

Diffuse Röntgenreflexe und Ordnungsübergang beim Schmelzpunkt

VON H. WEYERER

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 33 Braunschweig, Bundesallee 100, Deutschland

(Eingegangen am 7. März 1967 und wiedereingereicht am 2. Mai 1967)

X-ray photographs of polycrystalline indium (purity 99.999 %) were analysed with the aid of a recording microphotometer. At temperatures lying within the order-disorder transition near the melting point ($T_m \approx 156^\circ\text{C}$), a broad and relatively strong distribution of intensity is superimposed on the usual Bragg-reflexions. According to the defect structure of the atomic arrangement, the shape of the superimposed disorder-induced diffuse reflexions is similar to the well known coherent extra reflexions arising from thermal diffuse X-ray scattering by crystals.

Die diffusen Röntgenreflexe, auch Extrareflexe genannt und besonders eingehend von Lonsdale (1949) untersucht, nehmen mit steigender Temperatur an Intensität zu. Ihre Entstehung wird auf die Wirkung von Gitterwellen (Wellenlänge λ) zurückgeführt (z.B. James, 1958). Es handelt sich um eine unelastische, kohärente Photonenstreuung am Kristallgitter; sie bildet, als Folge einer Überlagerung scharfer Nebenlinien, breite (diffuse) und ziemlich schwache Interferenzmaxima aus. Im Gegensatz dazu erfahren die intensiven, relativ scharfen Bragg-Reflexe (kohärente elastische Streuung) mit zunehmender Temperaturbewegung der Atome eine Verminderung ihrer integrierten Intensitäten. In Fig. 1 ist schematisch die Röntgen-Intensitätsverteilung eines thermisch gestörten Gitters wiedergegeben.

Störungen des gleichmässigen Kristallbaus werden aber nicht nur durch Wärmeoszillationen der Gitterbausteine, sondern auch durch permanente Atomverlagerungen und Gitterinhomogenitäten (Fremdatome, Gitterfehler, Fehlstellen *etc.*) hervorgerufen. Gemeinsames Kennzeichen ist eine Verkleinerung der störungsfrei aufgebauten Gitterbereiche; man kann sie näherungsweise mit den Gitterwellenlängen λ gleichsetzen; den permanenten Atomverlagerungen (Ordnungseffekt) stehen die zeitlich veränderlichen Atomverlagerungen (Temperatureffekt) gegenüber.

Beim Ordnung-Unordnungs-Übergang, z.B. dem Schmelzpunkt von Metallen, findet innerhalb eines engen Temperaturintervalls, also praktisch bei konstanter Temperatur, eine tiefgreifende Änderung der Ordnung statt. Intensitätsänderungen während dieses Phasenübergangs müssen dann, falls sie überhaupt auftreten, dem Ordnungseffekt zugesprochen werden. Für ein Auftreten solcher Intensitätsänderungen spricht, dass bei Phasenumwandlungen zwischen zwei Modifikationen eines Stoffes mit erheblichen Dichteschwankungen (Jacrot, 1964) und asymmetrischen Schwingungsanteilen (Hahn & Ludwig, 1961) sowie mit irreversiblen Teilchenverlagerungen (Münster, 1959, 1962) und anderen Irregularitäten gerechnet werden muss. Ob die Streustrahlung gerade in Gestalt diffuser (kohärenter) Röntgenreflexe in Erscheinung tritt, war unbewiesen; dass sie in der Nähe von Phasenübergängen

2. Art anomal hohe Werte annehmen könnte, wurde bereits von Kriwoglaz (1957) vermutet.

Kurz unterhalb des Schmelzpunktes ($T_m \approx 156^\circ\text{C}$) sind Bilder mit Hilfe eines Röntgenbildverstärkers (Belichtungszeit wenige Sekunden) und einer monochromatischen Mo $K\alpha$ -Strahlung in einer früher beschriebenen Messanordnung (Mühe & Weyerer, 1957) im Temperaturbereich zwischen ($T_m - 1$) grd bis etwa ($T_m - 0,05$) grd aufgenommen worden. Es wurden polykristalline Proben aus Indium (Reinheitsgrad 99,999%) verwendet. Indium zählt noch zu den typischen Metallen. Die Proben wurden nicht bewegt; die belichtete Oberfläche betrug etwa 20 mm², der Einfallswinkel und Ausfallswinkel jeweils 8° bis 10°. Die Lochblende, im Abstand von 100 mm vom Präparat aufgestellt, hatte einen Durchmesser von 1 mm.

Fig. 2 zeigt die von zwei Aufnahmen erhaltenen Photometerkurven. Wie man sieht, ist es im Fall eines

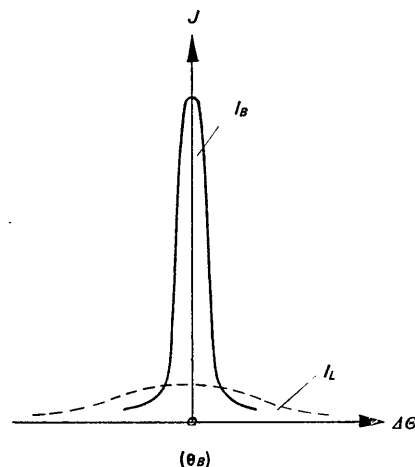


Fig. 1. Theoretische Abschätzung der Röntgenintensitätsverteilung für ein thermisch gestörtes Gitter. In der Nähe eines Bragg'schen Winkels θ_B überlagert sich den scharfen Bragg-Reflexen (integrierte Intensität I_B) noch ein kohärenter, schwacher diffuser Reflex (I_L), dessen Intensitätsverteilung $J_L \sim (1/\Delta\theta)^2$ nach aussen abnimmt; für die streuenden Gitterwellen λ gilt, abgesehen vom engen Bereich um θ_B , die Abhängigkeit $\lambda \sim 1/\Delta\theta$ [nach James, 1958, Fig. 72].

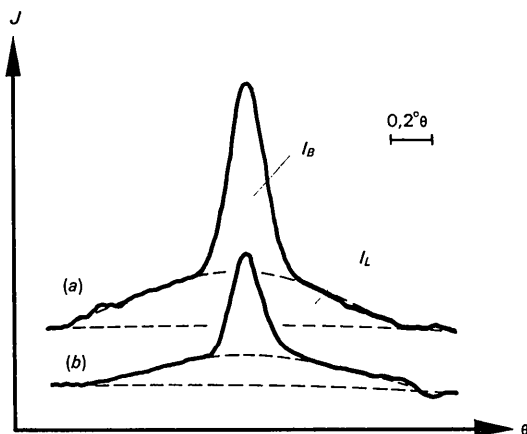


Fig. 2. Registrierkurven vom (200)-Reflex eines stark ordnungsgestörten Gitters. Der diffuse kohärente Röntgenreflex I_L hebt sich sehr deutlich vom Bragg-Reflex I_B ab. Die Proben aus polykristallinem Indium (Reinheitsgrad 99,999%) befanden sich etwa $0,7^\circ\text{C}$ (Kurve a) und $0,1^\circ\text{C}$ (Kurve b) unterhalb des Schmelzpunktes $T_m = 156,2^\circ\text{C}$. Das Diagramm wurde mit einem Röntgenbildverstärker (Belichtungszeit wenige Sekunden) aufgenommen. Die Reflexhöhe auf dem Film betrug $1,6\text{ mm}$, die Höhe des Photometerspalts 1 mm , seine Breite $0,1\text{ mm}$. Der (aus der Figur nicht ersichtliche) Anteil der inkohärenten allgemeinen Streustrahlung ist in (b) grösser als in (a) . Der Intensitätsmassstab bei (a) und (b) ist derselbe.

stetig ($ca. 0,1^\circ\text{min}^{-1}$) ablaufenden Ordnungsumschlags tatsächlich möglich, das Röntgeninterferenzprofil in den Bragg-Reflex I_B und in die (in seiner Umgebung zusätzlich angehäuften) diffuse kohärente Laval-Lonsdale-Streustrahlung I_L aufzuteilen. Zur Auswertung wurde ein registrierendes Mikrophotometer mit einem grossflächigen Spalt (Weyerer, 1966) verwendet. Es fällt auf, dass die beiden Streuanteile (Flächenanteile I_B und I_L) von derselben Grössenordnung sind. Dies weist darauf hin, dass bei den gewählten Temperaturen der Aufschmelzvorgang bereits eingesetzt und eine erhebliche Ordnungsverminderung bewirkt hat. Bei thermisch angeregten Gitterstörungen dagegen fallen, wie die Literatur nachweist, die Bragg-Reflexe noch um Grössenordnungen intensiver als die diffusen Reflexe aus. Weiterhin ist ersichtlich, dass beide Streuanteile im Gegensatz zum Temperaturverhalten innerhalb der festen Phase mit Annäherung an den Schmelzpunkt ($a \rightarrow b$ in Fig. 2) gleichsinnig an Intensität einbüßen.

Unsere experimentellen Ergebnisse können den Störungsgrad der Atomanordnungen lediglich summarisch wiedergeben. Im einzelnen zwischen den unterschiedlichen Arten von Gitterdefekten bzw. Anordnungs-

fehlern unterscheiden zu wollen, dürfte schon wegen ihrer unübersichtlichen Einwirkung auf die Röntgenintensitätsverteilung praktisch unmöglich sein. Dass aber grundsätzlich einzelne Gitterinhomogenitäten, wenigstens ausserhalb eines Phasenüberganges, zu einer diffusen, kohärenten Röntgenstreustrahlung befähigt sein könnten, ist in der Literatur bereits untersucht (Borie, 1957, 1964; Gerold, 1963, 1966; Warren & Cole, 1952; Lonsdale, 1949, S. 160; Warren, Averbach & Robert, 1951). Auch mit Neutronenstrahlen wurde an plastisch deformierten Metallen die Beobachtung gemacht, dass der diffuse Streuanteil mit der Zahl der Leerstellen oder der Zwischenatome ansteigt (Bacon, 1962, S. 391).

Die klare Scheidung zwischen den scharfen Bragg-Reflexen und den diffusen kohärenten Röntgen-Reflexen bis hin zum Schmelzpunkt macht es möglich, die während des Aufschmelzvorganges sich ändernden Nahordnungs- und Fernordnungsanteile in relativem Mass zu bestimmen. Eine Verbesserung der mit dieser Methode gewonnenen Ergebnisse und die Aufnahme ausgedehnter Messreihen erscheint möglich.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat eine Sachbeihilfe zur Verfügung gestellt. Den Herren R. Mühe und H. Voigt danke ich für Anfertigung und Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Literatur

- BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.
 BORIE, B. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 89.
 BORIE, B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 212, 827.
 GEROLD, V. (1963). *Z. Metallk.* **54**, 370, 493.
 GEROLD, V. (1966). *Z. Metallk.* **57**, 669.
 HAHN, H. & LUDWIG, W. (1961). *Z. Physik*, **161**, 404.
 JACROT, B. (1964). *The Interaction of Radiation with Solids*, p. 560. Amsterdam: North Holland Publishing Co.
 JAMES, R. W. (1958). *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Chap. V. London: Bell.
 KRIWOGLAZ, M. A. (1957). *Sov. Phys. JETP*, **5**, 1115.
 LEIBFRIED, G. & LUDWIG, W. (1961). *Solid State Phys.* **12**, 276.
 LONSDALE, K. (1949). *Crystals and X-Rays*. New York: Van Nostrand.
 MÜHE, R. & WEYERER, H. (1957). *Röntgenblätter*, **10**, 340.
 MÜNSTER, A. (1959). *Handb. Physik* **3/2**, 371.
 MÜNSTER, A. (1962). *Handb. Physik*, **13**, 217.
 WARREN, B. E., AVERBACH, B. & ROBERT, B. W. (1951). *J. Appl. Phys.* **22**, 1493.
 WARREN, B. E. & COLE, H. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 335.
 WEYERER, H. (1966). *PTB-Mitteilungen*, **76**, 3.