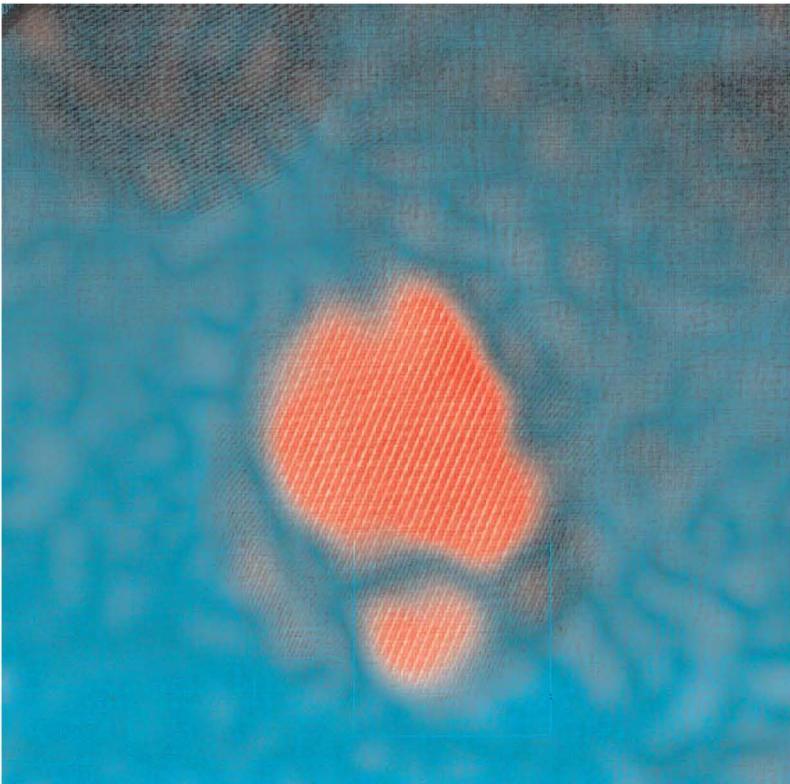


**Matthias Linde**

---

**Zeitaufgelöste HRTEM Untersuchungen  
von Konzentrations- und  
Ordnungsfluktuationen in kristallinen  
Cu<sub>3</sub>Au-Nanopartikeln**

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**

# Zeitaufgelöste HRTEM Untersuchungen von Konzentrations- und Ordnungsfluktuationen in kristallinen $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln

Von der Fakultät für Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Matthias Linde  
aus Losheim

Hauptberichter : Prof. Dr. H. Dosch  
Mitberichter : Prof. Dr. G. Mahler  
Prüfungsvorsitzender : Prof. Dr. J. Wrachtrup  
Tag der Einreichung : 09.04.2001  
Tag der mündlichen Prüfung : 12.06.2001

Max-Planck-Institut für  
Metallforschung in  
Stuttgart



Institut für Theoretische und  
Angewandte Physik Universität  
Stuttgart



Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

**Linde, Matthias:**

Zeitaufgelöste HRTEM Untersuchungen von Konzentrations- und  
Ordnungsfuktuationen in kristallinen Cu<sub>3</sub>Au-Nanopartikeln /  
vorgelegt von Matthias Linde. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-89873-156-1

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2001

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung  
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile  
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)  
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-156-1

# Summary

## Introduction and Objective of the Project

Within the statistical-thermodynamics, any internal thermodynamic quantity  $\Psi(\vec{r}, t)$  can be represented as a sum of its time-independent average value  $\bar{\Psi}$  and the local temporal deviation  $\delta\Psi(\vec{r}, t)$  from this average. It is well known that in the thermodynamics of fluctuations the probability  $w$  of a certain fluctuation to take place is  $w \propto \exp(-\frac{\Delta F}{k_B T})$  known as the Boltzmann principle. Here  $\Delta F$  is the configurational free energy change associated with the fluctuation,  $T$  the temperature and  $k_B$  the Boltzmann constant. Since configurational fluctuations involve local excursions of a system into neighboring structural states, they are the essential agents in controlling the microscopic structure of a system at thermal equilibrium as well as its response to external thermodynamic forces.

Within the concentration wave formalism, [1] and [2], these fluctuations may be expanded as a series of plane waves (fluctuations waves) with wave vector  $\vec{k}$ . In principle an interaction of two different fluctuation waves with the wave vectors  $\vec{k}_1$  and  $\vec{k}_2$  in solid solutions should be possible and would lead to a very specific configurational behavior. One may speculate under which condition one fluctuation will dominate the other and how distinctive such a possible 'master' and 'slave' interaction would be.

In this work two types of fluctuations will be considered: concentration fluctuations,  $\delta c(\vec{r}, t)$ , which are the space dependent deviations from the mean concentration, and order fluctuations,  $\delta\eta(\vec{r}, t)$ , which are the local deviations from the mean value of the positional long-range-order parameter. A real-space observation of such a fluctuation-fluctuation interaction is here reported. The evidence comes from a time-resolved high-resolution electron transmission microscopy study of a  $\text{Cu}_3\text{Au}$  nano-particle revealing order and concentration fluctuations and giving insight into its peculiar interaction mechanism.

Because of the importance of fluctuations for our understanding of condensed matter,

much theoretical and experimental work has been devoted to clarify the atomistic nature of configurational fluctuations ([2], [3], [4], [5], [6], [1], [7], [8], [9], [10], [11], [12]). But most of them consider only fluctuations within one and the same structural phase, which occur in a purely probabilistic way, i.e. a thermodynamic driving force is not evoked. This type of fluctuation is known as the *homo-phase fluctuation*.

If the composition is close to the phase separation line of a first-order transition, thermally-excited concentration fluctuations may lead to a local crossing of this line and, therefore, to an abrupt change of the order parameter for an ordering-type transition. This type of fluctuation, which involves local phase transformations by leading the system from a thermodynamically stable to a metastable state, is known as the *hetero-phase fluctuation* ([13], [14]). As a result of these fluctuations, either the ordered regions appear inside the disordered matrix or the disordered regions appear inside the ordered matrix. Both types of hetero-phase fluctuations have been experimentally observed ([15], [14], [16], [17]). The above cited works, however, could not clearly reveal whether the measured diffuse intensities were due to hetero-phase fluctuations of small ordered domains, dispersed in a disordered matrix [17], or rather to the well known short-range order [18]).

Conventional x-ray or neutron scattering techniques have an essential drawback for the study of the time evolution of configurational fluctuations on an atomic scale since they usually average over time and space. Because of the loss of the phase information in the scattered intensities, individual atoms can not be 'displayed'. Since the phase information is kept in the amplitude of the scattered electron wave, configurational fluctuations can be studied in real space. The objective of this work is to understand the atomistic nature of fluctuations. This will give insight to the unsettled question whether hetero-phase fluctuations occur in a pure probabilistic way or whether these fluctuations are thermodynamically driven, mediated by concentration fluctuations.

## The Cu<sub>3</sub>Au Nano-Particle

The binary alloy Cu<sub>3</sub>Au has been selected for this HRTEM-study. Half spherical Cu<sub>3</sub>Au nano-particles have been grown with a typical size of 150 Å on an amorphous carbon-coated Cu grid using a Molecular Beam Epitaxy growth facility. As shown in the schematic phase diagram in figure (1), a bulk crystal of Cu<sub>3</sub>Au undergoes a discontinuous order-disorder phase transition from the low-temperature ordered L1<sub>2</sub> structure to a high-temperature fcc phase at a bulk transition temperature of T<sub>0</sub> =

660 K. This relatively small temperature assures slow enough diffusion times for the time resolved studies. In a diffraction experiment, the fcc structure gives rise to the well-known fundamental reflections occurring if  $h, k, l =$  unmixed integer ( $h, k, l$  are the Miller indices), while the ordered  $L1_2$  structure manifests in additional superlattice reflections for the Miller indices  $h, k, l =$  mixed integer. The superlattice reflections (e.g. (100), (300), etc) appear in between the fundamental reflections (e.g. (200), (400), etc.).

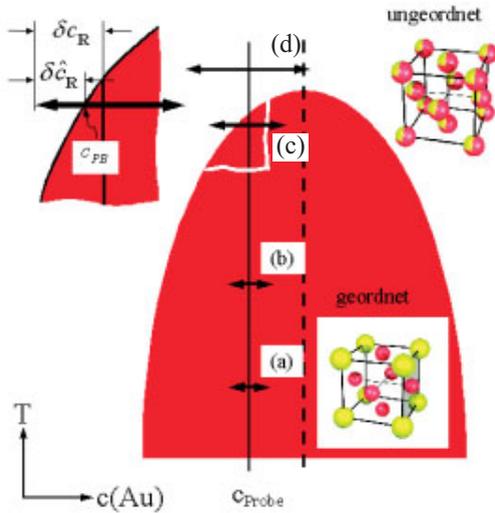


Figure 1: Schematic Cu<sub>3</sub>Au bulk phase diagram, including the ordered low-temperature  $L1_2$  structure and the disordered high-temperature fcc structure. The four horizontal arrows (a), (b), (c) and (d) along the vertical line mark composition fluctuations  $\delta c(\vec{r})$  whose amplitude increases with temperature. The inset shows case (c) enlarged with the phase boundary concentration of  $c_{PB}=0.192$  and the composition fluctuation  $\delta c(\vec{r})$  associated with a thermodynamic force (see further text).

## Experimental Considerations

The configurational fluctuations have been studied by the High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM) ARM 1250 by Jeol. The HRTEM plays a key role in the nano-characterization of materials because of its capability of providing structural information on an atomic scale. Continuous progress in the instrumentation, application of novel microscopy techniques as well as the development of new methods for analyzing the micrographs have brought HRTEM to a state where atomic resolution is realized in many materials and the positions of atomic columns may be determined with sub-Ångström accuracy ([19], [20], [21], [22], [23]). For in-situ studies of dynamical processes at the phase transformation a time-dependent real space information from a HRTEM is most essential. Since the ARM 1250, installed at the Max-Institut für Metallforschung Stuttgart, has been additionally equipped with a high tension stabilizing system as well as with an objective current stabilizer, this microscope reaches a point-to-point resolution of 1,2 Å at its best and is therefore an outstanding instrument in comparison to other high voltage microscopes.

The usual net-magnification achieved in the microscope ranges between 20 - 26 mio. times. Since the recorded image is then extremely sensitive to any temperature drift of the specimen, an additional stabilizing system is required. Normally this is accomplished by custom piezo electric translation stages. However, the ARM 1250 incorporates an inertia-free temperature drift compensation stage, which is an in-house development. The drift is compensated by applying an off-set current to the image shift coils. The off-set current can be tuned by reading the direction and velocity of the image drift.

Since this manual drift compensation is still rather coarse, a digital drift compensation has been programed on a *PV-Wave* platform by using a cross-correlation technique. By applying a cross-correlation function one can compensate shifts in units of pixels. With the cross-correlation function and the chosen magnification of the image, a shift sensitivity and compensation capability of less than an atomic layer is achieved. The combination of the manual and the digital image shift compensation allows finally a quantitative analysis from one and the same area of the specimen for a complete time series of recorded images. Note that the temperatures below/nearby/above the phase transformation temperature have been kept constant while the time-dependent experiments have been carried out. Thereby the alloy was in thermal equilibrium condition.

---

## Digital Image Processing

The dynamical processes in the specimen at the order-disorder transition have been recorded using a Beta Cam video recorder in the TV-rate modus. Applying this techniques, a time resolution of 0,04 *sec* has been achieved. The analogue were then digitalized using the software package *Silver 601* by Sony. To extract quantitative data from images, a pattern recognition program was used based on PV-Wave software. The analysis has been carried out in such a way that the contrast of a series of images has been Fourier transformed. The contrast analyzed originates from an arbitrarily chosen area which encloses exactly 6x6 unit cells. Using a peak finding routine, one can automatically search for the (100), ( $\bar{1}00$ ), (200) and ( $\bar{2}00$ ) reflections for the complete series of images. As discussed in detail in this work, the (100) reflection carries information on the order and the (200) reflection on the composition of the sample. The reflections have been separated from each other and then separately back Fourier transformed. The intensities of the separated lattice fringes from the square has then been plotted versus time. To visualize the ordered regions from the disordered regions in the particle, a similar program has been used. The spectrum of the whole image has here been used to measure the intensity and the phase of the order sensitive reflection. Since the phase contains the information about the ordered sites, the inverse Fourier transform has been calculated from the (100)-reflection to mark those regions. Depending on the intensity of the Fourier component of the (100) reflection, the ordered regions were coded with red color of varying intensity. A green-blue color has been chosen to color code the remaining parts of the sample.

## Time Resolved Studies of Configurational Fluctuations

Some of the representative results on the color coded images for different temperatures are depicted in the left images of figure (2). One can clearly discern between the ordered (red) areas and the disordered (blue-green) areas for different temperatures. At room temperature, one would expect a fully, homogeneously ordered (red) particle. Image (a) shows, however, that the ordered domains are separated by antiphase boundaries, coded in blue-green color. The antiphase boundaries induce such a strain field between the ordered regions that the lattice contrast smears out around the boundaries. Thus the color coding program attributes the blue-green color to this 'interfacial' layer. With increasing temperature the amount of the ordered regions in the particle decreases, as

shown in figure (2). Above the phase transition temperature  $T_0$  (c) no ordered areas could be detected, i. e. the long-range order parameter in the particle  $\eta$  is zero. From the color-coded video sequence taken at  $T = T_0 - 9$  K, one gets a first visual insight into the dynamics of order and concentration fluctuations. The ordered domains of a size of around  $10 \text{ \AA}$  change with time their form, size and position within the particle in highly dynamical way. Unfortunately, the video sequence can not be shown here. The quantitative analysis, however reveals this behavior as well. Also this analysis elucidates the origin and the correlation of the two fluctuations types for different temperatures.

The quantitative analysis of the order and concentration fluctuations is based on the contrast analysis from the original greyscale images. To extract information on the coupling mechanism between the local order and concentration fluctuations waves, squares within the image have been defined in such a way that the size of those squares exactly encloses an area of  $6 \times 6$  unit cells. The time resolved study of order and concentration reveals the evolution of both types of fluctuations. Some of this results of this analysis are depicted in the plots of figure (2) for temperatures below/nearby/above  $T_0$ .

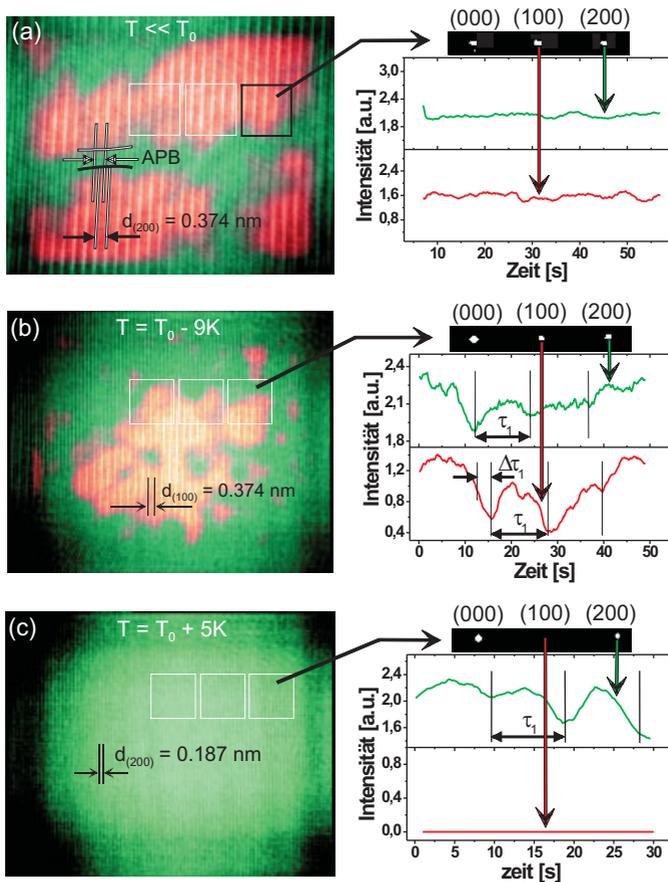


Figure 2: HRTEM images of a  $150 \text{ \AA}$  large  $\text{Cu}_3\text{Au}$  nano-particle taken at a magnification of  $22 \times 10^6$  at three different temperatures. Square regions of  $6 \times 6$  lattice constants are selected to analyze the local composition and order fluctuations within the nano-particle. The insets show local Fourier transforms with the direct beam (000), the order-sensitive (100) and the composition sensitive (200) reflection. The graphs on the right side present the time dependence of the (100) and (200) reflections from an arbitrarily chosen square (see text).

Some of the main results of the time-resolved studies of the order and the concentration fluctuations can be summarized as follows:

- Image (a) has been taken at  $T < T_0$  displaying no significant temporal changes of the (200) and (100) Fourier components. Slight variations of the intensities in the temporal plots are attributed to the statistical errors and the static antiphase boundaries (APB).
- Image (b) taken at  $T = T_0 - 9$  K, displaying strong temporal fluctuations of the smoothed (200) Fourier component (green line) and the (100) Fourier component (red line), attributed to composition and order fluctuations, respectively. A fluctuation life time of  $10 \leq \tau_1 \leq 15$  seconds (i. e. the relaxation time of the fluctuation), indicated by the vertical lines, and a time delay of  $2 \leq \Delta\tau_1 \leq 3$  seconds between the composition and order fluctuations is found. The observation shown in image (b) gives a first direct evidence that, in this temperature regime just below the phase transition, both fluctuations occur in a strongly coupled manner.
- Image (c) taken at  $T = T_0 + 5$  K. Only composition fluctuations, i.e. fluctuations of the (200) Fourier component (green line), persist, while the order fluctuations, i. e. the (100) Fourier component (red line) vanishes.

The possible origin of this strong coupling between composition and order fluctuations at  $T = T_0 - 9$  K can be assessed from figure (3), which is the inset from figure (2).

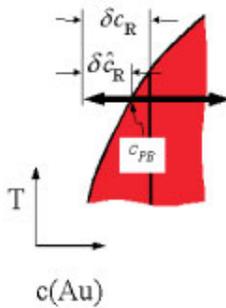


Figure 3: The inset of figure (2) shows the enlarged case (c) with the phase boundary concentration of  $c_{PB}=0.192$  and the composition fluctuation  $\delta \hat{c}(\vec{r})$ . In this case a thermodynamic force is evoked (see text).

The probabilistic compositional fluctuations lead to local excursions into the disordered state. Since the free energy of the disordered state ( $f_u$ ) is larger than that of the 'ground' ordered state ( $f_g$ ), the local disordered region is, in comparison to the ordered 'matrix', an energetically unfavourable state. Since  $\Delta F = F_u - F_g > 0$  in the exponential function, the Boltzmann probability  $w \approx \exp(-\Delta F/k_B T)$  becomes very small. Once the compositional fluctuation leads the system back to the initial concentration, the disordered region experiences a strong thermodynamic driving force into the ordered state. This is because  $\Delta F = F_g - F_u < 0$ , so the Boltzmann probability becomes very large that the small disordered region turns into an ordered area again. That implies that the concentration fluctuation across the phase boundary line within a certain temperature range 'masters' the order fluctuation in such a way that the sign of the configurational free energy is changed by crossing the phase boundary. Therefore, the locally ordered and the disordered states are differentiated in terms of energetically favourable or unfavourable. Upon moving the system locally in between those states, a thermodynamic driving force is evoked which leads the order parameter locally to follow the concentration. By crossing the phase separation line a new nucleus with the ordered or the disordered structure has to be formed, respectively, before the order parameter fluctuation can evolve. Since the formation of the new nucleus takes time,

a time shift  $\Delta\tau_1$  between the fluctuations can clearly be seen in figure (2(b)). Note that there is no time shift between the order and concentration fluctuation for  $T = T_0 - 25$  K. Since the fluctuations in this case (a) do not involve a crossing of the phase separation line, those fluctuations are called the homo-phase fluctuations. Whereas in the case for  $T = T_0 - 9$  K the phase separation is crossed. Those fluctuations are the hetero-phase fluctuations. From figure (c) in (2) one can see, that above  $T_0$  the long-range order parameter  $\eta = 0$ . The time evolution of the concentration fluctuation can, however, still be seen. The concentration fluctuations are independent from a thermodynamic driving force and occur with a Boltzmann-probability. This strongly supports the proposed composition-fluctuation coupling mechanism which involves *order fluctuations* forced by *probabilistic composition fluctuations*.

## Monte Carlo Simulations of Order and Concentration Fluctuations

In order to corroborate the above mentioned conclusions, Monte Carlo (MC) simulations applying the conventional Metropolis algorithm ([24], [25], [26]), [12] and [13]) have been carried out. In the simulations, first a thermodynamic equilibrium state has been achieved. Then one can focus on single individual snapshots in order to study the local fluctuations from the mean order and concentration in the particle .

A *fcc*-structure with a Cu concentration of 80 at.% and with a size of 60x60x60 unit cells applying periodic boundary conditions only in x- and y-direction was used. In a single MC step, an atom is arbitrarily chosen together with another atom from the nearest neighbor shell. The configurational energy  $\Delta F$  before and after exchanging both atoms is calculated by taking into account the atomic interaction energies of the three nearest coordination shells. The deviation from the configurational energy associated with the thermodynamic equilibrium is due to the thermally-activated exchange of neighboring atoms and thus reflect the fluctuations in the atomic distribution. One can thus focus on the analysis of single snapshots to extract the dynamics of the fluctuations. In order to realistically compare the MC results with the HRTEM observations, the spatial distribution of atoms obtained by MC simulations has been averaged along the z-axis which is chosen to be parallel to the electron beam direction, i. e. the shortest expansion of the MC sample. As a result, one obtains z-averaged occupation numbers describing the atomic distribution between lattice sites within the x-y plane, in complete analogy to the HRTEM pictures. To monitor the possible coupling between

the local atomic order and composition, the local concentration was independently calculated for the  $3 \times 3 \times 3 = 27$  neighboring unit cells around each lattice site and averaged along the  $z$ -axis similarly to the averaging of occupation numbers. In figure (4), a typical result of a Monte Carlo simulation for  $T = T_0 - 9$  K is shown. The green and white regions mark local concentration larger and smaller than the calculated phase-boundary concentration  $c_{PB}$ , respectively. The degree of local order is coded by the size of the full red symbols.

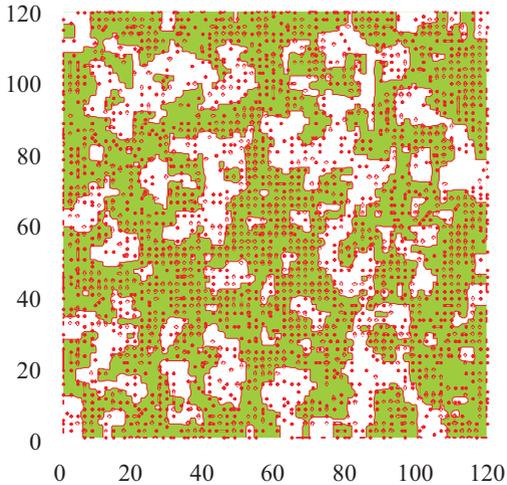


Figure 4: Monte Carlo simulations of the concentration and the order fluctuations in a  $\text{Cu}_3\text{Au}$  nano-particle at a slightly off-stoichiometric concentration at  $T = T_0 - 9$  K. The green areas show atomic Au-concentrations larger than the phase boundary concentration of  $c_{PB} \geq 0.192$  and the white areas concentrations  $c_{PB} < 0.192$ . A strong interplay between concentration and order fluctuations is found, i.e. the red symbols occur preferred in the green regions.

One can see that the red symbols (order) occur preferentially in the green regions. This relates to a strong coupling between composition and order fluctuations which is in good agreement with the experimental observations. Note that for the estimation of the local long-range order parameter  $\eta$ , the same number of MC steps has been applied as it was used to calculate the concentration deviation.

In order to reveal the time dependence of order and concentration fluctuations, squares of exactly  $6 \times 6$  unit cells have been arbitrarily selected from the figure (4). This allows to retrieve results comparable to those of the HRTEM-study, in which also the contrast of squares of the same size have been analyzed. The averaged concentration and order parameter of one selected square has then been extracted and plotted versus time, as shown in figure (5).

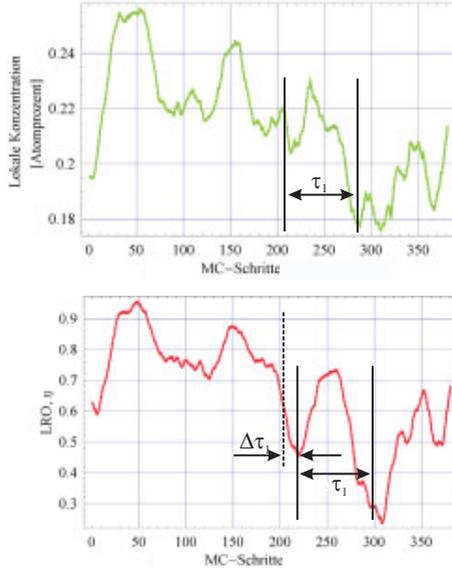


Figure 5: Monte Carlo simulations of the concentration fluctuations (green) and order fluctuations (red) versus Monte Carlo steps (which are proportional to time) at  $T = T_0 - 9K$ . The plot shows a strong interplay between both types of fluctuations. It can be seen that infinitesimal concentration fluctuations cause abrupt changes of the order parameter.

The plot for  $T = T_0 - 9 K$  displays a strong interplay between concentration and order fluctuations. The fact that both fluctuations have the same life time  $\tau_1$ , supports strongly the HRTEM study. One can also see a time shift  $\Delta\tau_1$ , which is required for the establishment of the order fluctuation in the disordered phase.

Overall, this electron microscopy study of a  $\text{Cu}_3\text{Au}$  nano-particle close to the order-disorder transition gives a first direct evidence that two different configurational fluctuations can strongly interact. It has been shown that the interaction responsible in this case is a thermodynamic force which is evoked by composition fluctuations driving the system locally across the phase boundary in a probabilistic way.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Das System Cu<sub>3</sub>Au</b>	<b>4</b>
2.1	Das Legierungssystem Cu <sub>3</sub> Au . . . . .	4
2.2	Der L1 <sub>2</sub> Ordnungsparameter . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Streutheorie</b>	<b>12</b>
3.1	Kinematische Streuung . . . . .	12
3.2	Dynamische Streuung an perfekten Kristallen . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Beschreibung von binären Legierungen im Rahmen der statistischen Thermodynamik</b>	<b>23</b>
4.1	Strukturfaktor von Konfigurationsfluktuationen . . . . .	23
4.2	Konzentrationsfluktuationen und Metastabilität . . . . .	30
4.3	Stabilität ungeordneter Legierungssysteme . . . . .	33
4.4	Ordnung und Diffusionskinetik in binären Legierungssystemen . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Bildentstehung im Transmissions-Elektronen-Mikroskop</b>	<b>44</b>
5.1	Parameter der Kontrastentstehung . . . . .	44
5.2	Die Transferfunktion . . . . .	48
5.3	Kontrast-Transferfunktion und Point-Spread-Funktion . . . . .	54
5.4	Scherzer-Fokus, Punktauflösungsvermögen und Dämpfungsenvolpe . . . . .	59
<b>6</b>	<b>TEM-Probenpräparation</b>	<b>65</b>
6.1	Wachstum dünner Cu <sub>3</sub> Au-Filme . . . . .	66
6.2	Entwicklung eines präparationsfreien Aufsichtverfahrens für HRTEM-Untersuchungen . . . . .	72

---

<b>7 Experimentelle Details</b>	<b>84</b>
7.1 Durchführung der Mikroskopie-Experimente . . . . .	84
7.2 Driftkompensation . . . . .	85
7.3 Quantitative Auswertung des Kontrastes der Zeitserien . . . . .	89
7.3.1 Visualisierung der Ordnungsstruktur . . . . .	90
7.3.2 Quantitative Analyse zur Bestimmung der lokalen Ordnung/Komposition . . . . .	97
<b>8 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>101</b>
8.1 Zeitaufgelöste HRTEM-Untersuchungen von Konzentrations- und Ordnungsfuktuationen . . . . .	101
8.1.1 Kalibrierung der Temperaturmessung . . . . .	101
8.1.2 Ordnungs-/Unordnungsumwandlung an epitaktisch gewachsenen $\text{Cu}_3\text{Au/SrTiO}_3$ -Querschnittsproben . . . . .	103
8.1.3 Farbkodierung der TEM-Bilder zur Klärung des Verlaufs der Grenzregion zwischen geordneter und ungeordneter Region . . . . .	106
8.1.4 Zeit- und orts aufgelöste Ergebnisse der Hetero-Phasen-Fluktuationen bei $T = T_0 - 9 \text{ K}$ . . . . .	109
8.1.5 Der Kopplungsmechanismus der Hetero-Phasen-Fluktuationen . . . . .	112
8.1.6 Kinetik der Hetero-Phasen-Fluktuationen . . . . .	117
8.1.7 Homo-Phasen-Fluktuationen oberhalb $T_0$ . . . . .	118
8.1.8 Homo-Phasen-Fluktuationen unterhalb $T_0$ . . . . .	120
8.1.9 Homo-Phasen-Fluktuationen bei Raumtemperatur . . . . .	122
8.2 Monte Carlo Simulationen von Konzentrations- und Ordnungsfuktuationen . . . . .	123
8.2.1 Prinzip der Monte Carlo Technik und statische Simulation bei $T = T_0 - 9 \text{ K}$ . . . . .	123
8.2.2 Zeitaufgelöste Monte Carlo Simulationen der Hetero-Phasen-Fluktuationen . . . . .	127
8.2.3 Zeitaufgelöste Monte Carlo Simulationen der Homo-Phasen-Fluktuationen . . . . .	129
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>Danksagung</b>	<b>151</b>



# 1 Einleitung

Eine thermodynamische Größe  $\Psi(\vec{r}, t)$  kann in der Statistischen Thermodynamik als Summe des Mittelwertes  $\bar{\Psi}$  und dessen lokaler und zeitlicher Abweichungen  $\delta\Psi(\vec{r}, t)$  von diesem Mittelwert beschrieben werden. Die Abweichungen von dem Mittelwert werden als Fluktuationen bezeichnet. Die Fluktuationen können entweder mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit auftreten, die mit der Boltzmann Wahrscheinlichkeit  $\exp(-\Delta F/k_B T)$  gewichtet wird, oder thermodynamisch angetrieben sein.  $\delta F$  ist hierbei die Änderung der Konfigurationsenergie durch die Fluktuationen und  $k_B$  die Boltzmann Konstante.

Da Fluktuationen lokale Abweichungen der Konfigurationen, also der atomaren Anordnung in einer binären Legierung, darstellen, kann die Untersuchung von Fluktuationen einen atomaren Einblick in den Ursprung von strukturellen Veränderungen im thermodynamischen Gleichgewicht und unter Einwirkung einer thermodynamischen Antriebskraft vermitteln. In dieser Arbeit werden zwei Arten von Fluktuationen betrachtet: man unterscheidet zwischen Konzentrationsfluktuationen  $\delta c(\vec{r})$ , also der zeitlichen Abweichung der mittleren Konzentration am Ort  $\vec{r}$ , und Ordnungsfluktuationen, der lokalen Abweichung vom Mittelwert des langreichweitigen Ordnungsparameter  $\eta(\vec{r})$ .

Diese beiden Fluktuationsarten sind aus vielfältigen Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten bekannt und theoretisch unterstützt worden. Allerdings konnte weder theoretisch noch experimentell exakt die Natur dieser Fluktuationen geklärt werden. Es stellt sich die Frage nach dem Ursprung dieser beiden Fluktuationsarten und einem möglichen Zusammenhang zwischen dem gleichzeitigen Auftreten beider Fluktuationen in einem bestimmten Temperaturbereich des Phasendiagramms. Intensive Bemühungen an verschiedenen binären Legierungen, die einen strukturellen Phasenübergang zwischen der Hochtemperaturphase, in der die Legierungsatome statistisch auf den Gitterplätzen verteilt sind, und der Tieftemperaturphase, in der die Komponenten ganz bestimmte Positionen im Gitter einnehmen, zeigen, haben aufklären können, wie dieser strukturelle Übergang bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur abläuft. Dies ist sowohl in Volumenkristallen als auch an Systemen mit begrenzter Dimension untersucht worden. Insbesondere kann man an Systemen mit eingeschränkter Ausdehnung den Einfluß der Oberfläche auf Phasenumwandlungen und

auch die Wirkung der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem aufgewachsenen Legierungssystem analysieren. Die Fluktuationen übernehmen eine vermittelnde Stellung atomarer Art in diesem strukturellen Ordnungsphasenübergang ein, d. h. erst durch die Präsenz der Fluktuationen können sich Atome in dem Gitter, entsprechend der thermodynamischen Stabilität der Phase, neu arrangieren. Sie sind also für die Bildung von Oberflächen, Nukleationskeimen (falls der Ordnungsmechanismus über Keimbildung abläuft) und deren Wachstum verantwortlich.

Es gibt Modelle und vielseitige Untersuchungen zu den Ordnungs-/Unordnungsphasenumwandlungen, aber die atomistische Natur der Fluktuationen hat bisher noch nicht mit den üblichen Streumethoden erarbeitet werden können. Dies liegt daran, daß die Intensität, die in Röntgen- oder Neutronenstreueversuchen gemessen wird, eine zeitliche und räumliche Mittelung über das gesamte Streuvolumen darstellen. Die gemessene Intensität ist direkt proportional zum Betragsquadrat des Strukturformfaktors. Dadurch geht die Phaseninformation verloren, in der die Positionen der Atome, die zum Streusignal beitragen, enthalten ist. Es ist somit nicht möglich, einzelne Atomsäulen im Ortsraum darzustellen. Für Beobachtungen an einem Phasenübergang heißt dies, daß die Information über das Rearrangement der Atome beim Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand nicht zugänglich ist. Da bei der Transmissionselektronenmikroskopie die Phaseninformation durch die Aberrationen des Linsensystems auf die Amplitude übertragen wird, können im Ortsraum atomare Strukturveränderungen (mit Einschränkungen) direkt beobachtet werden. Es ist somit möglich, lokal geordnete Regionen, die, wie Versuche zeigen, üblicherweise etwa 10 Å groß sind, zu studieren und insbesondere die Bewegungsdynamik zu analysieren. Versuche in dem entsprechenden Temperaturbereich haben gezeigt, daß die geordneten Bereiche keine statischen Cluster in einer ungeordneten Matrix sind, sondern eine sehr eigene Bewegungsdynamik besitzen. Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit ist es, diese Dynamik, also die Konzentrations- und Ordnungsfuktuationen, mittels einer zeitaufgelösten hochauflösenden Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Studie zu analysieren. Damit werden zum ersten Mal die atomare Natur und die Zusammenhänge von Ordnungs-/Unordnungsübergängen im Ortsraum quantitativ studiert.

In dieser Arbeit werden nicht nur sogenannte *Hetero-Phasen-Fluktuationen*, die, wie der Name impliziert, eine Phasenumwandlung zwischen zwei unterschiedlichen strukturellen Phasen beinhaltet, sondern auch *Homo-Phasen-Fluktuationen*, also Fluktuationen innerhalb eines einzigen Phasengebietes, untersucht. Dies impliziert, daß Fluktuationen in der stabilen ungeordneten und geordneten Phase jeweils quantitativ analysiert werden müssen. Eine Klärung der Ursache und Natur von Homo-

Phasen-Fluktuationen, erlaubt einen kausalen Zusammenhang zwischen dem gekoppelten Auftreten von Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen einer Hetero-Phasen-Fluktuation zu finden. Damit wird in dieser Form zum ersten Mal im Ortsraum ein atomistischer Einblick in Fluktuationen bei Phasenumwandlungen gegeben werden können.

# 2 Das System $\text{Cu}_3\text{Au}$

## 2.1 Das Legierungssystem $\text{Cu}_3\text{Au}$

Das aus den Elementen Cu und Au bestehende binäre Legierungssystem bildet über einen weiten Temperaturbereich von  $410^\circ\text{C}$  bis  $889^\circ\text{C}$  einen homogenen substitutionellen Mischkristall. Das heißt, daß sich innerhalb eines Temperaturbereiches Au und Cu in jedem beliebigen Legierungsverhältnis mischen lassen, ohne daß sich dabei die Kristallstruktur des Mischkristalles verändert. Alle Gitterplätze in dem flächenzentrierten (fcc) Gitter sind für die Legierungspartner vollkommen äquivalent. Man spricht deshalb von einer ungeordneten Phase. Anhand des Volumen-Phasendiagramms, das in Abbildung (2.1) gezeigt ist, erkennt man, daß sich für bestimmte stöchiometrische Verhältnisse unterhalb einer bestimmten Temperatur neue Phasen ausbilden, die eine andere Kristallstruktur besitzen.

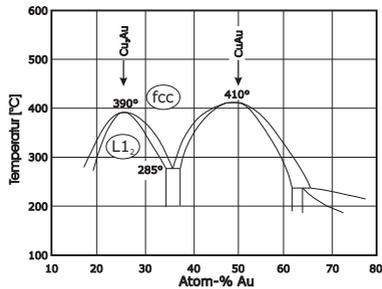


Abbildung 2.1: Das Volumen-Phasendiagramm von Cu-Au nach [27].

Diese Phasen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungskomponenten im Gitter ganz bestimmte Positionen einnehmen. Die intermetallische Struktur, die sich jeweils einstellt, ist bezüglich der Anordnung der Atome auf den Gitterplätzen geordnet.

In der vorliegenden Arbeit werden der Ordnungs-/Unordnungsphasenübergang, und die Phänomene, die Phasentransformation begleiten, am System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  mittels eines hochauflösenden Elektronenmikroskops untersucht (*High Resolution Transmission Electron*

*Microscope* oder kurz *HRTEM* ). Die untersuchten Proben haben eine sphärische oder halbsphärische Form mit einer Größe zwischen 3 nm und 12 nm. Durch die räumliche begrenzte Dimension des Nanopartikels kann sich das oben gezeigte Phasendiagramm verändern. Ein exaktes Phasendiagramm für diese in ihrer Dimension begrenzte Strukturen kann derzeit nicht angegeben werden. An dieser Stelle soll deshalb darauf hingewiesen werden, daß das vorgestellte Phasendiagramm streng genommen nur für einen Volumenkristall seine Richtigkeit hat. Die Einheitszellen eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Volumenkristalls in der geordneten und ungeordneten Phase sind in Abbildung (2.2) dargestellt:

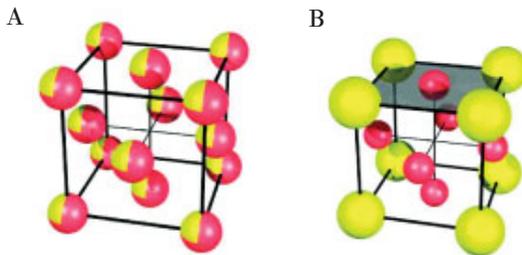


Abbildung 2.2: A: fcc-Struktur der ungeordneten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Phase. Alle Gitterplätze werden mit einer Wahrscheinlichkeit proportional der Konzentration der jeweiligen Legierungskomponenten besetzt. B:  $\text{L1}_2$ -Struktur der geordneten Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (gelb=Goldatome, rot=Kupferatome).

Wie schon oben mehrmals angedeutet, kann folgendes festgehalten werden:

- Oberhalb von  $390^\circ\text{C}$  haben die Au- und Cu-Atome keine bevorzugten Gitterpositionen. Au und Cu-Atome verteilen sich, gemäß ihrer Stöchiometrie, statistisch auf die Gitterplätze. Die kurzreichweitige Ordnung soll hier zunächst vernachlässigt werden.
- Unterhalb von  $390^\circ\text{C}$  bildet das System ungleiche nächste Nachbarpaare aus. Die Au- und Cu-Atome nehmen also bevorzugte Positionen im Gitter ein. Goldatome besetzen bevorzugt die Ecken der Einheitszelle, während die Kupferatome die flächenzentrierten Positionen einnehmen. Die sich ausbildende langreichweitige geordnete Phase bezeichnet man als  $\text{L1}_2$ -Struktur. Eine dazu vollkommen äquivalente Struktur kann man sich so vorstellen, daß zwei sich gegenüberliegende flächenzentrierte Gitterplätze mit Gold besetzt werden (es gibt hierbei drei

gleichwertige Möglichkeiten), während alle andere Positionen von Kupferatomen eingenommen werden. Somit gibt es aufgrund der Symmetrieeigenschaften dieses Gittertyps bezüglich des goldbesetzten Untergitters eine vierfache Entartung dieser Struktur.

Die Präsenz eines festen Untergitters spiegelt sich nicht nur im Fourierraum wieder (hierauf wird noch im nächsten Abschnitt genauer eingegangen), sondern auch im Ortsraum. Beide Abbildungsarten können im TEM kombiniert werden. Wenn also der Kristall im Mikroskop so orientiert ist, daß eine  $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Projektionsrichtung des Elektronenstrahls (Zonenachse) verläuft, so kommen Ebenen zur Abbildung, die aus Kupfer und Gold und dann ausschließlich aus Kupfer sind, während im ungeordneten Kristall die einzelnen Ebenen aufgrund ihrer statistischen Besetzung nicht unterschieden werden können. Im geordneten Fall werden die gemischten Ebenen durch das Untergitter 'moduliert'. Die folgende TEM-Aufnahme, die bei etwa  $T = T_0 - 25\text{K} = 365^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde, zeigt beide Strukturvarianten des Kristalls. Dies liegt daran, daß der Kristall bereits knapp unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur beginnt, an der Oberfläche des Nanopartikels zu entordnen. In der Abbildung (2.3) sind aufgrund einer leichten Verkipfung der Probe gegenüber der Zonenachse des Kristalls statt einzelner Atomsäulen teilweise nur Netzebenen zu sehen. Die Gibbsche Freie Energie  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  gibt in direkter Weise Auskunft darüber, welche der beiden strukturellen Phasen im System bei entsprechender Temperatur stabil ist. Trägt man jeweils den Verlauf der Freien Energie des ungeordneten Zustandes und des geordneten Zustands gegenüber der Temperatur auf, so stellt man fest, daß beide Kurvenverläufe eine negative Steigung haben und sich an einem einzigen Punkt schneiden. Anhand eines solchen Diagramms, wie in Abbildung (2.4) gezeigt, kann man einfach entscheiden, welcher Zustand (kleinere Freie Energie) stabil ist und welcher Ordnung die Phasentransformation ist. Die Ordnungs-/Unordnungsphasentransformation in einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Volumenkristall ist eine Phasentransformation 1. Ordnung, weil es einen einzigen Schnittpunkt der beiden Kurven der Gibbschen Freien Energie gibt. Das heißt, daß sich der ungeordnete und der geordnete Zustand durch eine abrupte Änderung des Ordnungsgrades unterscheiden. Anders ausgedrückt heißt dies, daß die erste Ableitung der Freien Energie an Umwandlungspunkt eine Unstetigkeit besitzt (auf die Stabilität von strukturellen Phasen wird später unter Benutzung der Theorie des Konzentrationswellenformalismus näher eingegangen).

Mißt man den Ordnungsgrad (in dem nächsten Kapitel wird gezeigt, welcher Zusammenhang zwischen Ordnungsgrad und gestreuter Röntgenstrahlung besteht) abhängig von der Temperatur, wie in Abbildung (2.5) aus [29] gezeigt, so erkennt man, daß sich

der Ordnungsgrad für einen Volumenkristall bei  $T=390^\circ\text{C}$  abrupt ändert. Der Phasenübergang von der geordneten Phase in die ungeordnete Phase verläuft also diskontinuierlich; man spricht also von einem Phasenübergang 1. Ordnung. Neuere Arbeiten berichten über Untersuchungen des Phasenübergangs an einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Volumenkristall [30], sowie an reduzierten Geometrien. Diese Arbeiten zeigen, daß die Phasenübergangstemperatur an der Oberflächen deutlich unter der des Volumens liegt [31], [32]. In [6] wurde an einem dünnen  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Film gefunden, daß die Dicke der ungeordneten Schicht an der Oberfläche logarithmisch mit Annäherung an die Phasenumwandlungstemperatur ansteigt. Der oberflächeninduzierte Zerfall der Ordnung konnte in dieser Arbeit in temperaturabhängigen HRTEM-Experimenten an  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln qualitativ bestätigt werden (siehe Bilder auf der linken Seite der Abbildung (8.5)).

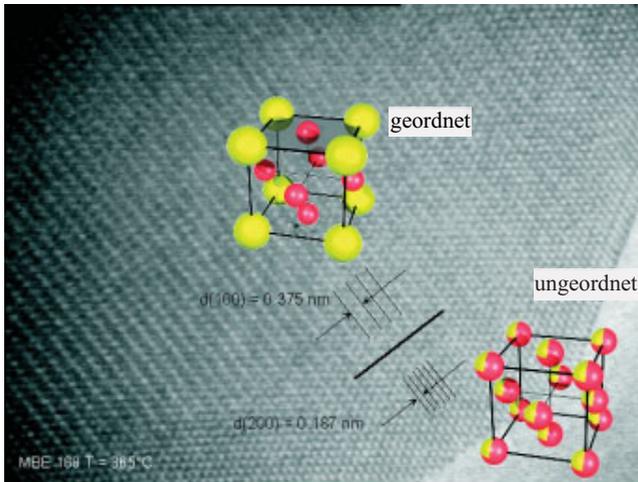


Abbildung 2.3: HRTEM-Aufnahme eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei leichter Verkipfung der Netzebenen aus der Zonenachse. Deutlich zu erkennen ist die Modulation der Netzebenen im geordneten Bereich der Probe (siehe Text).

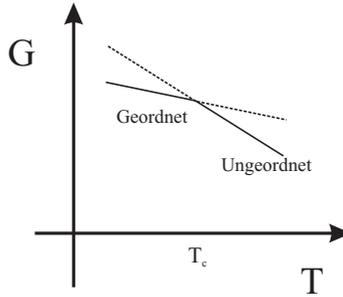


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Verlaufs der Gibbschen Freien Energie  $G$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Bei Temperaturen größer als  $T_0$  besitzt die ungeordnete Phase die geringere Freie Energie und ist damit stabiler [28].

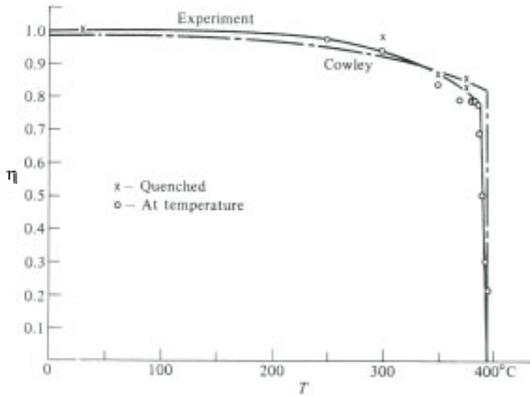


Abbildung 2.5: Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergang eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111)-Volumenkristalls. Aufgetragen ist der Ordnungsparameter  $\eta$  als Funktion der Temperatur  $T$  [29].

## 2.2 Der $L1_2$ Ordnungsparameter

In der geordneten Phase herrscht im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  die Tendenz vor, über große Bereiche ungleiche nächste Nachbarpaare zu bilden. Bei stöchiometrischer Verbindung stellt sich also eine langreichweitige Ordnung (*Long Range Order* bzw. *LRO*) ein, die über den Ordnungsparameter  $\eta$  charakterisiert werden kann. Der Ordnungsparameter kann zwischen den Werten Null für komplette Unordnung und Eins für vollständige Ordnung variieren (siehe auch Abbildung (2.5)). Die temperaturabhängige Untersuchung des Ordnungsparameters in der Umgebung des Phasenübergangs erlaubt deshalb einen quantitativen Einblick in die Natur der Ordnungseigenschaften. Wie später gezeigt wird, ist der Ordnungsparameter eine mehrkomponentige Größe. Zunächst soll aber nur die skalare Größe im Volumenkristall betrachtet werden. Die Ordnung in einem Kristall kann nur dann perfekt sein, wenn eine exakte stöchiometrische Verbindung vorliegt. Bei Abweichung von der idealen Stöchiometrie werden sich einige Atome auf den 'falschen' Gitterplätzen befinden. Der Ordnungsparameter muß also so definiert sein, daß sowohl die Konzentration der entsprechenden Legierungskomponente als auch die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Legierungskomponente an einem bestimmten Gitterplatz vorzufinden, eingehen. Aus B. E. Warren [29] ist für einen Volumenkristall folgender Ausdruck

$$\eta = \frac{P_B - c_B}{1 - c_B} = \frac{P_A - c_A}{1 - c_A} \quad (2.1)$$

für den langreichweitigen Ordnungsparameter  $\eta$  bekannt, wobei  $P_{A(B)}$  die Wahrscheinlichkeit ist, daß sich die Legierungskomponente A(B) auf dem richtigen Gitterplatz befindet und  $c_{A(B)}$  der Anteil der Legierungskomponente in Atomprozent ist.

Anhand der geordneten Struktur in Abbildung (2.2) erkennt man, daß es vier sich überlagernde gleichwertige, einfach kubische (*simple cubic*) Untergitter gibt [33]. Sie haben den Ursprung an den flächenzentrierten Positionen,  $r_1 = (1/2, 1/2, 0)$ ,  $r_2 = (0, 1/2, 1/2)$ ,  $r_3 = (1/2, 0, 1/2)$ , und  $r_4 = (0, 0, 0)$ . Mithilfe des Landau-Lifschitz Ordnungsparameterfeldes können auch bei Abweichung von der idealen Stöchiometrie des Systems Ordnungsparameter in den verschiedenen Raumrichtungen definiert werden. Sie lauten

$$\eta_x = c_1 - c_2 - c_3 + c_4 \quad (2.2)$$

$$\eta_y = c_1 - c_2 + c_3 - c_4 \quad (2.3)$$

$$\eta_z = c_1 + c_2 - c_3 - c_4 \quad (2.4)$$

$$\eta_4 = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = \bar{c}. \quad (2.5)$$

Dabei gibt  $\eta_4$  die mittlere Konzentration an, während  $\eta_{x,y,z}$  den jeweiligen Ordnungsgrad in den Raumrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  angeben. Der Ordnungsgrad ermittelt sich aus der Differenz der Konzentrationen aufeinanderfolgender Ebenen senkrecht zu diesen Raumrichtungen [34]. In der nächsten Abbildung (2.6) kann man anhand der Indizierung der vier Untergitter den Ordnungsparameter bestimmen.

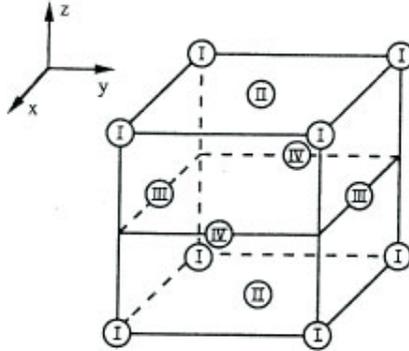


Abbildung 2.6: Einheitszelle eines  $fcc$ -Kristalls. I-IV stellen die vier equivalenten einfach kubischen Untergitter dar [33].

Die Nukleation der geordneten Phase hat kein bevorzugtes Untergitter. Da nun die Nukleation geordneter Keime in der Regel an verschiedenen Stellen beginnt, kann die oben beschriebene Situation zur Bildung unterschiedlicher Domänen führen, die durch Antiphasenwände voneinander getrennt sind. Die Antiphasenwände in einer  $L1_2$ -Struktur bevorzugen die  $(100)$ -Netzebenen [35]. Eine Antiphasengrenze bzw. -wand besteht in der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Stöchiometrie meist aus einer Netzebene, die ausschließlich mit Kupferatomen besetzt ist. Man unterscheidet dann zwischen zwei unterschiedlichen Typen von Antiphasengrenzen: In einer Form ändert sich die Zahl der gleichnamigen Nachbarn gegenüber der Zahl der ungleichnamigen Nachbarn für die Antiphasengrenze nicht, wie in Abbildung (2.7) parallel zur  $z$ -Richtung gezeigt. Die  $x$ - und  $y$ -Achse in Abbildung (2.7) sind die Normalen zu Antiphasengrenzen, bei denen die Zahl der gleichnamigen nächsten Nachbarn erhöht ist. Diese Variante ist aber energetisch ungünstiger als die erste Variante und somit unwahrscheinlicher [29], [36], [37].

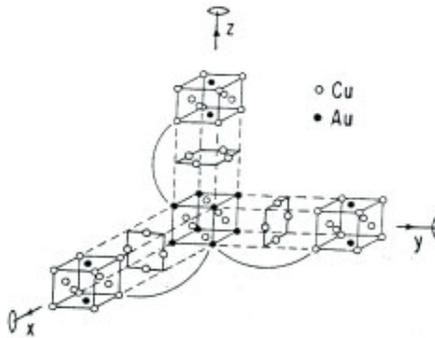


Abbildung 2.7: Verschiedene Möglichkeiten für die Ausbildung von Antiphasengrenzen in  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [36]. Die Antiphasengrenzen bestehen aus einer nur mit Kupferatomen besetzten Netzebene. In  $z$ -Richtung ist die energetisch günstige und somit wahrscheinlichste Variante gezeigt, in der sich die Zahl der gleichnamigen und ungleichnamigen nächsten Nachbarn nicht ändert. In  $x$ - und  $y$ -Richtung besteht eine erhöhte Cu-Cu-Nachbarschaft.

# 3 Grundlagen der Streutheorie

Der experimentelle Schwerpunkt der Arbeit basiert auf Untersuchungen, die mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop an  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel durchgeführt worden sind. Im folgenden soll daher auf die zentralen Punkte der kinematischen und der dynamischen Elektronenstreuung am Kristall eingegangen werden. Das Kapitel ist so eingeteilt, daß zunächst die elementare kinematische Elektronenstreuung erläutert wird. Hierauf schließen sich die grundlegenden Aussagen der dynamischen Streutheorie an. Es wird dargestellt, daß es zur Berechnung von Streubeiträgen aufgrund von Mehrfachstreuung verschiedene Algorithmen und Methoden gibt. Hierbei soll nur näher auf die *Multi-Slice* Methode eingegangen werden. Anhand von Simulationen, welche auf der Multislice Methode basieren, werden die Intensitäten von angeregten Reflexen in Abhängigkeit der Probedicke für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse berechnet.

## 3.1 Kinematische Streuung

Die Elektronenwelle wird an dem gesamten elektrostatischen Potential des Kristalls gestreut. Unter dem elektrostatischen Potential versteht man hier das durch die Elektronenhülle abgeschirmte Coulomb Potential der Kernladung. Die Wechselwirkung zwischen der Elektronenwelle und dem Kristallpotential soll rein kinematisch sein, d. h. das die Auslöschung des Primärstrahls aufgrund von Mehrfachstreuung vernachlässigbar klein ist. Rutherford hat mit den Methoden der Punktmechanik einen differentiellen Wechselwirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  zwischen der Elektronenwelle und der Kernladung hergeleitet. Der Rutherford'sche Wechselwirkungsquerschnitt setzt die Kernladung  $Z$ , die Energie der Elektronenwelle  $E_0$  und den Streuwinkel  $\Theta$  wie folgt miteinander in Beziehung [38]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^4}{16E_0^2 \sin^4\left(\frac{\Theta}{2}\right)}, \quad (3.1)$$

wobei  $\Omega$  das Raumwinkelement ist. Hier geht jedoch die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle auf die Kernladung nicht ein, da das Rutherford'sche Model die Wellennatur der Elektronenwelle nicht berücksichtigt.

Der Atomformfaktor  $f(\Theta)$  für Elektronenstreuung, der das Streuvermögen eines Atoms beschreibt, kann in folgende Beziehung zum differentiellen Wechselwirkungsquerschnitt gebracht werden [39] [40]

$$|f(\Theta)|^2 = \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (3.2)$$

Der Atomformfaktor  $f(\Theta)$  ist die Amplitude der gestreuten Welle pro Atom. Das Betragsquadrat ist direkt proportional zur Intensität der gestreuten Welle. Man kann die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle bzw. die der Elektronendichteverteilung dadurch berücksichtigen, daß man den Atomformfaktor in einen Anteil der Streuung an der Kernladung und einen Anteil der Streuung an der Elektronendichteverteilung aufspaltet. Die Elektronendichteverteilung schirmt bei der Streuung das Coulomb Potential ab. Es ergibt sich daher für den modifizierten Wechselwirkungsquerschnitt für Elektronen durch Lösung der Schrödinger Gleichung in der Bornschen Näherung [38] [41]

$$f(\Theta) = \frac{1 + (\frac{E}{E_0})}{8\pi^2 a_0} \left( \frac{\lambda}{\sin(\Theta/2)} \right)^2 (Z - f_x), \quad (3.3)$$

wobei  $a_0$  der Bohrsche Atomradius,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronenwelle,  $E$  die Abschirmenergie der Elektronenhülle ist.  $f_x$  ist der elementabhängige Atomformfaktor für Röntgenstreuung ohne Berücksichtigung der Dispersionskorrektur  $f'$  und der Absorptionskorrektur  $f''$  [29]. Der Atomformfaktor für Röntgenstreuung ist

$$f_x(\vec{q}) = \int \rho_{Atom}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (3.4)$$

wobei  $\rho(\vec{r})$  die Elektronendichteverteilung der  $Z$  Elektronen des Atoms ist.

Die Bornsche Näherung macht die Annahme, daß die Energie der Elektronenwelle sehr viel grösser als die des Kristallpotentials ist. Dies gilt im Prinzip nur für leichte Atome. Es sei angemerkt, daß Röntgenwellen an der Elektronendichteverteilung gestreut werden, während bei der Elektronenstreuung sowohl die Elektronenhülle als auch die Kernladung zur Streuung beitragen. Man beachte, daß zwischen dem Impulsübertrag  $q$  und dem Streuwinkel  $\Theta$  die Beziehung

$$q = \frac{\sin\Theta}{\lambda} \quad (3.5)$$

besteht. Man beachte, daß hier der Faktor  $4\pi$  weggelassen worden ist, wie es in der Elektronenmikroskopie üblich ist. Die kinematische Beugung der Elektronenwellen erfolgt jedoch nach den gleichen Gesetzmässigkeiten wie bei der Streuung von Röntgenstrahlen, so daß sich der Strukturfaktor  $S(\vec{q})$ , also die gestreute Amplitude an der Kristallstruktur, zu

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= \sum_{n_1 n_2 n_3 j} f_j(q) e^{i\vec{q}\vec{R}_{n_1 n_2 n_3 j}} \\
 &= F(\vec{q}) \sum_{n_1=-N_1}^{N_1} \sum_{n_2=-N_2}^{N_2} \sum_{n_3=-N_3}^{N_3} e^{i\vec{q}(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)}.
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

ergibt. Dabei ist  $F(\vec{q})$  der Strukturfaktor der Einheitszelle, den man erhält, indem man nur über die Atome der Einheitszelle summiert

$$F(\vec{q}) = \sum_j f_j(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_j}. \tag{3.7}$$

Bei den Atomformfaktoren  $f_j(\vec{q})$  handelt es sich um den Atomformfaktor der Elektronenstreuung. Die gestreute Intensität ist direkt proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors [42]

$$I(\vec{q}) \propto |S(q)S(q)^*| = |S(q)|^2 = |S(\vec{q})|^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_1\vec{q}\vec{a}_1)}{\sin^2(\frac{1}{2}\vec{q}\vec{a}_1)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_2\vec{q}\vec{a}_2)}{\sin^2(\frac{1}{2}\vec{q}\vec{a}_2)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_3\vec{q}\vec{a}_3)}{\sin^2(\frac{1}{2}\vec{q}\vec{a}_3)}. \tag{3.8}$$

Intensitätsmaxima, die sogenannten 'Bragg-Reflexe', findet man, wenn die Laue-Bedingungen

$$\vec{q}\vec{a}_1 = 2\pi h, \vec{q}\vec{a}_2 = 2\pi k, \vec{q}\vec{a}_3 = 2\pi l, h, k, l \in Z \tag{3.9}$$

erfüllt sind, wobei  $h, k$  und  $l$  ganze Zahlen sind und als Millersche Indizes bezeichnet werden. Geht die Dimension des Kristalls gegen unendlich, d. h. wenn  $N_1, N_2$  und  $N_3 \rightarrow \infty$ , dann werden für einen vollkommen idealen Kristall aus den Maxima  $\delta$ -Funktionen. Im folgenden soll anhand des Systems  $\text{Cu}_3\text{Au}$  erläutert werden, wie der Strukturfaktor von der Gitterstruktur und der Besetzung der Gitterplätze mit den Legierungsatomen abhängt. Es ist aus Kapitel (2.2) ist bekannt, daß  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ein einfach kubisches Gitter mit vieratomiger Basis besitzt, dessen Basisatome die Koordinaten  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ ,  $(1/2,0,1/2)$  haben. Der Strukturfaktor der Einheitszelle ermittelt sich aus

$$F(\vec{q}) = \sum_j f_j(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_j}$$

zu

$$F = [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(l+k)} + e^{\pi i(h+l)}](3/4f_{\text{Cu}} + 1/4f_{\text{Au}}), \tag{3.10}$$

wobei  $h, k, l$  die Millerschen Indices sind. Hieraus folgen die Auslöschungsregeln für einen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  Volumenkristall. Gleichung (3.10) lässt sich noch vereinfachen zu [29]

$$F = \begin{cases} 4(c_{\text{Au}}f_{\text{Au}} + c_{\text{Cu}}f_{\text{Cu}}) & \text{für } h, k, l \text{ ungemischt (Fundamental-Reflexe)} \\ \eta(f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}) & \text{für } h, k, l \text{ gemischt (Überstruktur-Reflexe)} \end{cases} \tag{3.11}$$

Man erkennt, daß die Intensität des Überstruktur-Reflexe direkt proportional zum Ordnungsparameter  $\eta$  und die Fundamental-Reflexe direkt proportional zur Konzentration sind. Der Leser sei für weitere Details zur kinematischen Streuung auf folgende Arbeiten und Standardwerke verwiesen: [29], [43], [44], [38], [45], [46], [47], [48], [49], [39], [41], [40].

### 3.2 Dynamische Streuung an perfekten Kristallen

Ein Beispiel einer Abschätzung des Verhältnisses zwischen dem Atomfaktor für Elektronen und Röntgen zeigt [40], daß der Atomformfaktor um etwa 4 Größenordnungen größer ist als der der Röntgenstreuung. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenwellen und dem Kristallpotential ist also sehr ausgeprägt. Die kinematische Beugung der Elektronenwellen kann nur unter eingeschränkten Voraussetzungen auftreten. Es müssen eigentlich Beiträge der Intensität durch Mehrfachstreuung berücksichtigt werden, also auch die Auslöschung des Primärstrahls aufgrund von mehrfacher Streuung (Extinktion). Im wesentlichen existieren drei Konzepte zur Berechnung der dynamisch gestreuten Ausgangswellenfunktion, wovon im folgenden nur die dritte Variante näher betrachtet werden soll. Das Prinzip der ersten beiden Methoden soll nur im Hinblick auf die Unterschiede hin diskutiert werden. Beide Methoden sind in [50], [51] und [41] ausführlich beschrieben. Die Methode, die von Whelan [51] beschrieben wurde, diskutiert im einfachsten Fall, die Zwei-Strahl Bedingung. Dabei treffen eine primäre Welle und eine gestreute Welle mit der Amplitude  $\Psi_0$  bzw  $\Psi_g$  auf einen dünnen Kristall der Dicke  $z$ . Nach Durchgang  $dz$  durch die Folie haben sich die Amplitude beider Wellenanteile um  $d\Psi_0$  und um  $d\Psi_g$  geändert. Die Amplitude der Wellen wird nicht in der Fraunhofer-Ebene berechnet, sondern in der Fresnel Näherung direkt unterhalb der Probe. Das Ergebnis ist ein lineares Gleichungssystem, das jeweils die Streuung des Primärstrahles in den gestreuten Strahl und umgekehrt berücksichtigt.

Die Blochwellen-Methode [50], die von Bethe vorgeschlagen wurde, formuliert die dynamische Streutheorie als Eigenwertproblem. Dabei wird das Kristallpotential als Fourierreihe entwickelt

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2me} \sum_g U_g e^{2\pi i \vec{g} \vec{r}}. \quad (3.12)$$

Dabei sind  $m$ ,  $e$  und  $\hbar$  die Elektronenmasse, die Elektronenladung und die Plancksche Wirkungskonstante. Die Blochwelle, die durch das periodische Kristallpotential propagiert, kann als

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \vec{r}} \quad (3.13)$$

geschrieben werden.  $C_g$  sind die Fourierkomponenten der Amplituden der Welle  $\Psi(\vec{r})$ . Die Wellenvektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{g}$  sind dabei jeweils die der primären und gestreuten Welle. Setzt man die Gleichungen (3.13) und (3.12) in die Schrödinger Gleichung ein, so erhält man das Gleichungssystem

$$[K^2 - (\vec{k} + \vec{g})]C_g(\vec{k}) + \sum_{h \neq 0} U_h C_{g-h}(\vec{k}) = 0, \quad (3.14)$$

wobei  $K^2 = 2meE/\hbar^2 + U_0$  ist. Die Lösung für die Wellenfunktion ist die Eigenwertbestimmung des Gleichungssystems. Eine Lösung für mehrere angeregte Reflexe kann nur rechnergestützt erzielt werden.

Anhand der *Multislice* Methode soll für einen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  Kristall die Intensität des (100)-Überstruktur-Reflexes und des (200)-Fundamental-Reflexes dynamisch in Abhängigkeit der Probedicke ermittelt werden. Dies hat für die vorliegende Arbeit folgenden Hintergrund:

Die kinematische Streutheorie war die Grundlage in den Ausführungen in Kapitel (4.1), das den statischen Konzentrationswellenformalismus im Hinblick auf die Stabilität von strukturellen Phasen und das Auftreten von Konfigurationsfluktuationen diskutiert. Gerade aber für Elektronenbeugung stellt sich aufgrund des, gegenüber der Röntgenstrahlung größeren Wechselwirkungsquerschnitts die Frage, inwieweit die Ergebnisse nicht durch dynamische Streubeiträge, d.h. durch den Einfluß von Mehrfachstreuung, verändert oder verfälscht werden [38]. Aus den Ausführungen ist bereits klar, daß in der kinematischen Näherung die Amplitude der gestreuten Wellen des Grundgitters und der Überstruktur proportional zu der Konzentration bzw. des Ordnungsparameters sind. Für die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit ist von Bedeutung zu klären, ob die Amplitude der (200)-Netzebenen tatsächlich direkt proportional zu der Konzentration ist, oder ob dynamische Streubeiträge diese Proportionalitäten soweit verändern, daß keine quantitative Aussage über Intensitätsvariationen, hervorgerufen durch Konzentrationsverschiebungen, getroffen werden können. Ziel dieser Berechnungen ist es deshalb, die gestreute Intensität für ausgewählte Reflexe in Abhängigkeit der Probedicke zu bestimmen. Hiermit soll abgeschätzt werden können, bis zu welcher Probedicke die Ausführungen der kinematischen Näherung akzeptabel sind.

Die theoretischen Ansätze zur Beschreibung dynamischer Streutheorie, insbesondere der Multislice Methode sind ausführlich in [52], [53], [38], [54], [41] und in [55] dargestellt, weshalb diese hier nicht wiederholt werden sollen. Nachfolgend sollen nur die für diese Arbeit relevanten Ableitungen und Zusammenhänge erläutert werden. Mittels der Multislice Methode [56], [57], [58], die von Cowley und Moodie entwickelt wurde, soll im

folgenden die Bildwellenfunktion berechnet werden. Die Multislice Methode beruht darauf, die Probe senkrecht zur Richtung des Elektronenstrahls in  $n$  diskrete Scheiben der Dicke  $d$  zu zerlegen wobei für jede dieser Scheiben das gesamte in dieser Scheibe enthaltene Kristallpotential auf eine Ebene projiziert wird. Die auf das Präparat auftreffende Wellenfront wird durch das projizierte Potential der Probe moduliert und propagiert im quasi-potentialfreien Raum weiter, bis sie auf die nächste 'Potentialscheibe' trifft. Man geht dabei davon aus, daß jeder Punkt dieser Ebene Ausgangspunkt einer Kugelwelle ist. Diese interferieren im Nahfeld (Fresnelnäherung) miteinander und treffen in einem Abstand  $d$  auf die nächste Potentialscheibe. Die Ausgangswelle setzt sich daher aus einer  $n$ -fachen Faltung der durch das Potential der Probe modulierten Welle mit dem Fresnelpropagator zusammen. Eine spektrale Zerlegung der Ausgangswelle liefert alle Beugungsreflexe. Es kann die gestreute Intensität der entsprechend interessierenden Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Dicke der Probe bestimmt werden, die dann die Effekte der Mehrfachstreuung für den ausgewählten Reflex beinhalten. Wenn  $\psi(\vec{r}_n)$  die Wellenfunktion in der  $n$ -ten Iteration mit der Faltung durch den Fresnelpropagator  $p(\vec{r}_n)$  ist, ergibt sich formal die gesamte gestreute Welle  $\psi(\vec{r}_{n+1})$  zu

$$\psi(\vec{r}_{n+1}) = (\psi(\vec{r}_n) * p(\vec{r}_{n+1})) \cdot t(\vec{r}_{n+1}). \quad (3.15)$$

$t(\vec{r}_n)$  ist die Transmissionsfunktion, die die Welle aufgrund des projizierten Potentials der Scheibe dämpft. Die Lösung der Schrödinger Gleichung

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} [E + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (3.16)$$

ist die durch das Kristallpotential modifizierte gestreute Wellenfunktion. Dabei sind  $e$  die Ladung eines Elektrons,  $E$  die Beschleunigungsenergie der Elektronen,  $h$  die Plancksche Wirkungskonstante,  $m$  die relativistisch korrigierte Masse der Elektronen und  $V(\vec{r})$  das Kristallpotential. Es ergibt sich formal die allgemeine Lösung der Schrödinger Gleichung

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) - \frac{8\pi^2 m e}{h^2} \int_{\Omega} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.17)$$

wobei  $G(\vec{r})$  die Greensche Funktion und  $\Omega$  das Streuvolumen sind. Dabei ist

$$\psi_0(\vec{r}) = e^{-2\pi i \vec{k} \vec{r}} \quad (3.18)$$

die freie Lösung der Schrödinger Gleichung und  $|\vec{k}| = \sqrt{2m e E}/h = 1/\lambda$  der Wellenvektor (in der Elektronenmikroskopie benutzt man statt der Relation  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ , die Beziehung  $|\vec{k}| = 1/\lambda$ ). Es kann durch nachfolgende Umformung gezeigt werden, daß

man aus der Differentialgleichung einen integralen Ausdruck für die Wellenfunktion findet [59]. Die Schrödinger Gleichung kann wie folgt umgeformt werden

$$\left[ \nabla^2 - E \frac{8\pi^2 me}{h^2} \right] \psi(\vec{r}) = - \frac{8\pi^2 me}{h^2} V(\vec{r}) \psi(\vec{r}), \quad (3.19)$$

$$\left[ \nabla^2 - E \frac{8\pi^2 me}{h^2} \right] \psi(\vec{r}) = - \frac{8\pi^2 me}{h^2} \int_{\Omega} \delta(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}'^3. \quad (3.20)$$

Löst man die Schrödinger Gleichung für die Greensche Funktion, dann ergibt sich für die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} e^{-2\pi \bar{k} r} \left[ \frac{2\pi me}{h^2} \int_{\Omega} V(\vec{r}') e^{2\pi \bar{q} \vec{r}'} d\vec{r}' \right] \quad (3.21)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} e^{-2\pi \bar{k} r} f(\vec{q}), \quad (3.22)$$

wobei  $f(\vec{q})$  der Atomformfaktor ist.

Die Wellenfunktion in Gleichung (3.22) kann nun explizit ausgerechnet werden. Die Berechnung wurde mit dem Programm *EMS* (Electron Microscopy Image Simulation) durchgeführt. EMS ist ein kommerzielles Software Paket zum Auswerten von Beugungsbildern und zur Simulation von HREM Bildern [57]. In die Simulation gehen nicht nur die Kristallstruktur und die Besetzung der Gitterpunkte mit den entsprechenden Atomen der Legierungskomponenten ein, sondern auch die 'bildbeeinflussenden' Parameter des Mikroskops (siehe Kapitel 5.4). Damit läßt sich nicht nur die Wellenfunktion nach Austritt aus der Probe berechnen, sondern auch die Beeinflussung der Wellenfunktion durch die Mikroskopkenngrößen. Die Blochwellen Methode ist gegenüber der Multislice Methode das elegantere und auch das physikalisch richtigere Konzept. Allerdings haben Vergleiche aus den zitierten Arbeiten zeigen können, das die mit der Multislice Methode erzielten Ergebnisse korrekt sind [57]. Insbesondere benötigt die Multislice Methode weniger Rechenleistung. Bei der Blochwellen Methode steigt die Rechenleistung quadratisch mit der Zahl der angeregten Reflexe, während sie bei der Multislice Methode nur proportional zur Zahl der gestreuten Wellen ansteigt. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß sich Defekte in der Atomanordnung leichter mit der Multislice Methode beschreiben lassen.

Man muß folgende Größen als Eingabeparameter für das Multislice Konzept einlesen [42]:

- Die Beschleunigungsspannung des Mikroskops, die sphärische Aberration und die Wellenlänge der Elektronenwelle.
- Die Atomformfaktoren  $f(\vec{q})$ .

- Die Zahl  $n$  der Scheiben, die den Kristall in gleich große Bereiche einteilen. Das gesamte in der Scheibe enthaltene Potential wird auf eine Ebene projiziert. An diesem Potential wechselwirkt die Elektronenwelle.
- Die Kristallstruktur und die Gitterpositionen in einem kristallographischen Koordinatensystem. Hierbei müssen jeweils die geordnete und ungeordnete Struktur durch die Besetzung der Gitterplätze mit den entsprechenden Atomen definiert werden, indem die Besetzungswahrscheinlichkeit der Gitterplätze mit den entsprechenden Legierungskomponenten eingegeben wird. Dies ermöglicht, daß stöchiometrische Zusammensetzungen des Legierungssystems berücksichtigt werden können.
- Der Debye-Waller-Faktor der entsprechenden Elemente, der den Einfluß thermischer Auslenkungen der Atome um die Gitterruhelage angibt.
- Die Sampling Rate, also die Zahl der zur Berechnung beitragenden Strahlen. In diesem Fall betrug die Sampling Rate  $64 \times 64$ .

Man ist nun nicht nur in der Lage, das Kristallpotential zu bestimmen, sondern auch die Phasenverschiebung der Elektronenwelle und das projizierte Potential. Die Einzelheiten dieser Berechnungen sind umfangreich und können zusammenfassend auch in [60] gefunden werden.

Die Fourierkoeffizienten des Kristallpotentials sind

$$V(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} f(\vec{q}) P(\vec{r}) e^{-B_a |\vec{q}|^2} e^{2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (3.23)$$

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} V(\vec{q}) e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}}. \quad (3.24)$$

Dabei sind  $B_a$  der Debye Waller Faktor,  $P(\vec{r})$  die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gitterpunktes mit einem bestimmten Legierungselement und  $\Omega$  das Probenvolumen. Die Phasenverschiebung  $\Delta\alpha$  aufgrund des Gitterpotentials in Abhängigkeit von der Dicke  $d$  der Scheibe ist

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\lambda E} V(\vec{r}) d. \quad (3.25)$$

Die Transmissionsfunktion der  $n$ -ten Scheibe  $t_n$  lautet dann

$$t_n(\vec{r}) = e^{-i \frac{\pi}{\lambda E} V(\vec{r}) d}. \quad (3.26)$$

Der Fresnel-Propagator ist

$$p_n(\vec{r}) = e^{-2\pi i \xi(\vec{u}, \vec{r})d}, \quad (3.27)$$

wobei  $\xi$  der Anregungsfehler ist, also der Abstand zwischen der Ewaldkugel und einen reziproken Gitterpunkt. Der Anregungsfehler ist eine Funktion der Probenverkipfung,  $\vec{u}$  in Richtung von  $\vec{r}$ .

Die Wellenfunktion in der Bildebene kann nun nach Gleichung (3.15) berechnet werden. Die Fouriertransformation der Wellenfunktion führt zu den Beugungsreflexen, dessen Intensität nachfolgend in Abhängigkeit der Probendicke bei unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen, nämlich 3% Überschub an Au, d. h.  $\text{Cu}_{0,72}\text{Au}_{0,28}$ , bzw. an 3% Überschub an Cu, d.h.  $\text{Cu}_{0,78}\text{Au}_{0,22}$ , berechnet wurde. In den Abbildungen (3.1) und (3.2) sind die Intensitätsverläufe des (200)- und des (100)-Reflexes im ungeordneten bzw. geordneten Zustand in Abhängigkeit der Stöchiometrie und der Probendicke gezeigt.

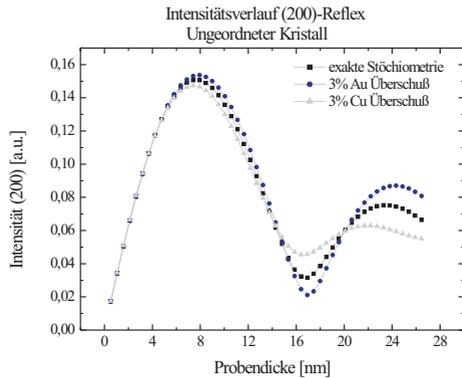


Abbildung 3.1: Intensitätsverlauf des (200)-Fundamentalreflexes im ungeordneten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristall gegenüber der Probendicke für unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen.

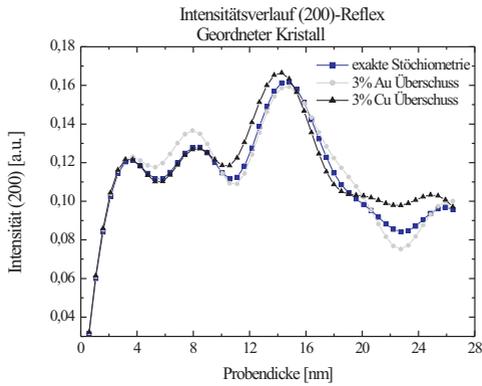


Abbildung 3.2: Intensitätsverlauf des (200)-Reflexes im geordneten  $Cu_3Au$ -Kristall gegenüber der Probedicke für unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen.

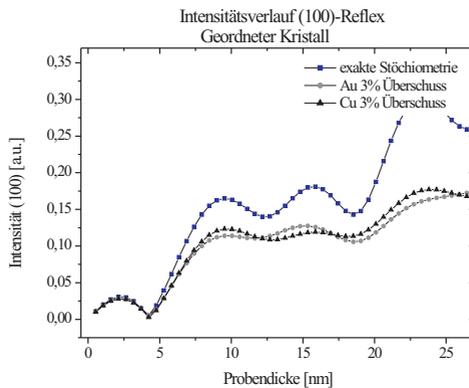


Abbildung 3.3: Intensitätsverlauf des (100)-Reflexes im geordneten  $Cu_3Au$ -Kristall gegenüber der Probedicke für unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen.

Aus den Abbildungen (3.1), (3.2) und (3.3) erkennt man, daß die Streubeiträge, die

mit Hilfe der Multisclice Methode errechnet wurden, mit zunehmender Probendicke variieren. Dynamische Streubeiträge können bis zu einer bestimmten Probendicken vernachlässigt werden, wenn die Abweichungen der jeweiligen Kurven für die unterschiedlichen Konzentrationen ein bestimmtes Maß nicht überschreiten. Die Abweichungen können für eine Probendicke bis zu etwa 15 nm vernachlässigt werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse bedeutet dies, daß die dynamischen Streuteile bis zu einer *festen* Probendicke einen *konstanten* Beitrag liefern, jedoch nicht die Proportionalitäten der gestreuten Intensitäten mit der Konzentration bzw. der Ordnung verändern. Dieser Aussage kommt bei der Interpretation der Ergebnisse eine erhebliche Bedeutung zu, weil quantitativ gezeigt werden soll, daß Intensitätsschwankungen in den (200)-Netzebenen proportional zu stöchiometrischen Verschiebungen der Konzentration (Konzentrationsfluktuation) sind. Die Proportionalität zwischen Konzentration und gestreuter Amplitude bleibt also erhalten.

# 4 Beschreibung von binären Legierungen im Rahmen der statistischen Thermodynamik

## 4.1 Strukturfaktor von Konfigurationsfluktuationen

In Kapitel (3.2) ist die kinematische Beschreibung der Streutheorie vorgestellt worden. Die Formulierung dieser Zusammenhänge wird üblicherweise in der bereits zitierten Weise durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden Konfigurationsfluktuationen an binären  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln untersucht. Um die gestreute Intensität inhaltlich und formal in Zusammenhang mit den Konfigurationswellen zu bringen, soll an dieser Stelle die kinematische Beschreibung der elastischen Diffraktion an einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Volumenkristall mittels des sog. Konzentrationswellenformalismus, der von Khachatryan [1] und Krivoglaz [2] [4] formuliert wurde, erklärt werden. In der vorliegenden Arbeit versteht man unter Konfigurationsfluktuationen die zeitliche und räumliche Abweichung vom Mittelwert der Ordnung und der Konzentration. Die Ordnungs- und die Konzentrationsfluktuation können in dem Konzentrationswellenformalismus als Superposition ebener Wellen dargestellt werden, wobei die Amplituden der Wellen die Fourierkomponenten des Ordnungsparameters bzw. der Konzentration sind. Das Kapitel ist so gegliedert, daß zunächst im Rahmen des Konzentrationswellenformalismus die kinematische Behandlung der elastischen Diffraktion am Kristallgitter einer binären Legierung vorgestellt worden. Es werden die Laue-Bedingungen und die Auslöschungsregeln hergeleitet, um zwischen den fundamentalen, ordnungsunabhängigen, Reflexen und den ordnungsabhängigen Überstruktur-Reflexen zu unterscheiden. Hierbei werden die für diese Arbeit wichtigen Begriffe der langreichweitigen und kurzreichweitigen Ordnung im Konzentrationswellenformalismus definiert.

In einer binären Legierung können die Atome nur die Gitterpositionen mit den Vektorkoordinaten  $\vec{r} + u(\vec{r})$  einnehmen, wobei  $\vec{r}$  einen beliebigen Gittervektor eines idealen Gitters darstellt und  $u(\vec{r})$  atomare Verschiebungen von dieser Position sind. Die Be-

setzungswahrscheinlichkeit einer Legierung, bestehend aus den Atomsorten  $A$  und  $B$  an den Positionen  $\vec{r}$ , kann durch die Indentität  $c_A(\vec{r}) + c_B(\vec{r}) = 1$  beschrieben werden.  $c_{A(B)}$  ist dabei die Verteilungsfunktion.

Die Verteilungsfunktion für eine Legierungskomponente kann explizit als

$$c(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{falls Atom B an der Stelle } \vec{r} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.1)$$

geschrieben werden.

Der Atomformfaktor an einer Gitterposition  $\vec{r}$  kann man als

$$f(\vec{r}) = f_A(1 - c(\vec{r})) + f_B c(\vec{r}) = \bar{f} + (f_B - f_A)(c(\vec{r}) - c) \quad (4.2)$$

schreiben, wobei  $f_A$  und  $f_B$  die Atomformfaktoren der Atomsorten  $A$  und  $B$ ,  $c$  der gemittelte atomare Anteil der Legierungskomponente  $B$  und

$$\bar{f} = (1 - c)f_A + cf_B \quad (4.3)$$

der gemittelte Atomformfaktor sind.

Der Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  ist bereits in Kapitel (??) definiert worden. Da eine zweikomponentige Legierung vorliegt, ist

$$S(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} ((1 - c(\vec{r}))f_A + c(\vec{r})f_B) e^{-i\vec{q}\vec{u}(\vec{r})} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.4)$$

der allgemeine Strukturfaktor einer binären Legierung.

Setzt man die oben erhaltenen Zusammenhänge (4.2) und (4.3) in Gleichung (4.4) ein, so erhält man für den Strukturfaktor folgende Form

$$S(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} [\bar{f} + (f_B - f_A)(c(\vec{r}) - c)] e^{-i\vec{q}\vec{u}(\vec{r})} e^{-i\vec{q}\vec{r}}. \quad (4.5)$$

Führt man die Abkürzung ein, daß

$$\Phi(\vec{r}) = [\bar{f} + (f_B - f_A)(c(\vec{r}) - c)] e^{-i\vec{q}\vec{u}(\vec{r})}, \quad (4.6)$$

so ergibt sich der Strukturfaktor in der Form

$$S(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} \Phi(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}}, \quad (4.7)$$

wobei  $\Phi(\vec{r})$  der effektive Atomformfaktor eines Atoms für ein System ist, das atomare Verschiebungen berücksichtigt. Der Strukturfaktor kann ebenso in der folgenden Form geschrieben werden,

$$S(\vec{q}) = \langle S(\vec{q}) \rangle + \delta S(\vec{q}), \quad (4.8)$$

wobei  $\langle \dots \rangle$  die räumliche Mittelung des Strukturfaktors bedeutet. Die Schreibweise ist eine typische Formulierung der statistischen Physik, in der man jede thermodynamische Größe als zeitlich und räumlich gemittelter Größe und ihre Schwankung um den Mittelwert beschreiben kann. Die Abweichung vom statistischen Mittel ist gerade die Fluktuation, die zentrales Thema dieser Arbeit ist.

$\Phi(\vec{r})$  kann ebenso über diesen Formalismus beschrieben werden. Die gesamte gestreute Intensität ergibt sich somit [1] zunächst in der folgenden allgemeinen Form,

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= \langle |S(\vec{q})|^2 \rangle = \left\langle \left| \sum_{\vec{r}} [\langle \Phi(\vec{r}) \rangle + \delta \Phi(\vec{r})] e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right|^2 \right\rangle \\ &= I_{coh}(\vec{q}) + I_{diff}(\vec{q}), \end{aligned} \quad (4.9)$$

wobei

$$I_{coh}(\vec{q}) = \langle |S(\vec{q})|^2 \rangle = \left| \sum_{\vec{r}} \langle \Phi(\vec{r}) \rangle e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right|^2 \quad (4.10)$$

den kohärenten Streuteil darstellt. Unter kohärent versteht man hier den Streuteil, der durch die Gitterstruktur hervorgerufen wird.

$$I_{diff}(\vec{q}) = \langle |\delta S(\vec{q})|^2 \rangle = \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} \langle \delta \Phi(\vec{r}) \delta \Phi(\vec{r}') \rangle e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} \quad (4.11)$$

stellt den diffusen Streuteil dar, der durch die mittlere Abweichung des Atomformfaktors durch die Konzentrationsfluktuationen zu erklären ist. Dies ist die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion, die die kurzreichweitige Ordnung beschreibt. Der Kreuzterm  $\langle \delta \Phi(\vec{r}) \Phi(\vec{r}') \rangle = \langle \delta \Phi(\vec{r}) \rangle \langle \Phi(\vec{r}') \rangle$ , der sich beim Ausmultiplizieren der Gleichung (4.9) ergibt, verschwindet, weil er proportional zu der gemittelten Abweichung  $\langle \delta \Phi(\vec{r}) \rangle$  ist, und diese ist per Definition Null.

Es gilt also, daß

$$\langle \delta \Phi(\vec{r}) \rangle = 0 \quad (4.12)$$

ist. Wenn atomare Verschiebungen vernachlässigt werden, wenn also  $\vec{u}=0$  ist, dann wird

$$\Phi(\vec{r}) \rightarrow f(\vec{r}). \quad (4.13)$$

Deswegen kann man für  $\langle \Phi(\vec{r}) \rangle$  die Vereinfachung treffen, daß

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi(\vec{r}) \rangle &\rightarrow \langle f(\vec{r}) \rangle = \\
 &= \bar{f} + (f_B - f_A)(\langle c(\vec{r}) \rangle - c) \\
 &= \bar{f} + (f_B - f_A)(P(\vec{r}) - c)
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

ist, wobei  $P(\vec{r}) = \langle c(\vec{r}) \rangle$  die Besetzungswahrscheinlichkeit ist, ein bestimmtes Legierungsatom an der Stelle  $\vec{r}$  zu finden. Mit

$$\delta\Phi(\vec{r}) \rightarrow f(\vec{r}) - \langle f(\vec{r}) \rangle \tag{4.15}$$

wird  $\delta\Phi(\vec{r})$  unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.14) und (4.12) zu

$$\delta\Phi(\vec{r}) = (f_B - f_A)(c(\vec{r}) - P(\vec{r})). \tag{4.16}$$

Setzt man den hier erhaltenen Zusammenhang (4.16) und die Beziehung (4.14) in Gleichung (4.7) bzw. Gleichung (4.8) ein, so ergibt sich für den allgemeinen Strukturfaktor

$$S(\vec{q}) = \bar{f} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} + (f_B - f_A) \sum_{\vec{r}} (P(\vec{r}) - c) e^{-i\vec{q}\vec{r}} + (f_B - f_A) \sum_{\vec{r}} (P(\vec{r}) - c(\vec{r})) e^{-i\vec{q}\vec{r}}. \tag{4.17}$$

Für den gemittelten Strukturfaktor  $\langle S(\vec{q}) \rangle$  erhält man

$$\langle S(\vec{q}) \rangle = \bar{f} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} + (f_B - f_A) \sum_{\vec{r}} (P(\vec{r}) - c) e^{-i\vec{q}\vec{r}}. \tag{4.18}$$

Betrachtet man den ersten Term der Gleichung (4.18), so stellt man fest, daß nur dann nichtverschwindende Beiträge auftauchen, wenn  $\vec{q} = 2\pi\vec{H}$  (Laue-Bedingungen) gilt, wobei  $\vec{H}$  ein reziproker Gittervektor ist. Es ergibt sich für die Summe des ersten Terms

$$\sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} = \begin{cases} N & \text{für } \vec{q} = 2\pi\vec{H} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{4.19}$$

Der Vektor  $\vec{H}$  beschreibt die fundamentalen Streubeiträge der Kristallstruktur. Der zweite Term der Gleichung (4.18) beschreibt den kohärenten Streuanteil an anderen Punkten als an den Fundamentalpositionen im reziproken Raum (Überstruktur). Wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit gleich der mittleren Konzentration wäre, dann würde ein vollkommen homogenes ungeordnetes System vorliegen. Es würden sich also keine bevorzugt ungleichen nächsten Nachbarpaare über mehrere Atomabstände ausbilden, so wie es in einem geordneten System der Fall wäre. In den zweiten Term der Gleichung

(4.18) geht also gerade die Heterogenität der Besetzungswahrscheinlichkeit, also der Konzentration, ein. Dieser Term berücksichtigt also die Ausbildung einer Ordnung, die nachfolgend detaillierter betrachtet werden soll.

Der dritte Term aus Gleichung (4.17) beschreibt den diffusen Streubeitrag, auf den ab Gleichung (4.24) näher eingegangen wird.

Zunächst kann man den zweiten Term der Gleichung (4.18) umformen, so daß

$$\langle S_{ord}(\vec{q}) \rangle = (f_B - f_A) \sum_{\vec{r}} (P(\vec{r}) - c) e^{-i\vec{q}\vec{r}} = (f_B - f_A) \Delta\tilde{P}(\vec{q}) \quad (4.20)$$

ist, wobei

$$\Delta\tilde{P}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} (P(\vec{r}) - c) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.21)$$

$$= \sum_j Q(\vec{k}_j) \sum_{\vec{r}} e^{-i(\vec{q}-\vec{k})\vec{r}} \quad (4.22)$$

ist. An dieser Stelle sei nochmals angemerkt, daß  $\Delta\tilde{P}(\vec{q})$  die Heterogenität der Konzentration beschreibt, also die Abweichung von einer gemittelten Konzentration und damit die Ordnung.  $\Delta\tilde{P}(\vec{q})$  ist genau die Ordnungsfuktuation, die das System von einem gemittelten (ungeordneten) Zustand in einen Zustand überführt, der von einer mittleren Besetzung abweicht (geordnet) und zu sog. Überstruktureffekten führt. Wie später gezeigt wird, ist  $\Delta\tilde{P}(\vec{q})$  direkt proportional zum langreichweitigen Ordnungsparameter  $\eta$ . Die Form Gleichung (4.22) ist die typische Darstellung, die im Rahmen dieser Arbeit besonders interessant ist, da die Fluktuation der Konzentration als Superposition ebener Wellen dargestellt wird, wobei die Amplitude der Fluktuation die Fourierkomponenten der Konzentrationsfluktuation  $\Delta\tilde{P}(\vec{q})$  sind.

Da die beiden kohärenten Streubeiträge an unterschiedlichen Positionen zu Null werden, kann man die kohärent gestreute Intensität durch eine Aufspaltung in zwei Terme beschreiben, so daß

$$I_{coh}(\vec{q}) = |\bar{f} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}}|^2 + (f_B - f_A)^2 \cdot |\Delta\tilde{P}(\vec{q})|^2 \quad (4.23)$$

ist.

Der diffuse Streuanteil (dritter Term in Gleichung (4.17)) kann als

$$I_{diff}(\vec{q}) = (f_B - f_A)^2 \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} \langle (c(\vec{r}) - P(\vec{r})) \cdot (c(\vec{r}') - P(\vec{r}')) \rangle e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')}. \quad (4.24)$$

geschrieben werden, oder auch als

$$I_{\text{diff}}(\vec{q}) = (f_B - f_A)^2 \langle |\delta\tilde{c}(\vec{q})|^2 \rangle, \quad (4.25)$$

wobei

$$\delta\tilde{c}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}} (c(\vec{r}) - P(\vec{r})) e^{-i\vec{q}\vec{r}}$$

ist.

Für ein vollkommen homogenes Legierungssystem vereinfacht sich Gleichung (4.24). Man erhält

$$I_{\text{diff}}(\vec{q}) = (f_B - f_A)^2 \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} \langle (c(\vec{r}) - c)(c(\vec{r}') - c) \rangle e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')}, \quad (4.26)$$

wobei

$$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \langle (c(\vec{r}) - c)(c(\vec{r}') - c) \rangle \quad (4.27)$$

die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion ist. Homogen heißt, daß die Legierungskomponenten keine bevorzugten Gitterpositionen einnehmen, das System also ungeordnet ist, daß also  $P(\vec{r}) = c$  und  $P(\vec{r}') = c$  aus Gleichung 4.24 werden. Man sieht an der Gleichung (4.27), daß die Funktion hauptsächlich vom Abstand  $\vec{r} - \vec{r}'$ , als von den Koordinaten selbst abhängt. Man kann deshalb die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion als

$$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \epsilon(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (4.28)$$

schreiben. Das liegt daran, daß jede koordinatenabhängige Funktion in einem homogenen System invariant gegenüber einer Gitterschiebung

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{T} \quad \vec{r}' \rightarrow \vec{r}' + \vec{T}$$

ist.

$\vec{T}$  stellt einen Translationsvektor und  $\vec{r}$  einen Referenzgittervektor dar. Man kann deshalb für Gleichung (4.26)

$$I_{\text{diff}}(\vec{q}) = N(f_B - f_A)^2 \sum_{\vec{r}} \epsilon(r\vec{h}_0) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.29)$$

schreiben, wobei  $r\vec{h}_0 = \vec{r} - \vec{r}'$  ist. Den sogenannten *Warren Short-Range Order Parameter*  $\alpha(\vec{\rho})$ , der in Untersuchungen der kurzreichweitigen Ordnung von binären Legierungen verwendet wird, kann man mittels der Korrelationsfunktion  $\epsilon(\vec{\rho})$  als

$$\alpha(\vec{\rho}) = \frac{1}{c(1-c)} \epsilon(\vec{\rho}) \quad (4.30)$$

definieren. Setzt man letzteren Zusammenhang in Gleichung (4.29) ein, so erhält man für die diffuse Streuintensität

$$I_{diff}(\vec{q}) = N(f_B - f_A)^2 c(1 - c) \sum_{\vec{\rho}} \alpha(\vec{\rho}) e^{-i\vec{q}\vec{\rho}}. \quad (4.31)$$

Die Paarkorrelationsfunktion  $\epsilon$  soll nun im Hinblick auf die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  genauer beschrieben werden. Dazu betrachtet man die Gleichung (4.27) für  $\vec{r}' = 0$ , sodaß sich

$$\epsilon(\vec{r}) = \langle (c(\vec{r}) - c)(c(0) - c) \rangle = \langle c(\vec{r})c(0) \rangle - c^2 \quad (4.32)$$

ergibt. Wenn nun auch  $\vec{r} = 0$  ist, ergibt sich für die Paarkorrelationsfunktion

$$\begin{aligned} \epsilon(0) &= \langle c(0)c(0) \rangle - c^2 = \langle c(0) \rangle - c^2 \\ \epsilon(0) &= c(1 - c). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Dabei sind  $c(0)^2 \equiv c(0)$  (da sich an einem Gitterpunkt nur eine Legierungskomponente anlagern kann) und  $\langle c(\vec{r}) \rangle = c$ .  $\epsilon(0)$  ist trivialerweise also die Wahrscheinlichkeit, an einem Gitterpunkt ein Atom B und nicht ein Atom A zu finden bzw. umgekehrt.

Wenn  $\vec{r} \neq 0$ , dann ist der Term  $\langle c(\vec{r})c(0) \rangle$  nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit, gleichzeitig an der Stelle 0 und an der Stelle  $\vec{r}$  eine bestimmte Atomsorte zum finden. Wenn man z. B. davon ausgeht, daß sich ein Atom der Sorte B mit Bestimmtheit an der Stelle 0 befindet, dann schreibt man üblicherweise für

$$\langle c(\vec{r})c(0) \rangle = c \cdot P(B\vec{r}|B0),$$

wobei  $P(B\vec{r}|B0)$  die Wahrscheinlichkeit angibt, daß im Abstand  $\vec{r}$  ein weiteres B-Atom gefunden wird.  $c$  ist die Konzentration der B-Atome. Daher ergibt sich für die Paarkorrelationsfunktion

$$\epsilon(\vec{r}) = c(1 - c)\alpha(\vec{r}) = \begin{cases} cP(B\vec{r}|B0) & \text{für } \vec{r} \neq 0 \\ c(1 - c) & \text{für } \vec{r} = 0. \end{cases} \quad (4.34)$$

In diesem Abschnitt wurden die für diese Arbeit wichtigen Zusammenhänge zwischen gestreuter Intensität und der Anordnung der Legierungsatome im Gitter mit Hinblick auf die Formulierung des statischen Konzentrationswellenformalismus erarbeitet. Es wurde dabei in einer binären Legierung zwischen einem Streubeitrag aufgrund eines gemittelten effektiven Atomformfaktors und einer Abweichung von diesem Mittelwert unterschieden. Mittels dieser Unterscheidung konnte zwischen einem kohärentem Streuanteil (Fundamentalreflexe und sog. Überstruktureffekte aufgrund einer langreichweitigen Ordnung) und einem diffusen Streuanteil (aufgrund einer kurzreichweitigen Ordnungstendenz der Legierungskomponenten) differenziert werden.

## 4.2 Konzentrationsfluktuationen und Metastabilität

Betrachtet man ein ideales binäres Legierungssystem bei genügend hohen Temperaturen, dann ist die typische Wechselwirkungsenergie  $W$  zwischen den Legierungspartnern sehr viel kleiner als die thermische Energie  $k_B T$  ( $W/k_B T \ll 1$ ) [1], wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und die  $T$  die absolute Temperatur sind. Man kann dann die Wechselwirkungsenergie ( $E = V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}$ ) nahezu vernachlässigen und das Legierungssystem als idealen homogenen Mischkristall bezeichnen. In diesem Fall sind die Atome statistisch auf den Gitterplätzen verteilt. Die Hochtemperaturphase ist komplett ungeordnet, und die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Legierungselement auf einem bestimmten Gitterplatz zu finden, ist, wie auch aus dem vorangegangenen Kapitel bekannt, gleich dem Atomprozentanteil dieser Komponente im System. Bei tieferen Temperaturen ist die Wechselwirkungsenergie  $E$  vergleichbar mit der thermischen Energie  $k_B T$  bzw. größer. Die Stabilität des Systems bzw. die Anordnung der Atome im Gitter wird hauptsächlich durch das Prinzip der Minimierung der Freien Energie ( $F = E - TS$ ) bestimmt.

Eine Ordnungs-/Unordnungsphasentransformation findet in einem Temperaturbereich statt, in dem die Wechselwirkungsenergie und die thermische Energie etwa gleich groß sind. Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben worden ist, kann ein binäres Mischkristallsystem über die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  einer bestimmten Atomsorte auf einem bestimmten Gitterplatz  $\vec{r}$  definiert werden. Im Fall einer vollkommen ungeordneten Phase ist diese Wahrscheinlichkeit genau gleich dem Anteil dieser Komponente im System. Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist daher

$$P(\vec{r}) = c. \quad (4.35)$$

In einer geordneten Legierung hingegen ist die Besetzungswahrscheinlichkeit abhängig von der Koordinate  $\vec{r}$ . Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  variiert über einen Bereich mehrerer interatomarer Abstände. Diese Funktion kann in eine Fourierreihe entwickelt werden. Das bedeutet, daß man die Funktion als Summe von Konzentrationswellen darstellen kann. Die Amplituden der Reihe sind die entsprechenden Fourierkoeffizienten. Deren Wellenvektoren bestimmen die Periode der Überstruktur, welche sich in der geordneten Legierung ausbildet. Zunächst kann man  $P(\vec{r})$  im Sinne des statistischen thermodynamischen Prinzips darstellen, also als Summe bestehend aus dem Mittel und deren Abweichung vom Mittelwert. Dieser Ansatz ist bereits bei der Einführung des Strukturfaktors verwendet worden. Es gilt also

$$P(\vec{r}) = c + \Delta P(\vec{r}). \quad (4.36)$$

Die Abweichung von dem Mittelwert, also die Fluktuation, kann im statistischen Konzentrationswellenformalismus als Summe ebener Wellen dargestellt werden.

Aus den Gleichungen (4.36) und (4.22) kann man nun den langreichweitigen Ordnungsparameter und die Auslöschregeln für ein geordnetes System ableiten.

$$\begin{aligned} P(\vec{r}) &= c + \sum_j Q(\vec{k}_j) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \\ P(\vec{r}) &= c + \sum_j Q(\vec{k}_j) \sum_r e^{i(\vec{k}_j - \vec{q})\vec{r}} \end{aligned} \quad (4.37)$$

$Q(\vec{k}_j)$  ist die Amplitude der statischen Konzentrationswelle, die, wie später detailliert abgeleitet wird, direkt proportional zum Ordnungsparameter  $\eta$  ist.  $Q(\vec{k}_j)$  sind die Fourierkomponente der Differenz aus  $P(\vec{r}) - c$ . Hiermit sind die statischen Konzentrationswellen, die die Umordnung der Atome zu der geordneten Phase induzieren, in direkte Beziehung mit dem Beugungsbild gebracht worden. Man sieht, daß

$$\sum_r e^{-i(\vec{q} - \vec{k}_j)\vec{r}} = \begin{cases} N & \text{für } (\vec{q} - \vec{k}_j) = 2\pi\vec{H} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.38)$$

gilt.

Die Streuamplitude wird dann einen nichtverschwindenden Wert annehmen, wenn die Bedingung

$$\vec{q} = 2\pi\vec{H} + \vec{k}_j \quad (4.39)$$

erfüllt ist. Gleichung (4.38) und (4.19) sind die Auslöschregeln in einer binären Legierung, die man in anderer Form auch in den eingangs zitierten Referenzen findet, um zwischen den konzentrationsabhängigen Fundamentalreflexen und den ordnungsabhängigen Überstrukturgitterreflexen zu unterscheiden. Zusammenfassend findet man als Bedingung für die Fundamentalreflexe

$$\vec{q} = 2\pi\vec{H}$$

und für die Überstrukturreflexe entsprechend

$$\vec{q} = 2\pi\vec{H} + \vec{k}_j.$$

Nur dann, wenn die ungeordnete Phase beschrieben wird, wird die Summe  $\sum_j Q(\vec{k}_j) e^{i\vec{k}_j \vec{r}}$  Null und  $P(\vec{r}) = c$ . In einer ungeordneten Struktur ist trivialerweise nur dann diese Relation, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit unabhängig vom Ort  $\vec{r}$  des Gitterpunkts ist (wenn die ungeordnete Struktur nicht in zwei verschiedene ungeordnete Phasen mit makroskopischer Größe zerfällt).

Die Stabilität einer Phase und damit den Beginn einer Phasenumwandlung kann man sich nun mittels des Bildes der Konzentrationswellen in 3 Grenzfällen betrachten.

- Wenn eine ungeordnete Phase in zwei ungeordnete Phasen unterschiedlicher Konzentration zerfällt, ist die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  eines bestimmten Gitterpunktes mit einer bestimmten Atomsorte eine Funktion des Ortes  $\vec{r}$ . Der Funktion  $P(\vec{r})$  kann man daher eine charakteristische makroskopische Länge  $L$  zuordnen, während bei einer Ordnungseinstellung die neue Phase nur eine mikroskopische Dimensionen annimmt [1]. Beim Zerfall einer homogenen Legierung entstehen zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration, die räumlich voneinander getrennt sind und sich über die Größe  $L$  ausdehnen. Unter Berücksichtigung der Beziehung, daß sich der Betrag des Wellenvektors  $k$  umgekehrt proportional zur Ortsgröße  $L$  verhält ( $k \sim 2\pi/L$ ), strebt der Betrag des Wellenvektors der Konzentrationswelle  $k \rightarrow 0$  und  $L$  ist daher makroskopisch groß.
- Ordnungseinstellung im Bild der Konzentrationswellen kann man sich so vorstellen, daß die ungeordnete Phase durch die Ausbildung von Konzentrationswellen mit endlichem Wellenvektor  $\vec{k}$  instabil wird. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  dehnt sich nur über kleine interatomare Abstände aus. In dem Fall von  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , das man in eine [100]-Richtung durch den Elektronenstrahl abbildet, moduliert der Überstrukturwellenvektor  $\vec{k}_{100}$  die fundamentalen Wellenvektoren  $\vec{k}_{200}$  mit der halben Länge des fundamentalen Wellenvektors (200). Im Realraum äußert sich diese Modulation aufgrund der im vorherigen Kapitel beschriebenen Reziprozität zwischen Ortsraum und Fourierraum durch eine Verdopplung der Netzebenenabstände. Khachatryan [1] definiert eine Phasentransformation erster Ordnung über einen endlichen Wellenvektor der Konzentrationswelle und eine bestimmte nicht verschwindende Amplitude.
- Eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung wird über einen endlichen Wellenvektor der Konzentrationswelle mit einer *infinitesimalen* Amplitude definiert. Weiterhin gibt es bei einem solchen System keine metastabilen Phasengebiete. Wie nachfolgend erläutert wird, zeigen Systeme mit einer Phasenumwandlung erster

Ordnung, kurz oberhalb und unterhalb der eigentlichen Phasenumwandlungstemperatur, ein Zweiphasengebiet (geordnet und ungeordnet).

Aufgrund der vorangegangenen Ausführungen ist also eine ungeordnete Phase beim Phasenübergang erster Ordnung instabil gegenüber bestimmten Konzentrationswellen mit endlichem Wellenvektor, hingegen aber stabil gegenüber infinitesimalen Fluktuationen. Kleine Unterkühlungen ( $T_0^-$ ) relativ zur Gleichgewichtstemperatur ( $T_0$ ) bzw. kleine Überhitzungen ( $T_0^+$ ) des System ändern nichts an den Stabilitätskriterien, können aber das System in eine metastabile Phase überführen. In diesem Temperaturbereich läuft die Phasenumwandlung über den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus ab, der Fluktuationen einer endlichen Größe notwendig macht. Systeme, die eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung besitzen, haben im Wellenbild infinitesimal kleine Amplituden. Das heißt, daß kleine Änderungen der Konzentration das komplette System umordnen (Man spricht von einer absoluten Instabilität des Systems gegenüber infinitesimalen Fluktuationen). Es gibt hier keinen metastabilen Bereich, der durch Unterkühlung oder Überhitzung entsteht, im Gegensatz zu einem System mit einer Umwandlung erster Ordnung.

### 4.3 Stabilität ungeordneter Legierungssysteme

Die Helmholtzsche Freie Energie ist die entscheidende Größe, die den Ablauf einer Phasenumwandlung bestimmt. Im folgenden soll für infinitesimale Fluktuationen der Konzentration, die eine zufällige Heterogenität im System erzeugen, die Änderung der Helmholtzschens Freien Energie  $F$  bestimmt werden und im Hinblick auf die Stabilität einer Phase betrachtet werden. Anhand des Parameters  $b(\vec{k})_T$  wird ein Stabilitätskriterium für Phasentransformationen abgeleitet.

Die Freie Energie  $F$  ist abhängig von der atomaren Anordnung. Man kann deshalb auch für die freie Energie

$$F = F(\delta c(\vec{r})) \quad (4.40)$$

schreiben, wobei  $\delta c(\vec{r})$  die Abweichung von der mittleren Konzentration  $c$  ist und somit die Wahrscheinlichkeit für eine heterogene Anordnung der Atome beschreibt.  $F$  kann in Form einer Reihenentwicklung als

$$F = F_0 + \sum_{\vec{r}} A(\vec{r}) \delta c(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} B(\vec{r}, \vec{r}') \delta c(\vec{r}) \delta c(\vec{r}') + \frac{1}{3!} \sum_{\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}''} C(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') \delta c(\vec{r}) \delta c(\vec{r}') \delta c(\vec{r}'') + \dots, \quad (4.41)$$

dargestellt werden, wobei

$$A(\vec{r}) = \left( \frac{\partial F}{\partial \delta c(\vec{r})} \right)_{P=c},$$

$$B(\vec{r}, \vec{r}') = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \delta c(\vec{r}) \partial \delta c(\vec{r}')} \right)_{P=c}$$

und

$$C(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') = \left( \frac{\partial^3 F}{\partial \delta c(\vec{r}) \partial \delta c(\vec{r}') \partial \delta c(\vec{r}'')} \right)_{P=c}$$

ist.

Der Index  $P = c$  bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Legierungselement an einem Gitterpunkt zu finden, gleich der mittleren Konzentration  $c$  ist. Die Bedingung ist also, daß sich das System im ungeordneten Zustand befindet. Wenn man nun

$$P(\vec{r}) = c + \delta c(\vec{r}) \tag{4.42}$$

setzt und  $\delta c(\vec{r})$  der heterogene Anteil der Besetzungswahrscheinlichkeit ist, ein bestimmtes Legierungselement an einem bestimmten Ort  $\vec{r}$  zu finden, dann ist  $\delta c(\vec{r})$  eine infinitesimale Ordnungsfuktuation. Der Term erster Ordnung in Gleichung (4.41) beschreibt den homogenen Anteil ( $\delta c(\vec{r}) = 0$ ) der Freien Energie und kann deshalb Null gesetzt werden. Wenn man nur den ersten nicht verschwindenden Term betrachtet und die Terme höherer Ordnung in  $\delta c(\vec{r})$  vernachlässigt, weil nur infinitesimale Fluktuationen betrachtet werden, verbleibt der Ausdruck

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} B(\vec{r}, \vec{r}') \delta c(\vec{r}) \delta c(\vec{r}') \tag{4.43}$$

bzw.

$$\Delta F = F - F_0. \tag{4.44}$$

Wenn  $B(\vec{r}, \vec{r}')$  gegenüber einer Translation  $\vec{T}$  invariant ist (das System ist vollkommen ungeordnet und alle Gitterpositionen sind äquivalent), dann kann man aus

$$B(\vec{r}, \vec{r}') = B(\vec{r} + \vec{T}, \vec{r}' + \vec{T}), \tag{4.45}$$

schließen, daß

$$B(\vec{r}, \vec{r}') = B(\vec{r} - \vec{r}') \tag{4.46}$$

gilt. Gleichung (4.44) kann man mittels der in Gleichung (4.46) getroffenen Vereinbarung als

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} B(\vec{r} - \vec{r}') \delta c(\vec{r}) \delta c(\vec{r}') \quad (4.47)$$

schreiben, wobei

$$B(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{\vec{k}} b(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}')} \quad (4.48)$$

ist.

Die Fluktuationen  $\delta c(\vec{r})$  kann man nun im statischen Konzentrationswellenformalismus als

$$\delta c(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} Q(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (4.49)$$

schreiben. Setzt man diese Beziehung in  $\Delta F$  ein, erhält man einen Ausdruck, an dem man ablesen kann, unter welchen Bedingungen Ordnungsfuktuationen ablaufen können und unter welchen Bedingungen Phasen stabil sind. Man kann  $\Delta F$  als

$$\Delta F = \frac{N}{2} \sum_{\vec{k}} b(\vec{k}) |Q(\vec{k})|^2 \quad (4.50)$$

schreiben, wobei  $b(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}} B(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$  ist und  $Q(\vec{k})$  die Amplituden der Konzentrationswellen sind.  $N$  ist die Zahl der Gitterpunkte.

Mittels der Gleichung (4.50) kann man folgende Punkte festhalten, um die Stabilität einer Phase zu charakterisieren:

- Wenn alle Amplituden  $Q(\vec{k})$  Null sind, dann ist die Phase komplett ungeordnet und stabil. Die Phase ist homogen.
- Wenn alle Koeffizienten  $b(\vec{k}) > 0$  sind, dann ist  $\Delta F > 0$  ( $\Delta F$  ist der relative Unterschied der Freien Energie des Ausgangs- und Endzustandes, d. h. nach Einstellung der Heterogenität). Dies bedeutet, daß eine infinitesimale Fluktuation zu einem Anstieg der Freien Energie  $F$  führt. Der ungeordnete Zustand des Systems der ungeordneten Phase bleibt stabil, weil dieser Zustand derjenige mit der kleineren Freien Energie ist.
- Wenn mindestens einer der Koeffizienten  $b(\vec{k}) \leq 0$  ist, dann wird der ungeordnete Zustand instabil. Das System ordnet mit dem zu  $b(\vec{k}) < 0$  gehörenden Wellenvektor, weil das System mit diesem Wellenvektor seine Konfigurationsenergie erniedrigen kann. Für das entsprechende  $b(\vec{k})$  wird das entsprechende  $\Delta F \leq 0$ . Man sieht also direkt, daß in der Amplitude der Ordnungsparameter  $\eta$  enthalten ist (siehe nächster Abschnitt). Hier unterscheidet man zwei wichtige Grenzsituationen:

- Wenn genau  $b(\vec{k}_0) = 0$  erfüllt ist, hat das System den absoluten Stabilitätspunkt der ungeordneten Phase erreicht. Es zerfällt, indem es makroskopische Bereiche unterschiedlicher Konzentration ausbildet, also handelt es sich um ein Legierungssystem mit einer spinodalen Instabilität, das eine Mischungslücke besitzt.
- Wenn mindestens ein  $b(\vec{k}_j) = 0$  und  $j \neq 0$  ist, dann bildet das System Konzentrationswellen (Heterogenität) mit einem endlichen Wellenvektor aus, die die Phase ordnen.

Die Wahrscheinlichkeit, eine Fluktuation zu finden, wird mit dem Boltzmann-Faktor  $w \propto \exp(-\frac{\Delta F}{k_B T})$  gewichtet. Dabei beinhaltet  $\Delta F$  zum einen die Konfigurationsenergie, die das System aufbringen muß, um die relativen Unterschiede der Freien Energie zwischen Anfangs- und Endzustand zu überbrücken und zum anderen die Energiebarriere  $\Delta F_B$ , die zur Bildung eines heterogenen Keims notwendig ist.

Befindet sich also das System in einem metastabilen Gebiet (Unterkühlung/Überhitzung), dann führen infinitesimal kleine Heterogenitäten zu einem Anstieg der freien Energie  $\Delta F$ . Dies ist thermodynamisch gesehen eine ungünstige Situation. Die sich bildende heterogene Phase befindet sich in einem relativen Maximum der freien Energie. Das System erfährt eine thermodynamische Antriebskraft in Richtung des stabilen Zustands, also des Zustandes mit dem absoluten Energieminimum. Um den Zustand des globalen Minimums der freien Energie zu erreichen, muß das Legierungssystem eine Energiebarriere  $\Delta F_B$  überwinden. Dieser Energieaufwand ist gerade der Energiebeitrag, der zur Bildung eines neuen Keims notwendig ist. Die Fluktuationen übernehmen also eine vermittelnde Rolle. Sie überführen das System dadurch zwischen den relativen Energieminima hin und her, daß Konzentrationsfluktuationen mit dem entsprechenden Wellenvektor ausgebildet werden.

## 4.4 Ordnung und Diffusionskinetik in binären Legierungssystemen

In der Hochtemperaturgleichgewichtsphase einer  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Legierung, in der die ungeordnete Phase gegenüber infinitesimalen Konzentrationsfluktuationen stabil ist, kann die Konzentration gemäß

$$\delta c(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} = \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} ((c(\vec{r}) - c))(c(\vec{r}') - c) e^{-i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} \quad (4.51)$$

mit einer Wahrscheinlichkeit  $w \sim e^{-(\Delta F)/(k_B T)}$  fluktuieren. Im Prinzip ist diese Fluktuation in der homogenen geordneten Tieftemperaturphase ebenso möglich. Allerdings ist die Konfigurationssenergie  $\Delta F$  in diesem Fall sehr viel größer als die thermische Energie  $k_B T$  (bei Raumtemperatur beträgt  $k_B T = 1/40 eV$ ). Damit ist die Ordnungsfuktuation  $\Delta P(\vec{r}) \sim \sum_j Q(\vec{k}_j) e^{i\vec{k}_j \vec{r}}$  bei tieferen Temperaturen aufgrund der hohen Energiebarriere weit weniger wahrscheinlich. Erfährt das System aus der ungeordneten Phase eine Abkühlung in den metastabilen Bereich des Phasendiagramms, so daß  $T_0^- < T < T_0^+$  ist, dann werden für nicht verschwindende  $\vec{k}_j$ , wie in dem vorherigen Kapitel erläutert, mindestens ein Koeffizient  $b(\vec{k}) \leq 0$  und das Legierungssystem erfährt eine Ordnungsumwandlung mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ , an dem der Funktionswert von  $b(\vec{k}) = 0$  ist [1]. Der Zustand, in dem sich das System durch die Unterkühlung befindet (mindestens ein Koeffizient  $b(\vec{k}) \leq 0$ ), wird als metastabile Phase bezeichnet, da die geordnete Legierung durch Anwerfen von Ordnungsfuktuationen mit einem endlichen Wellenvektor instabil wird: das System reagiert auf eine thermodynamische Antriebskraft, da der geordnete (heterogene) Zustand eine geringere freie Energie besitzt als der Anfangszustand. Die Energiebarriere  $F_B$  muß auch in diesem Fall durchlaufen werden. Die Energiebarriere ist gerade die Bildungsenergie eines geordneten Keims, also eine sich ausbildende Konzentrationsinhomogenität. Es entsteht eine Ordnungsfuktuation. Wenn die *Zeitabhängigkeit* teiner Ordnungsfuktuation in Abhängigkeit von der thermodynamischen Antriebskraft für eine Umwandlung dargestellt werden soll, muß man zuerst den Ordnungsparameter  $\eta$  der  $L1_2$ -Struktur des  $Cu_3Au$ -Legierungssystems im Formalismus der Konzentrationswellen betrachten. Dazu muß man zunächst berücksichtigen, daß die Besetzungswahrscheinlichkeiten der A- und B-Atome auf den Gitterpositionen nicht unabhängig voneinander sind (siehe [1]).

Es muß die Indentität

$$P_A(\vec{r}) + P_B(\vec{r}) = 1 \quad (4.52)$$

gelten. Die Gleichung (4.52) kann formal erweitert werden, indem man  $P(\vec{r})$  mit dem konjugiert komplexen Wellenanteil addiert. Dadurch stellt man sicher, daß  $P(\vec{r})$  rein realen Charakter hat. Dies ist eine formale Darstellung, da eine Besetzungswahrscheinlichkeit ohnehin eine reelle Zahl. Es ergibt sich

$$P(\vec{r}) = c + \frac{1}{2} \sum_j \left[ Q(\vec{k}_j) e^{i\vec{k}_j \vec{r}} + Q^*(\vec{k}_j) e^{-i\vec{k}_j \vec{r}} \right], \quad (4.53)$$

wobei  $e^{i\vec{k}_j \vec{r}}$  die statischen Konzentrationswellen und  $\vec{k}_j$  die nichtverschwindenden Wellenvektoren der ersten Brillouinzone der ungeordneten Phase sind.  $\vec{r}$  sind die Vektoren,

die die Atompositionen im Gitter angeben.  $Q(\vec{k}_j)$  sind die Amplituden der Konzentrationswellen. Wenn im einfachsten Fall das Legierungssystem komplett homogen geordnet ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Atomsorte an einer bestimmten Position im Gitter zu finden, entweder 1 oder 0. Das System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  besitzt, wie aus dem Kapitel (2.2) bekannt, vier äquivalente Untergitter, die in der Besetzungswahrscheinlichkeit einzelner Gitterpositionen berücksichtigt werden müssen. Deswegen muß man den Koeffizienten  $Q(\vec{k}_j)$  einen Normierungsfaktor  $\gamma$  zuordnen, der die Symmetrie der Überstruktur berücksichtigt und somit  $Q(\vec{k}_j)$  korrigiert. Man schreibt

$$Q(\vec{k}_j) = \eta_S \gamma(j_S). \quad (4.54)$$

An dieser Stelle soll nochmals ausdrücklich betont werden, daß der langreichweitige Ordnungsparameter  $\eta$  direkt in die Amplitude der Konzentrationswelle eingeht. Die Definition des Index  $S$  folgt unten.

Setzt man die Gleichung (4.54) in die Gleichung (4.53) ein, so erhält man

$$P(\vec{r}) = c + \frac{1}{2} \sum_s \eta_S \sum_{j_S} \left[ \gamma_{j_S} e^{i\vec{k}_{j_S} \vec{r}} + \gamma_{j_S}^* e^{-i\vec{k}_{j_S} \vec{r}} \right] \quad \text{und damit} \quad (4.55)$$

$$P(\vec{r}) = c + \eta E_S(\vec{r}). \quad (4.56)$$

Der Index  $S$  ist hier nur der Vollständigkeit halber angegeben. Er beschreibt das Set der reziproken Gittervektoren, die sich aus der Kombination der Symmetrioperationen des Untergitters im Kristall ergeben. Da im folgenden nur der (100)-Überstrukturreflex betrachtet wird, ist  $S = 1$  und wird vernachlässigt [61]. Im Fall von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  erhält man für die Besetzungswahrscheinlichkeit unter der Berücksichtigung der vier Untergittern  $(x_j, y_j, z_j) = (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2)$  und  $(0, 1/2, 1/2)$  die Beziehung

$$P(x, y, z) = c + \eta(\gamma_1 e^{i2\pi x} + \gamma_2 e^{i2\pi y} + \gamma_3 e^{i2\pi z}). \quad (4.57)$$

Hier ist der konjugiert komplexe Anteil der Gleichung der Einfachheit halber weggelassen worden. Im Fall der geordneten  $L1_2$ -Struktur von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  erhält man

$$\begin{aligned} P_1 &= c + \eta(-\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3) \\ P_2 &= c + \eta(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3) \\ P_3 &= c + \eta(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3) \\ P_4 &= c + \eta(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3). \end{aligned} \quad (4.58)$$

Khachatryan [1] (Seite 61) leitet ein Kriterium her, das die Zahl der Normierungskoeffizienten  $\gamma$  in Zusammenhang mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten  $P$  setzt. Dabei findet man unter der vereinfachenden Annahme, daß es nur zwei unterschiedliche Besetzungswahrscheinlichkeiten im *fcc*-Gitter gibt,  $P_2 = P_3 = P_4 \neq P_1$  oder  $P_1 = P_2, P_2 = P_3$ . Man erhält aus Gleichung (4.58) daher für den Normierungskoeffizienten  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$ . Der Ordnungsparameter wird hier der Einfachheit halber als skalare, nicht richtungsabhängige Größe aufgefaßt, d. h. es handelt sich um den Ordnungsparameter eines Volumenkristalls. Damit ergibt sich für

$$P = c + \eta\gamma(e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}) \quad (4.59)$$

und somit

$$P_1 = c + 3\eta\gamma \text{ und} \quad (4.60)$$

$$P_2 = c - \eta\gamma. \quad (4.61)$$

Für einen vollständig geordneten Kristall ist  $P_1 = 1$  und  $P_2 = 0$  und damit wird der Normierungskoeffizient  $\gamma = 1/4$  und  $c = 1/4$ . Die Amplituden der Konzentrationswellen  $Q(\vec{k}_j)$  erhalten so eine eindeutige Definition.

Mit der vorangegangenen Beschreibung der Mikrostruktur binärer Legierungssysteme durch den Formalismus der Konzentrationswellen wurde die Basis für die Beschreibung von Phasentransformationen gelegt. In der Thermodynamik geht man bei der Beschreibung von Phasenumwandlungen immer davon aus, daß sich das System in einem thermischen Gleichgewicht befindet. Von großem Interesse für diese Arbeit sind weniger die Ausgangs- und Endzustände einer Phasenumwandlung, die über die klassische Thermodynamik unter der Voraussetzung des thermischen Gleichgewichts hinreichend beschrieben werden können, als gerade die zeitliche Entwicklung von intermediären Zuständen. Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Ordnungs-/Unordnungsumwandlung und die begleitenden Phänomene in unmittelbarer Nähe der Phasenumwandlungstemperatur zu studieren. Dazu ist eine theoretische Betrachtung notwendig, die mikroskopischen Einblick in die Diffusionskinetik ermöglicht. Insbesondere wird nach einem Zusammenhang von temporären Ordnungsparameterschwankungen und der zeitlichen Änderung der Freien Konfigurationsenergie  $F$  gesucht. Dazu betrachtet Khachatryan [1] eine Diffusionsgleichung vom Onsager-Typus eines Systems, daß sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet und nur Einzelsprungereignisse zuläßt, nämlich die Beziehung

$$\frac{d(\Delta(P(\vec{r}, t)))}{dt} = \sum_{\vec{r}'} \frac{\tilde{L}_0(\vec{r} - \vec{r}')}{k_B T} c(1-c) \frac{\Delta F}{\Delta P(\vec{r}', t)}. \quad (4.62)$$

$\tilde{L}_0(\vec{r} - \vec{r}')$  ist die Sprungwahrscheinlichkeit eines Atoms von der Position  $\vec{r}'$  nach  $\vec{r}$ . Das Prinzip, das zur Lösung von Gleichung (4.62) führt, besteht nun darin, jeden einzelnen Faktor der obigen Gleichung durch die Darstellung im Konzentrationswellenformalismus zu beschreiben. Es wird gezeigt werden, daß die logarithmische Form der Onsager-Gleichung linearisiert zu einer Lösung führt, die eine Abschätzung der Sprungwahrscheinlichkeit  $L$  und der Relaxationszeit  $\tau$  erlaubt. Die Relaxationszeit  $\tau$  ist die Zeit, die die unterschiedlichen Konzentrationswellen brauchen, um die mit der heterogenen Umwandlung verbundenen Energiebarriere zu überwinden, also genau die Lebenszeit einer Fluktuation. Im folgenden soll nur auf die Schritte eingegangen werden, die für die Ergebnis später relevant sind.

Es ist aus der Statistischen Thermodynamik bekannt, daß die Freie Energie  $F$  durch den Ausdruck

$$F = U - TS \quad (4.63)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} V(\vec{r} - \vec{r}') P(\vec{r}) P(\vec{r}') + \\ & k_B T \sum_r [P(\vec{r}) \ln(P(\vec{r})) + (1 - P(\vec{r})) \ln(1 - P(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (4.64)$$

beschrieben werden kann [1].

Schreibt man  $F$  und  $P$  in harmonischer Näherung, so ergibt sich

$$F = F(c) + \Delta F(\Delta P(\vec{r})) \text{ und} \quad (4.65)$$

$$P(\vec{r}) = \bar{P} + \Delta P(\vec{r}). \quad (4.66)$$

Damit wird  $\Delta F$  näherungsweise zu

$$\begin{aligned} \Delta F &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} [V(\vec{r} - \vec{r}') \\ & + \frac{k_B T}{c(1-c)} \delta_{\vec{r}, \vec{r}'}] \Delta P(\vec{r}) \Delta P(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (4.67)$$

Es ergibt sich dann für  $\frac{\Delta F}{\Delta P(\vec{r}'})$  aus der Gleichung (4.62) der Zusammenhang

$$\frac{d(\Delta(P(\vec{r}, t)))}{dt} = \sum_{\vec{r}', \vec{r}''} \frac{\tilde{L}_0(\vec{r} - \vec{r}')}{k_B T} c(1-c) \left[ V(\vec{r} - \vec{r}') + \frac{k_B T}{c(1-c)} \delta_{\vec{r}, \vec{r}''} \right] \Delta P(\vec{r}''). \quad (4.68)$$

Man multipliziert die obige Gleichung auf beiden Seiten mit  $e^{-i\vec{k}\vec{r}}$  und summiert das so erhaltene Ergebnis über alle Gitterpositionen. Man muß berücksichtigen, daß die Relationen

$$c(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}} \Delta P(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \text{ und} \quad (4.69)$$

$$L(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}} L(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.70)$$

gelten. Dann ergibt sich für die Gleichung (4.68)

$$\frac{dc(\vec{k})}{dt} = \frac{L(\vec{k})c(1-c)}{k_B T} \left[ V(\vec{k}) + \frac{k_B T}{c(1-c)} \right] c(\vec{k}). \quad (4.71)$$

Wenn man davon ausgeht, daß die obige Gleichung eine Lösung der allgemeinen Form

$$c(\vec{k}) = c_0 e^{-t/\tau} \quad (4.72)$$

besitzt, dann kann man die Relaxationszeit, also die Lebenszeit einer Fluktuation,  $\tau_1$  ermitteln zu [61]

$$\tau_1 = - \frac{1}{\frac{L(\vec{k})c(1-c)}{k_B T} \left[ V(\vec{k}) + \frac{k_B T}{c(1-c)} \right]} \quad (4.73)$$

$$= - \frac{1}{L(\vec{k}) \left[ 1 + \frac{V(\vec{k})c(1-c)}{k_B T} \right]}. \quad (4.74)$$

Geht man davon aus, daß die interatomaren Wechselwirkungen kleiner sind als die thermische Energie (in der ungeordneten Phase), wenn also

$$\frac{V(\vec{k})}{k_B T} \ll 1$$

gilt, dann erkennt man, daß die Lebenszeit umgekehrt proportional zur Sprungwahrscheinlichkeit ist. Man findet für die Lebenszeit

$$\tau_1 \approx - \frac{1}{L(\vec{k})}. \quad (4.75)$$

Nun kann man über die Sprungwahrscheinlichkeit auch die Diffusionskonstante bestimmen. Gemäß den Ausführungen in [1] ist die Sprungwahrscheinlichkeit  $L(\vec{r})$  über alle Gitterpunkte summiert Null.

$$L(\vec{r}=0) + \sum_{\vec{r} \neq 0} L(\vec{r}) = 0. \quad (4.76)$$

Den Hintergrund dieser Annahme kann man aus Gleichung (4.62) entnehmen. Man geht davon aus, daß effektiv kein Materialfluß dem Kristall zu- oder abgeführt werden kann, obgleich auf atomarer Skala Transport erlaubt ist. Weiterhin geht man davon aus, daß es eine nichtverschwindende thermodynamische Antriebskraft gibt. Also ist

$$\frac{d(\Delta(P(\vec{r}, t))}{dt} = 0.$$

Weil

$$\frac{\delta F}{\delta P(\vec{r}, t)} \neq 0$$

ist, folgt, daß

$$\sum_{\vec{r}} L(\vec{r}) = 0$$

sein muß. Die Sprungwahrscheinlichkeit  $L$  kann nun im Sinne des Konzentrationswellenformalismus als

$$L(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}} L(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.77)$$

geschrieben werden. Weiter folgt, daß

$$L(\vec{k}) = L(0) + \sum_{\vec{r} \neq 0} L(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.78)$$

ist, und damit wird die Sprungwahrscheinlichkeit [61]

$$\begin{aligned} L(\vec{k}) &= - \sum_{\vec{r}} L(\vec{r} \neq 0) (1 - e^{-i\vec{k}\vec{r}}) \\ L(\vec{k}) &= -2 \sum_{\vec{r} \neq 0} L(\vec{r}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k}\vec{r}\right). \end{aligned} \quad (4.79)$$

Der sin-Term in der obigen Summe kann für kleine  $\vec{k}$  durch das Argument im sin-Term angenähert werden. Man berücksichtigt nur die 12 nächsten Nachbaratome der ersten Koordinationsschale der ungeordneten Phase, die einen Abstand von  $|\vec{r}|^2 = a^2/2$  haben, wobei  $a$  der Gitterparameter des Kristalls ist. Damit wird  $L(\vec{k})$  zu

$$L(\vec{k}) = L = \frac{1}{6} a^2 k^2. \quad (4.80)$$

Aus der Diffusionstheorie ist bekannt, daß  $L \approx -D_0 k^2$  ist, wobei  $D_0$  der Diffusionskoeffizient ist. Damit kann nun auch die Sprungwahrscheinlichkeit  $L$  mit dem Diffusionskoeffizient  $D_0$  in die direkte Beziehung

$$D_0 = -\frac{L a^2}{8}. \quad (4.81)$$

gesetzt werden.  $L$  bezieht sich dabei ausschließlich auf nächste Nachbarsprünge. Die Herleitung der beiden zuvor erwähnten Gleichungen ist nicht trivial und kann in [1] nachgelesen werden.

# 5 Bildentstehung im Transmissions-Elektronen- Mikroskop

Um eine quantitative Analyse von Bildern, die im Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskop HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscope) entstanden sind, durchzuführen, ist es notwendig, auf die Bildentstehung im Mikroskop einzugehen. Dabei beziehen sich alle Ergebnisse der Linsen- und Abbildungscharakteristik auf das Transmissionselektronenmikroskop JEM ARM 1250 von JEOL. Die Abbildung im Mikroskop wird von mehreren Parametern bestimmt, die den Kontrast beeinflussen und damit die Interpretierbarkeit des Kontrasts der Bilder festlegen. Neben den mikroskopspezifischen Parametern wird der Kontrast durch die Probendicke und die Winkellage der Oberflächennormalen des Partikels gegenüber der Richtung des Wellenvektors bestimmt. In diesem Kapitel soll nur auf die Bildentstehung im Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskop unter Annahme eines dünnen Phasenobjektes eingegangen werden. Daher wird schwerpunktmässig nur auf die mikroskoptechnischen Einflußgrößen eingegangen werden. Anhand eines Vergleiches der Mikroskop-Übertragungscharakteristiken wird deutlich werden, daß die Intensitätsanalyse von Netzebenenkontrasten, wie sie in einem der nachfolgenden Kapitel ausgeführt wird, nur aufgrund der herausragenden Eigenschaften des ARM 1250 in dieser Weise durchführbar war.

## 5.1 Parameter der Kontrastentstehung

Im Prinzip kann man sich die Bildentstehung im TEM vorstellen wie in Abbildung (5.1) gezeigt. Das für die Elektronen transparente Objekt wird mit einer nahezu kohärenten<sup>1</sup> (d.h. ebenen und monochromatischen) Welle beleuchtet. Die Elektronen werden im Objekt an dem gesamten elektrostatischen Potential gestreut (vorerst wird nur elasti-

---

<sup>1</sup>diese Annahme wird später präzisiert

sche Streuung betrachtet). Die aus dem Objekt austretenden Elektronen sind deshalb im reziproken Raum so verteilt, wie es einer Fouriertransformation des projizierten Potentials entspricht. Die aus dem Objekt austretenden Elektronen werden durch die Objektivlinse Fouriertransformiert. Die Fouriertransformierte des projizierten Potentials erscheint in der *hintere Brennebene*. Im weiteren Strahlengang kommt in der Ebene des (ersten) Zwischenbildes eine Rücktransformation des Beugungsmusters zustande, d. h. die vergrößerte Reproduktion der Potentialverteilung des Objektes [62].

Diesem idealen Abbildungsschema stellen sich nun etliche Probleme entgegen. Man kann diese in zwei Kategorien einteilen. Die erste Kategorie formt sich um die Frage, ob und wann die aus dem Objekt austretende Wellenfunktion überhaupt das Potential der Probe direkt wiedergibt.

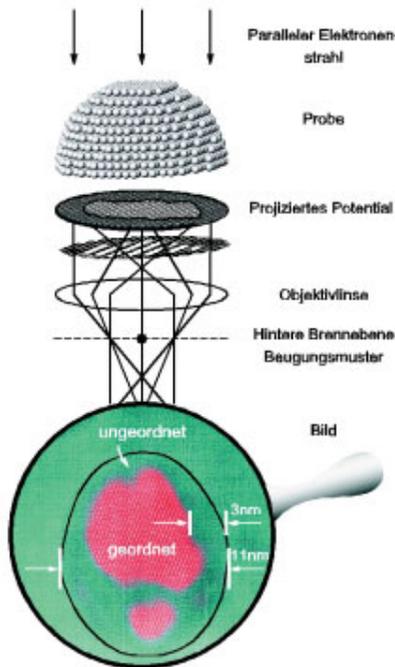


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Bildentstehung im Transmissionselektronenmikroskop.

In der Literatur wird gezeigt, daß sich die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronenwellen im Objekt nur sehr schwer quantifizieren lassen. So hängen die inelastischen Wechselwirkungen von der Energie des Elektronenstrahls und dem verwendeten Probenmaterial ab. Typische inelastische Wechselwirkungen sind die Erzeugung von Charakteristischer Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung, Sekundärelektronen, kollektive Elektronenanregungen (Plasmonen) oder auch die Anregungen von Gitterschwingungen (Phononen) [38]. Es kann zu bestrahlungsinduzierten Atomverlagerungen oder gar dem Herausschießen von Atomen aus dem gesamten atomaren Verband kommen. Weitere Informationen zu diesem Thema können aus [41], [38] und [63] entnommen werden. Für die höchstauflösende Mikroskopie gilt insbesondere, daß die Probendicke, je nach Material, unter 10 nm liegen soll. Nachfolgend sollen nur elastische Wechselwirkungen betrachtet werden. Die Auswirkungen inelastischer Streuung und Vielfachstreuung werden an anderer Stelle dieser Arbeit für das System  $Cu_3Au$  abgeschätzt.

Die zweite Kategorie von Problemen erwächst aus dem Abbildungsvorgang durch das Objektivlinsensystem. Die Objektivlinsen sind nicht ideal. Sie überlagern dem direkten projizierten Potential eine zusätzliche Kontrastverschiebung, hervorgerufen durch die Aberrationen des Linsensystems. Blenden schneiden außerdem einen Teil des Fourierpektrum ab. In diesem Kapitel sollen insbesondere die letztgenannten Parameter und deren Einfluß auf den idealen Kontrast beschrieben werden. Wenn die Objekte als Phasenobjekte betrachtet werden, bedeutet dies die Notwendigkeit einer Phasenschiebung der gestreuten Welle zur nicht gestreuten Welle um  $\pi/2$ , um in der Bildebene einen maximalen Intensitätsunterschied zu erhalten [62].

Betrachtet man nämlich das Objekt als Phasenobjekt, so wird der einfallenden ebenen, monochromatischen Welle  $\psi_0$  lediglich eine ortsabhängige Phasenverschiebung  $\varphi_s(\vec{r})$  aufgeprägt. Die Austrittswellenfunktion  $\psi_e$ , die die Probe auf ihrer Unteseite verläßt, kann als

$$\psi_e = \psi_0 e^{i\varphi_s(\vec{r})} \tag{5.1}$$

geschrieben werden. Setzt man voraus, daß die Abbildung in dem Objektivlinsensystem vollkommen ideal ist, wenn es also keine Aberrationen geben würde, dann berechnet sich die Intensität in der Bildebene aus

$$I(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) = \left| F^{-1}(F(\psi_0 e^{i\varphi_s(\vec{r})})) \right|^2 = |\psi_0|^2, \tag{5.2}$$

wobei  $\psi_i(\vec{r})$  die Wellenfunktion in der Bildebene ist. Wie in Abbildung (5.1) gezeigt, ist die Bildebene die Ebene, die die ankommenden Elektronen in abbildbare Lichtpunkte verwandelt. Man verwendet typischerweise einen fluoreszierenden Schirm oder

ein YAG-Kristall (Yttrium Aluminium Garnet = synthetischer Yttrium- und Aluminiumoxidkristall (Korund)), der dann auf einem photographischem Negativ oder von einer CCD Kamera abgebildet werden kann. Die Wellenfunktion  $\psi_i$  in der Bildebene entsteht dabei durch Fouriertransformation der Objekt-Wellenfunktion  $\psi_e$  und anschließender Rücktransformation  $F^{-1}(F(\psi_0 e^{i\varphi_s(r)}))$ . Die Intensitätsverteilung ist, wie man an dem obigen Zusammenhang erkennt, homogen, also wäre im Idealfall auf dem fluoreszierenden Schirm kein Kontrast zu erkennen! Der Phasenkontrast muß also in einen Intensitätskontrast verwandelt werden, damit das Potential der Probe abgebildet werden kann. Dies geschieht dadurch, daß man die Phase der Ausgangswelle mittels eines Faktors  $\delta\alpha$  dreht. Es wird gezeigt werden, daß gerade diese Phasenschiebung erst durch die Nicht-Idealität in der Übertragungscharakteristik entsteht. Also ist die Austrittswellenfunktion [64] mit den Amplituden des Primärstrahles und des gebeugten Strahles  $\psi_0(A)$  und  $\psi_0(B)$

$$\psi_e = e^{i\varphi_s(r)}(\psi_0(A) + \psi_0(B)e^{i\varphi_s(r)\delta\alpha}). \quad (5.3)$$

Damit wird die Intensität zu [38]

$$I = \psi_0^2(A) + \psi_0^2(B) + 2\psi_0(A)\psi_0(B)\cos(\varphi + \delta\alpha). \quad (5.4)$$

Man sieht nun, daß die Intensität mit der Phasenschiebung  $\delta\alpha$  variiert und so auf die Intensität übertragen wird.

Die Auswirkungen der Blende auf das übertragene Frequenzspektrum und die Kontrastmodulation aufgrund der oben erwähnten Phasenschiebungen durch die Aberrationen der Linsen werden dadurch berücksichtigt, daß man die Fouriertransformation der Wellenfunktion  $\psi_e$  an der Probenunterseite mit der sog. *Transfer Funktion*  $T(q)$ , in der man die Aberrationen und die Auswirkungen der Objektivblende des Mikroskops zusammenfaßt, multipliziert. Anschließend wird das Produkt, wie zuvor erläutert, fourierrücktransformiert, um die Bildwellenfunktion  $\psi_i$  zu erhalten. Anschaulich gesprochen heißt dies, daß die Fouriertransformierte der Austrittswellenfunktion mit der Übertragungscharakteristik 'verschmiert' wird [64], [19]. Die Übertragungscharakteristik ist daher ein direktes Maß für die Qualität eines TEMs. Dies ist insbesondere wichtig für die Analyse von Kontrastschwankungen, um die Ordnungs- und Konzentrationschwankungen erfassen und analysieren zu können. Wäre nämlich die Funktion, die die Austrittswellenfunktion 'verschmiert', so breit, daß sie über mehrere atomare Abstände ginge, könnten Ordnungsparameter- bzw. Konzentrationschwankungen nicht atomar aufgelöst und somit nicht quantitativ

analysiert werden.

Die Apertur der Lochblende in der hinteren Brennebene begrenzt das Spektrum der ebenen Wellen, die zum Bild beitragen. Die Aperturfunktion läßt sich in einfacher Weise als

$$A(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & \text{für } k_x, k_y \leq k_a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.5)$$

darstellen.

$k_x, k_y$  sind dabei die Komponenten des Wellenvektors senkrecht zur Richtung des Elektronenstrahls.  $k_a$  ist der maximale Wellenvektor, der von der Aperturblende akzeptiert wird. Die Wellenfunktion  $\psi_f(\vec{k})$  in der hinteren Brennebene der Objektivlinse hat dann die Form

$$\psi_f(\vec{k}) = A(\vec{k}) \left( F \left( \psi_0 e^{i\varphi_s(\vec{r})} \right) \right). \quad (5.6)$$

Für die Fourier-Rücktransformation der Wellenfunktion in der Bildebene  $\psi_i(\vec{r})$  erhält man

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}) &= F^{-1} \left[ A(\vec{k}) \cdot F(\psi_0 e^{i\varphi_s(\vec{r})}) \right] \\ &= F^{-1} \left[ A(\vec{k}) \right] * F^{-1} \left[ F(\psi_0 e^{i\varphi_s(\vec{r})}) \right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die Wellenfunktion in der Bildebene wird mit der Fouriertransformierten der Aperturfunktion gefaltet bzw. 'verschmiert'. Leicht ist zu erkennen, daß die Bildwellenfunktion  $\psi_i$  mit zunehmender Aperturgröße der Blende immer unähnlicher der Objektwellenfunktion  $\psi_e$  wird.

## 5.2 Die Transferfunktion

Im folgenden Abschnitt soll erläutert werden, wie sich die Linsenfehler der Objektivlinse und die Veränderung der Fokussierung der Objektivlinse auf die Kontrastenstehung auswirken. Zunächst wird eine prinzipielle Darstellung der Kontrastenstehung beschrieben.

Hierzu muß man sich vorstellen, daß der Kontrast, den man auf einem Bild (oder auf dem fluoreszierenden Schirm) sieht, sich eigentlich aus zwei unterschiedlichen Beiträgen zusammensetzt. Zum einem erfährt die einfallende Welle eine reine Wechselwirkung mit dem Potential der Probe. Der Kontrast, den man sieht ist aber nicht einfach das Betragsquadrat der Objektwelle  $\psi_e$ , sondern man muß man beachten, daß die Welle ein

optisches System durchlaufen muß, daß mit Linsenfehlern behaftet ist. Das Durchlaufen der Welle durch das optische System wird deshalb mittels einer Faltung der Objektwelle  $\psi_e$  und der Fouriertransformierten der Transferfunktion  $T(q)$  beschrieben. In die Transferfunktion geht die Güte des Abbildungsverfahrens ein, d. h. alle Linsenfehler oder Blenden müssen berücksichtigt werden.

Die Transferfunktion  $T(q)$  beschreibt man in der Elektronenmikroskopie durch die Relation

$$T(q) = A(q)e^{i\chi(q)}. \quad (5.8)$$

Dabei ist  $\chi(q)$  die über alle Linsenfehler zusammengefasste Phasenschiebung und  $A(q)$  die Aperturfunktion der Blende.

Die Bildwellenfunktion  $\psi_i(\vec{r})$  ermittelt sich nun nach dem gleichen Formalismus wie im idealen Fall, der zuvor beschrieben wurde. Der einzige Unterschied zum idealen Fall liegt darin, daß die Fourier-Rücktransformation der Wellenfunktion aus der hinteren Brennebene der Objektivlinse, also  $\psi_f(\vec{q}) = F[\psi_e(\vec{r})]$ , mit der Transferfunktion multipliziert werden muß, um die Aberrationen der Objektivlinse und die Aperturfunktion zu berücksichtigen. Die Bildwellenfunktion  $\psi_i(\vec{r})$  ergibt sich aus der Rücktransformation dieses Ausdrucks zu

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}) &= F^{-1} [T(q) \cdot F[\psi_e(\vec{r})]] \\ &= F^{-1} [T(q)] * F^{-1} [F[\psi_e(\vec{r})]]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Man sieht, daß die Wellenfunktion  $\psi_i(\vec{r})$  in der Bildebene durch die Fouriertransformierte der Transferfunktion  $T(\vec{q})$  'verschmiert' wird, also mit dieser Funktion gefaltet wird. Da die Bildentstehung und die Beeinflussung des Kontrastes durch die Linsenfehler für die Abhandlung der Arbeit von besonderer Bedeutung sind, soll im folgenden die Kontrastentstehung und dessen Einflußgrößen genauer bestimmt werden. Dies hat aber auch einen experimentellen Hintergrund, der beim Feintuning des Mikroskops wichtig wird.

Zunächst soll erläutert werden, wie sich die Aberration auf die Phasenschiebung der gestreuten Welle auswirkt. Die Objektivlinse bricht die achsfernen Strahlen stärker als die paraxialen Strahlen. Damit entsteht in der Bildebene nicht ein einziger Bildpunkt, sondern als kontinuierliche Ausreihung unendlich vieler Bildpunkte entlang einer 'Linie', wie in Abbildung (5.2) gezeigt.

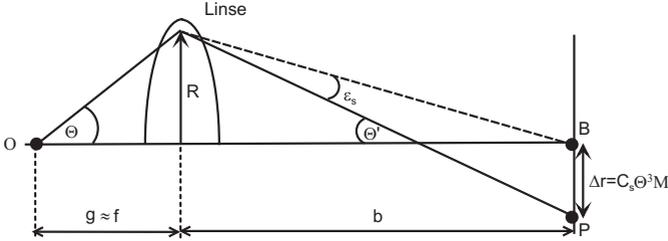


Abbildung 5.2: Schematischer Strahlengang in einer Objektivlinse.

Die in Abbildung (5.2) gezeigten Symbole  $g$ ,  $f$  und  $b$  sind die Gegenstandsweite, Brennweite und die Bildweite der Linse. In der Bildebene treffen die achsfernen Strahlen in einer Entfernung  $\Delta r$  vom idealen Bildpunkt auf. Betrachtet man einfachheitshalber die elektromagnetische Objektivlinse als optische Linse, dann besteht die Beziehung zwischen  $\Delta r$  und dem Winkel  $\Theta$ , unter dem die Strahlen objektseitig zur Achse verlaufen,

$$\Delta r = MC_s \Theta^3, \quad (5.10)$$

wobei die Proportionalitätskonstante  $C_s$  das Ausmaß der sphärischen Aberration charakterisiert und  $g$  bzw.  $f$  die Gegenstandsweite und Brennweite der Linse sind. Der Parameter  $M$  wird über die Bild- und Gegenstandsweite definiert, so daß

$$M = \frac{b}{g}$$

ist. Da die Beugungswinkel in einem HRTEM klein sind gegen 1, kann man den Schnittpunkt des Strahls mit der Linse durch

$$R \approx g\Theta \quad (5.11)$$

annähern. Der Winkel, um den der Strahl den Bildpunkt verfehlt, kann durch

$$\epsilon_s \approx \frac{\Delta r}{b} = M \frac{C_s \Theta^3}{b} \quad (5.12)$$

ausgedrückt werden. Da bei einem Mikroskop die Gegenstandsweite etwa der Brennweite entspricht, wird der Winkel zu

$$\epsilon_s \approx C_s \frac{R^3}{f^4}. \quad (5.13)$$

Wenn nun zwei benachbarte Strahlen, die jeweils unter  $\Theta$  bzw.  $\Theta + d\Theta$  zur optischen Achse verlaufen, auf eine Objektivlinse treffen, beträgt die Wegdifferenz dieser Strahlen

aufgrund des durch sphärische Aberration hervorgerufenen Richtungsunterschieds

$$ds = \epsilon dR.$$

Die Phasendifferenz zwischen dem realen und idealen Verlauf kann

$$\chi_s(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^R ds = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^R \epsilon dR \quad (5.14)$$

berechnet werden. Setzt man für  $\epsilon$  den Ausdruck mit der sphärischen Aberration  $C_s$  ein und integriert über  $R$ , so ergibt sich für die Phasendifferenz

$$\chi_s(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^R C_s \frac{R^3}{f^4} dR = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{4} C_s \frac{R^4}{f^4}. \quad (5.15)$$

Mit  $\frac{R}{f} \approx \Theta$  und  $\Theta \approx \lambda q$  ergibt sich für die Phasenschiebung durch die sphärische Aberration

$$\chi_s(\Theta) \approx \frac{\pi C_s \lambda^3 q^4}{2}. \quad (5.16)$$

Ebenso wie die Phasenschiebungen durch sphärische Aberrationen zu berücksichtigen sind, muß man auch Phasenschiebungen durch die Defokussierung der Objektivlinse mit in die Funktion  $\chi(q)$  einbeziehen. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten zu defokussieren. Man kann die Gegenstandsweite bzw. die Brennweite verändern. Da  $\Delta f$  und  $-\Delta g$  dieselbe Auswirkung haben, soll im Folgenden nur genauer auf die Phasenschiebung durch Veränderung der Gegenstandsweite eingegangen werden, wie in Abbildung (5.3) gezeigt ist. Weitere Ausführungen dazu können in [64] gefunden werden. Betrachtet wird die Abbildungsgleichung,

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{b} + \frac{1}{g}, \quad (5.17)$$

für ideale Linsen ohne sphärische Aberration.

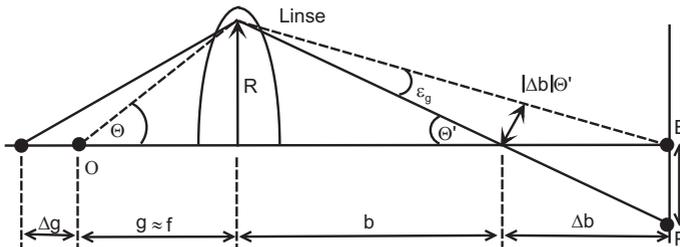


Abbildung 5.3: Schematischer Strahlenverlauf durch die Objektivlinse bei Veränderung der Gegenstandsweite.

Aus Abbildung (5.3) ergibt sich für  $\Delta b$

$$\Delta b = -b^2 \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{b} - \frac{1 - \frac{\Delta g}{g}}{g} \right). \quad (5.18)$$

Anwenden der Abbildungsgleichung aus (5.17) führt zu

$$\Delta b = -\Delta g \frac{b^2}{g^2}. \quad (5.19)$$

Man erhält nun für die Winkelabweichung  $\epsilon_g$ , die durch das Ändern der Gegenstandsweite entsteht,

$$\epsilon_g = \frac{|\Delta b| \Theta'}{b} = -\Delta g \frac{b}{g^2} \Theta'. \quad (5.20)$$

Mit den bereits getroffenen Vereinfachungen  $g \approx f$  und  $\Theta' \approx \frac{R}{b}$ , ergibt sich für die Phasenschiebung aufgrund der Defokussierung der Objektivlinse

$$\chi_g(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^R \epsilon_g dR = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{2} \cdot \Delta g \frac{R^2}{f^2}. \quad (5.21)$$

In analoger Weise ergibt sich für die Phasenschiebung durch Veränderung der Brennweite

$$\chi_f(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^R \epsilon_f dR = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{2} \Delta f \frac{R^2}{f^2}. \quad (5.22)$$

Es sei angemerkt, daß man die Brechkraft der Quadropollinsen durch Regulierung des Linsenstromes einstellt. Insgesamt erzeugt die Linse durch ihre sphärische Aberration  $C_s$ , durch Ändern der Gegenstandsweite sowie durch Ändern der Brennweite eine Phasenschiebung, die man zusammenfassen kann als

$$\chi(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \frac{1}{4} C_s \frac{R^4}{f^4} - \frac{1}{2} (\Delta f - \Delta g) \frac{R^2}{f^2} \right]. \quad (5.23)$$

Da  $\Delta f$  und  $-\Delta g$  dieselbe Wirkung haben, kann man sie als 'Unterfokussierung'  $\zeta$  zusammenfassen, mit  $\zeta = \Delta f - \Delta g$ . Ersetzt man  $\Theta = \frac{R}{f}$  und drückt dann  $\Theta$  durch den Betrag des Streuvektors  $q$  aus, so daß  $\Theta \approx q \cdot \lambda$ , ergibt sich für die Phasenschiebung schließlich

$$\chi(q) = \frac{\pi C_s \lambda^3 q^4}{2} - \pi \zeta \lambda q^2. \quad (5.24)$$

Der Benutzer des Mikroskops muß nun das Instrument so tunen, daß die Phasenschiebung  $\pi/2$  beträgt, um maximale Intensitätsunterschiede in der Bildebene zu erzeugen. Trägt man  $\chi(q)$  gegen  $q$  auf, so erkennt man, für welche Fokussierung des Mikroskops die ideale Phasenschiebung erreicht wird. Für das ARM 1250 ergibt sich dann die Graphik in Abbildung (5.4), wenn man die Wellenlänge  $\lambda = 0,74$  pm und  $C_s = 2,7$  mm berücksichtigt.

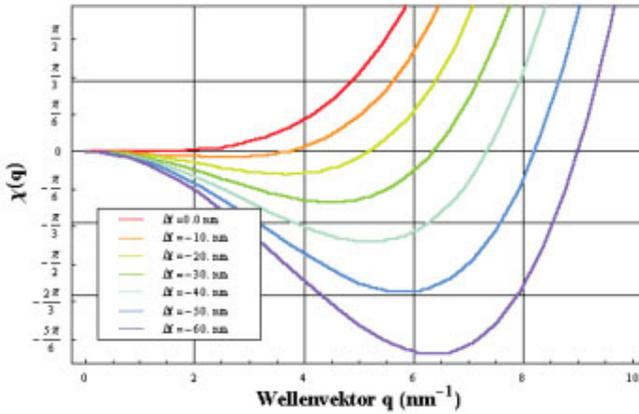


Abbildung 5.4: Phasenschiebung in Abhängigkeit der 'Unterfokussierung'  $\zeta$

Man sieht, daß man eine Phasenschiebung von  $\pi/2$  bei einer Unterfokussierung von etwa  $\zeta = -50$  nm (in der Graphik (5.4) ist  $\Delta f = -50$  nm) erzielt. Dies ist der Wert, der vom Benutzer am Mikroskop eingestellt werden sollte, um maximale Intensitätsunterschiede in der Bildebene zu erzeugen. Die Transferfunktion  $T(q) = A(q)e^{i\chi(q)}$ , die die Auswirkung von Objektivapertur und Phasenschiebung durch spärliche Aberration und Defokussierung beschreibt, ist vollständig definiert. Aus Abbildung (5.4) erkennt man, daß für die bestimmte 'Unterfokussierung'  $\zeta = -50$  nm für ein gewisses Intervall von Raumfrequenzen  $q$  der Kontrast optimal übermittelt wird. Mit dieser Unterfokussierung verbindet man den Begriff *Scherzer-Fokus*, der, wie später gezeigt wird, wesentlich wird, um bestimmte atomare Kontraste mit der gleichen Intensität zu übertragen. Dies ist für diese Arbeit wichtig, weil sicher gestellt werden muß, daß die betrachteten (100)- und (200)-Netzebenen mit der gleichen Charakteristik und Intensität übertragen werden, um die Untersuchungen von Intensitätsschwankungen tatsächlich auf physikalische Zusammenhänge zurückzuführen und nicht auf eine unterschiedliche Übertragungscharakteristik.

### 5.3 Kontrast-Transferfunktion und Point-Spread-Funktion

Bevor die *Kontrast-Transferfunktion* und die *Point-Spread-Funktion* diskutiert werden, soll das schwache Phasenobjekt (WPOA von **W**ea**k** **P**hase **O**bject **A**pproximation) genauer betrachtet werden. In diesem Zusammenhang wird die Intensität in der Bildebene abgeleitet. Es wird gezeigt werden, daß die Intensität unter Annahme der Näherung eines schwachen Phasenobjektes das Potential der Probe direkt widerspiegelt. Die atomare Anordnung (Ordnung oder Unordnung des Kristalls) hängt trivialerweise mit dem Potential zusammen, durch das die Welle moduliert wird und ist daher für die Analyse der Intensität wichtig.

Die Phasenschiebung bei Transmission durch eine Schicht mit infinitesimaler Dicke  $dz$  kann man als

$$d\varphi = \sigma \Delta\phi(x, y, z) dz \quad (5.25)$$

beschreiben. Dabei ist  $\sigma = \frac{\pi}{\lambda E (2/\sqrt{1+(1-\beta^2)})}$  die Wechselwirkungskonstante, die die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem zu untersuchenden Festkörper angibt,  $\beta = v/c$ ,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $v$  die Geschwindigkeit der Elektronen,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronenwelle und  $E$  die Elektronenenergie.  $\Delta\phi(x, y, z)$  ist die Variation des elektrostatischen Potentials der Probe.

Die Phasenschiebung am Ort  $(x, y)$  an der Probenunterseite in Abhängigkeit der Probedicke  $t$  läßt sich einfach zu

$$\varphi(x, y) = \sigma \int_{-t/2}^{t/2} \Delta\phi(x, y, z) dz =: \sigma\phi_t(x, y) \quad (5.26)$$

berechnen, wobei  $\phi_t$  der Kürze halber als das projizierte Potential bezeichnet wird. Ein reines Phasenobjekt einer ebenen Elektronenwelle mit der Amplitude  $\psi_0 = 1$  erhält lediglich eine ortsabhängige Phasenschiebung. Die Austrittswellenfunktion lautet

$$\psi_e(x, y) = \psi_0 e^{-i\sigma\phi_t(x, y)}. \quad (5.27)$$

Nimmt man jetzt weiter an, daß das Objekt sehr dünn ist, dann ist die Phasenschiebung klein gegen 1. Das heißt, daß die Exponentialfunktion durch eine Potenzreihe entwickelt werden kann, die man nach der ersten Ordnung abbricht. Die Bildwellenfunktion kann dann als

$$\psi_i(x, y) = F^{-1} [T(q) \cdot F [\psi_e(x, y)]]$$

$$= F^{-1} [T(q) \cdot F [1 - i\sigma\phi_t(x, y)]] \quad (5.28)$$

$$= F^{-1} [T(q) \cdot (\delta(q=0) - i\sigma F[\phi_t(x, y)])] \quad (5.29)$$

formuliert werden. 1 repräsentiert den direkten Strahl und  $i\sigma\phi_t$  den gestreuten Strahl. Die imaginäre Einheit  $i$  bedeutet, daß die Phasenverschiebung zwischen gestreuter und nicht gestreuter Welle  $\pi/2$  beträgt. Mit dem Faltungssatz  $F^{-1}[f(u) \cdot g(u)] = F^{-1}[f(u)] * F^{-1}[g(u)]$  erhält man

$$\psi_i(x, y) = T[0] - i\sigma F^{-1} [T(q) \cdot F[\phi_t(x, y)]] \quad (5.30)$$

$$= 1 - i\sigma\phi_t(x, y) * F^{-1} [T(q)]. \quad (5.31)$$

$t(x, y) := F^{-1} [T(q)]$  ist die *Point-Spread-Funktion* oder die *Impulse-Response-Funktion* mit der das Bild eines jeden Objektpunkts bei der Abbildung gefaltet bzw. verschmiert wird.  $t(x, y)$  läßt sich nun in Real- und Imaginärteil zerlegen

$$t(x, y) = c(x, y) + is(x, y).$$

Wegen der Linearität der Faltung wird

$$\psi_i(x, y) = 1 - i\sigma\phi_t(x, y) * c(x, y) + \sigma\phi_t(x, y) * s(x, y). \quad (5.32)$$

Die Bildintensität wird dann zu

$$I(x, y) = |\psi_i(x, y)|^2 = \psi_i(x, y)\psi_i^*(x, y) \quad (5.33)$$

$$= 1 + 2\sigma\phi_t(x, y) * s(x, y) + \sigma^2(\phi_t(x, y) * c(x, y))^2 + \sigma^2(\phi_t(x, y) * s(x, y))^2. \quad (5.34)$$

Man kann aufgrund des schwachen Phasenobjekts die Ordnungen von  $\phi_t$  vernachlässigen, die größer als zwei sind. Es ergibt sich dann für die Bildintensitätsverteilung

$$I(x, y) \approx 1 + 2\sigma\phi_t(x, y) * s(x, y). \quad (5.35)$$

Aus Gleichung (5.35) erkennt man sofort, daß die Bildintensität mit dem projizierten Potential direkt variiert. Jedoch wird das Bild jedes Objektpunkts mit dem Imaginärteil der Point-Spread-Funktion  $s(x, y)$  'ausgeschmiert' (gefaltet).

Die Auflösung des Mikroskops hängt nun von der FWHM der Point-Spread-Funktion ab. Da in dieser Abhandlung die Kontrastvariationen der Netzebenen analysiert werden, muß sichergestellt werden, daß jeweils nur der Kontrast einer einzigen Netzebene zu dem tatsächlichen Kontrast dieser Netzebene beiträgt und nicht der einer benachbarten Ebene. Dies gelingt dadurch, daß eine sehr scharfe Point-Spread-Funktion, die

eine charakteristische Größe eines jeden Mikroskopes ist, erreicht werden muß. Die Abbildung (5.5) zeigt die Point-Spread-Funktion des 4000 FX Mikroskopes und Abbildung (5.6) die des ARM 1250 von Jeol.

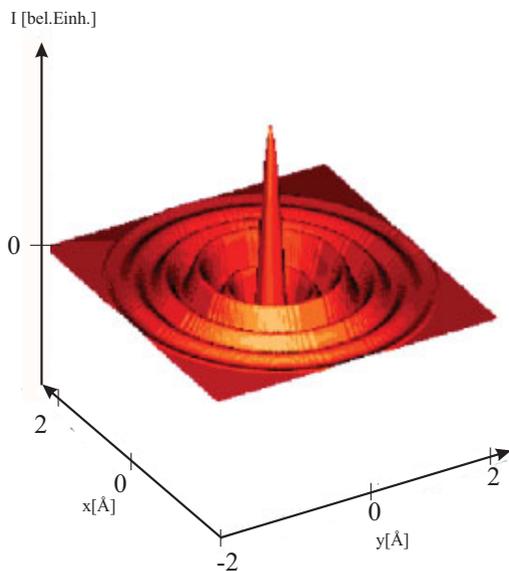


Abbildung 5.5: Point-Spread-Funktion des TEM 4000 FX von Jeol.

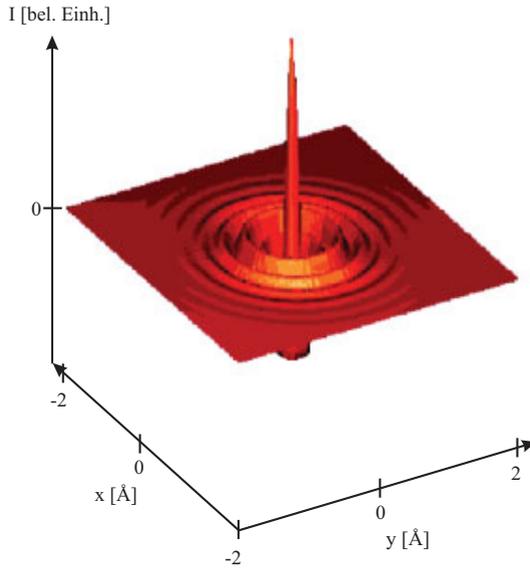


Abbildung 5.6: Point-Spread-Funktion des HRTEM JEM ARM 1250 von Jeol.

Die vorhergehenden beiden Graphen wurden mit den charakteristischen Parametern, die in der Tabelle (5.1) zusammengestellt sind, berechnet.

Parameter	4000 FX	ARM 1250
Wellenlänge [pm]	1.64	0.74
Sphärische Aberration [mm]	1.7	2.7
Defokussierung [mm]	64.75	54.59
Punktauflösungsvermögen [nm]	0.19	0.128
Hochspannung [kV]	400	1250

Tabelle 5.1: Charakteristische Größen des TEM 4000 FX und des ARM 1250.

Anhand der beiden Graphen in Abbildung (5.5) und (5.6) wird deutlich, daß zur

quantitativen Analyse von einzelnen Kontrasten von Atomsäulen nur das ARM 1250 wirklich verwendet werden kann, da die Point-Spread-Funktion so scharf ist, daß sie nicht mit dem projizierten Potential benachbarter Atomsäulen ausgeschmiert wird. Da insbesondere Ordnungs-/Unordnungsumwandlungen in  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel in einer  $\langle 100 \rangle$ -Projektionsrichtung betrachtet werden sollen, bei der sich die Netzebenenabstände der geordneten Struktur von  $3,74 \text{ \AA}$  zu den Netzebenenabständen der ungeordneten Struktur von  $1,87 \text{ \AA}$  und umgekehrt ändern, kommt unter der Voraussetzung einer sehr dünnen Probe nur das ARM 1250 in Frage.

Im folgenden Abschnitt soll  $s(x, y)$  diskutiert werden. Hieraus wird der Begriff der *Kontrast-Transferfunktion* folgen. Die Funktion gibt an, mit welcher Intensität Raumfrequenzen im Mikroskop übertragen werden. Ziel der Feineinstellung im Mikroskop ist es, eine Übertragungscharakteristik zu finden, bei der alle interessierenden Netzebenenabstände mit der gleichen Intensität übertragen werden. Eine optimale Kontrast-Transferfunktion wäre kastenförmig. Dies würde für alle betrachteten Raumfrequenzen bedeuten, daß sie mit einem einheitlichem Kontrast übertragen würden. Da es aufgrund der oben erwähnten Ausführungen keine aberrationsfreie Informationsübertragung gibt, ist die Kontrast-Transferfunktion nicht kastenförmig. Die Übertragung ist also nicht ideal. In Abbildung (5.7) sind für unterschiedliche Defokussierungen in Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  für das ARM 1250 die Funktion  $\sin(\chi(q))$  aufgetragen.  $\sin(\chi(q))$  ergibt sich zunächst aus

$$s(x, y) = F^{-1} [A(q)] * F^{-1} [\sin \chi(q)]. \quad (5.36)$$

Man bezeichnet  $\sin(\chi(q))$  auch als Kontrast-Transferfunktion. Bei großer Apertur nähert sich der erste Term einer Delta-Funktion und allein der zweite Term bestimmt die Kontrast-Transferfunktion. Damit wird die Intensität in der Bildebene zu

$$I(x, y) \approx 1 + 2\sigma\phi_t(x, y) * F^{-1} [\sin(\chi(q))]. \quad (5.37)$$

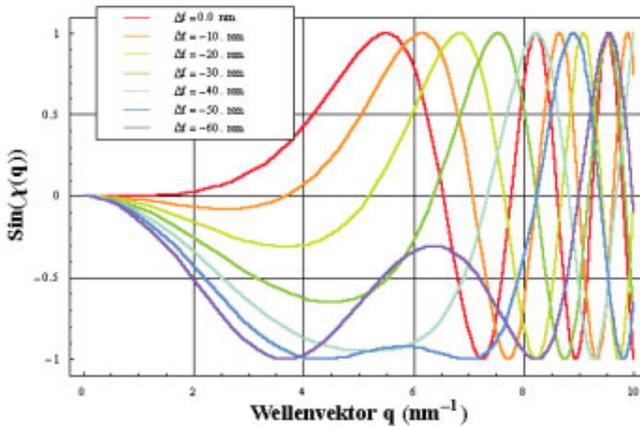


Abbildung 5.7: Kontrast-Transferfunktion  $\sin \chi(q)$  in Abhängigkeit von dem Wellenvektor  $q$  für das JEM ARM 1250.

Man erkennt aus Abbildung (5.7), daß  $\sin(q)$  bei einer Defokussierung von  $-50 \text{ mm}$  ein relativ breites Frequenzband besitzt, in dem allen übertragenen Informationen der gleiche Kontrast zugeordnet wird. Für größere Streuvektoren schwankt der Kontrast stark und bei kleinen Raumfrequenzen sieht man, daß die Informationen erst gar nicht übertragen werden, da  $\sin(q) = 0$  ist. Die größeren Streuvektoren werden durch die Wahl der entsprechenden Apertur ab einer bestimmten Größe abgeschnitten, da nur homogener Kontrast erwünscht ist.

Der optimale Fokus ist also der, bei dem  $\sin(q) \pm 1$  ist. Wenn also der Wert  $+1$  ist, dann impliziert dies einen negativen Phasenkontrast. Das heißt, daß Bereiche erhöhter Elektronenintensität, also Bereiche der Atomsäulen, hell erscheinen, während der Bereich mit geringer Elektronenintensität (Hintergrund) dunkel erscheint. Diesen Fokuswert nennt man Scherzer-Fokus. Der Scherzer-Fokus der beiden Mikroskope kann der Tabelle (5.1) entnommen werden.

## 5.4 Scherzer-Fokus, Punktaufklärungsvermögen und Dämpfungsenvelope

Die Tatsache, daß die Kontrast-Transferfunktion Nullstellen besitzt, bedeutet, daß es Lücken im Spektrum der übertragenen Raumfrequenzen gibt, die nicht zum Signal bei-

tragen, gerade so, als ob diese Frequenzen herausgefiltert würden. Offensichtlich ist die beste Phasenkontrast Funktion diejenige, die die wenigstens Nulldurchgänge und außerdem ein breites Plateau besitzt. Der Benutzer des Mikroskops kann auf die sphärische Aberration der elektromagnetischen Linsen keinen Einfluß nehmen, sondern nur auf ihre Fokussierung. Die sphärische Aberration ist eine Herstellergröße, die unter anderem davon abhängt, wie groß der Kippwinkel, um den der TEM-Halter gedreht werden kann, gewählt wird.

Der TEM-Halter befindet sich direkt über der Objektivlinse, deren Charakteristik, also auch die sphärische Aberration, von dem gegenseitigen Abstand der Polschule abhängt. Je enger die Polschulen aneinander liegen, desto geringer ist die sphärische Aberration. Wenn der Halter gekippt werden soll, muß ein entsprechender Abstand zu den Polschulen gewährleistet werden. Im Fall des ARM 1250 ist auf einen großen Kippwinkel Wert gelegt worden. Aus diesem Grund ist  $C_s$  etwas größer als eigentlich technisch machbar. Da, wie zuvor erläutert, derjenige Fokus eingestellt wird, der ein relativ breites Band von Frequenzen mit einem nahezu gleichbleibenden Kontrast gewährleistet, kann nun das Punktauföseungsvermögen über die Scherzer-Fokussierung definiert werden. Der Scherzer-Fokus selbst läßt sich einfach bestimmen, indem man die Ableitung der Phasenschiebung nach der Raumfrequenz bestimmt, also das Minimum der Phasenschiebung sucht und den Funktionswert an dieser Stelle  $-\pi/2$  setzt, also

$$\frac{d}{dq}\chi(q) = 2\pi C_s \lambda^3 q^3 - 2\pi \zeta \lambda q = 0. \quad (5.38)$$

Das lokale Minimum der Funktion liegt bei

$$q_0 = \sqrt{\frac{\zeta}{C_s \lambda^2}}. \quad (5.39)$$

Die Lösung  $q = 0$  wurde vernachlässigt. Aus der Abbildung (5.7) kann das Punktauföseungsvermögen der ARM 1250 nach Definition der Elektronenmikroskopie ( $d = \frac{\lambda}{q}$ ) zu 1,25 Å abgelesen werden. Nachgewiesen wurden bisher 1.28 Å an einen Cu-Kristall, den man in der  $\langle 112 \rangle$ -Richtung beobachtet hat. Aus den Abbildungen (5.4) und (5.7) und Tabelle (5.1) erkennt man, daß ein erstes positives Paßband dann auftritt, wenn  $\chi(q_0) = -\frac{\pi}{2}$  wird. Für diesen Wert ist der übertragene Kontrast positiv. Negativ wird der Kontrast für  $\chi(q_0) = -3\frac{\pi}{2}$ . Der Scherzer-Fokus ist also der Wert, bei dem die Phasenschiebung  $-\pi/2$  beträgt. Unter diesen Bedingungen besitzt das Mikroskop nahezu ideale Übertragungsbedingungen. Setzt man  $q_0$  in den Ausdruck für  $\chi(q)$  aus Gleichung (5.24) ein, so erhält man

$$\chi_0 = -\pi \frac{\zeta^2}{2C_s \lambda}. \quad (5.40)$$

Der obige Ausdruck erfüllt dann die Bedingungen für die Scherzer-Fokussierung (Phasenschiebung ist gleich  $\pi/2$ ), wenn

$$\zeta_s = \sqrt{C_S \lambda} \quad (5.41)$$

gilt.  $\zeta_s$  nennt man den Scherzer-Fokus. Der Scherzer-Fokus ist auch diejenige Fokussierung, bei der  $\sin(q)$  über breite Raumfrequenzen möglichst nahe und flach an  $\sin(q) = -1$  herankommt (siehe Abbildung (5.7)). Die Untersuchungen, auf die später detailliert eingegangen wird, wurden unter nahezu Scherzer-Fokus Bedingungen aufgenommen. Experimentell läßt sich der Scherzer-Fokus relativ einfach bestimmen. Man sucht sich auf der Probe eine Stelle aus, die eine amorphe Struktur aufweist. Dabei fokussiert man die Zwischenlinse so, daß die Bildebene der Zwischenlinse mit der rückwärtigen Brennebene der Objektivlinse zusammenfallen, dann bringt man das Beugungsbild der amorphen Struktur auf den fluoreszierenden Schirm. Das Bild zeigt eine breite diffuse, aber homogen verteilte Intensität, wenn man sich im Scherzer-Fokus befindet. Diese homogene Intensitätsverteilung muß entsprechend der Funktion  $\sin \chi(q)$  mit zunehmendem  $q$  scharf in einen dunkeln Bereich überführen. Da die Vergrößerung nicht unter einem bestimmten Wert eingeregelt werden kann, liegt dieser scharfe 'dunkle' Ring meist außerhalb des beobachtbaren Bereichs auf dem fluoreszierenden Schirm. Deswegen speichert man eine kleine Serie von Bildern bei leicht verändertem Fokus ab und bestimmt anschließend rechnerisch mittels einer Fouriertransformation des digitalen Bilds den Fokus, bei dem eine breite diffuse Intensitätsverteilung mit einem einzigen scharfen dunklen Minimum abgegrenzt wird. Um diesen Wert muß dann der eingestellte Wert verändert werden. Mit entsprechender Erfahrung liegt der vorab eingestellte Wert nicht weit vom Scherzer-Fokus entfernt, so daß diese notwendige Einstellung für die nachfolgenden Untersuchungen nicht sehr zeitaufwendig waren. Die beste Einstellung des Mikroskops erreicht man jedoch unter leicht veränderter Scherzer-Defokussierung. Das Paßband der übertragenen Frequenzen kann noch gesteigert werden, indem man ein  $\zeta$  sucht, daß ein Paßband maximaler Breite hat. Dies ist dann erfüllt, wenn  $\chi \approx -\frac{2}{3}\pi$  ist. Setzt man diese Bedingung in Gleichung (5.40) ein, ergibt sich der optimale Fokus  $\zeta_o$  zu

$$\zeta_o = \sqrt{\frac{4}{3} C_S \lambda}. \quad (5.42)$$

Das Punkt-Auflösungsvermögen ergibt sich nun einfach dadurch, daß man den optimalen Fokus  $\zeta_o$  in Gleichung (5.24) einsetzt und die Gleichung gleich null setzt. Man bestimmt also den Nulldurchgang der Funktion. Führt man dies aus, erhält man das

Punktauflösungsvermögen  $d_p$  zu

$$d_p = \frac{C_S^{1/4} \lambda^{3/4}}{2(\frac{1}{3})^{1/4}}. \quad (5.43)$$

Man muß jedoch bei all diesen oben genannten Betrachtungen zur Einstellung und zum Feintunings des Mikroskops beachten, daß diese unter Annahme einer kohärenten Beleuchtung des Objekts mit einer ebenen, monochromatischen Welle getroffen wurden. Von dieser Annahme wurde überall da implizit Gebrauch gemacht, wo das Beugungsmuster und die Wellenfunktion  $\psi_i$  in der Bildebene des Objekts als phasengerechte Aufsummierung von Teilwellen behandelt wurden. Die in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellte Analyse wäre sinnlos, wenn die Beleuchtung inkohärent wäre. Auf der anderen Seite kann man unter realen Bedingungen keine vollständig kohärente Beleuchtung des Objektes erreichen. Die Beleuchtung jedes Objektpunktes erfolgt aus einem Kegel mit endlichem Öffnungswinkel. Dies hat eine Beschränkung der Kohärenz der Elektronenwelle zur Folge. Die Elektronenwelle kann nicht mehr als vollkommen ebene Welle mit fester Phase betrachtet werden, sondern die Krümmung der Wellenfront führt zu einer fortlaufenden Phasenungleichheit, die zur destruktiven Interferenz führt. Die Wegstrecke, nach der die Interferenz nicht mehr konstruktiv ist, bezeichnet man als transversale Kohärenzlänge

$$l_{trans} = \frac{\lambda}{\Delta\alpha},$$

wobei  $\Delta\alpha$  der effektive Öffnungswinkel des Strahls ist. Aufgrund der sich zeitlich verändernden Hochspannung kommt es zu einer longitudinalen Beschränkung der Kohärenz. Diese äußert sich in einer spektralen Verteilung der Frequenz und damit in einer Schwankung der Wellenlänge von  $\lambda + \Delta\lambda$ . Die Welle kann damit nicht über beliebig große Abschnitte und Zeiten als monochromatisch und eben bezeichnet werden. Die longitudinale Kohärenzlänge bestimmt sich aus

$$l_{long} = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}.$$

Zu dieser begrenzten Kohärenz der Beleuchtung treten andere Effekte, die sich ähnlich auswirken. Zum Beispiel kommt es zu Energieverlusten durch inelastische Stöße in der Probe. Außerdem wird durch mechanische Schwingungen eine Fluktuation der Gegenstandsweite hervorgerufen. Zusammenfassend spricht man von einer beschränkten Kohärenz in dem gesamten Abbildungsvorgang. Man faßt die Instabilitäten in dem Begriff der Defokussierungsfuktuationen zusammen. Die gegenwärtige beschränkte Kohärenz stellt aber nur an den Grenzen des Auflösungsvermögens eine ernsthafte

Begrenzung des Möglichen dar. Man definiert eine ultimative Auflösungsgrenze, bei der der Kontrast durch die Dämpfungsenvelope auf den  $\exp^{-2}$  herabgedrückt wird, als Informationslimit. Ein anschauliches Beispiel einer Dämpfungsenvelope, errechnet für die Parameter des ARM 1250, zeigt die Abbildung (5.8).

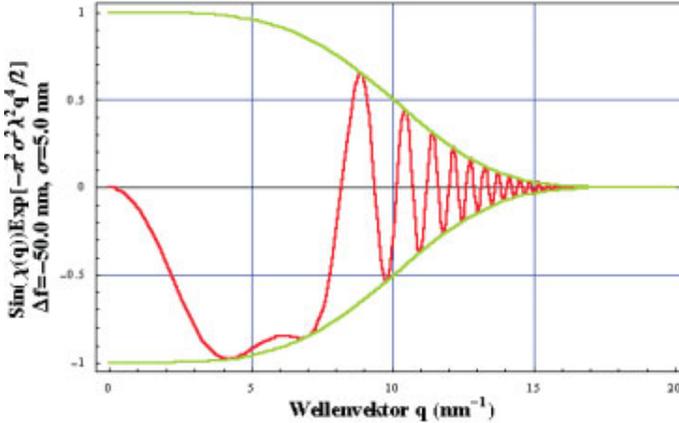


Abbildung 5.8: Mit Dämpfungsenvelope modifizierte Kontrast-Transferfunktion.

Um dem Einfluß der Instabilität durch Hochspannungsschwankungen Rechnung zu tragen, multipliziert man die Kontrast-Transferfunktion mit einer Dämpfungsenvelope

$$E_{\zeta}(q) = \exp -\pi^2 \sigma_{\zeta}^2 \lambda^2 q^4 / 2. \quad (5.44)$$

Der Parameter  $\sigma_{\zeta}$  ist hierbei die Standardabweichung der Defokusfluktuationen, die durch die Variation der Hochspannung  $\sigma_U$  und des Objektivstromes  $\sigma_I$  sowie der thermischen Energiebreite der Kathode  $\sigma_T$  entsteht.

$$\sigma_{\zeta} = C_s \sqrt{\frac{\sigma_U^2}{U_0^2} + \frac{\sigma_I^2}{I_0^2} + \frac{\sigma_T^2}{T_0^2}}, \quad (5.45)$$

wobei  $U$ ,  $I$  und  $T$  die Spannung, der Strom und die Temperatur sind. Je kleiner die Schwankungsbreite der Defokusvariationen ist, desto kleiner bzw. besser ist das Informationslimit. Vom Hersteller JEOL garantiert sind Hochspannungsschwankungen  $\frac{\Delta U}{U} = 1.4 \cdot 10^{-6} / 10 \text{ sec}$ . Eine hausinterne Weiterentwicklung [65] glättet die Hochspannungsschwankungen nochmals um den Faktor 3,5 auf  $\frac{\Delta U}{U} = 4.0 \cdot 10^{-7} / 10 \text{ sec}$ . Um einen ähnlich großen Faktor haben hausinterne Entwicklungen die Objektivstromschwankungen auf  $\frac{\Delta I}{I} \approx 1 \cdot 10^{-7}$  reduziert. Die thermische Energiebreite  $\frac{\Delta}{E}$  der  $LaB_6$ -Kathode liegt

bei etwa  $1 \cdot 10^{-6}$ , so daß sich die Standardabweichungen der Defokus-Fluktuationen  $\sigma_\zeta$  zu 10 nm pro 10 s ergeben. Damit liegt das Informationslimit  $d_i$  des ARM 1250 bei

$$d_i = \sqrt{\frac{\pi\lambda\sigma}{2}} = 1,1 \text{ \AA} . \quad (5.46)$$

Es ist klar, daß die Dämpfungsenvelope aufgrund von Instabilitäten unabhängig von der Defokussierung ist. Hierbei handelt es sich wiederum um einen spezifischen Parameter des Mikroskops. Es soll nochmals betont werden, daß das JEM ARM 1250 sich durch das hohe Informationslimit bzw. durch die besonders stabile Hochspannung auszeichnet.

## 6 TEM-Probenpräparation

Ziel der HRTEM Studien war die in-situ Untersuchung des Ordnungs-/Unordnungsphasenübergangs am System  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Die bisher veröffentlichten TEM-Untersuchungen zum Phasenübergang am System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  oder ähnlichen Ordnungslegierungen beschränken sich auf in-situ Dunkelfeldaufnahmen, bei denen der Überstrukturreflex zur Abbildung der Probe verwendet wird. Dies führt dazu, daß geordnete Domänen als helle Bereiche erscheinen [66], [67], [68] [69]. Ebenso wurden mit Hilfe dieser Technik auch die Bewegung von Anti-Phasen-Wänden während der Umwandlung beobachtet [66]. Da bei Dunkelfeldaufnahmen nur ein einziger Überstrukturreflex der geordneten Regionen ausgewählt wird, kann das Ordnungsverhalten nicht auf atomarer Skala studiert werden, weil die Darstellung von Atomsäulen eine Interferenzerscheinung mehrerer angeregter Reflexe ist. Der Grund für diese konventionellen Mikroskopiestudien liegt hauptsächlich daran, daß Mikroskope mit entsprechender Auflösung nicht vorhanden sind oder die Temperaturdriften nicht vollständig kompensiert werden können, so daß die entstandenen Aufnahmen durch die Bewegung des Präparats unscharf erscheinen. Mittels Röntgen- und Neutronen ist der Ordnungs-/Unordnungsübergang experimentell untersucht und theoretisch unterstützt worden (z. B. in [33], [70], [18], [6], [71], [29], [54] und [9]). Ein atomares Bild des Ordnungsverhaltens erhält man mit konventionellen Streumethoden jedoch nicht, da die Intensität eine zeitliche und räumliche Mittelung beinhaltet. Eine HRTEM-Analyse (ARM 1250) erlaubt hingegen Umordnung von Atomen mit  $\text{\AA}$ -Auflösung direkt zu beobachten. Das Ordnungsverhalten wurde mittels eines BetaCam Videorekorder aufgezeichnet und anschließend für eine Bildanalyse digitalisiert. Dies erlaubt eine Zeitauflösung von  $t=1/25$  s. Die einzelnen Bilder der Sequenz werden ohne Komprimierung digitalisiert.

Um die strukturellen Umwandlungen in einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Film bzw. -Partikel auf atomarer Skala zu untersuchen, sind besondere Anforderungen an das Wachstum bzw. an die Präparation gestellt. Diese sollen im Folgenden dargestellt werden.

Eine wesentliche Voraussetzung für das Studium eines Phasenüberganges ist die Reinheit und Kristallinität des zu untersuchenden Materials. Alle Arten von Defekten, Abweichungen der Stöchiometrie und von Verunreinigungen des aufgedampften Materialsystem erschweren eine quantitative Analyse, da diese den Ablauf einer Phasen-

transformation selbst beeinflussen, so daß Systemeigenschaften des Materials nicht problemlos von denjenigen getrennt werden können, die von 'außen' eingebracht werden. Um die ungewollte äußere Beeinflussung einer TEM-Analyse so gering wie möglich zu halten, muß das Wachstum des Legierungssystems kontrolliert unter Ultrahochvakuumbedingungen ablaufen. Anschließend muß die Probe für die HRTEM-Analyse präpariert werden. Da die Präparation, insbesondere die Querschnittspräparation, auf die später kurz eingegangen wird, unter Atmosphärendruck abläuft und eine intensive mechanische Bearbeitung erfordert, soll im nachfolgenden Abschnitt die Entwicklung einer präparationsfreien Methode, die für die nachfolgenden HRTEM-Untersuchung erfolgreich verwendet wurde, vorgestellt werden. Somit können systeminkohärente Materialeinheiten ohne die unerwünschte präparative Einflüsse im HRTEM studiert werden.

## 6.1 Wachstum dünner $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Filme

Eine moderne Methode, kristalline Schichten mit hoher Präzision und Güte herzustellen, ist die Molekularstrahlepitaxie (kurz MBE von *Molecular Beam Epitaxy*). Ein Foto der hausinternen MBE-Anlage ist in nachfolgender Abbildung (6.1) dargestellt.

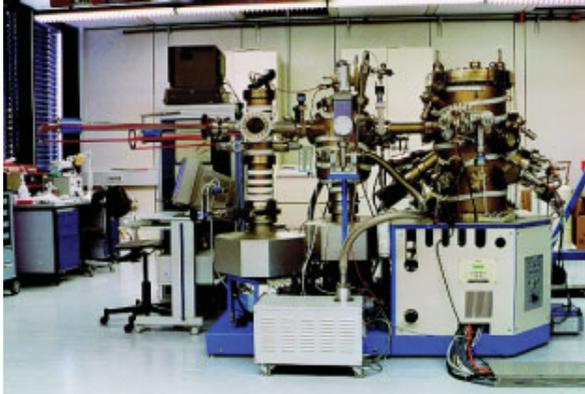


Abbildung 6.1: Foto der MBE-Kammer, die in der Abteilung Dosch am MPI für Metallforschung in Betrieb ist. Man erkennt links die Vorkammer (Einschleusekammer), in der Mitte die Analyse-kammer und rechts die Wachstumskammer (siehe Text).

Die zentrale Einheit besteht aus einer großen Wachstumskammer mit mehreren

Verdampferquellen für verschiedene Metalle. In ihrem Zentrum befindet sich eine dreh- und heizbare Halterung für Kristallsubstrate, auf die man die Atomstrahlen aus den Verdampfern richtet. Ionisationspumpen, Turbopumpen sowie eine Stickstoffkühlfalle erzeugen während des Aufdampfens ein Ultrahochvakuum von ungefähr  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar, um Kontaminationen der aufwachsenden Schicht durch Restgase zu vermeiden. Mit Schuttern (schiebbarer Verschuß) vor den Quellen lassen sich die einzelnen Atomstrahlen abrupt unterbrechen und somit ein wohldefiniertes Beenden des Wachstums erreichen. Die Metalle, die mittels einer Widerstandsheizung in den Knudsenzellen zum Verdampfen gebracht werden, besitzen Schmelztemperaturen um  $1100^\circ\text{C}$ . Elektronenstrahlverdampfer, welche hochenergetische Elektronen auf das zu verdampfende Material lenken, erreichen gar höhere Schmelztemperaturen. Die Knudsenzellen bestehen aus pyrolithischem BN, das die gewünschte thermische Stabilität in diesem Temperaturbereich hält und selbst keine Verunreinigungen erzeugt. Der Heizer der Zellen besteht aus Tantal-Drahtwindungen, die ihrerseits in eine dünne Tantalfolie eingepackt sind. Eine weitere Voraussetzung ist natürlich auch, daß die Verdampferzellen keine starken Quellen von Verunreinigungen sind. Deshalb ist der Raum um die Zellen in eine Kühlfalle eingefaßt, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die unerwünschten Fremdatome kondensieren daran, so daß das Ultrahochvakuum aufrecht erhalten werden kann. Um die Parameter für die gewünschte Schichtdicke einstellen zu können, muß die Aufdampfrate, mit der sich die Atome auf dem Substrat abscheiden, kalibriert werden. Dies geschieht über einen Schwingquarz, indem die Differenz zwischen der Referenzfrequenz und der Frequenz, die sich einstellt, wenn sich Atome auf dem Quarz anlagern, ermittelt wird. Die Differenz ist ein direktes Maß für die Anzahl von Atomlagen einer bestimmten Atomsorte, die sich pro Sekunde abscheiden. Die Rate liegt bei Metallen bei etwa  $0,1 \text{ \AA} / \text{s} - 1 \text{ \AA} / \text{s}$ . Die Aufdampfrate kann bei den Knudsenzellen konstant gehalten werden, indem man annimmt, daß bei konstanter Temperatur eine konstante Verdampfungsrate vorliegt. Der Schwingquarz wird bei der Kalibrierung der Aufdampfrate vor dem Probenort gedreht. Damit ist der Winkel und die Entfernung, unter dem der Teilchenstrom auf den Schwingquarz trifft, gegenüber der zu wachsenden Probenoberfläche verändert. Deshalb muß die tatsächliche Dicke der Schicht, die über eine Röntgenreflektivitätsmessung bestimmt wurde, mit der aus der Aufdampfrate errechneten Schichtdicke verglichen werden. Auf diese Weise läßt sich ein sogenannter 'Toolingfaktor' bestimmen, mit dem die Aufdampfrate korrigiert werden muß, um die geometrische Anordnung der Knudsenzellen zu berücksichtigen.

Um atomar glatte Oberflächen zu wachsen, reichen alleine diese Randbedingungen nicht aus. Man braucht ein geeignetes Substrat, das in hohem Maße gleichmäßig strukturiert, chemisch rein und thermisch stabil ist. Außerdem soll das Substrat einen entsprechenden Netzebenenabstand zu dem zu wachsenden Film in den in-plane Richtungen der Substratoberfläche haben. Durch Wahl einer bestimmten Oberflächenorientierung des Substrats kann man die Ausrichtung bzw. Orientierung des Filmes gegenüber der Oberflächennormale des Substrates beeinflussen.

Das Substrat muß zuvor in einer separaten Kammer durch Ausheizen ausgegast werden, um die kondensierte Luftfeuchtigkeit und andere unerwünschte Ablagerungen zu desorbieren. In einem Film bestimmen Korngrenzen, Rekonstruktionen der Oberfläche, Oxidbildungen, Stufen an der Oberfläche und Versetzungen die Kristallinität. Die Oberfläche des Substrats darf eine bestimmte Rauhigkeit nicht überschreiten. Im Fall von  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen die Rauhigkeiten der Oberfläche jeweils deutlich unter  $5 \text{ \AA}$ .

Das Wachstum wird hauptsächlich durch kinetische Prozesse an der Oberfläche bestimmt. Entscheidend ist deshalb auch die Temperatur des Substrats während des Auftreffens der Legierungsatome [72].

Die wichtigsten kinetischen Prozesse an einer Oberfläche sind im einzelnen

1. Die Adsorption/Desorption der auftreffenden Atome auf der Oberfläche des Substrates.
2. Einbau der konstituierenden Atome in das Substratkristallgitter oder in das Kristallgitter der sich neu bildenden Nukleationskeime des Films.
3. Diffusion von konstituierenden Atomen an der Oberfläche.

Generell unterscheidet man 3 Möglichkeiten des Filmwachstums auf einer Oberfläche [72], [73], [74] [28]. Welche der Wachstumsmoden sich einstellt, hängt von der Freien Oberflächenenergie der Film- und der Substratoberflächen  $\sigma_f$  und  $\sigma_s$  und der Grenzflächenenergie  $\sigma_g$  ab [74]. Diese Wachstumsmoden sind in Abbildung (6.2) dargestellt.

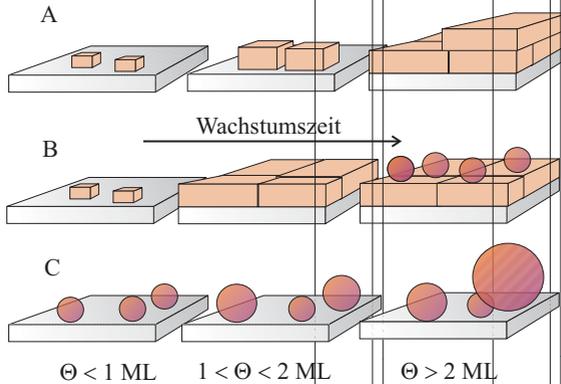


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Wachstumsmoden an einer Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit.  $\Theta$  ist die Bedeckung.

Die Gesamtenergie der Oberfläche errechnet sich entsprechend des Bedeckungsgrades zu  $E = f_s \cdot \sigma_s + f_f \cdot \sigma_f + f_g \cdot \sigma_g$ .  $f_i$  ist der jeweilige Bedeckungsgrad bzw. der Anteil der unbedeckten Substratoberfläche. Ist die Oberflächenenergie des Substrats größer als die Summe aus Grenzflächenenergie und Oberflächenenergie des Films, dann verringert das System seine Energie dadurch, daß es die freie Substratoberfläche (im Idealfall) vollständig benetzt. Man spricht dann vom *Frank-van der Merwe-Wachstum* wie im Fall (A) der Abbildung (6.2) gezeigt. Die Grenzfläche zwischen Film und Substrat ist vollkommen kohärent, d.h. es werden trotz einer möglichen Verzerrungsenergie aufgrund von Unterschieden im Gitterparameter zwischen Substrat und Film keine Versetzungen eingebaut [28], um die elastische Verzerrungsenergie zu senken. Das andere Extrem ergibt sich dann, wenn die Oberflächenenergie des Substrats kleiner ist als die Summe aus Grenzflächenenergie und die Oberflächenenergie des Films. In diesem Fall kann das System in den Zustand minimaler Energie übergehen, wenn es den Bedeckungsgrad der freien Substratoberfläche möglichst klein hält. Das System entnetzt (*Volmer-Weber Wachstum*) wie in Fall C der Abbildung (6.2) gezeigt und es bilden sich Inseln anstelle von geschlossenen dünnen Filmen.

Der in Abbildung (6.2) gezeigte Fall B wurde von *Stranski-Krastanov* beschrieben. Die energetischen Randbedingungen sind ähnlich wie beim *Frank-van der Merwe-Wachstum*, mit dem Unterschied, daß die Verzerrungsenergie durch die Fehlorientierung der beiden Gitter so dominant wird, daß das System die inneren Spannungen

durch Einbau von Versetzungen ausgleicht. Man spricht von der Ausbildung einer semikohärenten Grenzfläche. Es bildet sich zunächst eine benetzende Schicht aus, auf der sich Inseln bilden. Die Verzerrungsenergie in der Grenzfläche zwischen Substrat und Film ist direkt proportional dem Quadrat der Fehlorientierung  $\delta$  der beiden Gitterhälften mit den Gitterparametern  $d_\alpha$  bzw.  $d_\beta$ . Die Fehlorientierung wird definiert als  $\delta = \frac{d_\beta - d_\alpha}{d_\alpha}$ . Dies kann durch eine regelmäßige Anordnung von Stufenversetzungen kompensiert werden.

Semikohärente Grenzflächen können sich intuitiv zwischen niedrig indizierten Netzebenen ausbilden, deren atomare Struktur und Netzebenenabstand nahezu gleich sind. Der Film wächst dann kommensurabel. Nicht direkt einsichtig ist hingegen die Ausbildung semikohärenter Grenzflächen dann, wenn es offensichtlich keine gute Übereinstimmung der Gitterparameter zwischen den beiden Systemen gibt. Es werden Versetzungen in die Grenzfläche eingebaut, um die Verzerrungsenergie aufgrund einer Fehlanpassung der Gitterparameter von Substrat und Film auszugleichen.

Zum Beispiel orientieren sich das kubisch flächenzentrierte Gitter (fcc), und das kubisch raumzentrierte Gitter (bcc) so, daß die dichtest gepackten Ebenen nahezu parallel sind. Es sind hier drei Varianten bekannt [28]:

1. Die Nishiyama-Wassermann (N-W) Orientierung mit der Beziehung  $[1\bar{1}0]_{bcc} || [11\bar{2}]_{fcc}$ .
2. Die Kurdjumov-Sachs (K-S) Orientierung mit der Beziehung  $[1\bar{1}\bar{1}]_{bcc} || [10\bar{1}]_{fcc}$ .
3. Die Kurdjumov-Sachs (K-S) Orientierung mit der Beziehung  $[1\bar{1}\bar{1}]_{bcc} || [01\bar{1}]_{fcc}$ .

Die Abbildung (6.3) soll die drei Orientierungsbeziehungen veranschaulichen:

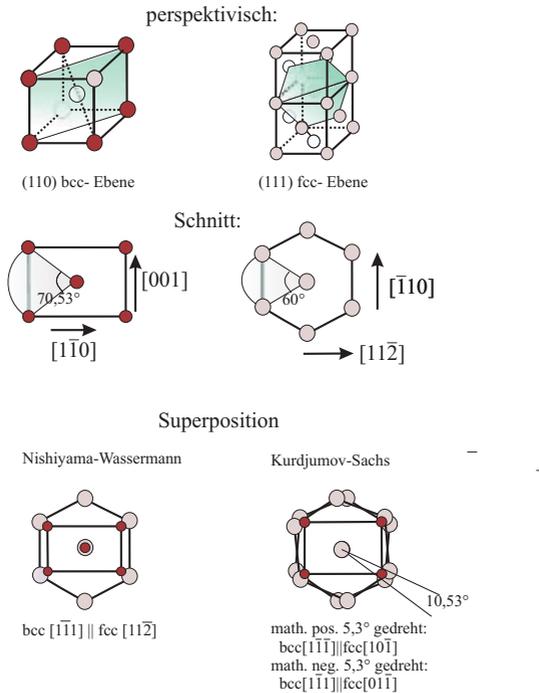


Abbildung 6.3: Überlagerung einer bcc (110)- und fcc (111)-Ebene an einer Grenzfläche. Drei epitaktische Beziehungen sind bevorzugt: die Nishiyama-Wassermann (NW) Orientierung mit einer Domäne und zwei Kurdjumov-Sachs (KS) Orientierungen mit zwei Domänen (siehe [75]).

Man sieht, daß der einzige Unterschied zwischen den Wachstumsorientierungen im Kurdjumov-Sachs-Modell eine Rotation der dichtest gepackten Ebene um einen Winkel von  $5,26^\circ$  ist.

In dem Fall von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  wächst man die Legierung nicht direkt auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat auf, sondern wächst zunächst eine Niob-Buffer-Schicht auf das Substrat auf. Dies hat drei Gründe:

1. Die Gitterfehlانpassung zwischen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111) und Saphir-(11 $\bar{2}$ 0) kann durch die Gitterkonstante von Niob-(110), die sich zwischen der des Filmes und der des Substrats befindet, vermindert werden.
2.  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und Saphir haben einen vollkommen unterschiedlichen Bindungscharakter, da es sich um ein Metall und einen Isolator handelt. Ein Aufwachsen von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  auf Saphir würde direkt zu einer inkohärenten Grenzfläche (Inselwachstum) führen, da die Bindungsstärke zwischen den aufdampfenden Atomen (Adatomen) größer ist, als die zwischen den Adatomen und den Substratatomen. Da Nb nicht rein metallischen Bindungscharakter besitzt, sondern einen kovalenten Anteil hat, überbrückt es die beiden Bindungstypen von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (siehe [37]).
3. Die Netzebene (11 $\bar{2}$ 0) des Saphirs, auf die der Nb-Buffer in [110]-Richtung wächst, ist oft nicht genau parallel zur Substratoberfläche (*Miscut*). Experimente zeigen, daß die Verkippung der Saphir-Netzebenen bei maximal 0,2° liegt. Die Nb-Schicht vermag die elastischen Spannungen, die durch den Miscut bedingt sind, durch das 3D epitaktische System auszugleichen [37].

Das epitaktische System Nb/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in den letzten Jahren detailliert untersucht worden. Es wurden eine Vielzahl von Orientierungsbeziehungen und die atomistische Struktur der Grenzfläche von Nb-Filmen auf Saphir-Substraten mittels Elektronenstreuungsmethoden [76] und Röntgenstreuungsmethoden [77] untersucht. Dabei wurde gefunden, daß  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111) meistens im Frank-van-der-Merwe-Wachstum (oder Stranski-Krastanov Wachstum) auf Nb(110)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufwächst. Dabei stellt sich eine Nishiyama-Wassermann Orientierung ein. Im folgenden wird nicht weiter auf dieses epitaktische System eingegangen werden. Der Leser sei auf die Literatur verwiesen [75], [78], [74], [37] und [76].

## 6.2 Entwicklung eines präparationsfreien Aufsichtverfahrens für HRTEM-Untersuchungen

Um die atomare Struktur eines Schichtsystems in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sichtbar machen zu können, bedarf es besonderer präparativer Voraussetzungen, die im folgenden näher betrachtet werden sollen.

1. Um die Durchstrahlbarkeit der Probe in der konventionellen Mikroskopie zu

gewährleisten, darf die Dicke in Richtung des Elektronenstrahls nur wenige Hundert Ångström betragen.

2. Bei der Hochauflösenden Mikroskopie (HRTEM) werden besondere Anforderungen an die Probenpräparation gestellt. Die Probe sollte nicht mehr als 100 Å dick sein. Durch die intensivere Ausdünnung für die Hochauflösende Elektronenmikroskopie muß man jedoch mit folgenden Einschränkungen rechnen, die die quantitative Aussagekraft der Bilder beeinträchtigen können [79]:
  - (a) Das Präparationsverhalten verändert sich hinsichtlich der verwendeten Materialkombination.
  - (b) Die chemische und die atomare Struktur der Probe können durch die Dünnungsprozesse beeinträchtigt werden.
  - (c) Die besondere Feinheit des Präparates kann die mechanische Stabilität beeinträchtigen.

Bei dem epitaktischen Schichtsystem  $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  der Proben MBE 109/112/114 kann nur eine einzige Methodik verwendet werden, um die Präparate zu dünnen. Es handelt sich um die sog. Querschnittspräparation (*Cross Sectional Preparation Method*), die eine Analyse des Querschnitts und der Grenzflächen der einzelnen Filme auf atomarer Skala ermöglicht. Eine elektrochemische Dünnung, die weit weniger invasiv in das System eingreift, kann nicht verwendet werden, weil sich Substrat/Buffer/Film vollkommen unterschiedlich ausdünnen lassen, was zu einer ungleichmäßigen Dickenverteilung führen würde. Schneide- oder Bruchtechniken entlang bestimmter Orientierungen scheiden evidenterweise bei heteroepitaktischen Schichtsystemen aus.

Das Prinzip der Querschnittspräparation besteht darin, zwei Probenstreifen zu einem Sandwich zu verkleben und die Mitte des Präparats so ausdünnen, daß sie für den Elektronenstrahl transparent wird. Die  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Filmseiten der beiden Hälften liegen dabei aufeinander auf. Aus der  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  großen Probe, wie in Abbildung (6.4) gezeigt, werden mit einer Diamantsäge zwei Streifen mit je 8 mm Länge und 1,9 mm Breite abgeschnitten.

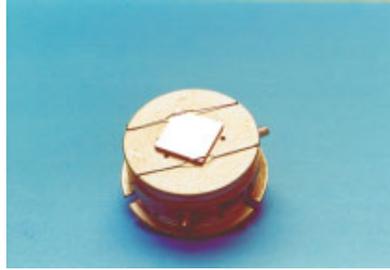


Abbildung 6.4:  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  große Probe aus  $\text{Cu}_3\text{Au-(111)/Nb-(110)/Al}_2\text{O}_3\text{-(11}\bar{2} 0)$  auf einem Molybdänhalter der hauseigenen MBE-Anlage.

Die beiden Probenhälften werden dann mit einem bis  $1000^\circ \text{C}$  temperaturstabilen Epoxidkleber (G1) der Firma Gatan verklebt und in einem Ofen bei  $80\text{-}100^\circ\text{C}$  mehrere Stunden gehärtet. Die TEM-Probenhalter haben eine Standardgröße für das Probentöpfchen, in das die Probe für die Untersuchung fixiert werden muß. Deswegen muß die noch rechteckige Sandwich-Probe in ein rundes Keramik- oder Kupferröhrchen mit einem Durchmesser von  $3 \text{ mm}$  eingebettet werden. Die  $2 \text{ mm}$  Gesamthöhe der Probe wird dann mittels einer Schleifmaschine auf etwa  $300 \mu\text{m}$  reduziert, um das Sandwich in das Röhrchen einzupassen. Alle oben genannten MBE Proben sind in Keramikröhrchen mit dem G1-Epoxidkleber von Gatan eingebettet worden. Im Anschluß an den Aushärtungsprozeß wird das Röhrchen mit dem Präparat in  $500 \mu\text{m}$  dicke Scheiben sektioniert, wie in Abbildung (6.5) gezeigt.



Abbildung 6.5: In  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen eingebettete TEM-Probe. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Draufsicht auf das Querschnittspräparat.

Die so erhaltene Probe wird mit einem Tiefenmuldenschleifer (*Dimple Grinder*) in der Mitte der Probe, wo sich das sich Schichtsystem befindet, auf eine Restdicke von 20-30  $\mu\text{m}$  ausgedünnt. Diese anzustrebende kleinstmögliche Dicke ist materialabhängig und ist zuvor ermittelt worden. Das Präparat kann aus Stabilitätsgründen nicht weiter mechanisch im Sinne von Schleifen oder Polieren gedünnt werden. Um die erforderliche Dicke von einigen zehn Nanometern zu erreichen, wird die Probe in der Mitte mit einem Ar-Ionenstrahl weiter ausdünnen. Alle Querschnittspräparate sind dazu im Präzessions-Ionenpoliersystem PIPS (*Precision Ion Polishing System*) der Firma Gatan gedünnt worden.

Das Prinzip einer Ionen-Sputter-Anlage kann man sich wie folgt vorstellen: In einer HV-Kammer werden zwei Argon-Plasmastrahlen erzeugt und unter variablem Winkel ( $1^\circ - 10^\circ$ ) auf das geerdete Präparat geschossen. Der Halter, auf dem sich die Probe befindet, ist so konstruiert, daß auch negative Winkellagen eingestellt werden können. Dies ermöglicht, daß einer der beiden Strahlen die Probe von unten her bzw. von oben her beschießt. Dies ist in Abbildung (6.6) dargestellt.

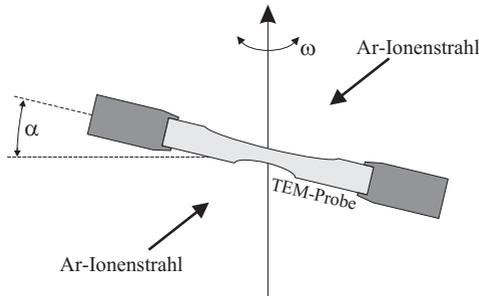


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des Ionendünnpinzesses. Die Probe wird von einem Halter unter einem variablen Winkel fixiert. Die Halterung kann sektoriell mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten gedreht werden, um eine optimale Ausdünnung der Probe durch die Ar-Ionenstrahlen zu erreichen.

Die Ar-Ionenstrahlenergie kann dabei zwischen 0.1 und 6 keV variiert werden. Die Wahl der Spannung hängt vom jeweiligen Dünnungsgrad der Probe während des Ar-Ionendünns ab. Je dünner die Probe ist, desto geringer wird in die Regel die Spannung eingestellt. Der Halter, auf dem die Probe befestigt ist, ist drehbar. Durch Einstellen

der Winkelgeschwindigkeit kann man eine homogene Ausdünnung der mit dem Tiefenmuldenschleifer vorpräparierten Probe erreichen. Diese Sputter-Anlage besitzt neben dem großen variablen Energie- und Winkelbereich die Besonderheit, daß die Drehgeschwindigkeit des Halters sektoriell eingestellt werden kann. Dies hat den Vorteil, daß die Zeitspanne, in der der Ionenstrahl entlang der Klebefuge des Sandwiches verläuft, sehr kurz eingestellt werden kann. Da die Abtragraten der Klebefuge sehr viel höher ist, als die im übrigen Materials, wird durch diese Technik verhindert, daß die Probenhälften sich durch den Beschuß voneinander trennen und die Probe in zwei Hälften zerbricht. Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung (6.7) zeigt ein typisches Ergebnis einer ionengedünnte Probe.

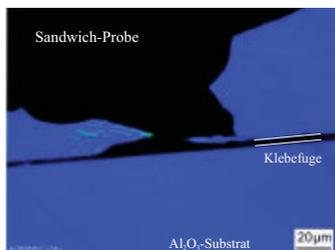


Abbildung 6.7: Lichtmikroskopische Aufnahme einer  $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  TEM-Probeprobe nach dem Ionendünnen. Dickeninterferenzstreifen im Substrat deuten auf ausgedünnte Bereiche hin. Der dünne Film befindet sich auf beiden Seiten der Klebefuge, kann jedoch lichtmikroskopisch nicht aufgelöst werden.

Deutlich zu erkennen ist, daß ein Teil des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrates durch den mechanischen Präparationsprozeß und durch das anschließende Sputtern so instabil geworden ist, daß es abgebrochen ist. Der Rand des abgebrochenen Probenteils hin zur Klebefuge ist derjenige Teil, der am dünnsten war, wie auch an den Dickeninterferenzen zu erkennen ist. Die lichtmikroskopische Aufnahme kann natürlich das Schichtsystem, das jeweils auf beiden Seiten entlang der Klebefuge verläuft, nicht auflösen. Das Problem wird aber an dieser Stelle schon, bevor die eigentliche Untersuchung durchgeführt wird, deutlich: Es sind eine Vielzahl von  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Systemen mit Saphirsubstrat gewachsen worden. Bei allen Versuchen hat sich gezeigt, daß Saphir im ausgedünnten Zustand mechanisch so instabil ist, daß es häufig während des Ionendünnens zerstört wurde. An der lichtmikroskopischen Aufnahme und der anschließenden TEM-Untersuchung wird

auch deutlich, daß sich das Substrat schneller ausdünnen läßt als das Filmmaterial, das untersucht werden soll. Dadurch verbleibt, im Gegensatz zum Substrat, der Film für die TEM-Aufnahme zu dick und kann nicht hochauflösend untersucht werden.

Erfolgreich präparierte Proben wurden mittels einer Vakuumpumpe in das Probentöpfchen des TEM-Halters hineingesetzt und mit einem Berylliumring im Halter fixiert. Die Belastung, die die Probe bei Ein- und Ausbau erfährt, ist oft so groß, daß das Präparat nur ein einziges Mal eingebaut werden kann. Erste Messungen an Proben haben ein weiteres Problem offengelegt. Der Anteil an elektrisch leitfähigem Film- und Buffer-Material gegenüber dem Isolatormaterial des Substrates und des Keramikröhrchens der TEM-Probe ist vernachlässigbar, so daß sich das Präparat unter dem Elektronenstrahl elektrostatisch auf- und entlädt. Dies macht eine zeitaufgelöste HRTEM schwierig, da das Präparat unkontrolliert springt. Um elektrische Aufladungen zu verhindern, wurden alle Proben mit einigen wenigen Nanometern Kohlenstoff (in einem kommerziellen Gerät) bedampft. Trotz der zusätzlichen amorphen Kohlenstoffschicht konnten gute hochauflösende Aufnahmen am System  $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  gemacht werden, wie in Abbildung (6.8) gezeigt ist.



Abbildung 6.8: Übersichtsaufnahme an der TEM-Probe MBE ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111)/Nb-(110)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $11\bar{2}0$ )), aufgenommen mit dem ARM 1250 bei 600000-facher Vergrößerung bei Raumtemperatur.

Man erkennt die scharfe Grenzfläche zwischen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und Nb, was auf eine gute Benetzung des Films schließen läßt. Eine Vergrößerung eines Ausschnitts aus dem obigen Bild ist in Abbildung (6.9) gezeigt. Die Aufnahme zeigt klar das Vorhandensein der

ordnungssensitiven (100)-Netzebenen und damit der geordneten Struktur des  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Films ( $d_{100} = 3,74 \text{ \AA}$  und  $d_{200} = 1,87 \text{ \AA}$ ). Deutlich wird aber auch, daß sich die Ordnung nicht homogen über den gesamten Probenquerschnitt erstreckt. Vielmehr erkennt man, daß sich Antiphasenwände ausgebildet haben (siehe auch Ausführungen in Kapitel (2.2)) und Bereiche, in denen sich die Orientierung des Kristalls leicht gegenüber der Aufwachsrichtung gedreht hat.

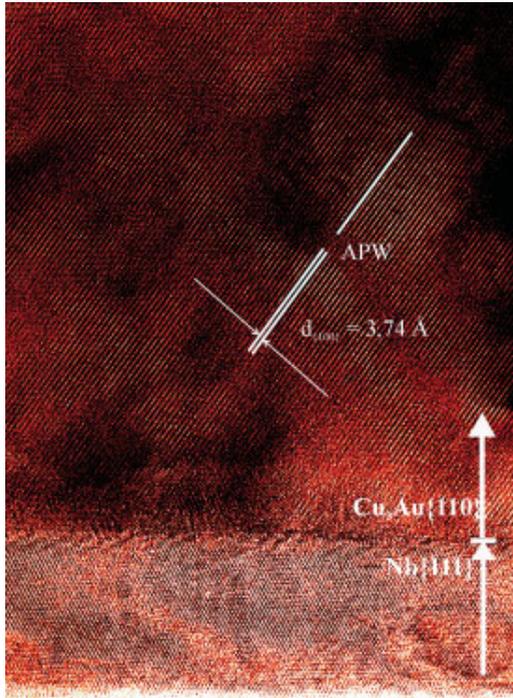


Abbildung 6.9: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung (6.8). Zur Verdeutlichung der Netzebenen wurde das Bild nachträglich mit PV-Wave eingefärbt. Man erkennt (100)-Netzebenen und Antiphasenwände (APW).

Wenn das Ziel der TEM-Untersuchungen eine quantitative Analyse des Ordnungs-/Unordnungsphasenübergangs sein soll, so müssen vor allem die Präparationschritte

und damit der Aufenthalt der Probe an der Atomsphäre verkürzt oder komplett übergangen werden.

Experimente mit  $\text{SrTiO}_3$  als Substratmaterial haben gezeigt, daß die Abtragrate des Substrats gegenüber dem dünnen Film ungefähr gleich groß ist. Die Probe erscheint im Mikroskop homogener, wie in Abbildung (6.10) gezeigt wird. Als TEM-Substrat eignet sich  $\text{SrTiO}_3$  besonders gut, weil im ausgedünnten Zustand weit weniger Eigenspannungen im Material vorzufinden sind als im Vergleich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten. Es ist mechanisch stabiler, und somit ist die Ausbeute an Proben, die untersucht werden können, weit größer.

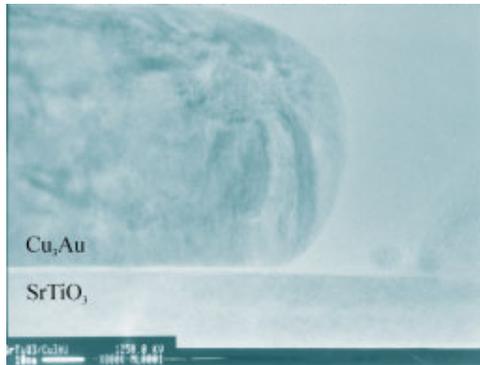


Abbildung 6.10: Übersichtsaufnahme der Probe MBE 125: Schichtsystem aus  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(100) auf  $\text{SrTiO}_3$ -(100).

$\text{Cu}_3\text{Au}$  wächst auf  $\text{SrTiO}_3$ -(100) in einer [100]-Orientierung auf, wie in Abbildung (6.11) gezeigt ist. Für dieses epitaktische Wachstum wurde auf eine Buffer-Schicht verzichtet, weil die Gitterfehlpassung in eine [100]-Richtung  $\delta_{\text{SrTiO}_3} = \frac{d_{\text{SrTiO}_3} - d_{\text{Cu}_3\text{Au}}}{d_{\text{SrTiO}_3}}$  bei 4% liegt ( $a_{\text{SrTiO}_3} = 3,9 \text{ \AA}$ ). In der Aufnahme (6.11) sind zwei typische Merkmale vorhanden, die hervorgehoben werden sollen.

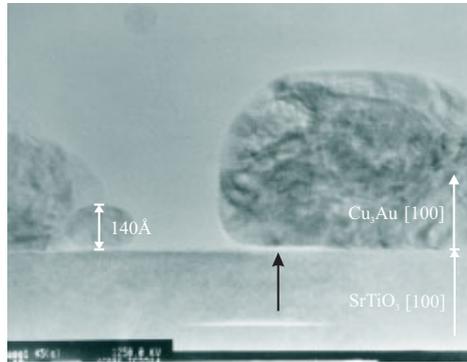


Abbildung 6.11: Die Ausbildung von  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(100)-Nanopartikeln auf einem  $\text{SrTiO}_3$ -(100)-Substrat wird durch Entzuchtungseffekte gefördert. Der helle Kontrast zwischen Substrat und Film deutet auf die mangelnde Benetzung des Films hin (siehe Pfeil).

Im Gegensatz zur Probe MBE 112 mit  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111)/ $\text{Nb}$ -(110)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $11\bar{2}0$ ) (siehe Abbildung (6.10) und 6.11)) erkennt man deutlich an dem hellen Kontrast entlang der Grenzfläche zwischen Film und Substrat, daß der Film nur unzureichend benetzt. Es handelt sich um ein *Vollmer-Weber-Wachstum*. Bei genauerem Betrachten erkennt man sogar, daß der Film an manchen Stellen keinen Kontakt zum Substrat hat. Eine besondere Eigenart dieses epitaktischen Systems ist die Ausbildung von etwa 90-600 Å großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel (siehe Abbildung 6.11). Aus diesen Beobachtungen entwickelte sich die fundamentale Fragestellung dieser Arbeit: wie läuft die Ordnungs-/Unordnungsumwandlung in dem niederdimensionalen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System ab, das keine feste epitaktische Beziehung zum Substrat hat, d.h. in relaxierten Nanopartikeln?

Um möglichst eine quantitative Analyse dieser Untersuchungen durchführen zu können, ist es unbedingt notwendig, den Einfluß der TEM-Proben-Präparation auf die Phasenumwandlung so gering wie möglich zu halten. Hier sollen nochmal die Nachteile und Limitierungen der Querschnittspräparation zusammengestellt werden, die das Verhalten des zu untersuchenden Systems am Phasenübergang sicherlich signifikant beeinflussen. Ziel ist es, die schädigenden Einflüsse der Präparation so gering wie möglich zu halten. Dies gelingt insbesondere dadurch, daß man die Ar-Ionen unter einem flachen Winkel von  $\alpha \leq 4^\circ$  auf die Probe schießt. Dadurch verringert man eine Aufrauung bzw. eine

Schädigung der Oberfläche. Die thermische Aufheizung der Probe durch Absorption der kinetischer Energie der Ar-Ionen wird somit auch geringer.

Eine entsprechend höhere Abtragrate erhält man durch Wahl einer größeren Beschleunigungsspannung. Eine, trotz dieser Randbedingungen, kritische Beeinflussung bleibt das selektive Sputtern der Probe. Aufgrund der größeren atomaren Masse von Au ( $u = 196,96$ ) im Vergleich zu Cu ( $u = 63,59$ ) und damit des größeren Au-Wechselwirkungsquerschnitts können Au-Atome an der Oberfläche aus dem Verband herausgelöst werden. Damit verschiebt sich die Stöchiometrie der Probe in Richtung der kupferreicheren Seite des Phasendiagramms und damit ändern sich die thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Außerdem verändern so erzeugte Leerstellen- und Zwischengitteratome die Kinetik des Systems. Bei der Querschnittspräparation verbleiben also, insbesondere bei der Präparation von Legierungssystemem, Unsicherheiten, inwiefern die Eigenschaften des Systems durch den Herstellungsprozeß verändert wurden.

Aus diesem Grund wurde, wie schon angedeutet, ein neues Verfahren erfolgreich verwendet, daß keinerlei Probenpräparation bedarf und somit das Präparat im ursprünglichen gewachsen Zustand beläßt, d.h. alle unerwünschten Sekundäreffekte der Probenpräparation, die zuvor beschrieben wurden, treten erst gar nicht auf. Bei dem gewählten Trägermaterial von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  handelt es sich nicht um eine epitaktisch aufgewachsene Schicht, sondern um einen amorphen Kohlenstoff-Trägerfilm. Da  $\text{Cu}_3\text{Au}$  dieses Trägermaterial nicht benetzt, formen sich sphärische Nanopartikel gemäß dem *Vollmer-Weber-Wachstum*. Eine Übersichtsaufnahme der Nanopartikel ist in Abbildung (6.12) gezeigt.

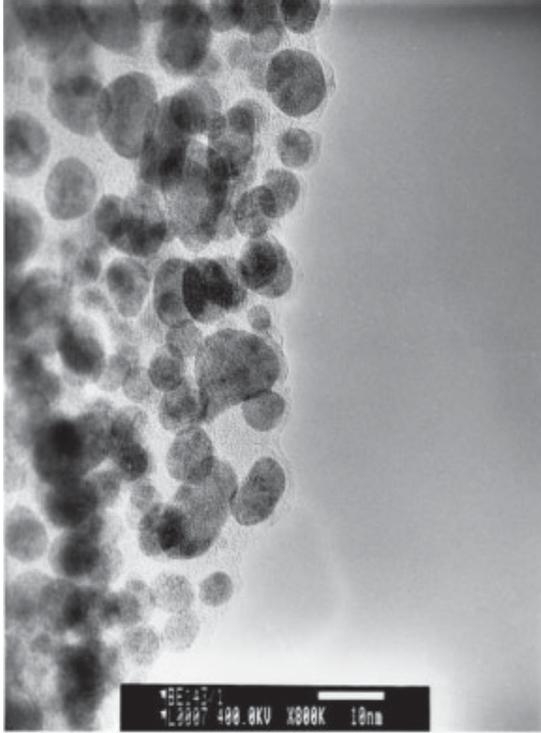


Abbildung 6.12: TEM-Übersichtsaufnahme von der Verteilung der Cu<sub>3</sub>Au-Nanopartikel am Rand des Kohlenstofflochfilmes. Der eingezeichnete Maßstab beträgt 10 nm.

Es gibt keine bestimmte Wachstums-Vorzugsrichtung der Nanopartikel. Die Parameter, die beim Wachstum der Nanopartikel in der MBE-Kammer eingestellt wurden, sind exakt die gleichen wie beim Wachstum eines dünnen Filmes. Die Größe der Partikel ist statistisch verteilt mit einer mittleren Größe, die der eines dünnen Filmes entsprechen würde. Das konnte auch mit röntgenographischen Untersuchungen bestätigt werden.

Der C-Film liegt auf einem feinmaschigen Cu-Netzchen mit einem Maschenabstand von 83,3  $\mu\text{m}$ . Unter dem Maschenabstand versteht man die Breite der Masche, hier 73,3  $\mu\text{m}$ , und die des Steges 10  $\mu\text{m}$ , wie in Abbildung (6.13) gezeigt. Der Kohlenstofffilm ist durch den Prozeß des Aufbringens auf das Netzchen nicht geschlossen. Dies bietet den besonderen Vorteil, daß Cu<sub>3</sub>Au-Partikel, die sich am äußersten Rand eines Loches

abscheiden, ohne amorphe Unterlage beobachtet werden können. Der C-Film selbst ist nur 10 nm dünn und für Elektronen hochtransparent, so daß auch Untersuchungen an  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel auf der C-Unterlage ohne größere Beeinträchtigungen der Qualität der Bilder durchgeführt werden können.

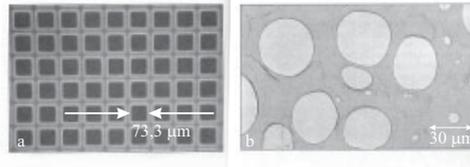


Abbildung 6.13: Lichtmikroskopische- Aufnahme von (a) einem Kupernetz und (b) einem Kohlenstofflochfilm.

# 7 Experimentelle Details

## 7.1 Durchführung der Mikroskopie-Experimente

Da die Nanopartikel, wie zuvor erwähnt, keine Vorzugsorientierung beim Wachstum besitzen, ist die Orientierung vollkommen statistisch. Das temperaturabhängige in-situ Experiment der strukturellen Veränderungen des  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Partikels am Phasenübergang kann deshalb nicht damit begonnen werden, einen geeigneten Partikel zu 'suchen', der so orientiert ist, daß die Netzebenen, die auf die Überstruktur zurückzuführen sind, sichtbar sind. Da die Drift des TEM-Probenhalters in Bezug zur optischen Achse beim Erhitzen der TEM-Probe von Raumtemperatur bis zur gewünschten Temperatur unterhalb des Phasenübergangs so enorm ist, wird man den ausgewählten Partikel bei der üblichen 22 Mio.-fachen Vergrößerung nicht wiederfinden.

Deswegen stellt man zunächst die Temperatur so ein, daß sie deutlich unterhalb des interessanten Temperaturbereiches liegt. Da man erste strukturelle Veränderungen der Nano-Probe, ausgehend von der Phasenumwandlungstemperatur  $T_0$  des Nanopartikels (die Phasenumwandlungstemperatur im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Volumenkristall liegt bei  $T = 390^\circ\text{C}$ ), schon bei etwa  $T = T_0 - 30$  K erwartet, kann man die Temperatur direkt auf  $T = T_0 - 50$  K einstellen. Während des Aufheizens kann das Beleuchtungssystem, beginnend mit der Kathode, justiert werden. Damit gibt man dem Probenhalter samt der Probe soviel Zeit, daß die Drift durch die Temperatúrausdehnung des Halters minimal wird. Um die Korrektur des Objektivastigmatismus, dies ist der letzte Schritt in der Justageprozedur, durchführen zu können, benötigt man einen amorphen Bereich. Dies gelingt bei Querschnittsproben dadurch, daß man einen kleinen Teil der Klebefuge des Sandwiches zur Abbildung bringt. Bei den  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln kann man den Objektivastigmatismus auf dem amorphen Kohlenstofffilm korrigieren (5.4 und 6.2).

Um dynamische Strukturveränderungen mit entsprechender Zeitaufösung durchführen zu können, scheiden Aufnahmen auf photographischen Platten natürlich aus. Da die Aufnahmen in späteren Schritten quantitativ analysiert werden sollen, ist es sinnvoll, die Bilder direkt in digitaler Form zu speichern. Dazu klappt man den fluoreszierenden Schirm hoch, sodaß das vergrößerte Bild der Probe auf einen YAG-Kristall fällt, der die Elektronenwelle in Leuchtpunkte verwandelt ( YAG ist eine Kurzbezeichnung für

eine Verbindung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Das dann abgebildete TEM-Bild wird von einer gekühlten (Peltiereffekt) CCD-Kamera mit  $720 \times 576$  Bildpunkten aufgenommen. Es gibt die Möglichkeit, die CCD-Bilder mit einer 'Frame-Grabber'-Karte zu digitalisieren. Allerdings konnte die Integrationszeit, also die Zeit zwischen zwei Aufzeichnungen, softwarebedingt nicht unter 1 Sekunde reduziert werden. Höhere Zeitauflösung konnte dadurch erreicht werden, daß die Aufnahmen der CCD-Kamera von einem Beta-Cam-Videorekorder aufgenommen wurden. Dadurch können maximal 25 Bilder (frames) pro Sekunde aufgezeichnet werden. Dies entspricht einer Zeitauflösung von 0,04 Sekunden. Mittels eines nachgeschalteten Verstärkers, wurden die Bilder um einen Faktor 26,5 nachvergrößert.

Mit dem Linsensystem des ARM 1250 können maximale 2 mio.-fache Vergrößerungen eingestellt werden. Die Bildintensität wird dann aber so gering, daß es unter realen Bedingungen keinen Sinn macht, diese Vergrößerung zu wählen. Um genügend Helligkeit in den Bildern zu erhalten, wurde üblicherweise eine Vergrößerung zwischen 600.000- und 800.000-fach gewählt. Mit dem gewählten (siehe oben) Verstärkungsfaktor erhält man also einen Vergrößerungsbereich zwischen 16- und 22 mio.-fach. Die Aufnahmen können mittels eines Videoschnittstellensystems auf PC-Basis (*Silver 601* von Sony) einzeln digitalisiert werden. Die für diese Arbeit wichtige Option der Digitalisierung ist die Komprimierungsrate der Bilder. Üblicherweise wird automatisch beim Digitalisieren der Bilder eine Komprimierungsrate eingestellt. Da keine Bildinformation bei der Komprimierung verloren gehen soll, wurde mit der speziellen Auslegung des Systems eine Komprimierungsrate von 0% gewählt. Mit dem Schnittstellensystem *Silver 601* wurden alle Bilder digitalisiert und auf einer *Dec Alpha Workstation* weiterverarbeitet. Details der digitalen Bildverarbeitung werden im Kapitel (7.3.2) beschrieben.

## 7.2 Driftkompensation

Die Nutzung der heute möglichen Abbildungseigenschaften von Hochauflösungsmikroskopen zur Darstellung von Objektstrukturen im atomaren Bereich durch Aufzeichnung mit Filmen oder durch eine hochauflösende CCD-Kamera kann wegen der hierfür benötigten Belichtungszeiten von mehreren Sekunden/Minuten dadurch erschwert werden, daß die zu untersuchende Probe in Bezug auf die optische Achse driftet. Besonders deutlich wird die Driftbewegung dann, wenn Heizexperimente (bei konstanter bzw. variierender Temperatur) durchgeführt werden. Aufgrund der Instabilitäten der Steuerungseinheit für den Heizhalter tritt schon eine Driftbewegung auf, wenn die

Temperatur konstant gehalten wird. Die Drift verstärkt sich drastisch, wenn temperaturabhängige Experimente, wie in der vorliegenden Arbeit, durchgeführt werden. Dieses Wandern bzw. die Drift des Präparates ist auch abhängig von der Art des zur Verfügung stehenden Probenhalters. Eine quantitative Analyse der Driftbewegung ist in der Dissertation von T. Gemming untersucht wurden [80].

Während bei der Top-Entry Version des Probenhalters im wesentlichen die thermische Anpassung an seine Umgebung in der Mikroskopsäule für Instabilitäten verantwortlich ist, kommen bei der Side-Entry Version noch Kräfte des umgebenden Luftdrucks hinzu, die den Halter in seine Endlage drücken und zu Beginn des Abpumpvorganges in der Säule für Drift sorgen können. Bei der Top-Entry Version wird der Probenhalter komplett in die Säule des Mikroskops eingebaut. Im Fall der vorliegenden Arbeit wurde mit Side-Entry Version gearbeitet, die nur bis zu einer bestimmten Arretierungsmarke ins Mikroskop eingeschleust werden kann. Die Auflösung des Mikroskops in der Top-Entry Version ist größer, allerdings wurde in dieser Arbeit auf die zusätzliche Auflösung verzichtet, da die Side-Entry Version mit der vorliegenden Objektivlinse weit größere Kippwinkel erlaubt. Die Aufwärmung des zu untersuchenden Präparates durch Absorption der Elektronenstrahlenergie kann zu weiterer Drift führen. Die Wahl bestimmter Objektivblenden, die direkt unter dem Probenhalter sitzen, führen außerdem durch eine unterschiedliche Wärmeabstrahlung in Richtung des Halters zu zusätzlicher Drift. Temperaturgradienten über einen größeren Bereich in dem entsprechenden Heizhalter können ebenso zu so großen Driftwerten führen, daß eine Bildaufzeichnung erst nach wenigen Minuten oder gar Stunden möglich ist. Zur Erlangung einer guten Bildqualität muß die Driftrate soweit abgeklungen sein, daß der Driftweg innerhalb der Aufzeichnungszeit klein gegen die zu untersuchenden Atomabstände ist. Die Arbeit von Kondo [81] beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Kreuzkorrelation Driftrate und Richtung in einen bildverarbeitenden Computersystem bestimmt werden und der Verschiebung der Präparatlage durch Piezo-Stellelemente entsprechend kompensiert wird. Die Max-Planck-institutseigene Lösung [65] einer trägheitslosen Driftkompensation macht das ARM zu einem besonders stabilen Meßinstrument. Es werden separat an die x- und y-Richtung der Bildablenkspulen Sägezahnströme, deren Steigung stufenlos manuell einstellbar ist, angelegt, die die Drift durch Zurückführung des Strahls kompensieren. Dies ist in Abbildung (7.1) gezeigt. Es wird also nicht die eigentliche mechanische Driftbewegung des Halters kompensiert, sondern die Verschiebung des Bilds aufgrund dieser Drift.

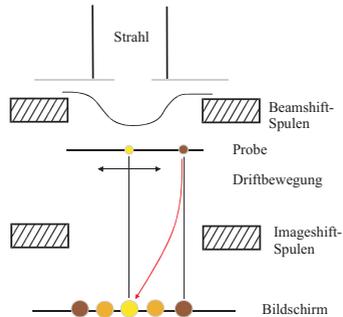


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Driftkompensation durch die Image-Shift-Spulen. Die Driftbewegung des Bilds wird am Bildschirm abgeschätzt und dann wird den Image-Shift Spulen ein 'Off-set'-Strom aufgeprägt, der die Bewegung des Bilds stoppt.

Mit dem Kompensator in seiner gegenwärtigen Auslegung lassen sich Driftwerte bis zu  $300 \text{ \AA}$  pro Sekunde kompensieren. Dieses Verfahren ist sehr kostengünstig und einfach an den Bildablenkspulen anzukoppeln. Experimentell wird die Drift dadurch kompensiert, daß der Benutzer des Mikroskops versucht, die Richtung und die Geschwindigkeit der Probendrift auf dem Bildschirm abzuschätzen und anschließend den Bildablenkspulen über stufenlos einstellbare Regler einen derartigen Offsetstrom aufzuprägen, daß das Bild wieder in die Ausgangsposition zurückgeschoben wird. Das Bild verbleibt also während der Untersuchung fixiert an einer Stelle. Die Driftrichtung und -geschwindigkeit ist keine Konstante, sondern hängt davon ab, wie hoch der Temperaturgradient ist. Die Driftbewegung der Probe erfolgt nicht nur in der x-y-Ebene, sondern auch in der z-Richtung. Die Probe bewegt sich dadurch aus dem Objektivfokus und das Bild wird unscharf. Sollen also strukturelle Veränderungen aufgenommen werden, müssen fortwährend die Fokussierung und die Driftkompensation neu eingestellt werden. Beide Prozesse konnten in dieser Arbeit dergestalt optimiert werden, daß eine zeitaufgelöste in-situ Beobachtung von dynamischen Prozessen

auf atomarer Skala *erstmal*s möglich wurde. Das oben beschriebene Verfahren führt durch den Kompensationsstrom der Bildablenkungspulen allerdings nur das Bild in die optische Achse zurück. Die Probe selbst läuft bei einer Driftbewegung weiter, und somit bewegt sie sich immer weiter aus dem Beleuchtungsprofil der Kathode heraus. Es genügt also nicht nur, die Driftbewegung auszugleichen. Vielmehr muß man das Beleuchtungsprofil der Kathode wieder über den zu beobachtenden Bereich nachfahren. Das Nachführen des Strahls wird über die sogenannten 'Beam Shift'-Spulen angepaßt, die zwischen Kathode und Präparat sitzen. Alle Kompensations- und Nachregeloperationen müssen simultan beherrscht werden, um die Probe fixiert hochauflösend darstellen zu können. Sinnvoll wäre für zukünftige Projekte, daß die Kompensationsströme der Bildablenkungsströme direkt mit den 'Beam Shift'-Spulen gekoppelt würden. Dies würde den Benutzer um einen Kompensationsschritt entlasten.

Die sphärisch geformten Nanopartikel haben eine nur unzureichende Haftung auf dem Substrat (siehe Kapitel 6.1). Es kann deshalb unter dem Einfluß der Temperatur vorkommen, daß sich die Nanopartikel aus der Orientierungsrichtung drehen, aus der man sie beobachtet. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, den Kippwinkel nachzuregeln, um so die Verdrehung auszugleichen. Bei dünnen Filmen stellt dies auch keine Schwierigkeit dar, da der dünne Film eine gleichbleibende Orientierung über das gesamte Präparat besitzt. Wenn also in der Justage die euzentrische Höhe eingestellt wurde, kann die Verdrehung nachgeregelt werden, ohne daß sich die Probe aus dem Bildausschnitt dreht. Dies ist bei Nano-Partikeln in der Regel nicht durchführbar, da die euzentrische Höhe nicht auf einen einzelnen Partikel mit wenigen Nanometer Größe eingestellt werden kann. Dreht sich der Partikel aus der Orientierung, so muß in diesem Fall ein neuer Partikel gesucht werden. Die euzentrische Höhe ist die Ebene der Probe, bei der die Drehachse um die x- und y-Richtung mit den entsprechenden Kippachsen des Halters zusammenfällt. Befindet sich ein Beobachtungspunkt in der euzentrischen Höhe und wird um einen Kippwinkel gedreht, so verbleibt er scharf abgebildet (also in Fokusslage und damit in euzentrischer Höhe). Er bewegt sich dann nicht aus dem Bildabschnitt heraus.

## 7.3 Quantitative Auswertung des Kontrastes der Zeitserien

Die digitale Bildverarbeitung ist zu einem wichtigen Mittel für die Analyse und Interpretation von hochaufgelösten TEM-Aufnahmen geworden. Die Bildverarbeitungsmethoden, die nachfolgend vorgestellt werden, erlauben die Extrahierung des Maximalgehaltes der wesentlichen Bildbereiche und ermöglichen, Interpretationsprobleme bei den experimentellen Hochauflösungsbildern zu umgehen. Trotzdem ist die Interpretation der Aufnahmen üblicherweise sehr schwierig, da der Bildkontrast von verschiedenen Parametern, zum Beispiel der Probendicke, der chemischen Zusammensetzung der Probe, Verspannungen in der Probe, Verschmutzung der Oberfläche und den zuvor genannten Mikroskopparametern abhängt.

Die quantitative Analyse der TEM-Bilder wurde in zwei Aufgaben eingeteilt. Die erste Aufgabe beschäftigt sich mit der rein visuellen Darstellung, während die zweite die quantitative Analyse des Bildkontrasts erarbeitet. Aus den vorangegangenen Ausführungen wurde deutlich, daß das Vorhandensein eines Untergitters in einem geordneten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristall im Ortsraum zu einer Modulation der Grundstrukturnetzebenen durch die Abbildung von Überstrukturnetzebenen führt. Die Aufgabe der Visualisierungsroutine ist die automatisierte Erkennung geordneter Regionen in einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel und die farbliche Kodierung dieser Bereiche. Ziel war es, komplette Zeitserien von mehreren tausend Bildern farblich zu kodieren, um sie in einem nachfolgenden Schritt als Videosequenz darstellen zu können. Hiermit kann das dynamische Ordnungsverhalten studiert werden. Es soll erwähnt werden, daß die quantitative Analyse der Bilder nicht von der Farbkodierung abhängt.

Wie anhand der vorherigen Ausführungen deutlich wurde, kann aus den Überstrukturnetzebenen der Ordnungsparameter  $\eta$  extrahiert werden, während in den fundamentalen, ordnungsunabhängigen Netzebenen die Komposition des Systems enthalten ist. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß in der kinematischen Behandlung der Röntgenstreuung die Intensität des (100)- und des (200)-Reflexes direkt den Ordnungsparameter und die Komposition des Systems enthalten ist. Intuitiv sollte sich dieser Sachverhalt auch in der Elektronenstreuung im TEM wiederfinden, obgleich man die Effekte der Mehrfachstreuung auch berücksichtigen muß<sup>1</sup>. Einen direkten quantitativen Zusammenhang, ähnlich dem der Röntgenstreuung, zwischen

---

<sup>1</sup>siehe Ergebnisse der dynamischen Streuung in Kapitel (5.4)

der gestreuten Intensität und der Komposition bzw. der Ordnung zu finden, ist nicht trivial. Man muß berücksichtigen, daß der Bildkontrast auch die Aberrationen des Mikroskops (siehe Kapitel 5.4) enthält, die sich dadurch äußern, daß das Potential der Probe mit der Point-Spread-Funktion des Mikroskopes gefaltet wird. Der Bildkontrast, den man zur quantitativen Analyse des Ordnungsverhaltens der Legierung heranzieht, enthält also, im Gegensatz zur gemessenen Intensität von Röntgen- oder Neutronenstreuexperimenten, zusätzliche Modifikationen, die nicht auf die reine Streuung am Kristall zurückzuführen sind. Aus diesem Grund muß die Justage des ARM 1250 exakt durchgeführt werden. Da die Analyse der Aufnahmen auf einer Mustererkennung der Fouriertransformierten des Bildkontrastes beruhen, muß man auch berücksichtigen, daß die Geometrie des Bildes in der Fourier-Transformierten enthalten ist.

Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden, wie mittels digitaler Bildverarbeitung trotz vorangegangener Überlegungen, *quantitative* Zusammenhänge zwischen der Intensität der Netzebenen (also den Graustufen des Kontrasts) und der Ordnung/Komposition des Systems  $\text{Cu}_3\text{Au}$  erhalten werden konnten. Die dazu entwickelten Programmroutinen wurden basierend auf einer *PV-WAVE*-Plattform von *Visual Numerics* implementiert. Das Software-Paket ist auf Dec-Alpha-Workstations installiert. *PV-WAVE* ist ein professionelles numerisches Software-Toolkit-Paket, bestehend aus einer Kombination von mehreren standardisierten IMSL-Library-Funktionen, zur digitalen Signal- und Bildverarbeitung (einschließlich vordefinierter umfangreicher Transfer- und Filterfunktionen und anderer Operationen). Das Programm unterstützt viele bekannte Arten von Plots, Bild- und Pixelformaten. Es können nicht nur standardisierte Funktionen benutzt werden, sondern auch neue Funktionen und Operationen definiert werden.

### 7.3.1 Visualisierung der Ordnungsstruktur

Nachdem die einzelnen Aufnahmen ('Frames') von dem Videoschnittstellensystem digitalisiert worden sind, liegen die Datei-Namen üblicherweise als vor clip0000.tif, clip0001.tif, usw. vor. Die Dateinamen bestehen aus einer Zeichenfolge (*String*), einer Zahl oder Laufvariablen (*Digit*) und dem Dateiformat. Um die Bilder in die numerische Routine einlesen zu können, muß erst die Kombination aus String und Digit in eine reine Zeichenfolge umgewandelt werden. Dies geschieht mittels einer in *PV-WAVE* definierten Standardprozedur, bei der auch die Bildgröße in Einheiten von Bildpunkten, also 'Pixeln', festgelegt wird. Die Festlegung des ersten Bildes erlaubt es nun, eine Schleife um die eigentliche Berechnung zu legen, um nacheinander alle Bilder durch eine definierte Prozedur 'laufen' zu lassen und das Ergebnis ausgeben zu können.

Bei der farblichen Kodierung der TEM-Bilder geht es in erster Linie darum, die geordneten Bereiche im Nanopartikel durch Einfärbung (rot) deutlich von den ungeordneten Bereichen (Mischung aus blau und grün) zu trennen. Im folgenden soll beschrieben werden, auf welchen Methoden die Einfärbung beruht und welche Details dabei zu beachten sind. Das Prinzip basiert auf einer Fouriertransformation des Bildkontrasts, der automatischen Erkennung der Beugungsreflexe und einer nachfolgenden separaten Rücktransformation der einzelnen Reflexe. Dabei wird der Intensität der Reflexe eine Farbstufe zugeordnet.

Zunächst werden die einzelnen Datenpunkte des Bilds in eine Matrix mit den Dimensionen des Bildes eingelesen. Das erste digitalisierte Original-Bild der Zeitserie ist in Abbildung (7.2) dargestellt.



Abbildung 7.2: Originalbild eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels, aufgenommen am JEM ARM 1250 bei  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  bei einer 16 Mio.-fachen Vergrößerung.

Wie man in der Abbildung (7.2) erkennt, wirkt das Bild eher unscharf und leicht verrauscht. Dies ist insbesondere dann von Nachteil, wenn visuell in Abhängigkeit der Zeit verdeutlicht werden soll, wo geordnete Bereiche vorliegen und welche Dynamik das System in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur entwickelt. Der Rauschuntergrund ergibt sich aus einer Kombination verschiedener Effekte:

- Die Absorption der kinetischen Energie des Elektronenstrahls in der Probe kann zur Erhitzung des Präparats und somit zur Bildung amorpher Bereiche führen, die zum Rauschuntergrund beitragen.

- Es können bestrahlungsinduzierte Kristalldefekte (z. B. Atomverlagerungen) entstehen, die durch das sie umgebende Spannungsfeld Kontrastverschmierungen verursachen. Der Effekt steigt mit erhöhter Untersuchungstemperatur der Probe.
- Da die Probe in Kontakt mit der Atomsphäre kommt, kann sich eine Oxidschicht bilden. Es gibt keine UHV-Transportkammer, mit der man die Probe aus der MBE-Anlage direkt ins Mikroskop einschleusen könnte.
- Die Unschärfe im Wellencharakter der Elektronenwelle trägt auch zum Rauschsignal bei.

Im Nachfolgenden geht es darum, einen Rauschunterdrückungsfilter zu definieren, der den Einfluß der oben genannten Beiträge bis zu einem bestimmten Maß, das frei festgelegt werden kann, minimiert. Der Rauschuntergrund wird quantitativ am deutlichsten durch die Bildung der Fouriertransformierten (FFT) des Bildkontrasts beschrieben. Die FFT des gesamten Bilds hat ein typisches Aussehen, wie in Abbildung (7.3) gezeigt. Das Spektrum des Bilds enthält neben den Beugungsreflexen auch alle 'Raumfrequenzen', die von den oben genannten Rauschbeiträgen herühren. Die unterschiedlichen Beiträge können durch das menschliche Auge in dieser Weise am einfachsten unterschieden und somit auch einfacher selektiert werden. Die Aufgabe, die an die Programmroutine gestellt wird, dreht sich um die automatische Mustererkennung der Bragg-Reflexe, der Rauschbeiträge sowie der Trennung dieser Anteile.

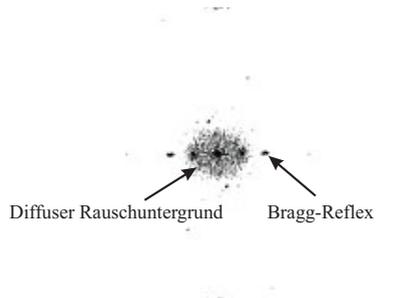


Abbildung 7.3: Fast-Fourier-Transformierte (FFT) der Abbildung (7.2). Man erkennt deutlich die Bragg-Reflexe und den diffusen Rauschuntergrund.

Dazu verwendet man den sog. *Wiener-Filter*. Bei dem Wiener-Filter handelt es sich um einen linearen adaptiven Fourierfilter. Dieser inverse Filter rekonstruiert ein Ausgangsbild mit dem Kriterium, daß der mittlere quadratische Fehler zwischen dem idealen,

rauschfreien Bild und dem rekonstruierten Ausgangsbild minimiert wird. In einem optischen Abbildungssystem unterscheidet man zwischen der Welle  $\psi_0$  bzw. der Information direkt nach Durchgang der Welle durch das Potential der Probe (siehe Ausgangswellenfunktion  $\psi_e$  in Kapitel (5.4)) und der Wellenfunktion nach dem Durchgang durch das optische System  $\psi_i$ . Das optische System kann, wie im Fall des Elektronenmikroskops, Aberrationen und Instabilitäten besitzen, die die Originalinformationen 'verfälschen' und mit einem Untergrundrauschen behaften. Die Funktion, die beide Signale ineinander überführt, ist die sog. *Impulse-Response-Funktion* oder *Point-Spread-Funktion*. Diese Funktion ist nichts anderes als die Faltung der beiden Signale, also des idealen rauschfreien Original-Signals und des durch das Linsensystem 'verrauschte' Bilds. Das Kriterium des Wiener-Filters ist die Minimierung der Halbwertsbreite der Impulse-Response-Funktion (siehe Kapitel 5.4). Voraussetzung ist aber, daß man das ideale rauschfreie Signal kennen muß. Dieses Signal ist offensichtlich nicht zugänglich, und man nimmt deshalb eine Modellfunktion zur Hilfe. Kennt man die Modellfunktion, so kann man durch Entfaltung des gesamten Bildes mit der Modellfunktion ein rauschreduziertes Bild erhalten. Es konnte in [82] gezeigt werden, daß unter Annahme einer gaußförmigen Modellverteilung des Rauschens das Bild durch Entfaltung deutlich klarer wurde. Eine Modellfunktion kann man aber nicht uneingeschränkt verwenden. Im Fall der Bildentstehung im Elektronenmikroskop (siehe Kapitel 5.4) kann man keine gaußverteilte Impulse-Response-Funktion annehmen. Somit kann das Bild, das im Elektronenmikroskop entstanden ist, nicht durch Entfaltung mit der Impulse-Response-Funktion rauschreduzieren. Vielmehr nutzt man bei der Definition des Wiener-Filters die Tatsache aus, daß der Untergrund (siehe Abbildung (7.3)) rotationssymmetrisch um den Primärstrahl ist. Die Erkennung und Trennung des Signals vom Rauschen kann man sich wie folgt vorstellen: man definiert einen Kreis rund um den Primärstrahl, und dann betrachtet man ein Sektorelement aus dem Kreis. Der Radius des Kreises muß mindestens so groß sein wie der Abstand zwischen Primärstrahl und Bragg-Reflex. Anschließend berechnet man aus dem darin befindlichen 'Fourier-Signal' den Mittelwert. Dann dreht man das Spektrum um wenige Grad und berechnet wieder den Mittelwert des Signals. Dreht man durch die Rotation des Spektrums einen Beugungsreflex in diesen Sektorbereich, dann wird sich der Mittelwert deutlich von den zuvor berechneten Mittelwerten unterscheiden. Auf diese Weise können Signal und Rauschen unterschieden werden. Um den Untergrund wurde zusätzlich ein Konfidenzintervall mit Breite der dreifachen Standardabweichung definiert. Schematisch erhält man dann folgenden Ausdruck für den Wiener-Filter

$$G = \frac{H^*}{H^2 + \frac{P_n}{P_s}}. \quad (7.1)$$

Hier sind  $H$  bzw.  $H^*$  die Fouriertransformierte der Point-Spread-Funktion bzw. die konjugiert Komplexe der Point-Spread-Funktion.  $P_n$  ist die FFT der Autokorrelationsfunktion des Rauschens (ist das Rauschen korreliert, dann würde dies direkt in der Autokorrelation des Frequenzspektrums sichtbar sein, und eine mögliche Verwechslung mit dem Signal ist deshalb auszuschließen) und  $P_s$  entsprechend die des Signals. Der Quotient aus  $P_n$  und  $P_s$  ist das reziproke Signal-Rauschverhältnis.

Vor der Anwendung des Filters ist zu beachten, daß der Hauptstrahl des Spektrums zuerst in die Bildmitte verschoben werden muß, da der Ursprung der FFT automatisch in den linken unteren Bildausschnitt gelegt wird. Das Spektrum muß also um die halbe Bildgröße in x- und y-Richtung verschoben werden, um nachfolgend die Beugungsreflexe auch auswählen zu können. In Abbildung (7.3) wurde der diffuse ringförmige Rauschuntergrund gemäß der Wiener-Filterung abgezogen. Es ergibt sich das rauschunterdrückte Bild (7.4). In Abbildung (7.4) wird die durch Filterung wesentlich bessere Bildqualität deutlich.

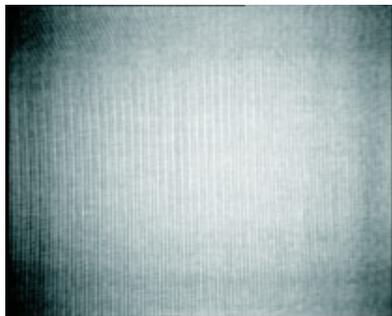


Abbildung 7.4: Mittels Wiener-Filterung rauschunterdrücktes Bild der Abbildung (7.2).

Im folgenden wird beschrieben, welche Methode zur Farbkodierung der geordneten und ungeordneten Bereiche zur Anwendung kam. Diese Methode ist prinzipiell schon von [83] und [84] beschrieben und in [85] weiterentwickelt worden.

Die Idee der Farbkodierung ist dabei, daß die Bildintensität fouriertransformiert wird und dann ein Überstruktureffekt ausgewählt und wieder zurücktransformiert wird.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß selbst eine leichte Drehung des Bilds (das Spektrum dreht sich auch mit), z. B. aufgrund von Temperaturdrift, keinen

Einfluß auf das Finden des Überstrukturefflexes hat. Bestimmt man nämlich im ersten Bild der Serie den Überstrukturefflex, so ist der Abstand zwischen Primärstrahl und Überstrukturefflex eindeutig definiert. Legt man dann einen Kreisausschnitt mit einem Vertrauensintervall in das Spektrum, so wird jeder Reflex einer bestimmten Intensität gefunden, der in diesem Ausschnitt liegt. Schematisch ist der Mustererkennungsprozeß in Abbildung (7.5) gezeigt.

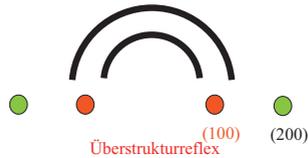


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung des automatischen Selektionsverfahrens für den Überstrukturefflex (siehe Text).

Da in dem Array, das anfangs definiert wurde, die Amplitude und die Phase vorliegen, können beide jetzt voneinander getrennt werden. Der Amplitude ordnet man in Abhängigkeit eines zu wählenden Schwellenwerts die Farbe rot zu. Die Bereiche, die keine Ordnung zeigen, werden mit einer Mischung aus blau und grün eingefärbt. Eine anschließende Überlagerung des 'Wiener-' gefilterten Bildes mit dem farbkodierten Bild zeigt Abbildung (7.6).

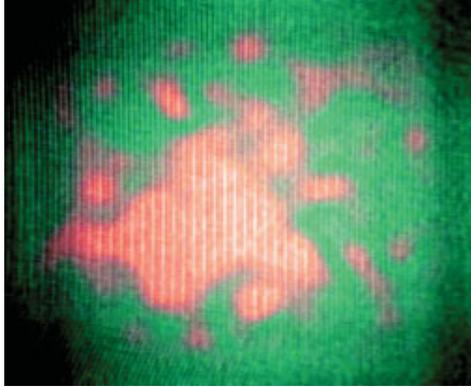


Abbildung 7.6: Farbkodiertes Bild des Originalbildes aus Abbildung (7.2). Man erkennt die rot kodierten Bereiche, die die geordneten Region der Probe markiert.

In den ersten Iterationen des Programms wurde klar, daß die Geometrie des Bildausschnitts das Ergebnis der farblichen Kodierung so beeinflusste, daß die geordneten Bereiche zum Teil unzuverlässig rot eingefärbt wurden. Ist der gewählte Bildausschnitt z. B. ein Quadrat, so ist zu beachten, daß man eine zweidimensionale kastenförmige Funktion, die den eigentlichen Bildkontrast enthält, mitfouriertransformiert. Die Unsicherheit der Einfärbung hat sich allerdings nur in den Randbereichen des Bildes dadurch geäußert, daß teilweise Gebiete rot eingefärbt wurden, die offensichtlich gar keine Überstruktur aufwiesen. Diese Unsicherheit konnte dadurch beseitigt werden, daß das Bild mit einem sogenannten *Hanning-Filter* multipliziert wurde. Die Ursache der leichten Fehleinfärbung beim Kodieren kann eindeutig auf den Einfluß der begrenzten Geometrie zurückgeführt werden. Je kleiner die Bildgröße wird, umso größer wird der Einfluß. Diese Beeinflussung nennt man in der Elektronenmikroskopie *Streaking* (Streifen). Die Fouriertransformierte ist dann analog zu einer Fraunhofer Spaltfunktion. Da die Netzebenen, wie in Abbildung (7.4) sichtbar, parallel entlang einer Kante des Bildes liegen, wird das Streaking durch die Beugungsreflexe der Fouriertransformierten der Netzebenen gehen. Das oben beschriebene Auswahlverfahren selektiert bei der Rücktransformation nun nicht nur einen einzelnen Bildpunkt des Diffraktogramms, sondern einen Kreis rund um den Reflex. Es ist unvermeidbar, daß auch bei Verkleinerung des Radius, immer ein bestimmter Anteil des Streaking in dem Kreisbereich liegt. Die Zuverlässigkeit des Programms kann auf zwei Wegen verbessert werden. Einmal

kann der Reflex im Fourierraum mit einer dreidimensionalen Gaußfunktion multipliziert werden, die den Beitrag des Streakings zumindest am Rand des Auswahlkreises minimiert. Zusätzlich kann in Ortsraum die Zuverlässigkeit bei der Findung geordneter Bereiche in der Probe dadurch verbessert werden, daß man das farblich kodierte Bild mit einer Funktion multipliziert, die ab einem selbst zu bestimmenden Abstand vom Rand der Probe Null ist, und ansonsten eins. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen kann man durch eine sinusartige Funktion etwas abschwächen. Auf diese Weise wurde, wie in Abbildung (7.6) gezeigt, der Hanning-Filter definiert. Da der Rand eines jeden kodierten Bilds mit der Bildintensität 0 multipliziert wurde, erscheint er deswegen etwas dunkler. Der Abstand wurde in dem nachfolgend beschriebenen Fall auf  $1/8$  der Bildgröße reduziert. Dies entspricht 90 Bildpunkten (Pixeln) und damit 6 Einheitszellen eines geordneten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Partikels. Alle einzelnen Bilder einer Zeit- und Temperaturserie können auf diese Weise farblich kodiert und anschließend wieder mit dem Videoschnittstellensystem als Videosequenz zusammengesetzt werden. Zusammen mit der Wiener-Filterung und dem Hanning-Filter wird der eigentliche Informationsgehalt der Bilder durch die oben beschriebene Prozedur klar zugänglich.

### 7.3.2 Quantitative Analyse zur Bestimmung der lokalen Ordnung/Komposition

In TEM-Aufnahmen sind geordnete Bereiche von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  dadurch sichtbar, daß eine Verdoppelung des Netzebenenabstands entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung zu beobachten ist, die aufgrund des unterschiedlichen Kontrasts von reinen Cu-Ebenen und gemischten Cu/Au-Ebenen (siehe Kapitel (2.1)) herrühren. Ungeordnete Bereiche besitzen nur den halben Netzebenen-Abstand, da nur gemischte Cu/Au-Ebenen entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung aufeinanderfolgen. Wenn man nun alle farblich kodierten Bilder nacheinander zu einer Videosequenz zusammensetzt, erkennt man das zeitaufgelöste Ordnungsverhalten von  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln am Phasenübergang. Die geordneten Bereiche, die mit rot eingearbt wurden, verändern bei konstanter Temperatur auf einer Sekundenskala ihre Form. Dabei verschwinden geordnete Bereiche teilweise komplett (an diesen Stellen nimmt der Kristall seine ungeordnete fcc-Struktur an) und formen sich an anderer Stelle wieder. Das Auftauchen und Verschwinden lokal geordneter Bereiche stellt die Beobachtung von Ordnungsfuktuation dar, weil es lokal zu Schwankungen des Ordnungsparameters  $\eta$  kommt. Diese Ordnungsfuktuationen sind in zunächst unbekannter Weise an lokale Konzentrationsschwankungen, also an lokale Verschiebungen der Stöchiometrie des System, gekoppelt. Da sich, wie in Kapitel

(4.1) erläutert, die Konzentration und die Ordnung in den (100)- bzw. (200)-Reflexen und damit auch in der Intensität der entsprechenden Netzebenen widerspiegelt, soll nachfolgend ein Verfahren dargestellt werden, mit dessen Hilfe beide Fluktuationsarten separat quantitativ untersucht werden können.

Ausgangspunkt der quantitativen Analyse sind die Originalbilder, welche jeweils bei konstanter Temperatur zeitaufgelöst aufgenommen worden sind. Alle Bilder sind vollkommen unabhängig von der Farbkodierungsroutine und der damit erhaltenen Ergebnisse. In der nachfolgenden Beschreibung werden also nicht die Fluktuationen der roten Farbe in dem Bild des Partikels untersucht, sondern die Ordnungs-/Konzentrationsschwankungen, die aus den Originalbildern extrahiert wurden. Die Serien werden zunächst mittels des Wiener-Filters rauschunterdrückt. Anschließend wird eine kleinste geometrische Einheit definiert, aus der die Information der lokalen Fluktuationen stammen. Es ist sinnvoll, die kleinste Einheit über eine Einheitszelle zu definieren. In dem vorliegenden Fall beinhaltet eine Einheitszelle genau 15 Datenpunkte bzw. Pixel. Ein Quadrat, bestehend aus  $6 \times 6$  Einheitszellen, formt die nächstgrößere Einheit. Nachfolgend werden die Intensitäten des Kontrastes der (100)- und (200)-Netzebenen in den Quadraten (aufgeteilt in Einheitszellen), die durch das zuvor beschriebene Verfahren aus den Aufnahmen extrahiert wurden zeitaufgelöst bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Hier stellt die 'Intensität' pro Zeiteinheit (0,04 s) das Mittel über die sechs Einheitszellen des Quadrates dar. Dies erlaubt also eine lokale Analyse der Intensität, aus der die Fluktuationen der Ordnung und der Konzentration extrahiert werden. Sinnvollerweise legt man die Seitenlänge des Quadrats parallel zu den Netzebenen. Aus technischen Gründen ist es einfacher, das eigentliche Bild so zu rotieren, daß die Netzebenen parallel zu den Seiten des Quadrats liegen. Der erste Teil der Routine besteht aus diesem Grund darin, das Bild neu auszurichten. Die Bestimmung der Winkellage benutzt einen Teil der Routine, die im Visualisierungsprozess bei der Auswahl des Braggreflexes bereits zur Anwendung kam. Man benutzt genau diesen Teil, um die exakte Lage des Überstrukturefflexes festzulegen. Der Abstand zwischen Primärstrahl und Nullstrahl kann über den Satz des Pythagoras aus den jeweiligen  $x$ - und  $y$ -Richtungen bestimmt werden. Da alle Längen in dem rechtwinkligen Dreieck bekannt sind, kann der Winkel  $\theta$ , um den der Braggreflex gegenüber der Horizontalen verkippt ist, exakt bestimmt werden. Anschließend kann das komplette Bild um diesen Winkel zurückgekippt werden. Jetzt liegen alle Netzebenen parallel zur Kantenlänge des Bilds. Dies ist in Abbildung (7.7) gezeigt.

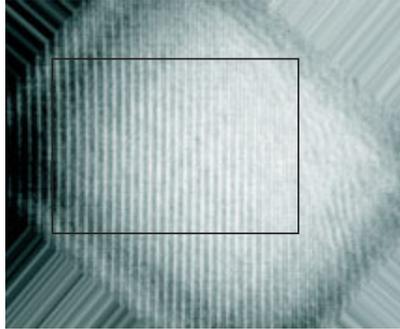


Abbildung 7.7: Ausgerichtetes Bild aus Abbildung (7.2). Zu erkennen ist, daß die Ecken des Bildes durch die Drehung abgeschnitten wurden. Das eingezeichnete Quadrat soll im nächsten Programmschritt als neues Bild definiert werden.

Da nur der Inhalt des Bilds gedreht wird, nicht aber der Rahmen des Bildes, werden die Ecken des Bilds abgeschnitten. Da diese Bereiche sich störend auf die nachfolgende Bildverarbeitung auswirken, muß eine neue Bildgröße definiert werden. Dies ist in Abbildung (7.8) gezeigt. Dieser Prozeß, sowie auch alle vorhergehenden Verarbeitungsschritte, müssen für jedes einzelne Bild der Zeitsequenz durchgeführt werden. Ein Bild mit der Größe  $520 \times 756$  Pixel<sup>2</sup> benötigt etwa 810 kB Speicherplatz. Somit ergeben sich für 1500 Bilder pro Minute etwa 1,15 GB, die auf den Dec Alpha Workstations verarbeitet werden müssen.

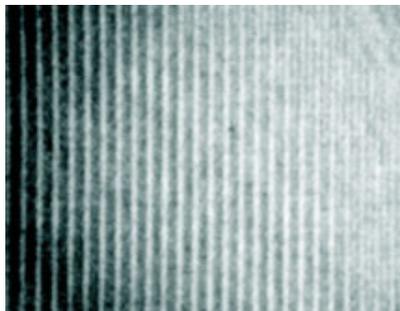


Abbildung 7.8: Entsprechend der Größe des Quadrats aus Abbildung (7.7) definierte neue Bildgröße.

Um die Intensität der separierten Netzebenen einer Einheitszelle verlässlich über die Zeit verfolgen zu können, ist es notwendig kleinste Verschiebungen des Bildes zu vermeiden. Die mit der Driftkompensation erreichten Fixierungen reichen nicht aus, das Bild auf 1/10 nm genau zu fixieren. Deswegen muß eventuelles Driften nachträglich digital nachgeregelt werden. In dem hier vorliegenden Fall rechnet man die Kreuzkorrelation zwischen dem ersten und dem zweiten Bild aus. Die Kreuzkorrelation zweier Funktionen zeigt den relativen Grad an, um den die beiden Funktionen verschoben sind. Wird eine Verrückung detektiert, so wird das nachfolgende Bild um die negative x- bzw. y-Richtung automatisch zurückschoben. Dieses Bild stellt dann die Grundlage für den Vergleich mit dem nachfolgenden Bild dar, usw. Die Bilderserie befindet sich nun in dem Zustand, in dem sie ausgewertet werden kann. Ziel ist die Analyse von *lokalen* Kontrastvariationen der (100)- bzw. (200)-Netzebenen, gemittelt über 6x6 Einheitszellen zeitaufgelöst, zu verfolgen. Man definiert in Abhängigkeit der Bildgröße willkürlich 6 bzw. 9 Quadrate, die so auf das Bild gesetzt werden, daß die Kantenlänge entlang der Netzebenen verläuft. Nachfolgende Abbildung (7.9) zeigt die Auswahl der Quadrate, aus denen im nächsten Schritt die Intensitätsunterschiede in den Netzebenen ermittelt werden. Exemplarisch wird nur die Intensität eines Quadrats mit 6x6 Einheitszellen gezeigt.

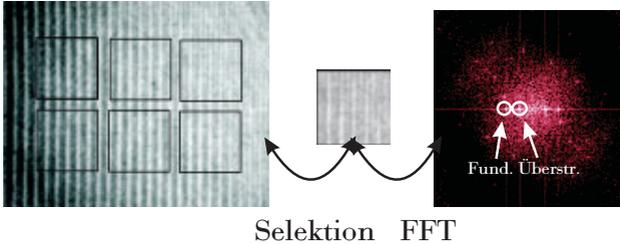


Abbildung 7.9: Darstellung des Selektionsverfahrens zur Auswertung der Kontrastvariationen in den Netzebenen und anschließende FFT des Kontrasts. Das Bild der FFT (rechts) ist aus Darstellungsgründen vergrößert worden.

Das Auswerten der Intensität der Überstruktur- und Fundamentalreflexe pro Einheitszelle und Quadrat führt zur einer zeitaufgelösten Untersuchung der Dynamik von Konzentration und Ordnung in dem betrachteten Bereich. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im nächsten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

# 8 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits im Kapitel (4.1) beschrieben, erlauben die thermischen Fluktuationen, also die zeitlichen und räumlichen Abweichungen einer thermodynamischen Größe von ihrem Mittelwert, einen bedeutenden Einblick in das Verständnis der atomistischen Natur von Phasenumwandlungen. Mit dem HRTEM ARM 1250 sind zum ersten Mal zeitaufgelöste und räumlich höchstaufgelöste Aufnahmen an einem nanokristallinen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System am Phasenumwandlungspunkt durchgeführt worden, die den Beweis dafür erbracht haben, daß dort zwei unterschiedliche Arten von Fluktuationen eine wesentlichen eine Rolle spielen: Konzentrations- und Ordnungsfluktuationen.

Erste zeitaufgelöste quantitative Untersuchungen haben gezeigt, daß Konzentrations- und Ordnungsfluktuationen kurz unterhalb der Phasenübergangstemperatur bei  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  ein sehr interessantes dynamisches Verhalten zeigen, das in dieser Form bisher noch nicht hochauflösend beobachtet wurde. Dies wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

## 8.1 Zeitaufgelöste HRTEM-Untersuchungen von Konzentrations- und Ordnungsfluktuationen

### 8.1.1 Kalibrierung der Temperaturmessung

Die Temperatur der TEM-Probe wird üblicherweise mittels eines Wolfram-Rhodium-Thermoelements an dem sogenannten Probenöpfchen des TEM-Halters gemessen. Das Probenöpfchen ist eine ringförmige Auflage, auf der die Probe durch einen Beryllium-Ring fixiert wird. In dem Probenöpfchen befinden sich auch die Heizstation und das Thermoelement. Die Geometrie dieser Anordnung bedingt, daß sich ein Temperaturgradient über den Durchmesser von 3 mm der Probe einstellt, so daß die angezeigte Temperatur der Steuerungseinheit für das Thermoelement nur bedingt der tatsächlichen Temperatur in der Mitte der Probe entspricht. Üblicherweise werden im mittleren Bereich der Probe die TEM-Aufnahmen gemacht. Aus diesem Grund wurde die Temperatur der TEM-Probe mittels eines Pyrometers in einer speziell dafür konstruierten UHV-Kammer kalibriert.

Die Temperatur in der Mitte der Probe wurde mittels eines Quotientenpyrometers bestimmt. Ein spezielles Quarzsichtfenster in der UHV-Kammer ermöglicht die Erfassung der Temperatur. Die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von 1/10 K und einer Ortsauflösung von 0,75 mm über den Durchmesser der Probe gemessen, wie in folgender Abbildung (8.1) gezeigt wird:

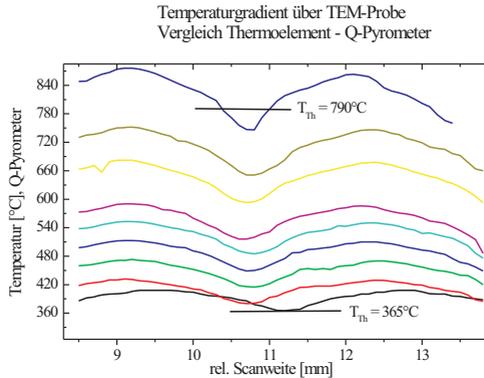


Abbildung 8.1: Temperaturgradient in Abhängigkeit des Querschnitts einer TEM-Probe. Die Temperaturen sind mit einem Quotientenpyrometers (Q-Pyrometer) mit 0,75 mm Ortsauflösung gemessen worden. Im Vergleich dazu sind die Temperaturen, die mit einem Thermoelement (W-Rh 26-6) bestimmt wurden, eingezeichnet. Die mit dem Thermoelement gemessenen Temperaturen sind  $T_{Th} = 365^{\circ}\text{C}$ ,  $397^{\circ}\text{C}$ ,  $435^{\circ}\text{C}$ ,  $518^{\circ}\text{C}$ ,  $544^{\circ}\text{C}$ ,  $626^{\circ}\text{C}$ ,  $688^{\circ}\text{C}$ ,  $730^{\circ}\text{C}$  und  $T_{Th} = 790^{\circ}\text{C}$ .

Quotientenpyrometer messen den Strahlungsfluß, der von dem Meßobjekt ausgeht, bei zwei verschiedenen, jedoch nahe beieinander liegenden Wellenlängen. Aus dem Quotienten beider Signale wird die Temperatur errechnet. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sich der Emissionsgrad bei der Berechnung der Temperatur aus dem Quotienten beider Signale herauskürzt, d.h. der Anwender muß keinen Emissionsgrad einstellen. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn der Emissionsgrad des Meßobjektes nicht exakt bekannt ist oder wenn das Meßobjekt den Meßfleck nicht vollständig ausfüllt. In dem hier vorliegenden Fall ist der Emissionsgrad nicht bekannt. Er setzt sich zusammen aus dem Emissionsgrad der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Partikel, des C-Substrats und des volumenmässig dominanten Cu-Netzes. Die Temperatur wurde mit einem neu entwickelten Quotienten-

pyrometer der Firma *Impac* gemessen. Es erlaubt, zuverlässig Temperaturen von 300°C bis 1300°C mit einer Ortsauflösung von 0,75 mm und einer Temporauflösung von 1/10 K zu messen.

Es wurden nur die Temperaturen, die in der Bildunterschrift in der Abbildung (8.1) angegeben sind, bestimmt, um Meßunsicherheiten am oberen und am unteren Rand des Meßbereiches des Q-Pyrometers auszuschließen. Anhand des Graphen in Abbildung (8.1) erkennt man, daß für den Temperaturbereich unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  bei ungefähr 390 ° eine ausreichende Zuverlässigkeit bei der Temperaturangabe über das Thermoelement besteht. Weit oberhalb wird das Temperaturprofil, das durch den kreisrunden Heizer vorgegeben wird, ausgeprägt, wie in Abbildung (8.1) gezeigt ist. Allerdings gelingt es mit dieser Methode nicht, die absolute Phasenumwandlungstemperatur eines Nanopartikels zu bestimmen. Die Phasenumwandlungstemperatur  $T_0$  wurde durch Verschwinden des Überstrukturefflexes im Spektrum kalibriert. Wie aus Abbildung (8.1) zu entnehmen ist, 'spürt' die mit dem Elektronenstrahl (Durchmesser ungefähr 1  $\mu\text{m}$ ) beleuchtete Stelle auf der Probe keinen Temperaturgradienten. In den nachfolgenden zeit aufgelösten Untersuchungen kann man also davon ausgehen, daß die TEM-Bilder aus einen Temperaturgleichgewicht stammen.

### 8.1.2 Ordnungs-/Unordnungsumwandlung an epitaktisch gewachsenen $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{SrTiO}_3$ -Querschnittsproben

An dem epitaktischen System  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(100)/ $\text{SrTiO}_3$ -(100) wurden erste temperatur- und zeitabhängige Untersuchungen der Ordnungs-/Unordnungsumwandlung durchgeführt. Dazu wurden zunächst relativ dicke geschlossene  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Filme (300 Å bis 550 Å) gewachsen, die bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T = 25^\circ\text{C}$  bis  $T = 390^\circ\text{C}$ ) mit den fotografischen Platten aufgenommen worden. Diese Aufnahmen wurden digitalisiert und die Temperaturabhängigkeit des Überstrukturefflexes in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzschicht  $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{SrTiO}_3$  in einer qualitativen Art bestimmt. Dazu wurden vier quadratische Bereiche, wie in Abbildung (8.2) gezeigt, ausgewählt und der Inhalt der Quadrate fouriert transformiert. Bei  $T = 25^\circ\text{C}$  erkennt man, daß in dem exemplarisch ausgewählten Quadrat 2 die Überstrukturefflexe scharf ausgeprägt sind, während bei  $T = 377^\circ\text{C}$  die scharfen Überstrukturefflexe zu schwachen breiten Reflexen ausgeschmiert sind. Dies bedeutet, daß die Ordnung von der Oberfläche des Films in Richtung der Grenzfläche zum Substrat hin abnimmt. Die Unordnung propagiert also von außen nach innen in das System hinein. Dieses Phänomen der Ausbildung einer

ungeordneten 'Wetting Layer' unterhalb  $T_0$  wurde mittels Röntgenstreuexperimenten bereits am System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  vermessen [86]. Dieses Ergebnis wurde bei allen HRTEM-Untersuchungen an den epitaktischen Schichtsystemen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111)/Nb-(110)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(11 $\bar{2}$ 0) und  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(100)/ $\text{SrTiO}_3$ -(100), ebenso wie an den sphärisch geformten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln gefunden.

Aus den bisherigen Untersuchungen wurde deutlich, daß das System bei Temperaturen kurz unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur ( $T \approx T_0 - 20 \text{ K}$  bis  $T_0 - 10 \text{ K}$ ) eine ungeordnete Benetzungsschicht ausbildet, die das noch geordnete Voluminnere des Films von der Oberfläche her umgibt. Betrachtet man die 'Grenzschicht' zwischen dem noch geordneten 'Kern' und dem benetzenden ungeordneten Film genauer, so stellt man fest, daß es keine scharfe (gerade) Grenzlinie zwischen der geordneten und ungeordneten Phase gibt. Vielmehr ist die 'Grenzlinie' eine sehr unregelmäßig geformte verschmierte Schicht. Dieses Ergebnis wurde in [6] mittels Röntgenstreuexperimenten an einem dünnen epitaktischen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Filmsystem bereits gefunden. Die sich verändernde Form dieser Grenzschicht auf atomarer Skala bleibt den Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten aufgrund der zeitlichen und räumlichen Mittelung unzugänglich. Mittels der farblichen Kodierung der TEM-Aufnahmen und der quantitativen Analyse der Zeitserien der HRTEM-Bilder gelingt es nicht nur, die zeitliche strukturelle Veränderung dieser Grenzschicht in dünnen Filmen zu studieren, sondern auch in Nanopartikel, wo die Schwankungen dieser Grenzfläche die Dimension des Partikels erreichen können. Man erwartet, daß ungeordnete und geordnete Regionen ineinander übergreifen und so ein sehr interessantes dynamisches Verhalten entwickeln.

Um dieses interessante Verhalten zu analysieren, sollen deswegen an dieser Stelle keine weiteren Ergebnisse an dünnen Filmen gezeigt werden. Da man bei der Untersuchung der Nanopartikel die schädigenden Einflüsse der Probenpräparation (siehe Kapitel (6.2)) umgeht, werden im Folgenden nur noch Ergebnisse zu den Nanopartikeln vorgestellt.

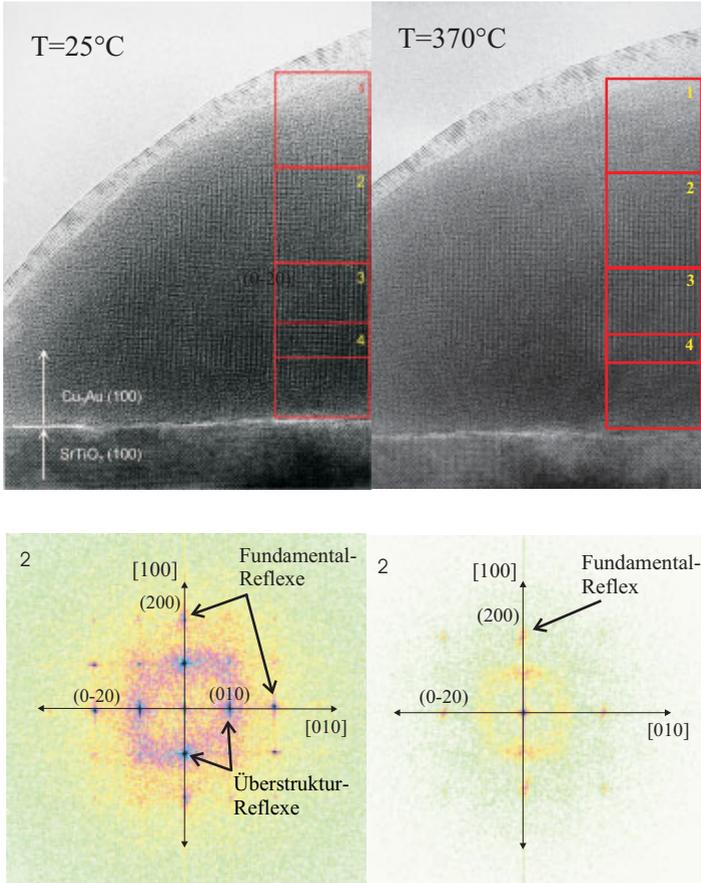


Abbildung 8.2: TEM-Querschnittsaufnahme des epitaktischen  $\text{Cu}_3\text{Au}-(100)/\text{SrTiO}_3-(100)$ -Systems bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und bei  $T = 377^\circ\text{C}$  von derselben Probenstelle. In der unteren Bildhälfte ist jeweils die Fouriertransformierte des Kontrasts gebildet worden. Man erkennt, daß die Unordnung von der Oberfläche in das Volumeninnere hineinläuft.

### 8.1.3 Farbkodierung der TEM-Bilder zur Klärung des Verlaufs der Grenzregion zwischen geordneter und ungeordneter Region

Die bereits in Kapitel (6.2) diskutierte Aufsichtsmethode für  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel auf einem amorphen Kohlenstofffilm ermöglicht ein präparationsfreies Herstellen und somit eine bessere Ausgangsbasis für quantitative Untersuchungen. In einer der ersten Versionen des Farbkodierungsprogramms wurde nicht nur der Überstrukturreflex verwendet, um die unterschiedlichen Bereiche zu markieren, sondern auch der fundamentale Reflex. Der fundamentale Reflex wurde dazu verwendet, die ungeordneten Bereiche des Nanopartikels mit grün zu markieren, während in der zuvor beschriebenen Programmversion der Einfachheit halber nur die geordneten Bereiche mittels des Überstrukturreflexes mit rot markiert wurden. Die Routine, die zur Selektion des entsprechenden fundamentalen Reflexes und dessen Zuordnung zur Farbe Grün führt, unterscheidet sich bis auf die Farbzurordnung nicht von der Routine, die in dem Kapitel (7.3.1) beschrieben wurde. Sie braucht deshalb an dieser Stelle nicht weiter erläutert zu werden. Die nachfolgende Abbildung (8.3) zeigt das Ergebnis der Farbkodierung.

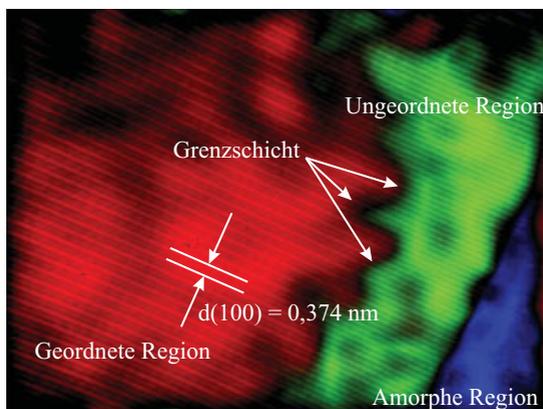


Abbildung 8.3: Farbllich kodierte TEM-Aufnahme eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei einer Temperatur  $T \approx 370^\circ \text{ C}$  zur Aufklärung der Struktur der Grenzschicht zwischen geordneter und ungeordneter Region.

Die Aufnahme ist bei einer Temperatur von  $T \approx 370^\circ \text{ C}$  gemacht worden. Man sieht

ganz deutlich, daß die ungeordnete Phase (grün) von außen in die geordnete Struktur wächst. Ebenso wird deutlich, daß die Grenzschicht zwischen beiden Phasen meanderförmig durch das Material läuft. Die blaue Farbe wird dem nichtkristallinen Bereich der Probe zugeordnet. Dies geschieht dadurch, daß alles, was nicht mit grüner oder roter Farbe, also was nicht kristallin ist, markiert wird, die Farbe blau erhält. Die Farbkodierung wurde von einer kompletten Serie über mehrere Sekunden aufgenommen. Es wird dabei deutlich mit welcher Dynamik geordnete Bereiche ihre Form und Größe verändern. Der Ordnungsparameter einzelner Bereiche der Probe fluktuiert lokal bei konstant gehaltener Temperatur. An dieser Stelle kann aus Darstellungsgründen nicht die komplette Serie gezeigt werden. Exemplarisch werden in Abbildung (8.4) die Farbmarkierungen der TEM-Bilder bei drei Temperaturen gezeigt, nämlich bei  $T = T_0 - 9 \text{ K}$ ,  $T \approx T_0$  und  $T = T_0 + 5 \text{ K}$ .

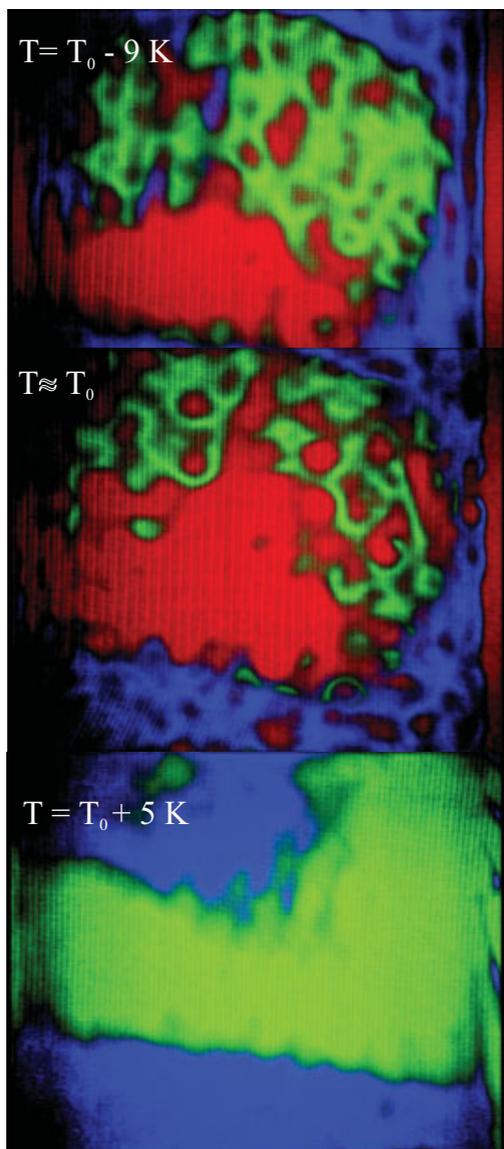


Abbildung 8.4: Farblich kodierte TEM-Bilder eines 150 nm großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei 3 verschiedenen Temperaturen:  $T = T_0 - 9 \text{ K}$ ,  $T \approx T_0$  und  $T = T_0 + 5 \text{ K}$ . Man kann die räumliche Verteilung der Ordnung (rot) in dem Partikel erkennen. Bei  $T = T_0 + 5 \text{ K}$  ist der Partikel komplett ungeordnet.

Man kann den zeitlichen Verlauf der Ordnung des Partikels durch die sich erheblich verändernden Bereiche, die geordnet (rot) bzw. ungeordnet (blau/grün) sind, erkennen. Bei  $T = T_0 + 5 \text{ K}$  ist der Partikel komplett ungeordnet und erscheint grün. Man erkennt, daß sich der Partikel im untersten Bild leicht verschoben hat. In diesem Entwicklungsstadium der Programm-Routine waren der Hanning-Filter und die elektronische Bildverschiebung mittels der Kreuzkorrelationsfunktion noch nicht implementiert. Es ist hier deutlich zu erkennen, daß der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Partikel durch Erhöhung der Temperatur in den ungeordneten Zustand übergeführt werden kann. Leider ist es aufgrund der schriftlichen Ausführung der Arbeit schwierig, die Dynamik, die das System besitzt, visuell zu vermitteln. Allerdings lassen die Bilder klar erkennen, daß die geordneten Bereiche ihre Größe, ihre Position im Partikel und ihre Form mit der Zeit drastisch verändern.

#### 8.1.4 Zeit- und ortsaufgelöste Ergebnisse der Hetero-Phasen-Fluktuationen bei $T = T_0 - 9 \text{ K}$

Der vorherige Abschnitt verfolgte das Ziel, die Fluktuation der Ordnung ortsaufgelöst durch die Farbmarkierung der geordneten und ungeordneten Bereiche rein visuell zu präsentieren. Die Natur der Fluktuationen bleibt aber in dieser Betrachtungsweise noch verborgen. Es soll in dem folgenden Abschnitt gezeigt werden, daß diese Fluktuationen quantitativ erfaßt werden können. Es wird gezeigt werden, daß nicht nur Ordnungsfuktuationen quantitativ ausgerechnet werden können, sondern auch (innerhalb der betrachteten Bereiche) Konzentrationsfluktuationen. Es wird sich herausstellen, daß beide Arten nicht unabhängig voneinander auftreten. Aus der Literatur ([3], [4] und [1]) ist bisher nur bekannt, daß unterschiedliche Fluktuationsarten existieren, insbesondere die Ordnungs- und die Konzentrationsfluktuationen. Deren Kopplungsmechanismus blieb bisher jedoch verborgen. Krivoglaz und Khachatryan finden, daß die Amplitude der (100)- und (200)-Fourierkomponenten direkt proportional zum Ordnungsparameter bzw. zur Konzentration sind. Experimentell wurden diese Fluktuationsarten mittels Röntgen- und/oder Neutronenstreuung ermittelt und theoretisch weiter unterstützt ([12], [7], [9], [10], [87], [7], [11], [24], [25], [8] und [?]). Eine Kopplung zwischen den Fluktuationstypen ist aber bisher nicht gefunden worden. Diese Aussage soll im weiteren Verlauf näher diskutiert werden.

Aus den farbkodierten Bildern kann nur die Information über die zeitliche Veränderung der Form, Position und Größe der ungeordneten bzw. geordneten Bereiche gewonnen

werden. Die Fluktuation der Konzentration innerhalb eines ungeordneten/geordneten Bereiches kann allerdings nicht direkt extrahiert werden, da die Kontrastunterschiede der (200)-Netzebenen mit dem bloßen Auge schwer und unzureichend zu erkennen sind. Im Nachfolgenden soll nur auf zwei Arten von Fluktuationen eingegangen werden: Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen. An dieser Stelle soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Analyse der TEM-Bilder bezüglich der Kontraste ausschließlich aus den Originalbildern errechnet worden ist. Die so gewonnen Ergebnisse sind deshalb vollkommen unabhängig von der Farbkodierung der Bilder, die auch für diese Serie von Aufnahmen separat errechnet worden ist. In Kapitel (7.3.1) sind die programmrelevanten Schritte zur Analyse der TEM-Aufnahmen detailliert vorgestellt worden und sollen an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Es soll außerdem darauf hingewiesen werden, daß an verschiedenen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikeln temperaturabhängige TEM-Untersuchungen der Konfigurationsfluktuationen durchgeführt worden sind, wobei an dieser Stelle nur auf das Ergebnis eines Nanopartikels eingegangen werden soll, da die Ergebnisse an weiteren Partikeln keine zusätzlichen Informationen ergeben haben, außer daß die Beobachtungen reproduzierbar sind.

Die Temperatur  $T$  wurde schrittweise von Raumtemperatur innerhalb 2,5 Stunden auf  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  eingestellt. Das Feintuning der Mikroskopieparameter wurde nach Erreichen der Versuchstemperatur begonnen (Driftkompensation, Feinjustierung des Objektivfokus und Korrektur des Astigmatismus). Dies gibt dem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Partikel genügend Zeit, eine thermodynamische Gleichgewichtslage einzunehmen. Mit einem *Beta Cam* Videorekorder wurde ein bezüglich der Fluktuationen interessanter Partikel aufgezeichnet. Die Videosequenz wurde digitalisiert und anschließend mittels den bereits beschriebenen Programm-Routinen farblich kodiert, um einen rein visuellen Eindruck der Fluktuationen zu vermitteln. Es wurden dann jeweils 9 Quadrate mit einer Größe von exakt  $6 \times 6$  Einheitszellen auf die Aufnahmen gelegt, um die lokalen Bereiche zu selektieren, aus denen die Informationen der Fluktuationen gewonnen werden. Der Inhalt der Quadrate wurde dann fouriertransformiert. Anschließend wurde dann, wie beschrieben, der (100)-Überstruktur-Reflex (sowie der  $(\bar{1}00)$ -Reflex) und die (200)-Fundamentalreflexe voneinander separiert und invers zurücktransformiert. Auf diese Weise gelingt es, die gesamte Bildinformation eines Quadrats in zwei physikalisch voneinander getrennte Bilder, die dann entweder nur Informationen zur Ordnung oder zur Konzentration tragen, zu erhalten und zu analysieren. Dies ist mit dem Kontrast aller 9 Quadrate für die gesamte Aufnahmedauer von 50 s dieser Videosequenz durchgeführt worden. Da in einer Sekunde 25 Videobilder (Frames) gespeichert werden, erhält man also  $50 \cdot 25 \cdot 9$

= 11250 einzelne Quadrate. Aufgespalten in die Ordnungs- und Konzentrationsinformation ergibt dies  $11250 \cdot 2 = 22500$  Quadrate. Ausgedrückt in Einheitszellen bedeutet dies, daß der Kontrast von 810000 (!) Einheitszellen analysiert wurde. Die Intensität pro Einheitszelle wurde im Rahmen der PV-Wave-Programm-Routine ermittelt, wobei über die Intensität des entsprechenden Quadrates gemittelt (siehe Abbildung 8.5) wurde. In Abbildung (8.5) ist eine TEM-Aufnahme bei  $T = T_0 - 9\text{ K}$  gezeigt.

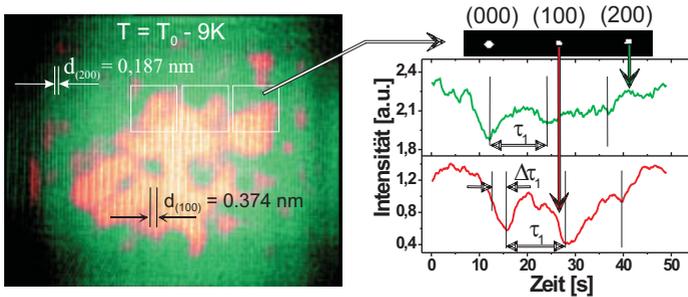


Abbildung 8.5: TEM-Aufnahme eines  $150\text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei  $T = T_0 - 9\text{ K}$ . Auf der rechten Seite sind die ausgeprägten zeitlichen Fluktuationen der geglätteten Intensität des (200)-Reflexes (grüne Linie) und der geglätteten Intensität des (100)-Reflexes (rote Linie), die jeweils proportional zum Quadrat der Konzentration bzw. der Ordnung sind aufgetragen worden. Die Information der Fluktuation stammt aus dem gekennzeichneten Quadrat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur drei der neun Quadrate eingezeichnet worden. Man erkennt, daß die durchschnittliche Lebensdauer  $\tau_1$  einer Fluktuation etwa zwischen 10 und 15 s liegt. Die Verzögerungszeit  $\Delta\tau_1$  der Ordnung tritt gegenüber der Konzentrationsfluktuation mit einer zeitlichen Verschiebung von  $\Delta\tau_1 \approx 2 - 3\text{ s}$  auf.

Das linke Bild der Abbildung (8.5) zeigt die farblich kodierte TEM-Aufnahme eines  $150\text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - Nanopartikels. Eingezeichnet sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur drei der neun Quadrate, aus denen die Informationen über den zeitlichen Verlauf der lokalen Fluktuationen stammen. Die rechte Abbildung zeigt das Ergebnis der Analyse des Intensitätsverlaufs aus dem eingezeichneten Quadrat (man beachte, daß sich der Kontrast dieses Quadrats durch die Trennung in Fundamental-Reflex und Überstruktur-Reflex und deren Rücktransformation in zwei Quadrate der gleichen Größe 'aufspaltet'). Die grüne Linie im rechten Bild repräsentiert den zeitlichen

Verlauf der Intensität der (200)-Netzebenen und die rote Linie jeweils den der (100)-Netzebenen. In dem Kurvenverlauf spiegeln sich also direkt die Konzentration und die Ordnung des Systems aus dem lokal begrenzten Bereich wieder. Man erkennt, daß die Ordnungs- und die Konzentrationsfluktuationen beide eine Lebenszeit  $\tau_1$  zwischen 10 s und 15 s haben. Aus dem Verlauf erkennt man außerdem, daß die Ordnungsfluktuation an die Konzentrationsfluktuation gekoppelt ist. Die Ordnungsfluktuation tritt jedoch gegenüber der Konzentrationsfluktuation mit einer zeitlichen Verzögerung von  $\Delta\tau_1 \approx 2$  s - 3 s auf. Der Kopplungsmechanismus der Fluktuation, die Lebenszeit  $\tau_1$  der Fluktuationen und die Verzögerungszeit  $\Delta\tau_1$  zwischen den Fluktuationen sollen im folgenden Kapitel diskutiert werden.

### 8.1.5 Der Kopplungsmechanismus der Hetero-Phasen-Fluktuationen

Wie bereits aus dem Kapitel (4.1) bekannt, werden hier zwei Arten von Fluktuationen betrachtet, nämlich Ordnungsfluktuationen  $\delta\eta_F$  und Konzentrationsfluktuationen  $\delta c_F$ . Die Ordnungsfluktuation in einem lokal begrenzten Bereich kann man sich durch einen Austausch Nächster-Nachbar-Atome erklären, der gegenüber einer Konzentrationsfluktuation relativ schnell ist, da dieser Mechanismus nur den Austausch Nächster-Nachbarn verlangt. Die Konzentrationsfluktuation hingegen basiert auf einem Leerstellendiffusionsprozeß, der einen 'Materialfluß' zwischen dem lokal begrenzten Gebiet und der umgebenden Matrix verlangt. Beides ist schematisch in Abbildung (8.6) gezeigt. Legt man für  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel das schematische Phasendiagramm in Abbildung (8.7) an der Position, die mit (c) markiert ist, zugrunde, existiert, gemäß den Ausführungen in Kapitel (4.1) für das Legierungssystem die statistische Wahrscheinlichkeit zur Konzentrationsfluktuation. Wird die Temperatur erhöht, so wird die Schwankungsbreite um den Mittelwert, also die Amplitude der Konzentrationsfluktuationen, immer größer, was durch die verlängerten Pfeile angedeutet ist. Es kann daher die Situation eintreten, daß die Konzentration so weit schwankt, daß die Phasengrenzlinie lokal überschritten wird und das System lokal in den ungeordneten Zustand gerät.

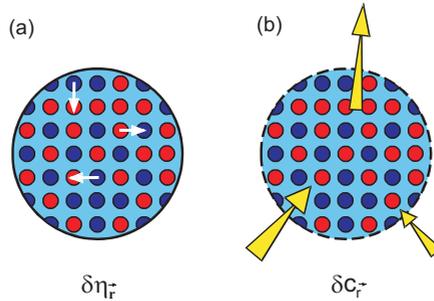


Abbildung 8.6: Illustration der atomaren Prozesse in einem binären Legierungssystem  $A_{1-c}B_c$ . (a) Ordnungsfuktuationen verlangen den Austausch von Nächsten-Nachbar-Atomen, während (b) Konzentrationsfuktuationen über den Leerstellendifusionsmechanismus zu Materialfluß von dem lokalen Bereich in die umgebende Matrix (und umgekehrt) führen.

Der geordnete Zustand ist jedoch die thermodynamisch stabilere Phase. Also befindet sich das System dann in einem metastabilen Zustand. Für das lokale Überschreiten der Phasengrenzlinie von der geordneten in die ungeordnete Phase gilt folgendes: eine statistische Konzentrationsfuktuation führt das System lokal von der geordneten Phase in die ungeordnete Phase. Durch das Überschreiten der Phasengrenzlinie wird die Helmholtzsche Freie Energie  $\Delta F = F_u - F_g \geq 0$ , da der energetische Zustand der ungeordneten Phase  $F_u$  größer als der der geordneten Phase  $F_g$  ist. Da  $\Delta F$  als positive Größe in die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit eingesetzt wird, wird die Exponentialfunktion sehr klein. Wenn sich die statistischen Konzentrationsfuktuationen wieder in Richtung der geordneten Phase bewegen, dreht sich durch Vertauschen des Ausgangs- und Endzustandes, also von  $F_u$  und  $F_g$ , das Vorzeichen von  $\Delta F$  um. Es gilt dann  $\Delta F = F_g - F_u \leq 0$ . Da nun  $\Delta F$  als negative Größe in die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit eingeht, wird die Exponentialfunktion sehr groß und der lokal ungeordnete Bereich erfährt eine starke thermodynamische Antriebskraft in Richtung der geordneten Phase. Das Legierungssystem befindet sich also, wenn es die Phasengrenzlinie durch statistische Schwankungen überschritten hat, in einem Zustand, in dem sich das Vorzeichen der Freien Energie lokal umgedreht hat, weil sich die energetische Ausgangs- und Endsituation umgedreht haben.

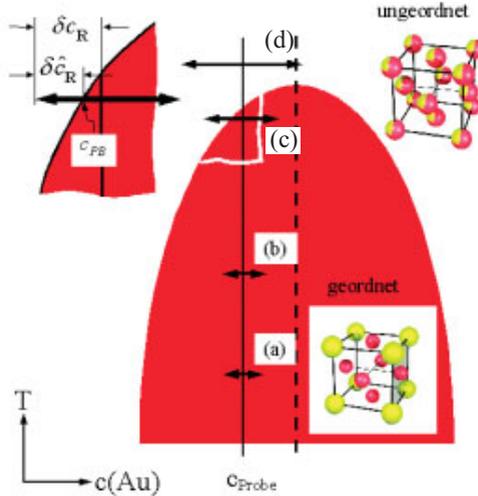


Abbildung 8.7: Schematisches Cu<sub>3</sub>Au-Phasendiagramm einschließlich der geordneten L<sub>12</sub>-Tieftemperaturphase und der ungeordneten fcc-Hochtemperaturphase. Die vier horizontalen Pfeile (a), (b), (c) und (d) entlang der vertikalen Linie markieren die Konzentrationsfluktuation  $\delta c(\vec{r})$ . Der vergrößerte Bildausschnitt zeigt das Phasendiagramm in der Nähe der Konzentration  $c_{PB} = 0,192$  und schematisch die Konzentrationsfluktuation  $\delta c_r$ , die über die Phasegrenzlinie führt.

Das Legierungssystem erfährt alleine durch statistische Schwankungen der Konzentration 'angetrieben' eine 'thermodynamische Kraft', die es in den stabileren Zustand zurückführt. Im Bild des Konzentrationswellenformalismus ist das System lokal instabil gegenüber Konzentrationswellen mit einem endlichem Wellenvektor, nämlich dem Überstrukturwellenvektor. Da die Ordnungseinstellung über den Keimbildungsmechanismus abläuft, müssen Ordnungsfuktuationen einer finiten Größe in diesem lokal ungeordneten Bereich angeworfen werden, wenn das System durch statistisch 'angetriebene' Konzentrationsfluktuationen, wieder in den geordneten Bereich 'hineinläuft'. Weil die Ordnungsfuktuation in dem lokal ungeordneten Bereich eine metastabile Phase ist, erfährt dieser Bereich eine starke thermodynamische

Antriebskraft in Richtung der geordneten Phase. Die Ordnungseinstellung folgt der Konzentrationsverschiebung in den geordneten Bereich mit einer Verzögerungszeit. Die Lebensdauer ist also die Zeitspanne, in der sich die lokal strukturell veränderte Phase in der jeweils anderen Phase (Matrix) aufhalten können. Also sind in dieser Weise Konzentrations- und Ordnungsfluktuationen aneinander gekoppelt. Es sei angemerkt, daß die 'thermodynamische' Kraft so zu verstehen ist, daß  $\Delta F \leq 0$  (in der Exponentialfunktion der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit) ist.

Die Fluktuationen des Ordnungsparameters in dem betrachteten Temperaturbereich sind nicht statistischer Natur, sondern thermodynamisch aufgeprägte Schwankungen. Die Phasengrenzlinie wurde dabei lokal überschritten, und es hat sich so, energetisch gesehen, eine ungünstige Situation eingestellt, die das System dadurch korrigiert, daß es in dem lokal ungeordneten Gebiet wieder die ursprüngliche geordnete Phase annimmt. Bei jedem Überqueren der Phasengrenzlinie muß eine neue Oberflächenmorphologie gebildet werden. Es kommt zu atomaren Rearrangements. Diese Umformungen verlangen natürlich einen zusätzlichen Energieaufwand. Diese zusätzliche Barriere wurde zuvor schon definiert und mit  $\Delta F_B$  bezeichnet. Die Verzögerungszeit  $\Delta\tau_1$  aus Abbildung (8.5) kann eben dadurch erklärt werden, daß lokal begrenzt eine neue Struktur bzw. Oberfläche gebildet werden muß.

Phasenumwandlungen zweiter Ordnung unterscheiden sich von Phasenumwandlungen erster Ordnung, wie im Fall von  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , darin, daß es nicht zu abrupten Ordnungsparameterschwankungen kommt, sondern zu kontinuierlichen Veränderungen. Im Fall von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  sind die Ordnungsparameterschwankungen auch lokal begrenzt, während sich die Ordnungsparameter-Fluktuationen bei Phasenumwandlungen zweiter Ordnung an der kritischen Temperatur über das gesamte Volumen ausdehnen können. Fluktuationen, die das lokale Überqueren einer Phasengrenzlinie einschließen und somit eine Fluktuation zwischen zwei unterschiedlichen Phasen beschreiben, nennt man *Hetero-Phasen-Fluktuationen*.

In einer makroskopischen Probe, die, wie im vorliegenden Fall, aus vielen nanokristallinen Partikeln besteht, ist die Hochauflösende TEM die einzige Möglichkeit, diese Fluktuationen sichtbar zu machen und beide Fluktuationstypen quantitativ voneinander zu unterscheiden. Röntgenstreuexperimente können die Situation nicht differenzieren. Hierfür gibt es folgende Gründe:

- Ein Röntgenstreuexperiment würde an einem System, das  $10 \text{ \AA}$  große geordnete Bereiche in einer ansonsten ungeordneten Matrix besitzt, einen Intensitätsbei-

trag an der Position des Überstruktureflex liefern. Die Dimension der kleinen geordneten Bereiche kann über die *Scherrer-Gleichung* aus der Breite dieses Intensitätsbeitrags ermittelt werden [29],

$$B(2\Theta) = \frac{0,94\lambda}{\Upsilon \cos\Theta}, \quad (8.1)$$

wobei  $B$  die FWHM (Full Width Half Maximum) des Reflexes ist, also die volle Breite bei halber Amplitudenhöhe,  $\Theta$  der Streuwinkel (in Einheiten von Radianen) und  $\Upsilon$  die mittlere Größe der geordneten Bereiche. Es kann nun aufgrund der *räumlichen* und *zeitlichen* Mittelung des Röntgenstrahls keine Aussage über *einzelne* Fluktuationen und deren zeitlicher Entwicklung getroffen werden. Das heißt auch, daß anhand der gestreuten Intensität an der Position des Überstruktureflexes in einem nanokristallinen Partikel nicht zwischen lokaler Ordnung und *Short-Range Order* unterschieden werden kann, da beide Streuanteile an der gleichen Stelle im reziproken Raum zu finden sind.

- Die Phaseninformation geht bei der Röntgenstreuung verloren, da die gestreute Intensität proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors ist. Somit können keine atomaren Positionen dargestellt werden. Bei der Elektronenstreuung wird die Phaseninformation auf die Amplitude übertragen (siehe Kapitel (5.4)), sodaß anhand der Intensität in der Bildebene atomare Anordnungen sichtbar gemacht werden können. An dieser Stelle soll aber nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Bildintensität nur unter bestimmten Voraussetzungen tatsächlich auch das Potential und damit die explizite Anordnung der Atome der Probe widerspiegelt (siehe Ausführungen in den Kapiteln (2.1) und (5.4)).

### 8.1.6 Kinetik der Hetero-Phasen-Fluktuationen

Die Gleichung (4.62) ermöglicht es nun, auch die Kinetik zu überprüfen. Berücksichtigt man, daß  $\Delta P(\vec{r})$  direkt proportional zum Ordnungsparameter  $\eta$  ist, dann gilt die Beziehung

$$\Delta P(\vec{q}) \sim Q(\vec{k}) \sim \eta.$$

Es können die Ordnungsparameterschwankungen direkt mit der thermodynamischen Antriebskraft für das Überqueren der Phasengrenzlinie in Verbindung gebracht werden

$$\frac{d\eta}{dt} = c(1-c) \frac{L}{k_B T} \frac{\delta \Delta F}{\delta \eta}. \quad (8.2)$$

Aus der Diffusionstheorie ist bekannt, daß der Radius  $R$  einer geordneten Region wie folgt mit der Diffusionskonstante  $D$  und der Lebenszeit der Fluktuation  $\tau_1$  durch die Relation

$$R^2 = 6D\tau_1 \quad (8.3)$$

zusammenhängt. Legt man bei einer Temperatur von  $T = 650$  K eine Diffusionskonstante von  $D=1,39 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s zugrunde, errechnet man sich bei einem Radius  $R \approx 10$  Å (siehe Abbildung (8.5)) eine Lebenszeit der Fluktuation von  $\tau_1 \approx 12$  s. Dies stimmt sehr gut mit der experimentell bestimmten Zeit von 10 s bis 15 s überein (siehe Abbildung (8.5)). Ebenso läßt sich die Verzögerungszeit zwischen der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen bestimmen. Aus dem Kapitel (4.1) der Arbeit ist bekannt, daß

$$\Delta\tau_1 \approx -L^{-1}, \quad (8.4)$$

wobei  $L$  die Sprungwahrscheinlichkeit eines Atoms im geordneten L1<sub>2</sub>-Zustand zum Nächsten-Nachbar-Platz ist. Legt man die Diffusionskonstante bei  $T = 650$  K und den Gitterparameter  $a = 3,74$  Å zugrunde, dann erhält man eine Sprungwahrscheinlichkeit  $L \approx O(s)$ . Das heißt, die Verzögerungszeit, mit der eine Ordnungsfuktuation der Konzentrationsfluktuation folgt, kann durch die verwendete Näherungen in der Größenordnung bestimmt werden. Man erhält  $\Delta\tau_1 \approx O(s)$ , also von der Größenordnung von ein paar Sekunden. Dies kommt der aus Abbildung (8.5) entnommen Verzögerungszeit sehr nahe. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man die Folgerung treffen, daß die statistischen Konzentrationsfluktuationen in dem betrachteten Temperaturbereich Ordnungsfuktuationen nach sich ziehen. Dies ist kein trivialer Zusammenhang. Aus den Kapiteln (2.1) und (4.1) geht hervor, daß der Ordnungsparameter nur dann den Wert eins für vollständige Ordnung annehmen kann, wenn die Stöchiometrie der Cu-Au-Legierung

exakt 3:1 ist. Abweichungen von dieser Stöchiometrie bewirken, daß sich der Normierungsfaktor  $\gamma$  (siehe Kapitel (4.1)) ändert. Diese Änderungen des Ordnungsparameters sind gegenüber den Ordnungsfuktuationen bei Temperaturen in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur sehr klein. Gemäß oben ausgeführten Zusammenhang hängt der Ordnungsparameter bei Temperaturen deutlich unter der Phasenumwandlungstemperatur mit den Konzentrationsschwankungen zusammen. Infinitesimale Veränderungen in der Stöchiometrie induzieren hier Ordnungsparameterfluktuationen, die für das betrachtete Gebiet zwischen Null und Eins liegen, sich also drastisch verändern. Kleine Änderungen in der Konzentration verursachen also nicht, wie man vermuten würde, kleine Änderungen in der Ordnung.

### 8.1.7 Homo-Phasen-Fluktuationen oberhalb $T_0$

Fluktuationen der Ordnung und/oder Konzentration innerhalb eines Phasengebietes nennt man *Homo-Phasen-Fluktuation*. Im Gegensatz zu den Hetero-Phasen-Fluktuationen sind die Homo-Phasen-Fluktuationen nicht durch thermodynamische Kräfte angetrieben, da im Verlauf der Fluktuation keine Phasenseparationslinie überschritten und damit das Vorzeichen von  $\Delta F$  geändert wird. Befindet sich das System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur  $T_0$ , so ist der Ordnungsparameter  $\eta = 0$ . Rein thermodynamisch gesehen existiert die Wahrscheinlichkeit, daß die Konzentration und damit die Ordnung fluktuiert, was nicht direkt offensichtlich ist. Im Folgenden soll daher näher auf Homo-Phasen-Fluktuationen in der komplett ungeordneten *fcc*-Struktur (dies entspricht der Situation (d) in der Abbildung (8.7)) und in der vollständig geordneten *L1<sub>2</sub>*-Struktur (dies entspricht der Situation, die in Abbildung (8.7) mit (b) markiert ist) eingegangen werden.

Es wurden oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur Konzentrationsfluktuationen bei  $T = T_0 + 5 \text{ K}$  an der gleichen Probenstelle untersucht. Die Analyse der Zeitserien erfolgte dabei nach dem zuvor beschriebenen Prinzip in Kapitel (7.3.2). Das Ergebnis ist in Abbildung (8.8) dargestellt.

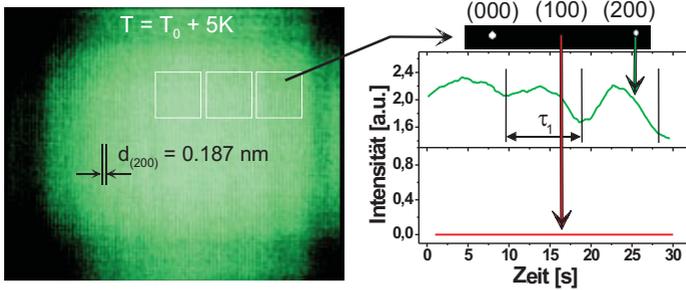


Abbildung 8.8: TEM-Aufnahme eines  $150 \text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels, bei  $T = T_0 + 5\text{K}$ . Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur  $T_0$  ist das Legierungssystem vollständig ungeordnet. Es wurde kein  $(100)$ -Überstrukturreflex detektiert, der über der Intensität des Hintergrundrauschens lag (Intensität schematisch eingezeichnet). Aus diesem Grund sind keine roten Bereiche eingezeichnet, die üblicherweise die Überstruktur markieren. Ebenso ist aufgrund des Nichtvorhandenseins der Überstruktur nur die Konzentrationsfluktuation untersucht worden. Man erkennt eine durchschnittliche Lebensdauer der Konzentrationsfluktuation von  $\tau_1 \approx 10 - 12 \text{ s}$ .

Man erkennt, daß die Konzentration oberhalb der Umwandlungstemperatur  $T_0$  fluktuiert, jedoch mit einer, gegenüber der Untersuchung in Abbildung (8.5), ausgeprägten Amplitude. Die Lebenszeit  $\tau_1$  der Fluktuationen liegt mit  $10 \text{ s}$  in derselben Größenordnung wie bei  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  in Abbildung (8.5). In Abbildung (8.8) verursachen die statistischen Schwankungen der Konzentration  $\delta c(\vec{r})$ , die mit der Boltzmann Wahrscheinlichkeit

$$w \propto e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}$$

gewichtet werden, keine abrupten Veränderungen des Ordnungsparameters. Es gibt, rein statistisch gesehen, auch die Wahrscheinlichkeit, daß die Ordnung fluktuiert, [4], und zwar unabhängig von der Konzentrationsfluktuation. Die langreichweitige Ordnung, die durch den Ordnungsparameter  $\eta$  definiert ist, fluktuiert um den Mittelwert  $0$  mit einer infinitesimalen Amplitude  $\delta\eta$ .

Wie schon in der Bildunterschrift erwähnt, konnte kein  $(100)$ -Überstruktur-Reflex detektiert werden, der über der Intensität des Hintergrundrauschens lag. Es konnten deshalb die Ordnungfluktuation  $\delta\eta$  im Fall der Homo-Phasen-Fluktuation bei  $T = T_0 + 5 \text{ K}$  nicht genauer untersucht werden. In Krivoglaz [3] findet sich der einzige

bekannter Hinweis auf einen Versuch, die Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen für eine Homo-Phasen-Fluktuation theoretisch miteinander in Verbindung zu setzen. Es wurde für  $\eta = 0$  gefunden, daß für sehr kleine Wellenvektoren ( $\vec{k} \rightarrow 0$ ) die Ordnung unabhängig von der Konzentration fluktuiert. Es gibt aber noch keinen ausgearbeiteten theoretischen Zusammenhang zwischen den beiden Fluktuationstypen für Temperaturbereiche im Existenzgebiet von Hetero-Phasen 'Gebietes'.

### 8.1.8 Homo-Phasen-Fluktuationen unterhalb $T_0$

Homo-Phasen-Fluktuationen sind auch in der komplett geordneten Struktur bei  $T = T_0 - 25\text{K}$  untersucht worden. Das Prinzip der farblichen Kodierung der Bilder samt der Auswertung ist bereits zuvor diskutiert worden. An dieser Stelle soll auf das Ergebnis eingegangen werden. Der farblich kodierte Nanopartikel ist in Abbildung (8.9) bei  $T = T_0 - 25\text{K}$  gezeigt.

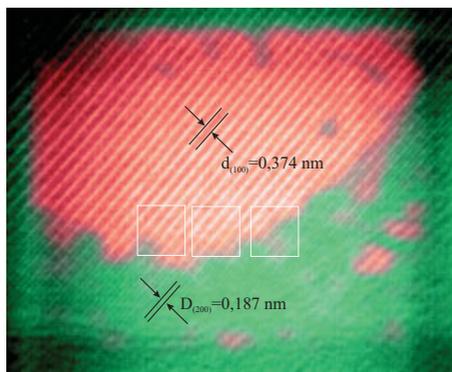


Abbildung 8.9: Farblich kodierte TEM-Aufnahme eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels zur Visualisierung der Ordnungsstruktur bei  $T=T_0 - 25\text{K}$ . Bei dieser Temperatur hat sich schon eine ungeordnete (benetzende) Schicht um den noch voll geordneten 'Kern' (rot) des Partikels gebildet. Die Untersuchung der Fluktuationen ist aus den eingezeichneten Quadraten entnommen.

Von dieser Temperaturserie sind ebenfalls alle Aufnahmen farblich kodiert worden, um

zunächst einen visuellen Eindruck von der Dynamik der Fluktuationen zu bekommen. Aufgrund der abgesenkten Temperatur zeigt das System ein weitaus 'trägeres' Verhalten, d. h. die Lebenszeiten der Fluktuationen sind länger. Die getrennt von der Visualisierung durchgeführte Analyse mit den Originaldaten bestätigt den visuellen Eindruck. Ebenso wie in den bereits zuvor analysierten Daten, ist die geglättete Intensität der (200)-Netzebenen und der (100)-Netzebenen gegen die Zeit in einem ausgewählten Quadrat (das hier nicht eingezeichnet ist) aufgetragen. Dies ist in Abbildung (8.10) gezeigt.

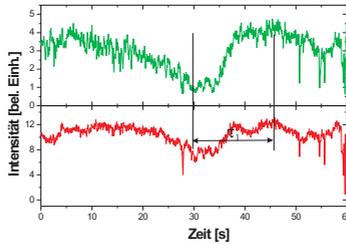


Abbildung 8.10: Zeitlicher Verlauf der geglätteten Intensitäten der (100)- und (200)-Reflexe bei  $T = T_0 - 25$  K, in die jeweils die Ordnung und die Konzentration eingehen. Deutlich zu erkennen ist, daß die Lebenszeit mit  $\tau_1 \approx 20$  s größer wird.

Auch hier erkennt man, daß die Fluktuationen der Ordnung und Konzentration offensichtlich aneinander gekoppelt sind. Es besteht zwischen den beiden Fluktuationen ein, im Vergleich zu der Serie bei  $T = T_0 - 9$  K (siehe Abbildung (8.5)), eine andere Ursache für den Kopplungsmechanismus, die nachfolgend erläutert werden soll. Die Tatsache, daß keine Verzögerungszeit zwischen den Fluktuationsarten auftritt, kann dadurch erklärt werden, daß die lokalen statistischen Fluktuationen der Konzentration das System nicht lokal über die Phasengrenze treiben. Das Vorhandensein der Verzögerungszeit durch die Bildung einer Oberfläche eines neuen geordneten/ungeordneten Nukleus erklärt werden. Das Legierungssystem befindet sich in diesem Temperaturbereich in einem metastabilen Zweiphasengebiet (Kapitel (4.1)), in dem gleichzeitig geordnete und ungeordnete Phasen auftreten können. Den Zusammenhang zwischen beiden Fluktuationen aus Abbildung (8.10) kann man sich nun so vorstellen, daß die

lokalen statistischen Schwankungen der Konzentration eine Schwankung des Ordnungsparameters nach sich ziehen. Der Ordnungsparameter  $\eta$  kann nur dann maximal sein, wenn die Stöchiometrie der Cu/Au-Legierung das Verhältnis 3:1 annimmt. Variiert die Stöchiometrie, wird auch die Ordnung variieren. Die Ordnung ist aber nicht, wie in dem Fall für  $T = T_0 - 9$  K, mit einer thermodynamischen Kraft angetrieben. Die Fluktuationen sind also auch den Homo-Phasen-Fluktuationen zuzuordnen.

### 8.1.9 Homo-Phasen-Fluktuationen bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur ist an einem anderen nanokristallinen Partikel derselben Probe eine Analyse der Intensitätsvariationen der (100)- und (200)-Netzebenen durchgeführt worden. Alle TEM-Aufnahmen dieser Serie sind auch farblich kodiert worden. Exemplarisch wird, wie zuvor, nur eine farbkodierte Aufnahme gezeigt, die in Abbildung (8.11) zu sehen ist.

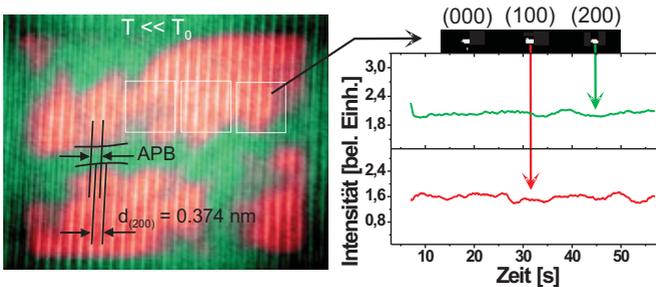


Abbildung 8.11: TEM-Aufnahme eines  $150 \text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels, die bei Raumtemperatur entstanden ist und farblich kodiert wurde. Die geglättete Intensitäten der (100)- und (200)-Reflexe, die aus dem eingezeichneten Quadrat extrahiert wurden, ist in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Aufgrund der niedrigen Temperatur ist die Diffusion so langsam, daß keine signifikante Anregung von Fluktuationen zu erkennen ist.

Ebenso wie bei den vorangegangenen Analysen sind die geglätteten Intensität der (100)- und (200)-Netzebenen gegenüber der Zeit aufgetragen. Das Resultat der Untersuchung wird exemplarisch nur an einem Quadrat gezeigt. Da die Fluktuationen über einen Diffusionsprozeß ablaufen, ist aufgrund der niedrigen Temperatur dieser Prozeß

so langsam, daß keine signifikanten Fluktuationen ermittelt werden konnten. Die Antiphasengrenze ist in dem Bild mit APB (Anti Phase Boundary) bezeichnet worden. Antiphasengrenzen bilden sich während dem Wachstum (siehe Kapitel (2.1)).

## 8.2 Monte Carlo Simulationen von Konzentrations- und Ordnungsfluktuationen

### 8.2.1 Prinzip der Monte Carlo Technik und statische Simulation bei $T = T_0 - 9 \text{ K}$

Um das kooperative Kopplungsverhalten der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen unter Verwendung der Wechselwirkungsenergien zwischen den Legierungsatomen zu simulieren, wurden *Monte Carlo Simulationen* von Y. Sikula im Rahmen einer am Max-Planck Institut für Metallforschung durchgeführten Dissertation (unveröffentlicht) angefertigt [88]. Die Monte Carlo Simulationen basieren auf dem gewöhnlichen *Metropolis-Algorithmus*. An dieser Stelle soll nur auf die grundlegenden Prinzipien und die Ergebnisse der Monte Carlo Simulationen eingegangen werden. Grundlagen der Monte-Carlo-Simulationen können in K. Binder nachgeschlagen werden [24]. Weitere Informationen zu Monte Carlo Simulationen findet man in den Referenzen [25], [12], [26] [13].

Die Vorgehensweise bei diesen Monte Carlo Simulationen ist folgende: eine atomare Ausgangskonfiguration wird mittels eines Zufallgenerators konstruiert. Nach  $N$  Monte Carlo Schritten ist das System im Minimum der Konfigurationsenergie. Das System wird dann bezüglich eventuell vorhandener Ordnungs- und Konzentrationsschwankungen überprüft. Dabei sollen zeitaufgelöste 'Einzelaufnahmen' des Systems die Natur der Fluktuationen offenbaren und die experimentell erhaltenen Daten gegebenenfalls unterstützen.

Es wurde ein binäres Legierungssystem aus den Komponenten Cu und Au konstruiert. Dabei wurde eine leichte Überschußkonzentration von Au von 5% angenommen. Die gesamte Größe des Modellsystems umfaßt  $60 \times 60 \times 6$  Einheitszellen. Um die entordneten Einfüsse der Oberfläche zu berücksichtigen, wurden nur in x- und y- Richtung periodischen Randbedingungen angenommen. Die Besetzung des Gitters wird durch den Parameter  $\sigma_n$  mit

$$\sigma_n = \begin{cases} 1 & \text{wenn Atom A auf Platz n} \\ 0 & \text{wenn Atom B auf Platz n} \end{cases} \quad (8.5)$$

definiert. Die Atome nehmen nur ideale Gitterpositionen ein. Statische Verschiebungen von den Gitterplätzen werden hier nicht berücksichtigt. Damit ergibt sich die Konfigurationsfunktion auf den  $n$  Gitterplätzen zu

$$\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N). \quad (8.6)$$

Die sog. *Cluster-Funktion*  $\xi_\alpha$  ist das Produkt der Besetzung der einzelnen Gitterpunkte mit den entsprechenden Legierungskomponenten

$$\xi_\alpha = \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3 \cdot \dots \cdot \sigma_{n_\alpha}. \quad (8.7)$$

Der Index  $\alpha$  beschreibt, wie viele nächste Nachbaratome berücksichtigt werden und welche Anordnung die nächsten Nachbaratome bezüglich eines Gitterpunktes haben. Hiermit definiert man also einen sogenannten *Cluster* bzw. eine Bezugseinheit. In dem hier vorliegenden Fall betrachtet man nur die drei nächste Koordinationsschalen. Nun muß die interatomare Wechselwirkungsenergie  $J_\alpha$  definiert werden, um zu einem Ausdruck für die Energie zu gelangen, der dann minimiert werden muß. Die Einzelaufnahmen (*Snap Shots*) werden dann entnommen, wenn das System im Minimum der Konfigurationsenergie ist und nur noch um einen Mittelwert fluktuiert. Die Wechselwirkungsenergie für  $\text{Cu}_3\text{Au}$  wurde aus den experimentellen Ergebnissen des *Short-Range-Order* Parameters aus [89] entnommen und durch die *Inverse Ring Approximation* [90]) berechnet. Dabei ergibt sich für die Konfigurationsenergie  $F$  in der sog. *Cluster Expansion*

$$F(\vec{\sigma}) = \sum_{\alpha} J_{\alpha} \xi_{\alpha}. \quad (8.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $p_i$ , daß ein bestimmtes Atom den Gitterplatz  $i$  besetzt, ist entsprechend die Boltzmann Wahrscheinlichkeit

$$p_i = e^{-\frac{F(\sigma_i)}{k_B T}}. \quad (8.9)$$

Man kann das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten an den Positionen  $i$  und  $j$  ausdrücken als

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{e^{-\frac{F(\sigma_i)}{k_B T}}}{e^{-\frac{F(\sigma_j)}{k_B T}}}. \quad (8.10)$$

Die Übergangsraten von  $i \rightarrow j$  und von  $j \rightarrow i$  hängen über

$$\frac{\omega(i \rightarrow j)}{\omega(j \rightarrow i)} = \frac{p_i}{p_j} = \frac{e^{-\frac{F(\sigma_i)}{k_B T}}}{e^{-\frac{F(\sigma_j)}{k_B T}}} \quad (8.11)$$

zusammen.

Das System befindet sich dann im thermischen Gleichgewicht, wenn

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0$$

ist, wenn also die Übergangsraten  $\omega$  von  $i \rightarrow j$  ebenso groß sind wie die von  $j \rightarrow i$ . In der Summe ist dann der 'Atomfluß' gleich null.

Man kann nun unendlich viele Versuche (Platzwechsel) durchführen, die Energie durch Austausch zweier Atome zu minimieren, da es zunächst kein Entscheidungskriterium gibt, daß Sprünge erlaubt sind oder nicht. Aus diesem Grund muß man ein Entscheidungskriterium definieren, die die Zahl der Platzwechsellmöglichkeiten reduziert. Das Entscheidungskriterium, das man üblicherweise anwendet, ist der Metropolis-Algorithmus. Der Metropolis-Algorithmus geht davon aus, daß ein Sprung akzeptiert wird, wenn die Differenz der Energien vorher und nachher

$$\Delta F = F(\sigma_i) - F(\sigma_j) \leq 0.$$

ist. Ist  $\Delta F > 0$ , so wird der Sprung mit der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit akzeptiert. Die Konfigurationsenergie wird ausgehend von einer zufälligen Anordnung von Atomen über den Metropolis-Algorithmus minimiert. Nachdem das System nach  $N$  Schritten im Minimum der Konfigurationsenergie ist, wird die Konzentration in Abhängigkeit des Ortes dadurch ermittelt, daß an jedem Punkt aus einer Umgebung ( $3 \times 3 \times 3$  Einheitszellen) die Konzentration gemittelt wird. Prinzipiell ist man in der Lage, das Phasendiagramm von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  als Einzelaufnahme zu berechnen. Die Phasenseparationslinie wurde bei  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  zu  $c_{PB} = 0,192$  berechnet. Das Ergebnis der Monte Carlo Simulation ist in Abbildung (8.12) dargestellt.

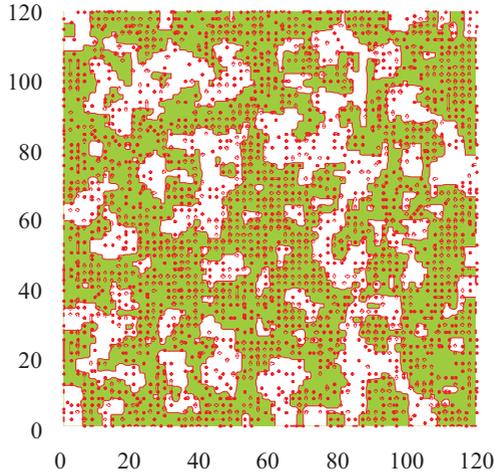


Abbildung 8.12: Ergebnis der Konzentrations- und Ordnungsfuktuationen mittels Monte Carlo Simulationen in einem Kristall bei geringfügiger Überschußkonzentration an Au. Die grünen Gebiete repräsentieren eine Au-Konzentration, die größer als  $c_{PB} = 0,192$  ist, und die weißen Gebiete mit einer Au-Konzentration, die kleiner als  $c_{PB} = 0,192$  ist. Die roten Punkte stellen Bereiche dar, die eine erhöhte Ordnung besitzen. Je größer der rote Punkt, desto größer der Ordnungsparameter. Man erkennt, daß die Ordnung in diesem Temperaturbereich an die Konzentration gekoppelt ist, d.h. das verstärkt rote Punkte im grünen Gebiet auftreten.

Die Ergebnisse der Monte Carlo Simulation in Abbildung (8.12) bestehen aus drei unabhängigen Rechnungen. Zunächst wurde die Phasenseparationslinie berechnet, die in der Abbildung (8.12) als rote Linie eingezeichnet ist. Dann wurde die Konzentration berechnet. Falls das Resultat der Konzentration unter dem Wert von  $c_{PB}$  lag, wurde dieser Bereich weiß eingezeichnet. Anderenfalls wurde der Bereich mit grün eingefärbt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Experiment und Simulation zu gewährleisten, wurden die Werte für die Konzentration in  $z$ -Richtung des Modellsystems gemittelt und in die  $x$ - $y$ -Ebene projiziert, denn die Intensität in der Bildebene des TEMs ergibt sich ebenso aus der Mittelung des Probenpotentials entlang der Ausbreitungsrichtung des Elektronenstrahls. Die Betrachtung der lokalen Ordnung (dritte Rechnung) kann in analoger Weise durchgeführt werden. Beachtet man dazu die Zusammenhänge aus

Kapitel (4.1) zwischen der Besetzungswahrscheinlichkeit  $P$ , der Konzentration und der Ordnung, ergibt sich

$$P(\vec{k}) = c + \Delta P(\vec{k}).$$

Mit

$$\Delta P(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}} \Delta P(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (8.12)$$

folgt, daß

$$P(\vec{k}) = c + \sum_{\vec{r}} \Delta P(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} = c + \sum_j Q(\vec{k}_j) e^{-i\vec{k}_j\vec{r}} = c + \eta \sum_{\vec{r}} \gamma_j e^{-i\vec{k}_j\vec{r}}$$

gilt.

Um die Amplitude der Ordnungsfuktuation mit dem Wellenvektor  $\vec{k} = 2\pi\vec{a}_1$  (oder den aus Symmetriegründen äquivalenten  $\vec{k} = 2\pi\vec{a}_2$  and  $\vec{k} = 2\pi\vec{a}_3$ ) zu erhalten, wurde die folgende Verteilungsfunktion [1]

$$\eta(\vec{r}) = c + \frac{\eta}{4} (\exp(2\pi i\vec{a}_1\vec{r}) + \exp(2\pi i\vec{a}_2\vec{r}) + \exp(2\pi i\vec{a}_3\vec{r})) \quad (8.13)$$

zugrunde gelegt, wobei  $\vec{a}_{1,2,3}$  den reziproken orthogonalen Wellenvektoren entsprechen, die zu den Atompositionen der geordneten  $L1_2$  gehören. Man erkennt, daß man durch die Fouriertransformation der Variation der Besetzungswahrscheinlichkeit den lokalen Ordnungsparameter  $\eta$  ermitteln kann. Das Resultat der Simulation der Ordnung ist in der Abbildung (8.12) durch die roten Punkte dargestellt worden. Dabei wurde folgende Vereinbarung getroffen: je größer der Punkt ist, desto größer der Ordnungsparameter aus dem betrachteten Gebiet. Die Bereiche der Abbildung (8.12), die grün eingezeichnet sind, stellen Regionen mit erhöhter Konzentration dar. Gleichzeitig sieht man, daß die geordnete Bereiche (rote Punkte) vermehrt in den Gebieten erhöhter Konzentration auftreten. Somit werden die experimentell erhaltenen Ergebnisse durch die Monte Carlo Simulationen unterstützt.

## 8.2.2 Zeitaufgelöste Monte Carlo Simulationen der Hetero-Phasen-Fluktuationen

In dem betreffenden Temperaturbereich von  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  treiben statistische Konzentrationsschwankungen thermodynamisch erzwungen Ordnungsfuktuationen an. Um im Rahmen dieser Arbeit zu zeigen, daß die Monte Carlo Simulationen, über die Zeit bzw. über die Zahl der Monte Carlo Schritte betrachtet, eine sehr gute Übereinstimmung zu

experimentellen Ergebnissen zeigen, wurden, analog zur Analyse der Fluktuationen aus den TEM-Aufnahmen, die Variation der Konzentration und der Ordnung gegenüber die Zahl der Monte Carlo Schritte aufgetragen. Entsprechend den experimentellen Ergebnissen wurden die Konzentrationsfluktuation mit einer grünen und die Ordnungsfuktuation mit einer roten Linie dargestellt. Für  $T = T_0 - 9 \text{ K}$  erhält man das in Abbildung (8.13) gezeigte Ergebnis.

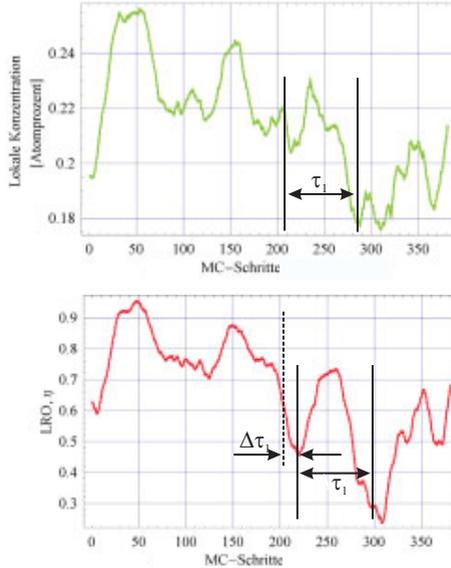


Abbildung 8.13: Ergebnis der Monte Carlo Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsfluktuationen (grün) und Ordnungsfuktuationen (rot) für  $T = T_0 - 9 \text{ K}$ . Man erkennt in eindeutiger Weise, daß der Verlauf der Ordnung mit der Lebens- und Verzögerungszeit an den Verlauf der Konzentration gekoppelt ist. Kleinste Konzentrationsfluktuationen bewirken aufgrund des Überschreitens der Phasengrenzlinie drastische Ordnungsänderungen, da die Phasenseparationslinie lokal überschritten wird (siehe Text).

Man erkennt, daß der Verlauf der Ordnung dem der Konzentration folgt. Dabei ist die relative Größenordnung der Lebenszeiten  $\tau_1$  mit denen der experimentellen

Ergebnissen vergleichbar. Außerdem erkennt man, daß die Ordnung der Konzentration mit einer Verzögerungszeit  $\Delta\tau_1$  folgt. Wegen der Komplexität wurde auf eine Umrechnung der MC-Schritte in eine reale Zeit verzichtet. Besonders wertvoll ist dieses Ergebnis im Hinblick darauf, daß bereits kleine Konzentrationsänderungen zu drastischen Ordnungsfuktuationen führen. Dies bestätigt die im Rahmen des erarbeiteten Kopplungsmechanismus der Hetero-Phasen-Fluktuationen die Vorstellung, daß inifinitesimale Konzentrationsfluktuationen zu drastischen Ordnungsparameterfluktuationen führen, wenn das System aufgrund der statistischen Konzentrationsschwankungen lokal über die Phasenseparationslinie geführt wird.

### 8.2.3 Zeitaufgelöste Monte Carlo Simulationen der Homo-Phasen-Fluktuationen

Für  $T = T_0 + 5$  K erhält man das Resultat, das in Abbildung (8.14) gezeigt ist. An dem Verlauf der beiden Fluktuationen in Abbildung (8.14) erkennt man, daß sie statistisch auftreten und weniger stark aneinander gekoppelt sind als bei  $T = T_0 - 9$  K (siehe Abbildungen (8.5) und (8.12)). Dies rührt daher, daß die Ordnungsfuktuationen keine thermodynamische Antriebskraft erfahren, da das System nicht lokal über die Phasengrenzlinie zwischen Ordnung und Konzentration getrieben wird. Somit ändert sich das Vorzeichen der Konfigurationsenergie  $\Delta F$  nicht (siehe Abschnitt (8.2.3)). Beide Fluktuationen treten statistisch auf. Die Tatsache, daß die Simulation überhaupt Ordnungsfuktuationen zeigt, liegt daran, daß sich das Modellsystem in einem metastabilen Bereich befindet, in dem der langreichweitige Ordnungsparameter  $\eta = 0$ , aber nicht notwendigerweise  $\delta\eta \neq 0$  sein muß.

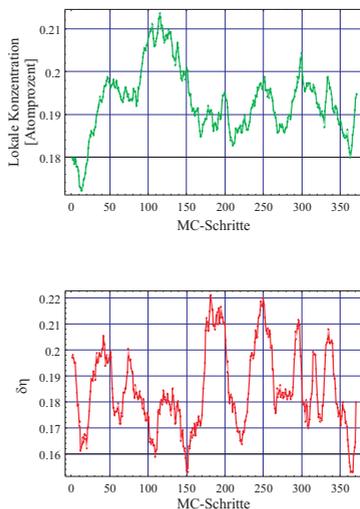


Abbildung 8.14: Monte Carlo Simulationen des zeitlichen Verlaufes der Konzentrationfluktuationen (grün) und der Ordnungfluktuationen (rot) bei  $T = T_0 + 5$  K. Man erkennt deutlich den statistischen Charakter der Fluktuationen. Man erkennt, daß oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur noch kleinste Ordnungparameter-schwankungen vorhanden sind, die im Experiment nicht nachgewiesen werden konnten. Der langreichweitige Ordnungsparameter  $\eta$  ist Null, während  $\delta\eta \neq 0$  (siehe Text für Erklärungen).

Wenn die Temperatur des Monte Carlo Modellsystems deutlich höher gewählt werden würde als die Lage der Instabilitätslinie, dann wären keine Ordnungfluktuationen mehr sichtbar. Das Vorhandensein infinitesimal kleiner geordneter Regionen kann nur in einem idealem Modellsystem sichtbar gemacht. Die TEM-Experimente haben, wie in Abbildung (8.8) dargestellt, keine Ordnungfluktuationen  $\delta\eta$  um  $\eta = 0$  zeigen können, da diese nicht vom Hintergrundrauschen zu trennen waren.

Für  $T = T_0 - 25$  K ergaben die Monte Carlo Simulationen das in Abbildung (8.15) gezeigte Ergebnis. Das Ergebnis des zeitlichen Verlaufs der Konfigurationsfluktuationen aus den Monte Carlo Simulationen zeigt, daß für den entsprechenden Temperaturbereich die Ordnungsfluktuationen dem Verlauf der Konzentration folgen. In diesem Bereich des Phasendiagramms wird die Kopplung der Fluktuationen dadurch erklärt, daß der Ordnungsparameter nur dann den Wert 1 annehmen kann, wenn die Stöchiometrie exakt die von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ist.

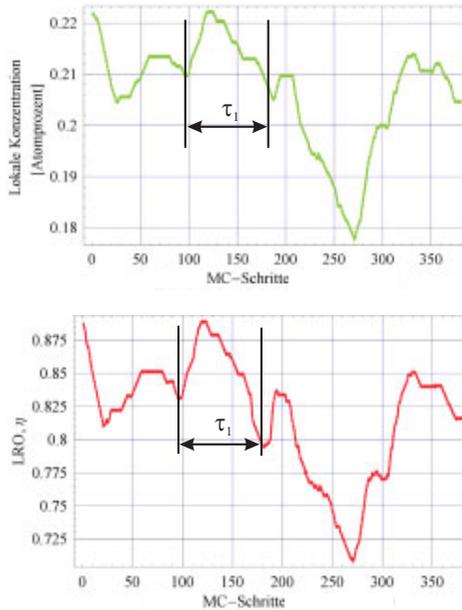


Abbildung 8.15: Monte Carlo Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsfluktuationen (grün) und Ordnungsfluktuationen (rot) für  $T=T_0 - 25$  K. Die Kopplung der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen sind deutlich. Die Lebenszeiten  $\tau_1$  der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen ist gleich groß, wie auch im TEM-Experiment beobachtet (siehe dazu Abbildungen (8.5) und 8.12).

Ändert sich die Stöchiometrie, ändert sich auch der Ordnungsgrad. Die Lebenszeit  $\tau_1$

der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen sind gleich groß. Verzögerungszeiten  $\Delta\tau_1$  treten nicht auf, da die Phasengrenzlinie nicht überschritten wird und somit nicht die Zeit aufgebracht werden muß, um eine neue Oberfläche für einen Ordnungskeim zu bilden.

Die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit seien hier nochmals kurz zusammengestellt:

- Bei den mit dem HRTEM beobachteten und analysierten Fluktuationen der Konzentration und der Ordnung handelt es sich bei Temperaturen direkt unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur um ein kooperatives, hochdynamisch agierendes System. Die statistisch fluktuierende Konzentration führt das Legierungssystem lokal über die Phasengrenzlinie und induziert somit eine dynamische Antriebskraft für Ordnungsfuktuationen. Beim Überschreiten der Phasengrenzlinie ändert sich das Vorzeichen der Konfigurationsenergie in der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit. Der lokal eingenomme Zustand der ungeordneten Phase wird deshalb instabil und treibt das System zurück in das geordnete Gebiet.
- Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur kommt es zu statistischen Konzentrations- und Ordnungsfuktuationen, die nur sehr schwach aneinander gekoppelt sind. Ab einer bestimmten Temperatur sind in der Monte Carlo Simulation keine Ordnungsfuktuationen um  $\eta = 0$  nachweisbar. Im HRTEM-Experiment werden Konzentrationsfluktuationen nachgewiesen. Ordnungsfuktuationen können jedoch nicht vom Untergrund getrennt werden.
- Deutlich unterhalb von  $T_0$  sind die Fluktuationen über folgenden Kopplungsmechanismus gekoppelt. Der Ordnungsparameter folgt einer Veränderung der Stöchiometrie. Vollständige Ordnung mit  $\eta = 1$  kann nur dann erreicht werden, wenn die Stöchiometrie exakt die von  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ist. Eine vollständige theoretische Beschreibung dieses Kopplungsmechanismus ist derzeit in der Literatur nicht zu finden.
- Die Natur des Kopplungsmechanismus sind über die konventionellen Röntgen- oder Neutronenstreuexperimente aufgrund der zeitlichen und räumlichen Mittelung nicht zugänglich. Man kann mittels Röntgen- und Neutronenstreuung nicht zwischen lokaler Ordnung von kleinen Domänen und einer kurzreichweitigen Ordnung (Short-Range Order) unterscheiden, da, wie erläutert, beide Signalanteile vergleichbare Halbwertsbreiten des Intensitätsprofils besitzen und an der gleichen Stelle im reziproken Raum zu finden sind. Einen atomistischen Einblick in

das Verhalten von Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen kann nicht gewonnen werden.

## Literatur

- [1] A. G. Khachatryan. *Theory of Structural Transformations in Solids*. John Wiley & Sons Inc., New York 1983.
- [2] M. A. Krivoglaz. *Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*. Plenum Press, New York 1969.
- [3] M. A. Krivoglaz. *X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*. Springer, Berlin 1996.
- [4] M. A. Krivoglaz. *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations*. Springer, Berlin 1996.
- [5] I. V. Masanskii, V. I. Tokar und T. A. Grishchenko. *Pair Interactions in Alloys Evaluated from Diffuse-Scattering Data*. Phys. Rev. B **44** (1991) 4647–4649.
- [6] C. Ern, W. Donner, H. Dosch, B. Adams und D. Nowikow. *Temperature-Dependent Interfacial Stiffness of the Disordered Layer in a Thin Cu<sub>3</sub>Au Film*. Physical Review Letters **85** (2000) 1926–1929.
- [7] D. de Fontaine. *Cluster Approach to Order-Disorder Transformations in Alloys*. Solid State Physics **47** (1979) 33–176.
- [8] B. Schönfeld. *Local Atomistic Arrangements in Binary Alloys*. Progress in Material Science **44** (1999) 435–543.
- [9] P. C. Clapp und S. C. Moss. *Correlation Functions of Disordered Binary Alloys III*. Physical Review **171**(3) (1968).
- [10] L. Reinhard und S. C. Moss. *Recent Studies of Short-Range Order in Alloys: The Cowley Theory Revisited*. Ultramicroscopy **52** (1993) 223–232.
- [11] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. Elsevier New York 1991.
- [12] W. Schweika. *Disordered Alloys*. Springer Tracts Mod. Physics **141** (1998).
- [13] D. Frenkel und Berend Smith. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press London 1996.
- [14] H. E. Cook. *Continuous Transformations*. Material Science and Engineering **25** (1976) 127–134.

- 
- [15] H. Chen, J. B. Cohen und R. Ghosh. *Spinodal Ordering in Cu<sub>3</sub>Au*. J. Phys. Chem. Solids **38** (1977) 855–857.
- [16] X.-M. Zhu, H. Zabel, I. K. Robinson, E. Vlieg, J. A. Dura und C. P. Fynn. *Surface-Induced Heterophase Fluctuation*. Physical Review Letters **65** (1990) 2692–2695.
- [17] S. Hashimoto. *Correlative Microdomain Model for Short-Ranged Ordered Alloy Structures II: Applications to Special Cases*. Acta Crystal. **A37** (1981) 511–516.
- [18] H. Dosch. *Evanescient X-Rays Probing Surface-Dominated Phase Transition*. International Journal of Modern Physics **6** (1991) 2773–2808.
- [19] F. Phillipp. *Advances in High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. Materials Transactions **39**(9) (1998) 888–902.
- [20] M. Rühle, F. Phillipp, A. Seeger und J. Heydenreich. *High-Voltage and High-Resolution Electron Microscopy*. Ultramicroscopy **56** (1994).
- [21] D. J. Smith. *The Realization of Atomic Resolution with the Electron Microscope*. Rep. Prog. Phys. **60** (1997) 1513.
- [22] J. C. H. Spence. *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*. Oxford University Press, New York Oxford 1986.
- [23] J. C. H. Spence. *The Future of Atomic Resolution Electron Microscopy for Materials Science*. Mat. Sci. Eng. **R26** (1999) 1–49.
- [24] K. Binder. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer Berlin 1988.
- [25] K. Binder und D. W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction*. Springer Berlin 1988.
- [26] M. E. J. Newman und G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Clarendon Press Oxford 1999.
- [27] M. Hansen und K. Anderko. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw Hill, New York 1958.
- [28] D. A. Porter und K. E. Easterling. *Phase Transformation in Metals and Alloys*. Chapman and Hall 1996.
- [29] B. E. Warren. *X-ray Diffraction*. Dover Publications New York 1990.

- [30] H. Reichert, S. C. Moss und K. S. Liang. *Anomalous Temperature Dependence of X-ray Diffuse Scattering Intensity of  $Cu_3Au$* . Physical Review Letters **77** (1996) 4382.
- [31] H. Dosch, L. Mailänder, H. Reichert und J. Peisl. *Long-range Order Near the  $Cu_3Au(001)$  Surface by Evanescent X-ray Scattering*. Physical Review B **43** (1991) 13172.
- [32] S. W. Bonham und C. P. Flynn. *Resonant RHEED Study of  $Cu_3Au$  Surface Order*. Surface Science **380** (1996) L760.
- [33] H. Reichert und H. Dosch. *Surface Segregation in  $Cu_3Au(001)$* . Surface Science **345** (1996) 27–40.
- [34] S. Engemann. *Oberflächenstrukturen an  $Cu_3Pd$ -Oberflächen*. Diplomarbeit Universität Stuttgart, Lehrstuhl Dosch 2001.
- [35] R. W. Cahn und P. Haasen. *Physical Metallurgy*. North-Holland Physics Publishing 1983.
- [36] Z. W. Lai. *Theory of Ordering Dynamics for  $Cu_3Au$* . Physical Review B **41** (1992) 9239–9256.
- [37] T. Schüllli. *Laterale Strukturierung und röntgenographische Untersuchung epitaktischer Metallfilme*. Diplomarbeit Universität Stuttgart, Lehrstuhl Dosch 2000.
- [38] David B. Williams und C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, New York 1996.
- [39] P. B. Hirsch. *Electron Microscopy of Thin Films*. Huntington Press, New York 1977.
- [40] S. Horiuchi. *Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. North-Holland Amsterdam 1984.
- [41] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, Berlin 1997.
- [42] P. R. Busek, J. M. Cowley und L. Eyring. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. Oxford University Press, Oxford 1988.
- [43] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Dover, New York 1994.

- 
- [44] L. H. Schwartz und J. B. Cohen. *Diffraction from Materials*. Springer, New York 1987.
- [45] I. K. Robinson. *Surface Crystallography* **3** der *Handbook on Synchrotron Radiation*. Elsevier Science Publishers B.V., New York 1991.
- [46] I. K. Robinson und D. J. Tweet. *Surface X-Ray Diffraction*. Rep. Prog. Phys. **55** (1992) 599–651.
- [47] V. Holý, U. Pietsch und T. Baumbach. *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*. Springer Tracts in Modern Physics, New York 1999.
- [48] H. Dosch. *Neutronen-, Elektronen-, Röntgenbeugung in Kristallen*. Universität Stuttgart, Sommersemester 1998. Vorlesung.
- [49] R. Feidenhas'l. *Surface Structure Determination by X-Ray Diffraction*. Surface Science Reports **10** (1989) 105–188.
- [50] H. Bethe. *Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen*. Ann. Phys. **87** (1928) 55.
- [51] A. Howie und M. J. Whelan. *Diffraction Contrast of Electron Microscopic Images of Crystal Lattice Defects*. Proc. Roy. Soc. A **263** (1961) 217.
- [52] S. Amelinckx. *Kinematical and Dynamical Diffraction Theory*. In P. G. Merli und M. Vittori Antisari (Editor), *Proceedings of the International School on Electron Microscopy in Materials Science*. World Scientific Press, New York 1991.
- [53] A. Howie. *The Theory of Electron Diffraction Image Contrast*. In U. Valdre (Editor), *Electron Microscopy in Material Science*. Academic Press New York and London 1971.
- [54] J. M. Cowley. *Diffraction Physics*. North-Holland Personal Library, Amsterdam 1995.
- [55] R. Gevers. *Application of Electron Diffraction*. In U. Valdre (Editor), *Electron Microscopy in Material Science*. Academic Press New York and London 1971.
- [56] J. M. Cowley und A. F. Moodie. *The Scattering of Electrons by Atoms and Crystals*. Acta Cryst. **10** (1957) 609.

- [57] P. A. Stadelmann. *EMS - A Software Package for Electron Diffraction Analysis and HTREM Image Simulation in Material Science*. Ultramicroscopy **21** (1981) 131–146.
- [58] E. J. Kirkland. *Advanced Computing in Electron Microscopy*. Plenum Press, New York 1998.
- [59] H. Rose. *Elektronenbeugung und Pfadintegrale*. TH Darmstadt 1996. Vorlesung Wintersemester 96/97.
- [60] P. A. Stadelmann. *Image Calculation Techniques*. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne 1983.
- [61] V. Bugaev. Private Mitteilung 2001. Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine.
- [62] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner Studienbücher 1997.
- [63] D. J. Smith. *Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. In A. Howie und U. Valré (Editor), *Surface and Interface Characterization by Electron Microscopy* **191** der *NATO ASI Series B*. Plenum Publishing Corporation 1988.
- [64] F. Ernst. *Transmissionselektronenmikroskopie*. Vorlesung Universität Stuttgart 1998.
- [65] R. Höschen. *Offenlegungsschrift DE 44 33 531 A 1*. Deutsches Patentamt München 1996.
- [66] L. Potez und A. Loiseau. *High-Resolution Electron Microscopy Studies of Antiphase Boundaries in  $Cu_3Au$* . Interface Science **2** (1994) 91–103.
- [67] R. Sinclair und G. Thomas. *Antiphase Domains and Superlattice Spot Splitting in  $Cu_3Au$* . J. Appl. Cryst. **8** (1975) 206–210.
- [68] M. Dynna, A. Marty, B. Gilles und G. Patrat. *On the Nature of  $L1_2$  Ordering in Equiatomic AuNi and AuCu Films Grown on Au(001)*. Acts. Mater. **45** (1997) 257–272.
- [69] N. Kuwano, N. Chiwanta und K. Oki. *In situ TEM Observation of Long Range Ordering via Short Range Order in  $Cu_3Pt$* . Bull. Mater. Sci. **22** (1999) 697–700.

- [70] H. Dosch. *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces* **126**. Springer Tracts in Modern Physics 1992.
- [71] W. A. Wooster. *Diffuse X-ray Reflections from Crystals*. Dover Publications New York 1997.
- [72] M. A. Herman und H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer-Verlag Berlin 1996.
- [73] E. Bauer. *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I*. Zeitschrift für Kristallographie **110** (1958) 372–394.
- [74] A. Pimpinelli und J. Villian. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, Cambridge 1998.
- [75] O. Hellwig, K. Theis-Bröhl, G. Wilhelmi, A. Stierle und H. Zabel. *Growth of fcc(111) on bcc(110): New Type of Epitaxial Transition observed for Pd on Cr*. Surface Science **398** (1998) 379–385.
- [76] G. Gutekunst. *Untersuchung der atomistischen Struktur und der Misfitversetzungen von epitaktischen Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grenzflächen*. Dissertation, MPI für Metallforschung 1994.
- [77] A. Gibaud, R. A. Cowley, D.F. McMorrow, R. C. C. Ward und M.R. Wells. *High-Resolution X-ray-Scattering Study of the Structure of Niobium Thin Film on Sapphire*. Physical Review B **48** (1993).
- [78] K. Theis-Bröhl, S. di Nunzio und H. Zabel. *Epitaxial Growth of Co/Cu(001) Superlattice on Sapphire Substrates*. Thin Solid Films **279** (1996) 180–188.
- [79] A. Strecker, U. Salzberger und J. Mayer. *Probenpräparation für die Transmissions-elektronenmikroskopie*. Prakt. Metallogr. **30** (1983) 180–188.
- [80] Th. Gemming. *Quantitative Untersuchung von Werkstoffstrukturen bei atomarer Ortsauflösung*. Dissertation Universität Stuttgart 1998.
- [81] Y. Kondo, F. Hosokawa, M. Hamochi Y. Ohkure, Y. Nakagawa, A. I. Kirkland, und T. Honda. *Proceedings of the 13th International Congress on Electron Microscopy* 1994.
- [82] Kenneth R. Castleman. *Digital Image Processing*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458 1996.

- [83] M. J. Hÿtch und M. Gandais. *Quantitative Criteria for the Detection and Characterization of Nanocrystals from High-Resolution Electron Microscopy Images*. Phil. Mag. A **72** (1995) 619–634.
- [84] M. J. Hÿtch und L. Potez. *Geometric Phase Analysis of High-Resolution Electron Microscopy Images of Antiphase Domains: Example  $Cu_3Au$* . Phil. Mag. A **76** (1997) 1119–1138.
- [85] G. Ade und R. Lauer. *Direct Determination of Lattice Distortions by Digital Image Processing of HRTEM Images of Crystals*. Ultramicroscopy **77** (1999) 177–185.
- [86] H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R. L. Johnson und S. Krummacher. *Experimental Evidence for an Interface Delocalization Transition in  $Cu_3Au$* . Physical Review Letters **60** (1988) 2382.
- [87] G. E. Ice und C. J. Sparks. *X-ray and Neutron Diffuse Scattering Measurements of Local Atomic Arrangements and Displacements in Crystalline Solid Solutions*. Annu. Rev. Mater. Sci. **29** (1998).
- [88] Y. Sikula. Private Mitteilung 2001. In Zusammenarbeit mit V. Bugaev, Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine.
- [89] B. D. Butler und J. B. Cohen. *The Structure of  $Cu_3Au$  Above the Critical Temperature*. J. Appl. Phys. **65** (1989) 2214–2219.
- [90] R. V. Chepulski und V. N. Bugaev. *Analytical Methods for Calculation of Interatomic Potentials through the Data on Short-Range Order in Alloys*. J. Phys. Cond. Mat. **10** (1998) 8771.

# Abbildungsverzeichnis

1	Schematic $\text{Cu}_3\text{Au}$ bulk phase diagram, including the ordered low-temperature $\text{L1}_2$ structure and the disordered high-temperature fcc structure. The four horizontal arrows (a), (b), (c) and (d) along the vertical line mark composition fluctuations $\delta c(\vec{r})$ whose amplitude increases with temperature. The inset shows case (c) enlarged with the phase boundary concentration of $c_{PB}=0.192$ and the composition fluctuation $\delta \hat{c}(\vec{r})$ associated with a thermodynamic force (see further text).	3
2	HRTEM images of a $150 \text{ \AA}$ large $\text{Cu}_3\text{Au}$ nano-particle taken at a magnification of $22 \times 10^6$ at three different temperatures. Square regions of $6 \times 6$ lattice constants are selected to analyze the local composition and order fluctuations within the nano-particle. The insets show local Fourier transforms with the direct beam (000), the order-sensitive (100) and the composition sensitive (200) reflection. The graphs on the right side present the time dependence of the (100) and (200) reflections from an arbitrarily chosen square (see text).	7
3	The inset of figure (2) shows the enlarged case (c) with the phase boundary concentration of $c_{PB}=0.192$ and the composition fluctuation $\delta \hat{c}(\vec{r})$ . In this case a thermodynamic force is evoked (see text).	9
4	Monte Carlo simulations of the concentration and the order fluctuations in a $\text{Cu}_3\text{Au}$ nano-particle at a slightly off-stoichiometric concentration at $T = T_0 - 9 \text{ K}$ . The green areas show atomic Au-concentrations larger than the phase boundary concentration of $c_{PB} \geq 0.192$ and the white areas concentrations $c_{PB} < 0.192$ . A strong interplay between concentration and order fluctuations is found, i.e. the red symbols occur preferred in the green regions.	11

5	Monte Carlo simulations of the concentration fluctuations (green) and order fluctuations (red) versus Monte Carlo steps (which are proportional to time) at $T = T_0 - 9K$ . The plot shows a strong interplay between both types of fluctuations. It can be seen that infinitesimal concentration fluctuations cause abrupt changes of the order parameter. . . . .	12
2.1	Das Volumen-Phasendiagramm von Cu-Au nach [27]. . . . .	4
2.2	A: fcc-Struktur der ungeordneten $Cu_3Au$ -Phase. Alle Gitterplätze werden mit einer Wahrscheinlichkeit proportional der Konzentration der jeweiligen Legierungskomponenten besetzt. B: $L1_2$ -Struktur der geordneten Phase mit der Stöchiometrie $Cu_3Au$ (gelb=Goldatome, rot=Kupferatome). . . . .	5
2.3	HRTEM-Aufnahme eines $Cu_3Au$ -Nanopartikels bei leichter Verkipfung der Netzebenen aus der Zonenachse. Deutlich zu erkennen ist die Modulation der Netzebenen im geordneten Bereich der Probe (siehe Text). . . . .	7
2.4	Schematische Darstellung des Verlaufs der Gibbschen Freien Energie $G$ als Funktion der Temperatur $T$ . Bei Temperaturen größer als $T_0$ besitzt die ungeordnete Phase die geringere Freie Energie und ist damit stabiler [28]. . . . .	8
2.5	Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergang eines $Cu_3Au$ -(111)-Volumenkristalls. Aufgetragen ist der Ordnungsparameter $\eta$ als Funktion der Temperatur $T$ [29]. . . . .	8
2.6	Einheitszelle eines $fcc$ -Kristalls. I-IV stellen die vier equivalenten einfachen kubischen Untergitter dar [33]. . . . .	10
2.7	Verschiedene Möglichkeiten für die Ausbildung von Antiphasengrenzen in $Cu_3Au$ [36]. Die Antiphasengrenzen bestehen aus einer nur mit Kupferatomen besetzten Netzebene. In $z$ -Richtung ist die energetisch günstigste und somit wahrscheinlichste Variante gezeigt, in der sich die Zahl der gleichnamigen und ungleichnamigen nächsten Nachbarn nicht ändert. In $x$ - und $y$ -Richtung besteht eine erhöhte Cu-Cu-Nachbarschaft. . . . .	11
3.1	Intensitätsverlauf des (200)-Fundamentalreflexes im ungeordneten $Cu_3Au$ -Kristall gegenüber der Probendicke für unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen. . . . .	20
3.2	Intensitätsverlauf des (200)-Reflexes im geordneten $Cu_3Au$ -Kristall gegenüber der Probendicke für unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen. . . . .	21

3.3	Intensitätsverlauf des (100)-Reflexes im geordneten $Cu_3Au$ -Kristall gegenüber der Probendicke für unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen. . . . .	21
5.1	Schematische Darstellung der Bildentstehung im Transmissionselektronenmikroskop. . . . .	45
5.2	Schematischer Strahlengang in einer Objektivlinse. . . . .	50
5.3	Schematischer Strahlenverlauf durch die Objektivlinse bei Veränderung der Gegenstandsweite. . . . .	51
5.4	Phasenschiebung in Abhängigkeit der 'Unterfokussierung' $\zeta$ . . . . .	53
5.5	Point-Spread-Funktion des TEM 4000 FX von Jeol. . . . .	56
5.6	Point-Spread-Funktion des HRTEM JEM ARM 1250 von Jeol. . . . .	57
5.7	Kontrast-Transferfunktion $\sin \chi(q)$ in Abhängigkeit von dem Wellenvektor $q$ für das JEM ARM 1250. . . . .	59
5.8	Mit Dämpfungenvelope modifizierte Kontrast-Transferfunktion. . . . .	63
6.1	Foto der MBE-Kammer, die in der Abteilung Dosch am MPI für Metallforschung in Betrieb ist. Man erkennt links die Vorkammer (Einschleussekammer), in der Mitte die Analysesekammer und rechts die Wachstumskammer (siehe Text). . . . .	66
6.2	Schematische Darstellung der Wachstumsmoden an einer Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit. $\Theta$ ist die Bedeckung. . . . .	69
6.3	Überlagerung einer bcc (110)- und fcc (111)-Ebene an einer Grenzfläche. Drei epitaktische Beziehungen sind bevorzugt: die Nishiyama-Wassermann (NW) Orientierung mit einer Domäne und zwei Kurdjumov-Sachs (KS) Orientierungen mit zwei Domänen (siehe [75]). . . . .	71
6.4	10x10 mm <sup>2</sup> große Probe aus $Cu_3Au$ -(111)/Nb-(110)/ $Al_2O_3$ -(11 $\bar{2}$ 0) auf einem Molybdänhalter der hauseigenen MBE-Anlage. . . . .	74
6.5	In $Al_2O_3$ -Röhrchen eingebettete TEM-Probe. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Draufsicht auf das Querschnittspräparat. . . . .	74
6.6	Schematische Darstellung des Ionendünnprozesses. Die Probe wird von einem Halter unter einem variablen Winkel fixiert. Die Halterung kann sektoriell mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten gedreht werden, um eine optimale Ausdünnung der Probe durch die Ar-Ionenstrahlen zu erreichen. . . . .	75

6.7	Lichtmikroskopische Aufnahme einer $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ TEM-Probe nach dem Ionendünnen. Dickeninterferenzstreifen im Substrat deuten auf ausgedünnte Bereiche hin. Der dünne Film befindet sich auf beiden Seiten der Klebefuge, kann jedoch lichtmikroskopisch nicht aufgelöst werden. . . . .	76
6.8	Übersichtsaufnahme an der TEM-Probe MBE ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(111)/Nb-(110)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $11\bar{2}$ 0)), aufgenommen mit dem ARM 1250 bei 600000-facher Vergrößerung bei Raumtemperatur. . . . .	77
6.9	Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung (6.8). Zur Verdeutlichung der Netzebenen wurde das Bild nachträglich mit PV-Wave eingefärbt. Man erkennt (100)-Netzebenen und Antiphasenwände (APW). . . . .	78
6.10	Übersichtsaufnahme der Probe MBE 125: Schichtsystem aus $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(100) auf $\text{SrTiO}_3$ -(100). . . . .	79
6.11	Die Ausbildung von $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(100)-Nanopartikeln auf einem $\text{SrTiO}_3$ -(100)-Substrat wird durch Entnetzungseffekte gefördert. Der helle Kontrast zwischen Substrat und Film deutet auf die mangelnde Benetzung des Films hin (siehe Pfeil). . . . .	80
6.12	TEM-Übersichtsaufnahme von der Verteilung der $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikel am Rand des Kohlenstofflochfilmes. Der eingezeichnete Maßstab beträgt 10 nm. . . . .	82
6.13	Lichtmikroskopische-Aufnahme von (a) einem Kupernetz und (b) einem Kohlenstofflochfilm. . . . .	83
7.1	Schematische Darstellung der Driftkompensation durch die Image-Shift-Spulen. Die Driftbewegung des Bilds wird am Bildschirm abgeschätzt und dann wird den Image-Shift Spulen ein 'Off-set'-Strom aufgeprägt, der die Bewegung des Bilds stoppt. . . . .	87
7.2	Originalbild eines $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels, aufgenommen am JEM ARM 1250 bei $T = T_0 - 9$ K bei einer 16 Mio.-fachen Vergrößerung. . . . .	91
7.3	Fast-Fourier-Transformierte (FFT) der Abbildung (7.2). Man erkennt deutlich die Bragg-Reflexe und den diffusen Rauschuntergrund. . . . .	92
7.4	Mittels Wiener-Filterung rauschunterdrücktes Bild der Abbildung (7.2). 94	
7.5	Schematische Darstellung des automatischen Selektionsverfahren für den Überstrukturreflex (siehe Text). . . . .	95
7.6	Farbkodiertes Bild des Originalbildes aus Abbildung (7.2). Man erkennt die rot kodierten Bereiche, die die geordneten Region der Probe markiert. 96	

7.7 Ausgerichtetes Bild aus Abbildung (7.2). Zu erkennen ist, daß die Ecken des Bildes durch die Drehung abgeschnitten wurden. Das eingezeichnete Quadrat soll im nächsten Programmschritt als neues Bild definiert werden. 99

7.8 Entsprechend der Größe des Quadrats aus Abbildung (7.7) definierte neue Bildgröße. . . . . 99

7.9 Darstellung des Selektionsverfahrens zur Auswertung der Kontrastvariationen in den Netzebenen und anschließende FFT des Kontrasts. Das Bild der FFT (rechts) ist aus Darstellungsgründen vergrößert worden. . 100

8.1 Temperaturgradient in Abhängigkeit des Querschnitts einer TEM-Probe. Die Temperaturen sind mit einem Quotientenpyrometers (Q-Pyrometer) mit 0,75 mm Ortsauflösung gemessen worden. Im Vergleich dazu sind die Temperaturen, die mit einem Thermoelement (W-Rh 26-6) bestimmt wurden, eingezeichnet. Die mit dem Thermoelement gemessenen Temperaturen sind  $T_{Th} = 365^{\circ}\text{C}$ ,  $397^{\circ}\text{C}$ ,  $435^{\circ}\text{C}$ ,  $518^{\circ}\text{C}$ ,  $544^{\circ}\text{C}$ ,  $626^{\circ}\text{C}$ ,  $688^{\circ}\text{C}$ ,  $730^{\circ}\text{C}$  und  $T_{Th} = 790^{\circ}\text{C}$ . . . . . 102

8.2 TEM-Querschnittsaufnahme des epitaktischen  $\text{Cu}_3\text{Au}(100)/\text{SrTiO}_3(100)$ -Systems bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  und bei  $T = 377^{\circ}\text{C}$  von derselben Probenstelle. In der unteren Bildhälfte ist jeweils die Fouriertransformierte des Kontrasts gebildet worden. Man erkennt, daß die Unordnung von der Oberfläche in das Volumeninnere hineinläuft. . . . . 105

8.3 Farblich kodierte TEM-Aufnahme eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei einer Temperatur  $T \approx 370^{\circ}\text{C}$  zur Aufklärung der Struktur der Grenzschicht zwischen geordneter und ungeordneter Region. . . . . 106

8.4 Farblich kodierte TEM-Bilder eines 150 nm großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei 3 verschiedenen Temperaturen:  $T = T_0 - 9\text{ K}$ ,  $T \approx T_0$  und  $T = T_0 + 5\text{ K}$ . Man kann die räumliche Verteilung der Ordnung (rot) in dem Partikel erkennen. Bei  $T = T_0 + 5\text{ K}$  ist der Partikel komplett ungeordnet. . . . . 108

- 8.5 TEM-Aufnahme eines  $150 \text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels bei  $T = T_0 - 9 \text{ K}$ . Auf der rechten Seite sind die ausgeprägten zeitlichen Fluktuationen der geglätteten Intensität des (200)-Reflexes (grüne Linie) und der geglätteten Intensität des (100)-Reflexes (rote Linie), die jeweils proportional zum Quadrat der Konzentration bzw. der Ordnung sind aufgetragen worden. Die Information der Fluktuation stammt aus dem gekennzeichneten Quadrat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur drei der neun Quadrate eingezeichnet worden. Man erkennt, daß die durchschnittliche Lebensdauer  $\tau_1$  einer Fluktuation etwa zwischen 10 und 15 s liegt. Die Verzögerungszeit  $\Delta\tau_1$  der Ordnung tritt gegenüber der Konzentrationsfluktuation mit einer zeitlichen Verschiebung von  $\Delta\tau_1 \approx 2 - 3 \text{ s}$  auf. . . . . 111
- 8.6 Illustration der atomaren Prozesse in einem binären Legierungssystem  $A_1-cB_c$ . (a) Ordnungsfuktuationen verlangen den Austausch von Nächsten-Nachbar-Atomen, während (b) Konzentrationsfluktuationen über den Leerstellendifusionsmechanismus zu Materialfluß von dem lokalen Bereich in die umgebende Matrix (und umgekehrt) führen. . . . 113
- 8.7 Schematisches  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Phasendiagramm einschließlich der geordneten  $L1_2$ -Tiefemperaturphase und der ungeordneten fcc-Hochtemperaturphase. Die vier horizontalen Pfeile (a), (b), (c) und (d) entlang der vertikalen Linie markieren die Konzentrationsfluktuation  $\delta c(\vec{r})$ . Der vergrößerte Bildausschnitt zeigt das Phasendiagramm in der Nähe der Konzentration  $c_{PB} = 0,192$  und schematisch die Konzentrationsfluktuation  $\delta c_{\vec{r}}$ , die über die Phasengrenzlinie führt. . . 114
- 8.8 TEM-Aufnahme eines  $150 \text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels, bei  $T = T_0 + 5 \text{ K}$ . Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur  $T_0$  ist das Legierungssystem vollständig ungeordnet. Es wurde kein (100)-Überstrukturreflex detektiert, der über der Intensität des Hintergrundrauschens lag (Intensität schematisch eingezeichnet). Aus diesem Grund sind keine roten Bereiche eingezeichnet, die üblicherweise die Überstruktur markieren. Ebenso ist aufgrund des Nichtvorhandenseins der Überstruktur nur die Konzentrationsfluktuation untersucht worden. Man erkennt eine durchschnittliche Lebensdauer der Konzentrationsfluktuation von  $\tau_1 \approx 10 - 12 \text{ s}$ . . . . . 119

8.9 Farblich kodierte TEM-Aufnahme eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels zur Visualisierung der Ordnungsstruktur bei  $T=T_0 - 25 \text{ K}$ . Bei dieser Temperatur hat sich schon eine ungeordnete (benetzende) Schicht um den noch voll geordneten 'Kern' (rot) des Partikels gebildet. Die Untersuchung der Fluktuationen ist aus den eingezeichneten Quadraten entnommen. . . . . 120

8.10 Zeitlicher Verlauf der geglätteten Intensitäten der (100)- und (200)-Reflexe bei  $T = T_0 - 25 \text{ K}$ , in die jeweils die Ordnung und die Konzentration eingehen. Deutlich zu erkennen ist, daß die Lebenszeit mit  $\tau_1 \approx 20 \text{ s}$  größer wird. . . . . 121

8.11 TEM-Aufnahme eines  $150 \text{ \AA}$  großen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Nanopartikels, die bei Raumtemperatur entstanden ist und farblich kodiert wurde. Die geglättete Intensitäten der (100)- und (200)-Reflexe, die aus dem eingezeichneten Quadrat extrahiert wurden, ist in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Aufgrund der niedrigen Temperatur ist die Diffusion so langsam, daß keine signifikante Anregung von Fluktuationen zu erkennen ist. . . . . 122

8.12 Ergebnis der Konzentrations- und Ordnungsfuktuationen mittels Monte Carlo Simulationen in einem Kristall bei geringfügiger Überschußkonzentration an Au. Die grünen Gebiete repräsentieren eine Au-Konzentration, die größer als  $c_{PB} = 0,192$  ist, und die weißen Gebiete mit einer Au-Konzentration, die kleiner als  $c_{PB} = 0,192$  ist. Die roten Punkte stellen Bereiche dar, die eine erhöhte Ordnung besitzen. Je größer der rote Punkt, desto größer der Ordnungsparameter. Man erkennt, daß die Ordnung in diesem Temperaturbereich an die Konzentration gekoppelt ist, d.h. das verstärkt rote Punkte im grünen Gebiet auftreten. . . . . 126

8.13 Ergebnis der Monte Carlo Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsfluktuationen (grün) und Ordnungsfuktuationen (rot) für  $T = T_0 - 9 \text{ K}$ . Man erkennt in eindeutiger Weise, daß der Verlauf der Ordnung mit der Lebens- und Verzögerungszeit an den Verlauf der Konzentration gekoppelt ist. Kleinste Konzentrationsfluktuationen bewirken aufgrund des Überschreitens der Phasengrenzlinie drastische Ordnungsänderungen, da die Phasenseparationslinie lokal überschritten wird (siehe Text). . . . . 128

- 8.14 Monte Carlo Simulationen des zeitlichen Verlaufes der Konzentrationsfluktuationen (grün) und der Ordnungsfluktuationen (rot) bei  $T = T_0 + 5$  K. Man erkennt deutlich den statistischen Charakter der Fluktuationen. Man erkennt, daß oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur noch kleinste Ordnungsparameterschwankungen vorhanden sind, die im Experiment nicht nachgewiesen werden konnten. Der langreichweitige Ordnungsparameter  $\eta$  ist Null, während  $\delta\eta \neq 0$  (siehe Text für Erklärungen). 130
- 8.15 Monte Carlo Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsfluktuationen (grün) und Ordnungsfluktuationen (rot) für  $T = T_0 - 25$  K. Die Kopplung der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen sind deutlich. Die Lebenszeiten  $\tau_1$  der Ordnungs- und Konzentrationsfluktuationen ist gleich groß, wie auch im TEM-Experiment beobachtet (siehe dazu Abbildungen (8.5) und 8.12). . . . . 131

# Tabellenverzeichnis

5.1	Charakteristische Größen des TEM 4000 FX und des ARM 1250. . . .	57
-----	--	----

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn Professor Dr. H. Dosch für die Aufnahme an sein Institut, das große Interesse an meiner Arbeit, die vielseitige Unterstützung und für seine ständige Diskussionsbereitschaft. Insbesondere möchte ich ihm für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für das anregende Arbeitsklima danken.
- Herrn Dr. J. Trenkler für die Betreuung meiner Promotion. Ich möchte ihm für sein tatkräftiges Engagement, seine Unterstützung und für seine sehr hilfsbereite Art danken. Herzlichen Dank!
- Herrn Dr. V. Bugaev für die theoretische Betreuung der Arbeit. Ich möchte Ihm besonders dafür danken, daß er mir den Konzentrationswellenformalismus in zahlreichen Diskussionen verständlich gemacht hat, und dafür, daß er die Arbeit durch Monte Carlo Simulationen in Zusammenarbeit mit Y. Sikula und O. Shchyglo unterstützt hat.
- Bei allen Mitgliedern der Elektronenmikroskopiegruppe. Besonders bei Herrn Dr. F. Phillipp für seine Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung der Einrichtungen und der Mikroskope. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. K. Du, der mir durch seine Erfahrung auf dem Gebiet der Bildentstehung und der Bildverarbeitung weitergeholfen hat.
- Herrn Höschen für seine Unterstützung bei der Justage und der Driftkompensation am Elektronenmikroskop und für seine freundliche Hilfsbereitschaft im allgemeinen.
- Herrn Plenert, stellvertretend für die Feinmechanikwerkstatt.
- Frau M. Kelsch für die Einweisung in die Mikroskopiertechnik und für das sehr schöne Arbeitsklima.

- 
- Herrn C. Ern für das Probenwachstum, seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, die angenehme Arbeitsatmosphäre und für die vielen schönen Abende.
  - Herrn Oliver Klein†.
  - Herrn Dr. H. Reichert für seine Diskussionsbereitschaft und seine Hilfe.
  - Frau B. Krause und Frau A. Weißhardt für ihre umsichtige Unterstützung, Hilfe und für ihre Freundschaft!
  - Herrn A. Schöps für seine PC-Unterstützung.
  - Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dosch. Insbesondere bei B. Nickel, M. Denk, S. Engemann, Dr. A. Stierle, F. Adams, S. Kumaragurubaran und G. Carbone.
  - Familie Arndt und Petra Steinhäuser.
  - Frau Isa Steinhäuser und Zsa-Zsa.
  - Meiner Familie und Max.



# Lebenslauf

Matthias Linde

geboren am	17.01.1969
in	Losheim
1975-1979	Grundschule in Nunkirchen
1979-1989	Hochwaldgymnasium Wadern
Mai 1989	Abitur
Juni 1989 - August 1990	Grundwehrdienst
Okt. 1990 - Feb. 1997	Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
Jan. 1996 - Feb. 1997	Diplomarbeit Fraunhofer-Institut Zerstörungsfreie Prüfverfahren Saarbrücken Arbeitsgruppe von Prof. W. Arnold
19.02.1997	Abschluß als Diplom-Ingenieur der Werkstoffwissenschaften
März 1997 - Dez. 1997	Fraunhofer-Institut Zerstörungsfreie Prüfverfahren, Saarbrücken
März 1998 - April 2001	Promotion am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart Arbeitsgruppe von Prof. H. Dosch





