

---

# ÜBERSTRUKTUR IN $\text{Cu}_3\text{Au}$

---

Physikalisches Praktikum B  
am  
2. physikalischen Institut

09.02.2016



## Studenten

Ramin Karbalaie  
Yushi Nishida  
Pavlo Ignatiev

## Betreuer

Simon Holbein

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Aufbau verschiedener Legierungen . . . . .	2
2.1.1	CuZn . . . . .	2
2.1.2	CuAu . . . . .	2
2.1.3	Cu <sub>3</sub> Au . . . . .	2
2.2	Ordnungsparameter und Phasenübergang . . . . .	2
2.3	Reziprokes Gitter . . . . .	3
2.4	Entstehung von Röntgenstrahlung . . . . .	3
2.4.1	Bremsstrahlung . . . . .	3
2.4.2	Charakteristische Röntgenstrahlung . . . . .	4
2.5	Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktion . . . . .	4
2.6	Vierpunktmethode . . . . .	6
2.7	Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>10</b>
3.1	Röntgenographische Methode . . . . .	10
3.1.1	Probe 1 . . . . .	11
3.1.2	Probe 2 . . . . .	12
3.1.3	Probe 3 . . . . .	13
3.1.4	Probe 2 . . . . .	14
3.1.5	Probe 3 . . . . .	15
3.2	Das resistive Verfahren . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>18</b>

# 1 Einleitung

In diesem Versuch haben wir Überstrukturen in einer bestimmten Legierung,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , beobachtet und analysiert. Überstrukturen zeichnen sich dadurch aus, dass verschiedene Atomsorten nur bestimmte Typen von Untergitterplätzen besetzen und treten unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur  $T_C$  auf. Die Verteilung der Atome oberhalb von  $T_C$  erscheint eher regellos. Wir haben drei Proben auf zwei verschiedene Arten untersucht. Zunächst mittels des resistiven Verfahrens und im Anschluss über die röntgenographische Methode. Zum genauen Verständnis haben wir zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen zusammengefasst, bevor wir unsere Ergebnisse darstellen, analysieren und zum Schluss diskutieren.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Aufbau verschiedener Legierungen

#### 2.1.1 CuZn

Je nach stöchiometrischer Zusammensetzung kristallisiert CuZn in einem bcc-Gitter, oder auch sc-Gitter. Die Atome sind im ungeordneten Fall statistisch verteilt, im geordneten bilden andere Atomsorten Eck- und zentrierte Atome, wodurch ein sc-Gitter vorliegt.

#### 2.1.2 CuAu

Kupfer und Gold in gleichen Anteilen ( $\text{CuAu}$ ) bilden im ungeordneten Fall eine fcc-Gitterstruktur aus. In geordneter Struktur wechseln sich beide Atomsorten in aufeinanderfolgenden Schichten ab, jedoch ohne fcc-Struktur. Dadurch entsteht eine Verzerrung entlang der (001)-Achse, sodass man  $\frac{c}{a} = 0.93$  beobachten kann.

#### 2.1.3 $\text{Cu}_3\text{Au}$

In  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , die Legierung die wir im Folgenden weiter untersuchen, besteht im ungeordneten Fall die Wahrscheinlichkeit (wie der Zusammensetzung zu entnehmen ist) ein Kupferatom an einem Gitterplatz vorzufinden  $\frac{3}{4}$ , ein Goldatom  $\frac{1}{4}$ , und zwar in einem fcc-Gitter. Im geordneten Fall liegt ein sc-Gitter mit dreiatomiger Basis vor.

### 2.2 Ordnungsparameter und Phasenübergang

Erreicht man bei Erhitzen der Legierung eine bestimmte Temperatur (bei  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ungefähr  $385^\circ\text{C}$ ) löst sich die Ordnung auf und die Atome können ihre Gitterplätze tauschen. Schreckt man die Probe ab, so haben die Atome keine Zeit zur Ordnung zurückzukehren. Bei langsamer Abkühlung dagegen, kann die Probe ihr Gleichgewicht erreichen, so dass die Ordnung zunimmt.

Bei 0 K ist die maximal mögliche Ordnung erreicht.

Der Ordnungsparameter beschreibt den Ordnungsgrad und ist abhängig von den Wahrscheinlichkeiten  $p_A, p_B$ , die angeben wie wahrscheinlich es ist, die jeweilige Atomsorte A oder B am Gitterplatz vorzufinden. Mit der Konzentration  $c_A, c_B$  folgt daraus der Ordnungsparameter zu

$$s = \frac{p_A - c_A}{1 - c_A} = \frac{p_B - c_B}{1 - c_B}$$

Im ungeordneten Fall ist  $p_{A/B} = c_{A/B}$  so, dass  $s = 0$  wird. Dagegen liegt im geordneten Fall  $p_{A/B} = 1$ , da Ordnung besagt, dass wir sagen können wo sich die Atome innerhalb eines Gitters befinden. Aus der Thermodynamik folgt, dass  $s$  bei den jeweiligen Temperaturen die freie Energie  $F = E - TS$  minimiert und dort somit das Gleichgewicht definiert.

## 2.3 Reziprokes Gitter

Die Basisvektoren des reziproken Gitter sind definiert als:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_E} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_E} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_E} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

Mit  $\vec{a}$ , den primitiven Basisvektoren des ursprünglichen Bravais-Gitters und  $V_E$  dem Volumen einer Elementarzelle. Das reziproke Gitter eines sc-Gitters ist wieder ein sc-Gitter, das eines fcc-Gitters ist ein bcc-Gitter und das reziproke Gitter eines bcc ist ein fcc-Gitter.

Aus der Laue-Bedingung

$$\vec{k} - \vec{k}' = \Delta\vec{k} = \vec{Q}$$

folgt, dass Reflexe nur dann konstruktiv interferieren, wenn die Differenz aus einfallender und ausfallendem Wellenvektor einem reziproken Gittervektor entspricht.

## 2.4 Entstehung von Röntgenstrahlung

Als Röntgenstrahlung bezeichnen wir elektromagnetische Wellen mit Energien zwischen 5 und einigen hundert keV, welche den Wellenlängen im Bereich 1 – 250 pm bzw. den Frequenzen im Bereich von 0,25 – 60 EHz entsprechen. Im elektromagnetischen Spektrum liegen Röntgenstrahlen zwischen dem ultravioletten Licht und der  $\gamma$ -Strahlung.

Zwei grundsätzliche Arten der Röntgenstrahlung sind Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung eines Atoms.

### 2.4.1 Bremsstrahlung

Bremsstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, welche durch beschleunigte Ladungsträger emittiert wird und sich durch ein kontinuierliches Spektrum auszeichnet. Die Bremss-

trahlung lässt sich z. B. in einer Röntgenröhre erzeugen, indem eine Glühwendel Elektronen emittiert und diese dann durch eine Spannung beschleunigt werden. Beschleunigte Elektronen werden an einer Anode (z. B. Wolfram) abgebremst und emittieren dabei Energie in Form von Strahlung. Die emittierte Strahlung kann maximal die gesamte kinetische Energie des Elektrons mitnehmen. Wie können somit die kurzwellige Grenze des Spektrums für die angelegte Spannung  $U$  bestimmen:

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} \quad (1)$$

#### 2.4.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Dabei handelt es sich um die *charakteristische Röntgenstrahlung*, welche beim Übergang zwischen Elektronenhüllen emittiert wird. Dieser Strahlungsart entsprechen scharfe Linien im Spektrum, welche einzelne Übergänge zwischen atomaren Energieniveaus charakterisieren. Um diese Strahlung zu erzeugen, wird zunächst ein Elektron an einem Atom gestreut. Das Elektron muss ausreichend Energie besitzen, um ein Elektron der üblicherweise inneren Schale des Atoms herauszuschlagen, mindestens soll jedoch die Energie ausreichen, um das Schalen-Elektron in eine höherenergetische Schale zu befördern. Verlässt ein atomares Elektron seine Schale (z. B. K – Schale), so wird die entstehende Lücke durch ein Elektron aus einer höherenergetischen Schale (z. B. L – Schale) gefüllt. Die Differenz zwischen den Schalenenergien beträgt typischerweise 1 – 100 keV und wird als Röntgenstrahlung emittiert. Da die atomaren Energieniveaus diskret sind, sind auch die emittierten Energien diskret, was wir im Spektrum als scharfe Peaks beobachten.

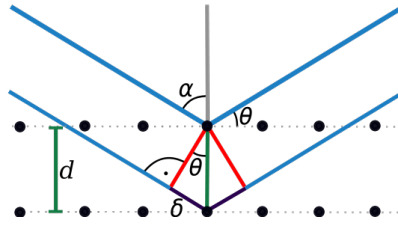
### 2.5 Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktion

Geordnete Strukturen lassen sich mittels der Beugung von Röntgenstrahlen an ihrem Gitter auflösen. Die Wellenlänge der einfallenden Strahlung muss von der Größenordnung des atomaren Abstandes sein, damit die Beugung auftritt. Röntgenstrahlen eignen sich dafür besonders gut, weil ihre Wellenlänge gerade dem Atomabstand von der Größenordnung 1 Å entspricht.

Die einfallende Strahlung wird an der Elektronenhülle der Gitteratome gebeugt, die gebeugten Wellen können miteinander interferieren und man beobachtet ein materialspezifisches Interferenzbild. Beugung an verschiedenen Gitterebenen im Abstand  $d$  zeichnet sich durch einen Gangunterschied  $\Delta s = 2d \cdot \sin(\Theta)$  aus. Für eine konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge sein:  $\Delta s = n \cdot \lambda$ . Somit erhalten wir die *Bragg-Bedingung* für Beugung an den Netzebenen eines Kristalls:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (2)$$

Hier bezeichnet  $\Theta$  den Einfallswinkel der Strahlung relativ zu einer Netzebene, wie aus der Abb. 2 ersichtlich: Für jede Netzebenenschar ist ein Beugungswinkel charakteristisch. Ist die



**Abb. 1:** Beugung an Gitterebenen eines Festkörpers (Quelle: [Wiki](#))

Wellenlänge der Röntgenstrahlung bekannt, so lässt sich aus der Bragg-Gleichung der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  bestimmen.

Alternativ lässt sich die Beugung am Kristall durch ein Laue-Modell beschreiben: Eine konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlung wird demnach erreicht, wenn die Differenz der Wellenvektoren der einfallenden und der gebeugten Strahlung gerade einem reziproken Gittervektor entspricht:

$$G = k' - k \quad (3)$$

Für ein sc-Gitter können wir den Zusammenhang zwischen dem Gitterabstand  $d$  und der Gitterkonstante  $a$  wie folgt formulieren:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

Einsetzen dieser Relation in (2) ergibt

$$\frac{\sin^2(\Theta)}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} \quad (5)$$

Hierbei haben wir den Faktor  $n^2$  in die Millerschen Indizes aufgenommen. An diesem Zusammenhang sehen wir, dass der Beugungswinkel von der Größe und der Form der Bravais-Einheitszelle abhängt. Um die Struktur des Kristalls zu untersuchen, können wir nun den Streuwinkel oder die Wellenlänge variieren. Es existieren verschiedene Methoden der Kristallographie; *Debye-Scherrer-Methode* ist eine von ihnen und wird in diesem Versuch verwendet.

### Debye-Scherrer-Methode

Diese Methode ist eine Pulvermethode, d. h. der zu untersuchende Körper liegt nicht als Einkristall, sondern als polykristallines Pulver vor. Hier wird der Beugungswinkel variiert und die Wellenlänge der Röntgenstrahlung fest eingestellt. Da die Probe als Pulver vorliegt, ist für ein Experiment eine deutlich größere Menge des Materials nötig, als bei einkristalliner Streuung. Dabei wird ausgenutzt, dass verschiedene Gitterebenen zu einem Reflex beitragen und somit eine ausreichend große Intensität der Reflexe gemessen wird. Dies ist ein Vorteil gegenüber der Bragg-Methode, mit welcher bestimmte Netzebenen eines Einkristalls durch Drehung unter-

sucht werden können. Die witzigen Kristalle des Pulvers lassen es dagegen zu, praktisch *alle* möglichen Netzebenen abzutasten. Außerdem ist diese Methode gegenüber der Methode von Laue vorteilhaft, weil weiße Röntgenstrahlung nicht monochromatisch ist und die Auswertung der Ergebnisse schwer ausfallen würde.

Um die Wahrscheinlichkeit eines Bragg-Reflexes zu erhöhen, wird das Kristallpulver bei der Debye-Scherrer-Methode zusätzlich in zylindrische Form gebracht und während der Bestrahlung gedreht. Damit das Spektrum eindeutig zu interpretieren ist, wird die Röntgen-Strahlung möglichst monochromatisch gehalten.

Die einfallende Strahlung wird durch das Pulver in alle Raumrichtungen gestreut. Ein Proportionalzählrohr fährt alle Streuwinkel  $2\Theta$  ab (vgl. Abb. 2) und nimmt dadurch die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen auf.

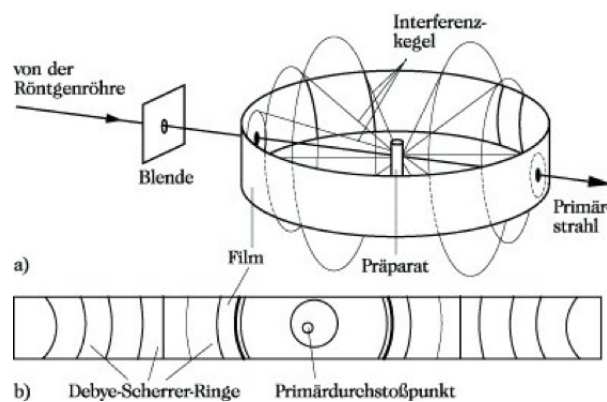


Abb. 2: Debye-Scherrer-Verfahren (Quelle: [Spektrum](#))

## 2.6 Vierpunktmethode

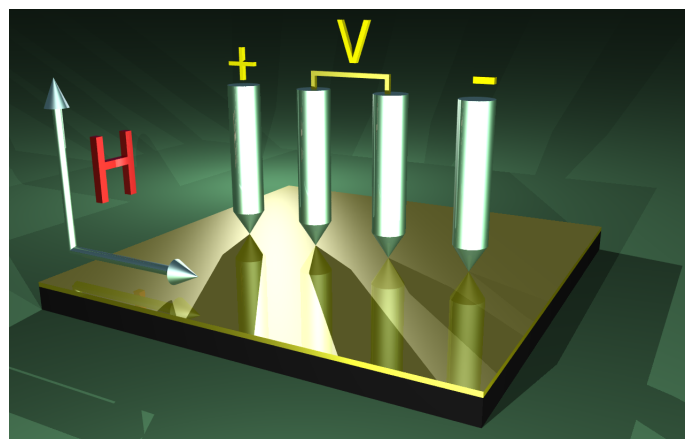


Abb. 3: Darstellung der Vierpunktmethode (Quelle: [Wikipedia](#))

Die Vierpunktmethode ist für den Aufgabenteil zum resistiven Verfahren essentiell. Mit dieser Methode können wir den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bestim-

men. Hierbei werden vier Elektroden mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht, wobei wir zunächst diese Elektroden mit der Probe verlöten mussten. Durch die beiden äußeren Elektroden floß ein bekannter Strom, sodass das dadurch entstehende Potential durch die beiden inneren Elektroden abgegriffen werden konnte. Der spezifische Widerstand ergibt sich rechnerisch zu:

$$\rho = \frac{F \cdot R}{l}$$

mit der Fläche  $F$ , dem Widerstand  $R$  nahe des absoluten Null, und der Länge  $l$  der Probe.

## 2.7 Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung

Wir haben festgestellt, dass der Beugungswinkel nur von der Größe und der Form der Einheitszelle abhängt. Der Ordnungsgrad  $s$  der Probe hat aber immer noch Einfluss auf die Intensität der gebeugten Strahlung. Durch Messung der Intensitäten lässt sich umgekehrt der Ordnungsgrad der Probe bestimmen. Aufgrund des unterschiedlichen Streuvermögens von Atomen einer Legierung, wie CuAu, lassen sich auch die sog. Fundamentalstruktur und die Überstruktur unterscheiden.

Die Intensität setzt sich aus verschiedenen winkelabhängigen Faktoren zusammen:

$$I_{hkl} \propto |F|^2 p L_P A_T \quad (6)$$

### Atomformfaktor

Für die Streuwinkel war es irrelevant, ob die Ausdehnung der Streuzentren von der eines geometrischen Punktes abweicht. Die Ausdehnung eines Atoms ist jedoch gegenüber der Strahlungswellenlänge nicht zu vernachlässigen - Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt nicht an Kernen, sondern an Elektronenhüllen. Dies führt zu einer Phasenverschiebung gegenüber den tatsächlichen Gitterplätzen, sodass die Intensitäten kleiner erscheinen, als es bei einem punktar-tigen Streuzentrum möglich wäre. Für jede Atomsorte kann man ein Maß für die Verkleinerung der Intensität als Atomformfaktor ausdrücken:

$$f_i = \frac{\text{Amplitude der am } i\text{-ten Atom gebeugten Welle}}{\text{Amplitude der einfallenden Welle}} \quad (7)$$

### Strukturfaktor

Die obige Bragg-Bedingung soll korrigiert werden, wenn statt eines monoatomaren Gitters ein Gitter mit mehratomiger Basis vorliegt: Die Basisatome stellen weitere Streuzentren der Strahlung dar. Streuung an verschiedenen Basisatome resultiert in verschiedenen Phasenverschiebungen bzgl. der einfallenden Strahlung. Wir wollen nun einen Ausdruck für den Strukturfaktor in



Abhängigkeit von Millerschen Indizes ableiten.

Betrachten wir eine Basis aus  $n$  Atomen mit Atomformfaktoren  $f_j$ . Lassen wir das erste Atom mit dem Formfaktor  $f_1$  genau auf dem Bravaisgitterpunkt sitzen, so setzt sich der Formfaktor der Basis aus folgenden Termen zusammen:

$$F_{hkl} = f_1 + \sum_{j=2}^n f_j \cdot e^{i\phi_j} \quad (8)$$

$\phi_j$  bedeutet hier die Phasenverschiebung der gebeugten Welle am  $j$ -ten Atom gegenüber dem Ursprung. Die Phasenverschiebung ist mit dem Gangunterschied über die Relation  $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s$  verbunden. Setzen wir hier den Ausdruck für den Gangunterschied und benutzen wir die Bragg-Gleichung unter der Annahme der 1. Beugungsordnung ( $n = 1$ ), so ergibt sich für eine Phasenverschiebung zwischen Nachbargitterpunkten

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{2\pi}{\lambda} 2d \cdot \sin(\Theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{n\lambda}{2} = 2\pi \quad (9)$$

Wir wollen nun die Phasenverschiebungen der Basisatome mit ihren Koordinaten innerhalb des Gitters verbinden. Diese Koordinaten sind mit den Gitterkonstanten über  $x'_j = x_j \cdot a, y'_j = y_j \cdot b, z'_j = z_j \cdot c$  verknüpft. Dabei sind  $x_j$  usw. Koordinaten der Basisatome in Einheiten der Gitterkonstanten. Nun berücksichtigen wir Folgendes: Eine Ebenenschar mit Millerschen Indizes  $hkl$  teilt  $a$  in  $h$ ,  $b$  in  $k$  und  $c$  in  $l$  gleiche Abschnitte ein. Wir bekommen dementsprechend

$$\frac{\phi_j(x)}{2\pi} = \frac{x_j \cdot a}{\frac{a}{h}} \Rightarrow \phi_j(x) = 2\pi \cdot h \cdot x_j \quad (10)$$

Das gleiche gilt für  $\phi_j(y)$  und  $\phi_j(z)$ , sodass der Strukturfaktor schließlich lautet

$$F_{hkl} = f_1 + \sum_{j=2}^n f_j \cdot e^{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (11)$$

Dieser Faktor ist komplex und geht in die Amplitude der gebeugten Welle ein, sodass die Intensität den Faktor  $|F_{hkl}|^2$  beinhaltet.

## Flächenhäufigkeitsfaktor

Mit diesem Faktor können wir bzgl. der Bragg-Reflexion gleichwertige Ebenen berücksichtigen. Z. B. gibt es in einem sc-Gitter 6 geometrisch verschiedene 100-Ebenen, jeweils 2 davon sind jedoch parallel und gehören also zu einer Ebenenschar. Somit gibt es insgesamt nur  $p = 3$  100-Ebenenscharen, welche bzgl. der Bragg-Reflexion äquivalent sind, weshalb die 100-Reflexe eine Verdreifachung in ihrer Intensität aufweisen.  $p$  ist dementsprechend ein Flächenhäufigkeitsfaktor.

## Lorentz-Polarisationsfaktor

Die einfallende Röntgenstrahlung ist transversal polarisiert, daher emittieren die angeregten Elektronen schwächer in die Richtung senkrecht zur Einfallrichtung, als in die Längsrichtung. Die Intensität der gebeugten Welle weist i. A. folgende Abhängigkeit von dem Beugungswinkel auf:

$$I \propto \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2} = p \quad (12)$$

Genau gesehen sind die Streuwinkel nicht exakt, sondern zeigen eine Aufweitung. Diese Aufweitung resultiert sich in einer Unschärfe der mit dem Detektor aufgenommenen Linien, sodass sich die ursprüngliche Intensität auf eine Fläche verteilt, welche von der Spektralbreite der einfallenden Strahlung, der Detektorauflösung, den Rotationseffekten der Anordnung abhängt ( $I \propto L = \frac{1}{2 \sin(\Theta)}$ ). Diese Effekte sowie die Polarisation werden im Lorentz-Polarisationsfaktor zusammengefasst:

$$LP = \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{4 \sin^2(\Theta) \cdot \cos(\Theta)} \quad (13)$$

## Thermische und Absorptionseffekte

Thermische Bewegung der Atome verursacht eine Schwingung um die Gitterplätze, welche zu der Linienunschärfe des aufgenommenen Spektrums beiträgt. Insbesondere bei kleinen Netzebenenabständen spielt diese Schwingung eine zunehmende Rolle.

Eine Absorption der einfallenden Strahlung im Inneren des Körpers findet immer statt, Strahlungsenergie wird dabei in Wärme umgesetzt. Die Absorption verringert die Intensität der gebeugten Strahlung mit steigendem Strahlenweg durch das Material. Die beiden Faktoren werden im Faktor  $A_T$  zusammengefasst.

## 3 Auswertung

### 3.1 Röntgenographische Methode

Messung mittels dieser Methode erfolgte durch ein Röntgendiffraktometer, als Ergebnis lagen uns die im Folgenden analysierten Diffraktogramme vor. Eine der drei Proben soll vollständig ungeordnet mit  $S \approx 0$  sein, weil sie zunächst auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt und dann in kaltem Wasser abgeschreckt wurde, sodass sich wegen des sehr schnellen Phasenübergangs keine Ordnung ausbilden konnte. Eine andere Probe soll eine vollständige Überstruktur aufweisen, hierfür wurde sie ebenfalls auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt, konnte sich jedoch sehr langsam abkühlen. Die letzte Probe soll nun teilweise geordnet sein: Sie wurde zwei Stunden lang bei Temperatur  $370^\circ\text{C}$  gehalten und dann sehr schnell abgekühlt. Die Wahl der Temperaturen resultiert aus der Temperatur  $T_C = 386^\circ\text{C}$ , welche den Übergang zwischen geordneter und ungeordneter Phase kennzeichnet. Die durch das Diffraktometer generierten Diffraktogramme beinhalten zwei Datenspalten: Die erste davon ist der doppelte Streuwinkel der einfallenden Röntgenstrahlung, die zweite ist die Zahl der registrierten Ereignisse im Szintillator, d. h. die Intensität der reflektierten Strahlung. Um eine Winkelverteilung der Intensitäten zu erhalten, plotten wir die zweite Spalte gegen die erste.

Betrachten wir noch einmal die Bragg-Bedingung mit  $M = h^2 + k^2 + l^2$ , so ergibt sich für die Gitterkonstante der untersuchten Probe, ein kubisches Gitter vorausgesetzt:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) = \frac{2a \cdot \sin(\Theta)}{\sqrt{M}} \iff a = \frac{n\lambda}{2\sin(\Theta)}\sqrt{M} \quad (14)$$

Das Diffraktogramm beinhaltet verschiedene Peaks, welche wir den Fundamentalreflexen und Überstruktureflexen zuordnen möchten. Hierfür beachten wir, dass  $\text{Cu}_3\text{Au}$  im ungeordneten Zustand ein fcc-Gitter darstellt, weil Cu- und Au-Atome ununterscheidbar sind. Die Strukturfaktorbetrachtung ergibt für diesen Zustand, dass nur Reflexe mit allen geraden oder allen ungeraden Millerschen Indizes möglich sind, während alle anderen wegen destruktiver Interferenz verschwinden. Der geordnete Zustand der Legierung lässt sich dagegen durch ein primitives Gitter beschreiben. In diesem Fall sind alle möglichen Indizes möglich, welche sich anhand von  $M$  ermitteln lassen. Beim Übergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand ändert sich die Gitterkonstante in erster Näherung nicht, wir nehmen sie als konstant an. Da die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen ebenfalls konstant bis auf die Feinstrukturaufspaltung bleibt, muss folgende Relation für zwei Reflexe gelten:

$$2\lambda \cdot a = \frac{M_1}{\sin^2_1(\Theta)} = \frac{M_2}{\sin^2_2(\Theta)} \quad (15)$$

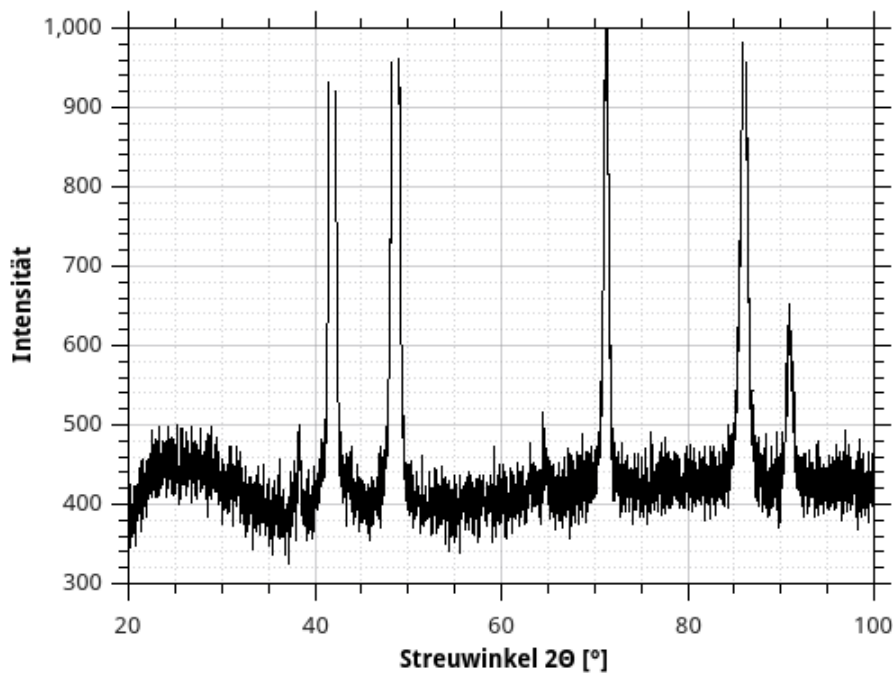
Aus dem Winkelverhältnis lässt sich das Verhältnis für  $M$  erschließen und schließlich die zu einem Peak gehörenden Millerschen Indizes. Als Röntgenquelle beim Diffraktometer dient die

Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, welche wegen der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Formen vorliegt:  $\lambda_1 = 1,5406$  Å und  $\lambda_2 = 1,5444$  Å, und zwar im Intensitätsverhältnis von 0.52. Diesen Sachverhalt möchten wir gebühren, indem wir einen gewichteten Mittelwert von zwei Wellenlängen berechnen:

$$\lambda = \frac{\lambda_1 + 0.52 \cdot \lambda_2}{1.52} = 1.5419 \text{Å} \quad (16)$$

Den Fehler für die Gitterkonstante geben wir hier als Standardabweichung des Mittelwerts an.

### 3.1.1 Probe 1



**Abb. 4:** Hier sind die Überstrukturreflexe sehr schwach ausgebildet

hkl	M	$\Theta$ [°]	a [Å]
{111}	3	41.82	3.7414
{200}	4	48.53	3.7520
{220}	8	71.19	3.7464
{311}	11	86.04	3.7478
{222}	12	91.08	3.7418
$\langle a \rangle = 3.746 \text{ Å}$			
$\Delta a = 0.004 \text{ Å}$			

**Tabelle 1:** Auswertung der Fundamentalreflexe für die 1. Probe

## 3.1.2 Probe 2

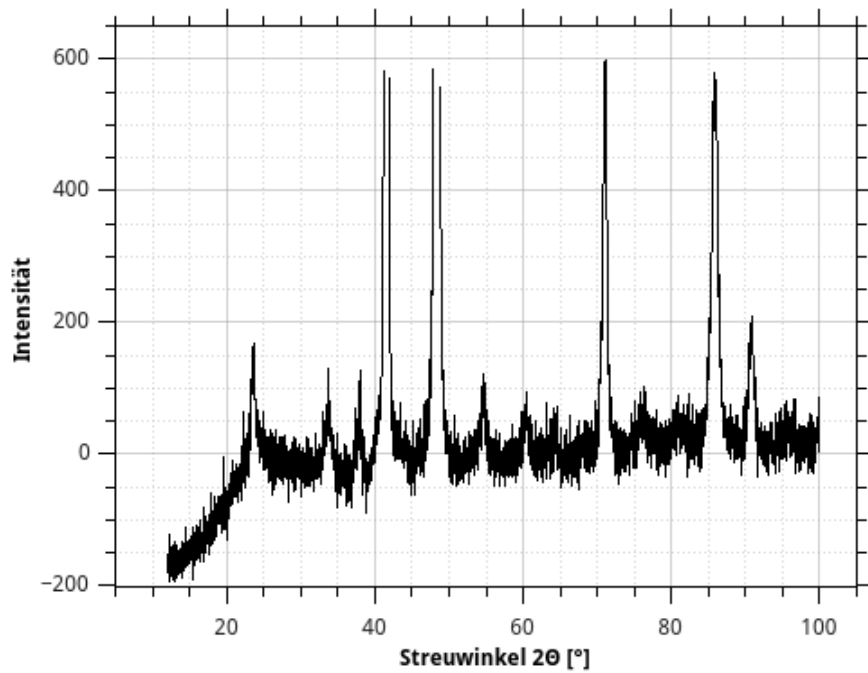
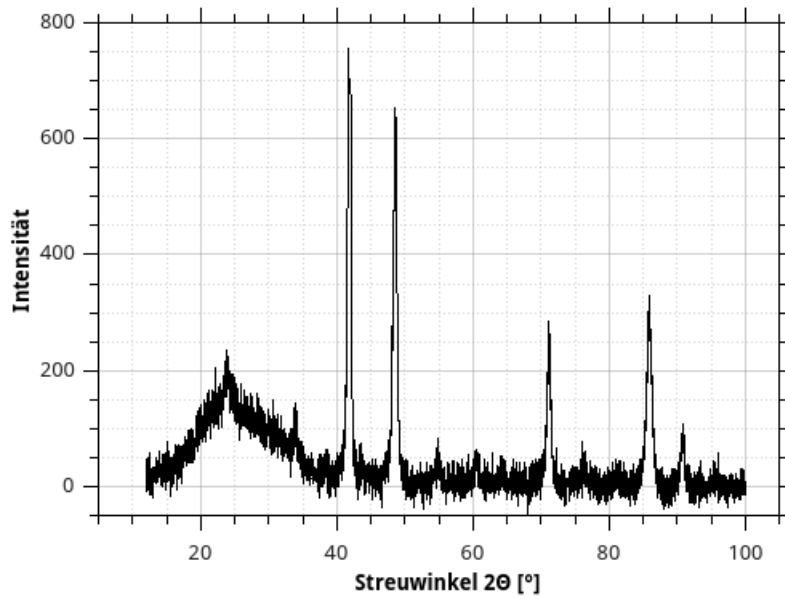


Abb. 5: Überstruktureffekte sind deutlich erkennbar

hkl	M	$\Theta$ [°]	a [Å]
{100}	1	23.67	3.7590
{110}	2	33.87	3.7430
{111}	3	41.47	3.7716
{200}	4	48.37	3.7636
{210}	5	54.65	3.7555
{211}	6	60.49	3.7491
{220}	8	71.03	3.7537
{221}	9	75.87	3.7622
{300}	9	75.87	3.7622
{310}	10	80.97	3.7550
{311}	11	85.60	3.7633
{222}	12	90.82	3.7501
{320}	13	95.86	3.7446
$\langle a \rangle = 3.756 \text{ Å}$			
$\Delta a = 0.008 \text{ Å}$			

Tabelle 2: Auswertung der 2. Probe

## 3.1.3 Probe 3



**Abb. 6:** Überstrukturreflexe sind hier schwächer als bei der 2. Probe

hkl	M	$\Theta$ [°]	a [Å]
{100}	1	23.86	3.7341
{110}	2	34.02	3.7270
{111}	3	41.81	3.7423
{200}	4	48.51	3.7534
{210}	5	54.71	3.7517
{211}	6	60.7	3.7374
{220}	8	71.29	3.7418
{221}	9	76.26	3.7458
{300}	9	76.26	3.7458
{310}	10	81.11	3.7497
{311}	11	85.84	3.7548
{222}	12	90.85	3.7492
{320}	13	96.08	3.7381
<hr/>			
$\langle a \rangle = 3.744 \text{ Å}$			
<hr/>			
$\Delta a = 0.008 \text{ Å}$			

**Tabelle 3:** Auswertung der 3. Probe

Nun soll mit Hilfe der ermittelten Gitterkonstanten und der Millerschen Indizes der Ordnungsgrad der Proben ermittelt werden. Hierzu benutzen wir die Gleichung (5) aus der Versuchsanleitung:

$$S^2 = \frac{I_{\ddot{U}}}{I^F} \left( \frac{(f_{Au} + 3f_{Cu})^F}{(f_{Au} - f_{Cu})^{\ddot{U}}} \right)^2 \frac{(pL_P)^F}{(pL_P)^{\ddot{U}}} \quad (17)$$

Zur Bestimmung der Atomformfaktoren verwenden wir die numerische Formel (9) aus der Anleitung:

$$f(s) = \sum_{i=1}^5 a_i e^{-b_i s^2} + c \quad (18)$$

Dabei bezeichnet  $s = \sin(\Theta)/\lambda$  [ $\text{\AA}^{-1}$ ] den Streuwinkel. Parameter  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c$  entnehmen wir der Tabelle 2 der Anleitung. Flächenhäufigkeitsfaktor  $p$  ist ebenfalls in der Tabelle 1 aufgeführt. Die ermittelten Ordnungsparameter  $S$  aus der Gl. (17) lassen sich in den nachfolgenden Tabellen einsehen. Die jeweiligen Überstrukturreflexe (Typ  $\ddot{U}$ ) haben wir hierfür auf die passenden Fundamentale reflexe  $\{hkl\}_{rel}^F$  bezogen. Aus den einzelnen Parametern  $S$  haben wir einen Mittelwert gebildet und seine Standardabweichung berechnet.

### 3.1.4 Probe 2

Typ	{hkl}	M	2 $\Theta$ [°]	a [ $\text{\AA}$ ]	s	$f_{cu}$	$f_{au}$	$I_{area}$	p	Lp	S	{hkl} $_{rel}^F$
$\ddot{U}$	{100}	1	23.67	3.759	0.133	25.967	72.733	112.816	6	11.166	0.753	{111}
$\ddot{U}$	{110}	2	33.87	3.743	0.189	23.946	68.177	40.788	12	5.203	0.496	{111}
F	{111}	3	41.47	3.772	0.230	22.448	64.847	632.918	8	3.330		
F	{200}	4	48.37	3.764	0.266	21.120	62.002	806.729	6	2.353		
$\ddot{U}$	{210}	5	54.65	3.755	0.298	19.957	59.585	75.449	24	1.782	0.909	{111}
$\ddot{U}$	{211}	6	60.49	3.749	0.327	18.930	57.491	53.757	24	1.417	0.884	{111}
F	{220}	8	71.03	3.754	0.377	17.243	54.082	483.813	12	1.006		
$\ddot{U}$	{221}	9	75.87	3.762	0.399	16.546	52.676	88.33	24	0.889	1.528	{111}
$\ddot{U}$	{300}	9	75.87	3.762	0.399	16.546	52.676	88.33	6	0.889	1.678	{311}
$\ddot{U}$	{310}	10	80.97	3.755	0.421	15.865	51.300	83.061	24	0.799	0.875	{311}
F	{311}	11	85.6	3.763	0.441	15.295	50.142	740.63	24	0.742		
F	{222}	12	90.82	3.750	0.462	14.704	48.936	181.852	8	0.702		
$\ddot{U}$	{320}	13	95.86	3.745	0.481	14.183	47.867	77.484	24	0.684	1.078	{220}

$$\langle S \rangle = 1,0249 \pm 0,3950$$

## 3.1.5 Probe 3

Typ	{hkl}	M	2 $\Theta$ [°]	a [Å]	s	$f_{cu}$	$f_{au}$	$I_{area}$	p	Lp	S	{hkl} $_{rel}^F$
Ü	{100}	1	23.83	3.734	0.134	25.935	72.664	331.705	6	11.010	1.333	{111}
Ü	{110}	2	34.02	3.727	0.190	23.916	68.110	147.884	12	5.154	0.972	{111}
F	{111}	3	41.81	3.742	0.231	22.382	64.702	588.907	8	3.270		
F	{200}	4	48.51	3.753	0.266	21.093	61.946	513.370	6	2.338		
Ü	{210}	5	54.71	3.752	0.298	19.946	59.563	54.637	24	1.778	0.591	{200}
Ü	{211}	6	60.7	3.737	0.328	18.894	57.418	40.062	24	1.406	0.786	{111}
F	{220}	8	71.29	3.742	0.378	17.204	54.004	208.912	12	0.999		
Ü	{221}	9	76.26	3.746	0.400	16.492	52.567	36.432	24	0.881	1.011	{111}
Ü	{300}	9	76.26	3.746	0.400	16.492	52.567	36.432	6	0.881	1.507	{200}
Ü	{310}	10	81.11	3.750	0.422	15.847	51.263	21.868	24	0.797	0.691	{311}
F	{311}	11	85.84	3.755	0.442	15.267	50.084	311.949	24	0.740		
F	{222}	12	90.85	3.749	0.462	14.701	48.929	67.760	8	0.702		
Ü	{320}	13	96.08	3.738	0.482	14.162	47.823	4.070	24	0.684	0.374	{220}

$$\langle S \rangle = 0,9081 \pm 0,3781$$

Der Vergleich beider Ordnungsparameter für 2. und 3. Probe lässt vermuten, dass die 2. Probe tatsächlich die vollständig geordnete, die 3. Probe die teilweise geordnete Probe ist. Die Standardabweichungen der beiden Mittelwerte sind zwar relativ groß ausgefallen; Werte von S stark über 1 sind nicht selten. Jedoch liegen die unteren Schranken der Ordnungsparameter bei der 2. und 3. Probe jeweils bei 0,63 bzw. 0,53, daher unsere Vermutung. Der Vergleich dieser Werte mit den Ergebnissen der Widerstandsmessung soll einen weiteren Aufschluss über diese Sachverhalte geben.

Bei der ersten Probe können wir den Ordnungsparameter nicht mit der Gl. (17) ausrechnen, weil Bezugsreflexe dafür fehlen. Jedoch gerade die Abwesenheit bzw. die sehr kleinen Intensitäten der Überstruktureffekte bei der 1. Probe lassen vermuten, dass es sich um eine vollständig ungeordnete Probe mit  $S \approx 0$  ist.

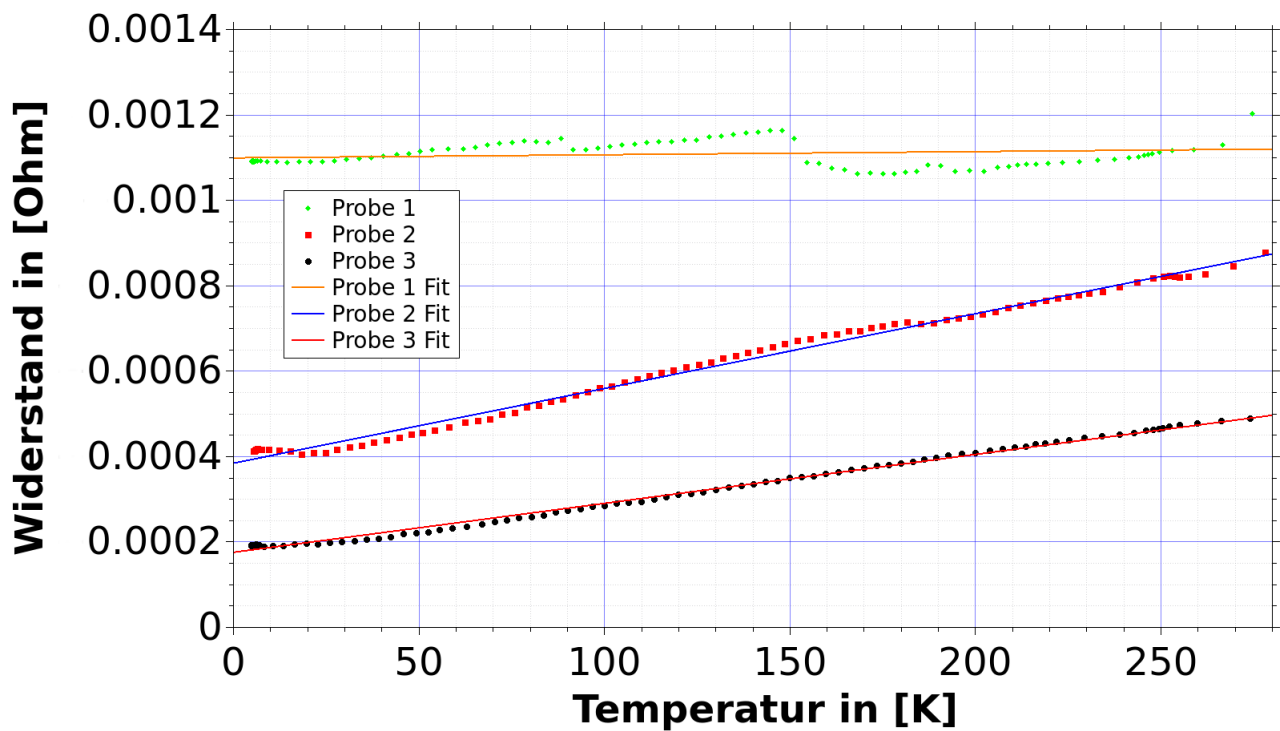
Wir fassen die ermittelten Werte noch einmal tabellarisch zusammen:

Probe	$\langle S \rangle$	$\Delta S$	$\Delta S$ [%]
2	1,0249	0,3950	38,54
3	0,9081	0,3781	41,64



### 3.2 Das resistive Verfahren

In diesem Verfahren bestimmen wir mit der 4-Punkt-Methode den Widerstand der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Dazu werden Drähte mit einer Silberleitpaste an die Probe geklebt, die gesamte Anordnung wird dann in einen Heliumbehälter langsam eingeführt. Dabei kühlt sich die Probe mit einer eingestellten Geschwindigkeit fast bis zur Null-Temperatur ab, sodass sich der temperaturunabhängige Anteil des Widerstandes aus dem Achsenabschnitt der geplotteten Daten ermitteln lässt. Hierfür werden die Daten mit geeigneten linearen Funktionen parametrisiert. Graphische Darstellung der Daten und die Fits sehen folgendermaßen aus:



Wir beobachten hier, dass die 1. Probe die kleinste Steigung und den größten y-Achsenabschnitt relativ zu den anderen Messreihen aufweist; die 2. Probe zeigt maximale Steigung, während bei der 3. Probe der y-Achsenabschnitt minimal ist. Aus dem Achsenabschnitt der Fitfunktionen lässt sich der Widerstand  $R$  der Proben bei Temperatur  $\approx 0$  K ermitteln. Der spezifische Widerstand  $\rho$  der Proben lässt sich anhand von  $R$  und den Abmessungen, der Fläche  $F$ , der jeweiligen Probe berechnen:

$$\rho = \frac{F \cdot R}{l} \quad (19)$$

$$\Delta\rho = \rho \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2} \quad (20)$$

Die Abmessungen wurden während des Versuchs mittels einer Schieblehre ermittelt:

$$b = (2.3 \pm 0.1) \text{ mm}$$

$$d = (0.3 \pm 0.1) \text{ mm}$$

$$l = (7 \pm 0.1) \text{ mm}$$

$$F = b \cdot d$$

$$F = (0.69 \pm 0.23) \text{ mm}^2$$

Der folgenden Tabelle lassen sich die Widerstandswerte entnehmen:

Probe	R [ $\Omega$ ]	$\rho \cdot 10^{-8}$ [ $\Omega \cdot m$ ]
1	$0.0010995 \pm 0.0000047$	$10.838 \pm 3.6$
2	$0.0003863 \pm 0.0000024$	$3.808 \pm 1.28$
3	$0.000177 \pm 0.0000011$	$1.745 \pm 0.59$

Folgender Zusammenhang erlaubt es nun, die Ordnungsparameter der Proben anhand von ihren spezifischen Widerständen und der Konzentration  $x$  der Überstrukturstreuzentren in der Probe ermitteln - für  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ist die Konzentration von Au-Streuzentren gerade  $x = 0,25$ :

$$\rho_{\text{ungeordnet}} - \rho_{\text{geordnet}} = A \cdot x \cdot (1 - x) \cdot S^2 \quad \Leftrightarrow \quad S = \sqrt{\frac{\rho_{\text{ungeordnet}} - \rho_{\text{geordnet}}}{A \cdot x \cdot (1 - x)}}$$

Durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung bestimmen wir auch den Fehler des Ordnungsparameters:

$$\Delta S = \sqrt{\frac{(\Delta \rho_{\text{ungeordnet}})^2 + (\Delta \rho_{\text{geordnet}})^2}{A \cdot x \cdot (1 - x)} + \frac{(\rho_{\text{ungeordnet}} - \rho_{\text{geordnet}}) \cdot (\Delta A)^2}{A^3 \cdot x \cdot (1 - x)}}$$

$A$  bezeichnet hierbei eine materialspezifische Konstante, die zunächst unbekannt ist. Bei diesem Versuch sollen wir jedoch annehmen, dass die vollständig geordnete Probe den Ordnungsgrad  $S = 1$  besitzt. Wir vermuten hier anhand von röntgenographischen Ergebnissen, dass die Probe 1 vollständig ungeordnet, die Probe 2 dagegen vollständig geordnet sei. Diese Vermutung erlaubt uns, den Parameter  $A$  abzuschätzen:

$$A = \frac{\rho_{\text{ungeordnet}} - \rho_{\text{geordnet}}}{S_{\text{geordnet}}^2 \cdot x \cdot (1 - x)}, \quad \Delta A = \frac{\sqrt{(\Delta \rho_{\text{ungeordnet}})^2 + (\Delta \rho_{\text{geordnet}})^2}}{S^2 \cdot x \cdot (1 - x)}$$

Demnach beträgt  $A$   $(3,75 \pm 2,06) \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ , und wir benutzen ihn zur Bestimmung der Ordnungsparameters der teilweise geordneten Probe:

$$S = 1,137 \pm 0,667$$

## 4 Diskussion

Durch Analyse der bereitgestellten Diffraktogrammen konnten wir bereits ohne weitere Messungen den Ordnungsgrad der Proben anhand von Intensitäten der Überstrukturefflexe vermuten. Die Zuordnung der Millerschen Indizes zu jeweiligen Maxima verlief problemlos. Die ermittelten Gitterkonstanten von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  sind in guter Übereinstimmung zu den theoretischen Werten, einzelne Werte sind konsistent untereinander. Die Gitterkonstanten änderten sich nicht mit dem Ausbau einer Überstruktur, darin sehen wir eine Bestätigung der anfänglichen Hypothese über die Distribution der Atome abhängig vom Ordnungsgrad: Eine Überstruktur setzt Cu-Atome an bestimmten Gitterplätzen voraus, ändert jedoch die atomaren Zwischenabstände nicht.

Ordnungsgrade der zweiten und der dritten Probe ließen sich durch röntgenographische Methode nur mit einer großer Standardabweichung von 38 bzw. 41 Prozent bestimmen. Für die vollständig geordnete Probe (Probe 2) liegt der theoretisch vorhergesagte Ordnungsgrad von  $S = 1$  innerhalb der Fehlergrenzen. Der Ordnungsgrad für die dritte Probe unterscheidet sich jedoch nur um ca. 10% vom letzteren Mittelwert, somit ist es ohne Einbeziehung der Diffraktogramme schwer möglich, eine teilweise geordnete Probe aus den beiden auszuwählen. Da die Überstrukturefflexe bei Probe 3 kleiner als bei Probe 2 ausfallen, vermuten wir jedoch eine vollständige Ordnung bei der Probe 2. Dass der Ordnungsgrad der dritten Probe im Mittel um 10% *kleiner* ist als derjenige der zweiten Probe, bestätigt teilweise diese Vermutung.

Trotz ausführlicher Fehlerdiskussion beim Widerstandsverfahren fiel der Ordnungsgrad der teilweise geordneten Probe sogar größer als 1 aus, wegen des sehr großen Fehlers von ca. 59% hat jedoch der Mittelwert eine kleine Aussagekraft. Ein Vergleich der beiden Verfahren auf Genauigkeit hin ist somit zunächst unmöglich. Die große Ungenauigkeit des Messergebnisses liegt vor allem an einer unvollständigen Entfernung der Drahtisolation bzw. an einer ungeschickten Verlötlung / Verklebung der Kontakte, was schließlich zu parasitären Widerständen führt.