

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



PRAKTIKUM B

B 2.8

Versetzungen in Lithiumfluorid

CATHERINE TRAN
CARLO KLEEFISCH
OLIVER FILLA

Contents

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | B2.8 - Versetzungen in Lithiumfluorid | 3 |
| 2 | Einleitung | 3 |
| 2.1 | Lithiumfluorid | 3 |
| 2.2 | Doppelätzmethode | 3 |
| 3 | Theoretische Grundlagen | 4 |
| 3.1 | kürzester Burgers-Vektor in LiF | 4 |
| 3.2 | Winkel zwischen Ätzgrübchen | 4 |
| 4 | Durchführung | 6 |
| 4.1 | Vorbereitung der Proben | 6 |
| 4.2 | Polieren und Ätzen | 6 |
| 4.3 | Ätzgrübchendichten & Kleinwinkelkorngrenzen | 6 |
| 4.4 | Nadeldruckrosetten | 7 |
| 4.5 | Eingespannte Probe | 7 |
| 5 | Auswertung | 7 |
| 5.0.1 | Ätzgrübchendichte | 7 |
| 5.0.1.1 | Berechnung | 7 |
| 5.0.1.2 | Nicht-getemperte Probe | 8 |
| 5.0.1.3 | getemperte Probe | 11 |
| 5.0.1.4 | Diskussion | 14 |
| 5.0.2 | Kleinwinkelkorngrenze | 14 |
| 5.0.2.1 | erste Messung | 15 |
| 5.0.2.2 | zweite Messung | 15 |
| 5.0.2.3 | dritte Messung | 15 |
| 5.0.2.4 | Diskussion | 15 |
| 5.0.3 | Nadeldruckrosetten | 15 |
| 5.0.4 | Versetzungswanderung | 15 |
| 5.0.5 | Schubspannung | 15 |
| 6 | Literatur | 15 |

1 B2.8 - Versetzungen in Lithiumfluorid

2 Einleitung

Alle Kristalle haben Kristallbaufehler, die ihre Struktur beeinflussen. Punktuelle Kristallbaufehler sind für elektrische Eigenschaften relevant, lineare Kristallbaufehler wie Versetzungen für mechanische Eigenschaften wie Plastizität und die kritische Fließspannung. In diesem Versuch werden Versetzungen betrachtet.

In diesem Versuch werden Versetzungen an der Oberfläche von Lithiumfluorid-Kristallen mithilfe der Doppelätz-Methode sichtbar gemacht. Versetzungsbewegungen sind besonders in der Festkörper-Forschung interessant, da diese Wanderung eine plastische Verformung ist, aus der man Eigenschaften wie Plastizität und des Kristall ableiten kann.

2.1 Lithiumfluorid

Lithiumfluorid (LiF) ist ein ionischer Kristall, das bedeutet, dass der Kristall durch elektrostatische Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Ionen zusammengehalten wird. LiF hat eine sehr hohe Gitterenergie von $1034 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was an den kleinen Ionenradien des Lithiumkations und des Fluoridanions liegt.

Daher ist es gut für unseren Versuch geeignet, weil Versetzungswanderungen bei großem Druck durch eine Presse auftreten, ohne dass die Gitterstruktur großflächig zerstört wird. Stattdessen gleitet nur ein Teil der Struktur.

Die Gitterstruktur von LiF entspricht der von Natriumchlorid mit einer flächenzentriert-kubischen Gitterstruktur und einer zweiatomigen Basis. Gitterkonstante von LiF beträgt $a = 0.402 \text{ nm} \pm 1 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}$. [5]

2.2 Doppelätzmethode

Zur Messung von Versetzungsbewegungen wird in diesem Versuch die Doppelätzmethode angewandt. Sie besteht aus zwei Ätzdurchgängen, um eine erste Versetzung und anschließend eine Versetzungsbewegung verzeichnen zu können.

Versetzungen verschiedener Orientierung oder Typen behindern sich gegenseitig, die reduzierte Mobilität resultiert in einer Ansammlung von Versetzungshaufen. Diese Ansammlung staut sich an Korngrenzen auf.

Alte Versetzungsstellen sind deshalb daran zu erkennen, dass sie dichter und definierter sind. Die Bewegung wird durch die Messung des Abstandes des letzten Versetzungspunktes nach der ersten Messung und der neuen Versetzungsstellen bestimmt.

Mithilfe der Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit können die Gleitebene, das Gleitsystem und somit die Versetzungsart bestimmt werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 kürzester Burgers-Vektor in LiF

Der kürzeste Burgers-Vektor \vec{b}_{\min} in LiF ist der $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ Vektor in der $\langle 110|110 \rangle$ Richtung. Seine Länge bestimmt sich wie folgt. Hierbei ist $a = 0.402 \text{ nm}$ die Gitterkonstante von LiF. [5]

$$|\vec{b}_{\min}| = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{a^2 + a^2} \quad (3.1)$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{2} a \quad (3.2)$$

$$= \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (3.3)$$

Die Energie einer Versetzung ist proportional zum Quadrat des Burgers-Vektors. Ein Defekt mit einem längeren Burgers-Vektor benötigt daher eine viel größeren Energie, was Versetzungen mit längeren Burgers-Vektoren sehr viel unwahrscheinlicher macht.

Aufgrund der sich abwechselnden Lithium- und Fluoratom in den Richtungen $\langle 100|100 \rangle$ und $\langle 111|111 \rangle$ sind die Burgers-Vektoren in diesen Richtungen doppelt so lang, da sie immer zwischen gleichen Atomen liegen. Der Burgers-Vektor in der $\langle 100|100 \rangle$ -Richtung ist davon nicht betroffen und stellt sich dadurch als der kürzeste heraus.

3.2 Winkel zwischen Ätzgrübchen

Für den Winkel zwischen den Kristalliten θ , die in einer Korngrenze aufeinander treffen, lässt sich geometrisch folgender Zusammenhang zum Abstand d zweier Ätzgrübchen und dem Betrag b des Burgers-Vektors finden.

$$\sin(\theta) = \frac{b}{d} \quad (3.4)$$

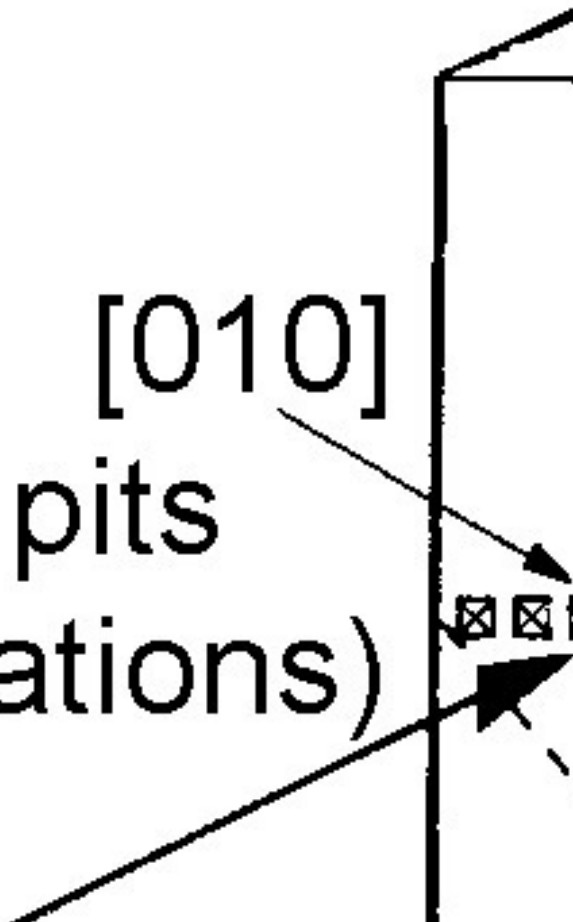
Ist die Korngrenze eine Kleinwinkelkorngrenze ($\theta < 15^\circ$), so lässt sich die Kleinwinkel-näherung für den Sinus nutzen.

$$\sin(\theta) \approx \theta \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow \theta \approx \frac{b}{d} \quad (3.6)$$

[010]

Rows of etch pits
(screw dislocations)



The diagram shows a 3D perspective of a crystal surface. A vertical line represents a crystallographic edge. Two arrows point towards this edge from the left, one above the other. The upper arrow is labeled '[010]'. To the right of the edge, there are two small squares, each containing a cross (⊗), representing screw dislocations. Below these dislocations, there are two more arrows pointing towards the edge, one solid and one dashed.

Der wahrscheinlichste Burgers-Vektor \vec{b} für LiF ist wie beschrieben der Vektor $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ mit einer Länge von $b = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

$$\theta \approx \frac{a}{\sqrt{2} \cdot d} \quad (3.7)$$

$$= \frac{0.402 \text{ nm}}{\sqrt{2}d} \quad (3.8)$$

$$\theta \approx \frac{0.284 \text{ nm}}{d} \quad (3.9)$$

4 Durchführung

4.1 Vorbereitung der Proben

Eine Probe LiF-Kristall mit äußeren Abmessungen von etwa $15 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ wird zur Verfügung gestellt. Es wurde zuvor von einem größeren Kristall durch Spalten abgetrennt und dann für 48 Stunden bei 650°C getempert und langsam abgekühlt.

Eine zweite wird zu Beginn des Versuchs von einem größeren Block abgespalten. Diese wird nicht getempert, allerdings chemisch poliert und geätzt. Das Abspalten erfolgt mit einem Beitel, der parallel zu einer Seitenfläche des großen Blocks angesetzt wird.

4.2 Polieren und Ätzen

Mit dem chemischen Poliermittel wird eine Schicht von mehreren Mikrometern abgetragen, um durch das Spalten entstandene Defekte an der Oberfläche zu verringern. Durch das Ätzen werden insbesondere Stellen mit Defekten angegriffen, dadurch entstehen sich pyramidenförmige Ätzgrübchen auf den $\{100\}$ -Flächen des Kristalls.

Das Poliermittel besteht zu 35 Vol% aus Tetrafluoroborsäure (HBF_4), zu 30 Vol% aus Salpetersäure (HNO_3) und zu 60 Vol% aus Wasser (H_2O). Das Ätzmittel ist 50 ppm Eisen(III)-Chlorid (FeCl_3) in destiliertem Wasser.

Beide Proben wurden für 19 min in das Poliermittel gegeben. Nach 13.5 min wurden sie umgedreht, sodass alle Seiten poliert wurden. Daraufhin wurden sie mit Ethanol abgespült, jeweils 6.5 min geätzt und wiederum mit Ethanol abgespült.

4.3 Ätzgrübchendichten & Kleinwinkelkorngrenzen

Daraufhin wurden die Proben daraufhin untersucht, welche Seite die wenigsten Schäden und Stufen hat. Diese Seite wurde jeweils für die folgenden Messungen verwendet.

Daraufhin wurden je Probe zwei Aufnahmen aufgenommen, auf denen Ätzgrübchen erkennbar sind. Bei der getemperten Probe wurden je eine Aufnahme bei 2000-facher und bei 1000-facher Vergrößerung gemacht, bei der ungetemperten Probe je eine Aufnahme bei 1000-facher und 500-facher Vergrößerung.

Dann wurden drei Kleinwinkelkorngrenzen auf der getemperten Probe gesucht und bei 2000-facher Vergrößerung vermessen. Hierzu wurden jeweils 4 bis 6 Ätzgrübchen abgezählt.

4.4 Nadeldruckrosetten

Auf der getemperten Probe wurden an drei möglichst defektfreien Stellen Eindrücke mit einer Nadel gemacht. Daraufhin wurde die Probe erneut für 6 min geätzt und danach mit Ethanol abgespült.

Die dabei entstandenen Rosetten wurden fotografiert. Dazu wurde zunächst eine Übersicht bei 50-facher Vergrößerung aufgenommen und dann Einzelaufnahmen bei 200- bzw. 150-fachen Vergrößerungen aufgenommen. Hierbei fiel direkt auf, dass die Rosette im Zentrum der Probe größere Ausmaße hatte, weswegen eine geringere Vergrößerung als für die anderen beiden Rosetten notwendig war, um die gesamte Rosette abzubilden.

4.5 Eingespannte Probe

Nun wurde die Probe hochkant so in eine Presse eingespannt, dass die vermessene Seite senkrecht war. Die Spannung wurde durch ein Gesamtgewicht von 1.789 kg erzeugt, das durch die obere Hälfte der Presse und ein Zusatzgewicht von 841 g erzeugt wurde.

Nach 2 min wurde die Probe herausgeholt und erneut für 6 min geätzt. Nach erneuten Abspülen mit Ethanol wurden die Rosetten erneut fotografiert. Hierbei wurde darauf geachtet, dass sowohl alte Ätzgrübchen als auch durch Wandern neu entstandene Ätzgrübchen auf den Fotos sichtbar waren. Dies lässt sich durch die Größe und Form der Ätzgrübchen unterscheiden.

Zuletzt wurde eingespannte Fläche vermessen. Dazu wurde die Probe senkrecht auf das Mikroskop gestellt, sodass die Orientierung der Probe der Orientierung beim Einspannen entsprach. Mithilfe des Mikroskops wurde die Oberfläche der Probenschmal-seite vermessen.

5 Auswertung

5.0.1 Ätzgrübchendichte

5.0.1.1 Berechnung Die Ätzgrübchendichte ist an verschiedene Stellen der jeweiligen Proben sehr unterschiedlich, da durch die Ätzgrübchendichte lokale Unebenheiten dargestellt werden.

Um die insgesamte Ätzgrübchendichte der beiden Proben abzuschätzen, wurden für jede Probe an zwei repräsentativen Stellen Ätzgrübchen aufgenommen, wobei die Ätzgrübchendichte N durch die Anzahl n der Ätzgrübchen und die Fläche F bestimmt ist. Die Ungenauigkeit ΔN der Ätzgrübchendichte ist nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung zu bestimmen.

$$N = \frac{n}{F} \quad (5.1)$$

$$\Delta N = \sqrt{\left(\frac{\Delta n}{F}\right)^2 + \left(\frac{n}{F^2} \cdot \Delta F\right)^2} \quad (5.2)$$

Der Fehler der Anzahl der Ätzgrübchendichte Δn hängt neben menschlicher Ablesefähigkeit auch von der Schärfe des jeweiligen Bildes ab. Wir schätzen ihn dennoch für alle Bilder auf 10 %, da in unserem Fall die Bilder mit höherer Unschärfe auch die kleinere Anzahl an Ätzgrübchen haben. Der Fehler der Fläche ΔF ist durch die Genauigkeit der Streckenangabe des Mikroskops gegeben und beträgt $\Delta F = (0.005 \mu\text{m})^2$.

Um die durchschnittliche Ätzgrübchendichte der Proben zu bestimmen, nehmen wir den Mittelwert der Dichten an den zwei Stellen, die Ungenauigkeit ist durch die Standardabweichung gegeben.

$$\bar{N} = \frac{N_1 + N_2}{2} \quad (5.3)$$

$$\Delta \bar{N} = \left| \frac{N_1 - N_2}{2} \right| \quad (5.4)$$

5.0.1.2 Nicht-getemperte Probe Wie in Abbildung 1?? zu sehen, sind in den inneren sechs blauen Quadraten insgesamt 5 ± 1 Ätzgrübchen zu finden, die Quadrate haben jeweils eine Seitenlänge von $200.00 \mu\text{m}$.

An der zweiten Stelle der nicht getemperten Probe (siehe Abbildung 2??) sind in den inneren sechs blauen Quadraten 16 ± 1 Ätzgrübchen zu finden, die Quadrate hier je eine Seitenlänge von $100.00 \mu\text{m}$.

Mithilfe der Gleichungen (5.1) bis (5.4) folgt die mittlere Ätzgrübchendichte \bar{N}_{nt} der nicht-getemperten Probe.

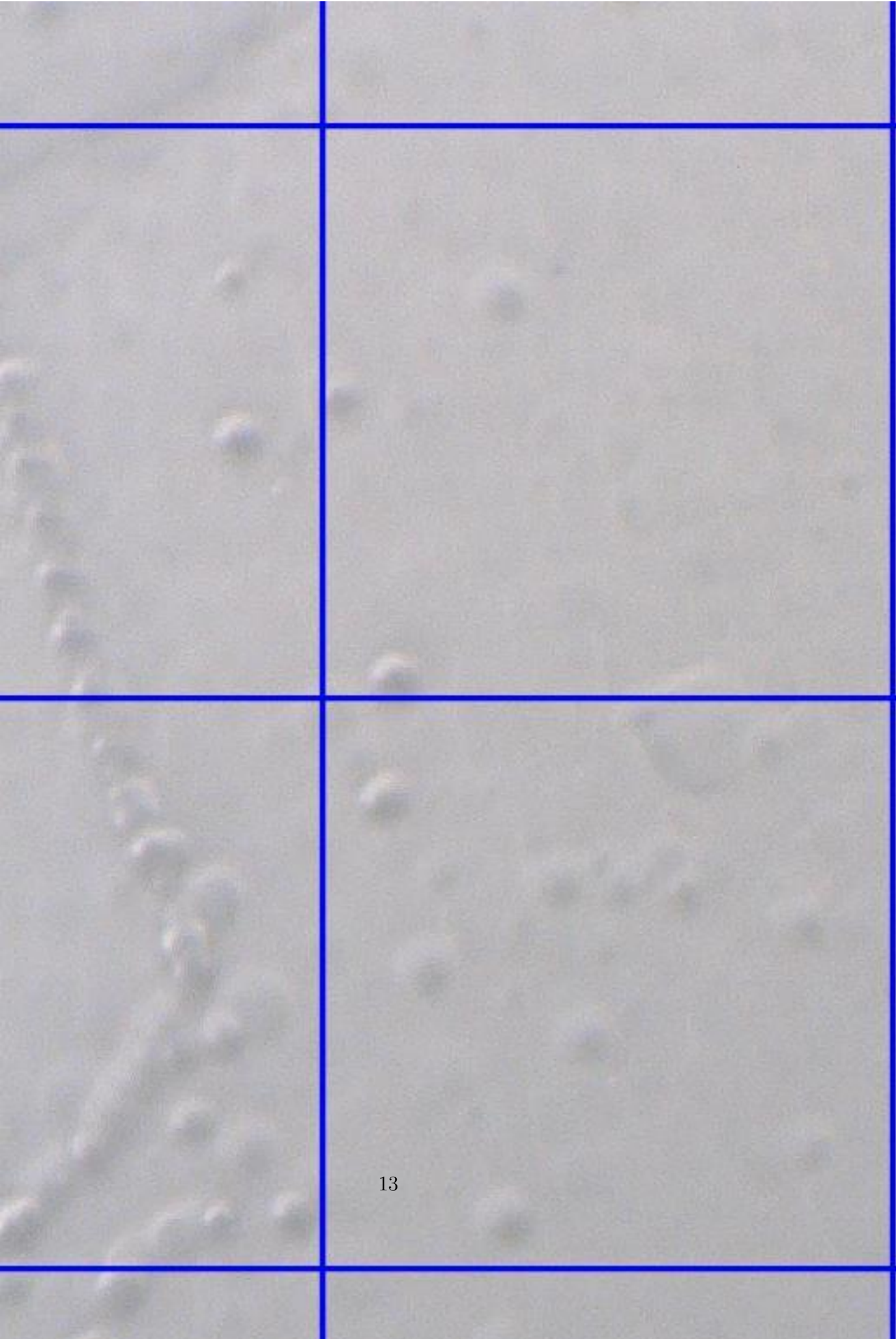
$$N_{\text{nt},1} = (2.1 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2} \quad (5.5)$$

$$N_{\text{nt},2} = (2.7 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \quad (5.6)$$

$$\bar{N}_{\text{nt}} = (1.4 \pm 1.2) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \quad (\pm 85.52 \%) \quad (5.7)$$

5.0.1.3 getemperte Probe In Abbildung 3?? sind insgesamt 50 Ätzgrübchen in den inneren acht blauen Quadraten zu entdecken. Jedes dieser Quadrate hat eine Seitenlänge von $150.00 \mu\text{m}$.

Die zweite Stelle der getemperten Probe ist in Abbildung 4?? zu sehen. Dort sind 81 ± 8 Ätzgrübchen in den inneren zwölf blauen Quadraten zu finden. Jedes der Quadrate hat eine Seitenlänge von $70.00 \mu\text{m}$.



Wieder folgt aus den Gleichungen (5.1) bis (5.4) die mittlere Ätzgrübchendichte \bar{N}_t der getemperten Probe.

$$N_{t,1} = (2.8 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \quad (5.8)$$

$$N_{t,2} = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \quad (5.9)$$

$$\bar{N}_t = (8.3 \pm 5.5) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \quad (\pm 66.44 \%) \quad (5.10)$$

5.0.1.4 Diskussion Die großen Fehler in den Mittelwerten der Ätzgrübchendichten folgen daraus, dass wir nur zwei typische Stellen pro Probe verwenden um die durchschnittliche Ätzgrübchendichte der gesamten Probe zu bestimmen. Die Ergebnisse sind trotzdem gut interpretierbar.

Eigentlich würden wir erwarten, dass die Ätzgrübchendichte und damit die Versetzungsdichte der getemperten Probe niedriger ist als die der nicht getemperten Probe, da sich die Versetzungen in der Probe beim Temperungsprozess auslöschen. [1]

Hier erhalten wir aber das Gegenteil. Die Ätzgrübchendichte der getemperten Probe ist mit ca. $\bar{N}_t = (8.3 \pm 5.5) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ selbst innerhalb der Fehlergrenzen größer als die Ätzgrübchendichte der nicht getemperten Probe $\bar{N}_{nt} = (1.4 \pm 1.2) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Dies kann mehrere Ursachen haben. Die erste Möglichkeit ist, dass unsere ausgesuchten repräsentativen Stellen doch nicht so repräsentativ sind wie wir dachten. Wir hätten z.B. aus Versehen eine oder beide Stellen der getemperten Probe innerhalb einer stark beschädigten Zone wählen können.

Dies führt direkt zur zweiten Möglichkeit. Es kann sein, dass die getemperte Probe nach dem Tempern beschädigt wurde und so neue Versetzungen hinzukamen.

In beiden Fällen ist das gemessene Ergebnis nicht undenkbar, wenn auch unerwartet. Der Effekt des Temperns auf die Ätzgrübchendichte der Probe konnte somit zwar nicht beobachtet werden. Dennoch konnte ein Gefühl für die Menge an Versetzungen in LiF entwickelt werden.

5.0.2 Kleinwinkelkorngrenze

Es wurden drei Bilder von Kleinwinkelkorngrenzen aufgenommen. Nun werden die Winkel θ zwischen den Kristalliten an diesen Kleinwinkelkorngrenzen bestimmen. Dieser durch Gleichung (3.9) gegeben, wobei d den Abstand zweier Ätzgrübchen beschreibt.

Die Ungenauigkeit der Gitterkonstante $\Delta a = 1 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}$ [5] und die des Mikroskops $\Delta d_m = 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ ergeben mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung die Ungenauigkeit des Winkels $\Delta\theta$. Wird der Abstand d_n von n Grübchen gemessen, so sinkt die Ungenauigkeit Δd des Abstandes zweier Grübchen.

$$\Delta d = \frac{\Delta d_m}{n} \quad (5.11)$$

$$\Delta\theta = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\sqrt{2} \cdot d}\right)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{2} \cdot d^2} \cdot \Delta d\right)^2} \quad (5.12)$$

5.0.2.1 erste Messung In Abbildung 5?? ist die erste Kleinwinkelkorngrenze zu sehen. In rot ist der Abstand $18.28\text{ }\mu\text{m}$ für 5 Ätzgrübchen eingetragen.

Aus (3.9) und (5.12) folgt der erste Abstand d_1 , woraus der Winkel θ_1 bestimmt wird.

$$d_1 = (3.656 \pm 0.002)\text{ }\mu\text{m} \quad (5.13)$$

$$\theta_1 = (7.775 \pm 0.005) \cdot 10^{-5}\text{ rad} \quad (5.14)$$

$$= (4.455 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}\text{ }^\circ \quad (5.15)$$

5.0.2.2 zweite Messung Die zweite von uns aufgenommene Kleinwinkelkorngrenze ist in Abbildung 6 zu sehen. Hier ist wieder der Abstand von 5 Ätzgrübchen mit $14.53\text{ }\mu\text{m}$ eingetragen.

Der Abstand zweier Ätzgrübchen d_2 sowie der Winkel θ_2 werden analog bestimmt.

$$d_2 = (2.096 \pm 0.002) \cdot 10^{-3}\text{ }\mu\text{m} \quad (5.16)$$

$$\theta_2 = (9.782 \pm 0.008) \cdot 10^{-5}\text{ rad} \quad (5.17)$$

$$= (5.605 \pm 0.005) \cdot 10^{-3}\text{ }^\circ \quad (5.18)$$

5.0.2.3 dritte Messung An der letzten untersuchten Stelle ist der Abstand für 3 Ätzgrübchen von $16.76\text{ }\mu\text{m}$ zu sehen, siehe Abb. 7.

Erneut werden der Abstand zweier Ätzgrübchen d_2 sowie der Winkel θ_2 analog bestimmt.

$$d_3 = (5.587 \pm 0.003)\text{ }\mu\text{m} \quad (5.19)$$

$$\theta_3 = (5.088 \pm 0.003)\text{ rad} \quad (5.20)$$

$$= (2.915 \pm 0.002) \cdot 10^{-3}\text{ }^\circ \quad (5.21)$$

$$(5.22)$$

5.0.2.4 Diskussion Alle drei ermittelten Kleinwinkelkorngrenzen auf der getemperten Probe hatten einen Winkel im Bereich von einigen Milligrad. Damit fallen sie alle deutlich in den Bereich einer Kleinwinkelkorngrenze, wodurch die hier getätigte Kleinwinkelannahme gerechtfertigt ist.

5.0.3 Nadeldruckrosetten

5.0.4 Versetzungswanderung

5.0.5 Schubspannung

6 Literatur

1. Dislocations in Lithiumfluoride, C. Newey und R. Davidge, editiert von A. Bailey, Online verfügbar unter https://ph2.uni-koeln.de/fileadmin/Lehre/PraktikumB/Dislocations_in_Lithium_Fluoride.pdf, 1965

2. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, München: Oldenbourg Verlag, 2005
3. S. Hunklinger, Festkörperphysik, München: Oldenbourg Verlag, 2011
4. R. Gross und A. Marx, Festkörperphysik, München: Oldenbourg Verlag, 2012
5. Universität zu Köln, “Anleitung zum Versuch 2.8 Versetzungen in LiF”, Online verfügbar unter https://ph2.uni-koeln.de/fileadmin/Lehre/PraktikumB/B28-LiF_tutorial_de.pdf, Juni 2013