



HEISSER ALS ERLAUBT

Flüssigkeiten lassen sich unter den Gefrierpunkt abkühlen, ohne zu erstarren, und Festkörper überhitzen, ohne zu schmelzen – allerdings nur kurz. Was währenddessen passiert, haben wir mithilfe von Röntgenblitzen an verschiedenen Materialien untersucht.

Bier (oder ein anderes kohlenensäurehaltiges Getränk) eignet sich gut für ein kurzes Feierabendexperiment – bitte zur Sicherheit nur mit einer Kunststoffflasche nachmachen: Man lege die Flasche zur Schnellkühlung ins Gefrierfach und hole sie heraus, wenn sie eiskalt, der Inhalt aber gerade noch flüssig ist. Beim Öffnen dann die Überraschung: Es fließt kein gut gekühltes Bier heraus, sondern ein Eiswurm windet sich aus dem Flaschenhals. Wie ist das möglich?

Bier besteht zum überwiegenden Teil aus Wasser, das beim Abkühlen irgendwann zu Eis gefriert. Normalerweise erfolgt dieser Phasenübergang vom flüssigen in den festen Zustand und umgekehrt im thermodynamischen Gleichgewicht bei null Grad Celsius. Das Beispiel mit dem Bier aus der Kühltruhe zeigt aber, dass solche Vorgänge nicht immer unter Gleichgewichtsbedingungen

ablaufen. Es bedarf darüber hinaus auch eines Anstoßes, einer Störung – beim Bier ist es der schnelle Druckabfall beim Öffnen der Flasche –, um den Phasenübergang in Gang zu setzen. Fehlt dieser Anstoß wie bei der ruhig gelagerten Flasche in der Kühltruhe, dann kann eine Flüssigkeit auf Temperaturen abgekühlt werden, bei denen sie sich eigentlich bereits verfestigen sollte. Sie wird zu einer unterkühlten Flüssigkeit.

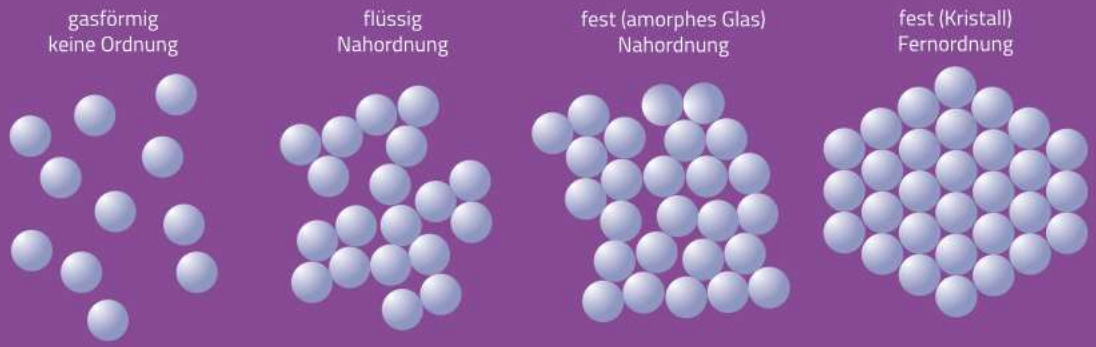
Umgekehrt ist es auch möglich, Stoffe im festen Zustand auf Temperaturen über dem Schmelzpunkt zu erwärmen: Sie werden zu überhitzten Festkörpern. Zwar ist es in der praktischen Umsetzung viel schwieriger, die feste Phase eines Materials zu überhitzen, als seine flüssige zu unterkühlen – trotzdem bedarf es auch hier eines Anstoßes, um den Schmelzvorgang auszulösen.

ORDNUNG IM ATOMGITTER

Je nachdem, ob ein Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist, sind dessen Atome oder Moleküle sehr unterschiedlich angeordnet. In festen Stoffen findet man häufig ein

Kristallgitter mit einer stabilen Fernordnung vor, bei der die Teilchen über große Distanzen gleichmäßig angeordnet sind. Der flüssige Zustand hingegen ist nahezu ungeordnet. Er besitzt nur eine Nahordnung: Angenommen, man kennt die Position eines Atoms oder Moleküls, dann ist es nur in dessen unmittelbarer Umgebung möglich, zu sagen, ob sich an einer benachbarten Position auch ein Atom oder Molekül befindet (und selbst das nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit). Dieser ungeordnete Zustand lässt sich in manchen Materialien, wie Siliziumdioxid, verfestigen oder einfrieren: Es bildet sich ein amorphes Glas, also ein Festkörper ohne Kristallstruktur.

Beim Übergang zwischen zwei verschiedenen Aggregatzuständen müssen sich die Atome also umordnen. Dies erfordert einen Anstoß. So kann eine lokale Störung dafür sorgen, dass an dieser Stelle die Atome bereits eine andere Ordnung haben oder diese leichter ändern können. Sie bilden damit einen Keim der neuen Phase und ziehen die anderen in einer Art Kettenreaktion mit. Neben der Größe des Keims ist es insbesondere der Grad der Unterkühlung beziehungsweise der Überhitzung, der darüber entscheidet, ob der Keim überlebt und wachsen kann, der Phasenübergang also wirklich stattfindet, oder ob die Atome wieder in ihre ursprüngliche Position zurückkehren und der Keim verschwindet.



UNTERKÜHLUNG UND ÜBERHITZUNG BEI VERSCHIEDENEN MATERIALIEN

Ob sich ein Stoff überhitzen oder unterkühlen lässt, ist von Material zu Material stark unterschiedlich. Wasser kann man in einem gewissen Maße unterkühlen, wie das Beispiel mit dem Bier zeigt. Flüssiges Siliziumdioxid lässt sich noch viel einfacher und stärker unterkühlen. Im Vergleich hierzu ist eine Unterkühlung von Metallen wie Aluminium, Kupfer, Eisen oder Gold viel schwieriger zu erreichen.

Seit Langem ist bekannt, dass man die Struktur eines Materials und damit seine Eigenschaften beeinflussen kann, wenn man es sehr schnell abkühlt. Man spricht dann vom Abschrecken – gerade bei der Wärmebehandlung von Metallen ein gängiger Verfahrensschritt. Mit der Geschwindigkeit des Abkühlens oder Aufheizens lässt sich auch beeinflussen, wie stark eine Flüssigkeit unterkühlt oder ein Festkörper überhitzt: Je schneller man die Temperatur ändert, desto stärkere Unterkühlungen beziehungsweise Überhitzungen lassen sich erreichen, desto geringer sind aber auch die Lebensdauern der so erreichten Nichtgleichgewichtszustände. Vieles von dem, was beim starken Unterkühlen oder Überhitzen passiert, sowie die Abhängigkeit dieser Prozesse von der Geschwindigkeit des Kühlens oder Erhitzens sind noch unverstanden und Gegenstand aktueller Forschung.

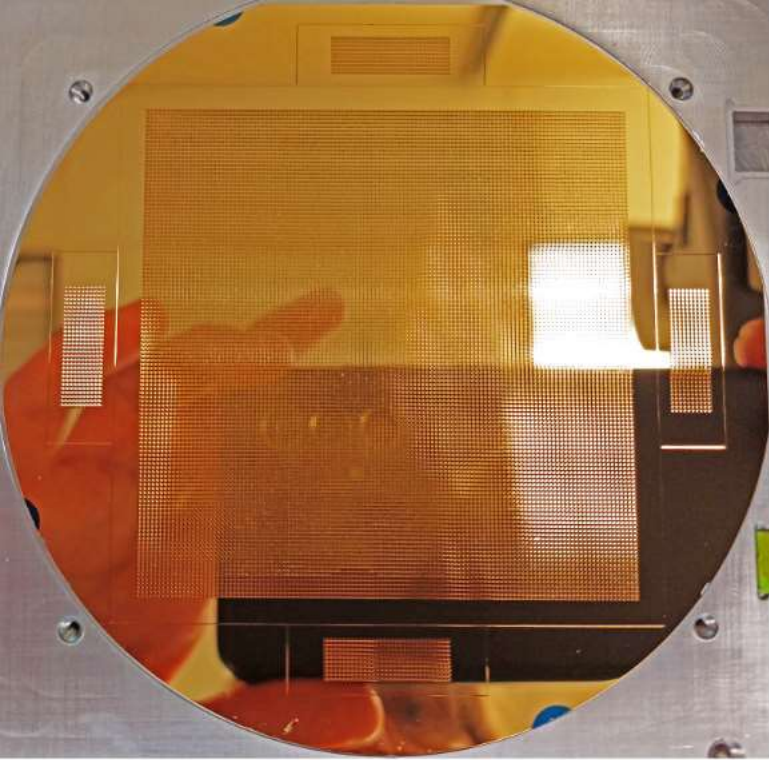
EXPERIMENTE MIT DÜNNEN METALLFILMEN

In unserem Projekt führen wir Experimente bei extrem hohen Heiz- und Abkühlraten durch und beobachten dabei die strukturellen Änderungen der Materialien mit hoher Zeitauflösung. Unsere Proben bestehen aus sehr dünnen Filmen von etwa zehn Nanometern Dicke (das sind nur etwa 30 Atomlagen), welche wir auf einem transparenten Trägermaterial aufbringen und dann mit einem ultrakurzen Lichtpuls bestrahlen.

Dieser Lichtpuls hat typischerweise eine Dauer von weniger als 100 Femtosekunden und wird nur von dem Probenmaterial absorbiert, nicht vom Träger. Die Lichtenergie wird zunächst von den Elektronen des Materials aufgenommen. Diese treten anschließend mit dem Kristallgitter in Wechselwirkung und übertragen ihre Energie in eine Bewegung der Atomrümpfe. Das führt dann auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden (also einigen 1000 Femtosekunden) zum Aufheizen des Materials um mehrere Tausend Grad. Dies ist eine Heizrate von etwa einer Billion Grad Erwärmung pro Sekunde, welche sich sonst mit keiner anderen Methode realisieren lässt.

100 Femtosekunden
= 0,000 000 000 000 1 Sekunden

Trotz des sehr schnellen Aufheizens ist das Material anfangs immer noch fest. Es verflüssigt sich dann aus diesem stark überhitzten Zustand. Uns



Unsere Probe besteht aus einem 50nm dünnen Goldfilm, der auf einer Matrix von freitragenden, 0,2 mm breiten und 50 nm dicken Siliziumnitrid-Membranfenstern deponiert ist. Jedes Fenster dient einer Anrege-Abfrage-Messung; für die jeweils nächste Messung wird mithilfe motorisierter Verstellelemente ein „frisches“ Fenster benutzt. Träger der Matrix ist eine rund 10 cm breite Siliziumscheibe, wie sie auch für die Chipherstellung verwendet wird.

interessiert dabei unter anderem, wie schnell dies geschieht und welche Parameter (Materialeigenschaften, Stärke der Anregung) die Geschwindigkeit des Schmelzprozesses bestimmen.

Um das Schmelzen in diesem Zeitbereich überhaupt beobachten zu können, benötigen wir eine Messmethode, die zwei Eigenschaften miteinander verbindet: Einerseits muss sie zwischen der festen und der flüssigen Phase unterscheiden

können. Andererseits muss sie Experimente mit der erforderlichen Zeitauflösung im Femto- bis Pikosekundenbereich ermöglichen. Wir verwenden deshalb zeitaufgelöste Röntgenbeugung.

Röntgenlicht hat eine Wellenlänge zwischen 10^{-9} bis 10^{-11} Metern, was etwa den Abständen der Atome im Festkörper und der Flüssigkeit entspricht (Größenordnung 10^{-10} Meter). Die Beugungsmuster der Röntgenstrahlung ändern sich daher mit der Anordnung der Atome. Die Zeitauflösung von weniger als 100 Femtosekunden erreichen wir dadurch, dass wir sehr kurze Röntgenpulse in Anrege-Abfrage-Experimenten verwenden.

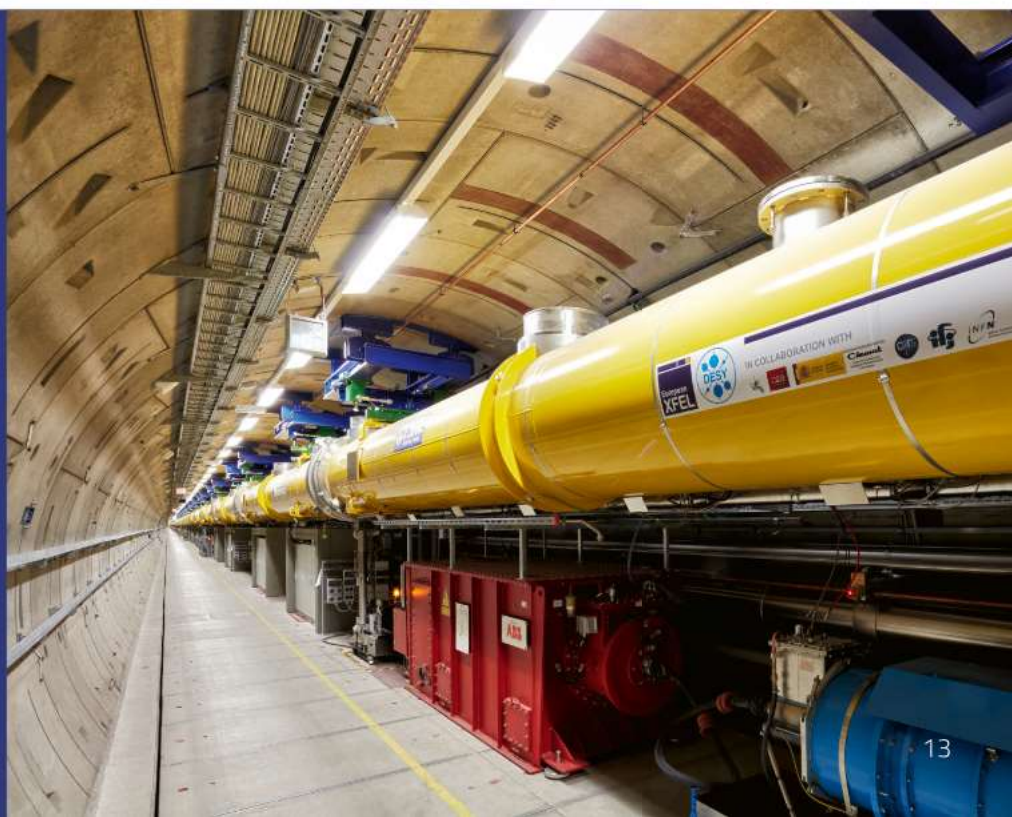
Allerdings ist die Erzeugung von solch kurzen Röntgenimpulsen mit der für unsere Experimente ausreichenden Intensität technisch anspruchsvoll und im klassischen Labormaßstab nicht möglich. Daher führen wir unsere Experimente an verschiedenen Freie-Elektronen-Lasern im Röntgenbereich durch.

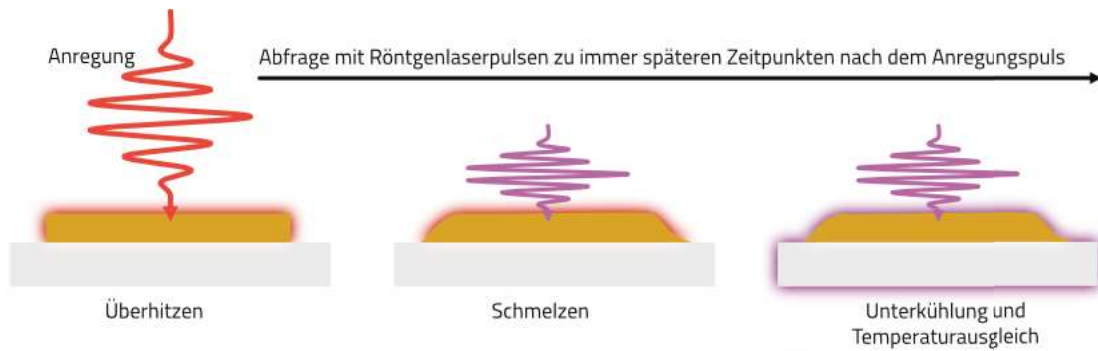
SCHMELZEN INNERHALB VON PIKOSEKUNDEN

Die Ergebnisse unserer dort durchgeführten Experimente zum schnellen laserinduzierten Schmelzen zeigen, dass die Prozesse stark vom Material abhängen. Einige Metalle wie Eisen und Palladium schmelzen sehr schnell (innerhalb von einer Pikosekunde), während es bei Gold merklich länger dauert (10 bis 20 Pikosekunden). Im Gegensatz dazu ist bei Halbleitermaterialien wie Silizium oder Germanium ein anderer Mechanismus wirk-

FREIE-ELEKTRONEN-LASER

In einem Freie-Elektronen-Laser (FEL) werden Elektronen auf mehreren Kilometern Strecke beschleunigt und mithilfe von Magneten aus der Bahn gebracht. Dabei entsteht Laserlicht im Röntgenbereich. Standorte sind beispielsweise die Linac Coherent Light Source in Menlo Park, USA, der Swiss-FEL in Villingen, Schweiz, oder der European XFEL in Schenefeld bei Hamburg, Deutschland. Tausende Forschende bewerben sich jedes Jahr um Messzeiten an diesen Großforschungsanlagen.





Ablauf des Experiments: Durch einen Laserpuls wird der Metallfilm überhitzt. Ab diesem Moment lässt sich mithilfe des Röntgenlasers verfolgen, wie sich das Metall verflüssigt. Zum Schluss ist eine Situation erreicht, in der sich die Temperatur des Trägerfilms (Substrat) und die Temperatur der Probe annähern und ein Gleichgewicht hergestellt wird.

sam: Der Übergang in den flüssigen, ungeordneten Zustand erfolgt hier erheblich schneller (innerhalb von 0,1 bis 0,3 Pikosekunden), noch bevor die Energie auf das Kristallgitter übertragen wird. Wir vermuten, dass diese Art des Schmelzens durch die Elektronen angetrieben ist. Durch eine ausreichend starke optische Anregung werden in der ganzen Probe viele der gerichteten, kovalenten chemischen Bindungen zwischen den

Atomen gleichzeitig gebrochen, und die Atome gehen ohne Keimbildung in den ungeordneten Zustand über. In Metallen gibt es im Gegensatz

dazu diese Bindungsart nicht – hier liegen stattdessen metallische Bindungen vor. Der Prozess muss also anders ablaufen.

Bei allen untersuchten Materialien erreichen wir nach 10 bis 20 Pikosekunden eine Situation, in

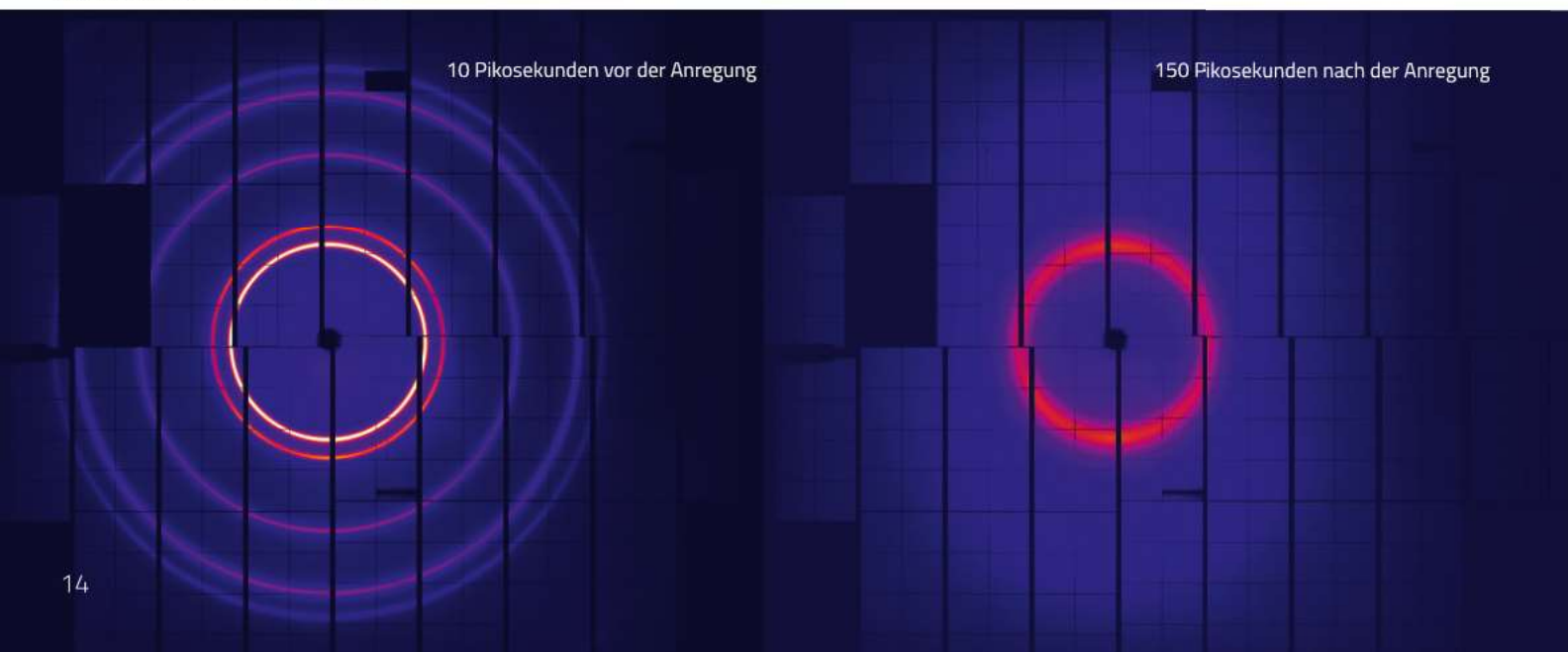
der sich die heiße Flüssigphase des Probenmaterials in Kontakt mit dem noch kalten Substrat befindet. Durch Wärmeleitung kühlt sich dann der Probenfilm ab und das Substrat heizt sich auf, und zwar so lange, bis sich die Temperaturen angeglichen haben. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Probe abkühlt, hängt wesentlich von ihrer Dicke ab, während die Endtemperatur auch durch die Dicke des Trägermaterials und die anfängliche Anregungsstärke bestimmt wird. Dies gibt uns die Möglichkeit, sowohl die Kühlraten als auch die Endtemperatur zu kontrollieren. Experimentell konnten wir Kühlraten von bis zu einer Billion Grad pro Sekunde und Unterkühlungen von vielen Hundert Grad Celsius demonstrieren – extreme Werte, die mit keiner der sonst üblichen Methoden des Abschreckens erreicht werden.

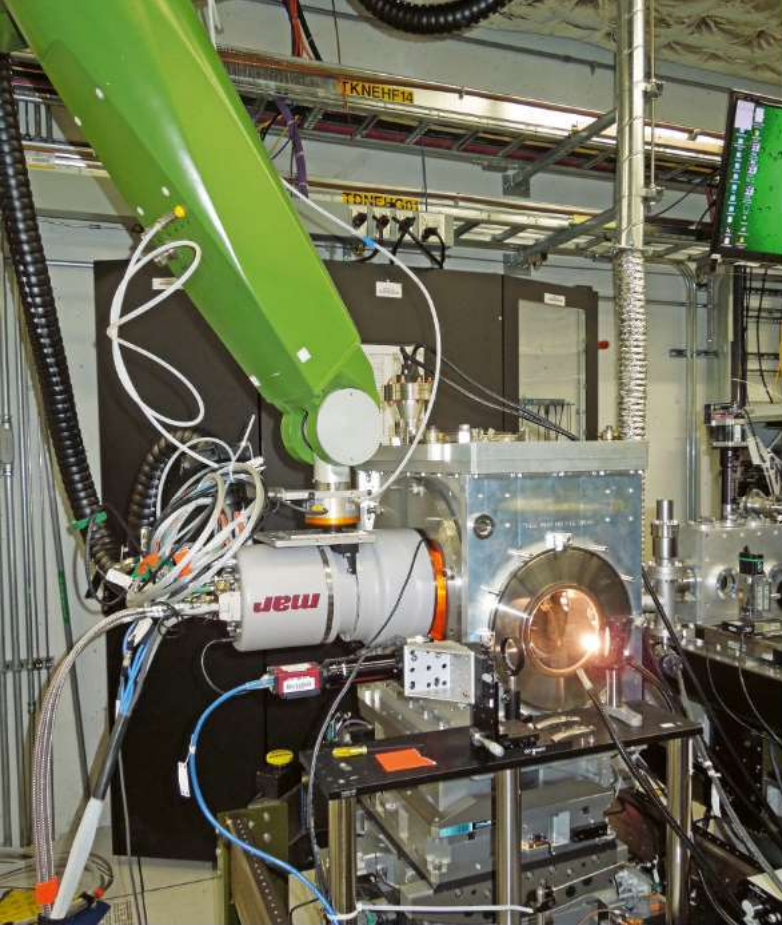
ZWEI ARTEN VON FLÜSSIGKEIT

Besonders interessante Beobachtungen haben wir bei einer bestimmten Klasse von Materialien

Zwei Atome sind kovalent gebunden, wenn sie sich mindestens ein Elektronenpaar teilen. Kovalente Bindungen sind gerichtet und beeinflussen so die Geometrie der Verbindung.

Vor der Anregung besteht das Beugungsmuster des Goldfilms aus scharfen Ringen – sogenannten Debye-Scherrer-Ringen. Sie sind charakteristisch für die kristalline, feste Phase eines Materials. Aus ihrem Durchmesser lassen sich u. a. präzise Informationen über die Abstände der Atome gewinnen. Einige Zeit nach der Anregung verschwimmen diese Ringe zu einem breiten, „unscharfen“ Beugungsring. Dies ist die Folge der ungeordneten Struktur nach der Verflüssigung der Probe. Der Durchmesser dieses Rings liefert zwar Informationen über den mittleren Abstand der Atome, die „Unschärfe“ zeigt aber, dass der individuelle Abstand einzelner Atome in der Schmelze stark variiert.





Einen Teil unserer Messungen haben wir in dieser Experimentierkammer an der Linac Coherent Light Source des SLAC National Accelerator Laboratory in Menlo Park (USA) durchgeführt.

gemacht, den sogenannten Phasenwechselmaterialien (engl. phase change materials, PCMs). Man nutzt sie seit vielen Jahren als optische Speichermedien (z. B. in wiederbeschreibbaren CDs und DVDs). Neuere Anwendungen sind nicht-flüchtige und gleichzeitig schnelle elektronische Speicherelemente. Ihre Funktion beruht einerseits darauf, dass PCMs unter gewöhnlichen Umgebungsbedingungen in zwei unterschiedlichen, stabilen festen Zuständen vorliegen können: als geordnete kristalline Phase oder als ungeordnetes Glas. Die optischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich zwischen den beiden Zuständen sehr stark, was die Speicherung von Information ermöglicht. Wichtig ist aber darüber hinaus, dass sich diese Materialien schnell, also innerhalb von wenigen Nanosekunden, durch optische oder elektrische Anregung immer wieder von dem einen in den anderen Zustand schalten lassen. Dies erfordert, dass PCMs sowohl sehr schnell kristallisieren, als auch leicht ein Glas bilden – eigentlich sind das Eigenschaften, die sich widersprechen.

In unseren Experimenten konnten wir die Ursache für das außergewöhnliche Verhalten der PCMs finden. Sie besitzen nicht nur einen flüssigen Zustand, sondern zwei Formen der Flüssigkeit, wel-

che sich hinsichtlich der Nahordnung der Atome unterscheiden. Die eine Form ist die „normale“ Flüssigkeit, welche bei hohen Temperaturen existiert und sich nur für einige Nanosekunden überhaupt unterkühlen lässt, bevor die Kristallisation einsetzt. Schreckt man das Material allerdings sehr schnell und stark auf Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunkts ab, so kommt es nicht direkt zur Glasbildung, sondern erst zum Übergang in eine Form der Flüssigkeit mit einer anderen Nahordnung. In diesem Zustand ist die Flüssigkeit zäh wie Honig und die Beweglichkeit der Atome stark reduziert. Deshalb kann sich die kristalline Phase, welche ja Fernordnung besitzt, bei weiterer Abkühlung nicht mehr ausbilden – ein amorpher Glaskörper entsteht. Da der Glaszustand bei Raumtemperatur für viele Jahre stabil ist, sind PCMs auch für die längerfristige Datenspeicherung geeignet.

Nicht nur in PCMs können zwei verschiedene Formen der flüssigen Phase auftreten. Indizien für solche Flüssig-Flüssig-Übergänge gibt es bei einer Reihe sehr unterschiedlicher Materialien – beispielsweise bei Tellur, Silizium und Wasser.

VORDRINGEN INS NIEMANDSLAND

Eine Untersuchung dieses Prozesses ist allerdings schwierig, da der Übergang bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunkts, also im tief unterkühlten Zustand erfolgt. Beim Wasser bezeichnet man diesen Tieftemperaturbereich auch als „Niemandland“, da er sehr schwierig zu erzeugen und zu untersuchen ist, ohne dass es zur Eisbildung kommt – das Bier in der Kühltruhe würde niemals ins Niemandland vordringen. Unser zeitaufgelöster experimenteller Ansatz umgeht diese Schwierigkeit, denn die Abkühlung erfolgt so schnell, dass wir diesen Tieftemperaturbereich für viele Materialien erreichen können, noch bevor die Kristallisation einsetzt. Wir wollen in Zukunft durch unsere Untersuchungen insbesondere verstehen, warum all diese Materialien, die auf den ersten Blick wenig gemeinsam haben, sich hinsichtlich eines möglichen Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs ähneln. Dies ist nicht nur für das grundsätzliche physikalische Verständnis von Flüssigkeiten wichtig, sondern – wie bei den PCMs – auch für technische Anwendungen wie die Datenspeicherung bedeutsam.

Projektleitung: Klaus Sokolowski-Tinten