

Diss. ETH Nr. 9395

**DIFFUSE RÖNTGENSTREUUNG  
AN AU-AG-LEGIERUNGEN:  
NAHORDNUNG UND WECHSELWIRKUNGEN**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels  
**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von  
**JENS TRAUBE**  
Dipl.-Phys. (TH Darmstadt)  
geboren am 11. April 1963  
von Deutschland

angenommen auf Antrag von:  
Prof. Dr. G. Kostorz, Referent  
Prof. Dr. W. Petter, Korreferent  
Dr. B. Schönfeld, Korreferent

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die diffuse Röntgenstreuung an drei Gold-Silber-Legierungen untersucht. Aus dem Streubeitrag der Nahordnung wurden effektive Paarwechselwirkungspotentiale berechnet.

Aus drei Einkristallen mit Silbergehalten von 24,99, 47,74 und 74,65 at.% wurden Proben für die Streuexperimente präpariert. Durch geeignete Wärmebehandlungen wurden atomare Anordnungen eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes erzeugt; dies wurde jeweils durch Auslagerung bei einer Temperatur zwischen 488 und 513 K für ca. 1,2 Ms und anschliessendes Abschrecken in Wasser erreicht.

Die Streuexperimente wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Für jeden Datensatz wurde die diffuse Streuintensität an ca. 9000 Punkten des reziproken Raumes gemessen. Die gemessenen Intensitäten wurden mit den Auswerteverfahren nach Georgopoulos und Cohen, Borie und Sparks sowie Williams analysiert. Die resultierenden Warren-Cowley-Nahordnungsparameter der beiden ersten Verfahren weisen eine gute Übereinstimmung auf. Die Resultate der Auswertung nach Williams sind unsicherer und wurden bei den weiteren Betrachtungen ausgeklammert.

Bei allen drei Legierungen wurden diffuse Maxima an 100-Positionen des reziproken Raumes gefunden. Die Intensitäten dieser Maxima liegen zwischen ca. 1,7 und 2,1 Laue-Einheiten und deuten auf einen sehr geringen Nahordnungsgrad hin. Der die nächste Nachbarschaftsschale beschreibende Nahordnungsparameter  $\alpha_{110}$  nimmt nur etwa ein Viertel seines Wertes bei maximal möglicher Ordnung an. Nur etwa fünf Nahordnungsparameter sind signifikant von Null, dem Wert bei statistischer Atomverteilung, verschieden.

Mit der näherungsfreien Inversen Monte-Carlo-Methode sowie mit der Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss wurden aus den Nahordnungsparametern effektive Paarpotentiale bestimmt. Vier Paarpotentiale erwiesen sich als ausreichend für die Beschreibung des Verlaufs der Nahordnungsintensität. Das Nächste-Nachbar-Potential dominiert und nimmt Werte zwischen 10 und 15 meV an. Die höheren Paarpotentiale sind betragsmässig fast durchweg kleiner als 2 meV und liegen damit innerhalb des abgeschätzten Fehlers. Die Resultate der Inversen Monte-Carlo-Methode und der Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss stimmen sehr gut überein. Die Potentialsätze, die man aus den Nahordnungspara-

rametern nach den beiden Separationsverfahren erhält, zeigen eine nicht ganz so gute Übereinstimmung. Bei der erzielten Genauigkeit von ca. 2 meV erweisen sich die effektiven Paarpotentiale als konzentrationsunabhängig.

Mit den erhaltenen Nahordnungsparametern wurden Modellkristalle erzeugt und mit ungeordneten Modellmischkristallen identischer Grösse und Konzentration verglichen. Je nach Zusammensetzung der Probe kommen in den nahgeordneten Modellkristallen häufiger solche Konfigurationen vor, die auch als Bausteine einer  $L_{1_2}$ -( $L_{1_0}$ )-Überstruktur bzw. einer  $L_{1_2}$ -( $L_{1_0}$ )-Überstruktur mit Antiphasengrenzen auftreten. Dies ist in Übereinstimmung mit den vermuteten Überstrukturen  $L_{1_2}$  und  $L_{1_0}$  für die Tieftemperaturgleichgewichtsphasen im Legierungssystem Gold-Silber. Es wurden keine Anzeichen für disperse Ordnung in den modellierten Kristallen gefunden.

Aus den Potentialsätzen wurden die Grundzustandsenergien möglicher geordneter Phasen bestimmt. Fast ausnahmslos hatte die stabilste Phase die nach der Häufigkeitsanalyse der Clappschen Konfigurationen vermutete  $L_{1_2}$ - bzw.  $L_{1_0}$ -Überstruktur. Für diese Überstrukturen wurden kritische Temperaturen für den Übergang ferngeordnet-nahgeordnet bestimmt; sie betragen etwa 150-200 K.

## Summary

The diffuse X-ray scattering of three gold-silver alloys has been studied. From the scattering contribution due to short-range order, effective pair interaction potentials were calculated.

The samples were prepared from three single crystals containing 24.99, 47.74 and 74.65 atomic percent silver. With an appropriate heat treatment it was possible to establish atomic arrangements representing a thermodynamic state of equilibrium. For this purpose the samples were heat treated for 1.2 Ms at temperatures between 488 and 513 K and quenched in water.

The scattering experiments were performed on a four-circle-diffractometer with  $\text{MoK}_\alpha$ -radiation. For every data set the diffuse scattering intensity was measured at about 9000 points in reciprocal space. The data sets were analysed with the methods of Georgopoulos and Cohen, Borie and Sparks and Williams. The Warren-Cowley short-range order parameters obtained from the two former methods showed good agreement. The results of the least-squares fitting procedure suggested by Williams were less certain; they were not considered any further.

All three alloys showed diffuse maxima at 100 positions of reciprocal space. The intensities of these maxima range from about 1.7 to 2.1 Lane units and indicate a very small degree of short-range order. The short-range order parameter of the nearest-neighbour shell,  $\alpha_{110}$ , reaches a value just one fourth of its value in the maximal degree of order possible. Only about five short-range order parameters are significantly different from zero, the value for a random atomic distribution.

From the short-range order parameters the effective pair potentials were determined by the approximation-free inverse Monte-Carlo method as well as by the high-temperature approximation of Clapp and Moss. Four effective pair interactions were found to be sufficient to describe the features of the short-range order intensity. The nearest-neighbour pair potential with values of about 10-15 meV is dominating. The pair potentials of the further neighbouring shells amount to less than 2 meV, which is within the estimated uncertainty. The results of the inverse Monte-Carlo method agree well with those of the high-temperature approximation of Clapp and Moss. The agreement of the pair potentials calculated from the short-range order parameters of the two separation methods is somewhat less perfect. With the precision achieved (about 2 meV), the effective pair potentials show no concentration dependence.

Model crystals were computer simulated from the short-range order parameters and compared with random solid solution model crystals with identical dimensions and concentrations. In the short-range ordered model crystals configurations which are elements of the  $L1_2$ -( $L1_0$ )-superstructure or  $L1_2$ -( $L1_0$ )-superstructure with antiphase boundaries were found more frequently than in the disordered model crystals. This is in good agreement with the superstructures believed to correspond to the low-temperature equilibrium phases in the system gold-silver. No indication of disperse order was found in the modelled crystals.

The ground-state energies of several ordered phases were calculated for every set of pair potentials. In nearly all cases the  $L1_2$ - and the  $L1_0$ -superstructure suggested by the abundance analysis of the Clapp configurations were confirmed. For these structures critical temperatures for the order-disorder transition were determined; they range from about 150 to 200 K.