

Nahordnung in binären Schmelzen und Mischkristallen

Alfred Boos *, Peter Lamparter und Siegfried Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart, BRD

(Z. Naturforsch. 32 a, 1222–1228 [1977]; eingegangen am 10. August 1977)

Short Range Order in Binary Melts and Binary Solid Solubilities

The X-Ray or neutron-intensity scattered from binary melts can be described in a similar way as that from a binary solid solution, namely as a sum of three contributions. One of these contributions describes the short range order scattering which consists of small angle scattering for segregated melts and which leads to premaxima for melts containing compound-like agglomerates. A method is shown to reveal the short range order parameter for the so-called simple model of the melts. A second method leads to the evaluation of the concentration of the agglomerates existing in compound-forming melts for the so-called refined model of the melts.

In den vergangenen Jahren wurden bei Beugungsuntersuchungen mittels Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung an geschmolzenen binären Legierungen häufig sogenannte Vormaxima beobachtet, erstmals an Schmelzen des Systems Mg-Sn¹, des weiteren in den Systemen Mg-Ag², Mg-Cd³, Mg-Pb⁴, Au-Al⁵, Mg-Bi⁶, Ag-Li⁷, Li-Pb⁷ und Li-Sn⁷. Die Schmelzen aller aufgeführten Systeme konnten dem Verbindungstyp zugeordnet werden. Für diejenigen Konzentrationen, wo relativ stabile intermetallische Verbindungen im festen Zustand auftreten, sind bei all diesen Systemen die Vormaxima am stärksten ausgeprägt.

Auf der anderen Seite konnte an einer Anzahl von binären Schmelzen mit Entmischungstendenz ein Effekt der Kleinwinkelstreuung beobachtet werden und zwar mittels Röntgenstrahlen an den Systemen Al-Sn⁸, Al-In⁹ und Li-Na¹⁰ sowie mit Neutronenstrahlen an den Systemen Bi-Cu¹¹, Bi-Ga¹², Bi-Zn¹² und Ga-Pb¹².

In vorliegender Arbeit wird zur Interpretation dieser Beugungerscheinungen die bisher bei der Beugung an festen binären Mischkristallen gebrauchte Methode der Modulation der Laue-Streuung auf binäre Schmelzen übertragen. Die entsprechenden Beziehungen werden im folgenden für die Röntgen-Strahlen angegeben und sind für Neutronen sinngemäß zu modifizieren.

1. Streuung an binären Mischkristallen

Ganz allgemein gilt bei der Röntgenbeugung an Materie der folgende Ausdruck für die in Elektroneneinheiten (e. u.) angegebene kohärent gestreute Intensität:

$$I_{\text{KÖH}}^{\text{e.u.}} = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp \{i \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{mn}\}, \quad (1)$$

* Teil der Dissertation des A. Boos, Universität Stuttgart, 20. 1. 1977.

wo f_m und f_n die Atomformfaktoren der Atome bedeuten, welche die Plätze m und n besetzen und durch den Vektor $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$ getrennt sind (vgl. z. B. ¹³). Die Größe $\boldsymbol{\kappa} = 2\pi (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$ ist der sogenannte Streuvektor und die Vektoren \mathbf{s} bzw. \mathbf{s}_0 sind die Einheitsvektoren in Richtung des gestreuten bzw. des einfallenden Röntgen-Strahles der Wellenlänge λ . Den Winkel zwischen \mathbf{s} und \mathbf{s}_0 bezeichnet man als Streuwinkel 2Θ und es bestimmt sich damit der Betrag des Streuvektors zu: $\kappa = 4\pi \sin \Theta/\lambda$.

Nach einiger Rechnung folgt, daß sich die an einem binären Mischkristall kohärent gestreute Intensität aus drei Anteilen zusammensetzt (vgl. ^{13a}):

$$I_{\text{KÖH}}^{\text{e.u.}} = I_{\text{MLS}} + I_{\text{NO}} + I_{\text{KR}} \quad (2)$$

mit

$$I_{\text{MLS}} = N(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2) = N a_A a_B (f_A - f_B)^2 \quad (3)$$

= Intensität der monotonen Laue-Streuung,

N = Gesamtzahl der streuenden Atome.

$$I_{\text{NO}} = \sum_m \sum_n a_A a_B (f_A - f_B)^2 \left(1 - \frac{P_{mn}^{\text{AB}}}{a_B} \right) \exp \{i \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{mn}\} \quad (4)$$

= Streuintensität, die durch die Nahordnung des Mischkristalls entsteht und schließlich

$$I_{\text{KR}} = \langle f \rangle^2 \sum_m \sum_n \exp \{i \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{mn}\} \quad (5)$$

= Intensität der kristallinen Reflexe, die allein auftreten würden, wenn jeder Gitterplatz mit einem Atom des mittleren Streuvermögens $\langle f \rangle$ besetzt wäre.

Dabei bedeutet a_A bzw. a_B die Konzentration an A- bzw. B-Atomen in Atombrüchen, $\langle f \rangle = a_A f_A + a_B f_B$, und P_{mn}^{AB} gibt die Wahrscheinlichkeit an, am Gitterplatz n ein Atom der Sorte B zu finden, wenn der Platz m von einem Atom der Sorte A besetzt ist. Die beiden ersten Anteile liefern im Gegensatz zu den kristallinen Reflexen des dritten Anteiles einen difusen Beitrag.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1.1. Modulierte Laue-Streuung (Nahordnung)

Die beiden diffusen Anteile lassen sich zusammenfassen und ergeben schließlich die Intensität der modulierten Laue-Streuung für einen polykristallinen Mischkristall, der sich makroskopisch isotrop verhält:

$$I_{\text{MOD}} = N a_A a_B (f_A - f_B)^2 \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} z_i \left(1 - \frac{P_i^{\text{AB}}}{a_B} \right) \frac{\sin \kappa r_i}{\kappa r_i} \right]. \quad (6)$$

Dabei sind alle Atome mit gleichem Abstand vom Ausgangsatom jeweils auf Kugelschalen mit den Radien r_i ($i = 1, 2, 3, 4, \dots$) zusammengefaßt. z_i bedeutet die tatsächlich in der i -Koordinationschale vorhandene Anzahl der Atome, und $\alpha_i = 1 - P_i^{\text{AB}}/a_B$ ist der Nahordnungsparameter nach Cowley¹⁴ bezogen auf die i -Schale. P_i^{AB} stellt nunmehr die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß ein aus der i -Schale um ein A-Atom herausgegriffenes Atom ein B-Atom ist.

Allein mit Hilfe des Nahordnungsparameters α_i können die binären Mischkristalle in drei Typen unterteilt werden. Diese Unterteilung gilt analog auch für binäre Schmelzen:

$$\alpha_i = 0 \text{ bedeutet } P_1^{\text{AB}} = a_B$$

und somit statistische Verteilung;

$$0 < \alpha_i \leq 1 \text{ bedeutet } a_B > P_1^{\text{AB}} \geq 0$$

und damit bevorzugte Eigenkoordination;

$$-\alpha_i/a_B \leq \alpha_i < 0 \text{ bedeutet } 1 \geq P_1^{\text{BA}} > a_B$$

und damit bevorzugte Fremdkoordination.

Der kleinste Wert von α_i beträgt somit

$$\alpha_i^{\text{min.}} = -a_A/a_B \text{ mit } (a_B \geq a_A). \quad (7)$$

Er ist also von der Zusammensetzung der binären Legierung abhängig und kann theoretisch seinen minimalsten Wert von -1 für $a_A = a_B = 0,5$ erreichen.

Abbildung 1 zeigt in einer schematischen Darstellung die modulierte Laue-Streuung in Abhängigkeit von κ für die drei Fälle $\alpha_i < 0$, $\alpha_i = 0$ und $\alpha_i > 0$. Für den Fall der statistischen Verteilung ($\alpha_i = 0$) liegt die monotone Laue-Streuung (gepunktete Linie) vor, welche für den Fall der Nahentmischung ($\alpha_i > 0$) im Bereich kleiner κ -Werte zu größeren Intensitäten hin moduliert wird (gestrichelte Linie, Kleinwinkelstreuung). Für den Fall der Nahordnung ($\alpha_i < 0$) erfolgt die Modulation im Bereich kleiner

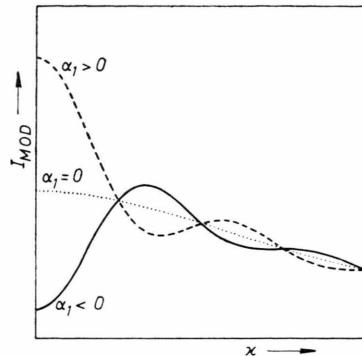


Abb. 1. Modulierte Laue-Streuung für $\alpha_i < 0$ (Nahordnung), $\alpha_i = 0$ (statistische Verteilung) und $\alpha_i > 0$ (Nahentmischung). Ordinaten- und Abszissenmaßstab sind willkürlich gewählt.

κ -Werte in Richtung zu kleineren Intensitäten hin (durchgezogene Kurve). Die Modulation führt in diesem Fall zur Ausbildung eines Maximums, das in den Beugungsdiagrammen nahgeordneter Mischkristalle als diffuses Zusatzmaximum neben den viel stärker ausgeprägten Bragg-Reflexen in Erscheinung tritt.

1.2. Modulierte Laue-Streuung (Größeneffekt)

Läßt man die Annahme fallen, daß sich die Atome exakt auf ihren Gitterplätzen befinden, dann ergibt sich ein weiterer Beitrag zur modulierten Laue-Streuung, den man als Atomgrößeneffekt bezeichnet. Mit diesem Beitrag, der zuerst von Warren, Averbach und Roberts¹⁵ diskutiert und berechnet wurde, geht Gl. (6) in die folgende Gl. (8) über:

$$I_{\text{MOD}} = N a_A a_B (f_A - f_B)^2 \cdot \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} z_i \alpha_i \frac{\sin \kappa r_i}{\kappa r_i} - \sum_{i=1}^{\infty} z_i \beta_i \left[\frac{\sin \kappa r_i}{\kappa r_i} - \cos \kappa r_i \right] \right\} \quad (8)$$

β_i bedeutet den Größeneffektparameter:

$$\beta_i = \left(\frac{1}{\eta - 1} \right) \left\{ - \left(\frac{a_A}{a_B} + \alpha_i \right) \varepsilon_i^{\text{AA}} + \left(\frac{a_B}{a_A} + \alpha_i \right) \eta \varepsilon_i^{\text{BB}} \right\} \quad (9)$$

$$\eta = f_B/f_A. \quad (10)$$

Die von den unterschiedlichen Atomgrößen herrührende Verzerrung des Gitters wird durch die drei Größen $\varepsilon_i^{\text{AA}}$, $\varepsilon_i^{\text{AB}}$ und $\varepsilon_i^{\text{BB}}$ beschrieben, die jeweils über die Atomabstände r_i^{AA} , r_i^{AB} und r_i^{BB} innerhalb der AA-, AB- und BB-Paare definiert sind, z. B.:

$$r_i^{\text{AA}} = r_i (1 + \varepsilon_i^{\text{AA}}). \quad (11)$$

Die Definitionsgleichungen für $\varepsilon_i^{\text{BB}}$ und $\varepsilon_i^{\text{AB}}$ lauten entsprechend.

1.3. Ermittlung der Nahordnungskoeffizienten α_i

Zur Ermittlung der α_i -Werte gibt es im wesentlichen drei Methoden:

Einmal folgen die α_i aus der Fourier-Transformation (FT) der in Gl. (6) enthaltenen Funktion

$$F(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{z_i \alpha_i}{r_i} \sin \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i. \quad (12)$$

Zum zweiten können die α_i dadurch ermittelt werden, daß $F(\boldsymbol{\kappa})$ nach Gl. (12) berechnet und durch Variation der Parameter α_i an den experimentellen Verlauf unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt wird. Dabei ist anzumerken, daß mit wachsendem i die α_i gegen Null gehen, und daß daher in Gl. (12) eine endliche Zahl von Summanden auftritt.

Schließlich ist noch der Vollständigkeit halber zu erwähnen die Methode nach Kaplow¹⁶, die eine Kombination beider genannten Methoden darstellt, indem die Angleichung der theoretisch berechneten Kurve an die aus dem Experiment hervorgegangene Kurve im Realraum erfolgt.

Es sei erwähnt, daß auch bei Berücksichtigung eines evtl. vorhandenen Atomgrößeneffektes bei der Ermittlung der α_i -Werte keine prinzipiellen Schwierigkeiten auftreten.

2. Streuung an binären Schmelzen

2.1. Streuintensität

Die theoretische Behandlung der Streuung von Röntgen-Strahlen an einer binären Schmelze geht ebenso wie diejenige an einem festen Mischkristall zurück auf Gl. (1) und führt üblicherweise auf die folgende Beziehung für die kohärent gestreute Intensität (vgl. ^{13, 17}), bezogen auf ein Atom:

$$I_{\text{KÖH}}^{\text{e.u.}}(\boldsymbol{\kappa}) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\varrho(r) - \varrho_0) \frac{\sin \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}}{\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} dr. \quad (13)$$

2.2. Anzahldichten

Mit $\varrho(r)$ wird dabei die totale Anzahldichte der Atome innerhalb der Schmelze bezeichnet, die sich folgendermaßen aus den partiellen Anzahldichten $\varrho_{ij}(r)$ ableiten läßt:

$$\varrho(r) = \frac{a_A f_A^2 \varrho_{AA}(r) + a_A f_B^2 \varrho_{BB}(r) + a_A f_A f_B \varrho_{AB}(r) + a_B f_B f_A \varrho_{BA}(r)}{\langle f \rangle^2}. \quad (14)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} \varrho_{AA}(r) &= \text{Anzahldichte der A-Atome um ein A-Atom,} \\ \varrho_{BB}(r) &= \text{Anzahldichte der B-Atome um ein B-Atom,} \\ \varrho_{AB}(r) &= \text{Anzahldichte der B-Atome um ein A-Atom,} \\ \varrho_{BA}(r) &= \text{Anzahldichte der A-Atome um ein B-Atom.} \end{aligned}$$

Es gilt weiterhin die Beziehung

$$\varrho_{AB}(r) \cdot a_A = \varrho_{BA}(r) \cdot a_B. \quad (15)$$

Damit reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Anzahldichten in Gl. (14) auf drei.

Aus Gl. (14) ist ersichtlich, daß die Dichte $\varrho(r)$ abhängig ist von den Streulängen, d. h., von der benutzten Strahlenart. Die partiellen Anzahldichten ϱ_{ij} dagegen sind unabhängig von den Streulängen, ebenso wie die Anzahldichten $\varrho_A(r)$ und $\varrho_B(r)$, die durch die Gln. (16) und (17) definiert sind:

$$\varrho_A(r) = \varrho_{AA}(r) + \varrho_{AB}(r), \quad (16)$$

$$\varrho_B(r) = \varrho_{BB}(r) + \varrho_{BA}(r). \quad (17)$$

Dabei bedeutet

$$\varrho_A = \text{Anzahldichte von A- und B-Atomen um ein A-Atom,}$$

$$\varrho_B = \text{Anzahldichte von A- und B-Atomen um ein B-Atom.}$$

2.3. Koordinationszahlen

Aus den in Gl. (14) eingeführten partiellen Anzahldichten folgen durch Integration die sogenannten partiellen Koordinationszahlen:

$$x_{AA} = \text{Zahl der A-Atome in der ersten Sphäre um ein A-Atom}$$

$$= \int_{r_1 - \Delta r_1''}^{r_1 + \Delta r_1'} \varrho_{AA} 4\pi r^2 dr, \quad (18 \text{ a})$$

$$x_{BB} = \text{Zahl der B-Atome in der ersten Sphäre um ein B-Atom}$$

$$= \int_{r_1 - \Delta r_1''}^{r_1 + \Delta r_1'} \varrho_{BB} 4\pi r^2 dr, \quad (18 \text{ b})$$

$$x_{AB} = \text{Zahl der B-Atome in der ersten Sphäre um ein A-Atom}$$

$$= \int_{r_1 - \Delta r_1''}^{r_1 + \Delta r_1'} \varrho_{AB} 4\pi r^2 dr, \quad (18 \text{ c})$$

$$x_{BA} = \text{Zahl der A-Atome in der ersten Sphäre um ein B-Atom}$$

$$= \frac{a_A}{a_B} x_{AB}. \quad (18 \text{ d})$$

Die Nachbarschaft eines A- bzw. B-Atoms wird beschrieben durch die sogenannten wahren Koordinationszahlen z_A bzw. z_B , die durch die Gln. (19) bzw. (20) definiert sind:

$$z_A = x_{AA} + x_{AB}, \quad (19)$$

$$z_B = x_{BB} + x_{BA}. \quad (20)$$

Die wahren Koordinationszahlen z_A und z_B lassen sich durch die folgende Gl. (21) zu einer wahren gemittelten Koordinationszahl z zusammenfassen:

$$z = a_A z_A + a_B z_B. \quad (21)$$

Wird ein Beugungsexperiment mit einer bestimmten Strahlenart an einer bestimmten binären Schmelze durchgeführt, dann erhält man eine experimentelle, gemittelte Koordinationszahl der ersten Koordinationsschale, die mit N_1 bezeichnet wird und durch Integration aus Gl. (14) folgt, wobei auch Gl. (15) verwendet wird:

$$N_1 = \frac{a_A f_A^2 x_{AA} + a_B f_B^2 x_{BB} + 2 a_A f_A f_B x_{AB}}{\langle f \rangle^2}. \quad (22)$$

Es ist zu beachten, daß die experimentell ermittelte, gewichtete Koordinationszahl N_1 von den Streulängen f_A und f_B und damit im Gegensatz zur wahren Koordinationszahl z aus Gl. (21) von der Strahlenart abhängt.

2.3.1. Koordinationszahlen für den Fall statistischer Verteilung der Atome beider Sorten um einander

In diesem Fall gilt für die partiellen Koordinationszahlen:

$$\begin{aligned} x_{AA}^{\text{stat}} &= a_A z_A^{\text{stat}}, & x_{BB}^{\text{stat}} &= a_B z_B^{\text{stat}}, \\ x_{AB}^{\text{stat}} &= a_B z_A^{\text{stat}}, & x_{BA}^{\text{stat}} &= a_A z_B^{\text{stat}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Aus den Gln. (19), (20), (23) und (24) folgt:

$$x_{AB}^{\text{stat}} a_A = x_{BA}^{\text{stat}} a_B. \quad (24)$$

Das heißt, es gilt

$$z_A^{\text{stat}} = z_B^{\text{stat}} = z^{\text{stat}}. \quad (25)$$

Die wahre mittlere Koordinationszahl für den statistischen Fall z^{stat} kann aus den Koordinationszahlen $z(A)$ bzw. $z(B)$ der Schmelzen der unlegierten Elemente A bzw. B nach Gl. (26) berechnet werden:

$$z^{\text{stat}} = a_A z(A) + a_B z(B). \quad (26)$$

Schließlich folgt noch aus Gl. (22) zusammen mit (23) und (25), daß gilt:

$$N_1^{\text{stat}} = z^{\text{stat}}. \quad (27)$$

Somit kann unter Verwendung von Gl. (26) die an einer Schmelze mit statistischer Atomverteilung gemessene Koordinationszahl N_1^{stat} direkt aus den Koordinationszahlen der reinen Elementschmelzen im voraus berechnet werden.

2.4. Modelle für binäre Schmelzen

Um den in Kapitel 1 dargelegten, für binäre Mischkristalle gültigen Formalismus auf Schmelzen anwenden zu können, soll aufgezeigt werden, daß zur Beschreibung der Struktur von binären Schmelzen derzeit zwei Modelle hauptsächlich angewendet werden, nämlich einmal ein sogenanntes einfaches Schmelzenmodell und zum anderen ein verfeinertes Schmelzenmodell.

2.4.1. Einfaches Modell für binäre Schmelzen

Dieses Modell ist in Analogie zum in Kapitel 1 besprochenen ungesättigten Mischkristall aufgebaut. Das bedeutet, jedes Atom der Schmelze hat unabhängig von seiner Zugehörigkeit zur Sorte A bzw. B dieselbe Gesamtzahl von nächsten Nachbarn. Bei Gültigkeit dieser, auf Keating¹⁸ zurückgehenden und für feste Mischkristalle stets gültigen Annahme besteht zwischen den Anzahldichten der folgende Zusammenhang:

$$\varrho_A = \varrho_{AA} + \varrho_{AB} = \varrho_B = \varrho_{BB} + \varrho_{BA} = \varrho'. \quad (28)$$

Außerdem sei festgelegt, daß die mittlere Anzahldichte ϱ' sich aus den Anzahldichten $\varrho(A)$ bzw. $\varrho(B)$ der unlegierten Elementschmelzen nach Gl. (29) berechnen läßt:

$$\varrho' = a_A \varrho(A) + a_B \varrho(B). \quad (29)$$

Damit wird die wahre mittlere Koordinationszahl z_1' für die erste Koordinationsschale festgelegt zu

$$z_1' = a_A z(A) + a_B z(B). \quad (30)$$

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß beim einfachen Schmelzenmodell keine Bereiche mit von der Umgebung abweichender Atomanordnung postuliert werden, sondern daß im Gegenteil ein bestimmter Nahordnungsparameter in der gesamten Schmelze unabhängig vom Aufatom denselben Wert aufweist.

2.4.2. Verfeinertes Modell für binäre Schmelzen

In der Praxis zeigt sich, daß das einfache Modell für die Beschreibung der Atomanordnung in binären Schmelzen nicht ausreicht (vgl. z. B. Bi-Sb²⁰ bzw. Mg-Cd²¹). Vielmehr muß dieses Modell ersetzt werden durch das sogenannte verfeinerte Schmelzenmodell. Bei diesem gilt die Keatingsche Annahme nicht mehr und es besteht nach ihm die Schmelze aus zwei Strukturanteilen, von denen in einem die Atome der beiden Sorten statistisch angeordnet sind und im anderen entweder Entmischungs- oder Verbindungstendenz vorliegt. Beim verfeinerten Modell binärer Schmelzen liegt also sozusagen eine Matrix vor, in welcher die Atome beider Sorten statistisch verteilt sind und in welche außerdem noch sogenannte Agglomerate eingelagert sind. Dabei soll in vorliegender Arbeit nicht die Dynamik dieses Schmelzenmodells betrachtet werden, sondern es wird davon ausgegangen, daß im zeitlichen Mittel stets ein bestimmter Anteil der Atome einem bestimmten Strukturanteil angehört.

2.5. Modulierte Laue-Streuung (Nahordnung) für das einfache Modell binärer Schmelzen

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie die für feste binäre Mischkristalle erhaltene Intensitätsbeziehung [Gl. (2)] in eine ähnliche, für das einfache Modell binärer Schmelzen gültige Form gebracht werden kann.

Mit Gl. (14) und (28) folgt aus Gl. (13)

$$I_{\text{KÖH}}^{\text{e.u.}} \Big|_{\text{Schmelze}} / N = a_A a_B (f_A - f_B)^2 + a_A a_B (f_A - f_B)^2 \cdot \left\{ \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \varrho' \left(1 - \frac{\varrho_{AB}}{\varrho' a_B} \right) \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} dr \right\} + \langle f \rangle^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\varrho' - \varrho_0) \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} dr \right\}. \quad (31)$$

Der Vergleich von Gl. (31) mit Gl. (2) wird durch Umformung der Gl. (2) für den Fall der isotropen Verteilung vereinfacht:

$$I_{\text{KÖH}}^{\text{e.u.}} \Big|_{\text{Mischkr.}} / N = a_A a_B (f_A - f_B)^2 + a_A a_B (f_A - f_B)^2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} z_i \left(1 - \frac{P_i^{\text{AB}}}{a_B} \right) \frac{\sin \kappa r_i}{\kappa r_i} + \langle f \rangle^2 \left(1 + \frac{1}{N} \sum_{m \neq n} \sum \frac{\sin \kappa r_{mn}}{\kappa r_{mn}} \right). \quad (2')$$

Der jeweils erste Term in den Gl. (2') und (31) ist identisch und wird als monotone Laue-Streuung bezeichnet. Der zweite Term in Gl. (2') und (31) röhrt von der chemischen Nahordnung her. Der dritte Term in beiden Gleichungen beschreibt die Intensität, die sich ausschließlich ergeben würde, wenn ein Atom mit dem Streufaktor $\langle f \rangle$ die Plätze der Atome der beiden Atomsorten A und B einnehmen würde. An dieser Stelle sei vermerkt, daß der dritte Term der partiellen Funktion S_{NN} nach Bhatia und Thornton²¹ und die beiden ersten Terme der partiellen Funktion S_{CC} nach Bhatia und Thornton²¹ entsprechen (vgl. hierzu²²).

Werden diese beiden ersten Terme in Gl. (31) zusammengefaßt, dann ergibt sich der folgende Ausdruck für die modulierte Laue-Streuung einer binären Schmelze:

$$I_{\text{MOD}} \Big|_{\text{Schmelze}} (\kappa) = N a_A a_B (f_A - f_B)^2 \cdot \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \varrho' \left(1 - \frac{\varrho_{AB}}{\varrho' a_B} \right) \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} dr \right\}. \quad (32)$$

Nunmehr wird durch die Gl. (31) eine Funktion $a(r)$ definiert, welche die Nahordnung beschreibt:

$$a(r) = \left(1 - \frac{\varrho_{AB}}{\varrho' a_B} \right). \quad (33)$$

Ersetzt man in Gl. (32) das Integral durch eine Summe, die sich über alle um ein beliebiges Aufatom angeordneten Koordinationschalen i erstreckt, dann ergibt sich die folgende Gl. (34)

$$I_{\text{MOD}} \Big|_{\text{Schmelze}} (\kappa) = N a_A a_B (f_A - f_B)^2 \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} z_i' a_i \frac{\sin \kappa r_i}{\kappa r_i} \right\}. \quad (34)$$

Durch die Summenbildung ist somit die Funktion $a(r)$ in die Nahordnungsparameter a_i überführt worden, die entsprechend auch schon beim binären Mischkristall eingeführt worden waren. Damit ergibt sich für das einfache Modell der binären Schmelze eine Beziehung, die analog ist zu der mit Gl. (6) für den binären Mischkristall angegebenen. Nun ist aus Kleinwinkelstreuexperimenten an binären, teilweise entmischten Schmelzen^{8, 9, 10, 11} bekannt, daß die Korrelationslänge der Konzentrationsschwankungen etwa einen Atomabstand beträgt, und es soll im folgenden im Fall der Verbindungsbildung für die Korrelationslänge der Konzentrationsschwankungen ebenfalls ein Atomabstand angenommen werden. Deshalb ist in Gl. (34) die Summe durch den ersten Summanden zu ersetzen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die folgende Beziehung für die so-

genannte Nahordnungsstreuung:

$$I_{NO} \Big|_{\text{Schmelze}} = a_A a_B (f_A - f_B)^2 z_1' a_1 \frac{\sin \kappa r_1}{\kappa r_1}. \quad (35)$$

Die Ermittlung des Nahordnungsparameters a_1 aus den experimentell erhaltenen Daten wird im nächsten Abschnitt behandelt werden.

2.6. Ermittlung des Nahordnungskoeffizienten a_1 für das einfache Schmelzenmodell

Bei den an Schmelzen erhaltenen Beugungsdigrammen tritt die Schwierigkeit auf, daß die Nahordnungsstreuung $I_{NO} \Big|_{\text{Schmelze}}$ nicht separiert werden kann. Deshalb kann keines der in Kapitel 1.3. beschriebenen Verfahren zur Ermittlung von a_1 herangezogen werden. Vielmehr ersetzt man in Gl. (33) unter Berücksichtigung von Gl. (18) die Dichten durch Koordinationszahlen:

$$a_1 = 1 - \frac{x_{AB}}{z_1' a_B} \quad (36)$$

$$= \frac{x_{AA}}{z_1' a_B} - \frac{a_A}{a_B} \quad (37)$$

$$= 1 - \frac{x_{BA}}{z_1' a_A} \quad (38)$$

$$= \frac{x_{BB}}{z_1' a_A} - \frac{a_B}{a_A}. \quad (39)$$

Setzt man die Gln. (36) bis (39) in (22) ein, dann ergibt sich folgende Beziehung:

$$N_1 = z_1' (1 + L a_1) \quad (40)$$

mit

$$L = \frac{a_A a_B (f_A - f_B)^2}{\langle f \rangle^2}. \quad (41)$$

Die Größe L ist immer positiv und somit gilt $N_1 > z_1'$ für positives a_1 und $N_1 < z_1'$ für negatives a_1 . Für den Fall der statistischen Verteilung wird $N_1^{\text{stat}} = z_1'$ entsprechend Gleichung (27). Für vollständige Ordnung erreicht N_1 seinen kleinsten Wert, wobei die Differenz zu z_1' von $L a_1$ abhängig ist. Diese Abhängigkeit bedeutet insbesondere, daß zwischen den verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung für den Fall $f_A \approx f_B$ nicht mehr Unterschiede werden kann. Um die verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung ermitteln zu können, ist es also notwendig, daß der Unterschied zwischen den beiden Atomformfaktoren genügend groß ist. In Gl. (42) wird der Nahordnungsparameter a_1 in expliziter Form angegeben:

$$a_1 = \left(\frac{N_1}{z_1'} - 1 \right) \frac{1}{L}. \quad (42)$$

Die Größe z_1' folgt aus Gleichung (30).

2.7. Ermittlung der Konzentration der beiden Strukturanteile für das verfeinerte Modell binärer Schmelzen

Es soll im folgenden das in Kapitel 2.5. eingeführte verfeinerte Modell näher betrachtet werden, bei dem ja neben einem Strukturanteil (1) mit statistischer Atomanordnung (Matrix) ein Strukturanteil (2) mit Verbindungstendenz (Agglomerate) vorliegen soll. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Atomanordnung in den Agglomeraten in enger Anlehnung an diejenige im zugehörigen festen Kristall angenommen wird. Die Gesamtkoordinationszahlen und auch die Teilkoordinationszahlen sind in den beiden Strukturanteilen (1) bzw. (2) verschieden. Bei Verwendung von Gl. (22) sind die Teilkoordinationszahlen nunmehr als Mittelwerte zu verstehen, die sich nach Gl. (43) ergeben:

$$\begin{aligned} x_{AA} &= \frac{a_A^{(1)}}{a_A} x_{AA}^{(1)} + \frac{a_A^{(2)}}{a_A} x_{AA}^{(2)}, \\ x_{BB} &= \frac{a_B^{(1)}}{a_B} x_{BB}^{(1)} + \frac{a_B^{(2)}}{a_B} x_{BB}^{(2)}, \\ x_{AB} &= \frac{a_A^{(1)}}{a_B} x_{AB}^{(1)} + \frac{a_A^{(2)}}{a_A} x_{AB}^{(2)} \end{aligned} \quad (43)$$

mit der Bedeutung:

$x_{AA}^{(1)}$ = Zahl der A-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (1) (statistischer Anteil),

$x_{AA}^{(2)}$ = Zahl der A-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (2) (Verbindungsanteil),

$x_{BB}^{(1)}$ und $x_{BB}^{(2)}$ entsprechend für die B-Atome.

$x_{AB}^{(1)}$ = Zahl der B-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (1),

$x_{AB}^{(2)}$ = Zahl der B-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (2),

$a_A^{(1)}$ = Atomkonzentration der im Anteil (1) enthaltenen A-Atome bezogen auf alle A- und B-Atome in der Gesamtschmelze ($a_A = a_A^{(1)} + a_A^{(2)}$).

Setzt man die Gl. (43) in (22) ein, dann ergibt sich folgendes Ergebnis für die gemessene Koordinationszahl N_1 :

$$N_1 = \frac{\sum_{i=1}^2 (a_A^{(i)} f_A^2 x_{AA}^{(i)} + a_B^{(i)} f_B^2 x_{BB}^{(i)} + 2 a_A^{(i)} f_A f_B x_{AB}^{(i)})}{\langle f \rangle^2}. \quad (44)$$

Entsprechend den Gln. (23) und (25) lassen sich die Teilkordinationszahlen im statistischen Anteil wie folgt darstellen:

$$x_{AA}^{(1)} = x_{BA}^{(1)} = \frac{a_A^{(1)}}{a_A^{(1)} + a_B^{(1)}} z^{(1)},$$

$$x_{BB}^{(1)} = x_{AB}^{(1)} = \frac{a_B^{(1)}}{a_A^{(1)} + a_B^{(1)}} z^{(1)}, \quad (45)$$

wobei $z^{(1)}$ = mittlere Koordinationszahl im Anteil (1), d. h., entsprechend Gl. (26)

$$z^{(1)} = \frac{a_A^{(1)}}{a_A^{(1)} + a_B^{(1)}} z(A) + \frac{a_B^{(1)}}{a_A^{(1)} + a_B^{(1)}} z(B). \quad (46)$$

Für das Folgende soll die Zusammensetzung der Schmelze durch einen Parameter w beschrieben werden:

$$w = a_B = a_B^{(1)} + a_B^{(2)},$$

$$1 - w = a_A = a_A^{(1)} + a_A^{(2)}. \quad (47)$$

Gesucht ist der Anteil von Atomen, die nach diesem Modell den Strukturanteil (2) bilden. Dieser Strukturanteil soll unabhängig von der Schmelzkonzentration entsprechend der Bruttoformel AB_β aufgebaut sein.

$$a_B^{(2)} = \beta a_A^{(2)}. \quad (48)$$

Setzt man die Gln. (43), (47) und (48) in (44) ein, dann ergibt sich eine kubische Bestimmungsgleichung für $a_A^{(2)}$:

$$R a_A^{(2)3} + S a_A^{(2)2} + T a_A^{(2)} + U = 0. \quad (49)$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung sind die Abkürzungen für folgende Ausdrücke:

$$R = (1 + \beta)^2 B - D E^2,$$

$$S = 2 A D E + C E^2 - (1 + \beta)^2 N_1 A^2 - 2 (1 + \beta) B,$$

¹ S. Steeb u. H. Entress, Z. Metallk. **57**, 803 [1966].

² S. Steeb, u. R. Hezel, Z. Metallk. **57**, 374 [1966].

³ A. Boos, S. Steeb u. D. Godel, Z. Naturforsch. **27a**, 271 [1972].

⁴ S. Steeb, H. Dilger u. J. Höhler, J. Phys. Chem. Liq. **1**, 235 [1969].

⁵ H. F. Bühner u. S. Steeb, Z. Metallk. **62**, 27 [1971].

⁶ M. Weber, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1974.

⁷ K. Goebbel u. H. Ruppersberg, Adv. Phys. **16**, 63 [1967].

⁸ R. Hezel u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **25a**, 1085 [1970].

⁹ J. Höhler u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **30a**, 775 [1975].

¹⁰ E. S. Wu, u. H. Brumberger, Phys. Letters **53A**, 475 [1975].

¹¹ W. Zaiiss, S. Steeb u. G. S. Bauer, Phys. Chem. Liq. **6**, 21 [1976].

¹² P. A. Egelstaff u. G. D. Wignall, AERE Report No. 5627 [1967].

$$T = B - 2 A C E + A^2 [2 (1 + \beta) N_1 - D],$$

$$U = A^2 (C - N_1)$$

mit

$$A = (1 - w) f_A + w f_B,$$

$$B = f_A^2 x_{AA}^{(2)} + \beta f_B^2 x_{BB}^{(2)} + 2 f_A f_B x_{AB}^{(2)},$$

$$C = (1 - w) z(A) + w z(B),$$

$$D = z(A) + \beta z(B),$$

$$E = f_A + \beta f_B.$$

Nach Division durch R und der Substitution

$$y = a_A^{(2)} + S/3 R$$

geht Gl. (49) über in

$$y^3 + 3 p y + 2 q = 0. \quad (50)$$

Die Auflösung dieser Gleichung liefert im allgemeinen eine oder drei reelle Lösungen. Im letzteren Falle ist ebenfalls nur eine Lösung physikalisch sinnvoll und diese bestimmt sich über die selbstverständliche Bedingung, daß alle Atomkonzentrationen zwischen Null und Eins liegen müssen.

Diese Gleichungen gelten ganz allgemein für eine Schmelze, die in zwei Anteile zerlegt werden kann und bei welcher im ersten Anteil statistische Verteilung vorliegt.

Sie dienen der Ermittlung der Konzentration $a_A^{(2)}$ der A-Atome im Agglomerat-Anteil in Abhängigkeit von der Einwaage w . Einzusetzen sind neben der experimentell ermittelten Koordinationszahl N_1 die Teilkordinationszahlen, die im Agglomeratanteil vorliegen. Diese folgen ebenso wie der Parameter β aus dem angenommenen Modell.

Eine Anwendung der in vorliegender Arbeit aufgezeigten Methoden wird für den Fall von Mg-Cd-Schmelzen an anderer Stelle²⁰ gegeben.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹³ R. W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, G. E. Bell & Sons, London 1950.

^{13a} V. Gerold, Z. Metallkunde **54**, 370 [1963].

¹⁴ J. M. Cowley, J. Appl. Phys. **21**, 24 [1950].

¹⁵ B. E. Warren, B. L. Averbach u. B. W. Roberts, J. Appl. Phys. **22**, 1493 [1951].

¹⁶ R. Kaplow, A Computer Method for Analyzing Diffuse X-Ray Diffraction Data for Short-Range Order Coefficients, ASM-TR-15-1.

¹⁷ R. Kaplow, S. L. Strong u. B. L. Averbach, Phys. Rev. **138**, 1316 [1965].

¹⁸ D. T. Keating, J. Appl. Phys. **34**, 923 [1963].

¹⁹ P. Lamparter, W. Knoll u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **31a**, 90 [1976].

²⁰ A. Boos u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **32a**, 1229 [1977].

²¹ A. B. Bhatia u. D. E. Thornton, Phys. Rev. **B 2**, 3004 [1970].

²² A. Boos, Dissertation, Universität Stuttgart, 20. 1. 1977.