

Betreuer: Voßloh

Fortgeschrittenen-Praktikum am
II. Physikalischen Institut

Überstruktur in Cu_3Au ¹

Oliver Flimm
Oberstraße 74
51149 Köln

Uwe Münch
Schmittgasse 92
51143 Köln

Wintersemester 94/95²

e-mail: flimm@ph-cip.uni-koeln.de
muench@ph-cip.uni-koeln.de

¹Versuch 27

²Durchführung des Versuchs: 16.1.95

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie der Überstrukturen und röntgenographischer Methoden	1
1.1	Kristallgitter	1
1.1.1	Bravaisgitter und Basis	1
1.1.2	Miller-Indices	2
1.1.3	Symmetrien und Klassifikationen	4
1.2	Aufbau von Legierungen	5
1.3	Ordnung und Unordnung	7
1.4	Debye-Scherrer-Methode	14
1.4.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung und Röntgenspektrum	14
1.4.2	Bragg- bzw. Laue-Bedingung	16
1.4.3	Korrigierende Faktoren und Linienintensitäten	19
1.5	Kristallordnung und Widerstand	23
1.5.1	Theoretische Abhängigkeit	23
1.5.2	Messung kleiner Widerstände	24
2	Auswertung	26
2.1	Ordnungsparameter aus der Widerstandsmessung	26
2.2	Ordnungsparameter aus der Debye-Scherrer-Aufnahme	27
	Literaturverzeichnis	31
	Index	32

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gitterstrukturen: Die Elementarzellen der 14 Bravaisgitter	3
1.2	Überstruktur von Kupfer und Gold in gleichem Verhältnis	6
1.3	Ungeordnete und geordnete Mischung bei Messing	6
1.4	Ungeordnete und geordnete Mischung bei Cu_3Au	7
1.5	Die Ableitung der freien Energie in der Nähe der wahren kritischen Temperatur	13
1.6	Erzeugung von Röntgenstrahlen und Röntgenspektrum	15
1.7	Bragg- bzw. Laue-Bedingung	16
1.8	Aufbau zur Debye-Scherrer-Methode	19
1.9	Wheatstone- und Thomsonbrücke	25

1. Theorie der Überstrukturen und röntgenographischer Methoden

In diesem Versuch wollen wir die Überstruktur einer Legierung bestimmen. Zunächst stellen wir daher Kristallstrukturen allgemein vor. Sodann betrachten wir die Mischung der Einzelelemente in einer Legierung und stellen die häufigsten Ordnungen vor. Nach der Einführung einer quantitativen Größe zur Beschreibung der Ordnung in einer Legierung betrachten wir Phasenübergänge zwischen Ordnung und Unordnung. Wir stellen hiernach zunächst die Meßmethode mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen vor, einschließlich der Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen. Abschließend stellen wir vor der Auswertung die zweite Meßmethode vor, bei der wir kleine elektrische Widerstände messen wollen.

1.1 Kristallgitter

Wir wollen in diesem Versuch die Struktur einer metallischen Legierung untersuchen. Wir befassen uns daher zunächst ganz allgemein mit dem Aufbau und der Struktur eines Festkörpers, wie wir sie auch schon in Versuch [Fest-25] dargestellt haben. Teilweise werden wir hier die Ausführungen von [Fest-25] wiederholen und ergänzen, zum anderen Teil nur auf einige Ausführungen verweisen.

1.1.1 Bravaisgitter und Basis

Ein Kristall ist idealerweise eine unendliche Anordnung von Struktureinheiten mit periodischer *Translationssymmetrie* in allen drei Raumrichtungen. Dieses Ideal ist real nie erfüllt, da z. B. reale Kristalle eine endliche Ausdehnung besitzen; verschiedene Baufehler haben wir in Versuch [Fest-25] näher untersucht. Wird in einer kristallinen Struktur, von Störungen abgesehen, das per definitionem auftretende periodisch wiederholte Motiv (unsere Struktureinheit) derart durch einen Punkt ersetzt, daß eine Anordnung mit für jeden Punkt identischer Umgebung entsteht, erhält man das *Kristallgitter* oder *Bravaisgitter*. Die Struktureinheiten, die aus Atomen, Ionen oder Molekülen bestehen können, nennt man *Basis*. Durch diese Trennung kann man die Struktur und Symmetrien eines Kristalls am Bravaisgitter studieren, während man Abstände von Atomen, dichteste Packungen, usw. anhand der Basis untersuchen kann.

Die räumliche Lage der Gitterpunkte kann durch Vektoren

$$\underline{R} = u \cdot \underline{a}_1 + v \cdot \underline{a}_2 + w \cdot \underline{a}_3$$

gekennzeichnet werden, wobei die Vektoren \underline{a}_i beliebig als linear unabhängige Vektoren aus denen gewählt werden, die zu direkt benachbarten Gitterpunkten von einem fest gewählten Punkt zeigen. Zur einfacheren Verständigung werden meist festgelegte Vereinbarungen befolgt (vgl. auch mit Abbildung 1.1). Das von den \underline{a}_i aufgespannte Parallelepipiped heißt *Elementarzelle des Gitters*, da aus ihm das

gesamte Gitter durch periodische Wiederholung dargestellt werden kann. Alle denkbaren Kristallstrukturen lassen sich nach A. Bravais im Zweidimensionalen auf 5 verschiedene Gitter, im Dreidimensionalen auf 14 verschiedene Gitter zurückführen (deswegen wurden eben schon beliebige Gitter Bravaisgitter genannt). Wir zählen nun die Klassifizierung der Elementarzellen dieser Bravaisgitter auf, wobei diese Klassifizierung sich nach den zusätzlichen Symmetrien der Gitter richtet, auf die wir gleich noch eingehen. Im *Zweidimensionalen* ergeben sich folgende Gitterstrukturen:

- 1 *quadratisches Gitter*: Bei diesem Gitter sind beide Gitterkonstanten gleich, $|a| = |b|$, und der Winkel zwischen den Translationsrichtungen rechtwinklig: $\alpha = 90^\circ$.
- 2 *rechtwinklige Gitter*: Gegenüber der quadratischen Geometrie sind nun die Gitterkonstanten unterschiedlich, also: $|a| \neq |b|$, und weiterhin $\alpha = 90^\circ$. Neben der rechtwinklig-primitiven Zelle gibt es noch ein Gitter, bei dem sich im Mittelpunkt des Rechtecks ein weiterer Gitterplatz befindet, die rechtwinklig-zentrierte Zelle.
- 1 *hexagonales Gitter*: Hier muß der Winkel zwischen den Translationsrichtungen die Forderung $\alpha = 120^\circ$ erfüllen. Beide Gitterkonstanten sind wieder gleich, also $|a| = |b|$. Da auch dieses Gitter ein Bravaisgitter sein soll, muß auch bei diesem Gitter jeder Gitterpunkt gleichwertig sein, so daß es hier nur ein hexagonal-zentriertes Gitter gibt.
- 1 *schiefwinkliges Gitter*: Dies ist nun der letzte Fall, bei dem keine zusätzlichen Symmetrien auftreten, somit: $\alpha \neq 90^\circ$ (falls $\alpha = 120^\circ$: $|a| \neq |b|$, falls $|a| = |b|$: $\alpha \neq 120^\circ$).

Nun wiederholen wir aus [Fest-25] die 14 Bravaisgitter im Dreidimensionalen, wobei wir sie nun in Abbildung 1.1 diesmal auch zusätzlich skizziert zeigen:

- 3 *kubische Gitter*: Bei diesen Gittern sind die drei Gitterkonstanten gleich, $|a| = |b| = |c|$, und die Winkel zwischen den Translationsrichtungen sind rechtwinklig: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Neben dem kubisch-primitiven Gitter (sc=simple-cubic) gibt es noch ein Gitter, bei dem sich in der Mitte des Würfels ein weiterer Gitterplatz befindet (raumzentriert, bcc=body-centered-cubic), und ein Gitter, bei dem auf den Würfelflächen jeweils ein weiterer Gitterplatz vorhanden ist (flächenzentriert, fcc=face-centered-cubic).
- 2 *tetragonale Gitter*: Gegenüber der kubischen Geometrie ist nun eine Gitterkonstante verändert, also: $|c| \neq |a| = |b|$. Neben der einfachen tetragonalen Zelle gibt es hier noch eine raumzentrierte Version.
- 4 *orthorhombische Gitter*: Nun sind alle Gitterkonstanten voneinander verschieden, $|a| \neq |b| \neq |c|$, während die Winkel noch immer rechtwinklig sind: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Neben der einfachen orthorhombischen Zelle existieren raumzentrierte und flächenzentrierte Versionen und ein Gitter, bei dem nur auf zwei gegenüberliegenden Flächen jeweils ein Gitterplatz zentriert ist.
- 2 *monokline Gitter*: Gegenüber dem orthorhombischen Gitter kann nun einer der Winkel beliebig sein, also: $\beta \neq 90^\circ$ (weiterhin $\alpha = \gamma = 90^\circ$). Neben dem einfachen Gitter gibt es eines, bei dem auf zwei der Rechteckflächen jeweils noch ein Gitterplatz zentriert ist.
- 1 *hexagonales Gitter*: Die Winkel müssen hierbei die Forderung $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$ erfüllen. Das Verhältnis der Gitterkonstanten ergibt sich durch die Forderung einer dichtesten Packung als ein festes Verhältnis (hexagonal dichteste Packung, hcp=hexagonal-closed-packed).
- 1 *trigonales Gitter*: Hierbei sind alle Gitterkonstanten gleich, $|a| = |b| = |c|$, aber alle Winkel nicht rechtwinklig: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.
- 1 *triklines Gitter*: Dies ist nun der letzte Fall, bei dem keine zusätzlichen Symmetrien auftreten, somit: $|a| \neq |b| \neq |c|$ und $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

1.1.2 Miller-Indices

Wenn man nun ein festes Bravaisgitter gegeben hat, so möchte man die verschiedenen Atomebenen, auch *Netzebenen* genannt, und die verschiedenen Richtungen im Kristall benennen können. Dies geschieht

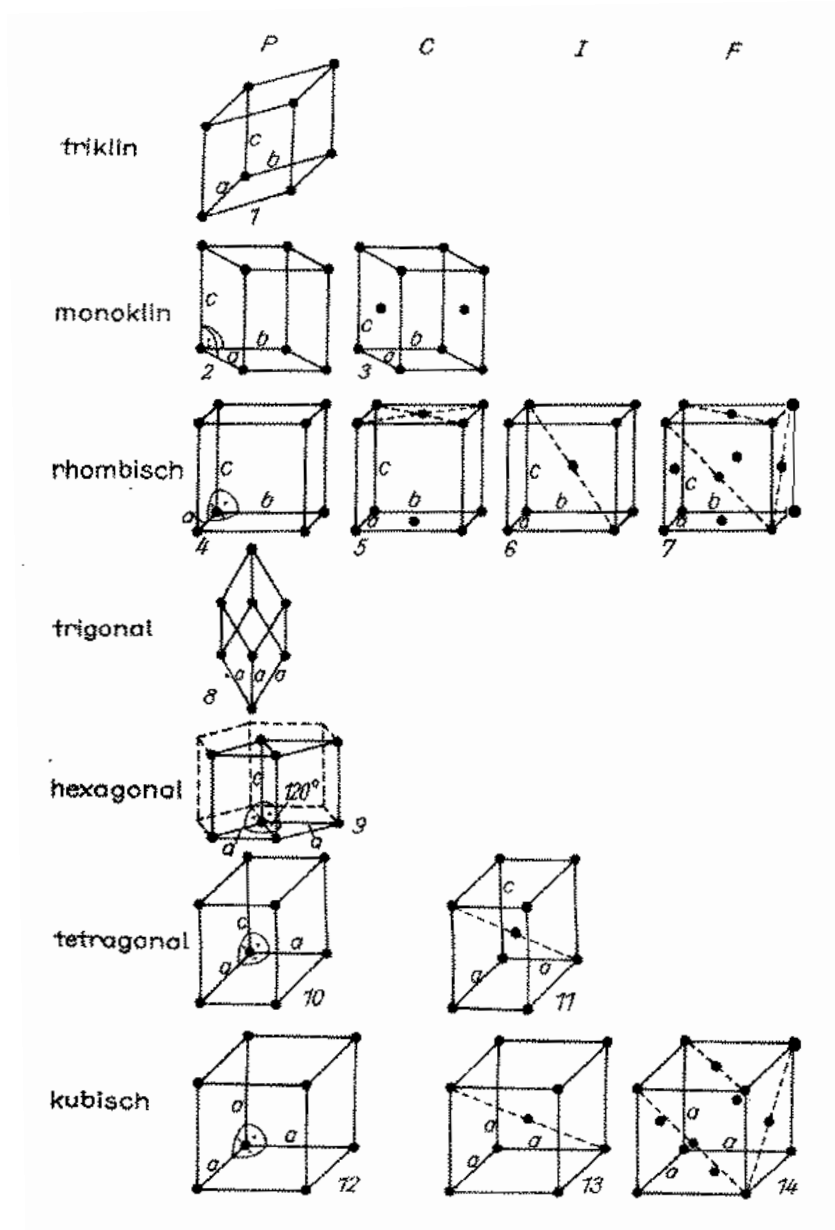


Abbildung 1.1: Gitterstrukturen: Die Elementarzellen der 14 Bravaisgitter im Dreidimensionalen. Die Symbole P, C, I und F bedeuten primitive, einseitig-flächenzentrierte, innen-zentrierte und allseitig-flächenzentrierte Elementarzelle. Links sind die zugehörigen Kristallsysteme angegeben (eingescannt aus [Enz])

üblicherweise durch sogenannte *Miller-Indices*. Die Verfahren zur Bestimmung von Miller-Indices und die zugehörigen Konventionen haben wir ausführlich in [Fest-25] dargelegt und möchten daher hier nur darauf verweisen und das Allerwichtigste wiederholen.

Bei der Benennung von Ebenen werden die Miller-Indices in runden Klammern $()$ angegeben, negative Zahlen schreibt man \bar{z} anstelle von $-z$. Bei Richtungen werden die Miller-Indices in eckigen Klammern $[\]$ geschrieben. Bei kubischen Gittern (wie bei uns im Experiment) stimmen die Millerindices von Ebenen und zugehörigen Normalenrichtungen (bis auf die Klammern \dots) überein.

Wenn man nun Klassen von Ebenen angeben möchte (z. B. die Oberflächen eines Würfels), so benutzt man $\{ \}$ als Klammern. Damit sind alle Permutationen und Vorzeichenwechsel der Indices gemeint, also z. B.:

$$\{001\} := (001) + (00\bar{1}) + (010) + (0\bar{1}0) + (100) + (\bar{1}00) .$$

Entsprechend geht man bei Richtungen vor; man benutzt dann $\langle \rangle$ als Klammern, z. B.:

$$\langle 001 \rangle := [001] + [00\bar{1}] + [010] + [0\bar{1}0] + [100] + [\bar{1}00] .$$

1.1.3 Symmetrien und Klassifikationen

Für Kristalle haben wir eine periodische Translationssymmetrie gefordert, die durch eine diskrete Vektorgruppe ausgedrückt werden kann. Die Bausteine des Kristalls besitzen i. a. noch weitere Symmetrieeigenschaften, die sich zumeist auch in den tensoriellen Größen eines Materials niederschlagen (vgl. [Fest-25]). Für diese zusätzlichen Symmetrien gibt es anschauliche geometrische Interpretationen, die wir hier auflisten wollen:

Drehachsen: Eine Achse heißt *n-zählige Drehachse*, wenn der Kristall nach einer Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n}$ erstmals wieder mit sich selbst zur Deckung kommt.

Drehinversionsachsen: Eine Achse heißt *n-zählige Drehinversionsachse*, wenn der Kristall nach einer Spiegelung am Koordinatenursprung (auch *Inversion* genannt) und anschließender Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n}$ wieder mit sich selbst zur Deckung kommt. (Für die Zähligkeit $n = 2$ nennt man die zur Achse senkrechte Ebene auch *Spiegel- oder Symmetrieebene*.)

Schraubenachsen: Eine *Schraubenachse* liegt vor, wenn die Deckungsgleichheit nach Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n}$ und Verschiebung parallel zur Drehachse um $\frac{p}{n} \cdot \underline{R}$, wobei $p \in [0, \dots, n-1]$ und \underline{R} Gittervektor in Richtung der Drehachse ist, erreicht wird.

Gleitspiegelebenen: Kann der Kristall durch Spiegelung an einer Ebene und anschließender Parallelverschiebung um $\frac{1}{2} \cdot \underline{R}$, wobei \underline{R} parallel zur Spiegelebene liegt, mit sich selbst zur Deckung gebracht werden, so liegt eine *Gleitspiegelebene* vor.

Bevor wir Kombinationen dieser Symmetrieoperationen zulassen, wollen wir beweisen, daß die Zähligkeit n der verschiedenen aufgeführten Achsen nur die Werte 1,2,3,4 und 6 annehmen kann (wobei die Zähligkeit 1 keiner eigentlichen Symmetrie entspricht, sondern ja gerade die Identität ist). Dazu folgen wir [TFK-1] und stellen zunächst fest, daß für die Spur dreidimensionaler Drehmatrizen $\mathcal{A} \in O(3)$ (Drehungen und Drehspiegelungen) in euklidischen Zylinderkoordinaten (z -Richtung senkrecht zur Drehebene, φ : Drehwinkel in der Drehebene) die Beziehung

$$\text{Spur } \mathcal{A} = 2 \cos(\varphi) \pm 1$$

gilt. Wählen wir nun als zweite Koordinatenbasis die Vektoren \underline{a}_i eines Gitters, so sind die Atompositionen durch ganzzahlige Komponenten gegeben. Da nach Voraussetzung auch die Positionen $\underline{a}_1, \underline{a}_2$

und \underline{a}_3 (Komponenten der Form $(0, 0, 1)$) durch die Drehung in andere Atompositionen überführt werden sollen, hat die Matrix \mathcal{A} in dieser zweiten Koordinatenbasis nur ganzzahlige Komponenten, da ja die neuen Atompositionen auch ganzzahlig sind. Also ist auch die Spur in dieser zweiten Koordinatenbasis ganzzahlig. Zwischen den Koordinatenbasen in unserem affinen Raum transformiert man nun durch affine Transformationen, die die Spur einer Matrix invariant lassen. Also ist die Spur auch in unseren euklidischen Zylinderkoordinaten ganzzahlig. Dies läßt sich aber nur durch die Bedingung $\cos(\varphi) = \frac{z}{2}$ mit $z \in \mathbb{Z}$ erreichen. Somit ergeben sich die Winkel $\varphi = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}$ und π , bzw. $\varphi = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ und 180° , was den Zähligkeiten $n = 1, n = 6, n = 4, n = 3$ und $n = 2$ entspricht. Eine andere Herleitung dieser Tatsache ist in [PHY-5] angegeben.

Nachdem wir nun n -zählige Drehachsen, Gleitspiegelebenen, usw. vorgestellt haben, wollen wir Kombinationen dieser einfachen Symmetrieoperationen zulassen, da ein Kristall zumeist nicht nur eine Symmetrie alleine aufweist. Wenn man nur die Drehachsen und die Drehinversionsachsen zusammenfaßt, so erhält man 32 sogenannte *Punktgruppen*, die einen Punkt des Gitters fest, d. h. unbewegt, lassen. Kombinationen der Punktgruppen bilden auch Gruppen im Sinne der Algebra. Kristalle teilt man nach ihrer Punktgruppe in sogenannte *Kristallklassen* ein.

Wenn man nun alle Symmetriekombinationen zuläßt, also auch solche, die keinen einzigen Punkt des Gitters an seinem Ort läßt, dann erhält man 230 mögliche Kombinationen, die sogenannten *Raumgruppen* (zu Punktgruppen und Raumgruppen findet man noch mehr Informationen in [TFK-1]).

Die konventionelle Wahl der Koordinatenachsen in den 14 Bravaisgittern aus Abbildung 1.1 erfolgt so, daß Drehachsen oder Drehinversionsachsen möglichst hoher Zähligkeit parallel zu ihnen liegen. Dies führt zu sieben verschiedenen Koordinatensystemen, den sieben Zeilen in Abbildung 1.1 bzw. der Aufteilung unserer Beschreibung der 14 Bravaisgitter entsprechend (kubisch, monoklin, ...). Alle Gitter mit gleichem Koordinatensystem gehören zum gleichen *Kristallsystem*.

1.2 Aufbau von Legierungen

Metalle sind spezielle Festkörper und bilden daher auch Kristalle. Da die metallische Bindung nicht gerichtet ist, sind metallische Kristalle davon geprägt, eine möglichst hohe Packungsdichte der Atome zu erreichen. Die größten Packungsdichten erreicht man mit dem hexagonalen hcp-Gitter und dem flächenzentrierten kubischen fcc-Gitter, was auch durch deren *Koordinationszahl* 12 (das ist die Zahl der nächsten Nachbarn) zum Ausdruck kommt. Da Magnesium ein Metall ist, das im hcp-Gitter kristallisiert, sagt man, metallische hcp-Kristalle seien vom Mg-Typ. Metallische Kristalle mit fcc-Gitter bezeichnet man als Cu-Typ, da Kupfer ein berühmter Vertreter dieser Kristallisierungsgattung ist. Schließlich gibt es noch ein paar Metalle, die nur die zweitgrößte Packungsdichte wählen und im bcc-Gitter kristallisieren (Koordinationszahl 8). Nach dem Beispielvertreter Wolfram bezeichnet man solche metallischen Kristalle als vom W-Typ.

Metalle, die technische Verwendung finden, sind meist *Legierungen* (die wichtigste Ausnahme ist Kupfer, das z. B. in Kabeln benutzt wird). Es gibt nun drei Arten der Legierungsbildung, wovon wir eine in diesem Versuch näher untersuchen wollen. Zunächst zählen wir kurz die drei Möglichkeiten auf, bevor wir auf die für diesen Versuch relevante genau eingehen:

Unmischbarkeit: Hierbei bilden sich in unabhängigen Raumbereichen jeweils Kristalle der einzelnen Atomsorten. Die kleinen Kristalle mischen sich nun (meist spröde bzw. krümelig) miteinander.

Mischbarkeit: Bei dieser Form der Legierungsbildung wird eine Atomsorte in das Gitter der anderen eingebaut. Die Verzerrungen des ursprünglichen Gitters (z. B. bezüglich des Atomabstandes) sind sehr gering; die Gitterstruktur bleibt unverändert.

Intermediäre Phasen: Hierbei nimmt die Mischung beider Atomsorten ein völlig neues Gitter ein, das nichts mit den Gittern der Bestandteile verbindet. Die Gitterstruktur der Bestandteile wird hier also verändert.

In diesem Versuch betrachten wir den Fall der Legierungsbildung über Mischbarkeit. Die Einbindung der einen Atomsorte in das Gitter der anderen kann nun auf zwei Arten vollzogen werden: Zum einen kann die eine Atomsorte feste Positionen im Gitter der anderen besetzen, so daß das entstandene Gitter so aussieht, als ob zwei Gitter miteinander verwoben wurden, zum anderen kann die eine Atomsorte statistisch, also zufällig und ungeordnet, auf die anderen Gitterpositionen verteilt werden. Sind die zwei Gitter miteinander verwoben, sind also alle Gitterplätze geordnet von der jeweiligen Atomsorte besetzt, so liegen zwei Untergitter vor, was man auch *Überstruktur* nennt. Die geordnete und die ungeordnete Mischung sind zwei Phasen eines Kristalls. Die Art der Mischung ist also (im Gleichgewicht) temperaturabhängig; mit dem Phasenübergang, den Auswirkungen der Überstruktur gegenüber der Unordnung und zugehörigen Dingen beschäftigen wir uns später. Zuvor stellen wir nämlich noch die häufigsten drei Überstrukturtypen vor, deren Mischung meist von der Form AB oder AB₃ ist. Hierbei verwenden wir die „Strukturbericht-Beschreibungen“¹ aus [BM], ohne daß wir ein System in der Benennung erkennen können und sie somit nach dem Niederschreiben direkt wieder vergessen, und zum zweiten eine Beschreibung durch Gittertyp oder Beispiellegierung.

— DER L1₀- ODER CuAu(I)-TYP

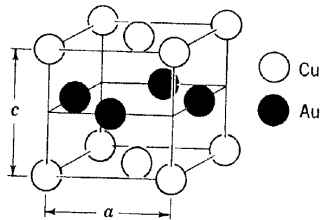


Abb. 1.2: Überstruktur von Kupfer und Gold in gleichem Verhältnis (eingescannt aus [BM])

Wenn man z. B. Kupfer und Gold zu gleichen Anteilen mischt, so entsteht im ungeordneten, zufällig besetzten Fall eine Legierung aus einem fcc-Gitter, das nach dem Strukturbericht auch A1-Typ genannt wird. Die geordnete Struktur sieht nun so aus, daß die Ebenen senkrecht zur [001]-Richtung abwechselnd von Kupfer und Gold besetzt sind. Aufgrund der verschiedenen Atome in aufeinanderfolgenden Schichten wird der Kristall tetragonal verzerrt; für die Gitterkonstanten zwischen jeweils einer Atomsorte gilt im speziellen Fall von Kupfer und Gold für die Verzerrung $\frac{c}{a} = 0,93$. Diesen Strukturtyp, der nach dem Strukturbericht L1₀-Typ genannt wird, haben wir auch nochmal in Abbildung 1.2 veranschaulicht.

— DER B2- ODER β -MESSING-TYP

Manche Metalle, z. B. Kupfer und Zink, bilden eine Legierung, im Beispiel Messing, die im ungeordneten, zufällig besetzten Zustand ein bcc-Gitter bildet, das nach dem Strukturbericht auch A2-Typ genannt wird. Im geordneten Zustand ordnen sich Kupfer und Zink in zwei sc-Gittern an, die mittig zueinander angeordnet sind (dem Ionen-Kristall CsCl entsprechend). Dieser Typ wird nach dem Strukturbericht auch B2-Typ genannt. Wir veranschaulichen die beiden Ordnungen nochmal in folgender Abbildung:

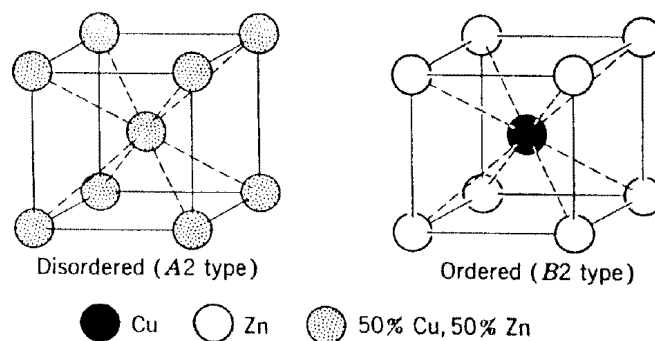


Abbildung 1.3: Ungeordnete und geordnete Mischung (Überstruktur) von Kupfer und Zink in ihrer Legierung Messing (aus [BM])

¹Im Englischen heißt es 'Strukturbericht designations'.

— DER $L1_2$ - ODER Cu_3Au (I)-TYP

Wenn man nun z. B. Kupfer und Gold im Verhältnis 3 : 1 mischt, so entsteht im ungeordneten, zufällig besetzten Fall wieder eine Legierung aus einem fcc-Gitter (A1-Typ) wie im $L1_0$ -Fall, nur daß diesmal 75 % der zufällig verteilten Atome Kupferatome sind und nur 25 % Goldatome, während im $L1_0$ -Fall die Anteile jeweils 50 % betragen. Der geordnete Zustand sieht nun komplizierter aus als in den bisherigen Fällen: Wir haben diesmal 4 sc-Gitter ineinander liegen. Das Gold liegt auf einem sc-Gitter, das mit den bisherigen Ecken des fcc-Gitters übereinstimmt. Die zentrierten Flächenplätze des ungeordneten fcc-Gitters kann man nun über drei sc-Gitter beschreiben, die von Kupferatomen besetzt sind. Diese Legierung werden wir in unserem Experiment näher untersuchen. Im Strukturbericht nennt man diese Anordnung $L1_2$ -Typ und wir beleben unsere Beschreibung wieder durch ein eingescanntes Bild:

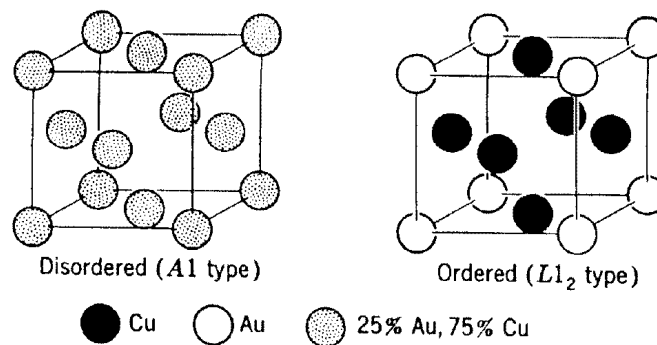


Abb. 1.4: Ungeordnete und geordnete Mischung (Überstruktur) von Kupfer und Gold im Verhältnis 3 : 1 (eingescannt aus [BM])

Wir erwähnen abschließend noch, daß das bei Metallen häufig auftretende hcp-Gitter in der Strukturbericht-Benennung A3-Typ heißt. Eine Struktur in diesen Bezeichnungen erkennen wir leider immer noch nicht.

1.3 Ordnung und Unordnung

Wir haben schon erwähnt, daß die geordneten und die ungeordneten Kristalle zwei Phasen derselben Legierung sind. Bei hohen Temperaturen (bei Cu_3Au größer 386°C) nimmt die Legierung den ungeordneten Zustand ein. Kühlt man diesen ungeordneten Kristall sehr schnell ab, so daß die einzelnen Metallatome ihre Gitterplätze nicht mehr wechseln, so kann man die Unordnung einfrieren und bei Zimmertemperatur untersuchen. Diese eingefrorenen Kristalle sind während und nach dem Abkühlen nicht in ihrem Gleichgewicht, sondern nur metastabil.

Kühlt man hingegen einen ungeordneten Kristall sehr langsam ab, so daß er ständig seinem Gleichgewichtszustand folgen kann, bildet sich für Cu_3Au bei einer kritischen Temperatur $T_c = 386^\circ\text{C}$ ein Phasenübergang aus, d. h. unterhalb dieser Temperatur ordnet sich der Kristall immer mehr, bis er beim absoluten Nullpunkt absolut vollständig geordnet wäre. Tempert man also einen Kristall, so kann man den geordneten Zustand, also die Überstruktur näher untersuchen.

Wir wollen nun verstehen, warum sich eine Ordnung bei tiefen Temperaturen einstellt, wozu wir den Phasenübergang thermodynamisch betrachten wollen. Zunächst benötigen wir für ein solches Unterfangen einen *Ordnungsparameter* (diesen Begriff haben wir in [Fest-16] definiert). Wir folgen *Bragg* und *Williams* und definieren den *Bragg-Williams-Ordnungsparameter* s , auch *Fernordnungsgrad* genannt.

Dazu sei p_i die Wahrscheinlichkeit, daß auf einem Gitterplatz für die Atomsorte i auch ein Atom der Sorte i angetroffen wird (also z. B. bei Cu_3Au , daß auf einer Ecke des fcc-Gitters wirklich ein Goldatom sitzt). Weiterhin sei c_i die Konzentration der Atomsorte i (bei Cu_3Au also $c_{\text{Cu}} = 0,75$, $c_{\text{Au}} = 0,25$). Wir definieren nun hiermit für die Legierung zwischen den Atomsorten A und B :

$$s := \frac{p_A - c_A}{1 - c_A} = \frac{p_B - c_B}{1 - c_B}. \quad (1.1)$$

Ist der Kristall ungeordnet, dann entspricht die Wahrscheinlichkeit ein Atom der Sorte i an einem Platz anzufinden entlang des ganzen Kristalls $p_i = c_i$, weil die Atome ja statistisch verteilt sind. Daher gilt wie gewünscht $s = 0$ bei der Unordnung. Ist der Kristall vollständig geordnet, so sitzt auf einem Platz von i garantiert ein solches Atom, also $p_i = 1$. Daher gilt für die völlige Ordnung $s = 1$; für beliebige Ordnungszustände gilt $s \in]0, 1]$. Damit ist der Fernordnungsgrad s ein sinnvoller Ordnungsparameter.

Ebenfalls in Versuch [Fest-16] haben wir dargelegt, daß ein Gleichgewichtszustand eines Festkörpers durch das Minimum des thermodynamischen Potentials *freie Energie*

$$F = E - T \cdot S \quad (1.2)$$

gegeben ist, wobei E die Energie, T die Temperatur und S die Entropie des Systems. Für den Phasenübergang relevant ist natürlich nur die Abhängigkeit der freien Energie vom Ordnungsparameter s und der Temperatur T , da alle anderen Abhängigkeiten konstant gehalten werden (können bzw. müssen); wir vernachlässigen diese anderen Abhängigkeiten daher direkt. Solange bei $s = 0$ ein globales Minimum liegt, herrscht Unordnung im Kristall; sobald bei einem anderen s -Wert das globale Minimum liegt (z. B. weil bei $s = 0$ ein Maximum liegt), ist der Phasenübergang vollzogen und in den Kristall zieht Ordnung ein.

Wir müssen nun also die freie Energie in Abhängigkeit von s bestimmen. Wir beginnen mit der Berechnung der Energie. Hierbei betrachten wir die Atomwechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn; dies ist eine sehr starke Näherung, so daß wir nur einen groben, qualitativen Überblick erwarten können. Wenn wir eine Legierung der Elemente A und B betrachten, die Wechselwirkungsenergie zwischen den verschiedenen benachbarten Atomen mit V_{AA} , V_{AB} und V_{BB} benennen und die Zahl solcher Verbindungen durch N_{AA} , N_{AB} und N_{BB} bezeichnen, so ergibt sich die Energie zu

$$E = -N_{AA}V_{AA} - N_{BB}V_{BB} - N_{AB}V_{AB}, \quad (1.3)$$

wobei die negativen Vorzeichen ausdrücken, daß die Energie bei Entstehen der Bindungen freigesetzt wird. Um nun zu bestimmen, wie häufig Atom A mit Atom A oder Atom A mit Atom B bzw. wie oft Atom B mit Atom B benachbart ist, müssen wir spezielle Gitter aussuchen, da diese Nachbarschaftszahlen N_{ij} von den Koordinationszahlen und der Anordnung überhaupt abhängen. Die Literatur (z. B. [Schu] oder [Co]) betrachtet jeweils einen Kristall des $B2$ -Typs; wir werden unseren Versuchskristall Cu_3Au , also den $L1_2$ -Typ, betrachten, auch wenn dies etwas wüstere Rechnungen und diffizilere Betrachtungen erfordert². Wir betrachten jetzt also ein fcc-Gitter bzw. 4 ineinander entsprechend verwobene sc-Gitter und identifizieren im folgenden A mit Au und B mit Cu. Dann ergibt sich die Zahl der A - A -Nachbarschaften folgendermaßen: Man errechnet zunächst die Wahrscheinlichkeiten, daß bestimmte Nachbarplätze von A -Atomen besetzt sind und multipliziert dann mit der Hälfte der Anzahl N der insgesamt vorhandenen Atome (die Hälfte, weil man für eine Nachbarschaft jeweils zwei Atome benötigt). Für die bestimmten Plätze betrachten wir zum einen die Eckplätze des fcc-Gitters, also eines der 4 sc-Gitter, die im geordneten Zustand korrekterweise von A Atomen besetzt sein sollen, und die 12 Nachbarn (Koordinationszahl des fcc-Gitters ist ja 12), die vollständig geordnet von B -Atomen

²In der jeweiligen Literatur steht jedesmal natürlich, daß unser Versuchskristall ganz analog zu Messing zu betrachten ist und dies ganz einfach ist. Dennoch muß man – wie nicht anders zu erwarten war, da die Messingstruktur besonders einfach ist – doch noch ein paar genauere Betrachtungen und einige umständlichere Rechnungen durchführen.

besetzt wären. Zum anderen betrachten wir die anderen 3 sc-Gitter, deren Plätze geordnet auch von B -Atomen besetzt wären, und deren Nachbarn, wovon 4 regulär (vollständig geordnet) von A -Atomen besetzt und 8 normalerweise von B -Atomen besetzt wären. Normalerweise von B -Atomen besetzte Plätze sind mit einer Wahrscheinlichkeit von $(1 - p_B)$ doch mit A -Atomen belegt, die sowieso mit A -Atomen zu belegenden Plätze sind mit der Wahrscheinlichkeit p_A mit diesen besetzt. Diese etwas komplizierte Beschreibung sollte man sich am besten nochmal anhand der Abbildung 1.4 veranschaulichen. Sie führt nun zu folgender Formel:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot p_A \cdot 12 \cdot (1 - p_B) + \frac{3}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot (1 - p_B) \cdot (4p_A + 8 \cdot (1 - p_B)) \\ &= \frac{3N}{2} \cdot \left(p_A \cdot (1 - p_B) + (1 - p_B) \cdot (p_A + 2 \cdot (1 - p_B)) \right). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Wir kümmern uns nun um die B - B -Nachbarschaften. Dazu gehen wir wieder alle Gitterplätze wie eben durch, nun aber unter dem Vorzeichen, daß wir diese Plätze mit B -Atomen besetzen wollen. An obiger Beschreibung ändert sich nur, daß wir nun andere Wahrscheinlichkeiten vorliegen haben: Sowieso mit B -Atomen besetzte Plätze sind mit einer Wahrscheinlichkeit von p_B belegt, die normalerweise mit A -Atomen zu belegenden Plätze sind mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - p_A)$ doch mit B -Atomen besetzt. Somit ergibt sich analog zu oben:

$$\begin{aligned} N_{BB} &= \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot (1 - p_A) \cdot 12 \cdot p_B + \frac{3}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot p_B \cdot (4 \cdot (1 - p_A) + 8p_B) \\ &= \frac{3N}{2} \cdot \left((1 - p_A) \cdot p_B + p_B \cdot ((1 - p_A) + 2p_B) \right). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Bleiben noch die A - B -Nachbarschaften: Wiederum gehen wir alle Gitterplätze durch, diesmal aber in zwei Durchgängen. Im ersten Durchgang legen wir ein A -Atom auf den ersten Gitterplatz und das B -Atom auf den Nachbarplatz, im zweiten Durchgang umgekehrt das B -Atom auf den ersten Platz und das A -Atom auf den Nachbarplatz. Die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Belegungen haben wir oben schon ausführlich geschildert, so daß sich für N_{AB} folgende Formel ergibt:

$$\begin{aligned} N_{AB} &= \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot p_A \cdot 12 \cdot p_B + \frac{3}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot (1 - p_B) \cdot (4 \cdot (1 - p_A) + 8p_B) + \\ &\quad \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot (1 - p_A) \cdot 12 \cdot (1 - p_B) + \frac{3}{4} \cdot \frac{N}{2} \cdot p_B \cdot (4p_A + 8 \cdot (1 - p_B)) \\ &= 3N \cdot \left(p_A \cdot p_B + (1 - p_A) \cdot (1 - p_B) + 2p_B \cdot (1 - p_B) \right). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Bisher haben wir also die Zahl der Nachbarschaften durch die Wahrscheinlichkeiten p_i ausgedrückt. Um die Energie in Abhängigkeit des Fernordnungsgrads s ausdrücken zu können, müssen wir nun dessen Definition (1.1) ausnutzen, die auf Cu_3Au angepaßt die Form

$$s = \frac{p_A - \frac{1}{4}}{\frac{3}{4}} = \frac{p_B - \frac{3}{4}}{\frac{1}{4}}$$

annimmt. Nach den Wahrscheinlichkeiten aufgelöst erhalten wir damit:

$$p_A = \frac{3s + 1}{4}, \quad (1.7)$$

$$p_B = \frac{s + 3}{4}. \quad (1.8)$$

Da in obigen Formeln auch jeweils die Größen $(1 - p_i)$ auftreten, berechnen wir diese hier auch:

$$1 - p_A = \frac{3 - 3s}{4}, \quad (1.9)$$

$$1 - p_B = \frac{1 - s}{4}. \quad (1.10)$$

Wir ersetzen nun also mit diesen Formeln (1.7)–(1.10) die Wahrscheinlichkeiten p_i und $(1 - p_i)$ in den Formeln (1.4)–(1.6), so daß die Zahlen der Nachbarschafts-Verbindungen nun vom Fernordnungsgrad s abhängen. Wir erhalten dann schließlich:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= \frac{3N}{32} \cdot \left((3s + 1) \cdot (1 - s) + (1 - s) \cdot ((3s + 1) + 2 \cdot (1 - s)) \right) \\ &= \frac{3N}{16} \cdot \left((-3s^2 + 2s + 1) + (1 - 2s + s^2) \right) \\ &= \frac{3N}{8} \cdot (1 - s^2), \end{aligned} \tag{1.11}$$

$$\begin{aligned} N_{BB} &= \frac{3N}{32} \cdot \left((3 - 3s) \cdot (s + 3) + (s + 3) \cdot ((3 - 3s) + 2 \cdot (s + 3)) \right) \\ &= \frac{3N}{16} \cdot \left((-3s^2 - 6s + 9) + (s^2 + 6s + 9) \right) \\ &= \frac{3N}{8} \cdot (9 - s^2) \quad \text{und} \end{aligned} \tag{1.12}$$

$$\begin{aligned} N_{AB} &= \frac{3N}{16} \cdot \left((3s + 1) \cdot (s + 3) + (3 - 3s) \cdot (1 - s) + 2 \cdot (s + 3) \cdot (1 - s) \right) \\ &= \frac{3N}{16} \cdot \left((3s^2 + 10s + 3) + (3 - 6s + 3s^2) + (-2s^2 - 4s + 6) \right) = \frac{3N}{16} \cdot (4s^2 + 12) \\ &= \frac{3N}{4} \cdot (s^2 + 3). \end{aligned} \tag{1.13}$$

Bevor wir diese Ergebnisse in unsere Energiegleichung (1.3) einsetzen, wollen wir sie auf Konsistenz überprüfen. Die Summe $N_{AA} + N_{BB} + N_{AB}$ deckt alle denkbaren Verbindungen ab, so daß die Zahl aller Verbindungen herauskommen muß. Diese Zahl ist durch die Hälfte der Gesamtzahl der Atome multipliziert mit der Koordinationszahl, also $12 \cdot \frac{N}{2} = 6N$, gegeben und muß natürlich insbesondere unabhängig von s sein. Also rechnen wir:

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = \frac{3N}{8} \cdot (1 - s^2 + 9 - s^2 + 2 \cdot (s^2 + 3)) = \frac{3N}{8} \cdot 16 = 6N.$$

Somit sind unsere bisherigen Berechnungen konsistent.

Wir ersetzen nun die N_{ij} in der Energiegleichung (1.3) und erhalten so den ersten wichtigen Anteil der freien Energie:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{3N}{8} \cdot (1 - s^2) \cdot V_{AA} - \frac{3N}{8} \cdot (9 - s^2) \cdot V_{BB} - \frac{3N}{4} \cdot (s^2 + 3) \cdot V_{AB} \\ &= -\frac{3N}{8} \cdot \left[\underbrace{(V_{AA} + 9V_{BB} + 6V_{AB})}_{=:E_1} + \underbrace{(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}) \cdot s^2}_{=:E_0} \right]. \end{aligned} \tag{1.14}$$

Die Summen der Wechselwirkungsenergien kürzen wir – wie mit den Klammern angedeutet – durch E_i ab. Eine erste Interpretation: Falls E_0 positiv ist, also die Wechselwirkung zwischen der A - B -Bindung im Kristall stärker ist als das arithmetische Mittel zwischen den Wechselwirkungen gleicher Atome A - A und B - B (also $V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$), dann ist aufgrund des negativen Vorzeichens vor der Klammer Ordnung $s = 1$ gegenüber Unordnung $s = 0$ bevorzugt (nach unten geöffnete Parabel, daher globales Minimum zwischen $[0, 1]$ bei $s = 1$). Dies entspricht auch gerade der Anschauung, da bei Ordnung ja gerade die starke A - B -Bindung am häufigsten auftritt. Dieser Bevorzugung der Ordnung wird später die Entropie entgegenwirken, da diese ja aufgrund des 2. Hauptsatzes der Wärmelehre immer die Unordnung fördert. Da der Einfluß der Entropie in der freien Energie mit steigender Temperatur zunimmt, ist bereits hier qualitativ klar, wieso ein Phasenübergang zwischen Ordnung und Unordnung auftritt.

Ist hingegen E_0 negativ, so gilt $V_{AB} < \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, so daß hier die gleichartigen Bindungen gefördert werden. Dies erkennt man auch an der nun nach oben geöffneten Parabel, so daß das Minimum der Energie nun bei $s = 0$, der Unordnung, liegt. Da also diesmal kein Anteil der freien Energie die Ordnung unterstützt, tritt in diesem Fall überhaupt keine Ordnung auf; die Legierung bleibt möglichst ungemischt.

Wir wollen nun die Entropie in Abhängigkeit von s bestimmen, um unsere qualitativen Überlegungen zu belegen. Dazu überlegen wir uns, daß auf $\frac{N}{4}$ Gitterplätzen für A -Atome (vollständig geordnet) in einem bestimmten Zustand

$$p_A \cdot \frac{N}{4} = \frac{3s+1}{16} \cdot N \quad A\text{-Atome und} \quad (1-p_A) \cdot \frac{N}{4} = \frac{3-3s}{16} \cdot N \quad B\text{-Atome}$$

sitzen. Dies bedeutet, daß wir diese Atomarten auf $\left(\frac{N}{\frac{3s+1}{16} \cdot N}\right)$ verschiedene Arten auf den $\frac{N}{4}$ Gitterplätzen ununterscheidbar verteilen können. Entsprechend sitzen auf den $\frac{3N}{4}$ Gitterplätzen für B -Atome tatsächlich

$$p_B \cdot \frac{3N}{4} = \frac{3s+9}{16} \cdot N \quad B\text{-Atome und} \quad (1-p_B) \cdot \frac{3N}{4} = \frac{3-3s}{16} \cdot N \quad A\text{-Atome.}$$

Diese können nun auf $\left(\frac{\frac{3N}{4}}{\frac{3s+9}{16} \cdot N}\right)$ verschiedene Arten ununterscheidbar auf den $\frac{3N}{4}$ B -Plätzen verteilt werden. Insgesamt können also alle N Atome auf die N -Gitterplätze auf

$$\Omega := \binom{\frac{N}{4}}{\frac{3s+1}{16} \cdot N} \cdot \binom{\frac{3N}{4}}{\frac{3s+9}{16} \cdot N}$$

ununterscheidbare Weisen verstreut werden. Die Entropie ist nun als $S := k_B \cdot \ln(\Omega)$ definiert, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Da die ausgeschriebenen Binomialkoeffizienten viele Fakultäten enthalten, und N in einem Kristall sehr groß ist, werden wir den Logarithmus der Fakultäten nähern. Dazu benutzen wir die Stirling-Formel³

$$\ln(x!) \approx x \cdot (\ln(x) - 1),$$

die auf Binomialkoeffizienten angewandt zu folgender Näherung führt:

$$\begin{aligned} \ln \binom{n}{m} &= \ln \left(\frac{n!}{m! \cdot (n-m)!} \right) \approx n \cdot (\ln(n) - 1) - m \cdot (\ln(m) - 1) - (n-m) \cdot (\ln(n-m) - 1) \\ &= n \cdot \ln(n) - m \cdot \ln(m) - (n-m) \cdot \ln(n-m). \end{aligned}$$

Diese Näherung wenden wir nun auf die Definition der Entropie und unser obiges Ω an und erhalten so:

$$\begin{aligned} S &= k_B \cdot \ln(\Omega) = k_B \cdot \left(\left(\frac{N}{4} \cdot \ln \left(\frac{N}{4} \right) - \frac{3s+1}{16} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3s+1}{16} \cdot N \right) - \frac{3-3s}{16} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3-3s}{16} \cdot N \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{3N}{4} \cdot \ln \left(\frac{3N}{4} \right) - \frac{3s+9}{16} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3s+9}{16} \cdot N \right) - \frac{3-3s}{16} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3-3s}{16} \cdot N \right) \right) \right) \\ &= k_B \cdot \left(-\frac{3s+1}{16} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3s+1}{16} \right) - \frac{3-3s}{8} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3-3s}{16} \right) - \frac{3s+9}{16} \cdot N \cdot \ln \left(\frac{3s+9}{16} \right) \right) + \text{const.}, \end{aligned}$$

wobei wir in der letzten Umformung alle von s unabhängigen Summanden und die N -Faktoren aus den Logarithmen in eine von s unabhängige Konstante gezogen haben. Zu den Logarithmen-Faktoren noch ein kurzer Kommentar: Produkte in Logarithmen können ja in Summen von Logarithmen zerlegt werden, so daß in obiger Formel die N -Logarithmen zu $-\frac{3s+1}{16} \ln(N) - \frac{3-3s}{8} \ln(N) - \frac{3s+9}{16} \ln(N) = -\ln(N)$ zusammengefaßt werden können, also von s unabhängig sind.

Wir können also nun die freie Energie in Abhängigkeit von s angeben:

$$F = E - TS = -\frac{3N}{8} \cdot E_0 \cdot s^2 - T \cdot k_B \cdot N \left(-\frac{3s+1}{16} \cdot \ln \left(\frac{3s+1}{16} \right) - \frac{3-3s}{8} \cdot \ln \left(\frac{3-3s}{16} \right) - \frac{3s+9}{16} \cdot \ln \left(\frac{3s+9}{16} \right) \right) + \text{const.}.$$

Um nun das Minimum der freien Energie zu bestimmen, müssen wir ableiten (läßt sich leider nicht vermeiden ...). Also leiten wir nun ab und setzen diese Ableitung gleich Null, um die notwendige

³Diese Formel wird einer von uns in seinem χ^2 -Skript herleiten und erläutern ...

Bedingung für Extrema zu erfüllen:

$$\begin{aligned}
\frac{dF}{ds} &= -\frac{3N}{4} \cdot E_0 \cdot s - T \cdot k_B \cdot N \cdot \left(-\frac{3s+1}{16} \cdot \frac{1}{\frac{3s+1}{16}} \cdot \frac{3}{16} - \frac{3}{16} \cdot \ln\left(\frac{3s+1}{16}\right) + \frac{3-3s}{8} \cdot \frac{1}{\frac{3-3s}{16}} \cdot \frac{3}{16} \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{8} \cdot \ln\left(\frac{3-3s}{16}\right) - \frac{3s+9}{16} \cdot \frac{1}{\frac{3s+9}{16}} \cdot \frac{3}{16} - \frac{3}{16} \cdot \ln\left(\frac{3s+9}{16}\right) \right) \\
&= -\frac{3N}{4} \cdot E_0 \cdot s + \frac{3N}{16} \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\ln\left(\frac{3s+1}{16}\right) - 2 \cdot \ln\left(\frac{3-3s}{16}\right) + \ln\left(\frac{3s+9}{16}\right) \right) \\
&= -\frac{3N}{4} \cdot E_0 \cdot s + \frac{3N}{16} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{(3s+1) \cdot (3s+9)}{(3-3s)^2}\right) \\
&= -\frac{3N}{4} \cdot E_0 \cdot s + \frac{3N}{16} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{9s^2+30s+9}{9-18s+9s^2}\right) \stackrel{!}{=} 0.
\end{aligned}$$

Leider können wir diese Funktion nicht einfach analytisch nach s auflösen, weil s linear und im Logarithmus auftaucht. Aber wir können eine wichtige Sache bestätigen: Der Wert der Unordnung $s = 0$ erfüllt die Extremumsbedingung, da ja $\ln(1) = 0$. Wir können nun mit der zweiten Ableitung und der hinreichenden Bedingung für Minima bzw. Maxima untersuchen, ob bei $s = 0$ ein Maximum liegt. In diesem Fall ist also Unordnung garantiert kein Gleichgewichtszustand und der Kristall ist zumindest teilweise geordnet. Wenn bei $s = 0$ ein Minimum liegt, können wir *keine sichere Aussage* treffen, denn dieses Minimum könnte auch global minimal sein und somit Unordnung vorliegen, oder es gibt ein anderes, kleineres Minimum, so daß Ordnung vorliegen würde. Mit diesem Problem setzen wir uns später noch etwas ausführlicher anhand des Plots 1.5 auseinander, wobei wir auch Näheres zum Plot selbst sagen. Da wir nun aber andere mögliche Minima nicht aus unserer ersten Ableitung bestimmen können, versuchen wir festzustellen, ob irgendwann bei $s = 0$ ein Maximum vorliegt, wozu wir die zweite Ableitung der freien Energie berechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2F}{ds^2} &= -\frac{3N}{4} \cdot E_0 + \frac{3N}{16} \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{1}{\frac{9s^2+30s+9}{9-18s+9s^2}} \cdot \frac{(18s+30) \cdot (9-18s+9s^2) - (9s^2+30s+9) \cdot (18s-18)}{(9-18s+9s^2)^2} \\
&= -\frac{3N}{4} \cdot E_0 + \frac{3N}{4} \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{9s^3-12s^2+12}{(9s^2+30s+9) \cdot (1-2s+s^2)}.
\end{aligned}$$

Da wir die Stelle $s = 0$ näher untersuchen wollen, setzen wir dies ein und erhalten:

$$\left. \frac{d^2F}{ds^2} \right|_{s=0} = -\frac{3N}{4} \cdot E_0 + \frac{3N}{4} \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{12}{9} = -\frac{3N}{4} \cdot E_0 + N \cdot k_B \cdot T.$$

Wir setzen diesen Ausdruck gleich Null und lösen nach der Temperatur auf:

$$T_M = \frac{3}{4} \cdot \frac{E_0}{k_B}.$$

Hiermit können wir nun sicher feststellen, daß für $T < T_M$ die zweite Ableitung der freien Energie an der Stelle $s = 0$ kleiner Null ist, so daß für diese tiefen Temperaturen bei $s = 0$ ein Maximum vorliegt. Daher stellt sich bei $T < T_M$ bei einem Kristall im Gleichgewicht auf jeden Fall Ordnung ein.

Für $T > T_M$ können wir noch keine sichere Aussage treffen. Wir wissen zwar, daß dann bei $s = 0$ ein Minimum liegt, aber nicht, ob dieses Minimum auch global über ganz $[0, 1]$ den kleinsten Wert annimmt. Eine solche Problematik ist uns schon in Versuch [Fest-16] begegnet. Dort definierten wir zunächst die *Ordnung eines Phasenübergangs*, die wir hier nicht extra wiederholen wollen. Bei Übergängen 1. Ordnung kam es vor, daß unser Ordnungsparameter bei Null und einem endlichen Wert ein Minimum hatte. Der unstetige Phasensprung von der Unordnung (Ordnungsparameter gleich Null) zur Ordnung (endlicher Ordnungsparameter) trat nun dann auf, wenn der Wert der freien Energie bei dem endlichen Minimums-Ordnungsparameter kleiner wurde als der Wert der freien Energie bei Null. Dies geschieht erst bei einer sogenannten *kritischen* Temperatur T_k , wobei $T_k > T_M$. Bei Übergängen 2. Ordnung

hingegen fand die stetige Änderung des Ordnungsparameters von Null zu endlichen Werten genau an der Stelle statt, an der das Minimum bei Null zum Maximum wurde, da andere Minima bei endlichen Ordnungsparameterwerten nur auftraten, während bei Null ein Maximum lag. Hier geschieht der Phasenübergang also bei $T_k = T_M$.

Um zu entscheiden, welche Phasenübergangs-Ordnung nun bei unserem Kristall vorliegt, wäre es praktisch, wenn wir alle Minima analytisch berechnen könnten. Der Wunsch ist uns aber ja nicht erfüllt worden, so daß als zweitbeste Möglichkeit eine Kurvendiskussion eines numerischen Plots (mittels `gnuplot`) der ersten Ableitung der freien Energie bei verschiedenen Temperaturen ansteht. Leider kennen wir aber die Größe von E_0 bei Cu_3Au nicht, so daß wir deswegen keine Plots erstellen können. Deswegen blieb uns als letzte Möglichkeit nur das Ausnutzen von Meßergebnissen aus [Schu]: Mit diesen Ergebnissen haben wir nun ein E_0 angepaßt und den Plot 1.5 bei der kritischen Temperatur so gefittet, daß die Diskussion dieses Plots die Ergebnisse von [Schu] reproduziert. Hier zunächst der gefittete Plot:

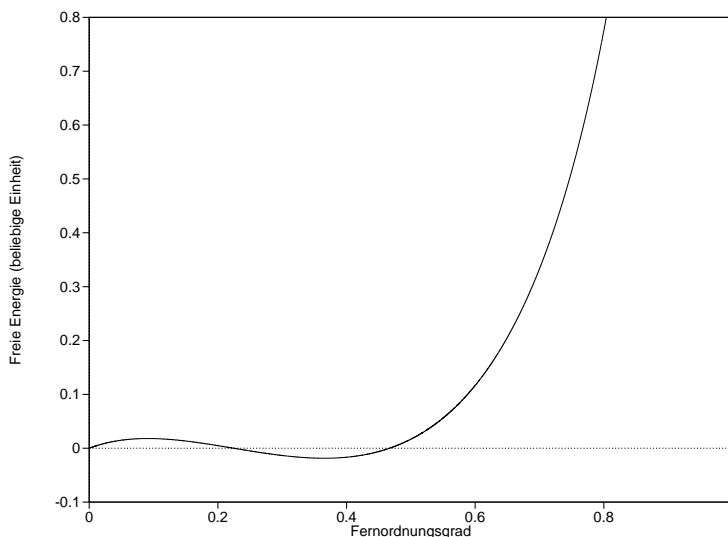


Abbildung 1.5: Die Ableitung der freien Energie in der Nähe der wahren kritischen Temperatur

Aus diesem Plot lesen wir nun ab, daß die Nullstellen bei der kritischen Temperatur bei $s = 0$, $s \approx 0,23$ und $s \approx 0,46$ liegen. Aufgrund der Steigung beim Durchlaufen der Nullstellen stellen wir fest, daß bei $s = 0$ und $s = 0,46$ die Minima liegen. Da unser Plot für die kritische Temperatur ausgeführt wurde, wechseln hier die Minima ihre Rolle als globales Minimum: Für $T_M < T < T_k$ ist zwar bereits $s = 0$ ein Minimum, aber es gibt ein kleineres Minimum für einen endlichen s -Wert, so daß Ordnung vorliegt; für $T > T_k$ liegt bei $s = 0$ das niedrigste Minimum, der Kristall ist nun also ungeordnet. Bei Absinken der Temperatur unter eine kritische Temperatur T_k springt also in unserem Kristall die Unordnung in eine Ordnung mit $s = 0,46$ um; es ist somit ein Phasenübergang 1. Ordnung vorhanden. Nach [Schu] liegt die kritische Temperatur für Cu_3Au bei⁴

$$T_k = 0,822 \cdot \frac{E_0}{k_B} > T_M.$$

Da Temperaturen immer positiv sind, ersehen wir nun hieraus, daß bei negativem E_0 ständig Unordnung im Kristall herrscht, wie bereits oben qualitativ argumentiert. Man erkennt weiter, daß die Argumentation im ganzen sinnvoll war, insbesondere also, daß für Ordnung $E_0 > 0$, also $V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, gelten

⁴Beim Vergleich mit der Formel aus [Schu] beachte man, daß bei uns $E_0 = 2V_0$ und $z = 12$ ist.

muß. In der Tat muß also mehr Energie bei Entstehen einer A - B -Bindung freierwerden als im Mittel bei Entstehen gleichartiger Bindungen, wenn der Kristall eine Überstruktur-Ordnung aufweisen können soll.

Hätte E_0 von Cu_3Au einen anderen Wert als in der Realität, so hätte der Phasenübergang auch von 2. Ordnung sein können; der Plot von der ersten Ableitung der freien Energie wäre dann monoton steigend. Der Phasenübergang für die $B2$ -Struktur ist z. B. bei CuZn von zweiter Ordnung, auch wenn die Struktur der freien Energie im wesentlichen diesselbe ist wie bei unserer Berechnung.

Nahordnung

Abschließend wollen wir noch erwähnen, daß auch oberhalb der kritischen Temperatur eine *Nahordnung* besteht, die für Bereiche sorgt, in denen die Atome einer gewissen Ordnung gehorchen. Diese Bereiche, *Domänen* genannt, umfassen weniger als 10^4 Atome. Beim Abkühlen vergrößern sich die Domänen, wobei sich die Domänengrenzen nach und nach auflösen.

Für die Nahordnung existiert nach BETHE ebenfalls eine Größe namens *Nahordnungsparameter*, der als

$$\sigma := \frac{q - q_o}{q_u - q_o}$$

definiert ist, wobei q der Anteil der jeweils anderen Atomsorte in der Umgebung eines Atoms, q_o dieser Anteil bei totaler Ordnung und q_u dieser Anteil bei totaler Unordnung ist.

Obwohl die Domänen für kleine Korrekturen in den Intensitäten von Röntgenreflexen (auf die wir gleich eingehen) sorgen, wollen wir die Nahordnung im folgenden vernachlässigen.

1.4 Debye-Scherrer-Methode

Wir wollen uns nun mit den meßtechnischen Möglichkeiten beschäftigen, mit denen man eine Ordnung s oder eine Unordnung experimentell nachweisen kann. Zum einen nutzt man Röntgenreflexe im Debye-Scherrer-Verfahren, zum anderen Widerstandsmessungen, worauf wir später eingehen. Da Atome verschiedener Elemente unterschiedlich auf Röntgenreflexe wirken, ist ihre Position im Kristall entscheidend: Wenn Atome einer Sorte einer Ordnung oder Struktur folgen, entstehen zusätzliche Reflexe. Wir wollen nun zuerst darstellen, wie wir Röntgenstrahlen herstellen und wie ihr Spektrum aussieht. Sodann beschreiben wir die Reflexionen von Röntgenstrahlen an Kristallgittern und das Debye-Scherrer-Verfahren ganz allgemein. Abschließend gehen wir auf die Details der Reflexionen ein, so daß wir die unterschiedliche Wirkung von geordneten und ungeordneten Kristallen erkennen und andere Korrekturen der Intensität analysieren können.

1.4.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung und Röntgenspektrum

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereich zwischen ungefähr 1 pm und 1 nm. Das entspricht dem Energiebereich von ungefähr 1 MeV bis 1 keV. Quanten in diesem Energiebereich werden nach ihrer Entstehungsart häufig verschieden bezeichnet: Bei Entstehung im Kern eines Atoms wird die Strahlung γ -Strahlung genannt; bei Entstehung in inneren Elektronenschalen und bei Abbremsung (quasi-)freier Elektronen nennt man sie *Röntgenstrahlung*.

Die Erzeugung von Röntgenstrahlung ist ohne große Schwierigkeiten zu bewerkstelligen. Den schematischen Aufbau einer Röntgen-Röhre zeigt der linke Teil der Abbildung 1.6. In einem evakuierten Kolben werden durch eine Glühkathode Elektronen erzeugt und mittels hoher Spannungen zur Anode (in der Abbildung Antikatode genannt) hin beschleunigt, die bei uns aus Kupfer besteht. Röntgen-Röhren arbeiten meist mit Beschleunigungsspannungen bis zu 300 kV. Beim Aufprall auf die Anode, die wegen der thermischen Belastung zumeist mit Wasser gekühlt wird, entsteht die Röntgen-Strahlung, die

aus zwei Komponenten besteht, einem kontinuierlichen Spektrum und einem diskreten Linienspektrum (vgl. Abbildung 1.6, rechts). Wir erläutern nun diese beiden Komponenten näher.

Das kontinuierliche Spektrum der Röntgenstrahlung nennt man *Bremskontinuum*, weil diese elektromagnetische Strahlung durch Abbremsen der beschleunigten Elektronen in der Anode ausgestrahlt wird. Eine charakteristische Größe der Energieverteilung der ausgestrahlten Röntgen-Quanten ist die kurzwellige Grenze λ_{\min} . Sie entspricht einer oberen Grenze der Röntgen-Quantenenergie, die entsteht, wenn die gesamte kinetische Energie der auf die Anode beschleunigten Elektronen übernommen wird. Bei der Entstehung von Quanten geringerer Energie (längerer Wellenlänge) werden die Elektronen nur teilweise abgebremst. Die Quantenerzeugung gehorcht der Notwendigkeit, die im Abbremsvorgang frei werdende Energie abzutransportieren. Sie kann auch als notwendig für den Übergang zwischen Bohr'schen Bahnen angesehen werden. Die Bahnen liegen dann weit außerhalb der gebundenen Zustände des bremsenden Atoms, sozusagen im „Linienkontinuum“ (quasi-)freier Elektronen. Die Atome liefern das bremsende elektrische Feld, ohne selbst einen wesentlichen Energiebetrag zu übernehmen. Die Form der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist (neben den diskreten Peaks) im rechten Graphen in Abbildung 1.6 skizziert.

Die scharfen Linien im diskreten Linienspektrum, für Kupfer im wesentlichen bei Wellenlängen von 1,54 Å und 1,35 Å, rühren daher, daß die auf die Anode auftreffenden Elektronen bei einigen der Anoden-Atome Elektronen aus der innersten Schale, der *K*-Schale, herausschlagen. Bei der Rekombination höherer Hüllen-Elektronen mit den so entstandenen Löchern in der *K*-Schale werden – entsprechend den quantisierten Übergängen – Photonen mit für das jeweilige Anodenmaterial charakteristischen Energien emittiert. Die so entstehenden Peaks nennt man wegen der Anodenmaterialabhängigkeit auch *charakteristische Röntgenstrahlung*. Die einzelnen Linien benennt man nun nach dem Übergang von der äußeren Schale zur inneren Schale folgendermaßen: Die innere Schale (meist die *K*-Schale) wird als großer lateinischer Buchstabe geschrieben (also: *K*, *L*, *M*, *N*, ...), die äußere Schale wird durch einen griechischen Buchstaben als unterer Index gekennzeichnet; hierbei wählt man α für die *L*-Schale, β für die *M*-Schale, γ für die *N*-Schale, usw. Besitzen die Zustände einer Schale eine Feinstruktur in ihrer Energie, so indiziert man die griechischen Indices nochmal alphanumerisch. Die Energie einer K_{α} -Linie (also von der Rekombination $L \rightarrow K$ herrührend) kann man über

$$E = \frac{3}{4} \cdot \text{Ry} \cdot (Z - 1)^2 = 10,2 \cdot (Z - 1)^2 \text{ eV}$$

abschätzen, wobei $\text{Ry} = 13,6 \text{ eV}$ die Rydberg-Konstante und Z die Ordnungszahl des Anodenmaterials ist.

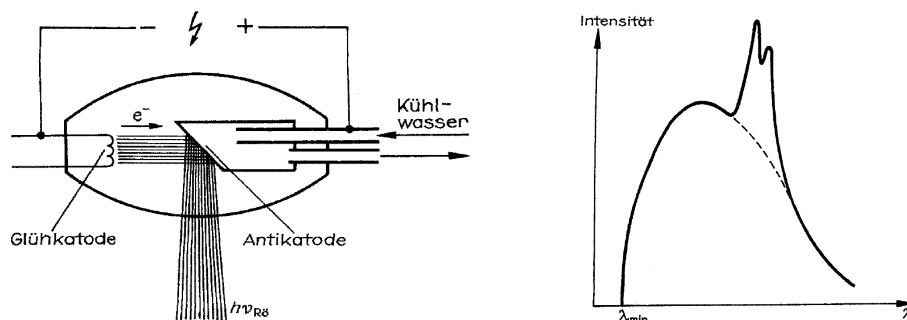


Abbildung 1.6: Erzeugung von Röntgenstrahlen (links) und das Röntgenspektrum (rechts), eingescannt aus [Enz]

Für die meisten Kristallanalysen mittels Röntgenstrahlen benötigt man monochromatisches Röntgenlicht. Die charakteristischen Röntgenstrahlen sind nun intensitätsstark genug, um sie aus der Gesamtstrahlung herausfiltern und damit Strukturuntersuchungen vornehmen zu können. Die Monochromatisierung des Röntgenspektrums geschieht bei uns über einen Nickelfilter und Blenden, so daß nur die

Kupfer- K_α -Linien auf unsere Probe trifft. Da nicht nur das Debye-Scherrer-Verfahren, sondern auch der Nickelfilter über die Bragg-Bedingung funktioniert, wollen wir diese zunächst vorstellen, bevor wir noch ein paar kleine Bemerkungen zum Filter anführen.

1.4.2 Bragg- bzw. Laue-Bedingung

Wenn elektromagnetische Wellen auf die Atome in einem Gitter treffen, so regen sie die dort sitzenden Atome an. Diese strahlen als neue Quellen für Elementarwellen nach dem HUYGHENSSchen Prinzip neue elektromagnetische Wellen aus (zu diesem Prinzip, zur Beugung und zur Interferenz haben wir einiges in Versuch [Fest-11] gesagt). Zeichnet man sich das Kristallgitter und die ankommenden Lichtstrahlen auf, so erkennt man, daß Atom-Ebenen parallel zum Rand genauso wie der Rand auf die Lichtstrahlen wirken. Wenn man z. B. die Wirkung der ersten bis zur sechsten Ebene betrachtet, so könnte man auch die Wirkung der siebten bis zur zwölften Ebene untersuchen. Deshalb reicht es, wenn wir nun in einem kubischen Kristall die Wirkung der beiden obersten Atomebenen (1) und (2) auf die Lichtstrahlen betrachten. Es ergibt sich, daß die Lichtstrahlen durch die senkrecht zum Rand sitzenden Atome wie bei einer Reflexion nur mit dem gleichen Winkel Θ zum Rand wieder ausgestrahlt werden können, in dem sie eingefallen sind (die ausgesandten Lichtstrahlen müssen auf die einfallenden Lichtstrahlen durch eine Symmetrieoperation abbildbar sein, die auch die „senkrechten“ aussendenden Atome in sich selbst überführt). Dies haben wir nun zunächst in dem linken Teil der nachstehenden Abbildung skizziert.

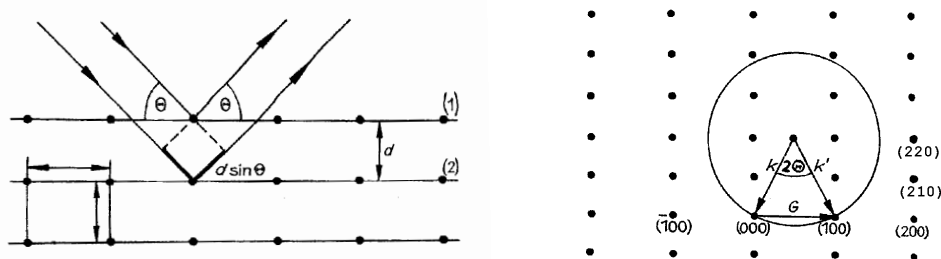


Abbildung 1.7: Zur Bragg-Bedingung (links) und zur Laue-Bedingung (rechts), eingescannt aus [Enz]

Nachdem wir die Richtung der Lichtstrahlen bereits festlegen konnten, müssen wir nun noch den Gangunterschied zwischen den beiden ausgesandten Wellen bestimmen. Aus der Abbildung 1.7, links, lesen wir den Gangunterschied $\Delta s = 2d \cdot \sin(\Theta)$ ab, wobei d der Gitterebenenabstand ist. Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist ja nun, daß $\Delta s = n \cdot \lambda$ gilt, wobei λ für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung steht. Es ergibt sich also, daß Röntgenstrahlen mit dem Betrag des Einfallswinkels als Ausfallswinkel ausgesandt werden, wenn sie die *Bragg-Bedingung*

$$2d \cdot \sin(\Theta) = n \cdot \lambda \quad (1.15)$$

erfüllen. Wir möchten noch einmal betonen, daß also die Beugung der Röntgenstrahlen um den Winkel 2Θ am Kristallgitter auf den ersten Blick wie eine Reflexion aussieht mit Einfallswinkel = Ausfallswinkel = Θ , wobei Θ im übrigen *Glanzwinkel* genannt wird, aber keine ist: Es gibt drei wichtige Unterschiede zwischen einer Lichtreflexion und der Röntgen-Beugung:

1. Der an einem Kristall gebeugte Strahl wird aus Elementarwellen aller Atome zusammengesetzt, die im einfallenden Strahl liegen. Lichtreflexion findet nur in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche eines spiegelnden Materials statt.

2. Beugung findet nur bei den Winkeln Θ statt, die sowohl das Reflexionsgesetz als auch die Bragg-Bedingung (1.15) erfüllen. Für Lichtreflexion muß nur das Reflexionsgesetz erfüllt werden.
3. Lichtreflexion findet fast zu 100 % statt. Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls hingegen ist deutlich schwächer im Vergleich zum einfallenden Strahl.

Dennoch werden wir manchmal aus praktischen Gründen nicht von gebeugten, sondern von reflektierten Strahlen sprechen.

Wir möchten nun an dieser Stelle noch darauf hinweisen, daß die Bragg-Bedingung (1.15) für konstruktive Interferenz äquivalent ist zur *Laue-Bedingung* (vgl. auch Abbildung 1.7, rechts, mit $G := K$):

Sind k und k' die Wellenvektoren der einfallenden und der reflektierten Welle, so liegt konstruktive Interferenz genau dann vor, wenn ihr Differenzvektor $K := k' - k$ ein reziproker Gittervektor ist. In dieser Situation steht K senkrecht auf der Gitterebene, an der in der Bragg-Formulierung die Reflexion stattfindet.

Zu reziproken Gittervektoren findet man u. a. in [PHY-5] sehr viele Informationen; wir wollen hier nicht näher darauf eingehen, da uns die Formulierungen im Ortsraum reichen.

Es gibt nun sehr verschiedenartige Gitterebenen, die parallel zum Rand liegen, und somit auch verschiedene Bragg-Bedingungen, da die Abstände d der Ebenen untereinander entsprechend variieren. Wir wollen diese unterschiedlichen Abstände d in den Griff bekommen und uns gelingt dies über die Miller-Indices (vgl. Seite 2). Bei der Einführung der Miller-Indices hatten wir festgestellt, daß die Miller-Indices jeweils einem festen Bravaisgitter zugeordnet sind, so daß zu sc-, bcc-, fcc-Gittern und anderen Gitterarten verschiedenartige Benennungen gehören. Da wir unsere Legierung Cu_3Au im ungeordneten Zustand, wo sich alle Atome gleichmäßig auf einem fcc-Gitter verteilen, und im geordneten Zustand, in dem 4 unterschiedlich besetzte sc-Gitter ineinander gesetzt sind, untersuchen wollen, wäre ein Wechsel der Miller-Indizierung unpraktisch. Daher betrachten wir unseren Legierungskristall im ungeordneten Zustand (fcc-Gitter) als sc-Gitter mit einer 4-atomigen Basis und im geordneten Zustand ebenfalls, was ja sowieso notwendig gewesen wäre. Da wir also jeweils noch eine Basis neben dem Bravaisgitter beachten müssen, werden wir die Betrachtungen zur Bragg-Reflexion noch durch vom Ordnungsparameter s abhängende Strukturparameter modifizieren müssen (siehe nächster Abschnitt).

Ist nun also a die Gitterkonstante unseres einfach kubischen sc-Gitters und sind (hkl) die Miller'schen Indices einer Gitterebene, so berechnet sich der Abstand d zwischen zwei benachbarten Ebenen nach der Definition der Miller-Indices (vgl. [Fest-25]) zu:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} .$$

Um auf diese Formel zu kommen, kann man natürlich auch mit reziproken Gittervektoren argumentieren, wofür wir hier nur erneut auf [PHY-5] verweisen. Die eben erhaltene Beziehung können wir nun in Gleichung (1.15) einsetzen und erhalten:

$$\frac{\sin^2(\Theta)}{\lambda^2} = \frac{n^2}{4d^2} = \frac{n^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) .$$

Da man anhand der Beugungsmaxima nichts über den Parameter n aussagen kann, kann man ihn in die Miller'schen Indices aufnehmen. Die obige Gleichung lautet dann in praktisch verwendbarer Form

$$\frac{\sin^2(\Theta)}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} . \quad (1.16)$$

Wir erkennen also, daß die Richtung der Beugung durch die Form der Einheitszelle des Bravaisgitters (davon hängen ja die Miller-Indices im allgemeinen ab) und die Größe der Einheitszelle des Bravaisgitters

(über die Gitterkonstante a) beeinflusst wird. Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang in unserer Legierung wird also keinen Einfluß auf die Richtung der Beugung haben. Der Unterschied zwischen Ordnung und Unordnung tritt nur durch Intensitätsänderungen auf (dabei kann die Intensität auch Null werden). Die Intensitätsabhängigkeit untersuchen wir im nächsten Abschnitt bei den korrigierenden Faktoren.

Nachdem wir nun die Bragg-Bedingung hergeleitet haben, wollen wir nochmal kurz auf den Nickelfilter zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung eingehen. Bei dem Nickel-Filter handelt es sich um einen reinen Nickel-Kristall, der an einem Punkt aus einer festen Richtung im Winkel Θ mit dem Röntgenspektrum bestrahlt wird. Aufgrund der Bragg-Bedingung (1.15) wird nur eine Wellenlänge reflektiert (da das Bremsspektrum eine niedrigste Wellenlänge besitzt, tritt nur für $n = 1$ Reflexion auf), so daß man mit Blenden einen scharfen, monochromatischen Röntgenstrahl ausschneiden kann. Bei Nickel ist die Gitterkonstante gerade dergestalt, daß die K_α -Linie des Kupfers um insgesamt $2\Theta = 90^\circ$ gebrochen wird.

Debye-Scherrer-Aufbau

Wenn man die Bragg-Bedingung (1.16) vorliegen hat, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die Struktur eines Kristalls zu untersuchen, da man sowohl Θ als auch λ variieren könnte. Die häufigsten Untersuchungsformen wollen wir hier kurz tabellieren:

Name	Kristallart	λ	Θ
Laue-Methode	Einkristall	variabel	fest
Bragg'sche Drehkristallmethode	Einkristall	fest	teilweise variabel
Pulvermethoden (z. B. Debye-Scherrer)	polykristallines Pulver	fest	variabel

Bei der *Laue-Methode* untersucht man also die Reflexionen eines unbewegten Einkristalls bei verschiedenen monochromatischen Röntgenstrahlen, was natürlich sehr aufwendig ist. Bei der *Bragg'schen Drehkristallmethode* dreht man einen Einkristall um eine Achse, während man mit einem monochromatischen Röntgenstrahl beleuchtet. Der Winkel zwischen dem Strahl und verschiedenen (aber i. a. nicht allen) Ebenen wird durch die Drehung um eine Achse variiert, so daß bei einem Lauf bereits verschiedene Reflexe aufgenommen werden können. Dennoch ist die Notwendigkeit eines Einkristalls und die Tatsache, daß nicht alle Reflexe aufgenommen werden können, ein Nachteil dieser Methode. Die von *Debye* und *Scherrer* und auch von *Hull* vorgeschlagene Pulvermethode hat diese Nachteile nicht, sondern einige Vorteile: Man hat nur einen geringen Probenbedarf; die kleinen polykristallinen Proben sind leicht zu handhaben und man kann alle Beugungen auf einmal aufnehmen. Wir beschreiben diese Methode nun etwas ausführlicher.

Bei dem Debye-Scherrer-Verfahren befindet sich eine polykristalline Probe in einem fein ausgeblenden, monochromatischen Röntgenstrahl. Da in einer polykristallinen Probe alle möglichen Winkellagen der Ebenen auftreten, wirkt die Probe, als ob sie um alle 3 Raumachsen gedreht wäre, d. h. die Wahrscheinlichkeit ist hoch, daß der auftreffende Strahl eine Gitterebene in einem Bragg-Winkel trifft. Für eine Aufnahme wird das polykristalline Präparat in die Form eines kleinen zylindrischen Stäbchens gebracht und während der Aufnahme zusätzlich gedreht, um die Wahrscheinlichkeit für Bragg-Reflexe noch einmal zu erhöhen. Damit das Stäbchen beim Drehen nicht exzentrisch rotiert, setzt man es vor der Aufnahme mittels eines Mikroskops mit 20-facher Vergrößerung in den Boden einer drehbaren Kammer ein, den man mit einer Justierschraube zentrieren kann. Der photographische Film wird zu einem Ring gebogen und in eine zylindrische Kammer eingelegt, in deren Mitte sich das zentrierte Stäbchen befindet. Dieses Stäbchen wird nun seitlich in der Ebene, in der sich der Film befindet, durch ein Loch im Film mit dem monochromatischen Röntgenlicht bestrahlt.

Da bei der Bestrahlung der Winkel des auftreffenden Strahls in allen Raumrichtungen als Raumwinkel auftritt, bewegen sich die gebeugten Strahlen entlang von Kegelmänteln, deren Öffnungswinkel den 2Θ entspricht. Auf dem ebenen Film nehmen wir also ausschnittsweise Kegelschnitte auf (im reziproken

Gitter kann man sich dies auch anhand der sogenannten Ewald-Kugel klar machen, man vergleiche hierzu mit [PHY-5]). Diese Tatsache und den prinzipiellen Aufbau des Debye-Scherrer-Verfahrens stellen wir nun in der folgenden eingescannten Abbildung anschaulich dar:

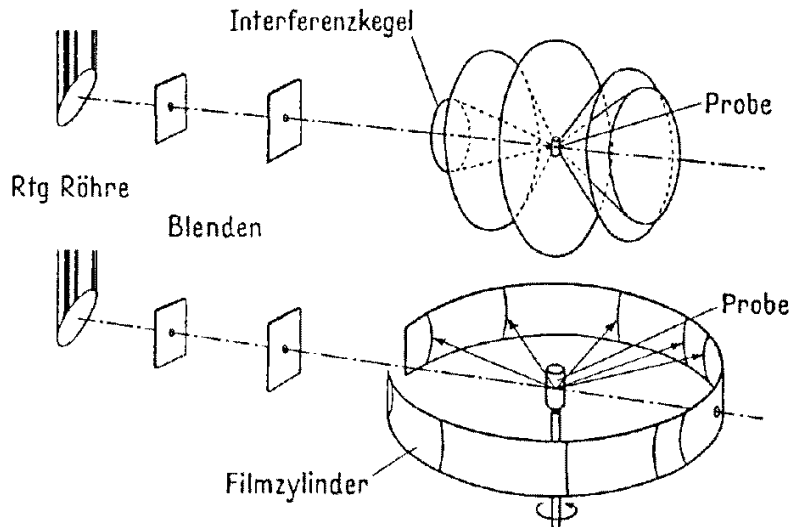


Abbildung 1.8: Aufbau zur Debye-Scherrer-Methode (eingescannt aus [Ne])

Genauere Informationen zu den Aufnahmekammern, der Filmhalterung und den Blenden findet man in [Ne, Seite 147–152]. In [Ne, Seite 154–158] sind einige weitere Tricks zum Umgang mit den Proben dargelegt. Nach der Aufnahme auf den Röntgenfilm werden wir durch eine fotometrische Abtastung die Intensitäten der aufgenommenen Reflexionslinien vergrößert auf Millimeterpapier auftragen. Diese Vorgehensweise ist in [Cu, Seite 173–175] näher beschrieben und begründet, daß man durch die durch den Film durchleuchtende Lichtintensität wirklich die Intensität der Beugungsmaxima mißt.

1.4.3 Korrigierende Faktoren und Linienintensitäten

Wir hatten bereits festgestellt, daß die Richtung der Beugung nur durch Form und Größe der Einheitszelle des Bravaisgitters bestimmt ist. Ordnung oder Unordnung in unserer Legierung hat also keinen Einfluß auf die Richtungen der Beugung, sondern nur auf die Intensitäten der Beugungsmaxima. Wir untersuchen jetzt also nacheinander die Faktoren, die die Intensität der Beugungsmaxima beeinflussen. Einige der Faktoren sind von dem Ordnungsparameter s abhängig, so daß wir aus den Intensitäten von bestimmten Beugungslinien diesen Ordnungsparameter ermitteln werden können.

Ein offensichtlicher Einfluß auf die Intensität läge vor, wenn der Film nicht immer den gleichen Abstand von der Probe hätte. Da wir ihn aber zylindersymmetrisch um unser Stäbchen gelegt haben, brauchen wir uns um einen solchen Einfluß nicht zu kümmern.

Atomformfaktor

Bei der Herleitung der Beugungserscheinungen gingen wir davon aus, daß man als Streuzentren die Gitterplätze, also quasi die Atomkerne, ansehen darf. Für Intensitätsbetrachtungen müssen wir nun aber beachten, daß ein Atom eine endliche Ausdehnung gegenüber der Wellenlänge besitzt. Dies ist wichtig, da die Streuung der Röntgenstrahlung an den Hüllenelektronen der Atome stattfindet. Wenn die Elektronen genau auf den Gitterpunkten säßen, wäre die Bragg-Bedingung exakt erfüllt. Da aber in

der Realität die Elektronen in einem ausgedehnten Bereich verschmiert sind, führt dies zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung gegenüber den Gitterplätzen, so daß die Maxima der Interferenz schwächer ausfallen, als es die Bragg-Bedingung erwarten läßt. Diese Abschwächung ist nun von der speziellen Ladungsverteilung der Elektronenhülle des speziellen Atoms, der Wellenlänge λ und dem Glanzwinkel Θ abhängig. Als Maß für die Abschwächung definiert man für jede Atomsorte A den *Atomformfaktor* f_A über

$$f_A := \frac{\text{Amplitude der an } A \text{ gebeugten Welle}}{\text{Amplitude der einfallenden Welle}},$$

wobei der Einfluß der folgenden Faktoren ausgeschlossen wird. Die Atomformfaktoren f_A sind für verschiedene Elemente und Ionen (so auch Kupfer und Gold) als Funktion von $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$ tabelliert.

Strukturfaktor

Die Bragg-Bedingung (1.16) haben wir unter der Voraussetzung hergeleitet, daß ein monoatomares Bravaisgitter vorliegt. Haben wir aber nun ein Gitter mit Basis vorliegen, so müssen wir beachten, daß jedes Atom auf der Basis ebenfalls als Streuzentrum wirkt. Abhängig von der Position ergeben sich hierdurch zusätzliche Phasenverschiebungen. Bestehe die Basis nun aus n Atomen mit Atomformfaktoren f_j , wobei das erste Atom exakt auf dem Bravaisgitterplatz liegen soll, so wird der folgende Faktor (der die Atomformfaktoren bereits beachtet) die Amplitude des einfallenden Strahls beeinflussen:

$$F := f_1 + \sum_{j=2}^n f_j \cdot e^{i\Phi_j},$$

wobei Φ_j die jeweilige Phasenverschiebung gegenüber dem Gitterplatz beschreibt. Um die Φ_j bestimmen zu können, machen wir uns zunächst klar, daß aus dem Gangunterschied $\Delta s = 2d \cdot \sin(\Theta)$ zweier Röntgenstrahlen, die an benachbarten Bravaispunkten der Ebene (hkl) in 1. Ordnung ($n = 1$; Beugungen höherer Ordnung ziehen wir wieder in die Miller-Indices hinein) gebeugt werden (vgl. Abb. 1.7, links, Strahl (1) und (2)), eine Phasenverschiebung von 2π folgt:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta s = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad \text{Bragg: (1.15), } n=1 \quad 2\pi.$$

Seien nun $(x_j \cdot a, y_j \cdot b, z_j \cdot c)$ die Koordinaten des j -ten Basisatoms in unserem Gitter, wobei a , b und c die Gitterkonstanten sind (also (x_j, y_j, z_j) die Koordinaten in Einheiten der Gitterkonstanten). Da eine Ebenenschar mit Miller-Indices (hkl) nun definitionsgemäß a in h , b in k und c in l gleiche Abschnitte einteilt, können wir die Phasenverschiebungen der Basisatome mit denen der Bravaisgitterpunkte der Ebene (hkl) mit den entsprechenden Koordinaten in Beziehung setzen:

$$\Phi_j(x) : 2\pi = x_j \cdot a : \frac{a}{h} \quad \iff \quad \Phi_j(x) = 2\pi \cdot h \cdot x_j.$$

Entsprechend für $\Phi_j(y)$ und $\Phi_j(z)$. Die gesamte Phasenverschiebung ergibt sich nun als Summe:

$$\Phi_j = \Phi_j(x) + \Phi_j(y) + \Phi_j(z) = 2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j).$$

Insgesamt ergibt sich also für den die Amplitude beeinflussenden Faktor der Ausdruck:

$$F = f_1 + \sum_{j=2}^n f_j \cdot e^{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

Diesen Faktor nennt man nun *geometrischen Strukturfaktor*. Da F auf die Amplitude wirkt, wird in der Intensität natürlich $|F|^2$ auftreten.

Für unserer Legierung Cu_3Au berechnen wir nun die geometrischen Strukturformfaktoren. Zunächst müssen wir dazu die Koordinaten der Basis innerhalb unseres sc-Gitters angeben: Ein fcc-Gitter kann als sc-Gitter mit der Basis

$$\text{Atom}_1 = (0, 0, 0), \quad \text{Atom}_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right), \quad \text{Atom}_3 = \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right), \quad \text{Atom}_4 = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$$

betrachtet werden. Der Strukturformfaktor sieht dann erstmal folgendermaßen aus:

$$F = f_1 + f_2 \cdot e^{\pi i \cdot (h+k)} + f_3 \cdot e^{\pi i \cdot (h+l)} + f_4 \cdot e^{\pi i \cdot (k+l)}.$$

1. Fall: totale Unordnung $s = 0$:

In diesem Fall ist für jeden Platz im Gitter die Wahrscheinlichkeit, mit einem Goldatom besetzt zu sein, gleich $\frac{1}{4}$ und mit einem Kupferatom besetzt zu sein, gleich $\frac{3}{4}$. Also sind alle Atomformfaktoren gleich, nämlich $\frac{1}{4} \cdot f_{\text{Au}} + \frac{3}{4} \cdot f_{\text{Cu}}$. Man erhält somit für den Strukturformfaktor:

$$F(s=0) = \left(\frac{1}{4} \cdot f_{\text{Au}} + \frac{3}{4} \cdot f_{\text{Cu}}\right) \cdot \left(1 + e^{\pi i \cdot (h+k)} + e^{\pi i \cdot (h+l)} + e^{\pi i \cdot (k+l)}\right).$$

Es gilt daher bei totaler Unordnung:

$$F(s=0) = \begin{cases} f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}} & \text{bei nur gerad- oder ungeradzahigen } h, k, l \\ 0 & \text{bei gemischten } h, k, l \end{cases}.$$

2. Fall: totale Ordnung $s = 1$:

Nun sind alle Gitterplätze mit der für sie vorgesehenen Atomsorte besetzt, so daß man für den Strukturformfaktor

$$F(s=1) = f_{\text{Au}} + f_{\text{Cu}} \cdot \left(e^{\pi i \cdot (h+k)} + e^{\pi i \cdot (h+l)} + e^{\pi i \cdot (k+l)}\right)$$

erhält. Folglich hat man bei totaler Ordnung:

$$F(s=1) = \begin{cases} f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}} & \text{bei nur gerad- oder ungeradzahigen } h, k, l \\ f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}} & \text{bei gemischten } h, k, l \end{cases}.$$

Demnach gibt es bei den für ein fcc-Gitter typischen Linien keinen Unterschied in der Intensität, unabhängig davon, ob der Kristall geordnet oder ungeordnet ist. Aus diesem Grunde nennt man diese Linien *Fundamentallinien*. Hingegen sieht man nach Ausbildung der Überstruktur zusätzliche Linien eines sc-Gitters, die deutlich schwächer sind als die Fundamentallinien, da der Strukturformfaktor in diesem Fall lediglich die Differenz der beiden Atomformfaktoren ist. Diese zusätzlichen Linien nennt man *Überstrukturlinien*.

Betrachtet man den allmählichen Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand, so werden die Überstrukturlinien immer stärker hervortreten. Man macht den Ansatz, daß die Zunahme des Strukturformfaktors für die Überstrukturlinien proportional zu dem Ordnungsparameter s ist. Die Intensität wird somit quadratisch vom Ordnungsparameter abhängen. Endlich wissen wir nun, woran und daß wir durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme zwischen Ordnung und Unordnung unterscheiden können.

Flächenhäufigkeitsfaktor

Die verschiedenen Ebenen, an denen Reflexionen stattfinden können, sind nicht gleichwertig. So sind z. B. in der sc-Einheitszelle die $\{100\}$ -Ebenen durch sechs verschiedene Ebenen repräsentiert (vgl. Seite 4), wovon aber je zwei parallel zueinander liegen. Also gibt es drei räumlich unterschiedliche $\{100\}$ -Ebenen, die aber bezüglich der Bragg-Beugung äquivalent sind; die zugehörigen Reflexionen tauchen entsprechend mit dreifacher Intensität auf. Man sagt, die $\{100\}$ -Ebenen sind *dreiwertig* und führt einen

Flächenhäufigkeitsfaktor p ein, der hier also $p = 3$ ist. Analog sieht man, daß die $\{111\}$ -Ebenen vierwertig und die $\{110\}$ -Ebenen sechswertig sind. Für alle Kristallklassen gibt es die Wertigkeiten p auch in tabellierter Form.

Temperaturfaktor

Durch thermische Bewegung liegen die Atome nicht fest auf ihren Gitterpunkten (ob im Bravaisgitter oder in der Basis ist unwichtig), sondern sie schwingen um diese, wodurch die Interferenzbilder „verschmiert“ werden. Bei großen Reflexionswinkeln sind die Ebenen-Abstände sehr klein, weshalb der Temperatureffekt dort eine stärkere Rolle spielt. Der *Temperaturfaktor* wird auch häufig *Debye-Waller-Faktor* genannt; mehr hierzu kann man in [PHY-5] oder [Ne, Seite 106] finden. Dennoch ist der Temperatureffekt hier so gering, daß wir ihn im folgenden – wie in vielen, auch veröffentlichten Arbeiten üblich – vernachlässigen wollen.

Absorptionsfaktor

Jedes Material absorbiert einen Teil der einfallenden Strahlung, d. h. setzt sie in Wärme um. Durch diese Absorption wird natürlich ebenfalls die Intensität der reflektierten Strahlung vermindert – und zwar umso mehr, je länger der Strahlenweg durch das Material ist. Daher sind die Linien bei kleinen Reflexionswinkeln Θ besonders vom Intensitätsverlust durch Absorption betroffen.

Diesem Effekt wird in der Auswertung Rechnung getragen, indem man von den Intensitätspeaks der Reflexionslinien die Intensitäts-„Baseline“ abzieht.

Polarisationsfaktor

Die Elektronen strahlen nach der Anregung durch eine Welle die Photonen nicht gleichmäßig in alle Richtungen ab, da elektromagnetische Wellen transversal polarisiert sind. Die Strahlung in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung ist stärker als die Strahlung senkrecht zur Einfallrichtung. Die Intensität der reflektierten Welle ist in Abhängigkeit des Reflexionswinkels Θ als⁵

$$I = I_0 \cdot \frac{e^4}{2r^2m^2c^4} \cdot (1 + \cos^2(2\Theta))$$

gegeben, wobei I_0 die Intensität der einfallenden Welle, r der Abstand zwischen Film (also dem Beobachter) und dem ausstrahlenden Elektron, c die Lichtgeschwindigkeit und m und e die Masse bzw. Ladung des Elektrons ist. Die Winkelabhängigkeit $1 + \cos^2(2\Theta)$ bezeichnet man nun als *Polarisationsfaktor*.

Lorentz-Faktor

Da die Streuwinkel nicht exakt sind, sondern aus den unterschiedlichsten Gründen um einen Bereich $\Delta\Theta$ variieren, wird auf dem Film keine scharfe Linie, sondern ein mehr oder weniger ausgedehnter Ring zu sehen sein. Die Intensität verteilt sich dabei auf einer Fläche, deren Größe von der Spektralbreite des verwendeten Röntgenlichts, den Abmessungen der Kamera und der Drehung des Kristalls abhängt. Alle diese Effekte werden in einem sogenannten *Lorentzfaktor* zusammengefaßt⁶:

$$LF = \frac{1}{4 \sin^2(\Theta) \cdot \cos(\Theta)} \cdot$$

Üblicherweise faßt man den Lorentzfaktor und den Polarisationsfaktor zu einem sogenannten *Lorentz-Polarisationsfaktor* zusammen:

$$LPF = \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{\sin^2(\Theta) \cdot \cos(\Theta)} \cdot$$

⁵Ohne genaue Herleitung aus der Elektrodynamik, da dies zu weit führen würde ...

⁶Eine Herleitung dieses Faktors würde eine aufwendige und genaue Diskussion des Versuchsaufbaus erfordern; auch dies wäre für einen Praktikumsversuch, in dem wir den Apparat ja nicht selber bauen müssen, zu weitgehend.

Intensitäten und Ordnungsparameter

Aufgrund der bisherigen Ausführungen sind wir nun in der Lage, die zu erwartende Lichtintensität zu bestimmen. Diese theoretische Intensität ist bis auf einen konstanten Faktor C durch

$$I_{\text{theo}} = |F(s)|^2 \cdot p \cdot \text{LPF} = |F(s)|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{\sin^2(\Theta) \cdot \cos(\Theta)}$$

gegeben. Durch Vergleich der theoretischen Intensität mit der bei den Fundamentallinien experimentell gemessenen Intensität wird die Proportionalitätskonstante C bestimmt:

$$C := \frac{I_{\text{theo, Fund}}}{I_{\text{exp, Fund}}}.$$

Diese Proportionalitätskonstante gilt nun natürlich auch zwischen $I_{\text{theo, Über}}(s)$ und $I_{\text{exp, Über}}(s)$ bei gleichem s .

Für die Überstrukturlinien gilt (vergleiche die Ausführungen beim Strukturfaktor):

$$I_{\text{theo, Über}}(s) = s^2 \cdot I_{\text{theo, Über}}(s = 1).$$

Somit gilt nun für den Ordnungsparameter s :

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{I_{\text{theo, Über}}(s)}{I_{\text{theo, Über}}(s = 1)} = \frac{C \cdot I_{\text{exp, Über}}(s)}{I_{\text{theo, Über}}(s = 1)} \\ &= \frac{I_{\text{theo, Fund}}}{I_{\text{exp, Fund}}} \cdot \frac{I_{\text{exp, Über}}(s)}{I_{\text{theo, Über}}(s = 1)} \\ &= \frac{I_{\text{exp, Über}}(s)}{I_{\text{exp, Fund}}} \cdot \frac{I_{\text{theo, Fund}}}{I_{\text{theo, Über}}(s = 1)} \quad (\text{nur umgestellt}) \\ &= \frac{I_{\text{exp, Über}}(s)}{I_{\text{exp, Fund}}} \cdot \frac{(f_{\text{Au, Fund}} + 3f_{\text{Cu, Fund}})^2}{(f_{\text{Au, Über}} - f_{\text{Cu, Über}})^2} \cdot \frac{p_{\text{Fund}}}{p_{\text{Über}}} \cdot \frac{\text{LPF}_{\text{Fund}}}{\text{LPF}_{\text{Über}}} \end{aligned} \quad (1.17)$$

mit

$$\text{LPF}_{\text{Fund/Über}} = \frac{1 + \cos^2(2\Theta_{\text{Fund/Über}})}{\sin^2(\Theta_{\text{Fund/Über}}) \cos(\Theta_{\text{Fund/Über}})}.$$

1.5 Kristallordnung und Widerstand

Nun wollen wir auf die zweite Art der Messung einer Ordnung s oder Unordnung im Kristall eingehen, nämlich der Messung des Widerstands des Kristalls. Zunächst betrachten wir den theoretischen Einfluß des Ordnungsparameters s auf den Widerstand, danach gehen wir auf die technischen Probleme der Widerstandsmessung ein.

1.5.1 Theoretische Abhängigkeit

Den spezifischen Widerstand einer Legierung kann man in eine Summe aufteilen:

$$\rho = \rho_G + \rho_L.$$

Der erste Summand ρ_G (Gitterwiderstand) beschreibt den Widerstand, den ein Gitter der gleichen Struktur hätte, wenn das Gitter aus *einer* Atomsorte bestehen würde. Durch Zugabe einer zweiten

Atomsorte kommt es zu Unregelmäßigkeiten in der Gitterstruktur, was zu erhöhten Streuungen der Leitungselektronen im Kristall und damit zu einer Erhöhung des Widerstands um den *Legierungswiderstand* ρ_L führt. Der Ordnungsparameter s hat nach dieser Beschreibung natürlich nur einen Einfluß auf den Legierungswiderstand ρ_L , so daß wir nur diesen weiter untersuchen. Mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung soll man nun für einen *ungeordneten* Kristall folgende Näherung berechnen können⁷:

$$\rho_L = M \cdot c_B \cdot (1 - c_B) .$$

Hierbei ist M eine Materialkonstante und c_B die Konzentration der zugemischten Atomsorte. Da ja in einer zweiatomaren Legierung $c_A = 1 - c_B$ gilt, wobei c_A für die Konzentration der ursprünglichen Atomsorte steht, ist das Problem natürlich symmetrisch, also kann man auch sagen, daß A dem Gitter von B beigemischt wird. Die obige Formel für ρ_L ist daher sehr anschaulich, denn durch die Symmetrie wäre eigentlich direkt zu erwarten, daß eine Parabel mit Scheitelpunkt bei $c_A = c_B = \frac{1}{2}$ das Problem beschreibt. Da bei $c_A = 0$ (d. h. $c_B = 1$) oder $c_B = 0$ (d. h. $c_A = 1$) der Widerstand nur ρ_G beträgt, also dort $\rho_L = 0$ gilt, und sonst $\rho_L \geq 0$ gilt, weil der Summand ja einen zusätzlichen Widerstand beschreibt, muß diese Parabel nach unten geöffnet sein und bei $c_B = 0$ und $c_B = 1$ Null durchlaufen. Und genau das beschreibt obige Formel für ungeordnete Gitter.

Wenn das Gitter der Legierung nun geordnet ist, so können sich die Elektronen an diese Ordnung „anpassen“ oder „gewöhnen“, also sinkt der Zusatzwiderstand $\rho_{L,\text{geordnet}}(s)$ gegenüber dem ungeordneten $\rho_{L,\text{ungeordnet}} = \rho_L$. Die Quantenmechanik liefert nun mit einer Störungsrechnung folgenden korrigierten Ausdruck für den Legierungswiderstand in Abhängigkeit von s :

$$\rho_{L,\text{geordnet}}(s) = M \cdot c_B \cdot (1 - c_B) \cdot (1 - s^2) .$$

Daß diese Korrektur gegenüber ρ_L quadratisch in s ist, läßt sich wiederum anschaulich verstehen, da die Elektronen beim Stromfluß Flächen durchdringen (oder anders ausgedrückt: im äußeren Kalkül ist die Stromdichte j eine 2-Form).

Wenn man die letzten beiden Formeln miteinander verbindet und die Symbole durch $\rho_g := \rho_{L,\text{geordnet}}(s)$ und $\rho_{\text{ug}} := \rho_{L,\text{ungeordnet}}$ abkürzt, erhält man:

$$\rho_g = \rho_{\text{ug}} - M \cdot c_B \cdot (1 - c_B) \cdot s^2 .$$

In unserem Experiment untersuchen wir ja Cu_3Au , so daß $c_A = \frac{1}{4}$ gilt. Die Anleitung zum Versuch gibt an, daß die Materialkonstante für unser Kupfer-Gold $M = 3,6 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ beträgt. Daher ergibt die letzte Gleichung, nach s aufgelöst, für unseren Kristall die folgende Bestimmungsformel für den Ordnungsparameter s :

$$s = \sqrt{\frac{16}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{ug}} - \rho_g}{3,6 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}}} . \quad (1.18)$$

1.5.2 Messung kleiner Widerstände

Die zu messenden Widerstände unserer Kristalldrähte sind extrem klein. Wir betrachten kurz die übliche Messung von Widerständen an einer Wheatstone-Brücke und gehen dann auf die für die Messung kleiner Widerstände leicht abgewandelte Brücke, die Thomson-Brücke, ein.

Zunächst präsentieren wir hier Skizzen von den Schaltungen der beiden Brücken, die wir aus [Enz] eingescannt haben, bevor sie in Worten beschreiben:

⁷Wir führen dies hier nicht aus, denn dazu würden wir nun doch zu weit abdriften. Wir halten eine exakte Berechnung aber auch für nicht so dringend, da das Ergebnis anschaulich direkt verständlich ist.

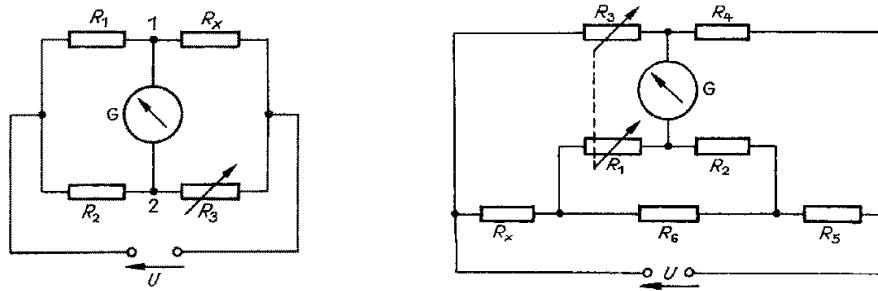


Abbildung 1.9: Wheatstone-Brücke zur Messung von Widerständen (links) und Thomson-Brücke für die Messung kleiner Widerstände (rechts), eingescannt aus [Enz]

Die Wheatstone-Brücke

Die *Wheatstone-Brücke*, dessen Beschreibung sich im folgenden auf den linken Teil der Abbildung 1.9 bezieht, besteht aus zwei Festwiderständen R_1 und R_2 , einem regelbaren Widerstand R_3 und einem Nullinstrument G . R_x ist der unbekannte Widerstand, dessen Größe ermittelt werden soll. Legt man jetzt eine Spannung U an die Schaltung, so wird i. a. ein Strom durch das Nullinstrument G fließen. Stellt man nun den Widerstand R_3 so ein, daß der Strom durch das Nullinstrument G verschwindet, so bedeutet das, daß die Punkte 1 und 2 auf gleichem Potential liegen, d. h. die Teilverhältnisse der aus den Widerständen R_1 und R_x einerseits und aus den Widerständen R_2 und R_3 andererseits gebildeten Spannungsteiler müssen einander gleich sein: $\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_3}$. Hieraus ergibt sich für den gesuchten Widerstand

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_3 .$$

Im Meßbrücken für genaue Messungen besteht der Widerstand R_3 , mit dessen Hilfe der Abgleich vorgenommen wird, aus Dekadensätzen von stufenweise regelbaren Widerständen.

Die untere Meßgrenze der Wheatstone-Brücke wird erreicht, wenn die Zuleitungswiderstände zum Meßobjekt R_x und die Übergangswiderstände an den Kontakten zum Anschluß von R_x dieselbe Größenordnung haben wie R_x selbst. Das bedeutet, daß Wheatstone-Brücken nur für die Messung von Widerständen oberhalb $\approx 1 \Omega$ geeignet sind.

Die Thomson-Brücke

Die Messung von Widerständen unterhalb $\approx 1 \Omega$ erfolgt mit der *Thomson-Brücke*, deren Schaltbild rechts in Abbildung 1.9 gezeigt ist. Hier ist R_x wieder der zu messende Widerstand, R_5 ein bekannter Normalwiderstand gleicher Größenordnung und R_6 der Widerstand der Verbindungsleitung zwischen R_x und R_5 . Zur Erzielung einer hohen Empfindlichkeit fließt durch diese Widerstände ein recht hoher Strom, der in praktischen Ausführungsformen der Thomson-Brücke bis zu 200 A betragen kann. Die Widerstände R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind hochohmig und so miteinander gekoppelt, daß bei der Einstellung des Abgleiches (verschwindender Strom durch das Nullinstrument G) durch Regelung von R_1 und R_3 stets die Bedingung $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$ erfüllt bleibt. Die Thomson-Brücke kann alternativ auch durch Regelung von R_5 bei festgehaltenem Verhältnis $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$ abgeglichen werden (was aber kritisch ist, weil ja R_5 sehr klein ist). Als Abgleichbedingung ergibt sich dann analog zu obigen Argumentationen:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_5 = \frac{R_3}{R_4} \cdot R_5 .$$

Entscheidend ist, daß der Widerstand R_6 keinen Einfluß auf die Potentiale am Nullinstrument G hat und somit überhaupt nicht beachtet zu werden braucht. Deshalb lassen sich mit der Thomson-Brücke Widerstände im Bereich von $\approx 1 \Omega$ bis herunter zu $\approx 1 \mu\Omega$ messen.

2. Auswertung

2.1 Ordnungsparameter aus der Widerstandsmessung

Widerstände

In diesem Aufgabenteil haben wir jeweils für einen geordneten und einen ungeordneten Draht den Widerstand R_g bzw. R_{ug} gemessen. Wir erhielten dann folgende Meßwerte:

Messung	R_g [$10^{-4}\Omega$]	R_{ug} [$10^{-4}\Omega$]
1	36,48	73,73
2	36,45	73,22
3	36,46	73,22
4	36,45	73,52
5	36,45	73,42
6	36,45	73,20
7	36,46	73,17
8	36,45	73,21
9	36,45	73,21
10	36,45	73,22

Durch Mittelwertbildung erhalten wir dann

$$R_g = (36,455 \pm 0,010) \cdot 10^{-4} \Omega$$

bzw.

$$R_{ug} = (73,321 \pm 0,185) \cdot 10^{-4} \Omega .$$

Spezifische Widerstände

Hiermit können wir nun den spezifischen Widerstand nach

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

mit $A = \pi \cdot (0,5 \text{ mm})^2 = 0,785398 \text{ mm}^2$ und $l = 50 \text{ mm}$ berechnen. Wir erhalten dann:

$$\rho_g = (0,5726 \pm 0,0002) \cdot 10^{-4} \Omega \text{ mm}$$

und

$$\rho_{ug} = (1,1517 \pm 0,0029) \cdot 10^{-4} \Omega \text{ mm} .$$

Ordnungsparameter

Nach der Vorbereitung (Gleichung (1.18)) können wir nun den Ordnungsparameter s bestimmen mittels

$$s = \sqrt{\frac{16}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{ug}} - \rho_{\text{g}}}{36 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ mm}}}$$

und dem Fehler

$$\Delta s = \frac{8}{3 \cdot 36 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ mm}} \cdot \frac{1}{s} \cdot \sqrt{(\Delta \rho_{\text{g}})^2 + (\Delta \rho_{\text{ug}})^2}.$$

Wir erhalten dann für den Ordnungsparameter

$$s = 0,92624 \pm 0,00281.$$

2.2 Ordnungparameter aus der Debye-Scherrer-Aufnahme**Spektrum**

In diesem Versuchsteil haben wir eine Debye-Scherrer Aufnahme des geordneten Drahtes gemacht. Der Film wurde anschließend fotometrisch bearbeitet und das Spektrum auf Millimeterpapier aufgezeichnet. Die fotometrische Übertragung auf Millimeterpapier erstreckte sich vom Ende des Austrittsloches zum Anfang des Eintrittsloches, in unserem Fall also über 8,3 cm. Der Radius eines Lochs war dabei 0,4 cm.

Wir wollen nun versuchen, das fotometrisch aufgezeichnete Spektrum auf dem Millimeterpapier zu vermessen. Dazu haben wir den Anfang A und das Ende E in die Aufzeichnung eingezeichnet. Auf dem Millimeterpapier umfaßt der somit eingegrenzte Bereich 1,22 m. Dieser Bereich entspricht dann gerade den 8,3 cm des Films. Da nun bei der Vielzahl der „kleinen“ Peaks eine Identifizierung der Überstrukturpeaks nur sehr schwer vorgenommen werden konnte, haben wir zunächst zu Abschätzungszwecken alle Peaks auf dem Film vermessen und sie dann auf die entsprechende Position auf dem Millimeterpapier umgerechnet. In der Umgebung der so erhaltenen Werte haben wir dann nach geeigneten Peaks gesucht und sie mit Angabe ihres Abstandes L_P zum Anfang A kenntlich gemacht. Mit Hilfe dieses Abstandes können wir nun wiederum auf die genaue Position L_F auf dem Film zurückrechnen. Wir erhalten dann Peaks wie in der folgenden Tabelle:

Papier L_P [cm]	Foto L_F [cm]	Papier L_P [cm]	Foto L_F [cm]
9,3	0,63	62,3	4,24
26,2	1,78	66,3	4,51
31,2	2,12	69,9	4,76
36,4	2,48	76,5	5,20
42,0	2,86	80,3	5,46
48,0	3,27	82,8	5,64
51,5	3,5	88,5	6,02
54,9	3,74	93,3	6,35
58,8	4,00	98,2	6,68

Wir können jetzt die Abstände auf dem Foto in die zugehörigen Reflexionswinkel umrechnen. Da wir bei der Vermessung aber nicht von der Mitte, sondern von dem Rand eines Loches begonnen haben, müssen wir den Radius des Loches, $r = 0,4$ cm, hinzuaddieren und wir erhalten dann $L = L_F + r$. Der Reflexionswinkel Θ ergibt sich dann mit

$$\frac{L}{9,1 \text{ cm}} = \frac{2\Theta}{180^\circ}.$$

Hat man diese Winkel bestimmt, dann können wir mit der bekannten Wellenlänge $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ das Verhältnis

$$v = \frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$$

und dessen Quadrat v^2 berechnen. Aus der Vorbereitung wissen wir, daß mit $w = (h^2 + k^2 + l^2)$ für unser sc-Gitter bei allen Linien

$$\frac{v^2}{w} = \text{const.} = \frac{1}{4a^2}$$

gelten muß (vgl. Gleichung (1.16)). Für unseren sc-Kristall erwarten wir nun Reflexe an allen Ebenen, also für alle möglichen Miller-Indices (hkl), so daß alle ganzen Zahlen w vorkommen, mit Ausnahme von 7, 15, 23, ... , weil diese Zahlen nicht als Summe aus drei Quadraten ganzer Zahlen dargestellt werden können. Unsere Linien, also das w und das v^2 , sollten daher im Verhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11 : 12 : 13 : 14 : 16 : 17 : 18 : 19 : 20 : ... stehen. Starke Reflexe, also Fundamentallinien, erwarten wir nur für ein fcc-Gitter, also genau für den Gittertyp, in dem *ungeordnetes* Cu_3Au vorliegt, d. h. wir erwarten Miller-Indices (hkl), bei denen h , k und l alle gerade oder alle ungerade sind (vgl. unsere Berechnung der Strukturkonstanten). Die Fundamentallinien sollten hier also im Verhältnis 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 : ... stehen, für alle anderen w erwarten wir Überstrukturlinien (Diese Verhältnisse kann man sich überlegen; sie sind aber auch in [Ne, Tafel 7.2, Seite 233] und (übersichtlicher und schöner) in [Cu, Fig 10-2, Seite 303] tabelliert). Wir haben nun also versucht, die v^2 in die entsprechenden w -Verhältnisse zu bringen, indem wir die gemessenen v^2 durch die möglichen w geteilt haben und dann überprüft haben, ob dieser Quotient konstant ist. Die so gefundene Konstante liegt bei uns immer „ungefähr“ bei $18 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$, bis auf einen „Ausrutscher“ bei $w = 1$, wo sie bei ungefähr $14 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ liegt. Eine Linie für $w = 2$ konnten wir überhaupt nicht finden. Der Wert von $18 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ für $\frac{v^2}{w} = \frac{1}{4a^2}$ entspricht im übrigen einer Gitterkonstanten von $3,7269 \text{ \AA}$.

So weit, so gut. Wie sieht das nun aber praktisch aus? Zum einen können wir die Konstante $\frac{v^2}{w}$ nicht immer eindeutig bestimmen. So liegt die Konstante eben nur „ungefähr“ bei $18 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$, tatsächlich immer zwischen $18 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ und $19 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$. Für $w = 1$ weicht sie sogar weit von $18 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ ab und für $w = 2$ existiert überhaupt keine Linie in unserer Aufnahme. Wir erhalten somit schon einen kleinen Ausblick auf die Problematik des fotometrischen Abmessens bzw. auf die Genauigkeit der verwendeten Meßmethode allgemein.

Nach all den Problemen erhalten wir die folgende Tabelle:

L [cm]	Θ [°]	v [\AA^{-1}]	v^2 [10^{-3} \AA^{-2}]	w	M.I.	Typ
10,33	10,21	0,115	13,227	1	{1 0 0}	Ü
21,82	21,59	0,239	56,933	3	{1 1 1}	F
25,23	24,95	0,274	74,850	4	{2 0 0}	F
28,73	28,45	0,309	95,460	5	{2 1 0}	Ü
32,57	32,22	0,346	119,561	6	{2 1 1}	Ü
36,66	36,25	0,384	147,111	8	{2 2 0}	F
39,04	38,61	0,405	163,797	9	{2 2 1}	Ü
					{3 0 0}	Ü
41,35	40,90	0,425	180,309	10	{3 1 0}	Ü
44,00	43,52	0,447	199,478	11	{3 1 1}	F
46,38	45,87	0,466	216,763	12	{2 2 2}	F
49,11	48,57	0,486	236,457	13	{3 2 0}	Ü
51,55	50,99	0,504	253,990	14	{3 2 1}	Ü
56,05	55,43	0,534	285,235	16	{4 0 0}	F
58,63	57,99	0,550	302,457	17	{3 2 2}	Ü
					{4 1 0}	Ü

L [cm]	Θ [°]	v [Å ⁻¹]	v^2 [10 ⁻³ Å ⁻²]	w	M.I.	Typ
60,33	59,67	0,560	313,395	18	{3 3 0}	Ü
					{4 1 1}	Ü
64,21	63,50	0,580	336,948	19	{3 3 1}	F
67,47	66,73	0,596	355,041	20	{4 2 0}	F
70,81	70,03	0,610	371,614	21	{4 2 1}	Ü

Ordnungsparameter

Wir gehen nun daran, den Ordnungsparameter s zu bestimmen. Nach der Vorbereitung wissen wir, daß wir ihn durch den Zusammenhang (1.17) finden:

$$s^2 = \frac{I_{\ddot{U}}}{I_F} \cdot \frac{(f_{Au,F} + 3f_{Cu,F})^2}{(f_{Au,\ddot{U}} - f_{Cu,\ddot{U}})^2} \cdot \frac{P_F}{P_{\ddot{U}}} \cdot \frac{LPF_F}{LPF_{\ddot{U}}}$$

mit

$$LPF_{F/\ddot{U}} = \frac{1 + \cos^2(2\Theta_{F/\ddot{U}})}{\sin^2(\Theta_{F/\ddot{U}}) \cos(\Theta_{F/\ddot{U}})}.$$

Dabei wählen wir jeweils „geeignet“ benachbarte Fundamental- und Überstrukturlinien aus. Wir entscheiden uns für die Ebenenpaare {4 2 0} (F) und {4 2 1} (Ü), desweiteren {2 2 2} (F) und {3 2 0} (Ü) bzw. {2 0 0} (F) und {2 1 0} (Ü), deren Linien jeweils benachbart liegen.

In dieser Formel brauchen wir auch die Intensitäten der jeweiligen Linien. Diese werden nach der Dreiecksmethode auf dem Millimeterpapier bestimmt. Da später sowieso gekürzt wird, wurde der Faktor 0,5 vernachlässigt. Leider birgt diese Bestimmung in sich wiederum einige Ungenauigkeiten, so beispielsweise bei dem Festlegen der Basislinie. Alles in allem erkennen wir jetzt schon, daß es mit der Zuverlässigkeit der mit dieser Methode bestimmten Ordnungsparameter nicht allzu gut bestellt ist. Nur gut, daß wir mit der Widerstandsmethode eine bessere an der Hand haben, um genauere Werte für den Ordnungsparameter zu ermitteln.

Die Flächenhäufigkeitsfaktoren P , sowie die Atomformfaktoren¹ f erhalten wir aus den Anlagen zur Anleitung.

Mit alledem ergibt sich folgende Tabelle. Um Nachvollziehbarkeit zu gewährleisten haben wir uns in dieser Tabelle nicht nur auf die Ergebnisse beschränkt, sondern alle zum Nachrechnen benötigten Daten mit angegeben.

I_F	$I_{\ddot{U}}$	$f_{Au,F}$	$f_{Au,\ddot{U}}$	$f_{Cu,F}$	$f_{Cu,\ddot{U}}$	P_F	$P_{\ddot{U}}$	LPF_F	$LPF_{\ddot{U}}$	s
21,78	4,83	41,996	41,398	9,084	8,824	12	24	4,418	5,263	0,649
7,6	1,9	48,366	47,285	12,093	11,568	4	12	2,790	2,730	0,692
17,68	2,53	61,081	58,441	18,090	16,891	3	12	8,770	6,506	0,610

Durch Mittelwertbildung ergibt sich der Ordnungsparameter beim Debye-Scherrer Verfahren zu

$$s = 0,650 \pm 0,041.$$

Diskussion

Da wir beide Meßmethoden nicht mit ein und derselben Probe durchgeführt haben, können wir die nach den beiden Methoden berechneten Werte für den Ordnungsparameter natürlich nicht so ohne weiteres

¹Die Atomformfaktoren wurden dabei anhand der beiliegenden Tabelle interpoliert. Bei Cu wurde der Wert gemäß Anlage korrigiert.

vergleichen. Sehr wohl können wir aber vergleichende Aussagen über die Güte und Genauigkeit der einzelnen Meßmethoden anstellen.

So sind bei der Widerstandsmethode, schon experimentell gesehen, kaum Ungenauigkeiten festzustellen. Einfach die Probe einspannen, Widerstand ablesen und daraus nach der in der Vorbereitung dargelegten Theorie den Ordnungsparameter berechnen, fertig.

Sehr viel fehleranfälliger und komplizierter ist der Weg, den wir bei der Debye-Scherrer-Messung beschreiten. Erst muß die Probe in der Meßapparatur genau zentriert werden, eine zugegebenermaßen sehr mühselige Angelegenheit. Dann kommt die eigentliche Beugung und wir erhalten nach der Entwicklung des Filmes das aufgenommene Beugungsbild. Dieses wird nun mit einem Gerät fotometrisch auf Millimeterpapier übertragen. Diese Übertragung ist sehr fehleranfällig, da sich kleinste Helligkeitsänderungen auf dem Film schon auf dem Millimeterpapier bemerkbar machen. Also schon bei Kratzern auf dem Film oder „Flecken“, die durch schlechten Film, schlechten Entwickler oder einfach schlechtes Trocknen des Filmes und daraus resultierende „Kalkablagerungen“ bedingt sind, werden sich Fehler bei der fotometrischen Übertragung auf Millimeterpapier niederschlagen.

Jetzt müssen aber noch die Peaks auf dem Millimeterpapier vermessen und identifiziert werden. Auch dies ist eine sehr fehleranfällige Angelegenheit, wie schon der „Freiraum“ zeigt, den wir beim Anlegen der Basislinie bei der Dreieckmethode hatten. Von den Schwierigkeiten, die wir bei der Identifizierung, speziell der Überstrukturpeaks hatten, wollen wir mal lieber erst gar nicht reden.

Alles in allem wohnen dieser Methode also eine Vielzahl von Fehlermöglichkeiten inne, die sie grob abgeschätzt um den Faktor 10, wenn nicht noch höher, ungenauer als die Methode der Widerstandsmessung macht, was unsere Meßfehler auch in der Tat widerspiegeln.

Literaturverzeichnis

Im folgenden wollen wir auf die Versuchsprotokolle der anderen Experimente im Fortgeschrittenenpraktikum, die von uns durchgeführt wurden und das vorliegende Protokoll hinsichtlich der theoretischen Grundlagen ergänzen, verweisen². Außerdem stellen wir eine Liste der Literatur auf, die wir am stärksten (nicht als einzige) zur Vorbereitung und Auswertung nutzten.

- [Fest-11] O. Flimm, U. Münch: *Lichtbeugung am Ultraschall*, Versuch 11 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [Fest-16] O. Flimm, U. Münch: *Elektrische Messungen an einem Ferroelektrikum*, Versuch 16 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [Fest-25] O. Flimm, U. Münch: *Versetzungen in LiF*, Versuch 25 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1995
- [PHY-5] Prof. H. Micklitz: *Physik V: Festkörperphysik I*. Vorlesungsmitschrift von U. Münch. Köln, WS 1992/93
- [TFK-1] Prof. E. Müller-Hartmann: *Theoretische Festkörperphysik I*. Vorlesungsmitschrift von U. Münch. Köln, WS 1993/94
- [Enz] P. Rennert, et. al: *Kleine Enzyklopädie Physik*. 2. Auflage. Leipzig: VEB Bibliographisches Institut, 1988
- [BM] Barrett, Massalski: *Structure of Metals*. Pages 271–275. Kopie aus Anleitung zum Versuch 27 im Fortgeschrittenenpraktikum, II. Physikalisches Institut. Köln
- [Schu] Schulze: *Metallphysik*. Seiten 189–199. Kopie aus Anleitung zum Versuch 27 im Fortgeschrittenenpraktikum, II. Physikalisches Institut. Köln
- [Co] Cottrell: *Theoretical Structural Metallurgy*. Pages 191–202. Kopie aus Anleitung zum Versuch 27 im Fortgeschrittenenpraktikum, II. Physikalisches Institut. Köln
- [Ne] Neff: *Röntgen-Feinstrukturanalyse*. Seiten 92–235. Kopie aus Anleitung zum Versuch 27 im Fortgeschrittenenpraktikum, II. Physikalisches Institut. Köln
- [Cu] Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*. Pages 78–377. Kopie aus Anleitung zum Versuch 27 im Fortgeschrittenenpraktikum, II. Physikalisches Institut. Köln

²Wir möchten darauf hinweisen, daß wir hier auch Quellen angeben, die nicht allgemein verfügbar sind, bzw. gar nicht veröffentlicht wurden. Dies geschieht *ausschließlich*, damit *wir*, die Praktikanten, später noch wissen, wo sich in unseren Materialien noch ergänzende Hinweise befinden. Wir bitten den Betreuer des Versuches über solche Literaturzitate hinwegzusehen; wir sind natürlich bereit, auch solche Stellen z.B. als Kopie zur Verfügung zu stellen, wenn dies gewünscht wird.

Index

- Absorptionsfaktor, 22
- Atomformfaktor, 20
- Basis, 1
- Bragg'sche Drehkristallmethode, 18
- Bragg-Bedingung, 16
- Bragg-Williams-Ordnungsparameter, 7
- Bravaisgitter, 1
- Bremskontinuum, 15
- charakteristische Röntgenstrahlung, 15
- Debye-Scherrer-Verfahren, 18
- Debye-Waller-Faktor, 22
- Domänen, 14
- Drehachse, n -zählig, 4
- Drehinversionsachse, n -zählig, 4
- Drehkristallmethode, 18
- Elementarzelle des Gitters, 1
- Energie, 8
- Entropie, 11
- Ewaldkugel, 19
- Faktor
 - Absorption-, 22
 - Atomform-, 20
 - Debye-Waller-, 22
 - Flächenhäufigkeits-, 22
 - Lorentz-, 22
 - Lorentz-Polarisations-, 22
 - Polarisations-, 22
 - Struktur-, 20
 - Temperatur-, 22
- Fernordnungsgrad, 7
- Flächenhäufigkeitsfaktor, 22
- Fotometrie, 19, 27
- freie Energie, 8
- Fundamentallinien, 21
- Gangunterschied, 16
- geometrischer Strukturfaktor, 20
- Gitter
 - hexagonale, 2
 - kubische, 2
 - monokline, 2
 - orthorhombische, 2
 - quadratisches, 2
 - rechtwinklige, 2
 - schiefwinkliges, 2
 - tetragonale, 2
 - trigonales, 2
 - triklines, 2
- Gitterebenen, 2
- Gitterkonstante, 28
- Gitterwiderstand, 23
- Glamzwinkel, 16
- Gleitspiegelebene, 4
- hexagonale Gitter, 2
- Huyghens'sches Prinzip, 16
- intermediäre Phasen, 5
- Inversion, 4
- Kegelmäntel, 18
- Koordinationszahl, 5
- Kristallgitter, 1
- Kristallklassen, 5
- Kristallsystem, 5
- kubische Gitter, 2
- Laue-Bedingung, 17
- Laue-Methode, 18
- Legierung, 5
- Legierungswiderstand, 24
- Lorentz-Polarisationsfaktor, 22
- Lorentzfaktor, 22
- Meßfehler, 30
- Messing, 6
- Miller-Indices, 4, 17
- Mischbarkeit, 5
- monokline Gitter, 2
- Nahordnung, 14
- Nahordnungsparameter, 14
- Netzebenen, 2
- Ordnung, 7
- Ordnung eines Phasenübergangs, 12
- Ordnungsparameter, 7

orthorhombische Gitter, 2

Packungsdichte, 5
Phasenverschiebung, 20
Polarisationsfaktor, 22
Pulvermethode, 18
Punktgruppen, 5

quadratisches Gitter, 2

Raumgruppen, 5
rechtwinklige Gitter, 2
Röntgenstrahlung, 14

Scherrer, *siehe* Debye-Scherrer-Verfahren
schiefwinkliges Gitter, 2
Schraubenachse, 4
Spiegelebene, 4
Strukturfaktor, 20
Symmetrieebene, 4

Temperaturfaktor, 22
tetragonale Gitter, 2
Thomson-Brücke, 25
Translationssymmetrie, 1, 4
trigonales Gitter, 2
triklines Gitter, 2

Überstruktur, 6
Überstrukturlinien, 21
Überstrukturtypen, 6
Unmischbarkeit, 5
Unordnung, 7

Waller, *siehe* Debye-Waller-Faktor
Wheatstone-Brücke, 25
Williams, *siehe* Bragg-Williams-Ordnungsparam.

Zähligkeit, 4