

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. δF 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 Cu_3Au

2.1 Das Legierungssystem Cu_3Au

Das aus den Elementen Cu und Au bestehende binäre Legierungssystem bildet über einen weiten Temperaturbereich von 410°C bis 889°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.

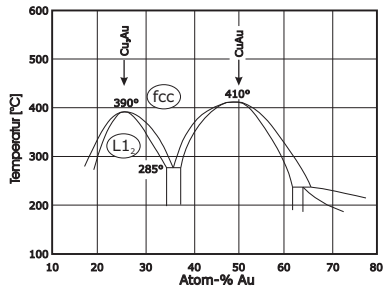


Abbildung 2.1: Das Volumen-Phasendiagramm von Cu-Au nach [27].

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 Cu_3Au 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 Cu_3Au -Volumenkristalls in der geordneten und ungeordneten Phase sind in Abbildung (2.2) dargestellt:

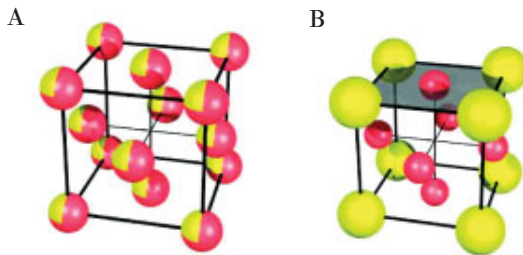


Abbildung 2.2: A: fcc-Struktur der ungeordneten Cu_3Au -Phase. Alle Gitterplätze werden mit einer Wahrscheinlichkeit proportional der Konzentration der jeweiligen Legierungskomponenten besetzt. B: L1_2 -Struktur der geordneten Phase mit der Stöchiometrie Cu_3Au (gelb=Goldatome, rot=Kupferatome).

Wie schon oben mehrmals angedeutet, kann folgendes festgehalten werden:

- Oberhalb von 390°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°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 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 Cu_3Au -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 Cu_3Au -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 Cu_3Au -Nanopartikeln qualitativ bestätigt werden (siehe Bilder auf der linken Seite der Abbildung (8.5)).

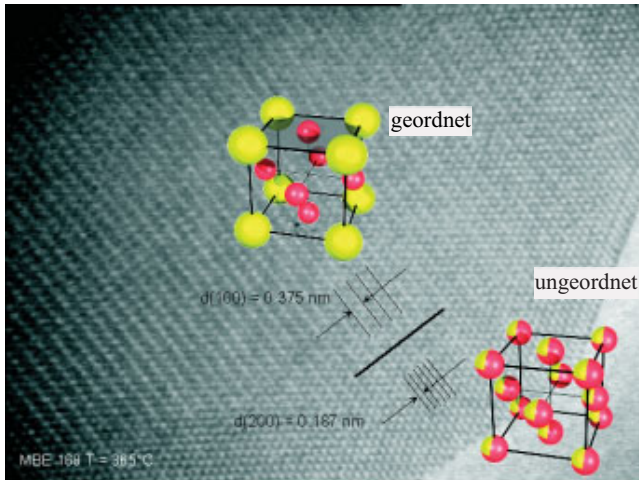


Abbildung 2.3: HRTEM-Aufnahme eines Cu_3Au -Nanopartikels bei leichter Verkipfung der Netzebenen aus der Zonenachse. Deutlich zu erkennen ist die Modulation der Netzebenen im geordneten Bereich der Probe (siehe Text).

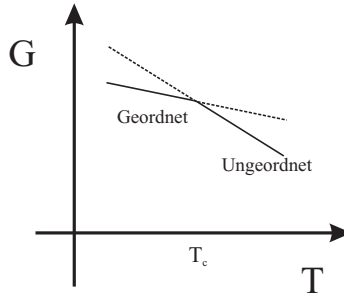


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Verlaufs der Gibbschen Freien Energie G als Funktion der Temperatur T . Bei Temperaturen größer als T_0 besitzt die ungeordnete Phase die geringere Freie Energie und ist damit stabiler [28].

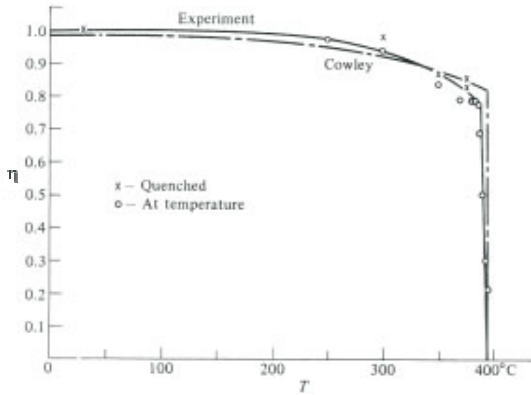


Abbildung 2.5: Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergang eines Cu_3Au -(111)-Volumenkristalls. Aufgetragen ist der Ordnungsparameter η als Funktion der Temperatur T [29].

2.2 Der $L1_2$ Ordnungsparameter

In der geordneten Phase herrscht im System Cu_3Au 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 η 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 η 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 η_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.

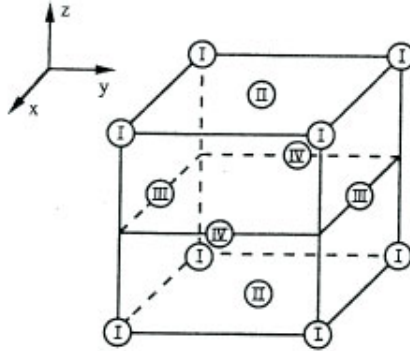


Abbildung 2.6: Einheitszelle eines fcc -Kristalls. I-IV stellen die vier equivalenten einfach kubischen Untergitter dar [33].

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 Cu_3Au -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].