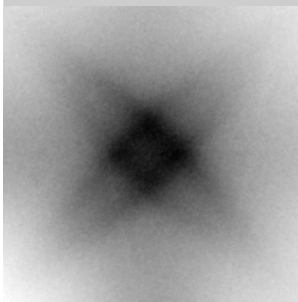
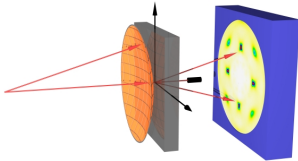
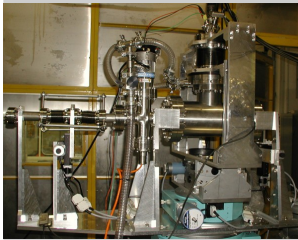
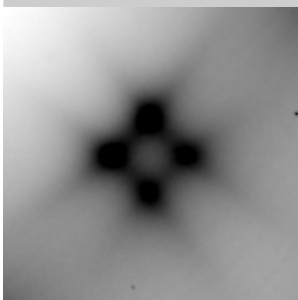


# Diffuse Röntgenstreuung an binären Legierungen

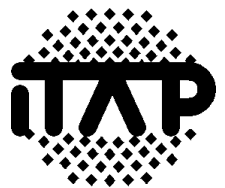
Andreas Schöps  
Stuttgart, 2003



Max-Planck-Institut  
für Metallforschung  
in Stuttgart



Institut für Theoretische  
und Angewandte Physik  
der Universität Stuttgart





# Diffuse Röntgenstreuung an binären Legierungen

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

Vorgelegt von  
ANDREAS SCHÖPS  
aus Kassel

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Dosch

Mitberichter: Prof. Dr. C. Bechinger

Eingereicht am: 09. Okt. 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Jan. 2004

Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
der Universität Stuttgart



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>0 Summary</b>	<b>vii</b>
0.1 Introduction	vii
0.2 Experimental and theoretical approaches	viii
0.3 Experimental details	viii
0.4 Results for the $\text{Cu}_3\text{Au}$ and the $\text{Cu}_3\text{Pd}$ System	xi
0.5 Results for the $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ and the Au-Ni system	xii
0.6 Observation of the early stages of phase separation in $\text{Au}_3\text{Ni}_2$	xiii
0.7 Conclusion	xv
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation	1
1.2 Aufbau der Arbeit	3
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Röntgenstreuung an Kristallen	7
2.2 Diffuse Streuung an binären Legierungen	9
2.2.1 Besetzungsunordnung	11
2.2.2 Positionsunordnung	14
2.2.3 Terme höherer Ordnung	16
2.2.4 Separationsmethoden für die Intensitätskomponenten	20
2.2.5 TDS	24
2.3 Konzentrationswellen-Formalismus	27
2.3.1 Fluktuationen	27
2.3.2 Diffuse Streuintensität	29
2.4 Energetik binärer Legierungen	31
2.4.1 Thermodynamik von Konzentrationsfluktuationen	31
2.4.2 Chemische und verzerrungsinduzierte Energiebeiträge	34
2.4.3 Die Ring-Approximation	38
2.5 Klassifizierung des Ordnungsverhaltens binärer Legierungen	40

<b>3</b>	<b>Experimentelle Methode</b>	<b>45</b>
3.1	Vergleich verschiedener Streumethoden . . . . .	45
3.2	Experimentelle Herausforderungen . . . . .	46
3.3	Meßprinzip . . . . .	47
3.4	Auflösung . . . . .	52
3.4.1	Energieauflösung . . . . .	52
3.4.2	Auflösung im reziproken Raum . . . . .	54
3.5	Datenverarbeitung . . . . .	57
3.5.1	Datenerfassung und Verarbeitung . . . . .	57
3.5.2	Korrektur der Rohdaten . . . . .	58
3.6	Normierung der Intensitäten . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Experimentelle Details</b>	<b>67</b>
4.1	Probenumgebung . . . . .	67
4.2	Synchrotron-Experimente . . . . .	70
4.2.1	PETRA 2 . . . . .	70
4.2.2	ID15B . . . . .	73
4.2.3	X17B1 . . . . .	75
4.3	Detektorsysteme . . . . .	77
4.3.1	CCD - Detektoren . . . . .	78
4.3.2	Bildplatten-Detektoren . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Experimente am System <math>\text{Cu}_3\text{Au}</math></b>	<b>85</b>
5.1	Das Legierungssystem Kupfer-Gold . . . . .	85
5.1.1	Phasendiagramm . . . . .	85
5.1.2	Langreichweitige Ordnung und Nahordnung . . . . .	88
5.1.3	Feinstruktur in der Nahordnungsstreuung und Abschirmeffekte . . . . .	89
5.2	Meßergebnisse zum $\text{Cu}_3\text{Au}$ . . . . .	94
5.3	Zur Fermi-Oberfläche in $\text{Cu}_3\text{Au}$ . . . . .	97
5.4	Quantitative Auswertung der Nahordnungsaufspaltung im $\text{Cu}_3\text{Au}$ . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Experimente am System <math>\text{Cu}_3\text{Pd}</math></b>	<b>107</b>
6.1	Das Legierungssystem Kupfer-Palladium . . . . .	107
6.2	Meßergebnisse zum $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . . . . .	110
6.3	Zur Fermi-Oberfläche im $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . . . . .	116
6.4	Quantitative Auswertung der Nahordnungsaufspaltung im $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Experimente am System <math>\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}</math></b>	<b>125</b>
7.1	Das Legierungssystem Kupfer-Mangan . . . . .	125
7.2	Nichtanalytizität am $\Gamma$ -Punkt . . . . .	127
7.3	Meßergebnisse zum $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ . . . . .	129

---

<b>8</b>	<b>Experimente an den Systemen Au<sub>3</sub>Ni und Au<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub></b>	<b>135</b>
8.1	Das Legierungssystem Gold-Nickel . . . . .	136
8.2	Nichtanalytizität am $\Gamma$ -Punkt . . . . .	137
8.2.1	Meßergebnisse . . . . .	137
8.2.2	Vergleich mit theoretischen Literaturwerten . . . . .	142
8.3	Nahordnung . . . . .	145
8.4	Zeitaufgelöste Beobachtung des Entmischungsprozesses in Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> . . . . .	157
8.5	Zur Entmischung und Keimbildung . . . . .	166
<b>9</b>	<b>Abschließende Bemerkungen</b>	<b>169</b>
9.1	Leistungsfähigkeit der Meßmethode . . . . .	169
9.2	Genutzte Meßplätze und Detektoren . . . . .	171
9.3	Untersuchte Legierungen . . . . .	172
9.4	Ausblick . . . . .	173
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>175</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>184</b>

# Abkürzungsverzeichnis

BNL	<i>Brookhaven National Lab</i>
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CRLs	zusammengesetzte brechende Linsen ( <i>Compound Refractive Lenses</i> )
ESRF	Europäische Synchrotron Strahlungsquelle ( <i>European Synchrotron Radiation Facility</i> )
HASYLAB	Hamburger Synchrotron Strahlungs Labor
HRTEM	Hochauflösende Transmissions ElektronenMikroskopie ( <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> )
IMSL	<i>International Mathematical and Statistical Library</i>
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
LPS	langperiodische Überstruktur ( <i>Long-Period Superstructure</i> )
LRO	langreichweitige Ordnung ( <i>Long Range Order</i> )
MOS	Metalloxid-Halbleiter ( <i>Metal Oxide Semiconductor</i> )
NSLS	<i>National Synchrotron Light Source</i> , Brookhaven
PDA	Photodioden-Matrix ( <i>PhotoDiode Array</i> )
PETRA	Positron Elektron Tandem Ring Anlage
SP	Schmelzpunkt
SRO	Nahordnung ( <i>Short Range Order</i> )
TDS	Thermisch Diffuse Streuung
TIFF	<i>Tagged Image File Format</i>



# 0 Summary

## 0.1 Introduction

Today's high-performance materials, which exhibit extraordinary properties, mostly consist of complex multicomponent alloys. The strength, the heat- and corrosion-resistance as well as the weight of these compounds surpass the properties of pure elements by far. However, these metal alloys have been developed and advanced during the last decades mostly by trial and error. Due to the lack of understanding of the fundamental interactions between the individual components this method is still used today in many cases. Due to the fact that the phase diagrams and the phase behaviour of many binary alloys are not fully understood yet, the purposive design of ternary or multicomponent alloys based on theoretical considerations is not feasible yet. To close this gap between experimental work on advanced alloys and theoretical understanding of their behaviour, a much deeper knowledge of the fundamental interactions between the alloy components is necessary.

An experimental tool, which allows access to the effective pair interaction potentials in crystalline materials is the diffuse scattering of X-rays, neutrons or electrons. While *Bragg* diffraction data only reveals information about the average structure of a crystal, diffuse scattering arises from any static or dynamic deviation from its perfect periodic order. This disorder can manifest itself in terms of the chemical arrangement of the atoms in the lattice as well as in terms of lattice distortions. It reflects the competition between interatomic potentials and entropy.

Diffuse scattering experiments have been performed extensively during the last decades to gain insight into the effective pair interaction potentials in binary alloys. The experimental methods for measuring as well as the techniques for analysing and interpreting diffuse intensity distributions have been improved tremendously during this time. But there are still common challenges which have to be overcome. The intensity levels of diffuse scattering are generally several orders of magnitude lower than for the *Bragg* peaks. This makes the measurements difficult and time consuming as well as susceptible to background signals. On the other hand the mathematical approaches, which are commonly employed to describe and understand diffuse intensity distributions, are based upon a description of the diffraction pattern by means of correlation functions in real space [Spa65, Bor71, Geo77b, Die89, Ice92]. They require the use of an enormous amount of parameters and thus are very elaborate and prone to errors.

## 0.2 Experimental and theoretical approaches

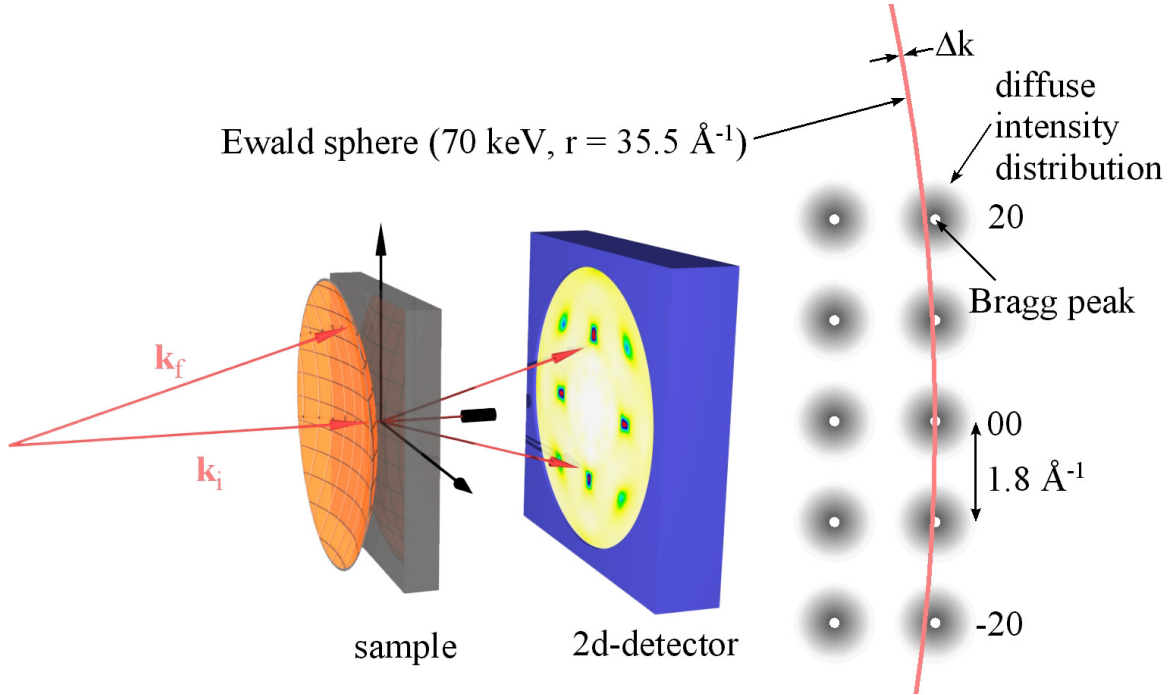
Modern synchrotron radiation sources provide X-ray beams with a high brilliance. This offers enormously increased capabilities for the measurement of weak intensities. In addition, the use of recently developed linear detectors and area detectors reduces the time for data collection dramatically. Despite the weak intensities and the long times required for measurements, the data collection itself is no longer a limiting factor. Given the high intensity level of the primary beam special care has to be taken to avoid any background signals.

On the theoretical side there have been major improvements towards the description of disorder in crystals and the resulting diffuse diffraction patterns based on real space approaches. An alternative method which has not been paid much attention to during the last decades has now been improved within the last years and turned out to be very powerful in combination with first-principles electronic structure calculations. In contrast to the classical methods this description of chemical and positional disorder in crystals is based on modulation-waves in reciprocal space [Kri69, Kha83]. In this approach the number of parameters necessary for a satisfying representation of the diffuse intensity distribution is much smaller than for conventional (real space correlation) approaches. In addition, the reciprocal space method offers a self-contained description of all diffuse scattering contributions (chemical disorder and lattice distortions), which renders the elaborate separation of these different components unnecessary. This eliminates some important sources of errors from the analysis.

Due to the very limited number of parameters, which are necessary for the reciprocal space approach to diffuse scattering, the theoretical treatment of multiple parameter sets for time-dependent or depth-resolved experiments becomes feasible. In combination with the new experimental methods mentioned above this opens up possibilities for many new kinds of experiments. Therefore a new experimental scheme which combines the benefits of high brilliance synchrotron sources and of fast two-dimensional detectors is presented here.

## 0.3 Experimental details

The key feature of this new experimental scheme is the use of high energy X-rays for scattering experiments in transmission geometry. Because of the high X-ray energies of 60 to 120 keV thick samples ( $\approx 1$  mm) can be probed easily. Due to the large scattering volume the intensity contribution from the sample surface is marginal. Therefore, the sample (surface) preparation is uncritical. Penetration depths on this length scale are usually achieved by the use of neutron beams. Unfortunately, limitations in the available neutron flux render this technique inadequate for diffuse scattering experiments on a time scale of minutes or even seconds.

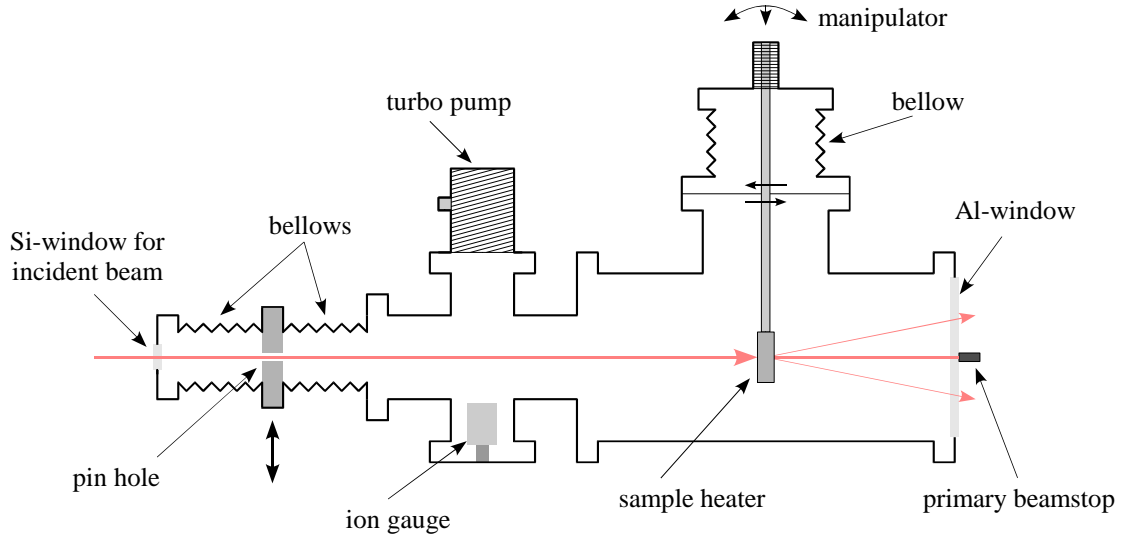


**Figure 1:** Sketch of the scattering geometry and the experimental setup used for the experiments: The incident X-ray beam ( $\mathbf{k}_i$ ) hits the sample perpendicular to its surface, the scattered beam ( $\mathbf{k}_f$ ) is recorded in transmission geometry with a 2d-detector. Due to the short wavelength ( $\lambda \approx 0.177 \text{ \AA}$ ) the Ewald sphere is almost flat in the region of interest.

There are more benefits from the use of short wavelength probes. The radius of the Ewald sphere  $r_{Ewald}$  is proportional to the inverse of the X-ray wavelength  $\lambda$  and large ( $r_{Ewald} = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) compared to classical X-ray experiments. The Ewald sphere can be considered as flat in the region of interest and the distortions within the plane arising from the projection of a section of the Ewald sphere onto the flat plane of the detector can be neglected. Lines of constant Miller indices are straight and parallel. Thus, the interpretation of the recorded intensity patterns is straightforward.

Due to the still finite curvature of the Ewald sphere an additional perpendicular momentum transfer component emerges for larger scattering vectors. This prevents the sharp and intense in-plane Bragg reflections from being directly mapped into the detector if the incident beam is oriented parallel to high symmetry directions of the sample. On the other hand, broad diffuse intensity distributions are usually not affected by a small momentum transfer contribution perpendicular to the detector plane. Therefore, it is possible to exploit the full dynamic range of the detector for recording the diffuse part of the scattering patterns.

Figure 1 shows the scattering geometry used in the experiments. The incident beam with wavevector  $\mathbf{k}_i$  hits the surface parallel to the surface of the sample normal along a high



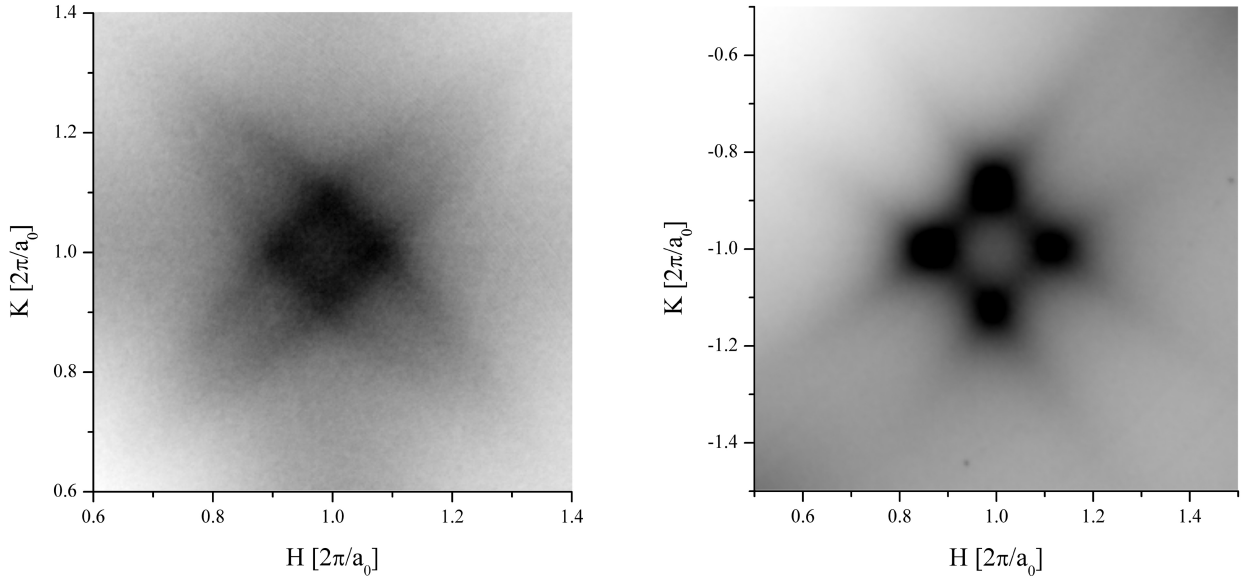
**Figure 2:** Sketch of the high vacuum chamber designed for the scattering experiments in transmission geometry. Key features are the in-vacuum pin hole and a sample manipulator which allows to tilt the sample along three perpendicular axes. The heater stage can reach temperatures up to  $1000^{\circ}\text{C}$ .

symmetry direction. Scattered beams ( $\mathbf{k}_f$ ) on the ewald sphere are recorded in transmission geometry using a two dimensional detector.

In order to suppress background signals arising from small angle scattering from slits and other optical elements, as well as fluorescence radiation from the sample, a special sample environment has been designed. A high vacuum chamber protects the sample from oxidation and provides the possibility to perform temperature dependent experiments up to  $1000^{\circ}\text{C}$ .

The key feature of the chamber is an in-vacuum pinhole which can be aligned by external stepping motors. In combination with a polished single crystalline Si-window for the incident beam a clean beam without small angle scattering contributions from the beamline optics and the slit systems can be prepared. The vacuum sample environment and the beamstop for the primary beam eliminates air scattering from the X-ray beam. The low energy fluorescence which is emitted from the sample is almost completely absorbed by the aluminum exit window of the vacuum chamber. In contrast, the high energy elastic scattering is attenuated merely by 10%. The sample manipulation system allows to perform accurate tilts of the sample in vacuum along three perpendicular axes. Using these alignment capabilities the high symmetry directions of the crystal can easily be oriented exactly parallel to the beam.

Several scattering experiments have been performed with this setup at the high energy beamlines of several synchrotron radiation facilities. In detail, the beamline X17B1 at the NSLS in Brookhaven, beamlines ID15A and ID15B at the ESRF in Grenoble and the



**Figure 3:** *Splitting in the short range order diffuse intensity in the vicinity of the (110)-positions for  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (left hand) and  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (right hand). Four intersecting symmetrically curved streaks are clearly visible in both diffuse intensity maps.*

beamline PETRA 2 at HASYLAB in Hamburg were used. The experiments were conducted on several binary alloys,  $\text{Cu}_3\text{Au}$  and  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ , the spinglass  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ , and two Au-Ni crystals with different compositions ( $\text{Au}_3\text{Ni}$  and  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ ). The crystal structure of all these systems is based on the face centered cubic lattice (fcc).

## 0.4 Results for the $\text{Cu}_3\text{Au}$ and the $\text{Cu}_3\text{Pd}$ System

The first experiments using the setup presented above were carried out as a critical test of the potential of the new experimental method. Therefore, two binary alloy systems were chosen which have been investigated extensively by different scattering techniques in the past. In addition, a number of theoretical studies are available for both systems. It turned out that the high quality data obtained with the new experimental scheme gave new insight into the driving forces for short range order phenomena in these systems.

The potential influence of the Fermi surface on the fine structure in the short-range order (SRO) diffuse scattering has been discussed extensively in literature [Mos65, Rei96, Ozo97, Rei97]. A phenomenological model has been developed that explains the existence of the split peaks in analogy to the treatment of the anomalies in phonon dispersion curves by Kohn [Koh59]. In this model the splitting is traced back to anomalies in the effective pair interaction potential caused by a singularity in the dielectric function [Mos69, Mos74], which appears along specific positions in reciprocal space  $|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{k}_F|$ ,  $\mathbf{k}_F$  denoting the Fermi vector. The nonanalyticity produces streaks of diffuse intensity appearing at the

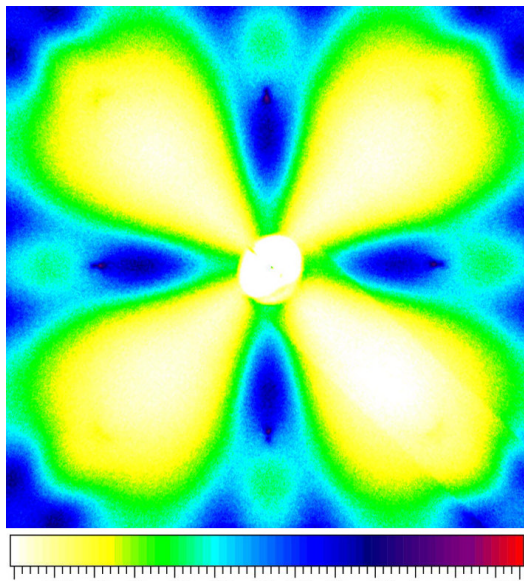
corresponding positions in reciprocal space. Due to the symmetry of the lattice four of these streaks intersect near the (110)-position and cause the fourfold splitting within the (001)-plane. Although the splitting of the diffuse maxima has been observed in many scattering experiments in the past, the underlying streaks due to the electronic screening effects have never been observed before. Thus, the new experimental scheme provides scattering data of unprecedented quality. The streaks in the diffuse scattering maps (see figure 3) are clearly resolved. This technique provides for the first time experimental access to the screening effects related to the Fermi surface in these alloys.

## 0.5 Results for the $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ and the Au-Ni system

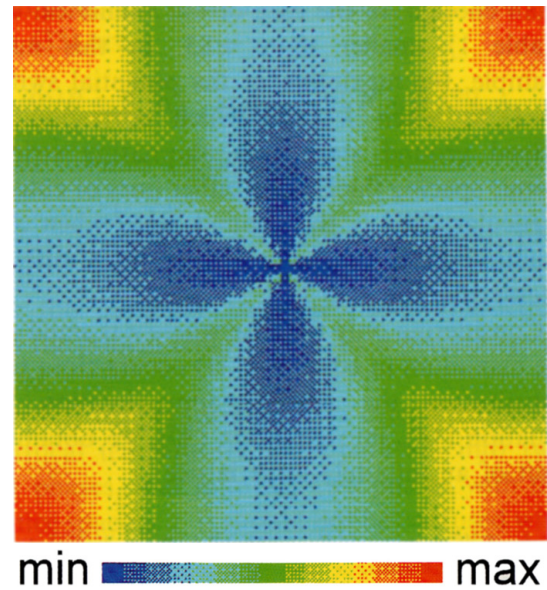
The first experiments demonstrated the potential of the experimental setup and provided high quality data. The second series of experiments on  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  and the Au-Ni system were performed as a critical test for theoretical models of the alloy energetics. Models including strain effects induced by atomic size mismatch predict a nonanalytic behaviour of the strain-induced part of the effective  $\mathbf{k}$ -space pair interaction potential at the  $\Gamma$ -point [Fon71, Fra95]. In principle it is not possible to measure the scattered intensity directly at the  $\Gamma$ -point. Theoretical calculations showed that the effects of the nonanalyticity extend far into the first Brillouin zone producing modulations in the vicinity of the  $\Gamma$ -point. The measured intensity distribution in the vicinity of the  $\Gamma$ -point should then allow to extrapolate the data to the  $\Gamma$ -point. Scattering patterns in the (001)-plane were measured for the  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ -, the  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -, and the  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -system. The smallest momentum transfer value achieved in the experiments was  $|\mathbf{q}| = 0.10$  reciprocal lattice units ( $\frac{2\pi}{a_0}$ ). This value was limited by the size of the beamstop for the primary beam in the experimental setup.

Although the size effect and the corresponding strain induced contributions to the diffuse scattering patterns are small in the  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ -system, the intensity distribution in the vicinity of the  $\Gamma$ -point shows a pronounced angular modulation. Extrapolating the measured data into the region of reciprocal space blocked by the beamstop shows a clear indication for a nonanalytical behaviour at the  $\Gamma$ -point [Rei01, Rei02]. In the  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ - and the  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -system the *size effect* is large, therefore, the angular modulations in the intensity close to the origin of reciprocal space are more pronounced. Figures 4 and 5 show the comparison between the measured intensity near the  $\Gamma$ -point for the  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -system and the calculated effective pair interaction potential for a phase separating binary alloy with a sizable strain induced contribution to the effective potential. Since the scattered diffuse intensity is inversely proportional to the effective pair interaction potential the measured intensity distribution shows maxima at positions where the potential exhibits minima. A comparison of figure 4 and 5 shows a very good qualitative agreement between theory and experiment.

In a second part of the experiment it was tried to resolve earlier contradictory results on the ordering/phase separating tendencies in the Au-Ni-system [Fli53, Wu83, Por01]. Wolverton [Wol00] proposed that from an energetic point of view both, ordering and



**Figure 4:**  $\text{Au}_3\text{Ni}$ : measured *diffuse intensity* in the vicinity of the  $\Gamma$ -point

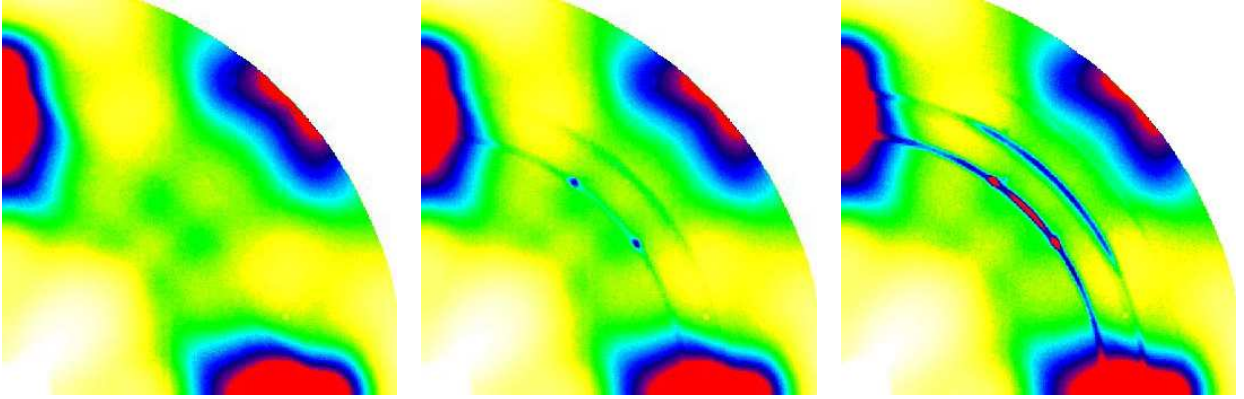


**Figure 5:** (from [Fra95]) Calculated *effective pair interaction potential* in the vicinity of the  $\Gamma$ -point with large strain induced contributions

clustering tendencies should be present in a Au-Ni disordered solid solution. Therefore, the diffuse SRO scattering from  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  and  $\text{Au}_3\text{Ni}$  was investigated within the entire first Brillouin zone. The scattering patterns clearly indicate a competition between ordering and clustering tendencies in this alloy system confirming the theoretical considerations by Wolverton. In particular, fluctuations into two different ordered structures and phase separation were identified by their corresponding diffuse intensity maxima in the (001)-plane.

## 0.6 Observation of the early stages of phase separation in $\text{Au}_3\text{Ni}_2$

The phase diagram of the gold-nickel system exhibits a wide miscibility gap which extends over the whole composition range. In the temperature range from  $725^\circ\text{C}$  to  $955^\circ\text{C}$   $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  exists as a disordered solid solution. For temperatures below  $725^\circ\text{C}$  the systems undergoes phase separation into Au- and Ni-rich phases. Since the new experimental scheme offers the possibility to perform time resolved measurements of the scattering intensity distribution on the scale of minutes or even seconds it was used to study nucleation processes during the initial stages of phase separation in this system. The disordered sample was quenched from the high temperature disordered phase ( $T_i=730^\circ\text{C}$ ) to various temperatures in the two-phase regime. After each quench a series of scattering patterns was recorded in order



**Figure 6:** Evolution of the diffuse intensity pattern during the initial stage of phase separation in the  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -System. The images were taken 5 (left), 10 and 17.5 minutes (right) after quenching the sample to  $400^\circ\text{C}$ . The radii of the rings appearing in the patterns correspond to the momentum transfer of the  $\text{Au}\{111\}$ - ( $\hat{=} 2.67 \text{ \AA}^{-1}$ ) and the  $\text{Au}\{200\}$ -reflections ( $\hat{=} 3.08 \text{ \AA}^{-1}$ ).

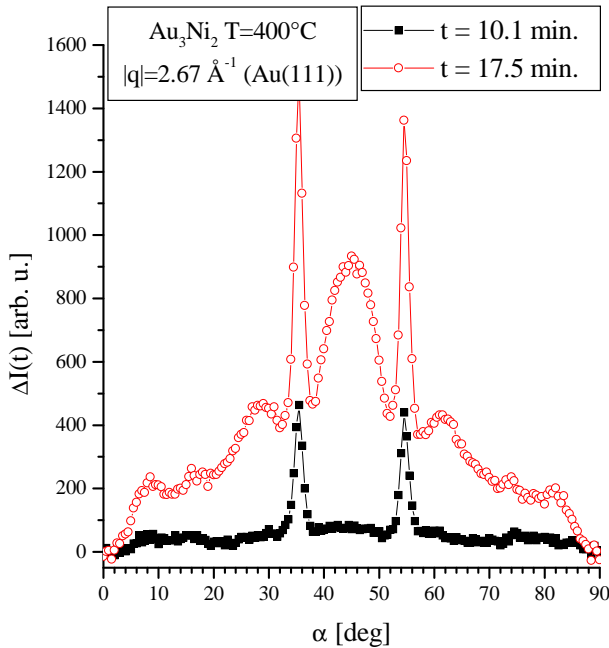
to study the evolution of the intensity distribution. Using an area detector the intensity distribution could be measured in a whole plane of reciprocal space.

Figure 6 shows the scattered intensity in a section of the (001)-plane for  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ . The images were taken 5, 10 and 17.5 minutes after quenching the sample from  $730^\circ\text{C}$  to  $400^\circ\text{C}$ . Two emerging circular intensity contributions are clearly visible. The corresponding momentum transfer coincides exactly with the values expected for the  $\text{Au}\{111\}$ - and  $\text{Au}\{200\}$ - reflections. A closer look at the angular intensity distribution on the rings reveals a distinct texture. This can be linked to preferred orientations of Au precipitates in the host lattice.

Figure 7 shows the angular distribution of the additional intensity on the inner ring measured 10 and 17.5 minutes after quenching the sample. The peaks show a clear symmetry with respect to the  $[110]$ -direction of the host lattice. In addition, two different intensity components appearing on two different time scales can be distinguished. The first component exhibits sharp peaks with narrow orientational distribution. The two peaks line up with the positions of the fourfold split peaks of the diffuse SRO scattering around the  $\{110\}$ -positions (see the middle part of figure 6). The second intensity component consists of several broad peaks with a periodicity of  $15^\circ$  falling in registry with the high symmetry directions of the host lattice.

These results point to a complex nucleation behaviour of gold precipitates in the  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -System indicating the existence of two different nucleation paths. It should be noticed that the sharp peaks in the angular intensity distribution of the ring at  $|\mathbf{q}| = 2.67 \text{ \AA}^{-1}$  are lined up with the SRO split peaks at the  $\{110\}$ -positions caused by Fermi surface nesting effects. Therefore, the fast nucleation process appears to be driven by the electronic structure of





**Figure 7:** Evolution of the angular intensity distribution for  $|\mathbf{q}| = 2.67 \text{ \AA}^{-1}$  (the inner ring in figure 6). Two sharp and several broad components can clearly be distinguished.

the system, whereas the slow nucleation channel is influenced by elastic anisotropies in the crystal structure of the host lattice.

## 0.7 Conclusion

A new experimental scheme for the measurement of diffuse scattering intensities has been presented. Key features are the use of high energy X-rays and fast two-dimensional detectors which allow even time resolved experiments. Selected examples have demonstrated the capabilities of this new experimental scheme.

Experiments on the diffuse scattering from disordered  $\text{Cu}_3\text{Au}$  and  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  alloys provided high quality data giving new insight into the interactions in these alloys. In particular, direct imaging of screening effects with diffraction methods has been achieved for the first time.

The experiments on the spinglass  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  and on two Au-Ni-Systems provided for the first time indications for a nonanalytic behaviour of the effective pair potential in the vicinity of the  $\Gamma$ -point. The data are in excellent agreement with the theoretical predictions.

The SRO scattering from  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  and  $\text{Au}_3\text{Ni}$  revealed competing tendencies for ordering and phase separation. This resolves contradictory results described in the literature and agrees well with most recent calculations by Wolverton [Wol00]. In addition, complex nucleation processes in the phase separation of  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  have been found indicating for the first time the existence of a fast “electronic” nucleation channel.

In order to develop the new experimental scheme into a quantitative method accurate calibration of the measured intensities is necessary and planned for the future. Calibrated datasets with absolute values for the scattered intensities enable the determination of

effective interaction potentials on an absolute scale, providing a critical testbed for alloy theories. All the demonstration experiments have been carried out at binary metallic alloys. It should be noted here that the new experimental scheme can, of course, be applied to any crystalline material, such as ionic conductors, ferroelectrics, and many other materials of current interest.

# 1 Einleitung

In diesem einführenden Abschnitt wird zunächst die Relevanz der der Arbeit zugrundeliegenden Fragestellung für die Entwicklung moderner Werkstoffe dargelegt. Nach dieser Motivation des Projektes wird ein Überblick über den Aufbau der Arbeit gegeben.

## 1.1 Motivation

Moderne Hochleistungswerkstoffe, an die extreme Anforderungen bezüglich Festigkeit, Hitze- und Korrosionsbeständigkeit und vor allem auch bezüglich deren Gewicht gestellt werden, bestehen fast ausschließlich aus komplexen, mehrkomponentigen Legierungen. Diese übertreffen in ihrer mechanischen Belastbarkeit, ihrer Temperaturstabilität und den meisten anderen Eigenschaften die jeweiligen reinen Elemente bei weitem. Die Entwicklung solcher Legierungen beruht allerdings selbst heute noch auf dem einfachen aber ineffizienten Prinzip des Ausprobierens. Für eine zielgerichtete Entwicklung wäre ein fundamentales Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den Atomen der einzelnen Legierungskomponenten sowie der entsprechenden Phasendiagramme nötig. Aber selbst die Phasendiagramme vieler einfacher binärer Legierungen sind noch nicht vollständig verstanden, sodaß hier noch eine gewaltige Lücke zwischen grundlegender Theorie und der praktischen Materialentwicklung besteht. Diese gilt es zu schließen, um den Weg hin zu einer effektiven, zielgerichteten Entwicklung moderner Werkstoffe zu ermöglichen.

Eine der wichtigsten experimentellen Methoden, welche Informationen zu den effektiven Wechselwirkungspotentialen in einem System liefert, ist die diffuse Streuung von Elektronen, Neutronen oder Photonen. Diffuse Intensität tritt bei allen Streuexperimenten von kristallinen Materialien auf. Sie wird von allen statischen und dynamischen Abweichungen vom mittleren Kristallgitter verursacht und beinhaltet somit direkte Informationen über alle Arten von Unordnung in kristallinen Materialien. Da das Maß dieser Unordnung von den Wechselwirkungen der Atome mit ihren Nachbarn bestimmt wird, lassen sich aus den diffusen Streuintensitätsverteilungen wertvolle Informationen über die effektiven Wechselwirkungspotentiale der in den untersuchten Systemen enthaltenen Atompezies gewinnen. Die ordnenden Tendenzen der Wechselwirkungspotentiale stehen in Konkurrenz zur Entropie ( $\propto k_B T$ ) des Systems. Das Verhältnis dieser beiden Größen äußert sich dabei in Boltzmann-Faktoren der Form  $\exp\left(\frac{-V^{eff}}{k_B T}\right)$ .

Leider erweisen sich die gängigen Meßmethoden und Auswerteverfahren sowohl bezüglich der Datenerfassung als auch bei der Ermittlung der gewünschten physikalischen Parameter als unzureichend. Aufgrund der im Vergleich zu den Bragg-Reflexen um mehrere

Größenordnungen geringeren Intensität der diffusen Streusignale und der Ausdehnung der diffusen Intensitätsverteilungen über große Bereiche des reziproken Raums erweisen sich diffuse Streuexperimente als sehr zeitaufwendig und auch fehleranfällig. Allein aus der Tatsache, daß die zu messenden Intensitäten sehr gering sind, ergibt sich eine sehr hohe Empfindlichkeit der Meßmethode gegenüber Untergrund-Streusignalen. Dies kann z. B. Luftstreuung oder Fluoreszenz-Strahlung und Kleinwinkel-Streuung von den strahldefinierenden Komponenten der Meßapparatur sein. Aufgrund der Notwendigkeit, Signale von sehr geringer Intensität über große Bereiche des reziproken Raumes mit ausreichend guter Statistik zu messen, ergeben sich sehr lange Meßzeiten. Darin besteht eine weitere Komplikation bei der Durchführung diffuser Streuexperimente: Um nämlich die über einen großen Bereich des reziproken Raums aufgenommenen Datensätze zur quantitativen Auswertung miteinander in Beziehung setzen zu können, müssen diese unter exakt definierten konstanten Bedingungen aufgenommen werden. Dazu müssen während der gesamten Meßzeit sowohl die Probenumgebung als auch die Röntgenquelle und die Meßapparatur in einem stabilen Zustand gehalten werden, was sich bei Meßzeiten von bis zu mehreren Tagen als äußerst schwierig erweist.

In dieser Arbeit wird eine neue experimentelle Technik vorgestellt, um möglichst viele der beschriebenen experimentellen Herausforderungen zu lösen und somit diffuse Intensitätsverteilungen effizient und mit hoher Präzision messen zu können. Mit den hohen Primärintensitäten, die an modernen hochbrillianten Synchrotron-Strahlungsquellen auch für Röntgenstrahlen im Energiebereich von 60 bis 100 keV erreicht werden, eröffnen sich eine Reihe neuer, sehr effizienter experimenteller Möglichkeiten. Bei Streuexperimenten in Transmissionsgeometrie wird es unter der Verwendung von schnell auslesbaren Flächendetektoren möglich, innerhalb sehr kurzer Zeit (einige Sekunden bis Minuten) die diffusen Intensitätsverteilungen in ganzen Ebenen des reziproken Raums mit sehr guter Statistik auszumessen. Dies bedeutet gegenüber herkömmlich Neutronen- oder Röntgenstreumethoden eine Verkürzung der Meßzeit um bis zu mehrere Größenordnungen. Durch eine speziell konstruierte Probenumgebung wird es zudem möglich, den Einfluß von störenden Untergrundsignalen zu minimieren und in situ Experimente durchzuführen.

Auch die klassischen Analysemethoden für diffuse Röntgenstreuung sind in den letzten Jahrzehnten immer weiter verfeinert worden. Sie basieren auf einer mathematisch motivierten Beschreibung der chemischen Anordnung und der Auslenkungen der Atome von den idealen Positionen im Kristallgitter in Form von Potenzreihen. Um aus den gemessenen Intensitätsverteilungen auf die effektiven Wechselwirkungspotentiale  $V^{eff}$  zwischen den Atomen zurückschließen zu können, ist allerdings zunächst eine Separation der gemessenen Intensitäten in verschiedene Komponenten nötig. Dieses Vorgehen erweist sich in der Praxis jedoch oft als sehr aufwendig und fehleranfällig, da für eine ausreichend gute Beschreibung der Meßwerte eine sehr große Anzahl von Parametern nötig ist. Eine dynamische oder ortsaufgelöste Beschreibung eines Systems mit mehreren Parametersätzen nach diesen

Methoden erweist sich aufgrund der daraus resultierenden extrem großen und nicht mehr sinnvoll handhabbaren Parameterzahl als nicht praktikabel.

Gerade aber orts aufgelöste Messungen an Systemen in reduzierten Geometrien und an dünnen Schichten spielen bei der stetig voranschreitenden Miniaturisierung von Bauteilen in der Materialentwicklung eine wichtige Rolle. Daher erweist es sich als vorteilhaft, zur Beschreibung der diffusen Streusignale und auch der effektiven Wechselwirkungspotentiale in den entsprechenden Systemen, einen anderen Ansatz zu wählen, welcher mit einer deutlich geringeren Zahl an Parametern auskommt. Krivoglaz [Kri69] und Khachatryan [Kha83] stellten eine entsprechende geschlossene Beschreibung von Wechselwirkungspotentialen, Verzerrungen, Ordnungsphänomenen und den daraus resultierenden diffusen Streubeiträgen im reziproken Raum vor. Die wenigen Parameter, welche für die Beschreibung dieser Phänomene auf der Basis von Konzentrationswellen benötigt werden, sind zudem physikalisch motiviert und erlauben somit ein wesentlich besseres Verständnis der untersuchten Systeme.

Zusammen mit der neu vorgestellten experimentellen Technik eröffnet dieser theoretische Ansatz erstmals die Möglichkeit, temperatur- und zeitaufgelöste Messungen mit einer gegenüber klassischen Methoden um Größenordnungen verbesserten Zeitauflösung und einer höheren Ortsauflösung durchzuführen und auch durch einfache physikalische Modelle mit einer begrenzten Zahl von Parametern zu beschreiben. Durch die Möglichkeit zwischen chemischen und verzerrungsinduzierten Energiebeiträgen in den Wechselwirkungspotentialen zu unterscheiden wird zudem ein wesentlich differenzierterer Einblick in die fundamentalen Wechselwirkungen der Atome in den betrachteten Systemen möglich.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem experimentellen Aspekt dieser neuen Techniken zur Erfassung und Interpretation diffuser Streusignale. Dazu wurde eine spezielle Hochvakuum-Probenumgebung für in situ Streuexperimente konstruiert. Mit dieser wurden an den Hochenergie-Meßplätzen verschiedener Synchrotron-Strahlungsquellen Experimente durchgeführt. Dabei sollten unter anderem auch die Einflüsse der Eigenschaften jeweiligen Strahlungsquellen und der verwendeten Monochromatorsysteme auf die Streuexperimente untersucht werden. Für die Erprobung der Meßmethode wurden zunächst Experimente an binären Legierungssystemen durchgeführt, welche in der Literatur wohlbekannt sind und als gut verstanden gelten. Aber bereits in diesen Experimenten zeigte sich die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Meßtechnik deutlich. In den untersuchten Systemen zeigen sich nämlich verschiedene neue und interessante Phänomene, welche mit herkömmlichen Streumethoden bisher nicht zugänglich waren.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Nach einer kurzen Einführung in die theoretischen Grundlagen der diffusen Röntgenstreuung wird zu Beginn dieser Arbeit zunächst ein Überblick über die in der Literatur bekannten und in der Praxis etablierten Methoden zur Analyse diffuser Neutronen- bzw.

Röntgenstreuung von Kristallen gegeben. Dazu wird auch das mathematisch motivierte Realraum-Konzept zur Beschreibung der chemischen und positionellen Unordnung in Kristallen und der daraus resultierenden diffusen Streubeiträge skizziert. Um aus den diffusen Intensitätsverteilungen die effektiven Paar-Wechselwirkungsparameter  $V^{eff}$  zu ermitteln, ist bei diesen Modellen eine Separation der gemessenen Intensitäten in verschiedene Anteile nötig. Dazu werden mehrere klassische Methoden vorgestellt, welche der unterschiedlichen Symmetrie der einzelnen Intensitätskomponenten beruhen. Zusätzlich werden auch verschiedene experimentelle Verfahren aufgezeigt, welche eine deutlich zuverlässigere Separation der einzelnen diffusen Intensitätsbeiträge erlauben.

Anschließend werden die Grundlagen eines neuen Ansatzes zur Beschreibung der Wechselwirkungspotentiale und der daraus resultierenden Konfigurationen und Verzerrungen im sowie der diffusen Streusignale im reziproken Raum skizziert. Dieses Modell wurde erstmals von Krivoglaz [Kri69] und Khachatryan [Kha83] vorgestellt und zeichnet sich vor allem durch eine geschlossene Darstellung sämtlicher durch Verzerrungen und chemische Ordnung induzierten diffusen Streusignale aus. Dabei kommt dieser Formalismus im reziproken Raum mit deutlich weniger Parametern als die klassischen Realraummethoden aus. Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Beschreibung langreichweitiger Phänomene. Auch auf das dabei verwendete Konzept der Kanzaki-Kräfte zur Parametrisierung der Energiebeiträge durch Verzerrungen wird dabei eingegangen.

Im Vordergrund steht allerdings der experimentelle Aspekt der erwähnten neuen Techniken zur Messung und Analyse diffus gestreuter Röntgenintensitäten. Dazu wird zunächst die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Vakuum-Probenumgebung für in situ-Messungen in einem großen Temperaturbereich mit hochenergetischen Röntgenstrahlen in Transmissionsgeometrie vorgestellt. Anschließend folgt ein Vergleich von verschiedenen zweidimensionalen Röntgen-Detektorsystemen und ihrer Eignung für zeitaufgelöste quantitative Experimente im Hochenergiebereich. Zudem werden die Hochenergie-Synchrotron-Meßplätze beschrieben, an welchen die Experimente durchgeführt worden sind. Dabei wird auch auf die Eigenschaften der dort verwendeten Monochromatorsysteme eingegangen.

Im Anschluß daran wird auf die prinzipbedingten Korrekturen, welche an den experimentellen Rohdaten durchzuführen sind, und auf die Normierung der Meßdaten eingegangen. Im Hauptteil der Arbeit werden schließlich die einzelnen durchgeführten Streuexperimente an den Systemen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ ,  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{Au}_3\text{Ni}$  beschrieben. Dazu wird in dem jeweiligen Kapitel zunächst das entsprechende Legierungssystem vorgestellt und anschließend auf die jeweiligen Experimente eingegangen.

In den ersten durchgeführten Experimenten wurde zunächst die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Meßtechnik erprobt. Dafür wurden diffuse Intensitätsverteilungen von in der Literatur bereits bekannten und mehrfach mit Streumethoden untersuchten Legierungssystemen aufgenommen. Die gewonnenen temperaturabhängigen Daten wurden dann mit denen aus herkömmlichen Röntgenstreuexperimenten und Elektronenbeugungsbildern verglichen. Für diese Experimente wurden die beiden Systeme  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  gewählt.

$\text{Cu}_3\text{Au}$  gilt als Modellsysteme für Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge. Im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -System zeigen sich ähnliche Ordnungstendenzen sowohl für die langreichweitige Ordnung bei Raumtemperatur als auch für Nahordnung in der nicht langreichweitig geordneten Phase. Neben der guten Übereinstimmung mit den Literaturdaten zeigen sich in den mit der neuen Meßtechnik aufgenommenen Daten aber auch bisher experimentell nicht zugängliche Details der elektronischen Struktur der untersuchten Systeme. Damit werden tiefere Einblicke in das Nahordnungsverhalten dieser Systeme ermöglicht.

Die darauf folgenden Experimente zur diffusen Streuung von dem Spinglassystem  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  und von zwei Gold-Nickel-Legierungen unterschiedlicher Stöchiometrie sollten primär als Test des theoretischen Modells dienen. Bei der theoretischen Behandlung der effektiven Wechselwirkungspotentiale im reziproken Raum nach dem Modell von Krivoglaz [Kri69] und Khachaturyan [Kha83] zeigt sich nämlich, daß der verzerrungsinduzierte Anteil  $V_{str}$  der Wechselwirkungspotentiale am  $\Gamma$ -Punkt nicht analytisch ist und im Grenzwert  $V_{str}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$  eine stark ausgeprägte Richtungsabhängigkeit aufweist [Rei01]. Eine entsprechende Richtungsabhängigkeit sollte sich auch in der diffus gestreuten Intensität in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes zeigen. Prinzipiell ist die Intensität direkt am  $\Gamma$ -Punkt in Beugungsexperimenten nicht zugänglich. Allerdings lassen sich mit der vorgestellten Meßtechnik die Intensitätsverteilungen in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes bis zu einem minimalen Impulsübertrag von weniger als 0,2 reziproken Gittereinheiten ( $\frac{2\pi}{a_0}$ ) mit einem sehr guten Signal- zu Untergrund-Verhältnis aufnehmen. Das zu erwartende Verhalten der Intensität am  $\Gamma$ -Punkt kann damit aus den beobachteten Modulationen im angularen Intensitätsverlauf für kleine Impulsüberträge  $|\mathbf{q}|$  extrapoliert werden. In den in der Literatur bekannten Messungen diffuser Intensitätsverteilungen wurde die Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes bisher oft nicht ausreichend berücksichtigt. Aber auch bei Kleinwinkelstreuexperimenten mit Neutronen zeigten sich bisher keine Anzeichen für diese erwartete Nichtanalytizität in der Intensitätsverteilung [Sch02]. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenstreuexperimenten hingegen zeigen sich sowohl im System  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  als auch bei den beiden Gold-Nickel-Legierungen deutliche richtungsabhängige Modulationen in den diffusen Intensitätsverteilungen in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes.

An den beiden Gold-Nickel-Kristallen wurde noch eine Reihe weiterer Experimente durchgeführt. Da das Gleichgewichts-Phasendiagramm (s. Abb. 8.1) des Gold-Nickel-Systems für Temperaturen unterhalb von  $810,3^\circ\text{C}$  durch eine über den gesamten Konzentrationsbereich ausgedehnte Mischungslücke geprägt ist, zeigen sich für die untersuchten Stöchiometrien  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{Au}_3\text{Ni}$  für Temperaturen von unter  $725^\circ\text{C}$  bzw.  $630^\circ\text{C}$  erwartungsgemäß starke Tendenzen zur Entmischung. Trotzdem zeigen sich in den aufgenommenen Intensitätsverteilungen auch diffuse Intensitätsbeiträge, welche auf Nahordnungsfluktuationen hin zu geordneten Strukturen hinweisen. Es gibt in verschiedenen anderen Veröffentlichungen experimenteller Ergebnisse zum Teil auch widersprüchliche Aussagen zum Nahordnungsverhalten des Gold-Nickel-Systems. Daher werden mit der hier

vorgestellten Meßtechnik zwei Au-Ni-Kristalle unterschiedlicher Stöchiometrie genauer auf ihr Ordnungsverhalten hin untersucht.

Um die Leistungsfähigkeit der Meßtechnik nicht nur bezüglich Ortsauflösung und Statistik sondern auch bezüglich der Zeitauflösung zu erproben, wurden am System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  zusätzlich noch zeitaufgelöste Messungen zum Nukleationsverhalten während des Entmischungsprozesses nach dem Abschrecken aus der Hochtemperaturphase durchgeführt. Bei diesen Experimenten erweist sich nicht nur die gute Zeitauflösung des Meßprinzips von Vorteil. Da jeweils große Bereiche einer Ebene des reziproken Raums parallel ausgemessen werden können, wird es möglich eventuelle Veränderungen in der diffusen Intensitätsverteilung auch an zunächst nicht erwarteten Positionen zu beobachten. Mit diesen Experimenten werden neue Einblicke in die Keimbildungsprozesse während des Entmischungsvorgangs möglich.

Abschließend erfolgt noch einmal eine zusammenfassende Bewertung der Meßtechnik sowie der verschiedenen genutzten Detektorsysteme und Meßplätze. Weiterhin werden auch noch mögliche Erweiterungen und Verfeinerungen der erfolgreich erprobten Meßtechnik für zukünftige Experimente aufgezeigt.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen Materialien skizziert. Dabei wird die Beschreibung auf die sogenannte kinematische Näherung beschränkt, die davon ausgeht, daß die Streuung als „*schwach*“ bezeichnet werden kann und Mehrfachstreuungsprozesse vernachlässigbar sind. Anschließend werden verschiedene mögliche Ursachen für diffuse Streusignale vorgestellt. Auf einige für diese Arbeit besonders relevante Aspekte wie z. B. die Nahordnungsstreuung wird dabei auch detaillierter eingegangen.

Zunächst werden bei der theoretischen Beschreibung der verschiedenen Unordnungsphänomene in binären Legierungskristallen und den daraus resultierenden diffusen Streuintensitätsverteilungen die in der Literatur etablierten, klassischen Methoden im Realraum verwendet. Es zeigt sich jedoch, daß diese Art der Beschreibung besonders im Falle langreichweitiger Phänomene schnell an ihre Grenzen stößt. Daher wird auch ein alternatives, wesentlich leistungsfähigeres Modell im reziproken Raum nach Khachatryan [Kha83] und Krivoglaz [Kri69] skizziert.

### 2.1 Röntgenstreuung an Kristallen

Ein einkristallines Material zeichnet sich vor allem durch eine strenge räumliche Periodizität aus. Das fundamentale mathematische Konzept zur Beschreibung dieser Translationssymmetrie ist das Konzept der *Bravaisgitter*. Dabei wird das gesamte Kristallgitter in identische Elemente aufgeteilt, die an den Punkten des Bravaisgitters angeordnet das Kristallgitter vollständig beschreiben und den gesamten dreidimensionalen Raum lückenlos ausfüllen. Im dreidimensionalen Raum existieren insgesamt 14 verschiedene Bravaisgitter.

Ein Kristallgitter kann nach diesem Konzept durch  $n$  Elementarzellen an den Positionen  $\mathbf{R}_n$  des Bravaisgitters dargestellt werden. Diese Elementarzellen enthalten ihrerseits jeweils  $i$  Atome an den Koordinaten  $\mathbf{r}_i$ . Die in einem Streuexperiment mit Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  von diesem Gitter elastisch gestreute Amplitude  $A$  läßt sich folgendermaßen ausdrücken [Gui63, War69, Sch87, AN01]

$$A(\mathbf{q}) \propto \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2}}_{r_e} \underbrace{\sum_i f_i(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}}_{\text{Strukturfaktor}} \underbrace{\sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n}}_{\text{Gittersumme}} . \quad (2.1)$$

Der Vektor  $\mathbf{q}$  wird als Streuvektor oder Impulsübertrag bezeichnet. Er ist gleich der Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und des unter dem Winkel  $2\vartheta$  gestreuten

Röntgenstrahls ( $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ ). Im hier betrachteten Fall eines elastischen Streuprozesses sind die Beträge von  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  identisch ( $k_i = k_f = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) und es gilt  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta)$ . Der Faktor  $[1/(4\pi\epsilon_0) \cdot e^2/(m_e c^2)]$  vor den beiden Summen in Gleichung 2.1 hat die Dimension einer Länge und wird als *klassischer Elektronenradius*  $r_e = 2,818 \cdot 10^{-15} \text{m}$  bezeichnet. Hier sind  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons und  $e$  die Elementarladung. Die erste Summation wird über die Atomformfaktoren  $f_i$  der  $i$  einzelnen Atome innerhalb einer Elementarzelle durchgeführt. Diese Summe wird auch als Strukturfaktor bezeichnet. Die zweite Summation verläuft schließlich über alle  $n$  Elementarzellen des Kristalls.

Der elementspezifische atomare Formfaktor  $f$  beschreibt, wie stark Röntgenstrahlen an einem Atom gestreut werden. Die Bezugsgröße ist dabei der differentielle Streuquerschnitt ( $d\sigma_{Th}/d\Omega$ ) eines einzelnen freien Elektrons beim klassischen Thompson-Streuprozess, beziehungsweise die dabei in einem Beobachtungsabstand  $R$  unter dem Winkel  $2\vartheta$  in Abhängigkeit von der einfallender Intensität  $I_0$  beobachtete gestreute Intensität  $I_{Th}$

$$\left(\frac{d\sigma_{Th}}{d\Omega}\right) = r_e^2 P, \quad P = \begin{cases} \frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\vartheta)) & \text{unpolarisierte Quelle} \\ 1 & \text{Polarisation } \perp \text{ z. Streuebene} \\ \cos^2(2\vartheta) & \text{Polarisation in Streuebene} \end{cases} \quad (2.2)$$

$$I_{Th} = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} P.$$

Der Faktor  $P$  beschreibt die Abhängigkeit der gestreuten Intensität von der Polarisation der Röntgenstrahlung. Für Energien der einfallenden Röntgenstrahlung, die sich deutlich von den Anregungsenergien des streuenden Atoms unterscheiden, wird der atomare Formfaktor  $f$  in guter Näherung durch die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung  $\rho_e(\mathbf{r})$  des Atoms beschrieben. Aufgrund von Interferenzeffekten und der Tatsache, daß die Elektronendichteverteilung  $\rho_e$  nicht ideal radialsymmetrisch ist, zeigt sich jedoch eine Abhängigkeit des Formfaktors vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$ . Für einen Impulsübertrag von  $\mathbf{q} = 0$  entspricht gerade dieser gerade der Ordnungszahl  $Z$  des streuenden Atoms ( $f(\mathbf{q} = 0) = Z$ ), für sehr große Impulsüberträge geht der Formfaktor gegen Null ( $f(\mathbf{q} \rightarrow \infty) = 0$ ). Für Energien in der Nähe von Absorptionskanten müssen für den atomaren Formfaktor zudem noch zwei energieabhängige Dispersionskorrekterterme  $f'$  und  $if''$  berücksichtigt werden. In diesen Fall wird  $f$  komplex und zeigt auch eine deutliche Energieabhängigkeit

$$f(\mathbf{q}, E) = f^0(\mathbf{q}) + f'(E) + if''(E) \quad \text{mit} \quad f^0(\mathbf{q}) \approx \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Die Werte für  $f^0$  in Abhängigkeit vom Impulsübertrag sowie die energieabhängigen Dispersionskorrekterterme  $f'$  und  $if''$  finden sich tabelliert in [Wil99] und [Hub75] sowie bei [Cha99]. Eine weitere Korrektur für die atomaren Formfaktoren ergibt sich durch thermisch induzierte Gitterschwingungen im Kristall. Diese äußert sich in der thermisch diffusen Streuung (s. Abschnitt 2.2.5). Gleichzeitig wird aber der atomare Formfaktor in

Abhängigkeit vom Quadrat des Impulsübertrages  $\mathbf{q}$  exponentiell gedämpft [Deb14, Wal23]. Für den korrigierten Formfaktor  $f_T$  gilt  $f_T(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q})e^{-M(\mathbf{q}^2)}$ . Die Größe  $M$  in dieser Gleichung wird als Debye-Waller-Faktor bezeichnet.

Der Einfachheit halber wird im Folgenden der Spezialfall eines Kristallgitters mit einer primitiven Einheitszelle betrachtet. Die Strukturamplitude (s. Glchg. 2.1) ist in diesem Fall identisch mit dem atomaren Formfaktor  $f$ . Die in Streuexperimenten zugängliche Größe ist allerdings nicht die dort aufgeführte Streuamplitude  $A$ , sondern die Intensität  $I$ , welche durch deren Betragsquadrat beschrieben wird. Damit ergibt sich für die von einem primitiven Kristallgitter gestreute Intensität folgende Beziehung in Abhängigkeit vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 \propto \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)} . \quad (2.4)$$

## 2.2 Diffuse Streuung an binären Legierungen

Aufgrund des Fehlens einer langreichweitigen räumlichen Ordnung in Gasen, Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern treten bei Streuexperimenten an diesen Materialien die bei kristallinen Materialien üblichen scharfen Bragg-Reflexe an periodischen Positionen im reziproken Raum nicht auf. Streusignale von diesen Materialien sind von diffuser Natur, d. h. Intensitätsmaxima sind deutlich schwächer als die Bragg-Reflexe von Kristallen und erstrecken sich über relativ große Bereiche des reziproken Raums. Aber auch von kristallinen Festkörpern können neben den scharfen Bragg-Reflexen an nahezu jeder beliebigen Stelle des reziproken Raumes diffuse Streusignale beobachtet werden. Diese Streuprozesse, die zu Intensitätsbeiträgen zwischen den Bragg-Positionen führen, können eine Vielzahl von Ursachen haben, welche hier skizziert werden. Zur groben Orientierung werden die Quellen diffuser Streusignale zunächst danach klassifiziert, ob sich die Energie des Photons (oder Neutrons) während des Streuprozesses ändert oder ob sie konstant bleibt. Man unterscheidet demnach **elastische** und **inelastische** Streuprozesse.

Da die Detektoren, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden (s. Kap. 4.3), nicht energiesensitiv sind, ist es nicht möglich, diese unterschiedlichen Intensitätsanteile aufgrund ihrer Energiedifferenz zu separieren. Die aufgenommenen Intensitätsverteilungen stellen also eine Integration über alle Typen von elastischer und inelastischer Streuung dar.

Die theoretischen Betrachtungen in dieser Arbeit zur Ermittlung der Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  und der effektiven Wechselwirkungspotentiale  $V^{eff}$  aus den diffusen Intensitätsverteilungen beschränken sich auf die elastische diffuse Streuung von Besetzungsunordnung und statischen Verzerrungen. Eine detaillierte Betrachtung der inelastischen Streuung erfolgt nur für den Fall der thermisch diffusen Streuung (TDS, s. Kap. 2.2.5). Es zeigt sich, daß für die hier betrachteten Fälle eine Behandlung der übrigen Anteile durch relativ einfache Korrekturen oder sogar deren Vernachlässigung ausreichend ist.

### Inelastische Streuprozesse

Da bei den inelastischen Streuprozessen einfallende und gestreute Welle eine unterschiedliche Energie haben, kann es zwischen ihnen auch keine exakt definierte Phasenbeziehung geben. Aus diesem Grund bezeichnet man diese Art von Streuprozessen auch als **inkohärente** Streuung. Eine Ausnahme bildet hier die thermisch diffuse Streuung, bei welcher die Energiedifferenz zwischen einfallender und gestreuter Strahlung sehr gering ist. Dieser Streuprozess wird daher als *quasielastisch* und *quasikohärent* bezeichnet. In diesem Abschnitt werden nun die für die Röntgenstreuexperimente in dieser Arbeit wichtigsten Effekte skizziert.

**TDS:** Die quasielastische thermisch-diffuse Streuung (TDS) macht einen erheblichen Anteil der gemessenen Intensitätsverteilungen aus. Bei diesem Streuprozess tauscht das Photon (oder Neutron) ein oder mehrere Quanten Schwingungsenergie (*Phononen*) mit dem Kristall aus. Wie bereits erwähnt, ist es bei gewöhnlichen Röntgenstreuexperimenten aufgrund der geringen Energieauflösung leider nicht möglich, diese quasielastisch gestreuten Intensitätsanteile von den rein elastisch gestreuten Anteilen zu trennen. Um eine ausreichende Separation dieser Intensitätskomponenten zu erreichen, sind Streuexperimente mit thermischen Neutronen oder Mössbauerspektroskopie nötig. Besonders stark ausgeprägt zeigt sich die TDS erster Ordnung in der Nähe der Bragg-Positionen. Bei diesen Streuprozessen wird bei der Wechselwirkung der Photonen mit dem Kristall jeweils ein einzelnes Phonon erzeugt oder vernichtet.

Neben den Phononen gibt es noch eine Reihe anderer Anregungen im Kristall, die bei der Wechselwirkung von Röntgenquanten mit dem Kristall erzeugt oder vernichtet werden können und damit zu inelastischen oder quasielastischen Streubeiträgen ähnlich der thermisch-diffusen Streuung führen können. Zu diesen Anregungen gehören z. B. auch Plasmonen oder Exzitonen. Allerdings sind bei den meisten Röntgenstreuexperimenten keine nennenswerten Beiträge zur inelastisch gestreuten Intensität von den entsprechenden Wechselwirkungsprozessen zu erwarten.

**Compton-Streuung:** Betrachtet man die Streuung eines Photons an einem **freien** Elektron quantenmechanisch unter strenger Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltungssatz, so kommt es bei diesem Prozess immer zu einer Energieänderung des Photons in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $2\vartheta$  und zu einem entsprechenden Impulsübertrag auf das freie Elektron. Es ergibt sich folgende Beziehung zwischen den Wellenlängen der einfallenden Strahlung  $\lambda_i$  und der gestreuten Strahlung  $\lambda_f$

$$\lambda_i - \lambda_f = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos(2\vartheta)) = \lambda_C (1 - \cos(2\vartheta)) . \quad (2.5)$$

Hier sind  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons und  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die Konstante  $\frac{h}{m_e c}$  wird als Comptonwellenlänge des Elek-

trons  $\lambda_C = 0,02426\text{\AA}$  bezeichnet. Da diese Wellenlängenänderung der im Comptonprozeß gestreuten Strahlung unabhängig von der Energie der einfallenden Strahlung ist, zeigt sich für höhere Energien eine **relativ** gesehen stärkere Energieänderung. Aus Gleichung 2.5 ist aber leicht ersichtlich, daß die Energieverschiebung durch den Comptoneffekt auch vom Streuwinkel abhängt. Während sie bei sehr kleinen Winkeln fast vernachlässigbar ist, erreicht sie ihr Maximum in Rückstreugeometrie ( $2\vartheta = 180^\circ$ ).

Im Gegensatz zu der hier betrachteten Streuung an freien Elektronen kann der Impulsübertrag des Photons bei der Streuung an gebundenen Elektronen vom Atom- oder Kristallverband aufgenommen werden. Aus diesem Grund erhält man bei typischen Röntgenstreuexperimenten an einem Festkörper von den stärker gebundenen Elektronen der inneren Schalen primär elastisch bzw. kohärent gestreute Intensitätsanteile, während von den schwach gebunden Valenzelektronen der inelastische bzw. inkohärente Intensitätsbeitrag der Comptonstreuung dominiert.

**Fluoreszenz:** Beim *photoelektrischen Effekt* kommt es zu einer vollständigen Absorption des einfallenden Photons und zur Emission eines Elektrons aus dem betreffenden Atom. Wenn die Energie der Röntgenquanten ist ausreichend groß ist, können auch Elektronen aus den inneren Schalen eines Atoms herausgelöst werden. Die verbleibende Lücke in der entsprechenden Schale des Atoms kann nun durch Übergänge von Elektronen aus höher gelegenen Schalen in diese wieder aufgefüllt werden. Diese Übergänge sind mit der Emission von elektromagnetischer Strahlung mit elementspezifischen charakteristischen Wellenlängen verbunden. Diese sogenannte *Fluoreszenz*-Strahlung macht sich als diffuse Untergrundstrahlung im Streuexperiment bemerkbar.

### Elastische Streuprozesse

Neben den oben aufgeführten inkohärenten bzw. quasielastischen, diffusen Streuprozessen gibt es aber auch eine große Anzahl von Quellen für kohärente diffuse Streuung von Kristallen. Dies kann z. B. jegliche Störung der räumlichen Symmetrie des Kristalls sein. Im nächsten Abschnitt wird deshalb die Streuung von einem nicht idealen Kristall beschrieben. Dazu wird zunächst einzeln auf einige unterschiedliche mögliche Störungen des idealen Kristallgitters als Quellen diffuser Intensitäten eingegangen, bevor am Ende eine zusammenfassende Betrachtung der hier aufgeführten Effekte erfolgt.

#### 2.2.1 Besetzungsunordnung

Hier wird zunächst ein ungestörtes, nicht verzerrtes Kristallgitter behandelt, auf dem Atome der Spezies  $f_A$  und  $f_B$  statistisch gemäß ihren Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  angeordnet sind. Die von diesem Gitter gestreute Intensität ergibt sich nach Gleichung 2.4. Für den betrachteten Spezialfall einer binären Legierung mit einer primitiven Einheitszelle läßt sich

diese Gleichung auch in einer Form schreiben, welche die Intensität als Summe aus zwei Intensitätskomponenten beschreibt. Diese entsprechen den Bragg-Reflexen  $I'_{Bragg}$  eines idealen Gitters aus einer einzigen Atomspezies mit dem mittleren Atomformfaktor  $\bar{f} = c_A f_A + c_B f_B$  und der diffusen Intensität  $I_{SRO}$  aus den statischen lokalen Abweichungen von diesem mittleren Gitter [War69, Sch87]. Der Vektor  $\mathbf{r}_{mn}$  ist der Differenzvektor  $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$ .

$$I(\mathbf{q}) \propto \underbrace{\sum_m \sum_n (\bar{f})^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{mn}}}_{I'_{Bragg}} + \underbrace{\sum_m \sum_n [f_m f_n - (\bar{f})^2] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{mn}}}_{I_{SRO}} \quad (2.6)$$

Für den Fall, daß die Atome der Spezies  $A$  und  $B$  nicht statistisch über das Kristallgitter verteilt sind, sondern sich in den interatomaren Abständen  $\mathbf{r}_{mn}$  bevorzugt bestimmte Atompaare ausbilden, ist der diffuse Intensitätsanteil  $I_{SRO}$  strukturiert. Zur Beschreibung dieser gegebenenfalls vorhandenen Korrelationen zwischen den Atomen der beiden Spezies wird eine Größe  $P_{mn}^{IJ}$  eingeführt, die die Wahrscheinlichkeit angibt, am Ende des interatomaren Vektors  $\mathbf{r}_{mn}$  ein Atom  $J$  vorzufinden, wenn sich am Ursprung ein Atom der Spezies  $I$  befindet ( $I, J = A$  oder  $B$ ). Damit läßt sich der Mittelwert  $\langle f_m f_n \rangle_{mn}$  des Produkts  $(f_m f_n)$  für alle Atompaare mit dem gleichen Differenzvektor  $\mathbf{r}_{mn}$  beschreiben. Die Mittelung läuft dabei über alle identischen  $\mathbf{r}_{mn}$  in dem vom einfallenden Röntgenstrahl ausgeleuchteten Bereich der Probe. Dieser Mittelwert ist nicht zu verwechseln mit dem mittleren atomaren Formfaktor  $\bar{f}$  der beiden Atomspezies. Für sehr große Werte von  $\mathbf{r}_{mn}$  nähert sich die Wahrscheinlichkeit  $P_{mn}^{IJ}$  allerdings immer weiter ihrem statistischen Wert  $c_J$  und der Mittelwert  $\langle f_m f_n \rangle_{mn}$  damit dem Quadrat des mittleren Formfaktors ( $\langle f_m f_n \rangle_{mn} \xrightarrow{r_{mn} \rightarrow \infty} \bar{f}^2$ ).

$$\begin{aligned} \langle f_m f_n \rangle &= c_A f_A P_{mn}^{AA} f_A + c_B f_B P_{mn}^{BB} f_B + (c_A P_{mn}^{AB} + c_B P_{mn}^{BA}) f_A f_B \\ &= c_A f_A^2 + c_B f_B^2 - c_A P_{mn}^{AB} (f_A - f_B)^2 \\ (\bar{f})^2 &= (c_A f_A + c_B f_B)^2 = c_A f_A^2 + c_B f_B^2 - c_A c_B (f_A - f_B)^2. \end{aligned}$$

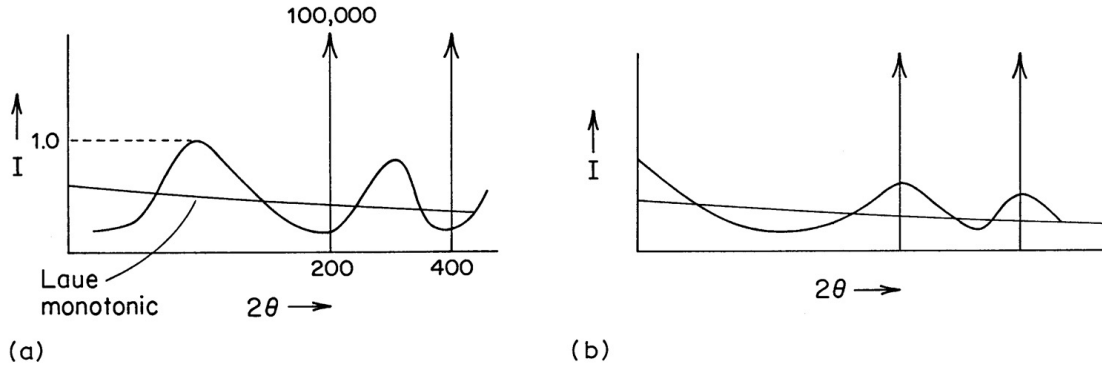
Für den diffusen Intensitätsanteil  $I_{SRO}$  aus Gleichung 2.6 ergibt sich mit diesen Relationen folgende Beziehung

$$I_{SRO}(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_n c_A (c_B - P_{mn}^{AB}) (f_A - f_B)^2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{mn}).$$

Bei der Summation ergibt sich durch die Gittersymmetrie aus dem exponentiellen Faktor  $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{mn}}$  ein  $\cos$  - Term. Durch Einführen der Warren - Cowley Nahordnungsparameter  $\alpha_{mn}$  zur Darstellung der Paarwahrscheinlichkeiten  $P_{mn}^{IJ}$  in Relation zur jeweiligen Konzentration  $c_{I,J}$ ,

$$\alpha_{mn} \equiv 1 - \frac{P_{mn}^{AB}}{c_B} \equiv 1 - \frac{P_{mn}^{BA}}{c_A}, \quad \text{ergibt sich damit}$$

$$I_{SRO}(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_n c_A c_B (f_A - f_B)^2 \alpha_{mn} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{mn}). \quad (2.7)$$



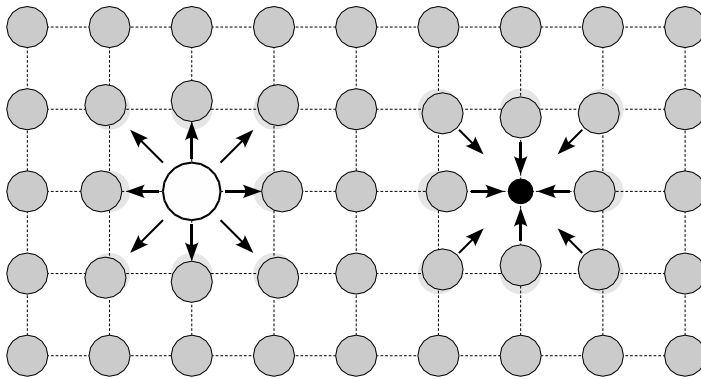
**Abbildung 2.1:** (aus [Sch87]) Strukturierter diffuser Intensitätsverlauf aufgrund von Nahordnung für ein System, welches lokale Ordnung ausbildet (a) und ein System, welches zur Ausbildung von Clustern neigt (b).

Für den Fall, daß das System keine Tendenz zu einer langreichweitigen Ordnung zeigt, nimmt  $P_{mn}^{AB}$  schon nach wenigen Nachbaratomen seinen statistischen Wert  $c_B$  an, so daß  $\alpha_{mn}$  für größere Werte von  $\mathbf{r}_{mn}$  gegen 0 geht. Da außerdem das Mittel über das Gitter unabhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs ist, kann die Doppelsumme in Gleichung 2.7 auch durch ein Produkt aus der Anzahl der Streuer  $N$  und einer einfachen Summe  $\sum_m$  über die Abstandsvektoren  $\mathbf{r}_m$  zu den nächsten Nachbarn ersetzt werden

$$I_{SRO}(\mathbf{q}) = N \sum_m c_A c_B (f_A - f_B)^2 \alpha_m \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m). \quad (2.8)$$

Auch die Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  sind hier in der zu den Abstandsvektoren  $\mathbf{r}_m$  korrespondierenden, vom Ursprung ( $n$ ) unabhängigen Form dargestellt. Für einen völlig ungeordneten Kristall sind alle  $\alpha_m$  für interatomare Abstände  $m > 0$  gleich Null, da die entsprechenden Paarwahrscheinlichkeiten  $P_m^{AB}$  ihre statistischen Werte  $c_B$  annehmen. Nur  $\alpha_0$  ist per definitionem immer gleich eins. Das bedeutet, selbst für ein vollkommen statistisch besetztes Gitter existiert immer der erste Summand ( $m = 0$ ) in Gleichung 2.8. Es handelt sich hierbei um eine nahezu konstante Intensität, die als *monotone Laue-Streuung* bezeichnet wird. Für größere Werte von  $\mathbf{q}$  nimmt die Intensität aufgrund der Abhängigkeit der Atomformfaktoren  $f_A, f_B$  vom Impulsübertrag leicht ab.

Zeigt das untersuchte System eine Tendenz zu lokaler Ordnung, so nehmen die Ordnungsparameter  $\alpha_m$  für  $m > 0$  von Null verschiedene Werte an und es zeigen sich Modulationen der *monotonen Laue-Streuung* (s. Abb. 2.1). Werden Atome derselben Spezies als Nachbaratome bevorzugt, d. h. ist  $P_1^{AB} < c_B$ , so ist  $\alpha_1 > 0$  und das System neigt zur Clusterbildung. In diesem Fall zeigt sich diffuse Intensität in der Nähe der Fundamentalreflexe des mittleren Gitters und des Ursprungs (s. Abb. 2.1 rechts). Wenn hingegen nicht gleichartige Atome als Nachbaratome bevorzugt werden, ist  $P_1^{AB} > c_B$ , und somit  $\alpha_1 < 0$ . Das System neigt in diesem Fall zur Ausbildung von kurzreichweitiger Ordnung. Es zeigen



**Abbildung 2.2:** *Verzerrung des idealen mittleren Gitters aufgrund der unterschiedlichen Größen der Spezies im System*

sich dann diffuse Intensitätsbeiträge zwischen den Reflexpositionen des mittleren Gitters (s. Abb. 2.1 links).

Bildet sich im gesamten System eine langreichweitige Ordnung aus, kommt es zur Ausbildung der sogenannten Überstruktureffekte, deren Intensitäten im Vergleich mit den Reflexen des mittleren Gitters Aufschluß über den Ordnungsgrad geben können.

## 2.2.2 Positionsunordnung

### Der „Warren Size Effect“

Bisher wurde die stationäre Verschiebung der einzelnen Atome aus ihren idealen, mittleren Gitterpositionen aufgrund der unterschiedlichen Größe der beiden Spezies vernachlässigt. Diese Verschiebungen stellen eine weitere Ursache für diffuse Streuintensitäten in binären Systemen dar.

Bringt man ein größeres Atom in ein Gitter aus kleineren ein, so ist zu erwarten, daß dies eine Verschiebung der benachbarten Atome aus deren idealer Gitterposition bewirkt. Gleiches gilt natürlich auch für den umgekehrten Fall (s. Abb. 2.2). Liegt also, wie im letzten Abschnitt beschrieben wurde, in einem binären System aufgrund von Ordnungstendenzen eine nicht homogene und nicht regelmäßige Verteilung der beiden Spezies vor, so kommt es zur Ausbildung von lokalen Verzerrungen im mittleren Gitter.

Da diese Verzerrungen von sehr langreichweitiger Natur sind, erweist es sich als sehr schwierig und aufwendig, diese im Realraum zu beschreiben. Warren, Averbach und Roberts stellten 1951 [War51] erstmals ein Modell zur Beschreibung der aufgrund dieser Verzerrungen diffus gestreuten Intensitäten vor. Hierfür sind allerdings einige zum Teil sehr drastisch vereinfachende Annahmen nötig.

Es wird angenommen, daß die Verzerrungen aufgrund der unterschiedlichen Größe der beiden Spezies allein durch Paar-Wechselwirkungen der Atome untereinander beschrieben werden können. Mehrkörper-Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Weiterhin wird angenommen, daß die Verschiebungen der Atome aus ihren mittleren Gitterpositionen so klein sind, daß ihr Einfluß auf die Richtung der Differenzvektoren  $\mathbf{r}_m$  vom Aufatom zum jeweiligen Atom in der  $m$ -ten Koordinationsschale vernachlässigbar ist. Das bedeutet auch,



daß die chemischen Wechselwirkungen der Atome nur auf dem ungestörten Gitter betrachtet werden.

Für ein binäres System ergeben sich damit für die nahen Nachbaratome im Mittel über das streuende Probenvolumen nur drei verschiedene Werte für die Differenzvektoren  $\mathbf{r}_m$ , welche nur von den Spezies an Start- und Endpunkt des Vektors abhängen. Es erweist sich als vorteilhaft, diese Differenzvektoren zusammengesetzt aus dem mittleren Abstand  $\mathbf{r}_m$  der  $m$ -ten Nachbarn und der Abweichung davon  $\Delta_m^{IJ}$  je nach den betreffenden Spezies ( $I, J = A$  oder  $B$ ) darzustellen

$$\mathbf{r}_m^{AA} = \mathbf{r}_m(1 + \Delta_m^{AA}), \quad \mathbf{r}_m^{AB} = \mathbf{r}_m(1 + \Delta_m^{AB}), \quad \mathbf{r}_m^{BB} = \mathbf{r}_m(1 + \Delta_m^{BB}).$$

Setzt man diese Ausdrücke nun jeweils in Gleichung 2.4 ein und summiert die entsprechenden Beiträge gewichtet nach den entsprechenden Paarwahrscheinlichkeiten  $P_m^{IJ}$  für die  $m$ -te Koordinationsschale auf, so erhält man einen Ausdruck für die gesamte gestreute Intensität für das aufgrund des *Size Effects* verzerrte Gitter. Für die betrachteten kleinen Abweichungen  $\Delta_m^{IJ}$  von den mittleren Nachbarabständen, lassen sich die dabei auftretenden Exponentialterme der Form  $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}(1 - \Delta_m^{IJ}))$  mit ausreichender Genauigkeit in eine Potenzreihe entwickeln, die bereits nach dem linearen Term abgebrochen wird

$$e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}(1 - \Delta_m^{IJ})} \approx e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}} (1 + i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}\Delta_m^{IJ}).$$

Für den aufgrund des *Size Effects* diffus gestreuten Intensitätsanteil  $I_{se}$  ergibt sich damit folgende Beziehung [War69, Sch87, Nie01]

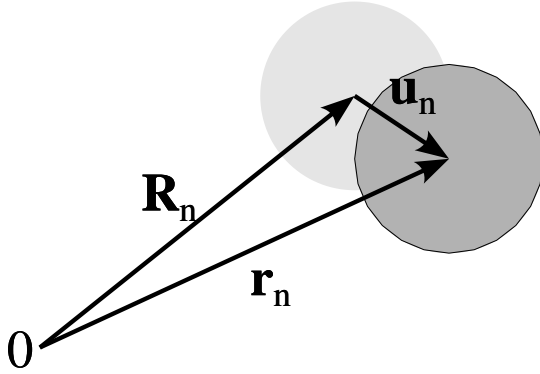
$$I_{se}(\mathbf{q}) \propto \sum_m \sum_n [c_A P_m^{AA} f_A^2 \Delta_m^{AA} + 2c_B P_m^{BA} f_A f_B \Delta_m^{AB} + c_B P_m^{BB} f_B^2 \Delta_m^{BB}] i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}}. \quad (2.9)$$

Da durch das mittlere Kristallgitter auch ein mittlerer Abstand für die  $i$ -ten Nachbarn vorgegeben ist, muß die entsprechend der jeweiligen Konzentration  $c_I$  und Paarwahrscheinlichkeit  $P_m^{IJ}$  gewichtete Summe über sämtliche Abweichungen  $\Delta_m^{IJ}$  davon Null ergeben. Es sind also nur zwei der drei Parameter  $\Delta_m^{IJ}$  linear unabhängig. Mit dieser zusätzlichen Beziehung wird es möglich, die Abweichung  $\Delta_m^{AB}$  von den mittleren Nachbarabständen für  $A$ - $B$ -Paare in Abhängigkeit von  $\Delta_m^{AA}$  und  $\Delta_m^{BB}$  auszudrücken.

In Analogie zu Nahordnungsparametern  $\alpha_m$  können nun sogenannte *Size Effect*-Parameter  $\beta_m$  definiert werden, um die Übersichtlichkeit der Gleichung 2.9 zu erhöhen [War69, Nie01]

$$\beta_i = \left( \frac{1}{\eta - 1} \right) \left[ - \left( \frac{c_A}{c_B} + \alpha_m \right) \Delta_m^{AA} + \left( \frac{c_B}{c_A} + \alpha_m \right) \eta \Delta_m^{BB} \right].$$

Die Größe  $\eta$  beschreibt das Verhältnis  $\frac{f_A}{f_B}$  der Atomformfaktoren der Spezies  $A$  und  $B$ . Deren leichte Abhängigkeit vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  wird hier vernachlässigt. Mit diesem *Size*



**Abbildung 2.3:** Darstellung des tatsächlichen Ortsvektors  $\mathbf{r}_n$  eines Atoms als Summe des Vektors  $\mathbf{R}_n$  der Position im perfekten Gitter und der Abweichung  $\mathbf{u}_n$  davon.

Effect-Parameter  $\beta_m$  läßt sich der Anteil der diffusen Streuung aufgrund des *Size-Effects*  $I_{se}$  nun sehr einfach beschreiben.

$$I_{se} \propto N_{CACB} (f_B - f_A)^2 \sum_{mn \neq 0} \beta_m i \mathbf{q} \mathbf{r}_{mn} e^{i \mathbf{q} \mathbf{r}_{mn}} . \quad (2.10)$$

Bei der Summation ergibt sich durch die Gittersymmetrie aus dem exponentiellen Faktor  $i \mathbf{q} \mathbf{r}_{mn} e^{i \mathbf{q} \mathbf{r}_{mn}}$  ein sin-Term. Für die diffus gestreute Intensität aufgrund von chemischer Besetzungsunordnung **und** Verzerrungen durch den *Size Effect* ergibt sich damit folgender Zusammenhang

$$I_{diff}(\mathbf{q}) \propto N_{CACB} (f_B - f_A)^2 \left[ \sum_{mn} \alpha_m \cos(\mathbf{q} \mathbf{r}_{mn}) + \sum_{mn \neq 0} \beta_m \mathbf{q} \mathbf{r}_{mn} \sin(\mathbf{q} \mathbf{r}_{mn}) \right] . \quad (2.11)$$

### 2.2.3 Terme höherer Ordnung

Neben den in den letzten beiden Abschnitten vorgestellten diffusen Intensitätsbeiträgen durch chemische Besetzungsunordnung und Verzerrungen durch den *Size Effect*, gibt es noch eine Reihe weiterer Beiträge. Deren theoretische Behandlung wird hier nur kurz skizziert und nicht weiter vertieft. Eine detaillierte Ausführung dazu kann z. B. bei [Mat84] und [Bor71] gefunden werden.

Die Positionen  $\mathbf{r}_n$  der Atome in einem gestörten Gitter können mit Hilfe von zwei Vektoren beschrieben werden. Dies sind zum einen die entsprechend des mittleren Gitterabstands der Komponenten zu erwartenden Idealpositionen  $\mathbf{R}_n$  und die Abweichung  $\mathbf{u}_n$  von diesen Positionen (s. Abb. 2.3). Für die gesamte von diesem Gitter gestreute Intensität ergibt sich damit

$$I(\mathbf{q}) \propto \sum_m^N \sum_n^N f_m f_n e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)} . \quad (2.12)$$

Der zweite Exponentialterm  $e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)}$  wird wie auch im vorangegangenen Abschnitt in eine Potenzreihe entwickelt. Allerdings wird die Entwicklung nicht schon nach dem linearen

Term abgebrochen, sondern es werden auch höhere Ordnung berücksichtigt. Damit ergibt sich aus Gleichung 2.12

$$I(\mathbf{q}) \propto \sum_m^N \sum_n^N f_m f_n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \left[ 1 + i\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn})^2 - \frac{i}{6}(\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn})^3 + \dots \right] \quad (2.13)$$

Der Vektor  $\mathbf{u}_{mn}$  beschreibt die Differenz zwischen den beiden Verschiebungsvektoren  $\mathbf{u}_m$  und  $\mathbf{u}_n$ . Die gestreute Intensität kann so in mehreren Termen dargestellt werden, die sich jeweils in der Potenz der Verzerrungen  $\mathbf{u}_{mn}$  unterscheiden. Subtrahiert man nun von der hier angegebenen Gesamtintensität  $I(\mathbf{q})$  die *Bragg*-Anteile  $I_{Bragg}(\mathbf{q})$ , welche von der langreichweitigen mittleren Ordnung im Kristall herrühren, so erhält man ein Ausdruck nur für den diffusen Anteil  $I_{diff}(\mathbf{q})$ . Der *Bragg*-Anteil ergibt sich aus der Tatsache, daß für große interatomare Abstände sowohl die Paarwahrscheinlichkeiten  $P_{mn}^{IJ}$  als auch Verzerrungsvektoren  $\mathbf{u}_{mn}$  ihre unkorrelierten Mittelwerte  $c_J$  bzw.  $\mathbf{u}_\infty$  annehmen. Die diffus gestreute Intensität ergibt sich also folgende Beziehung

$$I_{diff}(\mathbf{q}) = I(\mathbf{q}) - I_{Bragg}(\mathbf{q}) = I_0 + I_1(\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn}) + I_2((\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn})^2) + I_3((\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn})^3) + \dots \quad (2.14)$$

Der erste Term  $I_0$  ist unabhängig von den Verzerrungen  $\mathbf{u}_{mn}$  und ist bereits in Abschnitt 2.2.1 diskutiert worden. Er beschreibt die monotone Laue-Streuung und die Streuintensität aufgrund von kurzreichweitigen Besetzungskorrelationen im System ( $I_0 = I_{SRO}$ , s. Glchg. 2.8).

Der zweite Term  $I_1$  zeigt eine lineare Abhängigkeit von den Verzerrungen und beschreibt die diffuse Streuung durch Verzerrungen aufgrund der unterschiedlichen Atomradien der beiden in einem binären System vorhandenen Spezies *A* und *B* (*Size Effect*).  $I_1$  wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben ( $I_1 = I_{se}$ , s. Glchg. 2.2.2).

Der dritte Term ( $I_2$ ) in Gleichung 2.14 beschreibt die diffus gestreute Intensität aufgrund der mittleren quadratischen Auslenkungen der Atome von den mittleren Gitterplätzen.  $I_2$  beinhaltet also sowohl statische Beiträge, die als *Huang*-Streuung bezeichnet werden, als auch dynamische Beiträge: die thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung.

Es ist bei diesem Formalismus zu beachten, daß es sich bei den Produkten  $\mathbf{q}\mathbf{u}_{mn}$  und den entsprechenden Potenzen davon jeweils um Skalarprodukte von dreikomponentigen Vektoren handelt und sich damit bei der ausführlichen Behandlung der einzelnen Komponenten für höhere Potenzen eine sehr große Anzahl von Parametern ergibt. Selbst in einem kubischen System unter Berücksichtigung der entsprechenden Symmetrien steigt diese Zahl zu den höheren Intensitäts-Termen hin schnell an. Für die Beschreibung von diffusen Intensitätsverteilungen nach dem vorgestellten Formalismus reicht für den Anteil der Nahordnungsstreuung ( $I_0$ ) ein Parametersatz bzw. eine Fourier-Serie in Form der Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  aus. Für den Intensitätsanteil durch den *Size Effect* sind bereits sechs Fourier-Serien nötig, welche die mittleren Gitterabstände von spezifischen Atompaaren in verschiedenen Raumrichtungen angeben. Für die *Huang*-Streuung durch die Korrelationen der Verzerrungen erhöht sich diese Zahl bereits auf 18.

Term	Beschreibung	Symmetrie	Abhängigkeit von		Anzahl Kompon.
			Formfaktor	Impulsübertrag	
$I_0$	<i>SRO</i>	cos	$(\Delta f)^2$	keine	1
$I_1$	<i>Size-Effect</i>	sin	$f_A \Delta f, f_B \Delta f$	linear ( $h_1, h_2, h_3$ )	6
$I_2$	Huang-Str. und 1.Ordnung <i>TDS</i>	cos	$f_A^2, f_A f_B, f_b^2$	quadratisch ( $h_1^2, h_1 h_2, \dots$ )	18
$I_3$		sin	$f_A^2, f_A f_B, f_b^2$	kubisch ( $h_1^3, h_1^2 h_2, \dots$ )	30

**Tabelle 2.1:** *Diffuse Intensitätskomponenten sowie deren Symmetrien und Abhängigkeiten von Impulsübertrag und den Formfaktoren für ein kubisches binäres System*

Es zeigt sich oft das Problem, daß bei Abbrechen der Reihenentwicklung nach dem dritten Term ( $I_2$ , s. Glchg. 2.14) keine befriedigende Beschreibung der diffusen Intensitätsverteilungen nach diesem Formalismus möglich ist. Durch das Einbeziehen des vierten Terms ( $I_3$ ) würde sich jedoch aufgrund der extrem hohen Zahl von dafür nötigen Fourier-Serien das Problem unangemessen komplizieren. Allein für die Beschreibung dieses Terms würden mehr als doppelt so viele Parameter benötigt wie für alle übrigen Terme zusammen, sodaß diese höheren Terme wie weiter unten beschrieben meist nur abgeschätzt werden.

Um aus den gemessenen Intensitätsverteilungen Informationen über die effektiven Paar-Wechselwirkungspotentiale eines binären Systems gewinnen zu können, müssen die diffusen Intensitätskomponenten der Nahordnungsstreuung analysiert werden. Dafür müssen diese von den übrigen Intensitätskomponenten  $I_1$  bis  $I_3$  separiert. In Tabelle 2.1 sind für ein binäres kubisches System die wichtigsten Eigenschaften der Komponenten aufgeführt, anhand derer eine Separation durchgeführt werden kann. Dies sind z. B. ihre Symmetrie bezüglich der Bragg-Positionen, die Abhängigkeit von den Atomformfaktoren  $f_A$  und  $f_B$  bzw. vom Streukontrast  $\Delta f = f_A - f_B$  und die Abhängigkeit vom Streuvektor  $\mathbf{q}$  bzw. von dessen Komponenten  $h_1, h_2$  und  $h_3$ . Für die Separation sind verschiedene Techniken etabliert, welche im nächsten Abschnitt (2.2.4) diskutiert werden.

Der Term  $I_3$  und weitere Terme höherer Ordnung werden üblicherweise bei der theoretischen Behandlung der diffusen Intensitätsverteilungen vernachlässigt. Dieses Abbrechen der Reihenentwicklung von Gleichung 2.14 liefert allerdings nur für den Fall sehr kleiner Verzerrungen eine befriedigende Beschreibung der diffusen Intensitätsverteilung. Im Folgenden werden verschiedene Methoden skizziert, um die Terme höherer Ordnung gegebenenfalls abzuschätzen oder die Fehler durch deren Vernachlässigung zu minimieren.

### Abschätzung und Minimierung weiterer Beiträge

Butler und Welberry [But93] haben 1993 Computer-Modellrechnungen zur diffusen Streuung an kubischem Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid durchgeführt. Dabei wurde gezeigt,

daß es im Fall kleiner Verzerrungen von weniger als 1% bei der Vernachlässigung von  $I_3$  und höheren Termen zur Berechnung der Intensität durch die oben genannte Potenzreihenentwicklung zu keinen signifikanten Abweichungen im Vergleich zur exakten aus den Atompositionen im Realraum berechneten Intensitätsverteilung kommt. Allerdings ergeben sich bei stärkeren Verzerrungen von 3% bereits so starke Abweichungen, daß die diffusen Streuintensitätsverteilungen zwar noch qualitativ beschrieben werden können, aber eine quantitative Auswertung und Extraktion von Nahordnungsparametern  $\alpha_m$  nicht mehr sinnvoll ist.

Für eine quantitative Auswertung diffuser Intensitätsverteilungen ist es also im Falle größerer Verzerrungen nötig, den  $I_3$ -Term (und auch höhere Terme) mitzubersichtigen oder zumindest abzuschätzen oder gegebenenfalls die durch die Vernachlässigung entstandenen Fehler durch geeignete Verfahren zu minimieren. Da die höheren Terme zu einem großen Teil ihren Ursprung in der thermisch diffusen Streuung (TDS) haben, werden verschiedene Methoden benutzt, um gerade diese getrennt zu bestimmen und zu subtrahieren oder zu minimieren.

Ein relativ einfaches Verfahren beruht darauf, mehrere Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen und daraus die zu erwartende Intensitätsverteilung am absoluten Nullpunkt zu extrapolieren. Dazu werden meist eine Messung bei Raumtemperatur sowie eine oder mehrere weitere bei deutlich tieferen Temperaturen durchgeführt und dann daraus die zu erwartenden Daten extrapoliert. Eine weiter gängige Methode ist es, die thermisch diffuse Streuung zweiter und dritter Ordnung ( $I_4$  und  $I_6$ ) aus den elastischen Konstanten des untersuchten Systems zu berechnen und von den gemessenen Intensitätsverteilungen zu subtrahieren.

Allerdings erweisen sich auch bei mehreren Temperaturmessungen und einer sehr genauen Kenntnis der elastischen Konstanten diese beiden Methoden als mit relativ großen Fehlern behaftet. Zum einen ist die Berechnung der thermisch diffusen Streuung höherer Ordnung sehr komplex und zum anderen führt auch das Extrapolieren über große Temperaturbereiche auf der Basis nur weniger fehlerbehafteter Meßpunkte zu nicht vernachlässigbaren Ungenauigkeiten.

Im Gegensatz zu Röntgenstreuungsmethoden steht mit der Streuung thermischer Neutronen unter der Verwendung von Dreiachs-Spektrometern eine Untersuchungsmethode zur Verfügung, deren Energieauflösung ausreicht, um die thermisch diffuse Streuung schon bei der Messung fast vollständig zu eliminieren. Leider ergeben sich in diesem Fall aufgrund der im Vergleich zu Synchrotron-Experimenten äußerst geringen Eingangintensitäten extrem lange Meßzeiten.

Eine neuere Methode, die mit der Verfügbarkeit von Synchrotron-Strahlungsquellen mit nahezu frei wählbarer Wellenlänge entwickelt wurde, nutzt die Abhängigkeit des Atomformfaktors  $f_I$  von der verwendeten Energie der Röntgenstrahlen aus. Es ist damit bei einem binären System möglich, den Streukontrast  $\Delta f$  zu variieren. Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist, wird die diffuse Streuintensität bei einer Messung mit minimalem Kontrast

von  $I_2$  und höheren Termen dominiert. Skaliert man nun diese gemessenen Intensität auf die bei einer Messung mit hohem Kontrast verwendete Energie um, so erhält man eine relativ gute Abschätzung für  $I_2$  und höhere Terme bei dieser Energie und kann diese von den bei hohem Kontrast aufgenommenen Daten subtrahieren. Dieses Verfahren wird im nächsten Abschnitt als die  $3\lambda$ -Methode nochmals etwas detaillierter beschrieben.

### 2.2.4 Separationsmethoden für die Intensitätskomponenten

Nach der Abschätzung von  $I_3$  und höheren Termen, werden kurz die gängigsten Strategien zur Separation der übrigen Intensitätskomponenten skizziert. Ziel aller dieser Methoden ist, wie bereits weiter oben erwähnt, die Ermittlung der Nahordnungsparameter  $\alpha_m$ , um daraus die effektiven Paar-Wechselwirkungspotentiale zu berechnen.

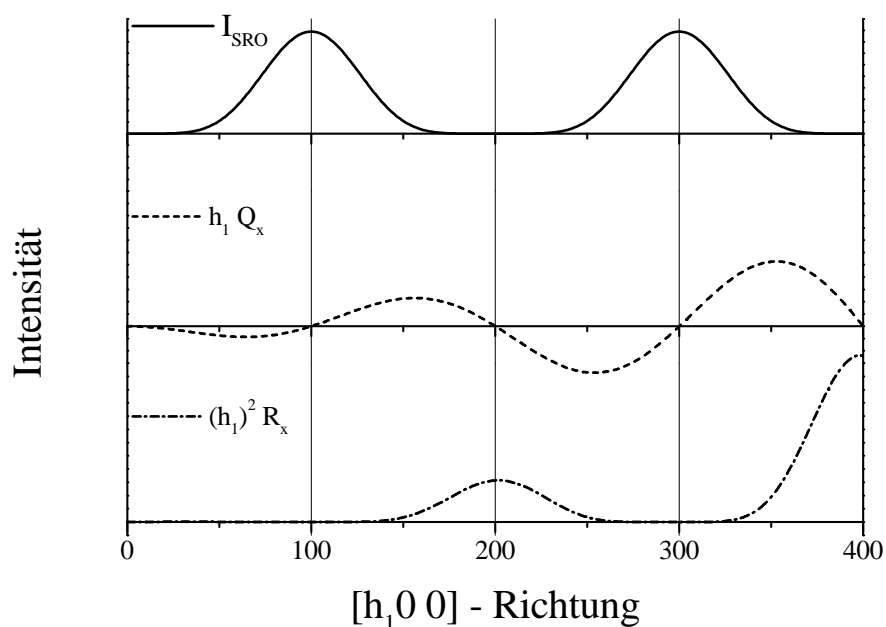
#### Borie-Sparks Methode

Die Separationsmethode nach Borie und Sparks [Spa65, Bor71] basiert auf der unterschiedlichen Symmetrie der einzelnen Terme (sin und cos) um die Bragg-Positionen und deren unterschiedliche Abhängigkeiten vom Impulsübertrag (s. Tab. 2.1 und Abbildung 2.4). Zur Reduzierung der Anzahl der zu trennenden Fourier-Serien werden in dabei jeweils in einer Raumrichtung die Komponenten für verschiedenen Atomspezies durch gewichtete Summation gemäß den entsprechenden Formfaktoren zu einem Term zusammengefaßt. In einem kubischen System ergibt sich so für die Terme  $I_0$  bis  $I_2$  eine Reduktion von 25 auf 10 Komponenten.

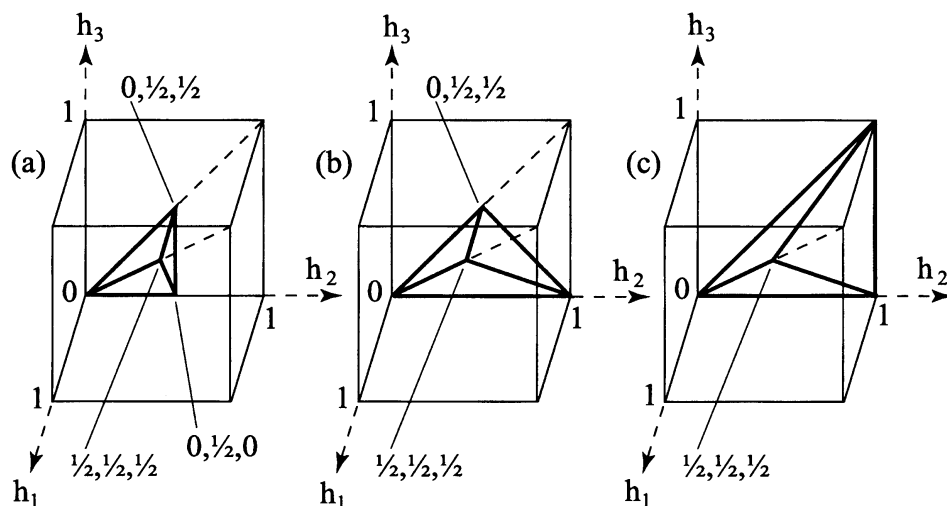
Diese Vereinfachung bringt allerdings auch zwei drastische Einschränkungen mit sich. Zum einen wird davon ausgegangen, daß sich das Verhältnis der beiden Atomformfaktoren des untersuchten binären System in dem betrachteten Ausschnitt des reziproken Raums nur vernachlässigbar stark ändert. Dies beschränkt diese Methode auf die Auswertung von Neutronen-Streuexperimenten oder sehr kleine Bereiche des reziproken Raums. Zum anderen geht die Information über individuelle, speziesabhängige Verzerrungen und Korrelationen verloren. Da es in den meisten Fällen allerdings nur darum geht, den ersten Term  $I_0$  bzw.  $I_{SRO}$  der Potenzreihenentwicklung der diffusen Intensität  $I_{diff}$  (s. Glchg. 2.14) von den übrigen Termen zu separieren, um daraus die Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  zu bestimmen, ist diese Einschränkung nicht sehr schwerwiegend.

Für die zusammengefaßten zehn Fourier-Serien zur Beschreibung der Terme der diffus gestreuten Intensität bis einschließlich  $I_2$  ergeben sich allein aus der Translationssymmetrie des betrachteten kubischen Gitters eine große Anzahl von Relationen, welche erfüllt sein müssen. Eine detaillierte Beschreibung dieser symmetriebedingten Relationen sowie eine Darstellung des Gleichungssystems, welches sich für die einzelnen Parameter daraus ergibt, findet sich in [Geo84].

Zur Separation der einzelnen Intensitätskomponenten an einem Punkt im reziproken Raum, sind mehrere Messungen der diffusen Streuintensitäten an einem ganzen Satz von



**Abbildung 2.4:** Symmetrie diffuser Intensitätskomponenten ( $I_{SRO}$  - Nahordnungsterme,  $Q_x$  - lineare Verzerrungen (size effect),  $R_x$  - quadratische Verzerrungsterme (Huang-Streuung, TDS)) und deren Abhängigkeit vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  bzw. dessen Komponenten  $h_1, h_2$  und  $h_3$ .



**Abbildung 2.5:** (aus [Nie01]) Die minimalen Volumina im reziproken Raum in denen die diffuse Intensitätsverteilung gemessen werden muß, um die Intensitätskomponenten trennen zu können für ein einfaches kubisches Gitter (a), ein raumzentriertes kubisches Gitter (b) und ein flächenzentriertes kubisches Gitter (c).

Punkten nötig, welche durch die entsprechenden Symmetriebedingungen vorgegeben sind. Durch Lösen des zugehörigen linearen Gleichungssystems ist nun eine Separation von  $I_{SRO}$  für diesen Punkt des reziproken Raums möglich (siehe auch [Gra71, Spa65, Bor71]). Um schließlich mittels Fouriertransformation aus den Intensitätskomponenten  $I_{SRO}$  deren Fourier-Koeffizienten  $\alpha_m$  zu ermitteln zu können, sind Messungen auf einem Netz von Punkten in einem ganzen Volumen im reziproken Raum nötig. Dessen minimale Größe ist durch die Periodizität der Intensitätskomponenten im jeweiligen Gitter vorgegeben. Diese minimalen Volumina sind in Abbildung 2.5 für verschiedene kubische Gitter dargestellt. Da aber zur Separation der Intensitätskomponenten jeweils ein ganzer Satz von Meßpunkten nötig ist, sind Messungen in mindestens fünf verschiedenen dieser Volumina nötig.

Typischerweise sind ca. 5000 Meßpunkte für die Bestimmung einer ausreichend großen Zahl von Nahordnungsparametern  $\alpha_m$  nötig. Aufgrund der geringen Intensität der diffusen Streuung ergeben sich daher sehr lange Meßzeiten für diese Experimente.

### Georgopoulos-Cohen Methode

Eine der schwerwiegendsten Fehlerquellen bei der vorgestellten Separationsmethode für die diffusen Intensitätskomponenten ist jedoch die Annahme, daß das Verhältnis der Atomformfaktoren der beiden Atomspezies der binären Legierung in dem betrachteten Ausschnitt des reziproken Raums konstant bleibt. Wenn dies nämlich nicht der Fall ist, ist die Periodizität der entsprechenden Komponenten im reziproken Raum nicht mehr gegeben, was aber eine entscheidende Voraussetzung für deren saubere Separation ist. Zu große Abweichungen im Verhältnis der Atomformfaktoren führen dazu, daß die Separation nur unvollständig bzw. stark fehlerbehaftet durchgeführt werden kann. Zur Vermeidung dieses Problems wurde 1977 von Georgopoulos und Cohen [Geo77a, Geo77b] ein neues Verfahren vorgestellt, welches auf einem Vorschlag von Tibballs [Tib75] beruht und eine Modifikation der Borie-Sparks-Methode darstellt.

Der entscheidende Unterschied zu der oben vorgestellten Vorgehensweise besteht darin, daß in diesem Fall keine gewichtete Zusammenfassung der einzelnen Fourier-Serien für die verschiedenen Paare von Atomspezies in einer Raumrichtung durchgeführt wird. Die somit erhaltenen 25 Intensitätskomponenten sind streng periodisch im reziproken Raum. Die unterschiedliche Abhängigkeit der Atomformfaktoren der beiden Spezies vom Streuvektor wird in diesem Fall sogar explizit zur Trennung elementspezifischer Verzerrungskomponenten ausgenutzt.

Die Vorgehensweise zur Separation der einzelnen Intensitätskomponenten ist ähnlich der Borie-Sparks-Methode. Für jeden Datenpunkt  $(h_1, h_2, h_3)$  an dem eine Trennung der einzelnen Intensitätskomponenten durchgeführt werden soll, ist ein weiteres Set von Meßpunkten nötig, an denen die Komponenten jeweils den gleichen oder entgegengesetzten Wert annehmen. Das daraus resultierende lineare Gleichungssystem gilt es zu lösen.

Durch die deutlich höhere Komplexität des Gleichungssystems ist diese Methode jedoch wesentlich aufwendiger, sowohl in Bezug auf die Zahl der Meßpunkte als auch bezüglich



deren Auswertung. Aufgrund von Symmetrieüberlegungen ist ebenso wie bei der Vorgehensweise nach Borie und Sparks eine Reduzierung der Parameterzahl des Gleichungssystems möglich, jedoch liegt die Zahl der benötigten Meßpunkte immer noch ungefähr um den Faktor  $2\frac{1}{2}$  höher als bei dieser Methode. Auch das minimale, zur vollständigen Trennung der einzelnen Komponenten zu untersuchende Volumen im reziproken Raum ist bei dieser Methode deutlich größer.

Zu Reduzierung des Aufwandes zur Separation der Komponenten schlug Tibballs 1975 [Tib75] vor, diese zunächst nach ihrer Abhängigkeit von den Atomformfaktoren bzw. von deren Verhältnissen zueinander zu gruppieren. Betrachtet man nun die Signifikanz der einzelnen Terme, so zeigt sich je nach Grad der Nahordnung im System und dem Verhältnis der Debye-Waller-Faktoren der Spezies, daß einige Komponenten vernachlässigbar sind. In einigen wenigen geeigneten System ist auf diese Weise ein Reduzierung der zu separierenden Intensitätskomponenten auf bis zu zehn möglich.

Die gemessenen Intensitäten sind natürlich mit einem Meßfehler behaftet und die Variation der Atomformfaktoren der beiden Spezies bzw. deren Verhältnis über den betrachteten Ausschnitt des reziproken Raums ist relativ gering, was eine saubere Separation der individuellen Verzerrungskomponenten erschwert. Um dennoch eine verlässliche Trennung der Komponenten durchführen zu können, wird das System oft deutlich überbestimmt und anschließend eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit einem Matrix-Inversionsformalismus [Geo77b, Sch99] vorgenommen.

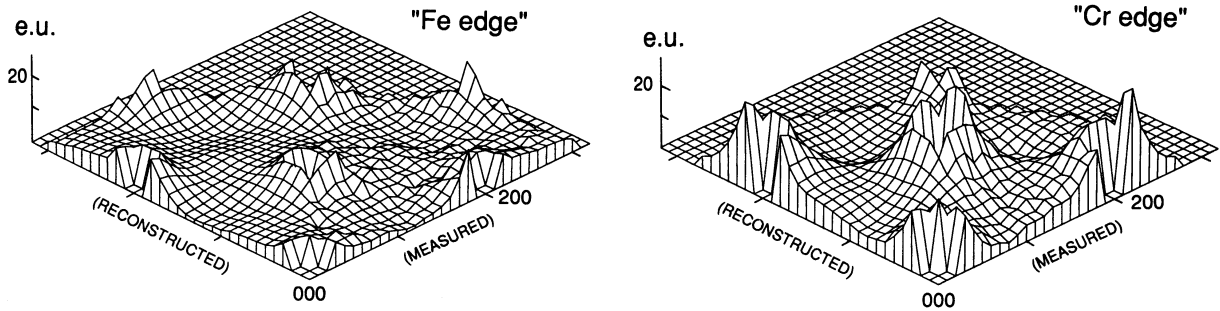
### 3λ Methode

Bereits 1971 wurde von T. G. Ramesh und S. Ramaseshan [Ram71] eine weitere Modifikation der Borie-Sparks-Separationsmethode vorgeschlagen, welche anomale Streueffekte ausnutzt, um die verzerrungsinduzierten Intensitätsbeiträge individueller Speziespaare zu trennen. Zu diesem Zweck werden zwei Messungen der diffusen Intensitätsverteilung im reziproken Raum bei unterschiedlichen Energien durchgeführt, von denen eine nahe einer Absorptionskante einer der beiden Atomspezies liegt. Der Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur (s. Glchg. 2.3),  $f'_A$  und  $if''_A$ , für den Atomformfaktor  $f_A$  dieser Spezies variieren im Bereich der Absorptionskante mit der Energie extrem stark, während die entsprechende Änderung für die andere Spezies  $f_B$  vernachlässigt werden kann

$$f_A = f_{A0} + f'_A + if''_A \quad \text{und} \quad f_B \approx f_{B0} .$$

Durch einen Vergleich der Messung nahe der Resonanzwellenlänge mit einer Messung bei einer davon relativ weit entfernten Wellenlänge läßt sich unter Verwendung eines Verfahrens ähnlich der Borie-Sparks-Methode leicht eine der elementspezifischen Verzerrungskomponenten eliminieren.

Mit dem Aufkommen von Synchrotron-Strahlungsquellen mit nahezu kontinuierlich durchstimmbaren Wellenlängen ließ sich diese Methode noch weiter verfeinern und es



**Abbildung 2.6:** (aus: [Rei92]) Gemessene und berechnete diffuse Intensitätsverteilungen in der  $(h,k,0)$ -Ebene einer  $Fe_{53}Cr_{47}$ -Legierung an der Fe-K-Kante (7,092 keV) und der Cr-K-Kante (5,969 keV) zur Separierung der elementspezifischen Intensitätsanteile. Die skalierten Anteile der Huangstreuung und der TDS aus der Nullkontrastmessungen bei 7,6 keV sind bereits subtrahiert.

wurden anspruchsvollere Separationsverfahren möglich. Eine dieser weiteren Techniken ist die sogenannte  $3\lambda$  - Methode [Rei92, Ice92]. Es werden in diesem Fall drei Messungen bei drei durch die Atomspezies in der Probe definierten Wellenlängen durchgeführt. Zwei der Messungen werden jeweils nahe einer Absorptionskante eines der Elemente durchgeführt, um damit eine elementspezifische Separation der durch den *Size-Effect* verursachten diffusen Intensitätsbeiträge zu erreichen.

Primäres Ziel der Messungen bei der dritten Wellenlänge ist es, die Anteile der Huang-Streuung in den Meßdaten vor der eigentlichen Separation der Komponenten zu eliminieren. Zu diesem Zweck wird diese Messung bei minimalem Streukontrast  $\Delta f$  durchgeführt. Idealerweise ist dies eine sogenannte *Nullkontrastmessung*. Da die diffusen Intensitätskomponenten der Nahordnungsstreuung ( $I_0$  bzw.  $I_{SRO}$ ) und der linearen Verzerrungsstreuung ( $I_1$ , *size-effect*) proportional zum Streukontrast  $\Delta f$  sind (s. Tab. 2.1),

$$I_0 \propto (\Delta f)^2 \quad \text{und} \quad I_1 \propto (f_A \Delta f, f_B \Delta f),$$

sind in der Nullkontrastmessung von diesen beiden Komponenten keine Anteile enthalten.

Eine Skalierung der so aufgenommenen Intensitäten auf die Energien, welche bei den anderen beiden Messungen verwendet wurden, bietet also eine gute Abschätzung für die Komponenten von  $I_2$  und Terme höherer Ordnung. Subtrahiert man nun diese skalierten Intensitäten von den anderen beiden Messungen ergibt sich auf diese Weise eine deutliche Reduktion der zur Beschreibung der Intensitätsverteilungen nötigen Parameter. Ein Beispiel für die Anwendung dieser Methode auf ein FeCr-System findet sich in [Rei92] (s. Abb. 2.6).

### 2.2.5 TDS

Eine weitere - in diesem Fall dynamische - Störung der idealen räumlichen Symmetrie der Kristallstruktur, die zu einer Verringerung der Intensität der Bragg-Reflexe und zum

Auftreten diffuser Intensität an anderen Positionen führt, sind thermisch induzierte Schwingungen der Atome. Diese Schwingungen lassen sich als Überlagerung einer großen Zahl von Phononen (Gitterschwingungen) beschreiben.

Zur Berechnung der gestreuten Intensität die Positionen der Atome  $\mathbf{r}_n$  ähnlich wie in Abbildung 2.3 skizziert als Summe aus der idealen Position  $\mathbf{R}_m$  und der temporären Abweichung daraus  $\Delta\mathbf{r}_m$  dargestellt. Aufgrund der endlichen Zeitspanne, die für eine Messung benötigt wird und der Fläche die vom einfallenden nur teilkohärenten Röntgenstrahl ausgeleuchtet wird, ist es nötig, sowohl eine zeitliche als auch eine räumliche Mittelung durchzuführen. Für die gesamte gestreute Intensität in einem primitiven kubischen Gitter mit thermischen Gitterschwingungen ergibt sich daher

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle \propto \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \underbrace{\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\Delta\mathbf{r}_m - \Delta\mathbf{r}_n)} \rangle}_B. \quad (2.15)$$

Nach dem Baker-Hausdorff-Theorem kann die Mittelung über den zweiten Exponentialterm ( $B$ ) in dieser Gleichung folgendermaßen vereinfacht werden

$$B = \langle \exp [i\mathbf{q} \cdot (\Delta\mathbf{r}_m - \Delta\mathbf{r}_n)] \rangle = \exp \left[ -\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot (\Delta\mathbf{r}_m - \Delta\mathbf{r}_n))^2 \rangle \right]. \quad (2.16)$$

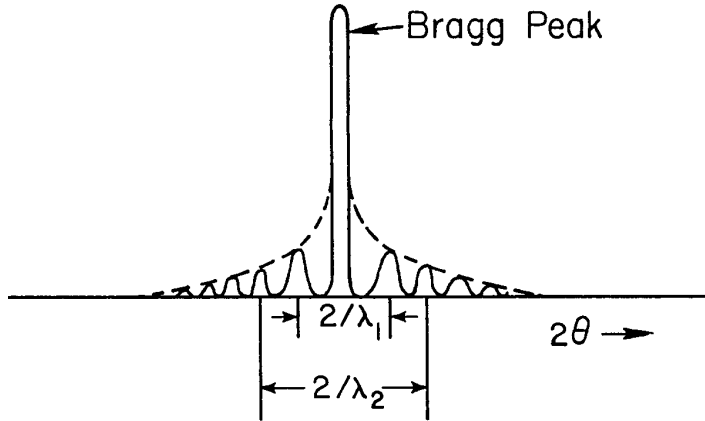
Man beschreibt nun die Abweichungen der einzelnen Atome aus ihren mittleren Lagen durch eine Überlagerung von Gitterschwingungen bzw. Phononen mit den Amplituden  $\mathbf{A}_h$ , den Wellenvektoren  $\mathbf{h}$ , den Frequenzen  $\nu_h$  und dem Phasenwinkel  $\delta_h$

$$\Delta\mathbf{r}_m = \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{A}_h \cos(2\pi\nu_h t - \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_m - \delta_h).$$

Setzt man dies nun in Gleichung 2.16 ein und führt die Mittelung unter der Berücksichtigung der Tatsache durch, daß typische Meßzeiten für Röntgenstreuexperimente mehrere Größenordnungen über der Schwingungsdauer einzelner Atome in einem Festkörper liegen ( $\nu \approx 10^{13}$  Hz), so ergibt sich für  $B$  [Sch87]

$$\begin{aligned} B &= \exp \left[ -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{\mathbf{h}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_h)^2 [1 - \cos(\mathbf{h} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n))] \right\rangle \right] \\ &= \exp [-2M] \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{\mathbf{h}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_h)^2 \cos(\mathbf{h} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Entwickelt man nun den hinteren Exponentialterm in diesem Ausdruck in eine Potenzreihe bis zur zweiten Ordnung und ersetzt damit  $B$  in Gleichung 2.15, ergibt sich folgende Beziehung für die gesamte gestreute Intensität



**Abbildung 2.7:** Intensitätsverlauf der thermisch diffusen Streuung (TDS) in der Umgebung von Bragg-Positionen. Die Intensität der Satellitenreflexe ist durch die hyperbelförmige Einhüllende ( $I_{TDS} \propto \frac{1}{h^2}$ ) gegeben ( $h$  = Abstand zu Bragg-Position im rez. Raum).

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}) \rangle &\propto \underbrace{\sum_m \sum_n f_m f_n e^{-2M} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}}_{I_{Bragg}} \\ &+ \underbrace{\sum_m \sum_n f_m f_n e^{-2M} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \times \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\mathbf{h}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{h}})^2 \cos(\mathbf{h} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)) \right\rangle}_{I_{TDS}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Der erste Term ( $I_{Bragg}$ ) in Gleichung 2.18 beschreibt die scharfen Reflexe des mittleren Gitters, gedämpft durch den von Temperatur und Impulsübertrag abhängigen Debye-Waller-Faktor  $\exp(-2M)$ , mit  $M \propto \frac{1}{2} \mathbf{q}^2 \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle$ . Der zweite Teil ( $I_{TDS}$ ) von Gleichung 2.18 hingegen gibt die diffuse Intensität neben den Bragg-Reflexe aufgrund der Gitterschwingungen an. Schreibt man die  $\cos$ -Terme in der Form  $\cos z = \frac{1}{2}(e^{iz} + e^{-iz})$ , so erhält man Ausdrücke der Form

$$\frac{1}{2}(e^{i\mathbf{h} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} + e^{-i\mathbf{h} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}).$$

Damit ergeben im zweiten Teil von Gleichung 2.18 Terme der Form  $e^{i(\mathbf{q} \pm \mathbf{h}) \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}$ . Das bedeutet somit zusätzliche von Null verschiedene Intensitätsbeiträge für  $\mathbf{q} = \mathbf{G}_{hkl} \pm \mathbf{h}$ . Es zeigt sich also für jede vorkommende Phononen-Wellenlänge  $\lambda_{\mathbf{h}}$  ein Paar von Satellitenreflexen um jeden Bragg-Peak. Der Abstand dieser Satelliten ist umgekehrt proportional zur zugehörigen Wellenlänge. Die Intensität hingegen ist umgekehrt proportional zur zugehörigen Frequenz  $\nu_{\mathbf{h}}$ . Somit zeigt sich um die Bragg-Positionen herum jeweils ein Satz von Satellitenreflexen auf einer annähernd hyperbelförmigen Einhüllenden ( $I_{TDS} \propto \frac{1}{h^2}$ , s. Abb. 2.7). Wie leicht aus Gleichung 2.18 ersichtlich, steigt diese diffuse Intensität um die scharfen Bragg-Reflexe zu größeren Werten vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  an. Da gleichzeitig die Intensität der Bragg-Reflexe um den Debye-Waller-Faktor  $\exp(-2M(\mathbf{q}^2))$  gedämpft wird, zeigt sich zu größeren Streuwinkeln hin ein deutlich schlechteres Kontrast-Verhältnis zwischen Bragg-Peaks und thermisch-diffusum Untergrund.

## 2.3 Konzentrationswellen-Formalismus

In diesem Abschnitt wird eine alternative Methode zur theoretischen Beschreibung von Unordnungsphänomenen in Kristallen und den daraus resultierenden diffusen Streuintensitäten dargestellt. Sie erweist sich in vielen Punkten als wesentlich besser geeignet, um die Zusammenhänge zwischen mikroskopischen und makroskopischen Parametern der untersuchten Probe und der gemessenen Streuintensität darzustellen. Im Gegensatz zu dem im vorausgehenden Abschnitt 2.2 vorgestellten Realraumansatz, wird hier nicht die diffuse Streuung aufgrund individueller chemischer oder positioneller Abweichungen vom mittleren Gitter und anschließender Mittelung über entsprechende Konfigurationen oder Bereiche bestimmt. Die Abweichungen vom Mittel bezüglich Formfaktor und Position werden in diesem Modell durch eine Überlagerung von statischen Konzentrations- und Verzerrungswellen dargestellt. Die diffuse Streuung steht in direkter Beziehung zu den Amplituden dieser Fluktuationen, d. h. den Fourierkomponenten der Besetzungsfunktion und der Verzerrungen. Dieser Ansatz zeichnet sich vor allem durch eine relativ einfache Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen und Verzerrungen aus. Außerdem werden die Zusammenhänge zwischen den physikalischen Parametern des Kristalls und den diffusen Streuintensitäten wesentlich direkter erkennbar. Diese Beschreibung der diffusen Streuintensitäten unter Verwendung einer Notation für die Besetzung der Gitterplätze, welche der Darstellung der Spins in einem Ising-Modell ähnelt, wurde z. B. 1969 von Krivoglaz [Kri69] vorgestellt.

### 2.3.1 Fluktuationen

#### Besetzung

Der Einfachheit halber wird hier von einem binären System bestehend aus den Atom-Spezies  $A$  und  $B$  ausgegangen. Die chemische Ordnung des Systems, d. h. die Besetzung der einzelnen Gitterplätze, läßt sich mit Hilfe der Besetzungsfunktion  $c_n$  nach Krivoglaz [Kri69] und Khachatryan [Kha83] beschreiben. Der Index  $n = 1, \dots, N$  bezeichnet hier die Nummer der primitiven Einheitszelle.

$$c_n = \begin{cases} 1 & \text{für ein B-Atom auf Gitterplatz } n \\ 0 & \text{für ein A-Atom auf Gitterplatz } n \end{cases} \quad (2.19)$$

Zur Bestimmung der physikalischen Parameter eines makroskopischen Kristalls ist es jedoch nicht nötig, jede einzelne Komponente der Besetzungsfunktion  $c_n$  zu kennen. Die Kenntnis, der über den Kristall gemittelten Werte der Besetzungsparameter und der entsprechenden Korrelationen ist ausreichend. Das räumliche Mittel über die Besetzungsparameter  $\langle c_n \rangle$  ergibt offensichtlich die Konzentration  $c_B$  von B-Atomen im System

$$\langle c_n \rangle = c = c_B \quad \text{und} \quad 1 - c_B = c_A .$$

Die lokalen Abweichungen von dieser mittleren Besetzung  $c$  werden durch die Superposition von statischen Konzentrationswellen mit den Wellenvektoren  $\mathbf{q}$  beschrieben. Damit ergibt sich folgende Darstellung der Besetzungsfunktion  $c_n$  in ihren Fourierkomponenten  $c_{\mathbf{q}}$

$$c_n - c = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad \text{mit} \quad c_{\mathbf{q}} = \sum_{n=1}^N (c_n - c) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} . \quad (2.20)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters ist es in diesem Fall ausreichend, wenn die Summation in  $\mathbf{q}$  nur über alle Wellenvektoren in der ersten Brillouin-Zone läuft.

### Korrelationen

In einem binären System, in dem die Wechselwirkung zwischen Atomen unterschiedlicher Spezies stärker ist als die zwischen Atomen der gleichen Spezies, zeigt sich aus energetischen Gründen für ausreichend tiefe Temperaturen eine Tendenz zur Ausbildung von Ordnung. Ein Atom einer bestimmten Spezies ist also bevorzugt von Atomen der anderen (oder derselben Spezies) umgeben. Zur quantitativen Beschreibung dieser Zusammenhänge sind in der Literatur verschiedene Parameter verbreitet. Hier wird zunächst der Korrelationsparameter  $\varepsilon_{mn}$  erläutert.

Der Korrelationsparameter  $\varepsilon_{mn}$  wird durch die Paar-Wahrscheinlichkeit  $P_{mn}^{'BB}$ , sowohl am Ursprung als auch am Endpunkt des Differenzvektors  $\mathbf{r}_{mn}$  zwischen zwei Gitterpunkten  $\mathbf{r}_m$  und  $\mathbf{r}_n$  jeweils ein  $B$ -Atom vorzufinden, bestimmt. Er ergibt sich aus der Differenz zwischen der durch die Gesamtkonzentration  $c$  von  $B$ -Atomen vorgegebenen und dieser tatsächlichen Wahrscheinlichkeit  $P_{mn}^{'BB}$  für ein  $BB$ -Paar

$$\varepsilon_{mn} = P_{mn}^{'BB} - c^2 = \langle c_n c_m \rangle_{\mathbf{r}_{mn}} - c^2 = \langle (c_n - c)(c_m - c) \rangle_{\mathbf{r}_{mn}} . \quad (2.21)$$

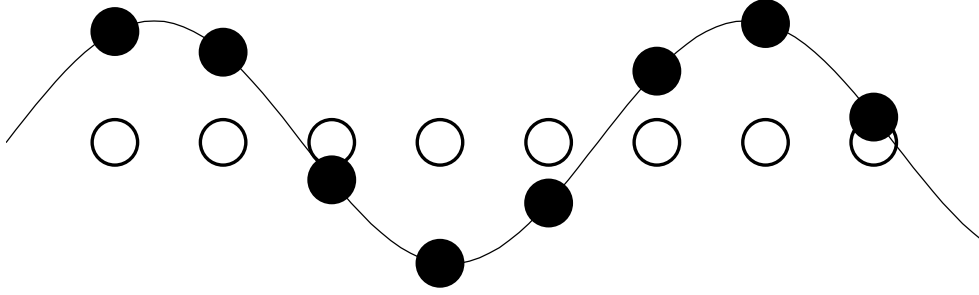
Die Mittelung erfolgt hier über alle Paare von Gitterplätzen, für die der Betrag des Differenzvektors  $\mathbf{r}_{mn}$  identisch ist. Diese Korrelationsparameter  $\varepsilon_{mn}$  sind auf einfache Weise mit den in Kapitel 2.2.1 eingeführten Warren-Cowley-Ordnungsparametern verknüpft

$$\varepsilon_{mn} = c(1 - c)\alpha_{mn} .$$

Ebenso wie für die Besetzungsvariablen  $c_n$  kann auch für die Korrelationsparameter  $\varepsilon_{mn}$  eine Darstellung durch ihre Fourierkomponenten  $\varepsilon_{\mathbf{q}}$  im reziproken Raum angegeben werden

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = \sum_{m,n}^{(\mathbf{r}_{mn})} (c_m - c)(c_n - c) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{mn}} . \quad (2.22)$$

Die Summation läuft hier über alle Paare  $(m, n)$  mit identischem Differenzvektor  $\mathbf{r}_{mn}$ .



**Abbildung 2.8:** *Transversale Auslenkungen der Atome (volle Kreise) aus ihren Idealpositionen (offene Kreise) beschrieben durch eine transversale Verzerrungswelle*

### Verzerrungen

Die oben beschriebenen Konzentrationsfluktuationen verursachen aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungspotentiale und Ionenradien der beiden beteiligten Atomspezies natürlich auch Verzerrungsfluktuationen. Zur Modellierung dieser Verzerrungen werden die exakten Positionen der Atome im Gitter  $\mathbf{r}_n$  durch die Summe aus Ortsvektor der idealen Position  $\mathbf{R}_n$  und dem Vektor der Abweichung davon  $\mathbf{u}_n$  beschrieben (s. Abb. 2.3)

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n .$$

Die Abweichungen von den idealen Gitterpositionen im Realraum  $\mathbf{u}_n$  lassen sich auch wieder durch ihre Fourierkomponenten, also durch eine Überlagerung von statischen Verzerrungswellen darstellen (s. Abb. 2.8)

$$\mathbf{u}_n = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad \text{mit} \quad \mathbf{u}_{\mathbf{q}} = \sum_n \mathbf{u}_n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} . \quad (2.23)$$

### 2.3.2 Diffuse Streuintensität

In kinematischer Näherung, d. h. unter Vernachlässigung von Mehrfachstreueffekten, läßt sich die Streuamplitude nach dem in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Realraummodell für einen Kristall, dessen Atome um den Betrag  $\mathbf{u}_n$  von den mittleren Gitterplätzen  $\mathbf{R}_n$  ausgelenkt sind, folgendermaßen darstellen

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^N f_n(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n)} . \quad (2.24)$$

In einem aus den Spezies  $A$  und  $B$  bestehenden binären System kann der Atomformfaktor  $f_n$  die Werte  $f_A$  und  $f_B$  annehmen. Mit Hilfe der Besetzungsfunktion  $c_n$  (s. Glchg. 2.19) läßt sich  $f_n$  damit wie folgt darstellen

$$f_n = (1 - c_n) f_A + c_n f_B .$$

Es erweist sich als praktisch, die eigentliche Besetzung und den Atomformfaktor am Gitterplatz  $n$  durch die Differenz zwischen dem mittleren Formfaktor  $\bar{f}$  des Systems, welcher durch die Konzentration  $(1 - c)$  an  $A$ - und  $c$  an  $B$ -Atomen vorgegeben ist, und den lokalen Fluktuationen  $\Delta f \Delta c$  darzustellen

$$f_n = \bar{f} + \Delta f \Delta c_n \quad \text{mit} \quad \bar{f} = (1 - c)f_A + cf_B \quad \text{und} \quad \Delta f = f_A - f_B . \quad (2.25)$$

$\Delta f$  ist hier der Streukontrast, also die Differenz  $(f_A - f_B)$  der Atomformfaktoren der beiden beteiligten Spezies.  $\Delta c_n = (c - c_n)$  hingegen ist die lokale Abweichung der Besetzungsfunktion vom Mittelwert  $c$ . Die Amplitude der diffusen Streuung  $A_{diff}(\mathbf{q})$  ergibt sich also wie folgt unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.24 und 2.25 aus der Differenz der Gesamtamplitude und des Bragg-Anteils des mittleren Gitters.

$$A_{diff}(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q}) - A_{Bragg}(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^N [(\bar{f} + \Delta f \Delta c_n)e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n} - \bar{f}] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} . \quad (2.26)$$

Für kleine Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  der Atome aus der idealen Position im Gitter  $\mathbf{R}_n$  ist eine Entwicklung des Exponentialterms  $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n}$  in eine Potenzreihe möglich

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n} \approx 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n - \frac{1}{2}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n)^2 - \frac{i}{6}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n)^3 + \dots .$$

Diese Entwicklung kann bereits nach dem linearen Term  $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n$  abgebrochen werden. Damit ergibt sich für die Amplitude der diffusen Streuung  $A_{diff}(\mathbf{q})$

$$A_{diff}(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^N \left[ \Delta f \Delta c_n + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n \bar{f} + \underbrace{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n \Delta f \Delta c_n}_{\rightarrow 0} \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} . \quad (2.27)$$

Der letzte Term  $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n \Delta f \Delta c_n$  in der eckigen Klammer von Gleichung 2.27 ist für den hier betrachteten Fall kleiner Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  vernachlässigbar<sup>1</sup>.

Ersetzt man nun die Besetzungsfunktion  $\Delta c_n$  und die Beschreibung der Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  im Realraum durch ihre Fourierkomponenten (s. Glchg. 2.20 und 2.23), so erhält man folgende Darstellung des diffusen Anteils der Streuamplitude im reziproken Raum

$$A_{diff}(\mathbf{q}) \propto \Delta f c_{\mathbf{q}} - \bar{f} \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{q}} . \quad (2.28)$$

Parametrisiert man nun die Fourier-Komponenten  $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}$  der Versetzungswellen mit Hilfe des Konzepts der Kanzaki-Kräfte [Kan57], durch die Fourier-Komponenten  $c_{\mathbf{q}}$  der Besetzungsfunktion und einen im nächsten Abschnitt 2.4.2 noch näher erläuterten Kopplungsparameter  $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}$ , so ergibt sich für die diffuse Streuamplitude

$$A_{diff}(\mathbf{q}) \propto \Delta f c_{\mathbf{q}} - \bar{f} \mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{u}_{\mathbf{q}} \approx \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} + \dots . \quad (2.29)$$

<sup>1</sup>Wie bei der Diskussion des Konzepts der Kanzaki-Kräfte [Kan57] im nächsten Abschnitt (2.4.2) noch näher erläutert wird, besteht nämlich in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen den Besetzungsfuktuationen  $\Delta c_n$  und den als klein angenommenen Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$ . Somit ist dieser Term quadratisch in  $\mathbf{u}_n$  und ist daher im Vergleich zu den beiden ersten, welche nur linear in  $\mathbf{u}_n$  sind, nicht signifikant.



Die experimentell zugängliche Größe ist allerdings nicht die hier angegebene Streuamplitude, sondern die Intensität  $I_{diff}(\mathbf{q})$ , die sich aus der zeitlichen und räumlichen Mittelung des Betragsquadrats der Amplitude über die Dauer der Messung und über das ausgeleuchtete Probenvolumen ergibt  $I_{diff}(\mathbf{q}) = \langle |A_{diff}(\mathbf{q})|^2 \rangle$ .

Somit ergibt sich schließlich die auch als *Krivoglaz-Formel* bekannte Darstellung für die diffuse Intensitätsverteilung im reziproken Raum

$$I_{diff}(\mathbf{q}) \propto \langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle |(\bar{f}\mathbf{q}\mathbf{A}_{\mathbf{q}} - \Delta f)|^2 . \quad (2.30)$$

Mit folgendem einfachen Zusammenhang zwischen dem mittleren Betragsquadrat der Fourierkomponenten der Konzentrationsfluktuationen  $\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$  und der Nahordnungsparameter  $\alpha_{\mathbf{q}}$  [Kri96],

$$\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \equiv \varepsilon_{\mathbf{q}} = c(1 - c)\alpha_{\mathbf{q}} ,$$

folgt daraus schließlich

$$I_{diff}(\mathbf{q}) \propto c(1 - c)\alpha_{\mathbf{q}} |(\bar{f}\mathbf{q}\mathbf{A}_{\mathbf{q}} - \Delta f)|^2 . \quad (2.31)$$

Die diffus gestreute Intensität ist also direkt proportional zu den Fourierkomponenten  $\alpha_{\mathbf{q}}$  der *Warren-Cowley*-Nahordnungsparametern. Im nächsten Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen diesen und den Fourierkomponenten der effektiven Paarwechselwirkungspotentiale beschrieben.

## 2.4 Energetik binärer Legierungen

### 2.4.1 Thermodynamik von Konzentrationsfluktuationen

In diesem Abschnitt erfolgt eine kurze thermodynamische Betrachtung von Konzentrationsfluktuationen im Rahmen einer makroskopischen Theorie. Das bedeutet, daß hier ein Volumenelement betrachtet wird, welches groß im Vergleich zu atomaren Volumina ist. Dies hat den Vorteil, daß zu den Berechnungen die thermodynamischen Potentiale des Volumen Kristalls herangezogen werden können und keine speziellen Annahmen über die Symmetrie des Kristallgitters gemacht werden müssen. Allerdings bringt dies auch die Einschränkung mit sich, daß die hier gemachten Abschätzungen nur für Fluktuationen gültig sind, deren Wellenlänge viel größer als die atomaren Abstände im Kristall ist. Die Beschreibung der Wahrscheinlichkeit von Fluktuationen, die im Realraum mit sehr hoher Frequenz auf atomaren Abständen oszillieren, ist hingegen nur mit einer mikroskopischen Theorie möglich.

Es wird hier ein Volumenelement einer binären Legierung im thermodynamischen Gleichgewicht in der ungeordneten Phase mit einer Zahl von  $N$  Atomen der Komponenten  $A$  und  $B$  betrachtet. Konzentrationsfluktuationen  $\Delta c_r$  aus diesem Gleichgewichtszustand sind energetisch ungünstig. Ihre Wahrscheinlichkeit  $w_{\Delta c}$  hängt in dem hier betrachteten

System mit konstantem Volumen und bei konstanter Temperatur  $T$  nach dem *Boltzmann-Gesetz* exponentiell mit der damit verbundenen Änderung der freien Energie  $\Delta F$  zusammen [Duc91]

$$w_{\Delta c} \propto \exp\left(-\frac{\Delta F(\Delta c)}{Nk_B T}\right). \quad (2.32)$$

Die freie Energie  $F = E - TS$  setzt sich zusammen aus der inneren Energie  $E$  und einem temperaturabhängigen Entropieterm  $TS$ . Im Rahmen der Kristallfeldnäherung (*mean field approximation*) lassen sich diese beiden Energiebeiträge mit den unten aufgeführten Termen beschreiben. Die innere Energie  $E$  setzt sich im Rahmen der *Cluster-Expansions-Methode* [Duc76, San84, Zun94] aus einem konfigurationsunabhängigen Term  $V^{(0)}$  und einer Summe von Mehrkörper-Wechselwirkungspotentialen  $V^{(n)}$  multipliziert mit den entsprechenden statistischen Mittelwerten  $\langle c_n \rangle$  der Besetzungsfunktion zusammen. Für eine Abschätzung der Energie werden nur die Terme bis zum Zweikörper-Wechselwirkungspotential  $V^{(2)}$  berücksichtigt.

$$E = \langle H \rangle = V^{(0)} + \sum_n^N V_n^{(1)} \langle c_n \rangle + \sum_{n < m}^N V_{n,m}^{(2)} \langle c_n \rangle \langle c_m \rangle + \dots \quad (2.33)$$

Für die Entropie  $S$  im Konfigurationsraum gilt für ein binäres System mit der Stirling'schen Näherung nach [Fon79, Kha83, Duc91] die folgende Beziehung

$$S = -k_B \sum_n^N [\langle c_n \rangle \ln(\langle c_n \rangle) + (1 - \langle c_n \rangle) \ln(1 - \langle c_n \rangle)] . \quad (2.34)$$

Betrachtet man nun Fluktuationen  $\Delta c_n$  aus diesem thermodynamischen Gleichgewichtszustand und beschreibt die lokalen Werte der Besetzungsfunktion durch die Summe aus der mittleren Konzentration  $c$  und den entsprechenden Abweichungen  $\langle c_n \rangle \rightarrow (c + \Delta c_n)$ , so ergibt sich mit den Gleichungen 2.33 und 2.34 für die freie Energie  $F$

$$\begin{aligned} F = & V^0 + \sum_n^N V_n^{(1)}(c + \Delta c_n) + \sum_{n < m}^N V_{n,m}^{(2)}(c + \Delta c_n)(c + \Delta c_m) + \\ & k_B T \sum_n^N [(c + \Delta c_n) \ln(c + \Delta c_n) + (1 - (c + \Delta c_n)) \ln(1 - (c + \Delta c_n))] . \end{aligned}$$

Berücksichtigt man von der oben angegebenen Gleichung nur die Anteile, welche abhängig von den Fluktuationen  $\Delta c_n$  sind, und beachtet weiterhin, daß die mittlere Konzentration  $c$  im System konstant bleibt und somit  $\sum_n \Delta c_n = 0$  gilt, so ergibt sich nach einer Reihenentwicklung der verbleibenden Logarithmus-Terme nur bis zur ersten Ordnung, folgende Beziehung für den fluktuationsabhängigen Teil der freien Energie

$$\Delta F(\Delta c_n) = \sum_{n < m}^N V_{n,m}^{(2)} \Delta c_n \Delta c_m + k_B T \sum_n^N \frac{(\Delta c_n)^2}{c(1-c)} . \quad (2.35)$$

Stellt man nun die Fluktuationen im Realraum  $\Delta c$  durch ihre entsprechenden Fourierkomponenten (s. Glchg. 2.20) dar, so ergibt sich damit folgende Darstellung für Gleichung 2.35 im reziproken Raum

$$\Delta F(\Delta c_{\mathbf{q}}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}^{(2)} \Delta c_{\mathbf{q}} \Delta c_{\mathbf{q}}^* + \frac{1}{N} k_B T \sum_{\mathbf{q}} \frac{\Delta c_{\mathbf{q}} \Delta c_{\mathbf{q}}^*}{c(1-c)}. \quad (2.36)$$

Da die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Konzentrationsfluktuationen  $\Delta c$  die Form einer Gauß-Verteilung hat (s. Glchg. 2.32), ergibt sich über das mittlere Betragsquadrat der Fluktuationen  $\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$  der folgende Ausdruck für die Dispersion der Fluktuationen [Che98a]

$$\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{N \frac{\partial^2 F}{\partial \Delta c_{\mathbf{q}} \partial \Delta c_{-\mathbf{q}}}} = c(1-c) \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\mathbf{q}}^{(2)} \right]^{-1}. \quad (2.37)$$

Über die einfache Beziehung [Kri96]  $\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \equiv \varepsilon_{\mathbf{q}} = c(1-c)\alpha_{\mathbf{q}}$  besteht damit ein direkter Zusammenhang zwischen den Fourierkomponenten der Nahordnungsparameter  $\alpha_{\mathbf{q}}$  und den Paar-Wechselwirkungspotentialen  $V_{\mathbf{q}}^{(2)}$ .

Da aus Röntgenstreuexperimenten nur direkte Informationen über die Fouriertransformierte der effektiven **Paar**-Korrelationsfunktion gewonnen werden können, spiegeln sich höhere Korrelationen in den gemessenen Daten nur indirekt wider. Für eine detailliertere theoretische Betrachtung muß daher in Gleichung 2.37 statt dem reinen Zweikörper-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{(2)}$  ein **effektives** Zweikörper-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  eingesetzt werden, in welches die Mehrkörper-Wechselwirkungen projiziert werden.

Aus der Tatsache, daß der Nahordnungsparameter  $\alpha_{n=0}$  im Realraum immer gleich eins sein muß, ergibt sich für die Fourierkomponenten  $\alpha_{\mathbf{q}}$  die folgende Normierungsbedingung

$$\alpha_{n=0} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{q}} \stackrel{!}{=} 1. \quad (2.38)$$

Unter Berücksichtigung dieser Bedingung lassen sich somit aus den oben angegebenen mittleren Betragsquadraten der Fluktuationen die Fourierkomponenten der Nahordnungsparameter  $\langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = c(1-c)\alpha_{\mathbf{q}}$  bestimmen. Damit ergibt sich für  $\alpha_{\mathbf{q}}$  ein Ausdruck mit einem Normierungsfaktor  $C$  analog zu dem, welchen Clapp und Moss in ihrer Arbeit von 1966 [Cla66] hergeleitet haben.

$$\alpha_{\mathbf{q}} = C \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\mathbf{q}}^{eff} \right]^{-1} \quad \text{mit} \quad C = \left[ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\mathbf{q}}^{eff}} \right]^{-1} \quad (2.39)$$

Es erweist sich allerdings als vorteilhaft, die Normierung der Fourierkomponenten  $\alpha_{\mathbf{q}}$  des Nahordnungsparameters nicht bei wie Clapp und Moss durch einen multiplikativen Faktor  $C$  durchzuführen, sondern durch einen Korrekturterm  $\mu$  zum effektiven Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff} \rightarrow (V_{\mathbf{q}}^{eff} + \mu)$ . Brout [Bro65] zeigte, daß sich die Darstellung von  $\alpha_{\mathbf{q}}$

in Gleichung 2.39 in die folgende Form überführen läßt

$$\alpha_{\mathbf{q}} = \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} (V_{\mathbf{q}}^{eff} + \mu) \right]^{-1}. \quad (2.40)$$

Aufgrund der Normierungsbedingung (s. Glchg. 2.38), muß die Konstante  $\mu$  dabei so gewählt werden, daß folgende Bedingung erfüllt ist

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} (V_{\mathbf{q}}^{eff} + \mu) \right]^{-1} \stackrel{!}{=} 1.$$

Bei der Normierungskonstanten  $\mu$  handelt es sich nicht nur um einen rein mathematisch bestimmten Zahlenwert; diese Größe hat auch eine physikalische Bedeutung. Sie beschreibt die Änderung des chemischen Potentials des Systems in Abhängigkeit von der mittleren Konzentration  $c$  und der Konfiguration.

### 2.4.2 Chemische und verzerrungsinduzierte Energiebeiträge

Bei dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen **Realraumansatz** wird versucht, die experimentell gewonnenen diffusen Intensitätsverteilungen aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften und der unterschiedlichen Abhängigkeiten von Streukontrast  $\Delta f$  und Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  in die einzelnen Intensitätskomponenten zu separieren. Aus dem Nahordnungs-Anteil der diffusen Streuung lassen sich dann die Warren-Cowley-Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  bestimmen, aus welchen sich wiederum die effektiven Paar-Wechselwirkungspotentiale  $V^{eff}$  ermitteln lassen. Hierbei erweist sich allerdings die Separation der einzelnen Teilintensitäten aufgrund der hohen Anzahl von Parametern, welche zu deren Beschreibung nötig sind, als sehr aufwendig. Zudem ist es bei den aus den Ordnungsparametern ermittelten effektiven Paar-Wechselwirkungspotentialen nicht möglich, chemische und durch Verzerrungen induzierte Anteile zu trennen.

Im Folgenden wird ein Ansatz im **reziproken** Raum skizziert, der von Bugaev und Mitarbeitern [Bug02] parallel zur Entwicklung der beschriebenen experimentellen Technik zur diffusen Streuung ausgearbeitet wurde. Dabei wird genau dieses Problem der aufwendigen und fehleranfälligen Separation der einzelnen Intensitätskomponenten vermieden. Es wird zunächst ein möglichst einfaches Modell mit nur wenigen physikalisch motivierten Parametern für die Wechselwirkungspotentiale erstellt und damit die zu erwartende diffuse Streuintensität berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. Neben einer deutlich geringeren Anzahl von zur Beschreibung der Intensitätsverteilung notwendigen Parametern hat diese Methode den Vorteil, daß den verwendeten Parametern eine physikalische Bedeutung zukommt. Es wird im Rahmen eines entsprechenden Modells für die effektiven Wechselwirkungspotentiale z. B. möglich, zwischen chemischen und verzerrungsinduzierten Beiträgen zu unterscheiden. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der vereinheitlichten Beschreibung experimentell beobachtbaren Intensitätskomponenten aufgrund von Nahordnungs-Korrelationen und statischen Verzerrungen.

### Gesamtenergie für ein binäres System

Der von der Konfiguration abhängige Energieterm eines binären Systems wird durch einen Hamilton-Operator der folgenden Form beschrieben [Duc76, San84, Zun94]

$$H = V^{(0)} + \sum_n V_n^{(1)} c_n + \frac{1}{2} \sum_n \sum_m V_{n,m}^{(2)} c_n c_m + \frac{1}{6} \sum_n \sum_m \sum_l V_{n,m,l}^{(3)} c_n c_m c_l + \dots \quad (2.41)$$

Hier bezeichnet  $V^{(0)}$  den konfigurationsunabhängigen Teil der Gesamtenergie des Systems und  $V^{(1)}$  den Energieanteil durch das Einbringen eines  $A$ - oder  $B$ -Atoms in die sogenannte *graue* Matrix. Als *graue* Matrix wird ein aus den beiden Spezies gemäß der Konzentration gemitteltes Gitter aus Atomen mit einem mittleren Formfaktor  $\bar{f}$ , einer mittleren Größe und einem mittleren Gitterabstand bezeichnet. Der Energiebeitrag durch die Wechselwirkung der Atome untereinander wird durch die Terme  $V^{(2)}$  für die Zweikörper-Wechselwirkungen und  $V^{(3)}$  für die Dreikörper-Wechselwirkungen beschrieben.

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der beiden beteiligten Spezies kommt es durch Einbringen der  $A$ - bzw.  $B$ -Atome in die Matrix zu Relaxationen des Gitters und somit auch zu langreichweitigen Verzerrungsfeldern. Die in Gleichung 2.41 angegebenen Parameter  $V^{(n)}$  für die Energien haben also zusätzlich zu einem chemischen Anteil  $V_{chem}^{(n)}$  auch einen Verzerrungs- (*strain*-) Anteil  $V_{str}^{(n)}$ , es gilt also  $V^{(n)} = V_{chem}^{(n)} + V_{str}^{(n)}$ .

Zur Bestimmung der Wechselwirkungspotentiale  $V^{(n)}$  werden in dem hier diskutierten Ansatz nach [Bug02] zunächst die chemischen Anteile  $V_{chem}^{(n)}$  für das ideale ungestörte Gitter mittels Bandstrukturechnungen bestimmt. Zur Bestimmung des Energieanteils aufgrund der Auslenkungen der Atome aus den idealen Gitterpositionen, werden diese Verzerrungen mit Hilfe des Konzepts der Kanzaki-Kräfte parametrisiert.

### Kanzaki - Kräfte

Das Konzept der Kanzaki-Kräfte [Kan57] hat sich als äußerst vorteilhaft zur Beschreibung der Energie von Gitterfehlern in Kristallen erwiesen. Es beruht darauf, die Energien von Verzerrungen und Verzerrungsfeldern in einem Kristall jeweils durch einen Satz von virtuellen Kräften zu parametrisieren, die an den Idealpositionen der Atome im mittleren Gitter angreifen und als Verursacher der im realen System vorhandenen Verzerrungen betrachtet werden. Die Stärke dieser virtuellen externen Kräfte sind gerade so gewählt, daß sie, wenn sie an den idealen Gitterpositionen angreifen, aufgrund der elastischen Eigenschaften des Kristalls und dessen Symmetrie genau zu den im realen System vorhandenen Verzerrungen führen. Eine in diesem Zusammenhang äußerst wichtige Größe ist die Gitter-Greens-Funktion  $\hat{\mathbf{G}}$  welche die Reaktion des Gitters auf externe Kräfte aufgrund dessen elastischer Eigenschaften und Symmetrie beschreibt.  $\hat{\mathbf{G}}$  ist die inverse zum *Born - von Karman-Tensor*  $\hat{\mathbf{A}}$  [Bor54], welcher die Änderungen der Freien Energie eines Kristalls durch die Verzerrungen beschreibt ( $\hat{\mathbf{A}}_{mn} = \partial^2 F / (\partial \mathbf{u}_m \partial \mathbf{u}_n)$ ).

Entwickelt man nun den Beitrag der Verzerrungen zur potentiellen Energie  $U^{str}$  in eine Potenzreihe und geht dabei in erster Näherung von einem linearen Zusammenhang zwischen den angreifenden Kräften  $\phi_{mn}(\mathbf{r}_{mn}, c_m)$  und den dadurch verursachten Auslenkungen  $\mathbf{u}_n$  der Atome aus, so ergibt sich dafür

$$U^{str} = \frac{1}{2} \sum_m \sum_n \mathbf{u}_m^T \hat{\mathbf{G}}^{-1} \mathbf{u}_n - \sum_m \sum_n \phi_{mn}^T(\mathbf{r}_{mn}, c_m) \mathbf{u}_n + \dots \quad (2.42)$$

Die Kräfte  $\phi_{mn}$  in dem Term, welcher linear in den Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  ist, werden in der Literatur üblicherweise als *Kanzaki-Kräfte* bezeichnet. Korrekturen aufgrund von Zwei- oder Mehrkörper-Korrelationen oder der Nichtlinearität der Wechselwirkungspotentiale sind hier nicht berücksichtigt.

In der weiteren Betrachtung wird nun ein zusätzlicher Korrekturterm aufgrund der Energiebeiträge durch Zweikörper-Korrelationen berücksichtigt. Verallgemeinerungen durch zusätzliche höhere Korrekturterme sind konzeptionell einfach in den Formalismus einzubauen, im konkreten aber aufwendig analytisch zu behandeln. Es zeigt sich, daß für die in dieser Arbeit untersuchten binären metallischen Legierungen die Hinzunahme des Zweikörperanteils in  $U^{str}$  ausreichend ist [Bug02]. Für eine rein qualitative Beschreibung kann sogar in vielen Fällen selbst auf diesen Korrekturterm verzichtet werden.

### Energiebeiträge durch statische Verzerrungen

Betrachtet man also nur den durch Verzerrungen in einem binären System induzierten Energiebeitrag zum Hamilton-Operators  $H^{str}$ , so ergibt sich dafür

$$H^{str} = \frac{1}{2} \sum_m \sum_n \mathbf{u}_m^T \hat{\phi}_{mn}^{(0)} \mathbf{u}_n - \sum_m \sum_n c_m \phi_{mn}^{(1)T} \mathbf{u}_n - \frac{1}{2} \sum_m \sum_n c_m \phi_{mn}^{(2)T} c_n \mathbf{u}_n + \dots \quad (2.43)$$

Hier bezeichnet der erste Term den Energieanteil durch Verzerrungen, die **nicht** konfigurationsabhängig sind, also schon in der *grauen* mittleren Matrix vorhanden sind. Der zweite Term enthält verzerrungsinduzierte Energiebeiträge. Ihr Betrag ergibt sich jeweils aus dem Produkt der Auslenkung  $\mathbf{u}_n$  eines *grauen* Atoms am Gitterplatz  $\mathbf{R}_n$  und der Summe der verursachenden Kräfte  $\phi_{mn}^{(1)}$ . Diese hängen ab von der Besetzung  $c_m$  der Gitterplätze  $\mathbf{R}_m$ .

Der letzte Term bezeichnet zusätzliche Korrekturen zur Energie aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Zweikörper-Korrelationen  $c_m c_n$  und den Verzerrungen. Im Gegensatz zum linearen Term wird in diesem Term zur Berechnung der Energiebeiträge aufgrund der Verzerrungsfelder  $\phi_{mn}^{(2)}$  nicht nur die Besetzung  $c_m$  an deren Ausgangspunkt  $\mathbf{R}_m$  sondern auch die Besetzung  $c_n$  am gerade betrachteten Gitterplatz  $\mathbf{R}_n$  berücksichtigt. Statt also nur die Wirkung auf ein *graues* Atom am Platz  $\mathbf{R}_m$  zu betrachten, werden hier zusätzlich die Korrelationen  $\langle c_m c_n \rangle = \varepsilon_{mn}$  einbezogen.

Die für den vorliegenden Fall eines kubischen Systems symmetrische 3x3 Matrix  $\hat{\phi}_{mn}^{(0)}$  beschreibt, wie das Gitter auf von außen angreifende Kräfte reagiert. Sie beinhaltet Informationen über die Symmetrie des Gitters und die elastischen Eigenschaften. Die

Komponenten der Matrix  $\hat{\phi}_{mn}^{(0)} = \left\| \partial^2 V^{(0)} / (\partial \mathbf{u}_m^i \partial \mathbf{u}_n^j) \right\|_0$  bestehen aus den Ableitungen des konfigurationsunabhängigen Teils der Energie  $V^{(0)}$  des ungestörten Gitters nach den Komponenten ( $i, j = x, y, z$ ) der Verzerrungen  $\mathbf{u}_m$  und  $\mathbf{u}_n$  in einem kartesischen Koordinatensystem. Bildlich gesprochen handelt es sich dabei um die „Federkonstanten“ zwischen den einzelnen Atomen des Gitters. In der Literatur wird diese Matrix oft auch als *dynamische Matrix* oder *Born - von Karman - Tensor* bezeichnet. Sie ist die Inverse der Gitter-Greens-Funktion  $\hat{\mathbf{G}} = (\hat{\phi}_{mn}^{(0)})^{-1}$ .

Bei den Vektoren  $\phi_{mn}^{(1)} = -\partial V_{mn}^{(1)} / \partial \mathbf{u}_n$  handelt es sich um die bereits in der Literatur beschriebenen Kanzaki-Kräfte [Kan57]. Durch Hinzunahme der Vektoren  $\phi_{mn}^{(2)} = -\partial V_{mn}^{(2)} / \partial \mathbf{u}_n$ , die die Korrekturterme zu den Kanzaki-Kräften aufgrund des Einflusses von Zweikörper-Korrelationen beschreiben, gelangt man zum Konzept der verallgemeinerten Kanzaki-Kräfte. Es ist zu beachten, daß im dritten Term von Gleichung 2.43 implizit auch höhere Korrelationen enthalten sind, da die Besetzungsfunktion  $c_n$  und die Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  nicht unabhängig voneinander sind. Dies wird im weiteren näher erläutert.

### Transformation in den reziproken Raum

In Gleichung 2.43 können nun die Besetzungsfunktionen  $c_n$ , die Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  und die Kräfte  $\phi_n$  durch die entsprechenden Darstellungen im Fourierraum  $c_{\mathbf{q}}$ ,  $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}$  und  $\phi_{\mathbf{q}}$  ersetzt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters folgende Beziehung gilt

$$\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n} = N \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} .$$

Das bedeutet, daß Summen dieses Typs verschwinden, sofern  $\mathbf{q} - \mathbf{q}'$  nicht ein Vektor des reziproken Gitters ist und  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  damit aufgrund der zyklischen Randbedingungen äquivalent sind. Man erhält somit folgende Darstellung von Gleichung 2.43 im Fourierraum

$$H^{str} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}}^T \hat{\phi}_{\mathbf{q}}^{(0)} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}}^{(1)T} c_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} - \frac{1}{2N^2} \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}'}^{(2)T} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} + \dots . \quad (2.44)$$

Da es sich hier nur um eine Betrachtung der Energiebeiträge **statischer** Verzerrungen handelt, sind die hier angegebenen Atompositionen  $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n$  im realen Kristall die mechanischen Gleichgewichtspositionen. Die Ableitung der Energiebeiträge  $H^{str}$  nach den Verzerrungen  $\mathbf{u}_n$  bzw.  $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}$  muß also verschwinden

$$\frac{\partial H^{str}}{\partial \mathbf{u}_{\mathbf{q}}} = \frac{1}{N} \left( \hat{\phi}_{\mathbf{q}}^{(0)} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} - \phi_{\mathbf{q}}^{(1)} c_{\mathbf{q}} - \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}'} \phi_{\mathbf{q}'}^{(2)} c_{\mathbf{q}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} \right) \stackrel{!}{=} 0 .$$

Aus dieser Gleichgewichtsbedingung ergibt sich für die Verzerrungen  $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}$  die folgende Beziehung

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}} = \left\| \hat{\phi}_{\mathbf{q}}^{(0)} \right\|^{-1} \phi_{\mathbf{q}}^{(1)} c_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}'} \left\| \hat{\phi}_{\mathbf{q}}^{(0)} \right\|^{-1} \phi_{\mathbf{q}'}^{(2)} c_{\mathbf{q}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} . \quad (2.45)$$

Um eine überschaubarere Darstellung zu erreichen, werden hier die beiden Terme aus dem inversen der *dynamischen Matrix* und den Kanzaki-Kräften  $\phi_{\mathbf{q}}^{(1)}$  bzw. den Korrekturtermen  $\phi_{\mathbf{q}'}^{(2)}$  wie folgt zusammengefaßt

$$\mathbf{A}_{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}}^{(1)} \quad \text{und} \quad \mathbf{B}_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} = \hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}'}^{(2)} .$$

Damit ergibt sich in der hier betrachteten linearen Näherung für kleine Auslenkungen unter der Berücksichtigung von Zweikörper-Korrelationen folgende Abhängigkeit zwischen den Verzerrungen und der Besetzungsfunktion

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}} = \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{B}_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} c_{\mathbf{q}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} . \quad (2.46)$$

Es wird mit dieser Beziehung also möglich, die Verzerrungen  $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}$  allein mit Hilfe der Besetzungsfunktion  $c_{\mathbf{q}}$  zu parametrisieren. Beim Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung 2.43 zeigt sich zudem, daß die Berücksichtigung von Zweikörperkorrelationen  $c_m c_n$  bereits zu Termen dritter Ordnung in den Korrelationen führt.

### 2.4.3 Die Ring-Approximation

In Abschnitt 2.4.1 wurde bereits auf den thermodynamischen Zusammenhang zwischen den Nahordnungsparametern  $\alpha_{\mathbf{q}}$  und den effektiven Paar-Wechselwirkungspotentialen  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  eingegangen. Minima im effektiven Paar-Wechselwirkungspotential im reziproken Raum zeigen sich über folgende einfache Beziehung als Maxima der entsprechenden Nahordnungsparameter.

$$\alpha_{\mathbf{q}} = \left( 1 + \frac{c(1-c)V_{\mathbf{q}}^{eff}}{k_B T} \right)^{-1}$$

Nach Gleichung 2.30 zeigen sich diese Maxima der Nahordnungsparameter dann auch als Maxima in der diffusen Streuintensität an den entsprechenden Punkten im reziproken Raum.

$$I_{diff}(\mathbf{q}) \propto \langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle |(\bar{f}\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{q}} - \Delta f)|^2 \quad \text{mit} \quad \langle |c_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = c(1-c)\alpha_{\mathbf{q}}$$

Somit spiegeln sich in den diffusen Maxima der Nahordnungsstreuung indirekt die entsprechenden effektiven Paar-Wechselwirkungspotentiale wider.

Chepulskaa und Bugaev [Che98b] beschreiben in ihrer Arbeit mehrere Verfahren, um auch die Anteile von Wechselwirkungspotentialen  $V^{(n)}$  höherer Korrelationen auf ein effektives Zweikörper-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  abzubilden. In der einfachsten Näherung werden zur Modellierung der effektiven Wechselwirkungspotentiale  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  nur Paar-Wechselwirkungen berücksichtigt. Im Rahmen dieses sogenannten „*spherical models*“ werden diese als Summe aus den Fourierkomponenten der chemischen  $V_{\mathbf{q}}^{(2)}$  und der verzerrungsinduzierten  $\Delta V_{\mathbf{q}}^{(2)}$  Paar-Wechselwirkungen sowie einer Normierungskonstante  $\mu$  beschrieben.

$$V_{\mathbf{q}}^{eff} = V_{\mathbf{q}}^{(2)} + \Delta V_{\mathbf{q}}^{(2)} + \mu$$



Ein wesentlich detaillierteres iteratives Verfahren zur Abbildung höherer Korrelationen auf effektive Paar-Wechselwirkungen ist die Ring-Approximation [Che98b, Che98c, Che98d]. Diese Methode zeichnet sich durch eine besonders schnelle Konvergenz aus, das heißt die Signifikanz von Wechselwirkungstermen höherer Ordnung nimmt sehr schnell ab. Im Vergleich zum „spherical model“ sind in folgendem Beispiel aus [Bug02] zu  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  zusätzlich nur noch die verzerrungsinduzierten Energiebeiträge  $\Delta V_{\mathbf{q}}^{(3)}$  für Dreikörper-Korrelationen explizit berücksichtigt, die Anteile der chemischen Wechselwirkungspotentiale höherer Ordnung werden vernachlässigt

$$V_{\mathbf{q}}^{eff} = W_{\mathbf{q}}^{(2)} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}'} \left( \frac{(1-2c)\Delta V_{\mathbf{q}',\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^{(3)} - W_{\mathbf{q}'}^{(2)}}{1 + c(1-c)W_{\mathbf{q}'}^{(2)}(k_B T)^{-1}} - \dots \right. \quad (2.47)$$

$$\left. \dots - \frac{(c(1-c)\Delta V_{\mathbf{q}',\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^{(3)})^2 + 2c(1-c)(1-2c)W_{\mathbf{q}'}^{(2)}\Delta V_{\mathbf{q}',\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^{(3)} + (1-2c)^2 W_{\mathbf{q}'}^{(2)}W_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^{(2)}}{2k_B T [1 + (c(1-c)W_{\mathbf{q}'}^{(2)}(k_B T)^{-1})] [1 + c(1-c)W_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^{(2)}(k_B T)^{-1}]} \right).$$

Dabei setzt sich das effektive Zweikörper-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  aus einem Term  $W_{\mathbf{q}}^{(2)}$ , welcher analog zum „spherical model“, die chemischen ( $V_{\mathbf{q}}^{(2)}$ ) und die verzerrungsinduzierten ( $\Delta V_{\mathbf{q}}^{(2)}$ ) Zweikörper-Wechselwirkungen sowie eine Normierungskonstante  $\mu$  enthält und einem Korrekturterm für die verzerrungsinduzierten Dreikörper-Wechselwirkungen zusammen.

$$W_{\mathbf{q}}^{(2)} = V_{\mathbf{q}}^{(2)} + \Delta V_{\mathbf{q}}^{(2)} + \mu$$

$\mu$  ist dabei durch die bereits in Abschnitt 2.4.1 erwähnte Normierungsbedingung  $\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{q}} \stackrel{!}{=} 1$  festgelegt. Die Terme  $\Delta V_{\mathbf{q}}^{(2)}$  und  $\Delta V_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{(3)}$  beschreiben die verzerrungsinduzierten Zwei- und Dreikörper-Wechselwirkungspotentiale, welche folgendermaßen definiert sind

$$\Delta V_{\mathbf{q}}^{(2)} = \phi_{\mathbf{q}}^{(1)T} \hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}}^{(1)} \quad \text{und} \quad \Delta V_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{(3)} = 6 \left( \phi_{\mathbf{q}}^{(1)T} \hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}'}^{(2)} + \phi_{\mathbf{q}}^{(2)T} \hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{q}'} \phi_{\mathbf{q}'}^{(1)} \right).$$

Bei der Matrix  $\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{q}}$  und den Vektoren  $\phi_{\mathbf{q}}^{(n)}$  handelt es sich um die Darstellung der Gitter-Greens-Funktion  $\hat{\mathbf{G}}$  sowie der verallgemeinerten Kanzaki-Kräfte  $\phi^{(1)}$  und  $\phi^{(2)}$  im reziproken Raum, welche bereits im Abschnitt 2.4.2 eingeführt wurden.

Mit dem hier skizzierten Modell wird eine geschlossene Beschreibung von chemischen und verzerrungsinduzierten Beiträgen zum effektiven Wechselwirkungspotential möglich. Auch Mehrkörperwechselwirkungen lassen sich durch die Abbildung auf effektive Paar-Wechselwirkungspotentiale auf relativ einfache Weise in diesem Modell berücksichtigen. Seine Stärken zeigen sich außerdem deutlich bei der Behandlung von langreichweitigen Verzerrungsfeldern. Der verwendete Ansatz zur theoretischen Beschreibung der diffusen Streuung im reziproken Raum beschreibt zudem explizit die Zusammenhänge zwischen den effektiven Wechselwirkungspotentialen und der diffusen Streuung. Damit wird ein wesentlich tieferes Verständnis der betrachteten Systeme möglich als bei den klassischen, mathematisch motivierten Realraumansätzen. Darüberhinaus entfällt bei der Interpretation der Meßdaten die aufwendige und fehleranfällige Separation der einzelnen Intensitätskomponenten.

## 2.5 Klassifizierung des Ordnungsverhaltens binärer Legierungen

Oft werden binäre Legierungen aufgrund der in der Literatur bekannten Phasendiagramme als ordnend oder entmischend klassifiziert. Bei Experimenten zur Nahordnung stellt sich allerdings oft heraus, daß für viele Systeme eine wirklich eindeutige Zuordnung zu einer dieser beiden Kategorien nicht möglich ist. Daher wird hier eine differenziertere theoretische Betrachtung von Wolverton und Mitarbeitern [Wol00] zur Energetik und zum Ordnungsverhalten binärer Legierungen skizziert. Dabei werden fünf verschiedene Typen von binären Legierungen beschrieben. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen gehören demnach jeweils zu sehr unterschiedlichen Gruppen. Gerade auch die in diesem Zusammenhang von Wolverton und Mitarbeitern vorgenommene Beschreibung des Systems Au-Ni und die teilweise widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse in der Literatur [Por01, Wu83, Fli53] waren ausschlaggebend für die Wahl dieses Systems für die vorgestellten Experimente.

In ihrer Arbeit aus dem Jahr 2000 teilen Wolverton, Ozoliņš und Zunger [Wol00] binäre Legierung-Systeme in fünf Typengruppen ein. Diese Charakterisierung erfolgt anhand von drei systemspezifischen Energien und deren Verhältnis zueinander. Dies sind die Bildungsenthalpie der geordneten Phase, die Mischungsenthalpie der ungeordneten Phase und die Energie des kohärent phasenseparierten Zustands. Durch Vergleich dieser Größen mit der Energie des inkohärent phasenseparierten Zustands lassen sich Voraussagen über den Typ der langreichweitigen Ordnung und auch über die Nahordnungstendenzen in der ungeordneten Phase treffen.

Damit eine **langreichweitig geordnete** Konfiguration den energetisch günstigsten Zustand eines Systems darstellt, muß deren Energie nicht nur niedriger als die aller anderen möglichen Konfigurationen bei der entsprechenden Konzentration, sondern auch niedriger als die einer möglichen inkohärenten Mischungen von Phasen mit jeweils unterschiedlicher Konzentration sein. **Nahordnungs**phänomene hingegen betreffen jeweils nur ein einziges Phasengebiet. Daher sind bei deren Betrachtung solche inkohärenten Mehrphasengemische nicht relevant. Zur Bestimmung der energetisch bevorzugten Nahordnungstendenz in der ungeordneten Phase reicht es deshalb aus, alle möglichen Konfigurationen des Systems bei einer einzigen festen Konzentration zu berücksichtigen.

Die Energie  $E_{IPS}$  des *inkohärent* phasenseparierten Zustands, in dem beide Komponenten  $A$  und  $B$  in getrennten Gebieten mit ihren jeweiligen Gleichgewichtsgitterparametern  $a_A$  bzw.  $a_B$  vorliegen, dient hier als Referenz-Energie. Die durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten an den Grenzflächen zwischen den jeweiligen Phasengebieten gegebenenfalls auftretenden Verzerrungen werden durch den Einbau von Versetzungen weitgehend abgebaut, sodaß die entsprechenden Energiebeiträge vernachlässigt werden können. Die Energie  $E_{IPS}$  dieses *inkohärent* phasenseparierten Zustands ergibt sich aus der Summe der entsprechend der Konzentration gewichteten Energien der einzelnen Komponenten in

den jeweiligen Gleichgewichtsbedingungen

$$E_{IPS} = [(1 - c)E_A(a_A) + cE_B(a_B)] .$$

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H_O$  der geordneten ( $O$ ) Phase einer binären Legierung ergibt sich damit aus der Differenz der Energie  $E_O(\sigma, a_\sigma)$  der geordneten Konfiguration  $\sigma$  mit der Gitterkonstante  $a_\sigma$  und der Energie  $E_{IPS}$  des inkohärent phasenseparierten Zustands

$$\Delta H_O = E_O(\sigma, a_\sigma) - E_{IPS} . \quad (2.48)$$

Auf analoge Weise ist die Mischungsenthalpie  $\Delta H_U$  der vollkommen ungeordneten Phase ( $U$ ) bestimmt, bei der die Gitterplätze statistisch gemäß der Konzentration  $c$  der Komponenten besetzt sind

$$\Delta H_U = E_U(\sigma, a_\sigma) - E_{IPS} . \quad (2.49)$$

Die Energie  $\Delta E_{KS}$  des *kohärent* phasenseparierten Zustandes wird durch die Energien  $\Delta E_{VA}$  und  $\Delta E_{VB}$  der Verzerrungen beider Komponenten bestimmt. Diese sind bedingt durch die gemeinsame Gitterkonstante  $a_\perp$  in der Ebene der Grenzfläche. Die Gesamtenergie  $\Delta E_{KS}$  durch diese Verzerrungen an den kohärenten Grenzflächen ist selbstverständlich nicht nur von der Konzentration  $c$  der Komponenten sondern auch von der Orientierung  $\hat{\mathbf{k}}$  der Grenzfläche abhängig

$$\Delta E_{KS}(\hat{\mathbf{k}}, c) = \min_{a_\perp} [(1 - c)\Delta E_{VA}(\hat{\mathbf{k}}, a_\perp) + c\Delta E_{VB}(\hat{\mathbf{k}}, a_\perp)] .$$

Die Bildungsenthalpie  $\Delta E_{KS}^{min}$  des aufgrund der Orientierung der Grenzflächen energetisch bevorzugten kohärent phasenseparierten Zustandes ist somit gleich

$$\Delta E_{KS}^{min}(c) = \min_{\hat{\mathbf{k}}} \Delta E_{KS}(\hat{\mathbf{k}}, c) . \quad (2.50)$$

In der ungeordneten Phase, welche sich bei einer binären Legierung bei erhöhter Temperatur einstellt, geht die langreichweitige Ordnung verloren und die Atome der einzelnen Spezies sitzen ungeordnet auf den Gitterplätzen. Allerdings zeigt sich, daß auch bei höheren Temperaturen die Anordnung der Atome nicht vollkommen statistisch ist, sondern eine lokale Tendenz zur Ausbildung von geordneten Strukturen oder Clustern gleicher Atome vorhanden ist. Dieses Phänomen und die daraus resultierenden diffusen Intensitätsverteilungen lassen sich mit Hilfe der bereits in Kapitel 2.2.1 eingeführten Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  beschreiben. Mit den oben (s. Glchg. 2.48, 2.49 und 2.50) definierten Energien lassen sich nun zwei weitere Systemgrößen bestimmen, welche für das Nahordnungs-Verhalten von binären Legierungen von entscheidender Bedeutung sind. Dies ist zum einen die *Ordnungsenergie*  $\delta E_{Ord}$ , welche die Energiedifferenz zwischen ungeordneter und geordneter Phase angibt,

$$\delta E_{Ord} = \Delta H_O - \Delta H_U ,$$

	Typ I	Typ II	Typ III	Typ IV	Typ V
<b>Kohärente Phasen-separation</b> $A(a_s) + B(a_s)$	KS	KS	U KS	U O KS	U O KS
<b>Inkohärente Phasen-separation</b> $A(a_A) + B(a_B)$	0.0 U O	0.0 O	0.0 O	0.0	0.0
<b>LRO</b>	O	O	PS	PS	PS
<b>SRO</b>	O	O	O	O/PS	PS
<b>Beispiele</b>	Cu-Au	Al-Mg	GaP-InP	Ni-Au	Cu-Ag

**Abbildung 2.9:** (nach [Wol00]) Klassifizierung von binären Systemen anhand der Energien der geordneten ( $O$ ) Verbindung, der ungeordneten Phase ( $U$ ) und der Energie durch Verzerrungen im kohärent phasenseparierten Zustand ( $KS$ )

und zum anderen die Energie  $\delta E_{kPS}$  für eine *kohärente Phasenseparation*

$$\delta E_{kPS} = \Delta E_{KS}^{min} - \Delta H_U .$$

Die Größe dieser beiden Energien entscheidet über die Stabilität der einzelnen Phasen und über den Typ der Nahordnungsfluktuationen in der ungeordneten Phase. Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Einteilung von binären Systemen in fünf Typengruppen anhand der jeweiligen Bildungsenthalpie der geordneten Phase ( $O$ ) und der Mischungsenthalpie der ungeordneten Phase ( $U$ ) im Vergleich zu den Energien des kohärent und des inkohärent phasenseparierten Zustands. Daraus ergeben sich die Ordnungsenergie ( $\delta E_{Ord}$  bzw.  $U \rightarrow O$ ) und die entsprechende Energie der kohärenten Phasenseparation ( $\delta E_{kPS}$  bzw.  $U \rightarrow KS$ ).

**Typ 1:**  $\delta E_{Ord} < 0 < \delta E_{kPS}$

Bei Systemen diesen Typs ist die Bildungsenthalpie für die geordnete Phase negativ ( $\Delta H_O < 0$ ), d.h. die energetisch günstigste langreichweitig geordnete Phase ist eine geordnete Struktur. Auch die Mischungsenthalpie für die ungeordnete Phase ist bei Legierungen dieses Typs negativ ( $\Delta H_U < 0$ ), allerdings ist sie vom Betrag her deutlich kleiner als  $\Delta H_O$ , sodaß auch die Ordnungsenergie  $\delta E_{Ord}$  negativ ist. Somit kann auch die ungeordnete Phase ihre Energie durch Nahordnungsfluktuationen hin zu kurzreichweitig geordneten Strukturen minimieren.

**Typ 2:**  $\delta E_{Ord} < 0 \approx \delta E_{kPS}$

Auch bei diesen Legierungen sind die Bildungsenthalpie der geordneten Phase und die Ordnungsenergie negativ ( $\Delta H_O < 0$  und  $\delta E_{Ord} < 0$ ). In der langreichweitig geordneten Phase zeigt sich auch bei diesem Legierungstyp eine geordnete Struktur. Im Gegensatz zu Legierungen vom Typ 1 ist in diesem Fall allerdings die Mischungsenthalpie der ungeordneten Phase positiv ( $\Delta H_U > 0$ ) und ungefähr von der Größe der Energie der Verzerrungen im kohärent phasenseparierten Zustand ( $\Delta E_{KS}$ ). Daraus ergibt sich, daß die ungeordnete Phase instabil ist, sie kann allerdings, wie bei den Legierungen vom Typ 1 auch, durch Nahordnungsfluktuationen hin zu geordneten Strukturen ihre Energie reduzieren.

**Typ 3:**  $\delta E_{Ord} < \delta E_{kPS} < 0$

Bei Verbindungen diesen Typs sind sowohl die Bildungsenthalpie der geordneten Phase als auch die Mischungsenthalpie der ungeordneten Phase positiv ( $\Delta H_O > 0$  und  $\Delta H_U > 0$ ).  $\Delta H_O$  liegt hier zwischen der Energie des inkohärent  $E_{IPS}$  und des kohärent  $\Delta E_{KS}$  phasenseparierten Zustands, während  $\Delta H_U$  über  $\Delta E_{KS}$  liegt. Das bedeutet, daß der energetisch günstigste langreichweitig geordnete Zustand inkohärent phasensepariert ist und die ungeordnete Legierung instabil ist. Obwohl die geordnete Phase zur Phasenseparation tendiert, kann die ungeordnete Phase aufgrund der negativen Ordnungsenergie ( $\delta E_{Ord} < 0$ ) durch Nahordnungsfluktuationen hin zu geordneten Strukturen ihre Energie reduzieren.

**Typ 4:**  $\delta E_{Ord} \approx \delta E_{kPS} < 0$

Auch für Systeme von diesem Typ sind Bildungsenthalpie der geordneten Phase und die Mischungsenthalpie der ungeordneten Phase positiv ( $\Delta H_O > 0$  und  $\Delta H_U > 0$ ). Allerdings ist  $\Delta H_O$  nahezu gleich der Energie der kohärenten Phasenseparation ( $\delta E_{kPS}$ ) und damit gilt auch  $\delta E_{Ord} \approx \delta E_{kPS}$ . Deshalb gibt es in der ungeordneten Phase zwei konkurrierende Typen von Fluktuationen zur Reduzierung der Energie. Es zeigen sich daher sowohl Nahordnungsfluktuationen hin zu geordneten Strukturen als auch hin zur Phasenseparation.

**Typ 5:**  $\delta E_{kPS} < \delta E_{Ord} < 0$

In diesem Fall sind ähnlich wie auch bei den Systemen vom Typ 4 die Bildungsenthalpie der geordneten Phase und die Mischungsenthalpie der ungeordneten Phase positiv ( $\Delta H_O > 0$  und  $\Delta H_U > 0$ ). Allerdings ist die Ordnungsenergie hier deutlich größer als die Energie einer kohärenten Phasenseparation ( $\delta E_{kPS}$ ). Dies bedeutet, daß die ungeordnete Phase ihre Energie nur durch Ausbildung von phasenseparierenden Nahordnungstendenzen reduzieren kann und daß auch die energetisch günstigste langreichweitig geordneten Phase die Phasenseparation.

In dieser Arbeit werden die diffusen Intensitätsverteilungen mehrerer binärer Legierungssysteme untersucht, welche jeweils zu verschiedenen der hier aufgeführten Typenklassen gehören und deshalb deutliche Unterschiede in ihrem Nahordnungsverhalten zeigen.

Während es sich bei den untersuchten Kupfer-Gold- und Kupfer-Palladium-Legierungen um stark ordnende Systeme (Typ 1) handelt, zeigt das Gold-Nickel-System sowohl Phasenseparation als auch Nahordnungsfluktuationen hin zu geordneten Strukturen (Typ 4). Das System Kupfer-Mangan liegt vom Typ her zwischen diesen Systemen.

# 3 Experimentelle Methode

## 3.1 Vergleich verschiedener Streumethoden

Zur Untersuchung von Unordnungsphänomenen in Kristallen mit diffusen Streumethoden werden verschiedene Sonden eingesetzt. In Streuexperimenten mit Röntgen- und Neutronenstrahlen aber auch in Elektronenbeugungsexperimenten zeigen sich in vielen Systemen qualitativ sehr deutlich erkennbare diffuse Intensitätsbeiträge. Da diese drei Streumethoden ihre Stärken und auch Schwächen jeweils in unterschiedlichen Bereichen haben, ist es oft vorteilhaft, diese komplementär zu verwenden.

Während die Informationen aus Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten immer Mittelwerte über große Probenbereiche sind, liefern Elektronenbeugung oder Elektronenmikroskopie nur Informationen über sehr kleine Probenbereiche. Die Methode der hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) ist zudem auch auf die Untersuchungen von sehr dünnen Proben beschränkt. Mit Hilfe von Röntgenstrahlen oder Neutronen ist es im Gegensatz zur Elektronenmikroskopie auch möglich, Informationen über langreichweitige Korrelationen und thermodynamisch wichtige Mittelwerte zu erhalten. Andererseits erlaubt die Elektronenmikroskopie einen direkten Einblick in die Realraum-Struktur der untersuchten Proben und liefert somit äußerst wertvolle Hinweise zur Entwicklung von Modellen zur Interpretation von Beugungsdaten. Allerdings besteht aufgrund der hohen Leistungsdichte des Elektronenstrahls die Gefahr von Hitze- oder Strahlenschäden an der Probe.

In diesem einführenden Abschnitt zu den experimentellen Methoden wird nur ein kurzer Vergleich zwischen Röntgenstreuung und der Streuung von thermischen Neutronen durchgeführt. Bereits zwischen diesen beiden Techniken gibt es aufgrund der fundamental verschiedenen Wechselwirkung mit der Materie enorme Unterschiede. Röntgenstrahlen werden an Elektronen gestreut und wechselwirken also hauptsächlich mit den Hüllenelektronen der Atome, während Neutronen hauptsächlich mit den Atomkernen wechselwirken. Daraus ergibt sich für die meisten Elemente ein für Neutronen deutlich geringerer Absorptionsquerschnitt als für Röntgenstrahlen. Mit Neutronen sind daher im Gegensatz zu klassischen Röntgenstreuungsmethoden auch Streuexperimente in Transmissionsgeometrie an relativ dicken ( $d \gtrsim 1$  mm) Proben oder an tief vergrabenen Grenzflächen möglich. Aufgrund des Spins der Neutronen kann es zudem noch zu Wechselwirkungen mit den Spins ungepaarter Elektronen und dem Spin des Atomkerns kommen. Dies macht die Neutronenstreuung zu einem exzellenten Werkzeug nicht nur zur Untersuchung der chemischer Struktur von Festkörpern, sondern auch zur Untersuchung von deren magnetischen Eigenschaften.

Auch in den Energiebereichen, in denen die beiden Streumethoden arbeiten, zeigen sich erhebliche Unterschiede. Die für die Experimente typischerweise eingesetzten Wellenlängen in der Größenordnung von interatomaren Abständen ( $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ ) entsprechen für Röntgenstrahlen einer Energie von  $E_X = \frac{hc}{\lambda} = 12,4 \text{ keV}$ , während sie für Neutronen nur einer Energie von  $E_n = \frac{h^2}{2m_n\lambda^2} = 81,8 \text{ meV}$  entsprechen. (Hier ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $m_n$  die Ruhemasse des Neutrons.) Die Neutronenenergie bei typischen Streuexperimenten liegt also in der gleichen Größenordnung wie die von thermischen Gitteranregungen. Das macht die Neutronenstreuung bzw. -spektroskopie zu einer idealen Technik für die Bestimmung von Phononenspektren.

Neben diesen hier als Beispiel aufgeführten Stärken der Neutronenstreuung gegenüber klassischen Röntgenstreuungsmethoden, gibt es noch eine Reihe weiterer Vorteile dieser Technik. Während der Streuquerschnitt für Röntgenstrahlen von der Ordnungszahl  $Z$  der jeweiligen Elemente abhängt, zeigt der Streuquerschnitt für Neutronen keine so regelmäßige Abhängigkeit von der Ordnungszahl. So haben auch einige sehr leichte Elemente für Neutronen einen relativ großen Streuquerschnitt. Dieser ist zudem auch für die jeweiligen Isotope eines Elements unterschiedlich. Dies erlaubt es, in Neutronenstreuexperimenten auch deutliche Streusignale von leichten Elementen (wie z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff) neben denen von deutlich schwereren Elementen zu detektieren oder isotopenspezifische Experimente durchzuführen. Zudem zeigen selbst im Periodensystem benachbarte Elemente oft für Neutronen einen deutlich höheren Streukontrast als für Röntgenstrahlen.

Ein deutlicher Nachteil der Neutronenstreuungsmethoden gegenüber Röntgentechniken ist die Stärke der für die Experimente nutzbaren Primärintensität und deren Verfügbarkeit. Während Röntgenröhren oder Drehanoden in nahezu jedem Labor genutzt werden können, sind für Neutronenstreuexperimente im Gegensatz dazu sehr große und aufwendige Reaktoren oder Spallationsquellen nötig. An modernen Synchrotronstrahlungsquellen kann zudem Röntgenstrahlung genutzt werden, deren Brillianz die von Neutronenquellen um viele Größenordnungen übertrifft. Daher werden heutzutage Röntgenstreuungsmethoden trotzdem in vielen der oben genannten Bereichen (z. B. magnetische Streuung) eingesetzt, obwohl Neutronen **prinzipiell** besser dafür geeignet wären.

Die für die vorgestellten Experimente eingesetzte hochenergetische Röntgenstrahlung vereinigt die hohe Brillianz von Synchrotron-Strahlungsquellen mit der für Neutronen typischen hohen Eindringtiefe in das zu untersuchende Material. Im Folgenden wird deshalb beschrieben, weshalb die hochenergetische Röntgenstreuung zur Durchführung von diffusen Streuexperimenten in besonderer Weise geeignet ist.

## 3.2 Experimentelle Herausforderungen

Die Intensitäten diffuser Streusignale liegen meist mehrere Größenordnungen unter denen von Bragg-Reflexen und sind über sehr große Bereiche des reziproken Raums verteilt. Mit klassischen experimentellen Techniken, d. h. bei der Verwendung von Drehanoden als Rönt-



genquelle und der Intensitätserfassung mit Punktzählern, erweist sich die Durchführung solcher Röntgenstreuexperimente als sehr zeitaufwendig. Das Messen der Intensitätsverteilung in einem ausreichend großen Teil des reziproken Raums dauert so mehrere Tage oder sogar Wochen.

Die immer bessere Verfügbarkeit von Synchrotron-Strahlungsquellen mit hohen Primärintensitäten und die Verwendung von Linien- oder sogar Flächendetektoren zur Datenerfassung bietet ein enormes Potential, um den Zeitaufwand für die Messung diffuser Streuintensitäten drastisch zu reduzieren. Hier wird nun ein Technik vorgestellt, die die hohen Primärintensitäten moderner Synchrotron-Strahlungsquellen auch bei relativ hohen Energien von ca. 100 keV optimal mit der Verwendung von zweidimensionalen Detektoren kombiniert. Es wird damit möglich, die Zeitauflösung bei der Messung diffuser Streuintensitätsverteilungen um mehrere Größenordnungen zu verbessern.

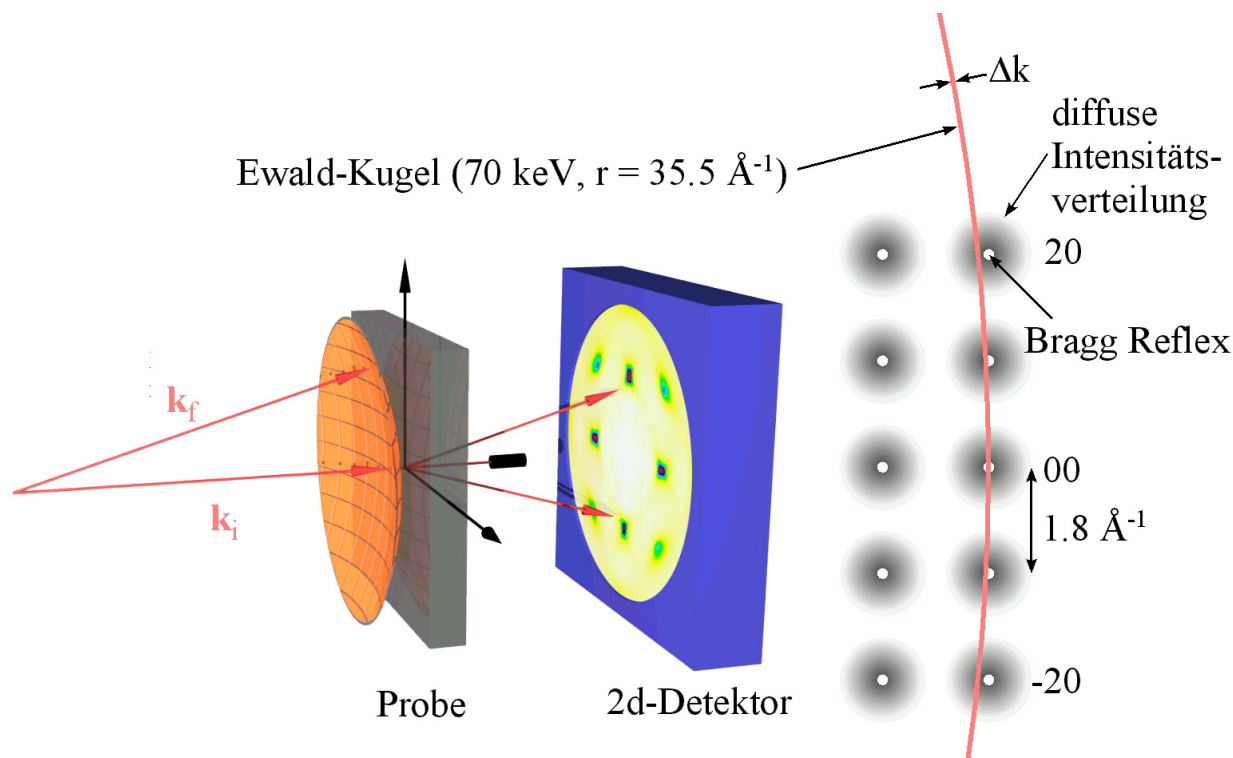
Aufgrund der geringen Intensitäten der diffusen Streuung relativ zu den übrigen Streubeiträgen ist es von äußerster Wichtigkeit, Untergrund-Streusignale auf ein Minimum zu reduzieren. Dazu gehören unter anderem die Luftstreuung des Primärstrahls, Kleinwinkelstreuung von strahldefinierenden Elementen wie Blenden und den Ein- bzw. Austrittsfenstern der Probenumgebung für den Röntgenstrahl sowie auch eventuelle Streusignale von der Probenhalterung. Um diese möglichst gering zu halten wurde eine spezielle Probenumgebung konstruiert (s. Abschnitt 4.1).

Weiterhin gibt es noch diffuse Untergrund-Intensitäten, welche von der zu untersuchenden Probe selbst ausgehen, wie z. B. Fluoreszenz oder thermisch diffuse Streuung. Diese läßt sich nur durch die geeignete Wahl der Energie des Primärstrahls bzw. der Proben temperatur reduzieren oder durch energie- oder temperaturabhängige Messungen abseparieren.

### 3.3 Meßprinzip

Das in dieser Arbeit zur Messung der diffusen Intensitätsverteilungen verwendete Prinzip beruht auf einer Technik, die als *monochromatische Laue-Technik* bekannt ist. A. Gibaud und Mitarbeiter stellten in ihrer Arbeit von 1997 [Gib97] eine Kombination dieser Meßmethode mit hochenergetischer, intensiver Synchrotron-Strahlung und einem Flächendetektor vor. Bei diesem Meßverfahren wird mit einem hochenergetischen, monochromatischen Röntgenstrahl von einem Wiggler oder Undulator einer modernen Synchrotron-Strahlungsquelle gearbeitet. Die Probe bleibt dabei in einer festen Position relativ zum einfallenden Strahl und die gestreuten Intensitätsverteilungen werden in Transmissionsgeometrie mit Hilfe eines zweidimensionalen Detektors aufgezeichnet. Dazu werden Bildplatten- oder CCD-Detektoren verwendet, welche weiter unten noch ausführlicher beschrieben werden.

Die Verwendung hochenergetischer Röntgenstrahlen in Transmissionsgeometrie (s. Abb. 3.1) bietet eine Reihe entscheidender Vorteile im Vergleich zu konventionellen Meßmethoden, welche hier kurz skizziert werden. In Verbindung mit einem zweidimensionalen



**Abbildung 3.1:** Schematische Skizze von Meßprinzip und Strahlengang. Die Verwendung von hochenergetischer Röntgenstrahlung macht durch den großen Radius der Ewald-Kugel das zumindest in der ersten Brillouin-Zone nahezu unverzerrte Ausmessen von ganzen Ebenen im reziproken Raum möglich.

Detektor stellt diese Meßtechnik ein äußerst leistungsfähiges Werkzeug dar, welches die Möglichkeit bietet, ganze Ebenen des reziproken Raums in sehr kurzer Zeit auszumessen.

Im rechten Teil von Abbildung 3.1 sind ein auf zwei Dimensionen reduzierter Ausschnitt des reziproken Gitters und der Ewald-Kreis skizziert. Mit der Ewald-Konstruktion lassen sich auf einfache Weise Streuprozesse im reziproken Raum darstellen. Der Wellenvektor des einfallenden, monochromatischen Röntgenstrahls  $\mathbf{k}_i$  mit dem Betrag  $|\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$  trifft auf den Ursprung (00) des reziproken Gitters. In einem elastischen Streuprozess werden alle Bragg-Reflexe angeregt, deren Positionen auf dem Ewald-Kreis mit dem Radius  $r_E = \frac{2\pi}{\lambda}$  liegen, dessen Mittelpunkt der Ausgangspunkt des Vektors  $\mathbf{k}_i$  ist. Aufgrund der Energieschärfe  $\Delta E$  der einfallenden Strahlung hat auch der Ewald-Kreis eine Breite  $\Delta \mathbf{k}$ . Damit können auch Reflexe angeregt werden, welche nicht exakt auf dem Ewald-Kreis liegen. Die maßstabgetreue Skizze (s. Abb. 3.1) verdeutlicht, daß die Ewald-Kugel in Streuexperimenten mit hochenergetischen Röntgenstrahlen im betrachteten Bereich des reziproken Raums als nahezu eben angesehen werden kann.

### Probendicke

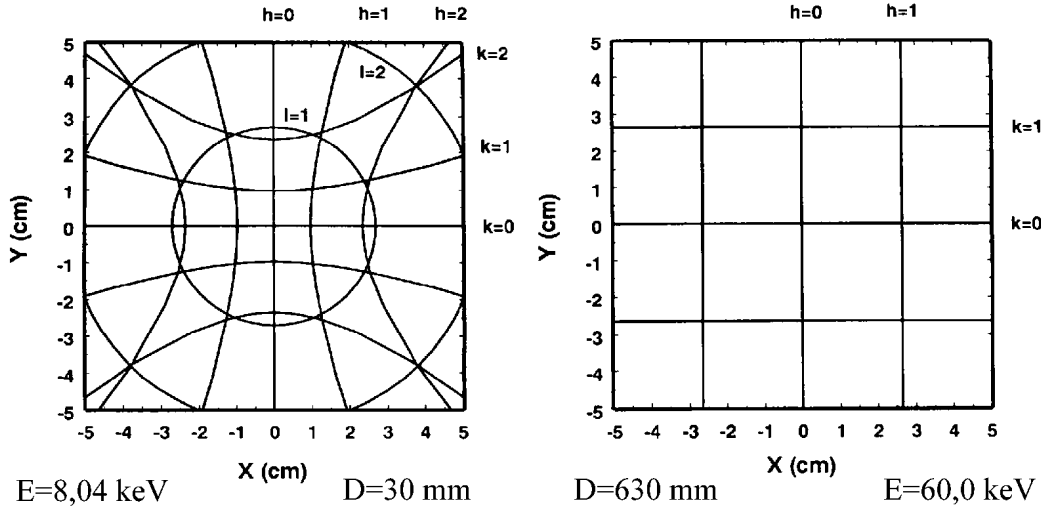
Mit hochenergetischen ( $\geq 60$  keV) Röntgenstrahlen wird es möglich, auch relativ dicke Proben von Legierungen, welche Elemente mit einem hohen Absorptionskoeffizienten wie z.B. Gold oder Palladium enthalten, zu durchstrahlen. Eine aufwendige Präparation spezieller dünner Proben kann daher entfallen. Ebenso ist bereits eine relativ einfache Präparation der Oberfläche durch Schleifen und Polieren zur Vermeidung von zusätzlichen Streusignalen von Oberflächendefekten ausreichend, da der Anteil von Streusignalen der Oberfläche im Vergleich zum übrigen Probenvolumen vernachlässigbar gering ist. Die für die Streuexperimente in Transmissionsgeometrie nutzbare Probendicke  $d$  ist durch den Absorptionskoeffizienten  $\mu$  des jeweiligen Probenmaterials begrenzt. Während nämlich das Streuvolumen und damit die zu erwartende, diffus gestreute Intensität in kinematischer Näherung linear mit der Probendicke  $d$  zunimmt, wird diese aufgrund der Absorption mit steigender Probendicke exponentiell abgeschwächt. Für die gestreute Intensität  $I'$  ergibt sich also in Abhängigkeit von der Probendicke  $d$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  folgende Beziehung

$$I'(\mu, d) \propto I_0 d e^{-\mu d} .$$

Aus dieser Beziehung läßt sich leicht die optimale Probendicke  $d_0$  ermitteln, bei welcher die maximale gestreute Intensität zu erwarten ist. Diese Bedingung wird für Proben erfüllt, deren Dicke gerade dem reziproken Wert des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  entspricht ( $d_0 = \frac{1}{\mu}$ ). Für das  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System beträgt dieser Wert beispielsweise für eine Röntgenenergie von  $E = 71,5$  keV :  $d_0(\text{Cu}_3\text{Au}, E=71,5 \text{ keV}) = 0,42$  mm. Bei einem entsprechenden Experiment bei einer Röntgenenergie von 8,04 keV würde der Wert für die optimale Probendicke nur bei  $d_0(\text{Cu}_3\text{Au}, E=8,04 \text{ keV}) = 0,0065$  mm liegen. Mit hochenergetischer Röntgenstrahlung ist es also möglich, ein fast 100mal größeres Probenvolumen zu sondieren als bei Experimenten bei „klassischen“ Röntgenenergien. Aufgrund des deutlich größeren Streuvolumens werden in den Experimenten auch deutlich höhere Streuintensitäten erreicht.

### Geometriebedingte Verzerrungen

Da der Radius der Ewald-Kugel umgekehrt proportional zur verwendeten Wellenlänge ist, kann für die bei den Experimenten verwendeten hohen Energien die Ewald-Kugel im Zentralbereich der Detektorfläche in guter Näherung als eben betrachtet werden. Durch eine Orientierung des Kristalls in einer hochsymmetrischen Richtung parallel zum einfallenden Strahl verlaufen die Linien konstanter Millerscher Indizes in der Detektorebene fast parallel, was die Interpretation der aufgenommenen Intensitätsverteilungen wesentlich vereinfacht. Dies ist in Abbildung 3.2 noch einmal verdeutlicht. Hier sind die berechneten Linien konstanter Millerscher Indizes eines Modellkristalls ( $a_0 = 5\text{\AA}$ ) in der Detektorebene für zwei verschiedene experimentelle Konfigurationen aufgetragen. Während sich bei der für klassische Röntgenstreuexperimente typischen Energie von 8,04 keV deutliche Verzerrungen

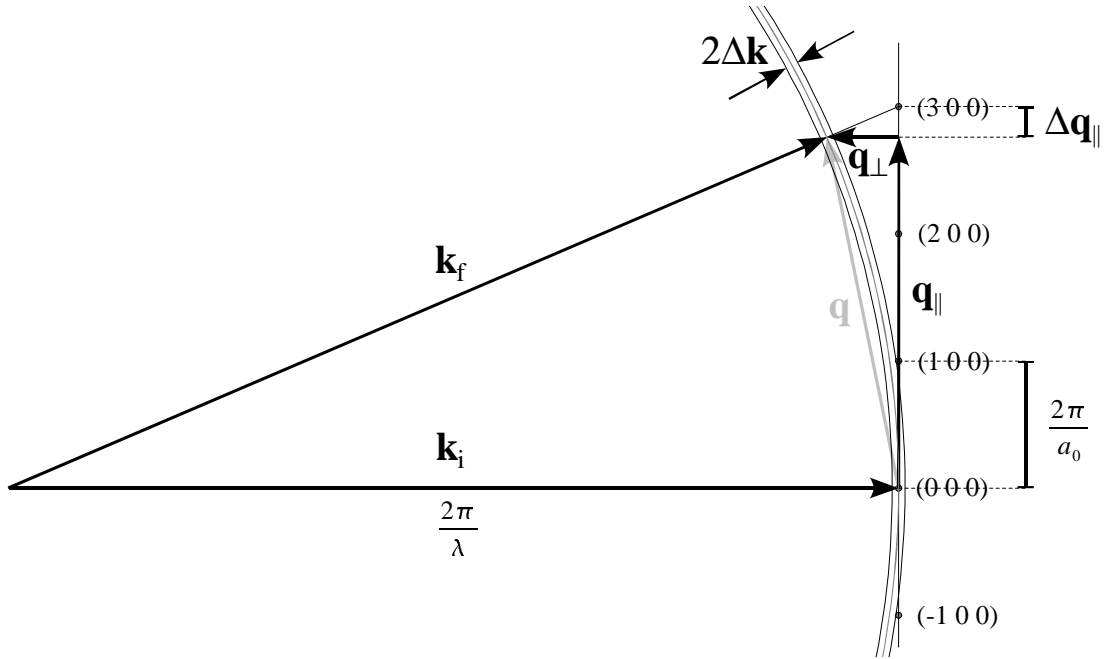


**Abbildung 3.2:** (aus [Gib97]) Berechnete Projektionen von Linien konstanter Millerscher Indizes eines Modellkristalls ( $a_0 = 5 \text{ \AA}$ ) auf die Detektorebene für zwei verschiedene experimentelle Konfigurationen: **links:**  $E = 8,04 \text{ keV}$ , Detektorabstand  $D = 30 \text{ mm}$ ; **rechts:**  $E = 60,0 \text{ keV}$ , Detektorabstand  $D = 630 \text{ mm}$ .

in der Projektion dieser Linien auf den ebenen Detektor zeigen, verlaufen die entsprechenden Linien bei einer Energie von  $60 \text{ keV}$  in der Detektorebene nahezu parallel zueinander.

Wie stark diese Linien konstanter Millerscher Indizes durch die Projektion in die Detektorebene tatsächlich verzerrt sind, wird hier quantitativ anhand von einigen Beispielen betrachtet. Neben diesen leichten Verzerrungen innerhalb der Detektorebene ist weiterhin noch zu beachten, daß aufgrund der Krümmung der Ewaldkugel der Anteil des Impulsübertrages  $\mathbf{q}_\perp$  senkrecht zur Detektorebene für die abgebildeten Punkte des reziproken Raumes nicht vernachlässigbar ist. Daraus folgt, daß die Bragg-Bedingungen in den entsprechenden Punkten der Detektorebene nur näherungsweise erfüllt sind. Dies erweist sich allerdings in der Praxis als ein Vorteil der Meßmethode, da die im reziproken Raum scharf begrenzten und sehr intensiven Bragg-Reflexe bei Ausrichtung der Probe entlang der Hochsymmetrierichtungen nicht direkt im Detektor registriert werden. Es zeigen sich nur die breiten Ausläufer der thermisch diffusen Streuung um die entsprechenden Bragg-Positionen in den Streubildern. Damit kann der dynamische Bereich des Detektors wesentlich besser zur Messung der schwachen diffusen Intensitätsverteilungen zwischen den Bragg-Reflexen ausgenutzt werden. Für diese über weite Bereiche des reziproken Raums ausgedehnten diffusen Intensitätsverteilungen ist die Abweichung in der gemessenen Intensität durch diesen Anteil des Impulsübertrages  $\mathbf{q}_\perp$  senkrecht zur Detektorebene nahezu vernachlässigbar.

Die zu einem Punkt  $(x, y)$  auf dem Detektor korrespondierenden Werte für die Anteile des Impulsübertrages (in  $\text{\AA}^{-1}$ ) in der Detektorebene ( $\mathbf{q}_\parallel$ ) und senkrecht dazu ( $\mathbf{q}_\perp$ ) ergeben sich durch einfache geometrische Überlegungen (s. Abb. 3.3). Die Größen  $x$  und  $y$  bezeichnen



**Abbildung 3.3:** Durch die Projektion der gekrümmten Ewaldkugel auf die Detektorebene verursachte Verzerrungen  $\Delta\mathbf{q}_{\parallel}$  der abgebildeten Punkte und der mit Abstand vom Detektorzentrum zunehmende Anteil  $\mathbf{q}_{\perp}$  des Impulsübertrages senkrecht zur Detektorebene.

dabei den horizontalen und den vertikalen Abstand eines Punktes in der Detektorebene vom Zentrum des Detektors, welcher sich in einem Abstand  $D$  von der Probe befindet. Es gilt

$$\mathbf{q}_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\vartheta) \quad \text{und} \quad \mathbf{q}_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda} (1 - \cos(2\vartheta)) \quad \text{mit} \quad 2\vartheta = \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{D}\right).$$

In Abbildung 3.3 ist skizziert, wie die Verzerrung  $\Delta\mathbf{q}_{\parallel}$  der auf die Detektorebene projizierten Punkte des reziproken Raums zustande kommt. Weiterhin sind die Anteile des Impulsübertrages  $\mathbf{q}$  parallel ( $\mathbf{q}_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $\mathbf{q}_{\perp}$ ) zur Detektorebene dargestellt. Berechnet man die konkreten Werte für  $\Delta\mathbf{q}_{\parallel}$  und  $\mathbf{q}_{\perp}$  für die bei den verschiedenen Experimenten verwendeten Wellenlängen und Gitterkonstanten, so zeigt sich, daß die Verzerrungen  $\Delta\mathbf{q}_{\parallel}$  auch bei relativ hohen Impulsüberträgen nur sehr gering und damit vernachlässigbar sind. Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil ( $\mathbf{q}_{\perp}$ ) des Impulsübertrages senkrecht zur Detektorebene auch bei geringen Beträgen von  $\mathbf{q}$  schon nicht mehr vernachlässigbare Werte an.

In Tabelle 3.1 sind als Beispiel die Anteile  $\mathbf{q}_{\perp}$  des Impulsübertrages senkrecht zur Detektorebene und die Verzerrungen  $\Delta\mathbf{q}_{\parallel}$  in der Detektorebene für verschiedene Positionen im reziproken Raum (100-, 200- und 300-Position) dargestellt. Die in diesen Beispielen gewählten Wellenlängen entsprechen den für die Experimente an den jeweiligen Meßplätzen verwendeten Energien. Die Werte sind primär durch das Verhältnis zwischen dem Betrag des primitiven reziproken Gittervektors  $\frac{2\pi}{a_0}$  der jeweiligen Legierung und dem Radius  $r_{Ewald} = \frac{2\pi}{\lambda}$

	PETRA 2	ID15B	X17B1
Energie	112 keV	62,6 keV	67 keV
$\lambda$	0,111 Å	0,198 Å	0,185 Å
$r_{Ewald} = \frac{2\pi}{\lambda}$	56,8 Å <sup>-1</sup>	31,7 Å <sup>-1</sup>	34,0 Å <sup>-1</sup>
Legierung	Cu <sub>3</sub> Pd	Cu <sub>3</sub> Au	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>
$a_0$	3,70 Å	3,74 Å	3,89 Å
$\frac{2\pi}{a_0}$	1,70 Å <sup>-1</sup>	1,68 Å <sup>-1</sup>	1,62 Å <sup>-1</sup>
$\mathbf{q}_\perp(100)$	0,0254 Å <sup>-1</sup>	0,0445 Å <sup>-1</sup>	0,0386 Å <sup>-1</sup>
$\Delta\mathbf{q}_\parallel(100)$	7,61·10 <sup>-4</sup> Å <sup>-1</sup>	2,35·10 <sup>-3</sup> Å <sup>-1</sup>	1,84·10 <sup>-3</sup> Å <sup>-1</sup>
$\mathbf{q}_\perp(200)$	0,102 Å <sup>-1</sup>	0,178 Å <sup>-1</sup>	0,155 Å <sup>-1</sup>
$\Delta\mathbf{q}_\parallel(200)$	6,08·10 <sup>-3</sup> Å <sup>-1</sup>	1,87·10 <sup>-2</sup> Å <sup>-1</sup>	1,46·10 <sup>-2</sup> Å <sup>-1</sup>
$\mathbf{q}_\perp(300)$	0,229 Å <sup>-1</sup>	0,403 Å <sup>-1</sup>	0,349 Å <sup>-1</sup>
$\Delta\mathbf{q}_\parallel(300)$	2,04·10 <sup>-2</sup> Å <sup>-1</sup>	6,25·10 <sup>-2</sup> Å <sup>-1</sup>	4,89·10 <sup>-2</sup> Å <sup>-1</sup>

**Tabelle 3.1:** Geometriebedingte Verzerrungen  $\Delta\mathbf{q}_\parallel$  und Anteile des Impulsübertrages senkrecht zur Detektorebene  $\mathbf{q}_\perp$  an verschiedenen Positionen (100, 200 und 300) für die untersuchten Systeme bei den jeweiligen Energien

der Ewaldkugel bestimmt. Diese geometriebedingten Verzerrungen  $\Delta\mathbf{q}_\parallel$  durch die Projektion der Ewaldkugel auf den ebenen Detektor betragen selbst für das bei einer relativ großen Wellenlänge von 0,198 Å untersuchte System Cu<sub>3</sub>Au an der (300)-Position nur 0,0625 reziproke Ångström und somit nur ungefähr ein Prozent des Impulsübertrages in der Detektorebene  $\mathbf{q}_\parallel$ . Alle in dieser Arbeit betrachteten diffusen Intensitätsverteilungen wurden bei dieser oder sogar deutlich höheren Energien aufgenommen und nur bis zu kleineren Impulsüberträgen ausgewertet, sodaß der sich aus den Verzerrungen ergebende Fehler mit weniger als einem Prozent abgeschätzt und meist vernachlässigt werden kann.

## 3.4 Auflösung

### 3.4.1 Energieauflösung

Je nach Röntgenquelle und dem verwendeten Monochromatorsystem ist die an einem Experimentierplatz zur Verfügung stehende Röntgenstrahlung nicht ideal monochromatisch. Das bedeutet, daß die Strahlung eine Energiebandbreite  $\Delta E$  um die nominelle Energie  $E$  besitzt. In diesem Abschnitt wird auf die Anforderungen der experimentellen Methode an die sogenannte Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$  eingegangen. Die für die Experimente mindestens benötigte Energieauflösung wird hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen ist entscheidend, bis zu welcher Längenskala im Realraum Korrelationen und Strukturen

betrachtet werden sollen. Im Experiment ist dadurch die maximal auflösbare Größe von Präzipitaten bestimmt. Zum anderen soll die Energieauflösung so gut sein, daß auch bei einer hohen Röntgenenergie und einem entsprechend großen Radius der Ewaldkugel niedrig indizierte Bragg-Reflexe nicht direkt in die Detektorebene abgebildet werden.

Die Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$  der für die Experimente verwendeten Röntgenstrahlung begrenzt die im Detektor erreichbare Auflösung im reziproken Raum  $\frac{\Delta q}{q}$ . Es zeigt sich, daß das Verhältnis  $\frac{\Delta q}{q}$  gerade gleich der Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$  ist. Das bedeutet, daß die beste absolute Auflösung  $\Delta q$  im Experiment bei kleinen Impulsüberträgen erreicht werden kann. Durch die begrenzte Auflösung  $\Delta q$  im reziproken Raum ist auch die maximale Distanz im Realraum  $l_{max}$  begrenzt, auf welcher Korrelationen durch das Streuexperiment untersucht werden können. Diese Länge  $l_{max}$  ist gerade durch den reziproken Wert der Auflösung  $\Delta q$  gegeben  $l_{max} = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\Delta q}$ . Aus dieser Relation ergibt sich auch die Bedingung für die Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$ , welche erforderlich ist, um in einem Streuexperiment Korrelationen auf einer Distanz  $l_{max}$  beobachten zu können

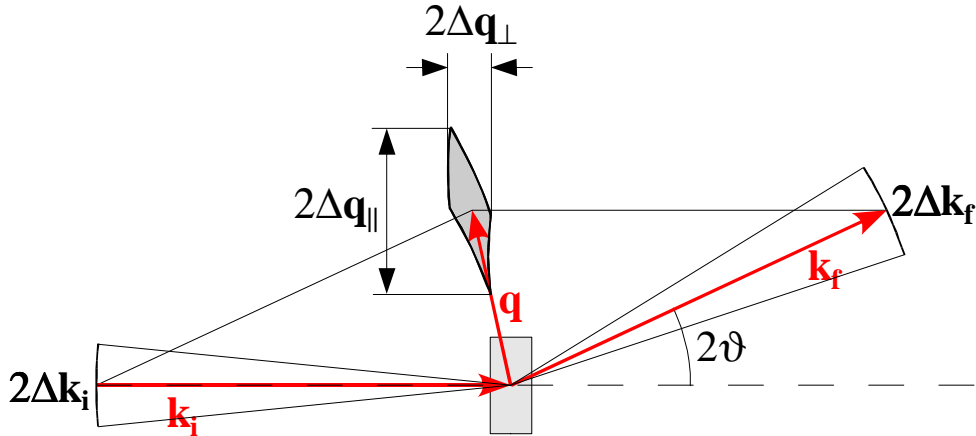
$$\frac{\Delta E}{E} \leq \frac{1}{2} \frac{2\pi}{l_{max}} \frac{1}{q} = \frac{1}{4} \frac{1}{l_{max}} \frac{\lambda}{\sin(\vartheta)} .$$

Sollen nun beispielsweise bei einem Streuexperiment mit hochenergetischer Röntgenstrahlung ( $E = 70$  keV) an einem  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall ( $a_0 \approx 3,89$  Å) Streusignale von Präzipitaten mit einer Größe von bis zu  $l_{max} = 1000$  Å in der Nähe der (100)-Position ( $|\mathbf{q}| = 1,615$  Å<sup>-1</sup>) betrachtet werden, so darf dafür die Energieunschärfe maximal  $\Delta E \leq 135$  eV betragen. Dies entspricht einer erforderlichen Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$  von ungefähr  $\frac{\Delta E}{E} \lesssim 2 \cdot 10^{-3}$ .

Aufgrund der Wellenlängenverteilung  $\Delta\lambda$  des einfallenden Röntgenlichts, ist auch der Radius  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  der Ewald-Kugel nicht exakt definiert, sondern weist eine entsprechende Breite  $\Delta k$  auf. Dies kann dazu führen, daß trotz der Krümmung der Ewaldkugel niedrig indizierte Bragg-Reflexe angeregt werden, obwohl die Bragg-Bedingungen für einen ideal monochromatischen ( $\Delta k = 0$ ) Röntgenstrahl nicht erfüllt wären (s. Abb. 3.1). Die Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$ , die daher mindestens nötig ist, um zu vermeiden, daß ein bestimmter Bragg-Reflex unter dem Streuwinkel  $2\vartheta$  direkt in Detektor abgebildet wird, ergibt sich durch einfach geometrische Überlegungen aus Abbildung 3.3

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \leq \frac{1}{\cos(2\vartheta)} - 1 .$$

Soll beispielsweise bei einer Röntgenenergie von 70 keV vermieden werden, daß bei einem exakt parallel zur Detektorfläche orientierten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristall ( $a_0 = 3,74$  Å) der (100)-Reflex ( $2\vartheta = 2,713^\circ$ ) direkt in den Detektor abgebildet wird, so sollte die Energieauflösung besser als  $\frac{\Delta E}{E} \leq 1,12 \cdot 10^{-3}$  sein. In der Praxis empfiehlt es sich jedoch eine bessere Energieauflösung zu wählen, da in der unmittelbaren Umgebung der Bragg-Positionen auch die Intensitätsbeiträge durch die thermisch diffuse Streuung (TDS, siehe Abschnitt 2.2.5)



**Abbildung 3.4:** *Auf zwei Dimensionen reduzierte Konstruktion des Auflösungselements im reziproken Raum*

sehr stark sind. Diese Intensitätsbeiträge  $I_{TDS}$  fallen umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes  $q'$  zu den Bragg-Positionen im reziproken Raum ab  $I_{TDS} \propto (\frac{1}{q'})^2$ .

Der beste (kleinste) Wert, welcher für die Auflösung  $\frac{\Delta q}{q}$  im reziproken Raum bei Streuexperimenten erreicht werden kann, ist allerdings nicht nur von der Energieauflösung  $\frac{\Delta E}{E}$  der verwendeten Röntgenstrahlung abhängig. Im nächsten Abschnitt zeigt sich sogar, daß die von der Energieunschärfe  $\Delta E$  verursachte Unschärfe  $\Delta q$  im reziproken Raum in der Regel klein gegenüber anderen Faktoren ist, welche ebenfalls zu einer erhöhten Unschärfe  $\Delta q$  beitragen.

### 3.4.2 Auflösung im reziproken Raum

Die in einem Pixel des Detektors gemessene Intensität entspricht nicht exakt der gestreuten Intensität in dem entsprechenden Bereich des reziproken Raums. Sie stellt vielmehr eine Integration über die gestreute Intensitätsverteilung in einem Volumenelement des reziproken Raums dar, welches durch die instrumentelle Auflösung gegeben ist. Dieses Volumen wird durch die Flächen im reziproken Raum bestimmt, welche unter den durch die Streugeometrie gegebenen Bedingungen vom einfallenden Röntgenstrahl ausgeleuchtet werden und welche vom einem Pixel des Detektors akzeptiert werden. Diese Größen ergeben sich aus der Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls, der Winkelauflösung, mit der die Richtung des gestreuten Strahls in einem Pixel des Detektors bestimmt werden kann und auch aus der relative Unschärfe  $\frac{\Delta E}{E}$  der verwendeten Röntgenstrahlung. Es zeigt sich allerdings, daß bei den mit Energieunschärfe von  $\frac{\Delta E}{E} \leq 1 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $\frac{\Delta E}{E} \leq 1 \cdot 10^{-4}$  durchgeführten Experimenten die dadurch verursachte Aufweitung des Auflösungs-Volumenelements vernachlässigt werden kann.

In Abbildung 3.4 ist eine auf zwei Dimensionen reduzierte Konstruktion des sogenannten Auflösungselements für die verwendete Streugeometrie skizziert. Die Fläche  $A_{res}$ , über wel-



che bei der Messung aufgrund der instrumentell gegebenen Auflösung integriert wird, läßt sich näherungsweise als ein Parallelogramm beschreiben. Die Seiten dieses Parallelogramms sind dabei durch die Richtungsunschärfe  $\Delta\mathbf{k}_i$  des senkrecht zur Probenoberfläche und zur Detektorebene einfallenden Primärstrahls und die Richtungsunschärfe  $\Delta\mathbf{k}_f$  des gestreuten Strahls gegeben. Wie aus Abbildung 3.4 leicht ersichtlich ist, ändern sich Form und Größe dieses Auflösungselements mit dem Streuwinkel  $2\vartheta$ .

Betrachtet man nun die Unschärfe des Impulsübertrages für die Komponenten in der Detektorebene  $\Delta\mathbf{q}_{\parallel}$  und die Komponente senkrecht dazu  $\Delta\mathbf{q}_{\perp}$  getrennt, so ergeben sich dafür in der verwendeten Streugeometrie folgende Beziehungen (s. Abb. 3.4)

$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{q}_{\parallel} &= \Delta\mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k}_f \cos(2\vartheta) \quad \text{und} \\ \Delta\mathbf{q}_{\perp} &= \Delta\mathbf{k}_f \sin(2\vartheta) .\end{aligned}$$

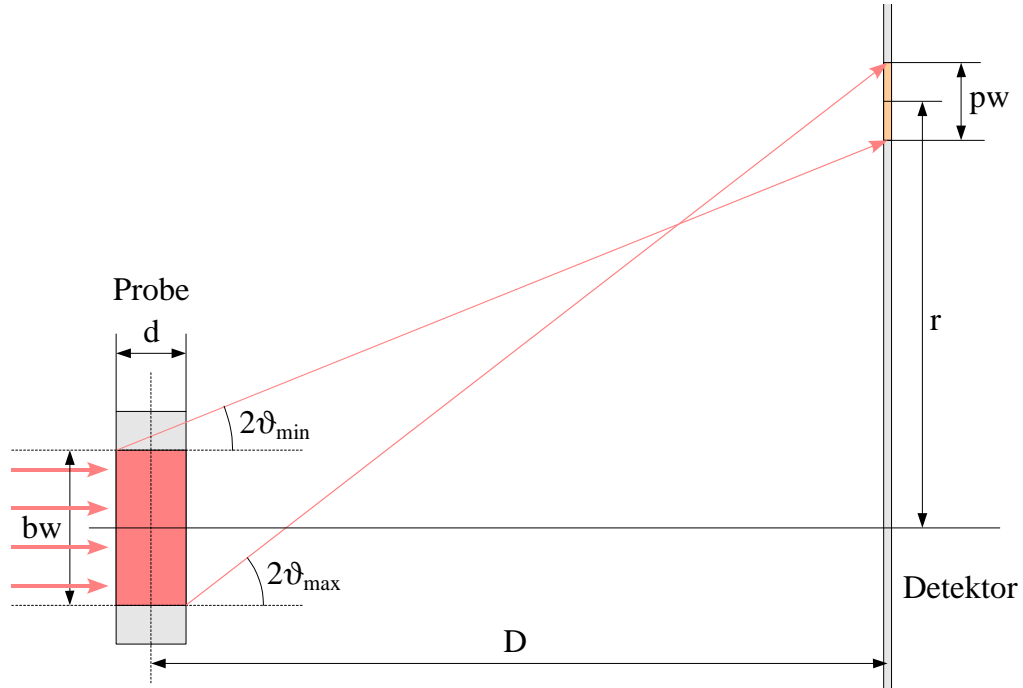
Die Richtungsunschärfe  $\Delta\mathbf{k}_i$  des einfallenden Röntgenstrahls wird dabei durch die Divergenz  $\Delta\alpha_i$  des Primärstrahls und somit durch die am jeweiligen Meßplatz verwendeten strahldefinierenden Elemente bestimmt ( $\Delta\mathbf{k}_i \approx k\Delta\alpha_i \frac{\pi}{180}$ ). Durch die Verwendung langer Kollimationsstrecken und hochauflösender Monochromatoren sowie der Begrenzung des Strahlquerschnitts durch Blendensysteme läßt sich die Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls minimieren. Allerdings gilt es hier einen geeigneten Kompromiß zwischen geringer Divergenz und Größe der Primärintensität und zu finden.

In dem hier verwendeten experimentellen Aufbau für Streuexperimente in Transmissionsgeometrie können durch die Verwendung von Flächendetektoren prinzipiell keinerlei Blendensysteme zur Kollimation der gestreuten Röntgenstrahlung eingesetzt werden. Die Richtungsunschärfe  $\Delta\mathbf{k}_f$  des gestreuten Strahls bzw. die Winkelauflösung  $\Delta 2\vartheta$ , welche mit dem Detektor erreicht werden kann ( $\Delta\mathbf{k}_f \approx k\Delta 2\vartheta \frac{\pi}{180}$ ), ist daher auch durch die Probendicke  $d$ , die Breite  $bw$  der auf der Probe ausgeleuchteten Fläche, die Pixelgröße  $pw$  des Detektors und den Streuwinkel  $2\vartheta$  gegeben. Der Streuwinkel ergibt sich aus dem Abstand  $D$  von der Probe zum Detektor und der radialen Entfernung  $r$  des betrachteten Pixels zum Zentrum des Detektors ( $2\vartheta = \arctan(\frac{r}{D})$ ).

In Abbildung 3.5 ist skizziert, wie sich der maximale  $2\vartheta_{max}$  und der minimale Wert  $2\vartheta_{min}$  für den Streuwinkel, unter welchem in einem Pixel des Detektors gleichzeitig Intensität registriert wird, aus den oben genannten Größen ergeben. Die Unschärfe  $\Delta 2\vartheta$  für den jeweiligen Streuwinkel  $2\vartheta = \arctan(\frac{r}{D})$  ergibt sich einfach aus der Differenz dieser beiden Werte

$$\Delta 2\vartheta = \frac{2\vartheta_{max} - 2\vartheta_{min}}{2} = \frac{1}{2} \left[ \arctan\left(\frac{2r + bw + pw}{2D - d}\right) - \arctan\left(\frac{2r - bw - pw}{2D + d}\right) \right] . \quad (3.1)$$

Für in den durchgeführten Experimenten typische Werte von Probendicke ( $d=1$  mm), Strahlbreite ( $bw=1$  mm), Pixelgröße ( $pw=0,15$  mm) und Streuwinkel ( $2\vartheta=2,862^\circ$  ( $D=1000$  mm,  $r=50$  mm)) ergibt sich daraus eine Unschärfe im Streuwinkel von  $\Delta 2\vartheta=0,034^\circ$ . Bei einer typischen Photonen-Energie von 70 keV entspricht dies einer



**Abbildung 3.5:** Minimaler  $2\vartheta_{\min}$  und maximaler  $2\vartheta_{\max}$  Streuwinkel, unter denen in Abhängigkeit von Probendicke  $d$ , der Breite des Primärstrahl  $bw$ , der Pixelgröße  $pw$  und des Streuwinkels  $2\vartheta = \arctan(\frac{r}{D})$  in einem Pixel des Detektors gleichzeitig Intensität registriert werden.

Richtungsunschärfe der gestreuten Röntgenstrahlung von  $\Delta\mathbf{k}_f=0,021 \text{ \AA}^{-1}$ . Unter den betrachteten kleinen Streuwinkeln (in diesem Beispiel:  $2\vartheta=2,862^\circ$ ) entspricht dies einer ebenso großen Unschärfe im gesamten Impulsübertrag  $\Delta\mathbf{q}=0,021 \text{ \AA}^{-1}$ . Die zusätzlichen Beiträge durch die Divergenz des einfallenden Strahls können im Vergleich dazu vernachlässigt werden. Für die am Hochenergiemeßplatz ID15B der ESRF (s. Abschnitt 4.2.2) durchgeführten Experimente kann die Richtungsunschärfe des einfallenden Röntgenstrahls z. B. mit  $\Delta\mathbf{k}_i \leq 0,001 \text{ \AA}^{-1}$  abgeschätzt werden.

Die in den Experimenten hauptsächlich durch Primärstrahlbreite und Probendicke begrenzte Auflösung im reziproken Raum ist also deutlich schlechter als die, welche theoretisch aufgrund der Ortsauflösung des Detektors möglich wäre. Im diskutierten Beispiel entspricht die Unschärfe  $\Delta\mathbf{q}$  von  $0,021 \text{ \AA}^{-1}$  im reziproken Raum dem vierfachen der Pixelgröße in der Detektorebene im Realraum. Im Regelfall kann also zur Verbesserung der Statistik der im Detektor registrierten Ereignisse eine Mittelung über mehrere benachbarte Pixel durchgeführt werden, ohne dabei Information zu verlieren. Die im Experiment erreichbare Auflösung läßt sich relativ einfach durch die Verwendung von dünneren Proben und durch die Verkleinerung des Primärstrahlprofils verbessern. Damit ist allerdings auch ein entsprechend geringeres Streuvolumen und somit gegebenenfalls auch geringere gestreute Intensitäten verbunden. Auch hier gilt es wiederum einen Kompromiß zwischen benötigter

Auflösung und erreichbarer Streuintensität zu finden. Die erreichbare Auflösung stellt für die durchgeführten Experimente allerdings nicht die limitierende Größe dar, da die betrachteten diffusen Intensitätsverteilungen Extrema im reziproken Raum aufweisen, welche deutlich weiter ausgedehnt sind als das hier exemplarisch berechnete Auflösungselement.

Für die betrachteten kleinen Streuwinkel können zudem die arctan-Terme in Gleichung 3.1 durch den linearen Term der entsprechenden Potenzreihenentwicklung angenähert werden ( $\arctan(x) \approx x - \frac{x^3}{3} + \dots$  für  $|x| < 1$ ). Für die Abhängigkeit der Unschärfe  $\Delta 2\vartheta$  im Streuwinkel von den durch Proben- und Streugeometrie gegebenen Größen ergibt sich damit folgende einfache Beziehung

$$\Delta 2\vartheta = \frac{1}{2} \frac{rd + D(bw + pw)}{D^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2}.$$

Für hochenergetische Röntgenstrahlung ist es durch eine geeignete Fokussierung (z. B. mit Brechungslinsen [Len99]) möglich, die Ausdehnung ( $bw$ ) des Primärstrahls ohne nennenswerte Verluste im Photonenfluß bis auf wenige  $10 \mu\text{m}$  zu reduzieren. Damit kann die erreichbare Auflösung bei Erhaltung der gestreuten Intensität deutlich verbessert werden.

## 3.5 Datenverarbeitung

In diesem Abschnitt wird skizziert, mit welchen Methoden die gestreuten Röntgenintensitätsverteilungen aufgenommen wurden und die so erhaltenen Rohdaten aufgearbeitet und schließlich visualisiert wurden. Es folgt im weiteren eine kurze Beschreibung der berücksichtigten Korrekturen der Intensitätsverteilungen aufgrund von Absorption und Polarisation und von inkohärenten Streubeiträgen.

### 3.5.1 Datenerfassung und Verarbeitung

Ein großer Vorteil der bei den durchgeführten Experimenten verwendeten Flächendetektoren ist, daß sie über den angeschlossenen Steuerechner innerhalb sehr kurzer Zeit ausgelesen werden können. Die von dem jeweiligen Detektor registrierten Intensitätsverteilungen liegen nach dem Ausleseprozeß direkt in digitalisierter Form vor und können sofort am Bildschirm betrachtet und weiterverarbeitet werden.

Im Falle des Bildplatten-Detektors vom Typ *mar345* dauert der Auslese- und Löschprozeß je nach verwendeter Auflösung und Größe der genutzten aktiven Fläche zwischen 34 und 108 Sekunden. Der Bildplatten-Detektor wurde bei den Experimenten an PETRA 2 in Hamburg und ID15B in Grenoble hauptsächlich in zwei Modi betrieben. Zum einen wurde eine aktive Fläche von 240 mm Durchmesser bei einer Ortsauflösung von  $100 \mu\text{m}$  genutzt, woraus sich bei einer Auslese- und Löschzeit von 62 Sekunden Bilder mit einer Auflösung von  $2400 \times 2400$  Pixeln ergeben. Zum anderen wurde die volle Fläche von 345 mm Durchmesser bei einer Ortsauflösung von  $150 \mu\text{m}$  genutzt. Dies resultierte in einer Auslese-

und Löschzeit von 80 Sekunden und Bildern mit einer Auflösung von  $2300 \times 2300$  Pixeln. Der maximale dynamische Bereich des *mar345*-Bildplatten-Detektors beträgt 18 bit (1:262144). Die Daten werden in einem komprimierten, proprietären Bildformat gespeichert, welches auf einem erweiterten TIFF-Format mit einer 16 bit-Graustufenpalette basiert.

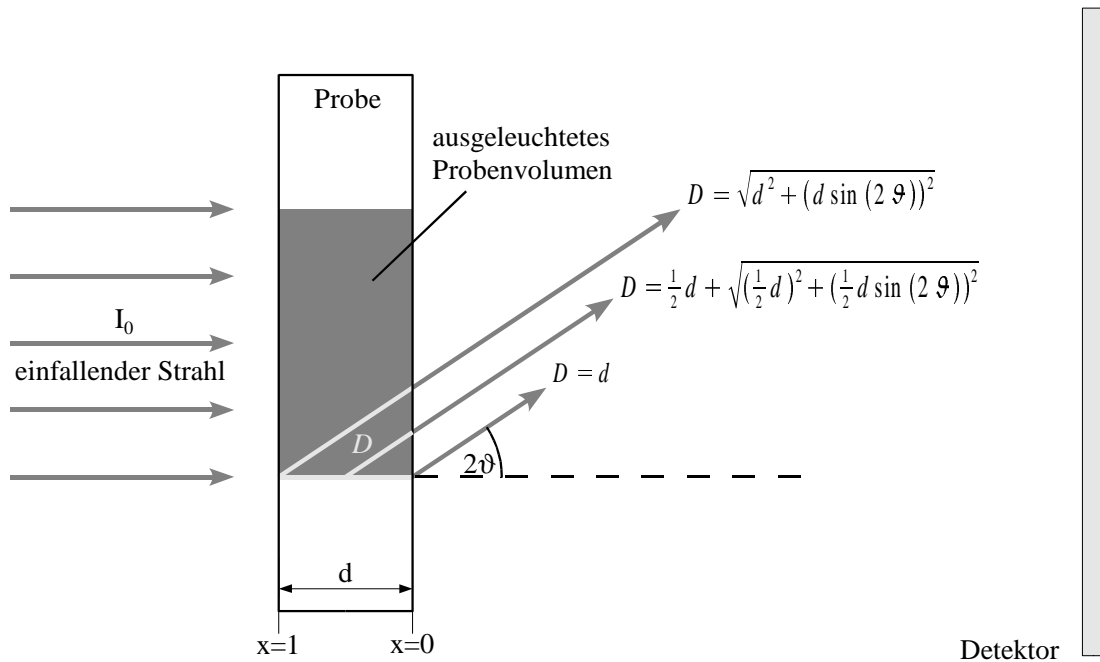
Der CCD-Detektor vom Typ *marCCD 133*, welcher bei den Experimenten an X17B1 in Brookhaven verwendet wurde, hat eine aktive Fläche von 133 mm und einen CCD-Chip, welcher die Nutzung einer maximalen Auflösung von  $2048 \times 2048$  Pixeln erlaubt. Dies entspricht einer maximalen Ortsauflösung von  $65 \mu\text{m}$ . Durch paralleles Auslesen von vier Segmenten des Chips beträgt die Auslesezeit für ein Bild nur 3,5 Sekunden. Für die Experimente wurde allerdings nicht die volle Ortsauflösung des Detektors ausgenutzt. Durch Nutzung des CCD-Chips in einem Modus mit einer effektiven Auflösung von  $1024 \times 1024$  Pixeln (durch Mittelung über jeweils 4 benachbarte Pixel) ergibt sich eine Ortsauflösung von  $130 \mu\text{m}$ . Der maximale dynamische Bereich dieses CCD-Detektorsystems beträgt 16 bit (1:65536). Die Daten werden auch hier in einem proprietären Bildformat gespeichert, welches auf einem TIFF-Format mit einer 16 bit-Graustufenpalette basiert.

Zur Weiterverarbeitung der aufgenommenen Intensitätsverteilungen mit verschiedenen Softwarepaketen wurden die im Format des entsprechenden Detektors gespeicherten Daten in ein 16 bit-Binärformat gewandelt. Im Falle der Datensätze des Bildplatten-Detektorsystems bedeutete dies leider auch eine Verringerung des effektiv nutzbaren dynamischen Bereichs um den Faktor vier von 18 bit auf 16 bit. Die weitere Auswertung der Daten und die Anwendung der im nächsten Abschnitt beschriebenen verschiedenen Korrekturen wurden mit dem Softwarepaket *PV-WAVE* der Firma *Visual Numerics* durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Entwicklungsumgebung zur Analyse und Visualisierung von mehrdimensionalen Datensätzen, welche eine intuitive feld- bzw. matrixorientierte Kommando-Sprache basierend auf der IMSL (*International Mathematical and Statistical Library*) zur Verfügung stellt.

Dieses Softwarepaket wurde auch dazu genutzt, um eine Subtraktion von Untergrundintensitäten vorzunehmen, um weiteren Korrekturen durchzuführen, um die gemessenen Intensitäten auf die Eingangintensität zu normieren und um kleinere Bereiche der gesamten Datensätze zu extrahieren.

### 3.5.2 Korrektur der Rohdaten

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse von Absorption, Polarisation und inkohärenter Streuung auf die gemessenen Intensitätsverteilungen quantitativ beschrieben. Bei den hier betrachteten kleinen Winkelbereichen sind von diesen Effekten allerdings nur Änderungen in den gemessenen Intensitäten von einigen Prozent zu erwarten. Selbst aufgrund der relativ großen Dicken der verwendeten Proben von bis zu einigen Millimetern und den teilweise sehr großen Absorptionskoeffizienten der Legierungskomponenten sind die Absorptionseffekte nur von einer ähnlichen Größenordnung.



**Abbildung 3.6:** Skizze zur Berechnung der effektiven Weglänge  $D$  der Strahlung innerhalb der Probe am Beispiel eines direkt beim Eintritt in die Probe ( $x = 1$ ), eines in der Mitte der Probe ( $x = \frac{1}{2}$ ) und eines beim Austritt aus der Probe ( $x = 0$ ) gestreuten Strahls.

### Absorption

Im folgenden wird der Einfluß der Absorption einer Probe mit der Dicke  $d$  auf die gemessenen Intensitätsverteilungen in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $2\vartheta$  betrachtet. Wie Abbildung 3.6 zeigt, ist die Weglänge  $D$  eines Röntgenstrahls in der Probe zum einen vom Streuwinkel  $2\vartheta$  und zum anderen von der Tiefe  $x$  in der Probe, in der der Streuprozess stattfindet, abhängig. Die Größe  $x$  wird hier zur Parametrisierung der Tiefe parallel zum einfallenden Strahl in der Probe verwendet und  $x$  läuft von 1 bis 0.

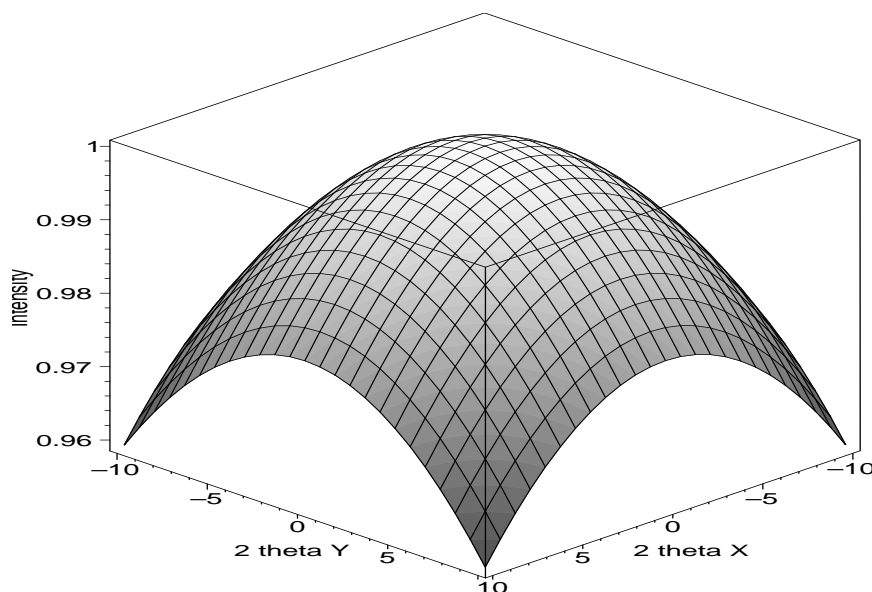
Da das ausgeleuchtete Probenvolumen sehr klein im Vergleich zum Abstand zwischen Probe und Detektor ist, können die an einem bestimmten Punkt des Detektors einfallenden Strahlen als näherungsweise parallel betrachtet werden.

Somit ergibt sich für die Weglänge  $D(x)$  eines Röntgenstrahls durch die Probe in Abhängigkeit vom Ort  $xd$ , an welchem er gestreut wird, folgende Beziehung (s. Abb. 3.6)

$$D(x) = \sqrt{(xd)^2 + (xd \sin(2\vartheta))^2} + (1 - x)d .$$

Die effektive Dicke der Probe  $D_{eff}$  für einen unter dem Winkel  $2\vartheta$  gestreuten Strahl läßt sich nun durch Integration über die gesamte Probendicke bestimmen.

$$D_{eff}(2\vartheta) = \int_0^1 \left[ xd \sqrt{1 + \sin^2(2\vartheta)} + (1 - x)d \right] dx = \frac{1}{2}d \sqrt{1 + \sin^2(2\vartheta)} + \frac{1}{2}d \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.7:** Streuwinkelabhängigkeit der im Detektor registrierten Intensitäten aufgrund des Absorptionseffekts für eine 1mm starke  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Probe bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von  $0,2 \text{ \AA}$

Da die effektive Dicke der Probe also vom Streuwinkel abhängt, ergibt sich somit für die im Detektor registrierte Intensität  $I'$  eine Winkelabhängigkeit, da diese exponentiell von der effektiven Weglänge des Strahls in der Probe abhängt.

$$I' \propto I_0 \cdot e^{-\mu D_{eff}} \quad \text{mit} \quad \mu = \mu(Z, E) \quad \text{und} \quad D_{eff} = D_{eff}(d, 2\vartheta)$$

Die Stärke dieses Effekts ist natürlich auch von der tatsächlichen Dicke der Probe  $d$  und über den Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu$  auch von der elementaren Zusammensetzung der Probe und der Energie der verwendeten Röntgenstrahlung abhängig.

Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch die Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität aufgrund des hier beschriebenen Absorptionseffekts am Beispiel einer 1mm starken  $\text{Cu}_3\text{Au}$  Probe und einer Wellenlänge von  $0,2 \text{ \AA}$  über einem Winkelbereich von jeweils 10 Grad in vertikaler und horizontaler Richtung. Es zeigen sich hier bei Streuwinkeln bis etwa zehn Grad nur Abweichungen in der Intensität von zwei bis drei Prozent.

### Polarisation

Eines der herausragenden Merkmale von Synchrotron-Strahlung ist die fast vollständige horizontale Polarisation in der Ebene des Speicherrings. Daraus ergibt sich eine anisotrope Abhängigkeit der gestreuten Intensität von horizontalem und vertikalem Streuwinkel. In vertikaler Richtung ergibt sich keinerlei Abhängigkeit der gestreuten Intensität vom Streuwinkel  $2\vartheta_{ver}$ . Im klassischen Bild der Streuung an einem freien Elektron durch dessen

Anregung zu Schwingungen durch die einfallende ebene Welle ist in diesem Fall die Beobachtungsrichtung immer genau senkrecht zum streuenden bzw. schwingenden Elektron. In horizontaler Richtung hingegen zeigt sich eine Proportionalität der beobachteten Intensität zu  $\cos^2(2\vartheta)$  durch die Projektion des Feldstärkevektors in diese Richtung. Somit ergibt sich für die unter dem Winkel  $2\vartheta$  beobachtete Intensität  $I'$  im Falle eines vollständig horizontal polarisierten einfallenden Strahls folgende Beziehungen für die horizontale und vertikale Streuebene

$$I'(2\vartheta_{ver}) \propto I_0 \quad \text{und} \quad I'(2\vartheta_{hor}) \propto I_0 \cos^2(2\vartheta_{hor}) .$$

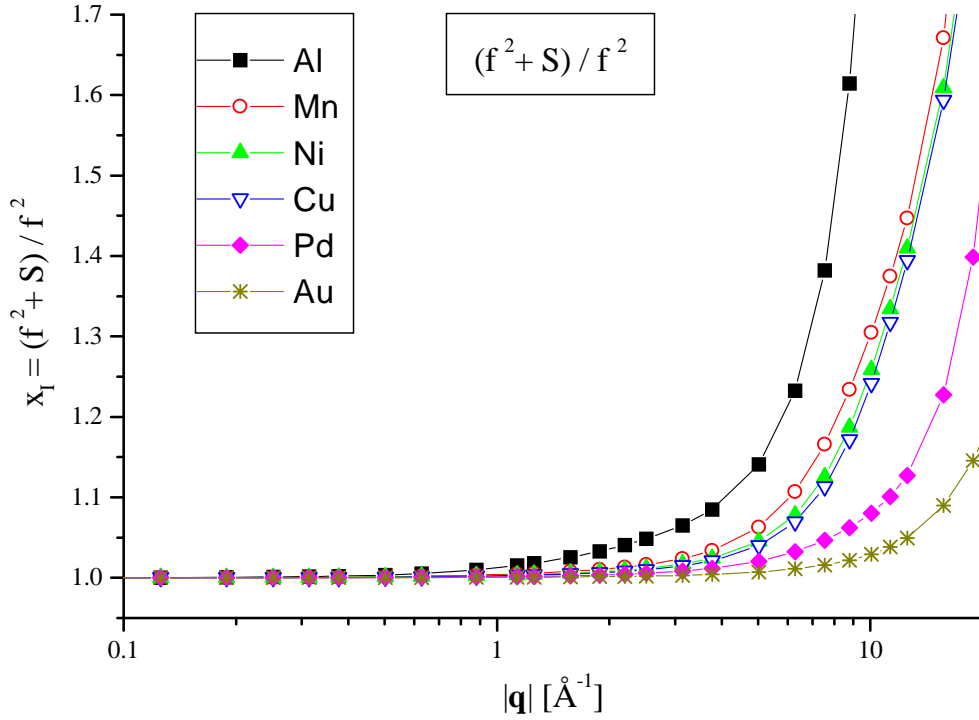
### Inkohärente Streubeiträge

Da es bei inelastischen Streuprozessen mit der Ausnahme von quasielastischen Prozessen wie der thermisch diffusen Streuung aufgrund der Energiedifferenz zwischen einfallender Welle und den gestreuten Wellen auch keine feste Phasenbeziehung zwischen diesen Wellen gibt, sind diese Streuprozesse inkohärent. Auch die Compton-Streuung gehört zu diesen inkohärenten Streuprozessen. In der Literatur wird dieser Begriff jedoch oft zusammenfassend für eine Vielzahl von inkohärenten Streuprozessen verwendet. Die Intensitätsbeiträge inkohärenter Streuprozesse zeigen im reziproken Raum einen gleichmäßigen und glatten Verlauf in Abhängigkeit vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$ . Damit können diese Beiträge bei gewöhnlichen Röntgenstreuexperimenten leicht durch eine lineare Interpolation der Streusignale „unter“ und „zwischen“ den Maxima an den Bragg-Positionen subtrahiert werden. Die in dieser Arbeit untersuchten diffusen Intensitätsverläufe zeigen allerdings eine relativ große Ausdehnung im reziproken Raum und sind um bis zu mehrere Größenordnungen schwächer als die Bragg-Reflexe. Es ist daher nicht so einfach möglich, die inkohärenten Streubeiträge durch lineares Interpolieren der „Untergrundsignale“ zu subtrahieren. Da zudem integrierende Detektorsysteme ohne Energiediskriminierung verwendet werden, ist es auch nicht möglich, die inkohärenten Streubeiträge durch eine Energieanalyse der gestreuten Photonen zu separieren. Bei der Datenanalyse wird daher lediglich der inkohärente Anteil an den gemessenen Intensitätsverteilungen abgeschätzt.

Der differentielle inkohärente Streuquerschnitt  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc}$  für ein Atom mit der Ordnungszahl  $Z$  läßt sich folgendermaßen darstellen

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc} \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Thoms} S(E_1, E_2, q, Z) . \quad (3.3)$$

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Thoms}$  ist Thomson-Streuquerschnitt für ein freies Elektron (s. Glchg. 2.2). Die Werte für die inkohärente Streufunktion  $S(q, Z)$  findet man tabelliert in [Wil99] und [Hub75]. Die dort aufgeführten Werte wurden von Cromer und Mann 1967 [Cro69] und 1969 [Cro67] berechnet. Zur nicht-relativistischen Bestimmung der Mehr-Elektronen-Wellenfunktionen wurde dabei die selbstkonsistente Feld-Methode nach Hartree und Fock verwendet. Die Abhängigkeit der inkohärenten Streufunktion vom Energieübertrag beim Compton-Streuprozess wurde hier vernachlässigt.



**Abbildung 3.8:** Das Verhältnis des gesamten Streuquerschnitts (kohärente und inkohärente Beiträge) zum kohärenten Streuquerschnitt in Abhängigkeit von Impulsübertrag  $|\mathbf{q}|$  für unterschiedliche Elemente

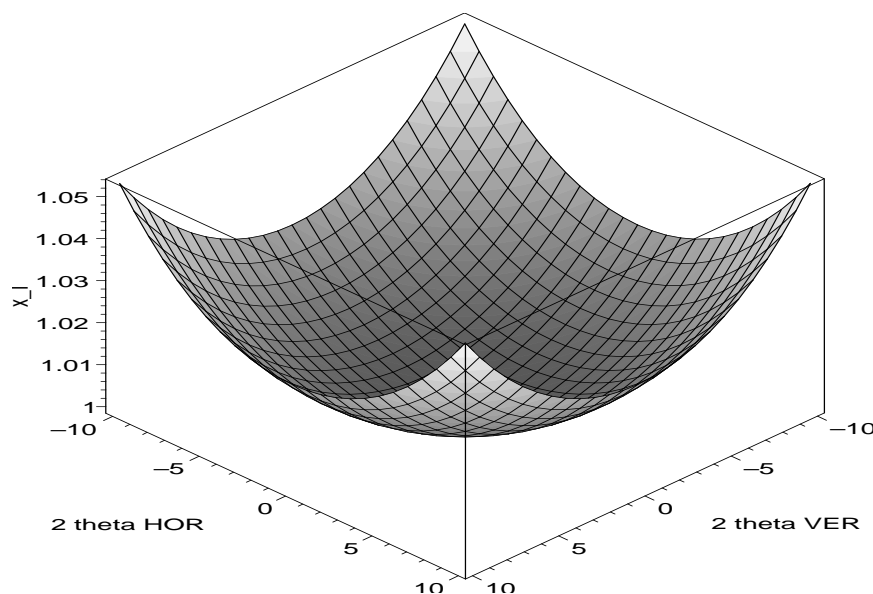
Es ist zu beachten, daß aufgrund der inkohärenten Natur der betrachteten Prozesse die inkohärente Streufunktion  $S(q, Z)$  nur linear in den Streuquerschnitt eingeht (s. Glchg. 3.3). In die Gleichung für den kohärenten Streuquerschnitt  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh}$  eines Atoms geht im Gegensatz dazu der entsprechende Atomformfaktor  $f(E, q, Z)$  quadratisch ein.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Thoms} f^2(E, q, Z) \quad (3.4)$$

Um den Anteil der inkohärenten Beiträge zu den gemessenen Intensitätsverteilungen abzuschätzen, wird hier für ein binäres System mit den Spezies  $f_A$  und  $f_B$  in den Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  das Verhältnis  $x_I(q)$  des gesamten Streuquerschnitts  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc}$  zum kohärenten Streuquerschnitt  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh}$  berechnet. Der mittlere atomarer Formfaktor  $\bar{f}$  des binären Systems wird dabei durch bezüglich der jeweiligen Konzentrationen gewichtete Mittelung aus den einzelnen Formfaktoren berechnet. Damit ergibt sich folgende Beziehung für das Verhältnis  $x_I$  in Abhängigkeit vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$

$$x_I(q) = \frac{\bar{f}^2(E, q) + c_A S_A(q) + c_B S_B(q)}{\bar{f}^2(E, q)} \quad (\text{mit } \bar{f} = (c_A f_A + c_B f_B)). \quad (3.5)$$





**Abbildung 3.9:** Winkelabhängigkeit des Verhältnisses  $x_I$  von gesamtem zu kohärentem Streuquerschnitt am Beispiel einer  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Probe bei einer Wellenlänge von  $0,2 \text{ \AA}$

Dieses Verhältnis ist für verschieden Elemente in Abhängigkeit vom Impulsübertrag  $|\mathbf{q}|$  in Abbildung 3.8 aufgetragen. Es zeigt sich, daß auch für leichte Elemente wie zum Beispiel Aluminium der Anteil der inkohärent gestreuten Beiträge an der Gesamtintensität selbst bei Impulsüberträgen  $|\mathbf{q}|$  von bis zu  $4 \text{ \AA}^{-1}$  noch unter 10% beträgt.

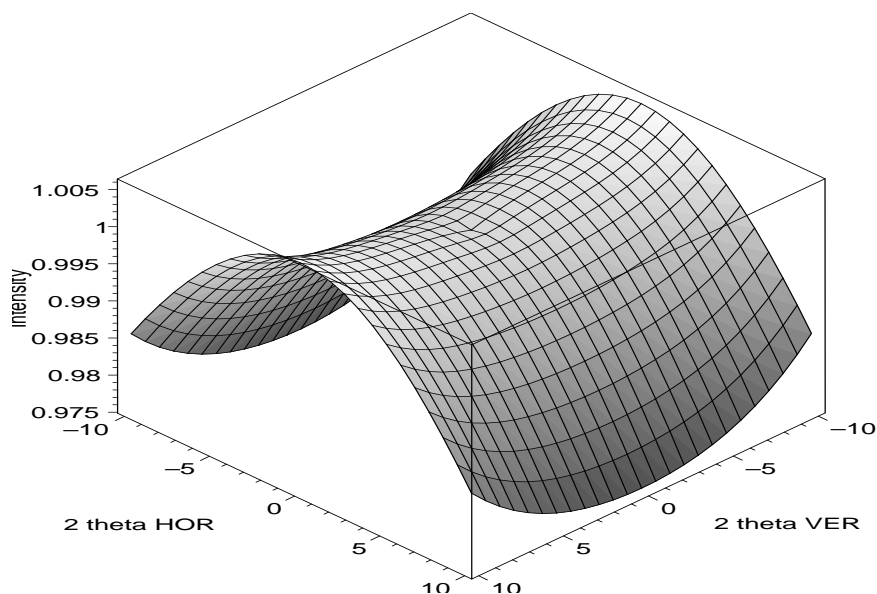
Abbildung 3.9 zeigt am Beispiel einer  $\text{Cu}_3\text{Au}$  Legierung die zweidimensionale Verteilung des Verhältnisses  $x_I$  (s. Glchg. 3.5) für eine Energie von 62,53 keV. Auch für den in diesem Fall gezeigten kleinen Winkelbereich von jeweils zehn Grad in horizontaler und vertikaler Richtung zeigt sich eine deutliche Zunahme des inkohärenten Anteils am Streusignal mit steigenden Winkeln. Diese Anteile bleiben jedoch unter 5%.

### Zusammenfassung aller drei Korrekturen

Betrachtet man nun die bisher aufgeführten Einflüsse auf die gemessenen Intensitäten durch Absorption und Polarisation sowie die zusätzlichen Intensitätsbeiträge durch den Compton-Effekt zusammen am Beispiel einer 1 mm starken  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Probe bei einer Wellenlänge von  $0,2 \text{ \AA}$ , so zeigt sich, daß sich die Effekte in diesem Fall in vertikaler Richtung nahezu aufheben, während in horizontaler Richtung der Polarisationseffekt dominiert (s. Abb. 3.10).

Für dickere Proben und solche mit einem größeren Anteil von schweren Elementen ist allerdings ein stärkerer Einfluß der Absorptionskorrektur zu erwarten, während andererseits bei Proben mit einem größeren Anteil von leichten Elementen der Einfluß der Compton-Streuung der dominierende Effekt sein wird.

Zur Berücksichtigung der Einflüsse von Absorption, Polarisation und inkohärenten Streubeiträgen wird für jeden dieser Effekte eine Matrix erstellt, welche die **relativen**



**Abbildung 3.10:** *Streuwinkelabhängigkeit der Intensität aufgrund von Absorption, Polarisation und Compton-Streuung am Beispiel einer  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Probe, berechnet für eine Wellenlänge von  $0,2 \text{ \AA}$*

Intensitäten in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $2\vartheta$  bezogen auf die Intensität bei  $2\vartheta = 0$  enthält. Anschließend erfolgte eine Division der gemessenen Intensitätsverteilungen durch diese KorrekturmatriX. Durch diese Vorgehensweise brauchen die genannten Effekte bei der theoretischen Berechnung der zu erwartenden Intensitätsverteilungen nicht mehr berücksichtigt werden.

### 3.6 Normierung der Intensitäten

Da der Elektronenstrom und damit auch die von der entsprechenden Quelle im Synchrotron-Speicherring ausgehende Primärintensität nicht konstant ist, sondern kontinuierlich mit der Zeit abnimmt, reicht es bei der Durchführung von Meßreihen nicht aus, nur die zugehörige Belichtungszeit zu erfassen. Damit ein quantitativer Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilungen bei verschiedenen Probenbedingungen möglich wird, ist es nötig, die auf die Probe treffende Intensität zu messen. Zu diesem Zweck werden verschiedene Monitorzähler zwischen dem letzten strahldefinierenden Blendensatz und dem Eingangsfenster der Vakuumkammer für die Primärintensität eingesetzt.

Als Monitorzähler kamen an den verschiedenen Experimentierplätzen jeweils unterschiedliche Techniken zum Einsatz. Am Experimentierplatz PETRA 2 in Hamburg wurde eine Aluminium-Streufolie im Primärstrahl in Verbindung mit einem NaI-Szintillationszähler verwendet. Bei den Messungen an X17B1 in Brookhaven (NSLS) kam als Monitorzähler für die Primärintensität eine Ionisationskammer zum Einsatz.

An ID15B in Grenoble (ESRF) wurde hingegen eine Silizium PIN-Diode verwendet, deren Strom mit Hilfe eines Elektrometers gemessen und daraus die entsprechende Intensität berechnet wurde. Leider ergaben sich bei dieser Konfiguration bei kurzen Meßzeiten von 5 Sekunden und weniger große Unsicherheiten für die gemessenen Primärintensitäten. Ursache dafür ist, daß die vom Elektrometer für den Strom gemessenen Werte erst mit einer kurzen Verzögerung ihre tatsächlichen Werte annehmen und somit besonders bei kurzen Messungen zu geringe Intensitäten registriert werden. Daher konnten von den an ID15B in Grenoble gemessenen Datensätzen am  $\text{Cu}_3\text{Au}$  nur die bei höheren Temperaturen und längeren Belichtungszeiten gewonnenen Daten für quantitative Vergleiche herangezogen werden. Für die mit kurzen Meßzeiten gewonnenen Intensitätsverteilungen bei Raumtemperatur war leider nur ein qualitativer Vergleich mit den übrigen Messungen möglich.

Für die quantitative Analyse der temperatur- und zeitabhängigen Meßreihen wurden die aufgenommenen Intensitätsverteilungen jeweils auf die während der Belichtungsdauer registrierte Primärintensität normiert. Bei zukünftigen Experimenten ist darüberhinaus eine Bestimmung von absoluten Streuintensitäten geplant. Dafür sind allerdings zusätzliche Kalibrierungsmessungen für den jeweils verwendeten Flächendetektor und auch für den jeweiligen Monitorzähler mit entsprechenden Eichproben als Referenz nötig.



# 4 Experimentelle Details

## 4.1 Probenumgebung

Da es für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen diffuser Intensitätsverteilungen essentiell wichtig ist, störende Untergrundintensitäten soweit wie möglich zu reduzieren, wurde zu diesem Zweck eine spezielle Probenumgebung konstruiert, welche hier kurz vorgestellt wird (s. Abb.en 4.1 und 4.2). Insbesondere für die Durchführung der temperaturabhängigen Messungen ist die Verwendung einer Vakuumkammer für die Experimente unerlässlich, um eine Oxidation der Kristalle zu vermeiden. Desweiteren wird damit auch eine deutliche Reduzierung des Untergrunds durch die Luftstreuung des Primärstrahls erreicht.

Eine weitere deutliche Reduzierung von unerwünschten Untergrundstreusignalen wird durch eine von außen im Vakuum verfahrbare Lochblende erzielt. Diese Blende mit einem Durchmesser von 2 mm stellt eine entscheidende Komponente der Experimentierkammer dar und befindet sich zwischen der Probenposition und dem Eintrittsfenster für den Röntgenstrahl (s. Abb. 4.1). Sie ist über zwei Wellbälge mit dem übrigen Teil der Vakuumkammer verbunden. Damit ist es möglich, große Teile der Kleinwinkelstreuung von den Eingangsblendensätzen und von anderen strahldefinierenden Elementen zu unterdrücken. Ebenso können die Untergrundsignale durch die Luftstreuung des einfallenden Strahls vor der Experimentierkammer und die Streuung vom Eingangsfenster der Kammer minimiert werden. Um die Streubeiträge von diesem Fenster und die Intensitätsbeiträge durch Defekte an dessen Oberfläche von vornherein so gering wie möglich zu halten, besteht das Strahl Eintrittsfenster bei diesem Versuchsaufbau aus einem polierten einkristallinen Stück Silizium. Die gestreute Intensität von eventuell darin angeregten Bragg-Reflexen wird ebenfalls von der Lochblende im Vakuum absorbiert.

Als Probenhalter und -heizer wird bei diesem Versuchsaufbau ein Hezelement mit einem Durchmesser von 30 mm verwendet, welches aus pyrolytischem Graphit und pyrolytischem Bornitrid gefertigt ist (s. Abb. 4.3 links). Eine runde Aussparung von ca. 5mm Durchmesser in der Mitte des Hezelements ermöglicht dessen Verwendung für Röntgenstreuexperimente in Transmissionsgeometrie. Die Proben, welche typischerweise einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von ca. einem Millimeter haben, werden mit Hilfe eines schmalen Tantalblechs auf dem Heizer festgeklemmt (s. Abb. 4.3 rechts). Dieses Tantalblech ist wie das Hezelement auch mit einer Aussparung für den Röntgenstrahl versehen, um Experimente in Transmissionsgeometrie zu ermöglichen. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements (Typ K), welches zwischen dem Tantalblech und der Probe festgeklemmt wird.

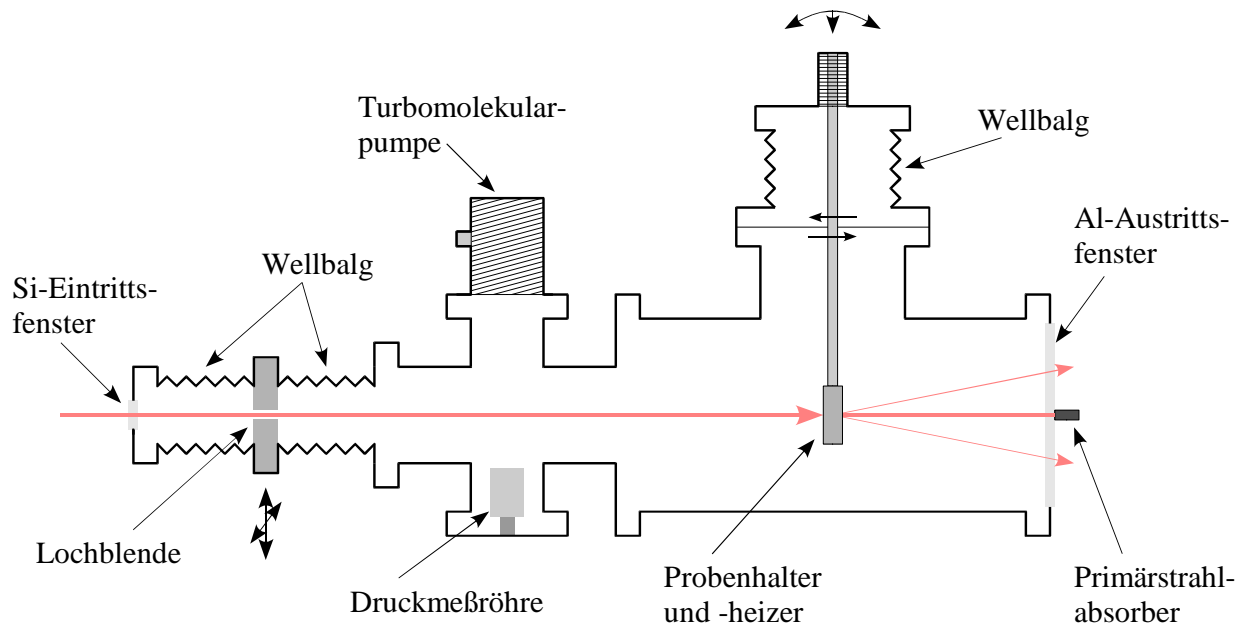


Abbildung 4.1: Skizze der für die Experimente verwendeten Vakuumkammer

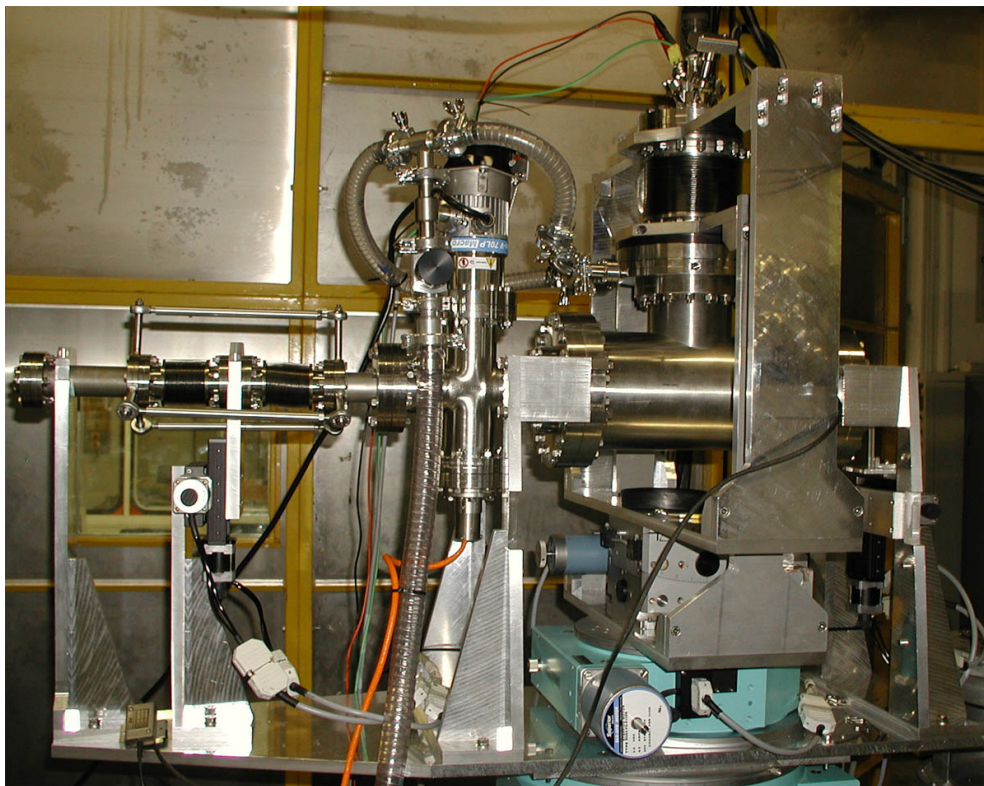
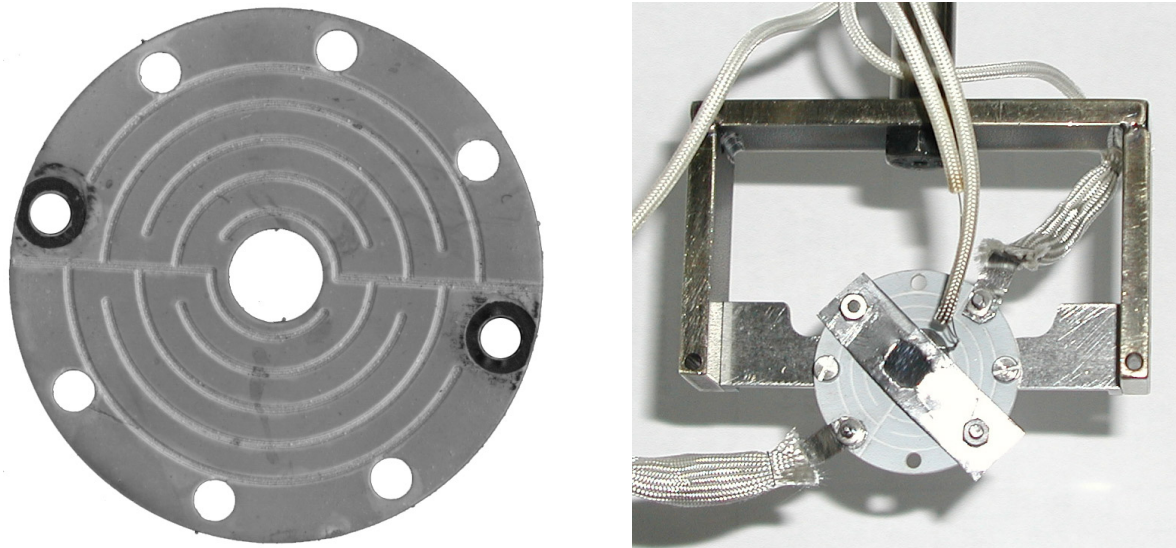


Abbildung 4.2: Foto der für die Experimente verwendeten Vakuumkammer



**Abbildung 4.3:** Foto des verwendeten Heizelements aus pyrolytischem Graphit und Bornitrid (links) und des Probenhalters mit Stromzuführungen und Thermoelement (rechts)

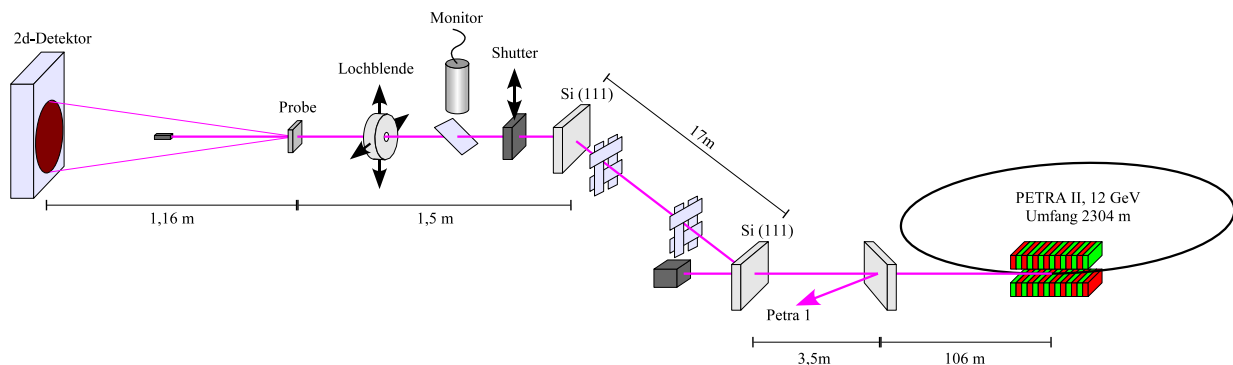
Diese Einheit aus Probenhalter und -heizer ist über eine Vakuum- Translationsdurchführung am Deckelflansch der Experimentierkammer befestigt. Dieser Flansch wiederum ist über einen flexiblen Wellbalg und eine Vakuumdrehdurchführung mit dem Hauptkörper der Kammer verbunden, sodaß für die Orientierung der Probe relativ zum einfallenden Strahl drei Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, die von außen eingestellt werden können. Neben einer Rotation um eine Achse senkrecht zum Röntgenstrahl in einem Winkelbereich von  $\pm 46^\circ$  ist auch noch das Verkippen der Probe um zwei weitere Achsen in einem Winkelbereich von jeweils  $\pm 5^\circ$  möglich.

Das Aluminium-Austrittsfenster für die von der Probe gestreuten Intensitäten hat einen Durchmesser von 160 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Verwendung dünnerer Fenster würde aufgrund der großen Fläche und der daraus resultierenden Kraft durch den Luftdruck zu Problemen mit deren Stabilität und Dichtigkeit führen. Die Absorption durch 2 mm Aluminium liegt bei den verwendeten hohen Energien von 60 bis 120 keV nur bei ungefähr 10 Prozent. In der Probe angeregte Fluoreszenzstrahlung mit niedriger Energie hingegen wird durch das Aluminiumfenster wesentlich stärker unterdrückt. Unmittelbar hinter dem Fenster ist ein Primärstrahlfänger aus Blei angebracht. Durch den geringen Abstand des Absorbers zum Austrittsfenster wird zum einen die Luftstreuung durch den Primärstrahl hinter der Kammer minimiert als auch die durch den Primärstrahl verursachten Streusignale des Aluminiumfensters absorbiert.

## 4.2 Synchrotron-Experimente

Zur Durchführung von Experimenten zur diffusen Streuung von binären Legierungssystemen nach dem im letzten Abschnitt beschriebenen Prinzip sind hochenergetische Röntgenstrahlen hoher Intensität nötig, wie sie nur an modernen Synchrotron-Strahlungsquellen zur Verfügung stehen. Nur damit wird die Realisierung von temperatur- und zeitabhängigen Meßreihen zur diffusen Streuung in einem angemessen kurzen Zeitraum möglich. Die Anforderungen bezüglich hoher Energie ( $E \geq 60$  keV), hoher Primärintensität, geringer Divergenz und guter Energieauflösung ( $\frac{\Delta E}{E} \leq 1 \cdot 10^{-3}$ ) an die verwendete Röntgenstrahlung für die in dieser Arbeit vorgestellte Meßtechnik sind nur an sehr wenigen Synchrotron-Meßplätzen erfüllt. Die in dieser Arbeit vorgestellten vergleichenden Streuexperimente wurden an den entsprechenden Hochenergie-Meßplätzen der Synchrotron-Strahlungsquellen mehrerer internationaler Großforschungseinrichtungen durchgeführt. Da sich diese Meßplätze jeweils in einigen der aufgeführten Anforderungspunkte unterscheiden, werden sie hier kurz vorgestellt und ihre jeweiligen Vorteile für die Messungen herausgestellt.

### 4.2.1 PETRA 2



**Abbildung 4.4:** Schematische Skizze des Hochenergie-Meßplatzes PETRA 2 am HASYLAB in Hamburg

Die Meßreihen zur diffusen Streuung von  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  wurden am Hochenergie-Meßplatz PETRA 2 des Hamburger Synchrotron-Strahlungslabors (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Als Quelle der hochenergetischen Röntgenstrahlen dient an diesem Meßplatz ein vier Meter langer Undulator mit 121 Perioden von je 33 mm, welcher in einem 49,5 m langen geraden Abschnitt des PETRA-Beschleuniger- und Speicherrings eingebaut ist. PETRA ist die Abkürzung für *Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage*, dabei handelt es sich um einen Beschleuniger und Speicherring der ursprünglich 1976 für die Untersuchung von Elektron-Positron-Kollisionen gebaut wurde. Seit 1990 dient er primär als Vorbeschleuniger für die *Hadron-Elektron-Ring-Anlage* HERA, an welcher Elektron-Proton-Kollisionen untersucht werden. In der Zeit, in der PETRA II nicht



für HERA benötigt wird, steht der Ring mit 2304 m Umfang für Synchrotron-Experimente am bereits erwähnten Undulator-Strahlrohr zur Verfügung. Ab dem Jahr 2007 ist geplant, PETRA II in ein dediziertes Synchrotron der dritten Generation umzubauen (PETRA III).

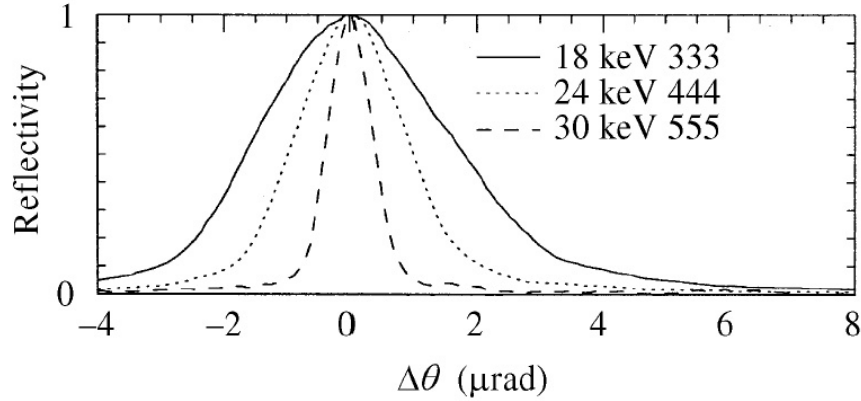
Bei der minimalen Öffnung des Undulator-Spalts von 14,8 mm und einem maximalen Magnetfeld von 0,59 T ergibt sich bei einer Elektronenenergie von 12 GeV für den PETRA II-Undulator eine kritische Energie von 56,7 keV. Die Quellgröße beträgt in horizontaler Richtung 2,5 mm und in vertikaler 0,3 mm bei einer Divergenz von  $45 \times 8 \mu\text{rad}^2$ .

In einer Entfernung von 106 m von der Quelle befindet sich ein erster Diamant-Monochromator in Laue-Geometrie, welcher aus dem „weißen“ Undulator-Spektrum den für den Meßplatz PETRA 1 benötigten niederenergetischen Anteil selektiert. Der transmittierte Strahl trifft nach 3,5 m auf den ersten Kristall des Doppelkristall-Monochromators für den Hochenergie-Meßplatz PETRA 2. Für die im durchgeführten Experimente am System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  bei einer Energie von 112 keV wurden in diesem Fall zwei perfekte Si(111)-Kristalle in Laue-Geometrie verwendet. Zwischen den beiden Monochromator-Kristallen im Abstand von ca. 17 m befinden sich zwei Blendensysteme zur Kollimierung des Strahls. Durch die Verwendung zweier perfekter Si(111)-Kristalle im Monochromator ergibt sich bei PETRA 2 eine sehr gute Energieauflösung von  $\frac{\Delta E}{E} < 1 \cdot 10^{-4}$ .

Eine an Synchrotron-Meßplätzen bis zu einer Röntgenenergie von ca. 20 keV übliche Methode zur Fokussierung der Strahlung und zur Unterdrückung von höheren Harmonischen ( $\frac{\lambda}{n}$  mit  $n \geq 2$ ) der durch den Monochromator selektierten Wellenlänge  $\lambda$  im Spektrum ist die Reflexion des des Primärstrahls an beschichteten Toroidalspiegeln. Unterhalb des entsprechenden kritischen Winkels  $\alpha_c$  für die gewünschte Wellenlänge kommt es zur Totalreflexion der Röntgenstrahlung, während höherenergetische Anteile des Spektrums größtenteils absorbiert werden. Für hochenergetische Röntgenstrahlung ( $E \geq 60$  keV) ist diese Technik allerdings nicht mehr praktikabel, da die kritischen Winkel für Strahlung in diesem Energiebereich extrem klein werden und daher die für den Spiegel notwendige Länge sehr groß wird. Für einen mit Gold beschichteten Spiegel ergäbe sich zum Beispiel bei einer Energie von 100 keV ein kritischer Winkel von  $\alpha_c = 0,046^\circ$ . Nimmt man nun eine vertikale Ausdehnung des Röntgenstrahls von 2 mm an, so ergibt sich daraus eine erforderliche Länge des Spiegels von 2,5 m. Eine Fertigung von Spiegeln, welcher auf dieser Längenskala die erforderlichen Güte besitzen, ist allerdings kaum realisierbar.

Mit dem am Meßplatz PETRA 2 vorhandenen Doppelkristall-Monochromator-System ist jedoch eine Unterdrückung der unerwünschten höheren Harmonischen trotzdem auf einfache Art möglich. Die angulare Breite der Bragg-Reflexe von auf makroskopischer Skala perfekten Silizium-Monochromator-Kristallen ist durch die Darwin-Breite  $w_D$  gegeben [Zac45, Mil02]

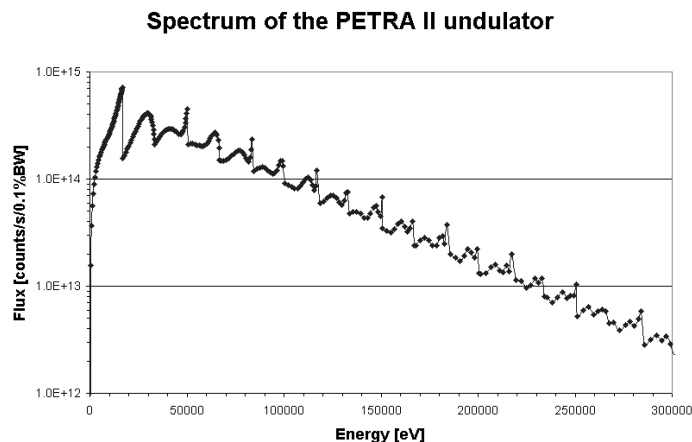
$$w_D \propto \frac{2Pr_e\lambda^2|F_c|}{\pi V_c \sin(2\vartheta)} \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.5:** aus [Zho00]: Messungen zur Abhängigkeit der Breite eines Si(111)-Reflexes (bzw. höherer Ordnungen davon) in Abhängigkeit von der Röntgenenergie

Dabei sind  $P$  der Polarisationsfaktor und  $r_e$  der klassische Elektronen-Radius,  $|F_c|$  und  $V_c$  bezeichnen den Strukturfaktor und das Volumen der Einheitszelle des Kristalls. Vernachlässigt man die Energieabhängigkeit des Strukturfaktors so ist die Breite des unter einem festen Streuwinkel  $2\vartheta$  beobachteten Bragg-Reflexes proportional zum Quadrat der Wellenlänge  $\lambda$ . Dies ist am Beispiel eines Si(111)-Doppel-Monochromators in Abbildung 4.5 gezeigt. Es sind die durch Scans mit dem zweiten Kristall bestimmten angularen Breiten am (111)-Reflex für die Energien 18 keV ( $\hat{=}$ (333)-Reflex für  $\frac{\lambda}{3}$ ), 24 keV ( $\hat{=}$ (444)-Reflex für  $\frac{\lambda}{4}$ ) und 36 keV ( $\hat{=}$ (555)-Reflex für  $\frac{\lambda}{5}$ ) aufgetragen. Wie aus Gleichung 4.1 ersichtlich, ergibt sich aus den unterschiedlichen Wellenlängen für die Grundwellenlänge  $\lambda$  und die erste erlaubte höhere Harmonische  $\frac{\lambda}{3}$  bereits eine um den Faktor 9 verschiedene Darwin-Breite des Reflexes. Mit dem Doppelkristall-Monochromator an PETRA 2 kann daher durch eine leichte Dejustage eines der beiden Kristalle der Anteil höherer Harmonischer im Vergleich zur Grundwellenlänge deutlich reduziert werden. Der damit verbundene Intensitätsverlust für den Anteil der Strahlung mit der Grundwellenlänge  $\lambda$  bleibt dabei relativ gering. Für diffuse Streuexperimente muß jedoch der Anteil höherer Harmonischer so weit reduziert werden, daß die Intensität der davon angeregten Bragg-Reflexe noch unter den diffusen Streusignalen der Grundwellenlänge liegt. Dazu ist eine deutlich stärkere Dejustage des Monochromatorsystems nötig, welche auch zu einem erheblichen Intensitätsverlust führt. Für die Experimente gilt es hier einen Kompromiß zwischen ausreichender Unterdrückung höherer Harmonischer und verbleibender Gesamtintensität zu finden.

Auf der 1,5 m langen Strecke zwischen dem zweitem Monochromator-Kristall und der Probe in der Vakuumkammer befanden sich bei den Experimenten am  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  noch ein pneumatisch betriebener Verschuß zur exakten Kontrolle der Belichtungszeit, eine Aluminium-Streufolie mit einem NaI-Szintillationszähler zur Überwachung der einfallenden Intensität und die motorisierte Lochblende im Vakuum der Kammer zur Unterdrückung



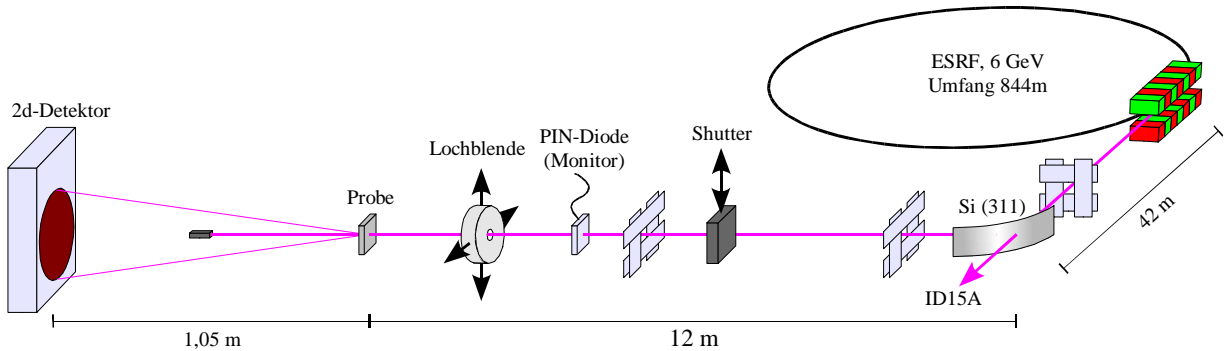
**Abbildung 4.6:** *Berechnetes Spektrum des PETRA II Undulators am Probenort bei 12 GeV Ringenergie, 40 mA Ringstrom, einem Undulator-Spalt von 14,8 mm und ohne Einschränkung des Strahls mittels Blenden*

von Untergrundintensitäten. Der Abstand zwischen Probe und dem Bildplatten-Detektor vom Typ *mar345* der Firma *mar research* betrug 1,16 m.

Wie das Spektrum des Undulators (s. Abb. 4.6) zeigt, stehen am Meßplatz PETRA 2 aufgrund der hohen Energie der Elektronen im Beschleuniger- bzw. Speicherring äußerst hohe Eingangsintensitäten auch bis zu hohen Röntgenenergien zur Verfügung. Durch den Doppelkristall-Monochromator mit zwei perfekten Si(111)-Kristallen ergibt sich eine exzellente Energieauflösung und eine äußerst einfache Methode zur Unterdrückung höherer Harmonischer der selektierten Wellenlänge. Die Divergenz der Röntgenquelle ist mit  $48 \times 8 \mu\text{m}^2$ , wie für eine Undulator-Quelle typisch, sehr gering. Für die vorgestellte Meßtechnik werden allerdings weder die hier erreichte Energieauflösung noch diese geringe Divergenz des Primärstrahls benötigt (s. Abschnitte 3.4.1 und 3.4.2). Daher sind Überlegungen angestellt worden, für zukünftige Experimente an diesem Meßplatz ein breiteres Energieband zu nutzen und eventuell eine Fokussierung der Röntgenstrahlen vorzunehmen. Der damit verbundene Verlust von Energieauflösung und Auflösung im reziproken Raum wäre für die durchgeführten Experimente nicht relevant, allerdings könnte mit dem dadurch erzielten Intensitätsgewinn die verfügbare Experimentierzeit wesentlich effektiver genutzt werden. Dies würde jedoch grundlegende Änderungen am vorhandenen Monochromatorsystem erfordern.

### 4.2.2 ID15B

An der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle (ESRF, *European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble wurde der Hochenergie-Meßplatz ID15B für die Streuexperimente an den  $\text{Au}_3\text{Ni}$ - und den  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristallen genutzt. Beim Speicherring der ESRF handelt es sich um eine Synchrotron-Strahlungsquelle der dritten Generation mit einem Ringumfang von 844 m und einem maximalen Strom von 200 mA bei einer Elektronenenergie von 6 GeV. Als Quelle für die hochenergetische Röntgenstrahlung kommt am Meßplatz ID15 ein asymmetrischer Multipol-Wiggler mit sieben Perioden zum Einsatz. Bei



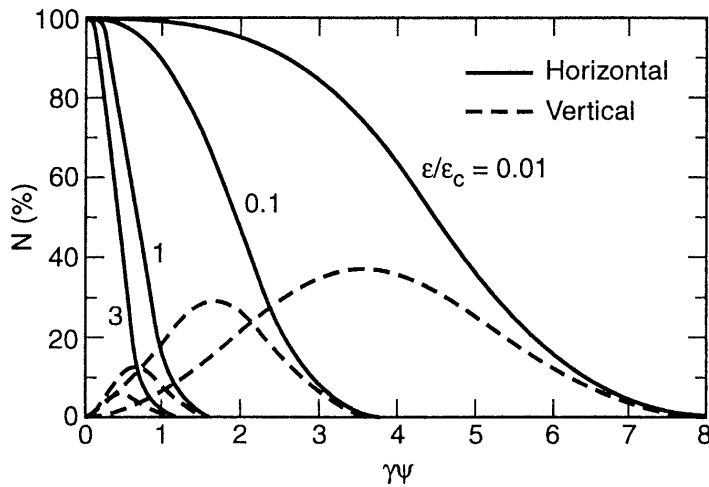
**Abbildung 4.7:** Schematische Skizze des Hochenergie-Meßplatzes ID15B an der ESRF in Grenoble

minimalem Wiggler-Spalt und mit einem maximalen Magnetfeld der Permanentmagnete von 1,84 T beträgt die kritische Energie des Wiggers 44,1 keV. Die Quellgröße beträgt in horizontaler Richtung  $57 \mu\text{m}$  und in vertikaler Richtung  $10 \mu\text{m}$  bei einer Divergenz von  $98 \times 4 \mu\text{rad}^2$ .

Als Monochromator kommt nach einem primären Blendensatz in einer Entfernung von 42 m zur Quelle ein horizontal fokussierender, asymmetrisch angeschnittener Si(311)-Kristall in Bragg-Geometrie zum Einsatz. Die Dicke des Kristalls beträgt nur 1 mm, um eine zu starke Abschwächung des transmittierten Strahls, welcher an weiteren Experimentierplätzen genutzt wird, zu vermeiden. Mit diesem Monochromator kann bei einer Energieauflösung von  $\frac{\Delta E}{E} = 1 \cdot 10^{-3}$  an der ungefähr 12 m entfernten Probenposition ein maximaler einfallender Fluß von  $10^{12}$  Photonen pro Sekunde erreicht werden. Die Energieunschärfe und damit auch die verfügbare Intensität kann durch Variation der auf den Monochromator treffenden horizontalen Primärstrahlbreite eingestellt werden.

Die Belichtungszeiten wurden auch bei diesem Experiment mit einem zusätzlichen, pneumatisch betriebenen Verschluß kontrolliert. Zur Überwachung der einfallenden Intensität wurde zwischen dem letzten strahldefinierenden Blendensatz und der Lochblende in der Vakuumkammer eine Silizium PIN-Diode verwendet. Wie auch bei den Experimenten an PETRA 2 kam hier ein *mar345* Bildplatten-Detektor der Firma *mar research* in 1,05 m Abstand zur Probe zum Einsatz.

Trotz der im Vergleich zu PETRA nur halb so großen Energie der Elektronen im Speicherring und der Tatsache, daß nur ein Wiggler anstelle eines Undulators als Quelle für die Röntgenstrahlung dient, ist die effektiv nutzbare Primärintensität am Meßplatz ID15B deutlich größer als an PETRA 2. Die hauptsächlichen Gründe dafür sind die Verwendung eines breiteren Energiebandes und eines fokussierenden Monochromators mit einer einstellbaren Energiebandbreite. Dieser akzeptiert die von der Quelle kommende Strahlung in einem deutlich größeren Winkelbereich als bei einem normalen Monochromatorsystem und fokussiert sie auf die Proben- oder Detektorposition. Damit kann trotz der höheren Divergenz der Quelle im Vergleich zu PETRA 2 ein wesentlich größerer Anteil



**Abbildung 4.8:** aus [Tho01]: Normierte Verteilung der horizontalen und vertikal polarisierten Intensitätskomponenten an einem Ablenkmagneten in Abhängigkeit vom vertikalen Beobachtungswinkel  $\psi$  für unterschiedliche Verhältnisse von Photonenergie  $E$  und kritischer Energie  $E_c$

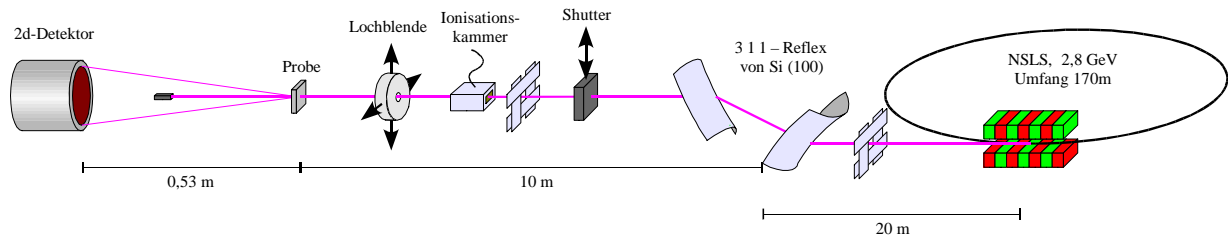
des Primärstrahls für das Experiment genutzt werden. Die Energieauflösung liegt hier zwar mit 0,1% um eine ganze Größenordnung niedriger als bei PETRA 2, allerdings ist diese für die durchgeführten Experimente noch immer ausreichend (vergleiche Abschnitt 3.4.1). Da an ID15B nur ein einzelner fokussierenden Monochromatorkristall verwendet wird, können Anteil höherer Harmonischer der selektierten Wellenlänge im Spektrum nicht wie bei Doppel-Monochromatorsystemen durch eine leichte Dejustage reduziert werden.

Um die Intensitätsbeiträge durch höhere Harmonische der selektierten Wellenlänge trotzdem zu minimieren, wurde die Energieabhängigkeit der angularen Intensitätsverteilung im Spektrum der Synchrotronstrahlung ausgenutzt. Abbildung 4.8 zeigt diese Verteilung am Beispiel eines Ablenkmagneten. Für unterschiedliche Verhältnisse der Photonenergie  $E$  zur kritischen Energie  $E_c$  der Quelle sind jeweils die horizontal und die vertikal polarisierten Intensitätskomponenten des Spektrums in Abhängigkeit vom vertikalen Beobachtungswinkel  $\psi$  aufgetragen. Dabei zeigt sich für hohe Energien eine deutlich schmalere Intensitätsverteilung als für niedrigere Energien. Durch ein leichtes Verkippen des Monochromators in vertikaler Richtung aus der Ebene des Orbits des Speicherrings heraus kann daher eine Reduzierung des Anteils der höheren Harmonischen erreicht werden. Dies ist allerdings auch mit einem Gesamtintensitätsverlust verbunden. Wie sich in den Meßdaten, welche an ID15B gewonnen wurden, zeigt, ist jedoch der Anteil an höheren Harmonischen im Monochromator-Spektrum noch sichtbar.

### 4.2.3 X17B1

Die Experimente am  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -System wurden am Hochenergie-Meßplatz X17B1 der NSLS (National Synchrotron Light Source) des Brookhaven National Laboratory (BNL) in Upton, New York durchgeführt.

Bei der NSLS handelt es sich um eine Synchrotron-Speicherring-Anlage der zweiten Generation, an dem zwei unterschiedliche Ringsysteme betrieben werden. Die Meßplätze



**Abbildung 4.9:** Schematische Skizze des Hochenergie-Meßplatzes X17B1 an der NSLS am BNL in Upton, New York

an dem kleineren Ring mit einem Umfang von 51 m und einem maximalen Strom von 1,0 A bei einer Elektronenenergie von 800 MeV werden hauptsächlich für Experimente mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten oder infraroten Bereich des Spektrums verwendet. Der größere Speicherring mit einem Umfang von 170 m und einem maximalen Strom von 280 mA bei einer Elektronenenergie von 2,8 GeV wird als Synchrotron-Strahlungsquelle für Experimente mit Röntgenstrahlen genutzt. Die Quelle für den Experimentierplatz X17B1 ist ein supraleitender Wiggler mit sieben Perioden von je 17,4 cm. Bei dem verwendeten maximalen Magnetfeld von 4,2 T ergibt sich für den Wiggler eine kritische Energie von 21,6 keV.

In 20 m Entfernung zur Quelle kommt ein sagittal fokussierender Doppelkristall-Monochromator in Laue-Geometrie zum Einsatz [Zho01a, Zho01b]. Bei den beiden Monochromator-Kristallen werden jeweils die 311-Reflexe eines 0,76 mm dicken Silizium (100)-Kristalls, welcher entlang der (011)-Richtung gebogen ist, genutzt. Damit ist bei einer Energie von 67 keV und einer Energieauflösung von  $\frac{\Delta E}{E} = 1 \cdot 10^{-4}$  am ungefähr 10 m entfernten Probenort eine maximale Intensität von  $10^{11}$  Photonen pro Sekunde möglich.

Bei den Experimenten an  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  kam an X17B1 ein CCD-Flächendetektor vom Typ *marCCD133* zum Einsatz, dessen aktive Fläche einen Durchmesser von 133 mm besitzt. Die Entfernung zur Probe betrug 53 cm. Die Belichtungszeit wurde auch an diesem Experimentierplatz mit einem pneumatisch betriebenen Verschluß kontrolliert, welcher vor dem letzten strahldefinierenden Blendensatz montiert war. Die einfallende Intensität wurde mit Hilfe einer Ionisationskammer vor dem Eintrittsfenster zur Vakuum-Experimentierkammer registriert.

Die Divergenz der erzeugten Röntgenstrahlung von dem an der NSLS als Quelle verwendeten Wiggler ist im Vergleich zu einem modernen Undulator relativ hoch. Dadurch würde bei einer einfachen Kollimierung des Primärstrahls mit Blendensystemen nur ein kleiner Anteil der gesamten Strahlung des Wignlers für Experimente genutzt und die übrigen Anteile einfach ausgeblendet. Der sagittal fokussierende Doppelkristall-Monochromator kann jedoch einen deutlich größeren Winkelbereich der von der Quelle ausgehenden Intensität akzeptieren und auf einen relativ kleinen Punkt fokussieren. Damit wird am Probenort des Experimentierplatzes X17B1 eine Primärintensität von  $10^{11}$  Photonen pro Sekunde

erreicht. Mit diesem Intensitätsgewinn durch die Fokussierung ist allerdings auch ein erhöhte Richtungsunschärfe  $\Delta\alpha_i$  der einfallenden Strahlung und somit ein Verlust an Auflösung im reziproken Raum verbunden. Dieser Verlust an Auflösung ist jedoch immer noch klein gegenüber den in Abschnitt 3.4.2 diskutierten Effekten und beeinflusst die Messungen daher nicht negativ. Die Energieauflösung, welche an X17B1 erreicht wird, ist mit  $\frac{\Delta E}{E} = 1 \cdot 10^{-4}$  deutlich besser als der in Abschnitt 3.4.1 abgeschätzte benötigte Wert.

### 4.3 Detektorsysteme

Im Vergleich zu konventionellen Röntgenfilmen bietet die Verwendung von online auslesbaren Bildplatten- oder CCD-Detektoren die Möglichkeit einer wesentlich besseren, reproduzierbaren und quantitativen Auswertung der Intensitätsverteilungen. Eine ähnlich exakte Auswertung der Intensitäten unter Vermeidung von Unregelmäßigkeiten beim chemischen Entwicklungsprozeß ist bei Röntgenfilmen nicht zu realisieren.

Der Einsatz solcher Flächendetektoren ist ein entscheidendes Charakteristikum der verwendeten Meßtechnik. Da Intensitätsverteilungen über große Bereiche des reziproken Raums ausgemessen werden müssen, wäre die Verwendung von Punktzählern mit extrem langen Meßzeiten verbunden. Um eine Vergleichbarkeit des gesamten Datensatzes zu gewährleisten, müssen sowohl das untersuchte System als auch die Meßbedingungen während der gesamten Zeit in einem konstanten, wohldefinierten Zustand gehalten werden. Besonders für die Stabilität des Primärstrahls an Synchrotron-Strahlungsquellen ist dies über lange Zeiträume (bis zu mehrere Injektionszyklen) oft nur schwierig zu realisieren. Da mit Flächendetektoren ganze Bereiche des reziproken Raums parallel ausgemessen werden, ist in diesem Fall die Bedingung, daß sämtliche Daten unter den selben Bedingungen gemessen wurden, immer gegeben. Durch die kurze Meßzeit werden sogar temperaturabhängige und vor allem auch zeitaufgelöste Meßreihen möglich.

Neben konventionellem röntgenempfindlichen Filmmaterial sind noch drei weitere gängige Flächendetektorsysteme verbreitet. Dies sind zum einen integrierende Flächendetektoren auf Halbleiterbasis (z. B. CCD) oder auf der Basis eines Speicherphosphors (Bildplatten), welche sowohl eine sehr gute Ortsauflösung als auch eine ausreichend gute Zeitauflösung bieten. Zum anderen gibt es auch erste Draht-Flächendetektoren, welche auch für Experimente mit hochenergetischer Röntgenstrahlung konzipiert sind [Mar02a, Mar02b]. Diese Detektoren erlauben im Gegensatz zu den anderen Systemen vom Prinzip her auch eine Energiediskriminierung der nachgewiesenen Röntgenquanten. Diese liegt je nach verwendetem Detektorgas zwischen ca. 5 und 20%. Damit ist ein Abseparieren der Streusignale von höheren Harmonischen der durch den Monochromator selektierten Wellenlänge im Detektor möglich. Allerdings ist die mit diesem System erreichbare Ortsauflösung deutlich geringer als die, welche mit CCD- oder Bildplatten-Detektoren erreicht werden kann. Außerdem sind diese Detektorsysteme in ihrer maximalen Ereignisrate und vor allem auch in dem

Energiebereich, in welchem sie eingesetzt werden können, beschränkt. Daher wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente keine Detektoren dieses Typs verwendet. Die beiden verwendeten Detektorsysteme werden hier kurz vorgestellt.

### 4.3.1 CCD - Detektoren

Gekühlte Halbleiter-Punktzähler auf Si oder Ge-Basis erreichen eine sehr gute Energieauflösung von ca. 1 bis 2%. Beim Einsatz einer Matrix von Halbleiter-Detektorelementen als integrierendem Flächendetektor geht dieser Vorteil allerdings verloren. Solche Flächendetektoren auf Halbleiterbasis sind meist entweder aus einer Matrix von Photodioden (PDAs, *photodiode arrays*) oder aus CCDs (*charge coupled devices*) aufgebaut. Hier wird nur auf letztere eingegangen.

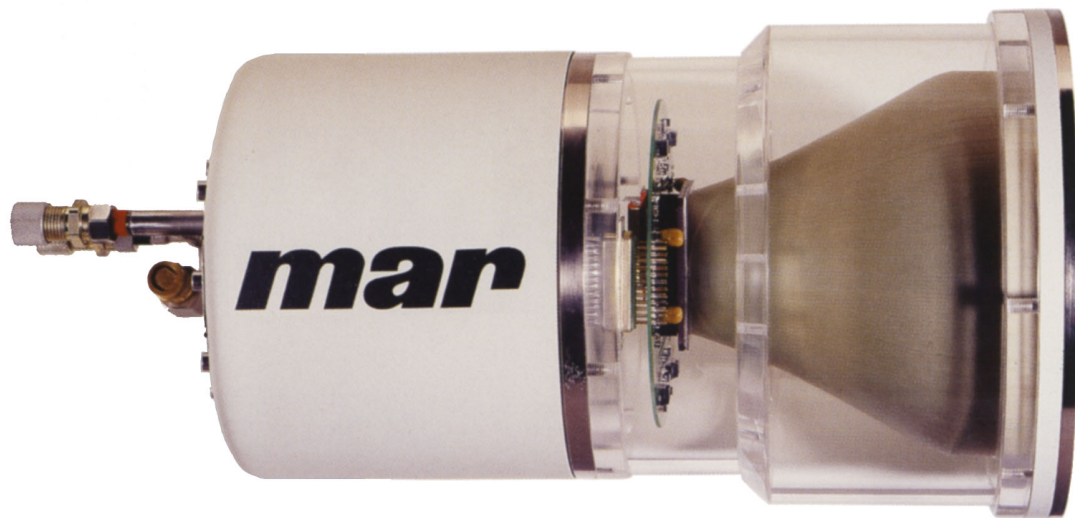
Bei CCD-Flächendetektoren handelt es sich um ein zweidimensionales Feld von photosensitiven Halbleiter-Elementen in Form von MOS - (*metal oxide semiconductor*) Kapazitäten, welche auf geeigneten Potentialen liegen, um als Ladungsspeicher zu dienen. Einfallende Photonen im sichtbaren oder im Röntgenbereich (oder auch einfallende Elektronen) können in diesen Elementen Elektron-Loch-Paare erzeugen. Die so entstehenden Ladungen, deren Betrag jeweils proportional zur an dem entsprechenden Element eingefallenen integrierten Intensität sind, werden in einer Potentialsenke gespeichert. Zum Auslesen werden diese Ladungen durch eine geeignete Modulation der Potentiale nach dem Prinzip einer Eimerkette zeilenweise in ein Ausleseregister verschoben, aus welchem die Ladungen dann zellenweise gelesen werden.

Da die Ausleseeinheiten zusammen mit den Detektorelementen auf dem selben Chip integriert sind, sind sehr niedrige Eingangskapazitäten möglich, welche einen Ausleseprozeß mit einem äußerst geringen Untergrundrauschen und einer hohen Frequenz erlauben. Die immer weiter fortschreitende Integrationstechnik ermöglicht immer kleinere CCD-Chips mit immer größeren Auflösungen. Für die Verwendung als Röntgen-Flächendetektor bringen diese hochintegrierten Chips allerdings auch Nachteile mit sich. Es erweist sich als äußerst schwierig, Quellen- und Probengröße im Röntgenexperiment auf die entsprechenden Werte zu reduzieren, welche eine Ausnutzung der vollen Auflösung der immer kleineren CCD-Chips ermöglichen würden.

Grundsätzlich sind drei verschiedene Prinzipien denkbar, um mit solchen Halbleiter-CCDs einen Röntgendetektor zu konstruieren:

1. Die Röntgenphotonen werden durch einen geeigneten CCD-Detektor direkt registriert.
2. Röntgenquanten generieren durch Lumineszenz in einem geeigneten Phosphor Photonen im sichtbaren Bereich des Spektrums, welche schließlich mit einem lichtempfindlichen CCD-Sensor detektiert werden.





**Abbildung 4.10:** *Foto eines CCD-Detektors der Firma mar*

3. Die über die einfallenden Röntgenstrahlen aus einer Photokathode ausgelösten und durch eine Hochspannung beschleunigten Photoelektronen werden von einem für Elektronen empfindlichen CCD-Detektor registriert.

Die zweite der hier genannten Techniken wird in den gängigen CCD-Flächendetektoren für Röntgenexperimente eingesetzt. Dabei werden also die einfallenden Röntgenphotonen in einem externen Phosphorschirm in Photonen im sichtbaren Bereich des Spektrums umgewandelt. Dieser Phosphorschirm ist über eine zweidimensionale Matrix von konischen Lichtleitern fest an den lichtempfindlichen CCD-Sensoren gekoppelt. Damit ist es möglich, eine aktive Fläche zu realisieren, welche deutlich größer als der verwendete CCD-Chip ist. Obwohl je nach verwendetem Phosphor pro absorbiertem Röntgenquanten bis zu mehrere hundert Lichtquanten emittiert werden und es aufgrund der hohen Effizienz des CCD-Sensors ausreichend ist, wenn von diesen ein bis drei Prozent den Sensor erreichen, ist der mit konischen Glasfasern erreichbare Verkleinerungsfaktor beschränkt, da die Lichtverluste in diesen konischen Leitern aus geometrischen Gründen erheblich sind.

Der für die Messungen an den Nickel-Gold-Legierungen in dieser Arbeit verwendete CCD-Detektor der Firma mar hat eine runde aktive Fläche mit einem Durchmesser von 133 mm. Mit dem verwendeten CCD-Chip mit 2048 x 2048 Pixeln ist damit eine maximale Ortsauflösung von 65  $\mu\text{m}$  erreichbar. Der CCD-Chip ist in vier Segmente unterteilt, welche parallel ausgelesen werden können. Damit wird eine deutliche Reduzierung der Auslesezeit erreicht. Zur Reduzierung des Dunkelstroms wird der CCD-Chip in einer Vakuumröhre im Betrieb auf eine Temperatur von  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Damit sind auch längere Belichtungszeiten bei niedrigeren Intensitäten mit einem nur sehr geringen Untergrundrauschen möglich. Die Signalaufbereitungsstufe der Ausleseelektronik und die Bildaufbereitung im angeschlossenen Rechner arbeiten bei diesem Gerät mit einem dynamischen Bereich von 1:65536 (16 bit).

Im Vergleich zu den für die übrigen Experimente verwendeten Bildplatten-Detektorsystem, welches im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird, zeichnet sich dieser CCD-Detektor vor allem durch eine wesentlich höhere Auslesegeschwindigkeit und ein geringeres Untergrundrauschen aus. Als Vorteil des Bildplatten-Detektors erweist sich die im Vergleich zur CCD deutlich größere aktive Fläche.

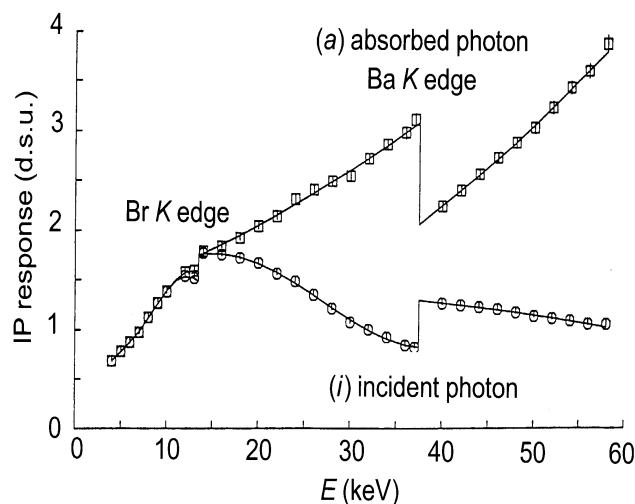
### 4.3.2 Bildplatten-Detektoren

Bei einem Bildplatten-Detektor handelt es sich um einen integrierenden Flächendetektor auf der Basis eines Speicherphosphors [Miy86]. Eine zweidimensionale Röntgenintensitätsverteilung wird bei einem Detektorsystem diesen Typs zunächst als latentes Bild in Form von quasistabilen Farbzentren in einer optisch anregbaren Phosphorschicht gespeichert. Diese Farbzentren werden durch Abtasten mit einem fokussierten He-Ne-Laser zu Fluoreszenz-Strahlung stimuliert, deren Intensität proportional zur absorbierten Röntgenstrahlung ist. Diese optisch angeregte Fluoreszenz wird mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers mit logarithmischer Verstärkung detektiert. Die auf diese Weise durch Abtasten der gesamten Phosphorplatte rekonstruierte Intensitätsverteilung wird anschließend auf einem Computer zur Weiterverarbeitung gespeichert. Ein eventuell nach dem Ausleseprozeß noch auf der Bildplatte verbleibendes Restbild kann durch erneute intensive Bestrahlung mit sichtbarem Licht gelöscht werden. Anschließend kann die Bildplatte sofort erneut verwendet werden.

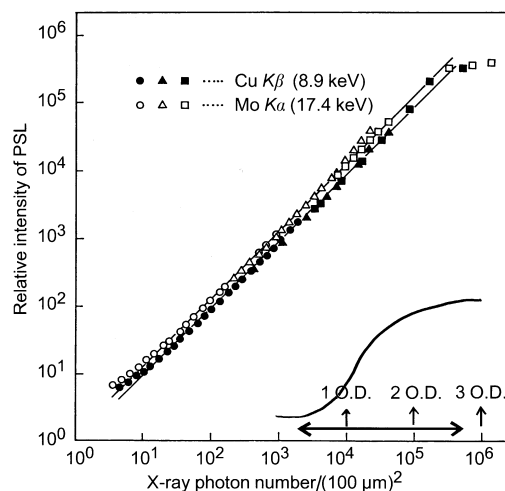
Bildplatten-Detektorsysteme zeichnen sich vor allem durch ihre großen verfügbaren aktiven Flächen, einen großen dynamischen Bereich und eine relativ gute räumliche Auflösung aus. Die Tatsache, daß es sich um ein integrierendes Detektionssystem handelt, welches praktisch keine Zählratenbegrenzung hat, erlaubt zudem eine effektive Nutzung intensiver Synchrotron-Strahlungsquellen.

Bei der eigentlichen aktiven Fläche einer Bildplatte handelt es sich um eine flexible Kunststoffplatte, welche typischerweise mit einer 150 $\mu\text{m}$  dicken Lage von ca. 5 $\mu\text{m}$  großen mit Europium dotierten Bariumhalogenid-Kristalliten ( $\text{BaF}(\text{Br},\text{I}):\text{Eu}^{2+}$ ) in einem organischen Bindemittel beschichtet ist. In der Phosphorschicht absorbierte Röntgenquanten führen zu Anregungen in Form von Elektron-Loch-Paaren.  $\text{Eu}^{2+}$  wird zu  $\text{Eu}^{3+}$  ionisiert und die zugehörigen Elektronen ins Leitungsband angehoben. Diese werden dort in Form von quasistabilen Farbzentren an in den Phosphor eingebauten  $\text{Br}^-$ - und  $\text{F}^-$ -Leerstellen eingefangen.

Beim Ausleseprozeß werden diese Elektronen aus den Farbzentren durch Anregung mit dem Licht eines HeNe-Lasers ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) wieder ins Leitungsband angehoben und können so wieder mit den  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen zu angeregten  $\text{Eu}^{2+}$  rekombinieren. Die Relaxation der angeregten  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen erfolgt über einen  $5d$  nach  $4f$  -Übergang unter Emission von sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von ca. 390 nm. Dieser Vorgang wird als optisch stimulierte Lumineszenz bezeichnet. Da die Wellenlängen des emittierten Lichts ausreichend weit von der des zur Stimulation verwendeten entfernt ist und außerdem in einem Bereich



**Abbildung 4.11:** (aus [Ito91]) Energieabhängigkeit der Zahl der von einem Bildplatten-Detektor registrierten Ereignisse pro einfallendem Röntgenquant in Abhängigkeit von der Energie



**Abbildung 4.12:** (aus [Miy86]) Dynamischer Bereich und Linearität eines Bildplatten-Detektors im Vergleich zu einem konventionellen Röntgenfilm (durchgezogene Linie rechts unten)

liegt, in dem die Effizienz von gewöhnlichen Photoelektronenvervielfachern relativ gut ist, kann diese Strahlung sehr effizient detektiert werden.

Bei einem Bildplatten-Detektor gibt es eine ganze Serie von elementaren Prozessen mit unterschiedlicher Effizienz welche von der Strahlenexposition des Detektors bis zur Ausgabe von entsprechenden elektronisch registrierbaren Pulsen ablaufen:

1. Absorption von Röntgenstrahlen in der Phosphorschicht
2. Bildung von Farbzentren
3. optische Stimulation der Farbzentren
4. Kollektion der optisch stimulierten Lumineszenz
5. Emission von Photoelektronen von der Kathode des Photoelektronenvervielfachers
6. Vervielfachung der Photoelektronen

Besonders die Absorption der Röntgenstrahlen und die Zahl der von einem absorbierten Röntgenquant erzeugten Farbzentren sind stark energieabhängig. Dadurch zeigt auch die Effizienz des Detektors eine starke Energieabhängigkeit. Abbildung 4.11 zeigt die von einem Bildplatten-Detektor mit einer ca.  $90 \mu\text{m}$  dicken Phosphorschicht registrierten Ereignisse pro **einfallendem** Röntgenquant in Abhängigkeit von dessen Energie in einem Bereich

von 4 bis 58 keV. Die untere Kurve (i, Symbol:  $\circ$ ) zeigt die von Ito und Amemiya [Ito91] experimentell ermittelten Werte, die durch den Vergleich mit den mit einem Germanium-Detektor bestimmten Zählraten gewonnen wurden. Die obere Kurve (a, Symbol:  $\square$ ) zeigt die unter Berücksichtigung des Massenabsorptionskoeffizienten des Phosphors daraus abgeleitete Zahl der registrierten Ereignisse pro **absorbiertem** Röntgenquant. Es zeigen sich zwei deutliche Unstetigkeiten in diesen Kurven, welche jeweils durch die K-Absorptionskanten von Brom und Barium im Phosphor verursacht werden. Ebenso zeigt sich für höhere Energien ein Abfall der Effizienz des Detektors durch eine geringere Absorption der Röntgenquanten. Dem könnte durch Verwendung einer dickeren Phosphorschicht entgegengewirkt werden. Da dies allerdings, wie weiter unten noch erläutert wird, mit einer sinkenden Ortsauflösung verbunden ist, wird für die meisten Bildplatten-Detektorsysteme ein Kompromißlösung gewählt, die für Experimente mit hochenergetischen Röntgenstrahlen ( $\geq 60$  keV) nicht optimal ist. Die für höhere Energien immer geringer werdende Absorption von Röntgenquanten in der Phosphorschicht wird durch die ebenfalls steigende Zahl von pro Röntgenquant erzeugten Farbzentren nahezu kompensiert. Allerdings ist hier zu beachten, daß trotz nahezu gleichbleibender Zählrate pro einfallendem Photon die Statistik der Meßwerte zu höheren Energien hin schlechter wird.

Im Vergleich zum konventionellen Röntgenfilm zeigen Bildplatten-Detektoren einige deutliche Vorteile. Ein besonders herausragendes Merkmal ist das deutlich geringere intrinsische Untergrundsignal. Bei einem Bildplatten-Detektor ist die Größe des Untergrundsignals hauptsächlich durch die Güte der Ausleseeinheit bestimmt. Hauptursachen für den Untergrund sind Streulicht vom Laser zur Anregung der Lumineszenz und der Dunkelstrom des Photoelektronenvervielfachers. Mit modernen, hocheffizienten Ausleseeinheiten ist es möglich, diesen Untergrund auf ein Niveau zu reduzieren, welches drei eingefallenen Röntgenquanten pro Pixel entspricht. Röntgenfilme hingegen sind mit einem inhärenten chemisch bedingten nebelartigen Untergrund behaftet, welcher einem Eingangssignal von etwa 1000 Photonen auf einer äquivalenten Fläche von ca.  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  entspricht.

Durch den geringeren Untergrund ist auch der nutzbare dynamische Bereich des Detektorsystems erheblich größer. Der eigentlich verfügbare Intensitätsbereich der optisch angeregten Lumineszenz aufgrund der im Phosphor absorbierten Röntgenintensitäten beträgt fünf Größenordnungen ( $1-10^5$ , s. Abb. 4.12). Bei älteren Bildplatten-Detektorsystemen war dieser jedoch durch den Arbeitsbereich der eingesetzten Photoelektronenvervielfacherröhren auf etwa 3,5 Größenordnungen beschränkt. In neueren Geräten werden daher meist 2 Photoelektronenvervielfacher mit unterschiedlicher Empfindlichkeit eingesetzt, um die verfügbare Dynamik im vollen Umfang ausnutzen zu können. Dies stellt einen erheblichen Vorteil im Vergleich zu konventionellen Röntgenfilmen dar, deren dynamischer Bereich nur ca. 2,5 Größenordnungen umfaßt. Auch die Sensitivität von Bildplatten-Detektoren ist besonders bei geringeren Expositionsgraden ( $\leq 10^4$  Photonen pro  $(100 \mu\text{m})^2$ ) um bis zu einen Faktor 50 besser als bei üblichen Röntgenfilmen. Der größte Vorteil der Bildplatten-Detektoren mit integrierter Ausleseeinheit gegenüber dem Röntgenfilm ist allerdings die

einfache Anwendung. Das Detektorsystem liefert nach dem relativ kurzen Ausleseprozeß ein digitalisiertes Abbild der registrierten Intensitätsverteilung, welches direkt mit Hilfe eines Computers weiterverarbeitet werden kann. Der Detektor steht sofort nach dem Auslesen und Löschen der Bildplatte zur erneuten Belichtung zur Verfügung. Die Position der Bildplatte im Experiment muß dabei nicht erneut justiert werden.

Die räumliche Auflösung eines Bildplatten-Systems wird primär durch Streuung des Lichts des He-Ne-Ausleselasers im Phosphor beschränkt. Durch geeignete Fokussierung des Lasers und entsprechende Wahl des Rasterabstandes sind räumliche Auflösungen von etwa  $150\ \mu\text{m}$  bis  $100\ \mu\text{m}$  erreichbar. Bei speziellen Bildplatten für hochauflösende Anwendungen wird versucht die Streuung des roten Laser-Lichts durch den Einbau von blauen Pigmenten in den Speicherphosphor zu minimieren. Eine Verbesserung der räumlichen Auflösung kann auch durch eine stärkere Fokussierung des Auslese-Lasers oder durch Verwendung einer dünneren Phosphorschicht erreicht werden. Dies ist allerdings auch mit einer Reduzierung der Effektivität verbunden. Wie bereits oben erwähnt, ist die Dicke der verwendeten Phosphorschicht und die damit verbundene Absorptionsrate besonders für die Detektion von hochenergetischer Röntgenstrahlung von entscheidender Bedeutung.



# 5 Experimente am System $\text{Cu}_3\text{Au}$

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten diffusen Röntgenstreuexperimente am System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  diskutiert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der beobachteten Aufspaltung der diffusen Maxima in der Nahordnungsstreuung an den  $\{110\}$ - und  $\{100\}$ -Positionen. Dieses Phänomen ist bereits seit längerem auch in anderen Legierungen bekannt [Mos65], allerdings sind die genauen Ursachen für diese Aufspaltung gerade im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  noch immer Gegenstand der aktuellen Forschung.

Nach einer kurzen Beschreibung des Legierungssystems Cu-Au wird zunächst ein Modell zur Erklärung der beobachteten Feinstruktur in der diffusen Nahordnungsstreuung in diesem System diskutiert. Die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Meßtechnik zeigt sich sehr deutlich beim darauffolgenden Vergleich der in dieser Arbeit aufgenommenen diffusen Intensitätsverteilungen mit Datensätzen aus der Literatur, welche mit herkömmlichen Streumethoden gewonnen wurden. Neben einer um viele Größenordnungen besseren Zeitauflösung wird auch eine sehr gute Auflösung und Statistik der Daten erreicht. Damit wird erstmals mit Röntgenstremethoden ein direkter Einblick in die der Aufspaltung zugrundeliegenden Phänomene möglich. Abschließend wird die gemessene Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung der diffusen Maxima der Nahordnungsstreuung quantitativ untersucht.

Sowohl die Aufspaltung der diffusen Maxima der Nahordnungsstreuung als auch deren Temperaturabhängigkeit im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  waren bereits Gegenstand mehrerer theoretischer und experimenteller Arbeiten mit herkömmlichen Röntgenstreutechniken und Elektronenbeugung. Daher wird nach der zunächst vorgenommenen qualitativen Gegenüberstellung der, mit der neuen Meßtechnik gewonnenen Ergebnisse zur Aufspaltung der Nahordnungsstreuung mit Literaturwerten, auch ein quantitativer Vergleich folgen.

## 5.1 Das Legierungssystem Kupfer-Gold

In diesem Abschnitt wird das Phasendiagramm des Kupfer-Gold-Systems und die Struktur der wichtigsten geordneten Phasen diskutiert. Anschließend wird auf die langreichweitige Ordnung und die Nahordnung im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System eingegangen. Abschließend wird ein einfaches Modell für die beobachtete Feinstruktur in der Nahordnungsstreuung skizziert.

### 5.1.1 Phasendiagramm

Aufgrund der hohen Streuquerschnitte der Komponenten für Photonen (Cu: 28 Elektronen und Au: 79 Elektronen) und des sich daraus ergebenden hohen Streukontrastes von

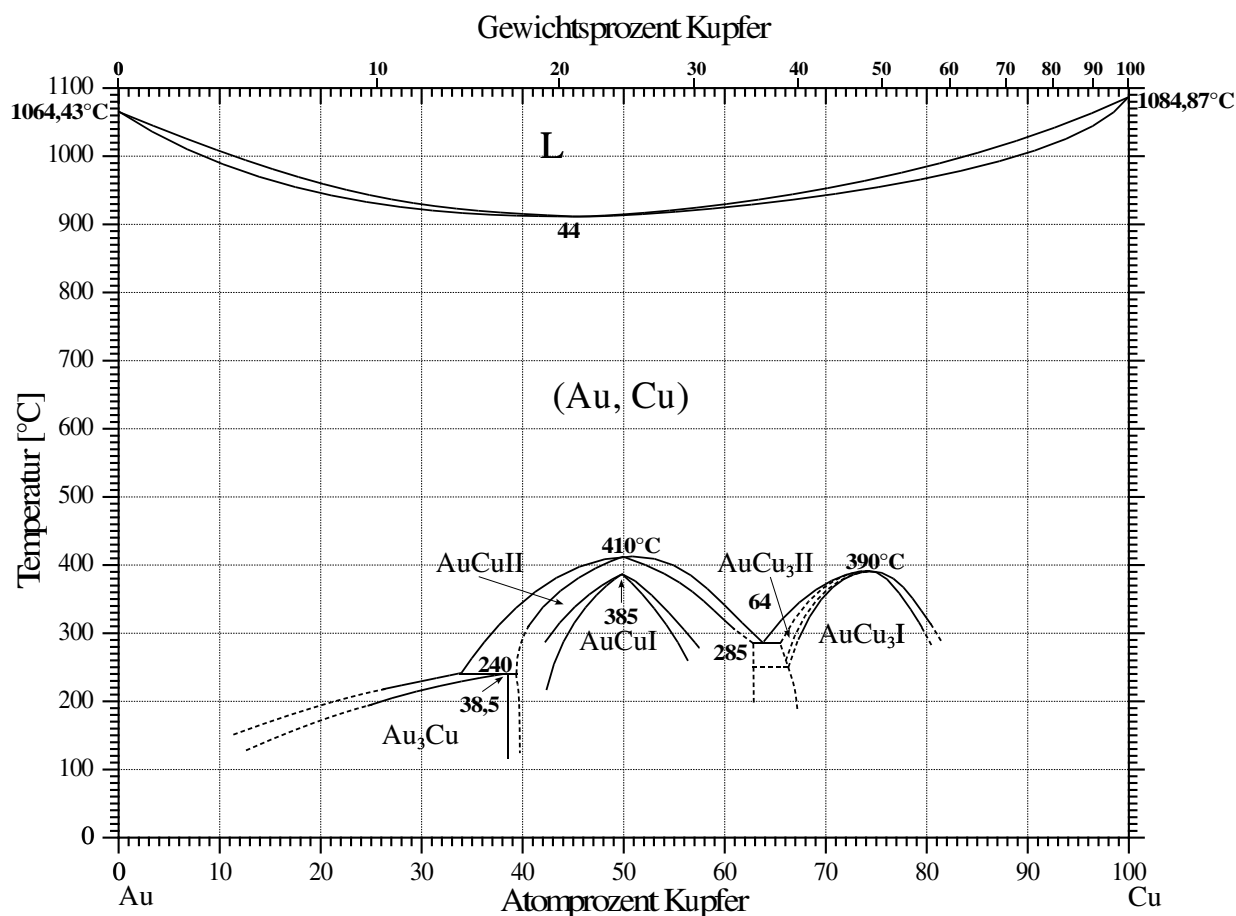


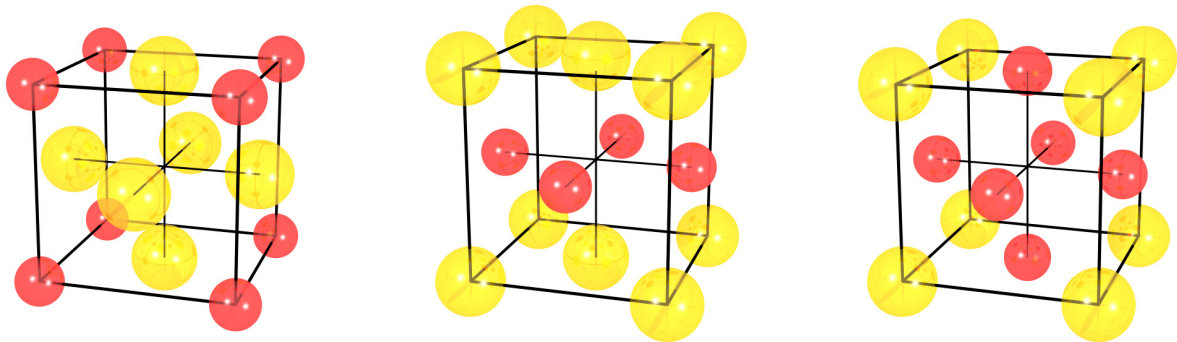
Abbildung 5.1: (nach [Mas90]) Kupfer-Gold-Phasendiagramm

51 Elektronen eignen sich Kupfer-Gold-Legierungen sehr gut für Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlen. Zudem zeichnet sich diese Legierung aus zwei edlen Metallen durch ein chemisch inertes Verhalten aus. Das System erweist sich auch über längere Zeiträume als sehr stabil gegen äußere Einflüsse wie z. B. Oxidation.

Bereits 1923 wurden erste Experimente zu Strukturbestimmung der stöchiometrischen Verbindungen  $\text{CuAu}$  und  $\text{Cu}_3\text{Au}$  mit Röntgenstrahlen durchgeführt [Bai23]. Kupfer-Gold-Legierungen gehörten auch zu den ersten Systemen, an welchen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge studiert wurden. Daher ist das entsprechende Phasendiagramm für Volumenkristalle bereits seit mehreren Jahrzehnten sehr detailliert bekannt. Aus diesem Grund eignet sich dieses Legierungssystem hervorragend als Modellsystem für das Studium von Phasenübergängen und Nahordnungsphänomenen.

Wie aus dem Phasendiagramm (s. Abb. 5.1) deutlich wird, sind Kupfer und Gold in jedem beliebigen Konzentrationsverhältnis mischbar. Über einen weiten Temperaturbereich von 410°C bis 910°C liegt das System in Form eines substitutionellen Mischkristalls mit kubisch flächenzentrierter Einheitszelle (A1-Struktur) vor. In dieser Phase existiert keine





**Abbildung 5.2:** Elementarzellen der stöchiometrischen Kupfer-Gold-Legierungen:  $\text{CuAu}_3$  ( $L1_2$ ) - ,  $\text{CuAu}$  ( $L1_0$ ) - und  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $L1_1$ ) - Struktur

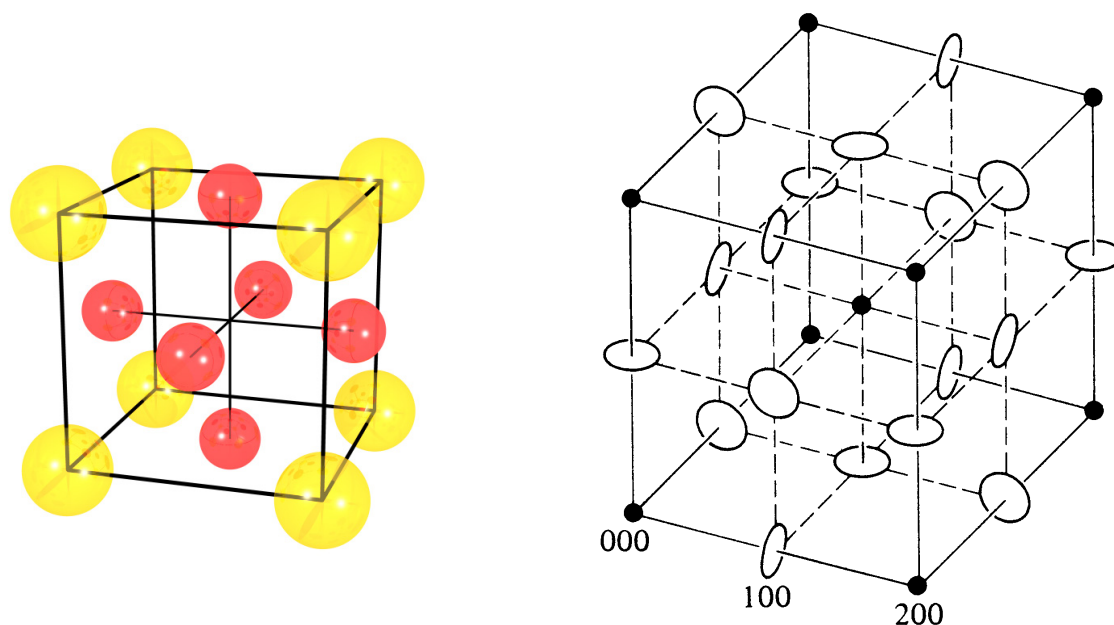
langreichweitige chemische Ordnung, d. h. die Gitterplätze sind im räumlichen und zeitlichen Mittel entsprechend der Stöchiometrie statistisch mit Kupfer- oder Goldatomen besetzt. Lokal zeigt sich allerdings aufgrund der Wechselwirkungen der unterschiedlichen Atomspezies immer noch eine Präferenz zur Ausbildung von bestimmten Atomkonfigurationen [Cow50], welche als kurzreichweitige Ordnung bzw. Nahordnung (*short range order, SRO*) bezeichnet wird.

Die minimale Schmelztemperatur  $T_{SP}$  der Legierung liegt mit  $910^\circ\text{C}$  bei einer Konzentration von 44 Atom-% Kupfer niedriger als die der einzelnen Komponenten ( $T_{SP}(\text{Au})=1064,43^\circ\text{C}$  und  $T_{SP}(\text{Cu})=1084,87^\circ\text{C}$ ).

Im Konzentrationsbereich von 42 bis 57 Atom-% Kupfer bildet sich für Temperaturen unterhalb von  $385^\circ\text{C}$  eine langreichweitig geordnete Phase aus. Es handelt sich dabei um Kupfer-Gold in einer tetragonal verzerrten  $L1_0$ -Struktur ( $\text{CuAu(I)}$ , siehe Abbildung 5.2). In der idealen Stöchiometrie von 50 Atom-% Kupfer besteht der geordnete Kristall aus aufeinanderfolgenden reinen Kupfer- und reinen Goldlagen, welche in diesen Ebenen eine Raumtemperatur-Gitterkonstante von  $3,966 \text{ \AA}$  und senkrecht dazu von  $3,673 \text{ \AA}$  [Hel71] aufweisen. Bei höheren Temperaturen geht die Gitterstruktur in diesem Konzentrationsbereich vor der Transformation in die ungeordnete Phase zunächst in die orthorhombische  $\text{CuAu(II)}$ -Struktur [Joh36] über. Diese weist eine eindimensionale langperiodische Überstruktur auf. Für die stöchiometrische Verbindung  $\text{CuAu}$  liegt die Übergangstemperatur von der  $\text{CuAu(II)}$ -Phase zur ungeordneten Phase bei  $410^\circ\text{C}$ .

Eine weitere langreichweitig geordnete Phase bildet sich für Temperaturen unterhalb von  $240^\circ\text{C}$  im Konzentrationsbereich von 10 bis 38,5 Atom-% Kupfer aus. Hier liegt eine  $L1_2$ - ( $\text{CuAu}_3$ ) Struktur vor. Bei einer Stöchiometrie von 25 Atom-% Kupfer hat diese eine Raumtemperatur-Gitterkonstante von  $3,982 \text{ \AA}$  [Hel71].

In einem weiten Konzentrationsbereich von 67 bis 81 Atom-% Kupfer ist für Temperaturen von unter  $390^\circ\text{C}$  eine weitere langreichweitig geordnete Phase in der  $L1_2$ -Struktur stabil. Es handelt sich dabei um die  $\text{Cu}_3\text{Au(I)}$ -Struktur, welche bei idealer Stöchiometrie eine Raumtemperatur-Gitterkonstante von  $3,7624 \text{ \AA}$  [Hel71] aufweist. Bei diesem Konzen-



**Abbildung 5.3:**  $\text{Cu}_3\text{Au}$  - Gitterstruktur im Realraum ( $L_{12}$ -Struktur, links) und die resultierenden Fundamentalreflexe (schwarze Kugeln) und Überstrukturreflexe (weiße Scheiben) im reziproken Raum (rechts, aus [War69])

trationsverhältnis findet der diskontinuierliche Phasenübergang von der geordneten  $L_{12}$ -Struktur zur ungeordneten kubisch flächenzentrierten (A1) Phase bei einer Temperatur von  $390^\circ\text{C}$  statt. Für den goldreicheren, nichtstöchiometrischen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Konzentrationsbereich des Phasendiagramms wurde zwischen der  $\text{Cu}_3\text{Au(I)}$ -Phase und der ungeordneten A1-Phase noch eine weitere geordnete Phase mit einer eindimensionalen langreichweitigen Überstruktur ( $\text{Cu}_3\text{Au(II)}$ ) beobachtet [Sco60].

### 5.1.2 Langreichweitige Ordnung und Nahordnung

Der in dieser Arbeit untersuchte Legierungskristall besitzt mit einer Kupferkonzentration von 75 Atom-% die exakte  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Stöchiometrie und liegt in der geordneten Phase in der  $L_{12}$ -Struktur vor. Diese Struktur läßt sich als kubisch flächenzentriertes Gitter beschreiben, bei dem eins der vier kubisch primitiven Untergitter mit Goldatomen und die drei übrigen mit Kupferatomen besetzt sind (s. Abb. 5.3 links). Die Positionen der zu dieser Struktur korrespondierenden Bragg-Reflexe im reziproken Raum sind im rechten Teil von Abbildung 5.3 dargestellt. Ein Teil der Reflexe (schwarze Kugeln) ist auf einem kubisch raumzentrierten Gitter angeordnet, welches das reziproke Gitter zur kubisch flächenzentrierten Realraumstruktur darstellt. Die Intensität dieser sogenannten Fundamentalreflexe ist unabhängig von der Anordnung der Atomspezies im Gitter. Sie ist proportional zur gemäß der Stöchiometrie gewichteten Summe der atomaren Formfaktoren der Komponenten. Durch die Ordnung der Atome auf dem Kristallgitter sind die vier kubisch primitiven Untergitter nicht mehr

äquivalent, und es ergibt sich eine verringerte Symmetrie der Struktur, die zu zusätzlichen Reflexen zwischen den Fundamentalreflexen führt. Diese sogenannten Überstrukturreflexe sind in Abbildung 5.3 rechts als weiße Scheiben dargestellt. Ihre Intensität ist proportional zur Differenz der Atomformfaktoren der beiden Spezies und zum Grad der Ordnung im System.

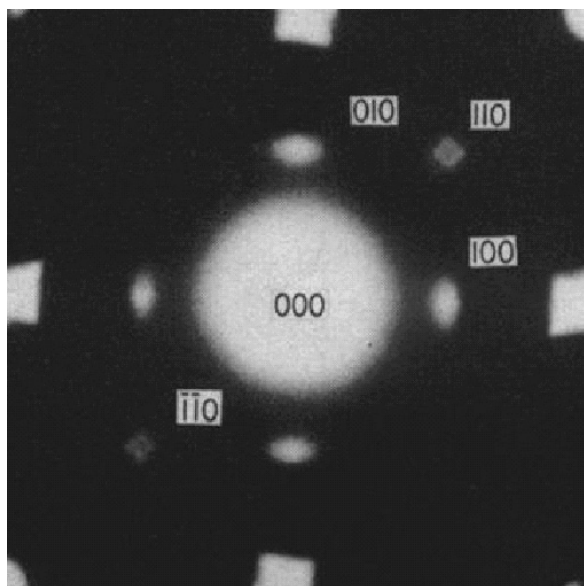
Da bei der Ausbildung der Ordnung in einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Volumenkristall keines der vier Untergitter gegenüber den anderen ausgezeichnet ist, existieren in einem realen Kristall mehrere Domänen, in denen jeweils ein anderes Untergitter mit Goldatomen besetzt ist. Die Grenzen zwischen diesen Domänen werden als Antiphasengrenzen (*anti phase boundaries*) bezeichnet. Diese bilden sich bevorzugt entlang der  $\{100\}$ -Ebenen im Kristall aus. Daraus resultiert eine charakteristische scheibenförmige Verbreiterung der Überstrukturreflexe entlang von jeweils zwei der drei orthogonalen Richtungen im reziproken Raum [Edm52, War69]. Diese Verbreiterungen sind in Abbildung 5.3 rechts durch die weißen Scheiben an den Positionen der Überstrukturreflexe dargestellt. Beschreibt man die Positionen der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Reflexe im reziproken Raum als Superposition zweier entlang der  $[111]$ -Richtung verschobener flächenzentrierter Gitter so befinden sich die Fundamentalreflexe jeweils an den Ecken dieser Gitter, während sich die Überstrukturreflexe jeweils an den flächenzentrierten Positionen befinden. Die Verbreiterung der Überstrukturreflexe zeigt sich jeweils innerhalb dieser Flächen.

Bei der Erhöhung der Kristall-Temperatur über die Temperatur des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs erster Ordnung von  $390^\circ\text{C}$  kommt es zu einem abrupten Verschwinden der langreichweitigen Ordnung im Kristall. Dies zeigt sich auch in einer diskontinuierlichen Intensitätsabnahme in den Überstruktur-Bragg-Reflexen. Die ungeordnete A1-Phase zeichnet sich nur dadurch aus, daß es keine **langreichweitige** Ordnung mehr im System gibt, **lokal** kommt es jedoch zur Ausbildung bestimmter bevorzugter Atomkonfigurationen, die sich im Streubild durch diffuse Maxima äußern [Cow50]. Aus den Positionen und Intensitäten der diffusen Maxima der Nahordnungsstreuung lassen sich die Warren-Cowley-Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  bzw. deren Fourierkomponenten  $\alpha_{\mathbf{q}}$  (s. Kap. 2.3.2 und Glchg. 2.31) bestimmen, aus welchen wiederum die effektiven Wechselwirkungspotentiale  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  (s. Abschnitt 2.4.1 und Glchg. 2.40) ermittelt werden können.

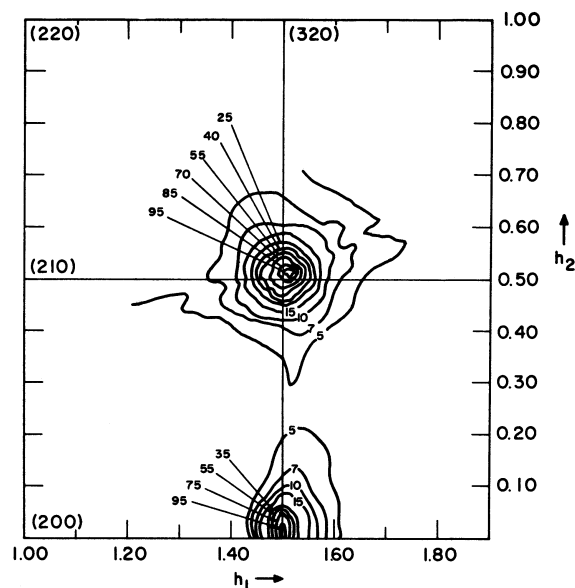
### 5.1.3 Feinstruktur in der Nahordnungsstreuung und Abschirmeffekte

Da es sich bei dem Legierungssystem  $\text{Cu}_3\text{Au}$  um ein stark ordnendes System handelt, welches in der geordneten Phase eine  $L1_2$ -basierte Überstruktur ausbildet, sind auch in der ungeordneten Hochtemperaturphase Ordnungsparameterfluktuationen in diese Struktur und entsprechende diffuse Maxima an den Überstruktur-Positionen zu erwarten.

In seiner Arbeit zur Nahordnung im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  hat Cowley [Cow50] in situ Röntgenexperimente zur diffusen Nahordnungsstreuung von  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristallen in der langreichweitig



**Abbildung 5.4:** Elektronenbeugungsbild der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - $(001)$ -Ebene aus [Mar63], deutlich erkennbare Aufspaltung der Intensität an der  $(110)$ - und  $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Position



**Abbildung 5.5:** (aus [Mos65]) mit klassischen Röntgenstreuemethoden aufgenommene Intensitätsverteilung in der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - $(001)$ -Ebene

ungeordneten Phase durchgeführt. Dabei zeigte sich in den diffusen Maxima an den Positionen der Überstruktureffekte ebenfalls eine deutliche Verbreiterung der Intensitätsverteilungen in genau den Richtungen, in welchen sich auch eine Aufweitung der Überstruktureffekte in der geordneten  $L1_2$ -Struktur zeigte. Allerdings ist diese Verbreiterung der diffusen Nahordnungsmaxima wesentlich stärker ausgeprägt.

Die Elektronenbeugungsbilder aus späteren Experimenten von Marcinkowski und Zwell [Mar63] (mit einer höheren Auflösung als bei den bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Röntgenexperimenten) zeigen, daß es sich hier nicht um eine einfache scheibenförmige Verbreiterung der diffusen Maxima handelt, sondern, daß diese eine ausgeprägte Feinstruktur aufweisen. Abbildung 5.4 zeigt die diffuse Intensitätsverteilung in einem Elektronenbeugungsbild in der  $(001)$ -Ebene aus dieser Arbeit [Mar63]. Der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristall wurde für die Raumtemperaturmessungen von einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  abgeschreckt. An der  $(110)$ -Position und an der  $(\bar{1}\bar{1}0)$  zeigt sich eine vierfache Aufspaltung der diffusen Intensitätsmaxima.

Mit klassischen Röntgenstreuexperimenten waren zu dieser Zeit aufgrund der geringen Intensität der diffusen Streusignale ein Ausmessen großer Bereiche des reziproken Raums mit gleichzeitig hoher Auflösung und guter Statistik der Meßwerte nicht möglich. Abbildung 5.5 zeigt die von Moss und Mitarbeitern [Mos65] bei Experimenten an einem von  $800^\circ\text{C}$  abgeschreckten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristall in der  $(001)$ -Ebene mit einer Auflösung von  $0,04 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  aufgenommene Intensitätsverteilung um die  $(310)$ -Position. Es zeigt sich zwar eine deut-

liche Verbreiterung des diffusen Intensitätsmaximums in der  $(h\ k\ 0)$ -Ebene, die vierfache Aufspaltung ist jedoch nicht zu erkennen. Eine in derselben Arbeit von Moss [Mos65] zusätzlich durchgeführte Auswertung einer Röntgenfilmaufnahme an einer äquivalenten Position zeigte erstmals auch in einem Röntgenstreuexperiment deutliche Anzeichen für die mit Elektronenbeugung beobachtete Aufspaltung.

In neueren Arbeiten, die an modernen, hochbrillianten Synchrotron-Strahlungsquellen durchgeführt wurden, zeigt sich diese Aufspaltung auch in Röntgenstreuexperimenten deutlich. In der Arbeit von Reichert und Mitarbeitern [Rei96] ist in mehreren Linienscans in der  $(1kl)$ -Ebene mit einer Auflösung von  $0,003 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  durch die diffuse Intensitätsverteilung an der  $(100)$ -Position eines  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristalls die Aufspaltung klar zu erkennen.

Zur Erklärung der stark verbreiterten diffusen Intensitätsmaxima der Nahordnungsstreuung wurde zunächst ein Modell vorgeschlagen, das von einer hohen Dichte von geordneten Mikrodomänen (mit einer Größe von vier bis fünf Einheitszellen) mit Antiphasengrenzen ausgeht, die in eine nahezu vollständig ungeordnete Matrix eingebunden sind [Mos65].

### Abschirmeffekte

Ein anderes Modell führt die beobachtete Feinstruktur in der diffusen Nahordnungsstreuung, die sich in einer vierfachen Aufspaltung der Maxima in bestimmten Richtungen im reziproken Raum äußert, auf subtile Effekte in den Wechselwirkungspotentialen zurück. Dieses Modell wird hier qualitativ am Beispiel des untersuchten binären Legierungssystems  $\text{Cu}_3\text{Au}$  skizziert.

In Analogie zu den Kohn-Anomalien [Koh59] in den Dispersionskurven  $\omega(\mathbf{q})$  von Phononen Dabei wird von Abschirmeffekten in den Wechselwirkungspotentialen ausgegangen. Diese treten bei einem Impulsübertrag auf, der gerade den doppelten Betrag des Fermi-Vektors  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  in der entsprechenden Richtung hat. Erste Modelle von Krivoglaz [Kri69] und Moss [Mos69, Mos74] zur Beschreibung dieses Effektes gehen dabei von Singularitäten in der statischen dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{q})$  aus. Aufgrund der von Reichert und Mitarbeitern [Rei96] beobachteten ungewöhnlich starken Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung der Nahordnungsstreuung im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System ist zu vermuten, daß es sich hier nicht nur um Abschirmeffekte in den rein elektronischen Anteilen des Wechselwirkungspotentials handelt. Auf welche Anteile der Wechselwirkungspotentiale genau sich die Abschirmeffekte wie stark auswirken, konnte noch nicht endgültig geklärt werden. Der mögliche Einfluß von Entropieeffekten wurde bereits diskutiert [Ozo97, Rei97] und der Einfluß von Ladungsverschiebungen aufgrund von Gitterverzerrungen ist momentan Gegenstand der aktuellen Forschung.

Krivoglaz [Kri69] beschrieb 1969 in einem binären System die Abhängigkeit derjenigen Wechselwirkungsenergie-Beiträge, die von der elektrostatischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{q})$  bestimmt werden, von der Form der Fermi-Oberfläche des betrachteten Systems. Diese elektronischen Beiträge zeigen sich dann in der Fouriertransformierten des effektiven Paar-Wechselwirkungspotentials  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$ , welches über eine einfache Beziehung (s. Glchg. 2.30

und 2.40) mit der aufgrund der Nahordnung diffus gestreuten Intensität  $I_{SRO}(\mathbf{q})$  verknüpft ist

$$I_{SRO}(\mathbf{q}) \propto \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} (V_{\mathbf{q}}^{eff}) \right]^{-1}. \quad (5.1)$$

Moss [Mos69, Mos74] stellte ebenfalls qualitativ dar, wie sich damit die Form der Fermi-Oberfläche einer ungeordneten Legierung in der Aufspaltung der Maxima der Nahordnungsstreuung widerspiegelt.

Durch die von Krivoglaz beschriebenen elektronischen Beiträge kommt es zu Anomalien in den Fourierkomponenten des Paar-Wechselwirkungspotentials  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$ , die durch eine Singularität bei  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  in der statischen dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{q})$  für die Leitungselektronen in einem Festkörper verursacht werden. Im Rahmen einer einfachen Näherung (Hartree-Näherung), bei der von einer linearen Reaktion des Elektronengases auf eine schwache, lokale Störung ausgegangen wird, hat  $\epsilon(\mathbf{q})$  folgende Form [Fon79, Ash76]

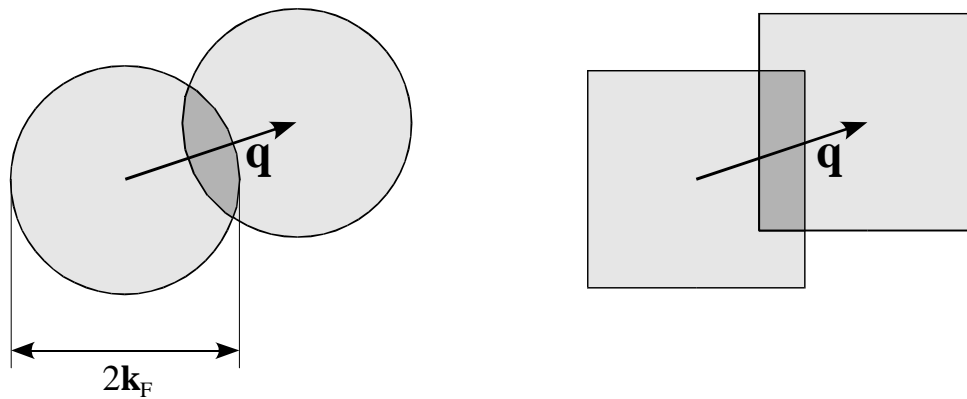
$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{FD}(\mathbf{k}) - f_{FD}(\mathbf{q} + \mathbf{k})}{\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}^2 - |\mathbf{q} + \mathbf{k}|^2)}. \quad (5.2)$$

Da die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion  $f_{FD}(k)$  bei den betrachteten Temperaturen näherungsweise noch als Stufenfunktion betrachtet werden kann, tragen zur Summe in Gleichung 5.2 nur die Zustände bei, die für Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  besetzt und für Wellenvektoren  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  unbesetzt sind (oder umgekehrt). Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Zahl der Zustände, welche zur Summe in Gleichung 5.2 beitragen, vom Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  und der Form der Fermi-Fläche sind in Abbildung 5.6 zwei Extremfälle skizziert. Während für eine ideal kugelförmige Fermi-Oberfläche die Zahl der zur Summe beitragenden Zustände mit  $\mathbf{q}$  stetig abnimmt, kommt es für Fermi-Oberflächen mit ebenen Segmenten bei  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  zu einer abrupten Änderung der Anzahl der beitragenden Zustände und somit zu einer Singularität in  $\epsilon(\mathbf{q})$ .

Die durch diese Singularitäten in den elektronischen Beiträgen verursachten Anomalien im effektiven Paar-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  rufen lokale Ordnungs-Fluktuationen im System hervor. Diese äußern sich im Streubild durch streifenförmige Intensitätsbeiträge der diffusen Nahordnungsstreuung bei Impulsüberträgen von  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  in Richtungen im reziproken Raum, in denen die Fermi-Oberfläche des betrachteten Systems ebene Segmente aufweist.

Es wird nun eine Betrachtung dieses Phänomens analog zu der sogenannten Kohn-Konstruktion [Koh59] zur Erklärung der Kohn-Anomalien in den Dispersionskurven  $\omega(\mathbf{q})$  von Phononen durchgeführt. Diese werden dadurch verursacht, daß für Impulse  $\mathbf{q}$  größer als der Maximalimpuls der Elektronen im System ( $\mathbf{q} > \mathbf{k}_F$ ) keine Abschirmung der Gitterschwingungen durch die Leitungselektronen mehr stattfinden kann.

Nach dem Modell von Krivoglaz und Moss treten in der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{q})$  und somit auch in den entsprechenden elektronischen Beiträgen zum effektiven Wechselwir-



**Abbildung 5.6:** Veranschaulichung der Abhängigkeit der Zahl der Zustände, die zur Singularität in  $\epsilon(\mathbf{q})$  bei  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  beitragen, von der Form der Fermi-Oberfläche

kungspotential in bestimmten Raumrichtungen ähnliche Anomalien auf. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Gitters überschneiden sich die durch die Anomalien verursachten streifenförmigen Intensitätsbeiträge bei  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  (ausgehend vom  $\Gamma$ -Punkt) in bestimmten Punkten des reziproken Raumes. Diese Überlagerung wird auch als „Nesting“ bezeichnet.

Abbildung 5.7 zeigt eine sogenannte „Nesting“-Konstruktion in der (001)-Ebene für  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (aus [Mos69]) zur Erläuterung der Herkunft der aufgespaltenen diffusen Intensitätsbeiträge um die (110)-Position. Die gestrichelte Linie in der dargestellten Ebene bezeichnet ein Segment aus der Fermi-Oberfläche um den  $\Gamma$ -Punkt an der (000)-Position, das in [110]-Richtung einen fast ebenen Abschnitt enthält. Die zu diesem flachen Abschnitt korrespondierende Linie bei  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ , auf der daher diffuse Intensitätsbeiträge zu erwarten sind, ist durchgezogen dargestellt. Aufgrund der Gitter-Symmetrie in einem kubisch flächenzentrierten System sind auch die (020)-, (220)- und die (200)-Position äquivalente  $\Gamma$ -Punkte, von denen aus ebenfalls eine analoge Konstruktion durchgeführt werden kann. Durch die Überlagerung der jeweiligen Intensitätsbeiträge ergeben sich an den Schnittpunkten der einzelnen Linien vier Maxima in der Nähe der (110)-Position. Eine analoge Konstruktion ausgehend von den  $\{111\}$ -Zonenzentren führt zu einer vierfachen Aufspaltung der diffusen Streumaxima an der (100)-Überstruktur-Position in der  $(1kl)$ -Ebene.

Der rechte Teil von Abbildung 5.7 zeigt die Anordnung und Ausrichtung der aufgespaltenen Maxima in einem dreidimensionalen Ausschnitt des reziproken Raums für ein kubisch flächenzentriertes System, wie sie aus der links in nur zwei Dimensionen skizzierten Konstruktion folgt. Um die Überstruktur-Positionen der  $L1_2$ -Struktur herum zeigen sich jeweils vier Satelliten-Reflexe, die entlang zweier der drei durch diese Position verlaufenden Achsen des reziproken Raums ausgerichtet sind. Die Reflexpositionen sind im reziproken Raum an zwei entlang der [111]-Richtung verschobenen kubisch flächenzentrierte Gittern angeordnet. An den Eckpunkten dieser beiden Gitter befinden sich jeweils die Fundamen-

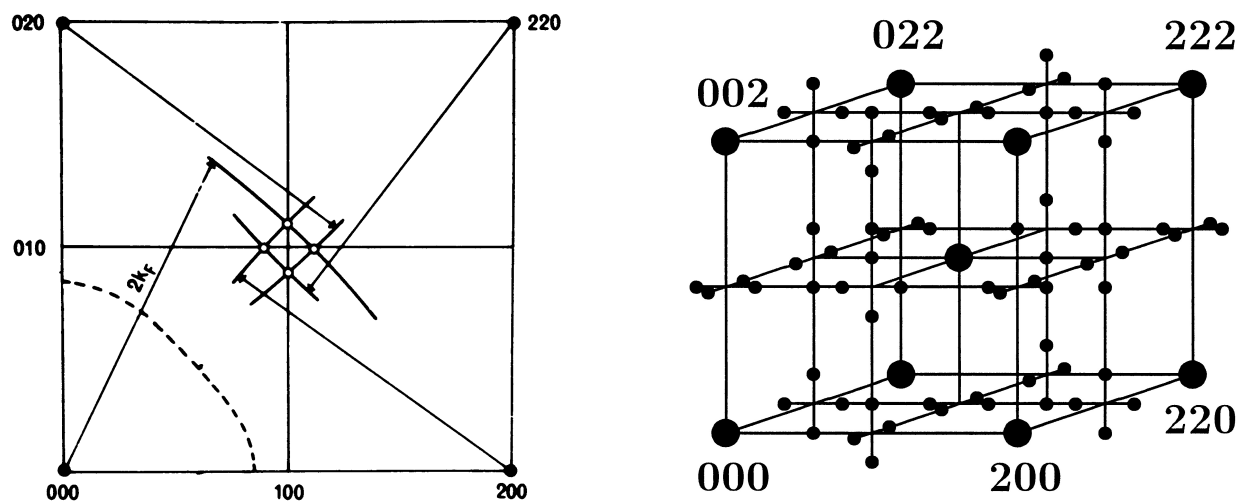


Abbildung 5.7: *links*: „Nesting“-Konstruktion (aus [Mos69]) in der  $(\Gamma X K)$ -Ebene und *rechts*: (aus [Tsa98]) Lage der aufgespaltenen diffusen Intensitätsmaxima im reziproken Raum

talreflexe und an den flächenzentrierten Überstruktur-Positionen liegen die innerhalb der jeweiligen Fläche vierfach aufgespaltenen diffusen Maxima.

Aus den Abständen der Satelliten-Reflexe zu den exakten Überstruktur-Positionen ist also nach dem skizzierten Modell unter der Voraussetzung, daß die Einflüsse durch Temperatur und Entropie nur sehr gering sind, eine Abschätzung des Betrages des Fermi-Vektors in  $[110]$ -Richtung  $k_F^{[110]}$  möglich. Umgekehrt ist unter diesen Bedingungen damit für einen bekannten Betrag des Fermi-Vektors in dieser Richtung auch eine Abschätzung der gegebenenfalls zu erwartenden Aufspaltung der Intensitätsmaxima an den  $\{110\}$ -Positionen möglich. Im Anschluß an die folgende Diskussion der gemessenen Intensitätsverteilungen folgt daher ein Vergleich von Literaturdaten zur Fermi-Oberfläche bzw. zum Betrag des Fermi-Vektors in  $[110]$ -Richtung für das Legierungssystem  $\text{Cu}_3\text{Au}$  folgen, die mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Methoden gewonnen wurden.

## 5.2 Meßergebnisse zum $\text{Cu}_3\text{Au}$

Die hier vorgestellten Messungen wurden am Hochenergie-Meßplatz ID15B an der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Als Probenumgebung für den 0,85 mm dicken Kristall mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und einer (001)-Oberflächenorientierung kam die bereits in Abschnitt 4.1 vorgestellte Vakuumkammer zum Einsatz. Für die temperaturabhängigen Experimente wurde der Kristall langsam in kleinen Schritten von Raumtemperatur bis zu einer Temperatur  $521^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Intensitätsverteilungen in der (001)-Ebene wurden in Transmissionsgeometrie mit einem Bildplatten-Detektorsystem vom Typ *mar345* aufgenommen.



Aufgrund des in den Streubildern deutlich sichtbaren Phasenübergangs von der geordneten  $L1_2$ -Struktur zur ungeordneten kubisch flächenzentrierten A1-Struktur, war es bei diesen Messungen leicht möglich, die am Probenhalter gemessenen Temperaturwerte auf die tatsächlichen Werte im Kristall zu kalibrieren. Der Phasenübergang liegt bei der betrachteten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Stöchiometrie für Volumenkristalle bei einer Temperatur von  $390^\circ\text{C}$  (s. Abb. 5.1). Es zeigte sich dabei eine Abweichung der gemessenen Temperaturen von den tatsächlichen um  $42 \pm 3^\circ\text{C}$ . Es werden hier die korrigierten Temperaturwerte angegeben.

Abbildung 5.8 unten zeigt eine Übersicht über die bei einer Temperatur von  $405^\circ\text{C}$  in der (001)-Ebene des  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristalls aufgenommene Intensitätsverteilung. Obwohl diese Temperatur bereits  $15^\circ\text{C}$  oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs dieses Systems liegt, sind an den Positionen der Überstruktureflexe ( $\{100\}$ - und  $\{110\}$ -Positionen) aufgrund der Nahordnung im Kristall noch deutliche Intensitätsbeiträge sichtbar. In Abbildung 5.8 oben sind die Intensitäten in den markierten Ausschnitten von jeweils  $\pm 0,2$  reziproken Gittereinheiten in H- und in K-Richtung um die  $(0\bar{1}0)$ - und die  $(1\bar{1}0)$ -Position in einem dreidimensionalen Oberflächenplot aufgetragen.

Bereits in dieser einfachen Auftragung zeigt sich die Leistungsfähigkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Meßtechnik sehr deutlich. Nur mit hochenergetischer Röntgenstrahlung von modernen, hochbrillianten Synchrotron-Strahlungsquellen und unter Verwendung von geeigneten Flächendetektoren wird es erstmals möglich, ganze Ebenen des reziproken Raums mit einer sehr guten Ortsauflösung in kurzer Zeit auszumessen und zudem eine sehr gute Statistik der Daten zu erreichen. Die diffuse Intensitätsverteilung wurden in diesem Experiment mit einer Auflösung des Detektors von  $0,0027$  reziproken Gittereinheiten ( $\frac{2\pi}{a_0}$ ) aufgenommenen.

Wie bereits erwähnt, war es zunächst in klassischen Röntgenstreuexperimenten nicht möglich, die von Krivoglaz [Kri69] und Moss [Mos69, Mos74] beschriebene Aufspaltung der Nahordnungsstreuung im Detail nachzuweisen. In den vorliegenden Daten zeigt sich aber entsprechend des vorgestellten Modells (s. Abb. 5.7) eine deutlich sichtbare, zweifach symmetrische Aufspaltung des Maximums an der  $(0\bar{1}0)$ -Position, während das Maximum an der  $(1\bar{1}0)$ -Position in der (001)-Ebene vierfach symmetrisch um die exakte  $(1\bar{1}0)$ -Position aufgespalten ist.

Bei einer genaueren Auswertung der vierfach aufgespaltenen diffusen Maxima um die (110)-Position zeigen sich noch weitere Details in den gemessenen Intensitätsverteilungen. Abbildung 5.9 zeigt einen bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  aufgenommenen Ausschnitt der Intensitätsverteilung um die (110)-Position in der (001)-Ebene. Neben der deutlich zu erkennenden vierfachen Aufspaltung der gestreuten Intensität um die (110)-Position zeigen sich auch vier streifenförmige Intensitätsbeiträge, welche entsprechend der in Abbildung 5.7 skizzierten *Nesting*-Konstruktion angeordnet sind. Da der doppelte Betrag des Fermi-Vektors in (110)-Richtung in diesem System größer ist als der Abstand vom  $\Gamma$ -Punkt zur (110)-Position ( $|2\mathbf{k}_f(\text{Cu}_3\text{Au})| > |\mathbf{q}_{(110)}(\text{Cu}_3\text{Au})|$ ), sind diese streifenförmigen Intensitätsbeiträge konkav angeordnet. Es zeigt sich damit im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  erstmals, daß auch

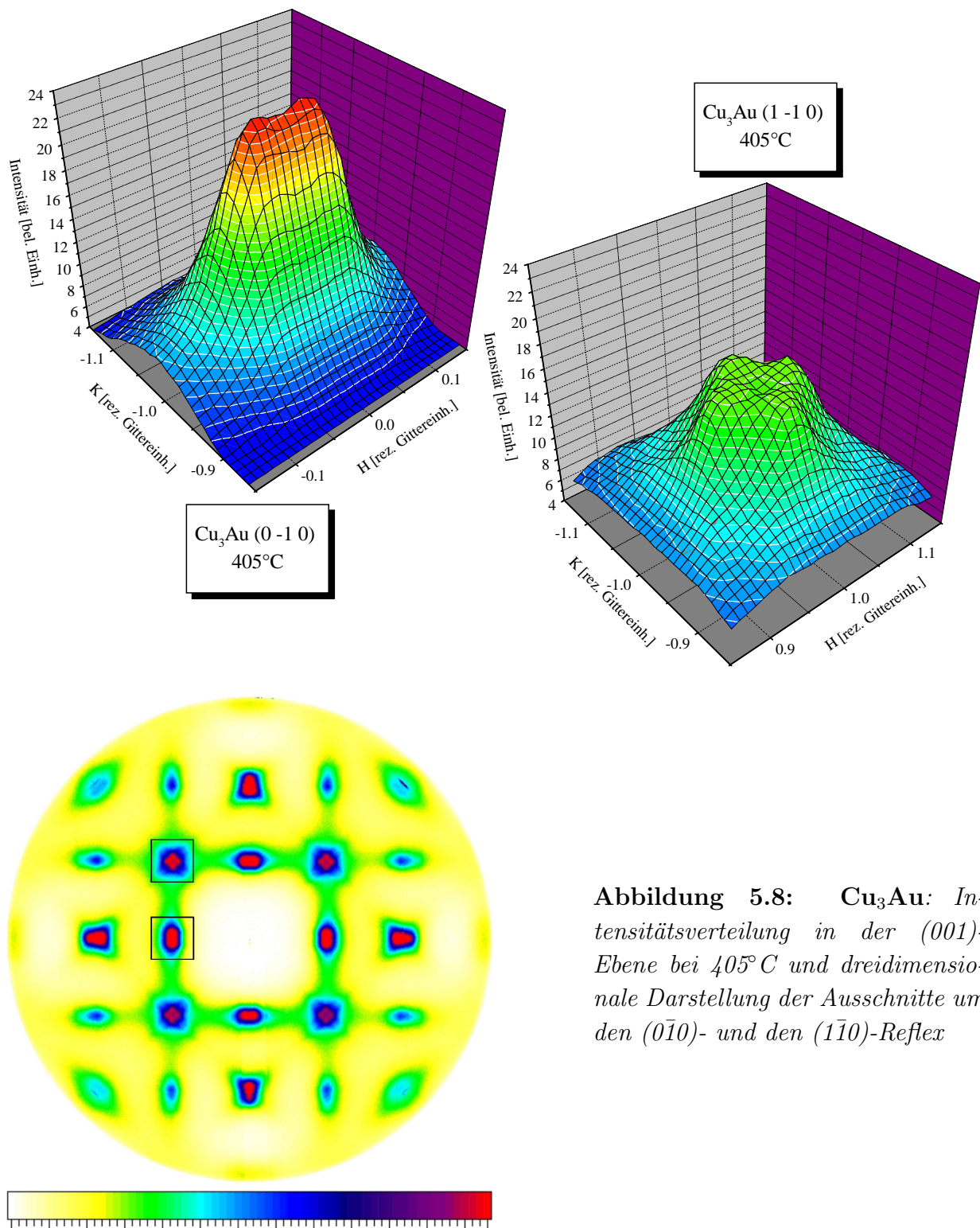


Abbildung 5.8:  $\text{Cu}_3\text{Au}$ : Intensitätsverteilung in der  $(001)$ -Ebene bei  $405^\circ\text{C}$  und dreidimensionale Darstellung der Ausschnitte um den  $(0\bar{1}0)$ - und den  $(1\bar{1}0)$ -Reflex

in einem Röntgenstreuexperiment über die Abschirmeffekte ein indirekter experimenteller Zugang zur Fermi-Oberfläche eines Systems möglich ist.

Mit einem sehr einfachen Modell wird nun versucht, die gemessene diffuse Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene und die vierfache Aufspaltung der Maxima um die (110)-Position aufgrund der Abschirmeffekte zu simulieren. Zu diesem Zweck werden vier kreisbogenförmige Intensitätsbeiträge so überlagert, daß die gemessene Intensitätsverteilung möglichst gut reproduziert werden kann. Um die Abflachung der Fermi-Oberfläche in der [110]-Richtung dabei zu berücksichtigen, haben diese Kreisbogensegmente ihren Ursprung allerdings nicht am  $\Gamma$ -Punkt, sondern gehen von der  $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Position aus (s. Abb. 5.10). Der Radius ist dabei gerade so gewählt, daß es bei der Überlagerung dieser Intensitätsbeiträge zu genau der gleichen Aufspaltung  $\Delta\mathbf{q}$  der resultierenden vier Maxima bei einem Impulsübertrag von  $2\mathbf{k}_F$  kommt wie bei der *Nesting*-Konstruktion in Abbildung 5.7. Sowohl für die radiale ( $|\Delta\mathbf{k}'|$ ) als auch für die angulare ( $\Delta\varphi$ ) Intensitätsverteilung in den sich überlagernden Kreisbogensegmenten wird jeweils eine gaußförmige Verteilung angenommen.

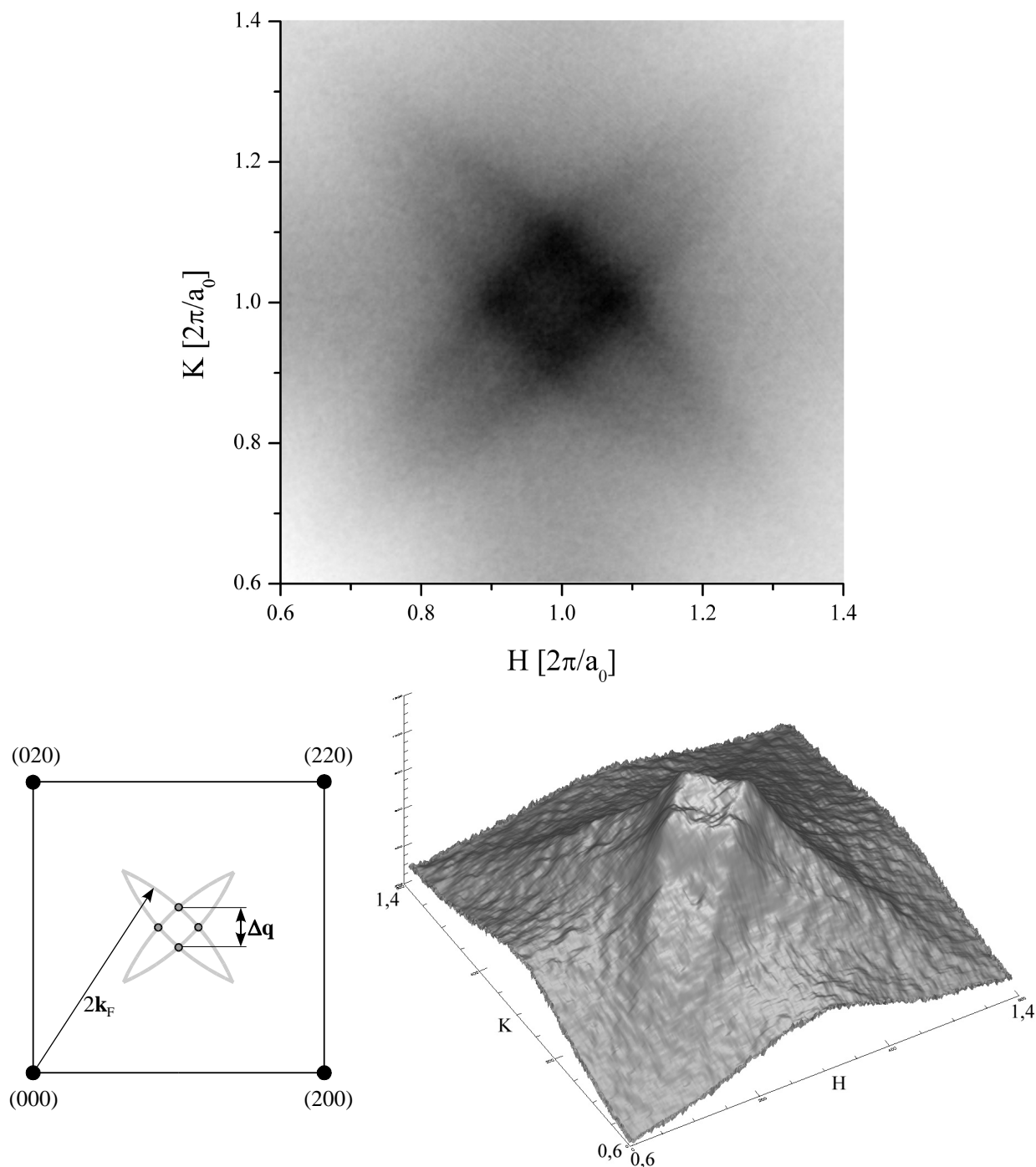
Abbildung 5.11 zeigt diese Simulation für das System  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Der Radius  $|\mathbf{k}'|$  der Kreisbogensegmente ist mit  $2,04 \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  geringfügig größer als die Distanz von der  $(\bar{1}\bar{1}0)$ - zur (110)-Position gewählt, um den aus den Meßdaten ermittelten Werten des Fermi-Vektors und der daraus resultierenden Aufspaltung der Maxima Rechnung zu tragen. Für die streifenförmigen Intensitätsbeiträge wird in radialer Richtung eine gaußförmige Intensitätsverteilung mit einer Breite von  $\Delta|\mathbf{k}'| = 0,12 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  angenommen. In angularer Richtung ist in den Simulationen ebenfalls eine Gauß-Verteilung der Intensität mit einer Breite von  $\Delta\varphi = 9^\circ$  verwendet worden.

Zusätzlich zu diesen vier sich symmetrisch überlagernden streifenförmigen Intensitätsbeiträgen zeigt sich in den Meßdaten noch ein deutlich strukturierter Untergrund. Dabei handelt es sich um Streubeiträge durch die thermisch diffuse Streuung. Dieser Untergrund wurde durch zwei gerade, entlang der [100]- und der [010]-Richtung verlaufenden, Intensitätsbeiträge mit einem gaußförmigen Profil mit einer Breite von  $0,32 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  angenähert, welche sich an der (110)-Position kreuzen. Es zeigt sich, daß mit diesem einfachen Modell bereits eine qualitativ sehr gute Simulation der gemessenen Intensitätsverteilungen möglich ist

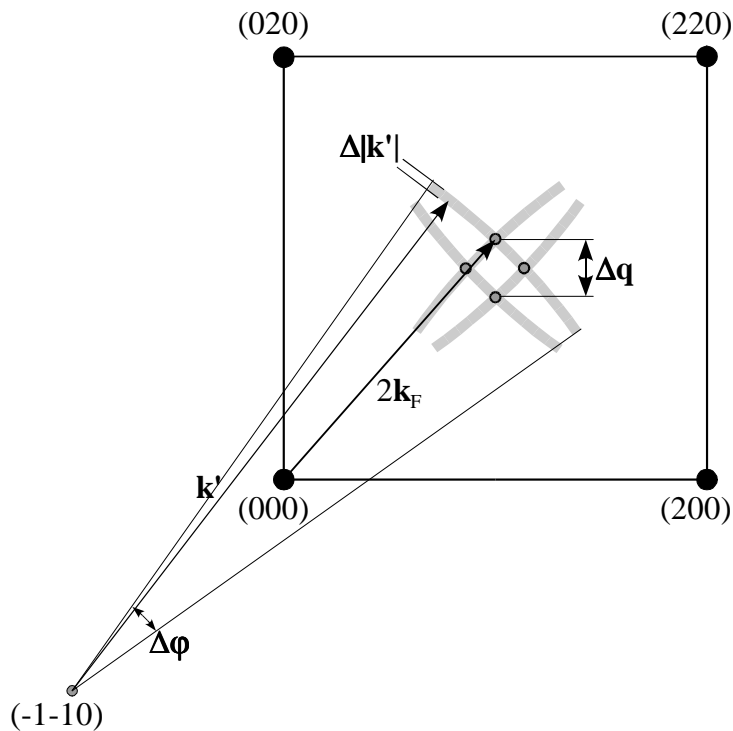
### 5.3 Zur Fermi-Oberfläche in $\text{Cu}_3\text{Au}$

In diesem Abschnitt erfolgt ein quantitativer Vergleich der im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  beobachteten Feinstruktur in der Nahordnungsstreuung und den daraus ermittelten Werten für den Fermi-Vektor in [110]-Richtung mit Literaturdaten.

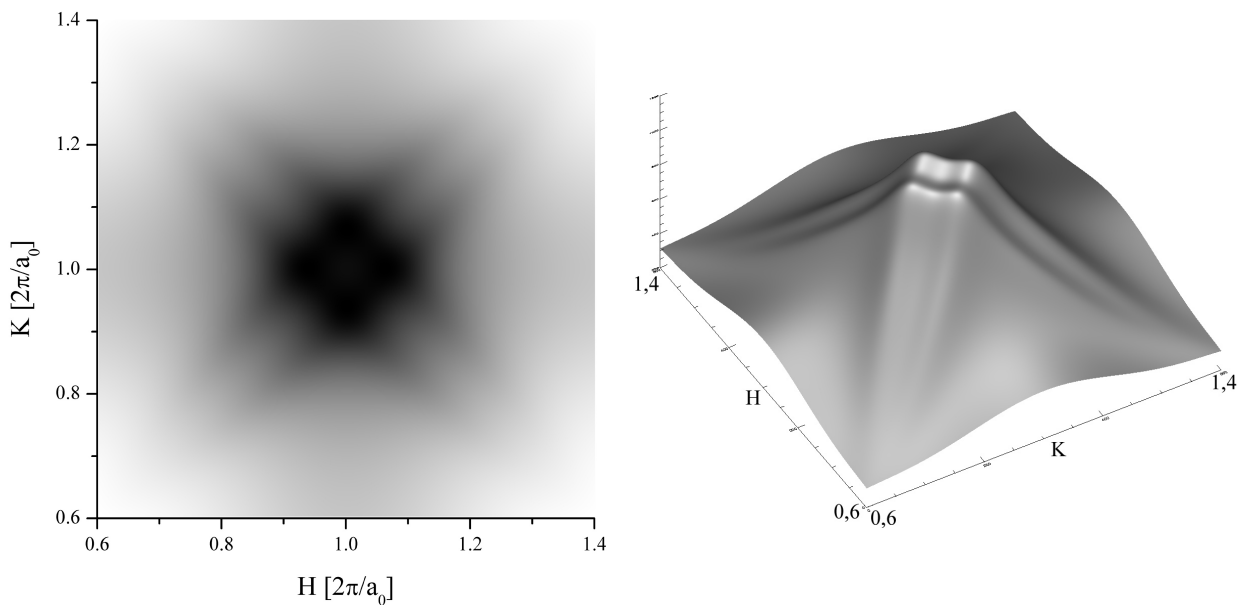
Con Foo und Mitarbeiter [Con98] haben mit winkelaufgelöster Photoemissions-Spektroskopie an einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristall den Verlauf der Fermi-Oberfläche in der  $(11\bar{2})$ -Ebene bestimmt. Die Messungen wurden an einem bei  $550^\circ\text{C}$  angelassenen Kristall mit einer



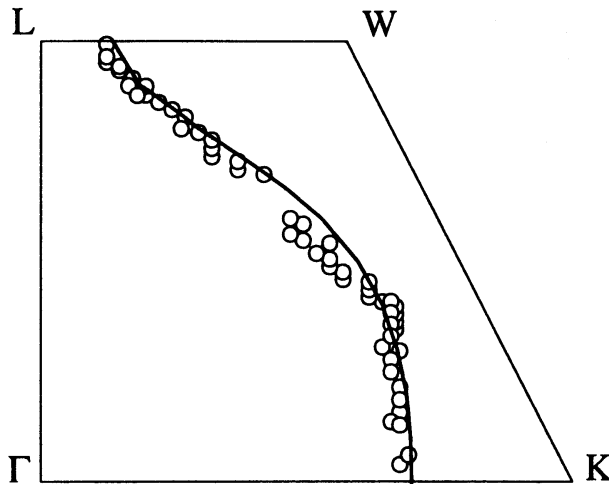
**Abbildung 5.9:**  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (bei  $450^\circ\text{C}$ ): Durch das Fermi-Surface-Nesting vierfach aufgespaltene Intensitätsmaxima an der  $(110)$ -Position mit deutlich zu erkennenden konkaven streifenförmigen diffusen Intensitätsbeiträgen aufgrund von Abschirmeffekten ( $|2\mathbf{k}_f(\text{Cu}_3\text{Au})| > |\mathbf{q}_{(110)}(\text{Cu}_3\text{Au})|$ ).



**Abbildung 5.10:** einfaches Modell zur Simulation der durch das Nesting vierfach aufgespaltenen diffusen Intensitätsverteilung an der  $(110)$ -Position: Überlagerung von vier Intensitätsbeiträgen in Form von Kreisbögen mit Radius  $\mathbf{k}'$  und Zentrum in  $(\bar{1}\bar{1}0)$  und den jeweils symmetrisch äquivalenten Punkten. Radius  $\mathbf{k}'$  sowie die gaußförmige radiale ( $\Delta|\mathbf{k}'|$ ) und angulare ( $\Delta\varphi$ ) Intensitätsverteilung werden so gewählt, daß die jeweiligen Meßdaten möglichst gut reproduziert werden.



**Abbildung 5.11:**  $\text{Cu}_3\text{Au}$ : nach einem einfachen Modell zum Fermi-Nesting durch Superposition von vier streifenförmigen Intensitätsbeiträgen (s. Abb. 5.10) simulierte diffuse Intensitätsverteilung um die  $(110)$ -Position in der ungeordneten Phase des Systems



**Abbildung 5.12:** (aus [Con98])  
Mit winkelaufgelöster Photoemissions-Spektroskopie bestimmter Verlauf der Fermi-Oberfläche in der  $(11\bar{2})$ - bzw.  $(\Gamma KWL)$ -Ebene für  $\text{Cu}_3\text{Au}$  in der ungeordneten Phase mit einer deutlichen Abflachung in der  $[110]$ - bzw.  $K$ - Richtung

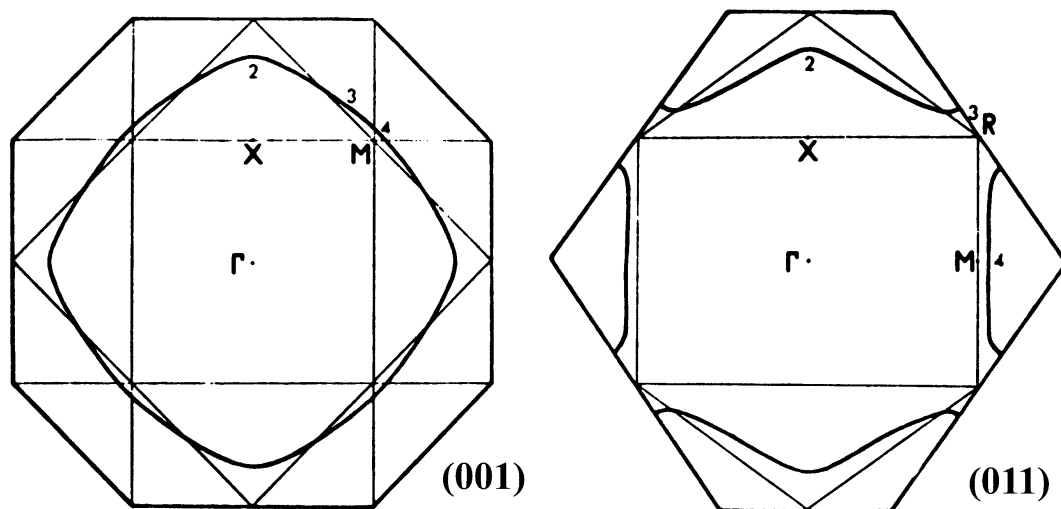
(111)-orientierten Oberfläche am Berliner Synchrotron-Speicherring (BESSY) durchgeführt.

Abbildung 5.12 zeigt die in die  $(\Gamma KWL)$ -Ebene der ersten Brillouin-Zone abgebildeten Meßwerte für die  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Fermi-Oberfläche in der ungeordneten Phase. Die durchgezogene Linie zeigt zum Vergleich dazu berechnete Werte für die Fermi-Oberfläche in dieser Ebene. Diese wurden unter der Annahme, daß sich die Form der Energiebänder innerhalb der beiden Elemente nicht wesentlich unterscheidet (*rigid band model*), aus hochpräzisen de Haas-van Alphen-Meßdaten von Coleridge und Templeton [Col72, Col82] zu den Fermi-Oberflächen in Kupfer und Gold gewonnen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten.

In der  $K$ - bzw.  $[110]$ -Richtung ist in den Daten (s. Abb. 5.12) ein großer und deutlich ausgeprägter, abgeflachter Bereich der Fermi-Oberfläche zu erkennen. Das bedeutet, daß zu Abschirmeffekten bei einem Impulsübertrag von  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  in dieser Richtung eine besonders große Anzahl von Zuständen beitragen kann und daher zu erwarten ist, daß diese stark ausgeprägt sind. In der nachfolgenden Tabelle sind die von Con Foo und Mitarbeitern [Con98] ermittelten Werte für den Betrag des Fermi-Vektors in  $[110]$ -Richtung  $|\mathbf{k}_F^{[110]}|$  und die aufgrund dessen zu erwartenden Werte für die Aufspaltung  $\Delta\mathbf{q}$  der diffusen Maxima an der  $(110)$ -Position aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten aufgeführt.

	Ref.	Au-Geh.	T	$\Delta\mathbf{q} \left[ \frac{2\pi}{a_0} \right]$	$ \mathbf{k}_F^{[110]}  \left[ \frac{2\pi}{a_0} \right]$
diese Arbeit		25%	450 °C	$0,141 \pm 0,002$	$0,732 \pm 0,001$
Con Foo exp.	[Con98]	25%		$0,13 \pm 0,34$	$0,73 \pm 0,06$
Con Foo th.	[Con98]	25%		0,195	0,7416
Deimel th.	[Dei82]	25%		$0,209 \pm 0,040$	$0,744 \pm 0,007$

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der von Con Foo und Mitarbeitern berechneten und gemessenen Werte mit den Messungen aus dieser Arbeit. Der Betrag des Fermi-Vektors



**Abbildung 5.13:** (nach [Dei82]) Verläufe der Fermi-Oberfläche für ein ungeordnetes  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System in der (001)- und der (011)-Ebene abgebildet in das Brillouin-Zonenschema eines einfach-kubisches Systems, konstruiert auf der Basis von Koeffizienten einer Fourier-Reihenentwicklung der Fermi-Oberflächen für die reinen Elemente aus [Hal69]

in [110]-Richtung ist deutlich größer als der Abstand vom  $\Gamma$ -Punkt zur (110)-Position. Die zu erwartende Anordnung der linienförmigen Intensitätsbeiträge ist also wie bereits in Abbildung 5.7 links skizziert konkav. Der intrinsische Fehler der mit Photoemissions-Spektroskopie-Messungen ermittelten Werte ist aber zu groß, um verlässliche Aussagen über die zu erwartende Aufspaltung der Maxima machen zu können.

Daher werden hier noch zusätzliche, berechnete Vergleichsdaten zum Verlauf der Fermi-Oberfläche in einem ungeordneten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System herangezogen. Die in Abbildung 5.13 gezeigten Verläufe der Fermi-Oberfläche für ungeordnetes  $\text{Cu}_3\text{Au}$  in der (001)- und der (011)-Ebene wurden von Deimel und Higgins [Dei82] unter Verwendung von entsprechend der Stöchiometrie gewichteten Fourierkoeffizienten konstruiert. Diese wurden von Halse [Hal69] auf der Basis von de Haas-van Alphen-Meßdaten an den reinen Elementen entwickelt. Die entsprechenden, berechneten Verläufe der Fermi-Oberfläche wurden hier in das Brillouin-Zonenschema für ein einfach kubisches System abgebildet. Es zeigt sich auch hier in beiden dargestellten Ebenen eine deutliche Abflachung des Verlaufes der Fermi-Oberfläche in den  $\{110\}$ -Richtungen. Der aus dieser Abbildung abgelesene Betrag des Fermi-Vektors in der [110]-Richtung und die daraus zu erwartende Aufspaltung der Nahordnungsstreuung durch Abschirmeffekte sind in der bereits oben angegebenen Tabelle aufgeführt. Bei den zu diesen Werten angegebenen Fehlern handelt es sich nicht um den von Deimel und Higgins [Dei82] spezifizierten Fehler für diese Größen, sondern um den für das Ablesen aus Abbildung 5.13 abgeschätzten Fehler. Diese theoretischen Werte für den Betrag des Fermi-Vektors in [110]-Richtung  $|\mathbf{k}_F^{[110]}|$  stimmen sehr gut mit den von Con Foo [Con98]

berechneten überein und liegen ebenso wie diese nur geringfügig oberhalb der experimentell ermittelten Daten. Abschließend läßt sich sagen, daß die aus der beobachteten Aufspaltung der Nahordnungsstreuung abgeleiteten Werte für den Betrag des Fermi-Vektors in  $[110]$ -Richtung sehr gut mit denen aus direkten Messungen und Berechnungen übereinstimmen.

Bei dem Vergleich von mittels Röntgenstreuung gewonnenen Daten zur Fermi-Oberfläche mit berechneten Werten oder mit Daten, welche mit anderen Techniken ermittelt wurden, ist allerdings zu beachten, daß sich in den diffusen Intensitätsverteilungen nur einen indirektes Abbild der Fermi-Oberfläche zeigt. Die streifenförmigen diffusen Intensitätsbeiträge werden durch Abschirmeffekte im effektiven Wechselwirkungspotential verursacht. In den Potentialen zeigen sich aber auch noch eine Reihe anderer Einflüsse wie z. B. die der Entropie. Daher ist auch das Temperaturverhalten der vierfach aufgespaltenen Maxima an den Schnittpunkten der diffusen Intensitätslinien relativ stark ausgeprägt, obwohl die Form und Ausdehnung der Fermi-Oberfläche fast unabhängig von der Temperatur ist.

## 5.4 Quantitative Auswertung der Nahordnungsaufspaltung im $\text{Cu}_3\text{Au}$

Bei einer temperaturabhängigen Untersuchung der beobachteten Aufspaltung der diffusen Maxima in der Nahordnungsstreuung zeigt sich bei einer Erhöhung der Temperatur des Systems neben einer deutlichen Abnahme der Intensität an den Positionen der Überstrukturreflexe auch eine leichte Zunahme der Aufspaltung. Für eine quantitative Analyse wurden Linienscans in H-Richtung durch die  $(0\bar{1}0)$ -Position aus den gemessenen Intensitätsverteilungen extrahiert und das in diese Richtung doppelt aufgespaltene Maximum durch zwei Lorentz-Kurven mit identischer Breite und Amplitude angepaßt. Abbildung 5.14 oben sind diese Intensitätsverläufe in Richtung der Aufspaltung des  $(0\bar{1}0)$ -Reflexes für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

Senkrecht zu diesen Linienscans wurden ebenfalls Intensitätsverläufe in K-Richtung an der Position eines der beiden Teilmaxima  $((0,05\bar{1}0)$ -Position) aus den gemessenen Intensitätsverteilungen extrahiert. Diese sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.14 unten aufgetragen. Es zeigt sich bei den Scans in dieser Richtung neben der deutlichen Intensitätsabnahme für höhere Temperaturen auch eine leichte Zunahme der Halbwertsbreite der mit Lorentz-Kurven angepaßten Intensitätsverläufe.

Analog zu den in H- und in K-Richtung aus den zweidimensionalen Streubildern extrahierten Linienscans an der  $(0\bar{1}0)$ -Position wurden auch an der  $(100)$ - und an der  $(010)$ -Position die entsprechenden linearen Intensitätsverläufe analysiert und mit Lorentz-Kurven angepaßt. Die durch Mittelung aus diesen drei Datensätzen gewonnenen Werte für die Aufspaltung der Reflexe und für deren Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 aufgetragen.



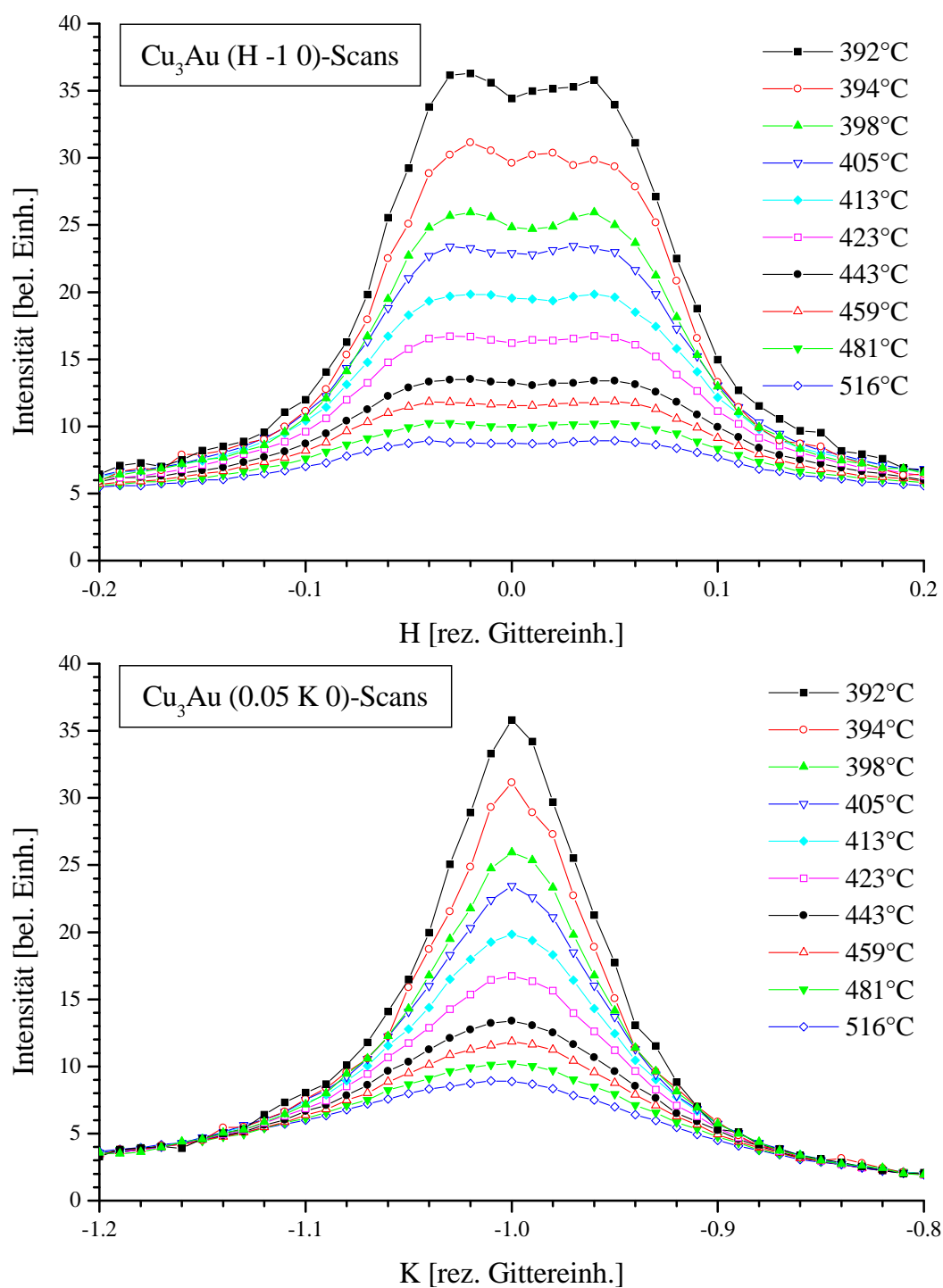
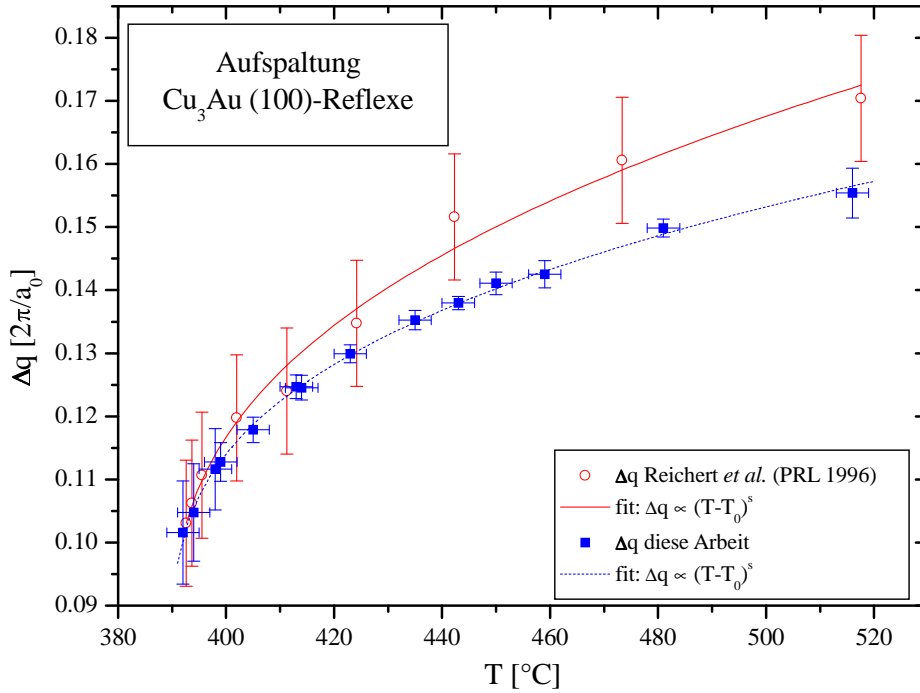


Abbildung 5.14:  $\text{Cu}_3\text{Au}$ : Linienscans in  $H$ - und in  $K$ -Richtung durch das in  $H$ -Richtung zweifach aufgespaltene Maximum an der  $(1\bar{1}0)$ -Position für verschiedene Temperaturen oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs



**Abbildung 5.15:** Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Werte für die mittlere Aufspaltung  $\Delta q$  der diffusen Nahordnungs-Intensitätsmaxima an der  $(010)$ -,  $(100)$ - und  $(0\bar{1}0)$ -Position in der  $(001)$ -Ebene in Abhängigkeit von der Temperatur (Quadrate) mit Literaturwerten (offenen Kreise) aus [Rei96]

Für die quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der betrachteten Aufspaltung in der diffusen Nahordnungsstreuung wurden nur die in der  $(001)$ -Ebene zweifach aufgespaltenen Maxima an den  $\{100\}$ -Positionen herangezogen. Im Gegensatz zu den  $\{110\}$ -Positionen zeigen sich dort nämlich entlang der Richtung der Aufspaltung keine antisymmetrische Beiträge von der Verzerrungsstreuung. Ebenso ist die Variation der zu größeren Impulsüberträgen ansteigende thermisch diffusen Streuung an den  $\{100\}$ -Positionen in Richtung der Aufspaltung nur sehr gering und hat daher nur vernachlässigbar geringen Einfluß auf die Bestimmung der Position der Maxima. Die ermittelten Werte für die Aufspaltung sind in Abbildung 5.15 zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur aufgetragen.

In ihrer Arbeit aus dem Jahr 1996 untersuchten Reichert und Mitarbeiter [Rei96] an einem  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - $(110)$ -Kristall die Temperaturabhängigkeit der aufgespaltenen diffusen Maxima an den  $L_{12}$ -Überstruktur-Positionen oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs. Die Experimente wurden in situ in einer Vakuumkammer mit Röntgenstrahlen in Reflexionsgeometrie durchgeführt. Durch die in L-Richtung zweifach aufgesplante diffuse Intensitätsverteilung an der  $(100)$ -Position wurden für Temperaturen zwischen  $393^\circ\text{C}$  und  $518^\circ\text{C}$  Linienscans in dieser Richtung durchgeführt. Durch eine Anpassung der so aufgenommenen Intensitätsverläufe mit Hilfe von zwei Gauß-Kurven wurde der Betrag der Aufspaltung

bestimmt. Die ermittelten Werte liegen zwischen 0,10 reziproken Gittereinheiten ( $\frac{2\pi}{a_0}$ ) für Temperaturen knapp oberhalb des Phasenübergangs bei  $390^\circ\text{C}$  und  $0,17 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  bei der maximalen betrachteten Temperatur von  $518^\circ\text{C}$ . Der temperaturabhängige Verlauf der Aufspaltung  $\Delta q$  wurde mit einem Potenzgesetz ( $\Delta q \propto (T - T_0)^s$ ) angepaßt (s. Abb. 5.15). Dabei wurde für den Exponent  $s$  ein Wert von  $0,38 \pm 0,15$  ermittelt.

Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für die Aufspaltung den Literaturwerten aus der Arbeit von Reichert und Mitarbeitern [Rei96] zeigt eine exzellente Übereinstimmung der Daten im Temperaturbereich von  $390^\circ\text{C}$  bis etwa  $440^\circ\text{C}$  (s. Abb. 5.15). Auch für höhere Temperaturen ist die Diskrepanz zwischen den beiden Datensätzen nur minimal und liegt noch im Rahmen der jeweiligen Meßfehler.

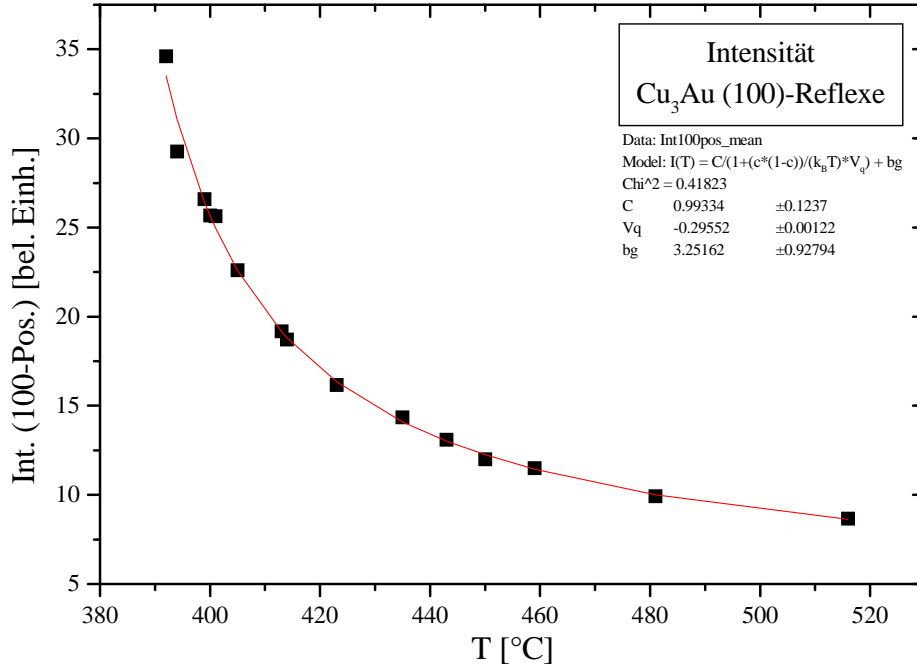
Durch die in dieser Arbeit durchgeführte vollständige Erfassung der gestreuten zweidimensionalen Intensitätsverteilungen um die entsprechenden Positionen im reziproken Raum herum lassen sich die systematischen Fehler bei der Bestimmung des Untergrundanteils in den Intensitäten der aufgespaltenen diffusen Maxima leichter minimieren. Damit ist besonders bei den Meßwerten für höhere Temperaturen eine genauere Bestimmung der Positionen der Maxima und somit des Absolutwertes der Aufspaltung möglich. Daher sind die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Werte besonders im oberen Teil des betrachteten Temperaturintervalls vermutlich verlässlicher.

In Analogie zur Arbeit von Reichert und Mitarbeitern [Rei96] wurde die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung der diffusen Maxima  $\Delta q$  mit einem Potenzgesetz ( $\Delta q \propto (T - T_0)^s$ ) angepaßt. Für den Exponenten  $s$  wurde ein Wert von  $0,33 \pm 0,13$  ermittelt. Der Wert dieses Exponenten kann allerdings nicht mit einer bestimmten physikalischen Bedeutung verknüpft werden und hat rein deskriptiven Charakter. Er wird hier nur angegeben, um auf der Basis der experimentell bestimmten Werte der Aufspaltung  $\Delta q$  für diskrete Temperaturen eine Abschätzung von  $\Delta q$ -Werten bei anderen Temperaturen durch Interpolation bzw. Extrapolation zu ermöglichen.

Bei einem Vergleich der Daten in Abbildung 5.15 zeigt sich nicht nur für die absoluten Werte der Aufspaltung  $\Delta q$ , sondern auch für deren Temperaturabhängigkeit, welche durch den Exponenten  $s$  beschrieben wird, eine gute Übereinstimmung.

Aus der Anpassung der Linienscans an den (100)-Positionen mit Hilfe von Lorentz-Kurven wurde nicht nur der Betrag der Aufspaltung der beiden Maxima sondern auch die Intensität an diesen Positionen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 5.16 gegen die Proben temperatur aufgetragen.

Für die Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs von der geordneten  $L1_2$ - zur ungeordneten  $A1$ -Struktur werden die Intensitäten an den  $\{100\}$ -Positionen in erster Näherung von der Intensität der diffusen Nahordnungsstreuung dominiert. Diese ist proportional zu der entsprechenden Fourierkomponente  $\alpha_{\mathbf{q}}$  der Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  (s. Glchg. 2.31). Die Abhängigkeit der Nahordnungsparameter  $\alpha_{\mathbf{q}}$  vom effektiven Paar-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  wurde bereits in Abschnitt 2.4.1 skizziert. Es zeigt sich in erster Näherung folgende einfache und temperaturabhängige Beziehung zwischen den



**Abbildung 5.16:**  $\text{Cu}_3\text{Au}$ : Gemittelte Intensität der (010)-, (100)- und (0 $\bar{1}$ 0)-Reflexe in der (001)-Ebene in Abhängigkeit von der Temperatur

beiden Größen.

$$I_{SRO}(\mathbf{q}, T) \propto \alpha_{\mathbf{q}} = \frac{1}{1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} V_{\mathbf{q}}^{eff}}$$

Es zeigt sich, daß sich der über drei äquivalente {100}-Positionen gemittelten temperaturabhängige Intensitätsverlauf bei Annahme eines konstanten Untergrundes und eines Skalierungsfaktors für die Fourierkomponente sehr gut nach diesem Modell anpassen läßt. Der angepaßte Intensitätsverlauf ist zusammen mit den gemittelten Meßwerten in Abbildung 5.16 aufgetragen. Für das zugehörige effektive Paar-Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  an den 100-Position ergibt sich dabei ein Wert von  $V_{\mathbf{q}}^{eff}(\mathbf{q} = (100)) = 0,296$  eV.

# 6 Experimente am System Cu<sub>3</sub>Pd

Das binäre Legierungssystem Cu<sub>3</sub>Pd handelt ist wie auch Cu<sub>3</sub>Au ein in der L1<sub>2</sub>-Struktur ordnendes System. In der langreichweitig nicht geordneten Hochtemperatur-Phase zeigt sich auch bei diesem System eine deutliche Feinstruktur in der diffusen Nahordnungsstreuung. Der Schwerpunkt der Röntgenstreuexperimente liegt daher auf der Untersuchung der Aufspaltung der diffusen Maxima an den {110}- und an den {100}-Positionen in der (001)-Ebene.

Da die in der Nahordnungsstreuung von Cu<sub>3</sub>Pd beobachtete Aufspaltung wesentlich stärker ausgeprägt ist als im Cu<sub>3</sub>Au, ist diese bereits seit längerem in der Literatur bekannt. Trotz der Tatsache, daß dieses System und auch das Phänomen der Aufspaltung bereits ausgiebig experimentell und theoretisch behandelt wurden und als wohlbekannt gelten, zeigen sich mit Hilfe der vorgestellten Meßtechnik neue Einblicke in das System.

Zunächst wird die binäre Legierung Kupfer-Palladium und das dazugehörige Phasendiagramm beschrieben. Anschließend folgt ein qualitativer Vergleich der aufgenommenen diffusen Intensitätsverteilungen mit Literaturdaten, der die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Meßtechnik herausstellt.

Nach einigen experimentellen und theoretischen Betrachtungen zur Fermi-Oberfläche im System Cu<sub>3</sub>Pd folgt noch eine detaillierte quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der beobachteten Feinstruktur in der Nahordnungsstreuung und ein Vergleich mit theoretisch und experimentell bestimmten Literaturwerten.

## 6.1 Das Legierungssystem Kupfer-Palladium

Ähnlich wie im Kupfer-Gold-System sind die beiden Komponenten des Legierungssystems Kupfer-Palladium in jedem beliebigen Konzentrationsverhältnis miteinander mischbar. Beide Komponenten und nahezu alle bekannten Phasen in diesem System basieren auf einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur. Im Temperaturbereich von 598°C bis zum Schmelzpunkt, dessen Wert je nach Konzentration zwischen den Schmelzpunkten der Einzelkomponenten ( $T_{SP}(\text{Cu}) = 1084,87^\circ\text{C}$  und  $T_{SP}(\text{Pd}) = 1555^\circ\text{C}$ ) liegt (s. Abb. 6.1), liegt das System in einer ungeordneten Phase mit einer A1-Kristallstruktur (kubisch flächenzentriert) vor.

Für den Konzentrationsbereich von 35 bis 50 Atom-% Palladium bildet sich bei niedrigeren Temperaturen ( $T < 600^\circ\text{C}$ ) eine langreichweitig geordnete CuPd-Phase ( $\beta$ -CuPd) aus. Im Gegensatz zu den übrigen Phasen basiert diese allerdings auf der kubisch raumzentrierten B2-Struktur (CsCl-Struktur). Die maximale Phasenübergangstemperatur

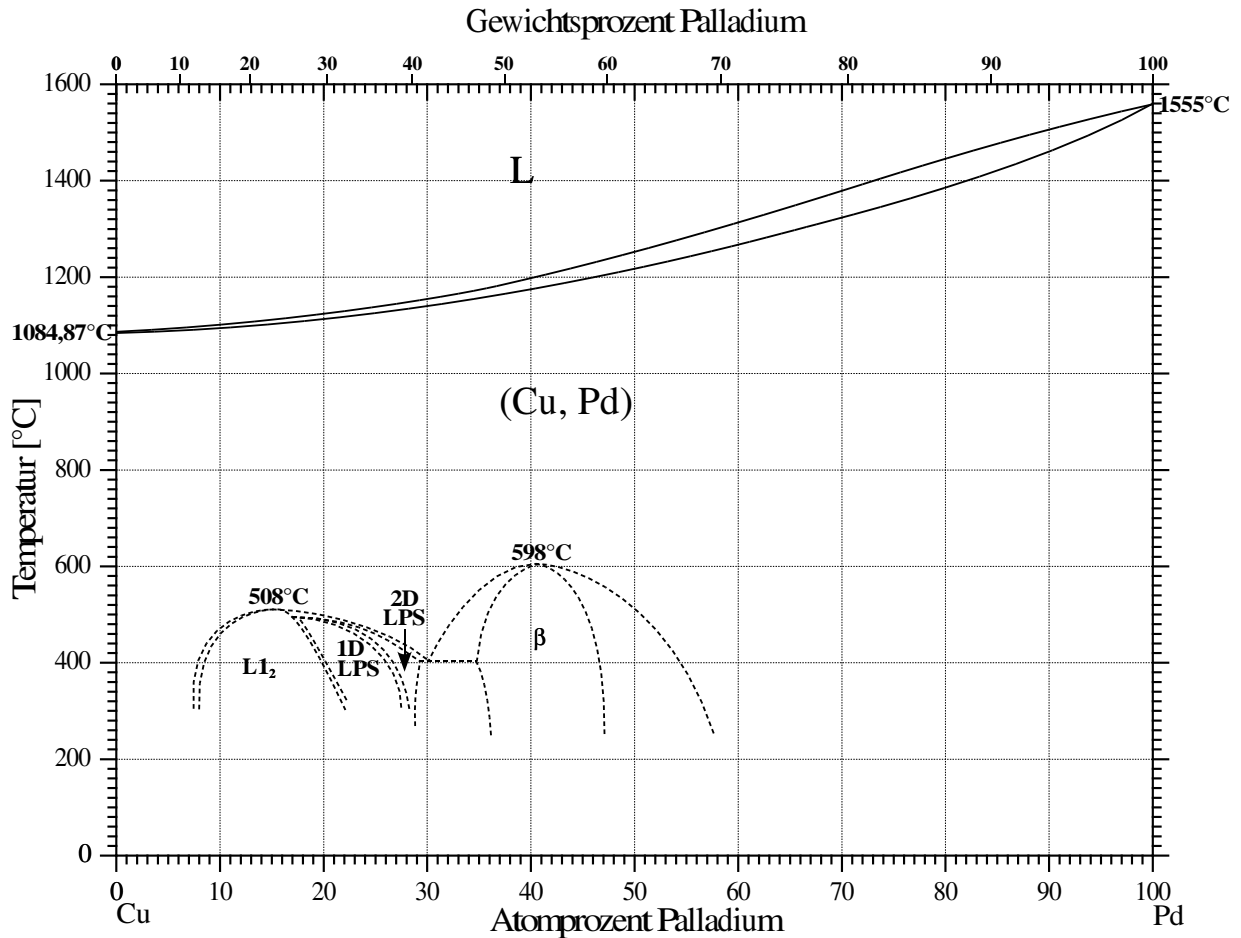
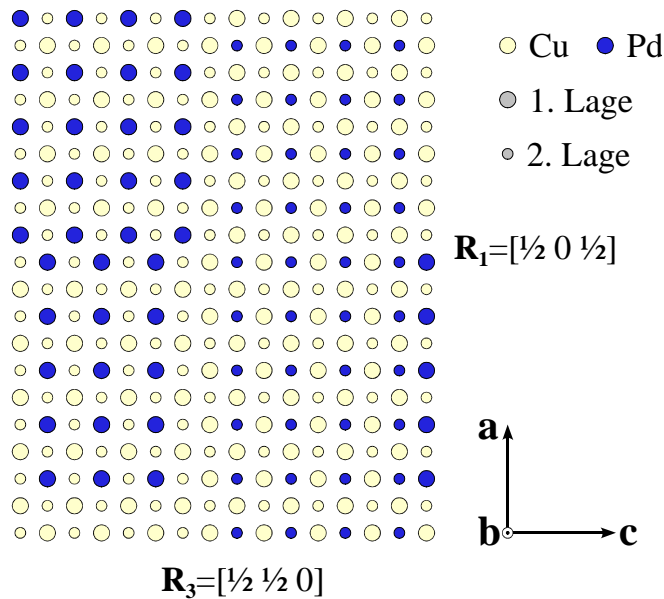


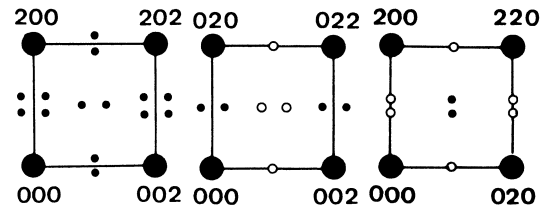
Abbildung 6.1: (nach [Mas90]) Kupfer-Palladium-Phasendiagramm

von 598°C von dieser B2-Phase in die ungeordnete A1-Phase liegt nicht bei der idealen  $\text{Cu}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Stöchiometrie, sondern bei 41 Atom-% Palladium. Die Gitterkonstante der kubisch raumzentrierten Einheitszelle beträgt bei dieser Konzentration 2,967 Å [Hel71].

In der langreichweitig geordneten  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase, welche über einen Konzentrationsbereich von 8 bis 28 Atom-% Palladium stabil ist, liegt eine  $\text{L}_{12}$ -Struktur vor. Die maximale Übergangstemperatur von 508°C von dieser  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase zur ungeordneten Phase liegt auch hier nicht bei der idealen Stöchiometrie, sondern bei 15 Atom-% Palladium. Charakteristisch für das Kupfer-Palladium-System sind die im Konzentrationsbereich zwischen ungefähr 17 und 30 Atom-% Palladium auftretenden Phasengebiete, in denen sich langperiodische Überstrukturen (*long-period superstructures, LPS*) ausbilden. Es handelt sich dabei um regelmäßige Anordnungen von Antiphasenwänden. Im Konzentrationsbereich von 17 bis 28 Atom-% liegt ein Phasengebiet, in dem die  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ - $\text{L}_{12}$ -Einheitszelle tetragonal verzerrt ist und in einer Raumrichtung eine regelmäßige Anordnung von Antiphasengrenzen ausbildet. Diese Struktur wird als eindimensionale langperiodische Überstruktur (1D-LPS) bezeichnet [Sch55]. Für den in dieser Arbeit betrachteten  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Kristall mit idealer



**Abbildung 6.2:** (nach [Bro86]) Realraumdarstellung der zweidimensionalen Überstruktur mit verschiedenen Antiphasengrenzen in  $\text{Cu}_3\text{Pd}$



**Abbildung 6.3:** (aus [Bro86]) resultierendes Streubild in verschiedenen Ebenen im reziproken Raum

Stöchiometrie beträgt die Gitterkonstante im Phasengebiet dieser Überstruktur innerhalb einer Ebene ( $a=b=$ )  $3,703 \text{ \AA}$  und senkrecht dazu ( $c=$ )  $3,655 \text{ \AA}$  [Hel71].

Für höhere Temperaturen und einen größeren Palladiumgehalt stellt sich im Konzentrationsgebiet von 19 bis 30 Atom-% Palladium eine komplexere Struktur ein. Es handelt sich um eine orthorhombisch verzerrte kubisch flächenzentrierte Struktur, die von einer in zwei Raumrichtungen regelmäßigen Anordnung von Antiphasengrenzen geprägt ist (2D-LPS [Wat55, Ter81]).

Diese regelmäßige Anordnung von Antiphasenwänden im Realraum führen auch zu zusätzlichen Maxima in den gestreuten Intensitätsverteilungen [Bro86]. Dies ist in Abbildung 6.2 für den Fall der zweidimensionalen langperiodischen Überstruktur (2D-LPS) im Realraum skizziert. In dem daraus resultierenden Streubild im reziproken Raum (s. Abb. 6.3 zeigen sich um die Positionen der Überstrukturreflexe der  $\text{Cu}_3\text{Pd}(\text{L}_{12})$ -Struktur jeweils innerhalb einer Ebene des reziproken Raums vierfach aufgesplante Intensitätsmaxima (sogenannte *Satellitenreflexe*).

Die Stöchiometrie des in dieser Arbeit untersuchten Kupfer-Palladium-Kristalls liegt mit einem Palladiumgehalt von 25 Atom-% in dem Bereich des Phasendiagramms (s. Abb. 6.1), in dem in der geordneten  $\text{L}_{12}$ -Phase sowohl die eindimensionale als auch eine zweidimensionale langperiodische Überstruktur auftreten kann. Aufgrund dieses interessanten Phasenverhaltens ist System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  bereits mit mehreren Techniken experimentell und theoretisch ausführlich studiert worden.

Die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung in  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Einkristallen nach dem Abkühlen verläuft allerdings in den Temperaturbereichen, in denen diese Überstrukturen auftreten, sehr langsam. Das Einstellen eines zur sinnvollen Analyse der Meßdaten nötigen Gleichgewichtszustands würde daher sehr lange Zeiträume von bis zu mehreren Tagen in Anspruch nehmen. Um die hervorragende Zeitaufösung der vorgestellten Meßtechnik effizient zu nutzen, wurde das Meßprogramm daher auf die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der diffusen Nahordnungsstreuung oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs bei ca.  $460^\circ\text{C}$  beschränkt.

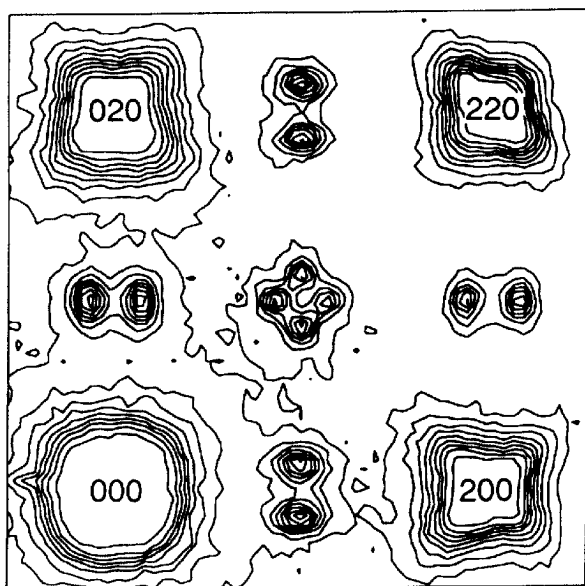
Wie auch im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  zeigt sich in der Nahordnungsstreuung vom  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  eine ausgeprägte Feinstruktur. Bei Elektronenbeugungsexperimenten [Wat59] in der (001)-Ebene ist bereits 1959 an den  $\{110\}$ -Positionen eine vierfache Aufspaltung und an den  $\{100\}$ -Positionen eine zweifach Aufspaltung der diffusen Intensitätsmaxima beobachtet worden. Der Betrag dieser Aufspaltung ist deutlich größer als im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Zunächst wurde dieses Phänomen wie auch im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System mit dem Vorhandensein einer hohen Dichte an geordneten Mikrodomänen mit Antiphasengrenzen interpretiert. In späteren Elektronenbeugungsexperimenten [Ohs73] zeigten sich allerdings zwischen den vierfach aufgespaltenen Maxima Anzeichen von zusätzlichen streifenförmigen Intensitätsbeiträgen. Diese lassen sich nur in einem anderen Modell zur Aufspaltung der Nahordnungsstreuung erklären. Es zeigt sich, daß das in Abschnitt 5.1.3 vorgestellte Modell von Krivoglaz [Kri69] und Moss [Mos69] zur Interpretation der Feinstruktur in der Nahordnungsstreuung im  $\text{Cu}_3\text{Au}$  durch Abschirmeffekte in den Wechselwirkungspotentialen dieses Phänomen auch im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -System gut beschreibt. Dabei setzt sich die diffuse Intensitätsverteilung um die Positionen der Überstruktureflexe aus der Superposition von vier streifenförmigen Intensitätsbeiträgen zusammen. Diese treten ausgehend vom  $\Gamma$ -Punkt und den äquivalenten Positionen im reziproken Raum bei einem Impulsüberträgen mit dem doppelten Wert des Fermi-Vektors  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F^{[110]}$  in  $[110]$ -Richtung (s. Abb. 5.10) auf.

## 6.2 Meßergebnisse zum $\text{Cu}_3\text{Pd}$

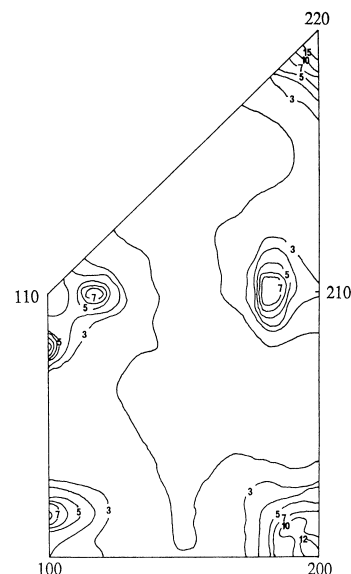
Aufgrund der im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  wesentlich stärker als im  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ausgeprägten Aufspaltung der Nahordnungsstreuung war diese bereits nicht nur in frühen Elektronenbeugungsexperimenten [Wat59] deutlicher sichtbar, sondern auch mit herkömmlichen Röntgenstreuexperimenten zugänglich. Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit aufgenommenen Intensitätsverteilungen werden zunächst mit gewöhnlichen Röntgenstreutechniken und mit einer komplementären Methode (Elektronenbeugung) gewonnene Daten herangezogen.

Abbildung 6.4 zeigt eine Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene, welche kürzlich von Shindo und Mitarbeitern [Shi01] an einem  $\text{Cu}_{72.5}\text{Pd}_{27.5}$ -Kristall, dessen Stöchiometrie nur geringfügig von der in dieser Arbeit untersuchten Probe abweicht, mit energiegefilterter Elektronenbeugung aufgenommen wurde. Das vierfach aufgespaltene Maximum an der (110)-Position sowie die in dieser Ebene nur zweifach aufgespaltenen Maxima an den





**Abbildung 6.4:** (aus [Shi01]) mit energiegefilterter Elektronenbeugung aufgenommene Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene von  $\text{Cu}_{72.5}\text{Pd}_{27.5}$



**Abbildung 6.5:** (aus [Ohs76]) mit herkömmlicher Röntgenstreuung aufgenommene Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene von  $\text{Cu}_{72.5}\text{Pd}_{27.5}$

(100)-, (010)-, (210)- und (120)-Positionen sind deutlich sichtbar aufgelöst. Die oben angesprochenen zusätzlichen streifenförmigen Intensitätsbeiträge zwischen den einzelnen Maxima sind in diesem Experiment allerdings nicht zu sehen.

Daß diese ausgeprägte Aufspaltung der Nahordnungsstreuung im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  in Röntgenbeugungsexperimenten auch ohne die Verwendung hochbrillanter Synchrotronstrahlungsquellen problemlos auflösbar ist, zeigte ein Experiment von Ohshima und Mitarbeitern [Ohs76]. In Abbildung 6.5 ist die mit Röntgenstreuung an einem  $\text{Cu}_{70.2}\text{Pd}_{29.8}$ -Kristall aufgenommene Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene aufgetragen. Die Messungen wurden an einer herkömmlichen Drehanoden-Röntgenquelle in einem Raster von 0,025 reziproken Gittereinheiten durchgeführt, trotzdem ist die Aufspaltung der diffus gestreuten Intensität an der (110)-Position deutlich erkennbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente zur diffusen Streuung am System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  wurden am Hochenergie-Meßplatz PETRA II am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die Energie der verwendeten Röntgenstrahlung betrug 112 keV und wurde mit Hilfe eines Si(111)-Doppelkristall-Monochromators aus dem Undulator-Spektrum selektiert. Als Detektor kam auch für dieses Experiment ein Bildplatten-Detektorsystem vom Typ *mar345* zum Einsatz. Der untersuchte Legierungskristall mit dem Konzentrationsverhältnis  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  hatte eine Dicke von 1,35 mm und einen Durchmesser von ca. 10 mm.

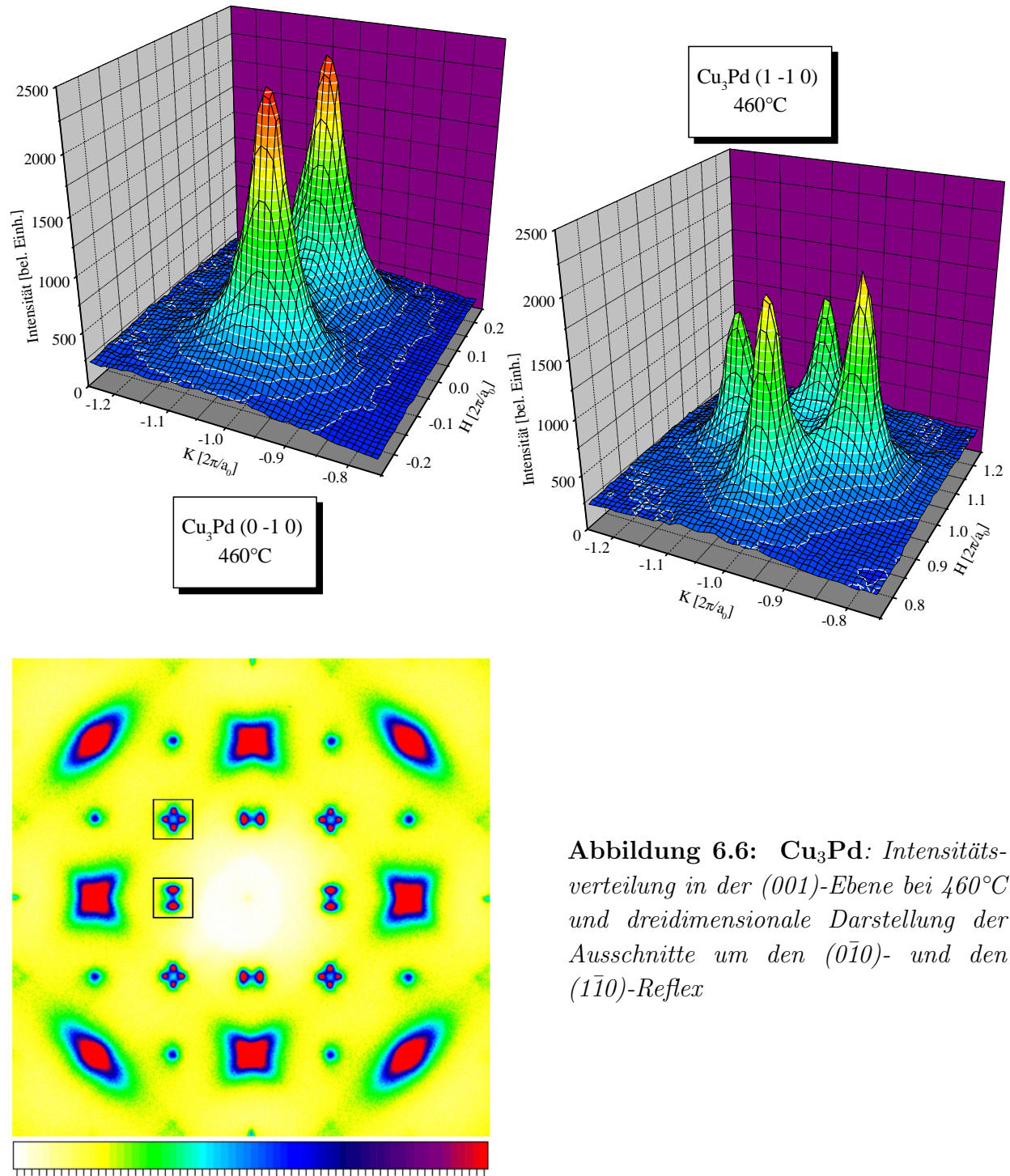
Abbildung 6.6 unten zeigt den zentralen Ausschnitt der bei einer Temperatur von  $460^\circ\text{C}$  in Transmissionsgeometrie aufgenommenen Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene. In diesem Streubild zeigt sich eine deutliche Aufspaltung der Intensität an den  $\{100\}$  und  $\{110\}$ -Positionen. Wie auch in den zum Vergleich herangezogenen Literaturdaten (s. Abb. 6.4 und 6.5 sind diese in der (001)-Ebene beobachteten Aufspaltungen der diffusen Nahordnungsstreuung im Vergleich zum  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System wesentlich stärker ausgeprägt.

In Abbildung 6.6 oben sind jeweils ein dreidimensionaler Oberflächenplot der markierten Bereiche von jeweils  $\pm 0,4$  reziproken Gittereinheiten in H- und in K-Richtung um die  $(0\bar{1}0)$ - und die  $(1\bar{1}0)$ -Position dargestellt. Es ist auffällig, daß sich bei den vierfach aufgespaltenen Intensitätsbeiträgen an den  $\{110\}$ -Positionen für die beiden Teilmaxima bei niedrigeren Impulsüberträgen deutlich höhere Intensitätswerte zeigen als bei denjenigen bei größeren Impulsüberträgen. Ursache für diese Asymmetrie sind die verzerrungsinduzierten Anteile zum Streusignal, welche durch die unterschiedlichen Atomradien der beiden Spezies im System verursacht werden (*size effect*). Wie aus der Tabelle 2.1 ersichtlich ist, sind diese Streubeiträge antisymmetrisch (sinusförmig) bezüglich des Impulsübertrages.

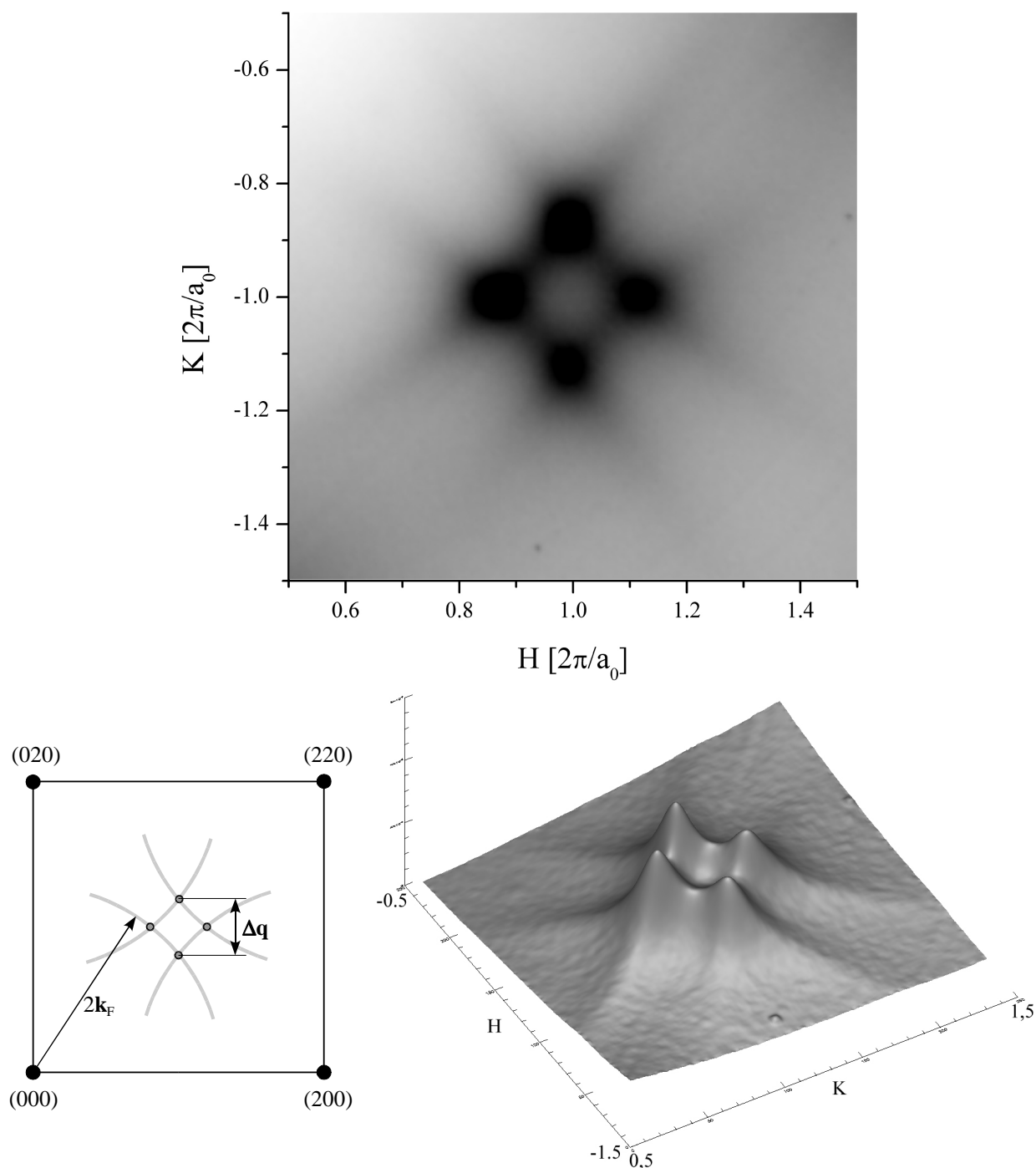
Für eine detailliertere Betrachtung der Aufspaltung der diffusen Maxima der Nahordnungsstreuung im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  wurden zusätzlich zu den Messungen am Hochenergiemeßplatz PETRA 2 am DESY in Hamburg noch weitere Experimente am Hochenergiemeßplatz ID15A an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Bei diesen wurde die Belichtungsdauer so gewählt, daß der dynamische Bereich des Detektors gerade in den Gebieten um die  $\{100\}$ - und  $\{110\}$ -Positionen optimal ausgenutzt wurde. Dadurch ergibt sich ein deutlich verbesserte bessere Statistik dieser Datensätze. Die Positionen der Fundamentalreflexe, an welchen es durch die Ausläufer der thermisch diffusen Streuung um die Fundamentalreflexe zu einer Sättigung des Detektors kommen würde, wurden durch zusätzliche Absorbern abgedeckt.

Abbildung 6.7 zeigt einen Ausschnitt dieser in der (001)-Ebene mit einer Auflösung des Detektors von  $0,0043 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  aufgenommenen Intensitätsverteilung von  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . Neben der deutlich ausgeprägten Aufspaltung der diffusen Intensität an der (110)-Position zeigt sich in dieser Intensitätsverteilung ein direktes Abbild der Abschirmeffekte durch die Leitungselektronen an der Fermi-Kante in Form von vier diffusen streifenförmigen Intensitätsbeiträgen bei  $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}_F^{[110]}$ . Da im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  der doppelte Betrag des Fermi-Vektors in [110]-Richtung kleiner ist als der Abstand vom  $\Gamma$ -Punkt zur (110)-Position ( $|2\mathbf{k}_f(\text{Cu}_3\text{Pd})| < |\mathbf{q}_{(110)}(\text{Cu}_3\text{Pd})|$ ), ist die Krümmung dieser streifenförmigen Beiträge im Gegensatz zum  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System konvex und nicht konkav.

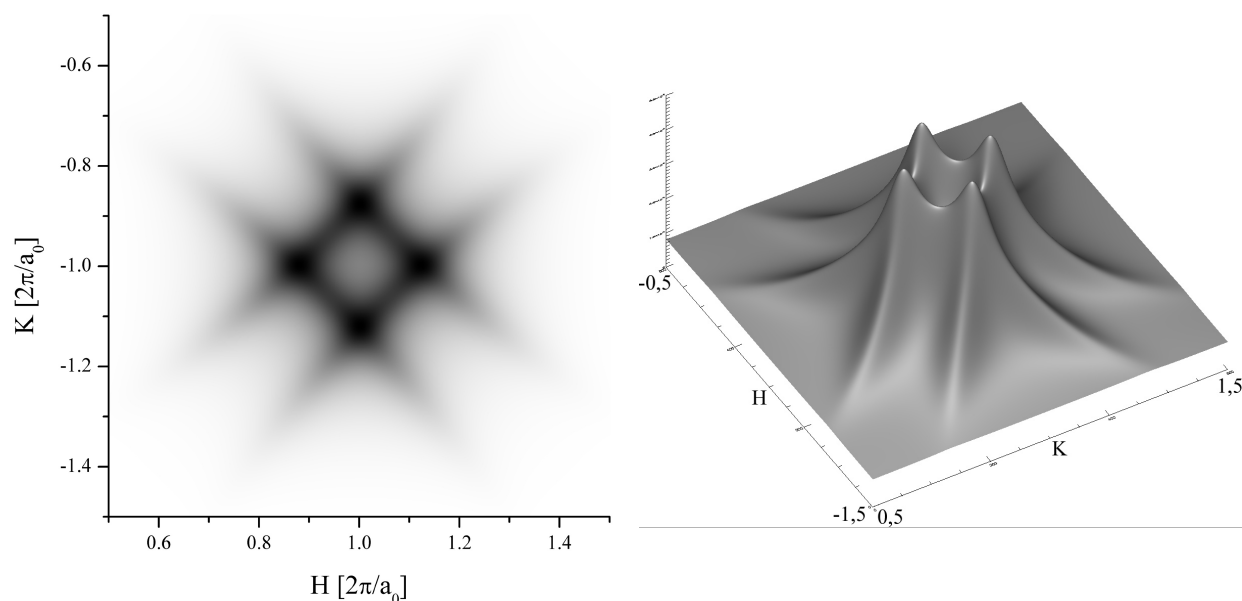
Analog zum Vorgehen beim System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  wird versucht, die gemessene Intensitätsverteilung mit einem sehr einfachen Modell (s. Abb. 5.10) qualitativ zu simulieren. Abbildung 6.8 zeigt eine solche simulierte, diffuse Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene um die  $(\bar{1}10)$ -Position in der ungeordneten Phase des Systems  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . Dazu wurden vier streifenförmige Intensitätsbeiträge mit einem gaußförmigen Profil und einer Breite  $\Delta|\mathbf{k}'|$  von  $0,1 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  symmetrisch nach dem in Abbildung 5.10 skizzierten Modell überlagert. Es



**Abbildung 6.6:**  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ : Intensitätsverteilung in der  $(001)$ -Ebene bei  $460^\circ\text{C}$  und dreidimensionale Darstellung der Ausschnitte um den  $(0\bar{1}0)$ - und den  $(1\bar{1}0)$ -Reflex



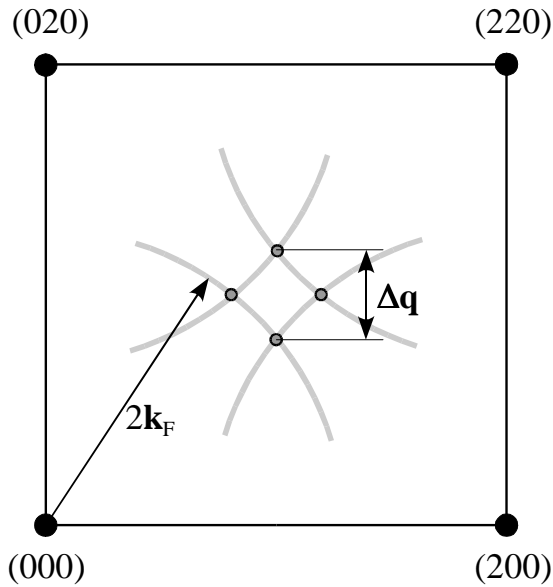
**Abbildung 6.7:**  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (bei  $530^\circ\text{C}$ ): Durch das Fermi-Surface-Nesting vierfach aufgespaltene Intensitätsmaxima an der  $(110)$ -Position mit deutlich zu erkennenden konvexen streifenförmigen diffusen Intensitätsbeiträgen aufgrund von Abschirmeffekten ( $|2\mathbf{k}_f(\text{Cu}_3\text{Pd})| < |\mathbf{q}_{(110)}(\text{Cu}_3\text{Pd})|$ )



**Abbildung 6.8:**  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ : nach einem einfachen Modell zum Fermi-Nesting durch Superposition von vier streifenförmigen Intensitätsbeiträgen (s. Abb. 5.10) in der (001)-Ebene simulierte diffuse Intensitätsverteilung um die  $(\bar{1}10)$ -Position in der ungeordneten Phase des Systems.

wurden dafür Kreissegmente mit einem Radius  $|\mathbf{k}'|$  von jeweils  $1,94 \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  mit Ursprung an der  $(\bar{1}10)$ -Position und den entsprechenden symmetrisch äquivalenten Positionen verwendet. Dabei wurde von einer angularen gaußförmigen Verteilung der Intensität mit einer Breite von  $\Delta\varphi = 8^\circ$  ausgegangen. Im betrachteten Ausschnitt des reziproken Raums wurde ein als konstant angenommener Untergrund addiert.

Es zeigt sich, daß bereits mit diesem stark vereinfachten Modell, das die genaue Form der Fermi-Oberfläche des Systems in  $[110]$ -Richtung vernachlässigt, eine qualitativ gute Beschreibung der gemessenen vierfach aufgespaltenen Intensitätsverteilungen möglich ist. Lediglich die leichte Asymmetrie in der Intensität aufgrund des *Size Effects* (s. Abschnitt 2.2.2), die sich in den Meßdaten zwischen den beiden Maxima bei kleinerem Impulsübertrag und denen bei größerem Impulsübertrag zeigt, wird hier nicht korrekt wiedergegeben. Dies bestätigt auch im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  nochmals die Erklärung der Aufspaltung durch Abschirmeffekte. Im Gegensatz zu bisherigen Streuexperimenten zur Aufspaltung der Nahordnungsstreuung an diesem System zeigen sich hier sowohl im Experiment als auch in der Simulation nicht nur die einzelnen aufgespaltenen Maxima, sondern auch deutlich die zugrundeliegenden streifenförmigen Intensitätsbeiträge. Mit der vorgestellten Experimentiertechnik wird erstmals mit Röntgenstreuungsmethoden ein direkter Zugang zu den durch die Fermi-Oberflächen induzierten Abschirmeffekten für das untersuchte System möglich.



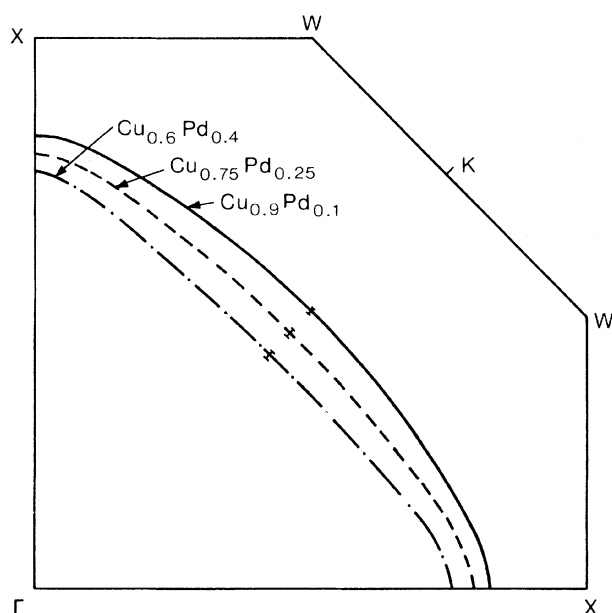
**Abbildung 6.9:** schematische Nesting-Konstruktion für  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  mit im Gegensatz zum  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System (s. Abb. 5.7) konvexen linienförmigen Intensitätsbeiträgen

Eine quantitative temperaturabhängige Auswertung der im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  beobachteten Aufspaltung in der diffusen Nahordnungsstreuung und ein Vergleich mit experimentellen und theoretischen Literaturwerten dazu folgt im nächsten Abschnitt 6.4. Dort wird auch auf die sich durch einfache geometrische Überlegungen aus der Aufspaltung  $\Delta q$  ergebenden Beträge des Fermi-Vektors in  $[110]$ -Richtung  $|\mathbf{k}_F^{[110]}|$  eingegangen. Es werden zunächst noch einige weitere experimentelle und theoretische Arbeiten betrachtet, in denen eine direkte Bestimmung der Form und der Ausdehnung der Fermi-Oberfläche im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  vorgenommen wird.

### 6.3 Zur Fermi-Oberfläche im $\text{Cu}_3\text{Pd}$

Beim Vergleich der vierfach aufgespaltenen diffusen Intensitätsverteilungen um die  $\{110\}$ -Positionen in der  $(001)$ -Ebene zeigt sich zwischen den Systemen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  neben dem Betrag der Aufspaltung ein weiterer deutlicher Unterschied. Während die sich überlagernden streifenförmigen Intensitätsbeiträge im System  $\text{Cu}_3\text{Au}$  konkav angeordnet sind (s. Abb. 5.9), zeigt sich im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  eine konvexe Anordnung der leicht gekrümmten Streifen (s. Abb. 6.7).

Das bedeutet, daß die Werte für den Betrag des Fermi-Vektors in diesem System in  $[110]$ -Richtung deutlich kleiner als  $\frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{a_0} = 0,707 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  sein müssen, damit sich durch die Abschirmeffekte in den Wechselwirkungspotentialen eine entsprechende Form bzw. Anordnung der diffusen linienförmigen Intensitätsbeiträge ergibt (s. Abb. 6.9). Es wird daher im nächsten Abschnitt (6.4) ein Vergleich der beobachteten Werte für die Aufspaltung der Maxima in der Nahordnungsstreuung mit Literaturdaten folgen. Hier werden zunächst



**Abbildung 6.10:** (aus [Gyo83]) Berechnete Verläufe der Fermi-Oberfläche in der (001)- bzw. ( $\Gamma$ XK)-Ebene für Cu-Pd-Legierungen verschiedener Stöchiometrie mit deutlicher Abflachung entlang der [110]-Richtung für höhere Palladiumkonzentrationen

andere Experimente und Berechnungen zur direkten Bestimmung der Fermi-Oberfläche im System  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  betrachtet.

In ihrer Arbeit von 1983 zu den „elektronischen“ Ursachen für die Ausbildung von Nahordnung in Cu-Pd-Legierungen führten Gyorffy und Stocks [Gyo83] Berechnungen auf der Basis eines elektronischen *ab initio*-Modells durch. Nach der Korringa-Kohn-Rostoker-Methode (KKR) [Koh54] wurden der Verlauf der Fermi-Oberfläche in der (001)- bzw. ( $\Gamma$ XK)-Ebene für verschiedene Palladiumkonzentrationen berechnet. Abbildung 6.10 zeigt die berechneten Verläufe der Fermi-Oberfläche in der (001)-Ebene für Systeme mit den Stöchiometrien  $\text{Cu}_3\text{Pd}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  und  $\text{Cu}_9\text{Pd}_1$ . Es zeigen sich zu höheren Palladiumkonzentrationen hin geringere Beträge des Fermi-Vektors  $\mathbf{k}_F^{(110)}$  in der [110]-Richtung, sowie vor allem auch eine deutlich zunehmende Abflachung der Fermi-Oberfläche in dieser Richtung.

Für das in dieser Arbeit untersuchte Konzentrationsverhältnis  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  läßt sich aus Abbildung 6.10 ein Betrag des Fermi-Vektors in [110]-Richtung von  $|\mathbf{k}_F^{[110]}| = 0,655$  reziproken Gittereinheiten ( $\frac{2\pi}{a_0}$ ) ablesen. Damit ergibt sich für den Betrag des Vektors  $2|\mathbf{k}_F^{[110]}|$  in der „Nesting“-Konstruktion (s. Abb. 6.9) ein Wert von  $2|\mathbf{k}_F^{[110]}| = 1,31 \frac{2\pi}{a_0}$ , der deutlich kleiner ist als der Abstand vom  $\Gamma$ -Punkt zur (110)-Position, welcher  $\sqrt{2} \frac{2\pi}{a_0}$  beträgt. Dieses Ergebnis von Gyorffy und Stocks bestätigt qualitativ die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten. Aus dem berechneten Verlauf der Fermi-Oberfläche würden sich, wie im Experiment beobachtet, tatsächlich konkav angeordnete linienförmige Intensitätsbeiträge bei  $\mathbf{q} = 2|\mathbf{k}_F^{[110]}|$  ergeben.

Aus dem berechneten Betrag des Fermi-Vektors in [110]-Richtung läßt sich in diesem Modell durch einfache geometrische Schlußfolgerungen der zu erwartende Wert für die Aufspaltung  $\Delta q$  der diffusen Intensitätsmaxima ermitteln. Aus dem von Gyorffy und Stocks

berechneten Wert des Fermi-Vektors ergäbe sich eine Aufspaltung  $\Delta q$  von 0,295 reziproken Gittereinheiten. Qualitativ beschreibt dieser Wert die Tatsache, daß die beobachtete Nahordnungsaufspaltung im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  deutlich stärker ausgeprägt ist als im  $\text{Cu}_3\text{Au}$  sehr gut. Der absolute Wert liegt allerdings deutlich über dem in dieser Arbeit experimentell ermittelten Betrag von  $0,225 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ . Da die Aufspaltung  $\Delta q$  auch eine deutliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zeigt, folgt im nächsten Abschnitt eine genauere quantitative Auswertung und ein Vergleich mit anderen Literaturwerten. Zunächst wird aber noch auf eine weitere Arbeit zur Fermi-Oberfläche im Legierungssystem Kupfer-Palladium eingegangen.

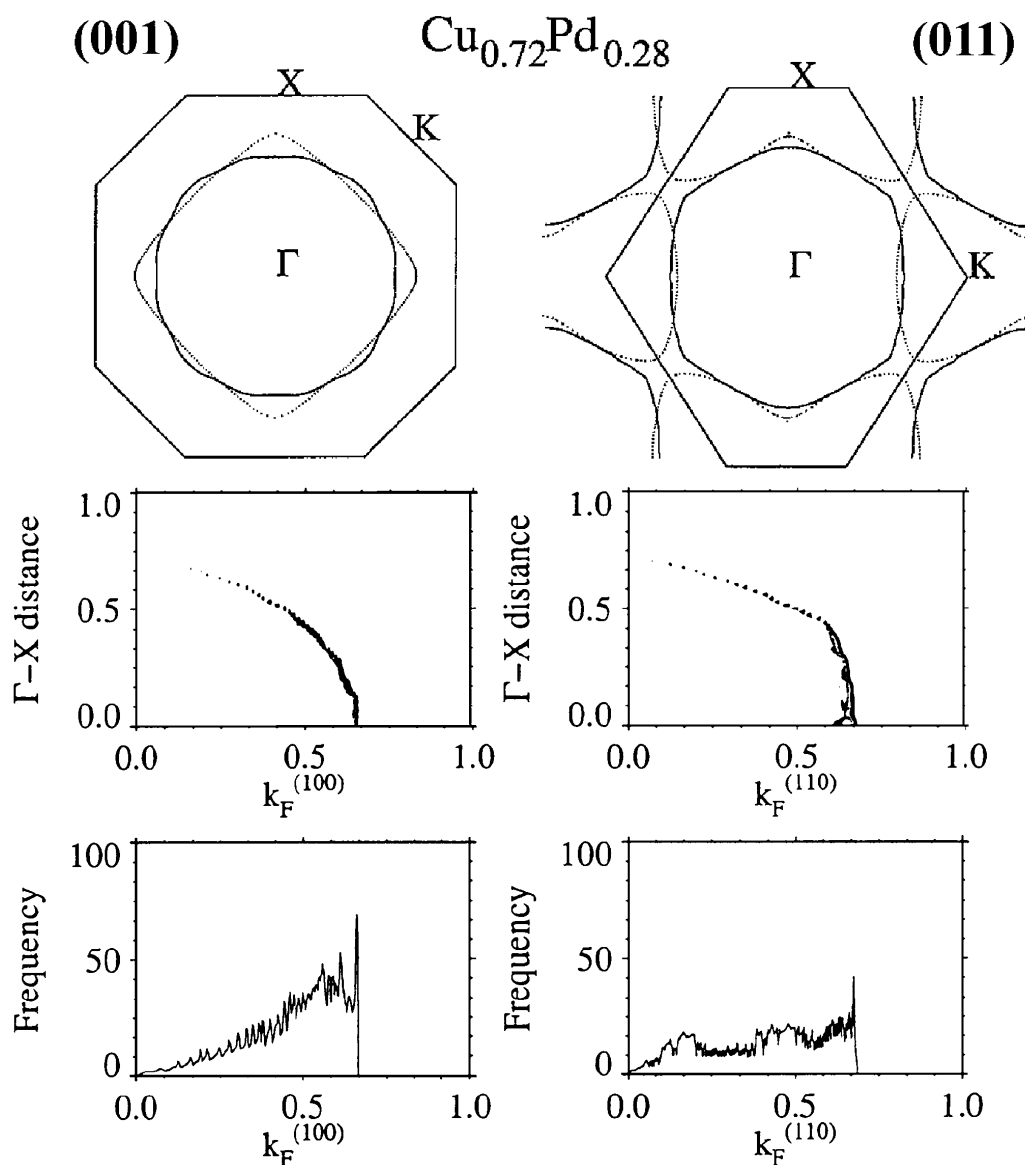
Neuere Experimente zur Fermi-Oberfläche von Wilkinson und Mitarbeitern [Wil01] an einer Cu-Pd-Legierung, deren Stöchiometrie geringfügig von der hier betrachteten abweicht, zeigen ähnliche Ergebnisse wie die bereits zitierten Berechnungen von Gyorffy und Stocks [Gyo83]. Abbildung 6.11 oben zeigt diese von Wilkinson und Mitarbeitern mittels winkelaufgelöster Positron-Vernichtungs-Spektroskopie bestimmten Verläufe der Fermi-Oberfläche in der (001)- und (011)-Ebene für  $\text{Cu}_{72}\text{Pd}_{28}$ . Es zeigt sich analog zu den übrigen betrachteten Ergebnissen besonders in dem auf der rechten Seite dargestellten Schnitt entlang der (011)-Ebene eine deutliche Abflachung der Fermi-Fläche in der K- bzw. [110]-Richtung. In dem in Abbildung 6.11 unten angegeben Histogramm für die Beträge der Fermi-Vektoren in der [110]-Richtung  $\mathbf{k}_F^{[110]}$  zeigt sich zudem ein deutliches, scharfes Maximum für den maximalen Wert von  $|\mathbf{k}_F^{[110]}| = 0,66 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ . Das bedeutet, daß gerade zu den durch die Abschirmeffekte hervorgerufenen Singularitäten bei  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$  in den entsprechenden Anteilen des effektiven Wechselwirkungspotentials  $V^{eff}(\mathbf{q})$  besonders viele Zustände beitragen können. Dies wird durch die in diesem System sowohl in Röntgen- als auch in Elektronen-Streuexperimenten beobachteten, stark ausgeprägten, aufgespaltenen Intensitätsmaxima in der Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}(\mathbf{q})$  bestätigt.

## 6.4 Quantitative Auswertung der Nahordnungsaufspaltung im $\text{Cu}_3\text{Pd}$

Zur detaillierteren und quantitativen Analyse der Aufspaltung der Intensitätsmaxima an den {100}- und {110}-Positionen und deren Temperaturabhängigkeit wurden Linienscans aus den aufgenommenen Intensitätsverteilungen extrahiert. In H-Richtung wurden bei verschiedenen Proben temperaturen Scans durch die in dieser Richtung zweifach aufgespaltenen Maxima an der  $(0\bar{1}0)$ -Position gelegt. Im Gegensatz zu den {110}-Positionen sind hier entlang der gewählten Richtung der Linienscans keine asymmetrischen diffusen Streubeiträge durch Verzerrungen (*size-effect*) zu erwarten, welche die exakte Bestimmung der Positionen der Teilmaxima komplizieren würden.

Die Linienscans durch das in H-Richtung aufgespaltene Intensitätsmaximum an der  $(0\bar{1}0)$ -Position sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 6.12 mit einer logarithmi-

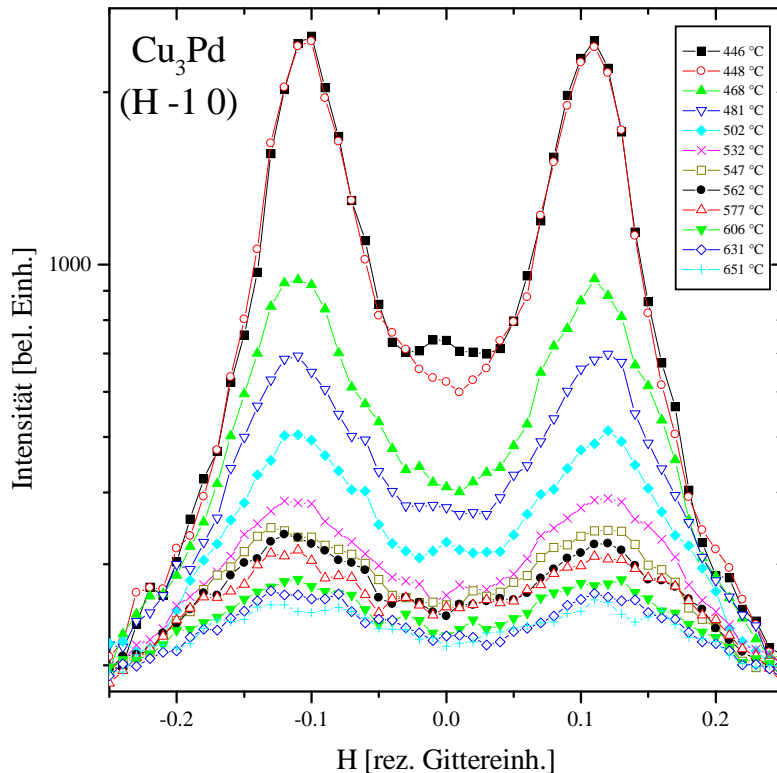




**Abbildung 6.11:** (aus [Wil01]) **oben:** berechneter (gepunktete Linie) und experimentell ermittelter (durchgezogene Linie) Verlauf der Fermi-Oberfläche für  $\text{Cu}_{72}\text{Pd}_{28}$  in der (001)- und der (011)-Ebene.

**mitte:** Experimentell ermittelte Beträge des Fermi-Vektors in [100]- bzw. [110]-Richtung in der betrachteten Ebenen in Einheiten von  $\frac{2\pi}{a_0}$  in Abhängigkeit vom Abstand  $\Gamma$ -X (senkrecht zur Meßrichtung, ebenfalls in  $\frac{2\pi}{a_0}$ ).

**unten:** Histogramm, welches die Häufigkeitsverteilung der gemessenen Beträge der Fermi-Vektoren in [100]- und [110]-Richtung angibt.

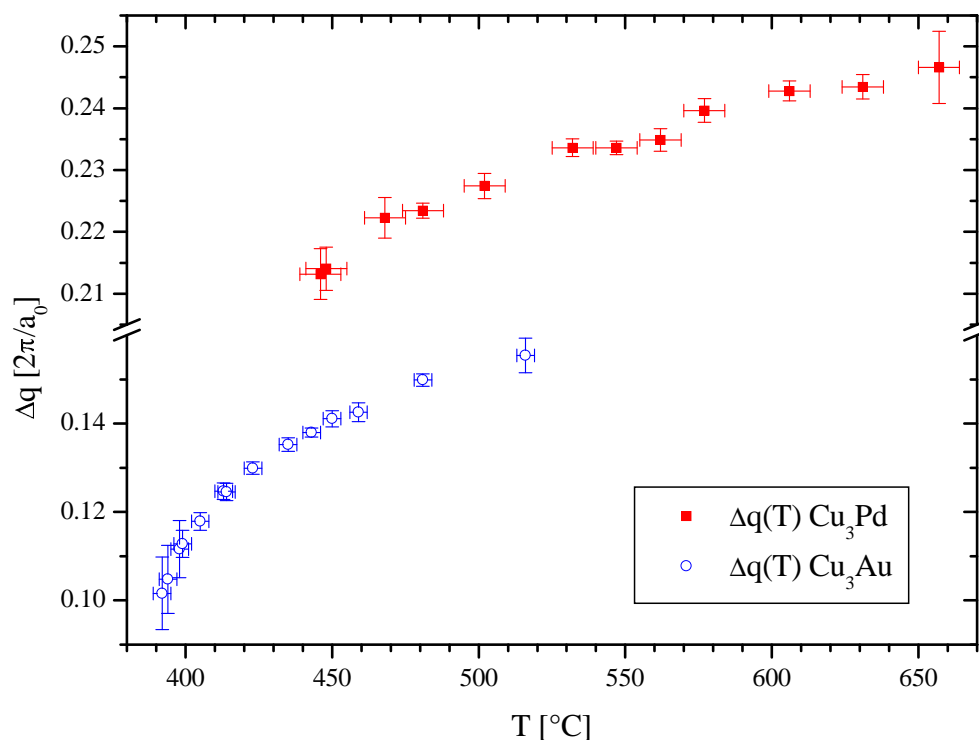


**Abbildung 6.12:**  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ : Aus den Intensitätsverteilungen in der  $(001)$ -Ebene für verschiedene Temperaturen zwischen  $448^\circ\text{C}$  und  $651^\circ\text{C}$  extrahierte Linien-scans in  $H$ -Richtung durch den in dieser Richtung zweifach aufgespaltenen  $(0\bar{1}0)$ -Reflex

schen Skalierung aufgetragen. Neben einer deutlichen Abnahme der Intensitäten in den beiden Maxima zu höheren Temperaturwerten hin ist zudem ein leichter Anstieg der Aufspaltung zu beobachten. Die Positionen der beiden Teilmaxima wurden durch eine Anpassung der extrahierten Intensitätsverläufe mit Hilfe von Lorentz-Kurven ermittelt und deren Differenz  $\Delta q$  in Abbildung 6.13 aufgetragen.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen Werte für die Aufspaltung der Maxima der diffusen Nahordnungsstreuung im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -System (s. Abb. 5.15) mit der Aufspaltung im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -System (s. Abb. 6.13) zeigt deutliche Unterschiede zwischen den beiden Systemen. Die absoluten Beträge der Aufspaltung sind beim  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (ausgefüllte Quadrate) wesentlich größer als beim  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (offene Kreise). Allerdings zeigt sich für das  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -System im Gegensatz dazu ein wesentlich geringerer Anstieg dieser Werte mit der Temperaturen. Sowohl der entsprechende relative als auch der absolute Anstieg der ermittelten Werte für die Aufspaltung in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung ist im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  deutlich geringer als beim  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit gemessenen Werte zur Aufspaltung  $\Delta q$  mit Literaturwerten wird eine erst kürzlich von Wang und Mitarbeitern [Wan01] veröffentlichte Arbeit herangezogen. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, welche an aus der ungeordneten Phase abgeschreckten Proben [Sah92] oder an durch starke Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen in einem Nichtgleichgewichtszustand gehaltenen Proben durchgeführt wurden, sind diese Messungen in situ in einem Gleichgewichtszustand durchgeführt worden.



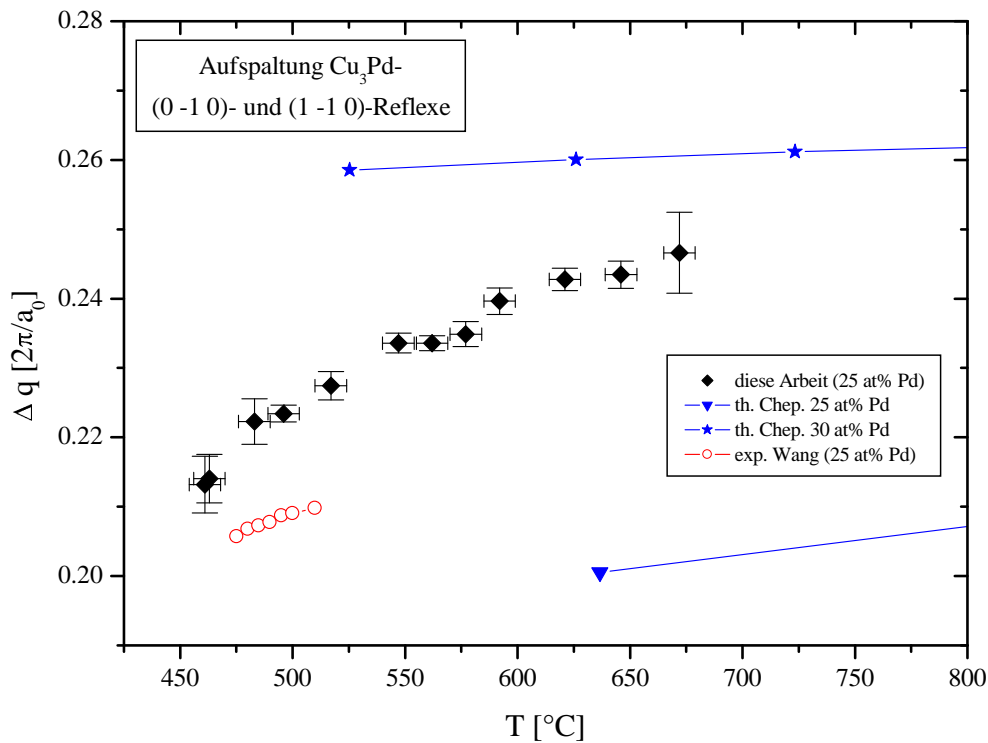
**Abbildung 6.13:**  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ : Gemittelte Aufspaltung des  $(0\bar{1}0)$ -Reflexes in  $H$ -Richtung und des  $(1\bar{1}0)$ -Reflexes in  $H$ - und  $K$ -Richtung in der  $(001)$ -Ebene in Abhängigkeit von der Temperatur (ausgefüllte Quadrate) und die entsprechenden Werte vom  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (offene Kreise) zum Vergleich

Somit ist sichergestellt, daß sich während des Abschreckungsprozesses oder durch die Bestrahlung im Kristall kein undefinierter Zustand einstellt.

Die von Wang und Mitarbeitern [Wan01] veröffentlichten Ergebnisse wurden mit Hilfe von Röntgenstreuexperimenten in Reflexionsgeometrie an einem Kristall mit einer  $(110)$ -Oberflächenorientierung gewonnen. Die Energie der verwendeten Röntgenstrahlen betrug 6,9 keV. Zum Schutz der Kristalle vor Oxidation wurden die in situ-Experimente in einer Vakuumkammer bzw. unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Bei einem Vergleich der Meßwerte für die Aufspaltung  $\Delta q$  der diffusen Maxima der Nahordnungsstreuung der von Wang gewonnenen Daten (s. Abb. 6.14) mit den hier im Rahmen dieser Arbeit gemessenen zeigen sich nur sehr geringe Differenzen von maximal sieben Prozent. Eine mögliche Erklärung für diese Differenzen sind eventuelle Unterschiede in der Stöchiometrie der jeweiligen Kristalle.

Wie erst kürzlich veröffentlichte Berechnungen von Chepulsii und Mitarbeitern [Che01] über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Nahordnungs-Aufspaltung  $\Delta q$  in Cu-Pd-Legierungen gezeigt haben, ist diese sehr empfindlich von der Konzentration abhängig. Die auf der Basis von *ab initio*-Berechnungen von Konzentrations-Fluktuationen gewonnenen Werte der Aufspaltung für  $\text{Cu}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$  und  $\text{Cu}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$  sind zusammen mit den



**Abbildung 6.14:** Vergleich der für die Aufspaltung  $\Delta q$  der diffusen Nahordnungs-Intensitätsmaxima ermittelten Werte (Rauten) mit experimentellen Daten aus [Wan01] (offene Kreise) und berechneten Werten aus [Che01] für  $\text{Cu}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$  (Dreiecke) und  $\text{Cu}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$  (Sterne)

experimentellen Ergebnissen in Abbildung 6.14 aufgetragen. Dabei zeigt sich ein deutlicher Anstieg der berechneten Aufspaltung  $\Delta q$  mit steigender Palladium-Konzentrationen in der Legierung. Im Temperaturintervall von 527°C bis 1227°C berechneten Chepulskii und Mitarbeiter [Che01] für die Konzentrationsverhältnisse von  $\text{Cu}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$  bis  $\text{Cu}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$  einen Anstieg der Aufspaltung zu höheren Temperaturen hin. Allerdings zeigt sich diese Temperaturabhängigkeit bei höheren Palladium-Konzentrationen deutlich weniger ausgeprägt als bei niedrigen. Beim Vergleich dieser Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung der absoluten Werte und deren Temperaturabhängigkeit. Die an  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Proben gemessenen Werte liegen zwischen den berechneten von Chepulskii berechneten für  $\text{Cu}_{0.75}\text{Pd}_{0.25}$  und  $\text{Cu}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$  und zeigen auch ein ähnliches Temperaturverhalten (s. Abb. 6.14).

Weitere Berechnungen zum Grad der Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung in der Nahordnungsstreuung haben Kulik und Mitarbeitern [Kul89] in ihrer Arbeit zur Nahordnung in Kupfer-Palladium-Legierungen unter Bestrahlung mit hochenergetischen (1,5 MeV) Elektronen gemacht. Dazu wurde ein eindimensionales Ising-Modellsystem mit konkurrierenden ordnenden Wechselwirkungen für die nächsten und übernächsten Nachbarn

verwendet. Je nach Verhältnis dieser Wechselwirkungen zeigt sich eine teilweise erhebliche Temperaturabhängigkeit der Nahordnungsaufspaltung. Dabei kann es nicht nur zu einer Zunahme sondern auch zu einer Abnahme der Aufspaltung mit der Temperatur kommen.

Der aus den bereits im letzten Abschnitt 6.3 vorgestellten Berechnungen von Gyorffy und Stocks [Gyo83] zur Fermi-Oberfläche in Kupfer-Palladium-Legierungen abgeleitete Wert für die zu erwartende Aufspaltung  $\Delta q$  in der diffusen Nahordnungsstreuung beträgt 0,295 reziproke Gittereinheiten. Gyorffy und Stocks ziehen zum Vergleich mit ihren berechneten Werten eine experimentelle Arbeit von Ohshima und Watanabe [Ohs73] aus dem Jahr 1973 heran. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit diesen Werte, welche mittels Elektronenbeugung an von einer Temperatur von 500°C abgeschreckten Proben und auch bei situ-Messungen ermittelt wurden.

In der folgenden Tabelle sind nochmals alle erwähnten Literaturwerte für den Betrag des Fermi-Vektors in [110]-Richtung bzw. die entsprechende Aufspaltung der diffusen Nahordnungs-Maxima im  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  bei 500°C aufgeführt.

	Ref.	Pd-Geh.	T	$\Delta q \left[ \frac{2\pi}{a_0} \right]$	$ \mathbf{k}_F^{[110]}  \left[ \frac{2\pi}{a_0} \right]$
diese Arbeit		25%	500 °C	$0,225 \pm 0,005$	$0,667 \pm 0,001$
Wang exp.	[Wan01]	25%	500 °C	$0,209 \pm 0,002$	$0,670 \pm 0,001$
Chepulschii th.	[Che01]	25%	637 °C	$0,201 \pm 0,005$	$0,672 \pm 0,001$
Gyorffy th.	[Gyo83]	25%	Grundzust.	$0,295 \pm 0,029$	$0,655 \pm 0,005$
Wilkinson exp.	[Wil01]	28%	$T > T_c^*$	$0,266 \pm 0,057$	$0,660 \pm 0,010$
Wilkinson th.	[Wil01]	28%	Grundzust.	$0,436 \pm 0,057$	$0,630 \pm 0,010$
Ohshima exp.	[Ohs73]	25%	500 °C	$0,283 \pm 0,029$	$0,657 \pm 0,005$
Ohshima exp.	[Ohs73]	25%	500 °C *	$0,269 \pm 0,015$	$0,660 \pm 0,003$

Bei den mit einem Stern (\*) markierten Temperaturwerten handelt es sich nicht um in situ-Messungen, sondern um Raumtemperatur-Messungen an von der angegebenen Temperatur abgeschreckten Proben.

Es zeigen sich zwischen den aus Rechnungen abgeleiteten bzw. mit Elektronenbeugung gemessenen Werten zur Aufspaltung  $\Delta q$  und den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten Differenzen von bis zu 30%. Mögliche Erklärungen für diese Abweichungen könnten darin begründet sein, daß es sich bei den KKR-Rechnungen um Grundzustands-Berechnungen ohne Gitterrelaxation handelt, welche den Einfluß der Temperatur bzw. der Entropie vernachlässigen und daß bei den Elektronenbeugungsmessungen durch den hochenergetischen Elektronenstrahl dem System zusätzliche Energie zugeführt wird, welche zu einer erhöhten Aufspaltung der diffusen Maxima führt.

Trotz der teilweise erheblichen Differenzen in den aufgelisteten Daten, sind die ermittelten Werte für den Betrag des Fermi-Vektors in [110]-Richtung jeweils deutlich kleiner als  $\frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{a_0} = 0,707 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ . Dies bestätigt qualitativ die zu erwartende konvexe Form bzw.

Anordnung der linienförmigen Intensitätsbeiträge durch die Abschirmeffekte und bestätigt dieses Modell von Moss und Krivoglaz.

# 7 Experimente am System $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$

Die binäre Legierung Kupfer-Mangan gilt als Prototyp eines Spinglas-Systems. Aufgrund seiner außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften sind an diesem System bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zum magnetischen und chemischen Nahordnungsverhalten (vor allem mit Neutronenstreutechniken) durchgeführt worden [Men57, Wel71, Cab84, Roe95]. Während der Schwerpunkt in diesen Arbeiten hauptsächlich auf der Untersuchung der diffusen Maxima in der magnetischen und chemischen Nahordnungsstreuung an den  $\{1\frac{1}{2}0\}$ -Positionen lag, wird in der vorliegenden Arbeit primär die diffuse Intensitätsverteilung in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes betrachtet. Im Gegensatz zu den zitierten mit Neutronenstreutechniken durchgeführten Arbeiten, zeigt sich nämlich in den Streubildern, welche im Rahmen dieser Arbeit mit Röntgenstrahlen aufgenommen wurden, eine deutliche richtungsabhängige Modulation in der Intensitätsverteilung um den  $\Gamma$ -Punkt.

Bevor darauf näher eingegangen wird, wird zuerst das Kupfer-Mangan-System sowie das zugehörige Phasendiagramm und die unterschiedlichen Mangan-Kristallstrukturen kurz beschrieben. Im darauf folgenden Abschnitt werden dann die Ergebnisse theoretischer Arbeiten zu der in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes zu erwartenden Intensitätsverteilung skizziert. Dabei wird vor allem darauf eingegangen, auf welche Beiträge des effektiven Wechselwirkungspotentials die beobachteten Modulationen in der gestreuten Intensität um den  $\Gamma$ -Punkt zurückgeführt werden können. Abschließend werden die im Systemen  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  gemessenen diffusen Intensitätsverteilungen mit diesen theoretischen Berechnungen verglichen.

## 7.1 Das Legierungssystem Kupfer-Mangan

Das System Kupfer-Mangan zeichnet sich besonders durch sein magnetisches Verhalten aus. Es gilt als Prototyp eines sogenannten *Spinglases*. Bei Spingläsern handelt es sich um verdünnte Legierungen von magnetischen Atomen, welche in eine ansonsten „unmagnetische“ Matrix eingebettet sind. Unterhalb einer wohldefinierten konzentrationsabhängigen Einfrier- bzw. Spinglastemperatur  $T_f$  stellt sich in diesen Systemen ein Zustand ein, in dem alle lokalen magnetischen Momente eine feste aber statistische Orientierung im Rahmen der thermodynamischen Mittelwerte des Systems annehmen. Ähnlich der strukturellen Unordnung in Gläsern zeigt sich in diesen Systemen also keine magnetische Fernordnung. Demnach gibt es in diesem Zustand des Systems auch keine spontane Magnetisierung. Man beobachtet allerdings eine Nahordnungstendenz der Spins, also eine Ausbildung von Korrelationen in begrenzten Bereichen des Systems. Diese sind allerdings nicht mit den

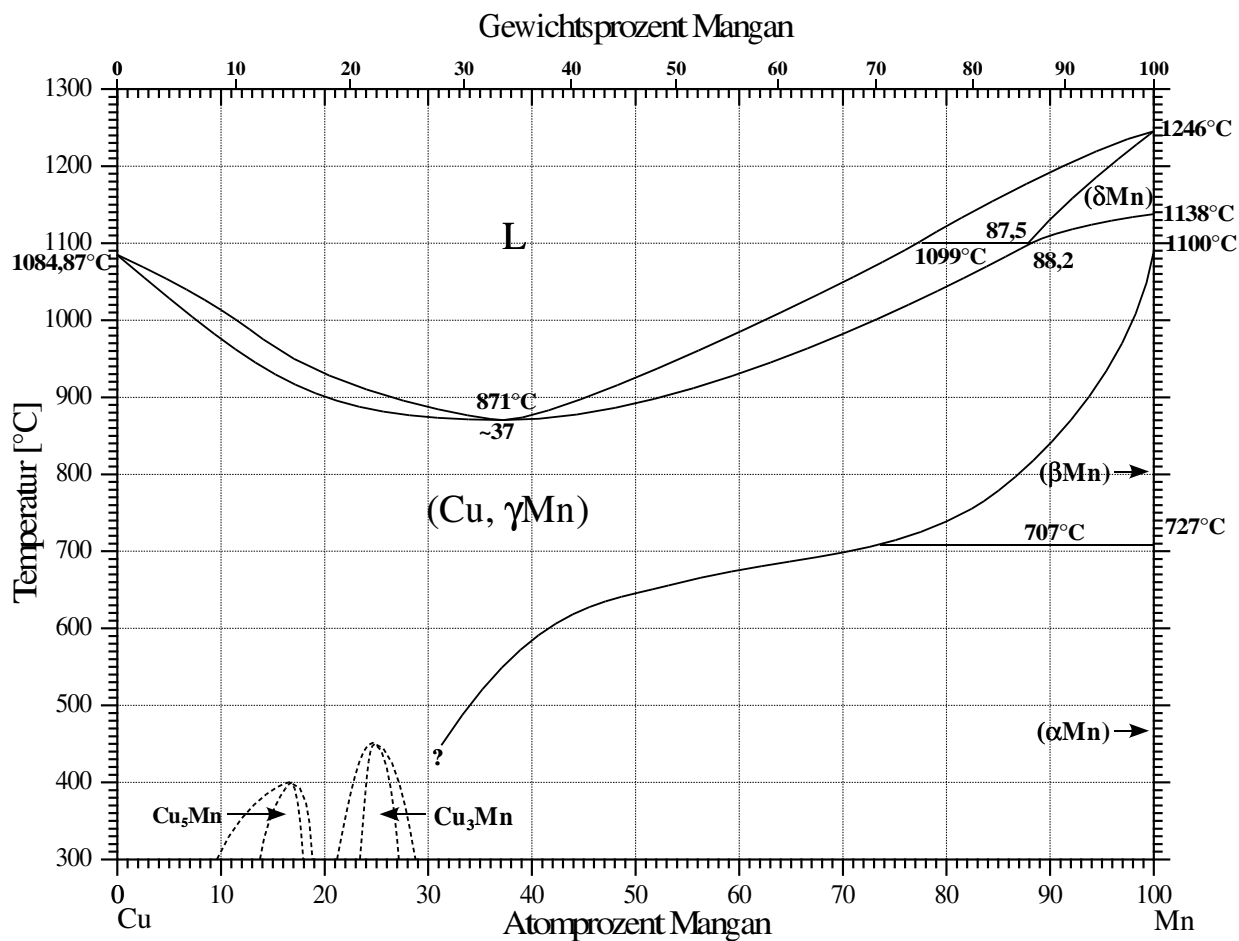
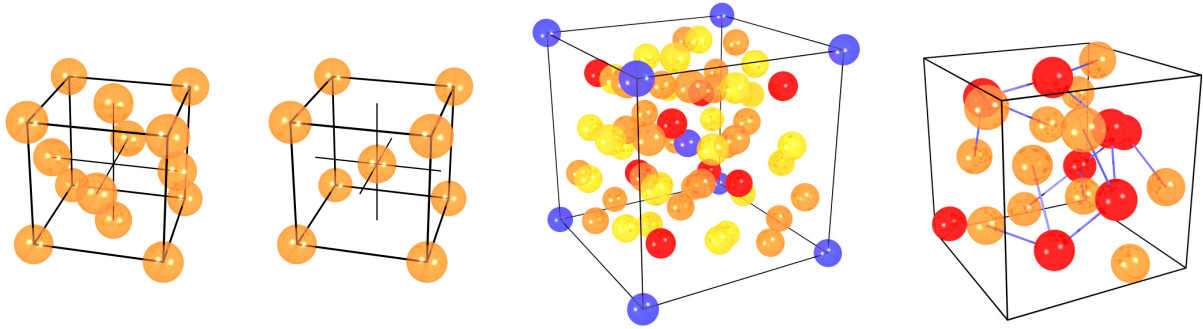


Abbildung 7.1: (nach [Mas90]) Kupfer-Mangan-Phasendiagramm

Weißschen Bezirken in ferromagnetischen Materialien vergleichbar, da ihre innere Struktur nicht homogen ist und somit zwischen den einzelnen Bezirken auch keine Domänenwände vorkommen. Oberhalb der Spinglastemperatur  $T_f$  zeigen Spingläser ein paramagnetisches Verhalten.

Im Gegensatz zu den Legierungen Kupfer-Gold und Kupfer-Palladium sind die Elemente Kupfer und Mangan nicht in jedem Konzentrationsverhältnis mischbar. Im Phasendiagramm (s. Abb. 7.1) ist aber auch ein großer Bereich erkennbar, in dem das Kupfer-Mangan-System einen ungeordneten Mischkristall  $(\text{Cu}, \gamma\text{Mn})$  mit einer kubisch flächenzentrierten Einheitszelle (A1-Struktur) bildet. Für einen Mangangehalt von weniger als 30 Atom-% erstreckt sich dieser Bereich von 300°C und weniger bis zum Schmelzpunkt. Für höhere Mangankonzentrationen tendiert das System besonders für Temperaturen unterhalb von 600°C bis 700°C zur Separation in eine  $\text{CuMn}$ - und eine  $\alpha$ -Mangan-Phase. Ein Teil der Legierung liegt in diesem Fall in der oben beschriebenen A1-Struktur vor während das überschüssige Mangan die komplexe A12-Struktur (s. Abb. 7.2) bildet. Diese Struktur basiert auf einem kubisch raumzentrierten Gitter mit einer 56-atomigen Einheitszelle [Don74].





**Abbildung 7.2:** *Kristallstrukturen im Kupfer-Mangan-System:*

*$Cu, \gamma Mn$ - (A1-),  $\delta Mn$ - (A2-),  $\alpha Mn$ - (A12-) und  $\beta Mn$ - (A13-) Struktur*

*(Die unterschiedlichen Farben der Atome in der A12- bzw. A13-Struktur beziehen sich **nicht** auf unterschiedliche Spezies, sondern kennzeichnen Atome mit gleichen Symmetrieeigenschaften.)*

Für Temperaturen über  $707^\circ\text{C}$  geht die Struktur der überschüssigen Mangan-Phase in die  $\beta$ -Mangan- (A13-) Struktur über (s. Abb. 7.2). Dabei handelt es sich um eine kubische Struktur mit einer 20-atomigen Einheitszelle [Don74]. Die kubisch raumzentrierte  $\delta$ -Mangan- (A2-) Struktur zeigt sich nur im Konzentrationsbereich von 87,5 bis 100 Atom-% Mangan für Temperaturen über  $1100^\circ\text{C}$ .

Der minimale Schmelzpunkt  $T_{SP}$  des Legierungssystems Kupfer-Mangan liegt bei  $871^\circ\text{C}$  für eine Mangankonzentration von ungefähr 37 Atom-%. Dieser liegt damit deutlich unter den Schmelzpunkten der Einzelkomponenten ( $T_{SP}(\text{Cu}) = 1084,87^\circ\text{C}$  und  $T_{SP}(\text{Mn}) = 1246^\circ\text{C}$ ).

Für niedrige Temperaturen und einen Mangangehalt von unter 30 Atom-% wurden verschiedene Anzeichen für eine Tendenz zur Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung beobachtet. So wird für Temperaturen unter  $450^\circ\text{C}$  für ungefähr 25 Atom-% eine geordnete  $\text{Cu}_3\text{Mn}$ -Phase vermutet. Ebenso wird für ungefähr 16 Atom-% Mangan bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  eine geordnete  $\text{Cu}_5\text{Mn}$ -Phase vermutet. Allerdings konnte die Existenz dieser Phasen nicht eindeutig nachgewiesen und auch die entsprechenden Kristallstrukturen noch nicht bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchte Probe liegt mit einer Mangan-Konzentration von 17 Atom-% ungefähr in dem Bereich des Phasendiagramms, in welchem die geordnete  $\text{Cu}_5\text{Mn}$ -Phase vermutet wird.

## 7.2 Nichtanalytizität am $\Gamma$ -Punkt

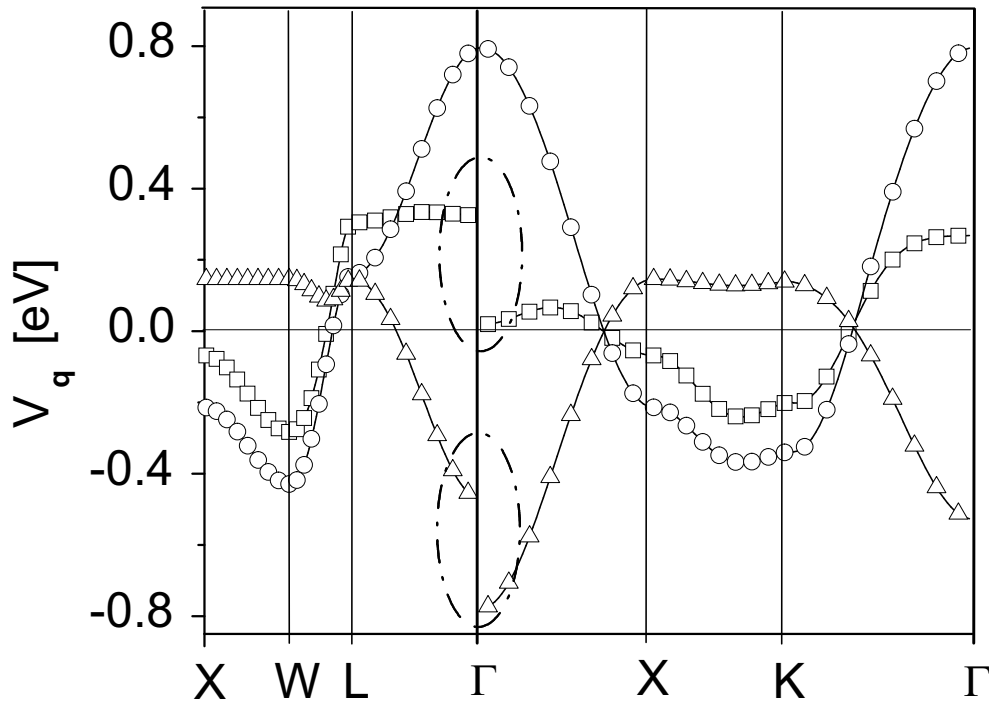
Die in den Systemen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  beobachtete Aufspaltung der Nahordnungsstreuung kann auf Anomalien in den effektiven Wechselwirkungspotentialen durch Abschirmeffekte bei einem Impulsübertrag von  $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}_F$  zurückgeführt werden. Es können aber noch in weiteren Punkten des reziproken Raums Singularitäten in Beiträgen zum effektiven Wechsel-

wirkungspotential auftreten, welche sich dann in charakteristischen Intensitätsverteilungen in der diffusen Streuung manifestieren. Besonders in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes zeigen sich diffuse Intensitätsbeiträge, welche auf langreichweitige Verzerrungsfelder im Realraum zurückzuführen sind.

Solche verzerrungsinduzierten Beiträge zum effektiven Wechselwirkungspotential zeigen sich z. B. in mehrkomponentigen Systemen mit einem nicht vernachlässigbaren Unterschied in den Atomradien der beteiligten Spezies (*size effect*). Diese Potentialbeiträge äußern sich in richtungsabhängigen Modulationen in den diffusen Intensitätsverteilungen in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes. Verursacht werden diese Modulationen durch eine Nichtanalytizität in dem verzerrungsinduzierten Anteil der Wechselwirkungspotentiale im  $\mathbf{k}$ -Raum direkt am  $\Gamma$ -Punkt.

Aus Neutronenexperimenten zur diffusen Streuung in Kupfer-Mangan-Legierungen ist bekannt, daß die aus dem Unterschied in den Atomradien der beiden Komponenten resultierenden Gitterverzerrungen zwar vom Betrag her klein sind, aber in nicht vernachlässigbaren diffusen Streubeiträgen resultieren. Bei der theoretischen Behandlung dieser Beiträge zeigen sich die Vorteile des Ansatzes im reziproken Raum gegenüber der Betrachtung im Realraum besonders deutlich. Zur Beschreibung der langreichweitigen Verzerrungsfelder im Realraum und der zugehörigen Intensitätsbeiträge im Streubild muß eine sehr große Anzahl von Nahordnungsparametern  $\alpha_m$  bestimmt werden. Wie im nächsten Abschnitt deutlich wird, läßt sich die gemessene Intensitätsverteilung für das  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ -System mit einem Modell im reziproken Raum im Gegensatz dazu bereits mit Hilfe einer völlig parameterfreien Berechnung sehr gut darstellen. Hierfür reicht die Kenntnis der drei elastischen Konstanten in diesem kubischen System und die Konzentrationsabhängigkeit des Gitterparameters  $a_0$  aus. Bei dieser theoretischen Beschreibung des CuMn-Systems zeigt sich die Bedeutung der durch die unterschiedliche Größe der Atome induzierten elastischen Anteile der Wechselwirkungspotentiale. Ohne diese ist eine korrekte Beschreibung der zu erwartenden diffusen Intensitätsverteilung nicht möglich. Die Beschreibung der Energetik dieser sehr langreichweitigen Verzerrungsfelder wird im Rahmen des Konzepts der Kanzaki-Kräfte allerdings relativ einfach (s. Kap. 2.4.2). Bei der Berechnung der verzerrungsinduzierten Energiebeiträge (s. Glchg. 2.43) ist es bereits ausreichend, diese mit Hilfe der klassischen Kanzaki-Kräfte der ersten Koordinationsschale zu parametrisieren.

Abbildung 7.3 zeigt den auf diese Weise berechneten Verlauf des effektiven Wechselwirkungspotentials im  $\mathbf{k}$ -Raum sowie die entsprechenden chemischen und verzerrungsinduzierten Anteile im System  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  für verschiedene hochsymmetrische Richtungen im reziproken Raum. Dabei zeigt sich deutlich eine Nichtanalytizität im verzerrungsinduzierten Anteil am  $\Gamma$ -Punkt. Es ergeben sich in Abhängigkeit der Richtung im reziproken Raum unterschiedliche Werte des Potentials am  $\Gamma$ -Punkt.



**Abbildung 7.3:**  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ : (aus [Rei01]) Berechneter Verlauf des chemischen (Kreise), des verzerrungsinduzierten (Dreiecke) und des gesamten (Quadrate) effektiven Wechselwirkungspotentials entlang mehrerer hochsymmetrischer Richtungen im reziproken Raum. Die Nichtanalytizität am  $\Gamma$ -Punkt ist durch Ellipsen gekennzeichnet.

### 7.3 Meßergebnisse zum $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$

Zur Überprüfung des einfachen Modells, welches diesen berechneten Potentialverläufen zugrundeliegt, wurden Röntgenstreuexperimente durchgeführt und die gemessenen diffusen Intensitätsverteilungen mit den aus den effektiven Wechselwirkungspotentialen berechneten verglichen. Die Experimente wurden an einem  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ -Einkristall am Meßplatz ID15B an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Als Detektor wurde ein Bildplattensystem vom Typ *mar345* verwendet.

Die Streuexperimente wurden in der im Abschnitt 4.1 beschriebenen Vakuumkammer an einem Kristall mit einer (001)-orientierten Kristalloberfläche, einer Dicke von etwa 2,5 mm und einem Durchmesser von ca. 12 mm bei Raumtemperatur durchgeführt. Um eine möglichst vollständige Relaxation des  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ -Systems in eine Gleichgewichtskonfiguration bezüglich der Nahordnung zu ermöglichen, wurde der untersuchte Kristall vor dem Experiment für zwei Wochen auf einer Temperatur von 210°C gehalten.

#### Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene

In Abbildung 7.4 ist links oben die gesamte in der (001)-Ebene aufgenommene Intensitätsverteilung dargestellt. Bereits in diesem Bild sind deutlich diffuse Intensitätsmaxima

nahe der  $\{1\frac{1}{2}0\}$ -Positionen zu erkennen. Symmetrisch dazu zeigen sich ebenfalls diffuse Intensitätsbeiträge nahe der  $\{1\frac{3}{2}0\}$ -Positionen. Allerdings ist es nicht möglich, die Maxima an diesen Positionen sauber von den Ausläufern der thermisch diffusen Streuung zu trennen, welche von den  $\{200\}$ -Positionen ausgehen.

Im oberen rechten Teil von Abbildung 7.4 ist noch einmal der markierte zentrale Ausschnitt der (001)-Ebene von jeweils  $\pm 1,2$  reziproken Gittereinheiten in H- und K-Richtung der Intensitätsverteilung aufgetragen. Um die wesentlichen Merkmale in der direkten Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes deutlicher darstellen zu können, ist hier eine andere Skalierung gewählt worden.

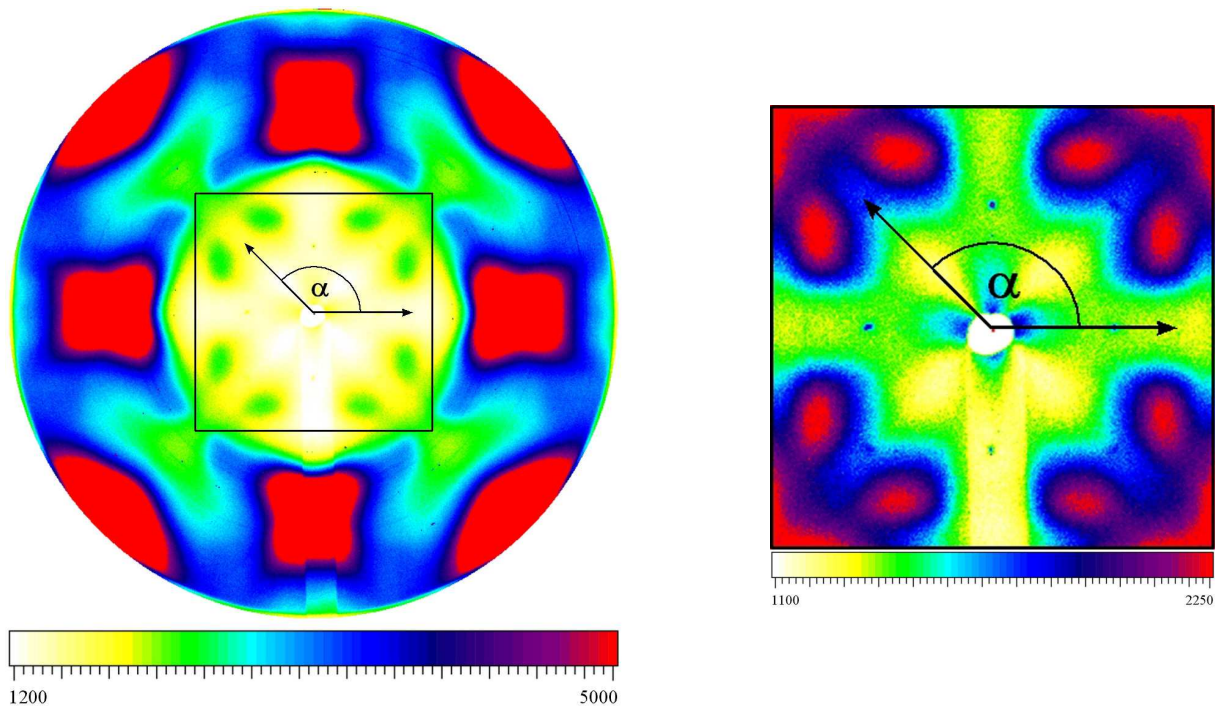
### Intensitätsmodulationen in der Nähe des $\Gamma$ -Punktes

Neben den bereits angesprochenen Maxima nahe der  $\{1\frac{1}{2}0\}$ -Positionen, zeigen sich in den aufgenommenen Intensitätsverteilungen besonders im Zentrum nahe des  $\Gamma$ -Punktes deutliche Modulationen der gestreuten Intensität in Abhängigkeit von der Richtung des Impulsübertrages  $|\mathbf{q}_{\parallel}|$  in der (001)-Ebene. Die Richtung wird wie in Abbildung 7.4 oben skizziert durch den Winkel  $\alpha$  innerhalb der (001)-Ebene angegeben. Es zeigen sich in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes in den  $\{100\}$ -Richtungen ( $\alpha = 0^\circ, 90^\circ, \dots$ ) deutlich höhere Intensitäten als in den  $\{110\}$ -Richtungen ( $\alpha = 45^\circ, 135^\circ, \dots$ ). Im unteren Teil von Abbildung 7.4 wurde der Intensitätsverlauf entlang mehrerer angularer Linienscans bei konstanten Werten des Impulsübertrages  $\mathbf{q}_{\parallel}$  in der (001)-Ebene aus den gemessenen Daten extrahiert und in einem dreidimensionalen Oberflächenplot zusammengefaßt.

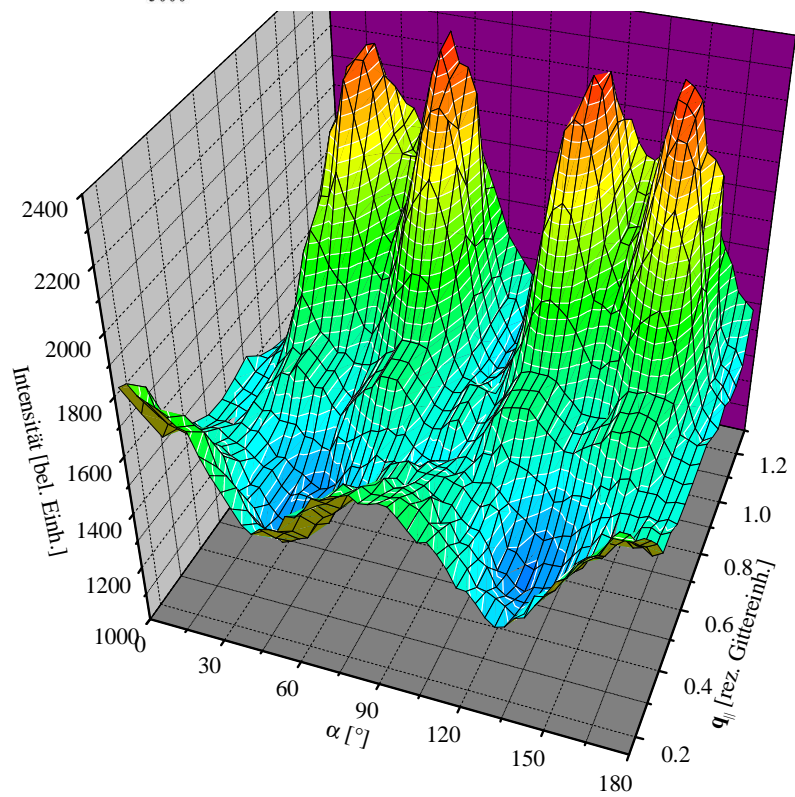
Wie bereits erwähnt, ist die gestreute Intensität direkt am  $\Gamma$ -Punkt prinzipbedingt experimentell nicht zugänglich. In diesem Experiment war der minimale Wert des Impulsübertrages  $\mathbf{q}_{\parallel}$ , bis zu welchem die Intensitätsverteilung registriert werden konnte durch die Ausdehnung des Primärstrahlabsorbers begrenzt und betrug 0,15 reziproke Gittereinheiten. Aber bereits bei diesem Wert zeigt sich die richtungsabhängige ( $\propto \alpha$ ) Modulation in der Intensitätsverteilung um den  $\Gamma$ -Punkt deutlich (s. Abb. 7.4 unten).

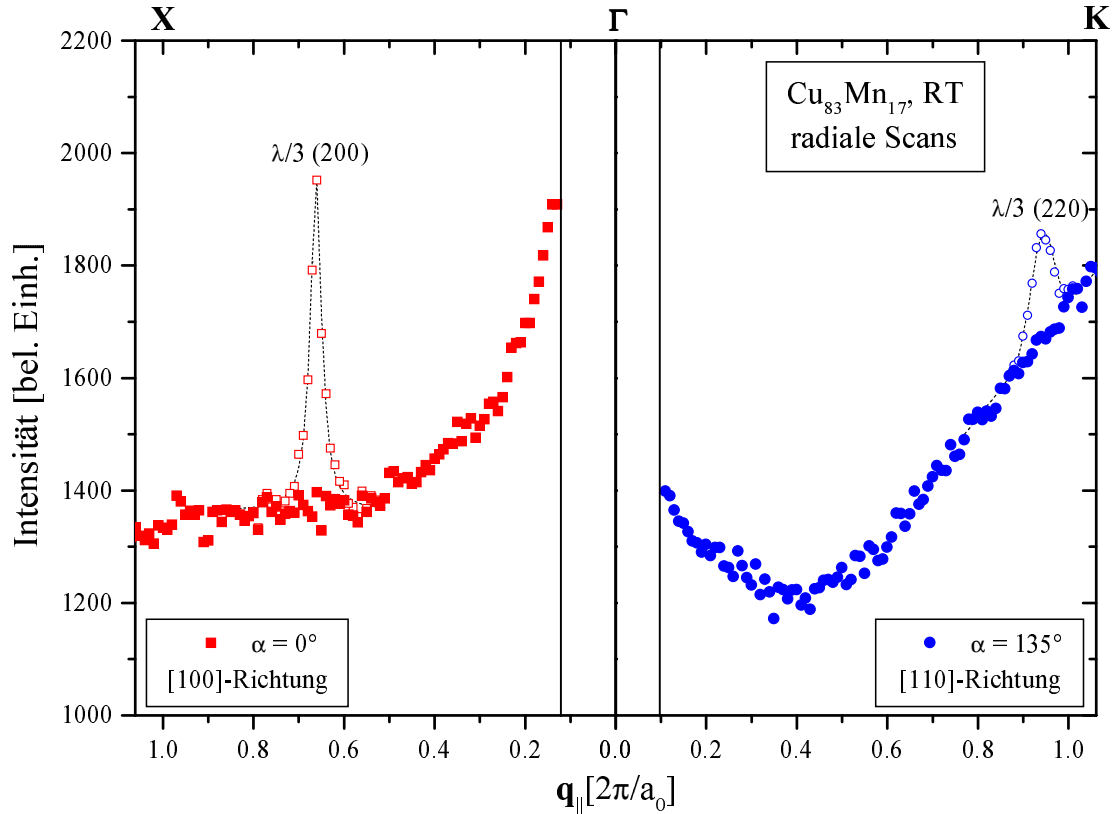
Durch radiale Linienscans in unterschiedliche hochsymmetrische Richtungen kann die Richtungsabhängigkeit der Intensität und somit auch des Wechselwirkungspotentials im experimentell nicht zugänglichen Bereich des reziproken Raums aus den Meßdaten extrapoliert werden. Dazu wurde der radiale Intensitätsverlauf entlang von zwei hochsymmetrischen Richtungen in der (001)-Ebene aus den Meßdaten extrahiert. Abbildung 7.5 zeigt diese Scans vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt ( $\frac{2\pi}{a_0}[100]$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ) und vom  $\Gamma$ -Punkt zum K-Punkt ( $\frac{3\pi}{2a_0}[110]$ ,  $\alpha = 135^\circ$ ). Extrapoliert man nun den gemessenen Intensitätsverlauf in den vom Primärstrahlabsorber abgeschatteten Bereich, wird deutlich, daß die Richtungsabhängigkeit des dort in der unmittelbaren Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes zu erwartenden Intensitätsverlaufes vermutlich noch stärker ausgeprägt ist. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf ein nichtanalytisches Verhalten der theoretisch zu erwartenden Intensitätswerte am  $\Gamma$ -Punkt.

Bei den scharfen Maxima in den radialen Linienscans bei 0,66 reziproken Gittereinheiten in der  $[100]$ -Richtung ( $\alpha = 0^\circ$ ) und bei 0,94 reziproken Gittereinheiten in der  $[110]$ -Richtung



**Abbildung 7.4:**  
 **$\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ :** Übersicht der Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene, vergrößerte Darstellung des markierten Bereichs von  $\pm 1,2$  rez. Gittereinh. in  $H$  und  $K$  sowie angulare Auftragung der Intensität bei Raumtemperatur

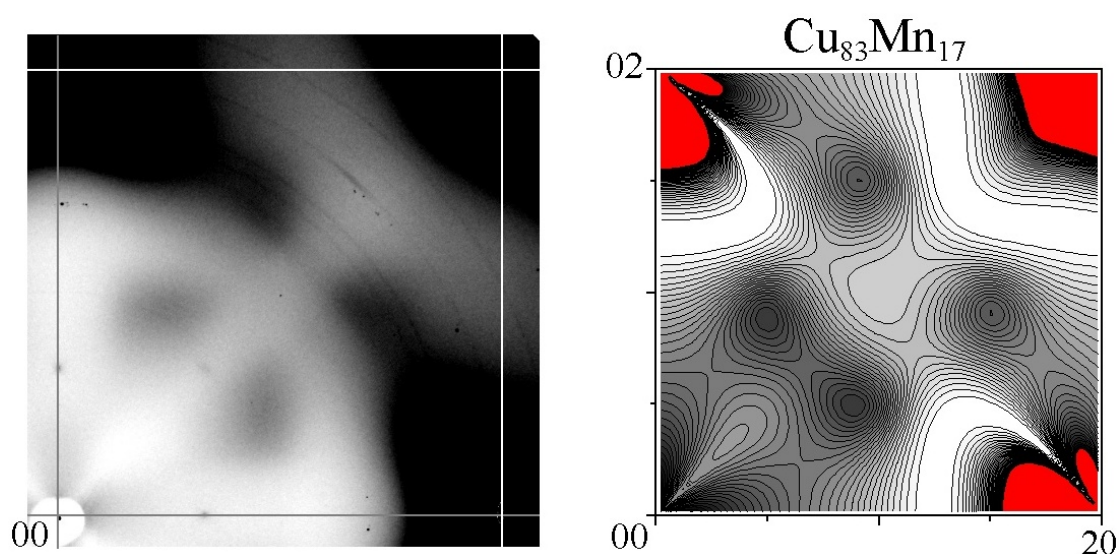




**Abbildung 7.5:**  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ : radiale Intensitätsverläufe bei Raumtemperatur entlang der hochsymmetrischen Richtungen vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt ( $(100)$ -Richtung) und vom  $\Gamma$ -Punkt zum K-Punkt ( $(110)$ -Richtung)

handelt es sich um Artefakte, welche von dem Anteil an höheren Harmonischen der durch den Monochromator selektierten Wellenlänge  $\lambda$  im einfallenden Röntgenstrahl verursacht werden. Diese durch die Wellenlänge  $\frac{\lambda}{3}$  angeregten Intensitätsbeiträge von den (200)- und (220)-Reflexen, stellen scharfe Maxima mit geringer Halbwertsbreite und geringer Intensität dar. Sie lassen sich leicht mit einem Lorentz-Profil anpassen und abseparieren. Damit ist der Einfluß auf die hier beobachteten, über große Bereiche des reziproken Raums ausgedehnten, diffusen Intensitätsverteilungen vernachlässigbar.

Beim qualitativen Vergleich der Meßdaten mit den Werten, welche nach dem oben beschriebenen Modell zu erwarten wären, zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Im berechneten effektiven Wechselwirkungspotential (s. Abb. 7.3) zeigt sich am  $\Gamma$ -Punkt bei Annäherung vom K-Punkt aus ein deutlich höherer Wert des gesamten Potentials (Quadrat) als für eine Annäherung vom X-Punkt aus. Da sich Minima im effektiven Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  nach Gleichung 5.1 in Maxima in der diffusen Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}$  äußern, sind demnach am  $\Gamma$ -Punkt bei Annäherung vom K-Punkt aus niedrigere Intensitäten zu erwarten als bei Annäherung vom X-Punkt aus. In den experimentellen Daten (s. Abb. 7.5) zeigt sich genau dieses erwartete Verhalten.

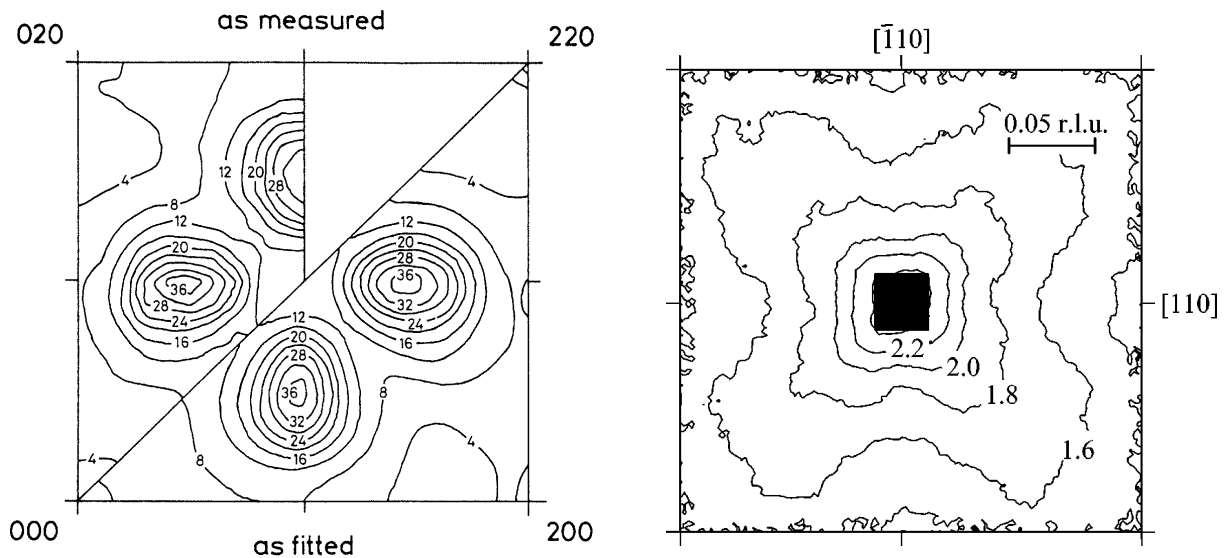


**Abbildung 7.6:**  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ : Aus dem berechneten effektiven Wechselwirkungspotential abgeleitete diffuse Nahordnungsstreuung (rechts) in der  $(001)$ -Ebene im Vergleich mit experimentell ermittelten Daten (links)

Wird die Berechnung nun auf die gesamte  $(001)$ -Ebene ausgedehnt, zeigt sich in der auf Grundlage des berechneten effektiven Wechselwirkungspotentials ermittelten diffusen Intensitätsverteilung (s. Abb. 7.6 rechts) die Anisotropie in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes sehr deutlich. Zusätzlich ist ein um die  $(110)$ -Position vierfach aufgespaltenes Maximum zu sehen, in welchem die beiden Komponenten bei kleinerem Impulsübertrag deutlich stärker ausgeprägt sind als die beiden bei größerem Impulsübertrag. Damit sind die wesentlichen Merkmale der experimentellen Daten (Abbildung 7.6 links) gut wiedergegeben. Die starken Einflüsse der thermisch diffusen Streuung um die Bragg-Positionen, die die gemessene Intensitätsverteilung an den  $\{200\}$ - und den  $\{220\}$ -Positionen dominieren, sind allerdings in der Berechnung nicht berücksichtigt.

An diesem Beispiel zeigt sich deutlich die Leistungsfähigkeit der Meßtechnik im Vergleich zu klassischen Streumethoden. Ebenso werden die Vorteile der theoretischen Behandlung der Wechselwirkungspotentiale und der daraus resultierenden diffusen Streuung im reziproken Raum deutlich. In herkömmlichen Neutronenstreuexperimenten [Roe95] sind zum Beispiel keinerlei Anzeichen für ein nichtanalytisches Verhalten in der Intensitätsverteilung am  $\Gamma$ -Punkt (s. Abb. 7.7 links) erkennbar. Erst in Kleinwinkelstreuexperimenten mit Neutronen [Sch02] zeigt sich in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes eine richtungsabhängige Modulation der Intensität (s. Abb. 7.7 rechts). Allerdings sind auch in diesen Experimenten keine Anzeichen für ein nichtanalytisches Verhalten des Intensitätsverlaufes direkt am  $\Gamma$ -Punkt zu beobachten.

Bei der Anpassung der diffus gestreuten Intensitätsverteilungen in den zitierten Neutronenstreuexperimenten mit einem Realraumansatz (s. Abschnitt 2.2.3) nach der Methode der



**Abbildung 7.7:**  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ : (links:) Mit Neutronenstreuung gemessene und angepaßte diffuse Intensitätsverteilung in (001)-Ebene (aus [Roe95]) und (rechts:) mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung aufgenommene Intensitätsverteilung in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes (aus [Sch02])

kleinsten Quadrate waren 41 Nahordnungsparameter  $\alpha_m$  und 40 zusätzliche lineare Parameter zur Beschreibung von Verzerrungen nötig [Roe95, Sch02]. Die wesentlichen Merkmale der hier vorgestellten diffusen Röntgenintensitätsverteilungen lassen sich hingegen völlig parameterfrei mit dem Ansatz im reziproken Raum (s. Abschnitt 2.3.2) beschreiben.

Noch deutlicher zeigen sich die Vorteile des theoretischen Ansatzes im reziproken Raum bei der Darstellung von Wechselwirkungspotentialen bzw. Intensitätsverteilungen in der direkten Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes. Zwar ist der verzerrungsinduzierte Anteil des Wechselwirkungspotentials direkt am Ursprung des reziproken Raumes nicht definiert, doch ist mit nur wenigen Fourierkomponenten bereits eine ausreichend genaue Beschreibung des Potentialverlaufs in der direkten Umgebung möglich. Im Realraum hingegen wäre dazu eine (nahezu) unendliche Anzahl von Koeffizienten bzw. Nahordnungsparametern nötig.



# 8 Experimente an den Systemen $\text{Au}_3\text{Ni}$ und $\text{Au}_3\text{Ni}_2$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den beiden Legierungssystemen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  und dem Spinglassystem  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  auch zwei Gold-Nickel-Kristalle mit unterschiedlicher Stöchiometrie untersucht. Das Phasendiagramm des Gold-Nickel-Systems (s. Abb. 8.1) weist eine weit ausgedehnte Mischungslücke auf. Daher ist in diesen binären Legierungen im Vergleich zum  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  mit einem völlig anderen Ordnungsverhalten und Charakter der Wechselwirkungspotentiale zu rechnen. Sowohl in klassischen Röntgenexperimente [Wu83] als auch in Neutronenstreuexperimenten [Por01] zur Nahordnung in Gold-Nickel-Systemen zeigt sich auch erwartungsgemäß eine Tendenz zur Ausbildung von Agglomeraten gleicher Atome. Im Gegensatz dazu gibt es allerdings auch diesen Ergebnissen widersprechende Röntgenstreuexperimente [Fli53], in welchen eine Tendenz zur Ausbildung von kurzreichweitig geordneten Strukturen beobachtet wurde.

Bei der Untersuchung des Gold-Nickel-Systems wurde ebenfalls die auf der Nutzung von hochenergetischen Röntgenstrahlen und Flächendetektoren beruhende Meßtechnik verwendet. Damit zeigen sich beim parallelen Ausmessen von diffusen Intensitätsverteilungen in ganzen Ebene des reziproken Raums weitaus komplexerer Intensitätsverläufe (s. Abb. 8.8 und 8.13) als das relativ einfache Phasendiagramm auf den ersten Blick suggeriert. Dies ist gleichbedeutend mit einem entsprechend komplexen Verlauf des effektiven Wechselwirkungspotentials im reziproken Raum.

Wolverton und Mitarbeiter [Wol00] haben bereits in ihrer Arbeit zur Energetik und dem Ordnungsverhalten binären Legierungen herausgestellt (s. Abschnitt 2.5), daß sich diese nicht einfach in ordnende und phasenseparierende Systeme einteilen lassen, sondern daß eine weitaus detailliertere Klassifizierung nötig ist. Dabei wird das Gold-Nickel-System bezüglich seiner langreichweitigen Ordnungstendenz für Temperaturen unterhalb der Entmischungstemperatur als phasenseparierend eingeteilt. In der Nahordnung zeigen sich jedoch konkurrierende Tendenzen sowohl zur Phasenseparation als auch zur Ausbildung von kurzreichweitig geordneten Strukturen. In den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Intensitätsverteilungen bestätigt sich dieses theoretisch vorhergesagte Verhalten.

Zunächst wird hier das binäre Legierungssystem Gold-Nickel und das entsprechende Phasendiagramm beschrieben. Im Anschluß daran werden die in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes aufgenommenen Intensitätsverteilungen diskutiert und mit berechneten Literaturwerten verglichen. Wie auch beim System  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  wird dabei besonders auf den Einfluß von verzerrungsinduzierten Anteilen zum effektiven Wechselwirkungspotential

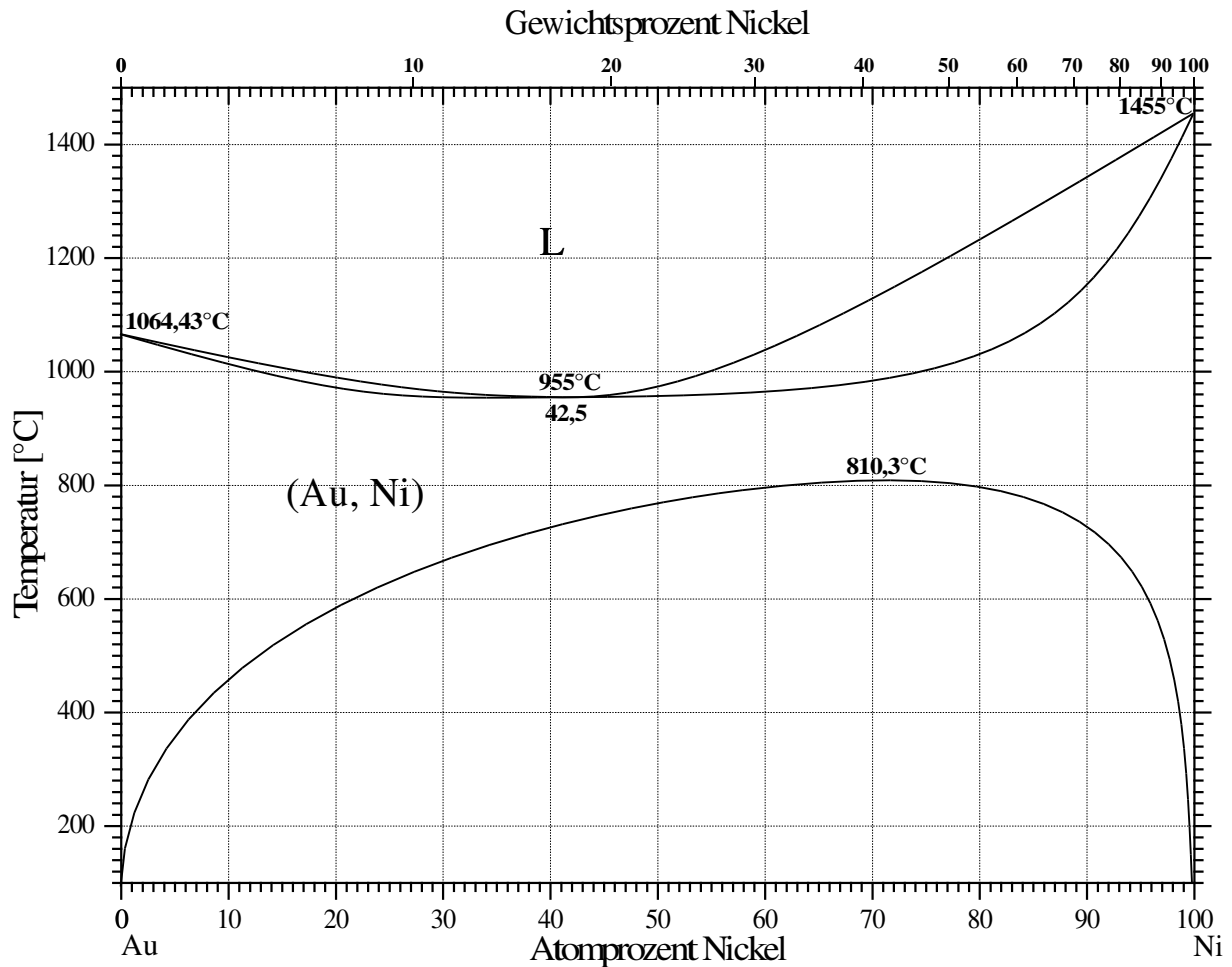


Abbildung 8.1: (nach [Mas90]) Gold-Nickel-Phasendiagramm

eingegangen. Im darauf folgenden Abschnitt wird die diffuse Nahordnungsstreuung, in der sich deutliche Tendenzen zur Ausbildung von geordneten Strukturen zeigen, diskutiert und mit den Ergebnissen aktueller Arbeiten zur Ordnung in dünnen Au-Ni-Filmen verglichen. Abschließend werden zeitaufgelöste Messungen zum Entmischungsprozeß im System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  vorgestellt.

## 8.1 Das Legierungssystem Gold-Nickel

Beim Legierungssystem Nickel-Gold handelt es sich um ein System, welches durch seine starke Tendenz zur Phasenseparation geprägt ist. Das Phasendiagramm wird im Bereich niedrigerer Temperaturen von einer großen asymmetrischen Mischungslücke geprägt, deren maximale Temperatur bei einer Nickelkonzentration von 70,6 Atom-% 810°C beträgt. Die minimale Schmelztemperatur des Systems liegt mit 955°C bei 42,5 Atom-% Nickel unter der der beiden Einzelkomponenten ( $T_{SP}(\text{Au}) = 1064,63^\circ\text{C}$  und  $T_{SP}(\text{Ni}) = 1455^\circ\text{C}$ ). Im Pha-

sengebiet zwischen der flüssigen Phase und der Mischungslücke zeigt das System keinerlei langreichweitige, chemische Ordnung. Es besitzt eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle, deren Gitterplätze im statistischen Mittel nach dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten besetzt sind. Lokal zeigen sich allerdings Tendenzen zur Ausbildung von Nahordnung.

In dieser Arbeit sind Messungen an Proben mit zwei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt worden. Es handelt sich dabei um einen Au-Ni-Kristall mit einem Goldgehalt von 75 Atom-% ( $\text{Au}_3\text{Ni}$ ) und um einen Kristall mit einem Goldgehalt von 60 Atom-% ( $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ ). Die Gitterkonstante des Systems beträgt in der  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -Stöchiometrie 3,948 bis 3,951 Å [Hel71].

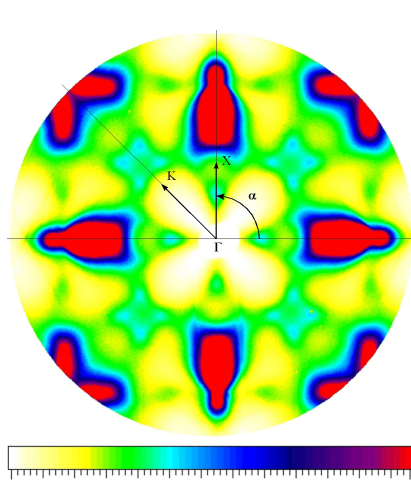
Bezeichnend für das Gold-Nickel-System ist neben der Tendenz zur Entmischung bei niedrigen Temperaturen auch die relativ große Differenz der Atomradien der beiden Komponenten. Diese beträgt ca. 15 Prozent. Daher sind bei diesem System relativ starke verzerrungsinduzierte (durch den *Size Effect*) diffuse Streubeiträge zu erwarten. Für die Art der Nahordnung und der daraus zu erwartenden Streubeiträge in der Hochtemperaturphase ohne langreichweitige Ordnung gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. Aufgrund energetischer Betrachtungen sollte das System in dieser Phase eine Tendenz zur Ausbildung von Agglomeraten gleicher Atome zeigen. Flinn und Mitarbeiter stellten bei ihrer Untersuchung des Systems Gold-Nickel bei unterschiedlichen Konzentrationen mittels diffuser Röntgenstreuung [Fli53] allerdings in dieser Phase eine bevorzugte Anordnung ungleicher Nachbaratome fest. Wu und Cohen [Wu83] hingegen berichten in ihrer Arbeit von einer leichten Bevorzugung gleicher Nachbaratome in der ungeordneten Phase eines  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristalls. Sie betonen allerdings, daß dies nicht allein mit der Wechselwirkung der nächsten Nachbaratome erklärt werden kann, sondern, daß auch die Wechselwirkungen höherer Koordinationsschalen berücksichtigt werden müssen. Portmann und Mitarbeiter stellten in ihrer Arbeit an einem  $\text{Au}_{8,4}\text{Ni}_{91,6}$ -Kristall mittels diffuser Neutronenstreuung [Por01] in der Nahordnungs ebenfalls eine Tendenz zur Phasenseparation fest.

Sämtliche hier vorgestellten Messungen an dem  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall wurden am Hochenergiemeßplatz X17B1 an der NSLS (*National Synchrotron Light Source*) in Brookhaven durchgeführt. Der dabei verwendete Kristall hat eine Dicke von 0,6 mm und einen Durchmesser von ca. 7 mm. Die Messungen an dem  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -Kristall hingegen wurden am Meßplatz ID15B der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Auch dieser Kristall hatte eine Dicke von 0,6 mm und einen Durchmesser von ca. 7 mm.

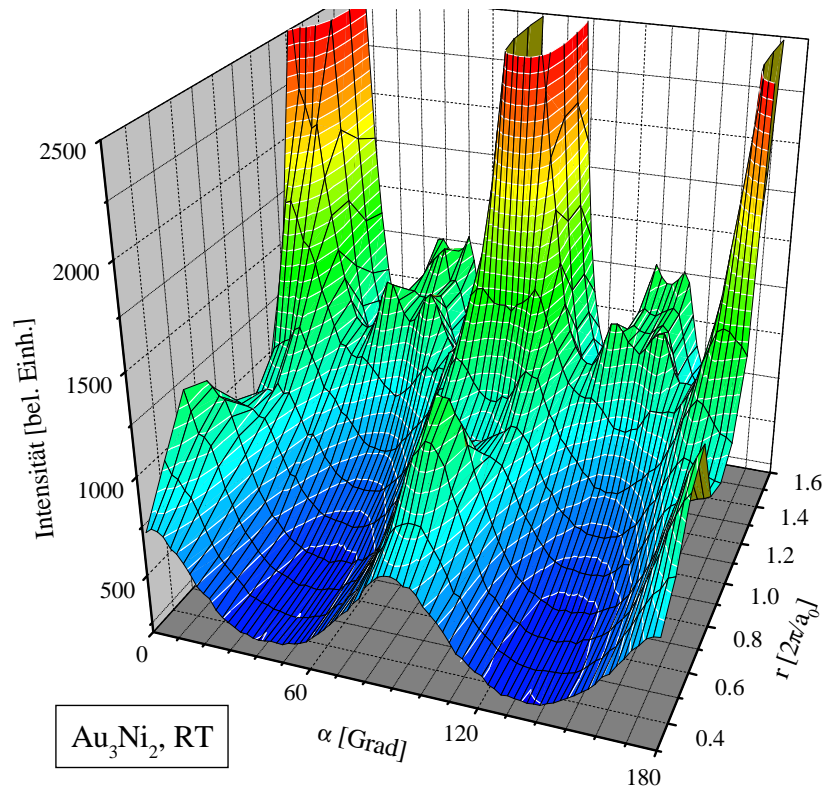
## 8.2 Nichtanalytizität am $\Gamma$ -Punkt

### 8.2.1 Meßergebnisse

Analog zu den Messungen zur diffusen Intensitätsverteilung in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes an dem Spinglassystem  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  wurden auch entsprechende Experimente an den  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -



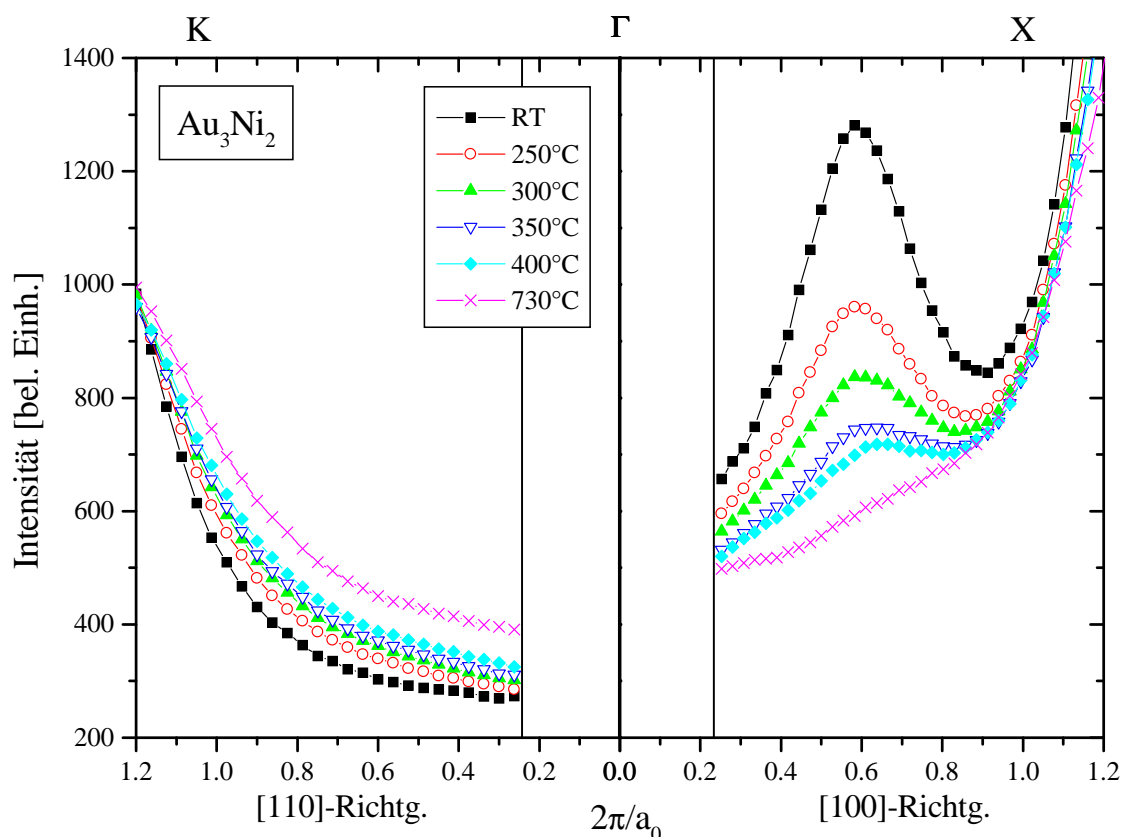
**Abbildung 8.2:**  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ :  
Orientierung der radialen  
Linienscans und angulare  
Intensitätsverteilung um den  
 $\Gamma$ -Punkt bei Raumtemperatur  
in der (001)-Ebene



und  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -Kristallen durchgeführt. In den zentralen Bereichen der diffusen Intensitätsverteilungen in der (001)-Ebene zeigen sich bei beiden Gold-Nickel-Legierungen deutlich stärker ausgeprägte richtungsabhängige Modulationen nahe des  $\Gamma$ -Punktes als beim Kupfer-Mangan-System.

Direkt am  $\Gamma$ -Punkt ist die Messung der gestreuten Intensität prinzipbedingt nicht möglich. Auch das direkte Umfeld des Ursprungs des reziproken Raums ist für Intensitätsmessung nicht zugänglich, da dieser Bereich in der Detektorebene durch den zwingend notwendigen Primärstrahlabsorber abgeschattet wird. Aufgrund der leicht asymmetrischen Form des Absorbers und der nicht vollkommen parallelen Ausrichtung zum Primärstrahl ist die Größe dieses vom Primärstrahlblocker verdeckten Bereichs in der Detektorebene für unterschiedliche Richtungen verschieden groß. Die mittlere Ausdehnung des abgeschatteten Bereichs auf dem Detektor variiert je nach verwendetem Aufbau des Experiments und dem Profil und der Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls.

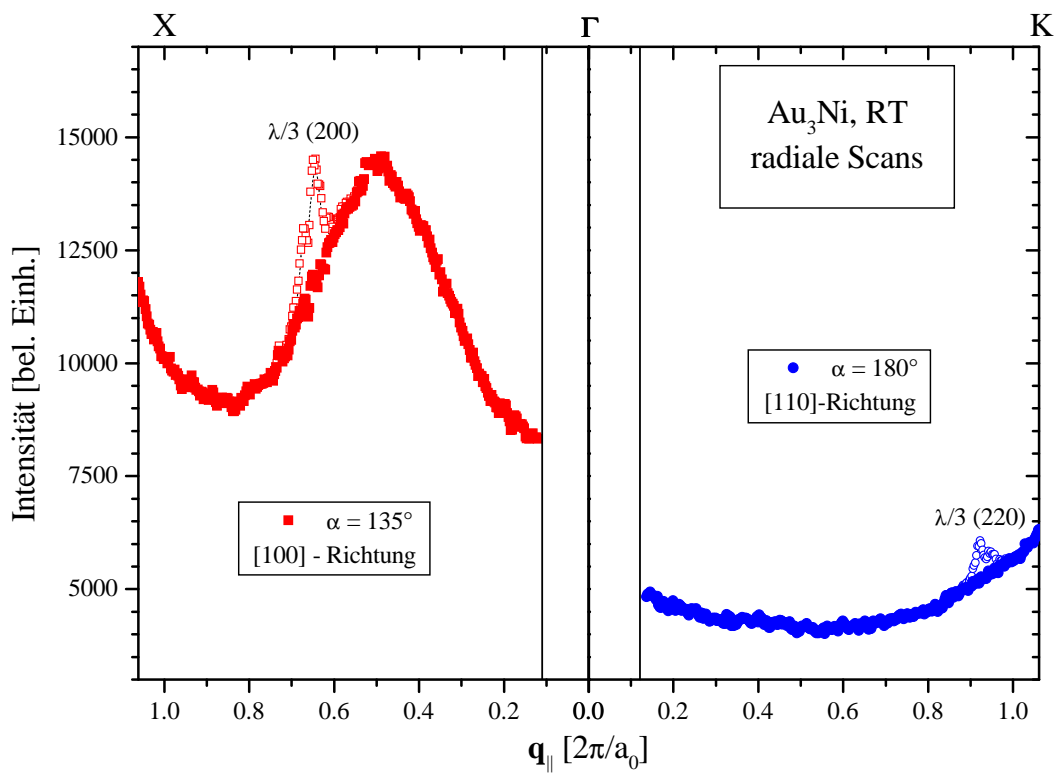
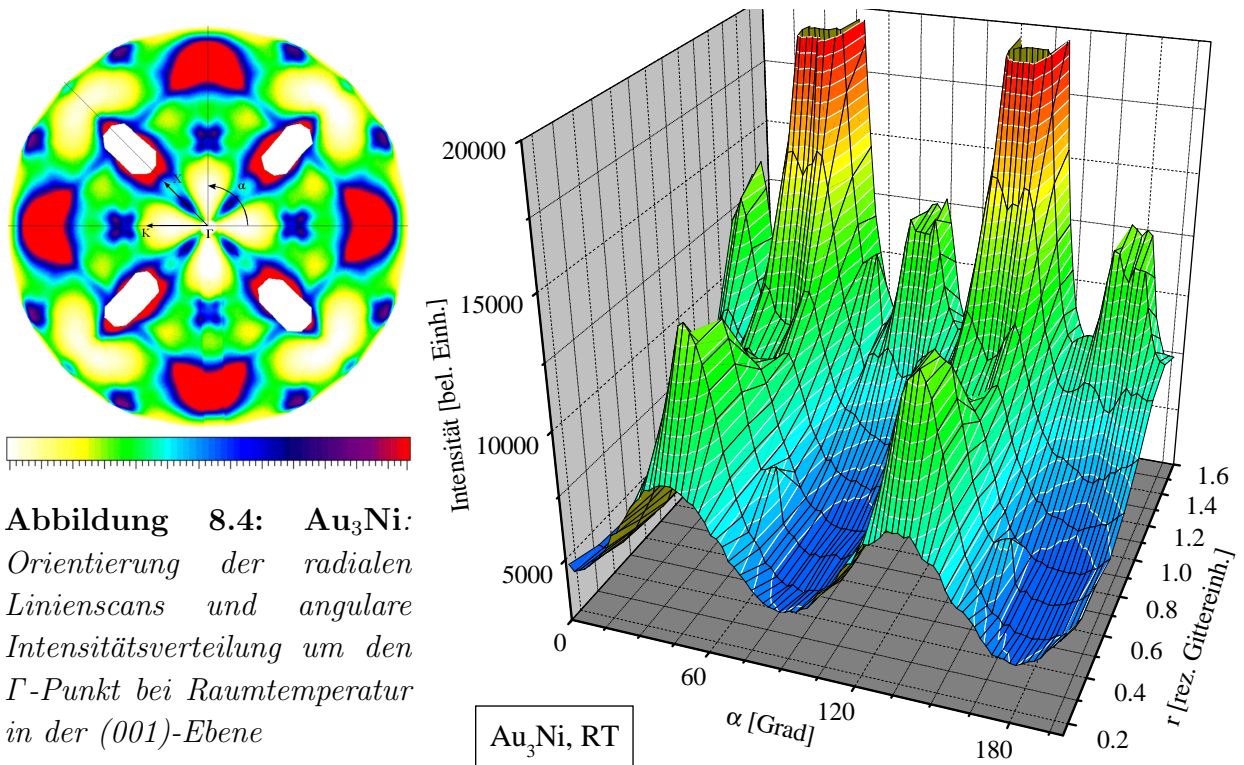
Abbildung 8.2 (links) zeigt die in der (001)-Ebene aufgenommene diffuse Intensitätsverteilung des  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristalls bei Raumtemperatur. Es zeigt sich bereits in diesem Bild in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes eine deutlich höhere Intensität in den  $\{100\}$ -Richtungen als in den  $\{110\}$ -Richtungen. Um diesen Sachverhalt anschaulicher darstellen zu können, sind in Abbildung 8.2 (rechts) eine Reihe von angularen Scans bei verschiedenen Werten des Impulsübertrages  $|\mathbf{q}_{\parallel}|$  in der (001)-Ebene zu einem dreidimensionalen Oberflächenplot zusammengefasst. Die Richtung des Impulsübertrages innerhalb der (001)-Ebene wird dabei



**Abbildung 8.3:**  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : radiale Linienscans in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedene hochsymmetrischen Richtungen: vom  $\Gamma$ -Punkt zum K-Punkt (links) und vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt (rechts)

durch den Winkel  $\alpha$  parametrisiert. Der mittlere Wert des minimalen Impulsübertrages, bis zu welchem in diesem Fall die gestreute Intensität aufgenommen wurde, beträgt 0,3 reziproke Einheiten des  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Gitters.

In den beiden in Abbildung 8.2 (links) markierten Richtungen von  $\alpha=90^\circ$  ( $\hat{=} [100]$ ) und  $\alpha=135^\circ$  ( $\hat{=} [110]$ ) war es sogar möglich bis auf 0,25 reziproke Gittereinheiten an den  $\Gamma$ -Punkt heran zu messen. Daher wurden diese Richtungen für radiale Linienscans vom  $\Gamma$ -Punkt zum K-Punkt ( $\frac{3\pi}{2a_0}(110)$ ) und zum X-Punkt ( $\frac{2\pi}{a_0}(100)$ ) ausgewählt. In Abbildung 8.3 ist der temperaturabhängige radiale Intensitätsverlauf in diesen hochsymmetrischen Richtungen aufgetragen. Extrapoliert man nun aus den gemessenen Daten die zu erwartenden Werte für die Intensitäten in dem vom Primärstrahlblocker abgeschatteten Bereich des Detektors, so liegt die Vermutung nahe, daß die gestreute Intensität ein nicht analytisches Verhalten am  $\Gamma$ -Punkt aufweist. D. h., der theoretisch zu erwartende Wert am  $\Gamma$ -Punkt ist abhängig davon, aus welcher Richtung die Kurve in diesen einläuft. Diese Differenz der je nach Richtung am  $\Gamma$ -Punkt zu erwartenden Intensitätswerte nimmt zu höheren Temperaturen hin ab.



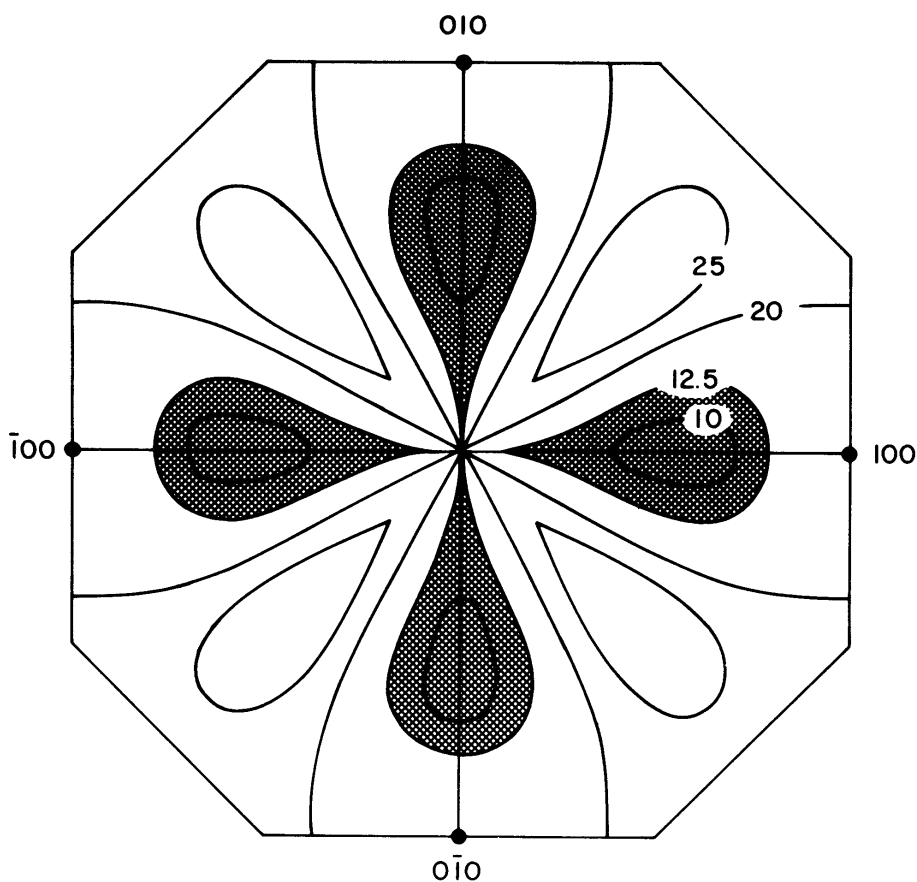
**Abbildung 8.5:**  $\text{Au}_3\text{Ni}$ : radiale Linienscans in verschiedene hochsymmetrische Richtungen: vom  $\Gamma$ -Punkt zum  $K$ -Punkt (rechts) und vom  $\Gamma$ -Punkt zum  $X$ -Punkt (links)

Noch deutlicher ausgeprägt zeigen sich diese Intensitätsmodulationen in den Messungen zum  $\text{Au}_3\text{Ni}$ . Auch hier zeigt sich in der bei Raumtemperatur aufgenommenen Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene (s. Abb. 8.4 links) eine starke Richtungsabhängigkeit der gestreuten Intensität in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes. Bei den in diesem Bild unter den Winkeln  $\alpha=45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $315^\circ$  sichtbaren weißen Flächen handelt es sich um zusätzliche Absorber, die an den Positionen der  $\{200\}$ -Reflexe auf der Detektorfläche angebracht wurden, um eine Sättigung des Detektors an diesen Stellen durch die starken Ausläufer der thermisch diffusen Streuung um die Fundamentalreflexe zu vermeiden.

Auch bei diesem Experiment wurden zur besseren Veranschaulichung der Richtungsabhängigkeit der gestreuten Intensität mehrere angulare Scans bei unterschiedlichen Werten des Impulsübertrages  $|\mathbf{q}_{\parallel}|$  in der (001)-Ebene zu einem dreidimensionalen Oberflächenplot (s. Abb. 8.4 rechts) zusammengefaßt. Aufgrund der zu der Messung am  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  verschiedenen Versuchsbedingungen war es bei diesem Experiment möglich, mit einem kleineren Primärstrahlabsorber zu arbeiten. Damit konnte die gestreute Intensität in der (001)-Ebene bis zu Impulsüberträgen von weniger als 0,15 reziproken Gittereinheiten aufgenommen werden.

Zum Vergleich der Intensitätsverläufe in den hochsymmetrischen Richtungen vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt und vom  $\Gamma$ -Punkt zum K-Punkt wurden hier radiale Linienscans in die Richtungen  $\alpha=135^\circ$  ( $\hat{=}[100]$ ) und  $\alpha=180^\circ$  ( $\hat{=}[110]$ ) gewählt (s. Abb. 8.5). Die Extrapolation der gemessenen Intensitätswerte in den vom Primärstrahlabsorber verdeckten Bereich zeigt auch in diesem Experiment deutliche Anzeichen für eine Richtungsabhängigkeit der am  $\Gamma$ -Punkt zu erwartenden Intensitäts-Werte. Es ist also ebenso wie beim  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  auch im  $\text{Au}_3\text{Ni}$  ein nichtanalytisches Verhalten der gestreuten Intensität und somit auch des effektiven Paar-Wechselwirkungspotentials im  $\mathbf{k}$ -Raum am  $\Gamma$ -Punkt zu vermuten.

In den beiden radialen Scans in Abbildung 8.5 zeigen sich neben den im reziproken Raum nur langsam variierenden diffusen Intensitätsbeiträgen jeweils ein kleines aber deutlich ausgeprägtes scharfes Maximum. Diese Maxima rühren von den Anteilen höherer Harmonischer der durch den Monochromator selektierten Wellenlänge im einfallenden Röntgenstrahl her. Bei dem in diesem Experiment verwendeten Si(311)-Einzelkristall-Monochromator beträgt die Wellenlänge der nächsten erlaubten höheren Harmonischen der Grundwellenlänge  $\lambda$  ein Drittel davon. Es handelt sich bei den beiden zusätzlichen kleinen Maxima in den in Abbildung 8.5 aufgetragenen Intensitätsverläufen also um Beiträge durch die von den  $\frac{\lambda}{3}$ -Anteilen im Primärstrahl angeregten  $\text{Au}_3\text{Ni}$ - $\{200\}$ - und  $\{220\}$ -Reflexe. Da es sich dabei um zwei scharfe Maxima mit vergleichsweise geringer Intensität handelt, ist deren Einfluß auf die über weite Bereiche des reziproken Raums ausgedehnten diffusen Intensitätsverteilungen nur äußerst gering.



**Abbildung 8.6:** (aus [Fon71]) Berechneter Verlauf des reinen verzerrungsinduzierten Anteils am Wechselwirkungspotential im  $\mathbf{k}$ -Raum in der (001)-Ebene für das System  $\text{AuNi}$

### 8.2.2 Vergleich mit theoretischen Literaturwerten

Da im Gold-Nickel-System der Unterschied in den Atomradien der beiden Spezies mit ca. 15% deutlich größer ist als im Kupfer-Mangan-System, sind auch die verzerrungsinduzierten Anteile zu den effektiven Paar-Wechselwirkungspotentialen (durch den *Size Effect*) wesentlich stärker ausgeprägt. De Fontaine und Cook [Fon71] berechneten in ihrer Arbeit von 1971 diesen elastischen Anteil des Wechselwirkungspotentials in der (001)-Ebene für ein Gold-Nickel-System. Die entsprechenden Energiebeiträge wurden auf der Basis eines einfachen mikroskopischen Modells berechnet, in welchem es für die nächsten Nachbarn im kubisch flächenzentrierten Gitter eine ausgeprägte Präferenz für gleiche Atome gibt, während als übernächste Nachbarn ungleiche Atome bevorzugt werden. Die Kraftkonstanten für die involvierten Wechselwirkungen wurden aus makroskopischen Größen des Kristalls (aus den elastischen Konstanten) ermittelt [Coo69].

Abbildung 8.6 zeigt den so berechneten Verlauf des Potentials im reziproken Raum  $V_{\mathbf{q}}$  in der (001)-Ebene für das System  $\text{AuNi}$ . Dabei zeigt sich eine deutlich ausgeprägte Richtungsabhängigkeit des Potentialverlaufs. Während sich in den  $\{110\}$ -Richtungen aus-

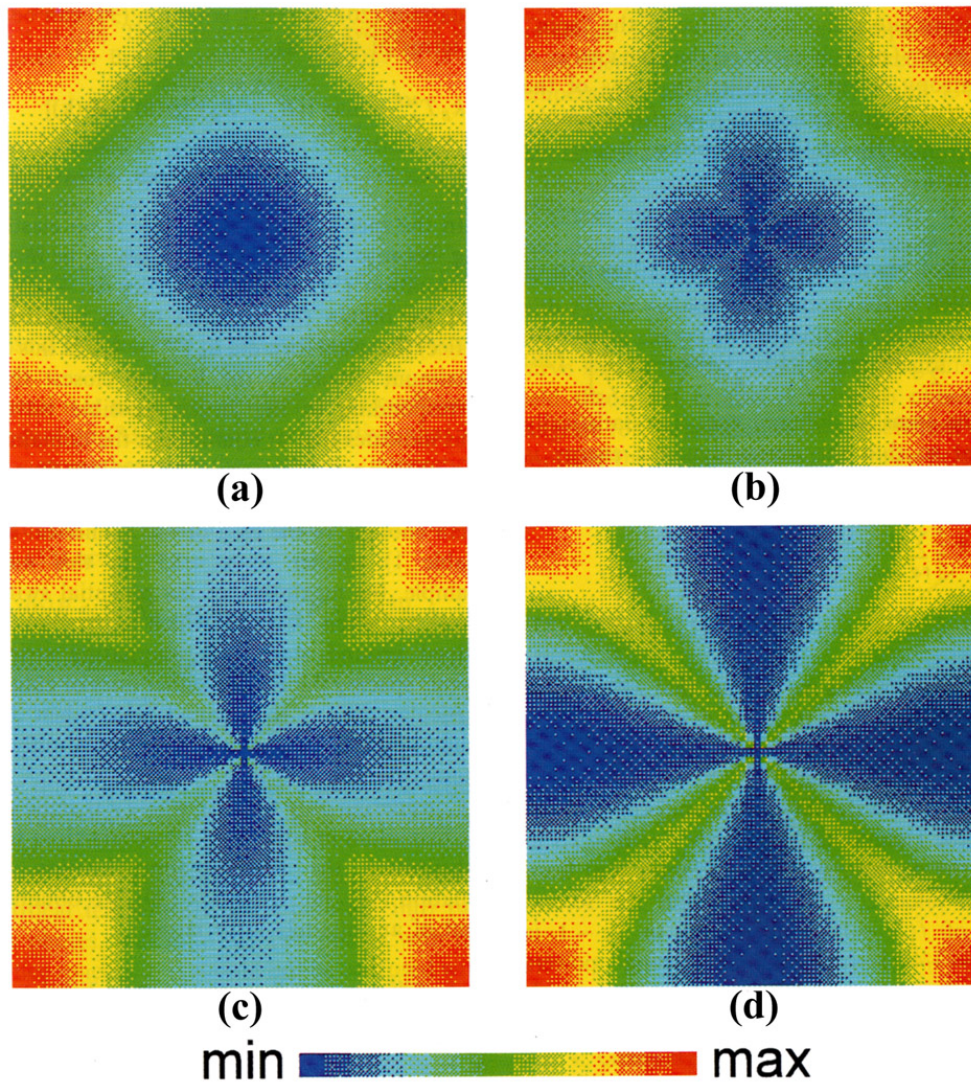


geprägte Maxima des Potentials zeigen, befinden sich dazwischen in den  $\{100\}$ -Richtungen deutliche Minima. Dieses Ergebnis zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den Berechnungen von Fratzl und Penrose [Fra95] aus dem Jahr 1995.

Fratzl und Penrose [Fra95] führten für eine binäre, phasenseparierende Legierung Monte-Carlo-Simulationen zum Wachstumsverhalten von Domänen während des Entmischungsprozesses auf atomarer Skala in zwei Dimensionen durch. Dabei wurde vor allem der Einfluß verzerrungsinduzierter Energiebeiträge zum effektiven Wechselwirkungspotential durch die unterschiedlichen Atomradien der beiden Komponenten des Systems studiert. Für die Simulationen wurde ein zweidimensionales quadratisches Gitter mit periodischen Randbedingungen verwendet, in welchem die Besetzung der Gitterplätze mit den beiden Spezies nach einem Ising - Modell ähnlich zu dem von Krivoglaz [Kri69] und Khachatryan [Kha83] beschrieben wurde. Für die Berechnung der effektiven Paar-Wechselwirkungspotentiale wurden sowohl chemische als auch elastische Beiträge berücksichtigt. Um die Simulationen möglichst effizient durchführen zu können, wurden für die chemischen Anteile nur der Einfluß der nächsten Nachbarn berücksichtigt, während für die verzerrungsinduzierten Energiebeiträge sowohl der Einfluß der nächsten als auch der übernächsten Nachbaratome mit einbezogen wurde. Für die Berechnung der elastischen Beiträge zum Wechselwirkungspotential wurde dabei ein ähnliches Modell wie bei de Fontaine und Cook [Fon71] auf mikroskopischer Basis mit einer individuellen Beschreibung der einzelnen Atome und ihrer Auslenkung aus den mittleren Gitterpositionen verwendet. Dabei zeigt sich für eine gegebene Fourierkomponente der Konzentrationsfluktuationen nicht nur eine Abhängigkeit des Potentials vom Betrag des entsprechenden Wellenvektors, sondern auch eine deutliche Anisotropie bezüglich der Richtung.

Abbildung 8.7 zeigt den Verlauf der Fouriertransformierten  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  des effektiven Wechselwirkungspotentials in der ersten Brillouin-Zone für jeweils verschiedene Gewichtungen der beiden Potential-Anteile. Der rein chemische Anteil am Potential ist in (a) skizziert. In Abbildung (b) ist das berechnete totale effektive Wechselwirkungspotential mit einem geringen und in (c) mit einem hohen verzerrungsinduzierten Anteil aufgetragen. Dieser rein elastische Anteil des Wechselwirkungspotentials ist in (d) skizziert. Dabei zeigt sich besonders in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes im Zentrum der jeweiligen Bilder eine starke Richtungsabhängigkeit des Potentials, die um so ausgeprägter ist, je größer die verzerrungsinduzierten Beiträge sind. Im Potentialverlauf mit einem hohen Anteil elastischer Energiebeiträge (c) zeigen sich ausgeprägte Minima in den  $\{10\}$ -Richtungen. Dazwischen verlaufen Maxima in den  $\{11\}$ -Richtungen.

Diese Berechnungen befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den in Rahmen dieser Arbeit zu den Systemen  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{Au}_3\text{Ni}$  aufgenommenen Daten. Wie aus Gleichung 5.1 leicht ersichtlich ist, äußern sich die **Minima** im effektiven Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  gerade in **Intensitätsmaxima** in der Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}(\mathbf{q})$ . In den für die beiden Systeme jeweils in der (001)-Ebene aufgenommenen diffusen Intensitätsverteilungen (s. Abb. 8.9 und 8.14) zeigen sich daher in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes deut-



**Abbildung 8.7:** (aus [Fra95]) Berechnete effektive Paar-Wechselwirkungspotentiale im  $\mathbf{k}$ -Raum in einem zweidimensionalen entmischenden System mit unterschiedlichen Atomradien: (a) rein chemisches Potential; (b) totales Potentials mit geringem elastischen Anteil; (c) totales Potentials mit hohem elastischen Anteil; (d) rein verzerrungsinduziertes Potential

liche Modulationen des angularen Intensitätsverlaufes. Während in den  $\{110\}$ -Richtungen ausgeprägte Minima zu beobachten sind, zeigen sich in den  $\{100\}$ -Richtungen deutliche Maxima.

### 8.3 Nahordnung

In den von den System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{Au}_3\text{Ni}$  aufgenommenen diffusen Intensitätsverteilungen in der (001)-Ebene zeigen sich neben den ausgeprägten richtungsabhängigen Intensitätsmodulationen in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes auch deutliche diffuse Intensitätsmaxima an anderen Positionen im reziproken Raum, welche auf die Ausbildung kurzreichweitig geordneter Strukturen zurückzuführen sind. Während qualitativ keine großen Unterschiede in den gemessenen Intensitätsverteilungen von  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{Au}_3\text{Ni}$  zu sehen sind, zeigen sich jedoch bei einer genaueren quantitativen Auswertung in einigen Details doch deutlich größere Unterschiede als die relativ geringe Differenz der Goldkonzentration in den beiden System vermuten ließe.

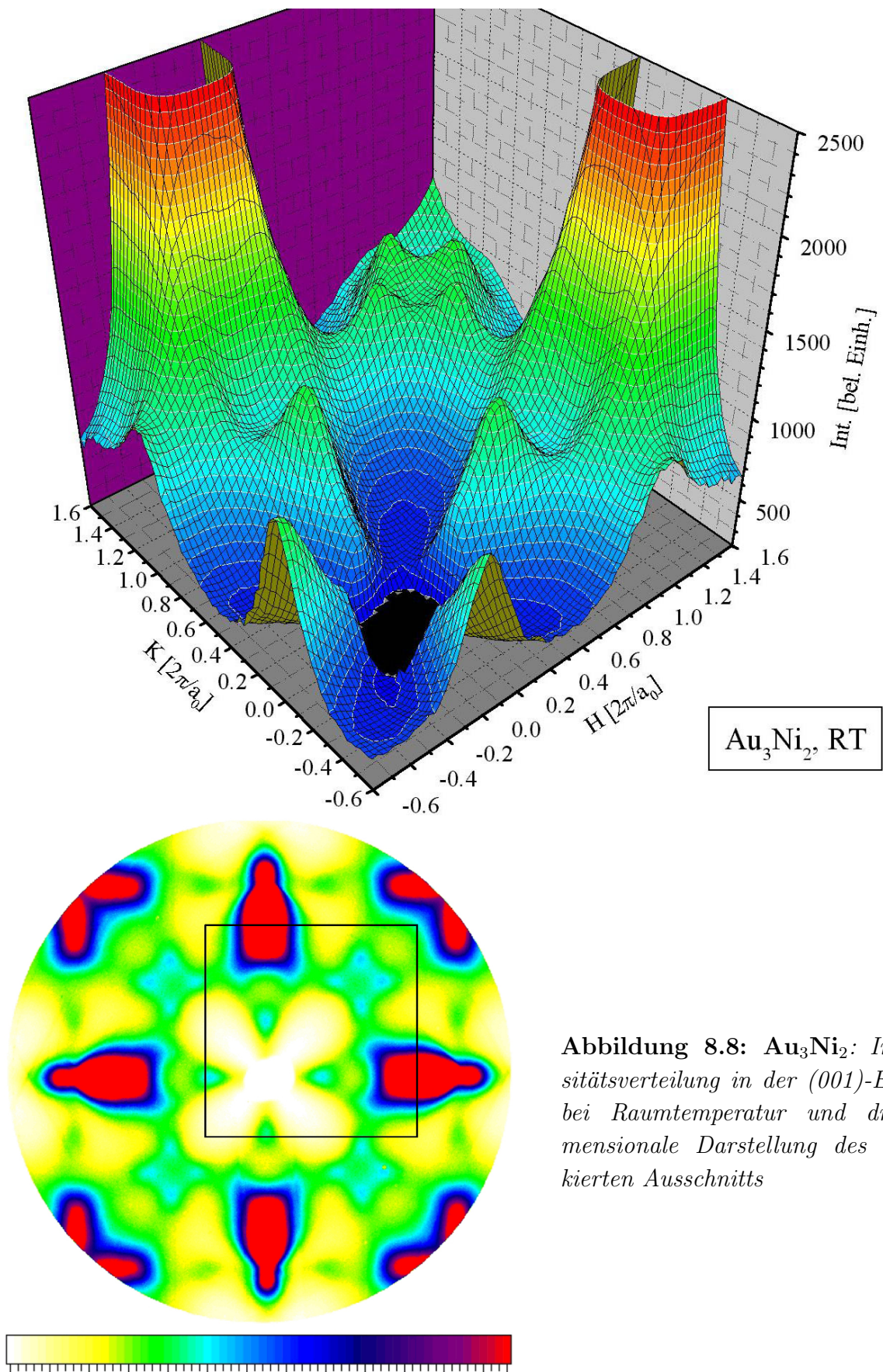
In diesem Abschnitt wird zunächst einzeln auf die Meßergebnisse von den beiden untersuchten Volumenkristallen eingegangen. Im Anschluß daran werden zum Vergleich noch Ergebnisse von Dynna und Mitarbeitern [Dyn96, Dyn97] zum Ordnungsverhalten in dünnen Gold-Nickel-Filmen herangezogen.

#### Meßergebnisse zu $\text{Au}_3\text{Ni}_2$

Zunächst wird hier die diffuse Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene von einem  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall betrachtet. Im unteren Teil von Abbildung 8.8 ist ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Streubild aufgetragen. Der obere Teil dieser Abbildung zeigt eine dreidimensionale Ansicht des markierten Bereiches von jeweils  $-0,6$  bis  $+1,6$  reziproken Gittereinheiten in H und in K.

Neben den stark ausgeprägten Maxima nahe der  $\{\frac{1}{2}00\}$ -Positionen zeigen sich auch deutliche in H- und K-Richtung vierfach symmetrisch aufgespaltene Intensitätsbeiträge um die  $\{110\}$ -Positionen. Dominiert wird das Streubild jedoch von den Ausläufern der thermisch diffusen Streuung um die  $\{200\}$ -Reflexe. In deren Flanken ist jeweils an den  $\{100\}$ -Positionen ebenfalls eine Aufspaltung zu erkennen. Dabei handelt es sich vermutlich um in der H-K-Ebene zweifach aufgespaltene Intensitätsmaxima, welche nicht klar von der starken, thermisch diffusen Streuung um die Fundamentalreflexe separierbar sind.

Für die temperaturabhängigen Messungen der Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene wurde der  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall jeweils von einer Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  in der stabilen ungeordneten Phase (vgl. Abb. 8.1) innerhalb von 60 bis 120 Sekunden auf die entsprechende Temperatur abgekühlt und nach der Messung wieder aufgeheizt. Damit sollte sichergestellt werden, daß die einzelnen Messungen reproduzierbar und unabhängig von der Reihenfolge sind, in der die Temperaturen eingestellt wurden.



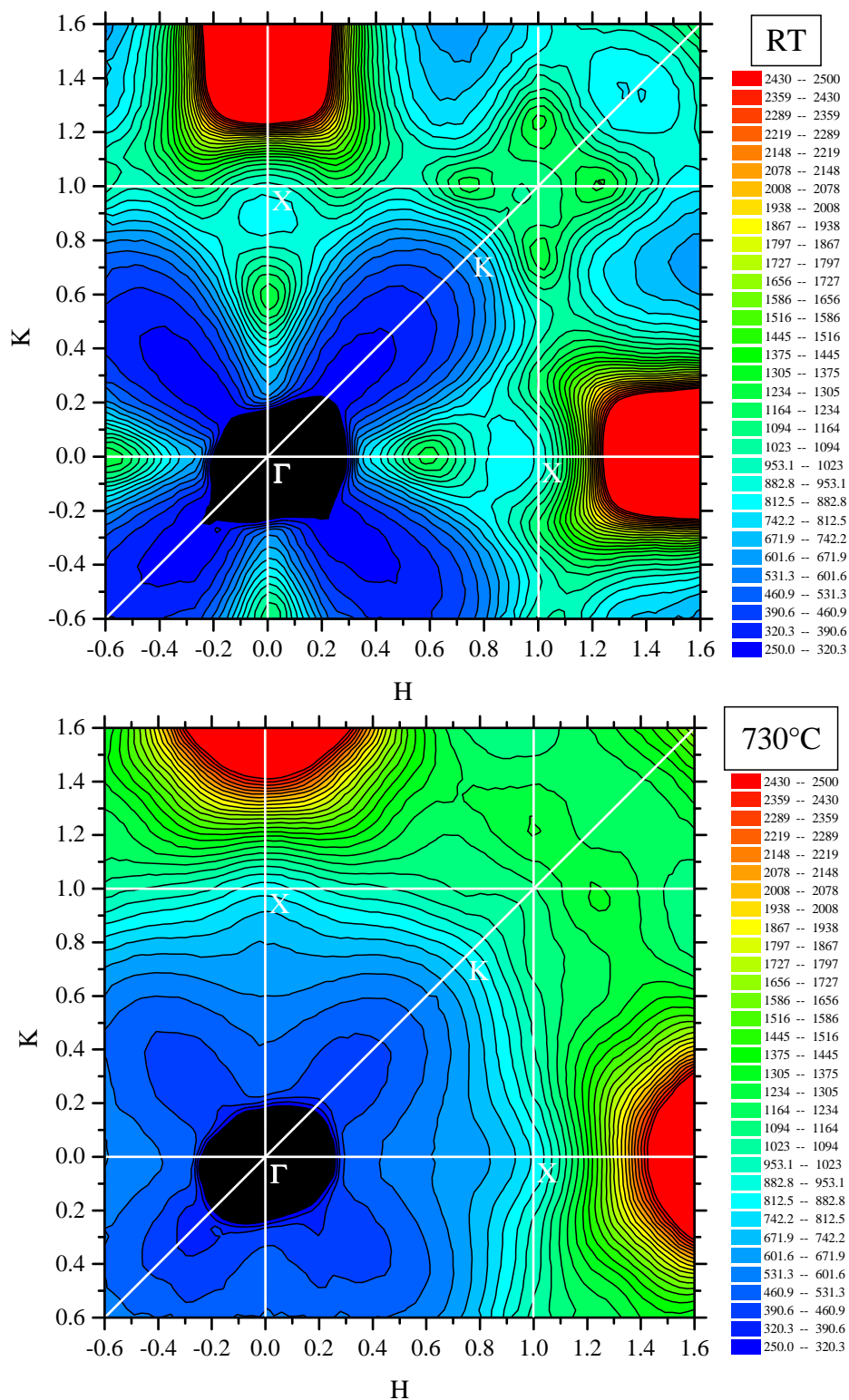
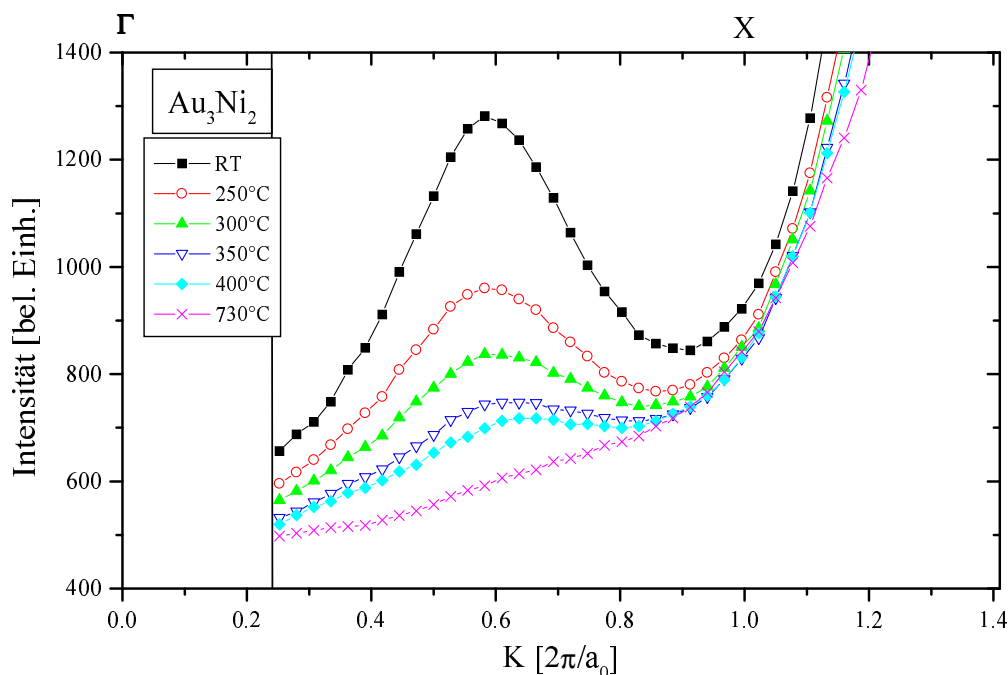


Abbildung 8.9:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Vergleich der in einem Ausschnitt der (001)-Ebene gestreuten Intensität bei Raumtemperatur (oben) und bei einer Temperatur von 730°C (unten)



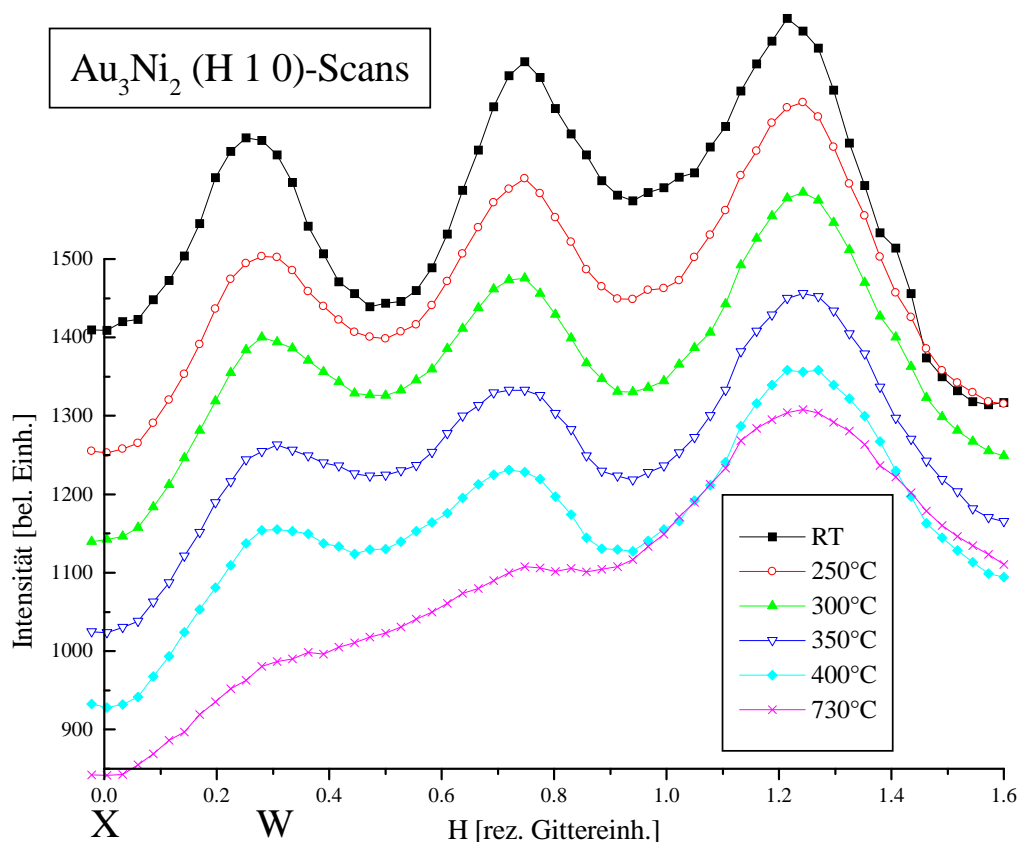
**Abbildung 8.10:**  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Scans in K-Richtung vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt für verschiedene Temperaturen

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der diffusen Intensitätsmaxima der Nahordnungsstreuung an den  $\{\frac{1}{2}00\}$ - und um die  $\{110\}$ -Positionen wird in Abbildung 8.9 deutlich. In dem in Abbildung 8.8 unten markierten Bereich der (001)-Ebene von -0,6 bis +1,6 reziproken Gittereinheiten in H und in K sind hier jeweils die bei Raumtemperatur und bei 730°C aufgenommenen Intensitätsverteilungen in einem zweidimensionalen Konturplot aufgetragen. Bereits in dieser Übersicht ist deutlich zu sehen, daß die Maxima an den  $\{\frac{1}{2}00\}$ -Positionen in der Hochtemperaturphase völlig verschwinden, während von den vierfach aufgespaltenen Maxima an der (110)-Position noch leichte Anzeichen zu sehen sind.

Zur detaillierten Analyse wurden entlang der in den Konturplots eingezeichneten hochsymmetrischen Richtungen (s. Abb. 8.9) Linienscans aus den aufgenommenen Intensitätsverteilungen extrahiert. In Abbildung 8.10 ist die Intensität für verschiedenen Temperaturen entlang der Linie vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt ((100)-Position) aufgetragen. Für die Messungen bei höheren Temperaturen zeigt sich eine deutlich geringere Intensität des bei Raumtemperatur stark ausgeprägten Maximums nahe der  $(\frac{1}{2}00)$ -Position.

Eine Anpassung dieser Maxima mit Lorentz-Kurven erlaubt neben einer Abschätzung der integrierten Intensitäten unter den Kurven auch eine genauere Bestimmung der Position. Als exakter Wert für die Lage der hier betrachteten Maxima nahe der  $(\frac{1}{2}00)$ -Position wurde die Position (0,56 0 0) ermittelt.

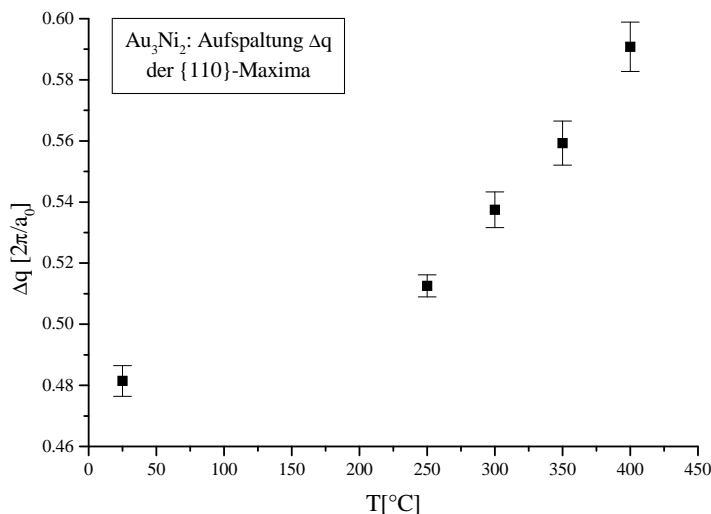
Um die Aufspaltung der Intensitätsmaxima um die  $\{110\}$ -Positionen detaillierter auszuwerten, wurden Linienscans in H-Richtung durch das vierfach aufgespaltene Maximum an



**Abbildung 8.11:** Au<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>: Scans in H-Richtung vom X-Punkt durch den W-Punkt zur (110)-Position für verschiedene Temperaturen

der (110)-Position gelegt. Diese Scans gehen vom X-Punkt ((010)-Position) durch die um die (010)-Position aufgespaltenen Intensitätsbeiträge und durch die (110)-Position (s. Abb. 8.9). Diese Scans sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 8.11 aufgetragen. Hier ist neben der Intensitätsabnahme in den einzelnen Maxima auch eine leichte Verschiebung der jeweiligen Positionen zu erkennen. Es ist zu beachten, daß diese in Abbildung 8.11 aufgetragenen Scans zur besseren Unterscheidbarkeit jeweils um einen konstanten Betrag in Y-Richtung (Intensität) gegeneinander verschoben sind. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die symmetrische Aufspaltung der jeweiligen Maxima zu. Zur quantitativen Analyse wurden die beobachteten aufgespaltenen Maxima jeweils mit Lorentz-Kurven angepaßt und die Differenz der ermittelten Positionen in H- und in K-Richtung in Abbildung 8.12 aufgetragen.

Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C nimmt die beobachtete Aufspaltung der diffusen Maxima  $\Delta q$  an den (110)-Positionen von 0,48 auf 0,57 reziproke Gittereinheiten zu. Die Messung bei 730°C wurde bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, da bei der Hochtemperaturmessung aufgrund der geringen Intensität in den einzelnen Maxima eine verlässliche Positionsbestimmung nicht mehr möglich war. Allerdings ist auch



**Abbildung 8.12:**  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Aufspaltung  $\Delta q$  der Maxima an der (110)-Position in H- und K-Richtung (vgl. Abb. 8.11) in Abhängigkeit von der Temperatur

der bei Raumtemperatur ermittelte Wert für die Aufspaltung nicht unbedingt verlässlich, da es sich bei der betrachteten Intensitätsverteilung wahrscheinlich um das Streubild einer Konfiguration im Kristall handelt, welche bereits während des Abkühlens bei einer höheren Temperatur „eingefroren“ wurde.

### Meßergebnisse zum $\text{Au}_3\text{Ni}$

Experimente zur Nahordnungsstreuung wurden auch an einem weiteren Gold-Nickel-Kristall mit der Stöchiometrie  $\text{Au}_3\text{Ni}$  durchgeführt. Die wichtigsten Merkmale in den bei Raumtemperatur in der (001)-Ebene aufgenommenen Intensitätsverteilungen ähneln den Ergebnissen aus den Experimenten am  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ . Abbildung 8.13 zeigt im unteren Teil das gesamte gemessene Streubild und im oberen Teil eine dreidimensionale Darstellung für den markierten Ausschnitt von -0,6 bis +1,6 reziproken Gittereinheiten in H und K. An den  $\{200\}$ -Positionen wurden bei diesem Experiment zusätzliche Absorber auf dem Detektor angebracht, um eine Sättigung aufgrund der starken thermisch diffusen Streuung um diese Reflexe zu vermeiden.

Es zeigen sich ähnlich wie bei dem  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall deutliche Intensitätsmaxima nahe den  $\{\frac{1}{2}00\}$ -Positionen, eine vierfache Aufspaltung der Intensitätsbeiträge an der (110)-Position und zweifach aufgespaltene Maxima an den  $\{100\}$ -Positionen. Allerdings sind die Beträge der Aufspaltung in beiden Fällen deutlich geringer als beim  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ .

Zur Verdeutlichung der starken Temperaturabhängigkeit der Intensitätsbeiträge nahe der  $\{\frac{1}{2}00\}$ -Positionen und der aufgespaltene Maxima an den  $\{110\}$ - und  $\{100\}$ -Positionen ist in Abbildung 8.14 die gestreute Intensität für die Raumtemperatur-Messung und für die Messungen bei 700°C jeweils in einem zweidimensionalen Konturplot aufgetragen. Die erwähnten Maxima der Nahordnungsstreuung sind in der Hochtemperaturphase fast vollständig verschwunden. Besonders in der Hochtemperaturmessung sind zudem scharfe aber relativ schwache Maxima an den  $\{\frac{2}{3}00\}$ - und den  $\{\frac{2}{3}\frac{2}{3}0\}$ -Positionen zu erkennen. Dies



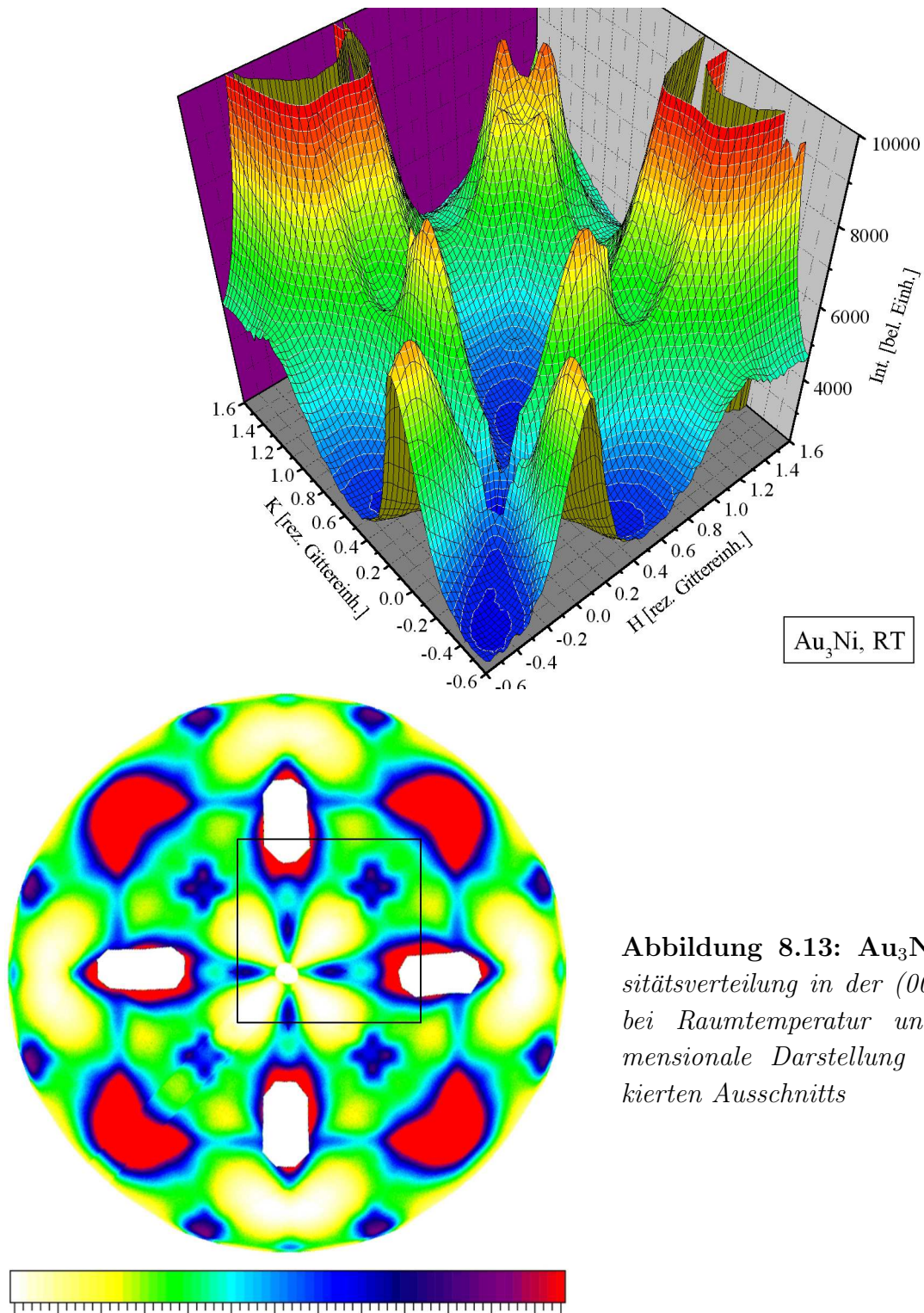


Abbildung 8.13:  $\text{Au}_3\text{Ni}$ : Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene bei Raumtemperatur und dreidimensionale Darstellung des markierten Ausschnitts

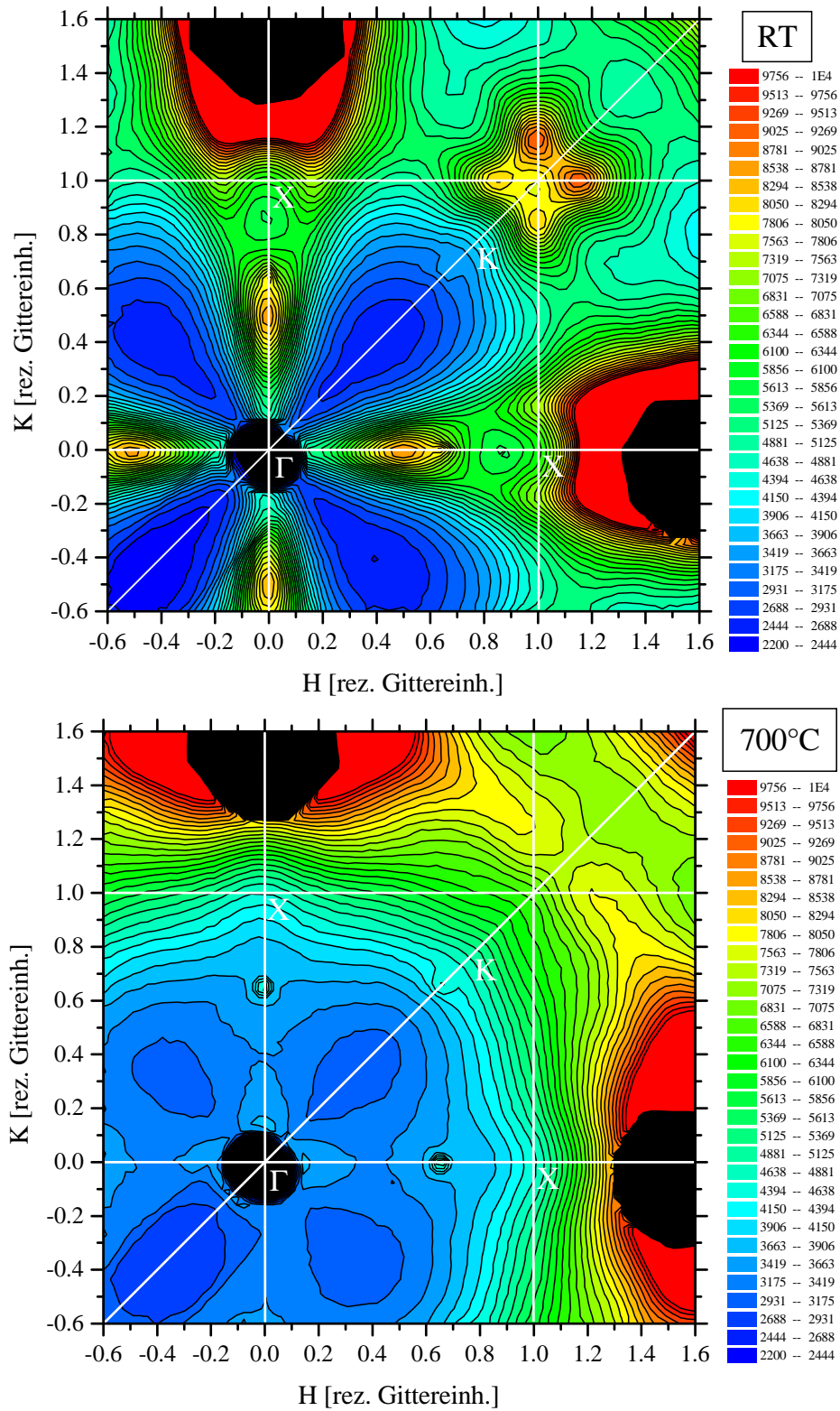
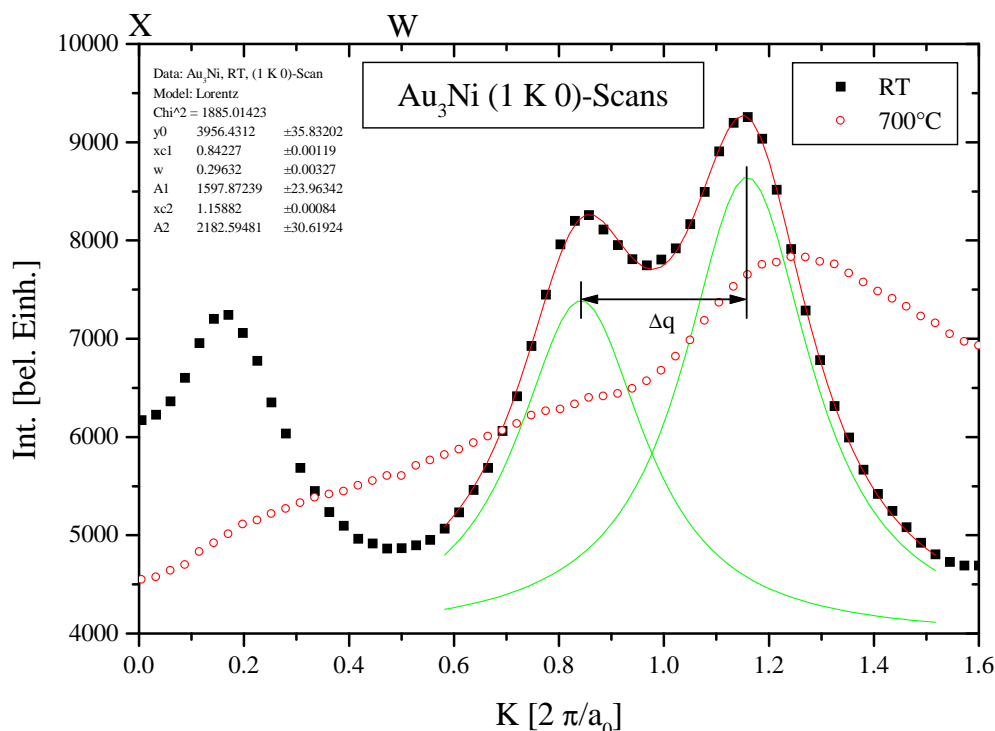


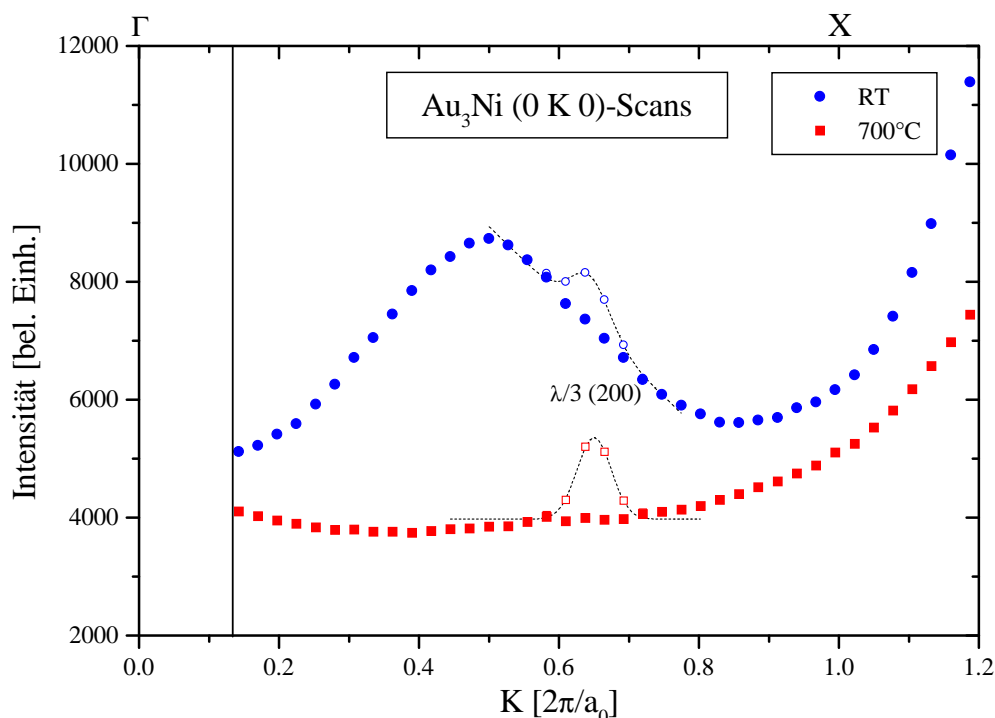
Abbildung 8.14:  $\text{Au}_3\text{Ni}$ : Vergleich der in einem Ausschnitt der (001)-Ebene gestreuten Intensität bei Raumtemperatur (oben) und bei einer Temperatur von 730°C (unten)



**Abbildung 8.15:**  $\text{Au}_3\text{Ni}$ : Linienscans in  $K$ -Richtung vom  $X$ -Punkt durch den  $W$ -Punkt zur  $(110)$ -Position bei Raumtemperatur und bei  $700^\circ\text{C}$

sind Artefakte, die von dem Anteil an höheren Harmonischen der durch den Monochromator selektierten Wellenlänge  $\lambda$  im einfallenden Röntgenstrahl verursacht werden. Es handelt sich um Intensitätsbeiträge durch die von der Wellenlänge  $\frac{\lambda}{3}$  angeregten  $\{200\}$ - bzw.  $\{220\}$ -Reflexe. Die höhere harmonische Wellenlänge  $\frac{\lambda}{2}$  wird von dem verwendeten  $\text{Si}(311)$ -Monochromator unterdrückt, da der Strukturfaktor für den entsprechenden Bragg-Reflex in Silizium verschwindet.

Zur detaillierten und quantitativen Auswertung wurden entlang der hochsymmetrischen Richtungen vom  $\Gamma$ - zum  $X$ -Punkt und vom  $X$ -Punkt in  $K$ -Richtung durch die  $(110)$ -Position Linienscans aus den aufgenommenen Intensitätsverteilungen extrahiert (s. Abb. 8.14). In Abbildung 8.15 ist für die beiden betrachteten Temperaturen jeweils ein Scan in  $K$ -Richtung durch das in der  $H$ - $K$ -Ebene vierfach aufgesplattene  $(110)$ -Maximum aufgetragen. In dem Raumtemperaturscan zeigt sich neben der deutlich ausgeprägten Aufspaltung um die Position bei einem  $K$ -Wert von  $1,0 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  noch ein weiteres Maximum bei  $K = 0,16 \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ . Dies rührt von den aufgesplatteten Intensitätsbeiträgen an der  $(100)$ -Position her. Aus einer Anpassung der beiden symmetrisch um die  $(110)$ -Position angeordneten Maxima durch zwei Lorentz-Kurven wurde eine Aufspaltung  $\Delta q$  von  $0,32$  reziproken Gittereinheiten ermittelt. Im Vergleich zum  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  liegt dieser Wert für das  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -System deutlich niedriger. Für die Legierung  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  wurde für den Betrag der Aufspaltung der entsprechenden Reflexe bei Raumtemperatur ein Wert von  $0,48$  reziproken Gittereinheiten gemessen.



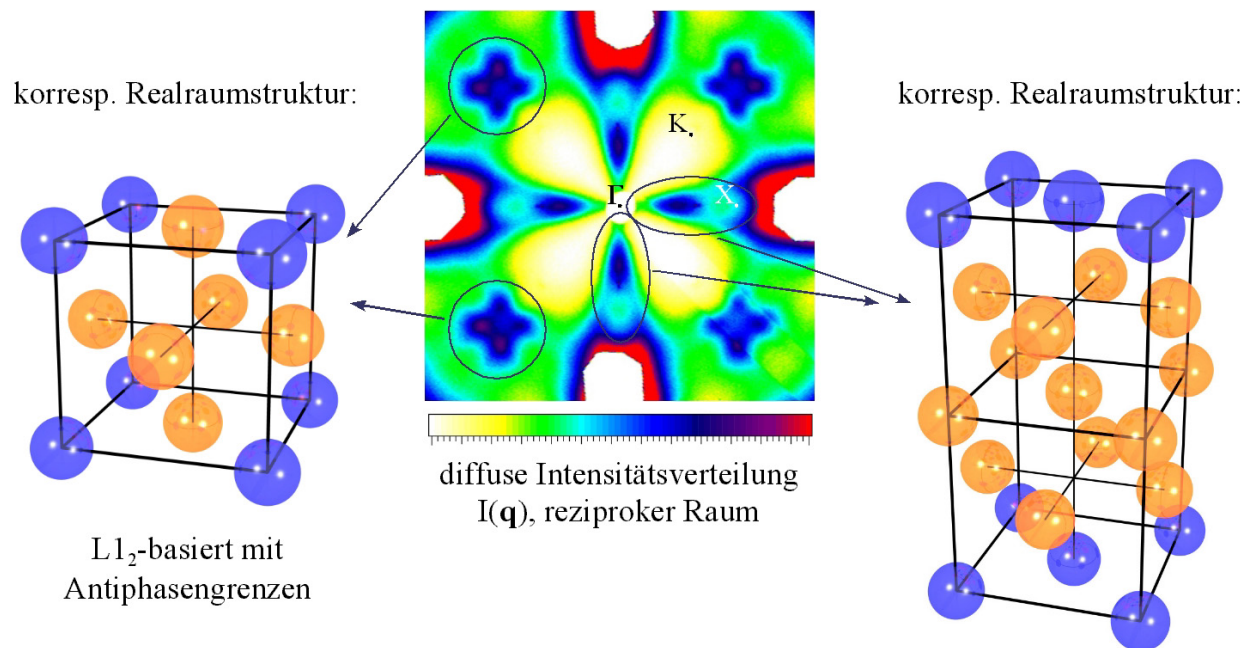
**Abbildung 8.16:**  $\text{Au}_3\text{Ni}$ : Linienscans in  $K$ -Richtung vom  $\Gamma$ -Punkt zum  $X$ -Punkt bei Raumtemperatur und bei  $700^\circ\text{C}$

Wie auch beim  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  zeigen sich hier in den Linienscans in der Hochtemperaturphase noch leichte Anzeichen der aufgespaltenen Maxima um die  $(110)$ -Position. In dem Intensitätsverlauf entlang der Linie vom  $\Gamma$ - zum  $X$ -Punkt (s. Abb. 8.16) sind in der Hochtemperaturphase allerdings keinerlei Anzeichen mehr für das bei Raumtemperatur deutlich ausgeprägte Intensitätsmaximum nahe der  $(\frac{1}{2}00)$ -Position zu erkennen. Damit werden auch hier wieder leichte Unterschiede zwischen den beiden Legierungen deutlich. Während für die Position des entsprechenden Intensitätsmaximums bei den Raumtemperatur-Messungen am  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  ein Wert von  $(0,56\ 0\ 0)$  ermittelt wurde, befindet es sich beim  $\text{Au}_3\text{Ni}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit exakt an der  $(\frac{1}{2}00)$ -Position.

In den Scans in Abbildung 8.16 sind auch die bereits oben angesprochenen Intensitätsbeiträge bei  $K = \frac{2}{3} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$  zu sehen, welche von den durch die  $\frac{\lambda}{3}$ -Anteile im Primärstrahl angeregten  $\{200\}$ -Reflexen herrühren.

### Vergleich mit dem Ordnungsverhalten in dünnen Filmen

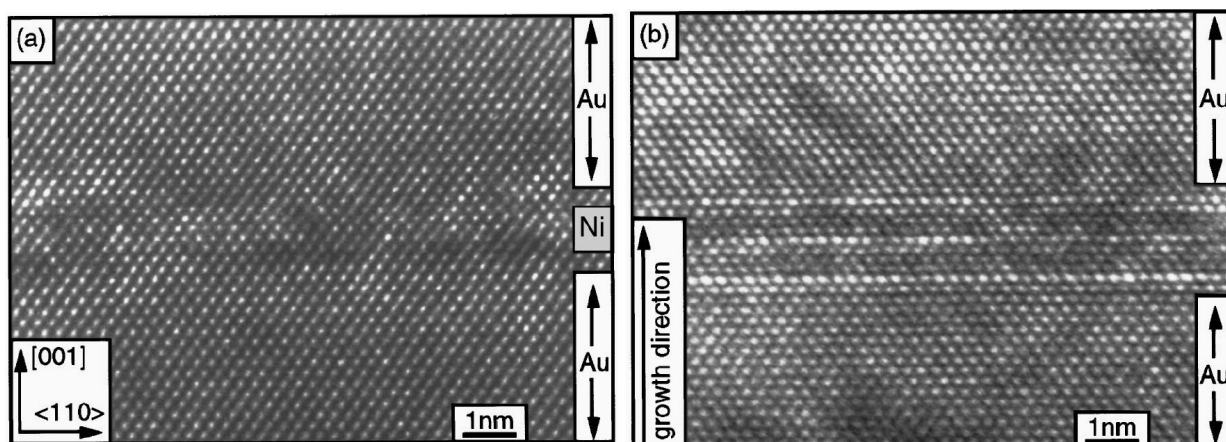
Das Auftreten der diffusen Intensitätsmaxima entlang der  $\{100\}$ -Richtungen und auch der vierfach aufgespaltenen diffusen Maxima um die  $\{110\}$ -Positionen (s. Abb. 8.17) gibt weitere Aufschlüsse über die in der Literatur oft widersprüchlich diskutierte Energetik des Gold-Nickel-Systems. Es stellt sich nämlich heraus, daß dieses System eine deutlich ausgeprägte Tendenz zur Entmischung zeigt, sich gleichzeitig aber auch Tendenzen zur Ausbildung von



**Abbildung 8.17:** Diffuse Intensitätsmaxima der Nahordnungsstreuung in der (001)-Ebene des Systems  $Au_3Ni$  und die jeweils korrespondierenden Realraumstrukturen. Die vierfach aufgespaltenen Maxima um die  $\{110\}$ -Positionen spiegeln Nahordnungsfluktuationen hin zu einer  $L_{12}$ -basierten Struktur (links) mit Antiphasengrenzen wider, die Maxima entlang der  $\Gamma$ -X-Richtung hingegen rühren von Ordnungsfluktuationen hin zu Lagenstrukturen entlang der  $\{100\}$ -Richtungen (rechts) her.

Nahordnung zeigen. Wolverton und Mitarbeiter [Wol00] haben dieses Phänomen bereits in ihrer theoretischen Arbeit zur Kategorisierung binärer Legierungssysteme bezüglich ihrer Energetik und ihres Ordnungsverhaltens (s. Abschnitt 2.5) behandelt. Das Gold-Nickel-System zeigt demnach unterhalb der Entmischungstemperatur eine deutliche Tendenz zur Phasenseparation, gleichzeitig zeigen sich auch lokale Fluktuationen hin zu geordneten Strukturen. Welche Strukturen dies sind, läßt sich aus den gemessenen Intensitätsverteilungen ableiten.

Die zu den diffusen Intensitätsmaxima entlang der  $\{100\}$ -Richtungen und um die  $\{110\}$ -Positionen korrespondierenden Minima im Wechselwirkungspotential  $V_{\mathbf{q}}^{eff}$  begünstigen Nahordnungsfluktuationen hin zu bestimmten Strukturen im Realraum. Für das Systems  $Au_3Ni$  ist dies in Abbildung 8.17 anhand von zwei Beispielen von diffusen Intensitätsmaxima in der (001)-Ebene verdeutlicht. Die vierfach aufgespaltenen Maxima um die  $\{110\}$ -Positionen korrespondieren im Realraum mit Ordnungsfluktuationen in eine  $L_{12}$ -basierte Struktur mit Antiphasengrenzen (s. Abb. 8.17 links). Die diffusen Intensitätsmaxima zwischen  $\Gamma$ - und X-Punkt entlang der  $\{100\}$ -Richtungen hingegen korrespondieren im Realraum mit Ordnungsfluktuationen in eine Lagenstruktur entlang der



**Abbildung 8.18:** (aus [Dre98]) Hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahme einer epitaktisch gewachsenen  $(26\text{Au}/4\text{Ni})_{10}$  Multilagen-Schicht vor (links) und nach zweiminütigem Tempern bei  $280^\circ\text{C}$  mit deutlich aus geprägter alternierender Lagenstruktur (je drei Lagen Gold und eine Lage Nickel)

$\{001\}$ -Richtungen. Aus der Position der im  $\text{Au}_3\text{Ni}$ -System gemessenen diffusen Intensitätsmaxima läßt sich in diesem Fall auf eine alternierende Struktur von drei Lagen Gold und einer Lage Nickel schließen (s. Abb. 8.17 rechts).

Die Tatsache, daß es möglich ist, genau diese geordnete Struktur in dünnen epitaktischen Au-Ni-Filmen zu stabilisieren, zeigt, daß die elastische Energie von Verzerrungen einen entscheidenden Einfluß auf das Ordnungsverhalten von Legierungen haben kann. Dressler und Mitarbeiter [Dre98] haben in ihrer Arbeit aus dem Jahr 1998 mittels Molekularstrahlepitaxie bei Raumtemperatur einen  $(26\text{Au}/4\text{Ni})_{10}$  Multilagen-Film auf einem (001)-orientierten MgO-Substrat mit einer 500 nm dicken Gold-Pufferschicht präpariert. Aufgrund der sehr großen Differenz von 15% zwischen den Gitterparametern von Gold und Nickel sind diese Multilagen extrem verspannt. Durch kurzes Tempern bei  $280^\circ\text{C}$  relaxieren diese daher in eine stabile alternierende Lagenstruktur von jeweils 3 Lagen Gold und einer Lage Nickel. Dies ist in hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie-Bildern (s. Abb. 8.18), die vor und nach dem Tempern aufgenommen wurden, deutlich zu erkennen.

In anderen Experimenten [Dyn96, Dyn97] konnten in epitaktisch gewachsenen Gold-Nickel-Filmen unterschiedlicher Stöchiometrie von 30 bis 60 Atom-% Nickel auch pseudoperiodische  $\text{L1}_0$ -basierte Strukturen mit Antiphasengrenzen stabilisiert werden. Dieses weitere Beispiel zeigt noch einmal deutlich, daß es im System Au-Ni nicht nur eine starke Tendenz zur Entmischung gibt, sondern auch Nahordnung, welche unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. durch äußere Verzerrungsfelder, auch langreichweitig stabilisiert werden kann.

## 8.4 Zeitaufgelöste Beobachtung des Entmischungsprozesses in $\text{Au}_3\text{Ni}_2$

In diesem Abschnitt wird auf die Experimente zur Entmischung an einem  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall eingegangen. Es handelt sich dabei um einen erfolgreichen Test der Leistungsfähigkeit der vorgestellten Meßtechnik. Es war bei diesem Experiment von entscheidender Bedeutung, innerhalb kurzer Zeit ganze Ebenen des reziproken Raums ausgemessen zu können. Erst damit werden zeitabhängige Experimente zur diffusen Streuung überhaupt möglich.

Neben den im letzten Abschnitt beschriebenen Messungen zur diffusen Streuung aufgrund von kurzreichweitiger Ordnung wurden an dem Gold-Nickel-Einkristall mit dem Konzentrationsverhältnis  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  auch zeitaufgelöste Experimente zum Entmischungsprozeß durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Kristall aus der stabilen, ungeordneten Hochtemperaturphase oberhalb der Mischungslücke (s. Abb. 8.1) innerhalb kurzer Zeit (60 bis 90 Sekunden) auf eine Temperatur unterhalb der Entmischungstemperatur abgekühlt. In diesem Bereich des Phasendiagramms ist die energetisch günstigste Konfiguration des Systems die Separation in eine goldreiche und eine nickelreiche Phase. Die Geschwindigkeit, mit der die Phasenseparation und damit der Übergang in die energetisch günstigere Konfiguration stattfindet, ist allerdings sehr stark von der Diffusionsrate der Legierungskomponenten und somit von der Temperatur abhängig.

Bei Raumtemperatur kann die thermisch angeregte Diffusion praktisch vernachlässigt werden. Das System liegt in diesem Fall in einem metastabilen, „eingefrorenen“ Nichtgleichgewichtszustand vor. Bei den durchgeführten Streuexperimenten bei Raumtemperatur zeigten sich auch erwartungsgemäß über mehrere Stunden keinerlei Veränderungen in den gemessenen diffusen Intensitätsverteilungen. Im Gegensatz dazu zeigten sich in den bei Temperaturen von  $350^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  aufgenommenen Streubildern bereits einige Minuten nach dem Abkühlen aus der Hochtemperaturphase erste Anzeichen von Entmischung in Form von ringförmigen Intensitätsbeiträgen.

### Entmischungs-Experiment bei $350^\circ\text{C}$

Abbildung 8.20 zeigt die an einem  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall gemessene diffuse Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene ca. eine Stunde nach dem Abkühlen aus der Hochtemperaturphase auf  $350^\circ\text{C}$ . In diesem Bild sind die erwähnten Ringe bereits deutlich zu erkennen.

Zur Ermittlung der Radien der beobachteten Ringe in den aufgenommenen Intensitätsverteilungen und der zugehörigen Gitterkonstanten im Realraum wurden vom  $\Gamma$ -Punkt im Zentrum der Aufnahmen aus radiale Linienscans extrahiert. Die Richtung dieser radialen Linienscans wird, wie in Abbildung 8.20 skizziert ist, durch den Winkel  $\alpha$  in der (001)-Ebene parametrisiert. In Abbildung 8.21 ist der radiale Intensitätsverlauf für  $\alpha=55^\circ$  in Abhängigkeit vom Impulsübertrag in der (001)-Ebene  $\mathbf{q}_{\parallel}$  für verschiedene Zeitpunkte nach dem Einstellen der Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  aufgetragen. Es ist deutlich die Ausbildung

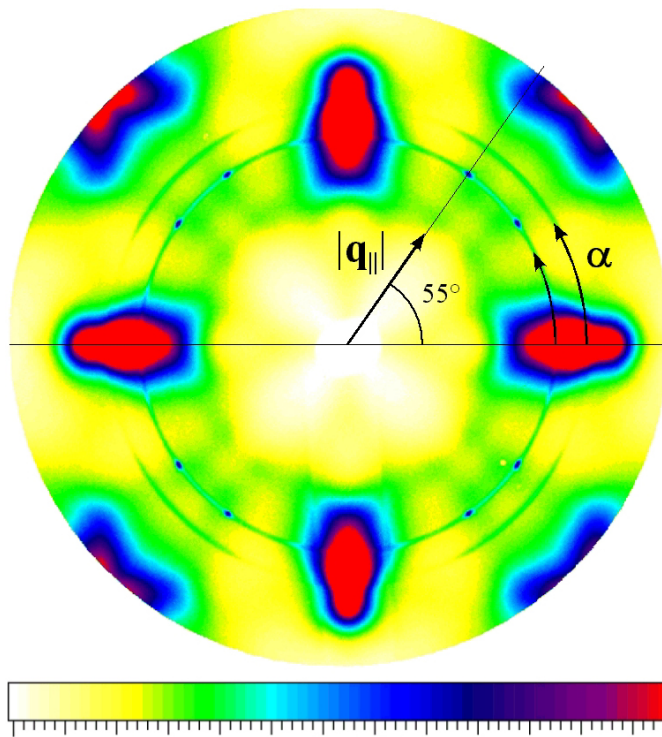


Abbildung 8.20:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Inten-sitätsverteilung in der (001)-Ebene bei  $350^\circ\text{C}$  und Übersicht der extrahierten zeitabhängigen radialen und angularen Linienscans

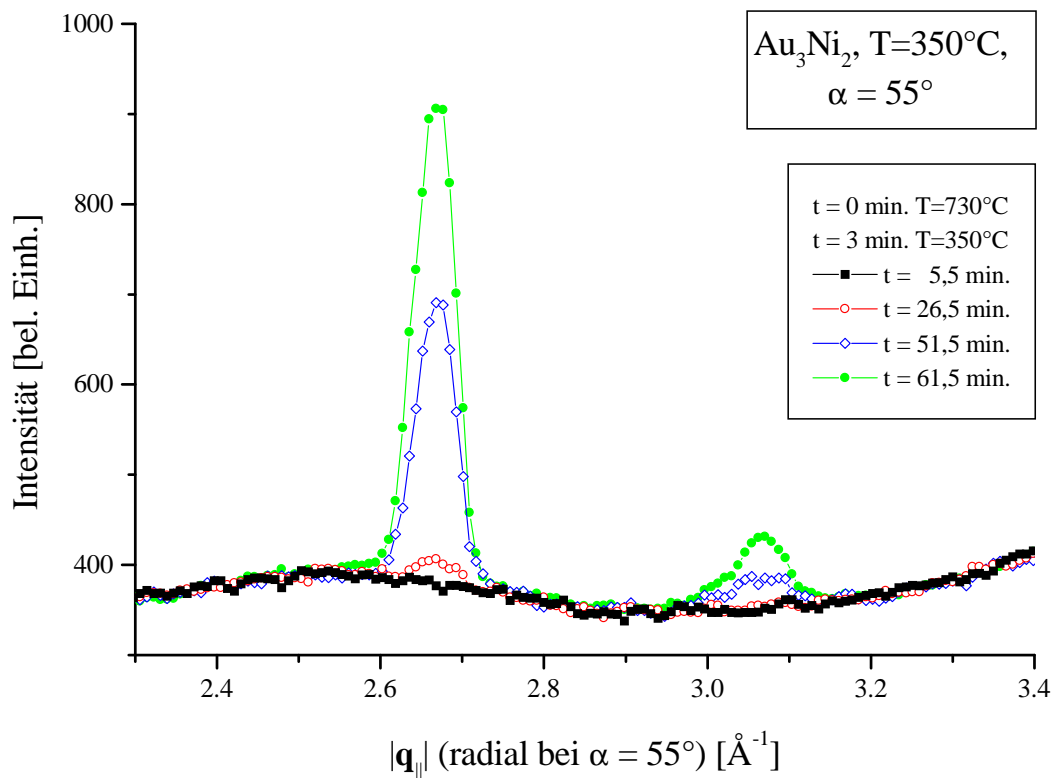


Abbildung 8.21:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Radiale Linienscans in der (001)-Ebene bei  $\alpha=55^\circ$  für verschieden Zeiten  $t$  nach dem Abkühlen der Probe auf  $350^\circ\text{C}$



zweier Maxima und deren Intensitätsanstieg im Laufe der Zeit erkennbar. Eine Anpassung der Positionen der Maxima in mehreren Linienscans in unterschiedliche Richtungen mit Hilfe von Gauß-Kurven ergab folgende Werte für die den Radien der Ringe entsprechenden Impulsüberträge  $|\mathbf{q}_{\parallel}|$  in der (001)-Ebene

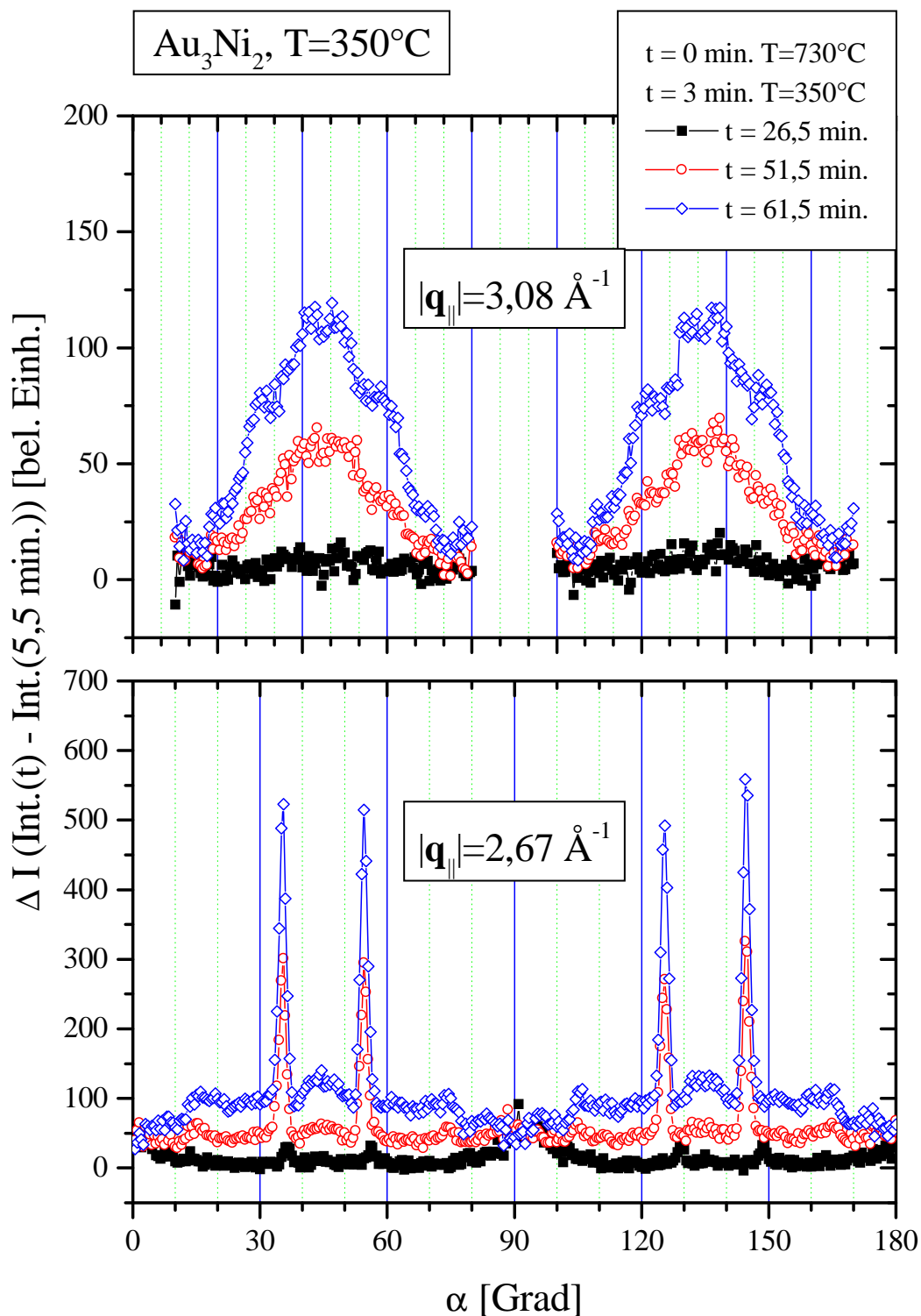
$$\begin{aligned} |\mathbf{q}_{\parallel}(\text{Ring1})| &= 2,669 \pm 0,003 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{und} \\ |\mathbf{q}_{\parallel}(\text{Ring2})| &= 3,0787 \pm 0,0005 \text{ \AA}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Breite dieser ringförmigen Intensitätsbeiträge in radialer Richtung beträgt ca.  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$  und bleibt in den untersuchten Zeitintervallen unverändert. Diese Breite entspricht einer Präzipitatgröße von  $125 \text{ \AA}$  im Realraum. Es ist allerdings davon auszugehen, daß die tatsächliche mittlere Größe der Kristallisationskeime deutlich über diesem Wert liegt. Das Ergebnis der Messung ist nämlich durch die Auflösung des experimentellen Aufbaus begrenzt. Die aus der detektorseitigen Winkelunschärfe  $\Delta 2\vartheta$  (s. Abb. 3.5) und der Divergenz  $\Delta\alpha_i$  des einfallenden Röntgenstrahls abgeschätzte Unschärfe im reziproken Raum (s. Abschnitt 3.4.2) für die an der NSLS durchgeführten Experimente am  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  beträgt gerade  $\Delta\mathbf{q} = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ .

Als Ursache dieser Ringe kommen Kristallisationskeime von gold- oder nickelreichen Phasen, die sich während des Entmischungsprozesses bilden, in Frage. In der nachfolgenden Tabelle sind die Gitterkonstanten  $a_0$  von  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  und den jeweiligen reinen Komponentenkristallen aufgeführt. Zusätzlich sind auch die Impulsüberträge  $|\mathbf{q}|$  für die Bragg-Reflexe der Element-Kristallgitter aufgeführt, deren Werte den experimentell bestimmten ähnlich sind ( $\{111\}$ - und  $\{200\}$ -Reflexe). Ein Vergleich zwischen diesen berechneten und den gemessenen Impulsüberträgen zeigt eine exzellente Übereinstimmung für den Fall der  $\{111\}$ - und  $\{200\}$ -Reflexe der reinen Gold-Kristallstruktur. Die minimalen Differenzen lassen sich dadurch erklären, daß die Meßwerte bei einer Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden, die theoretischen Werte jedoch für Raumtemperatur berechnet wurden.

	$a_0$	$q_{(111)}$	$q_{(200)}$
$\text{Au}_3\text{Ni}_2$	$3,888 \text{ \AA}$	$2,799 \text{ \AA}^{-1}$	$3,232 \text{ \AA}^{-1}$
Au	$4,078 \text{ \AA}$	$2,669 \text{ \AA}^{-1}$	$3,081 \text{ \AA}^{-1}$
Ni	$3,524 \text{ \AA}$	$3,088 \text{ \AA}^{-1}$	$3,566 \text{ \AA}^{-1}$

Neben diesen ringförmigen Beiträgen in den gemessenen Intensitätsverteilungen von den Gold-Kristallisationskeimen wurden allerdings keine entsprechenden Ringe von Nickel-Kristallisationskeimen beobachtet. Dies läßt sich möglicherweise dadurch erklären, daß zum einen die Nickel-Konzentration in der untersuchten  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Legierung geringer ist als die Gold-Konzentration und zum anderen der Streuquerschnitt von Nickel deutlich kleiner ist als der von Gold (Nickel: 28 Elektronen, Gold: 79 Elektronen). Eventuell vorhandene Streubeiträge von Nickel-Kristalliten sind also möglicherweise zu schwach, um sie sauber von anderen diffusen Streusignalen trennen zu können.



**Abbildung 8.22:**  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Angularer Verlauf der *zusätzlichen* ringförmigen Intensitätsbeiträge in der (001)-Ebene bei  $|\mathbf{q}_\parallel| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  und  $|\mathbf{q}_\parallel| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$ ; aufgetragen ist die Differenz  $\Delta I$  der Intensität zur Zeit  $t$  und der Intensität direkt nach dem Abkühlen der Probe auf  $350^\circ\text{C}$ .

Bei der darüberhinausgehenden Untersuchung der Intensitätsverteilung innerhalb der Ringe in Abhängigkeit vom Winkel  $\alpha$  (s. Abb. 8.20) zeigt sich, daß diese keineswegs homogen ist, sondern eine ausgeprägte Struktur aufweist. Besonders deutlich zeigt sich dies bei der winkelabhängigen Auftragung der gemessenen Intensität in der (001)-Ebene bei einem Impulsübertrag von  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  (s. Abb. 8.22 unten). Um die zeitliche Entwicklung der angularen Intensitätsverteilung deutlich herauszustellen sind in dieser Abbildung jeweils die Differenzen  $\Delta I$  im angularen Intensitätsverlauf zwischen den zur Zeit  $t$  nach dem Abkühlen gemessenen Intensitäten und der Messung direkt (5,5 min.) nach dem Abkühlen auf  $350^\circ\text{C}$  aufgetragen. Während sich in der Messung für  $t = 26,5 \text{ min.}$  bei  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  nur schwach ausgeprägte Intensitätsmaxima zeigen, sind in den Messungen für  $t = 51,5 \text{ min.}$  und  $t = 61,5 \text{ min.}$  deutlich ausgeprägte, scharfe Maxima zu sehen. Diese sind symmetrisch zur [110]-Richtung des  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Gitters ( $\alpha = 45^\circ$ ) angeordnet. Die Differenz zwischen den entsprechenden Winkeln, unter denen die scharfen Maxima in den Ringen bei  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  auftreten, und den {110}-Richtungen des  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Gitters beträgt jeweils  $\pm 9,64^\circ$ . Daraus läßt sich schließen, daß die Gold-Kristallisationskeime bei der Entmischung von  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  nicht in beliebiger Orientierung wachsen, sondern in wohldefinierten Wachstumsrichtungen mit einer bestimmten Ausrichtung bezüglich des Kristallgitters der Ausgangslegierung.

Nach 64 Minuten wurde dieses zeitabhängige Experiment zur Entmischung abgebrochen und der Kristall wieder auf eine Temperatur von  $730^\circ\text{C}$  und somit in die stabile, ungeordnete Phase gebracht. Nachdem der Kristall für die Dauer von ca. 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten wurde, zeigten sich in den daraufhin durchgeführten Kontrollaufnahmen der diffusen Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene keinerlei ringförmige Merkmale mehr, die auf ein Vorhandensein von Gold-Kristallisationskeimen schließen lassen könnten.

### Entmischungs-Experiment bei $400^\circ\text{C}$

Bei einem zweiten Experiment wurde der  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Kristall von der Ausgangstemperatur  $730^\circ\text{C}$  innerhalb von weniger als zwei Minuten auf  $400^\circ\text{C}$  statt  $350^\circ\text{C}$  abgekühlt und ebenfalls die zeitabhängige Entwicklung der diffusen Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene untersucht. Hier zeigten sich ebenfalls innerhalb kurzer Zeit zusätzliche, ringförmige Intensitätsbeiträge (s. Abb. 8.24) bei  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(111)) und  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(200)).

Auch hier wurde zunächst die zeitliche Entwicklung der ringförmigen Intensitätsbeiträge in der (001)-Ebene anhand einiger vom  $\Gamma$ -Punkt ausgehender Linienscans in radialer Richtung (s. Abb. 8.25) untersucht. Die durch die Positionen der Maxima in diesen Scans bestimmten Radien der Ringe waren in dieser Messung bei  $400^\circ\text{C}$  unverändert gegenüber den bei  $350^\circ\text{C}$  ermittelten. Es zeigte sich wieder eine sehr gute Übereinstimmung der zu diesen Radien korrespondierenden Impulsüberträgen mit den Werten für die {111}- und die {200}-Reflexe eines reinen Gold-Kristallgitters. Aufgrund der höheren Temperatur zeigte sich in diesem Fall jedoch ein deutlich schnelleres Anwachsen der ringförmigen Intensitätsbeiträge bei  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  und  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$ .

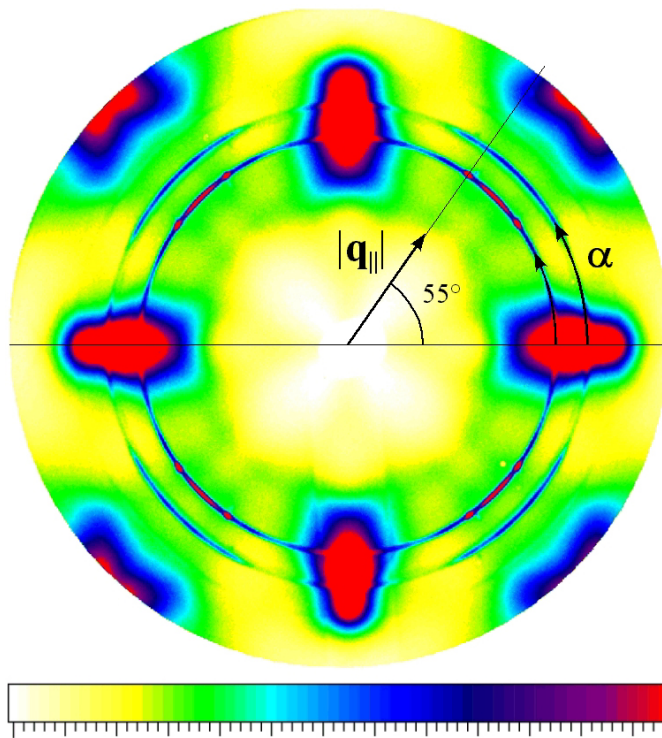


Abbildung 8.24:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Inten-sitätsverteilung in der (001)-Ebene bei  $400^\circ\text{C}$  und Übersicht der extrahierten zeitabhängigen radialen und angularen Linienscans

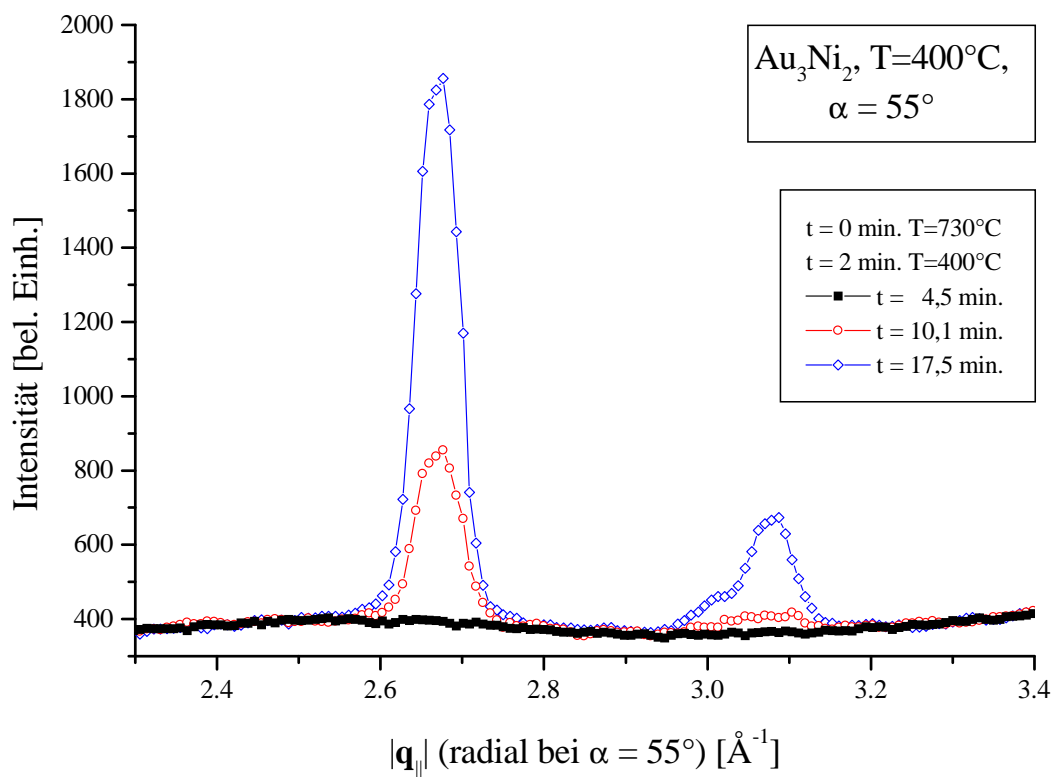


Abbildung 8.25:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Radiale Linienscans in der (001)-Ebene bei  $\alpha=55^\circ$  für verschiedene Zeiten  $t$  nach dem Abkühlen der Probe auf  $400^\circ\text{C}$

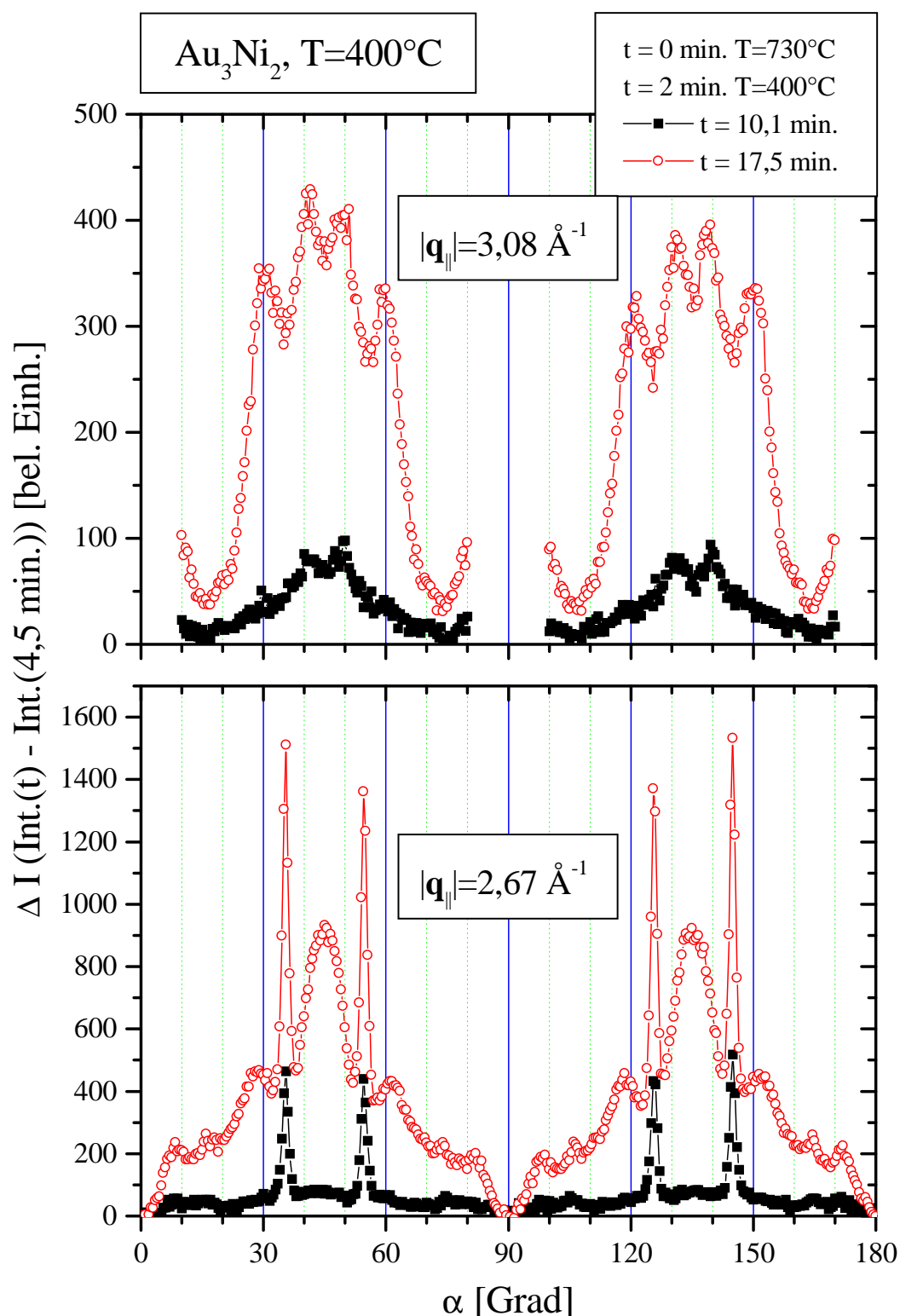


Abbildung 8.26:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Angularer Verlauf der *zusätzlichen* ringförmigen Intensitätsbeiträge in der (001)-Ebene bei  $|\mathbf{q}_\parallel| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  und  $|\mathbf{q}_\parallel| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$ ; aufgetragen ist die Differenz  $\Delta I$  der Intensität zur Zeit  $t$  und der Intensität direkt nach dem Abkühlen der Probe auf  $400^\circ\text{C}$ .

Die angularen Scans entlang der im Streubild auftretenden Ringe, zeigen ebenfalls eine deutlich ausgeprägte Struktur, welche ebenso wie das der  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Struktur zugrundeliegende kubisch flächenzentrierte Gitter eine vierzählige Symmetrie aufweist (s. Abb. 8.26). In dem Scan für  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  (in Abb. 8.26 unten) zeigen sich symmetrisch um die  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ - $\{110\}$ -Richtungen herum deutlich zwei scharfe Maxima mit einer Abweichung von jeweils  $\pm 9,64^\circ$  aus dieser Richtung.

Im weiteren Verlauf der Messung zeigten sich in den stärker werdenden ringförmigen Intensitätsbeiträgen in der (001)-Ebene neben diesen scharfen Intensitätsmaxima noch weitere symmetrische Strukturen. Sowohl in den angularen Auftragungen der zusätzlichen Intensitätsbeiträge für  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(111)) als auch in denen für  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(200)) sind nach 17,5 Minuten bei  $400^\circ\text{C}$  deutlich mehrere breite Maxima zu erkennen, deren Positionen symmetrisch um die  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ - $\{110\}$ -Richtungen liegen.

Um diese Intensitätsstruktur innerhalb der Ringe besser analysieren zu können, ist in Abbildung 8.27 die Differenz zwischen der Messung zur Zeit  $t=17,5$  Minuten und zur Zeit  $t=4,5$  Minuten nach dem Abkühlen von  $730^\circ\text{C}$  auf  $400^\circ\text{C}$  für den Winkelbereich  $\alpha = 0^\circ$  bis  $\alpha = 90^\circ$  aufgetragen. Die in beiden angularen Intensitätsverläufen deutlich erkennbare Struktur wurde mit Hilfe mehrerer Gauß-Kurven angepaßt. Die auf diese Weise ermittelten Positionen relativ zur  $[110]$ -Richtung ( $\alpha = 45^\circ$ ) und die Breiten der Maxima sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

#### Positionen der Maxima aus angularem Scan bei $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$

Positionen $[\alpha]$		Breite
$45^\circ - 4,5^\circ$	$45^\circ + 4,5^\circ$	$7,5^\circ$
$45^\circ - 15^\circ$	$45^\circ + 15^\circ$	$7,5^\circ$

#### Positionen der Maxima aus angularem Scan bei $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$

Position(en) $[\alpha]$		Breite
$45^\circ \pm 0, 0^\circ$		$10^\circ$
$45^\circ - 9,64^\circ$	$45^\circ + 9,64^\circ$	$1,5^\circ$
$45^\circ - 16,0^\circ$	$45^\circ + 16,0^\circ$	$10^\circ$
$45^\circ - 29^\circ$	$45^\circ + 29^\circ$	$10^\circ$
$45^\circ - 39^\circ$	$45^\circ + 39^\circ$	$5^\circ$

Bei einem Impulsübertrag in der (001)-Ebene von  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt sich im Verlauf der ringförmigen Intensitätsbeiträge eine Struktur von vier gaußförmigen Maxima mit einer Breite von ca.  $7,5^\circ$ . Die Positionen dieser Maxima liegen jeweils paarweise symmetrisch um die  $[110]$ -Richtung des  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -Gitters ( $\alpha = 45^\circ$ ). Es findet sich jeweils ein Paar bei  $\alpha=45^\circ \pm 4,5^\circ$  und ein Paar bei  $\alpha=45^\circ \pm 15^\circ$

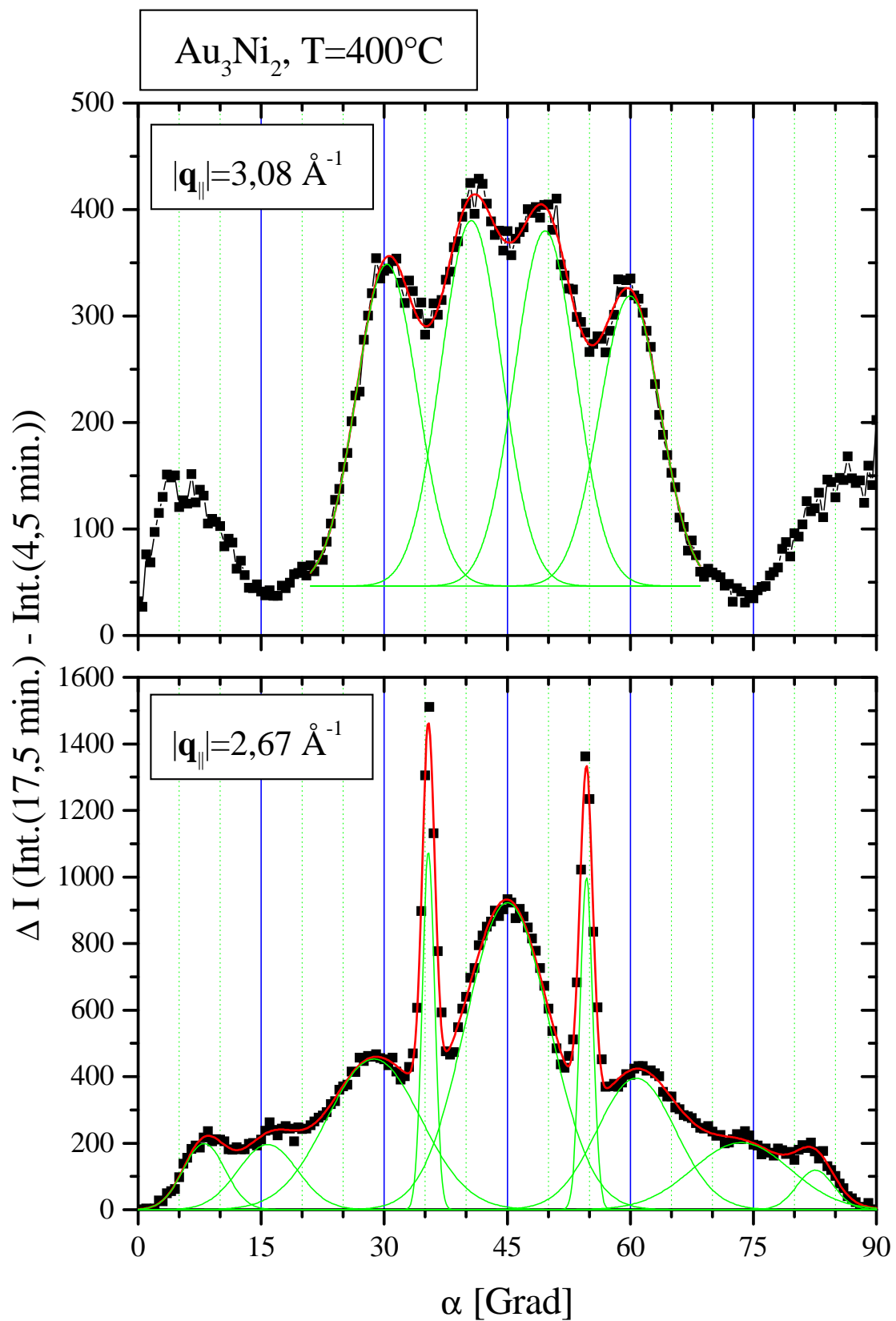


Abbildung 8.27:  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ : Differenz der Intensitäten aus den angularen Linienscans bei  $400^\circ\text{C}$  in der  $(001)$ -Ebene bei  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  (unten) und  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$  (oben) für  $t = 17,5 \text{ min.}$  und  $t = 4,5 \text{ min.}$  und Anpassung der Maxima durch Gauß-Kurven

Die Struktur des angularen Intensitätsverlaufes beim Impulsübertrag von  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  in der (001)-Ebene erweist sich als komplexer. Während sich zunächst nur ein Paar scharfer Maxima mit einer Breite von  $1,5^\circ$  an den bereits oben erwähnten Positionen von  $\alpha = 45^\circ \pm 9,64^\circ$  ausbilden, zeigen sich im weiteren Verlauf des Experiments noch eine Reihe breiterer Intensitätsmaxima. Besonders deutlich ausgeprägt sind das starke zentrale Maximum bei  $\alpha = 45^\circ$  sowie ein Paar schwächerer Maxima bei  $\alpha = 45^\circ \pm 16^\circ$  mit einer Breite von jeweils ca.  $10^\circ$ . Des weiteren sind noch zwei zusätzliche Paare von schwächeren Maxima an den Positionen  $\alpha = 45^\circ \pm 29^\circ$  mit einer Breite von  $10^\circ$  und an der Position  $\alpha = 45^\circ \pm 39^\circ$  mit einer Breite von  $5^\circ$  zu erkennen.

## 8.5 Zur Entmischung und Keimbildung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu den zeitaufgelösten Messungen zur Entmischung im System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  diskutiert und auch die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Meßtechnik noch einmal herausgestellt.

In den Experimenten zum Entmischungsprozeß am System Gold-Nickel zeigen sich zwei der wichtigsten Vorteile der Meßtechnik besonders deutlich. Zum einen wird es durch die gute Zeitauflösung möglich, diffuse Intensitätsverteilungen in sehr kurzen Intervallen aufzunehmen und damit auch relativ schnell ablaufende Prozesse zu beobachten. Zum anderen wird es durch das Ausmessen ganzer Ebenen im reziproken Raum möglich, alle bei diesem Prozeß auftretenden Effekte gleichzeitig zu beobachten.

Gerade bei dem untersuchten Legierungssystem Gold-Nickel ist dies besonders wichtig, da sich bei der Betrachtung des Systems unter energetischen Gesichtspunkten mehrere konkurrierende Tendenzen in den Nahordnungsfluktuationen zeigen. Aufgrund der über den gesamten Konzentrationsbereich ausgedehnten Mischungslücke, welche das Phasendiagramm dieses Systems prägt (s. Abb. 8.1), zeigen sich in Gold-Nickel-Legierungen unterhalb einer jeweils von der Konzentration abhängigen Temperatur deutliche Tendenzen zur Entmischung. Es sind aber auch verschiedene diffuse Intensitätsmaxima in der (001)-Ebene zu beobachten, welche auf eine Ausbildung von Nahordnung zurückzuführen sind. So zeigen sich in den aufgenommenen Intensitätsverteilungen entlang der Richtung vom  $\Gamma$ - zum X-Punkt deutlich ausgeprägte Maxima, welche auf Nahordnungsfluktuationen hin zu einer lagenartigen Struktur der beiden Spezies in den  $\{100\}$ -Richtungen im Realraum zurückzuführen sind. Weiterhin zeigen sich in der (001)-Ebene auch um die  $\{110\}$ -Positionen herum vierfach aufgespaltene diffuse Intensitätsmaxima, welche auf Nahordnungsfluktuationen in eine  $L1_2$ -basierte Struktur mit Antiphasengrenzen im Realraum hindeuten.

Um diese konkurrierenden Tendenzen in der Ausbildung von Nahordnung in Abhängigkeit von der Temperatur gleichzeitig beobachten zu können, ist also die Verwendung von Flächendetektoren unumgänglich. In Kombination damit spielt aber auch die Zeitauflösung der Meßtechnik eine entscheidende Rolle. So zeigt sich nämlich bei den Experimenten zur



Entmischung des Systems  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ , daß der Entmischungsvorgang durch zwei unterschiedliche Prozesse mit einem jeweils deutlich verschiedenen zeitlichen Verhalten geprägt ist.

Es zeigt sich zunächst ein sehr schnelles Wachstum von Goldkeimern mit einer relativ genau bestimmten Ausrichtung bezüglich des Wirtsgitters. Charakteristisch für diesen ersten, schnell ablaufenden Prozeß ist die Ausbildung der beiden scharfen Maxima in den angularen, für  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(111)) aufgenommen Intensitätsverteilungen (s. Abb. 8.26). Die Ausrichtung dieser Maxima stimmt dabei gut mit den Positionen der vierfach aufgespaltenen diffusen Maxima um die  $\{110\}$ -Positionen überein. Da diese ihrerseits durch Abschirmeffekte (*Fermi-Surface Nesting*) induziert (s. Abschnitt 5.1.3) werden, deutet dies auf eine Beeinflussung des Nukleationsprozesses durch die elektronische Struktur des Systems hin. Der dominierende Nukleationskanal ist in subtiler Weise mit den elektronischen Eigenschaften des Wirtsgitters verknüpft. Aus der Tatsache, daß dieser Nukleationsprozeß relativ schnell abläuft, läßt sich schließen, daß die dafür zu überwindende Aktivierungsenergie relativ gering ist.

Im weiteren zeitlichen Verlauf des Experiments bilden sich noch weitere Maxima, sowohl in den angularen Intensitätsverläufen bei  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(111)) als auch für  $|\mathbf{q}_{\parallel}| = 3,08 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hat{=}$  Au(200)) aus. Es zeigt sich, daß diese Maxima deutlich breiter sind und auch deren Intensität im Verlauf des Entmischungs-Experiments mit der Zeit deutlich langsamer ansteigt als die oben erwähnten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich hierbei um einen Keimbildungsprozeß handelt, für den eine deutlich höhere Energiebarriere in der komplexen Potentiallandschaft des Systems überwunden werden muß. In diesen breiteren und symmetrisch zu den  $\{110\}$ -Richtungen angeordneten Intensitätsbeiträgen fällt zudem eine angulare Periodizität der Maxima von ungefähr  $15^\circ$  (s. Abb. 8.27) auf, deren Ursache bisher noch nicht bekannt ist. Eine vermutliche Erklärung dafür wäre eine bevorzugte Orientierung der Kristallisationskeime am Wirtsgitter in mehreren energetisch nahezu äquivalenten Ausrichtungen, die die beobachtete Symmetrie zeigen.

Ein derart komplexes Verhalten des Systems ist nur durch mehrere konkurrierende Tendenzen zur Ausbildung von Nahordnung und durch die relativ komplexen Energielandschaft zu erklären. In dieser kann das System auf mehreren Wegen über unterschiedlich hohe Aktivierungsbarrieren (Sattelpunkte in der Potentiallandschaft) und aus verschiedenen lokalen Minima im Potential in das globale energetische Minimum, welches der Phasenseparation entspricht, übergehen kann.

Bei den durchgeführten Experimenten handelt es sich um die ersten zeitaufgelösten Messungen zur Entmischung, bei denen die diffusen Intensitätsverteilungen in einer ganzen Ebene des reziproken Raums aufgenommen wurden. Damit war erstmals die Beobachtung zweier unterschiedlicher Nukleationsmechanismen möglich. Es finden sich in der Literatur keine vergleichbaren Daten von anderen Experimenten. Ein theoretisches Modell, welches ein derart komplexes Wachstumsverhalten vorhersagt, ist ebenfalls in der Literatur bisher nicht bekannt. Gängige phänomenologische (Kontinuums-) Modelle zur Beschreibung von Keimbildungsprozessen, wie sie z. B. auch zur Behandlung der Entmischung von anderen

Legierungssystemen verwendet werden, reichen zur Erklärung der beobachteten Vorgänge nicht aus. Insbesondere die Beobachtung eines elektronisch dominierten Nukleationskanals stellt die theoretische Modellierung von Keimbildungsprozessen vor neue Herausforderungen.

# 9 Abschließende Bemerkungen

## 9.1 Leistungsfähigkeit der Meßmethode

In diesem abschließenden Abschnitt wird anhand der verschiedenen durchgeführten Experimente die Leistungsfähigkeit des vorgestellten Meßprinzips veranschaulicht. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um Legierungen, welche zum Teil bereits seit mehreren Jahrzehnten intensiv mit Streumethoden untersucht werden und zu denen auch eine große Zahl von theoretischen Arbeiten durchgeführt wurden. Sie gelten als wohlverstanden. Trotzdem war es mit der neu vorgestellten experimentellen Technik möglich, in jedem dieser Systeme neue Erkenntnisse zu gewinnen und bisher nicht bekannte Phänomene zu entdecken.

### Ortsauflösung und Statistik

Die exzellente Ortsauflösung und gute Statistik der Meßdaten zeigt sich besonders deutlich in den aufgenommenen diffusen Intensitätsverteilungen der Nahordnungsstreuung. In den beiden Legierungssystemen  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  und  $\text{Cu}_3\text{Au}$  zeigen sich in der Umgebung der  $L1_2$ -Überstruktur-Positionen nicht nur die durch die Abschirmeffekte bei einem Impulsübertrag von  $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}_F$  in Verbindung mit Gittersymmetrie verursachte Aufspaltung der Nahordnungsstreuung, sondern auch deren Ursache. Es gelang mit diesem Experiment erstmals, mit Hilfe von Röntgenbeugung ein direktes Abbild der durch die Fermi-Oberfläche induzierten Abschirmeffekte in einem binären System zu erhalten.

### parallele Erfassung ganzer Ebenen im reziproken Raum

Wie sich besonders bei den Experimenten zur Entmischung im  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$ -System gezeigt hat, liegt ein entscheidender Vorteil der vorgestellten Meßtechnik nicht nur in der hohen Zeitauflösung, sondern auch in der Tatsache, daß immer ganze Ebenen des reziproken Raumes parallel detektiert werden. Damit ist beim Vergleich von Intensitätswerten an verschiedenen Punkten des reziproken Raums automatisch sichergestellt, daß diese unter exakt den selben Bedingungen gemessen wurden. Änderungen von Form und Ausdehnung des Streuvolumens durch variierende Ein- und Ausfallwinkel treten bei den Experimenten nicht auf und brauchen daher auch bei der Datenanalyse nicht berücksichtigt zu werden. Ebenso ist garantiert, daß alle Meßpunkte mit der selben Primärintensität aufgenommen werden.

Als ein weiterer großer Vorteil erweist sich, daß die an den gemessenen Intensitätsverteilungen durchzuführenden Korrekturen (s. Abschnitt 3.5) nur wenige Prozent betragen. Für eine einfache qualitative Auswertung der Daten können diese daher vernachlässigt werden. Somit sind die diffusen Intensitätsverteilungen im Experiment sofort und ohne weitere Datenaufbereitung oder Analyse zugänglich.

Bei zeitaufgelösten Experimenten ist es zudem nicht nötig, sich auf die vorausberechneten (erwarteten) Positionen der sich mit der Zeit ausbildenden Intensitätsmaxima zu beschränken. Es kann mit der in einer ganzen Ebene des reziproken Raumes aufgenommenen Intensitätsverteilung sichergestellt werden, daß im Gegensatz zu herkömmlichen Experimentiertechniken keine wesentlichen Intensitätsbeiträge an nicht vom Detektor abgescannten Positionen verloren gehen.

### **Zeitauflösung**

Neben der guten Ortsauflösung und der hervorragenden Statistik, sowie der parallelen Meßwerterfassung in ganzen Ebenen des reziproken Raums, stellt vor allem die erreichbare Zeitauflösung von wenigen Sekunden ein weiteres herausragendes Merkmal dieser Meßmethode dar. Dies ist besonders bei den Experimenten zur Entmischung von Bedeutung. Während sich in den am System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  durchgeführten Experimenten ein Zeitintervall von ungefähr fünf Minuten pro Messung als ausreichend erwiesen hat, ist in Verbindung mit schnell auslesbaren CCD-Detektoren und hochintensiven Röntgenstrahlen durchaus eine Zeitauflösung von nur wenigen ( $\approx 5$  s) Sekunden realisierbar. Damit werden auch deutlich schnellere Phänomene experimentell zugänglich. Aber auch bei den übrigen nicht zeitabhängigen Messungen erweisen sich schnell auslesbare Flächendetektoren als großer Vorteil, da damit die erhebliche Anzahl der zur Justage der Kristalle relativ zum Röntgenstrahl zu erfassenden Intensitätsverteilungen in sehr kurzer Zeit aufgenommen werden kann und damit eine wesentlich effizientere Nutzung der Experimentierzeit möglich wird.

### **Mittelung über Volumenkristalle**

Darüberhinaus ergibt sich aus der Tatsache, daß die Experimente in Transmissionsgeometrie mit hochenergetischer ( $\approx 100$  keV) Röntgenstrahlung an relativ dicken ( $\approx 1$  mm) Proben durchgeführt wurden noch ein weiterer Vorteil dieser Meßmethode. Nur ein sehr kleiner Anteil des Streusignals stammt aus Oberflächenbereichen der untersuchten Kristalle. Dort können diese aufgrund verschiedenster Ursachen in ihren Eigenschaften erheblich von denen eines Volumenkristalls abweichen. Mögliche störende Einflüsse sind zum Beispiel Schäden, welche durch das Schneiden des Kristalls entstanden sind, durch Segregation verursachte Konzentrationsgradienten der Komponenten an der Oberfläche, eine Rekonstruktion der Volumen-Kristallstruktur oder Oxidbildung.

Das Probenvolumen, über welches bei dem jeweiligen Experiment gemittelt wird, läßt sich durch die Verwendung unterschiedlich fein kollimierter und fokussierter Röntgen-

strahlen über einen weiten Bereich variieren. Mit der Verwendung von fokussierenden Linsensystemen aus parabolischen Brechungsinsen (*parabolic compound refractive lenses*) [Len99, Rei03] für hochenergetische Röntgenstrahlen ist dabei sogar eine Fokussierung der einfallenden Strahlung auf bis zu  $5 \times 15 \mu\text{m}^2$  möglich.

## 9.2 Genutzte Meßplätze und Detektoren

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an den Hochenergie-Meßplätzen mehrerer internationaler Großforschungseinrichtungen durchgeführt. Deren Eignung für die diffusen Streuexperimente wird hier kurz diskutiert.

Am Meßplatz PETRA 2 am HASYLAB in Hamburg steht ein hochbrillanter Röntgenstrahl mit einer sehr guten Energieauflösung ( $\frac{\Delta E}{E} < 10^{-4}$ ) zur Verfügung. Das Spektrum des Undulators zeigt auch noch bei sehr hohen Energien ( $\approx 200 \text{ keV}$ ) hohe Primärintensitäten. Da jedoch nur ein sehr schmales Energieband genutzt wird, ist die effektiv für die Experimente verfügbare Intensität relativ gering. Sie ließe sich durch ein fokussierendes Monochromatorsystem, das sowohl einen breiteren Winkelbereich als auch ein breiteres Energieband der von der Quelle ausgehenden Strahlung akzeptiert, deutlich verbessern. Sowohl die Energieauflösung als auch die Divergenz des Primärstrahls übertreffen die Anforderungen für die diffusen Streuexperimente (s. Abschnitt 3.4) bei weitem. Um diesen Meßplatz effektiver nutzen zu können, wären daher größere Umbauten am vorhandenen, relativ starren Monochromatorsystem nötig. Bei Energien ab etwa  $120 \text{ keV}$  nimmt auch die Effizienz derzeit verfügbarer Flächen-Detektoren drastisch ab.

Die Tatsache, daß die an der NSLS verfügbare Primärintensität der Röntgenquelle im Vergleich zu den anderen genutzten Strahlungsquellen deutlich geringer ist, wird am Meßplatz X17B1 durch ein aufwendiges, fokussierendes Doppel-Monochromatorsystem weitgehend kompensiert. Dieses System akzeptiert einen sehr großen Winkelbereich der von der Quelle ausgehenden Strahlung und fokussiert sie auf die Probenposition. Die Anforderungen bezüglich der Auflösung für diffuse Streuexperimente sind an diesem Meßplatz aber trotzdem weitgehend erfüllt. Die Experimente zur Entmischung haben allerdings gezeigt, daß die Auflösungsgrenzen in diesem Fall bereits teilweise erreicht werden. Was den Meßplatz X17B1 in besonderer Weise auszeichnet, ist die Verfügbarkeit einer CCD-Kamera als Detektorsystem. Dies erlaubt eine deutlich bessere Zeitauflösung (bis zu  $5 \text{ s}$ ) für die Experimente und eine schnellere Justage des Kristalls bezüglich des Röntgenstrahls als bei der Verwendung von Bildplatten-Detektoren. Zudem ist auch die Qualität der gemessenen Daten bezüglich Untergrundrauschen und Statistik bei CCD-Detektoren deutlich besser als bei Bildplatten-Systemen.

Der Hochenergie-Meßplatz ID15 an der ESRF zeichnet sich vor allem durch ein sehr flexibles Monochromatorsystem aus. Die genutzte Energiebandbreite und die Fokussierung des Röntgenstrahls lassen sich optimal auf das jeweilige Experiment abstimmen. Die hohe Primärintensität der Quelle läßt sich zudem durch die Verwendung entsprechender Linsen-

systeme für hochenergetische Röntgenstrahlung (CRLs) auf bis zu  $5 \times 15 \mu\text{m}^2$  fokussieren. Damit werden auch Experimente an sehr kleinen Volumenbereichen möglich. Leider steht an diesem Meßplatz nur ein Bildplatten-Detektorsystem zur Verfügung. Die größere aktive Fläche und die bessere Ortsauflösung dieses Systems (s. Abschnitt 4.3) im Vergleich zu einem CCD-Detektor werden für die durchgeführten Experimente nicht benötigt. Die Kombination des flexiblen Monochromatorsystems an ID15 mit der hohen Zeitauflösung und Datenqualität eines CCD-Detektors würden diesen Meßplatz ideal für die Durchführung der vorgestellten Experimente zur diffusen Streuung machen.

### 9.3 Untersuchte Legierungen

Bei den untersuchten binären Legierungen handelt es sich um in der Literatur bereits experimentell und auch theoretisch ausführlich behandelte Systeme. Sie gelten als wohlverstanden. Es zeigt sich jedoch, daß mittels hochenergetischer diffuser Röntgenstrahlung tiefere Einblicke in die Systeme möglich werden. Die durchgeführten Experimente bringen neue Erkenntnisse über das Nahordnungsverhalten und die elektronische Struktur der Systeme  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . In guter Übereinstimmung mit der Theorie zeigt sich in den Systeme  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  und  $\text{Au-Ni}$  erstmals ein verzerrungsinduziertes, nichtanalytisches Verhalten der diffusen Intensitätsverteilung in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes. Zudem wurden beim Entmischungsprozeß im System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  Anzeichen für einen neuen, schnellen Nukleationskanal gesehen.

In den Systemen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  wird in Streuexperimenten eine vierfache Aufspaltung der Intensitätsmaxima an den Überstrukturpositionen beobachtet. Mit der hochenergetischen diffusen Röntgenstreuung wurde es erstmals möglich, auch die vier streifenförmigen Intensitätsbeiträge, welche durch ihre symmetrische Überlagerung diese vierfache Aufspaltung verursachen, aufzulösen. Da diese Intensitätsbeiträge durch Abschirmeffekte bei einem Impulsübertrag von  $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}_F$  im effektiven Wechselwirkungspotential hervorgerufen werden, enthalten diese **indirekt** auch Informationen über die Fermi-Oberfläche im untersuchten System [Mos74]. Damit wird erstmals mit Streumethoden ein (indirekter) Einblick in die Form und Ausdehnung der Fermi-Oberfläche eines Systems möglich. Diese in den Experimenten beobachteten Korrelationsfunktionen sind auch in den besten derzeit verfügbaren *ab initio*-Rechnungen nicht sichtbar und zeigen klar die Grenzen der theoretischen Beschreibung der Legierungsbildung auf. Die erreichten Verbesserungen in der experimentellen Erfassung diffuser Streubeiträge erlauben somit einen kritischen Test von Theorien und Modellen der Legierungsbildung.

In dem System  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$  und zwei Gold-Nickel Legierungen wurden erstmals eine deutliche, richtungsabhängige Modulation der diffusen Intensitätsverteilung in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes beobachtet. Dieser Intensitätsverlauf befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Theorie [Fon71, Fra95, Rei01, Bug02], nach welcher die verzerrungsinduzierten Anteile des effektiven Wechselwirkungspotentials im  $\mathbf{k}$ -Raum ein nichtanalytisches Verhalten

am  $\Gamma$ -Punkt zeigen. Die Extrapolation des am  $\Gamma$ -Punkt zu erwartenden Intensitätsverlaufes aus den Meßdaten bestätigt diese Berechnungen sehr gut.

Im System  $\text{Au}_3\text{Ni}_2$  zeigt sich in der diffusen Streuung deutlich die Konkurrenz zwischen der Tendenz zur Ausbildung von lokalen geordneten Strukturen und der Tendenz zur Entmischung. Dies erklärt frühere widersprüchliche Veröffentlichungen, welche die Nahordnungstendenzen im Gold-Nickel-System entweder als ordnend oder entmischend beschreiben. Das beobachtete Verhalten stimmt auch sehr gut mit Berechnungen von Wolverson [Wol00] zur Stabilität unterschiedlicher Legierungsphasen überein. Der Vergleich der beobachteten Nahordnungstendenzen mit dem Ordnungsverhalten von Gold-Nickel-Legierungen in dünnen Filmen zeigt zudem deutlich den Einfluß von Verzerrungen auf die Stabilität und das Ordnungsverhalten in binären Systemen.

Bei den zeitaufgelösten Experimenten zur Nukleation in den Anfangsstadien der Entmischung des Systems  $\text{Au}_{60}\text{Ni}_{40}$  wurde ein sehr komplexes Nukleationsverhalten beobachtet. Neben einem langsamen Keimbildungsprozeß, in welchem die Präzipitate eine symmetrische Ausrichtung am Wirtsgitter zeigen, wurde noch ein zweiter, schneller ablaufender Prozeß beobachtet. Hier zeigen die Präzipitate eine Ausrichtung entlang der Richtungen, in welchen sich die durch die Abschirmeffekte bei  $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}_F$  verursachten diffusen Intensitätsmaxima nahe der Überstrukturpositionen zeigen. Dieser elektronisch dominierte Nukleationskanal kann mit den klassischen Modellen zur Beschreibung von Keimbildungsprozessen nicht erklärt werden.

## 9.4 Ausblick

Bei einigen der in dieser Arbeit untersuchten Legierungssystemen zeigt sich bereits bei der Verwendung von einfachen Modellen (s. Abschnitte 2.3, 2.4 und Abb 7.6) eine qualitativ sehr gute Übereinstimmung in den dominierenden Merkmalen der gemessenen Intensitätsverteilungen mit den berechneten Werten. Für eine weitergehende quantitative Analyse ist allerdings eine Normierung der gemessenen Intensitäten auf Elektronen-Einheiten (s. Glchg. 2.2) nötig. Dies erlaubt einen quantitativen Vergleich mit Literaturdaten oder sogar die direkte Berechnung von makroskopischen, physikalischen Größen (zum Beispiel der elastischen Konstanten) der entsprechenden Systeme aus den Meßwerten. Allerdings sind dafür sehr sorgfältige Kalibrierungsmessungen mit standardisierten Pulver-Proben nötig. Bei der Ermittlung der integrierten Intensitäten aus den aufgenommenen Streubildern muß dabei extrem sorgfältig vorgegangen werden. So müssen z. B. auch eventuell vorhandene Texturen berücksichtigt werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde allerdings keine solche aufwendige Kalibrierung vorgenommen. Es handelte sich um erste Testexperimente mit der neu entwickelten Meßtechnik, um deren Leistungsfähigkeit an einigen grundlegenden Fragestellungen zu binären Legierungssystemen zu demonstrieren. Eine Normierung der gemessenen diffusen Intensitätsverteilungen ist aber für zukünftige Meßreihen geplant.





# Literaturverzeichnis

- [AN01] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley & Sons, West Sussex, England (2001).
- [Ash76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions (1976).
- [Bai23] E. B. Bain, *Chem. Met. Eng.* **28**, 21–24, 67–68 (1923).
- [Bor54] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, The International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press, London (1968, 1954).
- [Bor71] B. Borie and C. J. Sparks, *The Interpretation of Intensity Distributions from Disordered Binary Alloys*, *Acta Cryst.* **A 27**, 198–201 (1971).
- [Bro65] R. Brout, *Phase Transitions*, W. A. Benjamin, New York (1965).
- [Bro86] D. Broddin, G. van Tendeloo, J. van Landuyt *et al.*, *Long Period Superstructures in  $Cu_{3\pm x}Pd$* , *Philosophical Magazine A* **54**, 395–419 (1986).
- [Bug02] V. N. Bugaev, H. Reichert, O. Shchyglo *et al.*, *q-Space Configurational Energy and Short-Range Order in Alloys with Atomic Size Mismatch*, *Phys. Rev. B* **65**, 180203 (2002).
- [But93] B. D. Butler and T. R. Welberry, *Interpretation of Displacement-Caused Diffuse Scattering Using the Taylor Expansion*, *Acta Cryst.* **A 49**, 736–743 (1993).
- [Cab84] J. W. Cable, S. A. Werner, G. P. Felcher and N. Wakabayashi, *Neutron-Polarization-Analysis Study of the Spin Structure of Cu-Mn Spin-Glasses*, *Phys. Rev. B* **29**, 1268–1278 (1984).
- [Cha99] C. T. Chantler, K. Olsen, R. A. Dragoset *et al.*, *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables* (version 1.01), [Online] <http://physics.nist.gov/ffast> (July 1999), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [Che98a] R. V. Chepulsii, *Analytical Description of the Short-Range Order in Alloys with Many-Body Atomic Interactions*, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1505–1521 (1998).

- [Che98b] R. V. Chepulskii and 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**, 8771–8785 (1998).
- [Che98c] R. V. Chepulskii and V. N. Bugaev, *Analytical Methods for Calculation of the Short-Range Order in Alloys: I. General Theory*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 7309–7326 (1998).
- [Che98d] R. V. Chepulskii and V. N. Bugaev, *Analytical Methods for Calculation of the Short-Range Order in Alloys: II. Numerical Accuracy Study*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 7327–7348 (1998).
- [Che01] R. V. Chepulskii, J. B. Staunton, E. Bruno *et al.*, *First-Principles Theory of the Temperature and Compositional Dependence of Atomic Short-Range Order in Disordered Cu-Pd Alloys*, Phys. Rev. B **65**, 064201 (2001).
- [Cla66] P. C. Clapp and S. C. Moss, *Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. I*, Phys. Rev. **142**, 418–427 (1966).
- [Col72] P. T. Coleridge and I. M. Templeton, *High Precision de Haas-van Alphen Measurements in the Noble Metals*, J. Phys. F: Metal Phys. **2**, 643–656 (1972).
- [Col82] P. T. Coleridge and I. M. Templeton, *Fermi-Surface Radii in Copper, Silver and Gold*, Phys. Rev. B **25**, 7818–7819 (1982).
- [Con98] J. A. Con Foo, A. P. J. Stampfl, B. Mattern *et al.*, *The Fermi Surface Dimensions of Disordered Cu<sub>3</sub>Au as Determined by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*, Solid State Commun. **107**, 385–390 (1998).
- [Coo69] H. E. Cook and D. de Fontaine, *On the Elastic Free Energy of Solid Solutions-I. Microscopic Theory*, Acta Met. **17**, 915–924 (1969).
- [Cow50] J. M. Cowley, *X-Ray Measurement of Order in Single Crystals of Cu<sub>3</sub>Au*, J. Appl. Phys. **21**, 24–29 (1950).
- [Cro67] D. T. Cromer and J. B. Mann, *Compton Scattering Factors for Spherically Symmetric Free Atoms*, J. Chem. Phys. **47**, 1892–1893 (1967).
- [Cro69] D. T. Cromer, *Compton Scattering Factors for Aspherical Free Atoms*, J. Chem. Phys. **50**, 4857–4859 (1969).
- [Deb14] P. Debye, *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*, Ann. d. Physik **43**, 49 (1914).
- [Dei82] P. P. Deimel and R. J. Higgins, *de Haas-van Alphen Measurements on the Fermi Surface in Ordered Cu<sub>3</sub>Au*, Phys. Rev. B **25**, 7117–7125 (1982).

- [Die89] S. Dietrich and W. Fenzl, *Diffuse Scattering of X-Rays or Neutrons from Binary Alloys and Null Matrices*, Phys. Rev. B **39**, 8900–8906 (1989).
- [Don74] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, John Wiley & Sons, New York (1974).
- [Dre98] C. Dressler, G. Abadias, P. Bayle-Guillemaud *et al.*, *Anisotropic Modulated Structures upon Annealing of Epitaxial AuNi Ultrathin Films on Au(001)*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2241–2243 (1998).
- [Duc76] F. Ducastelle and F. Gautier, *Generalized Perturbation Theory in Disordered Transitional Alloys: Application to the Calculation of Ordering Energies*, J. Phys. F: Metal Phys. **6**, 2039–2062 (1976).
- [Duc91] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys*, North Holland, Amsterdam (1991).
- [Dyn96] M. Dynna, A. Marty, B. Gilles and G. Partrat, *Ordering and the Relaxation of Elastic Strain in Thin Au-Ni Films Grown on Au(001)*, Acta mater. **44**, 4417–4431 (1996).
- [Dyn97] M. Dynna, A. Marty, B. Gilles and G. Partrat, *On the Nature of  $L1_0$  Ordering in Equiatomic AuNi and AuCu Thin Films Grown on Au(001)*, Acta mater. **45**, 257–272 (1997).
- [Edm52] I. G. Edmunds and R. M. Hinge, *The Formation of Order in the Alloy AuCu<sub>3</sub>*, Proc. Phys. Soc. Lond. B **65**, 716 (1952).
- [Fli53] P. A. Flinn, B. L. Averbach and M. Cohen, *Local Atomic Arrangements in Gold-Nickel Alloys*, Acta Met. **1**, 664–673 (1953).
- [Fon71] D. de Fontaine and H. E. Cook, *Early-Stage Clustering and Ordering Kinetics in Binary Solid Solutions*, in: *Critical Phenomena in Alloys, Magnets, and Superconductors* (edited by R. E. Mills, E. Ascher and R. I. Jaffee), pages 257–276, McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York (1971).
- [Fon79] D. de Fontaine, *Configurational Thermodynamics of Solid Solutions*, in: *Solid State Physics* (edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull), volume 34, pages 73–274, Academic Press, New York (1979).
- [Fra95] P. Fratzl and O. Penrose, *Ising Model for Phase Separation in Alloys with Anisotropic Elastic Interaction-I. Theory*, Acta metall. mater. **43**, 2921–2930 (1995).
- [Geo77a] P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *The Defect Structure and Debye Waller Factors vs. Composition in  $\beta$  Ni<sub>1±x</sub>Al<sub>1±x</sub>*, Scr. Metall. **11**, 147–150 (1977).

- [Geo77b] P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *The Determination of Short-Range Order and Local Atomic Displacements in Disordered Binary Solid Solutions*, J. Phys. (Paris) **38**, C7–191–196 (1977).
- [Geo84] P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *Analysis of Diffuse Scattering from Composition Modulations in Concentrated Alloys*, in: *Modulated Structure Materials* (edited by T. Tsakalakos), volume 83 of *NATO ASI Series E: Applied Sciences*, pages 265–284, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht (1984).
- [Gib97] A. Gibaud, D. Harlow, J. B. Hastings *et al.*, *A High-Energy Monochromatic Laue (MonoLaue) X-Ray Diffuse Scattering Study of  $KMnF_3$  Using an Image Plate*, J. Appl. Cryst. **30**, 16–20 (1997).
- [Gra71] J. E. Gragg jr. and J. B. Chohen, *The Strucuture of Guinier-Preston Zones in Aluminium-5 at.% Silver*, Acta metall. **19**, 507–519 (1971).
- [Gui63] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications, New York (1994, 1963).
- [Gyo83] B. L. Gyorffy and G. M. Stocks, *Concentration Waves and Fermi Surfaces in Random Metallic Alloys*, Phys. Rev. Lett. **50**, 374–377 (1983).
- [Hal69] M. R. Halse, *The Fermi Surfaces of the Noble Metals*, Philos. Trans. R. Soc. Ser-A **265**, 507–532 (1969).
- [Hel71] K. Hellwege and A. Hellwege (editors), *Structure Data of Elements and Inter-metallic Phases*, volume 6 of *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*, Springer-Verlag, Berlin (1971).
- [Hub75] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs *et al.*, *Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions and Photon Scattering Cross Sections*, J. Phys. Chem. Ref. Data **4**, 471–538 (1975).
- [Ice92] G. E. Ice, C. J. Sparks, A. Habenschuss and L. B. Shaffer, *Anomalous X-Ray Scattering Measurement of Near-Neighbor Individual Pair Displacements and Chemical Order in  $Fe_{22.5}Ni_{77.5}$* , Phys. Rev. Lett. **68**, 863–866 (1992).
- [Ito91] M. Ito and Y. Amemiya, *X-Ray Energy Dependence and Uniformity of an Imaging Plate Detector*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **310**, 369–372 (1991).
- [Joh36] C. H. Johansson and J. O. Linde, *Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des Cu-Au-Systems*, Ann. d. Phys. **25**, 1–48 (1936).

- [Kan57] H. Kanzaki, *Point Defects in Face-Centred Cubic Lattice-I Distortion Around Defects*, J. Phys. Chem. Solids. **2**, 24–36 (1957).
- [Kha83] A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, John Wiley and Sons, New York (1983).
- [Koh54] W. Kohn and N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium*, Phys. Rev. **94**, 1111–1120 (1954).
- [Koh59] W. Kohn, *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, Phys. Rev. Lett. **2**, 393–394 (1959).
- [Kri69] M. A. Krivoglaz, *Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum Press, New York (1969).
- [Kri96] M. A. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [Kul89] J. Kulik, D. Gratias and D. de Fontaine, *Short-Range Order in Electron-Irradiated Cu-Pd: Fluctuations in a Nonequilibrium Steady State*, Phys. Rev. B **40**, 8607–8615 (1989).
- [Len99] B. Lengeler, C. G. Schroer, M. Richwin *et al.*, *A Microscope for Hard X-Rays Based on Parabolic Compound Refractive Lenses*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3924–3926 (1999).
- [Mar63] M. J. Marcinkowski and L. Zwell, *Transmission Electron Microscopy Study of off-Stoichiometric Cu<sub>3</sub>Au Superlattices*, Acta Met. **11**, 373 (1963).
- [Mar02a] M. Marmotti, J. Burmester, M. Haese-Seiller and R. Kampmann, *Two-Dimensional Position-Sensitive Detectors for High Resolution Diffraction with Neutrons and High Energy Synchrotron Radiation*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **477**, 347–352 (2002).
- [Mar02b] M. Marmotti, M. Haese-Seiller and R. Kampmann, *Two-Dimensional Position-Sensitive Gaseous Detectors for High-Resolution Neutron and X-Ray Diffraction*, Appl. Phys. A **74**, S252–S254 (2002).
- [Mas90] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak (editors), *Binary Alloy Phase Diagrams*, volume 1,2, W. W. Scott, Jr., ASM International, Metals Park, Ohio, 2nd edition (1990).
- [Mat84] E. Matsubara, *The Diffuse Intensity in the Kinematic Approximation* (appendix to *Guinier-Preston Zones in Alloys* by J. B. Cohen), in: *Solid State Physics* (edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull), volume 39, pages 196–206, Academic Press, New York (1984).

- [Men57] D. Meneghetti and S. S. Sindhu, *Magnetic Structures in Copper-Manganese Alloys*, Phys. Rev. **105**, 130–135 (1957).
- [Mil02] D. M. Mills (editor), *Third Generation Hard X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, John Wiley & Sons, New York (2002).
- [Miy86] J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya *et al.*, *A new Type of X-Ray Area Detector Utilizing Laser Stimulated Luminescence*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **246**, 572–578 (1986).
- [Mos65] S. C. Moss, *Local Order in Solid Alloys-1*, in: *Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction* (edited by J. B. Cohen and J. E. Hillard), volume 36 of *Metallurgical Society Conferences*, pages 95–117, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1965).
- [Mos69] S. C. Moss, *Imaging the Fermi Surface through Diffuse Scattering from Concentrated Disordered Alloys*, Phys. Rev. Lett. **22**, 1108–1111 (1969).
- [Mos74] S. C. Moss and R. H. Walker, *Screening Singularities and Fermi Surface Effects in the Diffuse Scattering from Alloys*, J. Appl. Cryst. **8**, 96–107 (1974).
- [Nie01] V. M. Niels and D. A. Keen, *Diffuse Neutron Scattering from Crystalline Materials*, Oxford University Press, New York (2001).
- [Ohs73] K. Ohshima and D. Watanabe, *Electron Diffraction Study of Short-Range-Order Diffuse Scattering from Disordered Cu-Pd and Cu-Pt Alloys*, Acta Cryst. **A 29**, 520–526 (1973).
- [Ohs76] K. Ohshima, D. Watanabe and J. Harada, *X-Ray Diffraction Study of Short-Range-Order Diffuse Scattering from Disordered Cu-29.8 at.% Pd Alloy*, Acta Cryst. **A 32**, 883–892 (1976).
- [Ozo97] V. Ozoliņš, C. Wolverton and A. Zunger, *Comment on Anomalous Temperature Dependence of the X-Ray Diffuse Scattering Intensity of Cu<sub>3</sub>Au*, Phys. Rev. Lett. **79**, 955 (1997).
- [Por01] M. J. Portmann, B. Schönfeld, G. Kostorz and F. Altorfer, *Short-Range Order in Ni-8.4 at.% Au Above the Miscibility Gap*, Phys. Rev. B **65**, 024110 (2001).
- [Ram71] T. G. Ramesh and S. Ramaseshan, *Determination of the Static Displacement of Atoms in a Binary Alloy System using Anomalous Scattering*, Acta Cryst. **A 27**, 569–572 (1971).
- [Rei92] L. Reinhard, J. L. Robertson, S. C. Moss *et al.*, *Anomalous-X-Ray-Scattering Study of Local Order in bcc Fe<sub>0.53</sub>Cr<sub>0.47</sub>*, Phys. Rev. B **45**, 2662–2676 (1992).

- [Rei96] H. Reichert, S. C. Moss and K. S. Liang, *Anomalous Temperature Dependence of the X-Ray Diffuse Scattering Intensity of Cu<sub>3</sub>Au*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4382–4385 (1996).
- [Rei97] H. Reichert, S. C. Moss and K. S. Liang, Reply to the Comment on *Anomalous Temperature Dependence of the X-Ray Diffuse Scattering Intensity of Cu<sub>3</sub>Au*, Phys. Rev. Lett. **79**, 956 (1997).
- [Rei01] H. Reichert, V. N. Bugaev, O. Shchyglo *et al.*, *Strain-Induced Nonanaltic Short-Range-Order in the Spin Glass Cu<sub>83</sub>Mn<sub>17</sub>*, Phys. Rev. Lett. **87**, 236105 (2001).
- [Rei02] H. Reichert, V. N. Bugaev, O. Shchyglo *et al.*, Reply to the Comment on *Strain-Induced Nonanaltic Short-Range-Order in the Spin Glass Cu<sub>83</sub>Mn<sub>17</sub>*, Phys. Rev. Lett. **88**, 209604 (2002).
- [Rei03] H. Reichert, V. Honkimäki, A. Snigirev *et al.*, *A new X-ray Transmission-Reflection Scheme for the Study of Deeply Buried Interfaces Using High-Energy Microbeams*, Physica B **336**, 46–55 (2003).
- [Roe95] H. Roelofs, B. Schönfeld, G. Kostorz and W. Brührer, *Atomic Short-Range Order in Cu-17 at% Mn*, Phys. Stat. Sol. (b) **187**, 31–42 (1995).
- [Sah92] D. K. Saha, K. Koga and K. Ohshima, *Short-Range Order in Cu-Pd Alloys*, J. Phys.: Condes. Matter **4**, 10093–10102 (1992).
- [San84] J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias, *Generalized Cluster Description of Multicomponent Systems*, Physica **128 A**, 334–350 (1984).
- [Sch55] K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens and R. Hauffer, *Über einige metallische Ordnungsphasen mit großer Periode*, Z. Metallkd. **46**, 692–715 (1955).
- [Sch87] L. H. Schwartz and J. B. Cohen, *Diffraction from Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition (1987).
- [Sch99] B. Schönfeld, *Local Atomic Arrangements in Binary Alloys*, Prog. Mater. Sci. **44**, 435–543 (1999).
- [Sch02] B. Schönfeld, M. J. Portamnn, G. Kostorz and J. Kohlbrecher, *Analytical Behavior of Short-Range Order Scattering of Cu-Rich Cu-Mn near the  $\Gamma$ -Point*, Phys. Rev. B **66**, 100102 (2002).
- [Sco60] R. E. Scott, *New Complex Phase in the Copper-Gold System*, J. Appl. Phys. **31**, 2112–2117 (1960).

- [Shi01] D. Shindo, Y. Murakami and Y. Ikematsu, *Energy-Filtered Electron Microscopy Study on Phase Transformation of Alloys*, Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. **312**, 9–19 (2001).
- [Spa65] C. J. Sparks and B. Borie, *Methods of Analysis for Diffuse X-Ray Scattering Modulated by Local Order and Atomic Displacements*, in: *Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction* (edited by J. B. Cohen and J. E. Hillard), volume 36 of *Metallurgical Society Conferences*, pages 5–50, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1965).
- [Ter81] O. Terasaki and D. Watanabe, *Two-Dimensional Antiphase Structures of the 2d-Cu<sub>3</sub>Pd Type Studied by High Voltage, High Resolution Electron Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, L381–L384 (1981).
- [Tho01] A. C. Thompson and D. Vaughan (editors), *X-Ray Data Booklet*, Lawrence Berkeley National Lab, Berkeley California, second edition (2001).
- [Tib75] J. E. Tibballs, *The Separation of Displacement and Substitutional Disorder Scattering: a Correction for Structure-Factor Ratio Variation*, J. Appl. Cryst. **8**, 111–114 (1975).
- [Tsa98] I. Tsatskis, *Theory of the Temperature Dependence of the Fermi-Surface-Induced Splitting of the Alloy Diffuse-Scattering Intensity Peak*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L145–L151 (1998).
- [Wal23] I. Waller, *Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen*, Z. Phys. **17**, 398–408 (1923).
- [Wan01] X. Wang, K. F. Ludwig, Jr., O. Malis *et al.*, *Temperature Dependence of the Diffuse-Scattering Fine Structure in Cu-Pd Alloys*, Phys. Rev. B **63**, 092201 (2001).
- [War51] B. E. Warren, B. L. Averbach and B. W. Roberts, *Atomic Size Effect in the X-Ray Scattering by Alloys*, J. Appl. Phys. **22**, 1493–1496 (1951).
- [War69] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York (1990, 1969).
- [Wat55] D. Watanabe, M. Hirabayashi and S. Ogawa, *On the Superstructure of the Alloy Cu<sub>3</sub>Pd*, Acta Cryst. **8**, 510–512 (1955).
- [Wat59] D. Watanabe, *On the Superstructure of the Ordered Alloy Cu<sub>3</sub>Pd - 3. High Temperature Electron Diffraction Study*, J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 436–443 (1959).
- [Wel71] P. Wells and J. H. Smith, *Neutron Diffraction Study of Short Range Order in  $\gamma$ CuMn Alloys*, J. Phys. F.: Metal Phys. **1**, 763–770 (1971).



- [Wil99] A. J. C. Wilson and E. Prince (editors), *International Tables for Crystallography*, volume C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2nd edition (1999).
- [Wil01] I. Wilkinson, R. Hughes, Z. Major *et al.*, *Fermi Surface Nesting in Disordered  $Cu_{1-x}Pd_x$  Alloys*, Phys. Rev. Lett. **87**, 216401 (2001).
- [Wol00] C. Wolverton, V. Ozoliņš and A. Zunger, *Short-Range-Order Types in Binary Alloys: A Reflection of Coherent Phase Stability*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 2749–2768 (2000).
- [Wu83] T. B. Wu and J. B. Cohen, *Clustering in a Au-Ni Alloy Above the Miscibility Gap*, Acta Metall. **31**, 1929–1935 (1983).
- [Zac45] W. H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publications, New York (1994, 1945).
- [Zho00] Z. Zhong, *Using a Prism to reject or Select Harmonic Reflections in an X-Ray Monochromator*, J. Appl. Cryst. **33**, 1082–1087 (2000).
- [Zho01a] Z. Zhong, C. C. Kao, D. P. Siddons and J. B. Hastings, *Sagittal Focusing of High-Energy Synchrotron X-Rays with Asymmetric Laue Crystals. I. Theoretical Considerations*, J. Appl. Cryst. **34**, 646–653 (2001).
- [Zho01b] Z. Zhong, C. C. Kao, D. P. Siddons and J. B. Hastings, *Sagittal Focusing of High-Energy Synchrotron X-Rays with Asymmetric Laue Crystals. II. Experimental Studies*, J. Appl. Cryst. **34**, 504–509 (2001).
- [Zun94] A. Zunger, *First-Principles Statistical Mechanics of Semiconductor Alloys and Intermetallic Compounds*, in: *Statistics and Dynamics of Alloy Phase Transitions* (edited by P. E. A. Turchi and A. Gonis), volume 319 of *NATO ASI Series B: Physics*, pages 361–419, Plenum Press, New York (1994).

# Abbildungsverzeichnis

1	Scattering geometry and experimental setup . . . . .	ix
2	High vacuum chamber for temperature dependent scattering experiments . . . . .	x
3	SRO diffuse intensity at the (110)-positions for Cu <sub>3</sub> Au and Cu <sub>3</sub> Pd . . . . .	xi
4	Au <sub>3</sub> Ni: measured diffuse intensity in the vicinity of the $\Gamma$ -point . . . . .	xiii
5	Calculated effective pair interaction potential in the vicinity of the $\Gamma$ -point . . . . .	xiii
6	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : Evolution of the scattered intensity patterns during demixing . . . . .	xiv
7	Evolution of the angular intensity distribution for $ \mathbf{q}  = 2.67 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	xv
2.1	Diffuse Intensität aufgrund von Nahordnung (SRO) . . . . .	13
2.2	Verzerrungen aufgrund des <i>Size-Effects</i> . . . . .	14
2.3	Abweichung $\mathbf{u}_n$ aus der perfekten Atomposition . . . . .	16
2.4	Symmetrie diffuser Intensitätskomponenten . . . . .	21
2.5	Minimale auszumessende Fourierraumvolumina zur Trennung der Intensitätskomponenten . . . . .	21
2.6	diffuse Intensitätsverteilungen von Fe <sub>53</sub> Cr <sub>47</sub> . . . . .	24
2.7	TDS in der Umgebung der Bragg-Positionen . . . . .	26
2.8	Beispiel einer transversalen Verzerrungswelle . . . . .	29
2.9	Klassifizierung von Legierungen . . . . .	42
3.1	Schema der Meßmethode . . . . .	48
3.2	Projektion von Linien konstanter Millerscher Indizes in die Detektorebene . . . . .	50
3.3	Anteile des Impulsübertrages parallel und senkrecht zur Detektorebene . . . . .	51
3.4	Auflösungselement im reziproken Raum . . . . .	54
3.5	Winkelauflösung des Detektors . . . . .	56
3.6	effektive Weglänge in der Probe . . . . .	59
3.7	Absorptionsbedingte Winkelabhängigkeit der Intensitäten . . . . .	60
3.8	Signifikanz inkohärenter Streubeiträge einzelner Elemente . . . . .	62
3.9	Compton-Streubeiträge einer Cu <sub>3</sub> Au-Probe . . . . .	63
3.10	Zusammenwirken von Absorption, Polarisation und Compton-Streuung . . . . .	64
4.1	Skizze der Probenumgebung . . . . .	68
4.2	Foto der verwendeten Vakuumkammer . . . . .	68

4.3	Foto des Heizers . . . . .	69
4.4	Skizze des PETRA 2 Meßplatzes . . . . .	70
4.5	Wellenlängenabhängigkeit der Bragg-Reflexbreite . . . . .	72
4.6	Spektrum des PETRA-Undulators . . . . .	73
4.7	Skizze des Meßplatzes ID15B . . . . .	74
4.8	vertikale Intensitätsverteilung im Synchrotronspektrum, energieabhängig . . . . .	75
4.9	Skizze des Meßplatzes X17B1 . . . . .	76
4.10	CCD-Detektor . . . . .	79
4.11	Energieabhängigkeit der Bildplatten-Effizienz . . . . .	81
4.12	Dynamik und Linearität eines Bildplatten-Detektors . . . . .	81
5.1	AuCu-Phasendiagramm . . . . .	86
5.2	Kristallstrukturen verschiedener Cu-Au-Legierungen . . . . .	87
5.3	$L1_2$ -Struktur im Realraum und Reflexe im reziproken Raum . . . . .	88
5.4	Elektronenbeugungsbild der $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(001)-Ebene . . . . .	90
5.5	Röntgenstreubild der $\text{Cu}_3\text{Au}$ -(001)-Ebene . . . . .	90
5.6	Zahl der Zustände in $\epsilon(\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F)$ , Abhängigkeit von Form der Fermi-Fläche . . . . .	93
5.7	„Nesting“-Konstruktion in 2 und 3 Dimensionen . . . . .	94
5.8	$\text{Cu}_3\text{Au}$ -(001)-Ebene bei $405^\circ\text{C}$ . . . . .	96
5.9	$\text{Cu}_3\text{Au}$ : <i>Fermi-Surface-Nesting</i> an (110)-Position . . . . .	98
5.10	einfaches Modell zum Nesting . . . . .	99
5.11	$\text{Cu}_3\text{Au}$ : Simulierte diffuse Intensitätsverteilung um die (110)-Position . . . . .	99
5.12	Fermi-Oberfläche für ungeordnetes $\text{Cu}_3\text{Au}$ in der $(11\bar{2})$ -Ebene . . . . .	100
5.13	Fermi-Oberfläche für ungeordnetes $\text{Cu}_3\text{Au}$ in der (001)- und (011)-Ebene . . . . .	101
5.14	$\text{Cu}_3\text{Au}$ : Linienscans in H- und K-Richtung an $(1\bar{1}0)$ -Position . . . . .	103
5.15	$\text{Cu}_3\text{Au}$ : gem. Aufspaltung der Nahordnungs-Maxima und Literaturdaten . . . . .	104
5.16	$\text{Cu}_3\text{Au}$ : Intensität der (100)-Reflexe, temperaturabhängig . . . . .	106
6.1	CuPd-Phasendiagramm . . . . .	108
6.2	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ : 2d-LPS im Realraum . . . . .	109
6.3	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ : Streubild der 2d-LPS . . . . .	109
6.4	Elektronenbeugungsbild der (001)-Ebene von $\text{Cu}_{72.5}\text{Pd}_{27.5}$ . . . . .	111
6.5	Röntgenstreubild der (001)-Ebene von $\text{Cu}_{72.5}\text{Pd}_{27.5}$ . . . . .	111
6.6	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ -(001)-Ebene bei $460^\circ\text{C}$ . . . . .	113
6.7	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ : <i>Fermi-Surface-Nesting</i> an (110)-Position . . . . .	114
6.8	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ : Simulierte diffuse Intensitätsverteilung um die (110)-Position . . . . .	115
6.9	schematische Nesting-Konstruktion für $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . . . . .	116
6.10	berechnete Fermi-Oberfläche für Cu-Pd Legierungen . . . . .	117
6.11	Fermi-Oberfläche für $\text{Cu}_{72}\text{Pd}_{28}$ . . . . .	119
6.12	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ : H-Scans durch die $(0\bar{1}0)$ -Position, temperaturabhängig . . . . .	120
6.13	$\text{Cu}_3\text{Pd}$ : Aufspaltung der Nahordnungs-Reflexe, temperaturabhängig . . . . .	121

6.14	Cu <sub>3</sub> Pd: gem. Aufspaltung der Nahordnungs-Maxima und Literaturdaten . . .	122
7.1	CuMn-Phasendiagramm . . . . .	126
7.2	Kristallstrukturen im Kupfer-Mangan-System: . . . . .	127
7.3	Cu <sub>83</sub> Mn <sub>17</sub> : berechneter Potentialverlauf im reziproken Raum . . . . .	129
7.4	Cu <sub>83</sub> Mn <sub>17</sub> -(001)-Ebene bei Raumtemperatur . . . . .	131
7.5	Cu <sub>83</sub> Mn <sub>17</sub> : radiale Scans $\Gamma \rightarrow K$ und $\Gamma \rightarrow X$ . . . . .	132
7.6	Cu <sub>83</sub> Mn <sub>17</sub> : diffuse Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene . . . . .	133
7.7	Cu <sub>83</sub> Mn <sub>17</sub> : Intensitätsverteilung in der (001)-Ebene (Neutronenstreuung) . . .	134
8.1	Au-Ni-Phasendiagramm . . . . .	136
8.2	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> bei RT: angulare Intensitätsverteilung um den $\Gamma$ -Punkt . . . . .	138
8.3	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : radiale Scans $\Gamma \rightarrow K$ und $\Gamma \rightarrow X$ , temperaturabhängig . . . . .	139
8.4	Au <sub>3</sub> Ni bei RT: angulare Intensitätsverteilung um den $\Gamma$ -Punkt . . . . .	140
8.5	Au <sub>3</sub> Ni: radiale Scans $\Gamma \rightarrow K$ und $\Gamma \rightarrow X$ . . . . .	140
8.6	AuNi: Elastischer Anteil des Potentials in der (001)-Ebene . . . . .	142
8.7	Effektive Paar-Wechselwirkungspotentiale mit elastischen Anteilen . . . . .	144
8.8	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> -(001)-Ebene bei Raumtemperatur . . . . .	146
8.9	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : temperaturabhängiger Intensitätsvergleich in (001)-Ebene . . . . .	147
8.10	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : temperaturabhängige Scans entlang $\Gamma \rightarrow X$ . . . . .	148
8.11	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : temperaturabhängige Scans entlang $X \rightarrow W \rightarrow (110)$ . . . . .	149
8.12	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : Aufspaltung der (110)-Maxima, temperaturabhängig . . . . .	150
8.13	Au <sub>3</sub> Ni-(001)-Ebene bei Raumtemperatur . . . . .	151
8.14	Au <sub>3</sub> Ni: temperaturabhängiger Intensitätsvergleich in der (001)-Ebene . . . . .	152
8.15	Au <sub>3</sub> Ni: Linienscans entlang $X \rightarrow W \rightarrow (110)$ . . . . .	153
8.16	Au <sub>3</sub> Ni: Linienscans entlang $\Gamma \rightarrow X$ . . . . .	154
8.17	Au <sub>3</sub> Ni: Nahordnungsmaxima und korrespondierende Realraumstrukturen . . .	155
8.18	alternierende Lagenstruktur in dünnen AuNi-Filmen . . . . .	156
8.20	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : Übersicht der bei 350 °C durchgeführten Linienscans . . . . .	158
8.21	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : radiale Scans bei 350°C, zeitabhängig . . . . .	158
8.22	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : angulare Scans bei 350 °C, zeitabhängig . . . . .	160
8.24	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : Übersicht der bei 400°C durchgeführten Linienscans . . . . .	162
8.25	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : radiale Scans bei 400°C, zeitabhängig . . . . .	162
8.26	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : angulare Scans bei 400°C, zeitabhängig . . . . .	163
8.27	Au <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> : Intensitätsanstieg für $ \mathbf{q}_{\parallel}  \hat{=} \text{Au}\{-111\}$ bzw. $\{-200\}$ , zeitabhängig . .	165

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Helmut Dosch für die Möglichkeit danken, diese interessante und vielseitige Aufgabenstellung in seiner Abteilung in einem internationalen Umfeld und unter exzellenten Bedingungen zu bearbeiten. Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. Clemens Bechinger für die freundliche Übernahme des Mitberichts und Dr. Harald Reichert für die Einführung in die Welt der diffusen Streuung.

Prof. Vladimir Bugaev, Oleg Shchyglo und Alexander Udyansky möchte ich ganz besonders für die zahlreichen Diskussionen zum theoretischen Verständnis der Energetik binärer Legierungen und der diffusen Streuung danken.

Zum Gelingen der Arbeit haben nicht zuletzt auch die erstklassigen Arbeitsbedingungen und die hervorragende technische Unterstützung am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart beigetragen. Mein Dank gilt hier vor allem Rolf Henes und Peter Keppler für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Züchtung der Legierungskristalle, Walter Plenert und seinem Team der feinmechanischen Werkstatt sowie der Zentralwerkstatt. Danken möchte ich auch Annette Weißhardt für ihre Hilfe bei der Probenpräparation, Frank Adams für seine Hilfe und den stets einwandfreien technischen Zustand der Röntgenlabore und Ernst Günther.

Die untersuchten CuMn-Kristalle wurden freundlicherweise von Bernd Schönfeld von der ETH Zürich zur Verfügung gestellt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wären nicht ohne die kompetente experimentelle Unterstützung an den Hochenergie-Meßplätzen der verschiedenen Synchrotron-Strahlungsquellen möglich gewesen. Dafür möchte ich Veijo Honkimäki (ESRF, ID15), Zhong Zhong (NSLS, X17) und Hermann Franz (HASYLAB, Petra 2) danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Mitstreitern und Büro-Kollegen Matthias Denk, Simon Engemann und Ingo Ramsteiner für zahlreiche anregende Diskussionen, die tatkräftige Unterstützung während der Experimente und die freundschaftlichen Aktivitäten außerhalb des Arbeitsalltags. Auch den übrigen Mitarbeitern und Kollegen aus der Arbeitsgruppe Dosch möchte ich für die freundliche und angenehme Arbeits-Atmosphäre danken.

Ein herzlicher Dank gilt auch meinen ehemaligen Kollegen Christian Ern, Bert Nickel und Adrian Rühm für zahlreiche anregende Diskussionen über Ultrahochvakuum, Molekularstrahlepitaxie und die Grundlagen der Röntgen-Streuung.

Abschließend möchte ich vor allem auch meinen Eltern danken, die mich in allen Phasen des Studiums und der Promotion unterstützt haben.





