

Partielle Interferenzfunktionen und elektrischer Widerstand von geschmolzenen Silber-Magnesium-Legierungen

HANS F. BÜHNER und SIEGFRIED STEEB

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24 a**, 428—431 [1969]; eingegangen am 24. November 1968)

According to the theory of Faber and Ziman the electrical resistivity of Ag-Mg alloys was calculated from X-ray diffraction data. The pseudo-potentials of Animalu and Heine were used. The calculated results agree well with the data measured by the rotating field method. The calculation of partial interference functions for the different kinds of alloy systems are discussed extensively.

Für die Berechnungen des elektrischen Widerstandes geschmolzener Legierungen aus Röntgen-Beugungsdaten nach FABER und ZIMAN¹ ist neben der Kenntnis der Pseudopotentiale² die der partiellen Interferenzfunktionen notwendig. Diese wurden von ENDERBY et al.³ für Cu—Sn aus Neutronenbeugungsexperimenten, von WAGNER et al.^{4–6} für Au—Sn und Ag—Sn näherungsweise aus Röntgen-Beugungsexperimenten und von KEATING⁷ schließlich aus der Kombination von Beugungsexperimenten beider Strahlenarten erhalten. In vorliegender Arbeit werden die partiellen Interferenzfunktionen aus den in⁸ publizierten Röntgen-Beugungsexperimenten berechnet. Mit Hilfe dieser Interferenzfunktionen wird der elektrische Widerstand mit gemessenen Werten⁹ verglichen.

1. Berechnung der partiellen Interferenzfunktion

Die kohärent gestreute, in Elektroneneinheiten ausgedrückte Intensität $I_{\text{coh.e.u.}}$ kann mit Hilfe der partiellen Interferenzfunktionen nach³ folgendermaßen dargestellt werden:

$$I(s)_{\text{coh.e.u.}} = c_A^2 f_A^2(s) I_{AA}(s) + c_B^2 f_B^2(s) I_{BB}(s) + 2 c_A c_B f_A(s) f_B(s) I_{AB}(s) + c_A c_B (f_A(s) - f_B(s))^2, \quad (1)$$

c_i = Konzentration der Komponente i in At.-%
($c_A + c_B = 1$),

$f_i(s)$ = Atomformfaktor der Komponente i ,

$I_{ij}(s)$ = Partielle Interferenzfunktion.

Dabei geben die partiellen Interferenzfunktionen I_{AA} , I_{BB} und I_{AB} den auf ein streuendes Elektron normierten Beitrag der A—A-, B—B- und A—B-Paare zur Gesamtintensität wieder ($I_{AB} = I_{BA}$). Diese Funktionen sind einmal winkelabhängig und zum anderen im allgemeinen Fall von Konzentration zu Konzentration verschieden, so daß man für jede Konzentration drei Streuexperimente zur Bestimmung dieser drei Funktionen nach Gl. (1) benötigt.

Die totale (im Gegensatz zur partiellen) Interferenzfunktion $I(s)$ erhält man aus der kohärent gestreuten Intensität durch Subtraktion der monotonen Laue-Streuung und Normierung zu

$$I(s) = \frac{I(s)_{\text{coh.e.u.}} - c_A c_B (f_A - f_B)^2}{(c_A f_A + c_B f_B)^2}. \quad (2)$$

Im folgenden sollen die bei den verschiedenen Typen von Legierungssystemen auftretende Anzahl und Art von partiellen Interferenzfunktionen besprochen werden:

a) Systeme mit statistischer Verteilung der Atome verschiedener Sorten, bei denen die Lage des Hauptmaximums der Intensitätskurve nicht von der Konzentration abhängt und bei denen in den Atomverteilungskurven der reinen Komponenten die Abstände nächster Nachbarn übereinstimmen. Für diesen Fall gilt

$$I(s) = I_{AA}(s) = I_{BB}(s) = I_{AB}(s). \quad (3)$$

Ein Beispiel für diesen Typ stellt das System Hg—In dar¹⁰.

¹ T. E. FABER u. J. M. ZIMAN, Phil. Mag. **11**, 153 [1965].

² A. O. E. ANIMALU u. V. HEINE, Phil. Mag. **12**, 1249 [1965].

³ J. E. ENDERBY, D. M. NORTH u. P. A. EGELSTAFF, Phil. Mag. **14**, 961 [1966].

⁴ C. N. J. WAGNER, N. C. HALDER u. D. M. NORTH, Phys. Letters **25 A**, 663 [1967].

⁵ N. C. HALDER u. C. N. J. WAGNER, J. Chem. Phys. **47**, 4385 [1967].

⁶ N. C. HALDER u. C. N. J. WAGNER, Phys. Letters **24 A**, 345 [1967].

⁷ D. T. KEATING, J. Appl. Phys. **34**, 923 [1963].

⁸ S. STEEB u. R. HEZEL, Z. Metallk. **57**, 374 [1966].

⁹ S. STEEB u. U. MAIER, Phys. and Chem. of Liquids, demnächst.

¹⁰ N. C. HALDER u. C. N. J. WAGNER, Z. Naturforsch. **22 a**, 1489 [1967].



b) Systeme mit statistischer Verteilung der Atome verschiedener Sorten, bei denen die Lage des Hauptmaximums der Intensitätskurve sich kontinuierlich über den gesamten Konzentrationsbereich von derjenigen der reinen Komponente A zu derjenigen der reinen Komponente B verschiebt.

Für den Fall b) gilt somit

$$\begin{aligned} I_{AA}(s) &= I(s)_{\text{Reine Komponente A}}, \\ I_{BB}(s) &= I(s)_{\text{Reine Komponente B}}, \\ I_{AB}(s) &= \frac{1}{2} (I_{AA}(s) + I_{BB}(s)). \end{aligned} \quad (4)$$

Ein Beispiel für diesen Typ stellen die Systeme Hg – Tl¹¹ und Mg – Al¹² dar.

c) Systeme mit Verbindungsbildung.

α) Ist die Tendenz zur Verbindungsbildung so schwach, daß sich in der Schmelze noch keine „Verbindungsmoleküle“ mit einem dem festen Zustand gleichen Gitter ausbilden können, dann ist zumindest doch zu erwarten, daß die gegenseitigen Abstände der nächsten Nachbarn in einer Legierung mit bestimmter Zusammensetzung kleiner sind, als es dem statistischen Mittelwert entspricht. Das bedeutet, daß einmal kein Vormaximum [vgl. β)] auftritt und daß zum anderen für die Abstände nächster Nachbarn gilt

$$r_{AB}^I < \frac{1}{2} (r_A^I + r_B^I). \quad (5)$$

Für die Intensitätskurve bedeutet dies, daß zu ihrer Beschreibung drei unabhängige partielle Interferenzfunktionen benötigt werden.

Ein Beispiel für diesen Typ stellt das System Ag – Sn dar⁵.

β) Im Falle von starker Verbindungsbildung treten Vormaxima in den Intensitäten auf, die unter der Annahme von noch in der Schmelze vorhandenen festen Agglomeraten erklärt werden können. In diesem Falle sind somit für jede Konzentration mehr als drei partielle Interferenzfunktionen notwendig.

Beispiele für diesen Fall sind die Systeme Mg – Sn¹³, Mg – Ag⁸ und Mg – Pb¹⁴.

2. Berechnung der elektrischen Widerstandes von Legierungsschmelzen

Mit der Kenntnis der partiellen Strukturfaktoren kann nach einer von FABER und ZIMAN¹ angegebenen Beziehung der elektrische Widerstand einer Le-

gierungsschmelze ermittelt werden. Danach folgt der Widerstand ϱ_R aus:

$$\varrho_R = \frac{12 \pi \varrho_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 |V(s)|^2 \left(\frac{s}{2 k_F}\right)^3 d\left(\frac{s}{2 k_F}\right). \quad (6)$$

Dabei bedeutet:

$$|V(s)|^2 = c_A c_B (U_A(s) - U_B(s))^2 + \sum_{i=A}^B \sum_{j=A}^B c_i c_j U_i(s) U_j(s) I_{ij}(s), \quad (7)$$

$$\varrho_0 = \text{mittlere Atomdichte} = \frac{N_L D \cdot 10^{-24}}{A} [\text{\AA}^{-3}],$$

$$D = \text{makroskopische Dichte [g/cm}^3\text{]},$$

$$A = \text{mittleres Atomgewicht der Legierung,}$$

$$N_L = \text{Loschmidtsche Zahl [Mol}^{-1}\text{]},$$

$$k_F = \sqrt[3]{3 \pi^2 \varrho_0 Z},$$

$$v_F = \hbar k_F / m,$$

$$Z = \text{effektive Wertigkeit der Legierung,}$$

$$m = \text{Masse eines Elektrons,}$$

$$U_i(s) = \text{Fourier-Transformierte des Pseudopotentials für die Atomsorte i.}$$

Bei Verwendung der Pseudopotentiale U_i^{AH} nach ANIMALU und HEINE² müssen diese folgendermaßen modifiziert werden, um die in Gl. (7) eingehenden Potentiale zu erhalten:

$$U_i(s) = U_i^{\text{AH}} / \varrho_{i0}. \quad (8)$$

Dabei ist ϱ_{i0} die mittlere Atomdichte der reinen Komponente i.

3. Anwendung auf das System Silber-Magnesium

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, weisen die Intensitätskurven in diesem System zwischen 33,4 und 90 Atom-Proz. Magnesium ein Vormaximum auf und können daher in die Gruppe β) des obigen Kapitels 2 eingestuft werden.

Diese Kurven wurden mit Röntgen-Strahlen bestimmt. Um für die betreffenden Konzentrationen weitere Intensitätskurven für die Berechnung der partiellen Interferenzfunktionen zu erhalten, müßten Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden. Diese sind wegen der Kostspieligkeit der dazu notwendigen Isotope sehr aufwendig und häufig nicht durchführbar. Nach ENDERBY et al.¹⁵ wird

¹¹ N. C. HALDER, R. J. METZGER u. C. N. J. WAGNER, J. Chem. Phys. **45**, 1259 [1966].

¹² S. STEEB u. S. WOERNER, Z. Metallk. **56**, 771 [1965].

¹³ S. STEEB u. H. ENTRESS, Z. Metallk. **57**, 803 [1966].

¹⁴ J. HÖHLER, H. DILGER u. S. STEEB, demnächst.

¹⁵ J. E. ENDERBY, D. M. NORTH u. P. A. EGELSTAFF, Adv. Phys. **16**, 171 [1967].

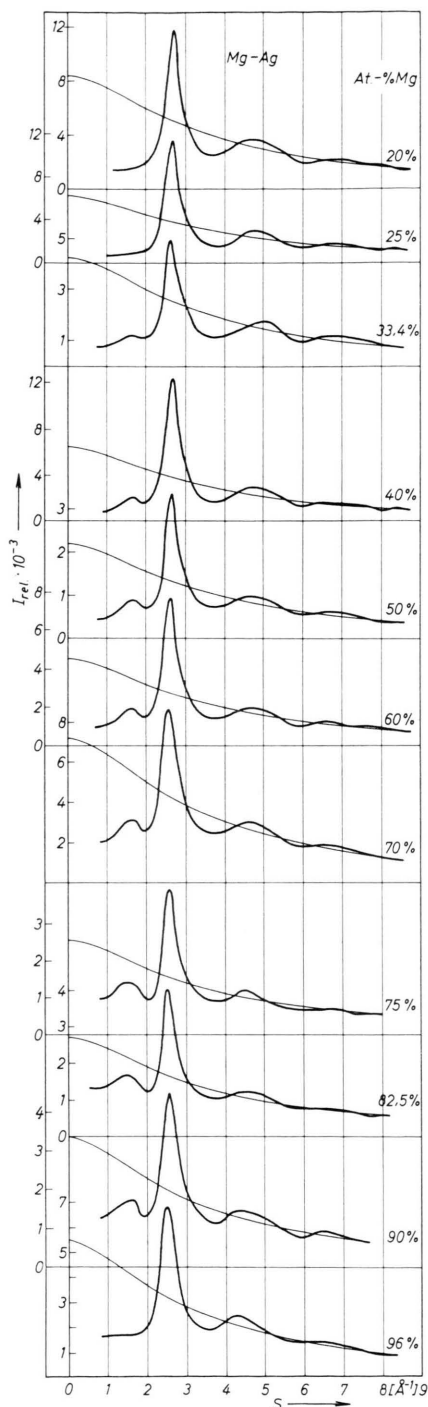


Abb. 1. Intensitätskurven geschmolzener Silber-Magnesium-Legierungen nach ⁸.

als erste Näherung angenommen, daß die partiellen Interferenzfunktionen von der Konzentration unabhängig sind. Somit genügen drei Intensitätskurven aus dem gesamten Konzentrationsbereich, um die drei partiellen Funktionen zu berechnen. Im vorliegenden Fall wurden zur Verfeinerung sechs Intensitätskurven nach Abb. 1 für diese Berechnung herangezogen und daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate die drei gesuchten Interferenzfunktionen berechnet. Die so erhaltenen Interferenzfunktionen I_{AA} , I_{BB} und I_{AB} sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von s aufgezeichnet.

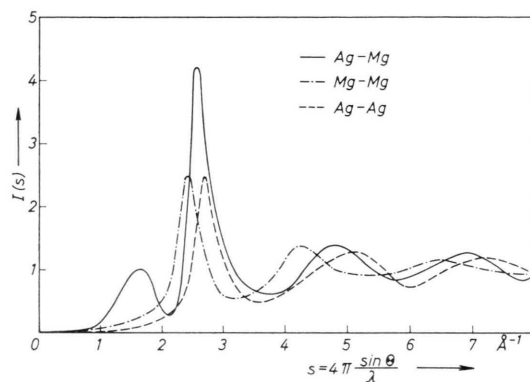


Abb. 2. Partielle Interferenzfunktionen für das System Ag-Mg.

Diese Funktionen wurden in Gl. (7) eingeführt zusammen mit den Fourier-Transformierten $U_i(s)$ der Potentiale nach Animalu und Heine, und zwar für Mg nach ² und für Ag nach ¹⁶. Die in Gl. (6)

Konzentration [At.-%] von Mg/Ag	Temperatur [°C]	ϱ_0 [Atome/Å ³]	$2k_F$ [Å ⁻¹]
0,20 / 0,80	910	0,0485	2,40
0,25 / 0,75	860	0,0480	2,42
0,33 / 0,66	795	0,0471	2,46
0,40 / 0,60	830	0,0457	2,47
0,50 / 0,50	825	0,0443	2,51
0,60 / 0,40	855	0,0427	2,53
0,70 / 0,30	785	0,0419	2,56
0,75 / 0,25	630	0,0422	2,60
0,82 / 0,18	640	0,0414	2,62
0,90 / 0,10	690	0,0402	2,62 ₅
0,96 / 0,04	720	0,0393	2,63

Tab. 1. Konzentration, Temperatur, ϱ_0 und $2k_F$ für die Legierungen, deren elektrischer Widerstand berechnet wurde.

¹⁷ I. LAUERMANN u. G. METZGER, Z. Phys. Chem. **216**, 37 [1961].

¹⁸ P. J. MCGOMIGAL, A. D. KIRSHENBAUM u. A. V. GROSSE, J. Phys. Chem. **66**, 737 [1962].

¹⁶ Wir danken Herrn Prof. C. N. J. WAGNER für die Übermittlung der von ANIMALU berechneten Potentialwerte für Ag.

¹⁹ A. ROLL u. H. MOTZ, Z. Metallk. **48**, 272 [1957].

eingehende makroskopische Dichte D wurde unter der Annahme einer idealen Mischung aus den Dichten für geschmolzenes Silber¹⁷ und geschmolzenes Magnesium¹⁸ berechnet.

In Tab. 1 sind die Konzentrationen, die Temperaturen, die mittleren Atomdichten und die Größen $2k_F$ angegeben für diejenigen Legierungen, für welche der elektrische Widerstand berechnet wurde. Abb. 3 schließlich zeigt einmal die berechneten Widerstandswerte in Abhängigkeit von der Konzentration und zum anderen die nach der Drehfeldmethode¹⁹ direkt gemessenen Widerstandswerte⁹.

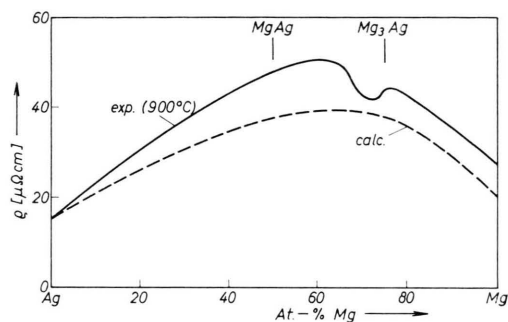


Abb. 3. Aus Röntgen-Daten berechnete und gemessene Werte des elektrischen Widerstandes im System Ag—Mg.

4. Diskussion

Der in Kapitel 2 beschriebenen Berechnung der partiellen Interferenzfunktionen lagen Intensitätskurven zugrunde, welche jeweils etwa 50 °C über der Liquiduslinie gemessen worden waren. Eine hieraus u. U. resultierende geringe Temperaturabhängigkeit der berechneten partiellen Funktionen wird vernachlässigt.

Die Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit der partiellen Funktionen und das darauf aufgebaute und hier angewandte Verfahren kann gerade für das System Silber—Magnesium nur als erste Näherung betrachtet werden. Bei dieser muß ja das Vormaximum zwangsläufig in der I_{AgMg} -Kurve auftreten. Von der festen intermetallischen Verbindung $AgMg_3$ ist lediglich das Kristallsystem (hexagonal) und die Gitterkonstanten ($a = 4,874 \text{ \AA}$, $c/a = 1,595$), jedoch nicht die Lage der Atome in der Elementarzelle bekannt. Wie in⁸ gezeigt wurde, entspricht der Lage des Vormaximums gerade die Kantenlänge a dieser Verbindung. Ob dieser Abstand einem Ag—Mg- oder Ag—Ag-Paar zuzuordnen ist, kann im Augenblick nicht entschieden werden. Eine endgültige Entscheidung ist von der Strukturaufklärung des festen Zustandes oder von einer weiteren Untersuchung der entsprechenden partiellen Atomverteilungskurve zu erwarten.

Bezüglich der Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Widerstandswerten (vgl. Abb. 3) ist zu bemerken, daß diese nach dem hier angegebenen Verfahren wesentlich besser ist, als wenn nur die totale Interferenzfunktion zur Berechnung herangezogen wird. Die Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten beim reinen Magnesium kann einerseits durch eine generell den Pseudopotentialwerten zuschreibbare Unsicherheit und andererseits mit der Störung der Experimente durch das stets vorhandene Magnesiumoxid erklärt werden.

Eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung im gesamten Kurvenverlauf kann durch die ange deutete Einordnung des Vormaximums, durch verbesserte Pseudopotentialwerte und durch Messung der Widerstandswerte im Ultrahochvakuumbereich erreicht werden.