

Universität zu Köln

Institut für Festkörperphysik

Versuchsprotokoll

B2.2: Überstruktur in Cu_3Au

Autoren: Jesco Talies¹
Timon Danowski²
Durchgefuehrt am: 19.05.2021
Betreuer: Julian Wagner

¹ jtalies@smail.uni-koeln.de, Matrikel-Nr.: 7348338

² tdanowsk@smail.uni-koeln.de, Matrikel-Nr.: 7348629

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Vorbereitung	2
2.1	Reziprokes Gitter	2
2.2	Ordnungsparameter und Phasenübergänge	2
2.3	Überstrukturen	2
2.4	Legierung	3
2.4.1	<i>CuZn</i> - Legierung	3
2.4.2	<i>CuAu</i> - Legierung	3
2.4.3	<i>Cu₃Au</i> - Legierung	3
2.5	Die röntgenographische Methode	3
2.5.1	Röntgenstrahlung	3
2.5.2	Aufbau eines Röntgendiffraktometers	3
2.5.3	Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung	4
2.6	Reflexindizierung im Röntgendiffraktogramm	4
2.7	Die resistive Methode	4
2.7.1	Elektrische Leitfähigkeit	4
2.7.2	Temperaturabhängigkeit	4
2.7.3	Vierpunktmethode	5
3	Versuchsaufbau	6
4	Durchführung	7
4.1	resistives Verfahren	8
5	Diskussion	9

1 Einleitung

In vielen Legierungen bildet sich zusätzlich zu der Gitterstruktur des Festkörpers eine übergeordnete Struktur, die sogenannte Überstruktur. Sie lässt sich in vergleichsweise makroskopischen Systemen über die Minimierung der Energie erreichen und ist häufig beeinflusst durch Fehlstellen und Deformationen. Diese Überstrukturen lassen sich beeinflussen bzw. erzeugen, sie treten nur unterhalb einer kritischen Temperatur auf, sodass sich durch gezieltes Erhitzen und Abkühlen eines Systems, Proben mit mehr oder weniger Ordnung erzeugen lassen, sodass im resultierenden Spektrum die Unterschiede zu erkennen sind. Im folgenden Versuch werden wir uns genau dieses Phänomen zu nutze machen, indem drei verschieden geordnete Proben miteinander verglichen werden. Dazu wird zunächst die röntgenographische Methode und anschließend die restive verwendet.

2 Theoretische Vorbereitung

2.1 Reziprokes Gitter

Das reziproke Gitter beschreibt in der Festkörperphysik die Röntgen-, Elektronen-, und Neutronenbeugung an Kristallinen Strukturen. Es wird häufig in Zusammenhang mit den Miller'schen Indizes verwendet um die Netzebenen (hkl) zu beschreiben. Es bietet sich an diese im Reziproken zu definieren, da die Länge eines Vektors der die Position eines Gitterpunkts beschreibt gleich dem Reziproken des Abstands der Netzebenen entspricht. Aus den Basisvektoren des Punktgitters ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) ergeben sich über folgende Beziehung die Basisvektoren ($\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$) des Reziproken Gitters.

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}\end{aligned}$$

Über diese Definition der Basisvektoren lassen sich die Koordinaten eines Punktes im reziproken Gitter über die Miller'schen Indizes (hkl) beschreiben.

Bragg Gleichung

Die Bragg Gleichung liefert einen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d_{hkl} und dem Beugungswinkel θ . Damit dieser Zusammenhang gilt muss jedoch der einfallende und gestreute Strahl symmetrisch zur reflektierende Netzebene verlaufen. Dann lässt sich der Zusammenhang beschreiben durch

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (1)$$

aus dieser lässt sich die äquivalente Laue Bedingung ableiten, welche aussagt, dass ein Röntgenstrahl genau dann gestreut wird, wenn der Beugungsvektor \vec{k} gleich dem reziproken Gittervektor ist.

2.2 Ordnungsparameter und Phasenübergänge

Bei einem Phasenübergang handelt es sich um eine Umwandlung einer Phase eines Stoffes in eine andere Phase. Diese Übergänge treten meist in Abhängigkeit von einem oder mehreren Zustandsvariablen wie Druck oder Temperatur auf.

Will man nun den Zustand eines physikalischen Systems nicht nur vor und nach einem Übergang beschreiben, so dienen die Ordnungsparameter zur eben dieser. Geht man beispielsweise von einem Übergang von einer flüssigen in eine feste Phase, wie beispielsweise bei Gefrierung von Wasser, so geht das System von einer hohen Symmetrie in eine Phase in der lediglich die Gittersymmetrie verbleibt. Dieser Übergang lässt sich anhand des Ordnungsparameters als Übergang von absoluter Unordnung ($s = 0$) zu einer höheren Ordnung ($s = c \in \mathbb{R}^+$) beschreiben. Diese Beschreibung lässt sich auf beliebige Übergänge übertragen, bei denen gegebenenfalls kein eindeutiger Phasenwechsel auftritt, ja nach dem verändert sich der Ordnungsparameter entweder plötzlich oder kontinuierlich. Anhand der Thermodynamik lässt sich über

$$F = E - TS \quad (2)$$

zeigen, dass der Ordnungsparameter stets versucht die freie Energie zu minimieren um schlussendlich einen Gleichgewichtszustand mit minimaler freier Energie zu erreichen.

2.3 Überstrukturen

Eine Überstruktur beschreibt eine Elementarzelle die größer ist als diejenige die man beim Durchschneiden des Kristallgitters erhalten würde. Nimmt man beispielsweise eine reine Oberfläche/Kristalline Struktur an, so gäbe es keine Überstrukturen, diese kommen erst dann zustande wenn beispielsweise Adsorbatome an einer Oberfläche ein weiteres geordnetes Gitter bilden welches größer ist als das des reinen ursprünglichen Gitters. Überstrukturen werden nach Wood, über ein vielfaches der reziproken Gittervektoren angegeben, beispielsweise

(2×1) die Überstruktur ist in x-Richtung doppelt so groß wie die Elementar Zelle
 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ um 45° rotierte quadratische Zelle

Überstrukturen lassen sich beispielsweise direkt mit dem Rastertunnelmikroskop sichtbar gemacht werden. Andererseits lässt sich über Beugungsverfahren das reziproke Gitter der Oberfläche abbilden, bei der die Überstruktur zu zusätzlichen Gitterpunkten im reziproken Gitter in Form von zusätzlichen Beugungsmaxima führt.

2.4 Legierung

Eine Legierung ist ein Gemisch aus mindestens einem Metall (Basismetall) und einem anderen Element (Komponente). Im Allgemeinen haben Legierungen einen kristallinen Aufbau. Die Legierung weist andere chemische Eigenschaften, wie Härte oder elektrische Leitfähigkeit, auf als das Basismetall. Künstliche Legierungen können dazu verwendet werden, um Werkstoffeigenschaften auf gewünschte Weise zu ändern.

2.4.1 CuZn - Legierung

Die CuZn Legierung (Messing) kristallisiert in einem bcc-Gitter. Beide Elemente kristallisieren in einem sc-Gitter, wobei die beiden Gitter so verschoben sind, dass in einer Zelle sich ein Eckatom des anderen Gitters befindet \Rightarrow bcc-Gitter

2.4.2 CuAu - Legierung

Wird Kupfer und Gold zu gleichen Teilen gemischt, so bildet sich im ungeordneten Fall eine fcc-Struktur. Die Gitterplätze sind gleichermaßen mit Kupfer- und Goldatomen besetzt. Bei der geordneten Struktur sind in der [001]-Ebene die Gitterplätze abwechselnd von Kupfer- und Goldatomen besetzt. Durch diese abwechselnde Besetzung wird das fcc-Gitter verzerrt, so dass $\frac{a_2}{a_1} = 0.93$ beobachtet wird.

2.4.3 Cu₃Au - Legierung

Wird nun Kupfer und Gold 3:1 gemischt, entsteht im ungeordneten Fall wieder ein fcc-Gitter, aber diesmal mit anderen Wahrscheinlichkeiten (75% Kupfer-, 25% Goldatome). Die geordnete Struktur ist nun deutlich komplizierter. Auf den ersten Blick sieht es wie ein fcc-Gitter aus, jedoch zeichnet sich die Cu₃Au Kristallstruktur dadurch aus, dass sowohl Gold als auch Kupfer in sc-Gittern kristallisieren. Somit liegen vier sc-Gitter ineinander. Die Goldatome formen ein sc-Gitter, welches mit den bisherigen fcc-Gitter Eckatomen übereinstimmt. Die übrigen zentrierten Flächenplätze können nun durch drei sc-Gitter von Kupferatomen beschrieben werden.

2.5 Die röntgenographische Methode

2.5.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung gehört zum elektromagnetischen Spektrum. Röntgenstrahlung entspricht einer Energie von etwa 100eV oder einer Wellenlänge 10nm. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten Röntgenstrahlung zu erzeugen. Durch Elektronen kann Röntgenstrahlung erzeugt werden, bei hochenergetischen Elektronen Übergängen in Atomen. Bei starkem Beschleunigen (meist Abbremsen oder umlenken) von Elektronen entsteht die sogenannte Bremsstrahlung, welche im Energiebereich von Röntgenstrahlung liegt. Somit lässt sich Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre ohne großen Aufwand erzeugen. Eine Röntgenröhre besteht aus einer evakuierten Röhre, einer Glühkathode und einer Anode. Bei der Glühkathode werden freie Elektronen erzeugt und durch einen Spannungsunterschied zur Anode hinbeschleunigt. Beim Auftreffen auf die Anode der Elektronen entsteht Röntgenstrahlung. Die erzeugte Röntgenstrahlung besteht aus zwei Komponenten, dem kontinuierlichen Spektrum und einem diskreten Linienspektrum. Das kontinuierliche Spektrum wird erzeugt, durch die verschiedenen Endenergien der auftreffenden Elektronen. Das diskrete Linienspektrum entsteht durch das Material der Anode. Wenn die auftreffenden Elektronen die richtige Energie haben, können diese die Atome der Anode anregen, welche wiederum Röntgenstrahlung emittieren.

2.5.2 Aufbau eines Röntgendiffraktometers

Es gibt drei verschiedene Methoden der Röntgendiffraktometrie. Alle drei Methoden bauen auf der Bragg-Bedingung auf.

1. Laue-Verfahren: Hier wird ein kontinuierliches Röntgenspektrum mit fester Orientierung zu einem Einkristall verwendet. Jede Ebenenschar sucht sich genau die Wellenlänge raus, für die die Bragg-Bedingung bei vorgegebenen Winkel erfüllt ist.

2. Drehkristall-Verfahren: In diesem Verfahren wird monochromatische Röntgenstrahlung an einem Einkristall gebeugt. Der Einkristall wird mit einem Detektor gedreht. Immer wenn bei einer Wellenlänge die Bragg-Bedingung erfüllt ist, tritt ein Beugungsreflex auf.
3. Debye-Scherrer-Verfahren: Bei dem Debye-Scherrer-Verfahren wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet. Im Unterschied zum Drehkristall-Verfahren besteht hier unsere Probe aus einem Pulver. In diesem Pulver sind die einzelnen Kristalle in alle möglichen Richtungen gerichtet.

2.5.3 Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung

Die Intensität der Röntgenstrahlen ist proportional zum Betragsquadrat des Formfaktors.

$$I_{hkl} \propto |F|^2 p L_P A_t \quad (3)$$

mit F = Strukturfaktor, p = Flächenhäufigkeitsfaktor, L_P = Lorentz-Polarisationsfaktor und A_T = Absorptionsfaktor. Der Strukturfaktor gibt die Streudichte einer Elementarzelle an. Er lässt sich aus der Fouriertransformierten der Ladungsverteilung bestimmen.

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_i} \quad (4)$$

\vec{r}_i ist der Ortsvektor der i -ten Atoms, f_i der Atomformfaktor und G der reziproke Gittervektor des vorliegenden Bravais-Gitters. Für ein kubisches Gitter vereinfacht sich die Formel zu:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i2\pi(hx+ky+lz)_i} \quad (5)$$

Der Lorentz-Polarisationsfaktor ist ein Korrekturterm, welcher die Winkelabhängigkeit der Intensität berücksichtigt. Außerdem, dass die beobachteten Peaks keine scharfen Linien bilden.

$$L_P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{8 \cdot \sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (6)$$

Eine weitere Korrektur ist der Absorptionsfaktor. Er berücksichtigt die Absorption von Strahlung innerhalb des Materials.

2.6 Reflexindizierung im Röntgendiffraktogramm

2.7 Die resistive Methode

Die zweite Methode zur Proben charakterisierung die hier Anwendung findet ist die resistive. Dabei erhält man Informationen über die Ordnung s im Kristall über die Messung des Widerstands.

2.7.1 Elektrische Leitfähigkeit

Möchte man die elektrische Leitung von Elektronen durch ein Metall beschreiben bietet sich unter anderem das Modell von Arnold Sommerfeld, auch genannt Drude-Sommerfeld-Modell, an. In diesem Modell wird ein elektrischer Leiter mit frei beweglichen Elektronen als Elektronengas betrachtet. Durch ein äußeres Elektrisches Feld erfahren die freien Elektronen im Leiter eine Kraft $F_{el} = qE$ und es kommt zu einem Stromfluss. Das Problem der unbegrenzten Beschleunigung wird durch das Drude-Modell durch Stöße zwischen den Elektronen und Gitterionen beschrieben, durch die das Elektron abgebremst wird und die Energie als Wärme abgegeben wird. Diese Bewegung lässt sich beschreiben über

$$ma + \frac{m}{\tau} v_D = -eE \quad (7)$$

2.7.2 Temperaturabhängigkeit

Der spezifische Widerstand einer Kristallstruktur wie z.B. einer Legierung lässt sich schreiben als

$$\rho = \rho_D + \rho_L(T) \quad (8)$$

wobei ρ_D den sogenannten temperaturunabhängigen Restwiderstand und ρ_L den temperaturabhängigen Widerstand beschreibt.

Geht man nun von einem reinen Metall zu einer Legierung ändert sich die Gitterstruktur und damit auch die Defektstellen im ursprünglichen Gitter, wodurch über das Phononenspektrum auch die Temperaturabhängigkeit

beeinflusst wird. Für kleine Konzentrationen an Fremdatomen ist die Zahl der zusätzlichen Defektstellen proportional zur Konzentration. Im Falle von $Cu_{1-x}Au_x$ ergibt sich die folgende quadratische Konzentrationsabhängigkeit für den Restwiderstand

$$\rho_D(x) = \rho_D(0) + Ax(1-x) \quad (9)$$

mit einer Materialkonstante A.

Für Ordnungsfähige Legierungen wie $CuAu$ und Cu_3Au muss zusätzlich noch die Abhängigkeit vom Ordnungsgrad S der langreichweitigen Ordnung berücksichtigt werden, da diese ebenfalls ein regelmäßiges Gitter bilden.

$$\rho_D(x) = \rho_D(0) + Ax(1-x)(1-S^2) \quad (10)$$

Mit bekanntem Restwiderstand und Materialkonstante lässt sich so der Ordnungsparameter bestimmen.

2.7.3 Vierpunktmethode

Um nun aus dem Widerstand den Ordnungsparameter S zu extrahieren lässt sich die Vierpunktmethode zur Widerstandsmessung nutzen. Bei dieser werden vier Elektrische Kontakte bzw. Messspitzen auf die Oberfläche gebracht. Nun wird über die äußeren Kontakte ein bekannter/messbarer Strom auf die Oberfläche geführt wodurch sich im Material ein Elektrisches Feld ausbildet, welches sich in Form einer Potentialdifferenz aus den mittleren Spitzen bestimmen lässt. Wichtig bei dieser Messung ist es möglichst weit von den Rändern der Probe entfernt zu sein, da durch die Randbedingungen der Strom dort stets parallel zum Rand fließt. Im Falle der idealisierten Annahme und vier Messspitzen mit gleichem Abstand erhält man den Flächenwiderstand R_{sq} über

$$R_{sq} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \quad (11)$$

wobei U die Potentialdifferenz der Mittleren Spitzen und I der Strom der äußeren Spitzen ist. Aus dem Flächenwiderstand lässt sich nun der gewünschte spezifische Widerstand berechnen

$$\rho = dR_{sq} \quad (12)$$

mit d als Schichtdicke der Probe.

3 Versuchsaufbau

4 Durchführung

Es werden drei Cu_3Au Proben auf ihre Ordnungsparameter untersucht. Um einen unterschiedlichen Ordnungsparameter zu erzeugen, wurden die drei Proben auf über $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($> T_C = 386^{\circ}\text{C}$) erhitzt und danach unterschiedlich abgekühlt. Um eine vollständige Ordnung zu erzeugen, wird eine der Proben sehr langsam abgekühlt. Für Unordnung wird eine Probe in Wasser abgeschreckt. Die teilweise Ordnung wird durch ca. zweistündiges halten bei $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit anschließendem abkühlen erreicht. Von jeder dieser Proben wird nun ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen, sowie der elektrische Widerstand mittels der Vierpunktmethode bestimmt. Daraus lassen sich dann die Ordnungsparameter der Proben bestimmen.

penis

4.1 resistives Verfahren

5 Diskussion

- Wie lassen sich die beobachteten Reflexe leicht indizieren?

- In dem man die verschiedenen Reflexe den Gitterebenen (hkl) zuordnet erhält man mit dem Gitterebenenabstand $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ für kubische Gitter die Netzebenenabstände. Daraus folgt mit $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})$ der Streuwinkel θ , sodass bei bekannter Wellenlänge jedem Winkel/Abstand paar ein millerscher Indize zugeordnet werden kann.

- Auslöschungsregeln für Cu_3Au

•

$$F = \sum_{j=1}^n f_j e^{ir_j \vec{G}}$$

$$r_0 = (0, 0, 0), r_1 = a(1/2, 1/2, 0), r_2 = a(1/2, 0, 1/2), r_3 = a(0, 1/2, 1/2)$$

$$F = c(1 + e^{\pi ia(h+k)} + e^{\pi ia(h+l)} + e^{\pi ia(k+l)})$$

$$\Rightarrow F \neq 0 \text{ für } (h,k,l) \text{ alle gerade/ungerade}$$

- Absorbtionseffekte sind abhängig von der Probengeometrie weil:

•

$$I = I_0 \exp(-\mu d)$$

$$\mu = n\sigma$$

σ = Wirkungsquerschnitt, n = Atome pro Kubikmeter, d = Probendicke

- Wieso nur benachtbarte Reflexe vergleichen?

- Da A_T Winkelabhängig ist, kann man NUR für benachtbarte Reflexe annehmen das A_T identisch ist, und damit vernachlässigbar.

- Widerstand von Kupfer

26

BRIEF REPORTS

7013

TABLE I. Electrical resistivity parameters for copper, platinum, and vanadium.

	Vanadium	Platinum	Copper
$\rho_{273.15}(\text{n}\Omega\text{m})$	193.6	95.9	15.5
$\rho_0(\text{p}\Omega\text{ m})$	505 \pm 20	13.6 \pm 3	7.6 \pm 0.3
$\rho_{sd}\left(\frac{\text{f}\Omega\text{ m}}{\text{K}^3}\right)$	30.9 \pm 1.7	17.0 \pm 3	...
$\rho_{ss}\left(\frac{\text{a}\Omega\text{ m}}{\text{K}^5}\right)$	13.7 \pm 0.7	68.2 \pm 5	2.38 \pm 0.1
Θ_D (K)	367 \pm 4	215 \pm 5	338 \pm 3
$(\chi^2)^{1/2}$	1.2%	2.5%	1.2%

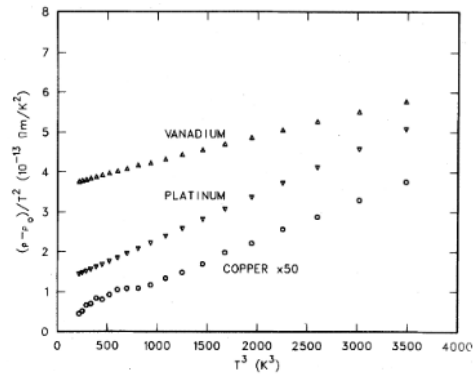


FIG. 1. $(\rho - \rho_0)/T^2$ vs T^3 . The vertical intercept represents the quadratic temperature dependence of resistivity.

one may use the formula

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ee} T^2 + \rho_{sd} T^3 \frac{J_3(\Theta/T)}{7.212} + \rho_{ss} T^5 \frac{J_5(\Theta/T)}{124.14} \quad (1)$$

where

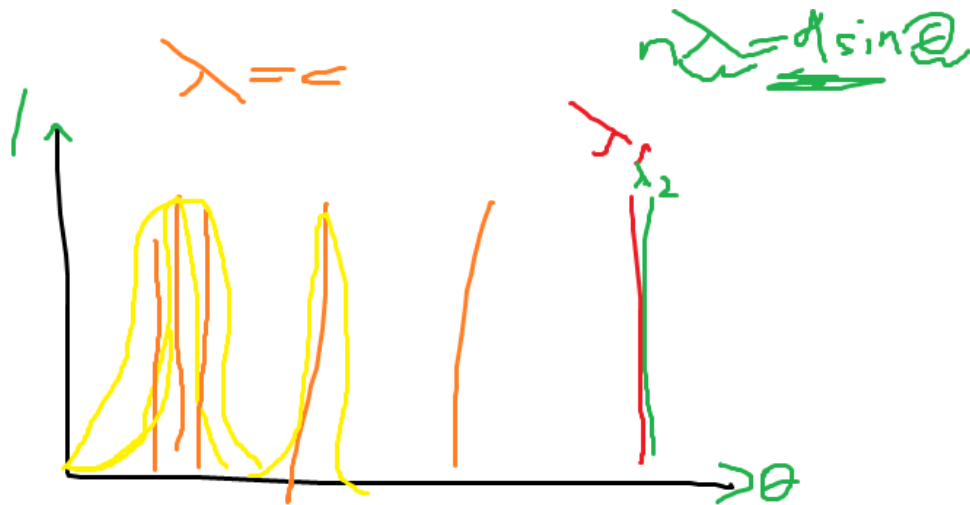
$$J_N(\Theta/T) = \int_0^{\Theta/T} \frac{x^N dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad .$$

•

-

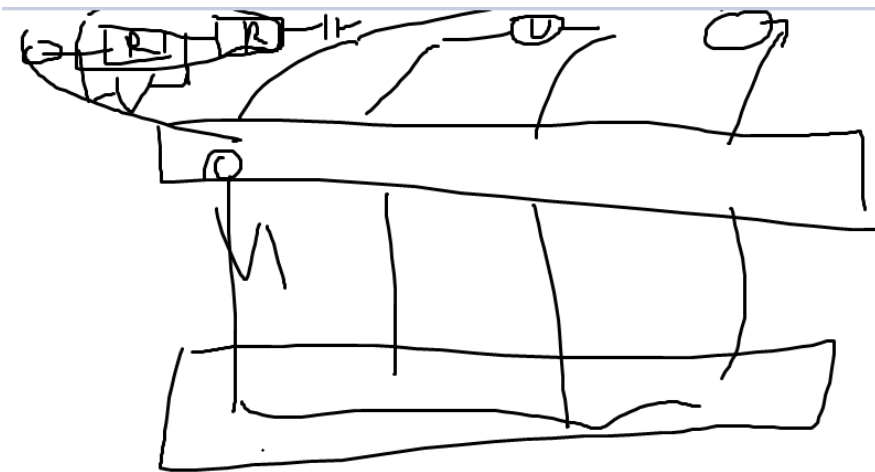
$$\rho(T) = 1 + \alpha\left(\frac{T}{\theta}\right) + cT^5$$

- Effekt des Linienspektrum auf Messung



-

- Messung der 4 Punkt methode



-

- Wieso umpolen?

-

- Abhängigkeit von der geometrie

$$R_{square} = \frac{\rho l}{wt} = \frac{\rho}{t} = \frac{4\pi V_{43}}{I_{12}} (l_{31} - l_{32} - l_{41} + l_{42})^{-1}.$$

-

- Wieso umpolen?

- Schottky diode? Maybe? Maybe rauschunterdrückung durch "hohe" Frequenzen.

- Haengt λ_{hkl} von (hkl) ab? Wenn ja wieso?