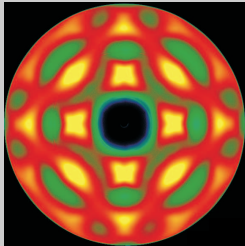


Diffuse Röntgenstreuung an Ni-Pd Legierungen

Diplomarbeit von Markus Mezger



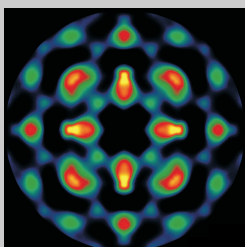
Hauptberichter : Prof. Dr. H. Dosch
Mitberichter : Prof. Dr. W. Bolse



Max-Planck-Institut
für Metallforschung
in Stuttgart



Institut für Theoretische
und Angewandte Physik
der Universität Stuttgart



Stuttgart, den 13. August 2004

Diffuse Röntgenstreuung an Ni-Pd Legierungen

Diplomarbeit von Markus Mezger

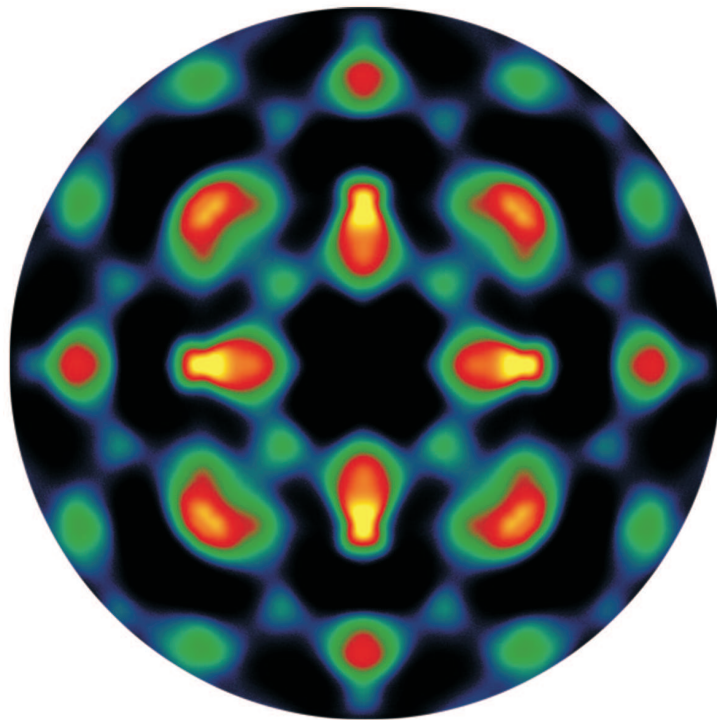
Hauptberichter : Prof. Dr. H. Dosch

Mitberichter : Prof. Dr. W. Bolse

Max-Planck-Institut für Metallforschung
in Stuttgart

Institut für Theoretische und Angewandte Physik
der Universität Stuttgart

Stuttgart, den 13. August 2004



Diffuse Röntgenstreuung an Ni₅₅Pd₄₅

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die diffuse Röntgenstreuung an Ni-Pd Legierungen untersucht und mit Hilfe theoretischer Modelle zur Beschreibung von kurzreichweitiger Ordnung (SRO)¹ und Verzerrung in Legierungen analysiert. Die experimentellen Daten wurden mit der noch jungen Methode der monochromatischen Laue-Streuung in Transmissionsgeometrie, unter Verwendung von Hochenergie-Synchrotronstrahlung und Flächendetektoren (Bildplattendetektor oder CCD-Kamera), gewonnen. Als Proben standen, in der hauseigenen Abteilung für Kristallzucht gewonnene, Legierungseinkristalle der eutektischen Mischung Ni₅₅Pd₄₅ und der Konzentration Ni₂₅Pd₇₅ zur Verfügung. Die Experimente wurden während zweier Messzeiten am Hochenergiemessplatz ID15A an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble durchgeführt.

Das System Ni_cPd_{1-c} bietet sich aufgrund verschiedener Eigenschaften als Modellsystem zur systematischen Untersuchung von SRO und Gitterverzerrungen in Legierungen an. Da Ni-Pd Legierungen im gesamten Konzentrationsbereich mischbar sind, eignen sie sich besonders zur Untersuchung von Konzentrationsabhängigkeiten. Die Differenz von ungefähr 10 % in der Gitterkonstante lässt Effekte, aufgrund von Verzerrungen im Kristallgitter, erwarten.

An ausgewählten Orten des reziproken Raumes wurde, für die beiden untersuchten Konzentrationen, der Temperatureinfluss auf SRO und Gitterverzerrungen untersucht. Die theoretische Beschreibung der diffus gestreuten Röntgenintensitäten erfolgte mit Hilfe des Spherical-Models und der, von V. Bugaev entwickelten, Ring-Approximation. Ausgehend von bereits vorhandenen Computer-Programmen wurde ein Algorithmus entwickelt, welcher es ermöglicht, unter Verwendung eines Simulated-Annealing Verfahrens, aus den Streudaten direkt interatomare Wechselwirkungsparameter zu bestimmen. Für die Legierungen Ni₅₅Pd₄₅ und Ni₂₅Pd₇₅ wurden hierzu erste Rechnungen durchgeführt. Die in der Röntgenstreuverteilung beobachteten charakteristischen Strukturen lassen sich damit direkt auf ihren physikalischen Ursprung zurückführen.

¹ engl.: Short-Range-Order

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Inhaltsverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Die Hamiltonfunktion binärer Legierungen	5
2.1.1 Konfiguration binärer Legierungen	5
2.1.2 Chemische Wechselwirkung	8
2.1.3 Verzerrungsinduzierte Wechselwirkung	10
2.2 Statistische Mechanik binärer Legierungen	17
2.2.1 Krivoglaz-Clapp-Moss Formel und Spherical-Model	17
2.2.2 Ring-Approximation	21
2.2.3 Normierung der Korrelationsfunktion	22
2.3 Röntgenstreuung	26
2.3.1 Röntgenstreuung an kondensierter Materie	26
2.3.2 Einfluss von Gitterstörungen	26
2.3.3 Integrierte Intensitäten und Normierung	27
3 Experiment	33
3.1 Das System Ni-Pd	33
3.1.1 Phasendiagramm	33
3.1.2 Thermodynamik	34
3.1.3 Gitterkonstante	34
3.1.4 Elastische Konstanten	37
3.1.5 Diffusion	38
3.1.6 Röntgen Daten	40
3.2 Ordnung in Ni-Pd Legierungen	42
3.2.1 Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstreuung	42
3.2.2 Oberflächensegregation	44

3.2.3	Theoretische Arbeiten	44
3.3	Probenpräparation	45
3.3.1	Kristallzucht	45
3.3.2	Mechanische und chemische Präparation	45
3.3.3	Charakterisierung	50
3.4	Messmethode	54
3.4.1	Monochromatische Laue-Technik	54
3.4.2	Indexation	55
3.4.3	Effektive Probendicke	56
3.4.4	Raumwinkel	56
3.4.5	Polarisationskorrekturen	59
3.5	Experimenteller Aufbau	59
3.6	Durchführung der Experimente	63
4	Auswertung	65
4.1	Normierung	65
4.1.1	Energiekalibrierung	65
4.1.2	Fe-Eichmessungen	65
4.1.3	Bestimmung der einfallenden Intensitäten	68
4.2	Datenanalyse	70
4.2.1	Rohdatenaufbereitung	70
4.2.2	Übersicht	70
4.2.3	Hochsymmetrielinien	70
4.2.4	Konzentrationsabhängigkeit	78
4.3	Numerische Berechnung diffuser Streuung	80
4.3.1	Programmübersicht	80
4.3.2	Koordinatensysteme im reziproken Raum	81
4.3.3	Symmetrieelemente der Brillouin Zone	83
4.3.4	Dimensionslose Parameter	84
4.3.5	Bestimmung des Normierungsparameters μ	85
4.4	Anpassung durch Simulated Annealing	89
4.4.1	Simulated Annealing	89
4.4.2	Experimentelle Daten	90
4.4.3	Berücksichtigung von TDS	91
4.4.4	Die Abweichung Δ	93
4.4.5	Simulationsparameter	94
4.4.6	Durchführung	95
4.5	Numerische Ergebnisse	96
4.5.1	Ergebnisse der Anpassung	96
4.5.2	Vergleich der Intensitäten in der (110) Ebene	103
4.5.3	Identifikation von SRO und Gitterverzerrungen	106

4.5.4	Ergebnisse	106
5	Diskussion und Ausblick	109
5.1	Diskussion	109
5.1.1	Diskussion der Messergebnisse	109
5.1.2	Diskussion der Auswertung	110
5.2	Ausblick	111
5.2.1	Experiment	111
5.2.2	Auswertung	111
	Literaturverzeichnis	113

Kapitel 1

Einleitung

Technische Fortschritte in der Raumfahrt, der Entwicklung medizinischer Implantate, aber auch vieler anderer Bereiche, erfordern Werkstoffe mit auf den Verwendungszweck präzise zugeschnittenen Eigenschaften. Um diesen Anforderungen zu genügen, bestehen heutige Hochleistungsmaterialien häufig aus Legierungen mit einer Vielzahl von Elementen. Durch Legieren können aus der begrenzten Anzahl metallischer Elemente Materialien erzeugt werden, deren Eigenschaften sich in Bezug auf Elastizität, Bruchfestigkeit oder thermisches Verhalten grundsätzlich von denen ihrer einzelnen Bestandteile unterscheiden. Die Ursache hierfür liegt, neben Gefüge und Mikrostruktur, im interatomaren Wechselspiel von Verzerrungen und chemischer Wechselwirkung. Diese Mechanismen sind bis heute nicht zufriedenstellend geklärt, sodass die Entwicklung neuer Materialien größtenteils nach der Methode von Versuch und Irrtum erfolgen muss.

Die Streuung von Röntgenstrahlung an kondensierter Materie ist seit Jahrzehnten ein etabliertes Verfahren zur Untersuchung verschiedenster Materialien. Beginnend mit der Aufklärung der Kristallstruktur von NaCl im Jahre 1913 durch W. H. Bragg und W. L. Bragg, mit der erstmals ein Einblick in die atomare Welt möglich wurde, gelang es in den folgenden Jahrzehnten immer komplexere Strukturen zu entschlüsseln.

Die Analyse von Bragg-Reflexen enthält jedoch nur Information über die mittlere 1-Körper-Struktur. Hierzu zählen zum Beispiel die Gittersymmetrie, die Position der Atome in der Einheitszelle oder die mittlere thermische Auslenkung. Diffuse Streuung hingegen enthält 2-Körper-Informationen aus welchen sich grundsätzlich ableiten lässt, wie Atome miteinander wechselwirken. Die Intensität diffuser Streuung liegt etliche Größenordnungen unter der von Bragg-Reflexen. Qualitativ hochwertige Daten konnten daher in der Vergangenheit nur unter großem experimentellem Aufwand, insbesondere durch lange Messzeiten gewonnen werden. Moderne Synchrotronstrahlungsquellen liefern Röntgenstrahlung im Energiebereich um 100 keV, deren Brillanz um 12 Größenordnungen über der klassi-

scher Röntgenröhren liegt. In Kombination mit Flächendetektoren können solche Messungen zeitaufgelöst innerhalb von Sekunden durchgeführt werden.

Es existieren traditionell zweierlei Ansätze diffuse Streuung zu beschreiben. Im Realraumansatz nach B. Borie und C. J. Sparks (1971) werden die Intensitäten aufgrund ihrer Symmetrien separiert, um Korrelationsparameter für die Besetzung mit den unterschiedlichen Komponenten, sowie Verzerrungen des idealen Gitters zu gewinnen. Aus dieser rein mathematischen Analyse erhält man eine große Zahl von SRO-Parametern, die aber für sich alleine keine physikalischen Interpretationen zulassen¹.

Der Ansatz von Krivoglaz [2], de Fontaine [3] und Brout [4] beschreibt diffuse Streuung mit Hilfe von Konzentrations- und Verzerrungswellen im reziproken Raum. Ergänzt man diesen Ansatz durch ein thermodynamisches Modell, welches diese Modulationen beschreiben kann, so wird eine direkte physikalische Interpretation der diffusen Streuung möglich. Weil verschiedene Konfigurationen dasselbe Streubild erzeugen können ist es notwendig mit einem physikalisch motivierten Modell zu arbeiten², welches Erfahrungen beinhaltet wie sich Materialien mikroskopisch organisieren. Durch Berücksichtigung verschiedener Zusatzinformationen, wie elastische Konstanten oder die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung, lassen sich weitere Bedingungen formulieren. Diese helfen unphysikalische Lösungen auszuschließen und die Anzahl freier Parameter zu reduzieren. Ausserdem besitzen diese Parameter eine direkte physikalische Bedeutung und ermöglichen somit ein tieferes Verständnis der atomaren Wechselwirkungen innerhalb von Legierungen.

Ausgehend von einem gegebenen Parametersatz lässt sich mit solch einem Modell, unter Verwendung der bekannten Röntgen-Formfaktoren, direkt das zu erwartende Streubild berechnen. Dieses kann mit den gemessenen Daten verglichen und so ein quantitatives Maß für die Abweichung bestimmt werden. Möchte man einen Algorithmus einbinden, der selbständig den richtigen Parametersatz finden kann, so ist die Rechenzeit, die benötigt wird diese Abweichungen zu berechnen, von entscheidender Bedeutung. Neben den oben genannten Bedingungen muss das Modell daher schnell berechenbar sein, um die Anpassung innerhalb einer akzeptablen Zeit durchführen zu können.

Ein solches Modell wird in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt. Durch die Verwendung von generalisierten Kanzaki-Kräften lassen sich Verzerrungen des Kristallgitters

¹ Eine Möglichkeit besteht darin, in einem Computer-Modell die Parameter so lange anzupassen, bis sich die berechneten SRO-Parameter ergeben [1].

² Da diffuse Röntgenstreuung nur Information über 2-Körperwechselwirkungen liefert, in vielen Legierungen aber offensichtlich auch Mehrkörperwechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen, kann ein rein mathematisch motivierter Ansatz allein keine Aussagen zu physikalischen Fragestellungen liefern. Mehrkörperwechselwirkungen machen sich zum Beispiel in Asymmetrien des Phasendiagramms bemerkbar.

auf Konzentrationswellen abbilden. Mit Hilfe von aus der Kontinuumsmechanik bekannten Größen lässt sich eine starke Reduktion von freien Parametern erreichen. Die Krivoglaz-Clapp-Moss Formel sowie die, von V. Bugaev entwickelte, Ring-Approximation verknüpfen Wechselwirkungspotentiale und räumliche 2-Körperkorrelationen, aus welchen sich direkt die diffuse Streuung berechnen lässt.

Die, in der Vergangenheit vergleichsweise wenig beachteten, Legierungen des Nickels mit Palladium bieten sich aus vielerlei Hinsicht als ideales Modellsystem zur Entwicklung geeigneter Verfahren, mit denen Legierungssysteme analysiert werden können, an. Nickel und Palladium sind in beliebigen Verhältnissen mischbar und zeigen keine strukturellen Phasenübergänge. Sie sind damit besonders geeignet die Konzentrationsabhängigkeit der interatomaren Wechselwirkungen temperaturabhängig zu untersuchen. Bei einer Differenz von ungefähr 10% in der Gitterkonstante sind merkliche Einflüsse, aufgrund von Verzerrungen des Kristallgitters, zu erwarten. In den wenigen theoretischen Arbeiten finden sich keine eindeutigen Aussagen [5], [6]. Es wird vermutet, dass Ni-Pd Legierungen, ähnlich wie Au-Ni ein System bilden, in dem eine Konkurrenz von Ordnung und Phasenseparation vorliegt.

Technologische Bedeutung erhalten Ni-Pd Legierungen aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften. An Oberflächen bilden sich atomare Schichten, welche abwechselnd mit Palladium und Nickel angereichert sind [7]. In Legierungen mit einem geringen Anteil des katalytisch hoch aktiven, aber sehr teuren, Palladiums, reichert sich dieses in der obersten Atomlage an und steht dort als Katalysator zur Verfügung [8]. Möchte man die für die Oberflächensegregation verantwortlichen Mechanismen verstehen, so ist es hilfreich, wenn nicht sogar nötig, die interatomaren Wechselwirkungen im Volumenkristallgitter zu kennen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Die Hamiltonfunktion binärer Legierungen

2.1.1 Konfiguration binärer Legierungen

Atomsorte

Eine binäre Mischung A_cB_{1-c} von Atomen der Sorte A (rot) und B (grün), die auf einem periodischen Gitter angeordnet sind (siehe Abbildung 2.1), lässt sich durch die Angabe eines Parametersatzes $c_n = c_{\vec{R}_n}$ mit $n = 1 \dots N$ eindeutig darstellen.

$$c_n = c_{\vec{R}_n} = \begin{cases} 1 & \text{für ein Atom des Typ A auf dem Gitterplatz } \vec{R}_n \\ 0 & \text{für ein Atom des Typ B auf dem Gitterplatz } \vec{R}_n \end{cases} \quad (2.1)$$

Die Konzentration c der Sorte A ergibt sich durch Mittelung von c_n über alle Gitterplätze \vec{R}_n

$$c = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N c_n = \langle c_n \rangle \quad (2.2)$$

Verzerrungen

In einem Kristall können für die Lage der Atome aber noch zusätzliche Freiheitsgrade vorhanden sein. So müssen die Atome nicht genau auf ihren Gitterplätzen \vec{R}_n sitzen, sondern können von diesen um einen inhomogenen Verzerrungsvektor \vec{u}_n verschoben sein. Ihre Position im Gitter ergibt sich, wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt, zu $\vec{r}_n = \vec{R}_n + \vec{u}_n$. Zur vollständigen Beschreibung des Zustandes Υ des Kristalls ist somit die Angabe eines Satzes von Besetzungszahlen

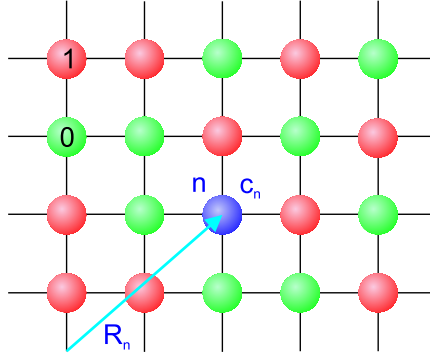


Abbildung 2.1: Konfiguration einer binären Legierung. Die Konfiguration wird eindeutig beschrieben durch einen Satz von N Besetzungszahlen $\{c_n\}$ mit $n = 1 \dots N$.

$\{c_n\}$ und Verzerrungen $\{\vec{u}_n\}$ erforderlich.

$$\langle \vec{u}_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{u}_n = 0 \quad (2.3)$$

$$\mathcal{T} = \{c_n, \vec{u}_n\}$$

Hamiltonfunktion

Die Hamiltonfunktion $H(\mathcal{T})$ einer binären Legierung lässt sich somit darstellen als eine Funktion $H(\{c_n, \vec{u}_n\})$ mit N diskreten Parametern $c_n \in \{0, 1\}$, $n = 1 \dots N$ und $3N$ kontinuierlichen Parametern $u_n^i \in \mathbb{R}$, $n = 1 \dots N$, $i \in \{x, y, z\}$. Zur Berechnung von Legierungseigenschaften, wie zum Beispiel des Phasendiagramms mittels ab-initio-Methoden, wird eine gewisse Anzahl von Konfigurationen \mathcal{T} betrachtet. Für diese muss dann die Hamiltonfunktion $H(\mathcal{T})$ berechnet werden. Je mehr Konfigurationen berücksichtigt werden, umso genauere Vorhersagen werden möglich. Insbesondere müssen zur Beschreibung von Effekten, welche sich auf einer gewissen Längenskala l abspielen, Konfigurationen von Clustern bis zu einer Größe von mindestens $M \approx \frac{l^3}{v}$ einbezogen werden. Unrelaxierte Systeme mit $u_n^i = 0 \forall n, i$ lassen sich wegen der diskreten Parameter c_n auf modernen Rechnern sehr schnell berechnen und ermöglichen die Berücksichtigung von Clustern mit einer Größe von typischerweise 100 Atomen.

Die Einbeziehung der Verzerrungsparameter u_n^i gestaltet sich aus mehrerlei Gründen wesentlich aufwändiger. Zum ersten sind die Parameter u_n^i kontinuier-

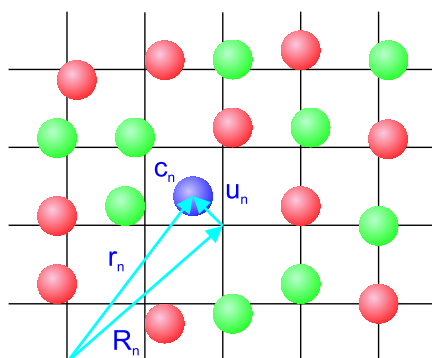


Abbildung 2.2: Konfiguration einer binären Legierung mit Verzerrungen. Neben den N Besetzungszahlen $\{c_n\}$ werden zur vollständigen Beschreibung einer binären Legierung mit Verzerrungen noch $3N$ kontinuierliche Parameter $u_n^i, i \in \{x, y, z\}$ benötigt.

lich. Anstelle von nur 2^M Auswertungen für die Besetzungszahl bei binären Legierungen in Clustern mit M Atomen werden nun, je nach Diskretisierung der Verzerrungen u_n^i , eine Vielzahl an Rechenschritten mehr benötigt. Andererseits stellt sich heraus, dass verzerrungsinduzierte Wechselwirkungen häufig langreichweitiger sind als chemische. Zur korrekten Interpretation müssen also wesentlich größere Cluster berücksichtigt werden. Dies ist mit den heute zur Verfügung stehenden Rechenleistungen noch nicht zufriedenstellend lösbar.

Quasiharmonische Näherung

Einen Ausweg bildet hier die quasiharmonische Näherung [9], [10], [11]. Die Hamiltonfunktion $H(\{c_n, \vec{u}_n\})$ wird aufgespalten in einen Term $H^{ch}(\{c_n\})$, welcher die chemische Wechselwirkung der Atome aufgrund ihrer verschiedenen Sorten beschreibt, sowie einen verzerrungsinduzierten Term $H^{si}(\{\vec{u}_n\})$, welcher die Auslenkung der Atome aus ihren ungestörten Gitterpositionen $\{\vec{R}_n\}$ berücksichtigt.

$$H(\vec{\Gamma}) = H(\{c_n, \vec{u}_n\}) = H^{ch}(\{c_n\}) + H^{si}(\{c_n, \vec{u}_n\}) \quad (2.4)$$

Ziel ist es ein Modell mit möglichst wenigen systemabhängigen Parametern und einem analytischen Ausdruck für die verzerrungsinduzierte Wechselwirkung $H^{si}(\{c_n, \vec{u}_n\})$ zu finden. Es müssen dann nur noch einige wenige relaxierte Konfigurationen mit ab-initio Methoden berechnet werden. Aus diesen können durch Anpassung die systemabhängigen Modellparameter bestimmt werden. Für alle weiteren Konfigurationen wird nur noch der nichtrelaxierte Term $H^{ch}(\{c_n\})$ mit-

tels ab-initio-Methoden bestimmt und für die relaxierten Cluster mit der Modellhamiltonfunktion $H^{si}(\{c_n, \vec{u}_n\})$ ergänzt.

2.1.2 Chemische Wechselwirkung

Cluster Expansion

Nach einem allgemeinen Ansatz [12], [13] im Rahmen des Gittergas-Modells lässt sich der chemische Anteil der Hamiltonfunktion $H^{ch}(\{c_n\})$ exakt in einer Reihenentwicklung, der sogenannten Cluster Expansion darstellen.

$$\begin{aligned}
 H^{ch}(\{c_n\}) &= V^{(0)} + \sum_{l=1}^N \frac{1}{l!} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_l} V_{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_l}^{(l)} c_{\vec{R}_1} c_{\vec{R}_2} \dots c_{\vec{R}_l} \quad (2.5) \\
 &= V^{(0)} + \sum_{\vec{R}_1} V_{\vec{R}_1}^{(1)} c_{\vec{R}_1} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} V_{\vec{R}_1, \vec{R}_2}^{(2)} c_{\vec{R}_1} c_{\vec{R}_2} + \\
 &\quad \frac{1}{6} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3} V_{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3}^{(3)} c_{\vec{R}_1} c_{\vec{R}_2} c_{\vec{R}_3} + \dots \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

$V^{(0)}$ beinhaltet den konzentrations- und konfigurationsunabhängigen Anteil. Die folgenden Terme lassen sich als Ein-, Zwei-, Dreikörper usw. Mischungsenergien interpretieren. Dreikörperwechselwirkungen sind unter anderem für Asymmetrien im Phasendiagramm verantwortlich. Für alle weiteren Betrachtungen soll nun die Reihe (2.5) nach dem quadratischen Term in $c_{\vec{R}_i}$ abgebrochen werden.

$$H^{ch} = V^{(0)} + \sum_{n=1}^N V_n^{(1)} c_n + \sum_{n,m=1}^N V_{nm}^{(2)} c_n c_m \quad (2.7)$$

In der Praxis stellt dies für viele Legierungen eine gute Näherung dar. In Abbildung 2.3 und 2.4 sind die Terme in $V_n^{(1)}$ sowie $V_{nm}^{(2)}$ schematisch dargestellt.

Symmetrien

Symmetrien des Kristallgitters schränken die Anzahl freier Parameter weiter ein. Aufgrund der Translationsinvarianz des Kristallgitters müssen auch alle physikalischen Größen invariant unter allen Gittertranslationen $t \in T$ mit $t : \vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{G}$ sein. Insbesondere gilt somit für die ersten chemischen Wechselwirkungsparameter $V_n^{(1)} = V_m^{(1)} \forall n, m$. Berücksichtigt man weitere Symmetrien der kubischen Kristallsysteme, so ergibt sich eine starke Reduktion an freien Parametern.

$$V_n^{(1)} = V^{(1)} \quad (2.8)$$

$$V_{nm}^{(2)} = V_{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}^{(2)} = V_S^{(2)} \quad (2.9)$$

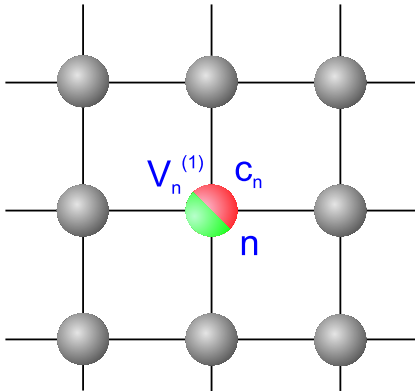


Abbildung 2.3: Chemische Wechselwirkungspotentiale: Einkörperwechselwirkung $V_n^{(1)}$. Sie beschreibt die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Atom vom Typ B in einer B-Matrix gegen eines der Sorte A auszutauschen.

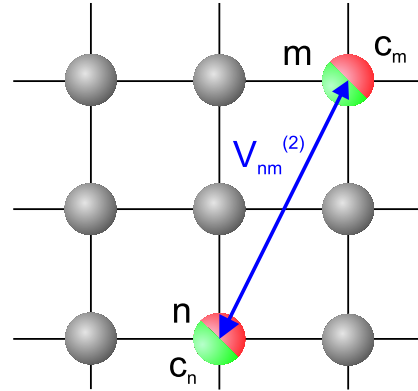


Abbildung 2.4: Chemische Wechselwirkungspotentiale: Zweikörperwechselwirkung $V_{nm}^{(2)}$.

$V_n^{(1)}$ ist demnach unabhängig von der expliziten Gitterposition \vec{R}_n des Atoms n und $V_{nm}^{(2)}$ hängt nur vom Betrag des Abstands $|\vec{R}_n - \vec{R}_m|$, der Schale S , der beiden wechselwirkenden Atome n und m ab. Für fcc Symmetrie sind in Tabelle 2.1 die ersten 5 Schalen aufgeführt. Die Energie, die benötigt wird ein Atom der Sorte B in einer B-Matrix gegen eines der Sorte A auszutauschen, beträgt $V^{(1)}$. $V_S^{(2)}$ beschreibt die Zweikörperwechselwirkung.

- S : Wechselwirkungsschale
- N_S : Anzahl der Atome in der Schale S
- d_S : Radius der Schale S
- a : Gitterkonstante

Setzt man Gleichung (2.8) und (2.9) in (2.7) unter Berücksichtigung von (2.2) ein, so ergibt sich der chemischen Anteil H^{ch} der Hamiltonfunktion einer binären Legierung zu:

$$H^{ch} = V^{(0)} + cNV^{(1)} + \sum_{n,m=1}^N V_{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}^{(2)} c_n c_m \quad (2.10)$$

S	a_1	a_2	a_3	N_S	$\frac{d_S}{a}$
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	12	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	1	0	0	6	1
3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	24	$\sqrt{\frac{3}{2}}$
4	1	1	0	12	$\sqrt{2}$
5	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	24	$\sqrt{\frac{5}{2}}$

Tabelle 2.1: Die ersten 5 Schalen S für kubisch-flächenzentrierte (fcc) Symmetrie.

Konzentrationswellen

Die Beschreibung von Legierungen basiert bisher auf einer Realraumdarstellung. Aus verschiedenerlei Hinsicht bietet sich ein Übergang in den reziproken Raum an. Zum ersten liefern Röntgenstreuexperimente, welche mit diesem Ansatz beschrieben werden sollen, naturgemäß Daten im reziproken Raum. Es ist somit naheliegend, auch die zugehörige Theorie im Fourierraum zu formulieren. Zum anderen stellt sich heraus, dass eine Entwicklung im reziproken Raum deutlich bessere Konvergenzeigenschaften zeigt. Zur exakten Beschreibung einer Struktur c_n mit N Atomen im realen Raum, sind im reziproken Raum ebenfalls N Fourierkomponenten erforderlich. Einfache Konzentrationswellen wie zum Beispiel einer $ABABA\dots$ Abfolge hingegen lassen sich schon mit einem einzelnen Parameter $c_{\vec{k}}$ im reziproken Raum darstellen. Dies zeigt anschaulich, dass typische Strukturen, wie sie in binären Legierungen beobachtet werden, schon durch wenige Fourierkoeffizienten adäquat wiedergegeben werden können. Experimentell beobachtete Effekte, wie Fermi-Oberflächeninduziertes Nesting in Cu-haltigen Legierungen wie Cu_3Au oder Cu_3Pd [14], lassen sich in diesem Rahmen ebenfalls leichter beschreiben.

$$\tilde{c}_{\vec{k}} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N c_n e^{-i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.11)$$

$$c_n = \sum_{\vec{k}} \tilde{c}_{\vec{k}} e^{+i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.12)$$

2.1.3 Verzerrungsinduzierte Wechselwirkung

Die verzerrungsinduzierte Hamiltonfunktion H^{si} lässt sich nicht im Rahmen einer Cluster-Expansion darstellen. Eine Möglichkeit, ein Modell für H^{si} zu finden, besteht darin, die verzerrungsinduzierte Hamiltonfunktion in einer Potenzreihe zu entwickeln. Die Koeffizienten werden dann mit physikalischen Größen iden-

tifiziert. Der Vorteil besteht darin, dass die verbleibenden Modellparameter eine anschauliche, physikalische Bedeutung besitzen.

Potenzreihenansatz

Der verzerrungsinduzierte Anteil $H^{si}(\{c_n, \vec{u}_n\})$ der Hamiltonfunktion kann in einer Taylorentwicklung nach den Verzerrungen $\{\vec{u}_n\}$ um die ungestörten Gittervektoren $\{\vec{R}_n\}$, beziehungsweise $\{\vec{u}_n = 0\}$ entwickelt werden.

$$\begin{aligned}
 H^{si}(\{\vec{u}_n\}) &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3l}} \frac{\partial^l H}{\partial u_{n_1} \partial u_{n_2} \dots \partial u_{n_{3l}}} \Big|_{u_n=0} u_{n_1} u_{n_2} \dots u_{n_{3l}} \\
 &= \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^3 \frac{\partial H}{\partial u_n^i} \Big|_{u_n^i=0} u_n^i + \\
 &\quad \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 H}{\partial u_n^i \partial u_m^j} \Big|_{u_n^i=u_m^j=0} u_n^i u_m^j + \dots
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Kanzaki-Kräfte

Der erste Term der Entwicklung (2.13) stellt eine Kraft dar, welche auf das Atom n an der ungestörten Gitterposition $\{\vec{R}_n\}$ wirkt.

$$-\frac{\partial H}{\partial u_n^i} \Big|_{u_n^i=0} = (\vec{F}_n)_i \tag{2.14}$$

Man benötigt an dieser Stelle ein Modell, um das Kraftfeld F_n^i , ausgehend von der chemischen Konfiguration $\{c_n\}$, beschreiben zu können. In einem einfachen Modell [15] kann davon ausgegangen werden, dass dieses Kraftfeld \vec{F}_n nur durch die jeweils nächsten Nachbarn m vermittelt wird und nur in Richtung ξ_{nm} des Differenzvektors $\vec{R}_n - \vec{R}_m$ wirkt. Der Koeffizient $\varphi_1^{(1)}$ welcher die Stärke der Wechselwirkung angibt, wird Kanzaki-Koeffizient genannt. Die resultierende Kraft auf ein Atom ergibt sich aus Superposition der Beiträge seiner nächsten Nachbarn

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_n^{(1)} &= \varphi_m^{(1)} \sum_m c_m \frac{\vec{R}_n - \vec{R}_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \\
 &= \varphi^{(1)} \sum_m c_m \vec{\xi}_{nm}^T
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Hierbei muss analog zu (2.9) die Konstante $\varphi_m^{(1)}$ für alle nächsten Nachbarn gleich groß sein. $\vec{\xi}_{nm}$ bezeichnet den Richtungsnormalektor $\frac{\vec{R}_n - \vec{R}_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}$.

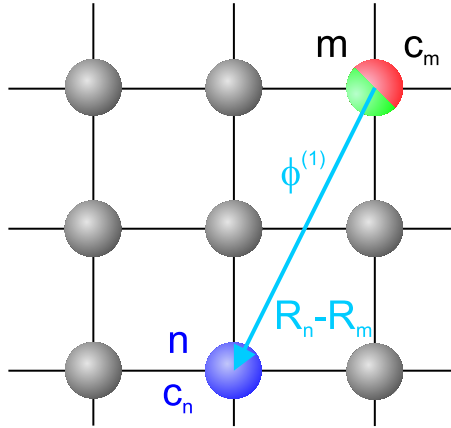


Abbildung 2.5: Kanzaki-Kräfte 1. Art $\vec{\phi}^{(1)}$: Die Kraft auf Atom n ergibt sich aus der Superposition der Kraftfelder aller Atome m der Sorte c_m verschiedener Schalen S .

Verallgemeinerte Kanzaki-Kräfte

Dieses Modell war ursprünglich von H. Kanzaki [15] für die Beschreibung von defektinduzierten Verzerrungseffekten in stark verdünnten Legierungen entwickelt worden. Ein A -Atom kann dann isoliert in einer Matrix von B -Atomen angenommen werden. Möchte man nun aber, wie in dieser Arbeit, Legierungen A_cB_{1-c} mit $c \approx 0.5$ beschreiben, so ist obige Annahme nicht mehr gerechtfertigt. Eine Erweiterung des Modells, um auch solche Legierungen beschreiben zu können, kann nun ausgehend von Gleichung (2.15) durch Hinzunahme weiterer Schalen S , gemäß Tabelle 2.1 erreicht werden. Man benötigt dann einen Satz $\{\varphi_S^{(1)}\}$ von Kanzaki-Koeffizienten. Die Kraft $\vec{\phi}_{nm}^{(1)} = \varphi_S^{(1)} \vec{\xi}_{nm}$ bezeichnet man als Kanzaki-Kraft 1. Art (siehe Abbildung 2.5).

$$\begin{aligned} \vec{F}_n^{(1)} &= \sum_S \sum_{m \in S} c_m \vec{\phi}_{nm}^{(1)} \\ &= \sum_S \varphi_S^{(1)} \sum_{m \in S} c_m \vec{\xi}_{nm} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Kanzaki-Kräfte 2. Art

Gleichung (2.16) berücksichtigt nur die Atomsorte c_m des Atoms m , welches eine Kraft auf das Atom n ausübt. In einer weiteren Verfeinerung des Modells [10], den Kanzaki-Kräften 2. Art $\vec{\phi}_{nm}^{(2)}$, wird nicht nur der Typ c_m des Atoms m , von welchem die Kraft ausgeht, sondern auch der Typ c_n des Atom n auf welches die

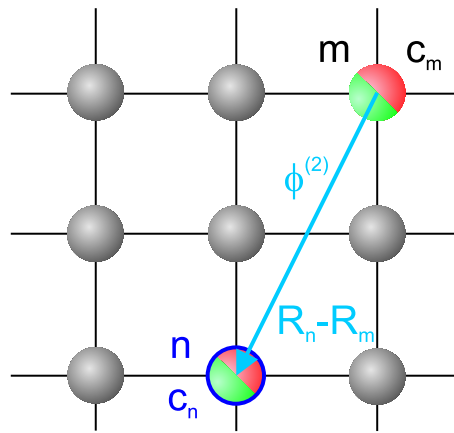


Abbildung 2.6: Kanzaki-Kräfte 2. Art $\vec{\phi}^{(2)}$ berücksichtigen nicht nur den Typ c_m des Atoms m , welches die Kraft ausübt, sondern auch die Atomsorte c_n des Atoms n , auf welches die Kraft wirkt.

Kraft wirkt, berücksichtigt (siehe Abbildung 2.6).

$$\begin{aligned}\vec{F}_n^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_S \sum_{m \in S} c_n c_m \vec{\phi}_S^{(2)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_S \varphi_S^{(2)} \sum_{m \in S} c_n c_m \vec{\xi}_{nm}^T\end{aligned}\quad (2.17)$$

Born-von Karman Tensor

Die symmetrische 2-Form A_{ij} im zweiten Term der Entwicklung (2.13) kann in Analogie zur Gitterdynamik mit dem Born von Karman Tensor $\hat{A}_{nm} = \hat{\phi}_{nm}^{(0)}$ identifiziert werden.

$$\left(\hat{A}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \right)_{ij} = \left(\hat{\phi}_{nm}^{(0)} \right)_{ij} = \left. \frac{\partial^2 H}{\partial u_n^i \partial u_m^j} \right|_{u_n^i = u_m^j = 0} \quad (2.18)$$

Verzerrungswellen und Dynamische Matrix

Analog zum Vorgehen bei den chemischen Wechselwirkungen, bei der Konzentrationswellen eingeführt wurden, transformiert man nun die Verzerrungen \vec{u}_n , sowie

die gewonnenen Relationen in den reziproken Raum.

$$\tilde{u}_{\vec{k}} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{u}_n e^{-i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.19)$$

$$\vec{u}_n = \sum_k \tilde{u}_{\vec{k}} e^{+i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.20)$$

Hier wird ein weiterer Vorteil des Ansatzes im reziproken Raum deutlich. Wie bereits erwähnt, sind verzerrungsinduzierte Wechselwirkungen häufig extrem langreichweitig. Diese Aussage wird durch experimentelle Beobachtungen bestätigt. In der Umgebung des Γ -Punktes wurden zum Beispiel an $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ [16] Nichtanalytizitäten von diffuser Röntgenstreuung nachgewiesen. In Abschnitt 2.3.2 wird gezeigt, dass Gitterverzerrungen die diffuse Röntgenstreuung über Gleichung (2.62) beeinflussen. Wollte man solche Nichtanalytizitäten diffuser Intensitäten im Realraum beschreiben, benötigte man eine unendlich große Anzahl von Parametern.

Die Komponenten $(\hat{A}_{nm})_{ij}$ des Born von Karman Tensor transformieren sich kontravariant gemäß

$$\hat{A}_{\vec{k}} = \frac{1}{N^2} \sum_{n,m=1}^N \hat{A}_{nm} e^{+i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \quad (2.21)$$

$\hat{A}_{\vec{k}} = \hat{\phi}_{\vec{k}}^{(0)}$ ist als Dynamische Matrix bekannt [3], [9], [2]. Sie findet insbesondere bei der Berechnung von Phonondispersionsrelationen Verwendung. Es existieren verschiedene Modelle mit denen $\hat{A}_{\vec{k}}$, ausgehend von den elastischen Konstanten c_{11}, c_{12}, c_{44} der Kontinuumsmechanik, beschrieben werden kann. In dieser Arbeit wurde die von Krivoglaz in [2] angegebene Form verwendet.

Die verzerrungsinduzierte Hamiltonfunktion H^{si} im reziproken Raum

Der verzerrungsinduzierte Teil der Hamiltonfunktion ergibt sich mit den Kanzaki-Kräften $\vec{\phi}_s^{(1)}$ aus (2.16), $\vec{\phi}_s^{(2)}$ aus (2.17), der Dynamische Matrix (2.21) sowie den

Transformationen (2.12), (2.20), (2.21) zu:

$$\begin{aligned}
H^{si}(\{c_n, \vec{u}_n\}) &= \sum_{n=1}^N \left(\vec{F}_n^{(1)} + \vec{F}_n^{(2)} \right) \vec{u}_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \vec{u}_n^T \hat{\phi}_{nm}^{(0)} \vec{u}_m \\
&= \sum_{n=1}^N \sum_S \sum_{m \in S} \left(\varphi_S^{(1)} + \varphi_S^{(2)} c_n \right) c_m \vec{\xi}_{nm}^T \vec{u}_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \vec{u}_n^T \hat{\phi}_{nm}^{(0)} \vec{u}_m \\
&= \frac{1}{2N} \sum_k \vec{u}_k^+ \hat{\phi}_k^{(0)} \vec{u}_k \\
&\quad - \frac{1}{2N} \sum_k 2c_k \vec{\xi}_k^T \vec{u}_k \left(\varphi_k^{(1)} + \varphi_k^{(2)} \frac{1}{2N} \sum_q c_{\vec{q}-\vec{k}} \right) \quad (2.22)
\end{aligned}$$

Gleichgewichtsbedingung

Im statischen Gleichgewicht muss gelten:

$$\frac{\partial H^{si}}{\partial u_n^i} = 0 \quad \forall \quad n, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.23)$$

Aus den $3N$ linear unabhängigen Bedingungen (2.23) im Realraum folgen direkt $3N$ linear unabhängige Bedingungen (2.24) im reziproken Raum.

$$0 = \frac{\partial H^{si}}{\partial u_k^i} \quad (2.24)$$

$$= u_k^j \left(\hat{\phi}_k^{(0)} \right)_{ij} - c_k \left(\vec{\xi}_k \right)_i \left(\varphi_k^{(1)} + \varphi_k^{(2)} \frac{1}{2N} \sum_q c_{\vec{q}-\vec{k}} \right) \quad (2.25)$$

Gleichung (2.25) kann nach den Verzerrungen u_k^j aufgelöst werden.

$$\vec{u}_k^j = \left(\hat{G}_k \right)^{ij} \left(\vec{\xi}_k \right)_i c_k \left(\varphi_k^{(1)} + \varphi_k^{(2)} \frac{1}{2N} \sum_q c_{\vec{q}-\vec{k}} \right) \quad (2.26)$$

$\hat{G}_k = \hat{A}_k^{-1}$ ist in der Literatur auch als Gitter-Greens-Funktion bekannt. Gleichung (2.26) kann nun in (2.22) eingesetzt werden. Durch Ausnutzen der Gleichgewichtsbedingungen (2.23) ist es damit gelungen den verzerrungsinduzierten Anteil der Hamiltonfunktion $H^{si}(\{c_n, \vec{u}_n\})$ als $H^{si}(\{c_n\})$ darzustellen und die kontinuierlichen Parameter u_k^i zu eliminieren. Durch die Verwendung der Kanzaki-Kräfte 2. Art, welche eine Zweikörperwechselwirkung beschreiben, tauchen durch Gleichung (2.26) auch Terme 3. Ordnung in c_k in der Hamiltonfunktion H^{si} auf.

Es ist allerdings zu beachten, dass dadurch noch keineswegs alle Terme 3. Ordnung berücksichtigt werden. Im Falle verschwindender Kanzaki-Kräfte 2. Art $\vec{\phi}^{(2)}$ erhält man die verzerrungsinduzierte Hamiltonfunktion

$$H^{si}(\{c_n\}) = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k} \neq 0} \underbrace{-\vec{\phi}_{\vec{k}}^+ \hat{G}_{\vec{k}} \vec{\phi}_{\vec{k}}}_{V_{\vec{k}}^{si}} c_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^* \quad (2.27)$$

welche nicht mehr explizit von den Verzerrungswellen $\vec{u}_{\vec{k}}$ abhängt. $V_{\vec{k}}^{si}$ stellt das verzerrungsinduzierte 2-Körperpotential dar.

Normierung

Aus der Bedingung, dass die 2-Körperwechselwirkung $V_{\vec{R}\vec{R}}^{(2)}$ eines Atomes mit sich selbst verschwindet, erhält man im reziproken Raum die Relation, dass die Summe über alle verzerrungsinduzierten Potentiale $V_{\vec{k}}^{si}$ verschwindet. Dies erfüllen die Potentiale $V_{\vec{k}}^{si}$ aus Gleichung (2.27) im allgemeinen nicht. Da Potentiale stets um einen konstanten Faktor Q verschoben werden können, ist eine Normierung nach Gleichung (2.28) möglich.

$$\begin{aligned} V_{\vec{R}\vec{R}}^{(2)} = 0 & \quad \rightarrow \quad \sum_{\vec{q} \neq 0} V_{\vec{q}}^{si} = 0 \\ V_{\vec{k}}^{si} & \quad \rightarrow \quad V_{\vec{k}}^{si} - \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{\vec{q} \neq 0} -\vec{\phi}_{\vec{q}}^+ \hat{G}_{\vec{q}} \vec{\phi}_{\vec{q}}}_{Q} \\ V_{\vec{k}}^{si} & = -\vec{\phi}_{\vec{k}}^+ \hat{G}_{\vec{k}} \vec{\phi}_{\vec{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{q} \neq 0} \vec{\phi}_{\vec{q}}^+ \hat{G}_{\vec{q}} \vec{\phi}_{\vec{q}} \quad (2.28) \end{aligned}$$

Grenzübergang zur Kontinuumstheorie

Im Grenzwert kleiner \vec{k} ergeben sich weitere Relationen für die Kanzaki-Kräfte [2]. Die Kanzaki-Koeffizienten 1. Art $\varphi_S^{(1)}$ sind über Gleichung (2.29) mit den elastischen Konstanten und der logarithmischen Ableitung der Gitterkonstante a nach der Konzentration L gegeben.

$$L = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c} = \frac{1}{3v(c_{11} + 2c_{12})} \sum_S N_S d_S \varphi_S^{(1)} \quad (2.29)$$

Eine analoge Relation existiert auch zwischen den Kanzaki-Koeffizienten 2. Art und $\frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 a}{\partial c^2}$ [17], [11].

2.2 Statistische Mechanik binärer Legierungen

2.2.1 Krivoglaz-Clapp-Moss Formel und Spherical-Model

In Abschnitt 2.1.3 wurde ein Ansatz vorgestellt, mit dem sich die Hamiltonfunktion $H(\{c_n\})$ einer binären Legierung im Grundzustand ($T = 0$) berechnen lässt. Um daraus Legierungseigenschaften ableiten zu können, benötigt man ein weiteres Modell, welches die Hamiltonfunktion mit diesen Größen verknüpft. Es sollen hier zunächst anhand eines einfachen Modells, dem Spherical-Model, die Konzepte erläutert werden, welche bei der Beschreibung binärer Legierungen im Rahmen der statistischen Thermodynamik Verwendung finden. Mit Hilfe dieser Näherung lassen sich unter anderem die Freie Energie F oder die räumlichen 2-Punkt-Korrelationsfunktion $\varepsilon_{\vec{k}}$ berechnen. Diese ist über Gleichung (2.62) mit der Intensität diffuser Röntgenstreuung verknüpft (siehe Abschnitt 2.3.2). Eine weiterführende Näherung bildet die, von V. Bugaev entwickelte, Ring-Approximation. Während sich mit der Spherical-Model Näherung häufig nur qualitative Aussagen über Legierungseigenschaften machen lassen, werden durch die Ring-Approximation quantitative Aussagen möglich¹. In der Literatur [2] finden sich verschiedene, meist sehr formale Ableitungen des Spherical-Model, die sich aber nicht in natürlicher Weise zur Ring-Approximation erweitern lassen. Die hier vorgestellte Methode folgt im Wesentlichen den Arbeiten [13], [18] sowie persönlichen Mitteilungen von V. Bugaev. Hierbei wird die Freie Energie in einer thermodynamischen Störungsreihe entwickelt. In erster Ordnung erhält man damit das Spherical-Model, in zweiter Ordnung folgt die Ring-Approximation.

Energie

Die Energie einer binären Legierung ergibt sich aus dem statistischen Mittelwert der Hamiltonfunktion (2.4). Der Übersicht wegen betrachten wir hier nur chemische Ein- und Zweikörperwechselwirkungen sowie Kanzaki-Kräfte 1. Art.

$$\begin{aligned}
 E &= \langle H \rangle = \langle H^{ch} + H^{si} \rangle \\
 &= \underbrace{V^{(0)} + cNV^{(1)}}_{E_0} + \\
 &\quad \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k} \neq 0} \underbrace{\left(V_{\vec{k}}^{(2)} - \vec{\phi}_{\vec{k}}^+ \hat{G}_{\vec{k}} \vec{\phi}_{\vec{k}} - Q \right)}_{V_{\vec{k}}^{ges}} \langle c_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^* \rangle
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

¹ Die berechneten Temperaturen von Phasenübergängen liegen bei Verwendung der Spherical-Model Näherung, typischerweise um einen Faktor 1.5 über den experimentell bestimmten Werten. Diese Phasenübergänge werden dagegen von der Ring-Approximation meist richtig vorhergesagt.

Beschreibungen unter Einbeziehung höherer Terme finden sich unter anderem in [10], [19] und [20]. Der Summand E_0 in Gleichung (2.31) beschreibt die Energie eines völlig ungeordneten Systems. Die Summe über alle Konzentrationswellen \vec{k} , berücksichtigt Zweikörperwechselwirkungen aufgrund der Abweichungen $N^2 P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^* = \langle c_{\vec{k}} \rangle \langle c_{\vec{k}}^* \rangle$. Diese Terme entsprechen der nullten Ordnung in der Störungsreihe.

$$E = E_0 + \underbrace{\frac{N}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} V_{\vec{k}}^{ges} P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^*}_{\Delta E^{MF}} = E_0 + \Delta E^{MF} \quad (2.31)$$

Zu beachten ist die einfache Gestalt der Gleichung (2.31). Die quadratische Form in Diagonalgestalt ergibt sich aus den oben genannten Vereinfachungen.

Mean Field Näherung

Von Gleichung (2.30) nach (2.31) wurde beim Übergang von $\langle c_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^* \rangle$ nach $N^2 P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^*$ eine weitere Näherung verwendet. Ihre Bedeutung wird im Realraum anschaulich klar.

$$\begin{aligned} \langle c_{\vec{R}} c_{\vec{R}+\Delta\vec{R}} \rangle &= \langle (c + \delta c_{\vec{R}}) (c + \delta c_{\vec{R}+\Delta\vec{R}}) \rangle \\ &= \langle c_{\vec{R}} \rangle \langle c_{\vec{R}+\Delta\vec{R}} \rangle + \langle \delta c_{\vec{R}} \delta c_{\vec{R}+\Delta\vec{R}} \rangle - \langle \delta c_{\vec{R}} \rangle \langle \delta c_{\vec{R}+\Delta\vec{R}} \rangle \\ &= P_{\vec{R}} P_{\vec{R}+\Delta\vec{R}} + \mathcal{O}(\delta c^2) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Die statistischen Mittelwerte $\langle c_{\vec{R}} \rangle$ wurden hier durch $P_{\vec{R}}$ ersetzt. Die Vernachlässigung der Terme $\mathcal{O}(\delta c^2)$ kann aufgrund verschiedener Voraussetzungen erfolgen.

Low Concentration Approximation Ist die Abweichungen c von Atomen der Sorte A sehr klein, so sind auch die Fluktuationen $\delta c_{\vec{R}}$ gering. Das Produkt zweier Abweichungen kann daher vernachlässigt werden.

High Temperature Approximation Da die ungeordneten Konfigurationen die höchste Entropie besitzen, werden bei hohen Temperaturen die Abweichungen $\delta c_{\vec{R}}$ hiervon immer kleiner. Später wird deutlich werden, dass der Quotient $\frac{c(c-1)}{k_B T}$ die entscheidende Größe darstellt. Eine hohe Temperatur T bewirkt demnach dasselbe wie eine niedrige Konzentration c .

Mean Field Approximation Im Rahmen der Mean Field Näherung wird eine Störung, hier eine Abweichung $\delta c_{\vec{R}}$, eingebettet in einer gemittelten Umgebung, betrachtet. Eine direkte Wechselwirkung zweier Störungen wird hierbei explizit ausgeschlossen.

Entropie einer binären Mischung

Zur Berechnung der freien Energie F benötigt man neben der Energie E auch die Entropie S . Für eine ungeordnete binäre Mischung, welche M mögliche Mikrozustände annehmen kann, ergibt sich die Entropie mit $S_0 = -k_b \ln M$ unter Anwendung der Steirlingschen Näherungsformel $\ln N! \approx N \ln N - N$ zu

$$\begin{aligned} M &= \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \\ N_A &= cN \quad N_B = (1 - c)N \\ S_0 &= -k_b N (c \ln c - (1 - c) \ln (1 - c)) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Möchte man die Entropie eines Systems, welches Abweichungen von der vollständigen Unordnung enthält, im mikrokanonischen Ensemble berechnen, so muss man von der Definition [9] der Statistischen Entropie ausgehen.

$$S = -k_b \sum_{n=1}^N [P_{\vec{R}_n} \ln P_{\vec{R}_n} + (1 - P_{\vec{R}_n}) \ln (1 - P_{\vec{R}_n})] \quad (2.34)$$

Zerlegt man $P_{\vec{R}_n}$ in die mittlere Konzentration c und die Abweichungen $\delta P_{\vec{R}_n}$ gemäß Gleichung (2.35)

$$P_{\vec{R}_n} = c + \delta P_{\vec{R}_n} \quad \text{mit} \quad \langle \delta P_{\vec{R}_n} \rangle = 0 \quad (2.35)$$

unter der Nebenbedingung, dass der Mittelwert der Fluktuationen verschwindet, so kann man Gleichung (2.34) in einer Potenzreihe um die ungeordnete Konfiguration mit $\delta P_{\vec{R}_n} = 0$ entwickeln.

$$\begin{aligned} S &= -k_b \sum_{n=1}^N P_{\vec{R}_n} \ln P_{\vec{R}_n} + (1 - P_{\vec{R}_n}) \ln (1 - P_{\vec{R}_n}) \\ &= -k_b \sum_{n=1}^N (c + \delta P_{\vec{R}_n}) \ln (c + \delta P_{\vec{R}_n}) + (1 - c + \delta P_{\vec{R}_n}) \ln (1 - c + \delta P_{\vec{R}_n}) \\ &= \underbrace{-k_b N (c \ln c - (1 - c) \ln (1 - c))}_{S_0} - k_b \ln \frac{c}{1 - c} \underbrace{\sum_{n=1}^N \delta P_{\vec{R}_n}}_0 \\ &\quad - k_b \sum_{n=1}^N \frac{1}{2c(1 - c)} \delta P_{\vec{R}_n}^2 + \mathcal{O}(\delta P_{\vec{R}_n}^3) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Der erste Term ist bereits aus Gleichung (2.34) als die Entropie S_0 des völlig ungeordneten Systems, ohne Abweichungen $\delta P_{\vec{R}_n}$, bekannt. Der Term proportional $\delta P_{\vec{R}_n}$ verschwindet nach Gleichung (2.35). Summanden höherer Ordnung als

$\delta P_{\vec{R}_n}^2$ werden trunziert, und man erhält mit $\sigma = c(1-c)$ die Korrektur ΔS^{MF} zur Entropie S im Rahmen des Mean Field Ansatzes:

$$S = S_0 - \underbrace{\frac{k_b}{2} \sum_{n=1}^N \sigma^{-1} \delta P_{\vec{R}_n}^2}_{\Delta S^{MF}} \quad (2.37)$$

Die Anwendung der Parsevalschen Gleichung erlaubt es, die Summe über \vec{R}_n in Gleichung (2.37) durch eine Summe über \vec{k} im reziproken Raum zu ersetzen.

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta P_{\vec{R}_n}^2 = \sum_{\vec{k} \neq 0} P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^* \quad (2.38)$$

Aus Gleichung (2.37) folgt mit (2.38) die Darstellung (2.39) der Entropie im reziproken Raum. Wie in (2.31) treten in (2.39) nur Diagonalelemente einer quadratischen Form auf. Analog zu Gleichung (2.31) stellt (2.39) die Entropie in nullter Ordnung Störungstheorie dar.

$$S = S_0 - \underbrace{N \frac{k_b}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} \sigma^{-1} P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^*}_{\Delta S^{MF}} = S_0 + \Delta S^{MF} \quad (2.39)$$

Freie Energie

Die Freie Energie eines Systems berechnet sich mit den Gleichungen (2.31) und (2.39) zu

$$\begin{aligned} F &= E - TS = F_0 + \Delta F^{MF} \\ &= \underbrace{E_0 - TS_0}_{F_0} + \frac{N}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} \underbrace{\left(V_{\vec{k}}^{ges} + \frac{k_B T}{\sigma} \right)}_{B_{\vec{k}}} P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^* \end{aligned} \quad (2.40)$$

Da Gleichung (2.40) ebenfalls eine diagonale quadratische Form in den Abweichungen $P_{\vec{k}}$ aufweist, lässt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte $W_{P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^*}$, mit der eine Konzentrationswelle besetzt wird, besonders leicht berechnen und man erhält eine Gauss-Verteilung.

$$W_{P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^*} \propto e^{-\frac{B_{\vec{k}}}{2k_B T} P_{\vec{k}} P_{\vec{k}}^*} \quad (2.41)$$

Will man chemische 3-Körperwechselwirkungen oder Kanzaki-Kräfte 2. Art berücksichtigen, so erhält man an dieser Stelle einen komplizierten Ausdruck für die

freie Energie. Aus diesem lässt sich nicht so einfach die Wahrscheinlichkeitsdichte $W_{P_{\vec{k}}P_{\vec{k}}^*}$ berechnen. Die Potentiale müssen dann zuerst auf effektive Zweikörperpotentiale $V_{\vec{k}}^{eff}$ abgebildet werden. Für chemische Wechselwirkungen wird dies in [13] und für Kanzaki-Kräfte 2. Art in [10] ausgeführt. Während $V_{\vec{k}}^{ges}$ in (2.40) invariant unter einem Konzentrationsaustausch $c \rightarrow (1 - c)$ ist, wird $V_{\vec{k}}^{eff}$ bei Berücksichtigung von Kanzaki-Kräften 2. Art explizit konzentrationsabhängig. Die Korrelationsfunktion [4] $\varepsilon_{\vec{k}} = \langle |P_{\vec{k}}P_{\vec{k}}^*| \rangle$ ergibt sich aus Gleichung (2.41) zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{k}} &\propto \int_0^\infty P_{\vec{k}}P_{\vec{k}}^* W_{P_{\vec{k}}P_{\vec{k}}^*} dP_{\vec{k}} \\ &\propto \frac{\sigma}{1 + \frac{\sigma}{k_B T} V_{\vec{k}}^{ges}} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Die Korrelationsfunktion hängt über Gleichung (2.43) mit den SRO-Parametern $\alpha_{\vec{k}}$ aus [21] zusammen.

$$\varepsilon_{\vec{q}} = \sigma \alpha_{\vec{q}} \quad (2.43)$$

Ausgehend von Gleichung (2.42) und (2.31) lassen sich die Korrekturen zur Energie ΔE^{SRO} und zur Freien Energie ΔF^{SRO} aufgrund von kurzreichweitiger Ordnung (SRO) in erster Ordnung Störungstheorie berechnen.

$$\begin{aligned} \Delta E^{SRO} &= \frac{N}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} V_{\vec{k}}^{ges} \varepsilon_{\vec{k}} \\ \Delta F^{SRO} &= \frac{1}{\beta} \int_{\beta'=0}^{\beta} \Delta E^{SRO} d\beta' \\ &= \frac{N}{2\beta} \sum_{\vec{k} \neq 0} V_{\vec{k}}^{ges} \int_{\beta'=0}^{\beta} \varepsilon_{\vec{k}} d\beta' \\ &= \frac{N}{2\sigma\beta} \sum_{\vec{k} \neq 0} \ln \left(1 + \sigma\beta V_{\vec{k}}^{ges} \right) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Die Freie Energie F setzt sich somit zusammen aus der Freien Energie der völlig ungeordneten Legierung F_0 und den Korrekturen ΔF^{SRO} , welche die Korrelationen im System berücksichtigen.

$$F = F_0 + \Delta F^{SRO} \quad (2.46)$$

2.2.2 Ring-Approximation

Möchte man die SRO-Parameter in höherer Ordnung Störungstheorie berechnen, so benötigt man, neben der Freien Energie nach dem Mean Field Ansatz

ΔF^{MF} aus Gleichung (2.40), zusätzlich die Freie Energie des geordneten Zustands ΔF^{Ord}

$$\Delta F^{Ord} = \frac{1}{N} \sum_{n,m=1}^N \tilde{B}_{\vec{R}_n, \vec{R}_m} \delta P_{\vec{R}_n} \delta P_{\vec{R}_m} \quad (2.47)$$

Nach einer Entwicklung analog Gleichung (2.35) und (2.36) lassen sich daraus mit (2.41) und (2.42) die Korrelationsfunktion $\varepsilon_{\vec{k}}$ und über (2.43) die SRO-Parameter $\alpha_{\vec{k}}$ berechnen.

$$\begin{aligned} \alpha_{\vec{k}} &= \left(I + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\vec{k}}^{eff} \right)^{-1} \\ I &= N^{-1} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\vec{k}} \right)^{-1} \\ V_{\vec{k}}^{eff} &= V_{\vec{k}} - \frac{(1-2c)^2}{2Nk_B T} \sum_{\vec{q} \in \mathcal{B}} V_{\vec{q}} V_{\vec{k}-\vec{q}} \\ &\quad \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\vec{q}} \right)^{-1} \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\vec{k}-\vec{q}} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Weitere Details zur Ring-Approximation finden sich in [18], [22], [23], [13], [24], [19], [25], [26], [27].

2.2.3 Normierung der Korrelationsfunktion

Die Besetzungszahlen c_n im Realraum sind mit sich selbst perfekt korreliert. Der SRO-Parameter $\alpha_{000} = 1$ muss also identisch 1 sein. Hieraus ergibt sich eine zusätzliche Bedingung (2.49) an die Fourierkoeffizienten $\alpha_{\vec{k}}$ der Warren-Cowley SRO (Short-Range-Order) Parameter $\alpha_{\vec{R}}$ [18], [22].

$$1 = \alpha_{000} = N^{-1} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \alpha_{\vec{k}} \quad (2.49)$$

Spherical-Model

Es existieren verschiedene Ansätze die SRO-Parameter $\alpha_{\vec{k}}$ so zu modifizieren, dass Gleichung (2.49) erfüllt ist. Eine Möglichkeit (C. Clapp, S. Moss) stellt die Multiplikation mit einem konstanten Normierungsfaktor C gemäß Gleichung (2.50) dar.

$$\alpha_{\vec{k}}^{\vec{s}} = \frac{C}{1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\vec{k}}^{ges}} \quad (2.50)$$

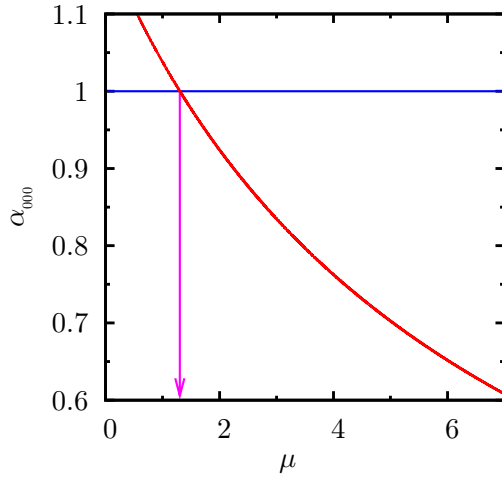


Abbildung 2.7: α_{000} in Abhängigkeit des Normierungsparameters μ . Der Schnittpunkt der Kurve mit $\alpha_{000} = 1$ muss numerisch bestimmt werden.

Die Relation (2.49) kann nach Brout [4] auch durch die Ergänzung der Wechselwirkungspotentiale $V_{\vec{k}}$ mit einem Lagrangeparameter μ erfüllt werden.

$$\begin{aligned}
 W_{\vec{k}} &= V_{\vec{k}}^{ges} + \mu = V_{\vec{k}}^{ch} + V_{\vec{k}}^{si} + \mu \\
 \alpha_{\vec{k}} &= \frac{1}{1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{k}}}
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

Der Lagrangeparameter μ in (2.51) darf nicht mit dem chemischen Potential $\mu_j = \frac{\partial \Omega}{\partial N_j}$ aus der phänomenologischen Thermodynamik verwechselt werden. Es stellt sich heraus, dass Gleichung (2.51), insbesondere bei tiefen Temperaturen $k_B T \ll \min_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \sigma V_{\vec{k}}^{ges}$, und im Bereich $c \approx 0.5$ im Vergleich zu (2.50) deutlich bessere Ergebnisse liefert [22]. Der Lagrangeparameter μ kann nur numerisch bestimmt werden. Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf von α_{000} aus (2.49) in Abhängigkeit von μ für den Parametersatz $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 1.8$, $V_2 = -0.5V_1$.

Ring-Approximation

Die Normierung im Rahmen der Ring-Approximation erfolgt analog (2.51). Man erhält dann für die SRO-Parameter $\alpha_{\vec{k}}$ [18]:

$$\alpha_{\vec{k}} = \left(I + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{k}}^{eff} \right)^{-1} \quad (2.52)$$

$$I = N^{-1} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{k}} \right)^{-1} \quad (2.53)$$

$$W_{\vec{k}}^{eff} = W_{\vec{k}} - \frac{(1-2c)^2}{2Nk_B T} \sum_{\vec{q} \in \mathcal{B}} W_{\vec{q}} W_{\vec{k}-\vec{q}} \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{q}} \right)^{-1} \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{k}-\vec{q}} \right)^{-1} \quad (2.54)$$

Da die Berechnung des Lagrangeparameters μ in der Praxis numerisch erfolgt, muss die Kurvenform $\alpha_{000}(\mu)$ im Detail betrachtet werden. Abbildung 2.8 zeigt vier generische Fälle, die bei der Berechnung von $\alpha_{000}(\mu) = 1$ auftreten. Untersucht man den Verlauf von α_{000} nach Gleichung (2.52) für den Parametersatz $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 1.8$, $V_2 = -0.5V_1$ (Abbildung 2.8a), so stellt man fest, dass die Bedingung (2.49) keine eindeutige Lösung für den Normierungsparameter μ liefert. Es existieren vielmehr 1, 2 oder 3 Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration c und den Wechselwirkungsparametern V_n . Neben der eigentlichen Bestimmung eines Nulldurchgangs von $\alpha_{000}(\mu) - 1$ tritt noch die Auswahl des korrekten Wertes von μ . Durch Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen lässt sich zeigen, dass nur die Lösung 2 physikalisch sinnvoll ist [22].

Berücksichtigt man auch Kanzaki-Kräfte 2. Art so erhält man für die effektiven Wechselwirkungspotentiale $W_{\vec{k}}^{eff}$ im Rahmen der Ring-Approximation [10]:

$$W_{\vec{k}}^{eff} = W_{\vec{k}}^{(2)} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{q} \in \mathcal{B}} \frac{(1-2c) \Delta V_{\vec{q}, \vec{k}-\vec{q}}^{(3)} - W_{\vec{q}}^{(2)}}{1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{q}}^2} - \frac{\left(c(1-c) \Delta V_{\vec{q}, \vec{k}-\vec{q}}^{(3)} \right)^2 + 2c(1-c)(1-2c) W_{\vec{q}}^{(2)} V_{\vec{q}, \vec{k}-\vec{q}}^{(3)} + (1-2c)^2 W_{\vec{q}}^{(2)} W_{\vec{k}-\vec{q}}^{(2)}}{2k_B T \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{q}}^{(2)} \right) \left(1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} W_{\vec{k}-\vec{q}}^{(2)} \right)} \quad (2.55)$$

$$\Delta V_{\vec{q}, \vec{q}'}^{(3)} = 6 \left(\vec{\phi}_{\vec{q}}^{(1)+} \hat{G}_{\vec{q}} \vec{\phi}_{\vec{q}'}^{(2)} + \vec{\phi}_{\vec{q}}^{(2)+} \hat{G}_{\vec{q}} \vec{\phi}_{\vec{q}'}^{(1)} \right) \quad (2.56)$$

Während Gleichung (2.54) invariant unter der Transformation $c \rightarrow 1-c$ ist, ist (2.55) explizit c -abhängig. Diese Asymmetrien beim Austausch von A und B können sich zum Beispiel in asymmetrischen Phasendiagrammen äußern.

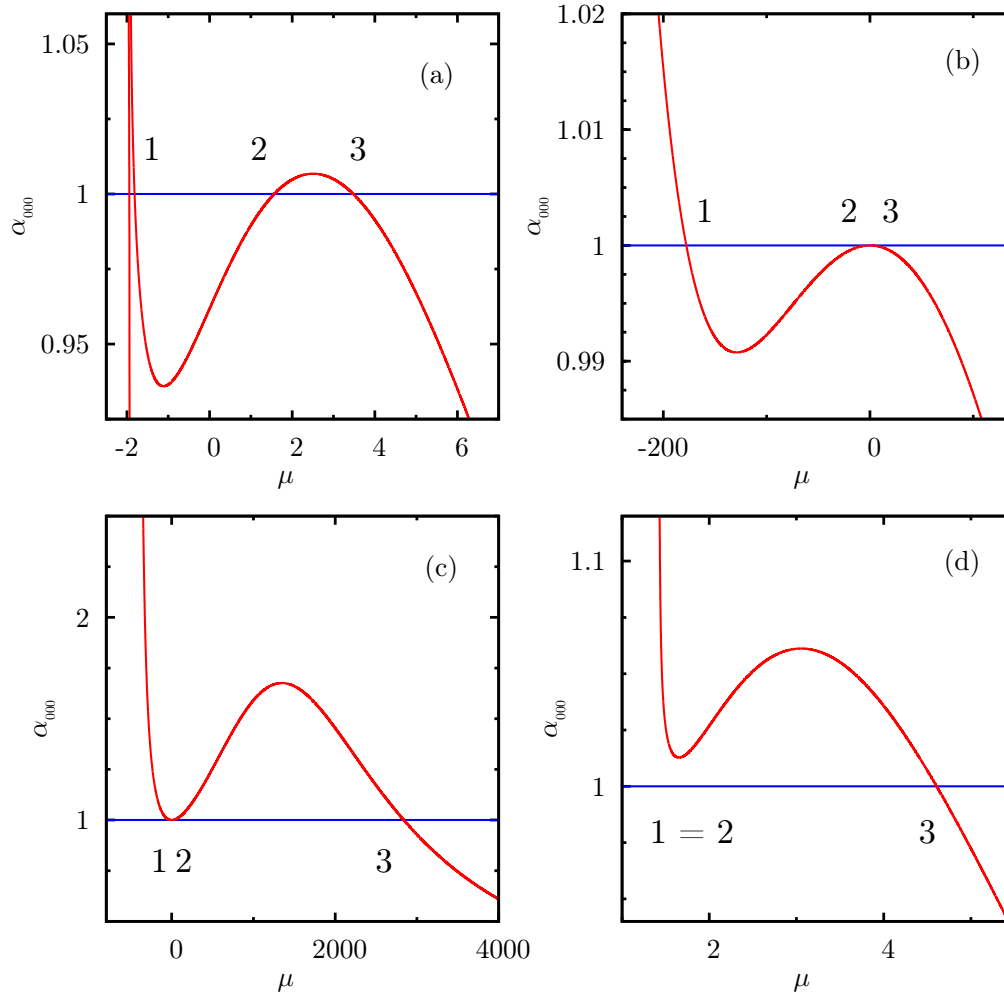


Abbildung 2.8: Abhängigkeit des SRO-Parameters $\alpha_{000} = N^{-1} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \alpha_{\vec{k}}$ vom Normierungsparameter μ für die Parameter aus [22]; (a) $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 1.8$, $V_2 = -0.5V_1$; (b) $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 100$, $V_2 = -0.5V_1$; (c) $c = 0.1$, $k_B T/V_1 = 100$, $V_2 = -0.5V_1$; (d) $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 1.15$, $V_2 = -0.5V_1$ berechnet nach der Ring-Approximation mit $p = 4$ aus Abschnitt 4.3.5.

2.3 Röntgenstreuung

2.3.1 Röntgenstreuung an kondensierter Materie

Einführende Kapitel zur Röntgenstreuung finden sich in [28], [29], [30]. Auf eine Herleitung elementarer Gleichungen der Röntgenstreuung wird daher in dieser Arbeit verzichtet.

Der differentielle Streuquerschnitt eines idealen Kristalls beträgt nach [30]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 N v^* \delta(\vec{q} - \vec{G}) \quad (2.57)$$

σ	: Streuquerschnitt
Ω	: Raumwinkel
$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$: Streuvektor
\vec{G}	: reziproker Gittervektor
θ	: Streuwinkel
r_e	: klassischer Elektronenradius
P	: Polarisationsfaktor
$e^{-M} = e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$: Debye-Waller Faktor
$F_T(\vec{q}) = F(\vec{q})e^{-M}$: Strukturfaktor
N	: Anzahl der ausgeleuchteten Einheitszellen
v	: Volumen einer Einheitszelle im Realraum
v^*	: Volumen einer Einheitszelle im reziproken Raum

2.3.2 Einfluss von Gitterstörungen

Diffuse Streuung durch Nahordnung (SRO) und Gitterverzerrung

Die Amplitude $A_{diff}(\vec{q})$ der diffus gestreuten Welle resultiert aus den verschiedenen Atomformfaktoren f_A, f_B der beiden Bestandteile A und B der Legierung $A_c B_{1-c}$, sowie den Gitterverzerrungen \vec{u}_n . Sie ist definiert, als die Differenz der gesamten Amplitude und derer, welche ein System mit mittlerem Formfaktor \bar{f} (siehe Gleichung 2.59) und unrelaxiertem Gitter ($\vec{u}_n = 0$) erzeugen würde.

$$A_{diff}(\vec{q}) = \underbrace{\sum_{n=1}^N f_n(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{R}_n + \vec{u}_n)}}_{A_{ges}} - \underbrace{\bar{f}(\vec{q}) \sum_{n=1}^N e^{i\vec{q}\vec{R}_n}}_{A_{Bragg}} \quad (2.58)$$

Der Formfaktor f_n eines Atoms der Sorte c_n lässt sich aufspalten in einen mittleren Formfaktor \bar{f} und einen Differenzformfaktor Δf . In Abbildung 3.10 und

3.10 sind diese für die, in dieser Arbeit verwendeten, $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ Legierungen in Abhängigkeit des Impulsübertrages \vec{q} dargestellt.

$$\begin{aligned} \bar{f} &= cf_A + (1 - c) f_B & \Delta f &= f_B - f_A \\ \rightarrow f_n &= \bar{f} + (c - c_n) \Delta f \end{aligned} \quad (2.59)$$

Der Phasenfaktor $e^{i\vec{q}\vec{u}}$, verursacht durch die Gitterverzerrungen \vec{u} , kann nach Gleichung (2.60) in einer Taylor-Reihe um das verzerrungsfreie Gitter $\vec{u}_n = 0$ entwickelt werden.

$$e^{i\vec{q}\vec{u}} = 1 + i\vec{q}\vec{u} + \mathcal{O}(\vec{q}\vec{u})^2 \quad (2.60)$$

Die Gleichungen (2.59) und (2.60) in (2.58) eingesetzt ergeben nach (2.61) unter Verwendung der Transformationen (2.11) und (2.19) sowie Trunkation von Termen höherer Ordnung in $\vec{q}\vec{u}$ die diffus gestreute Intensität $I_{diff}(\vec{q})$. Eine systematische Ableitung unter Berücksichtigung weiterer Terme findet sich in [31].

$$\begin{aligned} I_{diff}(\vec{q}) &\propto |A_{diff}(\vec{q})|^2 \\ &\propto \langle c_{\vec{q}}c_{\vec{q}}^* \rangle^2 |\bar{f} + i\Delta f \vec{q}\vec{u}_{\vec{q}}|^2 \\ &\propto \alpha_{\vec{q}}^2 (\bar{f} - \Delta f \vec{q}\vec{u}_{\vec{q}})^2 \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die Verzerrungen $\vec{u}_{\vec{q}}$ können nun ausgehend von Gleichung (2.26) durch die Konzentrationswellen $c_{\vec{q}}$ ersetzt werden. Der Übersichtlichkeit wegen werden im Folgenden nur Kanzaki-Kräfte 1. Art berücksichtigt.

$$I_{diff}(\vec{q}) \propto \alpha_{\vec{q}}^2 \left(\bar{f} - \Delta f \vec{q} \hat{G}_{\vec{q}} \vec{\phi}_{\vec{q}}^{(1)} \right)^2 \quad (2.62)$$

Gleichung (2.62) ist unter dem Namen Krivoglaz-Formel bekannt. Der Short-Range-Orderparameter (SRO) $\alpha_{\vec{q}}$ ist über Gleichung (2.43) mit der Korrelationsfunktion $\varepsilon_{\vec{q}}$ aus (2.42) verknüpft [13]. Die Gleichungen (2.62) und (2.42) stellen damit den Zusammenhang zwischen den chemischen V^{ch} und verzerrungsinduzierten V^{si} Wechselwirkungen, wie sie in Abschnitt 2.1.3 diskutiert wurden, und den experimentell messbaren diffusen Intensitäten I_{diff} her.

2.3.3 Integrierte Intensitäten und Normierung

Im Experiment gemessene Streuintensitäten werden durch einen Reihe von experimentellen Faktoren modifiziert. Um die, unter Verwendung unterschiedlicher experimenteller Aufbauten oder während verschiedener Messreihen gewonnenen, Datensätze miteinander vergleichen zu können, müssen die gemessenen Intensitätswerte korrigiert werden. Die Bestimmung der einfallenden Intensität I_0 kann durch Normierungsmessungen an Pulverproben erfolgen [32]. Die Normierung hängt von der Geometrie des verwendeten experimentellen Aufbaus ab. Im Folgenden wird das Vorgehen im Falle einer Anordnung in Transmissionsgeometrie unter Verwendung von Flächendetektoren dargestellt.

Integrierte Intensität eines Bragg-Reflexes

Reflexe eines endlichen Kristalls, welcher aus N Einheitszellen besteht, besitzen eine Breite $\propto N^{-1}$. Experimentell lässt sich folglich nur die über einen Bragg-Reflex integrierte Intensität bestimmen. Hierzu muss Gleichung (2.57) sowohl über die ausfallende Richtung \vec{k}' , als auch über den Streuwinkel θ integriert werden [28], [29], [30].

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{int} = r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 N v^* \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^3 \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.63)$$

Der hierdurch entstehende Term

$$L = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^3 \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.64)$$

wird Lorenz-Faktor genannt. Für kubische Systeme gilt

$$v^* = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 = (2\pi)^3 \frac{1}{v} \quad (2.65)$$

Die integrierte Intensität erhält man durch Multiplikation von (2.63) mit dem einfallenden Fluss Φ_0

$$I_{Bragg} = \Phi_0 r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 N v^* L \quad (2.66)$$

$$= \Phi_0 r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 N \frac{\lambda^3}{v \sin 2\theta} \quad (2.67)$$

mit

$$\begin{aligned} L &: \text{Lorentz-Faktor} \\ I_{Bragg} &: \text{Integrierte Intensität im Bragg Reflex in } \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{s}}\right] \\ \Phi_0 &: \text{Einfallender Fluss in } \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{Einheitsflaeche s}}\right]. \end{aligned}$$

Absorptions Effekt

In einem Kristall der Dicke d_0 tragen nicht alle Atome gleichermaßen zur gestreuten Intensität bei. Einerseits wird durch Absorption darunter liegender Schichten der einfallende Fluss vermindert, andererseits wird die gestreute Intensität von darauf folgenden Schichten durch Absorption abgeschwächt. Diese beiden Effekte werden in der effektiven Probendicke d_{eff} berücksichtigt.

$$\begin{aligned} d_{eff} &: \text{Effektive Probendicke} \\ d_0 &: \text{Probendicke} \\ \mu &: \text{Absorptionskoeffizient} \end{aligned}$$

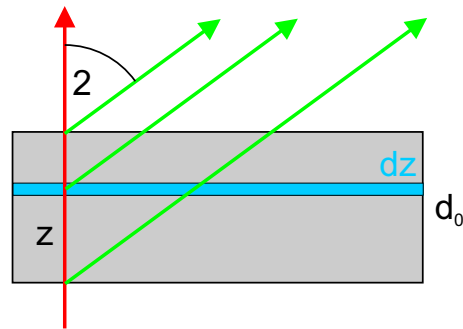


Abbildung 2.9: Zur Bestimmung der effektive Probendicke für einen experimentellen Aufbau in Transmissionsgeometrie müssen alle Schichten der Dicke dz aufintegriert werden.

Dieser Absorptionsfaktor, auch Extinktion 2. Art genannt, hängt von der experimentellen Anordnung ab. Im Folgenden wird die in unseren Experimenten verwendete Transmissionsgeometrie betrachtet. Hierzu werden die gestreuten Intensitäten der Probe gemäß Abbildung 2.9 schichtenweise aufintegriert.

$$\begin{aligned}
 d_{eff} &= \int_0^{d_0} dz e^{-\mu z} e^{-\mu \frac{d_0-z}{\cos 2\theta}} \\
 &= \frac{\left(e^{-\frac{\mu d_0}{\cos 2\theta}} - e^{-\mu d_0} \right)}{\left(1 - \frac{1}{\cos 2\theta} \right) \mu} \quad (2.68)
 \end{aligned}$$

- A : Ausgeleuchtete Probenfläche
 $I_0 = A\Phi_0$: Einfallende Intensität
 N_{eff} : effektive Anzahl der streuenden Einheitszellen
 $V_{eff} = N_{eff}v = Ad_{eff}$: effektives Probenvolumen

Für Reflexionsgeometrie findet man diesen Faktor z.B. in [30], [29]. Somit ergibt sich die effektive Anzahl N_{eff} streuender Einheitszellen für Einkristalle zu $N_{eff} = \frac{Ad_{eff}}{v}$. Eingesetzt in Gleichung (2.66) erhält man für die integrierte Intensität eines Bragg-Reflexes in Transmissionsgeometrie mit Absorptionskorrekturen

$$I_{Bragg} = I_0 r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 d_{eff} \frac{\lambda^3}{v^2 \sin 2\theta} \quad (2.69)$$

Integrierte Intensität einer Pulver-Probe

Eine Pulver-Probe besteht aus vielen kleinen Einkristallen, deren Orientierung in 4π gleichverteilt ist. Als Streubild erhält man so für verschiedene Gitterebenenabstände d_{hkl} konzentrische Kreise. Abbildung 2.10 zeigt das Pulver-Diffraktogramm

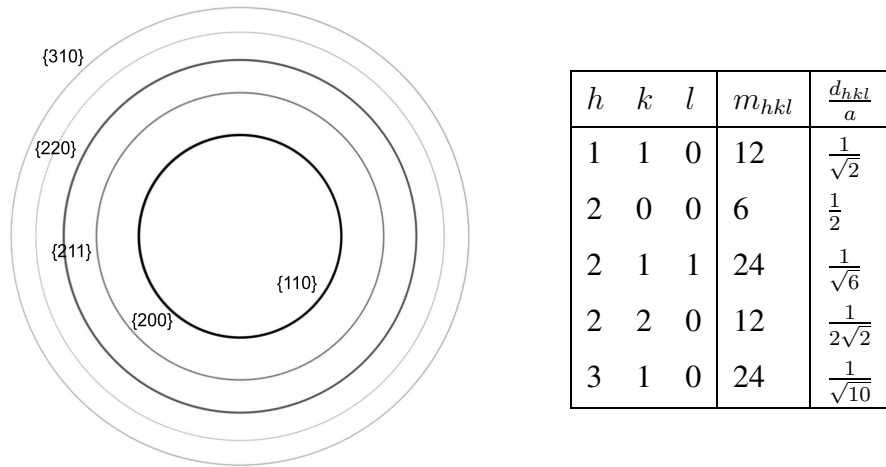


Abbildung 2.10: Pulver Diffraktogramm einer Fe-Normprobe, gemessen an ID15A (ESRF).
Tabelle 2.2: hkl -Multiplizitäten für bcc Symmetrie.

einer Fe-Probe. Symmetrisch äquivalente Bragg-Reflexe (hkl), wie zum Beispiel (110) und (10 $\bar{1}$), besitzen denselben Netzebenenabstand d_{hkl} und erscheinen somit auf demselben Pulverring. Die Menge aller Äquivalenten (hkl) wird mit $\{hkl\}$ bezeichnet und die dazugehörige Vielfachheit m_{hkl} , hkl -Multiplizität genannt. Tabelle 2.2 enthält die Netzebenenabstände d_{hkl} sowie m_{hkl} für die fünf am niedrigsten indizierten Reflexe im bcc Fe-Kristall.

- m_{hkl} : hkl Multiplizität
- d_{hkl} : Netzebenenabstand des hkl Reflexes
- \vec{G}_{hkl} : Reziproker Gittervektor des hkl Reflexes

Die gestreuten Wellenvektoren k' liegen gleichverteilt auf dem Debye-Scherrer Kegel mit halbem Öffnungswinkel 2θ . Der Basisumfang des Debye-Scherrer Kegel errechnet sich nach Abbildung 2.11 zu $2\pi|\vec{G}_{hkl}|\sin(\frac{\pi}{2} - \theta) = 2\pi|\vec{G}_{hkl}|\cos\theta$. Der Anteil richtig orientierter Kristalle beträgt somit

$$\frac{2\pi|\vec{G}_{hkl}|\cos\theta}{4\pi|\vec{G}_{hkl}|^2}|\vec{G}_{hkl}|d\alpha = \frac{\cos\theta}{2}d\alpha \quad (2.70)$$

Für Pulvermessungen muss also die effektive Anzahl streuender Einheitszellen N_{eff} durch

$$N_{eff}^{Pulver} = \frac{m_{hkl}\cos\theta}{2}N_{eff} \quad (2.71)$$

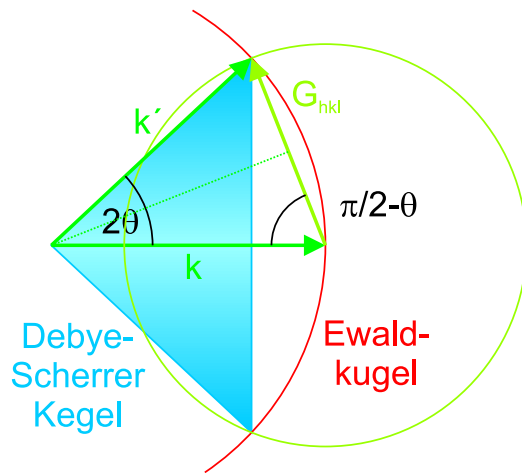


Abbildung 2.11: Alle möglichen gestreuten Wellenvektoren \vec{k}' liegen auf dem Debye-Scherrer Kegel mit halbem Öffnungswinkel 2θ .

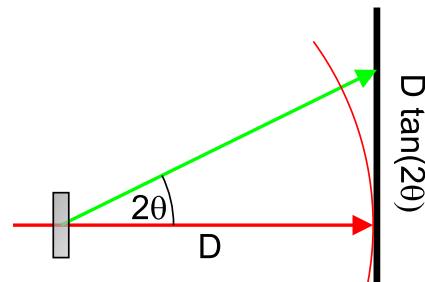


Abbildung 2.12: Der Radius r_P eines Pulver-Rings auf dem Detektor im Abstand D von der Probe beträgt $r_P = D \tan 2\theta$.

ersetzt werden. Die Länge des Pulverrings auf dem Detektor beträgt nach Abbildung 2.12 $2\pi r_P = 2\pi D \tan 2\theta$. Auf jedes einzelne Kreissegment der Länge δ (\rightarrow Detektorpixel) entfällt dann der Anteil

$$\frac{\delta}{2\pi r_P} = \frac{\delta}{2\pi D \tan 2\theta} \quad (2.72)$$

D : Abstand Probe-Detektor
 δ : Pixelgröße des Detektors

Mit der Bragg-Bedingung

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.73)$$

erhält man die Intensität einer Pulverprobe pro Pixel eines 2D-Detektors bei Transmissionsgeometrie zu

$$I_{Pulver} = I_0 r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 \frac{(2d_{hkl} \sin \theta)^3}{v \sin 2\theta} \frac{d_{eff}}{v} \frac{m_{hkl} \cos \theta}{2} \frac{\delta}{2\pi D \tan 2\theta} \quad (2.74)$$

Mit der Identität

$$\frac{4 \sin^3 \theta \cos \theta}{\sin 2\theta \tan 2\theta} = \cos 2\theta \tan \theta \quad (2.75)$$

folgt dann

$$I_{Pulver} = I_0 r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 \frac{d_{hkl}^3}{v^2} m_{hkl} d_{eff} \frac{\cos 2\theta}{D} \frac{\delta \tan \theta}{2\pi} \quad (2.76)$$

Kapitel 3

Experiment

3.1 Das System Ni-Pd

3.1.1 Phasendiagramm

Solidus-Liquidus

Erste Messungen zum Phasendiagramm von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ -Legierungen wurden 1913 von F. Heinrich [33] durchgeführt. Neben dem magnetischen Übergang wurden in der festen Phase keine weiteren Phasenübergänge beobachtet. Heinrich beschreibt starke Unterkühlungen von bis zu $200\text{ }^\circ\text{C}$ am Kristallisationspunkt, insbesondere für nickelreiche Schmelzen, wie sie auch in unserer Kristallzucht beobachtet wurden. Die liquidus und solidus Kurven im Zustandsdiagramm basieren auf Messungen von W. Frankel und A. Stern aus dem Jahr 1927 [34]. Die Kristallisationstemperaturen wurden im Abstand von 10 Gewichtsprozent untersucht und das Minimum zu 60 Gewichtsprozent bestimmt. Frankel erwähnt eine Mischungslücke im festen Zustand, ohne dabei nähere Aussagen zu machen.

Elektrische und magnetische Messungen

Wie schon F. Heinrich 1913 feststellte [33], sind die nickelreichen Ni-Pd Legierungen ferromagnetisch. Die Curie Temperatur des magnetischen Phasenübergangs wurde in verschiedenen Arbeiten [36], [37], [38], [39] durch Diskontinuitäten der elektrischen Leitfähigkeit, sowie anderer elektrischer und magnetischer Größen bestimmt. Messungen und theoretische Arbeiten ergaben eine kritische Palladiumkonzentration von 98.2 at.%.

In verschiedenen Arbeiten russischer Autoren werden Anomalien von elektrischen und magnetischen Eigenschaften in der Nähe der Konzentration $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ beschrieben [40]. S. Yazliev [38] untersuchte die thermoelektrischen Eigenschaften

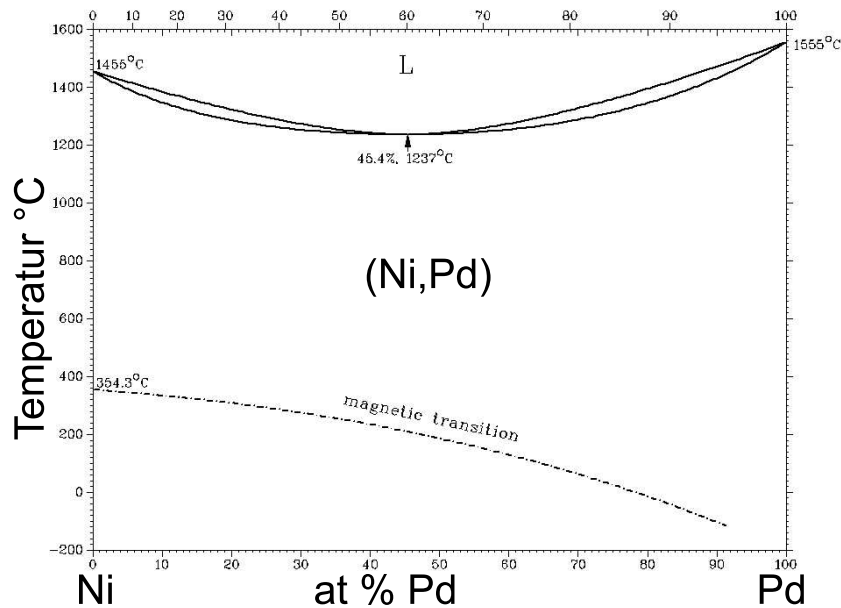


Abbildung 3.1: $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ Phasendiagramm aus [35].

ten von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ -Legierungen. Er bestimmte die Thermospannung gegen Palladium im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C (Abbildung 3.2). Speziell bei hohen Temperaturen, weit oberhalb der Curie Temperatur, ergibt sich eine Diskontinuität in der Nähe der Zusammensetzung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$.

3.1.2 Thermodynamik

Die Wärmekapazität C_p von $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Legierungen wurde erstmals von R. E. Bingham untersucht. Er entdeckte einen Peak zwischen 640 K und 750 K. Spätere Messungen von J. Tomiska [41] an $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ in Schritten von 10% ergaben keinen Peak, aber eine Änderung in der Steigung von C_p bei $T \approx 690$ K insbesondere für palladiumreiche Legierungen (Abbildung 3.3). Der Knick ist bei den palladiumreichen Legierungen auch deshalb deutlicher ausgeprägt, weil sich die Einflüsse des magnetischen Phasenüberganges verringern. Dieser verschiebt sich mit zunehmendem Palladiumanteil zu tieferen Temperaturen hin.

3.1.3 Gitterkonstante

Die Gitterkonstante von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ wurde von R. Hultgren und C. Zapfe 1939 [42] erstmals mit Pulverdiffraktometrie bestimmt. Spätere Messungen von L. R. Bidwell 1964 [43] für 25°C und 900°C , F. Lihl [44] sowie von I. Pownceby und

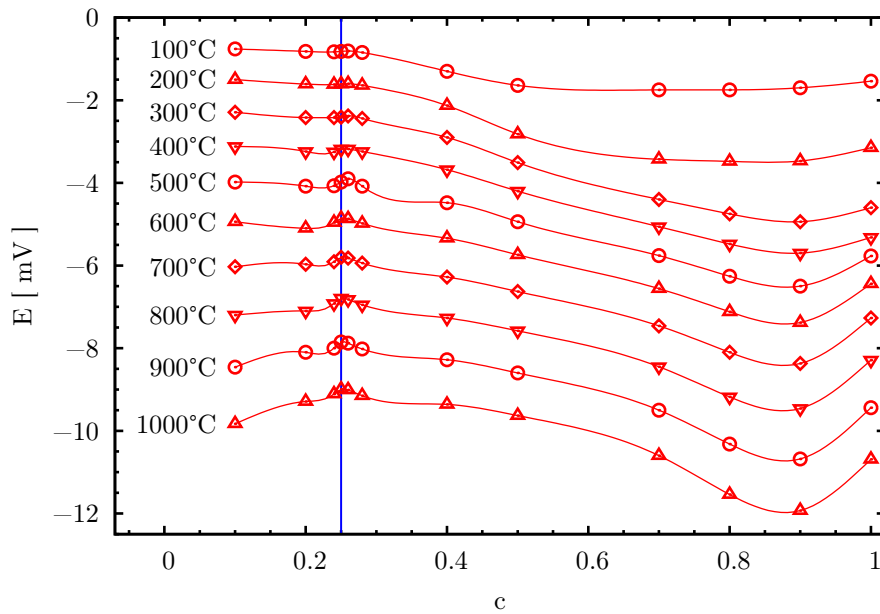


Abbildung 3.2: Thermospannung von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ gegen Palladium nach [38]. In der Nähe der Zusammensetzung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ ist, speziell für hohe Temperaturen, ein irreguläres Verhalten erkennbar.

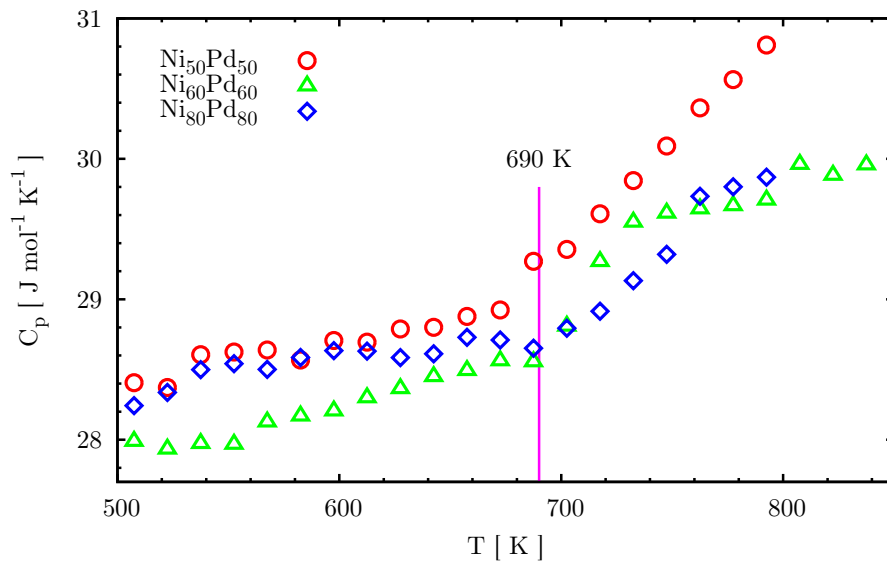


Abbildung 3.3: Wärmekapazität C_p von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ -Legierungen nach [41].

H. O'Neil [45] zeigen gute Übereinstimmung. Die Gitterkonstanten für die Elemente sowie der Größenunterschied $\Delta a = \frac{2(a_{Pd} - a_{Ni})}{a_{Ni} + a_{Pd}}$ sind in Tabelle (3.1) zusammengefasst. Der verhältnismäßig große Größenunterschied Δa lässt auf erhebliche

T	a_{Ni} [Å]	a_{Pd} [Å]	Δa
25 °C	3.523	3.890	0.099
900 °C	3.575	3.937	0.096

Tabelle 3.1: Gitterkonstanten a nach [43] und Größenunterschied Δa von Nickel und Palladium.

che Verzerrungen im Kristallgitter schießen. Nach Gleichung (2.29) ist $L = \frac{1}{a} \frac{da}{dc}$ direkt mit der Stärke der Kanzaki-Koeffizienten φ_S und über (2.25) mit den Gitterverzerrungen $\vec{u}_{\vec{R}}$ verknüpft. Deutlich ist eine positive Abweichung von der Vegardschen Regel zu erkennen, die zwischen a_{Pd} und a_{Ni} linear interpoliert. Zur Quantifizierung wurden an die experimentellen Daten von L. R. Bidwell [43] Polynome zweiten Grades der Form $a(c) = a_0 + a_1c + \frac{1}{2}a_2c^2$ angepasst. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle (3.2) dargestellt. Abbildung (3.4) zeigt die experimentellen Werte zusammen mit der angepassten Kurve. Aus den Anpassungen für $T = 25^\circ\text{C}$ und 900°C lässt sich der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\frac{\Delta a}{\Delta T}$ bestimmen. In Tabelle 3.3 sind die, für die Auswertung der diffusen Streuung relevanten, Parameter zusammengefasst.

T	a_0 [Å]	a_1 [Å]	a_2 [Å]
25 °C	3.889 ± 0.001	-0.239 ± 0.004	-0.255 ± 0.007
900 °C	3.936 ± 0.001	-0.221 ± 0.005	-0.279 ± 0.009

Tabelle 3.2: Koeffizienten $a(c) = a_0 + a_1c + \frac{1}{2}a_2c^2$.

	$a(25^\circ\text{C})$ [Å]	L	$\frac{\Delta a}{\Delta T}$ [10^{-5} ÅK $^{-1}$]
Ni ₂₅ Pd ₇₅	3.822	-0.07908	5.775
Ni ₅₅ Pd ₄₅	3.720	-0.1018	6.033
Ni ₇₅ Pd ₂₅	3.638	-0.1180	6.063

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der, für die Auswertung relevanten, Parameter der drei verwendeten Legierungen Ni₂₅Pd₇₅, Ni₅₅Pd₄₅ und Ni₇₅Pd₂₅.

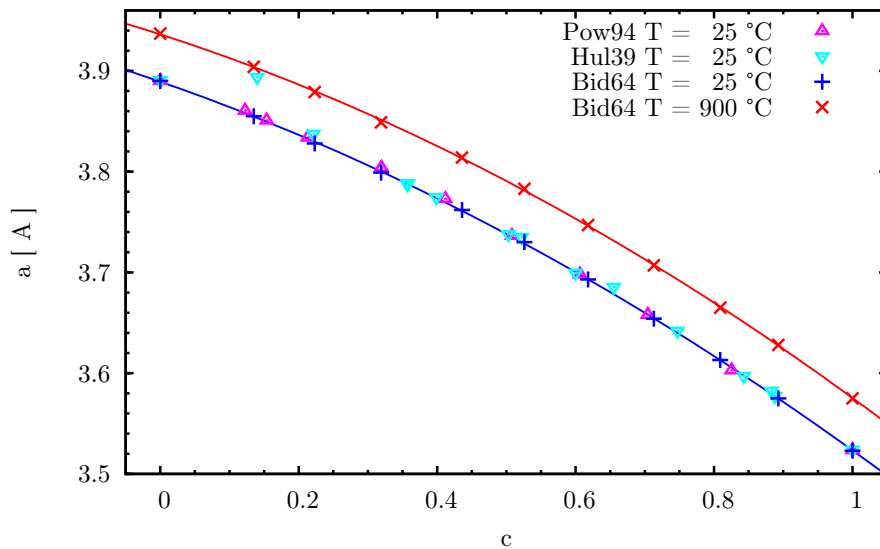


Abbildung 3.4: Gitterkonstante von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ nach [42], [43], [45] und Anpassung an ein Polynom 2. Grades $a(c) = a_0 + a_1c + \frac{1}{2}a_2c^2$.

3.1.4 Elastische Konstanten

Die im kubischen Kristallgitter unabhängigen elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} wurden in ab-initio Rechnungen für $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ -Legierungen von S. Upadhyaya [46] bestimmt (Tabelle 3.4). Durch Anpassung an die von N. Brockhouse [47] gemessene Phonondispersionsrelation (Abbildung 3.5) wurde der Einfluss von 3-Körperwechselwirkungen berücksichtigt. M. Yoshihara [48] bestimmte das Bulk-

	2-Körperwechselwirkung	3-Körperwechselwirkung
c_{11}	22.45	22.45
c_{12}	19.43	15.47
c_{44}	7.48	9.46

Tabelle 3.4: Elastische Konstanten von $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ in Einheiten von 10^{11} dyn/cm² nach [46] unter Berücksichtigung von 2- bzw. 3-Körperwechselwirkungen.

Modul für fünf verschiedene Konzentrationen von $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ im Bereich von 650 K bis 1250 K. H. Masumoto [49] untersuchte das Youngschen Modul.

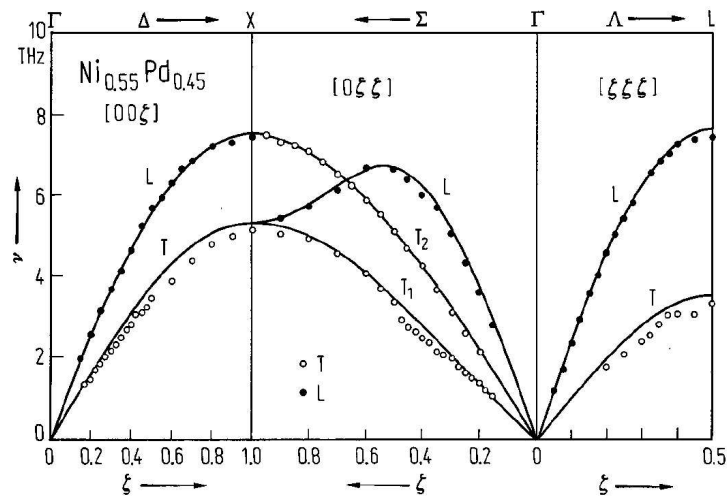


Abbildung 3.5: Phonondispersionsrelation für $\text{Ni}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}$ bei 298 K aus [47].

3.1.5 Diffusion

Eine Abschätzung welche Wartezeit nötig ist, bis eine Legierung ihr thermodynamisches Gleichgewicht erreicht hat, kann aufgrund von Diffusionskoeffizienten erfolgen. In einem einfachen Modell hängt die Diffusionskonstante D gemäß Gleichung (3.1) von der Temperatur ab.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}} \quad (3.1)$$

Der Vorfaktor D_0 und die Aktivierungsenergie Q stellen hier Konstanten dar. Anschaulich beschreibt Q die Höhe der Barriere, die ein Atom überwinden muss, um auf einen benachbarten Platz zu springen. Die Werte von Q für Ni-Pd Legierungen sind in Abbildung 3.6 zusammengefasst. Zur Bestimmung von Zwischenwerten wurde ein Polynom 4. Grades angepasst. Um die Sprungfrequenz eines Atoms auf einen Nachbarplatz zu erhalten, muss der Faktor $e^{-\frac{Q}{k_B T}}$, der die Wahrscheinlichkeit für das Überwinden der Barriere darstellt, noch mit einer Anlauffrequenz multipliziert werden. Hierfür kann die Phononenenergie $E = h\nu$ an der Zonengrenze zum nächsten Nachbarn herangezogen werden. In Tabelle 3.5 sind die Anlauffrequenzen für die Elemente Nickel und Palladium und für die Legierung $\text{Ni}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}$ zusammengefasst. Mit Gleichung (3.2) lässt sich damit die Sprungfrequenz f bestimmen (Abbildung 3.7, 3.8).

$$f = \nu e^{-\frac{Q}{k_B T}} \quad (3.2)$$

Die Werte für die Sprungwahrscheinlichkeiten können aus verschiedenen Gründen erheblich von den hier berechneten abweichen. Die angegebenen Diffusi-

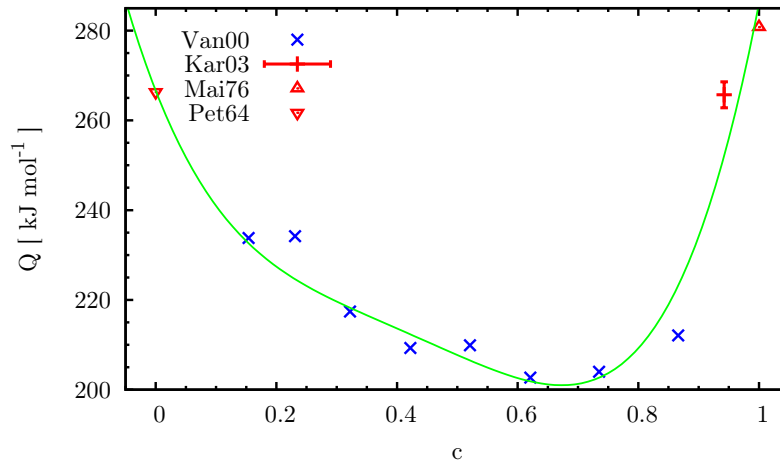


Abbildung 3.6: Aktivierungsenergie Q für den mittleren Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} nach [50], [51], [52], [53]. Zwischenwerte wurden durch polynomiale Interpolation bestimmt.

c	T [K]	ν [THz]
1.0	298	8.7
1.0	676	8.5
0.55	298	7.6
0.0	120	6.8
0.0	673	6.5

Tabelle 3.5: Phononenfrequenzen der longitudinal akustischen Mode bei X für $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ Legierungen nach [47], [54].

onskonstanten wurden teilweise an polykristallinen Proben gemessen, während in dieser Arbeit ausschließlich einkristalline Proben verwendet wurden. Hinzu kommt, dass die Diffusion in Legierungen stark von der Leerstellenkonzentration abhängt. Während der Experimente wurden die Proben häufig auf Temperaturen von $\approx 900^\circ\text{C}$ gebracht und wieder abgekühlt. Beim Aufheizen werden Leerstellen in das Kristallgitter eingebracht, die beim schnellen Abkühlen nicht wieder vollständig herausdiffundieren können. Man erwartet daher in den verwendeten Proben eine wesentlich höhere Sprungfrequenz, als in Kristallen mit einer Gleichgewichtsl Leerstellenkonzentration.

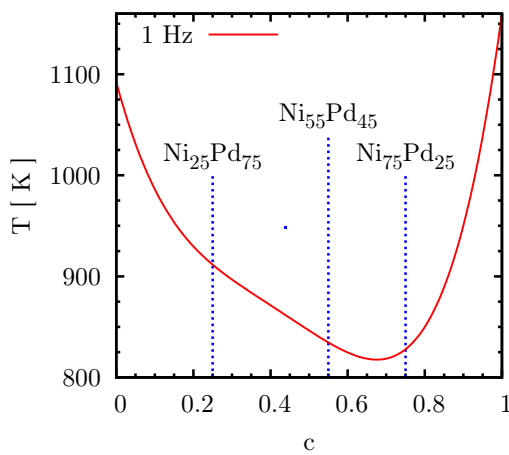


Abbildung 3.7: 1 Hz Sprung in Abhängigkeit der Konzentration c in $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ Legierungen.

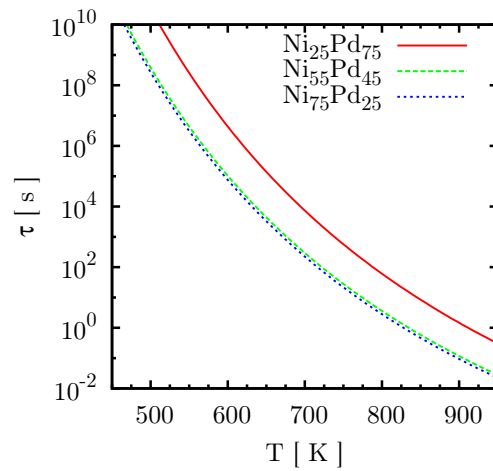


Abbildung 3.8: Mittlere Zeit $\tau = f^{-1}$ für einen Sprung in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$, $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$.

3.1.6 Röntgen Daten

Formfaktor

Unter Annahme sphärischer Symmetrie kann der Atomformfaktor f eines Elementes geschrieben werden als:

$$f = f_0\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) + f'(E) + if''(E) + f_{rel} \quad (3.3)$$

Der Summand $f_0\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ stellt die Streuung an freien Elektronen dar. Für $\theta = 0$ ergibt sich $f_0 = Z$, wobei Z für die Ordnungszahl des Elements steht. f' und f''

berücksichtigen die Bindung der Elektronen an den Kern (resonante Streuung). Für Energien, welche genügend oberhalb der Absorptionskanten liegen, werden f' und f'' vernachlässigbar klein. f_{rel} hat seinen Ursprung in relativistischen Korrekturen und liegt im Allgemeinen einige Größenordnungen unter f_0 . Der winkelabhängige Anteil f_0 des Atomformfaktors lässt sich mit der Interpolationsfunktion (3.4) sehr gut an die berechneten Werte anpassen [55].

$$f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} + c \quad (3.4)$$

Für Nickel und Palladium sind die Interpolationskoeffizienten nach [55] in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Abbildung 3.9 zeigt die nach Gleichung (3.4) berechneten Atomformfaktoren. Nach Gleichung (2.62) setzt sich die diffuse Streuung aus einem Beitrag, gewichtet mit dem mittleren Atomformfaktor $\bar{f} = c f_{Ni} + (1 - c) f_{Pd}$, sowie der Verzerrungsstreuung, welche proportional der Differenz $\Delta f = f_{Pd} - f_{Ni}$ ist, zusammen. Abbildung 3.10 zeigt diese Kombinationen für die, in dieser Arbeit betrachteten, Ni-Pd Legierungen.

	Ni	Pd
a_1	12.8376	19.3319
a_2	7.292	15.5017
a_3	4.4438	5.2953
a_4	2.38	0.605844
b_1	3.8785	0.698655
b_2	0.2565	7.98929
b_3	12.1763	25.2052
b_4	66.3421	76.8986
c	1.0341	5.26593

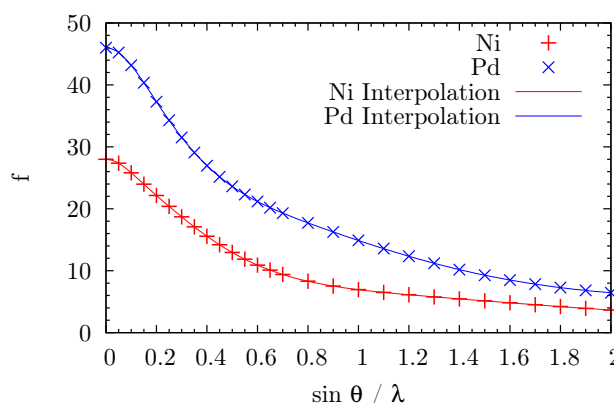


Tabelle 3.6: Koeffizienten für die Interpolation der Formfaktoren aus [55] für die Elemente Nickel und Palladium.

Abbildung 3.9: Formfaktor von Nickel und Palladium aus [55] und Interpolation nach Gleichung (3.4).

Absorption

Die Absorptionskoeffizienten der Elemente für Röntgenstrahlung sind in Tabellenwerken zu finden [56],[57]. Liegt eine Mischung verschiedener Elemente vor,

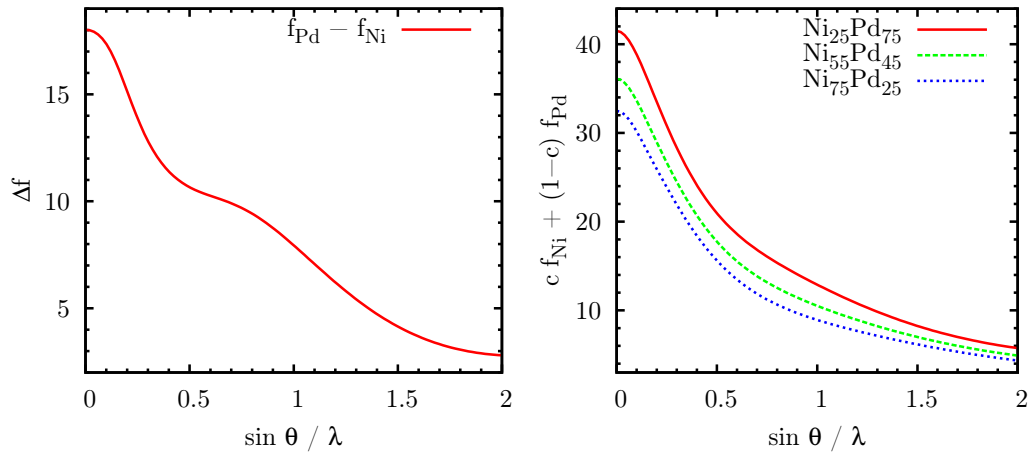


Abbildung 3.10: Formfaktor Differenz $\Delta f = f_{Pd} - f_{Ni}$ und Formfaktor Mittelwert $\bar{f} = c f_{Ni} + (1 - c) f_{Pd}$ für Ni-Pd Legierungen.

so muss der effektive Absorptionskoeffizient nach Gleichung (3.5) berechnet werden.

$$\mu = \rho \sum_i p_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.11 sind die Absorptionskoeffizienten für die, in dieser Arbeit verwendeten, Legierungen in Abhängigkeit der Röntgenenergie dargestellt.

3.2 Ordnung in Ni-Pd Legierungen

3.2.1 Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstreuung

A. Nagasawa untersuchte 1966 [58] Nickel-Palladium-Legierungen mit Elektronenstreuung. Er beobachtet verschiedene Hinweise auf geordnete Strukturen sowie Phasenübergänge. Es ist wahrscheinlich, dass diese Effekte aufgrund der Probenpräparation (Aufdampfen der Legierungsbestandteile) entstanden waren.

W. Lin et al. führte 1971 [59] umfangreiche Messungen mit diffuser Röntgenstreuung an den Legierungen $Ni_{25}Pd_{75}$, $Ni_{50}Pd_{50}$ und $Ni_{75}Pd_{25}$ durch. Er bestimmte die diffusen Intensitäten innerhalb der irreduziblen Zelle im reziproken Raum, fand aber keine Hinweise auf langreichweitig geordnete Strukturen. Die Abbildungen 3.12 zeigen die gemessenen Intensitäten in der $(hk0)$ Ebene. Aus den symmetrisierten Datensätzen berechnete er mittels linearer Separation die Warren-Cowley SRO-Parameter α_{hkl} (Tabelle 3.7). Zu beachten ist die starke Abweichung des nullten SRO-Parameters vom erwarteten Wert $\alpha_{000} = 1$ (siehe Ab-

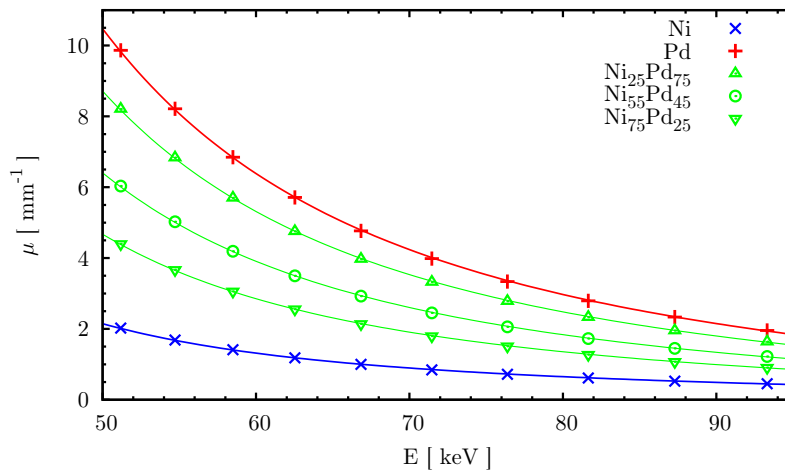


Abbildung 3.11: Absorptionskoeffizient μ für Nickel und Palladium nach [57] sowie für die Legierungen $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$, $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$ gemäß Gleichung (3.5).

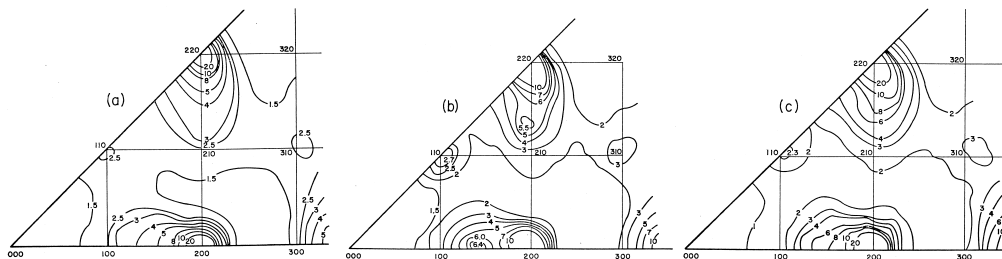


Abbildung 3.12: Diffuse Röntgenstreuung an (a) $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$, (b) $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ und (c) $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$ aus [59].

schnitt 2.2.3). Zusätzlich wurden die Proben verschiedenen Temperprogrammen unterworfen, um den Temperatureinfluss auf die Struktur der diffusen Streuung in der Nähe der $\{1.4, 0, 0\}$ Positionen zu untersuchen. Er beobachtete das Anwachsen eines diffusen Peaks im Temperaturbereich zwischen 350°C und 490°C für Proben der Konzentration $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$.

W. A. Kamitakahara und B. N. Brockhouse führten Neutronenstreuexperimente an der Legierung $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ durch [47]. Sie untersuchten alle Gitterpunkte $(h h k)$ des reziproken Raumes mit Indizes $h, k \leq 4$, konnten aber keinen Hinweis auf langreichweitige Ordnung finden.

h	k	l	α_{hkl}
0	0	0	1.533
1	1	0	0.005
2	0	0	0.184
2	1	1	-0.069
2	2	0	-0.012

Tabelle 3.7: Warren SRO-Parameter für Ni₅₀Pd₅₀ nach [59].

3.2.2 Oberflächensegregation

Oberflächensegregation in Ni-Pd Legierungen beeinflusst wesentlich die katalytischen Eigenschaften [8], [60]. Dieser Effekt wurde daher sowohl theoretisch [61], [6], [62], als auch experimentell [7], [63] intensiv untersucht. Es bildet sich eine alternierende Schichtstruktur aus, in der sich das edlere Palladium in der obersten Atomlage anreichert.

3.2.3 Theoretische Arbeiten

D. D. Morgan [5] führte ab-initio Berechnungen für die Legierungen AuNi und NiPd durch. Beide Systeme weisen eine große Differenz in den Gitterkonstanten der Elemente auf und eignen sich daher besonders den Einfluss von Gitterverzerrungen auf Legierungseigenschaften zu untersuchen. Er spaltete die Energie in Komponenten von Volumendeformation, chemischer Wechselwirkung sowie lokaler Relaxation auf. Die, von W. Lin beobachteten, SRO-Peaks lassen sich durch ein Gleichgewicht der unterschiedlichen Energieanteile erklären.

Neuere Berechnungen unter Berücksichtigung relativistischer Effekte wurden von L. G. Wang und A. Zunger [64] sowie D. Paudyal und A. Mookerjee [65] durchgeführt. D. Paudyal sagt einen Ordnungs-Unordnungsübergang bei 812 K vorher. Er vermutet, dass dieser Übergang aufgrund stark eingeschränkter Mobilität der Atome oder magnetischer Effekte experimentell nicht beobachtet wird. Die berechneten effektiven Paar-Wechselwirkungsenergien V_S^{eff} sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

	V_1^{eff}	V_2^{eff}	V_3^{eff}	V_4^{eff}
mit rel. Korrekturen	5.16	0.02	0.05	0.07
ohne rel. Korrekturen	4.56	-0.16	0.09	0.09

Tabelle 3.8: Effektive Paar-Wechselwirkungsenergie V_S^{eff} für NiPd in $\frac{\text{mRyd}}{\text{Atom}}$ aus [64].

G. Bozzolo und R. D. Noebe [6], [62] führten Berechnungen an Ni-Pd Legierungen unter Verwendung der Bozzolo-Ferrante-Smith (BFS) Methode durch. Sie untersuchten sowohl Bulk als auch Oberflächenstrukturen. Unterhalb einer Temperatur von 675 K trat in ihren Simulationen kurzreichweitige Ordnung (SRO) auf. Betrachtet man die berechneten Konfigurationen in Abbildung 3.13, so lassen sich Ketten von Palladium-Atomen erkennen, die sich entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtung erstrecken.

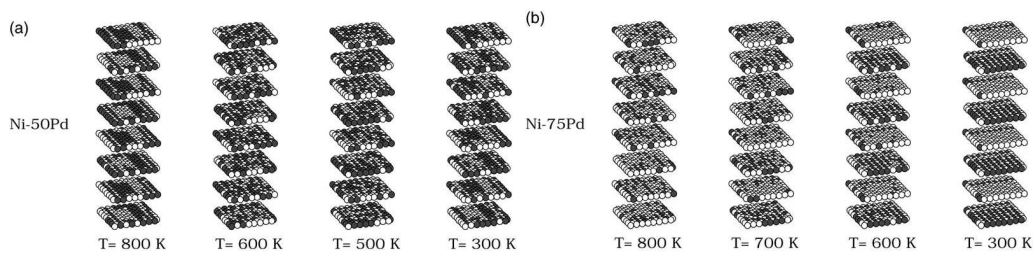


Abbildung 3.13: Verteilung der Atome während der Simulation für $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ (links) $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ (rechts) (aus [6]). Insbesondere bei der Konzentration $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ erkennt man bei 300 K Ketten von Palladium Atomen.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Kristallzucht

Die, in dieser Arbeit verwendeten, Nickel-Palladium Einkristalle wurden in der Abteilung für Kristallzucht des Max-Planck-Instituts für Metallforschung hergestellt. Die Metalle wurden in einem Al_2O_3 -Tiegel zusammengeschmolzen und in eine Kupferkokille abgegossen. Aus den so entstandenen Rohlingen wurden im Bridgemanverfahren Legierungseinkristalle gezüchtet. Durch Zonenschmelzen wurde versucht die Kristallqualität weiter zu verbessern. Während sich für das Eutektikum $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ einkristalline Proben hoher Güte ergaben, konnten bei den Legierungen $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{55}$ sowie $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$ durch Zonenschmelzen keine Einkristalle gewonnen werden.

3.3.2 Mechanische und chemische Präparation

Sägen

Die stabförmigen Proben wurden durch Funkenerrosion in 0.8 mm dicke Scheiben geschnitten. Diese Methode empfiehlt sich, da es sich bei Nickel-Palladium

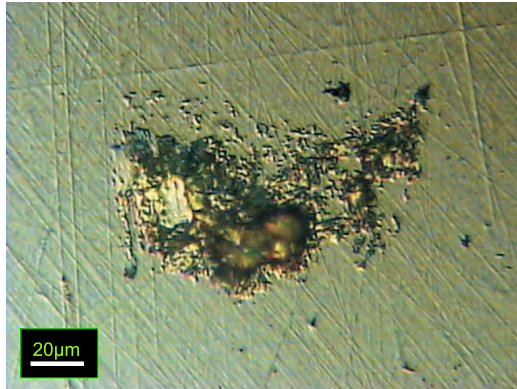


Abbildung 3.14:
 $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ Probe 10/4,
 Probenoberfläche nach
 Schleifen mit SiC-4000,
 Lichtmikroskopie, 200-
 fache Vergrößerung.

Legierungen um ein sehr hartes Material handelt. Ausserdem sind bei der Bearbeitung durch Funkenerrosion im Vergleich zu alternativen Methoden, wie zum Beispiel dem Diamantsägen, die entstehenden Sägeschäden deutlich geringer. Deshalb muss die Oberfläche der Scheiben nicht so tief abgeschliffen werden, so dass aus einem Stab mehrere Scheiben gefertigt werden können. Die Proben wurden in der Form (XX/Y) gekennzeichnet. XX bezeichnet den Zuchtversuch, Y die Scheibennummer.

Schleifen

Um verkippte Körner, die durch das Sägen entstanden waren, zu entfernen, wurden die ca. 0.8 mm dicken Scheiben beidseitig auf die benötigte Probendicke d_0 (Tabelle 3.9) herunter geschliffen. Auf einer Schleifmaschine vom Typ Struers LaborPol-5 wurden die Proben bei ca. 100-200 Umdrehungen pro Minute mit SiC (Siliziumcarbid) Schleifpapieren bearbeitet. In mehreren Stufen wurde, beginnend mit grobkörnigen (Korngröße $\approx 30 \mu\text{m}$) Papieren, bis zur 4000er Körnung (Korngröße $\approx 5 \mu\text{m}$) gearbeitet. Abbildung 3.14 zeigt die Probe (10/4) nach dem Schleifen, aufgenommen mit einem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung. Der Krater in der Mitte ist ein Lufteinschluss, der während des Zusammenschmelzens der Legierungsbestandteile in die Probe gelangt ist.

Polieren

Um beim anschließenden Ätzen einen möglichst gleichmäßigen Säureangriff zu erhalten, wurden die geschliffenen Proben poliert. Auf einen Polierfilz wurde eine Suspension von $3 \mu\text{m}$ beziehungsweise $1 \mu\text{m}$ großen Diamantpartikeln aufgebracht und die Proben darauf von Hand kreisförmig bewegt. In einem letzten Schritt wurde bei einigen Proben noch ein weiterer Arbeitsgang mit einer Al_2O_3 -Suspension (Korngröße $\approx 0.05 \mu\text{m}$) durchgeführt. Hierdurch konnte aber keine

Probe	d_0	d_{opt}	d_{eff}	T
Ni ₂₅ Pd ₇₅ (17/1)	420 μm	358 μm	130 μm	0.31
Ni ₅₅ Pd ₄₅ (10/4)	480 μm	484 μm	180 μm	0.37
Ni ₇₅ Pd ₂₅ (20/Y)	-	658 μm	-	-

Tabelle 3.9: Dicke d_0 der verwendeten Proben sowie die optimale d_{opt} und effektive Dicke d_{eff} nach Gleichung (2.68) und die Transmission $T = e^{-\mu d}$ für die Röntgenenergie $E = 76.5 \text{ keV}$.

weitere Verbesserung der Probenqualität beobachtet werden, sodass dieser Schritt bei einigen Proben übersprungen wurde.

Ätzen

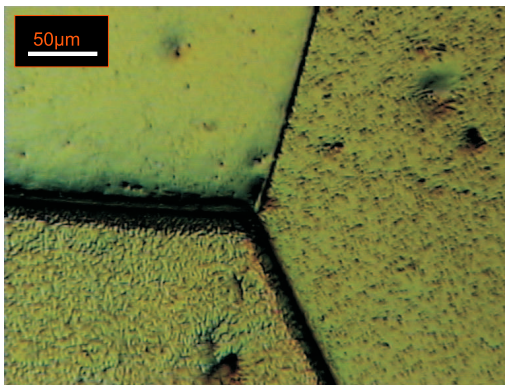


Abbildung 3.15: Ni₅₅Pd₄₅ (10/4), Zusammentreffen dreier Korngrenzen, Lichtmikroskopie, 100-fache Vergrößerung.



Abbildung 3.16: Ni₅₅Pd₄₅ (10/4), Korngrenze entlang der (100) Orientierung (unten), Lichtmikroskopie, 200-fache Vergrößerung.

Den Abschluss der Probenpräparation bildet das Ätzen. Hierbei werden noch vorhandene, verkippte Körner der vorherigen Präparationsstufen entfernt. Diese könnten sonst später zufällig die Bragg-Bedingung erfüllen. Da Bragg-Reflexe etwa vier Größenordnungen intensiver als diffuse Streusignale sind, können schon kleinste Störungen eine Beobachtung dieser verhindern oder im schlimmsten Fall durch Überbelichtung sogar den Detektor beschädigen. Hochsymmetrische Kristallebenen, wie die (100) Ebene, werden wegen ihrer dicht gepackten Atomanordnung an der Oberfläche sehr viel langsamer durch die Säure angegriffen als

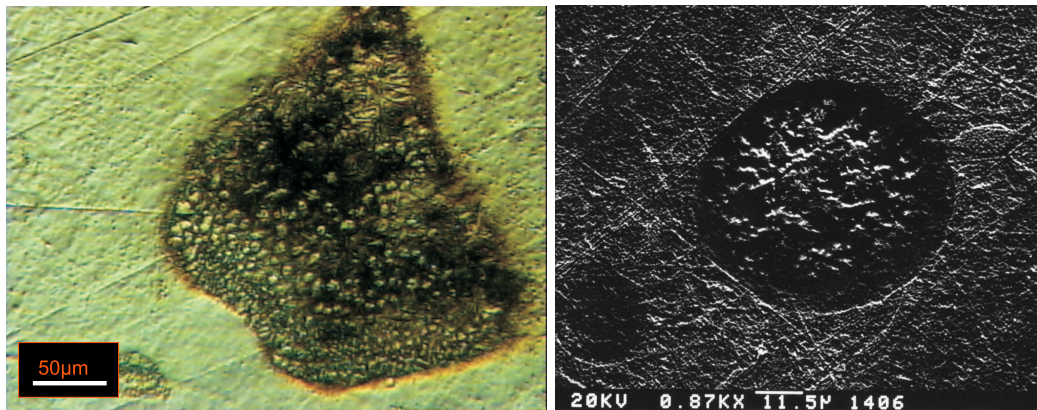


Abbildung 3.17: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/2), Oxidation der Probenoberfläche, Lichtmikroskopie, 100-fache Vergrößerung.

Abbildung 3.18: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/4) Oxidation der Probenoberfläche, Elektronenmikroskopie.

Orientierungen mit einer offeneren Kristalloberfläche. Abbildung 3.15 zeigt das Zusammentreffen von drei, in der Probe vorhandenen, Korngrenzen. Man erkennt die unterschiedliche Textur der verschiedenen ausgerichteten Kristallorientierungen. Die Stufenbildung in Abbildung 3.16, entlang der Korngrenze zwischen der (100) Ebene und der um 19° verkippten Orientierung, lässt sich auch mit bloßem Auge leicht erkennen und ermöglicht so die richtige Justage auf dem Probenhalter.

Da für Ni-Pd Legierungen keine Standard-Ätzverfahren existieren [66], musste zunächst eine geeignete Rezeptur gefunden werden. Reines Palladium wird nach [67] von konzentrierter Salpetersäure HNO_3 oder heisser, konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 nur langsam gelöst, weitaus schneller allerdings in Königswasser. Nickel bildet sowohl mit HNO_3 als auch mit H_2SO_4 passivierende Schichten, die einen gleichmäßigen Ätzvorgang verhindern. Während $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ -Proben mit Königswasser gut ätzbar waren, traten bei $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ -Proben ebenfalls passivierende Schichten auf (siehe Abbildung 3.17, 3.18). Diese lassen sich verhindern, indem der Probe, in siedender, konzentrierter 37% Salzsäure, vorsichtig und tropfenweise konzentrierte 65% Salpetersäure zugegeben wird. Nach einigen Minuten war der gewünschte Abtrag erreicht.

Wärmebehandlung

Ein Teil der präparierten Proben wurden einer Wärmebehandlung unterzogen. Abbildung 3.21 zeigt den Temperaturverlauf für die beiden $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ -Proben (10/3) und (10/4). Einerseits wollte man sicher gehen, dass die vorhandenen Korngren-

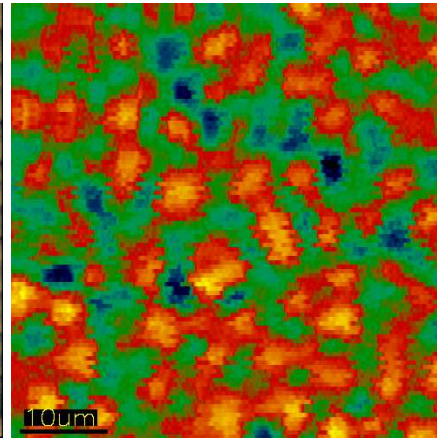
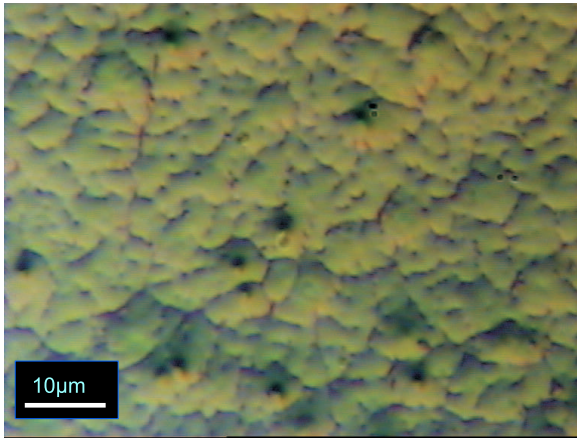


Abbildung 3.19: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/4), Probenoberfläche nach dem Ätzen, Lichtmikroskopie, 500-fache Vergrößerung.

Abbildung 3.20: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/4), Höhenprofil der Probenoberfläche nach dem Ätzen (Lasertopographie). Die maximalen Höhendifferenzen betragen $1.9 \mu\text{m}$.

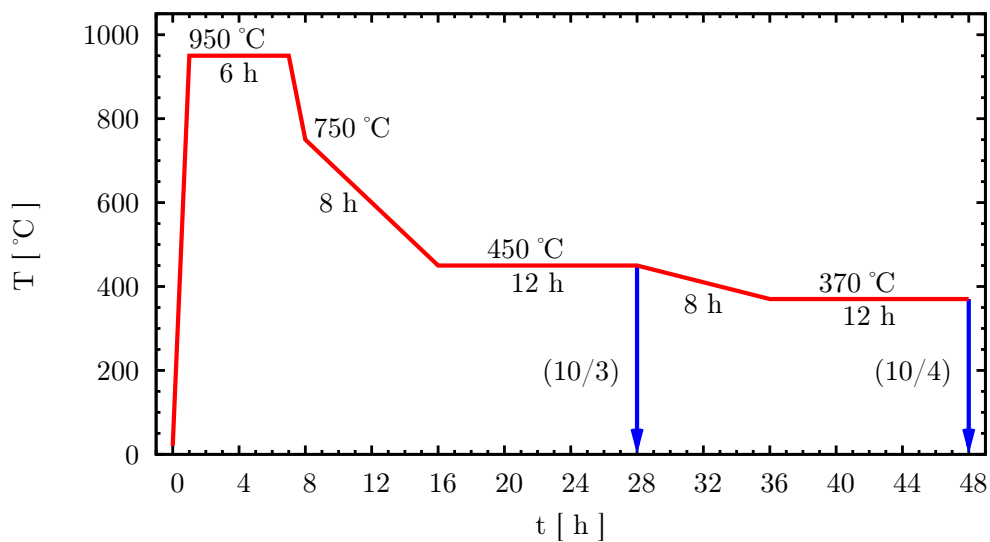


Abbildung 3.21: Temperprogramm der Proben $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/3) und (10/4) und anschließendes Abschrecken in kaltem Wasser.

zen stabil sind und nicht während des Experiments ihre Lage ändern. Andererseits werden die Proben in einen definierten Gleichgewichtszustand gebracht. Eine Probe (10/3) wurde bei $T = 450^\circ\text{C}$ in kaltem Wasser abgeschreckt, eine weitere (10/4) bei $T = 370^\circ\text{C}$. Ziel war es je eine Probe über, sowie unterhalb des von W. Lin [59] und J. Tomiska [41] beobachteten Übergangs zu gewinnen. Nach Abbildung 3.8 ist die Diffusion bei diesen Temperaturen schon so stark eingeschränkt, dass das Erreichen eines Gleichgewichtszustands einige Stunden erfordert.

3.3.3 Charakterisierung

Mit verschiedenen Untersuchungsmethoden wurde während und nach den Präparationsschritten die Probenqualität kontrolliert.

Laue-Beugungsbilder

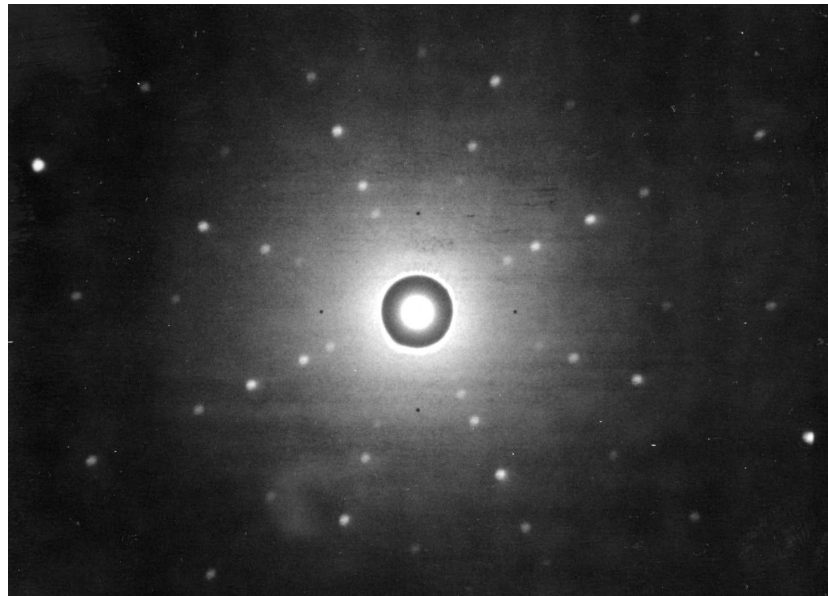


Abbildung 3.22: Laue Aufnahme in (100) Orientierung an der Probe $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/2).

Das Laue-Verfahren dient zur ersten Untersuchung der Kristalle, sowie zur Bestimmung der Orientierung der Kristallachsen in der Probe. So lassen sich vor dem Sägen die Schnittwinkel errechnen, um Proben in (100) Orientierung zu erhalten. Mit der verwendeten Röntgenanlage lassen sich wegen der niedrigen Ener-

gie der Cu-Anode und des großen Absorptionskoeffizienten der Ni-Pd Legierungen nur Aussagen über die Probenoberfläche machen. Abbildung 3.22 zeigt die Laue-Aufnahme einer Ni₅₅Pd₄₅-Probe.

γ -Diffraktogramme

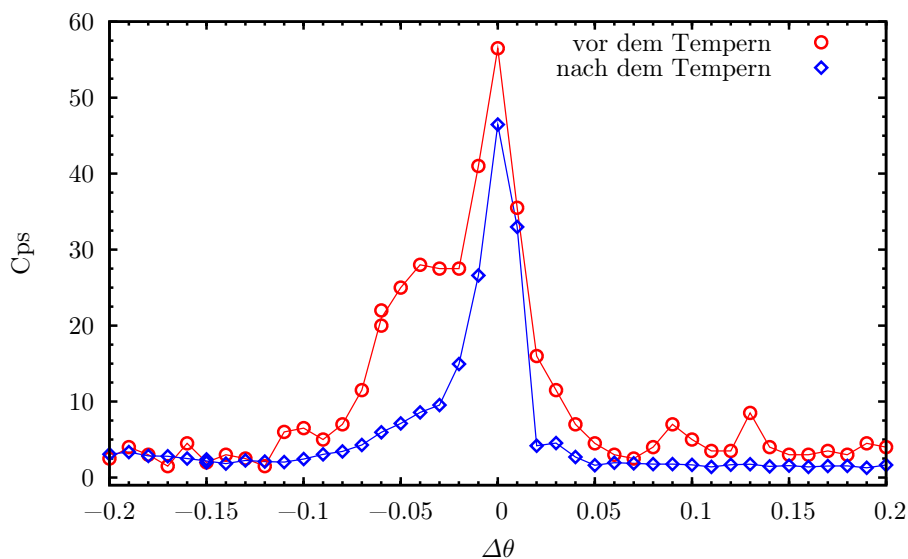


Abbildung 3.23: Transversalscan um (200) Ni₅₅Pd₄₅ (10/4) gemessen am Co¹³⁷ γ -Diffraktometer.

Um die Kristallqualität im Inneren der Probe zu bestimmen, werden höhere Energien, als die einer Kupfer- oder Molybdänanode, benötigt. Ein radioaktives Cs¹³⁷ Präparat liefert γ -Strahlung von 661.65 keV, welche tief in die Probe eindringt. In Abbildung 3.23 sind die Messungen für die in den diffusen Streuexperimenten verwendete Probe Ni₄₅Pd₅₅ (10/4) vor und nach dem Tempern dargestellt. Die Halbwertsbreite, welche Auskunft über die Mosaizität des Kristalls liefert, beträgt $\Delta \approx 0.1^\circ$ bzw. 0.05° . Während sich bei dieser Probe die Kristallqualität durch Tempern verbessern ließ, wurde bei anderen Proben nach dem Tempern eine deutliche größere Halbwertsbreite gemessen.

6-Kreis-Diffraktometer

Am 6-Kreis-Diffraktometer mit einer Drehanode aus Molybdän steht Röntgenstrahlung bei hohem Fluss zur Verfügung. Der verwendete Graphitmonochromator kann die beiden Linien K _{α_1} bei 17.3743 keV und K _{α_2} bei 17.4794 keV

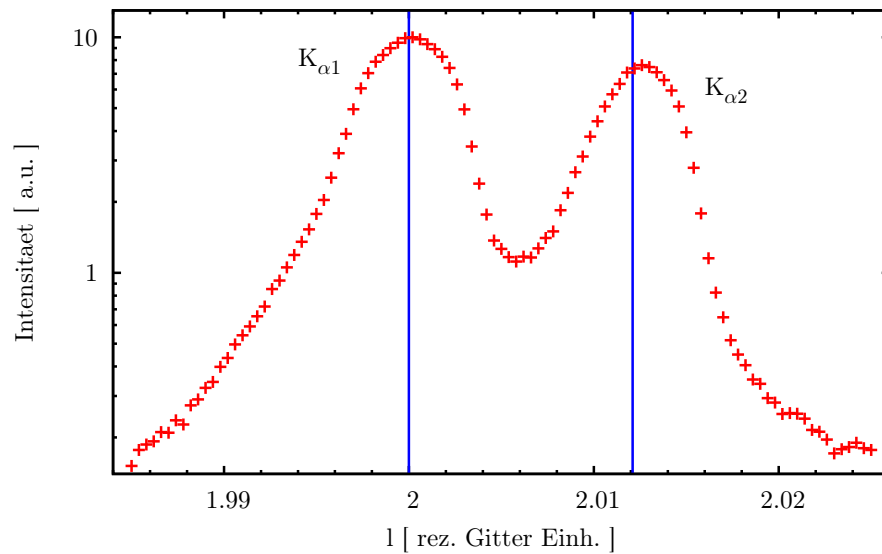


Abbildung 3.24: Longitudinaler Scan durch den (200) Bragg-Reflex (Probe $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/5)). Die beiden Peaks entstehen durch die eng beieinander liegenden Linien der Molybdänanode K_{α_1} bei 17.3743 keV und K_{α_2} bei 17.4794 keV.

nicht trennen. In einem longitudinalen Scan durch den (200) Bragg-Reflex (Abbildung 3.24) treten deshalb zwei eng benachbarte Peaks auf, deren Verschiebung mit der Energiedifferenz der beiden Linien K_{α_1} und K_{α_2} überein stimmt. Ein Transversalscan (Abbildung 3.25) analog zu Abbildung 3.23 liefert die oberflächennahe Kristallqualität. Die Halbwertsbreite von 0.11° liegt in derselben Größenordnung wie die der Messungen am γ -Diffraktometer.

Chemische Analyse

Am Institut für Werkstoffwissenschaften wurden von Probenstücken, welche in unmittelbarer Nähe der verwendeten Scheiben lagen, die Nickel- und Palladiumkonzentrationen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Die gemessenen Konzentrationen sind in guter Übereinstimmung mit den eingewogenen Nickel- und Palladiumkonzentrationen.

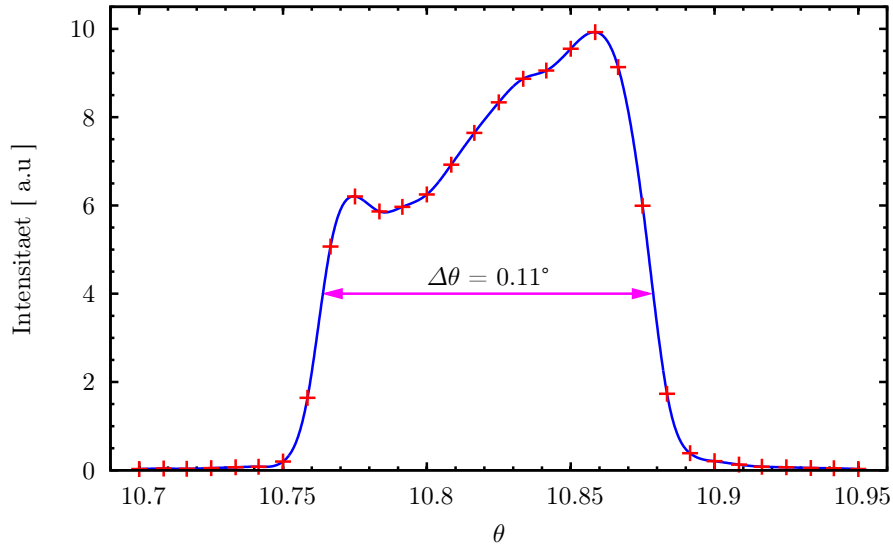


Abbildung 3.25: Transversaler Scan um (200) $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/5) gemessen am 6-Kreis-Diffraktometer mit Molybdänanode.

Kristall	Soll	Gew.% Ni	Gew.% Pd	at.% Ni	at.% Pd
10	$\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$	39.85 ± 0.20	59.99 ± 0.30	54.7	45.3
(17/3)	$\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$	15.61 ± 0.07	84.55 ± 0.40	25.0	75.0
20 oben	$\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$	63.08 ± 0.30	36.61 ± 0.20	24.3	75.7
20 unten	$\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$	62.40 ± 0.60	37.60 ± 0.60	24.9	75.1

Tabelle 3.10: Chemische Analyse (XRF) der $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ -Proben.

3.4 Messmethode

3.4.1 Monochromatische Laue-Technik

Das verwendete Messprinzip der monochromatischen Laue-Technik in Transmissionsgeometrie wurde 1997 erstmals von A. Gibaud zur Bestimmung der diffusen Streuung an KMnF_3 beschrieben [68]. Durch die Verwendung von 2D-Flächendetektoren mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung können große Bereiche des reziproken Raums in kurzer Zeit ausgemessen werden. Die Verwendung von hochenergetischer Röntgenstrahlung ermöglicht es trotz schwerer Elemente, wie zum Beispiel Gold oder Palladium, mit makroskopisch dicken Proben zu arbeiten. Die Probendicken liegen hier in der Größenordnung von Millimetern. Dadurch spielen Oberflächeneffekte, wie sie in Ni-Pd Legierungen beobachtet wurden, sowie Details der Probenpräparation, insbesondere des Ätzens, keine Rolle. Eine ausführliche Darstellung dieser Methode findet sich in [14], [69].

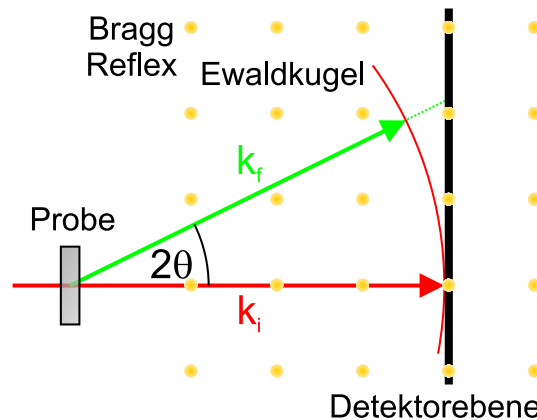


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der Messmethode der monochromatischen Laue-Technik in Transmissionsgeometrie. Monochromatische Synchrotronstrahlung wird an einer feststehenden Probe gestreut und auf einem 2-D-Detektor registriert.

Sie vereint die Vorteile von Neutronenstreuung (hohe Eindringtiefe), Transmissionselektronenmikroskopie (flache Ewaldkugel) mit einem hohen Fluss, wie er an modernen Synchrotronstrahlungsquellen verfügbar ist. Dadurch wird es zudem möglich zeitaufgelöste Messungen durchzuführen [70] um zum Beispiel die Dynamik eines Phasenübergangs zu untersuchen.

3.4.2 Indexation

Durch die Projektion der Ewaldkugel auf die Detektorfläche erscheinen Punkte konstanter h - bzw k -Werte auf gekrümmten Linien. Die Krümmung ist um so stärker, je größer der Abstand vom Γ -Punkt ist. Bei hohen Energien (große Ewaldkugel) und großem Detektorabstand (kleiner Raumwinkelbereich) erhält man ein näherungsweise flaches h - k Gitternetz [68]. Die Punkte konstanten Impulsübertrags l , senkrecht zur Detektorebene, bilden konzentrische Kreise um Γ (Abbildung 3.28). Der Impulsübertrag, der einem Detektorpixel zugeordnet werden kann, ergibt sich nach Gleichung (3.7) und (3.8) (Abbildung 3.27). Um die Berechnung

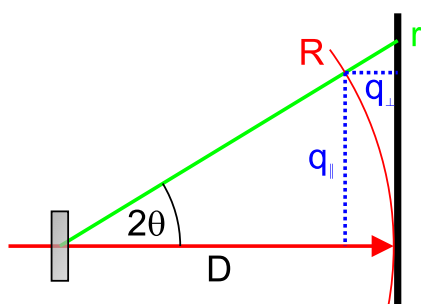


Abbildung 3.27: Impulsübertrag \vec{q} eines Detektorpixels.

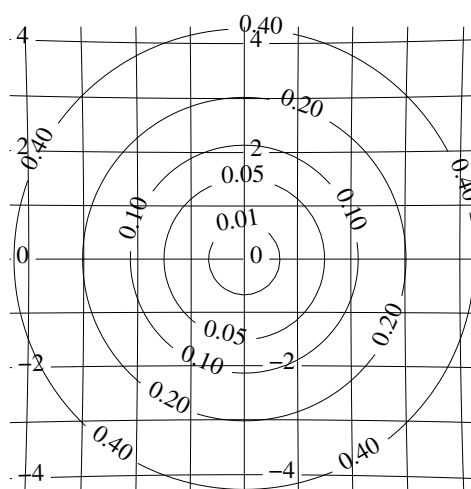


Abbildung 3.28: hkl -Netzlinien für die Gitterkonstante $a = 3.72 \text{ \AA}$, Röntgenenergie $E = 76.5 \text{ keV}$, Detektorabstand $D = 845 \text{ mm}$.

von ortsabhängigen Größen übersichtlicher zu gestalten, aber auch um die numerische Auswertung zu beschleunigen, führt man die dimensionslosen Variablen R , β und γ_{ij} (Gleichung 3.6) ein.

- D : Abstand Probe-Detektor
- δ : Pixelgröße des Detektors
- i, j : Detektorpixel

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad R = \frac{a}{\lambda}$$

$$\gamma_{ij} = (\beta^2 + i^2 + j^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned}
2\theta &= \arctan\left(\frac{\delta\sqrt{i^2 + j^2}}{D}\right) \\
q_{\perp} &= R \sin 2\theta \\
q_{\parallel} &= R(1 - \cos 2\theta)
\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
q_x &= q_{\parallel} \frac{i}{\sqrt{i^2 + j^2}} = R\gamma_{ij}i \\
q_y &= q_{\parallel} \frac{j}{\sqrt{i^2 + j^2}} = R\gamma_{ij}j \\
q_z &= q_{\perp} = R(1 - \gamma_{ij}\beta)
\end{aligned} \tag{3.8}$$

3.4.3 Effektive Probendicke

Nach Gleichung (2.68) beträgt die effektive Probendicke in Transmissionsgeometrie

$$d_{eff} = \frac{\left(e^{-\frac{\mu d_0}{\cos 2\theta}} - e^{-\mu d_0}\right)}{\left(1 - \frac{1}{\cos 2\theta}\right) \mu} \tag{3.9}$$

Um ein möglichst hohes Streusignal zu erhalten, muss d_0 so gewählt werden, dass d_{eff} maximal wird. Abbildung 3.29 zeigt den Verlauf der effektiven Probendicke d_{eff} in Abhängigkeit von d_0 bei einem Streuwinkel von $2\theta = 0$.

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial d_{eff}}{\partial d_0} \\
d_0 &= \frac{1}{\mu} \frac{\cos 2\theta \ln \cos 2\theta}{\cos 2\theta - 1}
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Im Grenzwert $\theta \rightarrow 0$ erhält man für kleine Winkel eine optimale Probendicke von $d_0^{opt} = \mu^{-1}$ bei einer effektiven Probendicke von $d_{eff} = d_0 e^{-\mu d_0} = (e\mu)^{-1}$. In Abbildung 3.30 ist d_{eff} in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ für drei verschiedene Probendicken aufgetragen. Unter Verwendung der dimensionlosen Parameter aus Gleichung (3.6) erhält man:

$$d_{eff} = d_0 e^{-\mu d_0} \frac{\left(e^{\mu d_0 \left(1 - \frac{1}{\beta \gamma_{ij}}\right)} - 1\right)}{\mu d_0 \left(1 - \frac{1}{\beta \gamma_{ij}}\right)} \tag{3.11}$$

3.4.4 Raumwinkel

Der von einem Detektorpixel abgedeckte Raumwinkel ist abhängig von den Pixelkoordinaten i und j . Um das Raumwinkelelement $\Delta\Omega_{ij}$ zu bestimmen, muss nach

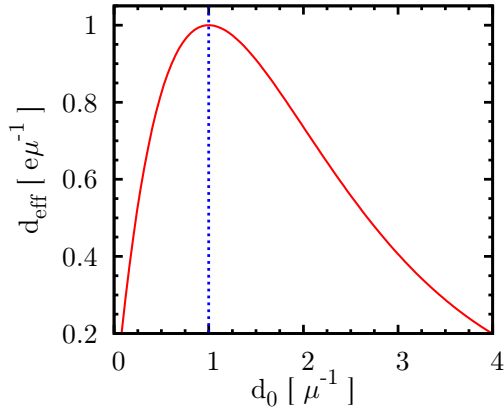


Abbildung 3.29: d_{eff} in Abhängigkeit der Probendicke d_0 bei einem Streuwinkel von $2\theta = 0$.

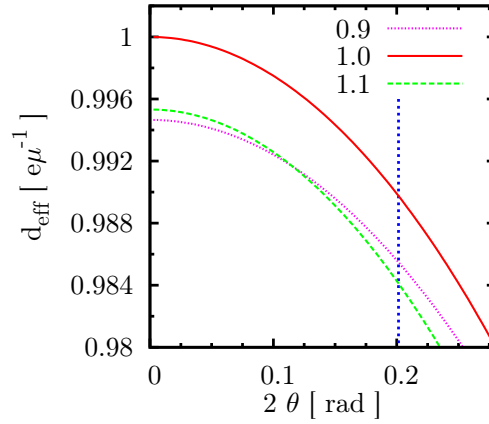


Abbildung 3.30: d_{eff} in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ für $d_0 = 0,9 \mu^{-1}$, $d_0 = \mu^{-1}$, $d_0 = 1,1 \mu^{-1}$. Die vertikale Linie markiert den Detektorrand der mar345 Bildplatte bei einem Abstand von $D = 845$ mm.

Gleichung (3.12) über die Winkel $\Delta\alpha_f$ und $\Delta\varphi$ (siehe Abbildung 3.31) integriert werden.

$$\begin{aligned}
 \Delta\alpha_f &= \frac{\delta'}{D} = \frac{\delta \cos^2 2\theta}{D} \\
 \Delta\varphi &= \frac{\delta \cos 2\theta}{\sin 2\theta D} \\
 \Delta\Omega_{ij} &= \int_{\alpha_f=2\theta-\frac{\Delta\alpha_f}{2}}^{2\theta+\frac{\Delta\alpha_f}{2}} d\alpha_f \int_{\varphi'=\varphi-\frac{\Delta\varphi}{2}}^{\varphi+\frac{\Delta\varphi}{2}} \sin \alpha_f d\varphi' \\
 &\approx \beta^5 \gamma_{ij}^3 \tag{3.12}
 \end{aligned}$$

Die Größe dieser Korrektur ist in Abbildung 3.31 dargestellt. Die Abweichungen zwischen dem Γ -Punkt ($\theta = 0$) und dem Detektorrand betragen 6%.

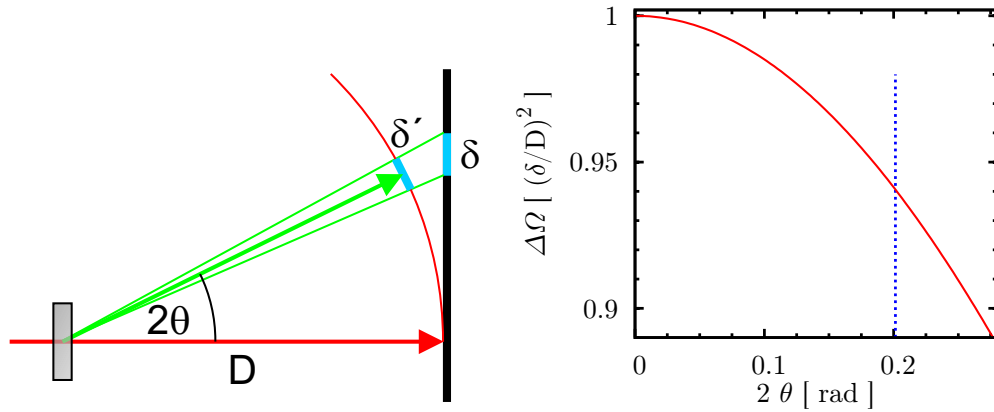


Abbildung 3.31: Raumwinkel eines Detektorpixels. Die vertikale Linie markiert den Detektorrand der mar345 Bildplatte bei einem Abstand von $D = 845$ mm.

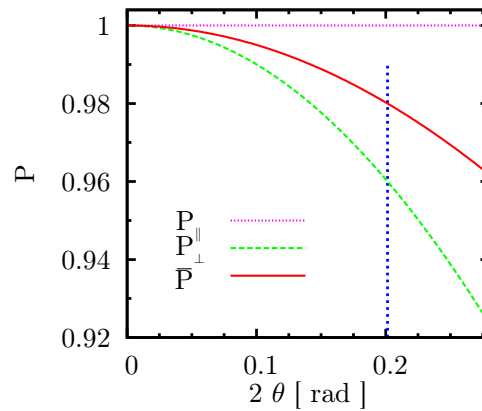


Abbildung 3.32: Polarisationskorrekturen P für Röntgenstreuung nach Gleichung 3.13. Die vertikale Linie markiert den Detektorrand der mar345 Bildplatte bei einem Abstand von $D = 845$ mm.

3.4.5 Polarisationskorrekturen

Weitere ortsabhängige Korrekturen sind aufgrund des Polarisationsfaktors P nötig.

$$\begin{aligned}
 P_{\parallel} &= 1 \\
 P_{\perp} &= \cos^2 2\vartheta \\
 \bar{P} &= \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta) \\
 &= \beta^2 \gamma_{ij}^2
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

Diese Korrekturen liegen bei Verwendung des mar345 Detektors und einem Probenabstand von $D = 845$ mm bei unter 4%.

3.5 Experimenteller Aufbau

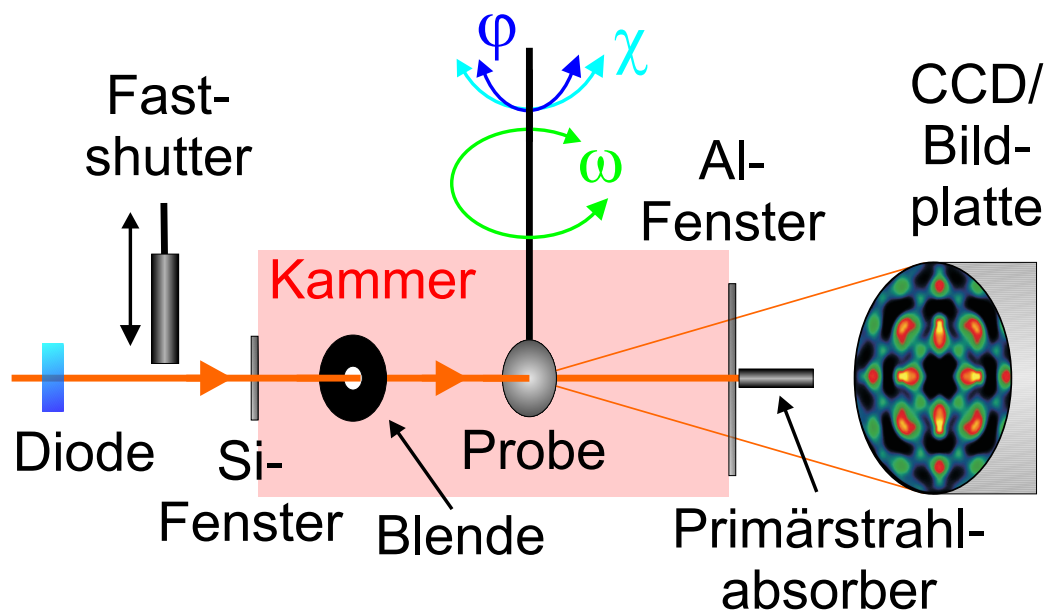


Abbildung 3.33: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus am Hochenergiestrahrohr ID15A der ESRF.

Der, in dieser Arbeit verwendete, Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.33 schematisch dargestellt. Da sich die Intensität der Synchrotronstrahlung mit dem Ringstrom laufend ändert, wird der einfallende Fluss mit Hilfe einer PIN-Diode in

Transmissionsgeometrie bestimmt. Dadurch wird es möglich verschiedene Messungen untereinander zu vergleichen. Je nach Detektorsystem und verwendeter Probe müssen sich, um den dynamischen Bereich des Detektors optimal auszunutzen, verschieden lange Belichtungszeiten einstellen lassen. Dies geschieht mit Hilfe eines druckluftbetriebenen Fast-Shutters aus einem ≈ 20 mm dicken Bleizylinder. Hiermit lassen sich Belichtungszeiten ab 0.5 Sekunden einstellen. Durch ein Fenster aus einem polierten, einkristallinen Stück Silizium wird der Röntgenstrahl in die Probenkammer geleitet. Siliziumeinkristalle lassen sich in sehr hoher Güte herstellen, und enthalten kaum Fehler im Kristallgitter. Es tritt daher nur sehr wenig störende Kleinwinkelstreuung durch das Eintrittsfenster auf. Eine Lochblende aus Densimet (95% Wolfram) von 2 mm Durchmesser beseitigt die Luftstreuung und die Bragg-Reflexe des Si-Fensters. Die Probe selbst ist auf einem Probenhalter (Abbildung 3.36) montiert, und kann über einen Heizer bis auf $\approx 1000^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Um eine Oxidation, insbesondere von unedlen Metallen, mit dem Luftsauerstoff zu verhindern, sowie um störende Luftstreuung zu unterdrücken, kann die gesamte Probenkammer auf Drücke von $\approx 10^{-8}$ Pa abgepumpt werden. Der Probenhalter kann über eine Stange um $\omega \approx \pm 45^\circ$, $\varphi \approx \pm 4^\circ$ und $\chi \approx \pm 4^\circ$ gedreht werden. Das Austrittsfenster mit einem Durchmesser von 160 mm ist aus einem 2 mm dicken Aluminiumblech gefertigt. Aufgrund der großen Fläche wirkt eine erhebliche Kraft auf dieses Fenster. Bei der Verwendung von hochenergetischer Röntgenstrahlung im Bereich von $E \approx 70$ keV ist der Intensitätsverlust durch Absorption von $\approx 10\%$ akzeptabel. Langwelligere Strahlung von Störquellen z.B. Flureszenzstrahlung der Probe hingegen wird deutlich stärker absorbiert. Somit wirkt das Austrittsfenster gleichzeitig als Filter. Ein Primärstrahlabsorber aus Blei oder Wolfram, der direkt auf das Al-Fenster geklebt wird, entfernt sowohl den ungestreuten Strahl, als auch die Pulverringe des Al-Fensters.

Detektorsysteme

Während der beiden Messzeiten an der ESRF kamen zwei verschiedene Detektorsysteme zum Einsatz. Im Oktober 2003 stand ein CCD-Detektor vom Typ marCCD [71] zur Verfügung. Dieser besitzt eine aktive Fläche von 133 mm bei 2048×2048 Pixeln und einem dynamischen Bereich von 16 bit. Die Auslesezeit liegt, abhängig von der gewählten Auflösung, bei ungefähr 1 s.

Im November 2003 wurde mit einem online Bildplattendetektor vom Typ mar345 [71] gearbeitet. Der Vorteil dieses Bildplattendetektors besteht in einer größeren aktiven Fläche von 345 mm Durchmesser bei einer Pixelgröße von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ und einem dynamischen Bereich von 17 bit. Die Auslesezeit dieses Detektors beträgt ca. 90 s.

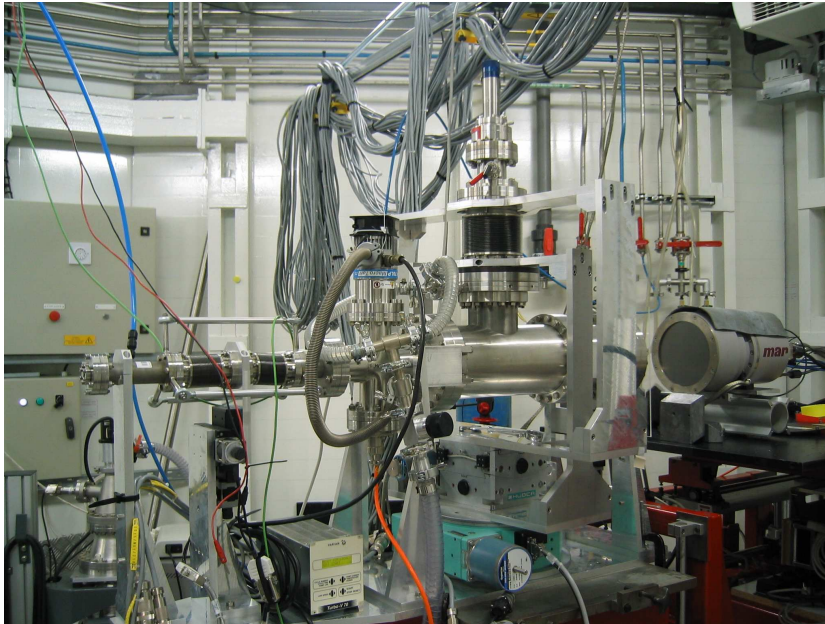


Abbildung 3.34: Experimenteller Aufbau an ID15A (ESRF) mit CCD-Detektor.

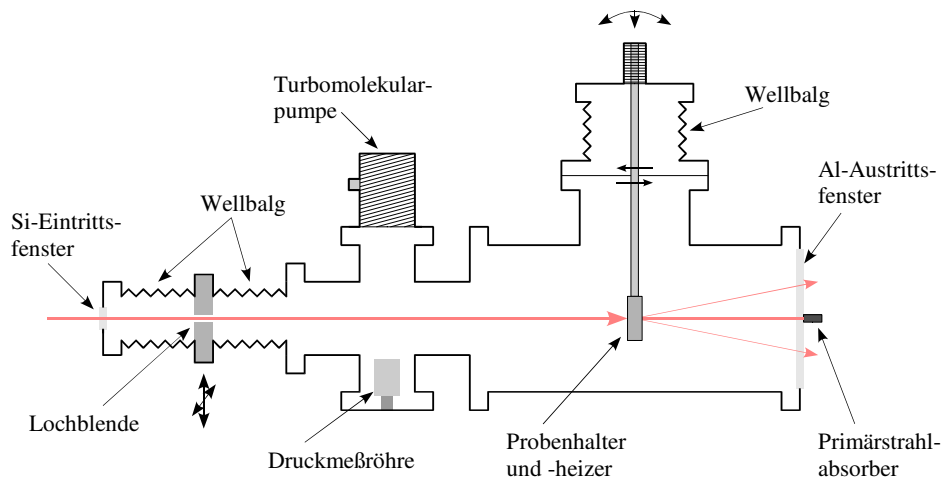


Abbildung 3.35: Skizze der, für die Experimente verwendeten, Vakuumkammer aus [14].

Probenhalter

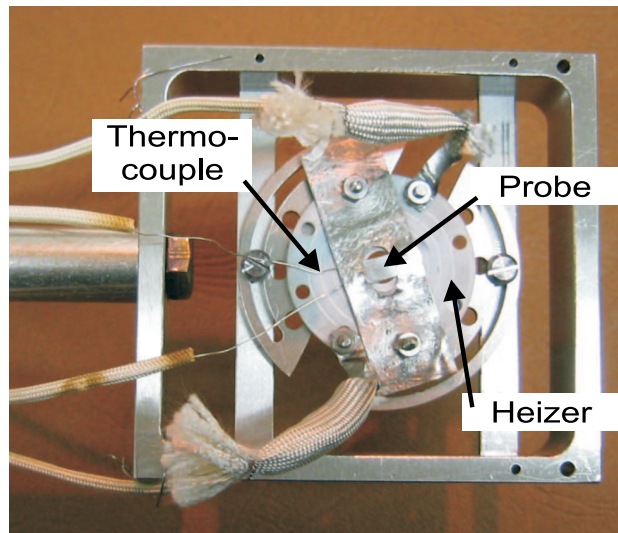


Abbildung 3.36: Probenhalter mit Heizer und Thermocouple.

Die Probe wurde mit einem Tantalblech auf den Heizer gespannt (Abbildung 3.36). Beide besitzen in der Mitte ein Loch von ≈ 5 mm Durchmesser, um Experimente in Transmissionsgeometrie durchführen zu können. Der Heizer besteht aus pyrolytischem Graphit und Bornitrid, sodass eine Betriebstemperatur von 1000°C erreicht werden kann. Die Tantalgrundplatte, welche durch zwei Molybdänschrauben auf einem Rahmen aus Edelstahl befestigt ist, kann zum Justieren der Probe verdreht werden.

Bleiabdeckung

Die Intensitätsverteilung der diffusen Röntgenstreuung deckt einen Bereich von vier Größenordnungen ab. Insbesondere wenn die Probe, ausgehend von Hochsymmetriepositionen, leicht verdreht wird und somit Bereiche nahe der Bragg-Reflexe angeregt werden, können gleichzeitig schwache Intensitäten nicht mehr mit zufriedenstellender Statistik ausgemessen werden. Eine Lösung besteht darin, die Orte hoher Intensität auf dem Detektor mit Bleichips abzudecken. Bei der Rohdatenaufbereitung können die Datensätze mit und ohne Bleiabdeckung wieder zusammengesetzt werden. Abbildung 3.37 zeigt die, mit Klettband bespannte, Plexiglasscheibe auf der die Bleichips aufgesetzt werden können. Ein zusätzliches Koordinatensystem aus Millimeterfolie erleichtert die Positionierung der Absor-

ber. Die Plexiglasscheibe kann direkt vor das Eingangsfenster dem mar345 Bildplatte eingesetzt werden (Abbildung 3.37).

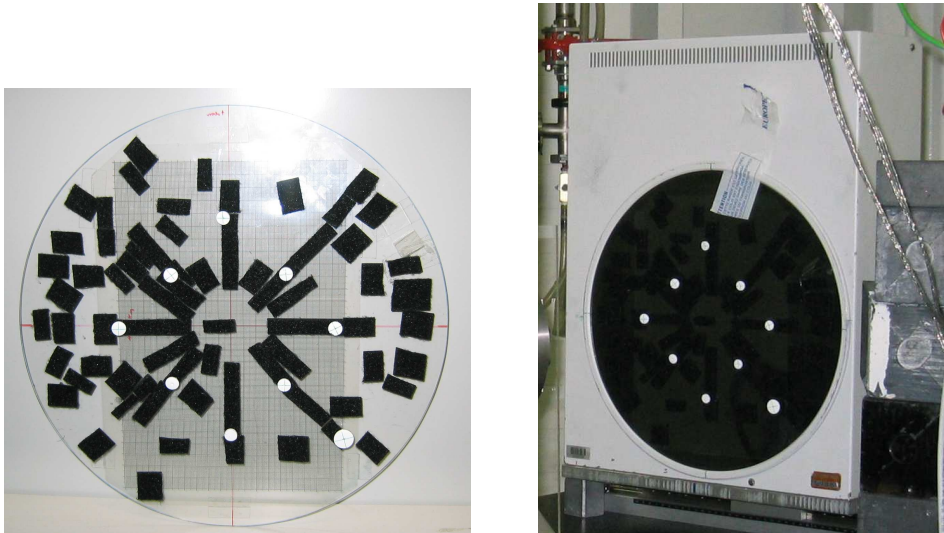


Abbildung 3.37: Plexiglasscheibe mit einigen Bleichips, zur Absorption der Röntgenstrahlung an Orten hoher Intensität.

3.6 Durchführung der Experimente

Oktober 2003 ESRF (ID15A)

Die Messungen wurden im Rahmen zweier Strahlzeiten an der ESRF am Hochenergiestrahrohr ID15A in Grenoble durchgeführt. Während der ersten Messzeit im Oktober 2003 stand ein CCD-Detektor vom Typ marCCD zur Verfügung. Die Probe $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/4) wurde bei einer Röntgenenergie von 70 keV, 85 keV, 95 keV und 105 keV untersucht, um erste Erfahrungen mit $\text{Ni}_c\text{Pd}_{1-c}$ Legierungen zu sammeln. Insbesondere musste geklärt werden, ob die Proben geeignet präpariert waren und zeitaufgelöste Messungen (zum Beispiel Dynamik von Phasenübergängen) sinnvoll sind. Hierzu wurden Messungen der Streuverteilung zwischen Raumtemperatur und 980 °C in (100) Probenorientierung durchgeführt.

November 2003 ESRF (ID15A)

In dieser Arbeit wurden die Daten der zweiten Strahlzeit (November 2003) ausgewertet. Im Gegensatz zu den ersten Messungen wurde eine online Bildplatte vom

Typ mar345 [71] als Detektor verwendet. Bei einer Röntgenenergie von 76.5 keV wurden die Proben $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (10/4) und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ (17/1) untersucht. Der Temperaturbereich umfasste Werte von 40 °C bis 900 °C . Zusätzlich wurde die Probe bei Raumtemperatur in Schritten von $\Delta\omega = 1^\circ$ von $\omega = 0^\circ$ auf $\omega = 45^\circ$ verdreht. Zur Erweiterung des dynamischen Bereichs wurden für die (100) Orientierungen ($\omega = 0^\circ$) und die (110) Ebene ($\omega = 45^\circ$) Messungen mit und ohne Bleiabdeckung der Orte hoher Intensität durchgeführt.

Eine geplante Messzeit am Strahlrohr X17B1 der National Synchrotron Light Source (NSLS) am Brookhaven National Laboratory (BNL), USA, musste wegen Problemen am Speicherring ausfallen. Es war vorgesehen Messungen an Proben der Konzentration $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$ durchzuführen. Ausserdem sollte an dem dort vorhandenen Kryostaten bei tieferen Temperaturen gemessen werden, um den Einfluss der TDS soweit als möglich zu unterdrücken.

Normierungsmessungen

Während beider Messzeiten wurden Normierungsmessungen mit einer Fe-Pulver-Probe, sowie einer Bornitrid-Probe durchgeführt. Die Eichprobe aus Eisenpulver erwies sich als besonders geeignet. Wegen des sehr feinen Pulvers weisen die Ringe (siehe Abbildung 2.12) keinerlei Anisotropie auf. Zur Energiekalibrierung wurde die Absorption einer Goldfolie in Abhängigkeit der Monochromatoreinstellung ausgemessen. Zusätzlich wurden Leermessungen vorgenommen.

Kapitel 4

Auswertung

4.1 Normierung

4.1.1 Energiekalibrierung

Die Energie der Röntgenstrahlung kann an der Beamline ID15A (ESRF) mit einem Pseudomotor eingestellt werden. Dieser richtet die Monochromatoren passend aus. Es ist jedoch nicht sichergestellt, dass diese nominelle Energie exakt der Strahlenergie entspricht. Zur Energiekalibrierung wird ein Stück Goldfolie in den Strahl gehalten und die Energie variiert. Die Au K Kante bei 80.725 keV [72] lässt sich leicht anhand eines starken Einbruchs der Monitorintensität erkennen. In Abbildung 4.1 ist die Monitorintensität zusammen mit der erwarteten Transmission aus [57] aufgetragen. Der Datensatz der Diode wurde um $\Delta E = -2.5$ keV (Pfeil) verschoben, um mit den Referenzwerten zur Deckung zu kommen.

4.1.2 Fe-Eichmessungen

Zur Bestimmung der einfallenden Röntgenintensität I_0 wurden während der beiden Strahlzeiten an ID15A (ESRF) Normierungsmessungen, mit einer dort vorhandenen Fe-Eichprobe mit definierten Eigenschaften, durchgeführt. Eine Röntgendiode, welche als Monitorzähler betrieben wurde und vor dem Experiment im Strahl platziert war, lieferte die relativen Intensitäten zu den Eichmessungen. Abbildung 2.10 zeigt das Diffraktogramm des Eisenpulvers. In der Detektorauswertungssoftware MarView findet sich eine Funktion, die es erlaubt über die aufgenommenen Streubilder radial zu mitteln. Die damit erzeugten Radialscans der Eichmessungen wurden mit den ebenfalls radial gemittelten Untergrundmessungen korrigiert und auf den Monitorzähler normiert. Zur Verbesserung der Zählerstatistik wurden verschiedene Eichmessungen mit der Gewichtung ihrer Monitorintensitäten gemittelt. Zur weiteren Bearbeitung wurde das so gewonnene Da-

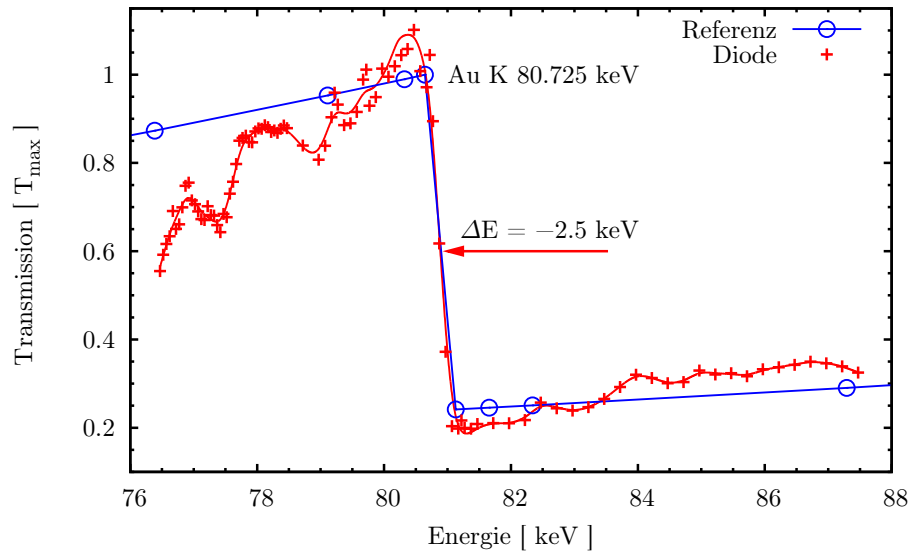


Abbildung 4.1: Energiekalibrierung (Oktober 2003). Zählrate der Monitordiode, sowie erwartete Transmission nach [57]. Es ergibt sich eine Energieverschiebung von $\Delta E = -2.5 \text{ keV}$ zur nominellen Energie.

tenfeld I_i in Pixeleinheiten i , gemäß Gleichung (4.1) und (4.2) in Einheiten des Streuwinkels $I(2\theta)$, transformiert (Abbildung 2.12).

$$2\theta = \arctan\left(i \frac{\delta}{D}\right) \quad (4.1)$$

Die Intensitäten transformieren sich nach

$$\begin{aligned} I(2\theta) &= I_i \frac{\partial i}{\partial (2\theta)} \\ &= I_i \frac{D}{\delta} (1 + \tan^2 2\theta) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Da die Gitterkonstante von Eisen aus der Literatur sehr genau bekannt ist, und die Röntgenenergie durch die K-Kante von Gold bestimmt wurde, kann aus der Lage der Fe-Bragg-Reflexe mit Gleichung (4.1) der Detektorabstand berechnet werden. Bei einer Gitterkonstanten $a = 2.87 \text{ \AA}$ ergibt sich ein Detektorabstand von $D = 845 \text{ mm}$.

Zur Bestimmung der integrierten Intensität der fünf beobachtbaren Pulverringe wurden an den experimentellen Datensatz Modellfunktionen angepasst. Der allgemeine Untergrund durch Compton- oder Luft-Streuung wurde durch ein Polynom zweiten Grades der Form (4.3) beschrieben. Diffuse Intensitäten um die

Bragg-Reflexe werden zum Beispiel durch thermisch diffuse Streuung (TDS) hervorgerufen. Diese lassen sich durch Lorenz-Kurven der Form (4.4) modellieren. Die Bragg-Reflexe selbst wurden nach (4.5) durch Gauss-Kurven angepasst. Die so berechneten Intensitäten A_g der Gauss-Kurven sind in Tabelle (4.1) zusammengefasst.

$$u(2\theta) = u_0 + u_1 2\theta + \frac{1}{2} u_2 (2\theta)^2 \quad (4.3)$$

$$l(2\theta) = \frac{A_l}{\pi} \frac{w_l}{8(\theta - \theta_0)^2 + w_l^2} \quad (4.4)$$

$$g(2\theta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_g}{w_g} e^{-2\frac{(\theta - \theta_0)^2}{w_g^2}} \quad (4.5)$$

Abbildung 4.2 zeigt die experimentell gewonnenen Daten zusammen mit den angepassten Kurven (4.3), (4.4) und (4.5). Merkliche Abweichungen treten nur für sehr kleine Winkel 2θ am Rande der Anpassung auf. Die gute Übereinstimmung rechtfertigt letztendlich die Wahl der Modellfunktionen.

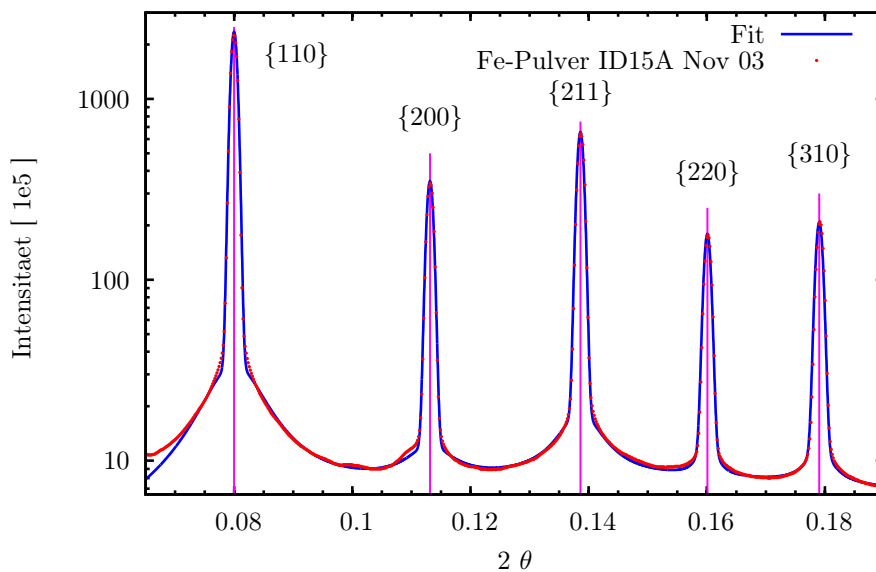


Abbildung 4.2: Radiale Intensitätsverteilung der Fe-Pulverringe aus Abbildung 2.10 und Anpassung an Gleichung (4.3)-(4.5) zur Bestimmung der integrierten Intensitäten A_g .

Reflex	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}
Intensität [10^5]	3.15	0.477	0.900	0.233	0.291

Tabelle 4.1: Integrierte Intensitäten A_g der Fe-Pulverringe.

4.1.3 Bestimmung der einfallenden Intensitäten

Zur Bestimmung der einfallenden Intensitäten I_0 wurde die, nach Gleichung (4.6) erwartete, Intensität I_{Pulver} in Einheiten von $I_0 r_e^2$ in Abbildung 4.3 gegen die experimentell ermittelten Werte aus Tabelle 4.1 aufgetragen.

$$I_{Pulver} = I_0 r_e^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 \frac{d_{hkl}^3}{v^2} m_{hkl} d_{eff} \frac{\cos 2\theta}{D} \frac{\delta \tan \theta}{2\pi} \quad (4.6)$$

Da bekannt ist [73], dass die verwendete Bildplatte hohe Intensitäten übergewich-

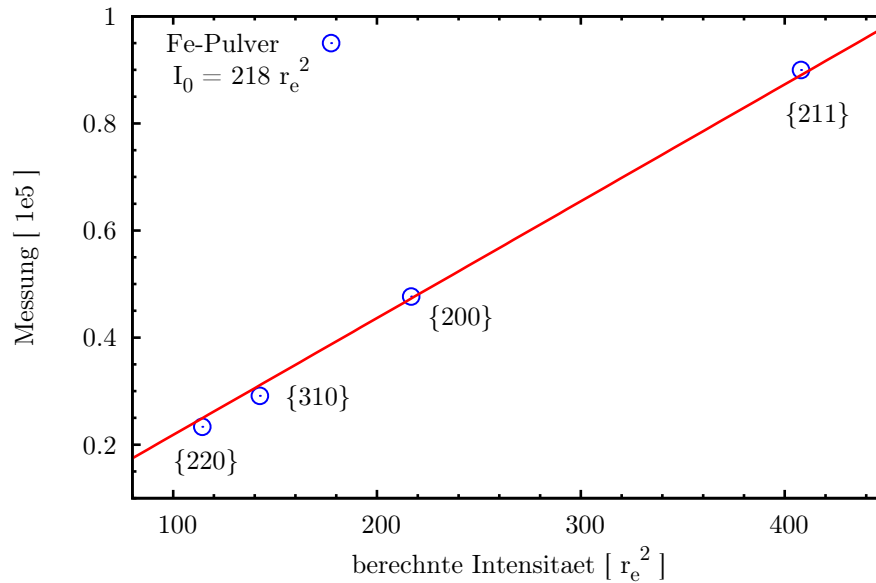


Abbildung 4.3: Gemessene Intensitäten aus Tabelle 4.1 gegen die berechneten Intensitäten nach Formel (4.6). Die Steigung der Geraden entspricht der einfallenden Intensität I_0 .

tet, wurde der {110} Reflex nicht berücksichtigt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der einfallenden Intensität I_0 in Einheiten des Monitorzählers M .

$$I_0 = (218 \pm 4) r_e^2 M \text{ m}^{-2} = (2.75 \pm 0.04) 10^{11} M \quad (4.7)$$

Die Fehlergrenzen aus der linearen Anpassung stellen eine untere Schranke für die Genauigkeit der Normierung dar. Abbildung 4.4 stellt die gerechnete und gemessene Intensität nach Normierung in r_e^2 dar. Während sich für die {200}, {211}, {220} und {310} Reflexe gute Übereinstimmung ergibt, zeigt die gemessene Intensität des {110} Reflexes, aufgrund der Nichtlinearität des Detektors bei großen Zählraten, eine deutliche Abweichung zu höheren Werten.

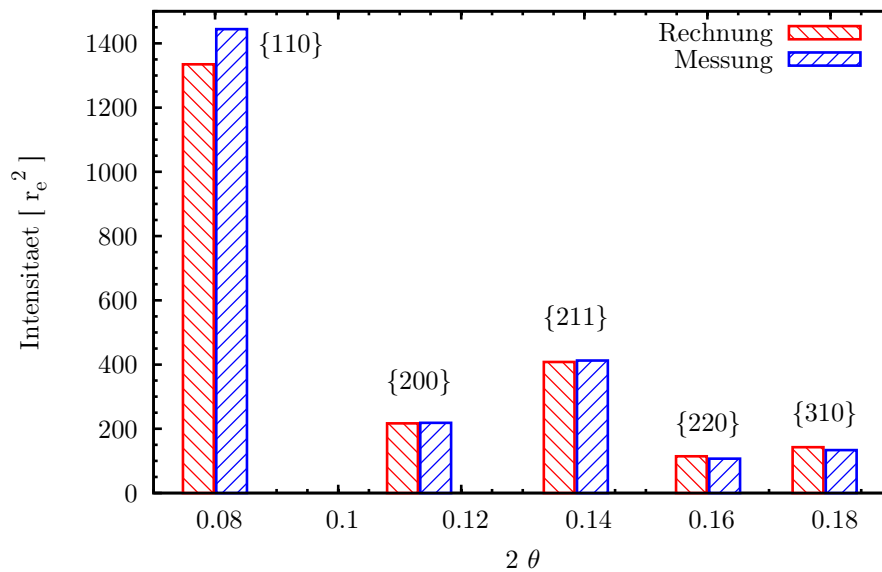


Abbildung 4.4: Vergleich der integrierten gemessenen mit den nach Gleichung (4.6) berechneten Intensitäten (I_0 aus Gleichung (4.7)).

4.2 Datenanalyse

4.2.1 Rohdatenaufbereitung

Die mit den Detektoren marCCD (CCD-Detektor) und mar345 (Bildplatte) gewonnenen Rohdaten wurden in ASCII Datensätze umgewandelt und in die Datenanalysesoftware PV-wave eingelesen. Die Datensätze mit Bleichips wurden mit denen ohne Absorber verglichen. An Stellen, an denen die Differenz der monitorgewichteten Intensitäten, aufgrund der Bleichips, einen bestimmten Schwellenwert überschritt, wurden Marken gesetzt. Die beiden Datensätze wurden kombiniert, indem an Orten mit Blei nur die Messwerte ohne Blei verwendet, an allen anderen Positionen gemittelt wurde. Die Leermessungen wurden mit der Transmission der Proben (Tabelle 3.9) multipliziert und von den Messungen abgezogen. Der letzte Schritt umfasste eine Normierung auf die effektive Probendicke d_{eff} (Tabelle 3.9) sowie die einfallende Intensität I_0 (Gleichung 4.7).

4.2.2 Übersicht

Abbildung 4.5 gibt einen Überblick über die gemessenen Streudaten in (100) Orientierung nach der Rohdatenaufbereitung. Für die beiden untersuchten Legierungen $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ ist die diffuse Streuung für je 3 Temperaturen im unteren, mittleren und oberen gemessenen Bereich dargestellt. Im Folgenden wird, anhand von ausgewählten Linien, der Einfluss von SRO und Gitterverzerrungen auf die diffuse Streuung an $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ diskutiert. Anschließend folgt ein Vergleich der Legierungen $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$.

4.2.3 Hochsymmetrielinien

Zur quantitativen Auswertung der diffusen Streudaten wurden aus den 2-D Datensätzen einzelne Hochsymmetrielinien heraus präpariert. Die dargestellten Linien wurden vollständig über alle gemessenen Positionen symmetrisiert. Einerseits verbessert sich dadurch die Statistik, andererseits werden Inhomogenitäten des Detektors sowie eine eventuell vorhandene Fehljustage der Proben ausgeglichen. Abbildung 4.6 zeigt eine Übersicht der dargestellten Schnitte in der (100) Ebene. Aus Gleichung (3.8) ergibt sich für ein gegebenes Paar h und k der senkrechte Impulsübertrag l . Bei den folgenden Schnitten handelt es sich also genau genommen um gekrümmte Hochsymmetrielinien, mit h und k als Projektion auf die (100) Ebene.

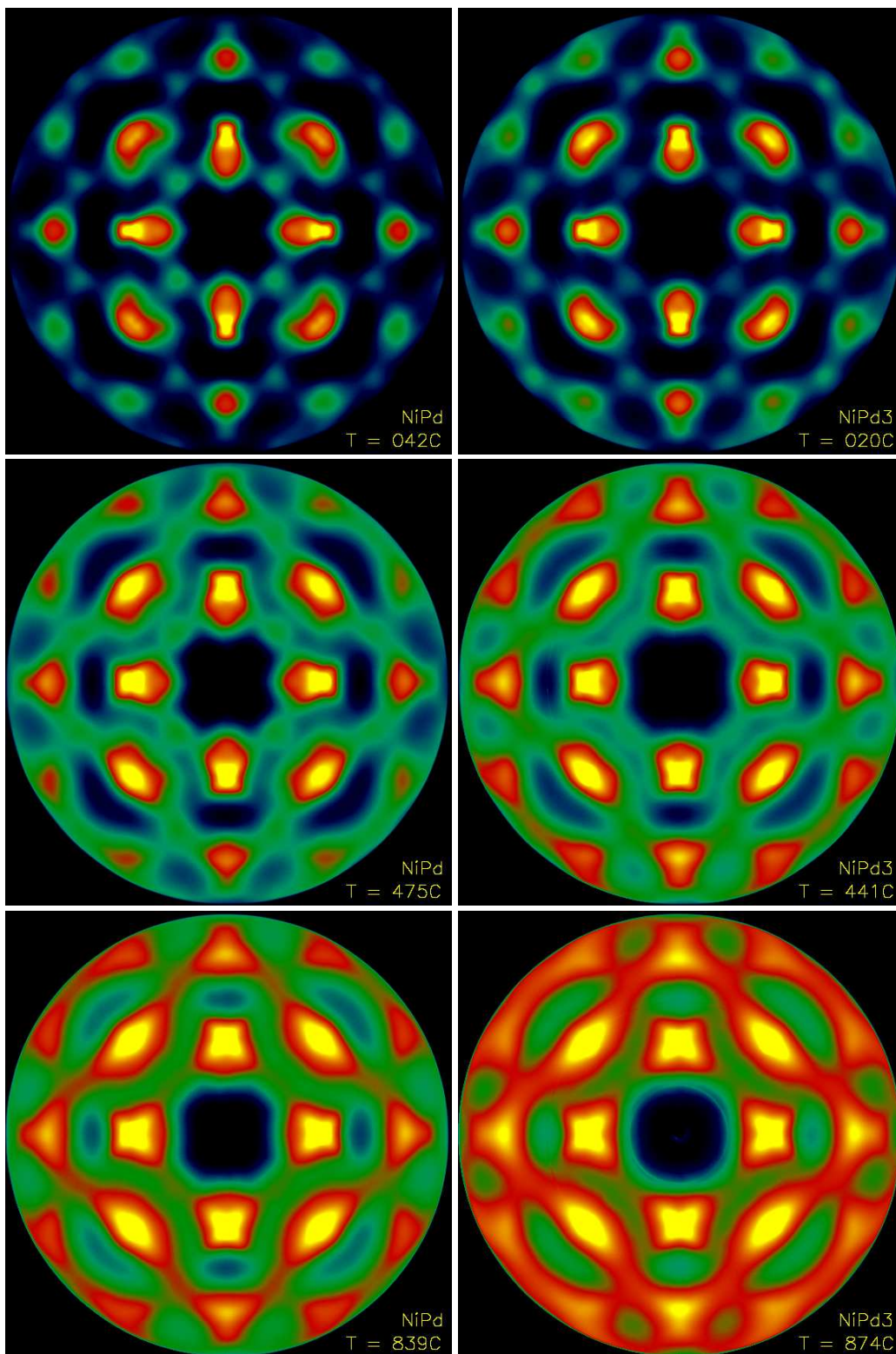


Abbildung 4.5: Diffuse Streuung an $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (links) und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ (rechts)

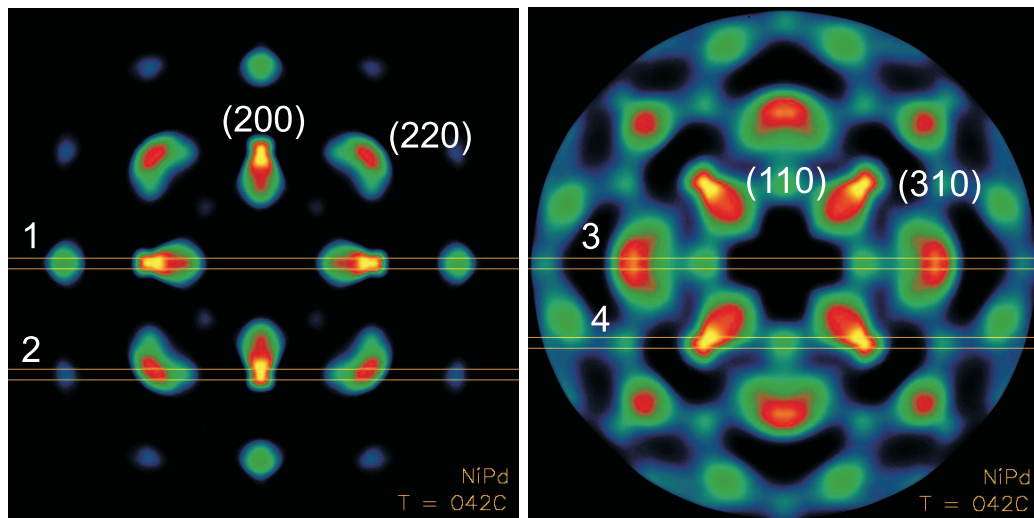


Abbildung 4.6: Übersicht über die ausgewerteten Hochsymmetrielinien in (100) Orientierung. Die Breite der Doppellinien entspricht dem senkrechten Integrationsbereich.

$\langle h00 \rangle$ Richtung

Abbildung 4.7 zeigt den Schnitt 1, ausgehend vom Γ -Punkt über die $\{200\}$ zu den diffusen Ausläufern der $\{400\}$ Bragg-Reflexe. Es ist zu beachten, dass nach Abbildung 3.28 im Bereich $h = 4$ der senkrechte Impulsübertrag q_{\perp} bereits $l \approx 0.4$ reziproke Gittereinheiten beträgt. Man befindet sich hier schon in einem wesentlichen Abstand zur (100) Ebene, was die deutlich niedrigere Intensität der beobachtbaren TDS 1. Ordnung um die $\{400\}$ Positionen im Vergleich zur Umgebung der $\{200\}$ Reflexe erklärt. Im Bereich $h = 2$ erkennt man einen Doppelpack. Es handelt sich hierbei sowohl um Huang-Streuung als auch um TDS, hervorgerufen von zwei weichen Phononenästen $\langle 101 \rangle$ und $\langle \bar{1}01 \rangle$ welche, ausgehend von den $\{200\}$ Reflexen, die Ewaldkugel an leicht unterschiedlichen Positionen schneiden.

Um $h = 1.4$ befindet sich ein Peak, welcher bei höheren Temperaturen verschwindet. In Abbildung 4.8 ist dieser Bereich vergrößert dargestellt. Um die Änderung besser beurteilen zu können, ist in Abbildung 4.9 die integrierte Intensität über diesen Bereich in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei $T \approx 460^{\circ}\text{C}$ beobachtet man ein Abfallen der Peakintensität. In diesem Bereich erfolgt auch der Übergang von einer konkaven zu einer konkav-konvex-konkave Kurve in Abbildung 4.8. Dieser Bereich des reziproken Raums wurde schon von W. Lin in Abhängigkeit verschiedener Temperprogramme und anschließendem Abschrecken untersucht. Er gibt den Übergangsbereich mit $350^{\circ}\text{C} - 490^{\circ}\text{C}$ an. Diese Werte

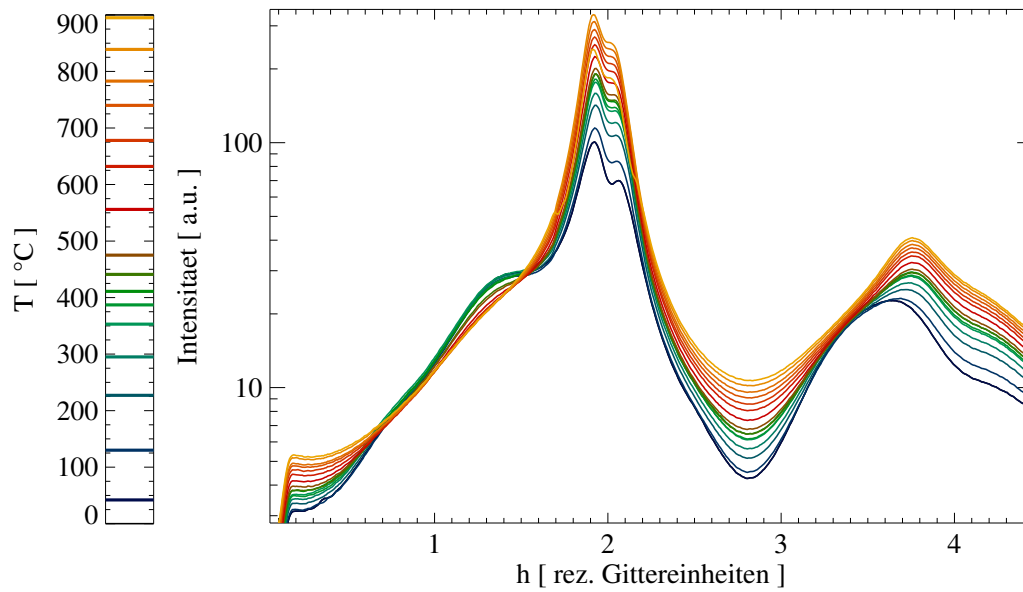


Abbildung 4.7: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$, Schnitt 1 entlang der $\langle h00 \rangle$ Richtung.

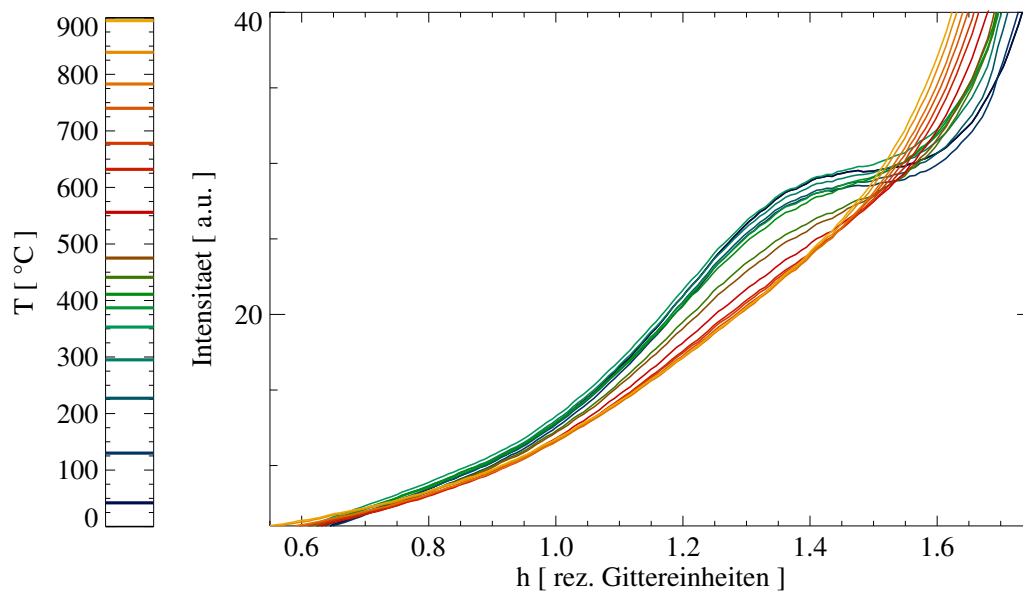


Abbildung 4.8: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$, Schnitt entlang der $\langle h00 \rangle$ Richtung um $h = 1.4$. Während bei hohen Temperaturen eine konkave Kurve vorhanden ist, beobachtet man beim Abkühlen das Entstehen eines verzerrungsinduzierten Peaks.

sind in guter Übereinstimmung mit den, in dieser Arbeit durchgeführten, in-situ Messungen. Eine genauere Analyse dieser Intensitätsverteilung in Abschnitt 4.5.3 ergibt, dass Verzerrungen im Kristallgitter Ursache für diesen Peak sind.

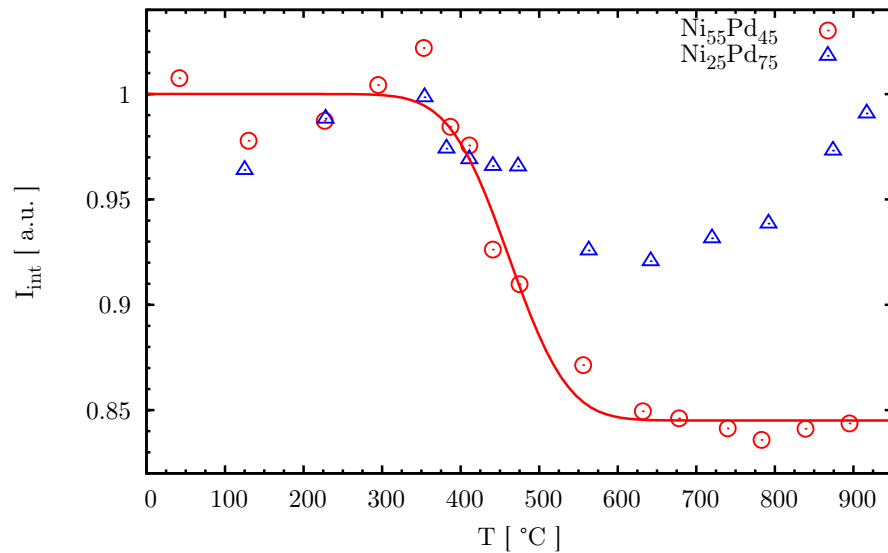


Abbildung 4.9: Verlauf der über den $(1.4, 0, 0)$ Peak integrierten Intensität I_{int} in Abhängigkeit der Temperatur für die Legierungen $Ni_{55}Pd_{45}$ und $Ni_{25}Pd_{75}$. Der Wendepunkt der angepassten Fehlerfunktion liegt bei $T \approx 460^\circ\text{C}$.

$\langle 2h0 \rangle$ Richtung

Im Schnitt 2, welcher relativ zu 1 um zwei reziproke Gittereinheiten verschoben ist, erkennt man neben den $\{220\}$ Reflexen ebenfalls den Ansatz eines Peaks, der bei höheren Temperaturen verschwindet (Abbildung 4.10). Aufgrund der schwächeren Ausprägung sowie der stark ansteigenden TDS eignen sich diese Peaks nicht für eine weitere Auswertung. Ein Vergleich mit berechneten Streubildern zeigt, dass es sich auch hier um verzerrungsinduzierte Effekte handelt (siehe Abschnitt 4.5.3).

$\langle hh0 \rangle$ Richtung

Zur Untersuchung der $\{110\}$ Überstrukturpositionen wurden Schnitte in $\langle hh0 \rangle$ Richtung betrachtet. Linie 3 verläuft, ausgehend vom Γ -Punkt, über die $\{110\}$ zu den $\{220\}$ Positionen. In Abbildung 4.11 kann man keine Änderung an den

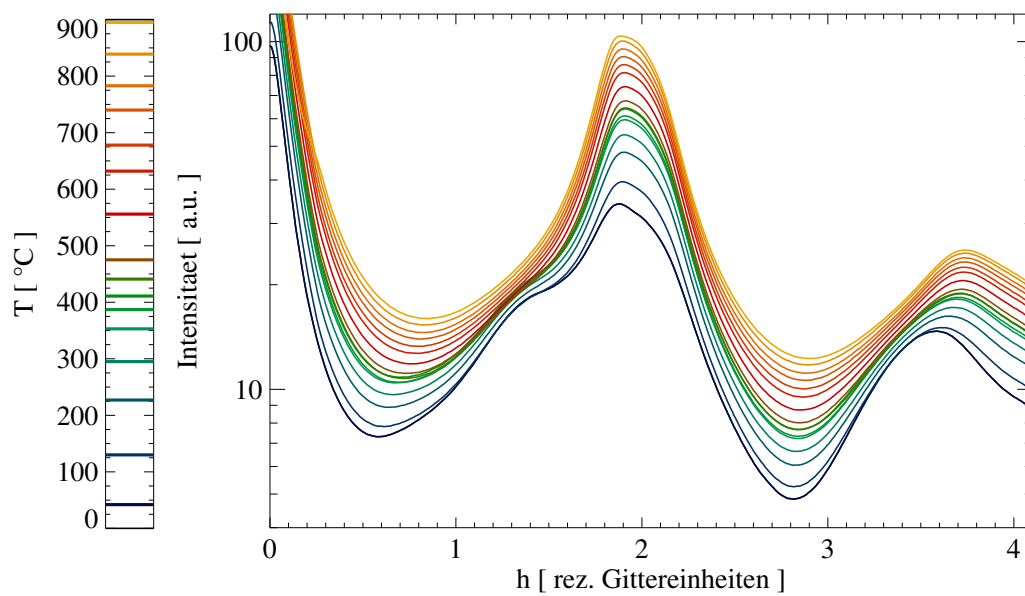


Abbildung 4.10: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$, Schnitt 2 entlang der $\langle 2h0 \rangle$ Richtungen. Der verzerungsinduzierte Beitrag um die $\{220\}$ Bragg-Reflexe zur diffusen Streuung nimmt bei höheren Temperaturen ab. Eine genauere Analyse wird durch das starke Ansteigen der TDS verhindert.

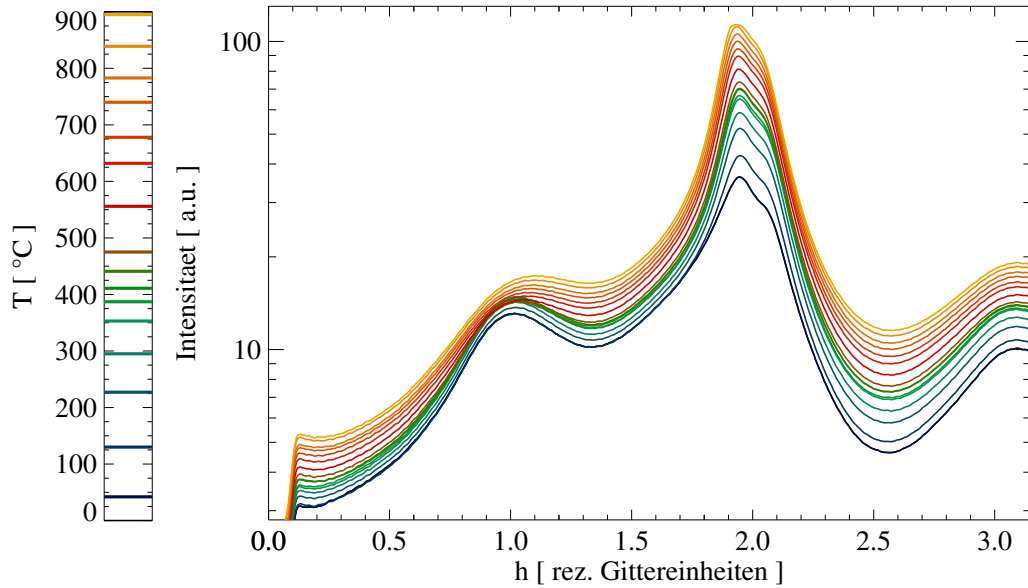


Abbildung 4.11: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ Schnitt 3, Schnitt entlang der $\langle hh0 \rangle$ Richtung. Im Bereich $h = 1$ macht die starke Zunahme der TDS bei hohen Temperaturen die Separation der $\{110\}$ Überstrukturpeaks unmöglich.

$\{110\}$ Überstrukturpositionen erkennen. Hier stellt sich das Problem, dass an derselben Position auch ein weicher Phononenast geschnitten wird, der bei höherer Temperatur weit mehr TDS verursacht, als diffuse Intensität aufgrund von kurzreichweitiger Ordnung (SRO) vorhanden ist.

Legt man den Schnitt dagegen entlang dieses Phononenastes (Schnitt 4, Abbildung 4.12), so verursacht die TDS lediglich einen glatten Untergrund, während sich der Überstrukturpeak deutlich trennen lässt. In Abbildung 4.13 ist der Ausschnitt um die $\{110\}$ Positionen vergrößert dargestellt. Um die integrierten Peakintensitäten bestimmen zu können, wurden Modellfunktionen an die experimentellen Daten angepasst. Der Untergrund wurde durch eine Kosinushyperbolikus-Kurve der Form (4.8) angepasst. Der Überstrukturpeak ließ sich nach (4.9) durch eine Gauss-Funktion beschreiben.

$$u(h) = u_0 + u_1 \cosh(u_3 h) \quad (4.8)$$

$$g(h) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_g}{w_g} e^{-2 \frac{h^2}{w_g^2}} \quad (4.9)$$

Die gute Übereinstimmung der angepassten Kurven mit den gemessenen Daten (Abbildung 4.13) rechtfertigt die Wahl der Modellfunktionen.

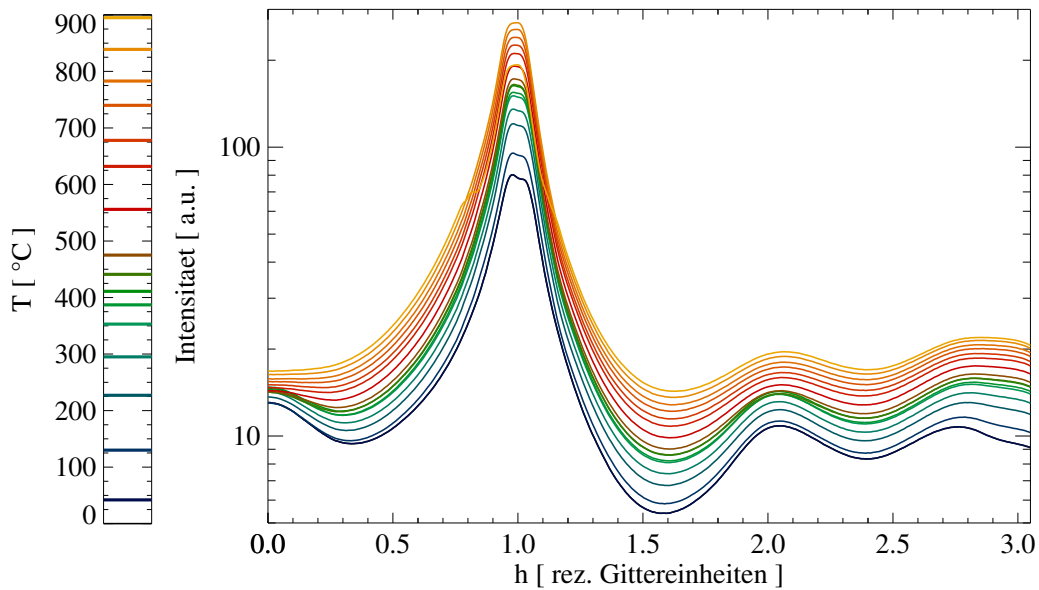


Abbildung 4.12: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ Schnitt 4 entlang der $\langle 1+h, 1-h, 0 \rangle$ Richtung. Deutlich ist der diffuse (110) Überstrukturpeak bei $h = 0$ erkennbar.

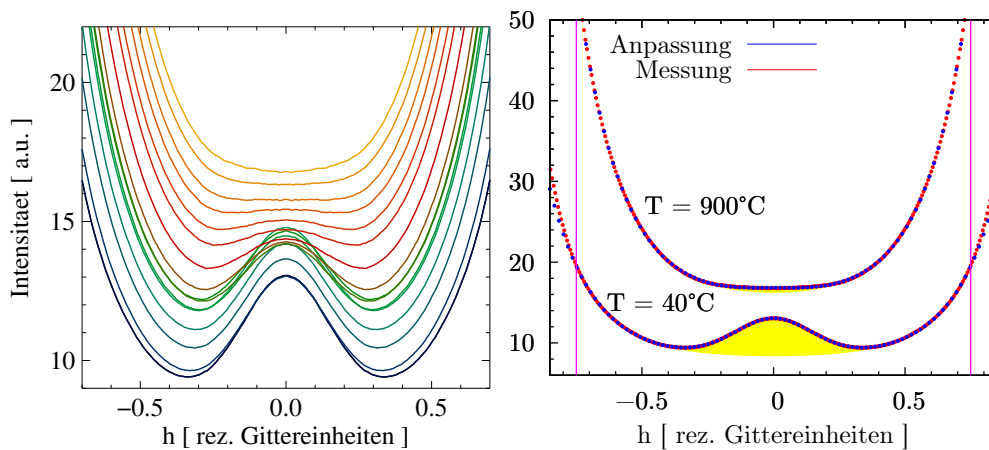


Abbildung 4.13: links: $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ Detailansicht der $\{110\}$ Überstrukturpeaks entlang der $\langle 1+h, 1-h, 0 \rangle$ Richtung. Rechts: Anpassung an Modellfunktionen zur Bestimmung der integrierten Peakintensitäten. Die vertikalen Linien bei $h = \pm 0.75$ markieren die Anpassungsgrenzen.

In Abbildung 4.14 ist der Verlauf von A_g in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Knick bei $\approx 350^\circ\text{C}$ lässt sich durch die stark eingeschränkte Diffusion der Atome (siehe Abbildung 3.8) unterhalb dieser Temperatur erklären. Das System erreicht während der Messungen nicht mehr das thermodynamische Gleichgewicht.

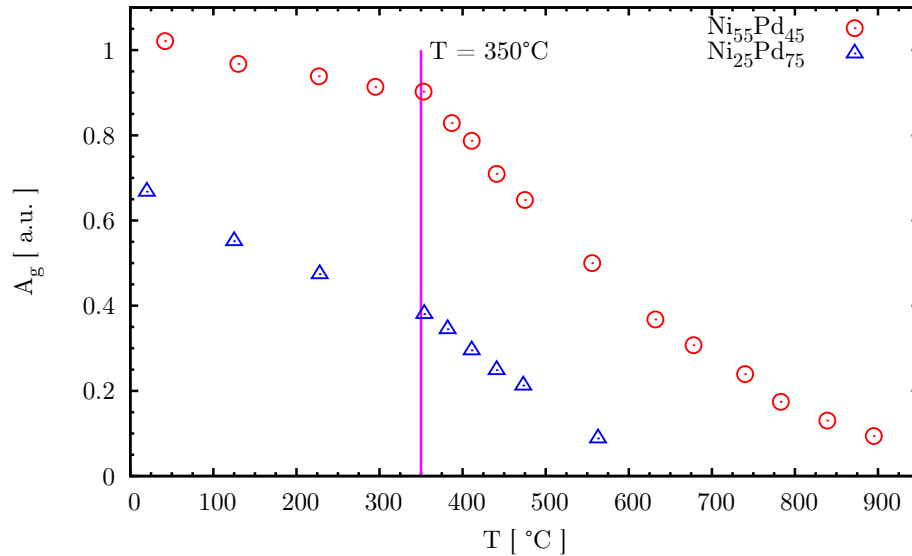


Abbildung 4.14: Integrierte Peakintensität A_g aus Abbildung 4.13 in Abhängigkeit der Temperatur. Unterhalb von $T \approx 350^\circ\text{C}$ wird ein weiteres Anwachsen der diffusen Maxima bei $\{110\}$ durch die stark eingeschränkte Diffusion verhindert.

4.2.4 Konzentrationsabhängigkeit

Die Struktur der diffusen Streuung an $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ unterscheidet sich nur in feinen Details. Sowohl in den zweidimensionalen Streubildern (Abbildung 4.5) als auch in den herauspräparierten Linien in Abbildung 4.15 ist erkennbar, dass die Struktur aufgrund der SRO (Abbildung 4.15 unten links $h = 1$) und der Verzerrungen (oben links $h = 1.4$) in $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ stärker ausgeprägt ist, als in $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit, so stellt man zudem fest, dass die Strukturen in $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ schon früher verschwinden. Die Peaks bei großen Werten von h sind, aufgrund unterschiedlicher Gitterverzerrungen bei tiefen Temperaturen (links), leicht gegeneinander verschoben. Dies ändert sich zu hohen Temperaturen (rechts) hin. Bei hohen Temperaturen ergeben sich in der diffusen Streuung von $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$, aufgrund des größeren mittleren Atomformfaktors \bar{f} , höhere Intensitäten.

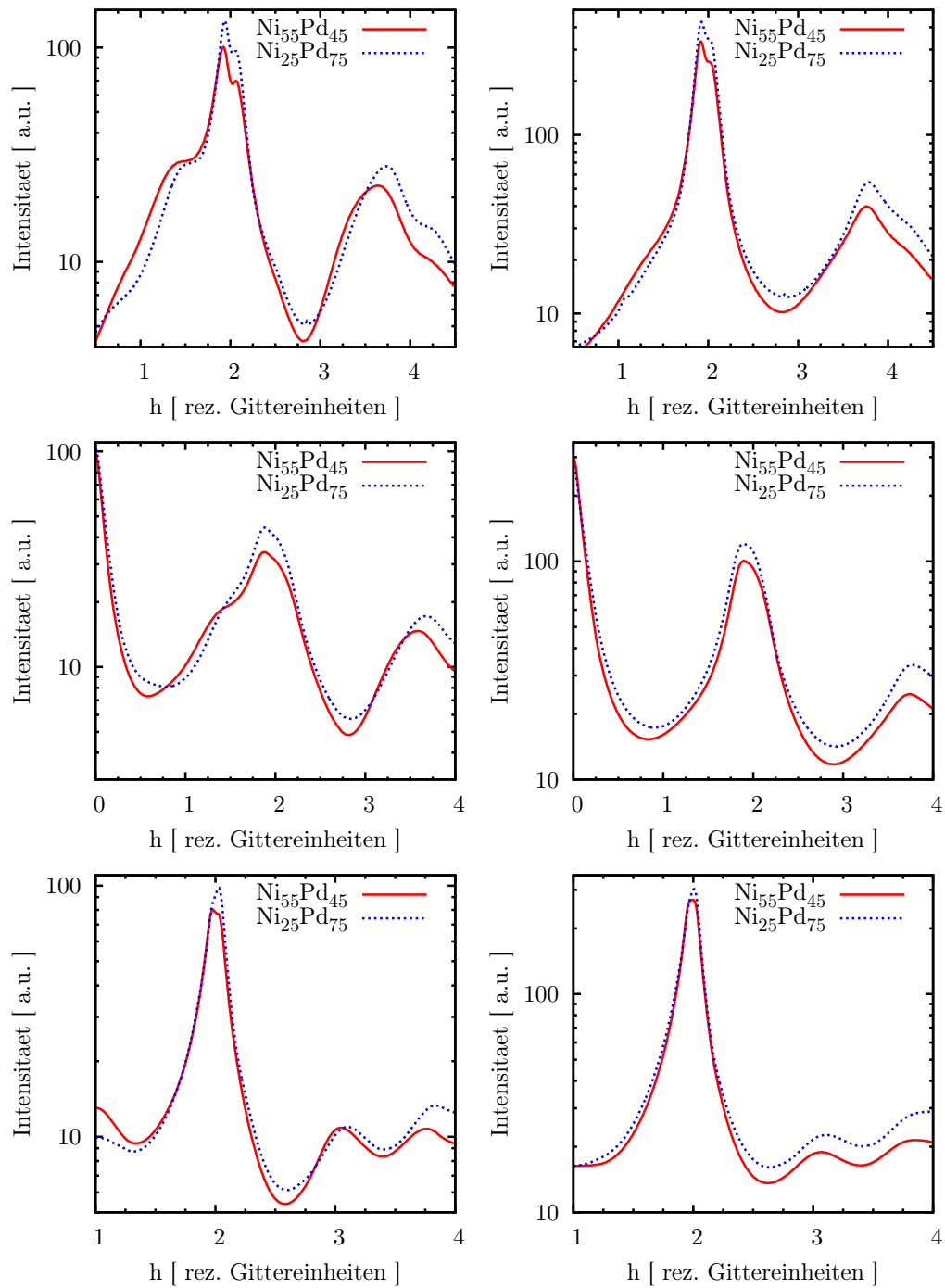


Abbildung 4.15: Konzentrationsabhängigkeit der diffusen Streuung an Ni-Pd Legierungen bei Raumtemperatur (links) sowie bei Temperaturen von ungefähr 850 °C (rechts). Dargestellt sind die Schnitte 1 $\langle h00 \rangle$ (oben), 2 $\langle 2h0 \rangle$ (Mitte) und 4 $\langle 1+h, 1-h, 0 \rangle$ (unten).

4.3 Numerische Berechnung diffuser Streuung

4.3.1 Programmübersicht

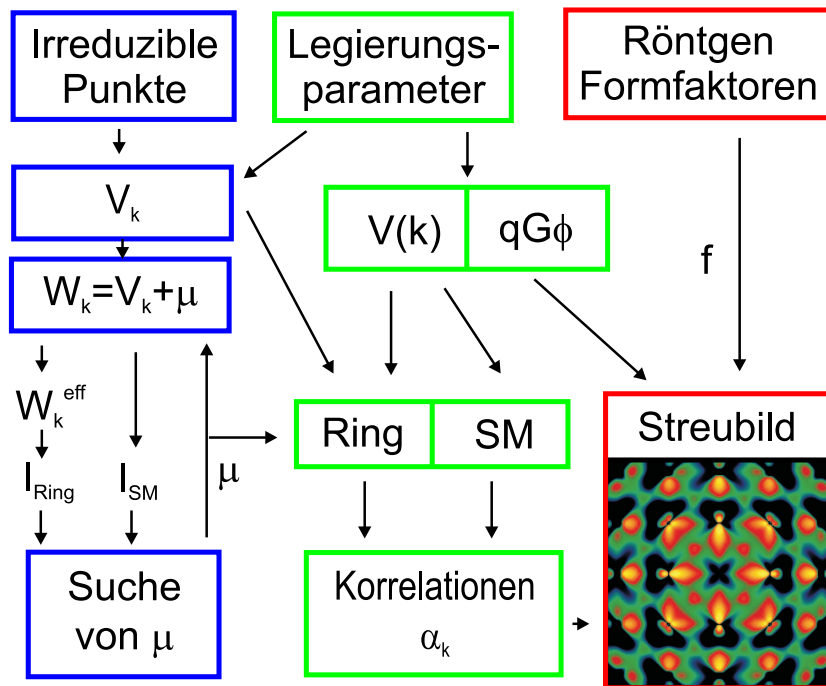


Abbildung 4.16: Schematische Übersicht des, in dieser Arbeit entwickelten, Programms zur Berechnung diffuser Intensitäten durch SRO und Gitterverzerrungen.

In dieser Arbeit wurde, aufbauend auf bereits vorhandene Programme von A. Udyanskyy, O. Shchyglo und I. Ramsteiner, ein C++ Programm zur Berechnung diffuser Röntgen-Intensitäten durch SRO und Gitterverzerrungen für Legierungen mit fcc Symmetrie entwickelt. Möchte man andere kubische Systeme behandeln, so sind einige Zeilen¹ zu ersetzen. Dies wurde inzwischen von

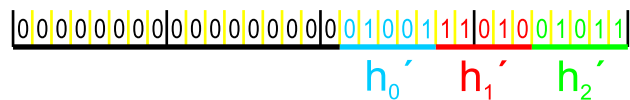
¹ Es handelt sich hierbei um:

- Die Transformationen zwischen primitiver und kubischer Einheitszelle in `symmetry.cc` Zeile 39-41 und 47-49.
- Der Normierungsfaktor für die Kanzaki-Koeffizienten nach Gleichung (2.29) in `loadpar.cc` Zeile 171 und 172.
- Die Funktionen zur Berechnung der chemischen Zweikörperwechselwirkung $V_k^{(2)}$, der Kanzaki-Kräfte $\vec{\phi}_k$ und des Born-von-Karman Tensors \hat{A}_k in `gridfunc.cc` und `arfunc.cc`.

I. Ramsteiner für bcc Symmetrie durchgeführt. Die vorhandenen Programme basieren auf einem Code, der sich sehr eng an die Gleichungen aus Abschnitt 2.1.3 - 2.2.3 anlehnt. Die Berechnungen benötigen daher sehr viel Rechenzeit, und es ist somit nicht möglich, durch Anpassung an experimentelle Streudaten, die chemischen Zweikörperwechselwirkungsparameter $V_S^{(2)}$ und die Kanzaki-Koeffizienten 1. Art $\varphi_S^{(1)}$ zu bestimmen². Durch Verwendung verschiedener Methoden konnte die Laufzeit des Programms um zwei bis drei Größenordnungen gegenüber den bereits Bestehenden verringert werden. Die Summationen über die Brillouin Zone, die zum einen bei der Bestimmung des Normierungsparameters μ , zum anderen bei der Berechnung des effektiven Wechselwirkungspotentials $W_{\vec{k}}^{eff}$ auftreten, sind sehr rechenzeitintensiv. Das Programm enthält daher alle Funktionen zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter doppelt (siehe Abbildung 4.16). Einerseits existieren Funktionen, welche nur auf einem Gitter im reziproken Raum arbeiten. Diese finden Verwendung, um μ , I und $W_{\vec{k}}^{eff}$ zu bestimmen. Andererseits können alle relevanten Variablen, insbesondere die Korrelationen $\alpha_{\vec{k}}$, welche zur Berechnung der Streubilder benötigt werden, für beliebige Werte von \vec{k} bestimmt werden.

4.3.2 Koordinatensysteme im reziproken Raum

Da die Verwendung großer, mehrdimensionaler Felder ungünstig ist, wurde jeder Gitterpunkt innerhalb der primitiven bcc Einheitszelle in einer 32-bit unsigned integer Variablen BZS codiert.



```
typedef unsigned int BZS
```

Obige Skizze stellt ein Beispiel für die Belegung der bits in BZS im Fall $p = 5$ dar. Die Brillouin Zone wird dabei in jeder Richtung in $n = 2^p$ Intervalle unterteilt. Mit diesem Verfahren kann maximal mit einer Diskretisierung von $p = 10$ gearbeitet werden. Dies entspricht $2^{3p} = 2^{30} \approx 10^9$ Gitterpunkten in der Brillouin Zone. In Abschnitt 4.3.5 wird gezeigt, dass in den meisten Fällen eine Diskretisierung von $p = 5$ ausreichend ist. Die Indizes h'_0 , h'_1 und h'_2 laufen von 0 bis

- Die Differenzvektoren $\vec{q} - \vec{k}$ zur Berechnung der effektiven Zweikörperwechselwirkung $W_{\vec{q}-\vec{k}}^{eff}$ bei Verwendung der Ring-Approximation in `scatter.cc`.

² Aufgrund der stark nichtlinearen Abhängigkeit der diffusen Streuung von den Wechselwirkungsparametern ist die Verwendung eines statistischen Fit-Algorithmus angezeigt. Daraus resultiert eine große Anzahl von Funktionsauswertungen, die nötig sind, um das globale Minimum zu bestimmen.

$2^p - 1$. Benötigt man für Berechnungen den zugehörigen Vektor \vec{k} in der kubischen Einheitszelle, so muss eine Transformation vom primitiven in das orthogonale Koordinatensystem (h_0, h_1, h_2) mit $\vec{h} = \hat{T}\vec{h}'$ erfolgen.

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{T}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

In Listing 4.1 und 4.2 sind die Funktionen BZS2BZV (Transformation von BZS in die kubische Einheitszelle, Zeile 39-41) und BZV2BZS (Transformation von einem beliebigen Gitterpunkt \vec{k} des reziproken Raumes nach BZS, Zeile 47-49) aufgeführt. Bei der Rücktransformation nach 4.2 erfolgt automatisch eine Transformation in die primitive Einheitszelle (Zeile 51-57).

Listing 4.1: `symmetry.cc` Transformation BZS \rightarrow kubische Einheitszelle

```

30 void BZS2BZV(BZS in, BZV out){
31
32     BZV trans;
33     const int maske1 = (1<<p) - 1;
34     const int maske2 = (maske1<<p);
35     const int maske3 = (maske2<<p);
36     trans[2] = in&maske1;
37     trans[1] = (in&maske2)>>p;
38     trans[0] = (in&maske3)>>(2*p);
39     out[0] = - trans[0] + trans[1] + trans[2];           // transformation
40     out[1] = + trans[0] - trans[1] + trans[2];           // elementary -> cubic
41     out[2] = + trans[0] + trans[1] - trans[2];           // coordinate frame

```

Listing 4.2: `symmetry.cc` Transformation $\vec{k} \rightarrow$ BZS

```

44 int BZV2BZS(BZV in){
45
46     BZS out = 0;
47     short i = ((in[1]+in[2])>>1);           // transformation
48     short ii = ((in[0]+in[2])>>1);         // cubic -> elementary
49     short iii = ((in[0]+in[1])>>1);        // coordinate frame
50
51     while(i < 0) i += n_BZ;
52     while(ii < 0) ii += n_BZ;
53     while(iii < 0) iii += n_BZ;
54
55     while(i >= n_BZ) i -= n_BZ;
56     while(ii >= n_BZ) ii -= n_BZ;
57     while(iii >= n_BZ) iii -= n_BZ;
58
59     out = i;
60     out <<= p;
61     out |= ii;
62     out <<= p;
63     out |= iii;
64     return(out);

```

Diese Transformationen werden während der Programmlaufzeit häufig aufgerufen. Die Funktionen wurden daher unter Verwendung bitweiser Operationen lauffzeitoptimiert.

4.3.3 Symmetrieelemente der Brillouin Zone

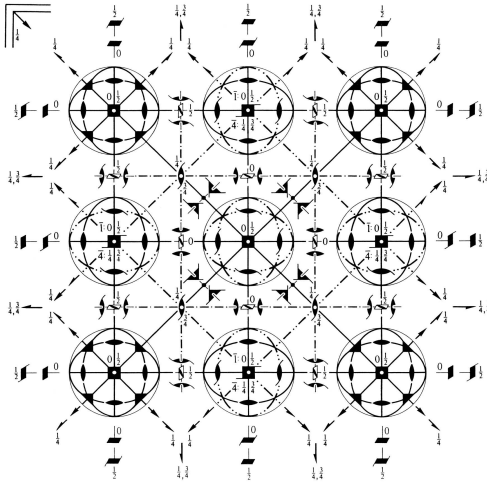


Abbildung 4.17: Symmetrieelemente des bcc Gitters aus [74].

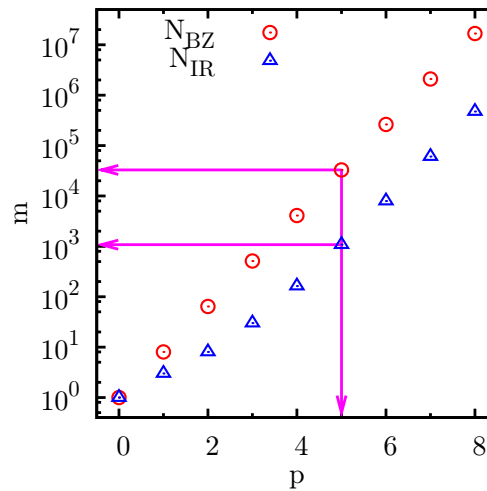


Abbildung 4.18: Anzahl der irreduziblen Punkte N_{IR} im Vergleich zu den Gitterpunkten der primitiven Einheitszelle N_{BZ} , in Abhängigkeit der Diskretisierung p .

Der Aufwand zur Berechnung der Summen über die Brillouin Zone kann aufgrund der Gittersymmetrien (Abbildung 4.17) drastisch reduziert werden³. Die primitive Einheitszelle des bcc Gitters enthält 48 Symmetrieelemente. In Abbildung 4.18 ist die Abhängigkeit der zu berechnenden Punkte mit und ohne Ausnutzung der Gittersymmetrien von der Diskretisierung dargestellt. Für eine typische Diskretisierung mit $p = 5$ erhält man eine Reduktion der Summanden um den Faktor $\frac{2^{3 \cdot 5}}{1082} \approx 30$. Möchte man auf tabellierte Variablen, wie zum Beispiel $V_{\vec{k}}$, zugreifen, so muss sichergestellt sein, dass jeder Punkt \vec{k} im reziproken Raum einem irreduziblen Punkt \vec{k}_{IR} zugeordnet werden kann, auf dem diese Variable anfangs berechnet wurde. Am Anfang des Programms müssen daher zuerst alle irreduziblen Punkte und ihre Vielfachheiten berechnet werden. Hierzu legt man drei Listen `BZ []`, `BZ_IR []` und `mult []` an.

```
unsigned int BZ[(1<<(3*p))] = {0} ; // Brillouin zone
BZS BZ_IR[N_IR_max] = {0} ; // irreducible points in Brillouin zone
```

³ Eine andere Möglichkeit besteht darin nur spezielle, hochsymmetrische Punkte zu verwenden. Im Allgemeinen ist jedoch nicht sichergestellt, dass dadurch alle wichtigen Eigenheiten der Potentialstruktur erfasst werden.

```
char mult[N_IR_max] = {0}; // multiplicity of irreducible points in
                          // Brillouin zone
```

p	0	1	2	3	4	5	6	7	8
N_IR_max	1	3	8	30	163	1082	7923	60730	475763

Nun betrachtet man jeden Gitterpunkt der primitiven Einheitszelle, und wendet darauf alle Symmetrioperationen an. BZ enthält die Nummer des Orbits, zu welchem der entsprechende Gitterpunkt gehört. In BZ_IR[] wird ein Repräsentant eines jeden Orbits mit mult[] Elementen abgelegt. In Tabelle 4.2 ist die Struktur für $p = 1$ dargestellt. Die acht Gitterpunkte innerhalb der primitiven Einheitszelle können durch drei irreduzible Punkte ersetzt werden.

BZS	BZ	mult	h'_1	h'_2	h'_3	h_1	h_2	h_3	BZ	BZ_IR	mult
0	0	1	0	0	0	0	0	0	000:0	0:000	0:1
1	1	4	0	0	1	1	1	-1	001:1	1:001	1:4
2	1	4	0	1	0	1	-1	1	010:1	2:011	2:1
3	2	3	0	1	1	2	0	0	011:2		
4	1	4	1	0	0	-1	1	1	100:1		
5	2	3	1	0	1	0	2	0	101:2		
6	2	3	1	1	0	0	0	2	110:2		
7	1	4	1	1	1	1	1	1	111:1		

Tabelle 4.2: Beispiel für die Belegung der Variablen BZ[] und mult[], sowie die Koordinaten der Gitterpunkte in der primitiven und kubischen Zelle für die kleinste nichttriviale Diskretisierung $p = 1$.

4.3.4 Dimensionslose Parameter

Alle Legierungsparameter können aus der Datei System.dat eingelesen werden. Dies ermöglicht es zum Beispiel Wechselwirkungsparameter und Temperatur zu verändern, ohne dabei den Programmcode modifizieren zu müssen. Nach dem Einlesen werden alle Variablen in dimensionslose Parameter transformiert. Listing 4.3 gibt einen Überblick über die Variablen.

Listing 4.3: loadpar.cc

```
29 // User parameter
30 int Element[2] = {0}; // Element Z (A,B)
31 double c = 0; // Concentration c of A
32 double T = 0; // Temperature [ K ]
33 double ai[3] = {0}; // Lattice Parameters [ A ]
34 // a(c) = a_0 + a_1 c + 1/2 a_2 c^2
```

```

35 double a = 0 ; // Lattice Parameters [ A ]
36 double ci[3] = {0} ; // Elastic Constants [ J / m^3 ]
37 // (c11, c12, c44)
38 double v[11] = {0} ; // Chemical Potentials [ meV ]
39 double f[5] = {0} ; // relative Kanzaki forces
40
41 // dimensionless parameter
42 double sigma = 0 ; // c*(1-c)
43 double L[2] = {0} ; // 1/a d^(i+1)/dc^(i+1) a
44 double C[3] = {0} ; // Elastic Constants (C11, C12, C44)
45 double V[11] = {0} ; // Chemical Potentials
46 double F[5] = {0} ; // relative Kanzaki coefficients

```

Die charakteristischen Größen sind die Gitterkonstante a und die Energie $k_B T$. Die Kanzaki-Koeffizienten werden gemäß Gleichung (2.29) normiert (Zeile 170, 171) und mit Vorfaktoren aufgrund von Nachbarschaftsbeziehungen multipliziert (Zeile 172).

Listing 4.4: loadpar.cc

```

157 °
158 a = ai[0] + ai[1]*c + .5*ai[2]*c*c ; // calculating Lattice parameter [ A ]
159 L[0] = (ai[1] + ai[2]*c)/a ; // 1/a d^(i+1)/dc^(i+1) a
160 L[1] = ai[2] / a ;
161
162 double beta = 1./(P_k_B_SI * T) ;
163
164 for(int i=0 ; i <= 2 ; i++){ // calculating dimensionless elastic
    constants
165     C[i] = ci[i]*a*a*a*1.e-30*beta ;}
166
167 for(int i=0 ; i <= 10 ; i++){ // calculating dimensionless chemical
    potential
168     V[i] = v[i]*.001*P_e_SI*beta ;}
169
170 double F_norm = L[0]*(C[0]+2.*C[1])/
171 (8.*( sqrt(2.)*f[0] + f[1] + 2.*sqrt(6.)*f[2] + 2.*sqrt(2.)*f[3] + 2.*sqrt
    (13.)*f[4] )) ;
172 const double F_p[5] = {2.*sqrt(2.),2.,4.*sqrt(2./3.),2*sqrt(2.),2./sqrt(13.)} ;
173 for(int i=0 ; i < 5 ; i++){
174     F[i] = f[i] * F_norm * F_p[i];}

```

4.3.5 Bestimmung des Normierungsparameters μ

Möchte man den Normierungsparameter μ bestimmen, so ist dies im allgemeinen⁴ nur numerisch möglich. Man berechnet, mit großen Werten beginnend, für verschiedene Werte des Lagrangeparameters μ die Summe (2.49) bis der Schnittpunkt $\alpha_{000} = 1$ erreicht ist (siehe Abschnitt 2.2.3). Hierzu müssen viele Summen über die Brillouin Zone ausgeführt werden. Insbesondere die Wechselwirkungspotentiale $V_{\vec{k}}^{ges} = V_{\vec{k}}^{(2)} + V_{\vec{k}}^{si}$ sind sehr aufwändig zu berechnen. Es wurden daher

⁴ Für spezielle Systeme, bei denen eine Singularität der SRO-Parameter $\alpha_{\vec{k}}$ auftritt, existiert auch ein iteratives Verfahren zur Berechnung des Lagrangeparameters μ [17]. Singularitäten der $\alpha_{\vec{k}}$ machen sich experimentell zum Beispiel durch Phasenübergänge bemerkbar.

die `N_IR_max` Variablen $\tilde{V}_{\vec{k}}^{ges}$ in `SW[k]` tabelliert.

$$\tilde{V}_{\vec{k}}^{ges} = \frac{c(1-c)}{k_B T} \left(V_{\vec{k}}^{(2)} - \vec{\phi}_{\vec{k}}^+ \hat{G}_{\vec{k}} \vec{\phi}_{\vec{k}} - Q \right) \quad (4.11)$$

308 `SW[i] = sigma*(V_chem(k) - FGF(k) + Q_si);`

Spherical-Model

Die Berechnung von I_{SM} nach Gleichung (4.12), ausgehend von (2.49) und (2.51) ist in der Datei `gridfunc.cc` (Listing 4.5 Zeile 316-318) implementiert. Anstelle 2^{3p} Werte von $\alpha_{\vec{k}}$ in der primitiven Einheitszelle aufzusummieren, muss nur die Liste `N_IR[k]` mit `N_IR_max` irreduziblen Punkten abgearbeitet werden, die jeweils noch mit ihrer Multiplizität `mult[k]` zu gewichten sind. Der dimensionslose Lagrangeparameter `Mu` entspricht $\tilde{\mu} = \frac{c(1-c)}{k_B T} \mu$.

$$\alpha_{\vec{k}} = \left(1 + \tilde{W}_{\vec{k}} \right)^{-1} \quad (4.12)$$

$$\tilde{W}_{\vec{k}} = \tilde{V}_{\vec{k}}^{ges} + \tilde{\mu} \quad (4.13)$$

Listing 4.5: `gridfunc.cc`

Berechnung von $I_{SM} = \sum_{\vec{k} \in BZ} \alpha_{\vec{k}}$ nach der Spherical-Model Näherung

```
312 // calculating sum alpha_k over Brillouin zone using Spherical Model
313 double I_SM(double Mu){
314
315     double I = 0 ;
316     for (int k=0 ; k < N_IR ; k++){ // sum over k
317         I += short(mult[k]) / (1. + Mu + SW[k]) ;}
318     I *= 1./double(N_BZ) ;
319     return(I) ;}
```

Ring-Approximation

Möchte man I_{Ring} berechnen, so bietet es sich an, zusätzlich zu $SW[k] = \tilde{V}_{\vec{k}}^{ges}$ auch die Variablen $Ws[k] = \tilde{W}'_{\vec{k}}$ zu tabellieren (siehe Gleichung (4.16) und `gridfunc.cc` Zeile 325 und 326). Gleichung (2.54) kann damit durch Umformung auf die numerisch günstigere Form (4.15) gebracht werden.

$$\alpha_{\vec{k}} = \left(I_{SM} + \tilde{W}_{\vec{k}}^{eff} \right)^{-1} \quad (4.14)$$

$$\tilde{W}_{\vec{k}}^{eff} = \tilde{W}_{\vec{k}} - N^{-1} \left(\frac{1}{2\sigma} - 2 \right) \sum_{\vec{q} \in BZ} \tilde{W}'_{\vec{q}} \tilde{W}'_{\vec{k}-\vec{q}} \quad (4.15)$$

$$\tilde{W}'_{\vec{k}} = \frac{\tilde{W}_{\vec{k}}}{1 + \tilde{W}_{\vec{k}}} \quad (4.16)$$


```

325     Wq = SW[i] + Mu ;
326     Ws[i] = Wq/(1.+Wq) ;}

```

Ein weiterer Gewinn an Rechenzeit wurde erreicht, indem die Schleifen, welche die Summation über \vec{q} realisieren, optimiert wurden. Berechnungen und Speicherzugriffe, welche in den inneren Schleifen ausgeführt werden müssten, konnten durch partielle Auswertung teilweise in äußere Schleifen verlagert werden (Zeile 348-357). Hier kommt die Flexibilität, welche durch Verwendung der verschiedenen Koordinatensysteme erreicht wurde, voll zum Tragen. Die Implementierung der Gleichungen (4.14) und (4.15) sowie die Summation über die Brillouin Zone findet sich in den Zeilen 368-373.

Listing 4.6: `gridfunc.cc`

Berechnung von $I_{Ring} = \sum_{\vec{k} \in BZ} \alpha_{\vec{k}}$ nach Ring-Approximation

```

328 // calculating sum alpha_k over Brillouin zone using Ring Aproximation
329 double I_Ring( double Mu ){
330
331     double I(0) , W_eff(0) , WqR(0) , WkqR(0) ;
332     int k0(0) , kq0(0) , k1(0) , q1(0) , kq1(0) , k2(0) , q2(0) , kq2(0) ;
333     int sq0(0) , skq0(0) , nq(0) , nkq(0) , sk(0) , sq(0) , skq(0) ;
334     const int maske1 = (1<<p)-1, maske2 = (maske1<<p) , maske3 = (maske2<<p) ;
335
336     double pc = 1./(2.*sigma) - 2. ;
337     double I_sm = I_SM(Mu) ;
338     Init_Ws(Mu) ;
339
340     for(int k=0 ; k < N_IR ; k++){ // sum over k
341         W_eff = 0 ;
342         sk = BZ_IR[k] ;
343         k0 = sk&maske1 ;
344         k1 = sk&maske2 ;
345         k2 = sk&maske3 ;
346
347         for(int q=0 ; q < n_BZ ; q++){ // sum over q
348             q2 = (q<<(2*p)) ;
349             kq2 = k2 - q2 ;
350             if (kq2 < 0) kq2 += n_BZ*n_BZ*n_BZ ;
351
352             for(int qq=0 ; qq < n_BZ ; qq++){
353                 q1 = (qq<<p) ;
354                 kq1 = k1 - q1 ;
355                 if (kq1 < 0) kq1 += n_BZ*n_BZ ;
356                 sq0 = (q2|q1) ;
357                 skq0 = (kq2|kq1) ;
358
359                 for(int qqq=0 ; qqq < n_BZ ; qqq++){
360                     sq = (qqq|sq0) ;
361                     nq = BZ[sq] ;
362                     WqR = Ws[nq] ;
363                     kq0 = k0 - qqq ;
364                     if (kq0 < 0) kq0 += n_BZ ;
365                     skq = (kq0|skq0) ;
366                     nkq = BZ[skq] ;
367                     WkqR = Ws[nkq] ;
368                     W_eff += WqR*WkqR ;
369                 }}
370     W_eff *= -pc / double(N_BZ) ;

```

```

371   W_eff += SW[k] + Mu ;
372   I += short(mult[k]) / ( I_sm + W_eff ) ;}
373   I *= 1./double(N_BZ) ;
374   return(I) ;}

```

Diskretisierung

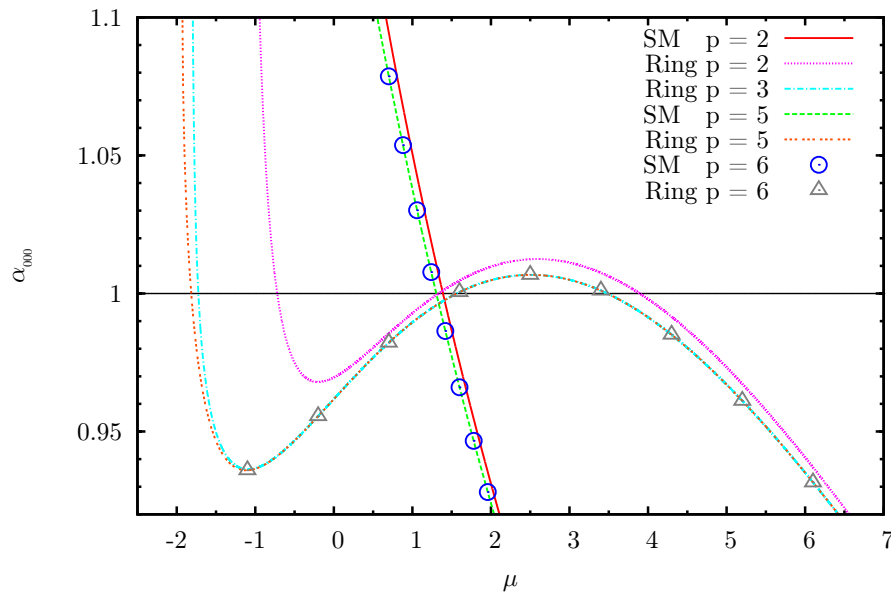


Abbildung 4.19: α_{000} in Abhängigkeit des Normierungsparameters μ für verschiedene Diskretisierungen p der Brillouin Zone. Die Wechselwirkungsparameter sind $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 1.8$, $V_2 = -0.5V_1$.

In Abbildung 4.19 ist der Verlauf von α_{000} in Abhängigkeit des Lagrangeparameters μ für verschiedene Diskretisierungen $p = 2, 3, 5, 6$ dargestellt. Die Wechselwirkungsparameter sind $c = 0.25$, $k_B T/V_1 = 1.8$, $V_2 = -0.5V_1$ in Anlehnung an [22]. Bei Benutzung des Spherical-Modells ist bereits ab $p = 3$ keine Änderung im Verlauf der Kurve mehr erkennbar. Berechnet man α_{000} nach der Ring-Approximation, so benötigt man zur Bestimmung des Schnittpunkts $\alpha_{000} = 1$ eine Diskretisierung von $p = 4$ oder $p = 5$. Möchte man mehrere Wechselwirkungsparameter oder höhere Schalen in den Kanzaki-Koeffizienten berücksichtigen, so erhält man im Allgemeinen einen stärker strukturierten Potentialverlauf innerhalb der Brillouin Zone. Erfahrungswerten zufolge ist eine Diskretisierung von $p = 5$ auch für komplizierte Legierungen wie TiV ausreichend [75]. Die Rechenzeit zur Berechnung von I_{Ring} ist in Abbildung 4.20 in Abhängigkeit von der Diskretisierung p aufgetragen. Auf einem AMD Athlon XP 3000+ 2170 MHz Pc wurde N

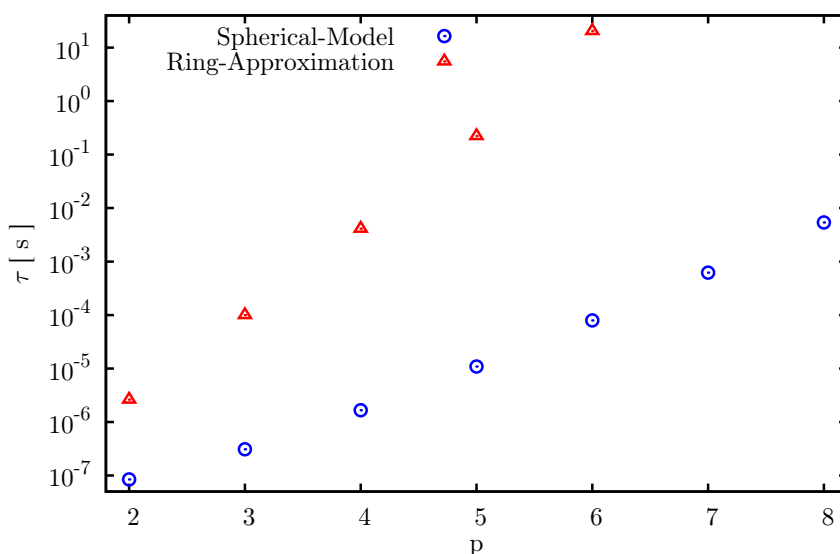


Abbildung 4.20: Rechenzeit τ für die Auswertung von Gleichung (2.49) auf einem AMD Athlon XP 3000+ 2170 MHz Prozessor in Abhängigkeit der Diskretisierung p .

mal die Summe $\sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \alpha_{\vec{k}}$ berechnet, so dass sich insgesamt eine Programmlaufzeit von $N\tau \approx 100$ s ergab.

4.4 Anpassung durch Simulated Annealing

4.4.1 Simulated Annealing

Um aus den experimentell gewonnenen Streudaten chemische Wechselwirkungsparameter und Kanzaki-Koeffizienten zu bestimmen, wurde das in Abschnitt 4.3 beschriebene Programm mit einem Fit-Algorithmus kombiniert. In Abbildung 4.21 ist der Programmablauf schematisch dargestellt. Aufgrund der stark nichtlinearen Abhängigkeit der diffusen Streuung von den Wechselwirkungsparametern, ist die Verwendung eines statistischen Fit-Algorithmus angezeigt. Als Fit-Algorithmus wurde das, von L. Ingber entwickelte, Adaptive Simulated Annealing (ASA) [76] ausgewählt. Die Programmteile zur Berechnung der gestreuten Intensitäten und der ASA-Algorithmus sind, über eine Schnittstelle in der Datei `asa_ring.cc`, miteinander verknüpft. Durch Abändern dieser Datei lässt sich, ohne weitere Modifikationen des Codes, ein anderer Fit-Algorithmus einbinden.

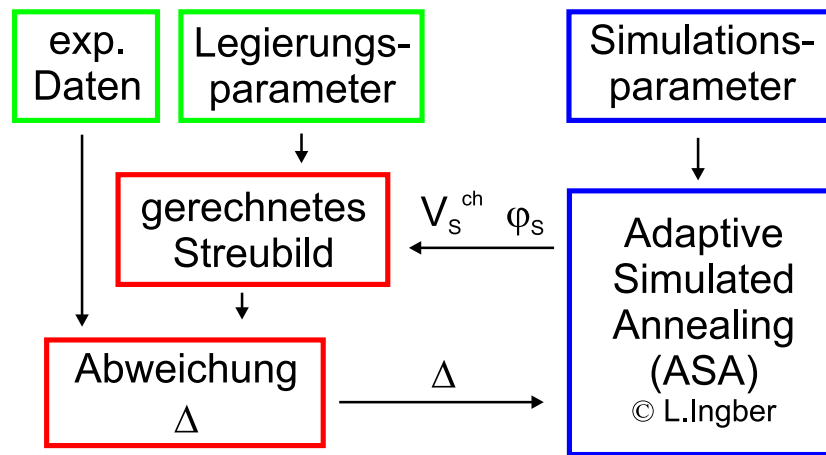


Abbildung 4.21: Schematischer Ablauf der Anpassung. Am Anfang werden die experimentellen Daten sowie die Legierungs- und Simulationsparameter aus einer Datei eingelesen. Der Fit-Algorithmus generiert einen Satz von chemischen Wechselwirkungsparametern V_S und Kanzaki-Koeffizienten φ_S . Daraus wird ein Streubild, und durch Vergleich mit den experimentellen Werten, die Abweichung Δ berechnet und an den Fit-Algorithmus übergeben.

4.4.2 Experimentelle Daten

Zum Vergleich von berechneter und gemessener Intensität wurden die experimentellen Daten analog Abschnitt 4.2.1 aufbereitet. Es können ein oder mehrere Streubilder verschiedener Orientierung gleichzeitig geladen werden. Einzelne Parameter, deren Einfluss in einer Ebene des reziproken Raumes dominant sind, beeinflussen die Streuung in anderen Ebenen kaum. Da jedoch, mit der verwendeten Messmethode, die diffuse Streuung nicht auf Ebenen, sondern Kugelschalen bestimmt wird, enthält jedes einzelne Streubild mehr Information. Je mehr experimentelle Datensätze zur Berechnung der Abweichungen herangezogen werden, umso besser lassen sich die gesuchten Wechselwirkungsparameter bestimmen. Andererseits ist zu beachten, dass die Verwendung vieler experimenteller Datenpunkte auch mit der Berechnung vieler gestreuter Intensitäten einhergeht und somit schnell sehr viel Rechenleistung beanspruchen kann.

Geometrische Korrekturen

Nach dem Einlesen werden nach Gleichung (3.8) zu jedem experimentellen Datenpunkt die Koordinaten im reziproken Raum berechnet. Um die winkelabhängigen Korrekturen aufgrund des Polarisationsfaktors P (Gleichung 4.17), der effek-

tiven Probendicke d_{eff} (Gleichung 4.18) und des akzeptierten Raumwinkels $\Delta\Omega$ (Gleichung 4.19) nicht für jeden Iterationsschritt berechnen zu müssen, wird das Produkt $P\Delta\Omega d_{eff}$ in einer Liste abgelegt.

$$P = \frac{1}{2} (1 + \beta^2 \gamma_{ij}^2) \quad (4.17)$$

$$\Delta\Omega = \beta^5 \gamma_{ij}^3 \quad (4.18)$$

$$d_{eff} = d_{eff}(\theta = 0) \frac{\left(e^{\mu d_0 \left(1 - \frac{1}{\beta \gamma_{ij}}\right)} - 1 \right)}{\mu d_0 \left(1 - \frac{1}{\beta \gamma_{ij}}\right)} \quad (4.19)$$

4.4.3 Berücksichtigung von TDS

Thermisch diffuse Streuung (TDS) verursacht, neben Luft-, Kleinwinkel- und Comptonstreuung, den größten Beitrag der Untergrundsignale. Während die übrigen Beiträge einen glatten Verlauf zeigen und sich deshalb durch ein Polynom anpassen lassen, ist die TDS innerhalb der gemessenen Bereiche stark moduliert. Zudem liegt sie, an einigen Stellen des reziproken Raumes, selbst bei Temperaturen von $T \approx 20^\circ\text{C}$ in derselben Größenordnung wie die untersuchte diffuse SRO-Streuung. Es muss daher eine Methode gefunden werden, den Einfluss von TDS zu berücksichtigen.

Abschneiden

Die einfachste Möglichkeit besteht darin Orte, an denen bekannterweise viel TDS auftritt, bei der Anpassung nicht zu berücksichtigen. Diese Datenpunkte können auf verschiedene Weise identifiziert werden.

- TDS 1. Ordnung findet sich bevorzugt in der Nähe der Bragg-Reflexe.
- Datenpunkte, bei denen in den Hochtemperaturmessungen bei $T \approx 900^\circ\text{C}$ hohe Intensitäten auftreten.
- Orte, an denen die Intensität beim Übergang von niedrigen zu hohen Temperaturen stark ansteigt.

Experimentelle Datenpunkte, die eines dieser Kriterien erfüllen, finden in der Anpassung der gerechneten Intensitäten keine Berücksichtigung. Mit dieser Methode ergaben sich sowohl im System Ni-Pd, als auch in den von I. Ramsteiner untersuchten TiV Legierungen, unphysikalische Werte für die chemischen Wechselwirkungsparameter. Insbesondere das Verhältnis $V_2/V_1 \approx -3$ zeigt, dass dieser Ansatz keine physikalisch sinnvollen Parameter liefert.

Subtraktion der TDS

Eine weitere Möglichkeit besteht darin ein Streubild, welches bei hohen Temperaturen aufgenommen wurde, von den Datensätzen zu subtrahieren. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass SRO und Verzerrungen bei Temperaturen von $T \approx 900\text{ °C}$ in der diffusen Streuung praktisch keine Rolle mehr spielen, da die Konfiguration durch die Entropie bestimmt wird. Man kann daher annehmen dass, bei hohen Temperaturen, die gesamte diffus gestreute Intensität durch TDS verursacht wird. Das Vorgehen ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Ein, bei hoher Temperatur gemessenes, Streubild wird derart skaliert, dass die Intensitäten in der Nähe der $\{200\}$ und $\{220\}$ Bragg-Peaks mit denen der Tieftemperaturmessung übereinstimmen und von dieser subtrahiert. Orte in der Nähe der Bragg-Reflexe, sowie Datenpunkte, deren Intensität unterhalb einer bestimmten Schwelle liegt, finden analog des vorigen Abschnitts keine Berücksichtigung. Phononen, welche für die

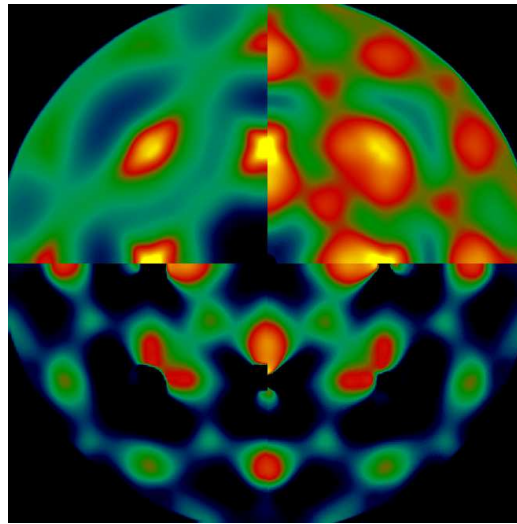


Abbildung 4.22: Ein gemessenes Streubild bei hohen Temperaturen (oben rechts) wird von einer Messung bei Raumtemperatur (oben links) abgezogen (unten rechts). Unten links sind die, für den Vergleich verwendeten Datenpunkte dargestellt.

TDS verantwortlich sind, werden ihrerseits durch SRO und Verzerrungen beeinflusst. Bei Variationen der Temperatur ändert sich demnach nicht nur der Betrag der TDS, sondern auch ihre Struktur. TDS erster Ordnung, welche sich bevorzugt in der Nähe der Bragg-Reflexe, sowie entlang weicher Phononenrichtungen findet, hat eine andere Temperaturabhängigkeit als TDS zweiter Ordnung. Dies hat zur Folge, dass bei der Subtraktion negative Intensitäten auftreten, welche dann

ausgeschnitten werden müssen. Trotz dieser Schwächen stellt die Subtraktionsmethode die bisher beste Möglichkeit dar, den Einfluss von TDS bei der Anpassung zu berücksichtigen.

4.4.4 Die Abweichung Δ

Um mit einem Fit-Algorithmus die Wechselwirkungsparameter bestimmen zu können, muss zuerst eine skalare Größe Δ (cost function) definiert werden, welche den Grad der Abweichung zwischen dem gerechneten und gemessenen Streubild darstellt und die durch den Algorithmus minimiert werden soll. Da sich die Intensitätsverteilung über mehrere Größenordnungen erstreckt (siehe Abschnitt 4.2), bietet es sich an für die Abweichung Δ_m eines Datenpunktes m die Differenz der logarithmierten Intensitäten zu verwenden (Gleichung 4.20). Dadurch erreicht man, dass auch Orte niedriger Intensität in Δ adäquat berücksichtigt werden. Die gerechneten Intensitäten I^{Sim} können sich noch um einen konstanten Normierungsfaktor α von den experimentellen Werten I^{Exp} unterscheiden. Die Abweichungsfunktion Δ berechnet sich dann nach Gleichung (4.21) durch Mittelung über die quadrierten Abweichungen Δ_m^2 aller Datenpunkte m .

$$\begin{aligned} \Delta_m^2 &= (\ln \alpha I_m^{Sim} - \ln I_m^{Exp})^2 & (4.20) \\ \Delta^2 &= M^{-1} \sum_{m=1}^M \Delta_m^2 = \min \\ &= M^{-1} \sum_{m=1}^M \left(\underbrace{\ln \frac{I_m^{Sim}}{I_m^{Exp}}}_{\delta_m} + \underbrace{\ln \alpha}_c \right)^2 \\ &= c^2 + 2c\langle\delta\rangle + \langle\delta^2\rangle & (4.21) \end{aligned}$$

Die Konstante $c = \ln \alpha$ in Gleichung (4.21) lässt sich aus der Bedingung bestimmen, dass die Abweichungsfunktion Δ für die richtige Wahl des Normierungsparameters α minimal wird.

$$\frac{d\Delta}{d\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad c = -\langle\delta\rangle \quad (4.22)$$

Die Möglichkeit, den Normierungsparameter α auf diese Weise eliminieren zu können, ist ein weiterer Vorteil, der sich bei Verwendung von (4.20) ergibt. Würde man eine andere Form wählen, so müsste man α als einen weiteren Fitparameter behandeln. Die Abweichungsfunktion Δ und der Normierungsparameter α lässt sich nach (4.23) aus den Mittelwerten $\langle\delta\rangle$ und $\langle\delta^2\rangle$ berechnen.

$$\begin{aligned} \Delta &= \sqrt{\langle\delta^2\rangle - \langle\delta\rangle^2} \\ \alpha &= e^{-\langle\delta\rangle} & (4.23) \end{aligned}$$

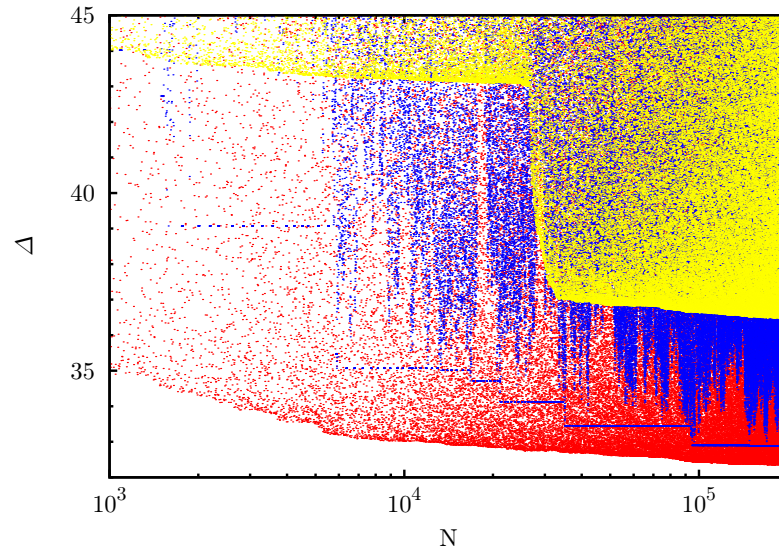


Abbildung 4.23: Einfluss des ASA Parameters Temperature Ratio Scale auf die Konvergenz der Anpassung. TRS= .8 (gelb), TRS= .7 (rot) , TRS= .2 (blau) in Einheiten des standardmäßig empfohlenen Wertes von 10^{-5} .

Numerische Stabilität

Liegen die gemessenen und berechneten Intensitäten, aufgrund eines Normierungsfaktors $\alpha \neq 1$, der sich sehr stark von 1 unterscheidet, weit auseinander, so können in der Summation über alle Datenpunkte große Rundungsfehler auftreten. Dies wird aus Gleichung (4.24) ersichtlich. Die eigentliche Information steckt im ersten Summanden und liegt bei guter Übereinstimmung von experimentellen und gerechneten Daten bei ≈ 0 . Der konstante Faktor $\ln \alpha$ hingegen kann $\gg 1$ sein. Bei der Summe über M Datenpunkte gehen die kleinen, wichtigen Informationen aufgrund von Rundungsfehlern unter. Dies kann dadurch umgangen werden, dass man die gerechneten Werte I_m^{Sim} derart vornormiert, dass sich ein $\alpha \approx 1$ ergibt.

$$\langle \delta^2 \rangle = M^{-1} \sum_{m=1}^M \left(\underbrace{\ln \alpha \frac{I_m^{Sim}}{I_m^{Exp}}}_{\approx 0} - \underbrace{\ln \alpha}_{\gg 1} \right)^2 \quad (4.24)$$

4.4.5 Simulationsparameter

Abbildung 4.23 zeigt den Verlauf der Abweichungen Δ in Abhängigkeit der Iterationsschritte N , für verschiedene Werte des Simulationsparameters Temperature

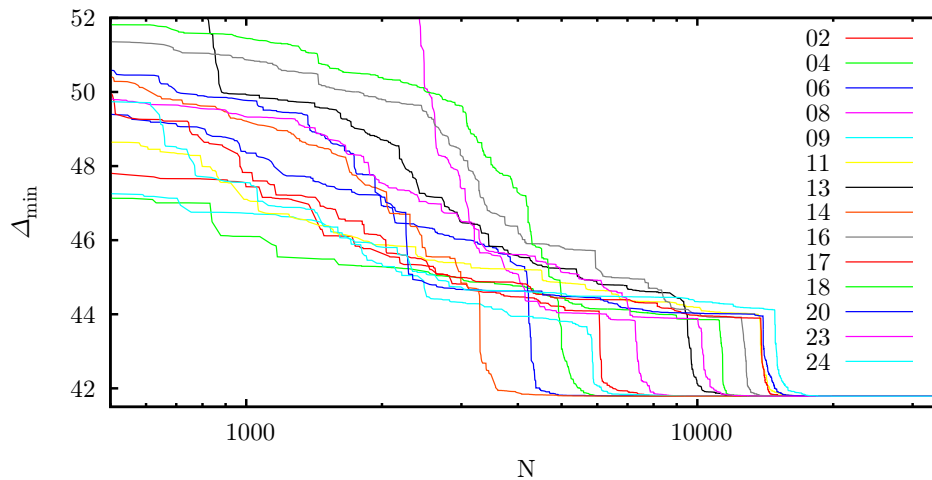


Abbildung 4.24: Verlauf der Abweichungen Δ_{min} des besten erzeugten Parametersatzes in Abhängigkeit der Anzahl von Funktionsauswertungen N ($\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$).

Ratio Scale. Dieser beschreibt wie die Parameterfluktuationen während des Simulated Annealing angepasst werden. Im ersten Beispiel ($\text{TRS} = .8$, gelbe Punkte) sind die Fluktuationen zu schwach. Es wird zu viel Rechenzeit in lokalen Minima verbracht, anstelle den gesamten Parameterraum auszutesten. Das Gegenteil wird im zweiten Beispiel deutlich ($\text{TRS} = .2$, blaue Punkte). Hier wird zuviel Zeit in Regionen des Parameterraums investiert, die weit von dem gesuchten Minimum entfernt liegen. Bei einem Wert von $\text{TRS} = .7$ (rote Punkte) erhält man ein schnelles Abfallen der Abweichungen Δ .

4.4.6 Durchführung

Die Berechnungen wurden auf einem PC-Cluster, bestehend aus 13 Rechnern, bestückt mit AMD Athlon XP 3000+ 2170 MHz Prozessoren, durchgeführt. Es wurden mehrere Prozesse mit leicht unterschiedlichen Anfangsbedingungen parallel gestartet. Abbildung 4.24 zeigt den Verlauf der kleinsten berechneten Abweichungsfunktion Δ_{min} in Abhängigkeit der Anzahl N von Funktionsauswertungen. Während sich die unterschiedlichen Prozesse anfangs merklich unterscheiden, erreichen sie im Laufe der Zeit ähnliche Parametersätze. Nr. 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 19, 21 und 22 ergaben nach einigen hundert Funktionsauswertungen eine wesentlich schlechtere Anpassung und wurden daher vorzeitig abgebrochen. Sie sind in Abbildung 4.24 nicht dargestellt. Um während der Berechnungen den Verlauf der Abweichungen zu kontrollieren, wird nach jeder Änderung von Δ_{min} ein Vergleich des gerechneten Streubilds mit den experimentellen Daten ausge-

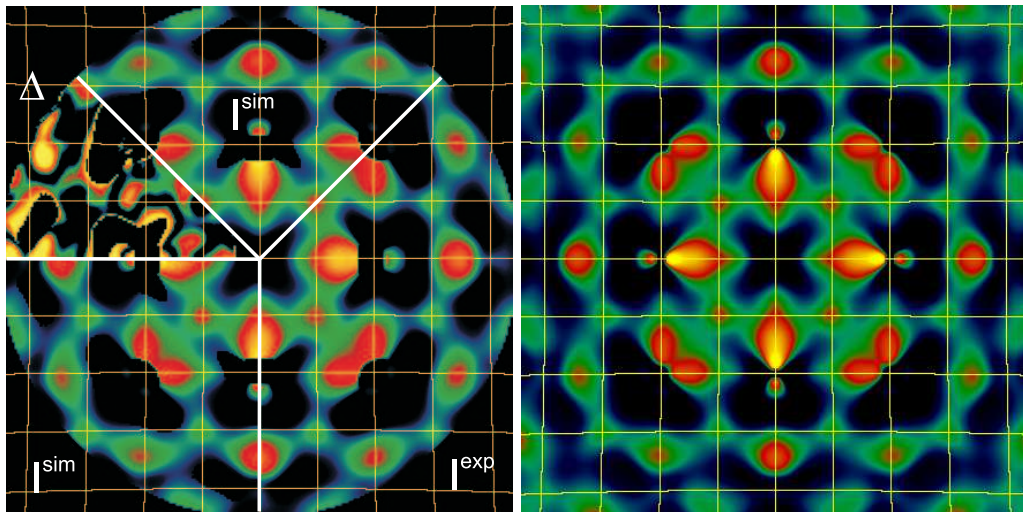


Abbildung 4.25: Vergleich des gerechneten Streubilds mit den experimentellen Werten. Experimentelle I^{exp} und berechnete Intensitäten I^{sim} sowie eine Karte der Abweichungen Δ (links). Gerechnetes Streubild auf allen Punkten der Kugelschale mit Koordinatennetz (rechts).

geben (Abbildung 4.25). Da nicht alle Punkte zum Vergleich verwendet werden können (siehe Abschnitt 4.4.3), ist eine nachträgliche Kontrolle der gerechneten Streubilder nötig.

4.5 Numerische Ergebnisse

4.5.1 Ergebnisse der Anpassung

$\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$

In Abbildung 4.26 ist der Verlauf der Anpassungen dargestellt. Als experimenteller Datensatz wurden Messungen an $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ bei einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ in (100) Orientierung verwendet. Nach ungefähr 20000 Iterationen (~ 5 h Rechenzeit) nähern sich die verschiedenen Prozesse einander an. Die Ergebnisse bei Verwendung unterschiedlich vieler Schalen S chemischer Wechselwirkungsparameter V_S sind in Tabelle 4.3 zusammen gestellt und in Abbildung 4.27 aufgetragen. Während sich bei Verwendung von zwei und drei chemischen Wechselwirkungsparametern gute Übereinstimmung ergibt, zeigen sich bei Hinzunahme einer weiteren Schale leichte Abweichungen. Für die weitere Diskussion wurden die Parameter aus der Anpassung mit 4 Schalen verwendet. Ausgehend von Glei-

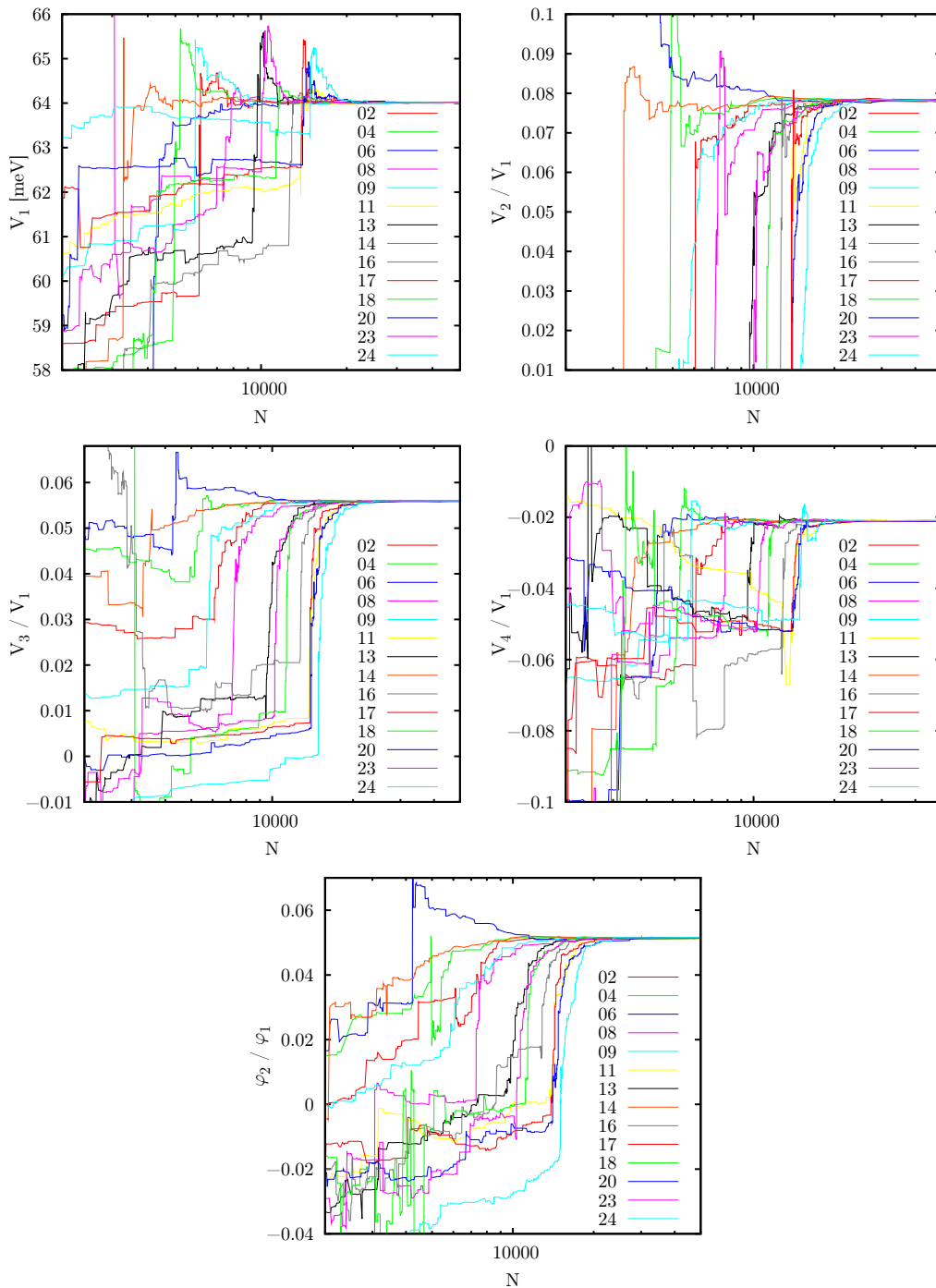


Abbildung 4.26: Entwicklung der chemischen Wechselwirkungsparameter V_S sowie Kanzaki-Koeffizienten φ_S während des Simulated-Annealings bei Verwendung von 4 chemischen Wechselwirkungsparametern ($\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$).

Schalen	2	3	4	5
V_1 [meV]	66.7	64.5	64.0	66.3
V_2 [meV]	- 6.06	3.79	5.01	6.30
V_3 [meV]	0	3.89	3.58	5.74
V_4 [meV]	0	0	- 1.35	0.758
V_5 [meV]	0	0	0	2.77
φ_2/φ_1	-0.0359	0.0591	0.0514	0.0243

Tabelle 4.3: Chemische Wechselwirkungsparameter V_S , sowie Kanzaki-Koeffizienten φ_2/φ_1 ; bestimmt durch Anpassung gerechneter Intensitäten nach Spherical-Model Näherung an experimentelle Daten für $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$.

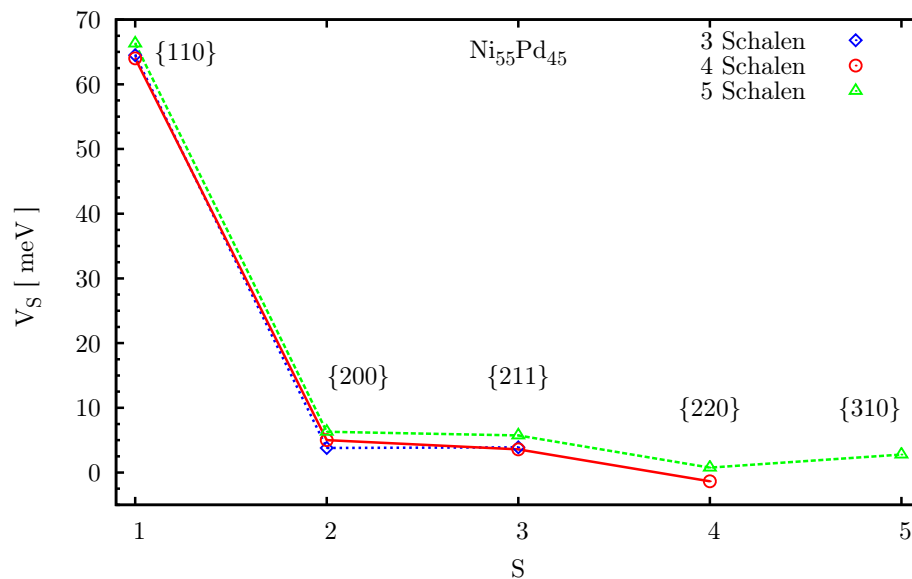


Abbildung 4.27: Chemische Wechselwirkungsparameter V_S in Abhängigkeit der Anzahl der in der Anpassung verwendeten Schalen S für die Legierung $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$.

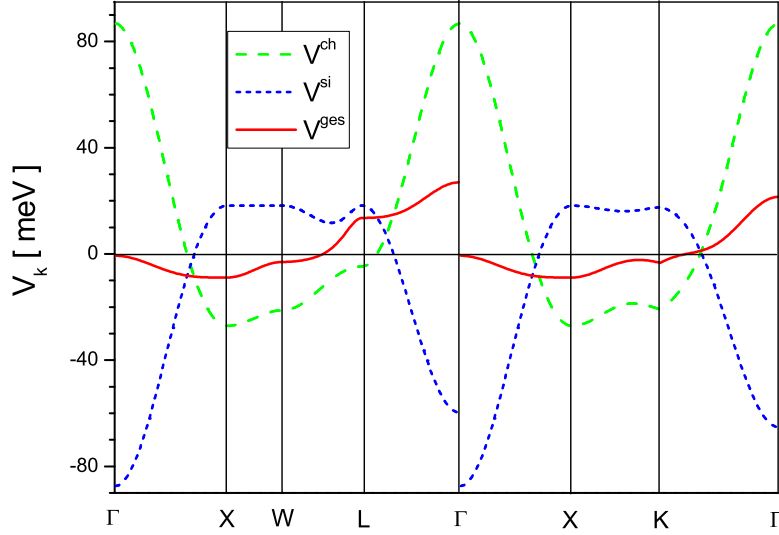


Abbildung 4.28: Wechselwirkungspotentiale $V_{\vec{k}}^{ch}$, $V_{\vec{k}}^{si}$ und $V_{\vec{k}}^{ges} = V_{\vec{k}}^{ch} + V_{\vec{k}}^{si}$ im reziproken Raum ($\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$).

chung (2.10) und (2.28) lassen sich aus den Wechselwirkungsparametern aus Tabelle 4.3 die Wechselwirkungspotentiale $V_{\vec{k}}^{ch}$ und $V_{\vec{k}}^{si}$ im reziproken Raum berechnen. Diese sind in Abbildung 4.28 entlang von Hochsymmetrielinien dargestellt. Mit Hilfe von Gleichungen (4.25) - (4.27) lassen sich die verzerrungsinduzierten Wechselwirkungsparameter $V_{\vec{R}}^{si}$ im Realraum berechnen [23]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.29 aufgetragen.

$$Q = N^{-1} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \frac{1}{\alpha_{\vec{k}}} \quad (4.25)$$

$$V_{\vec{R}} = \frac{k_B T}{c(1-c)} N^{-1} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{B}} \frac{1}{\alpha_{\vec{k}}} e^{i\vec{k}\vec{R}} - \delta_{\vec{R}0} Q \quad (4.26)$$

$$V_{\vec{R}} = V_{\vec{R}}^{ch} + V_{\vec{R}}^{si} \quad (4.27)$$

Es kann davon ausgegangen werden (siehe Abbildung 3.8), dass sich das System bei diesen Temperaturen nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, da bei Raumtemperatur die Diffusion praktisch vollständig zum Stillstand gekommen ist. Dagegen bilden sich Verzerrungen mit Phononengeschwindigkeit, also auch bei tiefen Temperaturen, praktisch instantan aus. Die Parameter für die chemischen Wechselwirkungen sind daher in Wirklichkeit größer als die in der

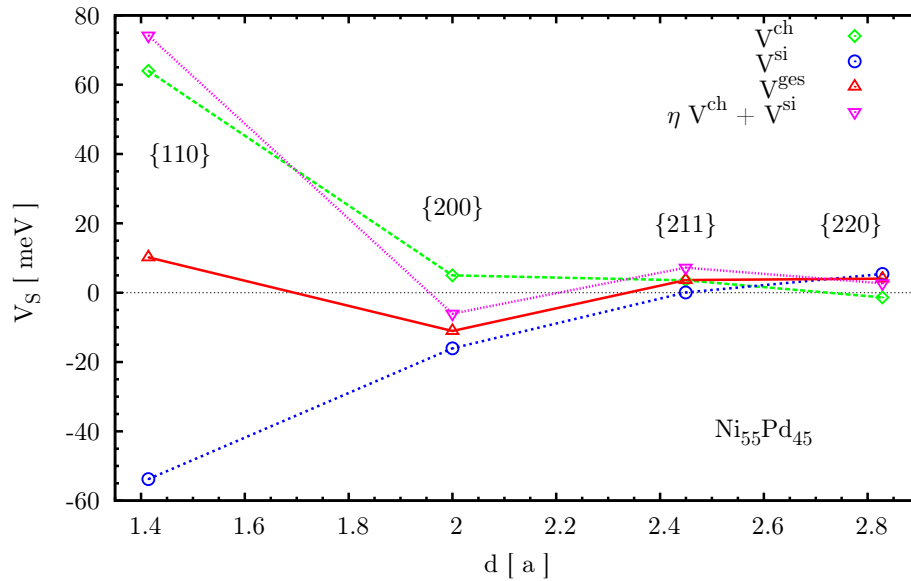


Abbildung 4.29: Wechselwirkungsparameter $V_{\vec{R}}^{ch}$, $V_{\vec{R}}^{si}$, $\eta V_{\vec{R}}^{ch} + V_{\vec{R}}^{si}$ und $V_{\vec{R}}^{ges}$ für die Legierung $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ im Realraum nach Gleichung (4.25) - (4.27).

Anpassung bestimmten⁵. Unter der Annahme, dass die Besetzungsverteilung bei $T \approx 350^\circ\text{C}$ eingefroren wurde (siehe Abbildung 4.14), betragen diese Korrekturen etwa einen Faktor $\eta \approx 2.0$. In Abbildung 4.29 wurde daher zusätzlich der Wert $\eta V_{\vec{R}}^{ch} + V_{\vec{R}}^{si}$ aufgetragen. Damit erhöht sich der Wert für die NN Wechselwirkung V_1^{ges} von 10.2 meV auf 74.2 meV. Dieser Wert kann mit Ergebnissen aus ab-initio Rechnungen von D. Paudyal [65] an Ni-Pd Legierungen verglichen werden. Er erhält für die effektive Paar-Wechselwirkungsenergie mit den nächsten Nachbarn bei der Konzentration $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ einen Wert von $V_1^{eff} = 70.2$ meV (siehe Tabelle 3.8). Die durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmten Parameter liegen somit in einem realistischen Bereich. In Abbildung 4.33 sind die resultierenden Wechselwirkungsparameter V_k^{ges} im reziproken Raum nach Korrektur des chemischen Anteils aufgetragen.

Ni₂₅Pd₇₅

Analog der Beschreibung im vorherigen Abschnitt wurden auch für die zweite, in dieser Arbeit untersuchten, Legierung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ Anpassungen an die experi-

⁵ Während der absolute Wert der verzerrungsinduzierten Wechselwirkung V^{si} über Gleichung (2.29) durch die elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} , sowie L festgelegt ist, skaliert die chemische Wechselwirkung V^{ch} mit $k_B T$.

mentell gewonnenen Daten vorgenommen. Da für die Legierung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ keine Werte für die elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} verfügbar sind, wurden die Werte für $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ ⁶ aus Tabelle 3.4 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 und Abbildung 4.30 dargestellt. Wie auch bei $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ stimmen die Wechselwirkungsparameter bei Verwendung von drei und vier Schalen sehr gut überein, während die Hinzunahme einer fünften Schale zu deutlichen Verschiebungen führt. Abbildung 4.31 links zeigt den Vergleich von gerechnetem Streubild und experimentellen Werten. Im Bereich um die $\{0.5, 0, 0\}$ Positionen zeigen sich merkliche Abweichungen. Die rechte Seite von Abbildung 4.31 zeigt einen Vergleich

Schalen	2	3	4	5
V_1 [meV]	41.1	37.4	37.4	39.6
V_2 [meV]	-10.8	1.29	1.14	-0.109
V_3 [meV]	0	5.42	5.41	7.75
V_4 [meV]	0	0	0.149	3.06
V_5 [meV]	0	0	0	3.98
φ_2/φ_1	-0.0808	0.0500	0.0505	0.048

Tabelle 4.4: Chemische Wechselwirkungsparameter, sowie Kanzaki-Koeffizienten für die Legierung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$.

der berechneten diffusen Intensitäten bei Verwendung des Parametersatzes von $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$. Für vernachlässigbar kleine 3-Körperwechselwirkungen erhält man für verschiedene Konzentrationen dieselben Wechselwirkungsparameter. Da in der Anpassung nur chemische 2-Körperwechselwirkungen berücksichtigt sind⁷, werden höhere Mehrkörperwechselwirkungen auf 2-Körperwechselwirkungen abgebildet, welche dann konzentrationsabhängig sind. So ist unter anderem auch aus Phononenrechnungen [46], [77] bekannt, dass Mehrkörperwechselwirkungen in Ni-Pd Legierungen eine wesentliche Rolle spielen. Das Wechselwirkungspotential mit den nächsten Nachbarn V_1^{ges} ergibt sich nach Korrektur des chemischen Terms V^{ch} um einen Faktor $\eta = 2.0$ zu 39.6 meV. In Abbildung 4.33 ist der Potentialverlauf $V_{\vec{k}}^{ges}$ entlang verschiedener Hochsymmetrierichtungen im reziproken Raum für die beiden, in dieser Arbeit untersuchten, Legierungen $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ und $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ aufgetragen.

⁶ Aufgrund der von M. Yoshihara [48] beobachteten Anomalie des Bulk-Modul im Bereich $c \approx 0.25$ ist diese Annahme kritisch zu betrachten.

⁷ Die Berücksichtigung chemischer 3-Körperwechselwirkungen ist grundsätzlich möglich [19], wegen der auftretenden Summen aber numerisch sehr aufwändig.

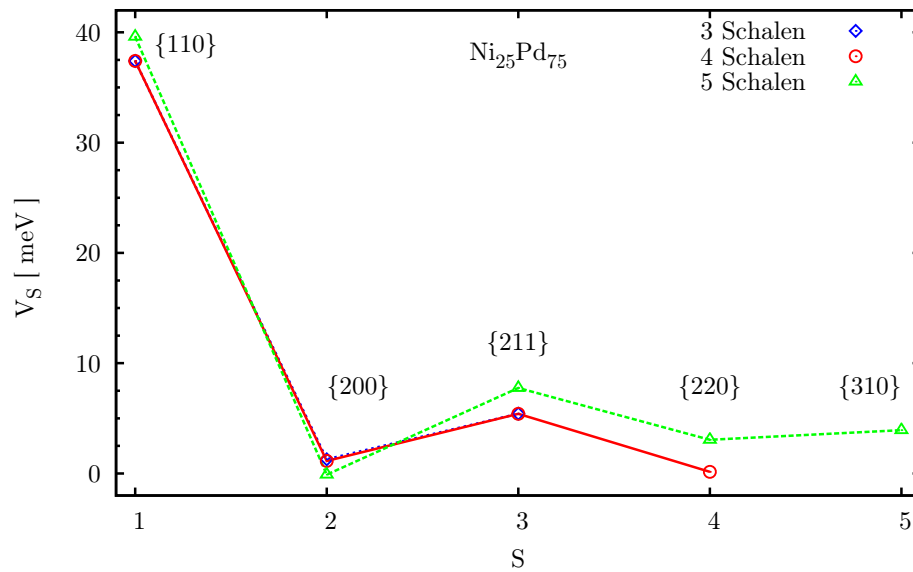


Abbildung 4.30: Chemische Wechselwirkungsparameter V_S in Abhängigkeit der Anzahl der in der Anpassung verwendeten Schalen S für die Legierung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$.

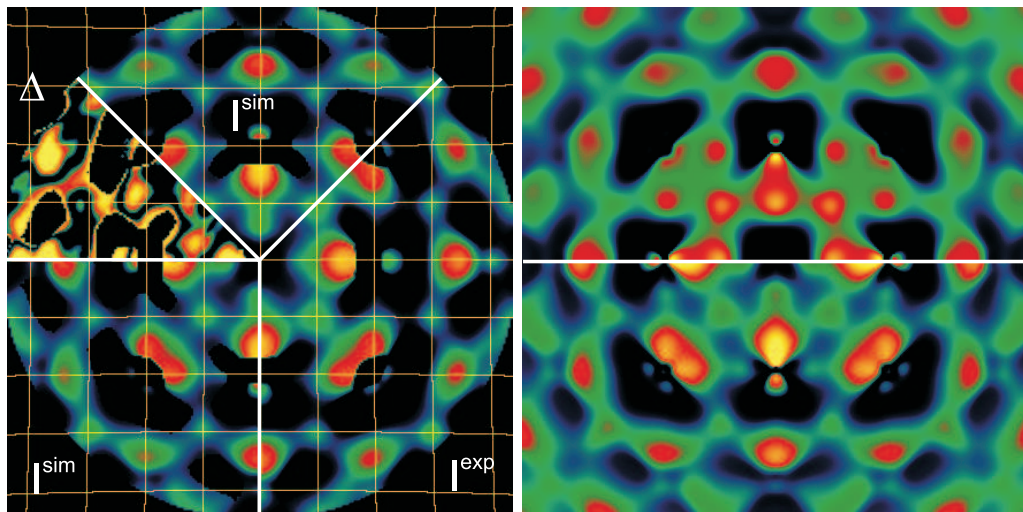


Abbildung 4.31: Vergleich des gerechneten Streubilds mit den experimentellen Werten. Experimentelle I^{exp} und berechnete Intensitäten I^{sim} bei Verwendung von 4 chemischen Wechselwirkungsparametern V_S , sowie eine Karte der Abweichungen Δ (links). Gerechnetes Streubild unter Verwendung der Wechselwirkungsparameter von $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{25}$ (rechts oben) und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ (rechts unten) für $c = 0.25$.

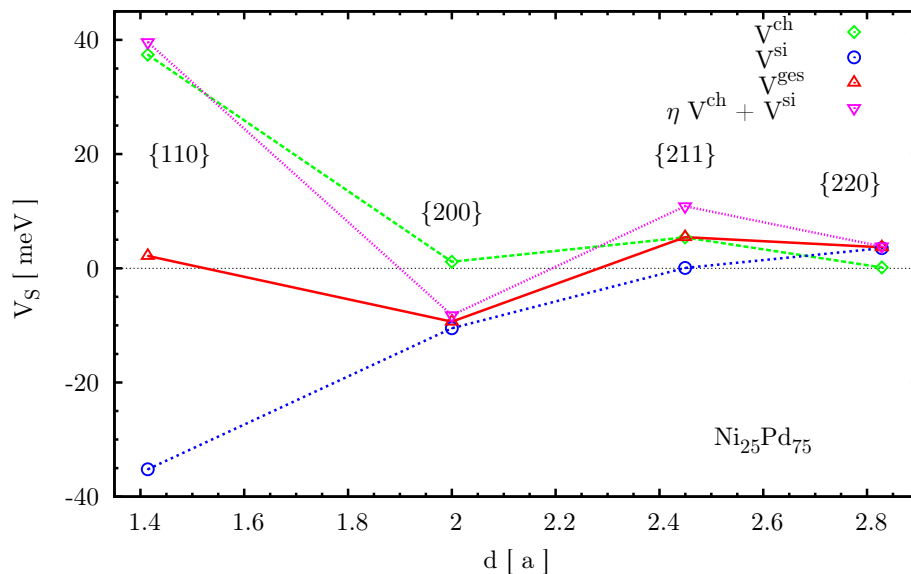


Abbildung 4.32: Wechselwirkungsparameter V_S für die Legierung $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ im Realraum.

4.5.2 Vergleich der Intensitäten in der (110) Ebene

Für die Anpassung wurden nur experimentelle Datensätze der (100) Ebene verwendet. Nur für diese Orientierung wurden Messungen bei hoher ($T \approx 900^\circ\text{C}$) und bei Raumtemperatur durchgeführt, so dass die TDS durch die Subtraktionsmethode berücksichtigt werden konnte. Ausgehend von den, durch Anpassung bestimmten, Wechselwirkungsparametern (Tabelle 4.3) lässt sich das diffuse Streubild an jedem beliebigen Punkt des reziproken Raumes berechnen. In Abbildung 4.34 ist ein gemessenes Streubild von $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ in (110) Orientierung ($\omega = 45^\circ$) im Vergleich mit einem gerechneten Streubild dargestellt. Alle wichtigen Details der diffusen Streuung werden richtig wiedergegeben. In der (110) Ebene sind strukturelle Informationen enthalten, die in der (100) Ebene nicht auftauchen. Eine solche Vorhersage wäre daher bei Verwendung eines rein mathematischen Ansatzes nicht möglich. Umso bemerkenswerter ist die gute Übereinstimmung. Dies wird nur durch die Wahl eines physikalisch motivierten Modells möglich, das weitere Bedingungen an die Lösung stellt, mit denen sich die Anzahl freier Parameter stark reduzieren lässt.

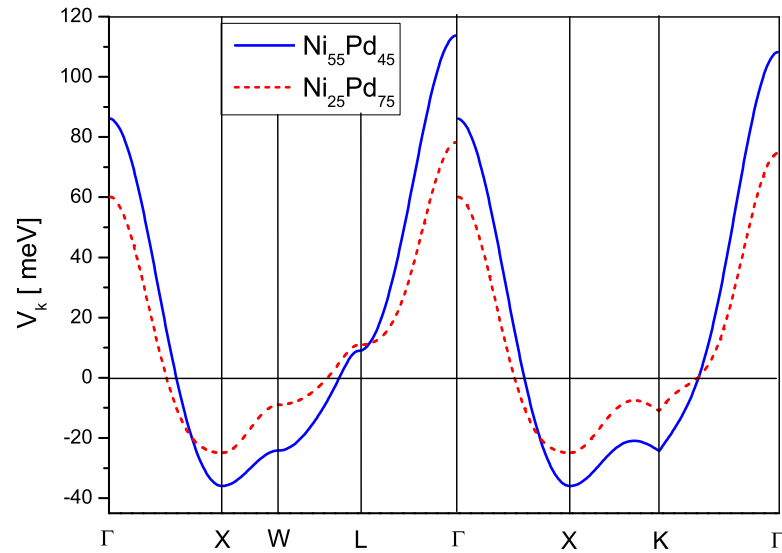


Abbildung 4.33: Wechselwirkungspotentiale V_k^{ges} für die Legierungen $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ und $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ im reziproken Raum nach Korrektur des chemischen Anteils V_k^{ch} mit dem Faktor $\eta = 2.0$.

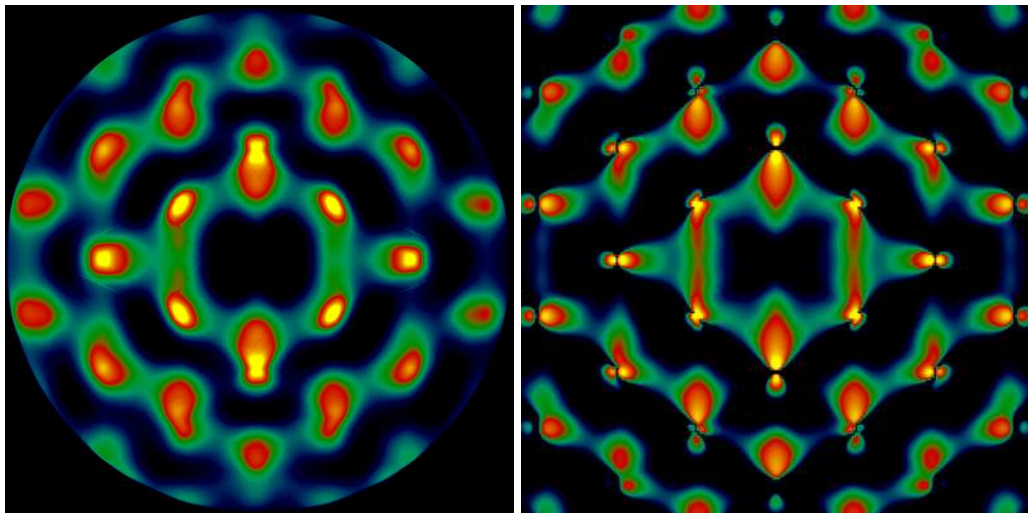


Abbildung 4.34: Vergleich der experimentell bestimmten (links) und mit den Wechselwirkungsparametern aus Tabelle 4.3 berechneten (rechts) diffusen Intensitäten von $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ in der (110) Ebene.

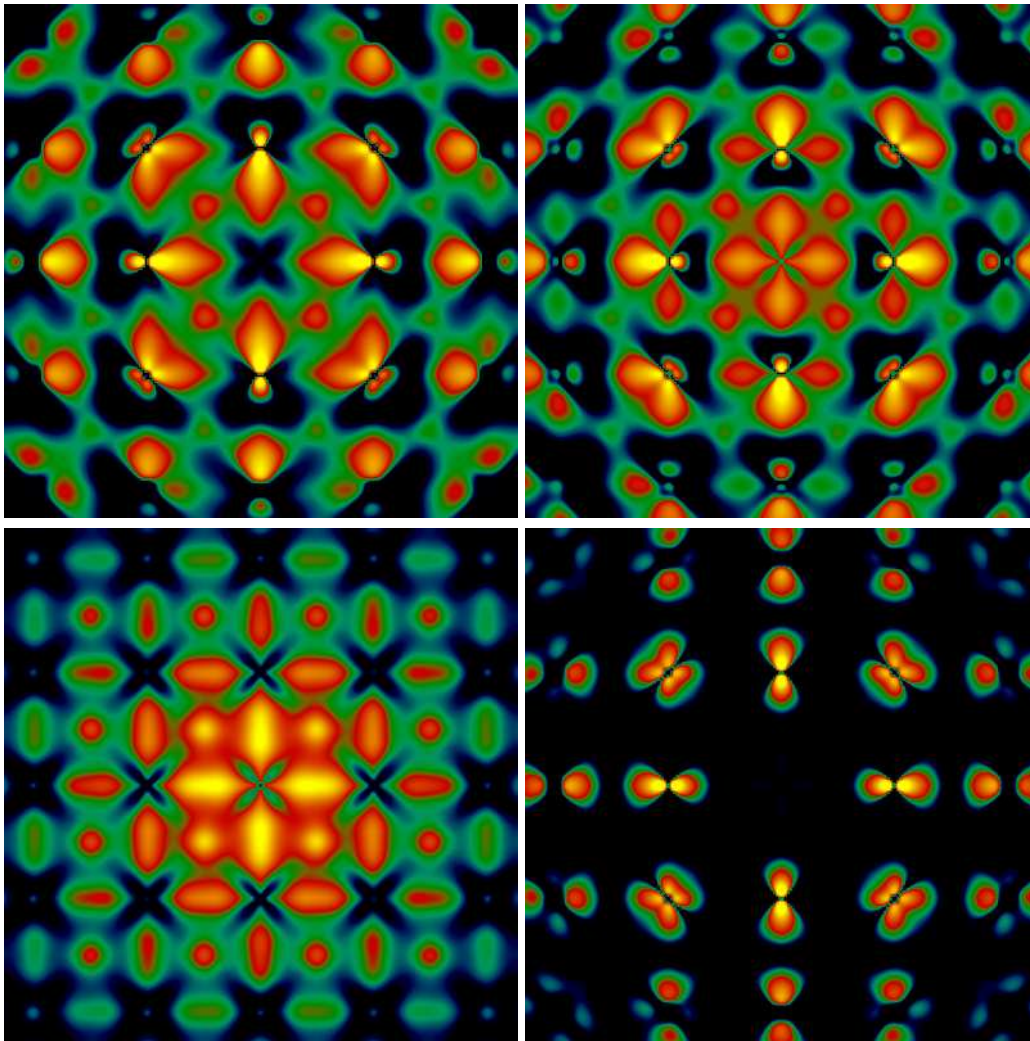


Abbildung 4.35: Aus Modifikationen der Röntgenformfaktoren im Programmcode, lassen sich den diffusen Intensitäten physikalische Effekte zuordnen. Reale Formfaktoren (oben links), $\Delta f \rightarrow -\Delta f$ (oben rechts), $\bar{f} = 0$ (unten links), $\Delta f = 0$ (unten rechts).

4.5.3 Identifikation von SRO und Gitterverzerrungen

Durch die numerische Analyse lassen sich die, in Abschnitt 4.2 diskutierten, Strukturen der diffusen Streuung physikalisch deuten. Hat man die Wechselwirkungsparameter durch Anpassung bestimmt, so können im Programmcode die Röntgenformfaktoren Δf und \bar{f} modifiziert werden, um den Einfluss der Korrelationen $\alpha_{\vec{k}}$ und der Verzerrungsstreuung $\Delta f \vec{q} \hat{G}_{\vec{q}} \vec{\phi}_{\vec{q}}^{(1)}$ aufzudecken. Ausgehend von den realen Formfaktoren (Abbildung 4.35 oben links) wurde das Vorzeichen von Δf geändert⁸(oben rechts). Intensitäten aufgrund von Gitterverzerrungen werden dadurch an den zugehörigen Bragg-Reflexen invertiert (oben rechts). Dies ist anhand der $\{1.4, 0, 0\}$ Positionen, sowie den Ausläufern der $\{220\}$ Bragg-Reflexe deutlich zu erkennen. Setzt man $\bar{f} = 0$ (unten links), so verbleibt nach Gleichung (2.62) nur noch die diffuse Streuung aufgrund von Besetzungskorrelationen $\alpha_{\vec{q}}$. Die $\{110\}$ Überstrukturmaxima bleiben von dieser Änderung erwartungsgemäß unbeeinflusst.

4.5.4 Ergebnisse

Konkurrenz zwischen Ordnung und Phasenseparation

Während der verzerrungsinduzierte Anteil des Wechselwirkungspotentials, aufgrund des Minimums in der Umgebung des Γ -Punkts, auf eine Tendenz zur Phasenseparation hinweist, wirkt der chemische Anteil ordnend. Dies wird im Realraum anhand des positiven ersten chemischen Wechselwirkungsparameters V_1^{ch} deutlich. Die Konkurrenz zwischen Ordnung und Phasenseparation lässt sich im reziproken Raum in den Termen $V_{\vec{k}}^{ch}$ und $V_{\vec{k}}^{si}$ (siehe Abbildung 4.28) entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtung zwischen Γ und X erkennen. Die chemischen, sowie verzerrungsinduzierten Beiträge heben sich teilweise gegenseitig auf. Dieses Verhalten wurde bereits von D. Morgan [5] vorhergesagt. Insgesamt zeigen die temperaturkorrigierten Wechselwirkungspotentiale $V_{\vec{k}}^{ges}$ für beide Legierungen $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ und $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ (siehe Abbildung 4.33) eine Tendenz zur Ausbildung von Nahordnung. Die Tendenz zur Entmischung wird durch den Term $\eta V_{\vec{k}}^{ch}$ überkompensiert und ist daher energetisch ungünstig.

Phasentransformation

Mit Hilfe von Gleichung (4.28) lässt sich aus Abbildung 4.33 die Phasenübergangstemperatur T^{PT} eines Systems abschätzen.

$$T^{PT} \approx -\frac{\sigma}{k_B} \min_{\vec{k} \in \mathcal{B}} V_{\vec{k}} \quad (4.28)$$

⁸ Eine Änderung des Vorzeichens von Δf bedeutet nach Gleichung (2.62) und (2.29) anschaulich ein Vorzeichenwechsel in L und damit ein Austausch der Atomradien.

Für die Legierung $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ ergibt sich eine Temperatur von $T^{PT} \approx 100$ K, für $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ folgt $T^{PT} \approx 50$ K. Diese Temperaturen liegen weit unterhalb der Diffusionsschranke von ≈ 620 K, so dass sich dieser Übergang experimentell nicht beobachten lässt.

Kapitel 5

Diskussion und Ausblick

5.1 Diskussion

5.1.1 Diskussion der Messergebnisse

Während frühere Arbeiten [59] die Temperaturabhängigkeit der diffusen Röntgenstreuung an Ni-Pd Legierungen nur anhand von abgeschreckten Proben untersuchten, gelangen in dieser Arbeit erstmals in-situ Experimente. Messungen wurden bei 16 bzw. 14 verschiedenen Temperaturen, im Bereich zwischen Raumtemperatur und $T \approx 900^\circ\text{C}$, an den Konzentrationen $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ durchgeführt. Durch Verwendung von Proben der Dicke $d_0 \approx 0.5$ mm in Transmissionsgeometrie, kann der Einfluss von Oberflächeneffekten vernachlässigt werden. Details der Probenpräparation oder Effekte durch Oberflächensegregation spielen, bei der in dieser Arbeit verwendeten Messmethode, keine Rolle.

Bei niedrigen Temperaturen erkennt man sowohl für $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ als auch $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ deutliche diffuse Überstrukturpeaks an den $\{110\}$ Positionen. Dies deutet auf Modulationen der Besetzungszahlen hin, bei denen, neben einem Nickelatom, bevorzugt ein Palladiumatom sitzt und umgekehrt. In der Umgebung des Γ Punktes konnte, im Rahmen der Messgenauigkeiten im zugänglichen Bereich, außerhalb des Direktstrahlängers, keine diffuse Streuung der Probe nachgewiesen werden. Intensitäten in diesem Bereich würden auf eine Bildung von Clustern und damit auf eine Tendenz zur Entmischung hinweisen.

Änderungen in der Struktur der SRO verlaufen bei Variation der Temperatur kontinuierlich. Es wurde kein Hinweis auf eine plötzliche Veränderung, bei einer bestimmten Temperatur, gefunden. Eine Auswertung der Peakintensitäten an den verzerrungsdominierten $\{1.4, 0, 0\}$, sowie den Überstrukturposition $\{110\}$ ergab eine Temperatur von $T \approx 460^\circ\text{C}$ bzw. 520°C , bei der die Peaks etwa zur Hälfte verschwunden waren. Diese Beobachtungen decken sich im Rahmen der Messgenauigkeiten mit denen von W. Lin [59]. Er gibt den Übergangsbereich von

350 °C bis 490 °C, für die $\{1.4, 0, 0\}$ Positionen in der Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$, an. Messungen zur Wärmekapazität C_p von J. Tomiska [41] zeigen eine Änderung der Steigung im Bereich von $T \approx 420$ °C. Eine Temperatur von 450 °C entspricht einer Energie von $E_{th} = k_B T \approx 60$ meV. Da sich in der Nähe dieser Temperatur die kurzreichweitige Ordnung auflöst, kann aus dieser Energie grob die typische Stärke für interatomare Wechselwirkungen abgeschätzt werden.

5.1.2 Diskussion der Auswertung

In der vorliegenden Arbeit gelang es erstmals eine Methode zu entwickeln, um aus diffusen Röntgenstreuendaten, die mit der Methode der monochromatischen Laue-technik in Transmissionsgeometrie gewonnen wurden, direkt die atomaren chemischen Wechselwirkungsparameter V_S sowie die Kanzaki-Koeffizienten φ_S zu berechnen. Das entwickelte Programm ermöglicht die Anpassung unter Verwendung der Spherical-Model Näherung. Ein Umschalten auf Ring-Approximation ist grundsätzlich möglich, bei der Verwendung des ASA Algorithmus aber derzeit noch zu rechenintensiv. Eine Anpassung dauert, auf einem Cluster, bestehend aus 13 modernen PCs, ungefähr 5 Stunden.

Erste Berechnungen an $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ und $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ Legierungen liefern Wechselwirkungsparameter ($V_1^{ges} = 74.2$ meV bzw. 37.4 meV), deren Beträge in der Größenordnung derer, von ab-initio Rechnungen liegen ($V_1^{eff} = 70.2$ meV für $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$). Einfache Abschätzungen aufgrund der Temperaturabhängigkeit der SRO-Peaks liefern typische Wechselwirkungsenergien im Bereich von $k_B T \approx 60$ meV. Die positiven NN Wechselwirkungspotentiale V_1^{ges} sowie eine Analyse der Potentialstruktur $V_{\vec{k}}^{ges}$ im reziproken Raum weisen auf eine Tendenz zur Ausbildung von Nahordnung hin.

Die deutliche Abweichung der chemischen Wechselwirkungsparameter für die beiden untersuchten Konzentrationen lassen auf wesentliche Effekte aufgrund höherer Mehrkörperwechselwirkungen schießen. Das berechnete Streubild von $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ lässt sich mit bloßem Auge nur noch schwer vom gemessenen unterscheiden. Ein, aus den Wechselwirkungsparametern berechnetes, Streubild in (110) Orientierung zeigt exzellente Übereinstimmung mit der gemessenen Streuung.

Durch Modifikationen der, im Programmcode verwendeten, Röntgenformfaktoren lassen sich die experimentell beobachteten Strukturen der diffusen Streuung physikalischen Effekten zuordnen. So konnten die $\{1.4, 0, 0\}$ -Peaks sowie die diffusen Ausläufer der $\{200\}$ Bragg-Reflexe, die insbesondere in $\text{Ni}_{55}\text{Pd}_{45}$ beobachtet werden können, als Verzerrungen im Kristallgitter identifiziert werden.

5.2 Ausblick

5.2.1 Experiment

Wie in Abschnitt 4.4.3 ausgeführt wurde, verursacht die thermisch diffuse Streuung (TDS) in der Auswertung große Schwierigkeiten. Es liegt daher nahe, Messungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen, um TDS möglichst weit zu unterdrücken. Dazu waren an der National Synchrotron Light Source (NSLS) am Brookhaven National Laboratory (BNL), USA, bereits Messungen in einem Kryostat, bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs, vorgesehen. Diese konnten jedoch wegen eines technischen Defekts am Speicherring nicht durchgeführt werden.

Zur systematischen Analyse der Einflüsse von Verzerrungen und chemischer Wechselwirkungen sind Messungen bei weiteren Konzentrationen sinnvoll. Proben der Konzentration $\text{Ni}_{25}\text{Pd}_{75}$ sind in Teilen bereits präpariert. Diese Legierung geht aus $\text{Ni}_{75}\text{Pd}_{25}$ durch die Transformation $c \rightarrow (1 - c)$ hervor. Berücksichtigt man nur chemische Zweikörperwechselwirkungen und Kanzaki-Kräfte 1. Art, so erhält man sowohl in der Spherical Model Näherung als auch in der Ring-Approximation dieselben SRO-Parameter $\alpha_{\vec{k}}$. Beobachtet man Asymmetrien, so deuten diese auf Vielkörperwechselwirkungen hin.

Mit den Erfahrungen, die im Umgang mit dem, in dieser Arbeit entwickelten, Programm entstanden, können nun gezielt die Datensätze bestimmt werden, die für die Auswertung besonders gut geeignet sind. Nach der bisher verwendeten Methode der Subtraktion der TDS, benötigt man für jede auszuwertende Ebene auch ein Streubild bei hohen Temperaturen von $T \approx 900^\circ\text{C}$. Bisher wurden Messungen bei diesen Temperaturen nur für die (100) Ebene durchgeführt. Andererseits ermöglicht eine simultane Anpassung an verschiedene Ebenen, wie zum Beispiel (100), (210) und (110), eine zuverlässigere Bestimmung der chemischen Wechselwirkungsparameter V_S und der Kanzaki-Koeffizienten φ_S .

5.2.2 Auswertung

In dem, zur Anpassung der interatomaren Wechselwirkungsparameter, entwickelten Computerprogramm, wurden bisher insbesondere die Funktionen zur Berechnung von μ lauffzeitoptimiert. Diese können nur auf einem Gitter der Diskretisierung 2^p im reziproken Raum ausgewertet werden. Weitere Optimierung ist vor allem bei der Berechnung des Streubilds möglich. Der Fitalgorithmus ASA ermöglicht es, durch viele Simulationsparameter, Einfluss auf den Prozess des Simulated Annealings zu nehmen. Bisher wurde nur der Einfluss der wichtigsten Parameter untersucht. Die Anpassung, unter Verwendung der Ring-Approximation in Verbindung mit ASA, ist derzeit aufgrund der rechenzeitintensiven Mehrfachsum-

men nicht möglich. Ein Lösungsweg besteht darin, das statistische Verfahren ASA durch einen deterministischen Fit-Algorithmus zu ersetzen. Als Startwerte können dafür die in Spherical-Model Näherung bestimmten Parameter verwendet werden. Dadurch kann die Anzahl der benötigten Iterationen in Ring-Approximation stark reduziert werden.

Ein wesentliches Problem bei der Bestimmung der Wechselwirkungsparameter stellt der störende Einfluss der TDS dar. Die eleganteste Lösung besteht darin auch die TDS zu berechnen. Für Elemente wurde dies am Beispiel von Silizium-Einkristallen von M. Holt 1999 [78] bereits durchgeführt. Da Verzerrungen und Besetzungsordnung in Legierungen die Phononendispersionsrelationen verändern, ist eine Berechnung der TDS in diesem Fall aber wesentlich komplizierter.

Literaturverzeichnis

- [1] P. C. Gehlen und J. B. Cohen. *Computer simulation of the structure associated with local order in alloys*. Phys. Rev. **139** (1965) 844–855.
- [2] M. A. Krivoglaz. *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations*. Springer Berlin, Heidelberg 1996.
- [3] D. de Fontaine. *Configurational Thermodynamics of Solid Solutions* **34** der *Solid State Physics*. Academic New York 1979.
- [4] R. Brout. *Phase Transitions*. W. A. Benjamin, Inc. New York 1965.
- [5] D. D. Morgan. *Computational Studies of Alloy Phase Stability*. Dissertation University of California at Berkeley 1998.
- [6] G. Bozzolo und R. D. Noebe. *Analysis of surface and bulk behavior in Ni-Pd alloys*. Acta Materialia **51** (2003) 4395–4409.
- [7] G. N. Derry, C. B. Mc Vey und P. J. Rous. *The surface structure and segregation profile of Ni₅₀Pd₅₀(100): a dynamical LEED study*. Surface Science **326** (1995) 59–66.
- [8] B. C. Khanra, J. C. Bertolini und J. L. Rousset. *Effect of surface segregation on the catalytic activity of alloys: CO hydrogenation on Pd-Ni(111) surface*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **129** (1998) 233–240.
- [9] A.G. Khachaturyan. *Theory of Structural Transformations in Solids*. John Wiley & Sons New York, Toronto 1983.
- [10] V. N. Bugaev, H. Reichert, O. Shchyglo, A. Udyansky, Y. Sikula und H. Dosch. *q-space configurational energy and short-range order in alloys with atomic size mismatch*. Phys. Rev. B **65** (2002) 180–203.
- [11] O. Shchyglo. private Mitteilung.

- [12] J. M. Sanchez, F. Ducastelle und D. Gratias. *Generalized cluster description of multicomponent systems*. Physica A **128** (1984) 334–350.
- [13] R.V. Chepulskii. *Analytical description of the short-range order in alloys with many-body interactions*. J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 1505–1521.
- [14] A. Schöps. *Diffuse Röntgenstreuung an binären Legierungen*. Dissertation Universität Stuttgart Institut für theoretische und angewandte Physik 2003.
- [15] H. Kanzaki. *Point defects in face-centered cubic lattice - I, distortion around defects*. J. Phys. Chem. Solids **2** (1957) 24–36.
- [16] H. Reichert, V.N. Bugaev, O. Shchyglo, A. Schöps, Y. Sikula und H. Dosch. *Strain-induced nonanalytic short-range order in the spin glass $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$* . Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 236105.
- [17] V. Bugaev. private Mitteilung.
- [18] R. V. Chepulskii und V. N. Bugaev. *Analytical methods for calculation of the short-range order in alloys: I. general theory*. J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 7309–7326.
- [19] R.V. Chepulskii. *The effect of nonpair interactions on the short-range order in disordered alloys*. J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 8661–8671.
- [20] W. Schweika und A. E. Carlsson. *Short-range order in ising-like models with many-body interactions: Description via effektive pair interactions*. Phys. Rev. B **40** (1989) 4990–4999.
- [21] M.A. Krivoglaz. *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*. Springer Berlin, Heidelberg 1996.
- [22] R. V. Chepulskii und V. N. Bugaev. *Analytical methods for calculation of the short-range order in alloys: II. numerical accuracy study*. J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 7327–7348.
- [23] R. V. Chepulskii und V. N. Bugaev. *Analytical methods for calculation of interatomic potentials through the data on the short-range order in alloys*. J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 8771–8785.
- [24] R.V. Chepulskii. *Analytical description of the short-range order in alloys with many-body atomic interactions. II*. J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 8645–8660.

- [25] R. V. Chepulsii und V. N. Bugaev. *Analytical method for calculation of the short-range order in alloys*. Solid State Comm. **105** (1998) 615–619.
- [26] R.V. Chepulsii und V.N. Bugaev. *Analytical description of temperature dependence of a position in reciprocal space of the short-range order fourier transform's maximum in alloys*. J. Phys. Chem. Solids **59** (1998) 1469–1472.
- [27] R. V. Chepulsii. *Comparison of two analytical approximations for calculation of the short-range order in disordered alloys*. J. Phys. Chem. Solids **59** (1998) 1473–1476.
- [28] M. v. Laue. *Röntgenstrahlinterferenzen* **3**. Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main 1960.
- [29] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover New York 1990.
- [30] J. Als-Nielsen und D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. Wiley & Sons Ltd Chichester 2001.
- [31] T. R. Welberry und B. D. Butler. *Interpretation of diffuse X-ray scattering via models of disorder*. J. Appl. Cryst. **27** (1994) 205–231.
- [32] P. Suortti, J. B. Hastings und D. E. Cox. *Powder diffraction with synchrotron radiation. I. absolute measurements*. Acta Cryst. **A41** (1985) 1012–1027.
- [33] F.Heinrich. *Über die Legierungen des Palladiums mit Nickel*. Z. Anorg. Chem. **83** (1913) 322–327.
- [34] W. Frankel und A. Stern. *Über Gold-Palladium-Nickellegierungen*. Z. Anorg. Chem **166** (1927) 161–169.
- [35] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. W. W. Scott, Jr., ASM International Metals Park, Ohio 1990.
- [36] A. I. Schindler, R. J. Smith und E. I. Salkowitz. *Electrical resistivity of the Ni-Pd alloy system between 300 K and 730 K*. Phys. Rev. B **105** (1957) 921–923.
- [37] S. Yazliev. *Electrical resistivity of nickel-palladium alloys between 0 °C and 700 °C* . Russian Journal of Inorganic Chemistry **5** (1960) 1182–1184.
- [38] S. Yazliev. *Thermoelectric properties of nickel-palladium alloys*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **5** (1960) 1185–1190.
- [39] K. Ikeda. *Electrical resistivity and ferromagnetism in Ni-Pd alloys*. J. Appl. Phys. **62** (1987).

- [40] A. Nash und P. Nash. *The NiPd (nickel-palladium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams **5** (1984) 446–450.
- [41] J. Tomiska, Q. Jiang und R. Lück. *Heat capacities of the nickel-palladium system*. Z. Metallkd. **84** (1993) 755–758.
- [42] R. Hultgren und C. A. Zapffe. *An X-ray study of the iron-palladium and nickel-palladium systems*. Trans. AIME **133** (1939) 58–68.
- [43] L. R. Bidwell und R. Speiser. *Unit-cell dimensions of Ni-Pd alloys at 25 and 900 °C*. Acta Cryst. **17** (1964) 1473–1474.
- [44] F. Lihl, H. Ebel und W. Baumgartner. *Röntgenographische Untersuchungen zur Vegardschen Regel*. Z. Metallkd **62** (1971) 42–45.
- [45] M. I. Pownceby und H. C. O’Neil. *Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. III. activity-composition relations in Ni-Pd alloys from EMF measurements at 850-1250 K. and calibration of the NiO+Ni-Pd assemblage as a redox sensor*. Contributions to Mineralogy and Petrology **116** (1993) 327–339.
- [46] S. C. Upadhyaya, J. C. Upadhyaya und R. Shyam. *Model-potential study of the lattice-dynamics and elastic-constants of the Ni_{0.55}Pd_{0.45} alloy*. Phys. Rev. B **44** (1991) 122–129.
- [47] W. A. Kamitaka und B. N. Brockhouse. *Vibrations of a mixed-crystal - neutron-scattering from Ni₅₅Pd₄₅*. Phys. Rev. B **10** (1974) 1200–1212.
- [48] M. Yoshihara und R. B. McLellan. *the thermodynamics of ternary palladium-based solid solutions containing nickel and hydrogen*. Acta metall. **33** (1985) 1129–1135.
- [49] H. Masumoto und S. Sawaya. *The thermal expansion coefficient and the temperature coefficient of young’s modulus of nickel-palladium and nickel-platinum alloys*. Trans. JIM **11** (1970) 391–394.
- [50] M. S. A. Karunaratne und R. C. Reed. *Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures*. Acta Materialia **51** (2003) 2905–2919.
- [51] M. J. Van Dal, M. C L P Pleumeekers und F. J. J. Van Loo. *Intrinsic diffusion and kirkendall effect in Ni-Pd and Fe-Pd solid solutions*. Acta Materialia **48** (2000) 385–396.

- [52] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann und W. Schule. *Self-diffusion in nickel at low-temperatures*. Physica Status Solidi B **78** (1976) 689–698.
- [53] N. L. Peterson. *Isotope effect in self-diffusion in palladium*. Phys. Rev. A **136** (1964) 568–574.
- [54] *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Springer. Heidelberg.
- [55] T. Hahn (Editor). *International tables for crystallography, Vol. C Mathematical, physical and chemical tables*. Kluwer Dordrecht 1999.
- [56] S. Sasaki. *X-ray absorption coefficients of the elements*. National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Japan.
- [57] C. T. Chantler, K. Olsen, R. A. Dragoset, A. R. Kishore, S. A. Kotochigova und D. S. Zucker. *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables*. National Institute of Standards and Technology Gaithersburg 2003. <http://physics.nist.gov/ffast>.
- [58] A. Nagasawa. *Electron diffraction study on the nickel-palladium alloy system*. J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 1215.
- [59] W. Lin und J. E. Spruiell. *The structure of nickel-paladium solid solutions*. Acta Metallurgica **19** (1971) 451–461.
- [60] A. C. Michel, L. Lianos, J. L. Rousset, N. S. Prakash P. Delichère, J. Massardier, Y. Jugnet und J. C. Bertolini. *Surface characterization and reactivity of Pd₈Ni₉₂ (111) and (110) alloys*. Surface Science **416** (1998) 288–294.
- [61] S. Helfensteyn, J. Luyten, K. Feyaerts und C. Creemers. *Modelling surface phenomena in Pd-Ni alloys*. Applied Surface Science **212-213** (2003) 844–849.
- [62] G. Bozzolo, R. D. Noebbe, J. Khalila und J. Morse. *Atomistic analysis of surface segregation in Ni-Pd alloys*. Applied Surface Science **219** (2003) 149–157.
- [63] M. Abel, Y. Robach, J.-C. Bertolini und L. Porte. *STM comparative study of the Pd₈Ni₉₂(110) alloy surface and the Pd/Ni(110) surface alloy*. Surface Science **454** (2000) 1–5.
- [64] L. G. Wang und A. Zunger. *Why are the 3d-5d compounds CuAu and NiPt stable, whereas the 3d-4d compounds CuAg and NiPd are not*. Phys. Rev. B **67** (2003) 092103.

- [65] D. Paudyal und A. Mookerjee. *Phase atability and magnetism in NiPt and NiPd alloys*. J. Phys.:Condens. Matter **16** (2004) 5791–5802.
- [66] G. Petzow. *Ätzen 1 der Materialkundlich-Technische Reihe*. Gebrüder Borntraeger Berlin 1994.
- [67] G. Jander, E. Blasius und J. Strähle. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Hirzel Stuttgart 2002.
- [68] A. Gibaud, D. Harlow, J.B. Hastings, J.P. Hill und D. Chapman. *A high-energy monochromatic Laue (monoLaue) X-ray diffuse scattering study of $KMnF_3$ using an image plate*. J. Appl. Cryst. **30** (1997) 16–20.
- [69] P. Rieger. *Röntgenstreuexperimente zur Entmischung in binären metallischen Legierungen*. Diplomarbeit Universität Stuttgart Institut für theoretische und angewandte Physik 1999.
- [70] I. Ramsteiner. Dissertation Universität Stuttgart Institut für theoretische und angewandte Physik 2004. in Bearbeitung.
- [71] C. Klein. *mar research*. <http://www.marresearch.com> 2003.
- [72] A. Thompson et al. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley 2001. <http://xdb.lbl.gov>.
- [73] V. Honkimaki. private Mitteilung.
- [74] T. Hahn (Editor). *International tables for crystallography, Vol. A Space-group symmetry*. Kluwer Dordrecht 1995.
- [75] I. Ramsteiner. private Mitteilung.
- [76] L. Ingber. *Adaptive simulated annealing (ASA)*. <http://www.ingber.com> 2004.
- [77] C. M. I. Okoye und S. Pal. *Phonon-dispersion in $Ni_{0.55}Pd_{0.45}$ and $Ni_{0.5}Fe_{0.5}$ alloys*. Phys.Rev. B **50** (1994) 7147–7150.
- [78] M. Holt, Z. Wu, H. E. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen und T. C. Chiang. *Determination of phonon dispersions from X-ray transmission scattering: The example of silicon*. Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 3317–3319.

Danksagung

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

Mein besonderer Dank gilt:

- **Herrn Prof. Dr. Helmut Dosch**, für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung und das Ermöglichen dieser Arbeit.
- **Herrn Dr. Harald Reichert**, für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung der Arbeit.
- **Herrn Prof. Dr. W. Bolse**, für die Übernahme des Mitberichts.
- **Herrn Prof. Dr. Vladimir Bugaev**, für seine stetige Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft zu theoretischen Fragestellungen dieser Arbeit.
- **Herrn Ingo Ramsteiner**, für seine hilfreichen Vorschläge und Anregungen, sowie das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.
- **Herrn Dr. Janos Major, Herrn Andras Major und Herrn Franz-Werner Gergen**, für die Hilfe bei der Installation und dem Betrieb des Clusters.
- **Herrn Dr. Veijo Honkimäki** sowie dem Team am Strahlrohr ID15 der ES-RF in Grenoble, für die Unterstützung bei den Experimenten.
- **Herrn Rolf Henes**, für die Zucht der Ni-Pd Einkristalle und **Frau Annette Weißhardt**, für die Hilfe bei der Probenpräparation.
- **Herrn Alexander Udyansky, Herrn Oleg Shchyglo, Herrn Sebastian Schöder, Herrn Dr. Andreas Schöps und allen anderen Kollegen** der Abteilung Dosch, für die gute Zusammenarbeit und außerordentlich freundliche Arbeitsatmosphäre.
- **Meinen Eltern**, für die Unterstützung.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass diese Arbeit selbständig angefertigt wurde. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind angegeben.

Markus Mezger