

# Löslichkeitsbestimmung an Einkristallen mittels Lichtstreuung

Friedrich Leicher

Physikalisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1911–1913 [1973]; eingegangen am 10. Oktober 1973)

*Determination of the Solubility in Single Crystals by Light Scattering*

A simple procedure for investigating the solubility curves of weakly doped light-transmissive crystals is described. The experimental method of determination is based on the temperature and time dependent light scattering. The concentration of the dopant is determined by atomic absorption. The usability of the method is demonstrated with the system  $\text{NaCl} + \Delta\text{BaCl}_2$  as an example. From the solubility curves obtained one finds a free enthalpy of solution of  $(0,81 \pm 0,05) \text{ eV}$ .

Lichtdurchlässige Stoffe haben gegenüber Metallen den Vorzug, daß Ausscheidungsvorgänge im Inneren des Einkristalles mit sichtbarem Licht verfolgt werden können. Unter Heranziehung der Lichtstreuung ergibt sich somit eine einfache Möglichkeit, eine detaillierte Kenntnis über Löslichkeitskurven zu gewinnen. Gerade bei Vorliegen geringer Löslichkeiten liefert die Lichtstreuung im Vergleich zu den röntgenographischen Verfahren recht genaue Resultate. Die hier gebrachten Messungen stellen den Teil einer ausführlichen Arbeit dar<sup>1</sup>. Diese enthält ein Studium des Ausscheidungsvorganges und der Ausscheidungsformen mit Hilfe von kombinierten Licht- und Röntgenstreuungsmethoden einerseits sowie der lichtoptischen und elektronenoptischen Abbildung andererseits. Hiermit verwandte Arbeiten von Baltog, Ghita und Giurgea an dotierten Alkalihalogeniden verbinden die Ionenleitfähigkeit mit der Licht-

streuung<sup>2</sup>, während Andreev temperaturabhängige Dichteänderungen bei Ausscheidungsvorgängen untersucht<sup>3</sup>. Die Bestimmung von Löslichkeitskurven soll im folgenden am Phasensystem  $\text{NaCl} + \Delta\text{BaCl}_2$  erläutert werden.

Die Herstellung unterschiedlich stark dotierter Kristalle erfolgt nach dem Kyropoulos-Verfahren. Die gespaltenen und optisch planpolierten quaderförmigen Proben werden in eine heizbare Streuzelle eingesetzt, die für das Primär- und Streulicht passende Öffnungen aufweist. Das einfallende Parallellichtbündel durchstrahlt den Kristall in  $[100]$ -Richtung. Ein Photomultiplier mißt unter dem Streuwinkel  $\vartheta = 90^\circ$  das von einem Kristallvolumen von einigen  $\text{mm}^3$  in  $[010]$ -Richtung gestreute Licht. Bei diesem Streuwinkel liegt keine Lichtbrechung beim Übergang Kristall-Luft vor. Außerdem entwickelt das Streudiagramm in dieser Streurichtung eine se-

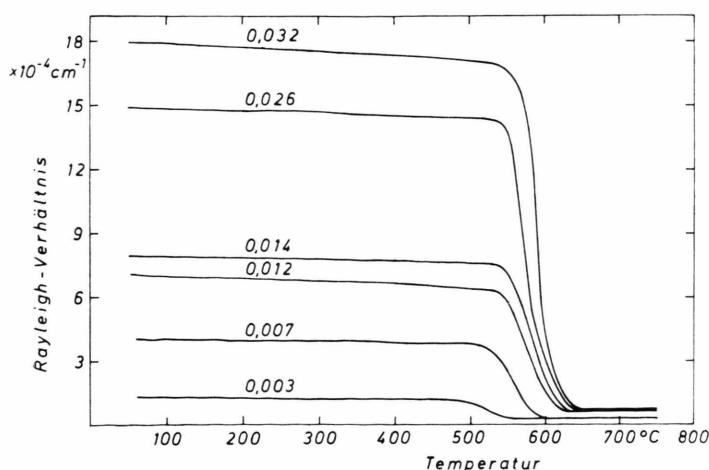


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung (Angabe der  $\text{BaCl}_2$ -Konzentration in Mol-%, Streuwinkel  $\vartheta = 90^\circ$ ,  $\lambda = 546 \text{ nm}$ ).

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Leicher, Physikalisches Institut der Westfälischen Wilhelm-Universität, D-4400 Münster, Schloßplatz 7.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lektive Streureflexion an den orientiert ausgeschiedenen  $\text{BaCl}_2$ -Nadeln<sup>1</sup>. Damit wird die Nachweisempfindlichkeit für die Ausscheidungen erhöht. Um bei der Messung der schwachen Streulichtsignale vom Dunkelstrom des Multipliers unabhängig zu sein und um die Wärmestrahlung des aufgeheizten Ofens eliminieren zu können, wird eine Wechsellichtmethode mit Lock-In-Verstärkung angewendet.

Nach einer Homogenisierung der Proben dicht unterhalb des Schmelzpunktes im Heizofen der Streuanlage wird das Streulicht verschieden stark dotierter Proben in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (Abbildung 1).

Bei langsamer Temperatursenkung findet man im Intervall zwischen 650 und 500 °C einen starken Anstieg der Streuintensität. In Abb. 1 ist auf der Ordinate das Rayleigh-Verhältnis<sup>4</sup> abgetragen. Die zugehörigen Werte resultieren aus dem Vergleich mit der Streuung eines Glaswürfels aus optischem Schott-Jena-Glas\*.

Dieser Würfel wiederum wird mit einer Benzol-Eichzelle kalibriert. Zur Bestimmung der Löslichkeitskurven sind geeichte Streulichtwerte jedoch grundsätzlich nicht erforderlich. Die Konzentrationsbestimmung in Abb. 1 erfolgt an einem Atom-Absorptionsspektralphotometer mit einer Barium-Hohlkathodenlampe der Wellenlänge 553,5 nm\*\*. Der Anstieg der Streuintensität rührt von einem Ausscheidungsprozeß im Wirtskristall her. Bevor die Streuung an den Ausscheidungen einsetzt, ist bereits eine Untergrundstreuung vorhanden, die größer ist als die rein thermische Streuung. Für NaCl läßt sich nach einem von Fabelinskii<sup>5</sup> angegebenen Ausdruck unter Zuhilfenahme elastischer und elasto-

optischer Werte für  $\lambda = 546 \text{ nm}$  und 700 °C bei rein thermischer Streuung ein  $R$ -Wert von  $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (bei  $\vartheta = 90^\circ$ ) berechnen. Der experimentell erhaltene Wert liegt jedoch bei ca.  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Die Ursache ist in den immer vorhandenen Gitterfehlern, vorwiegend Versetzungen, zu suchen.

Die Streulichtmessungen ergeben nur bei hinreichend langsamer Temperaturänderung einen reversiblen Verlauf der Streulichtintensität mit der Temperatur. Die Kurven in Abb. 1 entsprechen jeweils dem zu einer bestimmten Temperatur gehörenden thermischen Gleichgewichtszustand. Der Einsatzzpunkt für den Anstieg der Streuintensität mit abnehmender Temperatur kennzeichnet somit die Löslichkeitsgrenze. Um Abb. 1 zu erhalten, wird in dem Intervall des Streulichtanstieges die Temperatur schrittweise um 10 °C vermindert. Anschließend hält man den Kristall bis zur sicheren Erreichung eines konstanten Streuwertes (1–4 Stunden) auf der jeweiligen Temperatur. An besonders interessanten Stellen, zu denen beim Abkühlprozeß der Beginn des Intensitätsanstieges gehört, werden Intervallschritte von 5 °C eingehalten. Die Versuchsdurchführung erfordert somit eine lange Meßdauer. Aus diesem Grunde hat sich die automatische Registrierung als besonders nützlich erwiesen.

Zur groben Einengung des Temperaturintervalles für den Einsatz starker Streuung wird zunächst ein Abkühl- und Aufheizzyklus mit größerer Geschwindigkeit durchlaufen. Dieser liefert noch eine Hysterese in der Streukurve. Die Hysteresebreite kann in einem oder zwei weiteren verlangsamten Zyklen bis auf 10 °C verringert werden. Zur Überprüfung der Gleichgewichtskurven dient eine letzte extrem lang-

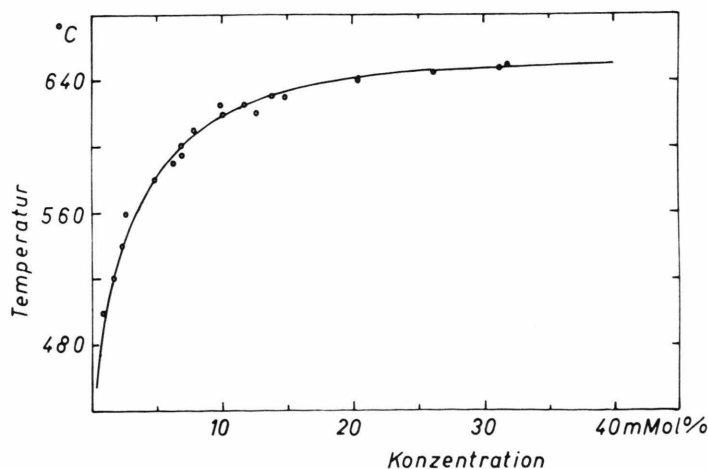


Abb. 2. Löslichkeitskurve von  $\text{BaCl}_2$  in NaCl.

same Temperatursenkung. Diese ist um so mehr notwendig, da gerade bei geringen Dotierungskonzentrationen bis zum Einsetzen des Streuanstieges eine erhebliche Inkubationszeit verstreichen kann. Die Temperatur  $T_0$  der erstmaligen Abweichung vom Hochtemperaturwert läßt sich so auf  $\pm 5^\circ\text{C}$  genau festlegen.

Die auf diese Weise erhaltenen Wertepaare für die Konzentration und die Temperatur  $T_0$  liefern die in Abb. 2 angegebene Löslichkeitskurve

Diese Kurve stellt einen Teil des Phasendiagrammes im System  $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$  dar. Bei logarithmischer Auftragung der Konzentration über der reziproken Temperatur legen die Meßpunkte sehr genau eine Gerade fest. Geringfügige Abweichungen findet man nur bei Meßpunkten oberhalb  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol-%. Aus der Steigung der Geraden resultiert eine freie Lösungsenthalpie von  $(0,81 \pm 0,05)$  eV.

In Zukunft soll versucht werden, die Temperatur  $T_0$  der beginnenden Ausscheidung durch eine Ana-

lyse des Streulichtverlaufes unterhalb  $T_0$  noch genauer zu bestimmen: Entsprechend der Rayleigh-Debye-Theorie der Lichtstreuung<sup>4</sup> ist die Streuintensität proportional zum Quadrat des Volumens eines Streupartikels. Unter der Annahme, daß die Anzahl der Streuteilchen konstant bleibt, findet man für die Streuintensität  $I_s$  den folgenden Ausdruck:

$$I_s - I_0 = k(T_0 - T)^2.$$

Hierbei bedeutet  $I_0$  die Intensität der Untergrundstreuung.  $k$  ist von der Dotierungskonzentration abhängig. Wird im doppeltlogarithmischen Maßstab  $I_s - I_0$  gegen  $T_0 - T$  aufgetragen, so sollte eine Gerade mit der Steigung 2 resultieren, vorausgesetzt, der Parameter  $T_0$  wurde richtig gewählt. Eine Auswertung der Streumessung nach dem hier skizzierten Verfahren hat gezeigt, daß  $T_0(c)$  mit der ursprünglich ermittelten Kurve übereinstimmt und darüber hinaus eine Steigerung der Meßgenauigkeit zuläßt.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. Fischer für wertvolle Diskussionsbeiträge.

\* Die Eichkörper sind freundlicherweise von C. Ghita, Institut für Physik, Bukarest, zur Verfügung gestellt worden.

\*\* Diese Messungen wurden durch das Entgegenkommen des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität Münster ermöglicht.

<sup>1</sup> F. Leicher, Dissertation, Münster 1972.

<sup>2</sup> I. Baltog, C. Ghita u. M. Giurgea, Phys. Stat. Sol. **42**, 117 [1970].

<sup>3</sup> G. A. Andreev, Sov. Phys. Sol. State **13**, 473 [1971].

<sup>4</sup> M. Kerker, The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Acad. Press, London 1969.

<sup>5</sup> L. Fabelinskii, Molecular Scattering of Light, Plenum Press, New York 1968.