

vraie maille. La différence entre les sub-motifs est trop petite pour pouvoir être décelée par la morphologie.

Les données que nous venons d'exposer sur la morphologie de la chalcopyrite, la stannine, la wulfénite et la manganite, montrent, qu'en dépit de l'imprécision des données statistiques, on peut reconnaître une influence des sub-motifs qui semblent agir sur le développement des faces comme s'ils étaient équivalents ou quasi-équivalents. Le nombre de cas étudiés est assurément trop petit pour déduire des conclusions sur le critère d'égalité morphologique des sub-motifs. Cependant on peut supposer comme hypothèse de travail que la charge des ions, la nature et le nombre des forces de liaison doivent être, indépendamment de la masse, les caractères dont l'égalité fait apparaître les sub-motifs comme morphologiquement équivalents. L'étude de la morphologie des séries isostructurales sera sûrement d'une grande utilité pour la discussion de ce problème.

Bibliographie

- AHLFELD, F., HIMMEL, H. & SCHROEDER, R. (1935). *Zbl. Min. Geol. Paläont. A*, p. 161.
 BOON, J. W. (1943). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **63**, 69.
 BROCKWAY, L. O. (1934). *Z. Krystallogr.* **89**, 434.
 BUERGER, M. J. (1936). *Z. Krystallogr.* **95**, 165.
 DONNAY, J. D. H. (1942). *Trans. Roy. Soc. Canad.* **36**, Sect. IV, 107.
 DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1939). *Amer. Min.* **22**, 466.
 FRIEDEL, G. (1904). *Bull. Soc. Industr. min. St-Étienne*, **3-4**, 1.
 GARRIDO, J. (1935). *Bull. Soc. franç. minér.* **58**, 224.
 HAIDINGER, W. (1822). *Mem. Wernerian Soc. Edinb.* **4**, 1.
 PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1932). *Z. Krystallogr.* **82**, 188.
 SPENCER, L. J. (1901). *Miner. Mag.* **13**, 54.
 VEGARD, L. (1926). *Phil. Mag.* **1**, 1151.

Acta Cryst. (1949). **2**, 201

Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten

VON HEINZ JAGODZINSKI

Mineralogisches Institut der Universität Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 22 November 1948)

The general theory is developed of X-ray scattering by crystals showing order in two translation directions but disorder in the third direction, the treatments previously published having proved inadequate for the interpretation of some single-crystal observations of the author. The solution of the problem is affected by the range of interaction between the arrangement of the neighbouring layers. General equations are here developed for a range of one layer. (In a second paper the special case of close-packed structures will be calculated for a range of three layers.) If the probability of faults is small, nearly ordered structures occur. These ordered structures are determined for a range of up to six layers. It is shown that the most probable layer type consisting of more than six layers of close-packed atoms is the SiC(I)-type (15 layers).

Kristalle, bei denen in zwei Translationsrichtungen strenge Ordnung, in der dritten aber Unordnung herrscht, wurden von Jagodzinski & Laves (1948) als 'eindimensional' fehlgeordnet bezeichnet. Es können dabei identische Netzebenen bezüglich ihrer Lage zueinander fehlgeordnet sein, oder aber verschiedene Arten geordneter Netzebenen sich in statistischer Weise abwechseln. Den ersten Fall wollen wir 'eindimensionale Lagenfehlordnung', den letzteren 'eindimensionale Artenfehlordnung' nennen. Es können natürlich auch beide Möglichkeiten nebeneinander auftreten; wir sprechen dann kurz von 'kombinierter eindimensionaler Fehlordnung'.

Die ersten Ansätze zur Berechnung der Röntgenintensitäten eindimensionaler fehlgeordneter Kristalle

stammen von Landau (1937) und Lifschitz (1937, 1939). Ihre Voraussetzungen sind an so spezielle Annahmen geknüpft, dass eine praktische Anwendung ihrer Ergebnisse auf vorkommende Fälle zu umständlich erscheint; es wurde aber von diesen Autoren grundsätzlich der Weg für die Lösungsmöglichkeit der Problemstellung gewiesen.

Weitere spezielle Fälle wurden von Wilson (1942) sowie Hendricks & Teller (1942) ausgerechnet. In der ausführlicheren Arbeit der letzteren Autoren wurden einige Fälle ohne Wechselwirkungen der Schichten berechnet—d.h. die Schichten haben keinen Einfluss auf die Nachbarschichten. Auch der Fall hexagonaler bzw. kubischer Kristalle, bei denen Lagefehler in der Aufeinanderfolge der Schichten im Sinne der dichtesten

Kugelpackungen auftreten, wird behandelt. Der letzte Fall wurde auch von Wilson gelöst; seine Lösungsmethode (Differenzgleichungen) besitzt jedoch die grössere Allgemeinheit und ist trotzdem noch einfacher als der von Hendricks & Teller beschriebene Weg (Matrizen). Ausserdem gibt Wilson eine quantitative Anwendung seiner Ergebnisse auf die von Edwards & Lipson (1942) hergestellten Aufnahmen von wärmebehandeltem Kobalt. Dass man aber bei der quantitativen Auswertung von Pulveraufnahmen vorsichtig sein muss, haben die von Jagodzinski & Laves (1948) veröffentlichten Einkristallaufnahmen eindimensional fehlgeordneter Kristalle gezeigt. Es ist offenbar die Kenntnis des gesamten Intensitätsverlaufs der diffusen Reflexe dazu notwendig. Weiterhin kann aus den gleichen Aufnahmen entnommen werden, dass die vorhandenen Ansätze zur Klärung des Intensitätsverlaufs nicht ausreichen. Es erscheint deshalb notwendig, das gesamte Gebiet unter einheitlichen und verallgemeinerten Gesichtspunkten erneut zu behandeln.

Die hierbei aufgeworfene Problemstellung läuft offensichtlich darauf hinaus, die Wahrscheinlichkeit des Ausfalls irgendeiner geordneter Netzebene in Abhängigkeit vom Ordnungszustand ihrer Umgebung zu ermitteln. Es soll das an einem Beispiel eindimensionaler Artenfehlordnung erläutert werden. Nehmen wir einmal an, der Kristall sei aus zwei Netzebenenarten A und B aufgebaut, die im Mittel mit gleicher Häufigkeit vorkommen. Da immer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten bestehen, wird die Wahrscheinlichkeit, an einer bestimmten Stelle eine A -Schicht zu finden, nicht unabhängig davon sein, ob die Nachbarschichten A - oder B -Schichten waren. Aber auch die zweite, dritte, usw. Schicht werden einen, wenn auch geringeren, Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit des Ausfalls besitzen. Zu einer exakten Berechnung müssen also alle diese Schichten mit herangezogen werden. Da damit gerechnet werden muss, dass dieser Einfluss—wir nennen ihn hier s (Reichweite der Wechselwirkungen)—sehr weit reicht, und die exakte Lösung deshalb nicht möglich sein wird, muss man versuchen, Näherungslösungen für kleine s zu finden, um daraus abzuschätzen, wie sich die Einführung grösserer Reichweiten auswirken wird.

Ganz einfach ist die Berechnung für $s=0$, d.h. wenn keine Wechselwirkungen der Schichten untereinander bestehen. Setzen wir voraus, dass die Netzebenen des Kristalls ihren konstanten Abstand beibehalten, so können wir die von Wilson (1942) aufgestellte Gleichung für die Intensität ohne weiteres übernehmen:*

$$I = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1 \sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1 \sin^2 \frac{1}{2} A_2} \sum_{m=-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} \times (N_3 - |m|) \overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} \exp[im A_3]; \quad (1)$$

* Diese Bedingung ist bei allen bisher gefundenen Beispielen erfüllt, mit Ausnahme des Montmorillonites.

dabei bedeuten

I = Intensität der gebeugten Strahlung;

N_1, N_2, N_3 = Anzahl der Translationen in den Translationsrichtungen $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (\mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 sind Translationsvektoren der strengen Ordnung);

$$A_\nu = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{a}_\nu \cdot \mathbf{s} - \mathbf{s}_0);$$

\mathbf{s}_0, \mathbf{s} = Einheitsvektor der Richtung des einfallenden und gebeugten Strahls;

j_3 = Summationsindex in Richtung \mathbf{a}_3 (\mathbf{a}_3 ist immer senkrecht $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$);

m kennzeichnet die von der Schicht j_3 im Abstand m befindliche Netzebene (m = ganze Zahl);

S_{j_3} bzw. S_{j_3+m} = Strukturfaktor der Schicht j_3 bzw. $j_3 + m$.

Ist nun $s=0$, dann wird $\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*}$ unabhängig von m , mit Ausnahme des Mittelwerts für $m=0$.

Es ist $\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} = |\overline{S_{j_3}}|^2$ für $m \neq 0$

und $\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} = |\overline{S_{j_3}}|^2$ für $m=0$.

Dabei sind $|\overline{S_{j_3}}|^2$ und $|\overline{S_{j_3}}|^2$ folgendermassen definiert:

$$|\overline{S_{j_3}}|^2 = \frac{1}{\mu^2} \left| \sum_{\nu=1}^{\mu} S_\nu \right|^2,$$

$$|\overline{S_{j_3}}|^2 = \frac{1}{\mu} \sum_{\nu=1}^{\mu} |S_\nu|^2,$$

μ = Anzahl der verschiedenen Netzebenenarten oder -lagen. Mit diesen Werten ergibt sich nach Herausziehen des Gliedes aus der Summe in (1)

$$I = R \left[N_3 (|\overline{S_{j_3}}|^2 - |\overline{S_{j_3}}|^2) + |\overline{S_{j_3}}|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} \right], \quad (2)$$

mit $R = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1 \sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1 \sin^2 \frac{1}{2} A_2}$.

Von besonderer Bedeutung sind hier die beiden Sonderfälle

$$(1) |\overline{S_{j_3}}|^2 = 0 \quad \text{und} \quad (2) |\overline{S_{j_3}}|^2 = |\overline{S_{j_3}}|^2.$$

Für Fall (1) ergeben sich nur diffuse Interferenzen (Gitterstäbe im reziproken Gitter) der Intensität*

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3 |\overline{S_{j_3}}|^2.$$

Für Fall (2) erhält man nur scharfe Interferenzen mit der Maximal-Intensität

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 |\overline{S_{j_3}}|^2.$$

* Das gilt natürlich nur für h, k ganzzahlig, während l alle Werte annehmen kann. Die Intensität schwankt also auf 'Gitterstäben' im reziproken Gitter mit dem Mittelwert der Strukturfaktoren der Schichten; sind die Schichten zweidimensional, so verläuft die Intensität unabhängig von l (wenn man vom Abfall des Streuvermögens der Atome absieht).

D.h. die diffusen Interferenzen verhalten sich bezüglich ihrer Maximal-Intensität zu den scharfen wie

$$N_3 : N_3^2 = 1 : N_3;$$

für einen Idealkristall ohne Absorption müssten die diffusen Reflexe also vernachlässigbar sein. Dass sie trotzdem auf den Röntgenaufnahmen zu erkennen sind, liegt einerseits daran, dass für die scharfen Interferenzen der Lorentz'sche Integralwert der gestreuten Intensität massgebend ist, andererseits daran, dass die verwendete geometrische Theorie die Rückwirkungen der Interferenzen auf den Primärstrahl, die für die scharfen Interferenzen erheblich stärker sein müssen, ausser Acht lässt. Für einen quantitativen Vergleich müsste also, solange die scharfen Interferenzen nicht durch kleine N_3 erheblich verbreitert werden, immer die dynamische Theorie berücksichtigt werden.

Wir wollen das obige Ergebnis an einigen charakteristischen Beispielen erläutern:

Beispiel 1

Eindimensionale Lagenfehlordnung. Strukturfaktor der Netzebenen F . Lagemöglichkeiten für das Anfangsatom der Schicht: 00, $\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = \frac{1}{16} \{1 + \exp[\pi i h] + \exp[\pi i k] + \exp[\pi i(h+k)]\}^2 |F|^2,$$

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = 0 \quad \text{für } h, k \text{ gemischt oder ungerade,} \\ = |F|^2 = |\overline{S}_{j_3}|^2 \quad \text{für } h, k \text{ gerade;}$$

d.h. man erhält nur scharfe und nur kontinuierliche Gitterstäbe im reziproken Gitter.

Beispiel 2

Eindimensionale Artenfehlordnung. Zwei Netzebenenarten mit Strukturfaktor F_1 und F_2 , relative Häufigkeit von F_1 α und F_2 $(1-\alpha)$.

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = (\alpha F_1 + (1-\alpha) F_2)^2 = \alpha^2 F_1 F_1^* + \alpha(1-\alpha)(F_1 F_2^* + F_2 F_1^*) + (1-\alpha)^2 F_2 F_2^*,$$

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = \alpha |F_1|^2 + (1-\alpha) |F_2|^2.$$

Nach (2) ergibt sich für I

$$I = R \left\{ N_3 (|F_1|^2 - F_1 F_2^* - F_2 F_1^* + |F_2|^2) (1-\alpha) \alpha + [\alpha^2 |F_1|^2 + \alpha(1-\alpha)(F_1 F_2^* + F_2 F_1^*) + (1-\alpha)^2 |F_2|^2] \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} \right\}.$$

Sind F_1, F_2 reell, so ist

$$I = R \left[N_3 \alpha (1-\alpha) (F_1 - F_2)^2 + (\alpha F_1 + (1-\alpha) F_2)^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} \right].$$

Es sind alle Gitterstäbe mit scharfen und diffusen Interferenzen belegt.

Beispiel 3

Kombinierte eindimensionale Fehlordnung. Lagemöglichkeiten 00, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ (dichteste Kugelpackung). Artenmöglichkeiten F_1, F_2 (reell) (gleiche Häufigkeit).

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = \frac{1}{36} \{1 + \exp[\frac{2}{3}\pi i(h+2k)] + \exp[\frac{2}{3}\pi i(2h+k)]\}^2 |F_1 + F_2|^2 \\ = 0 \quad \text{für } h+2k \not\equiv 0 \pmod{3},$$

$$= \frac{1}{4} (F_1 + F_2)^2 \quad \text{für } h+2k \equiv 0 \pmod{3}.$$

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = \frac{1}{2} (F_1^2 + F_2^2).$$

Einsetzen in (2) ergibt

$$\text{für } h+2k \equiv 0 \pmod{3}$$

$$I = R \left[\frac{N_3}{4} (F_1 - F_2)^2 + \frac{1}{4} (F_1 + F_2)^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} \right];$$

d.h. scharfe und diffuse Interferenzen wie bei eindimensionaler Artenfehlordnung (mit F_1 und F_2). Für $h+2k \not\equiv 0 \pmod{3}$ erhält man

$$I = \frac{1}{2} R N_3 (F_1^2 + F_2^2);$$

d.h. nur diffuse Reflexe aber mit stärkerer Intensität als für $h+2k \equiv 0 \pmod{3}$.

Beispiel 4

Eindimensionale Lagenfehlordnung (identische Netzebenen F). Es sind alle Lagen möglich, die Netzebenen sind aber noch mit ihren Translationsvektoren parallel.

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = |F|^2$$

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = \left\{ |F| \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \exp[2\pi i(hx+ky)] dx dy \right\}^2 \\ = |F|^2 \frac{1}{\pi^4 h^2 k^2} \sin^2 \pi h \sin^2 \pi k.$$

Da h, k immer ganzzahlig sind, ist $|\overline{S}_{j_3}|^2 = 0$ für alle h, k mit Ausnahme $h=k=0$; für $h=k=0$ ist

$$|\overline{S}_{j_3}|^2 = |F|^2.$$

D.h. es gibt nur diffuse Gitterstäbe für h oder k bzw. beide $\neq 0$; die (00 l) sind normale scharfe Interferenzen. Das gilt aber nur, wenn N_1, N_2 gross sind, wie man aus obiger Gleichung sofort erkennt; denn bei genügend kleinen Werten von N_1, N_2 werden auch nichtganzzahlige h, k zulässig.

Für die ersten drei der hier gewählten Beispiele lässt sich ein wirklich vorkommender Kristall angeben, für den die angenommene Fehlordnungsart im Prinzip zutrifft, nur mit dem Unterschied, dass im allgemeinen Wechselwirkungen vorhanden sind. Für das Beispiel (4) glaubt Warren (1941) in wärmebehandeltem Graphit einen Vertreter gefunden zu haben.

Das Beispiel (1) trifft quantitativ zu für einige Maucherite, bei denen neben nur scharfen Interferenzen auf Stäben h, k = gerade, nur diffuse Intensität auf allen

übrigen Gitterstäben auftritt, die mit dem Strukturfaktor der 'Schichtpakete' schwankt. Allerdings sind bei den meisten Maucheriten Wechselwirkungen vorhanden, die sich durch Schwankungen mit höherer Identitätsperiode zu erkennen geben.

Beispiel (2) kann auf die Entmischung von übersättigten Al-Cu Mischkristallen bei Zimmertemperatur angewendet werden. Es entstehen dort nach Guinier (1942) zweidimensionale kupferreiche Absonderungen. Es wird später noch darauf eingegangen werden.

Beispiel (3) kommt im Prinzip bei gleichen Vorgängen in Al-Mg Mischkristallen vor. Es entstehen dort Gebiete der ungefähren Zusammensetzung Al_2Ag , die im Gegensatz zur kubischen Kugelpackung des Wirtgitters die hexagonale Kugelpackung einnehmen. Man versteht damit sofort die von Barrett, Geisler & Mehl (1941) beobachtete schwache Intensität des diffusen (00 l) Gitterstabes. (Indizierung auf schiefhexagonale Aufstellung bezogen.)

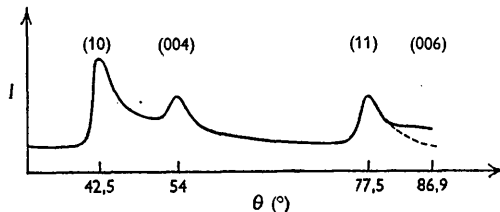


Fig. 1. Von Warren (1941) veröffentlichte Photometerkurve eines wärmebehandelten Graphits. Zu beachten ist die geringe Intensität von (004) sowie das nur noch ganz diffus angedeutete Maximum (006).

Das Beispiel (4) hat Warren (1941) mathematisch behandelt; er behauptet, dass die Streuung der diffusen Interferenzen 'inkohärent' sei. Man sieht aus dieser Berechnung sofort, dass keine 'inkohärente' Streuung vorliegt, weil die Streuamplituden in gleicher Weise summiert werden; sie kommt hier nur als Spezialfall für ganzzahlige h, k heraus. Weiterhin führt Warren die in Fig. 1 wiedergegebene Photometerkurve einer Debye-Scherreraufnahme von wärmebehandeltem Graphit als Beispiel für 'kristalline' Reflexe (00 l) und zweidimensionale Interferenzen an. Dass diese Auffassung nicht richtig sein kann, lässt sich aus Fig. 1 ohne weiteres ablesen. Es ist nämlich der Reflex (004) gegenüber den zweidimensionalen Interferenzen viel zu schwach, da ersterer sich zu letzteren grössenordnungsmässig wie $N:1$ verhalten sollte,* was selbst bei einer geringen Anzahl von Netzebenen mit den auf der Photometerkurve verzeichneten Intensitäten nicht vereinbar ist. Weiterhin hätte auf der Aufnahme auch noch (006) erscheinen müssen. Wenn man auf der Abzisse in Fig. 1 die Werte von θ (für (006) $\theta \approx 86,9^\circ$) für die einzelnen Interferenzen einträgt, so fällt der Winkelwert $86,9^\circ$ gerade mit dem Ende der Photo-

* Hier dürfen ausnahmsweise die maximalen Intensitäten verglichen werden, weil die Reflexe in Fig. 1 so stark verbreitert sind, dass der Lorentz'sche Integralwert nicht berücksichtigt zu werden braucht.

meterkurve zusammen. Man kann (006) auch noch als ganz verwaschenes Maximum ahnen. Dieser erhebliche Anstieg der Linienbreite gibt sofort den Beweis dafür, dass in der Richtung der c Achse keine Ordnung im Sinne eines Kristalls sondern nur noch Ordnung bzw. Unordnung im Sinne einer Flüssigkeit vorliegen kann. Es ist dies ein interessanter Hinweis dafür, dass bei Graphit ein tiefer, liegender Schmelzpunkt für die schwache Bindung in Richtung der c Achse auftreten kann. Es wird dieser Schmelzpunkt wesentlich von der Ausdehnung der Kristallite in der a und b Richtung abhängen.

Die bisher behandelten Fälle werden immer nur dann auftreten, wenn die Möglichkeiten der Lage oder Art der Netzebenen völlig gleichwertig in bezug auf die Gitterenergie des Gesamtkristalls sind. Das ist nun aber in der Mehrzahl der vorkommenden Fälle nicht der Fall.

Wir wollen deshalb nunmehr Wechselwirkungen zwischen den Netzebenen einführen und beginnen mit $s=1$. Es muss berechnet werden, wie weit sich der direkte Einfluss von $s=1$ indirekt noch auf weitere Schichten überträgt. Bei einer eindimensionalen Lagenfehlordnung liegt oft das Problem vor, dass eine Netzebene mehrere bezüglich der Symmetrie völlig gleichwertige Lagen in bezug auf die benachbarte Netzebene einnehmen kann. In einem solchen Fall ist immer für gewisse Werte von h, k $|\overline{S}_{j_3}|^2=0$ oder $|\overline{S}_{j_3}|^2=|\overline{S}_{j_3}|^2$. Meistens besteht aus Gründen der dichtesten Packung daneben die Bedingung, dass die gleiche Lage in der benachbarten Schicht nicht auftreten darf. Wir haben hier also die Wechselwirkung der Reichweite $s=1$ und wollen diesen Fall ganz allgemein durchrechnen.

Wir nennen die auftretenden Lagemöglichkeiten A_1, \dots, A_n . Hat irgend eine beliebig herausgegriffene Schicht die Lage A_v , so ist die Wahrscheinlichkeit, in der Nachbarschicht die Lagen $A_1, \dots, A_{v-1}, A_{v+1}, \dots, A_n$ zu finden, für jede der genannten Lagen gleich, während die Wahrscheinlichkeit, die Schicht A_v als Nachbarschicht zu finden, gleich 0 ist. Nennen wir die Wahrscheinlichkeit, in der m ten Schicht die gleiche Lage wie in der Ausgangsschicht zu finden, P_m , so ergibt sich folgende Rekursionsformel (Differenzgleichung):

$$P_m = \frac{1 - P_{m-1}}{n-1}. \quad (3)$$

Die Bildung der homogenen Gleichung ergibt die charakteristische quadratische Gleichung

$$\mathfrak{N}^2 + \frac{2-n}{n-1} \mathfrak{N} - \frac{1}{n-1} = 0,$$

deren beide Lösungen

$$\mathfrak{N}_1 = 1, \quad \mathfrak{N}_2 = 1/(1-n)$$

partikuläre Lösung der homogenen Gleichung sind. Die allgemeine Lösung lautet

$$P_m = K_1 + K_2 \mathfrak{N}_2^m. \quad (4)$$

Einsetzen von (4) in (3) ergibt $K_1=1/n$. K_2 errechnet sich aus der Bedingung, dass $P_0=1$ sein muss, zu

$$K_2=(n-1)/n.$$

Somit ist die Lösung der Gleichung (3)

$$P_m = \frac{1}{n} \left[1 + (n-1) \left(\frac{1}{1-n} \right)^m \right]. \quad (5)$$

Der Mittelwert $\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*}$ lässt sich nun leicht ausrechnen (mit $F_{A_1}, F_{A_2}, \dots, F_{A_n}$ = Strukturfaktor der Lagen A_1, A_2, \dots, A_n).

$$\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} = \frac{1}{n} \left\{ F_{A_1} \left[P_m F_{A_1}^* + \frac{1-P_m}{n-1} (F_{A_2}^* + \dots + F_{A_n}^*) \right] \right.$$

$$+ \dots + F_{A_n} \left[P_m F_{A_n}^* + \frac{1-P_m}{n-1} (F_{A_1}^* + \dots + F_{A_{n-1}}^*) \right] \left. \right\}.$$

Ausrechnung ergibt

$$\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} = C_1 + C_2 \left(\frac{1}{1-n} \right)^m, \quad (6)$$

mit

$$C_1 = |\overline{F_{A_\nu}}|^2, \\ C_2 = |F|^2 - |\overline{F_{A_\nu}}|^2.$$

Setzt man (6) in (1) ein, so erhält man

$$I = R \left\{ \sum_{m=-(N_3-1)}^{+(N_3-1)} (N_3 - |m|) \left[C_2 \left(\frac{1}{1-n} \right)^m + C_1 \right] \times \exp [imA_3] \right\}.$$

Die Aufsummierung dieser Gleichung ergibt

$$I = R \left\{ C_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + C_2 N_3 \frac{1 - \left(\frac{1}{n-1} \right)^2}{1 + \frac{2}{n-1} \cos A_3 + \left(\frac{1}{n-1} \right)^2} \right\}, \quad (7)$$

wobei in der geschweiften Klammer der Gleichung (7) bereits das Glied

$$2C_2 \frac{2\mathfrak{N}^2 + \mathfrak{N}(1 + \mathfrak{N}^2) \cos A_3 + \mathfrak{N}^{N_3+1} \cos(N_3-1)A_3 - 2\mathfrak{N}^{N_3+2} \cos N_3 A_3 + \mathfrak{N}^{N_3+3} \cos(N_3-1)A_3}{(1 + 2\mathfrak{N} \cos A_3 + \mathfrak{N}^2)^2}$$

(wo $\mathfrak{N}=1/(n-1)$) vernachlässigt wurde, weil es für grosse N_3 klein wird. Wie vorhin bereits erwähnt, ist in dem hier behandeltem Fall für alle h, k entweder C_1 oder C_2 gleich 0, d.h. es ergeben sich, genau so wie bei der eindimensionalen Lagenfehlordnung ohne Wechselwirkungen, Gitterstäbe mit nur scharfen und solche mit nur diffusen Reflexen. Allerdings ist die Intensität auf den Gitterstäben nicht mehr unabhängig von l , sondern schwankt gemäss dem Verlauf des zweiten Gliedes der Gleichung (7).

In ganz analoger Weise kann man den Fall für die eindimensionale Artenfehlordnung ableiten. Legen

wir zwei verschiedene Netzebenenarten mit den reellen Strukturfaktoren F_1 und F_2 zugrunde, und nennen wir weiterhin die Wahrscheinlichkeit eine ungleiche Schicht als nächsten Nachbarn zu finden (wir nennen sie hier kurz Fehlwahrscheinlichkeit) für F_1 α , und für F_2 β , so ergeben sich folgende Differenzgleichungen für F_1 und F_2 :

$$F_1: P_m^{(1)} = P_{m-1}^{(1)}(1-\alpha) + (1-P_{m-1}^{(1)})\beta; \quad (8a)$$

$$F_2: P_m^{(2)} = P_{m-1}^{(2)}(1-\beta) + (1-P_{m-1}^{(2)})\alpha. \quad (8b)$$

Die Durchführung der Lösung der beiden Gleichungen erfolgt in der vorhin angegebenen Weise. Es ergibt sich für die beiden Gleichungen folgende Lösung

$$P_m = A + B\mathfrak{N}^m.$$

$\mathfrak{N}=1-(\alpha+\beta)$ sowohl für (8a) als auch (8b);

$$A, B \text{ ist für (8a) } \frac{\beta}{\alpha+\beta}, \frac{\alpha}{\alpha+\beta};$$

$$A, B \text{ ist für (8b) } \frac{\alpha}{\alpha+\beta}, \frac{\beta}{\alpha+\beta}.$$

Nennen wir weiterhin w_1 bzw. w_2 die Wahrscheinlichkeiten beim Durchlaufen des Kristalls eine Netzebene F_1 bzw. F_2 zu finden, so ergibt sich

$$\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} = w_1 F_1 [P_m^{(1)} F_1^* + (1-P_m^{(1)}) F_2^*] + w_2 F_2 [P_m^{(2)} F_2^* + (1-P_m^{(2)}) F_1^*]. \quad (9)$$

w_1 und w_2 lassen sich aus den Fehlerwahrscheinlichkeiten ermitteln, denn es gelten folgende Beziehungen

$$w_1 + w_2 = 1, \quad w_1/w_2 = \beta/\alpha.$$

Damit erhalten wir

$$w_1 = \frac{\beta}{\alpha+\beta}, \quad w_2 = \frac{\alpha}{\alpha+\beta}.$$

Mit diesen Werten berechnen wir Gleichung (9) zu

$$\overline{S_{j_3} S_{j_3+m}^*} = K_1 + K_2 [1 - (\alpha + \beta)]^m, \quad (10)$$

mit

$$K_1 = \frac{1}{(\alpha + \beta)^2} (\beta F_1 + \alpha F_2)^2,$$

$$K_2 = \frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2} (F_1 - F_2)^2.$$

Setzt man (10) in (1) ein, so erhält man für die Intensität

$$I = R \left[K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + K_2 \frac{N_3 (1 - \mathfrak{N}^2)}{1 - 2\mathfrak{N} \cos A_3 + \mathfrak{N}^2} \right], \quad (11)$$

mit $\mathfrak{N}=1-(\alpha+\beta)$.

Dabei wurde ein dem bereits in Gleichung (7) vernachlässigten Ausdruck analoges Glied aus den gleichen Gründen weggelassen.

Auch hier erhalten wir wieder das analoge Ergebnis zur eindimensionalen Artenfehlordnung mit $s=0$; auf allen Gitterstäben liegen scharfe und diffuse Interferenzen, mit dem Unterschied, dass im Falle $s=1$ eine l -Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs gemäss dem zweiten Glied von Gleichung (11) eintritt.

Es ist dabei zu beachten, dass die Breite der Maxima des diffusen Anteils von Gleichung (11) nur von $\alpha + \beta$, und nicht von α und β getrennt, abhängig ist. Liegt insbesondere das Verhältnis $w_1 : w_2 = c$ fest, so besteht die Beziehung

$$\beta = c\alpha;$$

β wächst also in einem solchen Falle proportional zu α . Man sieht daraus, dass die Breite der Maxima nur im Grenzfalle $\beta \ll \alpha$ oder $\alpha \ll \beta$ durch die 'Teilchengröße' der einen Komponente bestimmt wird, die absolute Intensität ist aber nicht F_1^2 oder F_2^2 sondern $(F_1 - F_2)^2$ proportional.

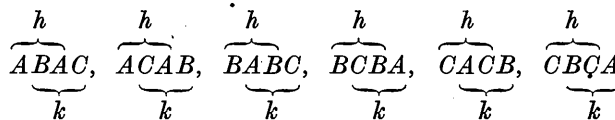
Es hat zwar den Anschein, dass diese Bedingungen für die Entmischungsvorgänge in Al-Cu Legierungen, auf die dieses Beispiel angewendet werden kann, erfüllt sind. Man stösst jedoch bei der Modellvorstellung dieses Vorgangs auf unlösbare Schwierigkeiten, wenn man die von Guinier (1942, und frühere Arbeiten) berechneten Teilchengrößen zugrunde legt. Es soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.*

Das soeben besprochene Beispiel wurde für $w_1 = w_2 = \frac{1}{2}$ (also $\alpha = \beta$) bereits von Hendricks & Teller (1942) gelöst. Sie gewannen das Gleichung (11) entsprechende, vereinfachte Ergebnis. Guinier & Griffoul (1948) diskutieren das Hendricks-Teller'sche Resultat eingehend bezüglich der bei einem Realkristall zu erwartenden Linienbreiten; sie versuchen, dieses eindimensionale Modell auch auf einen dreidimensional-fehlgeordneten Kristall vom Typ des NaCl zu erweitern. Der von ihnen beschrittene Weg ist aber deswegen unzulässig, weil sie die Wahrscheinlichkeiten, zwei gleiche Nachbarn zu finden, für die drei Haupttranslationsrichtungen unabhängig voneinander ansetzen. Das würde ja bedeuten, dass sich die Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten der Atomkette in einer Haupttranslationsrichtung als unabhängig von der Umgebung der Kette ergeben würden; dies trifft aber sicher nicht zu.

Damit wollen wir unsere Betrachtungen über die Wechselwirkungen der Reichweite $s=1$ abschliessen. Bezüglich der scharfen Interferenzen ist dabei keine Veränderung gegenüber dem Fall $s=0$ eingetreten. Für die diffusen Reflexe ergibt sich je nach der Art der Wechselwirkungen ein verschiedenes 'Pulsieren' der Intensität auf den Gitterstäben.

Der Fall $s=2$ wurde für den Spezialfall der dichtesten Kugelpackungen von Wilson und Hendricks & Teller gelöst. Wir nennen die drei Lagemöglichkeiten der dichtesten Kugelpackungen A, B, C . Eine symmetrische Unterscheidbarkeit zweier beliebig herausgegriffener Schichten gibt es nicht. Die nächst Schicht kann nur im Sinne einer kubischen Ordnung ABC oder der hexagonalen Ordnung ABA angegeben werden. Wilson beschreibt dies mit der Fehlerwahrscheinlichkeit α ; $\alpha=0$ bedeutet hexagonale Ordnung, $\alpha=1$ aber kubische Ordnung.

Auf diesen Fall soll hier nicht eingegangen werden, weil in Teil II dieser Arbeit der gleiche Spezialfall für $s=3$ gelöst werden wird; dieser enthält natürlich $s=2$ als Spezialisierung. Drei Schichten können entweder hexagonal oder kubisch geordnet gewesen sein, die Anordnung der nächsten Schicht kann wie vorher entweder im hexagonalen Sinne oder im kubischen Sinne erfolgen. Es werden also zwei Fehlerwahrscheinlichkeiten α und β benötigt. Wir bedienen uns dazu einer vereinfachten Schreibweise, um von der willkürlichen Bezeichnung mit den Buchstaben A, B, C loszukommen; für die gleichwertigen Anordnungen



schreiben wir also in symmetrisch eindeutiger Weise hk .

Die möglichen Grenzfälle der Ordnung sind also in der Schreibweise folgendermassen charakterisiert

- $h \rightarrow h, k \rightarrow h$ (=hexagonale Ordnung (AB)),
 $h \rightarrow k, k \rightarrow h$ (=4-Schichttyp ($ABAC$)),
 $h \rightarrow h, k \rightarrow k$ (hexagonale Ordnung (AB) mit kubischer Ordnung (ABC) nebeneinander),
 $h \rightarrow k, k \rightarrow k$ (=kubische Ordnung (ABC)).

In der gleichen Weise kann man für $s=4$ die Grenzfälle der Ordnung feststellen. Man muss dabei beachten, dass zwischen polaren und unpolaren Anordnungen ein Unterschied besteht. Wenn $hk \rightarrow k$ verlangt, so muss im Gegensatz zu polaren Schichten bei unpolaren Schichten auf $kk \rightarrow h$ (also die umgekehrte Beziehung) folgen. Für den Fall $s=4$ gibt es aber noch keine Unterscheidung zwischen beiden Möglichkeiten, weil für polare Schichten keine neuen Anordnungen herauskommen.

Wir erhalten folgende Grenzfälle der Ordnung:*

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| (1) $h = AB$ | 2-Schichttyp (= Wurtzit) |
| (2) $k = ABC$ | 3-Schichttyp (= Zinkblende) |
| (3) $hk = ABAC$ | 4-Schichttyp (= SiC (III)) |
| (4) $hkk = ABACBC$ | 6-Schichttyp (= SiC (II)) |
| (5) $hkh = ABACBCAC$ | 9-Schichttyp |
| (6) $hhkk = ABACACACBCBC$ | 12-Schichttyp |

In analoger Weise erhält man für $s=5$ neben diesen Typen noch für unpolare Schichten und polare Schichten folgende Schichttypen:

- | | |
|------------------------------|--------------|
| (7) $kkkhh = ABCAB$ | 5 Schichten |
| (8) $kkkh = ABCABACB$ | 8 Schichten |
| (9) $hkh = ABACACBCB$ | 9 Schichten |
| (10) $kkhhh = ABCACACBAB$ | 10 Schichten |
| (11) $kkkhhh = ABCABABACBAB$ | 12 Schichten |

Dazu kommen noch folgende vier Fälle und die entsprechenden in umgekehrter Richtung geschriebenen, die nur für polare Schichten zu berücksichtigen sind:

- | | | |
|------------------|------------------------------------|--------------|
| (12) $kkhkhkh$ | $= ABCACBCBACAB$ | 12 Schichten |
| (13) $kkkhkhkh$ | $= ABCABACACBACAB$ | 14 Schichten |
| (14) $kkhkhkhkh$ | $= ABCACBCBCABACAC$
$ABCBA$ | 21 Schichten |
| (15) $kkkhhkhkh$ | $= ABCABACACABCACB$
$CBCACBACB$ | 24 Schichten |

* Vorläufige Mitteilung erscheint demnächst in der *Zeitschrift für Metallkunde* (gemeinsam mit F. Laves).

* Es werden nur die sich periodisch wiederholenden Teile hingeschrieben.

Der 5-Schichttyp benötigt also eine Reichweite $s=5$; dies mag eine Erklärung für sein Nichtauftreten sein, während z.B. der 6-Schichttyp $ABACBC$ beim SiC auftritt. Es ist übrigens nicht der einzig mögliche, wie wir gleich sehen werden.

Für $s=6$ ergeben sich für die unpolaren Schichten folgende neu auftretenden Möglichkeiten (die natürlich auch für die polaren mitgelten):

(16) $hhkchk$	= ABABAC	6 Schichten
(17) $hhhhkkk$	= ABABABC	7 Schichten
(18) $hkhkkkk$	= ABACABC	7 Schichten
(19) $hkhkchk$	= ABABCBC	8 Schichten
(20) $hkhk$	= ABABCBAABC	10 Schichten
(21) $hkckk$	= ABACBACABC	10 Schichten
(22) $hhhhkchk$	= ABABABCBC	10 Schichten
(23) $hhhhkkk$	= ABABABCBAABC	14 Schichten
(24) $hhkkkk$	= ABABACBACACABC	14 Schichten
(25) $hkckk$	= ABACBCACBACBCAC	15 Schichten
(26) $hhhhk$	= ABABABCBCACAC	15 Schichten
(27) $hhhhkk$	= ABABABCACACABCBC BC	18 Schichten
(28) $hhkhkchk$	= ABABACBCBAABC BAC	18 Schichten
(29) $hkhkkk$	= ABABCBCBCAC ABC	18 Schichten
(30) $hkhkkk$	= ABACABCBCACBCB ABC	18 Schichten
(31) $hhkhkchk$	= ABABACBCACBCBC ACBAC	20 Schichten
(32) $hhkhkchk$	= ABABACBACACAC ABCBC	22 Schichten
(33) $hhhhkkk$	= ABABABCBCBCA BCACACABC	24 Schichten
(34) $hhkhkchk$	= ABABCBCACACABA CBACBCACBAC	27 Schichten
(35) $hhkhkchk$	= ABABCBCACBCA CBACBCACBAC	30 Schichten
(36) $hhhhkchk$	= ABABABCBCACACA CABACBCBCA CBAC	33 Schichten
(37) $hhhhkchk$	= ABABABCACBACBCB CBCACBCACAC ABACBAC	36 Schichten

Für polare Schichten sind noch eine grosse Anzahl weiterer Möglichkeiten vorhanden, die hier aus Raumgründen nicht mit aufgeführt werden.

Bemerkenswert ist, dass mit $s=6$ die ersten 15-

Schichttypen auftreten, nämlich $hkhk$ und $hhhk$; bekanntlich hat SiC(I) die Folge $hkhk$. Wenn man bedenkt, dass SiC(II) die Folge hkk und SiC(III) die Folge hk besitzt, so erscheint es von vornherein plausibel, dass dieser Typ von den beiden 15-Schichttypen für SiC der günstigere ist.

Setzen wir voraus, dass nicht zweimal hintereinander h auftreten darf (das erscheint plausibel, weil der hexagonale Wurtzittyp nicht existiert), ausserdem auch nicht dreimal hintereinander k vorkommen darf (auch das erscheint plausibel, weil der Zinkblendetyp nur als sogenanntes amorphes SiC bekannt ist), so kommen für SiC die folgenden Typen in Frage:

$hk, hkk, hkhk.$

Das sind aber gerade die beim SiC am häufigsten gefundenen, wie auch von mir bestätigt werden konnte.

Die Reichweite $s=6$ scheint schon hart an der Grenze zu liegen, die man überhaupt also obere Grenze für die ordnenden Kräfte im Kristall setzen kann; denn Übersichtsaufnahmen von SiC Strukturen ergaben, dass in den Fällen, wo die 15-Schichtstruktur auftrat, auch immer ein relativ hoher Fehlordnungsgrad zu beobachten war.

Schrifttum

- BARRETT, C. S., GEISLER, A. H. & MEHL, R. F. (1941). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **336**, 6.
 EDWARDS, O. S. & LIPSON, H. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 268.
 GUINIER, A. (1942). *J. Phys. Radium*, **6**, 124.
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 188.
 HENDRICKS, S. B. & TELLER, E. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 147.
 JAGODZINSKI, H. & LAVES, F. (1948). *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.* **28**, 456.
 LANDAU, L. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 579.
 LIFSCHITZ, J. M. (1937). *Phys. Z. Sowjet.* **12**, 623.
 LIFSCHITZ, J. M. (1939). *Zh. eksp. teor. Fiz.* **9**, 500.
 WARREN, B. E. (1941). *Phys. Rev.* **59**, 623.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **180**, 277.