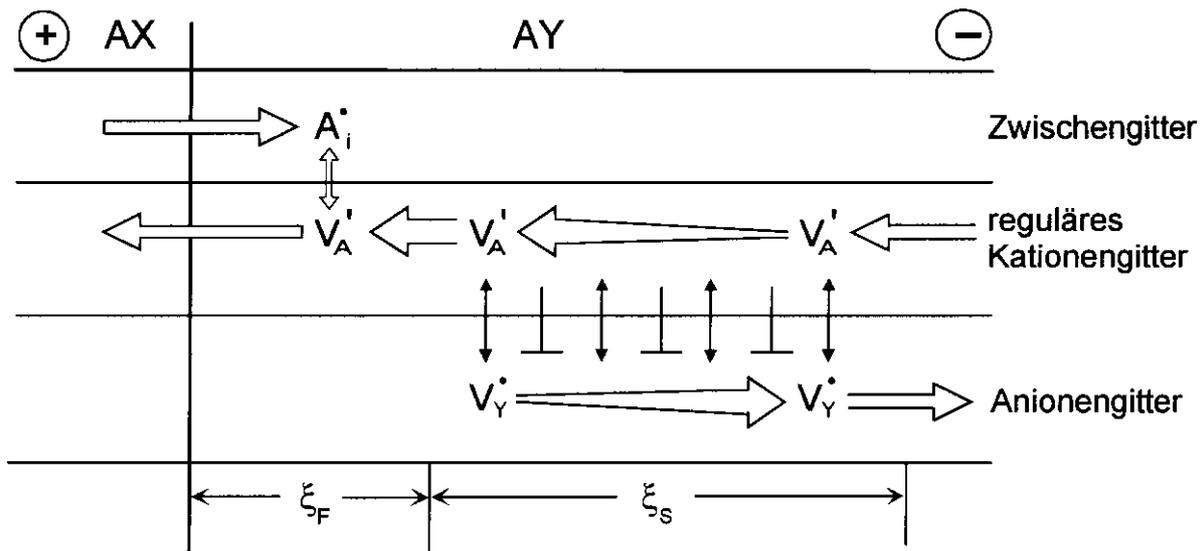


Abb. 4.1: Schema des "Relaxationsmodells" bei Vorliegen von Frenkel-Fehlordnung in AX und Schottky-Fehlordnung in AY im Grenzfall $\xi_F \ll \xi_S$ (s. Text)

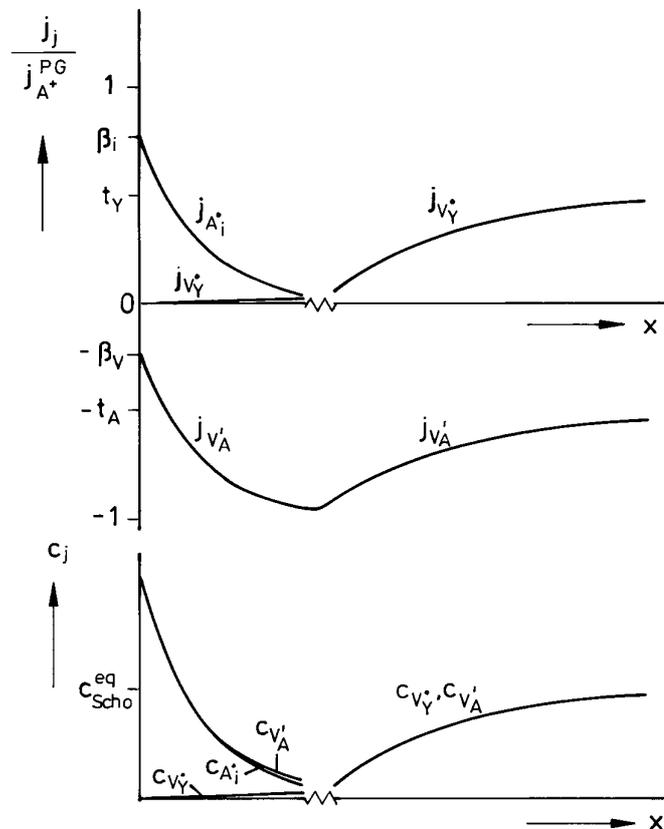


Abb. 4.2: Verlauf der Teilflüsse und Konzentrationen der beteiligten Strukturelemente in AY als Funktion der Ortskoordinate nach dem in Abb. 4.1 skizzierten Modell

(β_i, β_V : "Injektionsverhältnisse" der Zwischengitterkationen bzw. Kationenleerstellen; c_{Scho}^{eq} : Gleichgewichtskonzentration der Schottky-Defekte in AY)

¹⁾ Auch an den Metall-Festelektrolyt-PG können Überspannungen auftreten [Jan95], die hier nicht weiter betrachtet werden.

²⁾ Oder, wenn es sich um ein System AX/BX mit Schottky-Fehlordnung in beiden Phasen handelt, nur Anionen-Leerstellen.

³⁾ Die Relaxationszeit τ_F hängt ihrerseits auch nur von den genannten Größen und von der Sprunglänge ab (s. Abschnitt 2.2).

⁴⁾ Bei kohärenten, d.h. niederenergetischen PG besteht kein Grund zu der Annahme, daß dort der Abbau von Gittermolekülen bevorzugt sein sollte.

⁵⁾ Der genaue Zahlenvorfaktor hängt von der Korrelation zwischen den Versetzungen ab.

⁶⁾ Fall b) in Abschnitt 4.3

5. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen

5.1 Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen

Werden Strukturelemente (SE) über bewegte Phasengrenzen transportiert, wird es ebenso wie im Falle ruhender Phasengrenzen (PG) i.a. zu Relaxationsvorgängen infolge von Abweichungen der SE-Konzentrationen vom Gleichgewicht kommen ("SE-Relaxation"). Zusätzlich muß an der bewegten PG die Umwandlung der Kristallstruktur stattfinden ("Strukturrelaxation"). Das bedeutet, daß bei Grenzflächen-kontrollierten Festkörperreaktionen Gibbs-Energie entweder durch die "SE-Relaxation" oder durch die Strukturrelaxation oder durch beide Arten von Prozessen dissipiert werden muß [Schm98], bzw. bei elektrisch getriebenem Transport (in ionenleitenden Mehrphasensystemen) entsprechende Überspannungen an der PG auftreten.

Die Transformation der Kristallstruktur kann displaziv oder rekonstruktiv sein. Da bei einer displaziven Umwandlung [Fra86] (z.B. martensitische Umwandlungen) nur geringfügige Verschiebungen der Positionen von Atomen, aber keine (thermisch aktivierten) Platzwechsel erforderlich sind, könnte die Relaxation der Struktur mit Schallgeschwindigkeit erfolgen. Die "SE-Relaxation" wäre dann in jedem Fall geschwindigkeitsbestimmend. Eine Rekonstruktion des Gitters ist z.B. bei der Spinellbildungsreaktion an der PG $\text{NiAl}_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ erforderlich, da das Sauerstoffionen-Untergitter von der hexagonal-dichtesten in die kubisch-dichteste Packung umgebaut werden muß.

Bei der Beschreibung der SE-Relaxation kommt im Vergleich zu Kap. 4 erschwerend hinzu, daß die Randbedingungen durch die Bewegung der PG zeitabhängig werden müssen. Für eine qualitative Diskussion sei auf [Schm93] verwiesen. Solange keine periodischen oder chaotischen Phänomene auftreten, kann sich in einem mit der (konstanten) Geschwindigkeit der PG mitbewegten Koordinatensystem aber ein (quasi-)stationärer Zustand ergeben. Für die o.g. Spinellbildungsreaktion wurde in Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden, daß sich die Geschwindigkeit der PG im sog. linearen Bereich (d.h. bei konstanter Geschwindigkeit des Wachstums der Spinellschicht) beschreiben läßt durch [Schm98]:

$$v_b \approx \frac{D_{\text{Ni}}}{RT} \frac{\Delta G}{\xi_R} \quad (5-1)$$

Dabei ist ΔG die Freie Reaktionsenthalpie für die Spinellbildung, wenn unterstellt wird, daß sie ausschließlich durch die "SE-Relaxation" dissipiert wird, ξ_R die Relaxationslänge nach dem "Relaxationsmodell" (Kap. 4), die sich aus der Relaxationszeit für die Kationenumlagerung (vgl. Kap. 2) ergibt, und D_{Ni} der Diffusionskoeffizient von Nickelionen in Al_2O_3 . Dahinter steht die Vorstellung, daß Nickelionen vom bereits gebildeten Spinell über die PG in das Al_2O_3

”injiziert” werden und dort zusammen mit Aluminiumionen auf Tetraeder- und Oktaederplätze umverteilt werden, während gleichzeitig die Rekonstruktion des Anionenuntergitters stattfindet.

Falls die ”Strukturrelaxation” geschwindigkeitsbestimmend ist, läßt sich (im Falle einer konstanten PG-Geschwindigkeit) v_b in ähnlicher Weise wie in Gl. (5-1) mit der dissipierten Gibbs-Energie über eine phänomenologische Beweglichkeit verknüpfen [Schm95]. Es bereitet jedoch in den meisten Fällen große Schwierigkeiten, diese Beweglichkeit der PG auf atomistische Größen bzw. kinetische Größen, die sich mit atomaren Eigenschaften ausdrücken lassen (wie D_{Ni} in Gl. (5-1)), zurückzuführen.

Im anschließenden Abschnitt wird die ”strukturelle Relaxation” im speziellen Fall eines Systems AY/BY mit einer bewegten semikohärenten Phasengrenze formal beschrieben. Wenn die beiden angrenzenden Phasen vom gleichen Strukturtyp sind und sich nur in der Gitterkonstante unterscheiden, läßt sich die Struktur-”Umwandlung”, neben dem für die Bewegung der PG ursächlichen Verdrängungsfluß von Kationen, verstehen als eine Bewegung von ”misfit”-Versetzen und eine nachfolgende mechanische Relaxation des umgebenden Gitters. Die Kletterbewegung der Versetzungen läßt sich durch korrespondierende Leerstellenflüsse beschreiben, also mit ”gewöhnlichen” Flußgleichungen, die neben den treibenden Kräften ”atomistische” Größen (s.o.) enthalten. Die auf das Fortschreiten der Versetzungsstufe bzw. eines Jogs um eine Elementarlänge folgende Relaxation der umgebenden Atome ist lediglich ein displaziver Vorgang, erfolgt also ”momentan”.

5.2 Bewegte semikohärente Phasengrenzen

Voraussetzungen und Annahmen:

- Zweiphasensystem AY/BY im elektrischen Feld
- AY (Index α) und BY (β) sind Kationenleiter ($z_A = z_B = 1$, $z_Y = -1$)
- gleicher Strukturtyp (z.B. NaCl); geringer ”misfit”; Unmischbarkeit
- Schottky-Fehlordnung; Transport über Leerstellen
- $t_Y^\beta > 0$, damit die Versetzungen (s.u.) klettern können (Gitterkonstanten $a^\beta < a^\alpha$, d.h. ”zusätzliche” (Halb-)Ebenen in BY, s. Abb. 5.1); t_Y^α kann > 0 sein, der Einfachheit halber wird jedoch $j_A = j^*$ (Nettofluß $j^* = i/F$) gesetzt, d.h. $t_Y^\alpha = 0$
- keine elektronische Leitfähigkeit (wie in Kap. 4)

5. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen

- Phasengrenze (PG) wird als eben angenommen (Untersuchung zur morphologischen Stabilität [Mar95] zeigt, daß dies abhängig von der Polung möglich ist; in Abb. 5.1 dann, wenn $\sigma^\alpha \ll \sigma^\beta$ (Leitfähigkeiten))

Die Gitterfehlpassung ("misfit"), d.h. die Tatsache, daß in BY zusätzliche Gitterebenen vorliegen, führt zu einer semikohärenten Phasengrenze mit Grenzflächenversetzungen an den Enden dieser (Halb-)Ebenen.

- Nur die stationäre Bewegung (konstante Geschwindigkeit der Phasengrenze v_b und der durch die Semikohärenz bedingten Versetzungen) wird behandelt (vgl. Diskussion zur ungleichförmigen Bewegung von PG und Versetzungen bei [Wysk95]).

Durch die Bewegung der PG zwischen AY und BY im elektrischen Feld als Folge des Kationenflusses (bzw. eines umgekehrten Flusses von Kationenleerstellen) wird auf die Extra-Halbebenen und somit auf die Grenzflächenversetzungen eine mechanische Kraft ausgeübt, da die Gitterparameter in AY und BY verschieden sind. Wenn wie in der Abb. 5.1 die Gitterebenen senkrecht zur PG liegen und der Burgersvektor parallel zur PG, ist diese Kraft eine reine "Kletterkraft". Das "Herausdrücken" der Extra-Halbebenen (d.h. das Klettern der Versetzungen) erfordert die Annihilation von Kationen- und Anionenleerstellen und führt damit zu einem

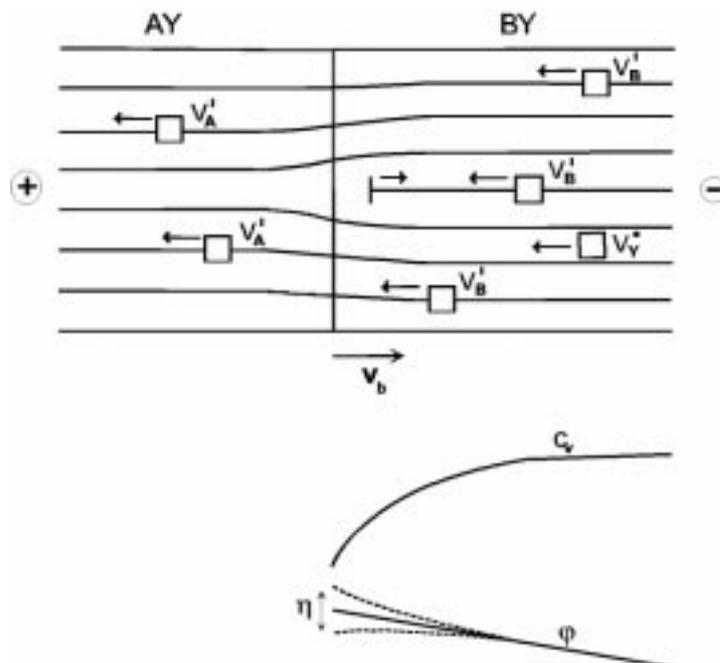


Abb. 5.1: *oben* Schema der Bewegung der semikohärenten Phasengrenze und der zugehörigen Grenzflächenversetzungen sowie der Leerstellenflüsse, *unten* Verlauf der Leerstellenkonzentration und des elektrischen Potentials als Funktion der Ortskoordinate (Fall $a^\alpha > a^\beta$)

5. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen

Absinken der Konzentration bzw. des chemischen Potentials der Leerstellen gegenüber der Konzentration im Volumen von BY [Haa94].

Ausgehend vom Ort $x = 0$ in der PG ($x =$ Ortskoordinate im bewegten Koordinatensystem, $\xi =$ Ortskoordinate im Laborsystem):

$$x = \xi - v_b t \quad (5-2)$$

lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

A) Der Bereich, in dem die Leerstellen, die in BY für die Kletterbewegung der Semikohärenz-Versetzungen erforderlich sind, durch Reaktion mit selbigen gemäß



annihiliert werden, d.h. unmittelbar an den Versetzungen in der Nähe der PG ($x \approx 1$ nm)

B) Der Bereich, in dem der Beitrag elastischer Spannungen, die von der PG bzw. den Grenzflächenversetzungen ausgehen, zum chemischen Potential der Leerstellen bedeutend ist ($x \approx 10 - 100$ nm, s. weiter unten)

C) Der Bereich, in dem die elastischen Spannungen von der PG abgeklungen sind und keine Reaktion von Leerstellen stattfindet (bulk): $x > x^0$ ($x^0 \approx 10 - 100$ nm).

- (das "bulk" wird für die formale Behandlung als frei von Versetzungen und anderen möglichen Leerstellenquellen/-senken angenommen)

Wie im Anschluß an die formale Behandlung gezeigt wird, ist die Ausdehnung des Bereiches in BY, in dem ein Leerstellenkonzentrationsgradient auftritt, in der Tat wesentlich größer als 10 - 100 nm, so daß für das chemische Potential der Leerstellen im Bereich "C" der "übliche" Ansatz

- (bei idealer Verdünnung)

$$\mu_{V_k} = \mu_{V_k}^0 + RT \ln c_{V_k} \quad (5-4)$$

gemacht werden kann, wobei $V_k = V_B'$ oder V_Y^\bullet ist, das Standardpotential ist ortsunabhängig (hydrostatischer Druck).

- lokale Elektroneutralität wird angenommen:

$$c(V_B') = c(V_Y^\bullet) = c_V \quad (5-5)$$

Es gibt also im folgenden nur eine Konzentrationsvariable c_V . Für die Flüsse der Leerstellen wird im folgenden zur Vermeidung von Doppelindizes für die positiv geladenen (Anionen-) Leerstellen j_+ und für die negativ geladenen (Kationen-) Leerstellen j_- geschrieben, entsprechend für deren Diffusionskoeffizienten bzw. Überföhrungszahlen.

Ausgehend von diesen Annahmen, werden die Bilanz- und Flußgleichungen für die beiden Arten von Leerstellen in BY aufgestellt und gelöst. Im *bewegten* Koordinatensystem gilt:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{\partial j_+}{\partial x} + v_b \frac{\partial c_V}{\partial x} + r_V \quad (5-6a)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{\partial j_-}{\partial x} + v_b \frac{\partial c_V}{\partial x} + r_V \quad (5-6b)$$

Wegen der Annahmen von Stationarität im bewegten System ($\partial c_V/\partial t = 0$) und Nichtvorhandensein von Quellen und Senken im Bereich "C" ($r_V = 0$) vereinfacht sich das Gleichungssystem für diesen Bereich zu Gl. (5-7a/b). Außerdem wurde unterstellt, daß das Problem näherungsweise eindimensional beschrieben werden kann. Da die Ausdehnung des Leerstellenkonzentrationsprofils in x-Richtung wesentlich größer ist als der Abstand benachbarter Grenzflächenversetzungen in y- bzw. z-Richtung (die Begründung erfolgt ebenfalls im Anschluß an die formale Behandlung), ist diese Annahme für den betrachteten Bereich "C" zulässig.

$$\frac{\partial j_+}{\partial x} = v_b \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (5-7a)$$

$$\frac{\partial j_-}{\partial x} = v_b \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (5-7b)$$

Wegen der gleichen Konzentrationen auf der rechten Seite der Gln. (5-7a) und (5-7b) müssen also auch die Ortsableitungen der beiden Flüsse gleich sein (dies folgt ohnehin aus der Ladungserhaltung, da die Divergenz des elektrischen Gesamtflusses null ist, vgl. Kap. 4).

Mit den Flußgleichungen für die Anionenleerstellen(+) und Kationenleerstellen(-):

$$j_+ = -D_+ \frac{\partial c_V}{\partial x} - \frac{D_+ c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} \quad (5-8a)$$

$$j_- = -D_- \frac{\partial c_V}{\partial x} + \frac{D_- c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} \quad (5-8b)$$

($\tilde{\varphi} = F\varphi$) erhält man nach Differenzieren und Gleichsetzen:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} \right) = \frac{D_- - D_+}{D_- + D_+} \frac{\partial^2 c_V}{\partial x^2} \quad (5-9)$$

so daß sich der Anteil mit dem elektrischen Potential eliminieren läßt. Man erhält nach Einsetzen in Gl. (5-7a) oder (5-7b) und nach einigen Umformungen:

$$\frac{\partial^2 c_V}{\partial x^2} + \frac{v_b}{2\tilde{D}} \frac{\partial c_V}{\partial x} = 0 \quad (5-10)$$

mit $\tilde{D} = \frac{D_+ D_-}{D_+ + D_-}$ (5-11)

Die Lösung ist die Exponentialfunktion

$$c_V = c_V^\infty - \Delta c_V \exp(-x / \xi_S) \quad (5-12)$$

mit $\xi_S = \frac{2\tilde{D}}{v_b}$ (5-13)

Diese Länge wird (in Analogie zu ξ_R in Kap. 4.2) als "Relaxationslänge für die Struktur-Relaxation" aufgefaßt. Sie gibt die Ausdehnung des Leerstellenkonzentrationsprofils an, das für das Klettern der ("strukturell" bedingten) Semikohärenz-Versetzungen erforderlich ist. c_V^∞ ist die Konzentration der Leerstellen in "unendlicher" Entfernung von der PG, d.h. die Gleichgewichtskonzentration (1. Randbedingung). Δc_V wird aus den Flüssen am Ort $x = x^0$ (d.h. am Anfang von Bereich "C") folgendermaßen ermittelt (2. Randbedingung).

Aus der Massenerhaltung folgt allgemein für die Änderung der Konzentrationen bzw. Flüsse jeder Komponente K über die Phasengrenze:

$$v_b = \frac{\Delta j_K}{\Delta c_K} \quad (5-14)$$

Da AY und BY unmischbar sein sollen, ist der Fluß bzw. die Konzentration von A bzw. B in der jeweils anderen Phase null. Außerdem wurde $j_Y^\alpha = 0$ angenommen, so daß für $x = 0$ gilt:

$$v_b = \frac{j_A}{c_A} = \frac{j_B(0)}{c_B(0)} = \frac{j_Y^\beta(0)}{\Delta c_Y} \quad (5-15)$$

Es folgt, daß ($j_A = j^*$, s.o.)

$$j_B(0) = \frac{c_B(0)}{c_A} j^* \quad (5-16)$$

$$j_Y^\beta(0) = \frac{\Delta c_Y}{c_A} j^* \quad (5-17)$$

Wegen $c_B(0) = c_Y^\beta(0)$ und $c_A = c_Y^\alpha$ (und damit $\Delta c_Y = c_B(0) - c_A$) folgt:

$$j_B(0) = \left(1 + \frac{\Delta c_Y}{c_A}\right) j^* \quad (5-18)$$

Die Faktoren vor j^* in den Gln. (5-17) und (5-18) werden mit γ_Y bzw. γ_B bezeichnet. Sie geben den (überschüssigen) Anteil an, bezogen auf den Nettofluß j^* , der von dem Transport von Gittermolekülen BY durch das Klettern der Semikohärenz-Versetzungen herrührt. Die Werte für γ_Y bzw. γ_B ließen sich im Prinzip aus der Differenz der Gitterkonstanten berechnen, allerdings nur bei geringen Leerstellenkonzentrationen in beiden Phasen (s.u.). Überdies weichen die Flüsse am Ort $x = x^0$ (s.o.) von den Werten in Gl. (5-17/18) ab, da der Bereich mit nicht vernachlässigbaren elastischen Spannungen "ausgespart" wurde. Die Koeffizienten werden daher für $x = x^0$ folgendermaßen definiert:

$$\gamma_B = \frac{j_B(x^0)}{j^*} ; \gamma_Y = \frac{j_Y(x^0)}{j^*} \quad (5-19)$$

Damit lautet die 2. Randbedingung für die Lösung (5-12):

$$j_+(x^0) = -D_+ \frac{\partial c_V}{\partial x} - \frac{D_+ c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} = -\gamma_Y j^* \quad (5-20a)$$

$$j_-(x^0) = -D_- \frac{\partial c_V}{\partial x} + \frac{D_- c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} = -\gamma_B j^* \quad (5-20b)$$

(Dies sind wieder wie oben definiert die Leerstellenflüsse, die den Komponentenflüssen entgegengesetzt und daher negativ sind.)

Gl. (5-12) wird in Gln. (5-20a/b) eingesetzt. Es wird angenommen, daß $x^0 \ll \xi_s$ ist (Begründung s.u.), daher c_V für $x = x^0$ praktisch gleich $(c_V^\infty - \Delta c_V)$ ist. Durch Addition von (5-20a+b), dividiert durch D_+ bzw. D_- , kann der Term mit dem elektrischen Potential eliminiert werden, und man erhält nach weiteren Umformungen Δc_V aus den Randbedingungen:

$$\Delta c_V = (t_- \gamma_Y + t_+ \gamma_B) \frac{j^*}{v_b} \quad (5-21)$$

wobei $t_- (= D_- / (D_+ + D_-))$ bzw. t_+ die Überföhrungszahlen der negativ bzw. positiv geladenen Leerstellen sind.

Der Klammerausdruck $(t_- \gamma_Y + t_+ \gamma_B)$ läßt sich vereinfachen, denn aus den Gln. (5-17) und (5-18) folgt der Zusammenhang $\gamma_B = \gamma_Y + 1$. Diese Beziehung wurde für den Spezialfall $x^0 = 0$ hergeleitet, wegen $\partial j_- / \partial x = \partial j_+ / \partial x$ (s.o.) bzw. $j_- = j_+ - j^*$ muß sie aber für beliebige x^0 in Gl. (5-19) gelten. Folglich sind die beiden Koeffizienten γ_B und γ_Y ebenso wie die beiden Überföhrungszahlen voneinander abhängig, und durch Ausmultiplizieren erhält man $(t_- \gamma_Y + t_+ \gamma_B) = \gamma_Y + t_+$. Da j^* und v_b proportional zueinander sind (Gl. (5-15)), kann der Quotient ersetzt werden (mit der Definition $c^0 \equiv j^* / v_b = c_A$), und es folgt:

$$\Delta c_V = (\gamma_Y + t_+) c^0 \quad (5-22)$$

Nach der nun formal vollständigen Lösung für c_V kann $\partial \varphi / \partial x$ bzw. $\Delta \varphi$ (der integrierte elektrische Potentialabfall) berechnet werden. Einsetzen der Gln. (5-8a/b) mit Gl. (5-12) in $j^* = j_+ - j_-$ ergibt:

$$j^* - (D_- - D_+) (c_V^\infty - c_V) \frac{v_b}{2\tilde{D}} = -(D_+ + D_-) \frac{c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} \quad (5-23)$$

Dabei wurde im zweiten Term auf der linken Seite die Ableitung der Leerstellenkonzentration (d.h. der chemische Potentialgradient) folgendermaßen ersetzt:

$$\frac{\partial c_V}{\partial x} = \frac{\Delta c_V \exp(-x / \xi_s)}{\xi_s} = (c_V^\infty - c_V) \frac{v_b}{2\tilde{D}} \quad (5-24)$$

Gleichung (5-23) kann nach Umstellen integriert werden:

$$\frac{D_+ + D_-}{RT} \int -d\tilde{\varphi} = \int dx \left(\frac{v_b}{2\tilde{D}} (D_- - D_+) + \left(j^* - c_V^\infty \frac{v_b}{2\tilde{D}} (D_- - D_+) \right) \frac{1}{c_V^\infty \left(1 - \frac{\Delta c_V}{c_V^\infty} \exp\left(-\frac{x}{\xi_s}\right) \right)} \right) \quad (5-25)$$

$$\frac{D_+ + D_-}{RT} \int -d\tilde{\varphi} = \int dx \frac{j^*}{c_V^\infty} + \left(\frac{j^*}{c_V^\infty} - \frac{v_b}{2\tilde{D}} (D_- - D_+) \right) \xi_s \ln \left(1 - \frac{\Delta c_V}{c_V^\infty} \exp\left(-\frac{x}{\xi_s}\right) \right) + C \quad (5-26)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite geht gegen unendlich bei Integration von x^0 bis unendlich. Ohne Berücksichtigung des zweiten Summanden ergibt die Umformung von Gl. (5-26) bei bestimmter Integration:

$$j^* = -\frac{c_V^\infty (D_+ + D_-)}{RT} \frac{\Delta\tilde{\varphi}}{\Delta x} = -\frac{c_V^\infty D_+}{RT} \frac{\Delta\tilde{\varphi}}{\Delta x} - \left(-\frac{c_V^\infty D_-}{RT} \frac{-\Delta\tilde{\varphi}}{\Delta x} \right) = j_+^\infty - j_-^\infty \quad (5-27)$$

Es handelt sich um die Summe der Leerstellenflüsse, die bei Abwesenheit des chemischen Potentialgradienten, d.h. in großem Abstand von der PG vorliegen bzw. ohne die "strukturelle" Relaxation hinter der PG vorliegen würden. Der erste Summand in Gl. (5-26) repräsentiert daher den "Volumenanteil" des Widerstands in BY.

Der zweite Summand, der das Leerstellenkonzentrationsprofil beinhaltet, bleibt endlich bei Integration von x^0 bis unendlich:

$$\frac{D_+ + D_-}{RT} (-\Delta\tilde{\varphi}) = \left(\frac{j^*}{c_V^\infty} \frac{2\tilde{D}}{v_b} - (D_- - D_+) \right) \ln \left(1 - \frac{\Delta c_V}{c_V^\infty} \exp\left(-\frac{x}{\xi_s}\right) \right) \Bigg|_{x^0}^{\infty} \quad (5-28)$$

$$\frac{-\Delta\tilde{\varphi}}{RT} = \left(\frac{j^*}{c_V^\infty v_b} \frac{2D_+ D_-}{(D_+ + D_-)^2} - \frac{D_- - D_+}{D_+ + D_-} \right) \left(-\ln \left(1 - \frac{\Delta c_V}{c_V^\infty} \right) \right) \quad (5-29)$$

Hierbei wurde wieder $x^0 \ll \xi_s$ angenommen. Nach Abb. 5.1 ist der elektrische Potentialgradient negativ, d.h. der Ausdruck $-\Delta\varphi$ gibt die (positive) "Überspannung" (η) an, die zum Klettern der Versetzungen notwendig ist:

$$\frac{\eta F}{RT} = \left(\frac{j^*}{c_V^\infty v_b} 2t_+ t_- - (t_- - t_+) \right) \left(-\ln \left(1 - \frac{\Delta c_V}{c_V^\infty} \right) \right) \quad (5-30)$$

Wegen der Proportionalität von j^* und v_b wird der Quotient ersetzt durch $c^0 \equiv j^*/v_b$ (s.o.), und für Δc_V wird Gl. (5-22) eingesetzt.

$$\frac{\eta F}{RT} = \left(\frac{1}{c_V^\infty / c^0} 2t_+ t_- - (t_- - t_+) \right) \left(-\ln \left(1 - \frac{\gamma_Y + t_+}{c_V^\infty / c^0} \right) \right) \quad (5-31)$$

Diese "Überspannung" kann nur über die Unbekannte γ_Y vom Nettofluß bzw. der Stromdichte abhängen. Da γ_Y von der Differenz der Gitterkonstanten, von der Differenz der Leerstellenkonzentrationen an beiden Seiten der PG ¹⁾ sowie vom Ausmaß der "strukturellen" Relaxation in den Bereichen "A" und "B" (d.h. mit Schottky-Reaktionsterm bzw. elastischen Verzerrungen) abhängt, ist es praktisch nicht berechenbar, so daß keine konkrete Aussage über die Abhängigkeit von der Stromdichte gemacht werden kann. Die gesamte "Überspannung" dieser Art beinhaltet natürlich zusätzlich die Beiträge aus den Bereichen "A" (sehr schmal, s.o.) und "B".

Die Ergebnisse der formalen Lösung sollen nun größenordnungsmäßig abgeschätzt werden. Die "strukturelle Relaxationslänge" ξ_s , also die Ausdehnung des Leerstellenkonzentrationsprofils, welches das Klettern der Semikohärenz-Versetzungen ermöglicht, ist durch Gl. (5-13) gegeben. Die Phasengrenzgeschwindigkeit, die natürlich von der Stromdichte abhängt, liegt typischerweise in der Größenordnung von $v_b \approx 10^{-5}$ cm/s (für $i \approx 10$ mA/cm² bzw. $j^* \approx 10^{-7}$ mol/(s cm²)). Wird für den Diffusionskoeffizienten der Kationenleerstellen ein Wert von $D_- \approx 10^{-5}$ cm²/s angenommen und für die Anionenleerstellen ein um drei Größenordnungen kleinerer Wert von $D_+ \approx 10^{-8}$ cm²/s, dann ist $\tilde{D} \cong D_+$, und ξ_s liegt in der Größenordnung von $\xi_s \approx 10^{-3}$ cm bzw. 10 μ m.²⁾

Demgegenüber fallen die Verzerrungsfelder von Versetzungen mit b/r (b: Betrag des Burgersvektors, r: Abstand) ab, so daß für $b = 0,5$ nm die elastischen Verzerrungen im Abstand von 10 nm auf 5 % und nach 100 nm (10^{-5} cm) auf 0,5 % abgeklungen sind. Dies gilt jedoch nur für unkorrelierte Versetzungen; bei planar angeordneten, äquidistanten Versetzungen fallen die Verzerrungsfelder schneller ab [Kri96, S. 384]. Dies bestätigt die eingangs getroffene Annahme, daß ξ_s wesentlich größer ist als die Ausdehnung des Bereiches "B".

$\xi_s \approx 10^{-3}$ cm ist ebenfalls wesentlich größer als der Abstand zwischen den Grenzflächenversetzungen, der z.B. für einen "misfit" von etwa 0,5 % bei einer Gitterkonstante von $a \approx 0,5$ nm in der Größenordnung von 100 nm oder 10^{-5} cm (in y- und z-Richtung) liegt. Die Annahme eines näherungsweise eindimensionalen Leerstellenkonzentrationsprofils in x-Richtung ist daher gerechtfertigt.

Im folgenden wird die "Überspannung" betrachtet. Der Ausdruck c_V^∞/c^0 in Gl. (5-31) kann praktisch durch N_V^∞ (Leerstellenmolenbruch) ersetzt werden, da bei geringem "misfit" $c_B \approx c^0$ ($= c_A$, s.o.) gilt. Der Ausdruck $(\gamma_Y + t_+)$ im Logarithmus muß daher kleiner als N_V^∞ sein, damit das Argument nicht negativ wird und damit gleichzeitig Δc_V (Gl. (5-22)) kleiner als c_V^∞ ist. Das bedeutet, daß sowohl $\gamma_Y < N_V^\infty$ als auch $t_+ < N_V^\infty$ sein müssen. Zwar ist γ_Y praktisch nicht berechenbar, weil das Ausmaß der Relaxation im Bereich "B" nicht bekannt ist, jedoch muß γ_Y zumindest größenordnungsmäßig dem "misfit"-Parameter δ ähneln (s.o.). Das heißt bei "gewöhnlichen" Leerstellenkonzentrationen, daß dieses Modell nur bei sehr kleinen Gitterfehlpassungen anwendbar ist. Anschaulich bedeutet die Bedingung $\gamma_Y < N_V^\infty$, daß im Volumen von BY Leerstellen(-paare) in genügender Konzentration vorhanden sein müssen, um die "überschüssigen" Gittermoleküle, die von den Semikohärenz-Versetzungen stammen, "aufzunehmen".

Wegen $t_+ < N_V^\infty$ muß t_+ ebenfalls eine kleine Zahl sein bzw. die Überföhrungszahl der Kationenleerstellen $t_- \cong 1$. Mit der Einführung einer "dimensionslosen Überspannung" $\eta^0 = \eta F/RT$, die im folgenden zur Abkürzung verwendet wird, kann Gl. (5-31) nun vereinfacht werden:

$$\eta^0 = \left(\frac{2t_+}{N_V^\infty} - 1 \right) \left(-\ln \left(1 - \frac{\gamma_Y + t_+}{N_V^\infty} \right) \right) \quad (5-32)$$

Für $t_+ > N_V^\infty/2$ ist η^0 daher positiv und für $t_+ < N_V^\infty/2$ negativ.³⁾ Die Tatsache, daß die "Überspannung" positiv oder negativ sein kann, läßt sich besser verstehen, wenn man Gl. (5-32) mit $N_V^\infty/2t_+$ sowie mit j^* erweitert (der logarithmische Faktor, der i.a. in der Größenordnung von 1 liegt, wird zunächst nicht weiter betrachtet):

$$j^* - \frac{N_V^\infty}{2t_+} j^* \approx \eta^0 \left(\frac{N_V^\infty}{2t_+} j^* \right) \quad (5-33)$$

Durch Rücknahme von Vereinfachungen auf dem Weg von Gl. (5-29) zu Gl. (5-32) gelangt man zu folgender Schreibweise:

$$j^* - (D_- - D_+) \frac{c_V^\infty}{\xi_s} \approx \frac{(D_- + D_+)c_V^\infty}{RT} \frac{-\Delta\tilde{\varphi}}{\xi_s} \quad (5-34)$$

Dieses Ergebnis ähnelt formal der Ausgangsgleichung Gl. (5-23) für die Berechnung der "Überspannung". Auf der linken Seite von Gl. (5-23) und (5-34) steht der gesamte Nettofluß der Leerstellen (d.h. praktisch der negative Fluß der Kationenleerstellen wegen $t_+ \ll 1$) abzüglich dem "chemischen" Anteil, denn c_V^∞/ξ_s kann als ein "effektiver" (mittlerer) Leerstellenkonzentrationsgradient aufgefaßt werden. Auf der rechten Seite steht der "elektrische" Anteil des

Flusses, wobei in Gl. (5-33/34) der auch ohne die "strukturelle" Relaxation auftretende Volumenanteil (s. Gl. (5-26/27)) vorweg abgezogen wurde.

Je größer N_V^∞ bzw. c_V^∞ , desto größer ist der Konzentrationsgradient, so daß der "chemische" Anteil am Fluß schließlich größer als j^* wird und die "Überspannung" η ($= -\Delta\phi$) ggf. negativ werden muß, damit der größere "chemische" Fluß durch einen dann entgegengesetzten "elektrischen" Fluß kompensiert wird. Je größer t_+ ist, desto größer wird $\tilde{D} = t_+ D_-$ und damit die "strukturelle Relaxationslänge" ξ_S (s. Gl. (5-13)). Daher wird der "effektive" Leerstellenkonzentrationsgradient c_V^∞/ξ_S kleiner mit zunehmendem t_+ , so daß entsprechend dem eben gesagten die "Überspannung" größer wird. Die Aussage von Gl. (5-32) bzw. (5-33) läßt sich somit qualitativ verstehen.

Da t_+ und γ_Y die Größe von Δc_V (Gl. (5-22)) bestimmen, geht eine Zunahme von t_+ neben dem Einfluß über ξ_S zusätzlich in die Überspannung ein, aber nur logarithmisch. Die Größe von Δc_V beeinflusst allerdings nicht das Vorzeichen von η : unabhängig davon, ob der "chemische" und der "elektrische" Fluß gleich- oder entgegengerichtet sind, steigt der Betrag der "Überspannung", wenn Δc_V zunimmt (und wächst formal gegen unendlich, wenn Δc_V gegen c_V^∞ strebt). Dies läßt sich damit erklären, daß die Leerstellenkonzentration c_V in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze (genauer gesagt bei x^0 , s.o.) um so mehr absinkt, je größer $\Delta c_V/c_V^\infty$ ist. Das erfordert dann große treibende Kräfte, weil die Transportkoeffizienten (D_{-c_V}/RT bzw. D_{+c_V}/RT) dort sehr klein werden. Leerstellenkonzentrationsgradient (Gl. (5-24)) und elektrischer Potentialgradient (und damit die "Überspannung") werden vom Betrag her größer. Die (formale) Divergenz der "Überspannung" für Δc_V gegen c_V^∞ rührt daher, daß $c_V(x^0)$ gegen null strebt.

Wenn $\gamma_Y + t_+$ klein gegen N_V^∞ ist, und dies kann nur im Bereich negativer "Überspannung" (d.h. $t_+ < N_V^\infty/2$, s.o.) der Fall sein, kann der logarithmische Term in Gl. (5-32) linearisiert werden.⁴⁾

$$\eta^0 = \left(\frac{2t_+}{N_V^\infty} - 1 \right) \frac{\gamma_Y + t_+}{N_V^\infty} \quad (5-35)$$

Die partielle Ableitung der linearisierten Gleichung nach t_+ führt dann zu einem Minimum der "Überspannung" bei:

$$t_+(\text{min}) = \frac{1}{4} (N_V^\infty - 2\gamma_Y) \quad (5-36)$$

η^0 ist hier negativ ($t_+(\text{min}) < N_V^\infty/2$). Der Anstieg der "Überspannung" mit zunehmendem t_+ (im Bereich $t_+ > t_+(\text{min})$) wurde bereits erklärt. Für kleiner werdende t_+ steigt η^0 , also sinkt der

Betrag von η^0 wegen des Einflusses von t_+ auf Δc_V . Wenn sowohl t_+ als auch γ_Y gegen null gehen, verschwindet schließlich die "Überspannung" (das Leerstellenkonzentrationsfeld wird letztlich homogen). Die Linearisierung erscheint wegen $x < 1/2$ für eine Näherungslösung sinnvoll,⁴⁾ zumal die Ableitung von Gl. (5-32) zu einer transzendenten Gleichung führt. Bedingung für das Auftreten eines solchen Minimums von η^0 ist, daß $\gamma_Y < N_V^\infty/2$ gilt.

Bezüglich γ_Y treten bei der "Überspannung" keine Extrema auf. Die Steigung $\partial\eta^0/\partial\gamma_Y$ ist positiv, wenn $t_+ > N_V^\infty/2$ (d.h. $\eta^0 > 0$), anderenfalls negativ (dies gilt unabhängig davon, ob Gl. (5-32) oder (5-35) verwendet wird). Der Betrag der "Überspannung" steigt also in jedem Fall mit γ_Y , was sich durch die bereits diskutierte Abhängigkeit der "Überspannung" von Δc_V erklärt.

Der Vollständigkeit halber seien noch die Endergebnisse für die Teilflüsse der Kationen- und Anionenleerstellen angegeben:

$$j_- = -t_- j^* - \Delta c_V v_b \exp(-x/\xi_s) = -t_- j^* - (\gamma_Y + t_+) j^* \exp(-x/\xi_s) \quad (5-37a)$$

$$j_+ = t_+ j^* - \Delta c_V v_b \exp(-x/\xi_s) = t_+ j^* - (\gamma_Y + t_+) j^* \exp(-x/\xi_s) \quad (5-37b)$$

Bisher wurde der Fall betrachtet, daß die Phase BY die kleinere Gitterkonstante und damit die "zusätzlichen" Gitterebenen besitzt. Im umgekehrten Fall, also wenn die zusätzlichen Halbebenen in AY vorliegen, müssen diese an der bewegten Phasengrenze verlängert werden, wodurch die kletternden Grenzflächenversetzungen zur Quelle von Leerstellen(-paaren) werden. Die Reaktion (5-3) läuft in umgekehrter Richtung unter Emission von Leerstellen ab. Anstelle von Gl. (5-12) folgt für das Leerstellenkonzentrationsprofil in BY:

$$c_V = c_V^\infty + \Delta c_V \exp(-x/\xi_s) \quad (5-12')$$

Der Fluß der Anionenleerstellen V_Y^* ist in diesem Fall auch in der "strukturellen Relaxationszone" positiv, da sowohl der elektrische Potentialgradient als auch der Konzentrationsgradient

$$\frac{\partial c_V}{\partial x} = \frac{-\Delta c_V \exp(-x/\xi_s)}{\xi_s} = (c_V^\infty - c_V) \frac{v_b}{2\bar{D}} \quad (5-24')$$

negativ sind. Wenn die Konstante γ_Y wieder von vornherein positiv definiert wird, lautet die entsprechende Randbedingung:

$$j_+(x^0) = -D_+ \frac{\partial c_V}{\partial x} - \frac{D_+ c_V}{RT} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} = \gamma_Y j^* \quad (5-20a')$$

Gl. (5-20b) bleibt unverändert (dann gilt in diesem Fall $\gamma_B + \gamma_Y = 1$), und es folgt

$$\Delta c_V = (\gamma_Y - t_+) c^0 \quad (5-22')$$

5. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen

In allen folgenden Gleichungen ändert sich lediglich das Vorzeichen vor Δc_V und vor t_+ im Klammerausdruck aus Gl. (5-22'), so daß sich für die (dimensionslose) "Überspannung" ergibt:

$$\eta^0 = \left(\frac{2t_+}{N_V^\infty} - 1 \right) \left(-\ln \left(1 + \frac{\gamma_Y - t_+}{N_V^\infty} \right) \right) \quad (5-32')$$

Der logarithmische Faktor ist in diesem Fall negativ (im folgenden wird vorausgesetzt, daß $\gamma_Y > t_+$ ist).⁵⁾ Δc_V kann auch größer sein als c_V^∞ bzw. $(\gamma_Y - t_+)$ größer als N_V^∞ , da c_V nicht (formal) negativ werden kann. γ_Y und t_+ unterliegen daher keinen Einschränkungen bezüglich der Größe von N_V^∞ .

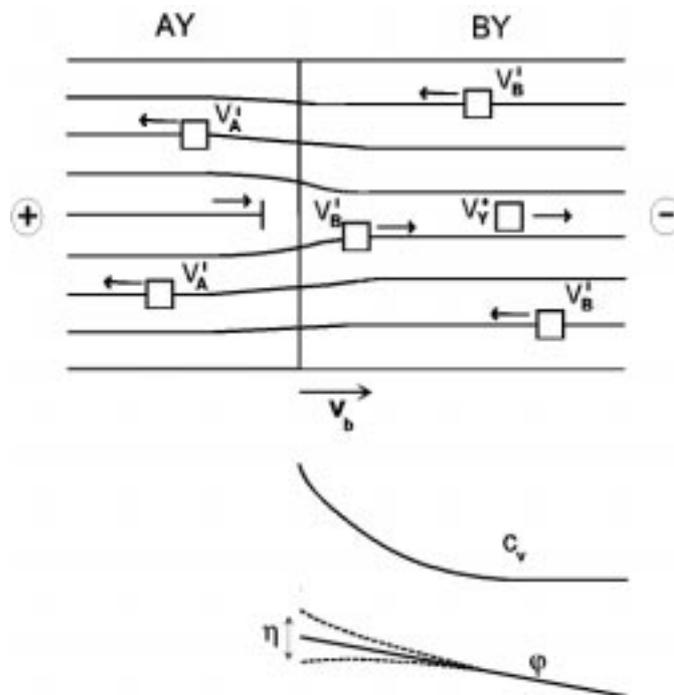


Abb. 5.2: oben Schema der Bewegung der semikohärenten Phasengrenze und der zugehörigen Grenzflächenversetzungen sowie der Leerstellenflüsse, unten Verlauf der Leerstellenkonzentration und des elektrischen Potentials als Funktion der Ortskoordinate (Fall $a^\alpha < a^\beta$)

Im Gegensatz zum ersten Fall gilt, daß η^0 für $t_+ > N_V^\infty/2$ negativ ist und positiv für $t_+ < N_V^\infty/2$. Da der Leerstellenkonzentrationsgradient negativ ist, wirkt er auf die Kationenleerstellen, die den Hauptanteil am gesamten Fluß ausmachen, entgegengesetzt wie das elektrische Feld (s. Abb. 5.2). Ein betragsmäßig großer chemischer Potentialgradient, also wenn gilt $t_+ \ll N_V^\infty$ (s. obige Diskussion), bedeutet daher, daß in der "strukturellen Relaxationszone" ein betragsmäßig

ßig ebenfalls größerer elektrischer Potentialgradient auftreten muß, also eine große positive Überspannung.

5.3 Die "Beweglichkeit" der semikohärenten Phasengrenze

Im vorherigen Abschnitt wurde nach der Lösung der Bilanz- und Flußgleichungen für die Kationen- und Anionenleerstellen die "Überspannung", d.h. die (integrale) treibende Kraft auf die Phasengrenze berechnet. Abschließend soll noch die in Abschnitt 5.1 erwähnte phänomenologische Beweglichkeit m_b der Phasengrenze diskutiert werden. Sie ist durch folgenden Zusammenhang definiert [Schm95, S. 307]:

$$v_b = m_b \frac{\Delta G}{\Delta \xi} \quad (5-38)$$

Die dissipierte Gibbsenergie ΔG wird durch die berechnete (dimensionslose) "Überspannung" ersetzt und $\Delta \xi$ mit der "strukturellen Relaxationslänge" ξ_s gleichgesetzt, wodurch der Quotient einer über die Struktur-Relaxationszone *gemittelten* "Kraft" entspricht. Man erhält mit Gl. (5-13) sofort:

$$m_b \cong \frac{2\tilde{D}}{RT} \frac{1}{\eta^0} \quad (5-39)$$

Wegen $\tilde{D} \cong D_+$ ist die Beweglichkeit der Phasengrenze m_b somit größenordnungsmäßig gleich der (mechanischen) Beweglichkeit der Anionenleerstellen (D_+/RT). Sie ist aber zusätzlich reziprok proportional zur "dimensionslosen Überspannung" und muß daher - über den Parameter γ_Y (s.o.) - von der Stromdichte bzw. von der Geschwindigkeit der Phasengrenze abhängen.

Die durch Gl. (5-39) beschriebene Beweglichkeit der semikohärenten Phasengrenze bezieht sich nur auf den der "Überspannung" entsprechenden Anteil der treibenden Kraft. Es kommt noch der (lineare) elektrische Potentialgradient dazu, der für den Driftfluß der Kationen und damit für die Bewegung der Phasengrenze verantwortlich ist. Diese Kraft auf die jeweiligen Kationen innerhalb der beiden Phasen besitzt aber an der Phasengrenze eine Diskontinuität, da die Diffusionskoeffizienten bzw. Beweglichkeiten der beiden Kationensorten i.a. verschieden sind. Insofern läßt sich eine Beweglichkeit der Phasengrenze, die sich auf die (hypothetische) treibende Kraft bei nicht vorhandener Notwendigkeit des Kletterns von Semikohärenz-Versetzungen (und damit eines Flusses von Anionenleerstellen) bezieht, nicht definieren. Das ist plausibel, da die Kraft bzw. das elektrische Feld primär auf die Kationen wirkt und nicht di-

5. Stofftransport und Relaxationsvorgänge an bewegten Phasengrenzen

rekt auf die Phasengrenze. Diese stellt im hypothetischen Fall, daß kein Klettern bzw. Anionentransport erforderlich ist, selbst keinen Widerstand dar.

Die "Überspannung" für die Strukturrelaxation fällt in dem Modell von Abschnitt 5.2 unter den am Anfang genannten Voraussetzungen nur in einer Phase (BY) ab, so daß auch diese "Kraft" an der Phasengrenze eine Diskontinuität aufweist. Sie wirkt ebenfalls primär auf die Anionen und Kationen. Der Transport von Anionenleerstellen und von zusätzlichen Kationenleerstellen steht aber in unmittelbarem Zusammenhang mit der Kletterbewegung der Grenzflächenversetzungen, und der elektrochemischen "Kraft" auf die Leerstellen entspricht auch eine mechanische Kletterkraft (s.o.). Deshalb erscheint es sinnvoll, dieser zusätzlichen treibenden Kraft eine Beweglichkeit der semikohärenten Phasengrenze m_b zuzuordnen, und ihre Ähnlichkeit mit der Beweglichkeit der (langsameren) Anionenleerstellen gemäß Gl. (5-39) ist nach dem eben Gesagten verständlich.

¹⁾ Nach Gl. (5-17) bzw. (5-19) würde für $x^0 = 0$ gelten: $\gamma_Y = (c_B - c_A)/c_A = c_B/c_A - 1 = (a^\alpha/a^\beta)^3 - 1$, so daß mit $\delta = a^\alpha/a^\beta - 1$ folgt: $\gamma_Y = 3\delta$ (linearisiert). Dies würde allerdings nur für defektfreie Kristalle bzw. bei sehr kleiner Leerstellenkonzentration gelten. Wenn der Leerstellenmolenbruch N_V^∞ und der "misfit"-Parameter δ von der gleichen Größenordnung sind, gilt (bei kubisch-primitivem Gitter):

$$\begin{aligned} \gamma_Y &= (c_B(0) - c_A)/c_A && \text{mit:} \\ c_B(0) &= 1/(N_0 a^{\beta 3}) - c_V(0) && \text{und} && c_A = 1/(N_0 a^{\alpha 3}) - c_V(\alpha) \end{aligned}$$

Da aber $c_V(0)$ von Δc_V und damit von γ_Y abhängt, läßt sich γ_Y auch aus diesem Grund nicht explizit berechnen.

²⁾ Bei höheren Diffusionskoeffizienten der Leerstellen nimmt ξ_S entsprechend größere Werte an, allerdings ist dann für "reale" Kristalle die Annahme nicht mehr zu rechtfertigen, daß im "bulk" keine Versetzungen vorliegen (für $\xi_S = 10^{-2}$ cm müßte dann nämlich $n_D \ll 10^4$ cm⁻² sein).

³⁾ Führt man die Nullstellenberechnung direkt an Gl. (5-31) durch (ohne die Näherung $t_- = 1 - t_+ \cong 1$), dann erhält man:

$$t_+ = \frac{1}{2} + \frac{N_V^\infty}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 + N_V^{\infty 2}}$$

Da der quadratische Leerstellenmolenbruch auf jeden Fall gegen 1 vernachlässigt werden kann, folgt dasselbe Ergebnis.

⁴⁾ Der Fehler durch die Näherung $-\ln(1-x) \cong x$ beträgt z.B. für $x = 0,25$ 13 %, für $x = 0,333$ 18 % und für $x = 0,5$ 28 %.

⁵⁾ Wenn $\gamma_Y < t_+$ ist, wird Δc_V negativ, d.h. der Verlauf des Konzentrationsprofils entspricht dem zuerst diskutierten Fall. Dieser ließe sich ohnehin auch aus Gl. (5-22') ableiten, indem negative Werte für γ_Y in Gl. (5-20a') und für Δc_V in Gl. (5-12') zugelassen werden, anstatt wie in Gl. (5-20a) "a priori" anzunehmen, daß der Fluß der Anionenleerstellen in der "strukturellen Relaxationszone" dem elektrischen Feld entgegengerichtet ist.

6. Experimente am System KBr - AgBr im elektrischen Feld

6.1 Das System KBr - AgBr

6.1.1 Phasendiagramm und kristallographische Eigenschaften

Das quasibinäre Phasendiagramm [Zhe26] ist in Abb. 6.1 dargestellt. Es wurde in einer neueren Untersuchung [Brad67] bestätigt. Die eutektische Temperatur beträgt 285 °C und die eutektische Zusammensetzung 67 mol% AgBr. Die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten betragen 432 °C für AgBr bzw. 734 °C für KBr [CRC97].

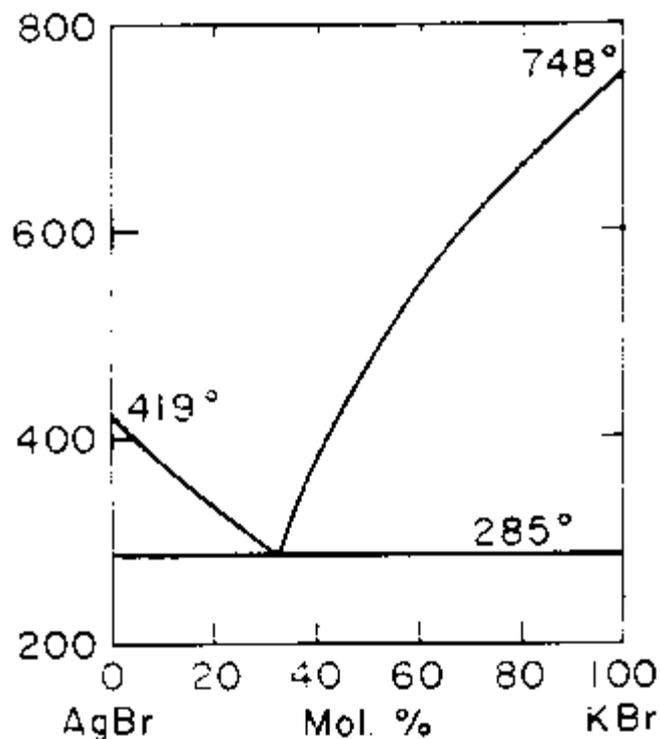


Abb. 6.1: Quasibinäres Phasendiagramm AgBr - KBr

Untersuchungen über die wechselseitige Randlöslichkeit und deren Temperaturabhängigkeit sind nicht bekannt. Auch für die Systeme KCl - AgCl (mit analogem Phasendiagramm) und KI - AgI (s. Abschnitt 6.2.4) [PDC89] wurden keine Randlöslichkeiten angegeben. Wegen des großen Unterschieds der Ionenradien von Ag^+ und K^+ bzw. der Gitterkonstanten der binären Halogenide (s.u.) ist die wechselseitige Mischbarkeit vermutlich sehr klein. Henke et al. [Hen86] führten NMR-Messungen an Ag^+ -dotiertem KBr durch. Die größte verwendete Konzentration der durch Zusammenschmelzen eingeführten Dotierung betrug 100 ppm AgBr, und die anschließende Homogenisierungstemperatur erfolgte bei 650 °C. Es geht jedoch aus der

Veröffentlichung nicht hervor, ob nicht bei den bei kleineren Temperaturen durchgeführten Messungen die AgBr-Löslichkeitsgrenze evtl. überschritten wurde und ob es ggf. metastabil gelöst blieb oder teilweise ausfiel. Auch [Emu94] berichteten über Untersuchungen an Ag⁺-dotiertem KBr, machten allerdings überhaupt keine Angaben zur Dotierungskonzentration.

Silberbromid und Kaliumbromid kristallisieren beide in der NaCl-Struktur (kubisch-flächenzentriert). Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur betragen für AgBr ("A") 5,7745 Å [CRC97] bzw. für KBr ("B") 6,599 Å [Joh86]. Daraus ergibt sich ein "misfit"-Parameter $\delta = (a_B - a_A) / a_A$ von 14 %. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in dem für die Experimente relevanten Temperaturbereich (20 - 285 °C) ungefähr gleich. Aus eigenen Messungen ergibt sich im genannten Temperaturbereich für beide Phasen im Rahmen der Meßgenauigkeit ein Wert von $\alpha = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Die Ergebnisse der eigenen Messungen haben gegenüber den (auf verschiedene Temperaturbereiche bezogenen und z.T. stark streuenden) Literaturwerten den Vorteil, daß sich hier beide Phasen in derselben Probe und somit exakt bei derselben Temperatur befanden. Eine genauere Bestimmung als bis auf 10^{-6} K^{-1} war allerdings wegen der Unzugänglichkeit höher indizierter Reflexe (s.u.) nicht möglich.

6.1.2 elektrische Leitfähigkeit und Ladungstransport

Reines Silberbromid ist Frenkel-fehlgeordnet, wobei die Beweglichkeit der Zwischengitterionen deutlich größer ist als die der Kationenleerstellen [Lid57]. Bei 275 °C beträgt die Leitfähigkeit der Silberionen $\sigma = 2 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; die Überföhrungszahl der Anionen ist in diesem Temperaturbereich praktisch null. Da eine eventuelle geringfügige Konzentration von K⁺-Ionen wegen deren großen Radius' sicherlich substitutiv eingebaut wird und ein signifikanter Einfluß auf die (größere) Konzentration an Frenkeldefekten nicht zu vermuten ist, sollte die Leitfähigkeit von AgBr durch eine Randlöslichkeit von KBr zumindest größenordnungsmäßig nicht beeinflusst werden.

Kaliumbromid ist in reiner Form Schottky-fehlgeordnet, und im Bereich von 600 - 700 °C sind die Kationenleitfähigkeit und die Anionenleitfähigkeit von der gleichen Größenordnung [Jost33]. Bei der Temperatur der hier durchgeführten Experimente (unterhalb der eutektischen Temperatur des Systems KBr - AgBr) liegt in KBr allerdings extrinsische Leitfähigkeit vor. Aus Leitfähigkeitsmessungen an "reinem" KBr lassen sich aus den im extrinsischen Bereich ermittelten Daten $\sigma(T)$ für T = 275 °C Werte von $\sigma = 4 \cdot 10^{-9} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Joh86] bzw. $\sigma = 1 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Man91] extrapolieren. Von [Joh86] wurde mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie eine Gesamtkonzentration an Verunreinigungen von ca. 130 ppm bestimmt (hauptsächlich Na,

Rb und C; nur 0,1 ppm zweiwertiges Ca), und der "Knick", bei dem der intrinsische Bereich beginnt, liegt bei ca. 500 °C bzw. 600 °C [Man91]. Die phänomenologische Aktivierungsenergie im extrinsischen Bereich (d.h. die Migrationsenthalpie) beträgt 0,68 eV bzw. 0,83 eV.

Bei der Versuchstemperatur der hier durchgeführten Experimente von ca. 275 °C sollte die KBr-Leitfähigkeit also durch eine Ag⁺-Dotierung, die durch die Präparation aus der Schmelze (s. Abschnitt 6.2.1) zwangsläufig auftritt, von 10 bis evtl. 100 ppm (s.o.) stark beeinflusst werden. Die bereits erwähnten ⁸¹Br-NMR-Untersuchungen [Hen86] zeigten, daß Ag⁺-Ionen in KBr wahrscheinlich nur auf regulären Gitterplätzen eingebaut werden und daher über Kationenleerstellen wandern. Die Sprungfrequenz der Ag⁺-Ionen ist etwa zwei Größenordnungen größer gegenüber der Sprungfrequenz von K⁺-Ionen in "reinem" KBr. Unbekannt ist allerdings, wie stark die Konzentration der Leerstellen, über die beide Kationensorten wandern, von der Dotierungskonzentration abhängt.

6.2 Experimentelles

6.2.1 Probenpräparation und Charakterisierung

KBr (Merck, p.a.) wurde 3 Tage bei ca. 400 °C ausgeheizt [Emu94] und anschließend im Trockenschrank aufbewahrt. KBr und AgBr (Heraeus, 99,9 %) wurden in einem Molverhältnis von 0,9000 : 0,1000 ($\pm 0,0002$) zügig in einen Quarzglasiegel (Durchmesser 16 mm, Höhe 18 mm, Gesamtprobenmenge ca. 2 g) eingewogen, der zuvor im Trockenschrank vorgeheizt worden war, und sofort in einen Kammerofen bei 800 °C gestellt. Nach etwa 15 min wurde die Schmelze abgeschreckt, indem sie direkt in flüssigen Stickstoff gegossen wurde, der sich in einem Messingbecher (Füllhöhe 9 - 10 cm) befand. Bei anfänglichen Versuchen wurde der Tiegel mit Inhalt in flüssigen Stickstoff eingetaucht; dies brachte jedoch weniger gute Ergebnisse (s.u.) als das direkte Eingießen der Schmelze. Nach Abgießen des Stickstoffs wurden die erstarrten Probenpartikel sofort in den Trockenschrank (ca. 180 °C) gestellt, um ein Auflösen durch tauendes Eis zu verhindern, das sofort auf dem Probenmaterial kondensierte.

Die Schmelze war nach dem Schmelzen des letzten KBr (nach 5 - 10 min) völlig durchsichtig. Die abgeschreckten Proben waren leicht gelblich wie das ursprünglich eingesetzte AgBr, aber weniger intensiv. Silberausscheidungen waren unter dem Lichtmikroskop oder Rasterelektronenmikroskop (REM) nicht zu erkennen, sofern der Elektronenstrahl nicht zulange auf den betrachteten Bereich gerichtet war. Die nach dem Eingießen in flüssigen Stickstoff erstarrten Partikel wiesen Größen von ca. 1 mm bis 10 mm auf. Partikel mit kleinerem Durchmesser (kleiner als ca. 3 mm) waren annähernd kugelförmig, während die größeren "fladenförmig" waren. Dies könnte darauf hindeuten, daß die größeren Tropfen der Schmelze erst dann vollständig erstarrten, als sie auf den Boden des Messingbechers gefallen waren. Allerdings waren auch an diesen Partikeln keine Silberausscheidungen (durch Reduktion von AgBr(fl) durch Cu/Zn) zu erkennen. Außerdem wurden für die eigentlichen Messungen ohnehin nur die inneren Bereiche der Partikel verwendet (s. Abschnitt 6.2.3). Eventuell ist die "Fladenform" auch nur eine Folge des Abbremsens der Schmelze durch den flüssigen Stickstoff. Alle Partikel, ob kugel- oder "fladen"-förmig, wiesen im Innern makroskopische Hohlräume auf, deren Durchmesser i.a. etwa eine Größenordnung kleiner waren als der äußere Durchmesser der Partikel.

Abb. 6.2 zeigt ein Übersichts-Diffraktogramm einer derart präparierten Probe. Sie wurde wie in Abschnitt 6.2.3 beschrieben zurechtgeschliffen und auf einen Quarzglas-Probenträger aufgeklebt. Die beobachtbaren KBr-Reflexe ("B") sind (v.l.n.r.): (111), (200), (220), (222), (400), (331), (420), (422), (511), (440), (531), (600), (620) und (622). Der (533)-Reflex bei 99,9° 2 θ ist nur schwach erkennbar.

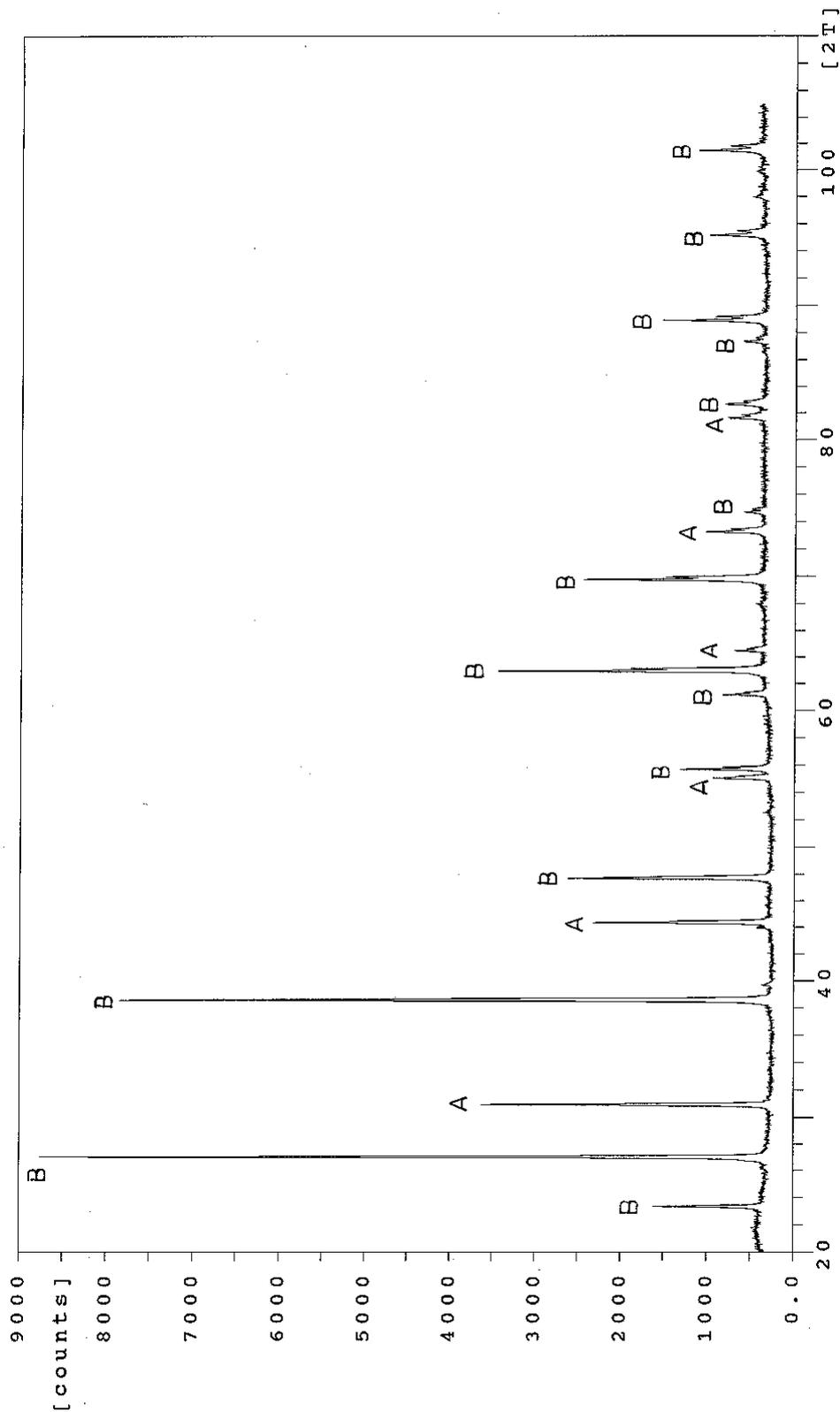


Abb. 6.2: Röntgendiffraktogramm einer Probe aus AgBr (A; 10 mol%) und KBr (B; 90 mol%) nach Quenchen in flüssigem Stickstoff

Von der Minoritätsphase (10 mol%) AgBr ("A") sind nur die geradzahlig indizierte Reflexe (200), (220), (222), (400), (420) und (422) deutlich zu identifizieren. Im Falle der ungeradzahlig indizierte Reflexe streuen die Kationen und die Anionen der NaCl-Struktur gegenphasig [Kris94]. Während der AgBr-(111)-Peak bei $26,7^\circ$ 2θ vom viel stärkeren KBr-(200)-Peak ($27,0^\circ$ 2θ) überdeckt wird, ist der (311)-Peak bei $52,5^\circ$ 2θ schwach zu erkennen, ebenso wie der (440)-Peak bei $98,0^\circ$ 2θ . Die kleinen

Huckel bei ca. $39,5^\circ$ und 68° 2θ sind vermutlich der (111)- bzw. (220)-Reflex vom Pt90Rh10-Heizband, das seitlich neben dem Quarzglassträger vom Strahl getroffen worden sein könnte. Es lassen sich also alle Reflexe zuordnen.

Die gezeigten Intensitätsverhältnisse, die sich wegen Textur- und Rekristallisations-Effekten (s. weiter unten) nicht quantitativ genau reproduzieren ließen, gelten für Raumtemperatur. Bei 275°C nimmt die Intensität der Reflexe mit höheren Streuwinkeln überproportional ab, bedingt durch die $\sin^2\theta$ - oder Q^2 -Abhängigkeit des Exponenten im Debye-Waller-Faktor. Von den Reflexen von AgBr, das bei 432°C schmilzt (d.h. 275°C entsprechen fast 80 % der absoluten Schmelztemperatur), sind bereits der (222)- und (400)-Peak kaum noch erkennbar, d.h. praktisch nur die beiden Reflexe (200) und (220) sind auf gewöhnlichen Zeitskalen meßbar.

Obwohl der Volumenanteil von AgBr nur 6,9 % beträgt, liegt der Flächenanteil in einem zweidimensionalen Schnitt theoretisch bei 15 % (die Volumenanteile potenzieren sich jeweils mit $2/3$). Die Halbwerts-Eindringtiefen für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (berechenbar aus den Massenschwächungskoeffizienten [Sag58] und Massenanteilen der einzelnen Atomsorten und der Dichte der Verbindung) betragen für AgBr $6,4\ \mu\text{m}$ und für KBr $23\ \mu\text{m}$. Oberflächennahe AgBr-Körner schwächen daher trotz des geringen Volumenanteils in erheblichem Maße die Intensität von darunterliegendem KBr im Vergleich zu einphasigem KBr (man bedenke, daß der gebeugte Strahl nochmals geschwächt wird). Eine quantitative Aussage ist nicht möglich, weil unter den genannten Bedingungen (großer Unterschied der Schwächungskoeffizienten und relativ grobe Körnung, s.u.) sog. "Mikroabsorption" [Bish89] auftritt.

All dies führt dazu, daß v.a. bei den Hochtemperatur-Experimenten nur die stärksten Reflexe mit relativ kleinen Streuwinkeln gut gemessen werden konnten. Eine genaue Gitterkonstanten-Bestimmung wie bei den Experimenten an NiAl_2O_4 , die in diesem Falle evtl. Aussagen über die wechselseitige Löslichkeit von AgBr und KBr und zugelassen hätte, war daher nicht möglich. Allerdings wäre bei einem Gitterkonstanten-Unterschied der Randphasen von ca. $1\ \text{\AA}$ der Effekt durch eine Löslichkeits-Änderung von 10 - 100 ppm (unter Annahme der Vegardschen Regel 10^{-5} - $10^{-4}\ \text{\AA}$) ohnehin in einer Größenordnung, die auch bei hohen Streuwinkeln mit einem konventionellen Diffraktometer nicht mehr quantitativ meßbar ist. Legt man den o.g. Wert von $5,7745\ \text{\AA}$ für AgBr bei Raumtemperatur zugrunde, dann konnte mit der erreichbaren Meßgenauigkeit die Gitterkonstante von KBr von $6,599 \pm 0,001\ \text{\AA}$ bestätigt werden.

In Abb. 6.3 ist eine REM-Aufnahme (Sekundärelektronen-Modus) einer Probe gezeigt, die wie oben beschrieben präpariert und durch Eingießen in flüssigen Stickstoff abgeschreckt wurde. Die Proben wurden mit einer diamantbesetzten Schleifscheibe (Körnung $15\ \mu\text{m}$) mit Diaplastol (Bühler) als Kühlmittel plangeschliffen und anschließend mit $6\text{-}\mu\text{m}$ - und z.T. mit $1\text{-}\mu\text{m}$ -Diamantpaste poliert. Wachsreste (vom Aufkleben auf eine Stahlscheibe zum Festhalten) wurden mit warmem Dichlormethan entfernt. Ein generelles Problem bei der Vorbereitung für licht- oder elektronenmikroskopische Untersuchungen war, daß sich beim mechanischen Polieren schnell viele kleine Risse im Probenmaterial bildeten, an denen sich Silberausscheidungen bildeten, was mit dem bloßen Auge bereits durch grünlich-schwarze Verfärbungen zu erkennen war. Ohne mechanische Belastung dagegen konnten die Proben lange an diffusem Tageslicht aufbewahrt werden, ohne daß Silberteilchen zu erkennen waren. Auch die geschliffenen, aber nicht polierten Proben enthielten meist einige Risse, ohne daß es aber zur Bildung von Silberausscheidungen kam. Bei der Präparation für die *in-situ*-Röntgenbeugungs-Messungen (s. Abschnitt 6.2.3) wurde daher auf die Politur verzichtet.

Untersuchungen an verschieden großen Probenpartikeln und in verschiedenen Bereichen (innen/außen) ergaben stets das qualitativ gleiche Bild und die gleichen Längenskalen. Mit dem EDX wurde bestätigt, daß die dunklen Bereiche KBr und die hellen AgBr sind. Weitere Elemente wurden nicht detektiert; Sauerstoff oder Wasserstoff (durch eventuelle teilweise Hydrolyse von KBr [Hen86]) würden sich aber wegen der starken Absorption weicher Röntgenstrahlung im EDX-System auch nicht nachweisen lassen. Es spricht jedoch die Tatsache, daß die Röntgenreflexe von KBr (im Rahmen der Meßgenauigkeit, s.o.) nicht verschoben und nicht asymmetrisch verbreitert sind, gegen einen signifikanten Einbau von OH-Gruppen in KBr.

In Abb. 6.4. ist eine Probe gezeigt, die durch Eintauchen des Quarzglasriegels in flüssigen Stickstoff abgeschreckt und, nach Zerhämmern des Tiegels, sonst genauso präpariert wurde. Bei den sehr hellen Bereichen handelt es sich um metallisches Silber, das vermutlich durch Reduktion im Elektronenstrahl entstanden ist.

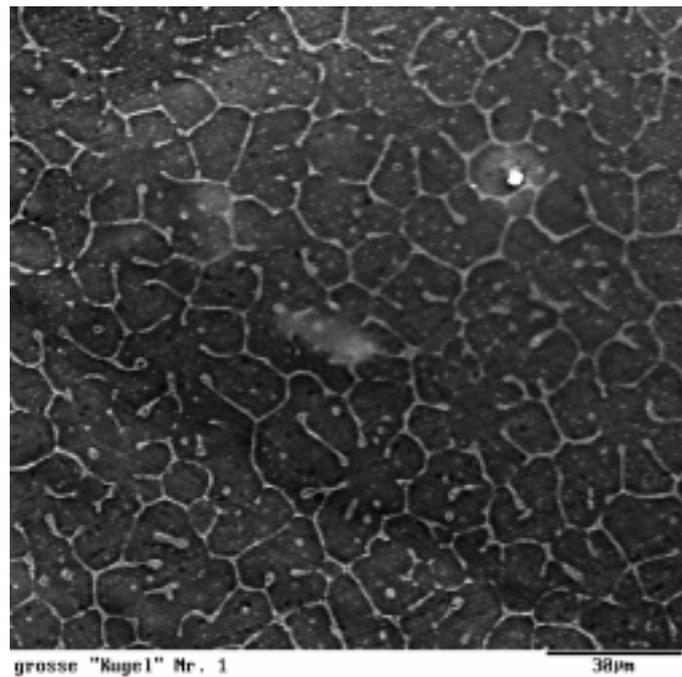


Abb. 6.3: REM-Aufnahme einer Probe aus KBr (90 mol%) und AgBr (10 mol%) nach schnellem Abschrecken in flüssigem Stickstoff

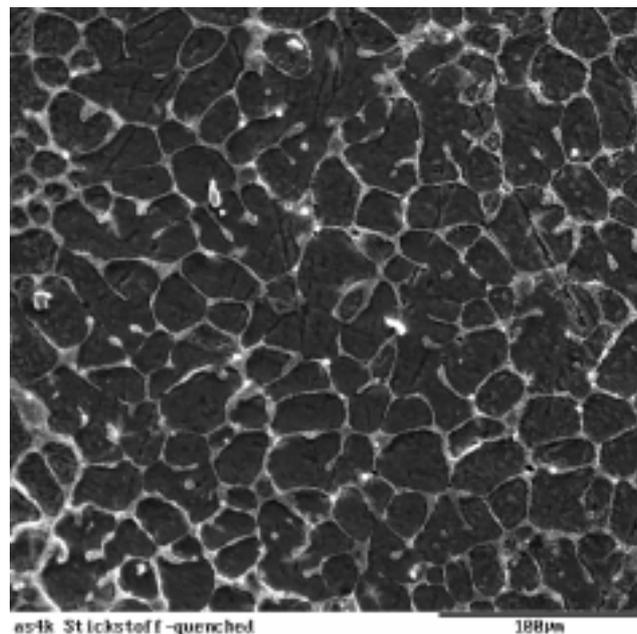


Abb. 6.4: REM-Aufnahme einer Probe aus KBr (90 mol%) und AgBr (10 mol%) nach langsamerem Abschrecken in flüssigem Stickstoff

Der Vergleich der Abbn. 6.3. und 6.4. zeigt, daß sich in der schneller abgeschreckten Probe mehr AgBr-Keime pro Volumen gebildet haben. Außerdem liegt ein größerer Anteil von AgBr-Kristalliten "isoliert" in der KBr-Matrix eingebaut vor, während die Tendenz zu länglichen AgBr-Gewächsen, welche die KBr-Korngrenzen dekorieren, etwas geringer ist. Die KBr-Körner sind kleiner, entsprechend einer höheren Keimbildungsgeschwindigkeit.

Die höhere Abschreckgeschwindigkeit für die Probe in Abb. 6.3 ist für die Untersuchungen von bewegten Phasengrenzen mittels *in-situ*-Röntgenbeugung von erheblichem Vorteil, da einerseits die "spezifische Grenzfläche" größer ist (Gesamt-Grenzfläche pro Volumen) und andererseits die geringere

Korngröße von KBr eine bessere Intensitätsverteilung bei der Beugung ermöglichen soll (s. weiter unten). Ein noch schnelleres Abschrecken der Schmelze als durch Eingießen in flüssigen Stickstoff ist unter Berücksichtigung der übrigen Erfordernisse kaum möglich, zumal mit Hinblick auf die Röntgenbeugung die äußeren Dimensionen der Proben nicht kleiner sein dürfen (wie etwa beim "melt-spinning").

Die länglichen, vernetzten AgBr-Gewächse stellen allerdings Kurzschlußpfade für den elektrischen Strom dar, da AgBr um Größenordnungen besser leitet als KBr. Die Mikrostruktur ändert sich jedoch bei nachfolgender Temperung der abgeschreckten Proben: In Abb. 6.5 ist eine Probe gezeigt, die nach dem ("schnellen") Abschrecken 6 Tage lang bei 275 °C ausgelagert wurde. Man sieht deutlich, daß die AgBr-Körner nicht nur gewachsen sind, sondern auch der Anteil an länglichen Gewächsen stark zurückgegangen ist. Es hat also, auf dieser für KBr "kurzen" Zeitskala (nach den o.g. Leitfähigkeitsmessungen liegt D_{K^+} bei 275 °C in der Größenordnung von 10^{-13} cm²/s, was einer mittleren quadratischen Verschiebung von 10^{-4} cm nach 10^5 s entspricht), eine weitgehende sekundäre Rekristallisation [Haa94] stattgefunden. Zu bedenken ist, daß für die Bewegung von Versetzungen und Kleinwinkelkorn- grenzen (primäre Rekristallisation) ebenso wie für die von Großwinkelkorn- grenzen und Phasengrenzen (sekundäre Rekristallisation) auch der Transport von Anionen erforderlich ist (s. Kap. 5).

Proben, die nur wenige Stunden oder aber mehrere Wochen knapp unterhalb der eutektischen Temperatur ausgelagert wurden, zeigten im wesentlichen die gleiche Struktur wie in Abb. 6.5. Der Anteil der länglichen Gewächse änderte sich nur wenig.

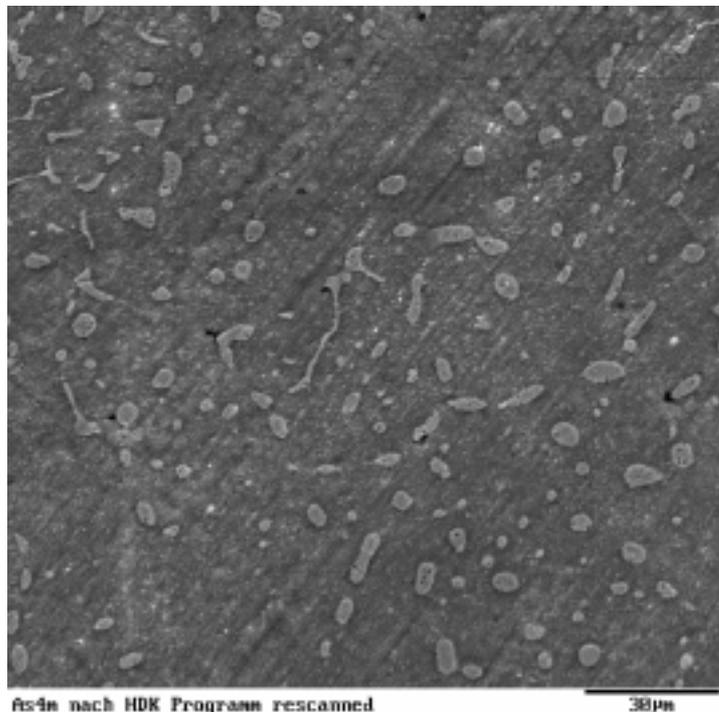


Abb. 6.5: REM-Aufnahme einer Probe aus KBr (90 mol%) und AgBr (10 mol%) nach schnellem Abschrecken und anschließender Auslagerung für 6 Tage bei ca. 275 °C

Als weitere Methode zur Charakterisierung der Mikrostruktur der so hergestellten Proben wurden sogenannte ω -Scan-XRD-Messungen (auch "Rocking-Kurven"-Messungen genannt) durchgeführt. Dabei wird bei gegebenem Streuwinkel 2θ die Probe um einen Winkel ω relativ zum Primärstrahl gedreht (tatsächlich ist beim Philips- θ - θ -Diffraktometer die Probe fixiert, und Quelle und Detektor werden gedreht, wobei der Winkel zwischen ihnen (2θ) konstant bleibt). Bei einer idealen Probe (d.h. feine Körnung (≈ 1 μ m) und keine Textureffekte) muß nach dem Prinzip der Bragg-Brentano-Fokussierung das Maximum der "Rocking-Kurven" beim halben Streuwinkel liegen, d.h. bei $\omega = \theta$, wenn die Probenoberfläche genau in der durch die Justierung vorgegebenen Ebene liegt, die durch die Goniometerachse und den Primärstrahl in der Null-Grad-Stellung aufgespannt wird.

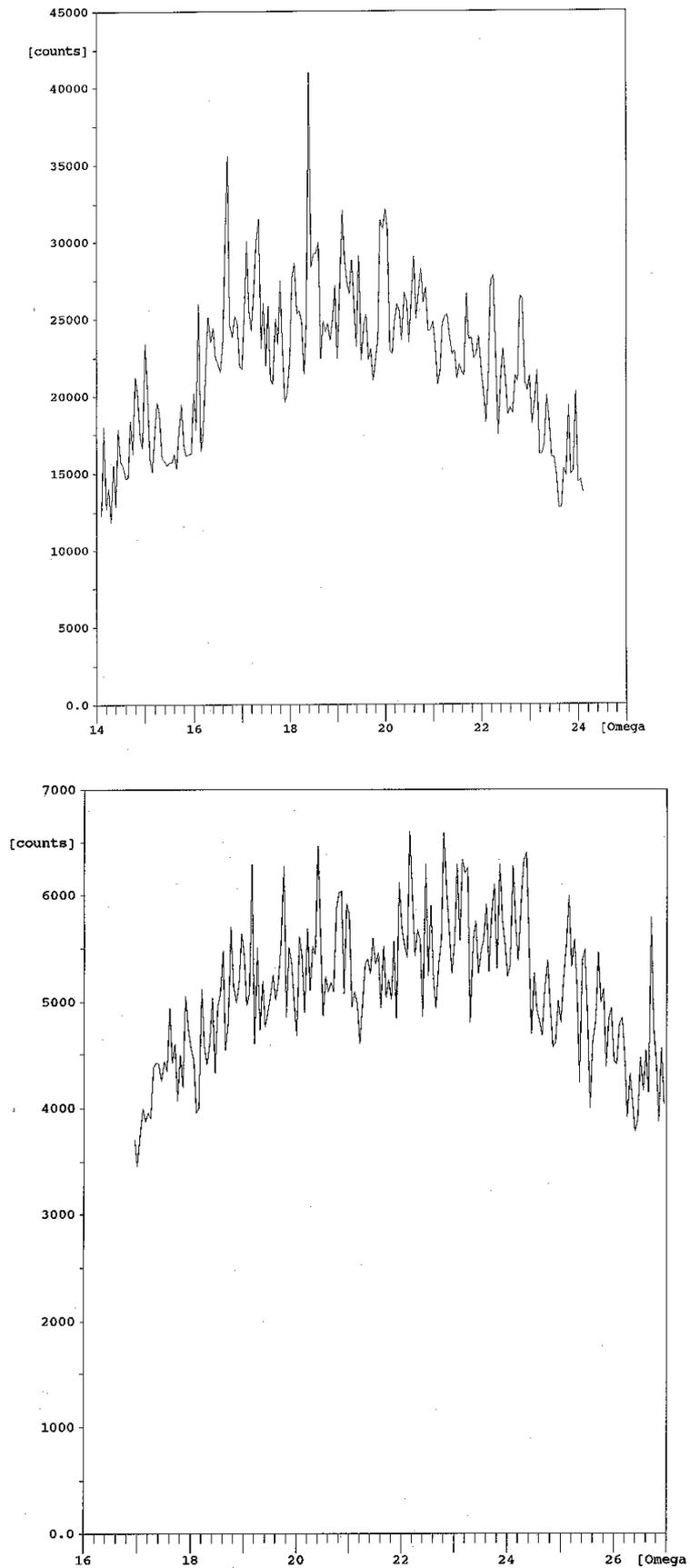


Abb. 6.6: ω -Scans ("Rockingkurven") am (220)-Reflex von KBr (oben) bzw. AgBr (unten) einer Probe nach Auslagerung für 3 Tage bei 275 °C

In Abb. 6.6 sind die Ergebnisse von ω -Scans am (220)-Reflex von KBr und AgBr gezeigt. Die Messungen wurden bei 275 °C an einer Probe durchgeführt, die bei dieser Temperatur bereits für 3 Tage ausgelagert worden war (d.h. sie hatte die in Abb. 6.5 gezeigte Struktur). Die 2θ -Werte betragen 38,190° bzw. 43,900°, d.h. $\theta = 19,095^\circ$ bzw. $21,950^\circ$.

Auffällig und auf die nachfolgenden Messungen sich negativ auswirkend sind die starken Intensitätsschwankungen (von ca. 20 % für AgBr und bei KBr z.T. bis zu 100 %) bei dicht nebeneinander liegenden ω -Winkeln. Das zeigt, daß die Kristallite v.a. von KBr zu groß sind bzw. die Probe zu wenig Kristallite enthält, um die Bedingungen für die Pulver-Diffraktometrie optimal zu gewährleisten (auf einem Debye-Scherrer-Film würde man statt der Ringe vereinzelte Punkte sehen). Für einen "normalen" 2θ -Scan bedeutet das, daß geringfügigste Bewegungen der Probe (z.B. beim Aufheizen, bei Temperaturschwankungen, durch Nachspannen des Heizbandes) und insbesondere Veränderungen von Kristallitorientierungen während der Rekristallisation zu starken Schwankungen der gemessenen Intensität führen.

In Abb. 6.7 sind zum Vergleich ω -Scans, ebenfalls am (220)-Peak von KBr gemessen, von einer Probe gezeigt, die nach dem Abschrecken der Schmelze zerschlagen und gemahlen wurde. Ein Teil der Probe wurde kurz gemahlen (obere Kurve, mit y-"offset" dargestellt) und ein anderer Teil sehr gründlich (untere Kurve).

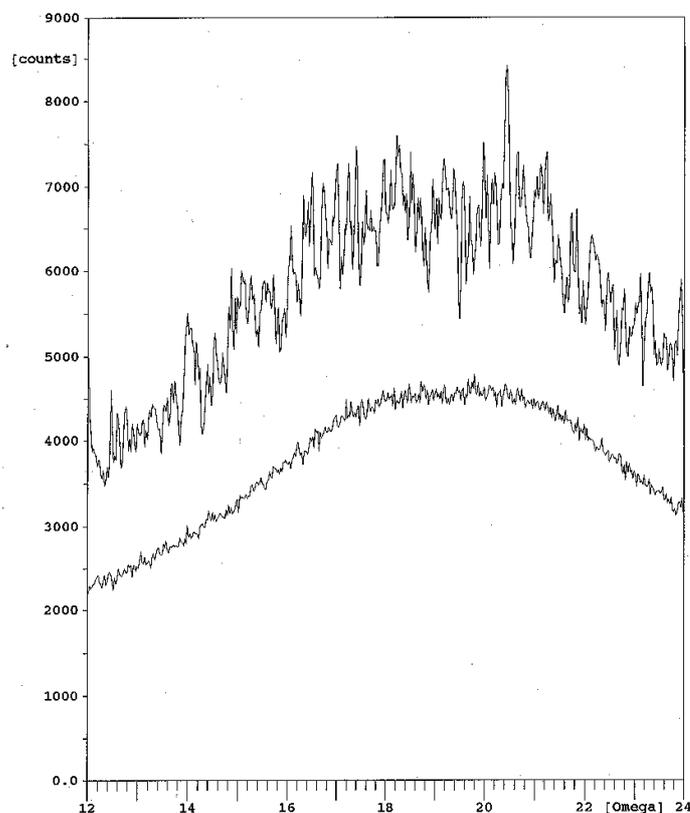


Abb. 6.7: ω -Scans ("Rockingkurven") am KBr-(220)-Reflex nach kurzem (oben) bzw. gründlichem Mahlen (unten) einer nach dem Abschrecken der Schmelze zerschlagenen Probe

6.2.2 Kalibrierung der Heizkammertemperatur

Da aus den Experimenten am Spinell NiAl_2O_4 mit Zusatz von MgO als "innerem Standard" bekannt war, daß bei einer über den Eurothermregler gesteuerten "Soll"-Temperatur von 750 - 810 °C die tatsächliche Temperatur der Probe um ca. 50 °C niedriger war als angezeigt (s. Abschnitt 3.2.3), war auch für die niedrigeren Temperaturen der hier durchgeführten Experimente am System KBr - AgBr mit einer deutlichen Abweichung zwischen "Soll"- und "Ist"-Temperatur zu rechnen. Durch eine vorherige Kalibrierung sollte in diesem Fall erreicht werden, daß die tatsächliche Temperatur während der Experimente möglichst dicht unterhalb der eutektischen Temperatur von $T_e = 285^\circ\text{C}$ liegt, um eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, und daß dabei T_e auf keinen Fall erreicht bzw. überschritten

wird. Als "innerer Standard" wurde Silber-Pulver verwendet, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silber als Funktion der Temperatur einschlägig untersucht wurde [Tou75].

Silberpulver (Aldrich) und AgBr-Pulver (Heraeus) wurden in zuvor genau bestimmten Massenverhältnissen von 1:2 bis 2:3 miteinander in einem Achat-Mörser unter Aceton verrieben (ca. 10 min). Das Pulvergemisch wurde in eine Vertiefung eines Quarzglasplättchens gefüllt, das die gleichen Maße hatte (s.u.) wie bei den späteren Experimenten am System KBr - AgBr. Hierdurch sollte sichergestellt werden, daß die Temperaturgradienten in der Heizkammer bzw. im Quarzglas-Probenträger bei der Kalibrierung vergleichbar waren mit den eigentlichen Messungen. Die Quarzglasplättchen wurden mit ihrem Inhalt 3 h bei ca. 350 °C in einem Kammerofen getempert und durch langsames Herausziehen abgekühlt. Dies diente dazu, die Linienbreiten der Ag- und AgBr-Röntgenreflexe nach dem Mahlen wieder zu verringern.

Nachdem die Bühler-HDK mittels der Mikrometerschraube entsprechend der Dicke des Quarzglasplättchens um 1,0 mm in der Höhe nach unten verstellt wurde, erfolgten zunächst manuelle Messungen am Ag-(111)-Peak und abwechselndes "Fein"-Verstellen der Mikrometerschraube, bis der aus dem Literaturwert der Gitterkonstante für Ag von $a = 4,0862 \text{ \AA}$ [CRC97] erhältliche 2θ -Wert und der gemessene übereinstimmen. Nach dieser Höhenjustierung wurde jeweils der gesamte Bereich von 24° bis 139° 2θ zunächst bei Raumtemperatur und dann bei Temperaturen von 150 °C bis 400 °C (Regler-Temperatur) in Schritten von 50 °C gescanned (ca. 20 h je Temperatur, Röhrenparameter 45 kV, 40 mA, sonstige Diffraktometer-Parameter s. Abschnitt 6.2.5). Wegen der teilweisen Überlappung zahlreicher Reflexe von Ag und AgBr (bedingt dadurch, daß das Verhältnis der Gitterkonstanten 1,413 und damit fast Wurzel 2 beträgt) wurden nur die "freien" Reflexe von Silber ((111), (311) und (331)) ausgewertet und jeweils der Mittelwert der Gitterkonstante von Ag berechnet. Die Abweichungen der Werte aus den einzelnen Reflexen vom Mittelwert der Gitterkonstanten betragen i.a. nur $1 - 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Aus der Kurve für die thermische Ausdehnung von Silber [Tou75] wurde die jeweilige "Ist"-Temperatur bestimmt.

Wie auch bei den Messungen an den Proben aus $\text{NiAl}_2\text{O}_4 / \text{MgO}$, schwankten für die jeweils gleiche Reglertemperatur T_R die so gemessenen "Ist"-Temperaturen T um ca. 5 °C. Für die verschiedenen Mischungsverhältnisse von Ag und AgBr ergaben sich aber keine signifikanten Unterschiede. Daraus läßt sich schließen, daß die thermische Leitfähigkeit der Probe von untergeordneter Bedeutung ist für das Temperaturprofil in der Heizkammer mit vorgegebenem Probenträger. Aus allen Messungen im Bereich von 150 bis 400 °C wurde zwischen Regler- (T_R) und "Ist"-Temperatur (T , beide in °C) folgender Zusammenhang erhalten:

$$T = 0,94 (\pm 0,01) T_R - 4 (\pm 1) \quad (6-1)$$

Interessant ist, daß die Abweichung zwischen T und T_R von ca. 40 - 50 °C bei $T_R = 750 - 810 \text{ °C}$ (d.h. 5 - 6 % auf der Celsiusskala) für eine Fortsetzung dieses linearen Trends zwischen den Versuchstemperaturen in Kap. 3 und Kap. 6 spricht.

Für die "in-situ"-Messungen am System KBr - AgBr wurde bei allen Versuchen eine Reglertemperatur von 295 °C eingestellt, da die daraus berechnete tatsächliche Temperatur ca. 275 °C beträgt und somit ein genügender "Sicherheitsabstand" zur eutektischen Temperatur vorhanden war.

6.2.3 Probenherstellung für die XRD-Messungen

Für die *in-situ*-Röntgenbeugungs-Untersuchungen war eine Probenoberfläche von ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$ wünschenswert, um eine ausreichende Intensität zu erzielen (da schon im mittleren Winkelbereich die Intensität der Röntgenreflexe stark nachläßt, s. Abschnitt 6.2.1). Dies entspricht in etwa der Probenoberfläche der in Kap. 3 verwendeten NiAl_2O_4 -Pulverproben. Aufgrund der Ergebnisse konnte davon ausgegangen werden, daß in Proben dieser Größe keine Probleme durch ein inhomogenes Temperaturprofil in der Heizkammer auftreten.

Die Dicke der Proben muß vom Aspekt der Röntgenbeugung nur wenige 10 μm betragen, was etwa der Eindringtiefe in KBr entspricht (s.o.), da tiefer liegende Bereiche bei schrägem Einfall nicht mehr zur Intensität beitragen. Wegen der leichten Zerbrechlichkeit konnten allerdings nur Proben mit Dicken von mehreren Zehntel Millimetern hergestellt werden.

Als Probenträger, in den die KBr-AgBr-Proben montiert wurden, wurden 1 mm dicke Quarzglasscheiben (Heraeus) verwendet. Sie dienten einerseits zur elektrischen Isolierung gegen das Pt90Rh10-Heizband in der Bühler-Heizkammer (s. Abschnitt 6.2.4), andererseits wurden dadurch keine Fremdpeaks erzeugt, denn eine genaue seitliche Begrenzung des Primärstrahl-Bereichs auf die Probe war nicht

möglich. Außerdem konnten die Proben auf diese Weise beim Aufkleben mit Wachs bzw. Ablösen, sowie bei der späteren Kontaktierung mit den Elektroden (s. Abschnitt 6.2.4) schnell aufgeheizt und abgekühlt werden.

Die $3 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Scheiben wurden auf $2 \times 1 \text{ cm}^2$ zurechtgesägt. Mit einem Ultraschallbohrer wurde in die Mitte eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große und 0,5 mm tiefe Vertiefung für die Probe gebohrt. Direkt daneben wurde an beiden Seiten jeweils eine $6 \times 6 \text{ mm}^2$ große und 0,6 mm tiefe Vertiefung gebohrt, in die später die Elektroden eingesetzt wurden.

Von den wie oben beschrieben hergestellten "fladenförmigen" Probenpartikeln wurden solche mit hinreichender Größe ausgesucht und mit Wachs auf eine Stahlscheibe aufgeklebt. Mit einer diamantbesetzten Schleifscheibe (Körnung 15 μm) mit Diaplastol als Kühlmittel wurden sie von beiden Seiten (nach Wechsel der aufgeklebten Seite) abgeschliffen. Dies mußte "manuell" geschehen, da die Lage der Hohlräume (s.o.) vorher nicht bekannt war. Ein Aussägen war daher nicht möglich. Auf diese Weise konnten Stücke ohne Hohlräume erhalten werden, die ca. 0,7 bis 1 mm dick waren.

Anschließend wurden die Proben an den Rändern eines Objektträgerglases aufgeklebt. Die vier Ränder der Probe wurden zurechtgeschliffen, in dem das Glas senkrecht gegen die Schleifscheibe gedrückt wurde und dies für alle anderen Seiten (nach Neuaufkleben) wiederholt wurde. Die so bearbeiteten Proben waren annähernd quaderförmig, allerdings standen meist nur ca. $5 \times 4 \text{ mm}^2$ Oberfläche zur Verfügung. Die vier Randseiten waren nicht exakt planparallel, was aber angesichts der Probleme mit der Kontaktierung der Elektroden (s.u.) keine Rolle spielte.

Die so zurechtgeschliffenen Proben wurden mit warmem Dichlormethan von Wachsresten befreit und mit "Uhu-Endfest"® in einem frisch mit Aceton gereinigten Quarzglasprobenhalter eingeklebt, mit der längeren (5 mm) Kante parallel zur späteren Stromrichtung (s. Abb. 6.9). Der Klebstoff wurde nach Vorschrift 2 h bei Raumtemperatur ausgehärtet und anschließend 20 min im Trockenschrank bei 170 - 180 °C gefestigt. Die Probe saß fest genug für die weiteren Bearbeitungsschritte im Probenträger.

Teile des Klebstoffes waren beim Einkleben an den beiden Seiten, an denen die Elektroden kontaktiert werden sollten, herausgequollen. Sie wurden mit einem Zahnarztbohrer entfernt, wobei unvermeidlicherweise auch etwas Quarzglas mit herausgebohrt wurde, was die Stabilität aber nicht beeinträchtigte. Die beiden Randseiten der Probe wurden ebenfalls etwas beschädigt. Der Klebstoff an den anderen beiden Rändern störte nicht.

Der über den oberen Rand des Quarzglases überstehende Teil der Probe (die bis jetzt noch zwischen 0,7 und 1 mm dick war) wurde auf der Schleifscheibe abgeschliffen, bis die Oberfläche in der Ebene der Quarzglas-Oberseite lag. Durch diese Prozedur war gewährleistet, daß die Proben eben waren und, da Ober- und Unterseite der Quarzglasplättchen parallel waren, nach entsprechender Höhenjustierung auch in der Fokussierungsebene des Diffraktometers lagen. Beim Aufkleben des Probenträgers für diesen letzten Schleifvorgang konnte nur sehr wenig Wachs verwendet werden, damit keine Wachsspuren auf die Oberseite gelangten, da der Klebstoff von Dichlormethan angegriffen wurde. Das Diaplastol wurde gründlich mit Küchenpapier abgetupft, und die Probe sowie das Quarzglas zum Schluß mit einem Wattestäbchen mit Dichlormethan gereinigt.

Am Rande sei erwähnt, daß beim Versuch, Referenzproben aus "reinem" KBr durch Aufschmelzen und Abschrecken mit flüssigem Stickstoff auf dem gleichen Weg herzustellen, diese beim Zurechtschleifen stets sehr leicht zerbrachen. Die AgBr-Ausscheidungen bewirken also eine mechanische Festigung des Probenmaterials.

6.2.4 Aufbau und Präparation der elektrochemischen Zelle

Das Kernproblem der Konstruktion der elektrochemischen Zelle bestand darin, daß die Anordnung horizontal erfolgen mußte, dabei gleichzeitig eine möglichst große Oberfläche der Probe nach oben für den Strahlengang frei sein mußte, und der gesamte Aufbau wegen der begrenzten Höhenverstellbarkeit der Heizkammer dünn sein mußte. Eine Abfolge von Tabletten, die durch einen Stempel zusammengedrückt werden, wie in der Festkörperelektrochemie oft üblich, kam daher nicht in Frage. Die Elektroden mußten seitlich an die Kanten der Probe angebracht werden, und dabei mußte ein guter Kontakt gewährleistet sein.

Versuche, zwischen den Probenkörper und die Elektroden aus Silber geschmolzenes Silberbromid einzufüllen, schlugen fehl. Dazu wurden Pipetten aus Quarzglas mit großer Öffnung (ca. 1 mm) angefertigt, in denen Silberbromid mit einem Bunsenbrenner aufgeschmolzen wurde. Die sehr zähflüssige Schmelze

tropfte nicht von sich aus aus der Pipette, sondern die Pipette mußte so nah an die Probe gehalten werden, daß Kontakt zwischen der Schmelze und dem Quarzglas des Probenträgers bzw. der Probe selbst bestand. Die herausgeflossenen Tropfen erstarrten dabei sehr schnell, so daß das Silberbromid keine Zeit hatte, die Lücke zwischen der Probe und den Silbertabletten auszufüllen. Wegen der sehr geringen Mengen AgBr, die jeweils vor dem Erstarren aus der Pipette herausflossen, mußte der Vorgang oft wiederholt werden. Es ließ sich nicht vermeiden, daß die Proben dabei durch wiederholten Kontakt mit dem Rand der heißen Pipette stets nahezu vollständig zerstört wurden.

Es war daher von großem Vorteil, ein Material zu verwenden, das bei der Versuchstemperatur (ca. 275 °C) selbst noch flüssig ist. Dazu wurden Gemische aus Kaliumiodid und Silberiodid verwendet. Abb. 6.8 zeigt das Phasendiagramm [Brad66]. Die eutektische Mischung des Teilsystems KI - KAg_4I_5 , ein Gemisch mit der Zusammensetzung 29,5 mol% KI - 70,5 mol% AgI, schmilzt bereits bei 238 °C, also deutlich unter der Versuchstemperatur.

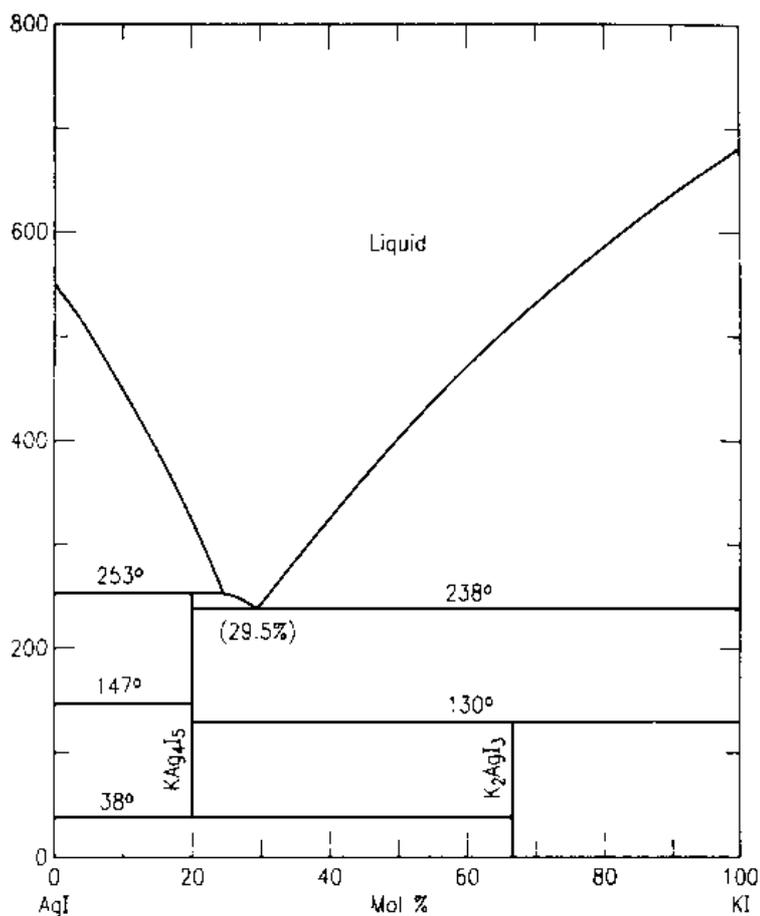


Abb. 6.8: Quasibinäres Phasendiagramm AgI - KI

KI-Pulver (Fluka, p.a.) und AgI-Pulver (Riedel, 99,5 %) im o.g. Verhältnis wurden gründlich miteinander vermischt und mit 3 - 4 to/cm² zu Tabletten gepreßt. Das Gemisch und die Tabletten wurden unter Lichtausschluß im Exsiccator gelagert. Die Tabletten wurde mit einem Skalpell in kleine Stücke zerteilt.

In die beiden seitlichen Vertiefungen eines Probenträgers mit eingeklebter und plangeschliffener KBr-AgBr-Probe (s. Abschnitt 6.2.3) wurden unmittelbar neben die Kanten der Probe kleine Stücke der AgI-KI-Tabletten (ca. 50 mg je Seite) gegeben. Die Probenträger wurden für 10 min in einen Kammerofen bei ca. 270 °C gestellt und nach dem Herausholen auf einen ebenfalls auf 270 °C geheizten Stahlzylinder gelegt, der als Wärmespeicher diente. Das geschmolzene AgI-KI-Gemisch ist bei diesen Temperaturen nicht wirklich flüssig, sondern mehr "butterartig", und besitzt eine große Oberflächenspannung. Es füllte daher nicht die Form der Vertiefung aus, sondern mußte mechanisch zurechtgeformt werden.

In die beiden Vertiefungen wurden jeweils Silbertabletten (Durchmesser 5 mm, Dicke 0,5 mm) gedrückt, und solange das AgI-KI-Gemisch noch nicht erstarrt war, wurde versucht, durch Hin- und Herschieben der Ag-Tabletten mit einer Pinzette die Schmelze möglichst gleichmäßig zwischen der Pro-

be und den Ag-Tabletten zu verteilen. Eventuell mußte nach dem ersten Kontaktieren mit den Ag-Tabletten das ganze nochmals für 10 min in den Ofen gestellt werden. Problematisch war, daß beim Hereindrücken der Ag-Tabletten in die AgI-KI-Schmelze vereinzelt kleine Tröpfchen auf die Probe spritzten und dort später zu einer unerwünschten Nebenreaktion führen konnten (s. Abschnitt 6.3.2 sowie Anhang D). Daher konnte die Prozedur des Zurechtformens des Schmelzkörpers nicht beliebig oft und lange wiederholt werden. In den meisten Fällen waren nach einer relativ kurzen Behandlung ca. zwei Drittel der Probenkanten mit der Schmelze in Kontakt; bessere Ergebnisse ließen sich aus den genannten Gründen nicht erzielen. Allerdings war eine gleichmäßige Stromdichte in allen Bereichen der Probe ohnehin nicht zu erwarten, da die meisten Proben mehrere beim Schleifen entstandene Risse enthielten.

Auch während der mehrstündigen bis mehrtägigen Experimente verteilte sich die Schmelze nicht weiter, sondern behielt ihre präparierte Form. Der Klebstoff, mit dem die Probe am Quarzglas befestigt war, wurde beim Aufheizen auf 270 °C schnell schwarz. Er blieb jedoch elektrisch isolierend. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß sich schwarze Kügelchen in einer durchsichtigen "Matrix" gebildet hatten, die untereinander keinen Kontakt hatten.

Der Probenträger mit Probe und Elektroden ist in Abb. 6.9 gezeigt. Um ein Verrutschen des Quarzglas-Probenhalters auf dem Platin-Heizband und ein Herausfallen der Silbertabletten beim Berühren der Zuleitungsdrähte zu verhindern, wurden die Proben mit zwei im folgenden beschriebenen "Hanteln" gesichert (s. Abb. 6.10). In je zwei Aluminiumoxid-Scheiben (Durchmesser 1,1 cm, Dicke ca. 2,5 mm), die aus einem Stab gesägt worden waren, wurde nah am Rand je ein Loch mit 2 mm Durchmesser gebohrt. Die beiden Scheiben wurden an den Enden einer 1,5 cm langen und 2 mm dicken Stahlstange mit Silikonkautschuk befestigt. Auf den mittleren 7 mm Länge besaß die Stahlstange eine Halbzylinder-förmige Aussparung, um den Strahlengang nicht zu behindern. Die Stahlstange wurde auf einen etwa 0,5 mm dicken Keramik-Ring (aus einem Al₂O₃-Hohlstab mit 4 mm Durchmesser gesägt), in den eine kleine Rille an der Position für die "Hantelstange" gebohrt worden war, ebenfalls mit Silikonkautschuk (elektrisch leitfähig, da kohlenstoffhaltig) aufgeklebt. Die Stange war dabei so orientiert, daß die Ebene des "ausgeschnittenen" Teils um ca. 15° zur Probenkante hin geneigt war. Der Keramik-Ring wurde mit Leitsilber gepinselt, und zwischen dem Ring und der "Hantelstange" wurde ein Silberdraht (150 µm) befestigt. Dieser wurde an einer Seite bis zur Keramikscheibe hin um die Stange gewickelt und dort senkrecht abgeknickt, um nicht im Strahlengang zu stehen. Die "Hanteln" wurden unmittelbar vor Versuchsbeginn nochmals an den Keramik-Ringen mit Leitsilber bepinselt und auf die Silbertabletten aufgesetzt. Die Probenoberfläche wurde nochmals frisch mit einem Dichlormethan-getränkten Wattestäbchen gereinigt.

Durch eine Öffnung des Heizkammerdeckels, die für die Gaszuführung gedacht ist und von der das Ventil abgeschraubt worden war, waren zwei 150 µm dicke Platindrähte durch Keramik-Schutzhülsen geführt worden, an die außerhalb der Kammer Kupferleitungen angelötet waren. Am anderen Ende der Platindrähte in der Heizkammer wurden die Silberdrähte angelötet.

In der Heizkammer befindet sich ein etwa 5 cm langes, 10 mm breites und ca. 150 µm dickes Platinband (Pt90Rh10), das an zwei Halterungen befestigt ist, die zugleich Stromzuführungen sind. Eine der Stromzuführungen ist im Heizkammerdeckel drehbar befestigt und wird mit einer Feder gespannt, so daß das Platinband glatt und straff ist. Das Platinband wird bei den Hochtemperaturrexperimenten von einem mehrere Ampère starken Strom bei einer Spannung von 4 V durchflossen, die von einem Transformator erzeugt wird, der seinerseits von einem Eurotherm-Regler gesteuert wird. An der Unterseite des Heizbandes ist in der Mitte, also gegenüber der Probe, ein Pt-Pt90Rh10-Thermoelement angepunktet, über das der Eurotherm-Regler die Temperatur kontrolliert.

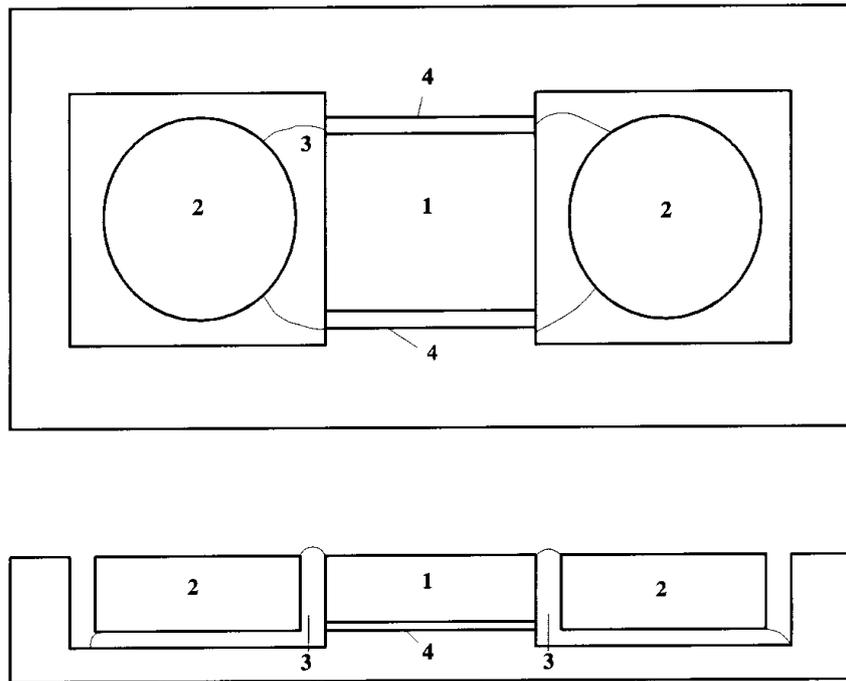


Abb. 6.9: Probenträger aus Quarzglas (Ansicht von oben bzw. Seitenansicht) mit der KBr-AgBr-Probe (1), Silbertabletten (2), (Ag,K)I-Schmelze (3), Klebstoff (4)

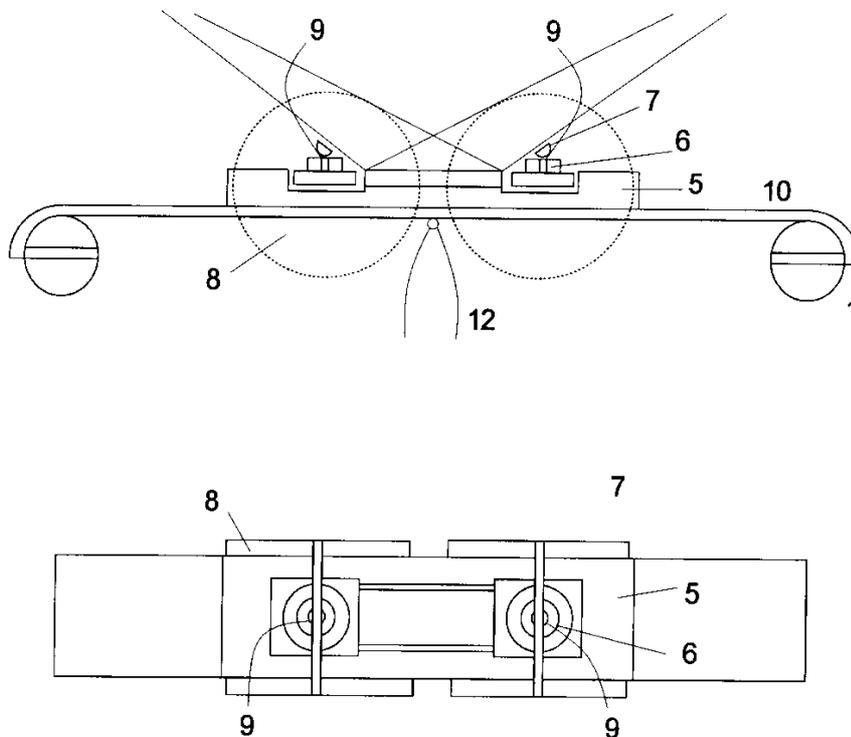


Abb. 6.10: Aufbau der elektrochemischen Zelle in der Hochtemperaturkammer für *in-situ*-Röntgenbeugung (Seitenansicht bzw. Ansicht von oben) mit Probenträger aus Quarzglas (5) incl. montierter Probe und Elektroden wie in Abb. 6.9, Keramik-Ringen (6), Stahl- "Hantelstangen" (7), Keramik-"Hantelscheiben" (8), Ag-Zuleitungen (9) zu den Elektroden, Pt90Rh10-Heizband (10), Heizband-Halterungen mit Stromzuführung (11), Pt-Pt90Rh10-Thermoelement (12)

6.2.5 Durchführung der Messungen

Die Röntgenbeugungs-Messungen wurden mit dem Philips-MPD-Diffraktometer PW 3050/ θ - θ durchgeführt. Die $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurde primärseitig gefiltert (Ni); bei einigen Versuchen wurde statt dessen ein Graphit-Monochromator eingesetzt (sekundärseitig). Die Röhre wurde i.a. mit 45 kV und 40 mA betrieben. Die Öffnung der Detektorblende betrug 0,3 mm.

Die automatische Divergenzblende wurde auf eine konstante (winkelunabhängige) Länge des bestrahlten Bereiches von 5 mm eingestellt. Vor den eigentlichen Messungen wurde der (220)-Reflex von AgBr wiederholt gemessen und dabei der "offset" der Divergenzblende, i.e. der Versatz des bestrahlten Bereiches längs des einfallenden Strahls, variiert, bis die Intensität des Reflexes ihr Maximum erreichte. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Probe voll vom Strahlenbündel getroffen wurde und die Silberplatten bzw. Stahl-"Hantelstangen" außerhalb des Strahlengangs lagen. Anschließend erfolgte die bereits beschriebene Höhenjustierung der Heizkammer anhand des AgBr-(220)-Reflexes.

Die Röntgenmessungen ebenso wie die Temperatursteuerung erfolgten mit der Philips-APDW-4.0-Software. Zunächst wurde bei Raumtemperatur mit $10 \text{ s} / 0,02^\circ 2\theta$ der gesamte vordere Winkelbereich, der die (200)- und (220)-Reflexe der beiden Phasen enthält, gescanned. Das Aufheizen auf 295°C (Reglertemperatur) erfolgte mit $25^\circ \text{C} / \text{min}$. Nach Erreichen der Temperatur wurden Programmzyklen, bestehend aus vier Scan-Programmen für die einzelnen Peaks, kontinuierlich wiederholt. Zunächst wurde ohne eingeschaltete Zellspannung die Rekristallisation anhand der Intensitäts- und Linienbreitenänderungen beobachtet (Abschnitt 6.3.3); einige "Blindversuche" ohne kontaktierte Elektroden wurden ausschließlich zu diesem Zweck durchgeführt. Später (nach 1 - 3 Tagen) wurden die gleichen Programmzyklen bei angelegtem elektrischen Feld durchgeführt. In den meisten Fällen wurden die Zähl Dauern pro Schritt den jeweils gemessenen Intensitäten nachträglich, d.h. bei laufendem Temperaturprogramm angepaßt (wie bereits erwähnt, waren die Intensitäten nicht reproduzierbar und variierten von Probe zu Probe und auch während der Messungen erheblich, siehe auch Abschnitt 6.3.3).

Die Scans der Einzelreflexe erfolgten typischerweise in einem Bereich von $0,8^\circ$ (für KBr (200)) bis $1,0^\circ 2\theta$ (für AgBr (220)) mit $0,02^\circ 2\theta$ Schrittweite und 20 s Zähl dauern pro Schritt. Für die intensiveren KBr-Peaks wurde die Zähl dauern nach Anlegen der Spannung auf 4 - 5 s pro Schritt verkürzt, um die Gesamtdauer des Programmzyklus zu reduzieren. Teilweise wurden auch nur noch die (220)-Peaks der beiden Phasen gemessen.

Die Hochspannung für die Experimente mit elektrischem Feld wurde mit einem Grundig-Netzgerät Typ SN3 erzeugt. Zum Schutz der Hochspannungsquelle vor Kurzschlüssen in der elektrochemischen Zelle wurde ein $1 \text{ k}\Omega$ -Widerstand in Reihe geschaltet. Außerdem wurde anhand des Spannungsabfalls an dem Vorwiderstand die Stromstärke gemessen.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Widerstand der Proben

Bei einigen Proben wurde vor Beginn der Hochtemperatur-Röntgenmessungen der Widerstand mit einem Digitalmultimeter als Funktion der Temperatur gemessen (in der Heizkammer). Die Regler-Temperatur wurde zunächst auf 225°C eingestellt und dann in 10°C -Schritten bis 295°C erhöht, wobei vor jeder Widerstands-Messung ca. 10 min gewartet wurde (bei kleineren Temperaturen lagen die Widerstände oberhalb der Meßbereichsgrenze von $20 \text{ M}\Omega$). In Abb. 6.11 ist der Widerstand in einem Arrhenius-Plot gegen die Temperatur aufgetragen. Die Temperatur wurde gemäß der Kalibrierung korrigiert. Aus der Steigung von $\log_{10}R$ vs. $1/T$ ergab sich für alle Proben, an denen der Widerstand temperaturabhängig gemessen wurde, übereinstimmend eine Migrationsenthalpie von ca. 50 kJ/mol (in der gezeigten Messung 48 kJ/mol).

Die Absolutwerte der Widerstände variierten hingegen um bis zu einer halben Größenordnung, was angesichts der nicht-idealen Geometrie nicht überrascht.

Da die Proben keine idealen Quader waren (s.o.) und insbesondere die Stirnflächen, an denen der AgI-KI-Schmelzkörper ¹⁾ kontaktiert war, nicht planparallel waren und auch nicht die gesamten Flächen bedeckt waren, konnten die gemessenen Widerstände nicht in spezifische Leitfähigkeiten umgerechnet werden. Statt dessen werden zum Vergleich die "erwarteten" Werte für den Widerstand R angegeben. Für eine Probe aus "reinem" KBr mit 0,5 cm Länge und 0,5 x 0,05 cm² Stirnfläche wäre anhand der Extrapolation der in Abschnitt 6.1.2 genannten Leitfähigkeits-Daten bei 275 °C ein Widerstand in der Größenordnung von 2- 5 GΩ (für $\sigma = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $4 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erwarten gewesen. Der tatsächliche Widerstand bei 275 °C lag i.a. bei ca. 1 - 2 MΩ.

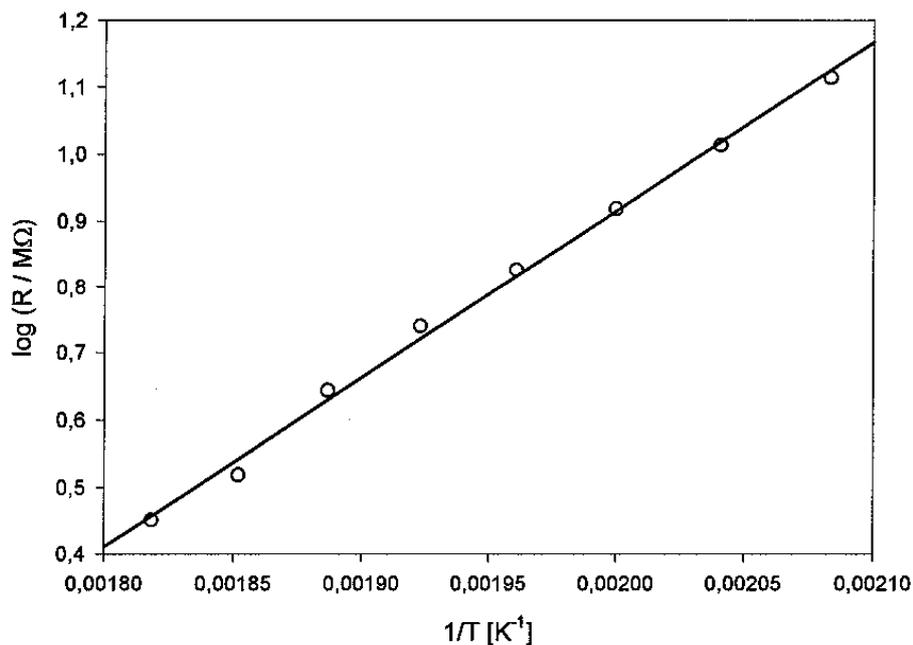


Abb. 6.11: Arrhenius-Plot des gemessenen Widerstands einer KBr-AgBr-Probe als Funktion der Temperatur

Daß der Widerstand um drei Größenordnungen kleiner ist als für "reines" KBr, läßt sich teilweise auf die bereits erwähnte "Dotierung" mit AgBr zurückführen (s. Abschnitt 6.1.2). Ähnlich bedeutend für die Leitfähigkeit im extrinsischen Bereich ist allerdings der Einfluß von höherdimensionalen Defekten, da das Zweiphasen-Material eine hohe Dichte an Grenzflächen und Versetzungen (s. Abschnitt 6.3.4) aufweist. Bereits Tammann und Veszi [Tam26] fanden bei Messungen an gepreßten KBr-Tabletten eine höhere Leitfähigkeit als an KBr-Einkristallen, wobei für die Preßlinge die Steigung von $\log(\sigma)$ vs. $1/T$ dem Betrage nach kleiner war, was

durch die geringere Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung an Versetzungen erklärt wurde.²⁾

Der in dieser Arbeit gemessene Wert für die Migrationsenthalpie von 0,5 eV ist um ca. 30 - 40 % kleiner als in den in Abschnitt 6.1.2 zitierten Messungen, was für beschleunigten Transport in elastisch verzerrten Bereichen spricht.

Die Widerstände der polykristallinen, zweiphasigen Proben waren jedoch (bei gegebener Probengeometrie, s.o.) keine eindeutigen Funktionen der Temperatur, sondern unterlagen auch ausgeprägten zeitlichen Schwankungen. Diese Widerstandsänderungen - auf einer Zeitskala von Sekunden - betragen i.d.R. etwa 10 %, sofern mit vernachlässigbaren Strömen gemessen wurde (Widerstandsmeßfunktion des Digitalmultimeters). Typischerweise wechselten sich minutenlange Phasen mit Widerstandsschwankungen mit solchen ohne meßbare Änderungen des Widerstands ab.

Bei Strömen von der Größenordnung 0,1 mA und mehr während der eigentlichen elektrochemischen Experimente traten nach längeren Zeiten (Minuten bis Stunden) z.T. größere Änderungen des Widerstandes auf, was aber im Kontext mit den dann bereits eintretenden Veränderungen an der Probe zu sehen ist (s. Abschnitte 6.3.2/4).

6.3.2 Nebenreaktionen

a) Interdiffusion von Iod und Brom

Nach mehrtägigem Aufheizen der in Abschnitt 6.2.4 beschriebenen elektrochemischen Zellen trat in einem Bereich von ca. 0,1 mm neben den mit der AgI-KI-Schmelze kontaktierten Rändern eine intensiv gelbe Färbung auf, und zwar unabhängig davon, ob ein Strom durch die Probe gezogen wurde oder mit dem gleichen Aufbau bei derselben Temperatur Referenzmessungen (s. Abschnitt 6.3.3) durchgeführt wurden. Separate Untersuchungen bestätigen, daß hier Iodidionen in das AgBr eindiffundiert sind (Anhang D) und sich eine Ag(Br,I)-Mischphase gebildet hat. Silberiodid ist wesentlich intensiver gelb als das nur blaßgelbe (reine) Silberbromid. In Abb. 6.12 ist das Phasendiagramm des Systems AgBr - AgI [Sta49] dargestellt.

Da durch die Herstellung der elektrochemischen Zelle bedingt vereinzelt Tröpfchen der Iodid-Schmelze auf die Probenoberfläche spritzten (s. Abschnitt 6.2.4), bildete sich in deren Nähe ebenfalls die Ag(Br,I)-Mischphase. Daher wurde nach der Erkenntnis dessen bei der Präparation so vorsichtig wie möglich verfahren. Wegen der geringen Diffusivität von Iodidionen in KBr kann sich das Iod allerdings nur über längliche AgBr-Gewächse ausbreiten (s. Anhang D), so daß auf der Zeitskala der Experimente der Anteil an "iodiertem" AgBr sehr gering gehalten wurde, wenn nicht zu viele Tröpfchen auf die Oberfläche getroffen waren.

Im Unterschied zu dem im Anhang beschriebenen Experiment, bei dem eine anders präparierte Probe mit einer anderen Mikrostruktur verwendet wurde (s. dort) und das Iod in die komplette Probe eindringen konnte, wurde bei den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten im Falle der Referenzmessungen (ohne elektrisches Feld) *keine* Linienformänderung der AgBr-Reflexe beobachtet. Dies bestätigt, daß die durch entsprechende Vorsichtsmaßnahmen gering gehaltene "Iodierung" keinen störenden Einfluß hatte.

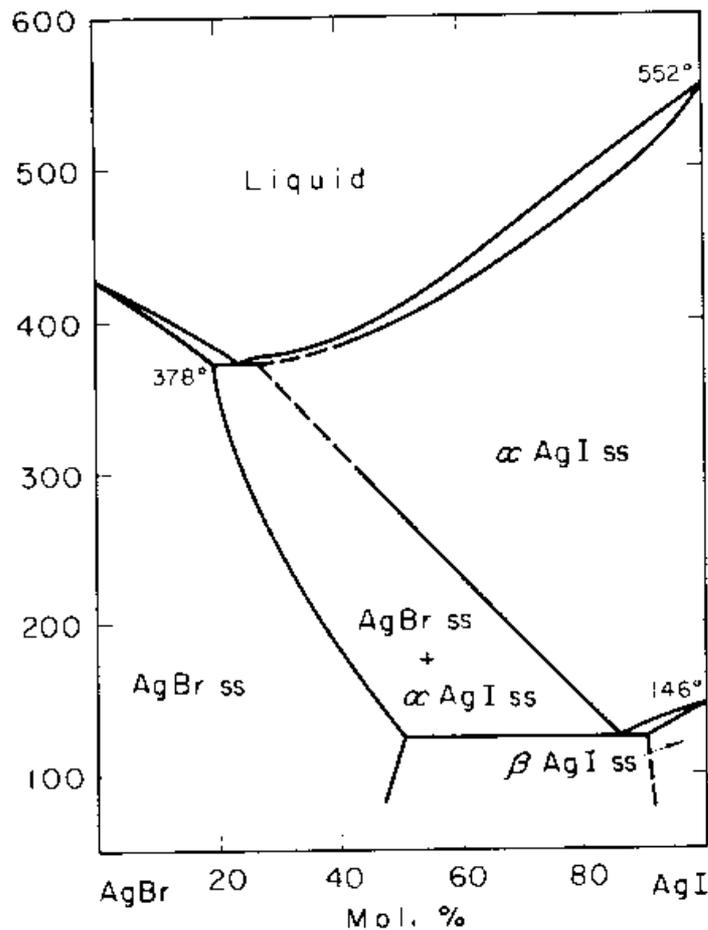


Abb. 6.12: Quasibinäres Phasendiagramm AgBr - AgI

Dennoch war diese Nebenreaktion zwischen den als reine Kationenleiter geltenden Silberhalogeniden AgBr und AgI völlig überraschend. Der in Anhang D abgeschätzte Interdiffusionskoeffizient für die Anionen in der Größenordnung von 10^{-9} cm²/s ist sehr hoch und kann nur durch die hohe Versetzungsdichte (s. dort) oder evtl. außerdem durch Grenzflächendiffusion in den KBr-AgBr-Proben erklärt werden. Im Falle polykristalliner Proben sollte also mit einer thermodynamisch erlaubten Mischphasenbildung immer gerechnet werden, auch wenn z.B. die Anionen (in diesem Fall) als "unbeweglich" gelten.

b) Bildung von Silberdendriten

Bei allen Experimenten mit angelegter elektrischer Spannung traten nach unterschiedlichen Zeiten massive Wucherungen von nadelförmigen Silbergewächsen auf. In Abb. 6.13 ist eine Aufnahme von der Probe, an der die in Abschnitt 6.3.4 beschriebene Messung durchgeführt wurde, nach Versuchsende gezeigt. Die Anode befand sich rechts.

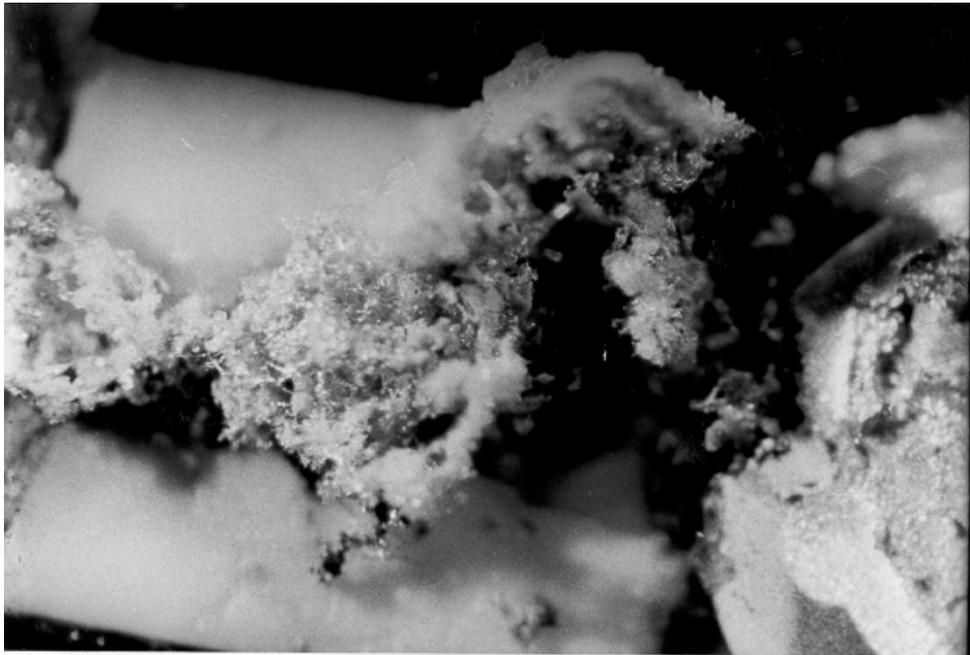


Abb. 6.13: Silberwucherungen über der Probe nach Ende eines Versuchs mit angelegter elektrischer Spannung (Kantenlänge der Probe waagrecht 5 mm, senkrecht 4 mm)

Das Silberwachstum konnte während der Röntgenbeugungs-Messungen nicht verfolgt werden. Da die Gewächse aber immer wie in der gezeigten Abbildung die beiden Silbertabletten miteinander verbanden, machte sich die Silberdendriten-Bildung durch einen Kurzschluß bemerkbar. Die Spannung an dem 1 k Ω -Vorwiderstand, die vorher in der Größenordnung von 10 - 500 mV lag (entsprechend einem Stromfluß durch die Probe von 0,01 - 0,5 mA), stieg dann auf 99 - 100 V an (bei 100 V angelegter Spannung), weil der Widerstand der Probe zusammenbrach. Die Zeit, nach der dieser Kurzschluß auftrat, variierte allerdings sehr stark von 2 Minuten bis 2 ½ Stunden bei einer angelegten Spannung von 100 V.

Zeitgleich mit dem Kurzschluß trat immer auch eine plötzliche, kurzzeitige Temperaturerhöhung der Probe auf. Das an der Unterseite des Platin-Heizbandes befestigte Thermoelement zeigte eine Temperaturerhöhung von 15 - 20 °C innerhalb einer halben Minute an, die nach einer weiteren halben Minute wieder abgeklungen war. Die AgBr-Einschlüsse sind mit ziemlicher Sicherheit eutektisch aufgeschmolzen, da die Temperaturerhöhung der Probe selbst größer sein

muß als an dem ca. 1 mm entfernten Thermoelement, zumal das Platinband die Wärme schneller abtransportiert.

Daß es sich bei den Metallgewächsen um Silber handelt, wurde - abgesehen davon, daß Kalium an Luft sofort oxidieren würde - durch die Beobachtung des Ag-(111)-Reflexes verifiziert, der sich bei ca. $38,1^\circ 2\theta$ als "Huckel" auf der linken Flanke des KBr-(220)-Peaks ($38,56^\circ 2\theta$) bemerkbar machte. Dieser "Huckel" entstand erst während der Messungen bei angelegter Spannung, denn aufgrund der vorherigen Abstimmung des bestrahlten Bereiches auf die Probe waren die Silbertabletten außerhalb dessen.

Das in Abschnitt 6.3.4 dargestellte Experiment war das einzige, bei dem trotz der Silberabscheidungen über der Probe die KBr- und AgBr- Reflexe weiter gemessen werden konnten, da der überwiegende Teil der Probenoberfläche nicht "überwuchert" war (s. Abb. 6.13). Bei allen anderen Versuchen entstanden noch erheblich größere Mengen Silber, die durch die Absorption der Röntgenstrahlung dazu führten, daß i.d.R. nach 2 - 3 Programmzyklen (s.o.) nach Anlegen der Spannung keine ausreichende Intensität der KBr- und AgBr- Reflexe mehr gemessen werden konnte. Sie betrug dann deutlich unter 10 % der jeweiligen Intensität vor Einschalten der Spannung, so daß eine Halbwertsbreiten-Bestimmung wegen des schlechten Peak-Untergrund-Verhältnisses nicht mehr möglich war.

Bei zwei Versuchen, die mit dem gleichen Aufbau der elektrochemischen Zelle in der Heizkammer, aber ohne Röntgenbeugungs-Messungen durchgeführt wurde, konnte bei etwas geöffnetem Heizkammerdeckel die Dendritenbildung beobachtet werden. An der Kathode bildeten sich Silber-Nädelchen an der der Probe zugewandten Seite der Silbertablette, wo die Reduktion auch zu erwarten ist. Außerdem bildeten sich aber Silberdendriten an der von der Probe abgewandten Seite an der *Anode*. Diese konnten erst relativ spät (ca. 45 min nach Anlegen der Spannung, in diesem Fall 30 V), allerdings lange bevor Silbergewächse über die Probe wuchsen, beobachtet werden. Von dort (d.h. der Anode) aus entstanden danach im wesentlichen die weiteren "Wucherungen".

Die Entstehung dieser "anodischen" Silberdendriten, die am Kontakt zwischen der Silbertablette und der Iodid-Schmelze zuerst in Erscheinung treten, hat ihre Ursache aber wahrscheinlich an der (Ag,K)I / KBr-Phasengrenze. Dort könnte Silber folgendermaßen elektrochemisch entstehen, das sich anfangs in der Schmelze löst und sich dann an einem kälteren (weiter außen gelegenen) Ort ausscheidet. Wenn die zwar geringe, aber endliche Überführungszahl elektronischer Ladungsträger (Elektronen oder Defektelektronen) in KBr größer ist als in der Iodid-Schmelze, muß an der anodischen Seite, d.h. bei einem positiven Stromfluß von der (Ag,K)I-Schmelze über die Phasengrenze in das KBr, der ionische Teilfluß an der Phasengrenze abneh-

men und der Betrag des (umgekehrten) Elektronenflusses oder der Fluß der Defektelektronen zunehmen. Die (anodische) Phasengrenze (Ag,K)I / KBr muß dann eine Senke für Kationen und Elektronen bzw. eine Senke für Kationen und eine Quelle für Defektelektronen sein, indem dort metallisches Silber gebildet wird (vgl. [Schm98b]).

Analog sollte auch an den unzähligen KBr / AgBr-Phasengrenzen innerhalb der festen Probe Metallbildung (bzw. je nach Richtung des Stroms über die jeweiligen Phasengrenzen Brombildung) stattfinden. In der Tat waren nach Entfernen der nadelförmigen Gewächse über der Probe in der Probenoberfläche selbst 1 - 2 µm große Silberpartikel erkennbar. Diese traten aber nur in den Bereichen der Probe unter den nadelförmigen "Wucherungen" auf, so daß der Entstehungsmechanismus der Silberteilchen in der Probe nicht völlig klar ist. Die Nadelgewächse könnten hier als zusätzliche "Elektroden" fungiert haben, aber es kann auch sein, daß nur in diesen Probenbereichen ein wesentlicher Stromfluß stattgefunden hat. An einer nach dem Versuch durchgebrochenen Probe ³⁾ wurde festgestellt, daß sich Silberpartikel im wesentlichen nur bis zu einer Tiefe von wenigen Hundertstel Millimetern unter der Oberfläche befanden, so daß auch ein Zusammenwirken von photochemischer (durch Röntgenstrahlung induzierter) und elektrochemischer Silberabscheidung nicht auszuschließen ist.

6.3.3 Ergebnisse der Röntgenbeugung ohne angelegtes elektrisches Feld

Bei den *in-situ*-Röntgen-Messungen, die im Rahmen der Experimente mit angelegtem elektrischen Feld vor dem Einschalten der Spannung durchgeführt wurden (s. Abschnitt 6.2.5), bzw. bei den "Referenzproben" traten stets starke Intensitätsschwankungen aller gemessenen Reflexe auf (i.a. die (200)- und (220)-Reflexe von KBr und AgBr). In Abb 6.14 ist ein beispielhafter Verlauf der Peakhöhe des KBr-(220)-Reflexes als Funktion der Zeit bei 275 °C dargestellt. Die Probe befand sich zu Beginn bezüglich der Mikrostruktur in dem Zustand, der durch das schnelle Abschrecken in flüssigem Stickstoff hervorgerufen wird. Das *Ausmaß* der Schwankungen der Intensität in Abb. 6.14 ist zwar repräsentativ für viele der anderen durchgeführten Messungen. Allerdings war der Verlauf keinesfalls reproduzierbar. Die gleichen Reflexe haben bei der einen Messung an Intensität zu-, bei der anderen abgenommen. Man beachte, daß die Zählstatistik in dem gezeigten Beispiel mit $> 10^4$ counts sehr gut ist und daher nicht zu den Schwankungen der Intensität beiträgt.

Diese Intensitätsänderungen lassen sich als Folge der bereits von den REM-Aufnahmen bekannten Mikrostrukturänderung während der Auslagerung bei ca. 275 °C verstehen, die auf der gleichen Zeitskala wie in Abb. 6.14 stattfindet. Durch die primäre und insbesondere die se-

kundäre Rekristallisation kommt es zu Texturänderungen (sog. Rekristallisations-Textur [Haa94]), die mit Intensitätsänderungen für die verschiedenen Netzebenenscharen einhergehen. Da die hier verwendeten polykristallinen Proben aus statistischer Sicht keine ausreichende Anzahl an Kristalliten enthielten - dies wurde bereits im Zusammenhang mit den "ω-Scans" diskutiert (Abschnitt 6.2.1) - und weil die Proben und damit die Netzebenenscharen in Bezug zur Fokussierungsebene des Goniometers zufällig orientiert waren, ist die nicht gegebene Reproduzierbarkeit der Intensitäten völlig plausibel.

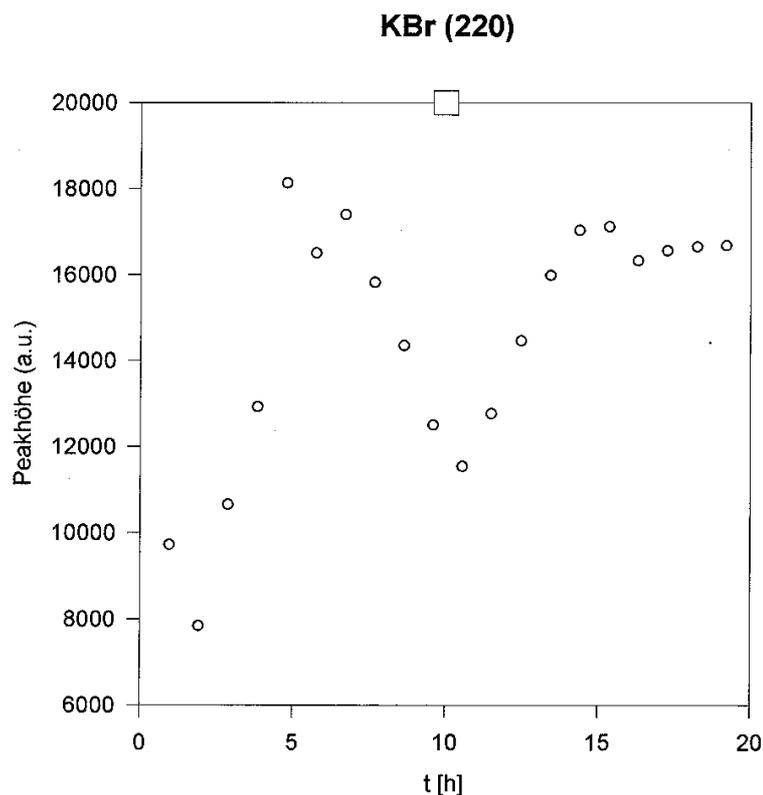


Abb. 6.14: Verlauf der Intensität des KBr-(220)-Reflexes als Funktion der Zeit während der Rekristallisation

In Einzelfällen stiegen die Intensitäten zwischenzeitig sogar um das Fünffache oder sanken soweit ab, daß einzelne Reflexe im Untergrundrauschen verschwanden. Besonders kritisch ist die Tatsache, daß auch auf der kurzen Zeitskala eines einzelnen Scans, d.h. während der Messung *eines* Reflexprofils oft Intensitätsschwankungen auftraten, die zu völligen Verzerrungen des $\alpha_1\alpha_2$ -Dubletts und auch zu Pseudo-Peaks (Pseudo-"Tripletts") führten. Dies führte häufig besonders im Zusammenwirken mit einer geringen absoluten Intensität, d.h. schlechter Zählstatistik zu nicht verwertbaren Reflexprofilen. Abb. 6.15 zeigt drei im Abstand von jeweils 70 min in diesem Fall am KBr-(420)-Reflex gemessene Profile. Der Abstand der beiden "Peaks" ent-

spricht der $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung in diesem Winkelbereich, jedoch weichen die Intensitäten sowohl der beiden Anteile (ideal 2:1) als auch der drei nacheinander gemessenen Profile sehr kraß voneinander ab.

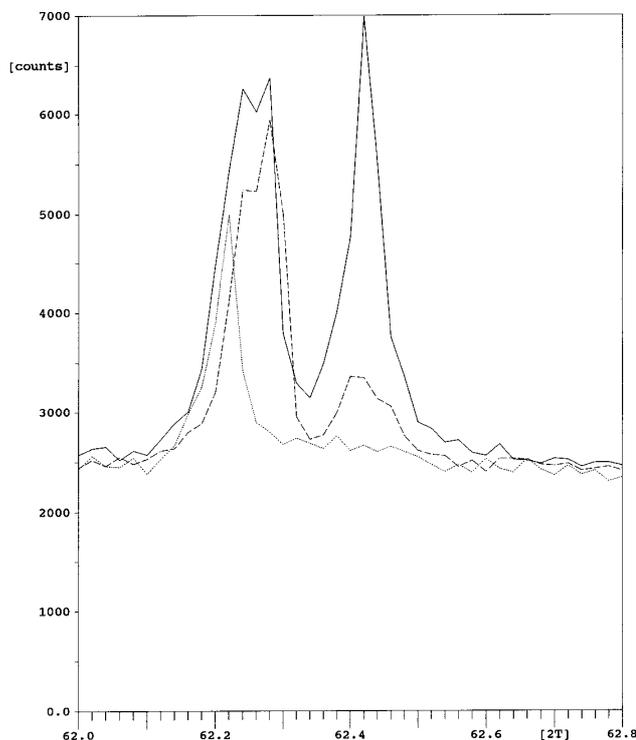


Abb. 6.15: drei nacheinander gemessene Linienprofile des KBr-(420)-Reflexes während der Rekristallisation

Die Halbwertsbreiten der Röntgenlinien blieben während der Auslagerung bei 275 °C auf der Zeitskala der durchgeführten Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit ($0,01^\circ 2\theta$) konstant. Die angefitteten Halbwertsbreiten ($K\alpha_1$ -Anteil) betragen für die (200)-Reflexe von KBr und AgBr $0,08^\circ - 0,09^\circ 2\theta$ und für die (220)-Reflexe beider Phasen $0,09^\circ - 0,10^\circ 2\theta$. Abweichungen ergaben sich bei sehr starken Intensitätsschwankungen oder bei zu geringer absoluter Intensität in einigen Versuchen, was jedoch in diesen Fällen durch eine fehlerhafte Abtrennung von Reflex und Untergrund beim Anfitten zu erklären ist.

Ebenso blieben die durch Anfitten bestimmten 2θ -Positionen dieser niedrig indizierten Reflexe während der isothermen Auslagerung konstant, sofern die gemessenen Profile nicht zu sehr gestört waren (vgl. Abb. 6.15). Schlüsse auf eine Änderung der Löslichkeit von AgBr in KBr und *vice versa* (s. Abschnitt 6.1.1 und 6.2.1) oder auf Änderungen der Konzentrationen von (anderen) Punktdefekten sind somit nicht möglich. Aus der Verschiebung der (220)-Reflexe bei 275 °C gegenüber der jeweils zuvor gemessenen Linienlage bei Raumtemperatur wurden mit Gl. (3-17) die jeweiligen mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt, die bereits in

Abschnitt 6.1.1 angegeben wurden. Die Abweichungen der Ergebnisse an einzelnen Proben vom Mittelwert lagen innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenze.

6.3.4 Ergebnisse der Röntgenbeugung mit angelegtem elektrischem Feld

Wie bereits erwähnt, kam es bei fast allen Experimenten nach dem Anlegen der hohen elektrischen Spannung (30 - 100 V) nach relativ kurzer Zeit zu so starken Wucherungen von Silbergewächsen, welche die Röntgenstrahlung absorbieren, daß die KBr- und AgBr-Reflexe kaum noch meßbar waren. Nur bei einem Versuch konnte die erwartete Verbreiterung der Röntgenlinien (s. Kap. 1 und 6.4) gemessen werden.

Die Probe wurde nach dem Aufheizen auf 275 °C zunächst 16 h lang (in diesem Fall) ohne elektrisches Feld getempert und dabei die Röntgenlinien-Intensitäten und Linienbreiten als Funktion der Zeit gemessen (s. Abschnitt 6.2.5). Die Halbwertsbreiten blieben dabei konstant (s.o.). Nach 16 h wurden erstmalig 100 V an die Probe angelegt, woraufhin der Widerstand bereits nach 2 min zusammenbrach und gleichzeitig das partielle eutektische Schmelzen stattfand (s.o.). Im weiteren Verlauf der Röntgenmessungen (bei wieder abgeschalteter Spannung) änderten sich die Intensitäten der KBr- und AgBr-Reflexe zunächst sprunghaft, was durch die Neukristallisation nach dem Schmelzen zu erklären ist. Der AgBr-(220)-Reflex ⁴⁾ war deutlich verbreitert ($B \cong 0,105^\circ 2\theta$). Im Laufe der erneuten Rekristallisation variierten die Peakhöhen dann wie gehabt langsamer, und gleichzeitig nahm die Halbwertsbreite des AgBr-(220)-Peaks kontinuierlich bis auf $0,085^\circ 2\theta$ ab. Die Breite des KBr-(220)-Reflexes blieb nahezu unverändert und lag in dem im vorherigen Abschnitt genannten Bereich. Nach dem partiellen eutektischen Schmelzen befanden sich die AgBr-Ausscheidungen offensichtlich in einem anderen elastischen Spannungszustand als nach der ursprünglichen Präparation aus der KBr-AgBr-Schmelze. Während der zweiten Rekristallisation (16 - 43 h nach Versuchsbeginn) wurde der in Abb. 6.5 gezeigte mikrostrukturelle Zustand wiederhergestellt, was durch Mikroskopaufnahmen nach Versuchsende bestätigt wurde.

Nach insgesamt ca. 43 h wurde erneut ein Strom durch die Probe gezogen, diesmal "galvanostatisch" mit $I \cong 100 \text{ mA}$.⁵⁾ Der jeweils 6. Meßpunkt in den Abbn. 6.16 und 6.17 (s.u.) gehört zu den ersten Scans nach Einschalten des Stroms von 100 mA. Da der Zellwiderstand vor dem erstmaligen Anlegen von 100 V ca. $1 \text{ M}\Omega$ betragen hatte ⁶⁾ und der nun viel geringere Widerstand von etwa 10Ω (1 V Spannungsabfall an der Zelle bei $I = 0,1 \text{ A}$) durch den Kurzschlußstrom über die Silbergewächse zu erklären ist, muß davon ausgegangen werden, daß der

Strom durch die Probe selbst viel kleiner ist, nämlich etwa $1 \mu\text{A}$ ($= 1 \text{ V} / 1 \text{ M}\Omega$). Dies entspricht einer mittleren Stromdichte von nur ca. $0,04 \text{ mA/cm}^2$.

Unter der Annahme, daß die Stromdichte in der Nähe der AgBr-Einschlüsse $0,1 - 1 \text{ mA/cm}^2$ betragen kann, weil wegen des großen Unterschiedes der Leitfähigkeiten von AgBr und KBr das elektrische Feld inhomogen ist, beträgt die Teilchenflußdichte bis zu $10^{-8} \text{ mol/(cm}^2 \text{ s)}$ bzw. die Phasengrenzgeschwindigkeit bis zu 10^{-6} cm/s . Auf der Zeitskala, mit der die gemessene Halbwertsbreite der AgBr- und KBr-Reflexe ansteigt (10^3 s), kann sich ein AgBr-Einschluß (bzw. die zugehörigen Phasengrenzen) also um etwa $10 \mu\text{m}$ bewegen, d.h. um ein Mehrfaches seines Durchmessers. Insofern sind trotz des sehr kleinen Stroms durch die Probe experimentelle Bedingungen gegeben, unter denen die zu zeigende Produktion von Defekten an den bewegten Phasengrenzen sehr gut denkbar ist.

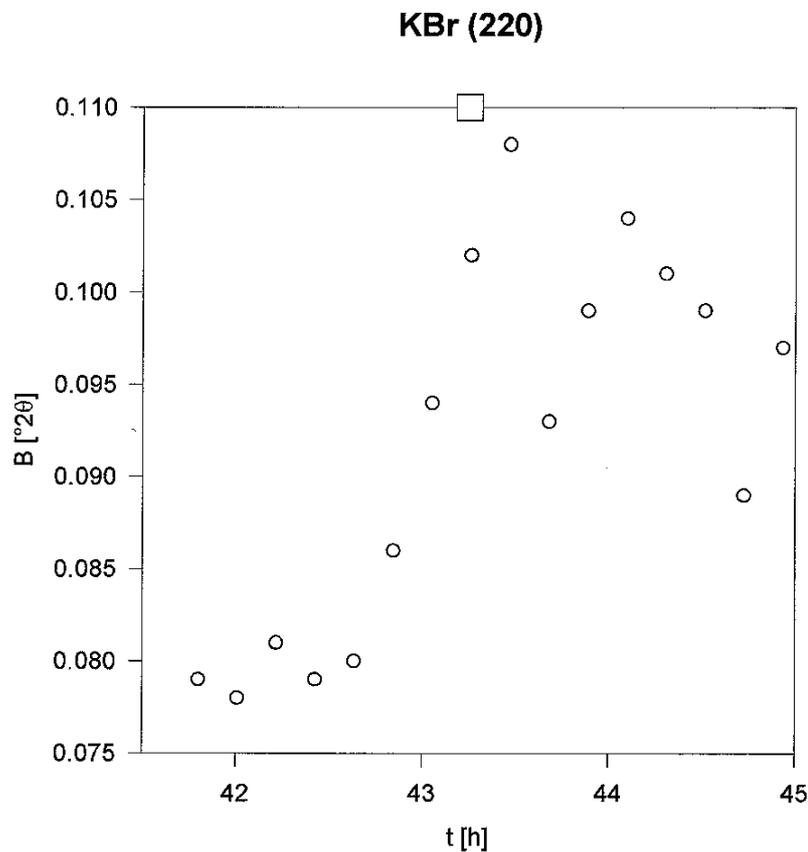


Abb. 6.16: Halbwertsbreite B des KBr-(220)-Reflexes als Funktion der Zeit vor und während (ab 6. Meßpunkt) des Stromflusses durch die Probe

Die in den Abbn. 6.16 und 6.17 als Funktion der Zeit dargestellten Linienbreiten des KBr-(220)- bzw. AgBr-(220)-Reflexes sind die durch einen Fit mit quadrierten Lorentz-Funktionen bestimmten Halbwertsbreiten des $\text{CuK}\alpha_1$ -Anteils. Die Linienlagen blieben innerhalb einer Fehlergrenze von $< 0,01^\circ 2\theta$ konstant; die Peakhöhen nahmen durch die Linienverbreiterung

sowie durch eine deutliche Verminderung der integralen Intensität (infolge Absorption durch Ag, s.o.) um etwa 50 % ab. Die Konstanz der angefitteten Linienpositionen ist ein klarer Hinweis für eine Linienverbreiterung durch Versetzungen, da sie zu einer symmetrischen Verbreiterung führen (s. Diskussion). Dies ist in Abb. 6.18 deutlich zu sehen, in der das Profil des AgBr-(220)-Reflexes unmittelbar vor Einschalten des Stroms und bei Erreichen der maximalen Halbwertsbreite (bei $t = 44,1$ h in Abb. 6.17) gezeigt ist.

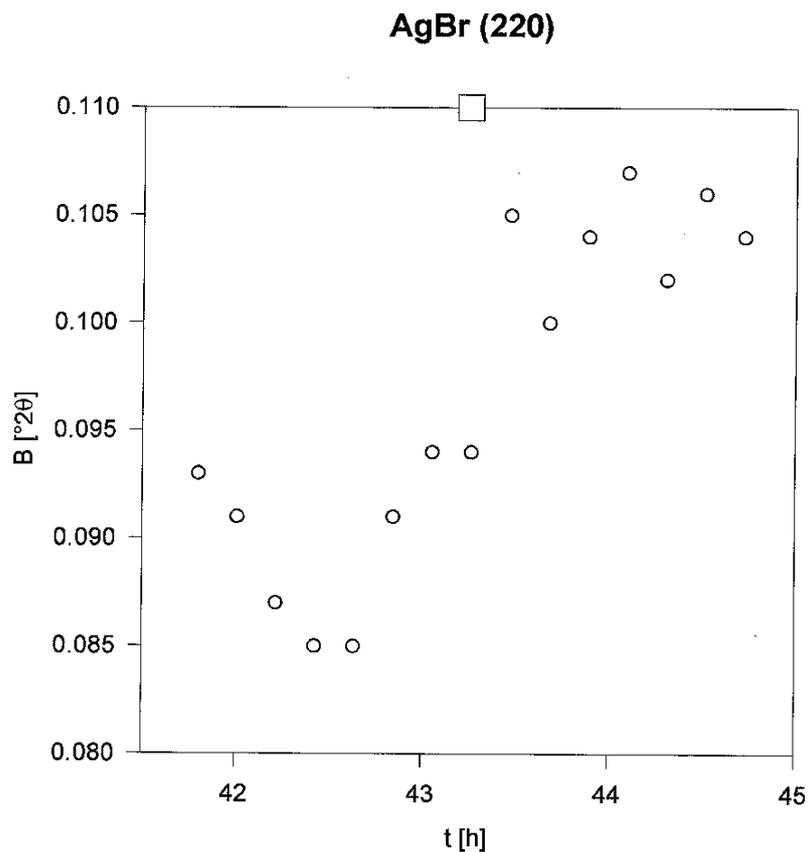


Abb. 6.17: Halbwertsbreite B des AgBr-(220)-Reflexes als Funktion der Zeit vor und während (ab 6. Meßpunkt) des Stromflusses durch die Probe

Vorbehaltlich der Einschränkungen, daß a) die Linienverbreiterung der Röntgenreflexe nicht reproduziert werden konnte und b) eine Zuordnung des Meßergebnisses für die Linienbreiten zur Stromdichte bzw. Geschwindigkeit der Phasengrenzen nicht quantitativ möglich ist, wird abschließend eine größenordnungsmäßige Auswertung des experimentellen Resultats vorgenommen.

Da mit dem vorhandenen Datenmaterial eine Entfaltung nicht in Frage kommt, wird die "intrinsische" (d.h. *physikalisch* bedingte) Linienbreite " $2\delta\theta$ " wie folgt abgeschätzt [Klug74]:

$$2\delta\theta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (6-2)$$

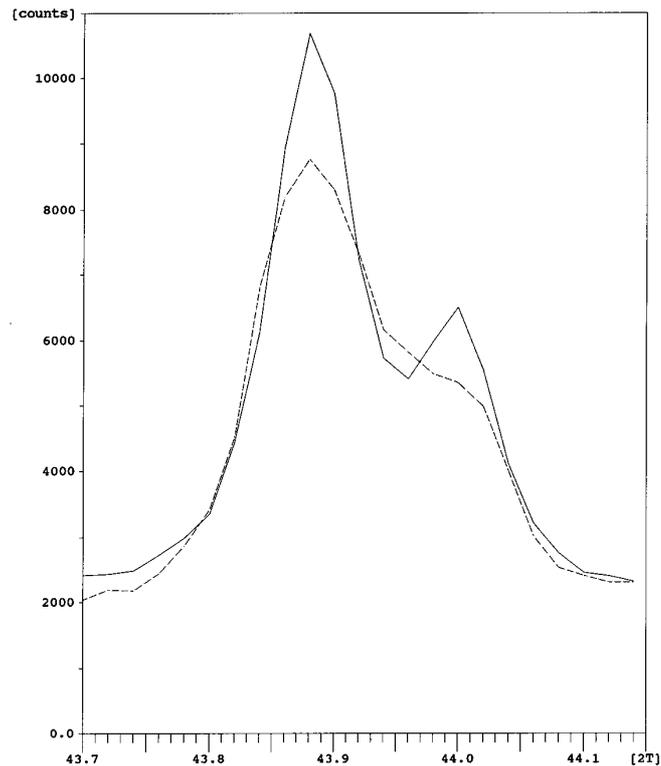


Abb. 6.18: Linienprofil des AgBr-(220)-Reflexes vor (durchgezogen) und während (gestrichelt) des Stromflusses durch die Probe

Es sprechen die Abbn. 6.16 und 6.17 dafür, daß die *gemessenen* Halbwertsbreiten B der (220)-Reflexe bei $B \cong 0,100^\circ 2\theta$ (KBr) bzw. $B \cong 0,105^\circ 2\theta$ (AgBr) stationäre Werte erreicht haben. Als *Referenzlinienbreiten* b werden die Werte vor Anlegen der Spannung, also $b \cong 0,080^\circ 2\theta$ (KBr) bzw. $0,085^\circ 2\theta$ (AgBr) angenommen. Daraus ergibt sich in beiden Fällen $2\delta\theta \cong 0,06^\circ$.

Aufgrund der im Vergleich zu "reinem" einkristallinen KBr außerordentlich hohen elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Proben bei gleichzeitig geringer Migrationsenthalpie (s. Abschnitt 6.3.1) ist davon auszugehen, daß die Probe schon *vor* Anlegen des elektrischen Feldes eine hohe Versetzungsdichte besaß (neben einer hohen Dichte an Grenzflächen). Dafür spricht auch die schnelle Rekristallisation (Abschnitt 6.2.1). Die "intrinsische" Linienbreite vor Anlegen der Spannung kann durchaus auch einige $0,01^\circ 2\theta$ betragen, was sich nach Gl. (6-2) kaum auf die gemessene Linienbreite B auswirkt, wenn $2\delta\theta$ deutlich kleiner als der (unbekannte) "wahre" Wert von b ist.

Die o.g. Linienverbreiterungen *nach* Anlegen des elektrischen Feldes entsprechen aber in jedem Fall den elastischen Verzerrungen ⁷⁾ *relativ* zum Ausgangszustand, auf den sich die Referenzlinienbreite b bezieht [Ber94]. Über folgende Gleichung (vgl. Anhang A.2) kann aus der

relativen Linienverbreiterung $2\delta\theta$ die Dichte der (zusätzlich) produzierten Versetzungen n_D abgeschätzt werden:

$$2\delta\theta = \sqrt{2\chi_D} b \sqrt{n_D} \tan\theta \quad (6-3)$$

b ist hier der Betrag des Burgersvektors. Der häufigste (weil energetisch günstigste) Burgersvektor in FCC-Kristallen hat die Orientierung $\langle 110 \rangle$ und die Länge $b = a/2\sqrt{2}$. Der sog. Orientierungsfaktor beträgt $\chi_D = 1/8$ für den (220)-Reflex [Kri96]. Daraus ergibt sich sowohl für AgBr als auch für KBr eine Versetzungsdichte von $n_D \cong 1,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Dies ist jedoch nur ein größenordnungsmäßiger Anhaltspunkt und die Übereinstimmung sicher zufällig, da nicht nur das experimentelle Ergebnis begrenzt verlässlich ist, sondern auch verschiedene Näherungen vorgenommen wurden (vgl. Anhang A.2). So wurden bei dem Wert von $\chi_D = 1/8$ weder Stufenversetzungen noch die elastische Anisotropie berücksichtigt. Die Anisotropiekonstante $A = 2 C_{44} / (C_{11} - C_{12})$, die bei elastischer Isotropie 1 ist, beträgt nach den in [CRC97] angegebenen Literaturwerten für die elastischen Konstanten (bei Raumtemperatur) im Falle von KBr $A = 0,351$ und für AgBr $A = 0,540$. Die Anisotropie ist damit insbesondere bei KBr nicht vernachlässigbar.

Die Größenordnung von $n_D \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ sollte jedoch in jedem Fall richtig sein, da die Linienverbreiterung $2\delta\theta$, die bei diesen niedrig indizierten Reflexen schon sehr deutlich ist (s. Abb. 6.18), unabhängig von der Näherungsformel für die Entfaltung mehrere $0,01^\circ 2\theta$ bzw. die Linienbreite in reziproken Einheiten σ_Q mehrere 10^{-3} \AA^{-1} beträgt (Q ist der Betrag des Streuvektors: $Q = 4\pi/\lambda \sin\theta$). Daher liegt die relative Linienbreite σ_Q/Q in der Größenordnung von mindestens 10^{-3} , was einer Versetzungsdichte von $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ entspricht [Kri96].

6.4 Diskussion

Zu den Ergebnissen der Experimente am System KBr - AgBr im elektrischen Feld ist zusammenfassend festzuhalten:

a) Trotz der Tatsache, daß durch die Präparation des Zweiphasensystems durch Zusammenschmelzen, schnellstmögliches Abschrecken und anschließende Temperung unter der eutektischen Temperatur eine weitgehend optimierte Verteilung der Phasen und der Kristallitgrößen erreicht werden konnte, wurden zufriedenstellende und reproduzierbare Intensitätsverteilungen in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen nicht erreicht. Insbesondere führt die sekundäre Rekristallisation mit ihren Texturveränderungen zu ständigen Intensitätsschwankungen, was eine verlässliche Messung von Linienprofilen verhindert.

b) Das Anlegen hoher elektrischer Spannungen führt - neben dem die Phasengrenzen treibenden Kationenfluß - nicht nur zu den in Kap. 4 und 5 diskutierten Reaktionen von ionischen Defekten an den bzw. in der Nähe der bewegten Phasengrenzen, sondern auch zu elektrochemischen Zersetzungsreaktionen aufgrund der kleinen, aber verschiedenen endlichen Überführungszahlen elektronischer Ladungsträger in den beiden Phasen. Die im vorliegenden Fall gebildeten Silberdendriten schließen nicht nur nach einiger Zeit die zu untersuchende Probe kurz, sondern absorbieren z.T. bereits nach kurzer Zeit fast die gesamte Röntgenstrahlung und machen das Weitermessen unmöglich.

Durch die Verwendung von Einkristallen ließe sich die Metallabscheidung unterdrücken [Teu98]. Um konsequenterweise auch eine photochemische Zersetzung zu verhindern, müßten allerdings Neutronen statt Röntgenstrahlung für die Beugungsuntersuchungen eingesetzt werden, oder man müßte auf Silberhalogenide (oder Kupfer(I)halogenide) verzichten, was mit dem Nachteil einer geringeren Leitfähigkeit bzw. eines geringeren Leitfähigkeitsunterschiedes der Phasen AY und BY verbunden wäre.

Alternativ kämen für solche Experimente oxidische Systeme in Frage, da besonders an ihnen die Entstehung zweiter Phasen (z.B. Spinellausscheidung AB_2O_4 aus B-dotiertem AO) eingehend untersucht wurde, was für die Präparation vorteilhaft wäre. Für die Beugungsuntersuchungen würde man dann aber eine Eulerwiege mit Hochtemperaturvorrichtung benötigen, da nicht nur die Netzebenen der einkristallinen Matrix, sondern auch die der Ausscheidungen entlang bestimmter Achsen orientiert sind, s. z.B. [Sum92]. Die gegenüber den Halogenidsystemen erforderlichen höheren Temperaturen steigern die Anforderungen an den experimentellen Aufbau für die *in-situ*-Untersuchungen zusätzlich. Z.B. wären die in dieser Arbeit verwendeten Probenhalterungen aus Quarzglas nicht mehr elektrisch isolierend.

Außerdem tritt in solchen Systemen, deren Phasen relativ weite Homogenitätsbereiche besitzen, beim Anlegen von elektrischen Feldern ⁸⁾ i.d.R. eine kinetische Entmischung auf [Tel97]. In Systemen wie KBr - AgBr (mit einem Gitterkonstantenunterschied in der Größenordnung von 10 % und einer wechselseitigen Löslichkeit von max. 10^{-4}) muß ein durch chemische Inhomogenitäten bedingter Einfluß auf die Linienbreite der Beugungsreflexe unterhalb der Größenordnung $\sigma_Q/Q = 10^{-5}$ liegen und ist damit unmeßbar klein.⁹⁾ Bei Phasenbreiten im Prozentbereich könnte dieser Effekt in derselben Größenordnung liegen wie die Linienverbreiterung durch Versetzungen (z.B. $\sigma_Q/Q = 10^{-3}$ bei $n_D = 10^9 \text{ cm}^{-2}$), so daß die Trennung der Einflüsse zu erheblichen Schwierigkeiten führt.

c) Obwohl wegen der unter a) und b) genannten Schwierigkeiten das Versuchsergebnis aus Abschnitt 6.3.4 nicht reproduziert werden konnte, spricht die bereits bei kleinen Streuwinkeln

sehr deutliche Verbreiterung der Röntgenreflexe für die Produktion höherdimensionaler Defekte in beiden Phasen. Punktdefekte in sehr hoher Konzentration können ebenfalls zu Linienverbreiterungen führen, wenn ihre (bei kleiner Konzentration schnell abfallenden) Verzerungsfelder überlappen oder wenn ihre Konzentration in verschiedenen Kristalliten unterschiedlich ist [Kri96]. Folgende Abschätzung zeigt aber, daß die gemessene Linienverbreiterung unrealistisch hoch wäre, wenn sie durch Punktdefekte hervorgerufen würde. Das Exzessvolumen eines Frenkelpaars in KBr im Verhältnis zum ungestörten Volumen beträgt $(\Delta V_i + \Delta V_v)/V = 1,8$ [Spa73]. Die Gitterkonstante eines Kristallits mit einer Defektkonzentration von 10^{-3} würde sich demnach um 0,06 % von der eines Kristallits mit sehr viel kleinerer Defektkonzentration unterscheiden. Die Konzentration der in das KBr "injizierten" Frenkeldefekte (s. Kap. 4.4) müßte daher zunächst einmal größer sein als die in AgBr. Zweitens müßten die Volumenanteile der Kristallbereiche, die sich in der "Relaxationszone" befinden, und der annähernd defektfreien Bereiche von vergleichbarer Größenordnung sein, um eine Standardabweichung ¹⁰⁾ von $\sigma_Q/Q \approx 10^{-3}$ hervorzurufen. Drittens läßt sich behaupten, obwohl keine Linienprofilanalyse durchgeführt werden konnte, daß jeder Hinweis auf eine asymmetrische Linienverbreiterung fehlt, da die 2θ -Positionen der angefitteten verbreiterten Reflexe exakt konstant blieben. All dies spricht für eine Linienverbreiterung durch Versetzungen, da sie (mit Ausnahme des Versetzungskerns) im Mittel keine Volumenveränderung und somit keine Linienverschiebung hervorrufen.

Auch wenn es nicht endgültig bewiesen werden konnte, wird in der weiteren Diskussion davon ausgegangen, daß an der elektrochemisch getriebenen Phasengrenze (PG) KBr / AgBr Versetzungen produziert werden.

Die Berechnungen nach dem theoretischen Modell zu bewegten semikohärenten Phasengrenzen AY/BY zwischen Schottky-fehlgeordneten Phasen in Kap. 5 wurden, um das System der Flußgleichungen für die Kationenleerstellen und Anionenleerstellen analytisch lösen zu können, auf den *einfachsten* Fall beschränkt, daß sich die PG (i) mit konstanter Geschwindigkeit bewegt und (ii) außer den Grenzflächenversetzungen keine weiteren Leerstellenquellen und -senken, also keine Versetzungen innerhalb der betrachteten Phase BY (die Phase *vor* der bewegten PG) vorliegen. Es hat sich gezeigt, daß der Parameter " γ_Y ", der mit dem "misfit"-Parameter zusammenhängt, und die Überföhrungszahl der Anionenleerstellen " t_+ " kleiner sein müssen als die Gleichgewichtskonzentration der Schottkydefekte " N_v^∞ " (Molenbruch), wenn BY die kleinere Gitterkonstante besitzt.

Im umgekehrten Fall ist diese Einschränkung nicht zwingend gültig, da $\Delta c_v (= c^0(\gamma_Y - t_+))$ auch größer sein kann als c_v^∞ . Allerdings dürfen als Voraussetzung für stationäre Lösungen die treibenden Kräfte und damit Δc_v (wegen $|\nabla c_v| \approx \Delta c_v / \xi_s$) ohnehin nicht zu groß werden. Zudem würde eine sehr große Übersättigung ($\Delta c_v \gg c_v^\infty$) zur Bildung von Clustern von Leerstellen(paaren) und schließlich von Poren führen. Die Annahme idealer Verdünnung ist nicht mehr gegeben. Folglich ist das Modell von Kap. 5 in jedem Fall nur für kleine Gitterfehlpassungen anwendbar. Bei einer zu großen Gitterfehlpassung, also einer hohen Dichte von Grenzflächenversetzungen würden außerdem deren Verzerrungsfelder stärker überlappen und somit weiter ins Volumen hineinreichen als in Kap. 5 abgeschätzt (≈ 10 nm). Die größere Ausdehnung des Bereichs mit signifikantem Einfluß elastischer Spannungen auf das chemische Potential der Leerstellen würde jedoch das Ergebnis nicht qualitativ verändern.

Unter den "realen" Bedingungen experimentell realisierbarer Zweiphasensysteme, in denen der "misfit"-Parameter wesentlich größer ist als die Konzentration von Schottkydefekten, kann im Umkehrschluß mindestens eine der Voraussetzungen (i) und (ii) nicht erfüllt sein. Experimentell verifizierbare Aussagen zur Stationarität der Bewegung von Phasengrenzen sind sehr schwierig. In Einzelfällen gibt es Hinweise für eine nicht-monotone Bewegung [Schm79b]. Wenn aber umgekehrt eine konstante Geschwindigkeit von Phasengrenzen, wie z.B. bei Spinnellbildungsreaktionen im "linearen Bereich", makroskopisch beobachtet wird, dann sagt dies wenig darüber aus, wie die Grenzflächenversetzungen über eine Längenskala von einigen Atomlagen klettern bzw. ob und wie sich lokal die Leerstellenkonzentrationsprofile zeitlich verändern. Bei $v_b \approx 10^{-5}$ cm/s (oder 100 nm/s) im Falle einer elektrochemisch getriebenen PG findet dieses "lokale" Klettern über einige Nanometer auf einer Zeitskala von 10 ms statt, so daß sich diese Frage mit "ex-situ"-Untersuchungsmethoden (TEM) nicht beantworten ließe.

Da Kristalle niemals frei von höherdimensionalen Defekten sind (s. Kap. 4.3), bedeutet Bedingung (ii) im Prinzip nur, daß die "strukturelle Relaxationslänge" ξ_s klein sein muß z.B. gegenüber dem mittleren Abstand der Versetzungen im Volumen ($n_D^{-1/2}$). Die Berechnung von ξ_s in Kap. 5 beruht auf der Annahme des Modells, daß nur Kationenleerstellen und Anionenleerstellen vorhanden sind. Real tritt reine Schottky-Fehlordnung selten auf, da bei kleinen Temperaturen i.a. extrinsische Fehlordnung vorliegt (s. Abschnitt 6.1.2) und bei höheren Temperaturen auch elektronische Defekte an Bedeutung gewinnen. Weil aber an jeder bewegten semikohärenten PG Versetzungen zumindest teilweise durch Klettern bewegt werden müssen, ist der Transport von Anionenleerstellen unumgänglich,¹¹⁾ unabhängig davon, ob sie als Majoritäts- oder Minoritätsdefekte vorliegen. Eine "Überspannung"¹²⁾ der in Kap. 5 postulierten Art muß immer auftreten, auch wenn zusätzlich z.B. eine "Relaxationsüberspannung" durch

Frenkel-Relaxation (s. Kap. 4.2) vorhanden ist. Die quantitativen Aussagen von Kap. 5 sind dann natürlich nicht mehr gültig, und eine entsprechende mathematische Beschreibung wäre wegen der Kopplung der Flußgleichungen für die (mindestens drei) verschiedenen Defekte durch die Ladungs- und Massenbilanzen und die zusätzlichen Reaktionsterme (z.B. für die Frenkel-Reaktion) wesentlich aufwendiger.

In Silberbromid beträgt z.B. im Bereich von 300 °C der Diffusionskoeffizient der Silberionen ¹³⁾ ca. 10^{-7} cm²/s bzw. derjenige der Zwischengitterionen 10^{-4} cm²/s, woraus sich ein Diffusionskoeffizient der Silberleerstellen (etwa eine Größenordnung kleiner) von $D_- = 10^{-5}$ cm²/s abschätzen läßt. Nimmt man einen um drei Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten für die Anionenleerstellen von $D_+ = 10^{-8}$ cm²/s an und $v_b = 10^{-5}$ cm/s, dann liegt ξ_s in der Größenordnung von 10 µm. ¹⁴⁾ Bei einer Versetzungsdichte von $n_D \approx 10^{10}$ cm⁻² (s. Abschnitt 6.3.4) beträgt deren mittlerer Abstand etwa 100 nm ¹⁵⁾ und ist somit um zwei Größenordnungen kleiner als ξ_s , so daß die o.g. Bedingung (ii) eindeutig nicht erfüllt ist.

Für eine formale Beschreibung müßte deshalb der Reaktionsterm r_V in den Gln. (5-6a/b) für die Schottky-Reaktion an den Versetzungen im Innern der Phase formuliert werden. Dieser ist natürlich nicht nur konzentrations-, sondern auch ortsabhängig und muß im Prinzip durch Delta-Funktionen der Ortskoordinaten der Stufenversetzungen (bzw. der Jogs und Kinks) formuliert werden, was eine geschlossene Lösung unmöglich macht. Die Bedeutung der zusätzlichen Leerstellenquellen und -senken kann man sich aber qualitativ klar machen. Z.B. könnte in dem in Abb. 5.1 skizzierten Fall, in dem die bewegten Grenzflächenversetzungen Senken für Leerstellen (paare) in BY sind, eine der Bewegung der PG entgegengesetzt kletternde "bulk"-Stufenversetzung mit gleichem Burgersvektor als Quelle von Leerstellen(paaren) wirken. Die von der PG "absorbierten" Leerstellen müssen also nicht aus der geringen Gleichgewichtskonzentration im Volumen von BY entnommen werden, wie es im Modell von Kap. 5 der Fall ist. Das Ausmaß der Leerstellenkonzentrationsprofile weicht daher bezüglich sowohl ξ_s als auch Δc_V von denen in Kap. 5 ab. Bei umgekehrter Richtung der bewegten PG (d.h. bei vertauschter Polung), also wenn die Grenzflächenversetzungen zur Quelle von Leerstellen in BY werden, kann dementsprechend eine von der PG weg kletternde "bulk"-Stufenversetzung als Senke fungieren.

Die "bulk"-Versetzungen verändern daher einerseits die Lösungen der Konzentrationsprofile $c_{V+}(x,y,z,t)$ und $c_{V-}(x,y,z,t)$ ¹⁶⁾ auch in qualitativer Hinsicht. Andererseits sind im Unterschied zu den Grenzflächenversetzungen, deren Linienvektor und Burgersvektor ¹⁷⁾ in der PG liegt, die "bulk"-Versetzungen mehr oder weniger regellos verteilt. Versetzungen, deren Burgersvektor (oder eine Komponente dessen) senkrecht zur PG liegt, können Gittermoleküle (BY)

durch schnelles Gleiten transportieren, allerdings nur um eine Atomlage pro gleitender Versetzung. Von größerer Bedeutung sind Versetzungen, deren Linienvektor (oder eine Komponente dessen) senkrecht zur PG liegt, da Anionen(leerstellen) entlang des stark verzerrten Versetzungskerns vermutlich schneller diffundieren können ("pipe"-Diffusion, vgl. auch Anhang D) und auf diese Weise ein schneller und effektiver Ab- bzw. Antransport von BY in der Richtung der herannahenden PG möglich ist.

Bislang wurde lediglich der Einfluß im "bulk" bereits vorliegender Versetzungen auf die Bewegung der semikohärenten PG und der dafür erforderlichen Leerstellen - v.a. mit Hinblick auf die Unterschiede zwischen realen Systemen und dem vereinfachten Modell von Kap. 5 - diskutiert. Ziel der Experimente war es aber, die *Produktion* von Versetzungen oder anderen höherdimensionalen Defekten durch die bewegte PG nachzuweisen, was teilweise gelang (s.o.). Die Zahl der Grenzflächenversetzungen, die durch die Gitterfehlpassung bestimmt wird, muß natürlich (im Mittel, s.u.) zeitlich konstant sein.¹⁸⁾ Sie bewirken auch, zusammen mit den dazwischen liegenden kohärenten Abschnitten der Grenzfläche, relativ rasch abklingende Verzerrungsfelder im Innern der angrenzenden Phasen. Bei Abwesenheit von "bulk"-Versetungen ist das Volumen, beginnend von einer hinreichenden Entfernung von der PG, völlig ungestört. Versetzungen im Volumen dagegen führen zu Verschiebungsfeldern (d.h. Abweichungen vom Referenzgitter, vgl. Anhang A), die sich durch den ganzen Kristallit hindurchziehen, so daß schon verhältnismäßig kleine Dichten von "bulk"-Versetungen zu meßbaren Linienverbreiterungen der Röntgenreflexe führen. Nachgewiesen wurden daher Versetzungen, die an oder in der Nähe der bewegten PG produziert wurden, aber durch Gleit- und Kletterprozesse oder einfach durch "Zurückbleiben" hinter bewegten der PG in das Kristallinnere gelangt sind.

Wenn die durch den Kationenfluß elektrisch getriebene PG so schnell bewegt wird, daß die langsameren Anionen(leerstellen) nicht - wie im stationären Fall in Kap. 5 - schnell genug folgen können, werden einzelne Grenzflächenversetzungen evtl. von der PG "überrannt". Die hinter der bewegten PG neu entstehende Phase würde nach längeren Zeiten bzw. Strecken die "falsche" Gitterkonstante der anderen Phase besitzen, da die ausgleichenden "misfit"-Versetungen fehlen. Die Bereiche zwischen den zurückgebliebenen Versetzungen und der fortgeschrittenen PG müssen daher sehr stark elastisch verzerrt sein. Die elastische Energie kann dann dadurch wieder verringert werden, daß sich Paare von Versetzungslinien mit entgegengesetztem Burgersvektor bilden, von denen eine die Position einer neuen Grenzflächenversetzung einnehmen kann. Deren Zahl ist dann im zeitlichen Mittel konstant, und Paare von Versetzungen sind im Volumen zusätzlich vorhanden. Durch weitere Gleit- oder Kletterbewe-

gung müssen gleichzeitig Gittermoleküle von oder zur Oberfläche (oder Poren) transportiert werden, um den Volumenunterschied der beiden Phasen zu kompensieren.

Eine weitere Ursache für die Produktion von höherdimensionalen Defekten liegt in der bereits in Kap. 4.3 genannten Möglichkeit, daß vor oder hinter der PG eine Übersättigung an Leerstellen(paaren) auftritt, die entweder aus der anderen Phase heraus "injiziert" werden oder von den kletternden Grenzflächenversetzungen emittiert werden. Diese Prozesse sind klar zu unterscheiden, da im ersten Fall die (auch bei SE-Transport über eine ruhende PG mögliche) "SE-Relaxation" vorliegt (s. Kap. 4) und im letzteren der im Kap. 5 behandelte Spezialfall der "Strukturrelaxation". In beiden Fällen kann die Übersättigung an Leerstellen(paaren) zur Bildung von Clustern und schließlich von Versetzungsringen führen. Diese können mit anderen "bulk"-Versetzungen kreuzen, bedingt durch das Wachstum der Ringe oder durch das Klettern der "bulk"-Versetzungen, und so ein Netzwerk von Versetzungen von überwiegend "geradlinigem" ¹⁹⁾ Charakter bilden.

An der bewegten PG MgCr_2O_4 / MgO während der Spinellbildungsreaktion wurde die Entstehung von Poren im Spinell beobachtet. Die auf Kosten von MgO wachsende Spinellschicht besitzt die kleinere Gitterkonstante, so daß die Grenzflächenversetzungen Quellen von Leerstellen sind. Sie werden wahrscheinlich in den Spinell emittiert, wo sie nach längerer Zeit infolge Übersättigung als Poren "ausfallen" [Sie95]. Hierbei handelt es sich um den in Kap. 5 behandelten Fall von "Strukturrelaxation", wobei die PG chemisch (und nicht elektrochemisch) getrieben wird. Die Porenbildung beweist die o.g. Notwendigkeit des Reaktionsterms r_v in den Bilanzgleichungen für die Leerstellen in "realen" Systemen, da deren Gleichgewichtskonzentration bei weitem nicht groß genug ist, um die durch die Gitterfehlpassung bedingten überschüssigen Leerstellen(paare) im von höherdimensionalen Defekten freien Volumen aufzunehmen oder abzugeben.

Neben der Tatsache, daß das Modell in Kap. 5 Leerstellenquellen und -senken im "bulk" und eine eventuelle nicht-stationäre Bewegung der PG ausschließt, besteht ein weiterer gravierender Unterschied zur experimentellen Situation. Bei der Formulierung der Flußgleichungen wurde vorausgesetzt, daß an jedem Ort das chemische Potential und die Transportkoeffizienten exakt definiert sind (Prinzip des "lokalen Gleichgewichts"). Dies ist nur der Fall, wenn die Änderungen des chemischen und elektrischen Potentials zwischen benachbarten Atomlagen klein gegen RT (bzw. RT/F) sind (ca. 50 mV bei 300 °C). Bei den in den Experimenten angewandten Spannungen von bis zu 100 V fallen wahrscheinlich etliche Volt in unmittelbarer Nähe der PG ab. Eine aussagefähige experimentelle Überprüfung mit galvanischen Mikrosensoren wäre

in diesem Fall so gut wie unmöglich, weil die Relaxationslängen sowohl für die "Strukturrelaxation" als auch für Schottky-Relaxation nach dem "Relaxationsmodell" (Kap. 4.3) von der Mikrostruktur (Versetzungsdichte) abhängen, die durch den Einbau von Sensoren kaum ungestört bleiben kann. Nach den Berechnungen mit dem Modell in Kap. 5 liegt die Überspannung η typischerweise in der Größenordnung von einigen 10 mV ($\approx RT/F$), wenn man von der rein rechnerisch gegebenen Möglichkeit der Divergenz von η in sehr engen Wertebereichen der Parameter (γ_Y , t_+ , N_V^∞) absieht (s. Anhang E). Die Überspannung fällt über der gesamten "strukturellen Relaxationsschicht" der Länge ξ_S ab, so daß z.B. für $\xi_S = 10 \mu\text{m}$ die Potentialänderung pro nm nur etwa $10^{-4} RT/F$ beträgt.

Schließlich wurde die bewegte Grenzfläche AY/BY im Modell als atomar scharf angenommen und, bis auf die von den Grenzflächenversetzungen ausgehenden Verzerrungen, die außer in den unmittelbar umgebenden Gitterzellen verhältnismäßig gering sind, ohne Veränderungen für die (kristallographische) Struktur von AY und BY. Wenn die Phasengrenzgeschwindigkeit (die proportional zur Stromdichte ist) weiter gesteigert werden könnte, würde es evtl. zur Bildung einer metastabilen Zwischenschicht kommen. Dies kann z.B. die Folge einer Übersättigung von Leerstellen sein (s.o.). Wenn aufgrund des schnellen Fortschreitens der PG mit der Geschwindigkeit v_b die "Relaxation" der übersättigten Leerstellen, beispielsweise durch Bildung von Versetzungsringen, mit der Relaxationszeit ²⁰⁾ τ nicht mehr schnell genug ist für einen sofortigen Abbau der Übersättigung und dadurch eine "kritische" Defektkonzentration erzeugt wird, die etwa der Gleichgewichtskonzentration am Schmelzpunkt der Phase entspricht, könnte eine unterkühlte Schmelze bzw. eine amorphe Phase ²¹⁾ der Dicke $\xi \approx v_b \tau$ metastabil entstehen.

¹⁾ Unterhalb von 238 °C liegt nach dem raschen Abkühlen der Schmelze vermutlich KAg_4I_5 (ein sog. "Super-Ionenleiter" [Brad66]) in metastabiler Form und daneben KI vor.

²⁾ Erklärung in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie [Gme38]; Tammann und Veszi selbst sprachen von "aufgelockerten" Bereichen, denn Versetzungen wurden erst ab 1934 bekannt [Hull84]

³⁾ Aufgrund der bereits erwähnten mechanischen Instabilität (Abschnitt 6.2.1) des Materials war eine geeignete Querschnittpräparation für mikroskopische Aufnahmen nicht möglich

⁴⁾ Die (200)-Reflexe wurden bei diesem Experiment nicht gemessen

⁵⁾ Die angelegte Spannung von 100 V fiel fast vollständig an dem 1 k Ω -Vorwiderstand ab. Die an der elektrochemischen Zelle gemessene Spannung betrug nur ca. 1 V (schwankend zwischen 0,5 und 1,3 V).

⁶⁾ schwankend zwischen 0,7 und 1,4 M Ω

6. Experimente am System KBr - AgBr im elektrischen Feld

- ⁷⁾ Eine durch geringe Korngröße (typischerweise unterhalb von 200 nm) bedingte Linienverbreiterung kommt bei den Dimensionen der Kristallite von $> 1 \mu\text{m}$ für AgBr bzw. $10 \mu\text{m}$ für KBr nicht in Frage. Eventuelle Kleinwinkelkorn Grenzen (KWG) innerhalb der Kristallite werden nach neuerer Auffassung [Kri96] i.d.R. nicht mehr als Grenzen kohärent streuender Domänen angesehen, sondern als elastische Spannungen verursachende Defekte, denn KWG sind geordnete Ensembles von Versetzungen.
- ⁸⁾ oder thermodynamischen Potentialgradienten im allgemeinen [Schm79a, Schm81b]
- ⁹⁾ die instrumentelle Linienbreite liegt im Bereich von $\sigma_Q/Q = 10^{-4} - 10^{-3}$
- ¹⁰⁾ größenordnungsmäßig gleich der Halbwertsbreite
- ¹¹⁾ Prinzipiell könnten auch Anionen im Zwischengitter in umgekehrter Richtung wandern, was aber sehr unwahrscheinlich ist.
- ¹²⁾ oder eine entsprechende dissipierte Gibbs-Energie
- ¹³⁾ aus den Leitfähigkeitsdaten in Abschnitt 6.1
- ¹⁴⁾ falls nicht die gleichzeitige Anwesenheit von Frenkeldefekten zu einem völlig anderen Ergebnis führt
- ¹⁵⁾ Wenn die experimentell gefundenen Versetzungen wirklich an den bewegten Phasengrenzen produziert worden sind, sollte deren Dichte in den grenzflächennahen Bereichen noch deutlich größer sein, als es dem gemessenen Mittelwert entspricht.
- ¹⁶⁾ die im o.g. Fall von einer anderen übergeordneten Majoritätsfehlordnung nicht mehr gleich sind
- ¹⁷⁾ Bezug nehmend auf den einfachen in den Abbn. 5.1 und 5.2 dargestellten Fall, der z.B. auch im Falle der PG $\text{MgCr}_2\text{O}_4 / \text{MgO}$ (s.u.) gegeben ist, aber keineswegs generell
- ¹⁸⁾ für eine definierte Grenzfläche, die durch die (hkl) der Netzebenen beider Phasen und durch zwei, die gegenseitige Orientierung beschreibende Koordinaten charakterisiert ist, s. [Schm98]; wenn die fortschreitende PG auf eine (Homophasen)-Korngrenze (z.B. Kleinwinkelkorngrenze) trifft, kann sich die Gitterfehlpassung ändern
- ¹⁹⁾ Da Versetzungen fast immer Biegungen oder Knicke aufweisen, ist eine "geradlinige" Versetzung ein idealisierter Grenzfall. Gemeint sind hier solche Versetzungen, die zu (annähernd) *symmetrischen* Beugungs-Linienverbreiterungen führen, wie es experimentell beobachtet wurde (s.o.). Dies ist bei kleinen Versetzungsringen nicht der Fall [Kri96], denn sie bewirken - ähnlich wie Cluster von Punktdefekten - eine Verminderung der Reflex-Intensität, verbunden mit erhöhter diffuser Streuung, und (v.a. in hoher Konzentration) evtl. eine *asymmetrische* Linienverbreiterung.
- ²⁰⁾ gemeint ist hier eine *Zeitskala*, auf der die Übersättigung der Leerstellen abgebaut wird, denn eine genaue Zeitkonstante ließe sich wegen der Komplexität der verschiedenen Elementarprozesse nicht angeben
- ²¹⁾ Dies wurde an Metallegierungen beobachtet, in denen Leerstellen und Zwischengitteratome durch hochdosierte Bestrahlung mit schnellen Ionen erzeugt wurden [Cahn86].

Anhang A: Näherungsrechnungen zu Kapitel 3.4 (Diskussion "NiAl₂O₄")**A.1 Abschätzung der Gitterkonstantenänderung durch Domänenwachstum**

In Abschnitt 3.4.1 wird u.a. der Fall diskutiert, daß die zeitliche Änderung der Gitterkonstante des Spinells NiAl₂O₄ während der Relaxation durch eine Ostwald-Reifung von bereits geordneten Domänen bedingt sein könnte. Unter der vereinfachenden Annahme kugelförmiger Domänen mit einer (isotropen) Domänenwandenergie (Grenzflächenenergie) γ_D läßt sich der innere Druck über die Laplace-Gleichung als Funktion des (mittleren) Domänenradius r abschätzen:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{\tau} \frac{dG(Q)}{dQ} \quad (\text{A-1})$$

Nimmt man einen Domänenradius zu Beginn des Wachstums (d.h. nach dem Abschrecken) von der Größenordnung $r \approx 10$ nm an und für $\gamma_D \approx 0,1$ J/m² (etwa eine Größenordnung kleiner als typische Oberflächenenergien von Oxiden [Schm81]), dann errechnet sich für $t = 0$ ein innerer Druck von $P_i \equiv \Delta P \approx 10^7$ Pa. Wenn die Domänen nach langen Zeiten bis zur Korngröße ($r \approx 500$ nm) gewachsen sind, ergibt sich am Ende die Größenordnung vom Atmosphärendruck. Die gesamte Gitterkonstantenänderung bzw. Volumenänderung entspricht daher dem inneren Druck zu Beginn.

Die Kompressibilität kann man aus den elastischen Konstanten näherungsweise wie folgt berechnen [Lan89] (Anisotropiefaktor nicht berücksichtigt):

$$\kappa \equiv \frac{1}{C_{12} + \frac{2}{3}C_{44}} \quad (\text{A-2})$$

Mit den Literaturwerten für MgAl₂O₄ [CRC97] erhält man $\kappa \approx 10^{-11}$ Pa⁻¹. Daraus errechnet sich eine geschätzte relative Gitterkonstantenänderung durch das Domänenwachstum

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \kappa P_i \quad (\text{A-3})$$

von $\approx 10^{-4}$ und eine absolute Änderung von $\Delta a \approx 10^{-3}$ Å, d.h. in der Größenordnung der gemessenen Änderungen.

Um das *Vorzeichen* der Gitterkonstantenänderung zu erklären, müssen die Domänen unter einer - zeitlich abklingenden - *Zugspannung* stehen, im Unterschied zum einfachen Tröpfchenmodell, das der Laplace-Gleichung zugrunde liegt. Die Abschätzung zeigt freilich, daß die Größenordnung des abgeschätzten Effektes mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht.

A.2 Abschätzung von Gitterverzerrungen und Versetzungsdichten

Aufgrund der geringen Linienverbreiterungen der Röntgenreflexe konnte eine Entfaltung nur für die maximale Linienverbreiterung im Falle von $T_1 = 1450 \text{ °C}$ durchgeführt werden [Röt97]. Zur Abschätzung der Gitterverzerrungen aus den geringen Linienverbreiterungen zu Beginn der Relaxation wurde die "intrinsische" (physikalisch bedingte) Linienbreite $2\delta\theta$ aus der gemessenen Halbwertsbreite B und der "instrumentellen" (auflösungsbedingten) Halbwertsbreite b durch folgende Näherungsformel abgeschätzt:

$$2\delta\theta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (\text{A-4})$$

Dabei handelt sich um die obere Grenze für die "intrinsische" Linienbreite, die sich unter der Annahme rein Gauß-förmiger Linienprofile ergeben würde [Klug74]. Für die "instrumentelle" Halbwertsbreite b wird der gemessene Wert nach sehr langen Zeiten, also des "relaxierten" Spinells angenommen (d.h. $b \approx 0,24^\circ 2\theta$ für den (844)-Reflex, s. Abschnitt 3.3.2). Die "intrinsische" Linienbreite $2\delta\theta$ (in Bogenmaß) hängt mit der quadratisch gemittelten Gitterverzerrung $\varepsilon = \delta a/a$ wie folgt zusammen [Ver92]:

$$2\delta\theta \cong 2 \frac{\delta a}{a} \tan \theta \quad (\text{A-5})$$

Die so abgeschätzten Gitterverzerrungen (oder Schwankungen der Gitterkonstanten um den Mittelwert) sind also Obergrenzen für die tatsächlichen Werte.

Gl. (A-5) liegt die Annahme zugrunde, daß die Gitterkonstante in verschiedenen Kristallbereichen (streng genommen in verschiedenen Kristalliten) unterschiedlich ist [Ber96]. Ein allgemeinerer Ansatz berücksichtigt die Verschiebungen der einzelnen Elementarzellen innerhalb der Kristallite gegenüber ihren Positionen in einem "idealen", elastisch unverzerrten Kristall, indem die tatsächlichen Positionen in den Strukturfaktor (Interferenzfunktion) des *gesamten* Kristalls eingesetzt werden. Hier soll nur das Ergebnis angegeben und die auftretenden Größen erklärt werden [Kri96].

Der Einfachheit halber werden nur "symmetrische" Gitterverzerrungen betrachtet, d.h. lokale positive (Zug-) und negative (Druck-) "Mikrospannungen" sind auf allen Längenskalen im Mittel gleich groß. Außerdem werden nur (h00)-Reflexe betrachtet (das Ergebnis läßt sich aber verallgemeinern). Linienverbreiterungen durch geringe Kristallitgröße seien ausgeschlossen.

Die (normierte) Intensität als Funktion des dimensionslosen Streuvektors H ist gegeben durch die Fourier-Reihe:

$$I(H) = \sum_{-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi Hn) \quad (\text{A-6})$$

Der dimensionslose Streuvektor ist definiert durch:

$$H = Q \frac{a}{2\pi} = \frac{2a}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{A-7})$$

wobei Q der Betrag des Streuvektors und a die (kubische) Gitterkonstante ist (allgemein ist die Kantenlänge einer Einheitszelle in Richtung von \mathbf{Q} einzusetzen). H ist im Linienschwerpunkt gleich dem Miller-Index h des betreffenden Reflexes, variiert aber kontinuierlich. Die Fourier-Koeffizienten sind gegeben durch:

$$A_n = \langle \cos(2\pi h X_n) \rangle \quad (\text{A-8})$$

n ist die dimensionslose Korrelationslänge, d.h. der Abstand zweier Elementarzellen s und s', ausgedrückt in Vielfachen der Gitterkonstante (bzw. der Länge in Richtung von \mathbf{Q} , s.o.), und X_n ist die dimensionslose Differenz der Verschiebungsvektoren in x- (\mathbf{Q} -) Richtung:

$$X_n = \frac{u_{s'x} - u_{sx}}{a} \quad (\text{A-9})$$

(Der Verschiebungsvektor \mathbf{u}_s ist gegeben durch die Abweichung der tatsächlichen Position der Zelle s von der Position im unverzerrten Referenzgitter.)

Die Mittelung in Gl. (A-8) erfolgt über alle Paare von Zellen (s, s') mit dem "Abstand" n, die sich jeweils innerhalb eines Kristallits und innerhalb einer Reihe parallel zu \mathbf{Q} befinden. X_n ist mit der lokalen Dehnung ("microstrain") verknüpft:

$$\varepsilon_n = \frac{X_n}{n} \quad (\text{A-10})$$

Durch eine genaue Röntgenlinien-Profilanalyse (d.h. die Bestimmung der A_n) können daher prinzipiell Aussagen über die Gitterverzerrungen auf verschiedenen Längenskalen (n) gemacht werden, was über die Aussagekraft von Gl. (A-5) hinausgeht. Eine derartige Analyse ist wegen der erforderlichen langen Meßzeiten unter *in-situ*-Bedingungen nicht praktikabel. Es zeigt sich aber, daß diese Analyse unter bestimmten, im folgenden genannten Voraussetzungen auch nicht unbedingt notwendig ist.

Versetzungen sind die wichtigsten Defekte, die zu Röntgenreflex-Verbreiterungen führen. Die Formen der Verschiebungs- bzw. Verzerrungsfelder geradliniger Versetzungen sind im Prinzip gut bekannt [Hull84] (abgesehen von Komplikationen durch die elastische Anisotropie von Materialien, s.u.), und damit sind $\langle X_n \rangle$, A_n und die Halbwertsbreite des Linienprofils I(H) berechenbar. Unter der Voraussetzung unkorrelierter (regellos im Raum verteilter) geradliniger Versetzungen gilt für die Halbwertsbreite [Kri96]:

$$2\delta\theta = \sqrt{2\chi_D} b \sqrt{n_D} \tan \theta \quad (\text{A-11})$$

n_D ist die Versetzungsdichte [cm^{-2}], b ist der Betrag des Burgersvektors und χ_D ein Orientierungsfaktor (s.u.).

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der X_n ist in diesem Fall annähernd Gauß-förmig. Es läßt sich zeigen, daß die Fourier-Koeffizienten dann wie folgt von der Breite der Verteilung $\langle X_n^2 \rangle$ und von der Korrelationslänge n abhängen [Noy87]:

$$A_n = \exp\left(-2\pi^2 h^2 \langle X_n^2 \rangle\right) = \exp\left(-2\pi^2 h^2 \langle \varepsilon_n^2 \rangle n^2\right) \quad (\text{A-12})$$

Damit ist das Linienprofil $I(H)$ im zentralen Bereich (also für nicht zu kleine n [Kri96]) ebenfalls Gauß-förmig, was in detaillierten experimentellen Untersuchungen an plastisch verformten Metallen verifiziert wurde [Del88]. Unter dieser Voraussetzung steckt die gesamte Information über die Linienform in einem einzigen Parameter, z.B. der Halbwertsbreite. Der Intensitätsverlauf in den "Flügeln" des Profils $I(H)$, d.h. für kleine Korrelationslängen n , der sich nur schwer vom Untergrund abtrennen läßt, wird wesentlich durch die Verzerrungsfelder von Punktdefekten bestimmt.

χ_D hängt von der relativen Lage von Burgersvektor, Linienvektor der Versetzung und Streuvektor sowie von der elastischen Anisotropie ab und wurde nur für spezielle Fälle berechnet. Für Schraubenversetzungen in elastisch isotropen FCC-Kristallen (mit \mathbf{b} parallel zu $\langle 110 \rangle$) gilt [Kri96]:

$$\chi_D = \frac{1}{12} \left(1 + \frac{h^4 + k^4 + l^4}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right) \quad (\text{A-13})$$

wobei das Ergebnis für die Mittelung über alle möglichen Lagen von \mathbf{b} und \mathbf{Q} , also für die Meßbedingungen bei Pulver-Röntgenbeugung gilt. Für den (844)-Reflex folgt $\chi_D = 1/8$.

Berechnungen für elastisch anisotropes Kupfer (Anisotropie-Konstante $A = 2 C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = 3,21$) zeigten Abweichungen von ca. 50 % von den Werten, die man unter der Annahme von elastischer Isotropie erhält [Wil87]. Mit den Literaturwerten für die Aluminat-Spinelle CoAl_2O_4 [Li91] und MgAl_2O_4 [CRC97] erhält man Anisotropie-Konstanten von $A = 2,31$ bzw. 2,18, also eine geringere Anisotropie als bei Cu. Für eine größenordnungsmäßige Berechnung der Versetzungsdichte aus der Linienverbreiterung darf mit $\chi_D = 1/8$ also gerechnet werden. Häufig wird im Falle von FCC-Materialien mit einem Näherungswert von $\chi_D = 1/6$ für alle (hkl)-Reflexe und für Schrauben- und Stufenversetzungen gerechnet [Shu91]. Für den Burgersvektor wurde der in FCC-Ionenkristallen ebenfalls energetisch günstigste (kürzeste) Burgersvektor $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ angenommen [Hull84].

Anhang B: *in-situ*-Messung an "nicht-stöchiometrischem" NiAl₂O₄

Abb. B.1 zeigt das Ergebnis einer von Günter [Gün96] und dem Autor der vorliegenden Arbeit gemeinsam durchgeführten *in-situ*-Messung der Gitterkonstanten-Änderung an einer "nicht-stöchiometrischen" Probe mit $T_1 = 1450 \text{ °C}$ und $T_2 \approx 610 \text{ °C}$ (die Reaktionstemperatur T_2 konnte nicht genau bestimmt werden, weil diese *in-situ*-Messung ohne "inneren Standard" durchgeführt wurde). Die Stöchiometrieabweichung betrug ca. 5 % (d.h. $N(\text{NiO})/N(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,95$), Einzelheiten s. [Gün96].

Da die Scan-Dauer pro Einzelmessung mit 17 min verhältnismäßig groß im Vergleich zur Halbwertszeit ($t_{1/2} \approx 110 \text{ min}$) war, sind insbesondere bei den ersten Meßpunkten (mit großer zeitlicher Änderung der Gitterkonstanten während der Meßdauer) größere Fehler zu erwarten. Außerdem konnte, da es sich um die einzige Hochtemperatur-Messung an der Probe handelte, der Scan-Bereich nicht optimal an die tatsächliche Linienlage angepaßt werden. Die hier gezeigte Fit-Kurve wurde daher ohne die ersten 5 Meßpunkte bestimmt. Es handelt sich um eine einfache Exponentialfunktion:

$$a(t) = a_{\infty} + \Delta a_0 \exp(-kt) \quad (\text{B-1})$$

mit den drei unabhängigen Fit-Parametern k , Δa_0 und a_{∞} . Das Ergebnis ist erheblich besser als bei einem Fit mit Gl. (3-21) oder Gl. (3-24), s. [Gün96].

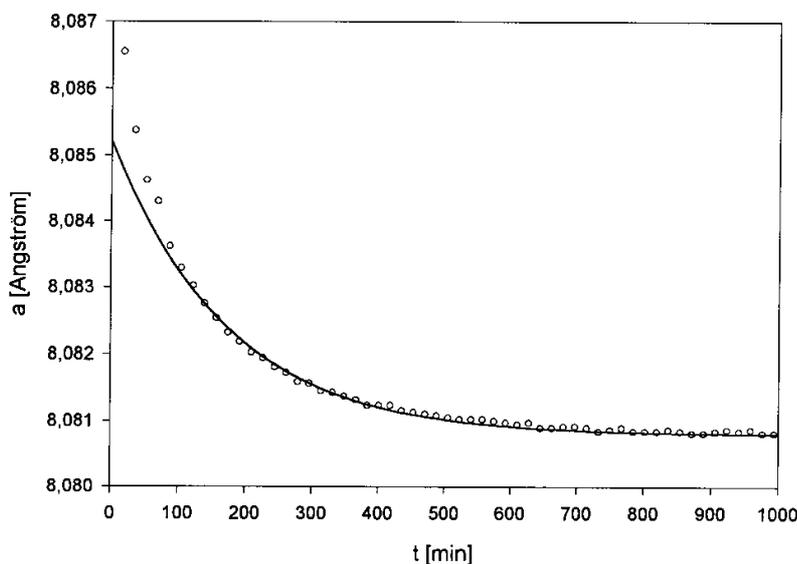


Abb. B.1: Gitterkonstantenänderung Δa als Funktion der Zeit für $T_1 = 1450 \text{ °C}$, $T_2 \approx 610 \text{ °C}$ bei einer Stöchiometrieabweichung von ca. 5 % (s. Text)

Anhang C: Landau-Ginzburg-Ansatz für die Kinetik der Gitterkonstantenänderung

Wie bereits in Abschnitt 2.3 dargestellt, beruht das einfachste aus der Landau-Ginzburg-Gleichung resultierende Zeitgesetz für $Q(t)$ zur Erklärung einer nicht-exponentiellen Kinetik der Kationenumverteilung auf dem folgenden Ansatz für das Landau-Potential:

$$G(Q) = -hQ + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{n}BQ^n \quad (\text{C-1})$$

Carpenter et al. [Car94a, Car94b] postulierten, daß $n = 3, 4$ oder 6 ist. Für NiAl_2O_4 (und auch für den normalen Spinell MgAl_2O_4) fanden sie durch Anpassen von experimentell bestimmten Daten $x(T)$ bzw. $Q(T)$ aus der Literatur (s.u.) mit Gl. (C-1) unter Berücksichtigung des Landauschen Ansatzes für die Exzess-Entropie und der daraus resultierenden Abhängigkeit für die Exzess-Enthalpie:

$$S(Q) = -\frac{1}{2}aQ^2 \quad (\text{C-2})$$

$$H(Q) = -hQ - \frac{1}{2}aT_cQ^2 + \frac{1}{n}BQ^n \quad (\text{C-3})$$

daß die beste Übereinstimmung für $n = 6$ erreicht wird. Nach heutigem Kenntnisstand über die Kinetik der Kationenumverteilung ist dieses Ergebnis jedoch vom experimentellen Standpunkt her höchst zweifelhaft, da das Datenmaterial $Q(T)$ (für NiAl_2O_4) ausschließlich auf Messungen an abgeschreckten Proben beruht (näheres s. weiter unten).

Für $n = 3$ ergibt sich nach Einsetzen von Gl. (C-1) in die Landau-Ginzburg-Gleichung

$$\frac{dQ}{dt} = -k \frac{dG(Q)}{dQ} \quad (\text{C-4})$$

und nach Trennung der Variablen (Q, t) und Integration:

$$kt = 2 \frac{\operatorname{arctanh}\left(\frac{2BQ(t) + A}{\sqrt{4hB + A^2}}\right)}{\sqrt{4hB + A^2}} - 2 \frac{\operatorname{arctanh}\left(\frac{2BQ_0 + A}{\sqrt{4hB + A^2}}\right)}{\sqrt{4hB + A^2}} \quad (\text{C-5})$$

mit $Q_0 = Q(0)$. Die Landau-Koeffizienten h, A und B sind in Einheiten von RT normiert, k ist die (phänomenologische) Geschwindigkeitskonstante.

Gl. (C-5) läßt sich nach $Q(t)$ auflösen (was bei den äußerst komplizierten Integralen für größere n in Gl. (C-1) als $n = 3$ nicht mehr möglich ist), und es ergibt sich:

$$Q(t) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{4hB + A^2} \tanh \left(\frac{1}{2} \left(kt + 2 \frac{\arctan h \left(\frac{2BQ_0 + A}{\sqrt{4hB + A^2}} \right)}{\sqrt{4hB + A^2}} \right) \sqrt{4hB + A^2} \right) - A}{B} \quad (\text{C-6})$$

Falls eine Anpassung der experimentell gemessenen Daten $a(t)$, die sich unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der Gitterkonstante a und dem Inversionsparameter x (s. Abschnitt 3.1, Gl. (3-7)) in $Q(t)$ umrechnen lassen, mit Gl. (C-6) gelungen wäre, hätte dies den Vorteil gegenüber dem Ansatz von Carpenter et al. gehabt, daß die Meßwerte hier *in situ* bestimmt wurden und somit zuverlässiger (außerdem viel zahlreicher) sind, und zudem sind für die (isotherme) Gleichung vom "Landau-Ginzburg-Typ" (C-6) keine Annahmen über die Anteile von $H(Q)$ und $S(Q)$ an den Koeffizienten h , A und B oder über deren Temperaturabhängigkeit erforderlich (wie in Gln. (C-2), (C-3)).

Für eine Überprüfung des Ansatzes (C-6) wurde das experimentelle Zeitgesetz Gl. (3-21) unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen a und Q in folgende Form gebracht:

$$Q(t) = Q_e - \frac{1}{\sqrt{k_3 t + \frac{1}{(Q_e - Q_0)^2}}} \quad (\text{C-7})$$

wobei Q_e der Gleichgewichtswert (bei T_2) ist. Die Geschwindigkeitskonstante wird hier zur Unterscheidung von k in Gl. (C-6) mit k_3 bezeichnet. Q_e und der Anfangswert Q_0 (d.h. der Gleichgewichtswert von Q für T_1 , sofern die Gleichgewichts-Kationenverteilung eingefroren werden konnte) können der Literatur [ONe91] entnommen werden ($Q = 3x - 2$, s. Abschnitt 2.3). Weil für die experimentellen Relaxationskurven $a(t)$ im gesamten untersuchten Temperaturbereich (T_1, T_2) die gleiche Kurvenform gefunden wurde, können die Werte für Q_0 und Q_e in dem entsprechenden Bereich von Q ($Q_0(T_1), Q_e(T_2)$) beliebig gewählt werden (z.B. $Q_0 = 0,25$ ($x = 0,75$) und $Q_e = 0,7$ ($x = 0,9$)).

Wenn Q_e gegeben ist, folgt aus Gl. (C-1) mit $dG/dQ_e = 0$ folgender Zusammenhang zwischen h , A und B :

$$B = \frac{h - A Q_e}{Q_e^2} \quad (\text{C-8})$$

D.h. bei gegebenem Q_e (z.B. 0,7) folgt aus zwei Landau-Koeffizienten (h , A) der dritte (B). Als Bedingung für ein Minimum von $G(Q)$ bei Q_e muß außerdem gelten:

$$B > -\frac{A}{2Q_e} \quad (\text{C-9})$$

oder:

$$A < \frac{2h}{Q_e} \quad (\text{C-10})$$

Da die Landau-Ginzburg-Gleichung (C-4), mit dem eingesetzten Landau-Potential von Gl. (C-1), formal (ohne physikalischen Sinn) wie folgt umgeschrieben werden kann:

$$\frac{dQ}{dt} = -k(-h + AQ + BQ^2) = -kh \left(-1 + \frac{A}{h}Q + \frac{B}{h}Q^2 \right) \quad (\text{C-11})$$

läßt sich in Gl. (C-6) für die Fit-Prozedur willkürlich "h" = 1 setzen und der tatsächliche Wert in "k" einbeziehen. "A" und "B" in der Fit-Gleichung (C-6) sind dann in Wirklichkeit A/h bzw. B/h aus der Landau-Entwicklung, und "B" folgt wie bereits gezeigt aus "A" und "h". Dadurch wird bei gegebenen Q_0 , Q_e die Zahl der variierbaren Parameter in Gl. (C-6) auf "A" und "k" reduziert. Bei vorgegebenem k_3 (in Gl. (C-7)) kann "k" z.B. derart normiert werden, daß die Anfangssteigungen beider Kurven gleich sind (oder auch z.B. so, daß die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ gleich sind), so daß nur noch "A" als frei variierbarer Parameter ($< 2/Q_e$) übrig bleibt.

Auf diese Weise wurden die Kurven nach Gl. (C-6), für verschiedene "A", und nach Gl. (C-7) berechnet und miteinander verglichen. Eine auch nur annähernde Ähnlichkeit ließ sich nicht herstellen; stets erreichte $Q(t)$ nach der Gleichung vom "Landau-Ginzburg-Typ" (C-6) sehr viel früher den Endwert Q_e als die nach dem "experimentellen" Zeitgesetz (C-7) berechnete Kurve mit gleicher Anfangssteigung. Die Ergebnisse sind in den Abbn. C.1 und C.2 für zwei verschiedene Werte von A dargestellt ($Q_0 = 0,25$ und $Q_e = 0,7$ in beiden Fällen). Die Zeitachse ist so skaliert, daß $k_3 = 1$ ist.

Der Ansatz von Carpenter et al. [Car94b] mit $n = 6$ im Landau-Potential führt nicht nur zu einer erheblich komplizierteren Lösung der Landau-Ginzburg-Gleichung, sondern basiert auch auf nach heutigem Wissen fehlerhaften Daten. Während die Ergebnisse aus den *ex-situ*-Untersuchungen der Abhängigkeiten des Inversionsparameters x und der Gitterkonstante a von der Temperatur von O'Neill et al. [ONe91] und Roelofsen et al. [Roe92] sehr gut übereinstimmen, weichen die Ergebnisse von Mocala und Navrotsky [Moc89] stark von beiden ab. Diese sind jedoch die Grundlage für die Berechnungen von [Car94b]. Höchstwahrscheinlich wiesen die verwendeten Proben eine (temperatur- und zeitabhängige) Stöchiometrieabweichung auf, s. die Diskussion dazu in [ONe91]. Die von Mocala und Navrotsky angegebenen Meßzeiten für die kalorimetrischen Messungen, aus denen $H(x)$ bzw. $H(Q)$ erhalten wurde, betragen 30 - 45 min bei 780 °C. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit und von [Röt95] kann auf dieser Zeitskala das Gleichgewicht, gemessen an der Relaxation der Gitterkonstanten, nicht

annähernd erreicht werden, es sei denn, die Proben wiesen ein erhebliches NiO-Defizit auf. Dies aber würde die Geschwindigkeit der Kationenumlagerung während des Abschreckens von höheren Temperaturen ebenfalls erhöhen, so daß ein Einfrieren des Gleichgewichts nicht mehr möglich ist. Für die "stöchiometrischen" Einkristalle von [Bäc96] wurde bereits eine effektive Abschrecktemperatur von weniger als 1000 °C abgeschätzt (s. Abschnitt 3.4.1).

Unabhängig von der Qualität Daten von [Moc89] ist wegen des begrenzten Temperaturbereichs, in dem $x(T)$ oder $Q(T)$ im Gleichgewicht experimentell zugänglich ist, eine Aussage über das "passendste" thermodynamische Modell sehr schwierig. O'Neill et al. konnten trotz der sorgfältigen Untersuchungen anhand der experimentellen Daten nicht eindeutig entscheiden, ob die Enthalpie quadratisch von x abhängt oder besser eine (nicht-konfigurale) Exzess-Entropie mitzuberücksichtigen ist.

Zudem weichen die Werte für $x(T)$ von Bäckermann [Bäc96], die als einzige *in situ* gemessen wurden, ebenfalls von denen von [ONe91] ab. Nach einer Kalibrierung des Absorptionskoeffizienten für die Absorption von Ni^{2+}_T mit dem Wert für $x(1000\text{ °C})$ von [ONe91] ergaben die optischen *in-situ*-Messungen sowohl bei kleineren als auch bei größeren Temperaturen kleinere Werte für x als in [ONe91] und [Roe92].

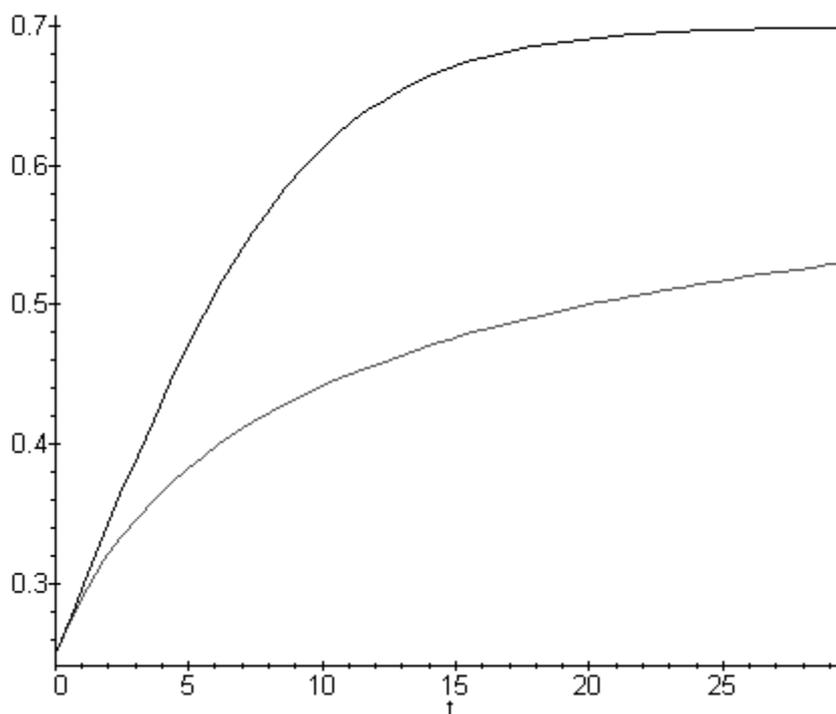


Abb. C.1: berechneter Verlauf von $Q(t)$, obere Kurve: nach der "Landau-Ginzburg-Typ"-Gleichung (C-6) mit $A = -10$, untere Kurve: nach der "experimentellen" Fit-Gleichung (C-7)

In Anbetracht dessen kann z.Z. keine sinnvolle und eindeutige Entscheidung über den "richtigen" thermodynamischen Ansatz für $H(x)$, $S(x)$ (bzw. Q) gefällt werden, geschweige denn über einen mit mehr als drei Parametern.

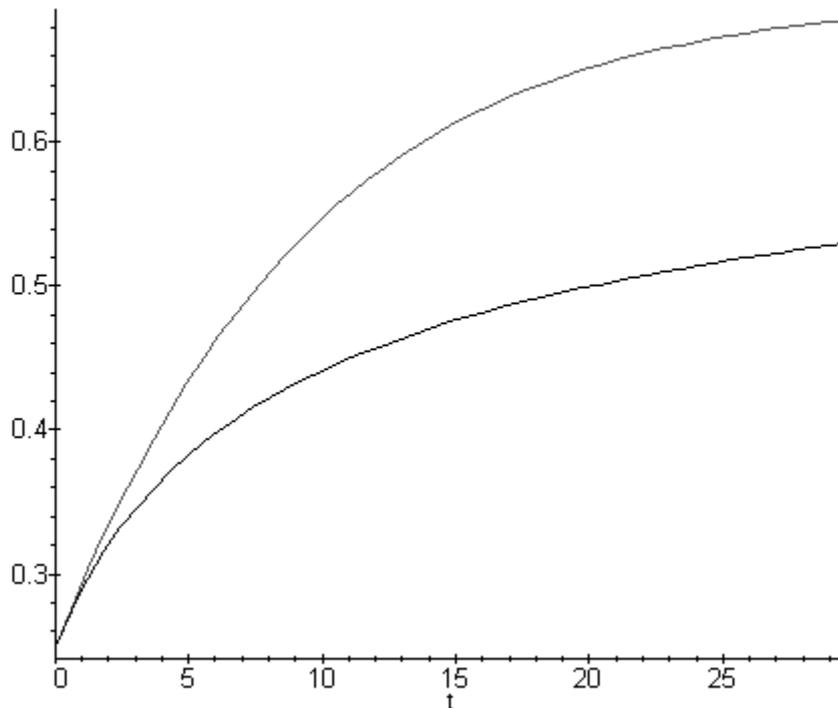


Abb. C.2: berechneter Verlauf von $Q(t)$, obere Kurve: nach der "Landau-Ginzburg-Typ"-Gleichung (C-6) mit $A = 1$, untere Kurve: nach der "experimentellen" Fit-Gleichung (C-7)

Anhang D: Interdiffusion im System AgBr - AgI

Bei Experimenten mit der in Abschnitt 6.2.4 beschriebenen elektrochemischen Zelle wurde Interdiffusion von Iodid und Bromid zwischen dem Probenmaterial KBr-AgBr und dem geschmolzenen Elektrolyten (Ag,K)I festgestellt. Die Bildung von festem Ag(Br,I) in der Probe zeigte sich zum einen durch die intensive Gelbfärbung (s. auch Abschnitt 6.3.2). Außerdem wurde an einigen, abweichend von Abschnitt 6.2.1 präparierten Proben eine Verbreiterung und Aufspaltung von AgBr-Reflexen im Röntgendiffraktogramm gefunden (s.u.), während eine entsprechende Verbreiterung der KBr-Reflexe nicht zu beobachten war. Auf der Zeitskala der hier durchgeführten Experimente findet also Interdiffusion zwischen AgBr und AgI statt, nicht jedoch zwischen den Kaliumhalogeniden.

Abb. D.1 zeigt eine Probe aus KBr-AgBr, die 4 Wochen lang versehentlich *oberhalb* der eutektischen Temperatur T_e (285 °C) ausgelagert worden war. Im Unterschied zu den unterhalb von T_e präparierten Proben (s. Abb. 6.5) sind etwa 100 µm große, durchsichtige KBr-Kristalle entstanden, die vollständig von einem die Korngrenzen dekorierenden AgBr-„Netzwerk“ umgeben sind. Innerhalb der KBr-Kristalle befinden sich kugelförmige AgBr-Einschlüsse.

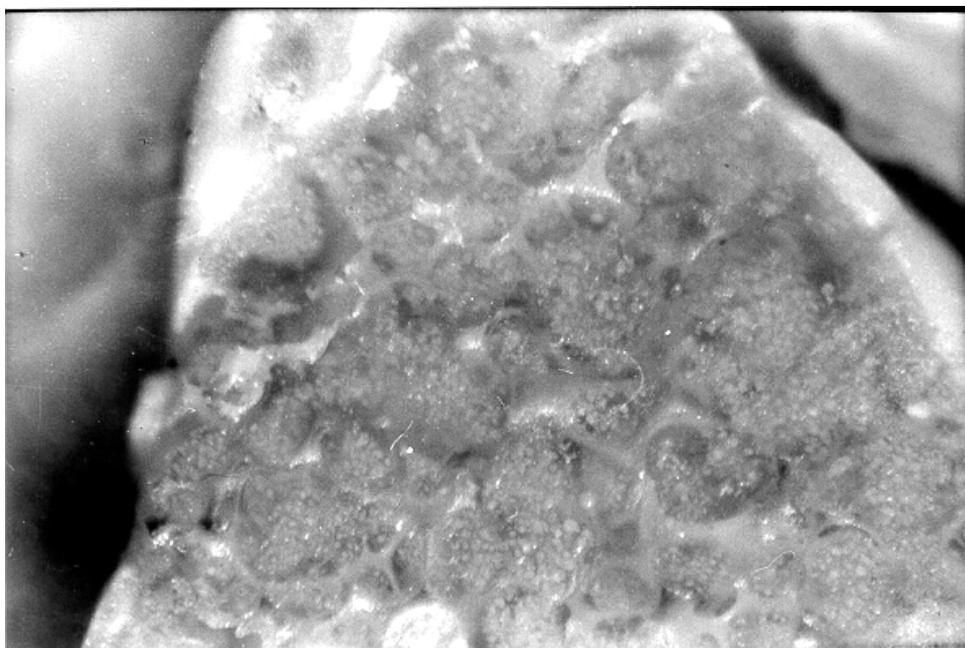


Abb. D.1: Probe aus KBr-AgBr, die 4 Wochen lang etwas oberhalb der eutektischen Temperatur ausgelagert wurde (die Länge des unteren Bildrandes entspricht 0,83 mm)

Die Probe wurde dann 3 Tage lang bei ca. 250 °C in einem Quarzglasiegel mit der Iodid-Schmelze in Kontakt gebracht. Das AgBr-„Netzwerk“ war anschließend fast überall intensiv

gelb gefärbt, und in diesen Bereichen wurde Iod auch mit dem EDX nachgewiesen. Die AgBr-Einschlüsse innerhalb der KBr-Kristalle blieben überwiegend blaßgelb. Dies ist durch die extrem langsame Iodid-Diffusion in KBr zu erklären.

In Abb. D.2 ist der AgBr-(220)-Reflex dargestellt, der an der beschriebenen Probe nach dem Interdiffusionsexperiment gemessen wurde. Der Peak ist deutlich verbreitert (Halbwertsbreite ca. $0,20^\circ 2\theta$); der $\text{CuK}\alpha_2$ -Reflex ist nur schwach als rechte Schulter erkennbar. Sehr auffällig ist die asymmetrische Verbreiterung zu kleinen Streuwinkeln (d.h. größeren Gitterkonstanten), die auf die Bildung von Ag(Br,I)-Mischkristallen zurückzuführen ist. Die teilweise Aufspaltung deutet dabei auf die Bildung einer metastabilen zweiten, iodreicheren "Phase" (linker Peak) hin.

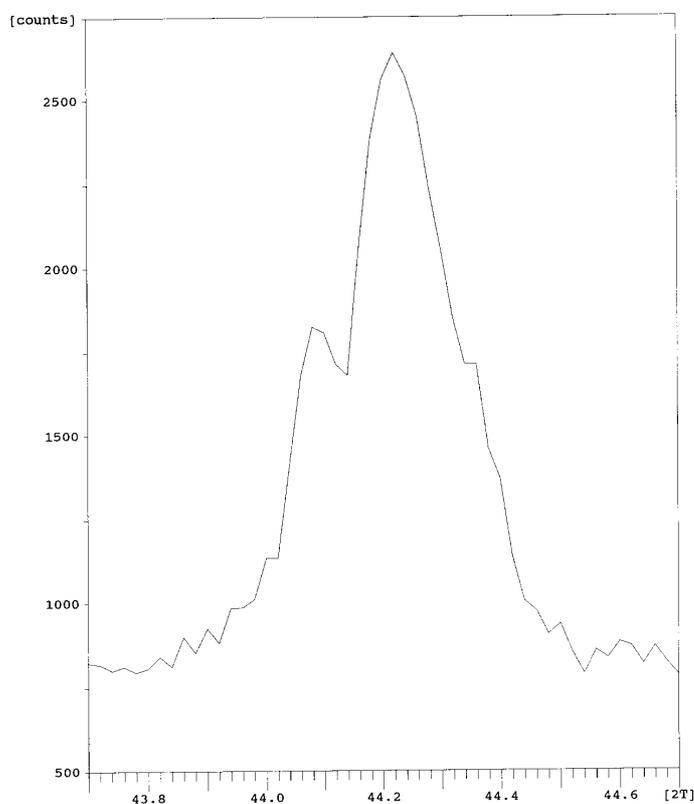


Abb. D.2: Linienprofil des AgBr-(220)-Reflexes nach der Interdiffusion mit (Ag,K)I

Ein weiteres Interdiffusionsexperiment wurde mit AgBr- und AgI-Preßlingen durchgeführt. Das grobkörnige AgBr-Pulver (Heraeus) wurde zunächst gemörsert; anschließend wurden Tabletten aus AgBr bzw. AgI (Fluka) mit $3 - 4 \text{ to/cm}^2$ gepreßt. Diese wurden getrennt voneinander 12 h bei ca. 250°C getempert, um die beim Pressen induzierten Versetzungen teilweise abzubauen. An je einem derartig getemperten Preßling wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Dazu wurden sie in der Mitte durchgesägt, um nicht die möglicherweise sehr stark

texturierte Oberfläche zu messen. Bei der AgI-Tablette konnten unter gewöhnlichen Meßbedingungen keine Peaks gefunden werden, die sich klar vom Untergrundrauschen abhoben. Dies kann z.T. an der sehr starken Absorption der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durch Iod oder evtl. an einer amorphen Oberflächenschicht liegen. Die gemessenen AgBr-Peaks waren deutlich verbreitert, z.B. betrug die Halbwertsbreite für den (400)-Reflex $B = 0,15^\circ 2\theta$. Nach der in Anhang A.2 beschriebenen Methode wurde daraus mit einem für diesen Winkelbereich typischen Referenzwert von $b = 0,09^\circ 2\theta$ eine Versetzungsdichte von $n_D \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ abgeschätzt.

Die Tabletten aus AgBr und AgI (Durchmesser 7 mm, Dicke jeweils ca. 3 mm) wurden 4 Tage lang bei 250°C in einem waagerechten Röhrenofen unter Federdruck zusammengesintert. Abb. D.3 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts nach dem Versuch. Besonders auf der AgI-Seite war in einem ca. 0,3 bis 0,5 mm breiten Bereich neben der (plastisch verformten) Kontaktfläche zwischen den Preßlingen ein deutlicher "Farbgradient" zu erkennen, in demselben Bereich, in dem in der Schwarzweiß-Abbildung auch die Poren zu sehen sind. Abb. D.4 zeigt den halbquantitativen Konzentrationsverlauf, der mit einem EDX (Auflösung ca. 0,2 mm) gemessen wurde.

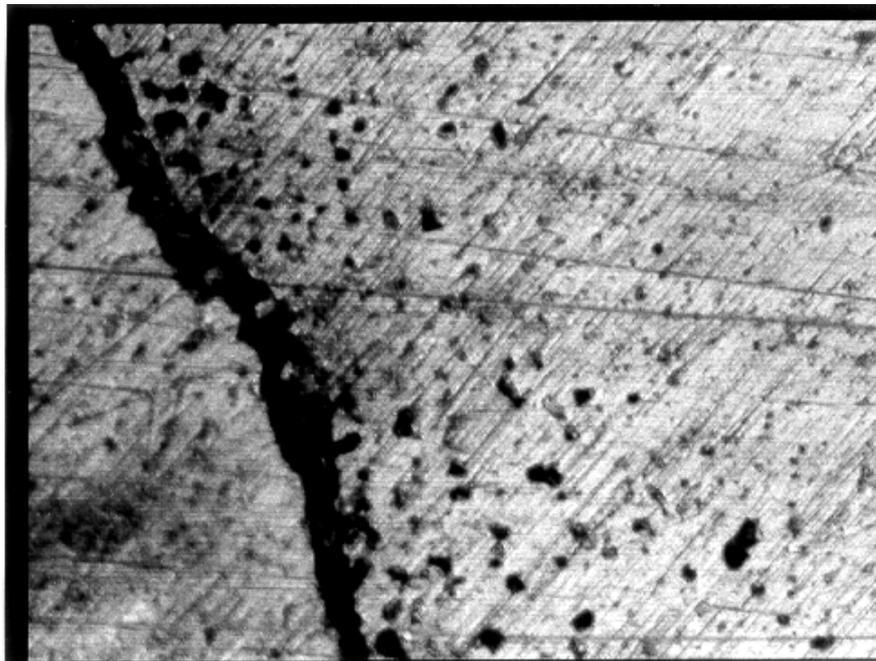


Abb. D.3: Interdiffusionszone in den zusammengesinterten Preßlingen aus AgBr (links) und AgI nach 4 d bei 250°C (die Länge des unteren Bildrandes entspricht 0,48 mm)

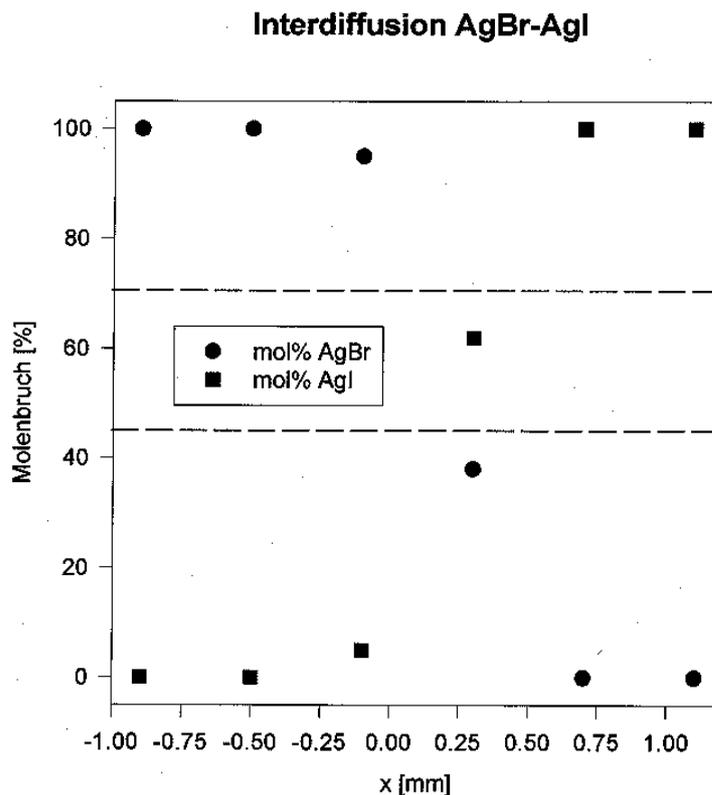


Abb. D.4: halbquantitativer Konzentrationsverlauf im Diffusionspaar AgBr-AgI nach 4 d bei 250 °C (die gestrichelten Linien entsprechen den AgBr-Molenbrüchen der im Gleichgewicht koexistierenden Phasen bei 250 °C, s. Phasendiagramm in Abschnitt 6.3.2)

Aus einer mittleren Verschiebung von der Größenordnung 0,03 cm nach der o.a. Auslagerungszeit (ca. $3 \cdot 10^5$ s) ergibt sich bei 250 °C ein (über die verschiedenen Konzentrationen gemittelter) Interdiffusionskoeffizient für die Anionen von der Größenordnung 10^{-9} cm²/s. Dieser Wert, der nur etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als der Diffusionskoeffizient der Silberionen in AgBr (s. Abschnitt 6.4), kann angesichts der sehr hohen Versetzungsdichte von etwa 10^{10} cm⁻² (gemessen nur in AgBr, s.o.) durch schnelle Anionendiffusion entlang von Versetzungen ("pipe"-Diffusion) erklärt werden.

Ein Vergleich mit Literaturwerten ist z.Z. nicht möglich. Silberhalogenid-Einkristalle sind in dem Temperaturbereich reine Kationenleiter (s. auch Abschnitt 6.1.2). Untersuchungen über die Kinetik der Reaktion zwischen AgBr und AgI sind in der Literatur rar. Chateau et al. [Cha58] berichteten über eine Mischkristallbildung bei 170 °C innerhalb von zwei Tagen, machten aber keine Angabe über die Korngröße der verwendeten Pulver.

Anhang E: berechnete "Überspannungen" nach dem Modell in Kap. 5.2

Die dimensionslose Überspannung $\eta^0 = \eta F/RT$ wurde nach Gl. (5-32) als Funktion der "reduzierten" Variablen t_+/N_V^∞ , γ_V/N_V^∞ und N_V^∞/t_+ berechnet. $\eta^0 = 1$ entspricht einer "Überspannung" von $\eta \cong 50$ mV bei einer Temperatur von ca. 700 K. Der Betrag von η liegt daher i.a. im Bereich von 10 – 100 mV, wenn man von den Divergenzen in bestimmten Parameterbereichen absieht (s. Diskussion, Kap. 6.4).

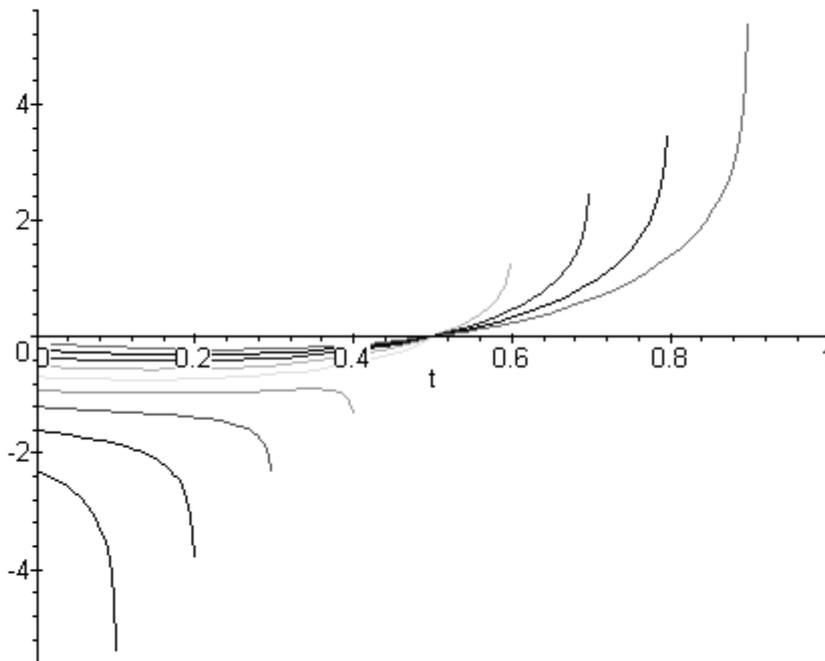


Abb. E.1: "dimensionslose Überspannung" η^0 als Funktion von t_+/N_V^∞ , Scharparameter γ_V/N_V^∞ (von rechts oben nach links unten: 0,1; 0,2; ... ; 0,9)

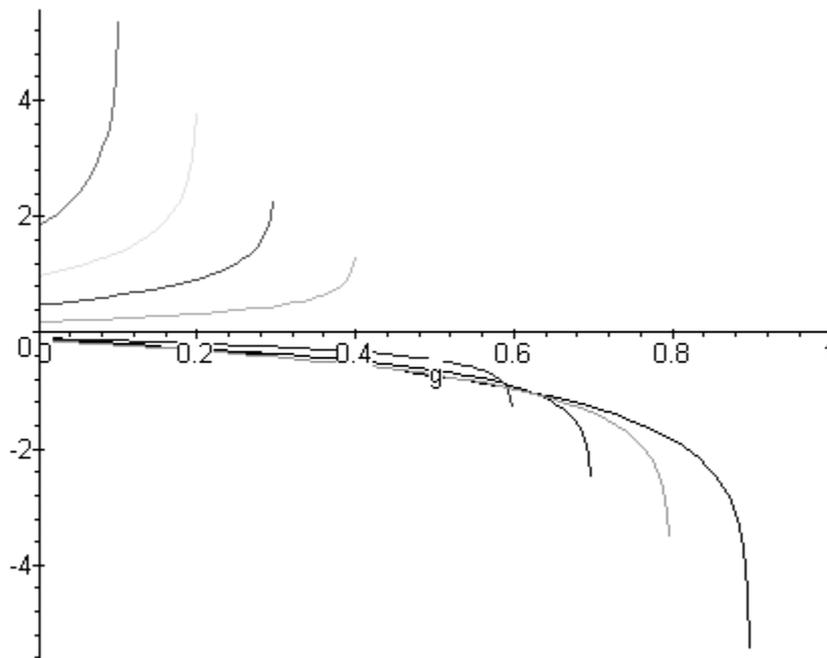


Abb. E.2: "dimensionslose Überspannung" η^0 als Funktion von γ_V/N_V^∞ , Scharparameter t_+/N_V^∞
 (von rechts unten nach links oben: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9)

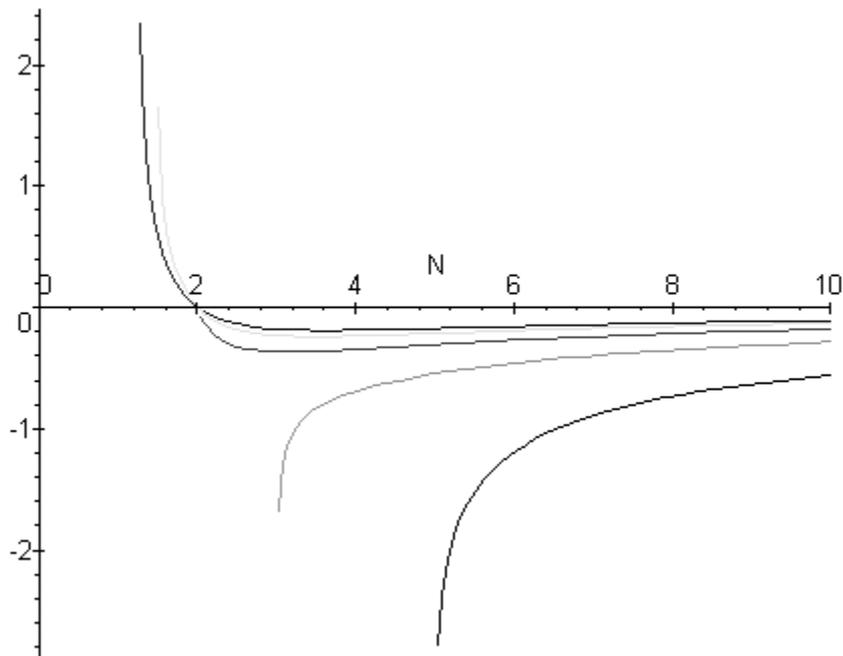


Abb. E.3: "dimensionslose Überspannung" η^0 als Funktion von N_V^∞/t_+ , Scharparameter γ_V/t_+
 (von links oben nach rechts unten: 0,25; 0,5; 1; 2; 4)

Liste der verwendeten Chemikalien

<u>Menge/ Substanz</u>	<u>Entsorgung</u>
10 g NiAl ₂ O ₄	Aufbewahrung als Proben; Entsorgung im Hausmüll möglich, da ökologisch unbedenklich
2 g MgO	wie NiAl ₂ O ₄
10 g AgBr	Aufbewahrung als Proben oder Entsorgung im institutseigenen Restebehälter für Silberverbindungen
5 g AgI	Restebehälter für Silberverbindungen
30 g KBr	Aufbewahrung als Proben oder Hausmüll
1 g KI	(gelöst) in den Ausguß
50 ml Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung	(verdünnt) in den Ausguß
200 ml Aceton	Aceton-Restebehälter zur Wiederaufarbeitung
100 ml Dichlormethan	Dichlormethan-Restebehälter zur Wiederaufarbeitung
5 g Ag-Blech/-Draht/-Pulver	Aufbewahrung als Proben oder Silberrestebehälter
5 g Pt-Folie/-Draht	gesammelt zur Wiederverwertung

Verzeichnis der Symbole für physikalische Größen

a	Gitterkonstante (kubische Elementarzelle); Landau-Koeffizient
A	Anisotropie-Konstante; Landau-Koeffizient
A_n	Fourier-Koeffizient
b	instrumentelle Linienbreite; Betrag von b
b	Burgersvektor
B	(gemessene) Halbwertsbreite; Landau-Koeffizient
c	Konzentration
C_{ij}	elastische Konstanten
d	Abstand; Korrelationslänge
D	(Komponenten-) Diffusionskoeffizient; Korn-/ Domänengröße
\tilde{D}	(chemischer) Diffusionskoeffizient (Nernst-Planck-Kopplung; Interdiffusion)
e_i	Komponente des Dehnungstensors (in Kurzschreibweise)
f	atomarer Streufaktor
F	Faradaykonstante; Strukturfaktor
g	Gradiententerm-Koeffizient
G	thermodynamisches Potential, Exzess-Gibbsenergie (Landau-Theorie)
ΔG	Änderung der Freien Enthalpie (Gibbs-Energie), Freie Reaktionsenthalpie
h	Miller-Index; partielle molare Enthalpie; Landau-Koeffizient
H	dimensionsloser Streuvektor (Betrag); Exzess-Enthalpie (Landau-Theorie)
ΔH	Reaktionsenthalpie
i	elektrische Stromdichte
I	(Streu-) Intensität; elektrischer Strom
j	Teilchenflußdichte [$\text{mol}/(\text{cm}^2\text{s})$]
k	Geschwindigkeitskonstante; Miller-Index
K	Gleichgewichtskonstante; parabolische Wachstumskonstante
l	Miller-Index
m_b	Beweglichkeit der Phasengrenze
n	ganze Zahl, dimensionslose Korrelationslänge
n_D	Versetzungsdichte
N	Molenbruch
N_0	Lohschmidtzahl, Avogadrokonstante
P	Druck

Q	Ordnungsparameter; Betrag von Q
Q	Streuvektor
r	Reaktionsgeschwindigkeit; Radius; Abstand
R	Gaskonstante; elektrischer Widerstand; Abstand
S	Entropie; Exzess-Entropie (Landau-Theorie)
ΔS	Reaktionsentropie
t	Zeit; (mit Index:) Überföhrungszahl
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
T	Temperatur
u	Sauerstoffparameter
u_s	Verschiebungsvektor
U	elektrische Spannung
v_b	Geschwindigkeit der Phasengrenze
V	Volumen
x	Ortskoordinate; Inversionsparameter
X_n	dimensionslose Differenz zweier Verschiebungsvektoren (Betrag)
y	Ortskoordinate
z	Ortskoordinate; (mit Index:) Ladungszahl
α	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient; Landau-Koeffizient
β	Landau-Koeffizient
χ_D	Orientierungsfaktor
δ	Störung, Abweichung vom Gleichgewicht
ϵ_n	Dehnung ("microstrain")
ϕ	Intensivvariable (allgemein)
γ_B, γ_Y	Koeffizienten, s. Gl. (5-19)
γ_D	Domänenwand-Grenzflächenenergie
η	Überspannung
η^0	$\eta F / RT$
φ	elektrisches (Galvani-) Potential
$\tilde{\varphi}$	$F\varphi$
Φ	Dichte des thermodynamischen Potentials
κ	Kompressibilität
λ	Wellenlänge; Kopplungskonstante

Λ	Korrelationslänge
μ	chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
θ	Beugungswinkel
2θ	Streuwinkel
$2\delta\theta$	physikalische (intrinsische) Linienbreite
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
σ_i	Komponente des (elastischen) Spannungstensors (in Kurzschreibweise)
σ_Q	Linienbreite (Standardabweichung) von Q (Betrag des Streuvektors)
τ	Zeitkonstante; Relaxationszeit
ξ	charakteristische Länge; Ortskoordinate
ξ_D	Debyelänge
ξ_F	Frenkel-Relaxationslänge
ξ_R	Relaxationslänge
ξ_S	(Kap. 4:) Schottky-Relaxationslänge; (Kap. 5, 6:) "strukturelle" Relaxationslänge
ζ	Kopplungskonstante

Literaturverzeichnis

- [All94] Allmann, R. (1994) *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Sven von Loga, Köln
- [Aus65] Austermann, S.B., Miller, K.T. (1965) *Phys. Stat. Sol.*, **11**, 241
- [Bäc95] Bäckermann, J. (1996) Dissertationsschrift, Universität Hannover
- [Bäc98] Bäckermann, J., Becker, K.D. (1998) *Z. Phys. Chem.*, **NF 206**, 31
- [Bea57] Beals, R.J., Cook, R.L. (1957) *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 279
- [Bec95] Becker, K.D., Bäckermann, J. (1995) *Phase Transitions*, **55**, 181
- [Beck97] Beck, G. (1997) Diplomarbeit, Universität Hannover
- [Ber94] van Berkum, J.G.M., Vermeulen, A.C., Delhez, R., de Keijser, T.H., Mittemeijer, E.J. (1994) *J. Appl. Cryst.*, **27**, 345
- [Ber96] van Berkum, J.G.M., Delhez, R., de Keijser, T.H., Mittemeijer, E.J. (1996) *Mater. Sci.Forum*, **228-231**, 11
- [Bish89] Bish, D.L., Post, J.E. (1989) *Modern Powder Diffraction*, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- [Bra77] Brabers, V.A.M., Klerk, J. (1977) *J. Phys.*, **38**, C1
- [Brad66] Bradley, J.N., Greene, P.D. (1966) *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2069
- [Brad67] Bradley, J.N., Greene, P.D. (1967) *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 424
- [Cahn86] Cahn, R.W., Johnson, W.L. (1986) *J. Mater. Res.*, **1**, 734
- [Car89] Carpenter, M.A., Salje, E.K.H. (1989) *Mineral. Mag.*, **53**, 483
- [Car94a] Carpenter, M.A., Powell, R., Salje, E.K.H. (1994) *Am. Mineral.*, **79**, 1053
- [Car94b] Carpenter, M.A., Salje, E.K.H. (1994) *Am. Mineral.*, **79**, 1068
- [Cha58] Chateau, H., Moncet, M.C., Pouradier, J. (1958) *Sci. Ind. Phot.*, **28**, 41
- [CRC97] Lide, D.R. (Ed.), (1997) *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Cleveland
- [DeG89] DeGuire, M.R., O'Handley, R.C., Kalonji, G. (1979) *J. Appl. Phys.*, **65**, 3167
- [Del88] Delhez, R., de Keijser, T.H., Mittemeijer, E.J., Langford, J.I. (1988) *Aust. J. Phys.*, **41**, 213
- [Emu94] Emura, S., Masunaga, S. (1994) *Phys. Rev. B*, **49**, 849
- [Fra86] Frantzen, H. F. (1986) *Physical Chemistry of Inorganic Crystalline Solids*, Springer, Berlin
- [Fur73] Furuhashi, H., Inagaki, M., Naka, S. (1973) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3009
- [Gme38] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1938) *Kalium*, Hauptband, Syst.-Nr. 22, VCH, Berlin

- [Gün96] Günter, M. (1996) Diplomarbeit, Universität Hannover
- [Haa94] Haasen, P. (1994) *Physikalische Metallkunde*, Springer, Berlin
- [Ham81] Hamann, C.H., Vielstich, W. (1981) *Elektrochemie II*, VCH, Weinheim
- [Hen86] Henke, K.P., Richtering, H., Ruhrberg, U. (1986) *Solid State Ionics*, **21**, 171
- [Hill79] Hill, R.J., Craig, J.R., Gibbs, G.V. (1979) *Phys. Chem. Minerals*, **4**, 317
- [Hull84] Hull, D., Bacon, D.J. (1984) *Introduction to Dislocations*, Butterworth-Heinemann, Oxford
- [ITC92] Hahn, T. (Ed.) (1992) *International Tables for Crystallography* Vol. A, Kluwer Publ. Co., Dordrecht
- [Iye97] Iyengar, G.N.K., Balasubramanya, R., Jacob, K.T. (1997) *High Temp. Mater. Processes*, **16**, 39
- [Jan95] Janek, J., Majoni, S. (1995) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 14
- [Joh86] Johannesen, O., McKelvy, M. (1986) *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 265
- [Jost33] Jost, W., Schweitzer, H. (1933) *Z. Phys. Chem.*, **20**, 124
- [Klug74] Klug, H.P., Alexander, L.E. (1974) *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York
- [Kri96] Krivoglaz, M.A. (1996) *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*, Springer, Berlin
- [Kris94] Krischner, H., Koppelhuber-Bitschnau, B. (1994) *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Braunschweig
- [Kro91] Kroll, H., Knitter, R. (1991) *Am. Miner.*, **76**, 928
- [Lan87] Landau, L.D., Lifschitz, E.M. (1987) *Statistische Physik*, Akademie-Verlag, Berlin
- [Lan89] Landau, L.D., Lifschitz, E.M. (1989) *Elastizitätstheorie*, Akademie-Verlag, Berlin
- [Lang98] Langer, G. (1998) Dissertationsschrift, Universität Hannover
- [Lar87] Larson, B.C., Young, F.W. (1987) *Phys. Stat. Sol. (A)*, **104**, 273
- [Li91] Li, Z., Fisher, E.S., Liu, J.Z., Nevitt, M.V. (1991) *J. Mater. Sci.*, **26**, 2621
- [Lid57] Lidiard, A.B., in: Flügge, S. (Ed.) (1957) *Handbuch der Physik*, Vol. 20, Springer, Berlin
- [Mal95] Malcherek, T., Kroll, H., Schleiter, M., Salje, E.K.H. (1995) *Phase Transitions*, **55**, 199
- [Mal99] Malcherek, T., Carpenter, M.A., Kroll, H., Salje, E.K.H. (1999) *Phys. Chem. Minerals*, **26**, 354

- [Man91] Manoravi, P., Shahi, K. (1991) *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 527
- [Mar95] Martin, M., Tigelmann, P., Schimschal-Thölke, S., Schulz, G. (1995) *Solid State Ionics*, **75**, 219
- [Moc89] Mocala, K., Navrotsky, A. (1989) *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 826
- [Nav67] Navrotsky, A., Kleppa, O.J. (1967) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701
- [Noy87] Noyan, I.C., Cohen, J.B. (1987) *Residual Stress*, Springer, New York
- [ONe83] O'Neill, H.S.C., Navrotsky, A. (1983) *Am. Mineral.*, **68**, 181
- [ONe91] O'Neill, H.S.C., Dollase, W.A., Ross, C.R. (1991) *Phys. Chem. Minerals*, **18**, 302
- [PDC89] Cook, L.P., McMurdie, H.F. (Eds.) (1989) *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 7, The American Ceramic Society, Columbus
- [PDF67] Smith, V. (Ed.) (1967) *X-Ray Powder Data File*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia
- [Rao88] Rao, S., Houska, C.R. (1988) *Acta Cryst.*, **A44**, 1021
- [Roe92] Roelofsen, J.N., Peterson, R.C., Raudsepp, M. (1992) *Am. Mineral.*, **77**, 522
- [Rog63] Rogalla, W. (1963) Diplomarbeit, Universität Göttingen
- [Rog68] Rogalla, W., Schmalzried, H. (1968) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 12
- [Röt95] Röttger, R. (1995) Diplomarbeit, Universität Hannover
- [Röt97] Röttger, R., Schmalzried, H., Günter, M. (1997) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1083
- [Sag58] Sagel, K. (1958) *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Springer, Berlin
- [Sal88] Salje, E.K.H. (1988) *Phys. Chem. Min.*, **15**, 336
- [Sal91] Salje, E.K.H., Kroll, H. (1991) *Phys. Chem. Minerals*, **17**, 563
- [Sal93] Salje, E.K.H. (1993) *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals*, Cambridge University Press
- [Schm61] Schmalzried, H. (1961) *Z. Phys. Chem.*, **NF 28**, 203
- [Schm75] Schmalzried, H., Navrotsky, A. (1975) *Festkörperthermodynamik*, VCH, Weinheim
- [Schm79a] Schmalzried, H., Laqua, W. (1979) *Z. Naturforsch.*, **34a**, 192
- [Schm79b] Schmalzried, H., Reye, H. (1979) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 53
- [Schm81] Schmalzried, H. (1981) *Solid State Reactions*, VCH, Weinheim
- [Schm81b] Schmalzried, H., Laqua, W. (1981) *Oxid Met.*, **15**, 339
- [Schm92] Schmalzried, H., Ullrich, M., Wysk, H. (1992) *Solid State Ionics*, **51**, 91
- [Schm93] Schmalzried, H. (1993) *Polish J. Chem.*, **67**, 167

- [Schm95] Schmalzried, H. (1995) *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim
- [Schm98] Schmalzried, H., Janek, J. (1998) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 127
- [Schm98b] Schmalzried, H., Smolin, S. (1998) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 1740
- [Sha76] Shannon, R.D. (1976) *Acta Cryst.*, **A32**, 751
- [Shu91] Shute, C.J., Cohen, J.B. (1991) *J. Appl. Phys.*, **70**, 2104
- [Sie95] Sieber, H. (1995) Dissertationsschrift, Universität Halle-Wittenberg
- [Spa73] Spalt, H., Lohstöter, H., Peisl, H. (1973) *Phys. Stat. Sol. B.*, **56**, 469
- [Sta49] Stasiw, O., Teltow, J. (1949) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **259**, 150
- [Sum92] Summerfelt, S.R., Carter, C.B. (1992) *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2244
- [Tam26] Tammann, G., Veszi, G. (1926) *Z. anorg. Ch.*, **150**, 563
- [Tel97] Teller, O., Martin, M. (1997) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1377
- [Teu98] Teuber, H. (1998) Dissertationsschrift, Technische Universität Darmstadt
- [Tou75] Touloukian, Y.S. (ed.) (1975) *Thermophysical Properties of Mater*, Vol. 12, Plenum, New York
- [Ver92] Vermeulen, A.C., Delhez, R., Mittemeijer, E.J. (1992) *Mat. Res. Soc. Proc.*, **30**, 103
- [Wec84] Wechsler, B.A., Navrotsky, A. (1984) *J. Solid State Chem.*, **55**, 165
- [Wil87] Wilkens, M. (1987) *Phys. Stat. Sol. (A)*, **104**, K1
- [Wyc65] Wyckoff, R.W.G. (1965) *Crystal Structures*, Wiley, New York
- [Wysk95] Wysk, H. (1995) Dissertationsschrift, Universität Hannover
- [Zhe26] Zhemchuzhnyi, S.F. (1926) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 56

Lebenslauf

Roderich Röttger

geb. am 7. Juli 1970 in Laatzen

Schulausbildung:

1976 - 1982 Grundschule und Orientierungsstufe in Langenhagen

1982 - 1989 Gymnasium in Langenhagen

05/1989 Abitur

Wehrdienst:

06/1989 - 08/1990 Grundwehrdienst bei der Heeresflugabwehr

Studium:

10/1990 - 05/1995 Studium der Chemie an der Universität Hannover

06/1992 Vordiplomprüfung

10/1994 Diplomprüfung

11/1994 - 05/1995 Diplomarbeit über "Kationenumlagerungen in Spinellen"
am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der
Universität Hannover

Promotion:

06/1995 - 04/2000 Arbeiten zur Promotion am o.g. Institut in der Arbeitsgruppe
von Prof. Dr. H. Schmalzried

06/1995 - 06/1996, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische
11/1997 - 10/1999 Chemie und Elektrochemie

07/1996 - 10/1997 "Chemiefonds"-Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides Statt, daß ich diese Dissertation selbständig verfaßt habe und die benutzten Hilfsmittel sowie eventuelle zu Hilfeleistungen herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Ich versichere hiermit an Eides Statt, daß diese Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.