

# Röntgen-Beugungsuntersuchungen an Bi-In-Schmelzen

R. Bek, E. Nold und S. Steeb

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

Z. Naturforsch. **36a**, 150–153 (1981); eingegangen am 3. Dezember 1980

## X-Ray Diffraction Experiments with Bi-In-melts

Using MoK  $\alpha$ -radiation and a  $\theta$ - $\theta$  diffractometer from molten In and Bi as well as six molten Bi-In alloys (8; 22; 27; 33.3; 50; and 77 at % Bi) intensity curves were obtained at 10 °C above the liquidus temperature. The measurements were performed in the  $q$ -region up to 14.5 Å<sup>-1</sup>. From the Fourier transform of the structure factors coordination numbers  $N_{\text{tot}}^I$  and radii  $r_{\text{tot}}^I$  were obtained. The concentration dependency of  $N_{\text{tot}}^I$  and  $r_{\text{tot}}^I$  leads to the conclusion, that the Bi-In melts belong to the compound forming melts.

In der Literatur der beiden letzten Jahrzehnte sind mehr als dreißig Publikationen über die Struktur, den elektrischen Widerstand, die magnetische Suszeptibilität, die Thermokraft, den Hallkoeffizienten, die Viskosität, die Knight-shift, die Oberflächenspannung, die Dichte, die Kompressibilität, die Wärmeleitfähigkeit und die thermodynamischen Größen von Bi-In-Schmelzen bekannt geworden. Trotz dieser Vielfalt von Untersuchungen gibt es zwischen den einzelnen Arbeiten verschiedene Aussagen, und es erschien daher wünschenswert, Schmelzen aus dem gesamten Konzentrationsbereich mittels Röntgen-Beugung zu untersuchen und im Zusammenhang damit verschiedene physikalische Eigenschaften des Systems zu beschreiben.

## Theoretische Grundlagen

Um aus den bei einem Röntgen-Beugungsexperiment gemessenen Intensitäten die kohärent gestreute Intensität  $I_{\text{koh}}(q)$  als Funktion des Impulsübertrages  $q = 4\pi(\sin \theta/\lambda)$  ( $2\theta$  = Streuwinkel,  $\lambda$  = Wellenlänge) zu erhalten, wurden Korrekturen und eine Normierung durchgeführt, wie in [1] beschrieben. Aus  $I_{\text{koh}}(q)$  folgt der totale Strukturfaktor  $S(q)$  nach Ashcroft und Langreth [2] zu

$$S(q) = I_{\text{koh}}(q)/\langle f^2(q) \rangle \quad (1)$$

mit

$$\langle f^2 \rangle = c_A f_A^2 + c_B f_B^2,$$

$f_i(q)$  = Atomformfaktor der Atome der Sorte  $i$ ,

$$c_i = \text{Molenbruch } (\sum c_i = 1).$$

Reprint requests to Prof. Dr. S. Steeb, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Seestraße 92, 7000 Stuttgart 1.

Aus  $S(q)$  folgt die totale Paarverteilungsfunktion  $g(r) = \varrho(r)/\varrho_0$ :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\varrho_0} \int_0^\infty q^2 [S(q) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dq \quad (2)$$

mit

$\varrho(r)$  = lokale atomare Anzahldichte,

$\varrho_0$  = mittlere atomare Anzahldichte,

$r$  = Ortskoordinate im Realraum.

Aus der totalen Paarverteilungsfunktion, die eine mit dem Streuvermögen der beiden Atomsorten gewichtete mittlere Größe ist, lassen sich Schlüsse über die individuelle Verteilung der Atome beider Sorten ziehen, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde [1].

## Experimentelle Durchführung

Die Röntgen-Beugungsexperimente wurden an einem sogenannten  $\theta$ - $\theta$ -Diffraktometer durchgeführt, das ausführlicher in [3] beschrieben ist. Dabei befindet sich der Monochromator zwischen Probe und Zähler. Gearbeitet wurde mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung, wobei der  $q$ -Bereich von 0,8 Å<sup>-1</sup> bis 14,5 Å<sup>-1</sup> erfaßt wurde.

Die Proben wurden direkt in der Hochtemperaturkammer des  $\theta$ - $\theta$ -Diffraktometers aus den beiden Elementen Bi und In hergestellt, deren Reinheitsgrad jeweils 99,999% betrug. Die geschmolzene Probe befand sich für die Beugungsuntersuchung in einem runden Tiegel aus Thermax (55 mm Durchmesser), in dessen Boden ein NiCr-Ni-Thermoelement angebracht war. Um oxydfreie Probenoberflächen zu erhalten, wurde das eingewogene Probenmaterial in einem Quarzgefäß mit durchlöchertem

0340-4811 / 81 / 0200-0150 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

Boden auf den Tiegel aufgesetzt und unter einem Vakuum von ca.  $10^{-5}$  Torr erschmolzen. Dieser Vorgang konnte durch ein Sichtfenster in der Hochtemperaturkammer beobachtet werden. Sobald das gesamte Probenmaterial flüssig war, wurde — von außen manipulierbar — die Quarzküvette vom Tiegelboden abgehoben, damit die Schmelze durch die Öffnungen im Boden der Quarzküvette in den Thermaltiegel fließen konnte. Anschließend wurde die Quarzküvette aus dem Strahlengang gezogen. Mit diesem Verfahren konnten blanke Probenoberflächen erhalten werden, die auch nach mehreren Stunden im Vakuum keine sichtbare Oxydierung aufwiesen.

Die Messungen wurden bis auf diejenige am reinen Bi, das eine relativ geringe Streuintensität aufwies, mit einer Vorwahl von jeweils 10000 Impulsen für alle  $q$ -Werte durchgeführt. Die Schrittweiten zwischen zwei Meßpunkten betrugen  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$  für den  $q$ -Bereich von  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $10 \text{ \AA}^{-1}$  und ca.  $0,08 \text{ \AA}^{-1}$  zwischen  $10 \text{ \AA}^{-1}$  und  $14,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Für jede gemessene Konzentration wurden nacheinander zwei Beugungsdiagramme aufgenommen. Die Meßtemperatur von etwa  $10^\circ\text{C}$  über Liquidus wurde auf  $\pm 2^\circ\text{C}$  geregelt.

## Ergebnisse

### 1. Strukturfaktoren und Verteilungsfunktionen

In Abb. 1 und 2 sind die erhaltenen Struktur faktoren wiedergegeben. Diesen beiden Bildern wurde die Lage  $q_1$  des ersten Maximums und dessen Höhe  $S(q_1)$  entnommen und in Abb. 3 dargestellt. Wie zu ersehen, zeigt  $q_1$  eine lineare Konzentrationsabhän-

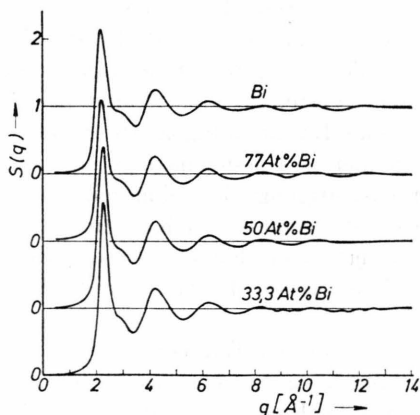


Abb. 1. System Bi-In: Totale Struktur faktoren  $S(q)$ .

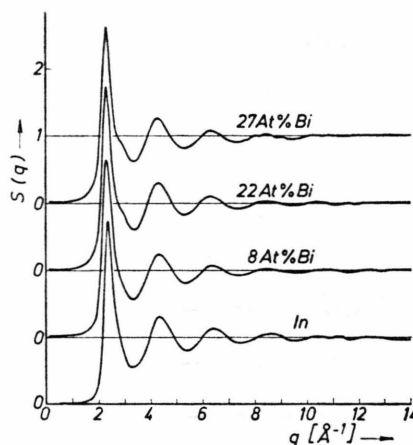


Abb. 2. System Bi-In: Totale Struktur faktoren  $S(q)$ .

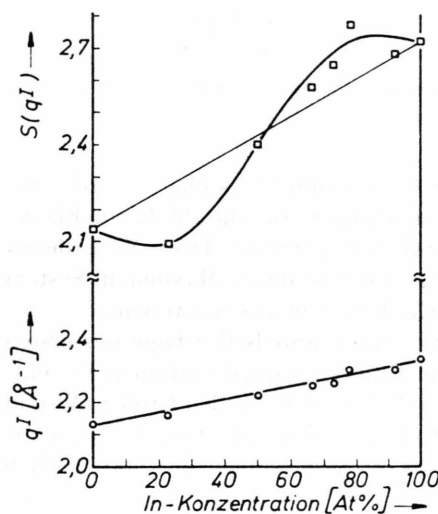


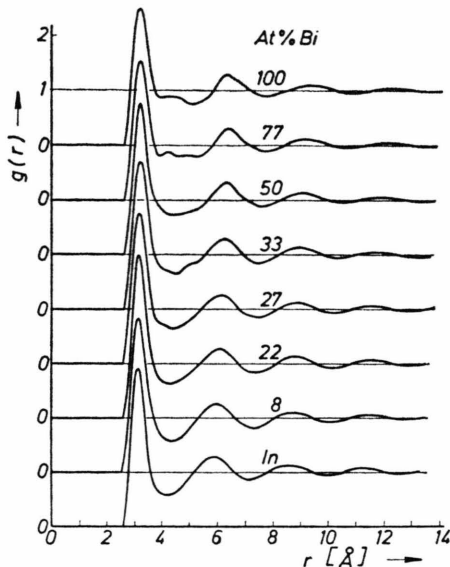
Abb. 3. System Bi-In:  $q_1$  und  $S(q_1)$ .

gigkeit, während  $S(q_1)$  erheblich mit der Konzentration variiert. Im Konzentrationsbereich von 50 bis 100 At.-Proz. In wird das erste Maximum im Struktur faktor höher und schmaler.

Die totalen Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  sind in Abb. 4 dargestellt. Die aufgrund der endlichen Integrationslängen entstandenen, physikalisch nicht relevanten Oszillationen für  $r < 2 \text{ \AA}$  sind in den Kurven bereits eliminiert und durch  $g(r) = 0$  ersetzt.

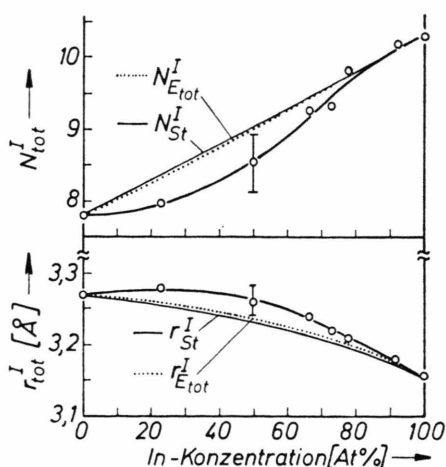
### 2. Radien und Koordinationszahlen

Aus der Fläche unter dem ersten Maximum der RDF( $r$ ) lassen sich die im Falle der Legierungen mit dem Streuvermögen gewichteten Koordinationszahlen  $N_{\text{tot}}^1$  berechnen. Hierzu wurden die erste

Abb. 4. System Bi-In: Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$ .

und die zweite Koordinationssphäre durch Anlegen einer Wendetangente an die abfallende Flanke des ersten Maximums getrennt. Diese Methode erschien als die geeignetste, da die Maxima im System Bi-In erhebliche Unsymmetrie aufweisen.

Die Radien wurden jeweils der Lage des ersten Maximums der Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  entnommen. In Abb. 5 sind die beiden Größen  $N^I$  und  $r^I$  über der Konzentration aufgetragen, und zwar im Vergleich zu Werten, die bei einer statistischen

Abb. 5. System Bi-In: Radien  $r^I$  und Koordinationszahlen  $N^I$  der ersten Koordinationssphäre.

Verteilung der Atome beider Sorten sowie bei totaler Entmischung zu erwarten wären [1].

### Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits eingangs erwähnt, zeigen die bisher an Bi-In-Schmelzen durchgeführten Beugungsexperimente [4–9], die meist mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt wurden, oftmals widersprüchliche Ergebnisse. Zum einen ist in diesem Fall die Normierung schwierig, andererseits bekommt man, wie in [10] gezeigt, durch den Abbrucheffect bei der Fouriertransformation wegen des kleinen  $q_{\text{max}}$ -Wertes von etwa  $7 \text{ \AA}^{-1}$  zu große Werte für die Radien.

In der vorliegenden Arbeit erfolgten die Messungen bis  $q = 14,5 \text{ \AA}^{-1}$ , wo die Oszillationen im Strukturfaktor bzw. in  $I_{\text{koh}}(q)$  fast völlig gedämpft sind, was die Normierung wesentlich erleichtert. Die gemessenen Strukturfaktoren der Elemente Bi und In sowie die daraus gewonnenen Verteilungsfunktionen stimmen ausgezeichnet mit Ergebnissen anderer Autoren [10, 11] überein, die einen ähnlich großen  $q$ -Bereich untersucht haben.

In-Schmelzen lassen sich befriedigend mit einem Modell harter Kugeln beschreiben [12]. Für Bi-Schmelzen gibt dieses Modell nur die grobe Form des Strukturfaktors wieder, kann jedoch die Schulter des ersten Maximums nicht erklären. Dieses Phänomen wird in [11] mit der Existenz eines nicht-metallischen Strukturanteils in diesen Schmelzen gedeutet, der mit dem metallischen im dynamischen Gleichgewicht steht und mit steigender Temperatur abgebaut wird. Die Bestimmung des Bindungstyps in den Bi-In-Schmelzen erfolgt aufgrund von Abb. 5, oberer Teil, wo die gemessene Zahl nächster Nachbarn über der Konzentration dargestellt ist. Mit durchgezogener Linie bzw. gepunkteter Linie sind die für statistische Verteilung der Atome beider Sorten bzw. für totale Entmischung zu erwartenden Verläufe eingezeichnet, wie sie sich nach [1] ergeben. Auch bei Berücksichtigung der eingezeichneten Fehlerbreite liegen die gemessenen Koordinationszahlen deutlich unterhalb der Kurve für totale Entmischung, d.h. eindeutig auf der Seite für Verbindungsbildung.

Bezüglich der im unteren Teil von Abb. 5 dargestellten Kurve für den gemessenen kürzesten Abstand  $r^I$  gilt wie bei der Koordinationszahl, daß die Bi-In-Schmelzen dem Verbindungstyp angehören.

Zunächst überrascht der Befund, daß bei Vorliegen einer Verbindungstendenz im Vergleich zur Entmischung größere Abstände auftreten. Jedoch ist zu beachten, daß es sich ja nicht um tatsächliche Abstände handelt, sondern um mit den Streulängen und partiellen Koordinationszahlen gewichtete Größen.

Anschaulich versteht sich der Verlauf so, daß die Bi-Bi-Abstände aufgrund des starken Streuvermögens der Bi-Atome den Verlauf der experimentellen Kurve ausgehend vom reinen Bi bis über 50 At.-Proz. In hinaus bestimmen. Erst im darüberliegenden Konzentrationsbereich, wo auch nach thermodynamischen Daten (vgl. [13]) verstärkte Verbindungsbildung zu erwarten ist, werden die kürzeren Bi-In-Abstände im Verbindungsanteil stärker gewichtet, wodurch sich die Kurve schließlich von größeren Werten dem Wert der reinen In-Schmelze annähert.

Die in den Abb. 1 und 2 beim reinen Wismut an der rechten Seite des ersten Hauptmaximums beobachtete Schulter, die auch in den Strukturfaktoren der Legierungsschmelzen mit bis zu 78 At.-Proz. In zu erkennen ist, kann aufgrund der festgestellten Verbindungstendenz dieser Schmelzen nicht von entmischten, nur geschmolzenes Bi enthaltenden Bereichen herrühren. Dieser Streueffekt ist vielmehr so zu interpretieren, daß In-Atome zusammen mit Bi-Atomen in einem nichtmetallischen Strukturanteil vorkommen, der ähnlich aufgebaut ist wie der bereits in der reinen Bi-Schmelze vorliegende nichtmetallische Anteil.

#### *Danksagung*

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

- [1] J.-P. Gabathuler, S. Steeb und H.-P. Lamparter, Z. Naturforsch. **34a**, 1305 (1979).
- [2] N. W. Ashcroft und D. C. Langreth, Phys. Rev. **156**, 685 (1967).
- [3] H.-F. Bühner, Dissertation, Univ. Stuttgart 1970.
- [4] Ya. I. Dutchak et al, Fiz. Met. Metalloved. **14**, 787 (1962).
- [5] Ya. I. Dutchak et al, Phys. Met. Metallogr. **14**, 132 (1962).
- [6] Ya. I. Dutchak et al, Ukrain. Khim. Zh. **33**, 156 (1967).
- [7] Ya. I. Dutchak et al, Russ. J. Phys. Chem. **39**, 403 (1965).
- [8] A. V. Romanova et al, Ukrain. Khim. Zh. **9**, 428 (1962).
- [9] S. P. Isherwood und B. R. Orton, J. Appl. Cryst. **2**, 219 (1969).
- [10] H. Ocken und C. N. J. Wagner, Phys. Rev. **149**, 122 (1966).
- [11] H.-P. Lamparter, Dissertation, Universität Stuttgart 1976.
- [12] J. H. Umar und W. H. Young, J. Phys. F: Met. Phys. **4**, 525 (1974).
- [13] R. Bek und S. Steeb, Z. Naturforsch. **36**, 151 (1981).