

Diss. ETH Nr. 14940

# Diffuse Neutron Scattering of Ni-Au at Elevated Temperatures

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
**Michael Portmann-Orlowski**  
Dipl. Phys. ETH (ETH Zurich)  
born February 23, 1973  
Swiss citizen

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner  
Prof. Dr. H. C. Öttinger, co-examiner  
Prof. Dr. B. Schönfeld, co-examiner

# Summary

In the solid state, the binary system Ni-Au is often considered a prototype of a phase-separating alloy, as the atomic sizes of its constituents largely differ. In earlier investigations of the solid solution Ni-60 at.% Au above the miscibility gap using diffuse X-ray scattering (Wu and Cohen, 1983), short-range order and no precursor of phase separation was found. This unexpected result was supported by electronic structure calculations (Wolverton and coworkers, 1998).

Diffuse neutron scattering of solid solutions provides a quantitative analysis of the local atomic arrangements and the static atomic displacements. In this work, the local atomic arrangements of  $^{58}\text{Ni}$ -8.4 at.% Au and  $^{58}\text{Ni}$ -60 at.% Au single crystals in the solid solution above the miscibility gap, at 1083 K and 1023 K, were investigated by elastic diffuse neutron scattering. The Ni-58 isotope was used to reduce the incoherent scattering and to improve the coherent scattering contrast. Thermal diffuse scattering was separated experimentally.

In contrast to previous investigations, a tendency towards decomposition was found. This can be unequivocally concluded from an increase in the elastic diffuse scattering near the incident beam, a region in reciprocal space not investigated in previous diffuse X-ray scattering experiments. For larger scattering vectors, the elastic diffuse scattering is mainly due to the displacement scattering resulting from the large difference in the atomic sizes of Ni and Au. For  $^{58}\text{Ni}$ -60 at.% Au, only scattering intensities along  $\langle 100 \rangle$  were measured, for  $^{58}\text{Ni}$ -8.4 at.% Au scattering intensities within a volume in reciprocal space. Thus, for  $^{58}\text{Ni}$ -8.4 at.% Au, it was possible to separate short-range order scattering from the linear and quadratic displacement scattering using least-squares fitting, and a set of Warren-Cowley short-range order parameters was determined. The Warren-Cowley short-range order parameter for the shell of nearest neighbors has a positive value, indicating a preference for like atoms in nearest-neighbor shells (i.e. decomposition).

Crystals modeled on the basis of the Warren-Cowley short-range order parameters, show small Au clusters consisting of a tetrahedron and an attached fifth Au atom as a characteristic feature. In a detailed configurational analysis, basic building elements of the  $L1_0$  structure were also found. The  $L1_0$  structure was suggested as superstructure for a metastable state by Zhao and Notis (1999).

In a first evaluation of the elastic diffuse neutron scattering of  $^{58}\text{Ni}$ -8.4 at.% Au at 1083 K, a value of 0.59(3) was found for the short-range order parameter  $\alpha_{000}$ , much smaller than the theoretical value of 1. Values smaller than 1 were repeatedly obtained from diffuse neutron scattering experiments performed at elevated temperatures. These values can now be clearly traced back to a reduction of the transmission factor for increasing temperatures. For  $^{58}\text{Ni}$ -8.4 at.% Au at 1083 K, the as-measured transmission factor is 22(4)% lower than at room temperature. The reason for the reduction is an increase in thermal diffuse scattering. Using the correct linear absorption coefficient in the evaluation of the diffuse neutron scattering of  $^{58}\text{Ni}$ -8.4 at.% Au, a value of 0.99(4) was obtained for  $\alpha_{000}$ .

In the small-angle neutron scattering of  $^{58}\text{Ni}$ -8.3 at.% Au polycrystals at elevated temperatures, an additional scattering contribution was obtained, that increases linearly with increasing temperature. It was approximately calculated using incoherent and coherent one-phonon scattering. The remaining elastic small-angle neutron scattering smoothly merges with the elastic wide-angle scattering data.

# Zusammenfassung

Das binäre System Ni-Au im festen Zustand wird oft als Prototyp eines entmischenden Legierungssystems betrachtet, da dessen Komponenten einen grossen Atomgrössenunterschied aufweisen. In früheren Untersuchungen der Mischkristallphase von Ni-60 at.% Au durch diffuse Röntgenstreuung (Wu und Cohen, 1983) wurde oberhalb der Mischungslücke Nahordnung und kein Vorläufer für Entmischung gefunden. Dieses unerwartete Ergebnis wurde mittels Elektronenstrukturberechnungen (Wolverton und Mitarbeiter, 1998) bestätigt.

Die diffuse Neutronenstreuung an Mischkristallen gestattet eine quantitative Beschreibung der lokalen atomaren Anordnung und der statischen atomaren Verschiebungen. In der vorliegenden Arbeit wurde die lokale Anordnung der Atome in  $^{58}\text{Ni}$ -8,4 at.% Au und  $^{58}\text{Ni}$ -60 at.% Au Einkristallen in der Mischkristallphase bei 1083 K bzw. 1023 K mittels elastisch diffuser Neutronenstreuung untersucht. Das Ni-58-Isotop wurde eingesetzt, um die inkohärente Streuung zu reduzieren und den kohärenten Streukontrast zu erhöhen. Es wurde ausgenutzt, dass die thermisch diffuse Streuung experimentell separiert werden kann.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen wurde eine Tendenz zur Nahentmischung festgestellt. Dies zeigt sich direkt in einem Anstieg der diffusen Streuung nahe am direkten Strahl, einem Bereich im reziproken Raum, der mittels diffuser Röntgenstreuung nicht untersucht worden war. Im Bereich grösserer Streuvektoren ist die Verzerrungsstreuung der dominierende Streubeitrag; er rührt vom grossen Unterschied in den Atomgrössen der Legierungspartner her. Für  $^{58}\text{Ni}$ -60 at.% Au wurden Streuintensitäten entlang  $\langle 100 \rangle$  gemessen, für  $^{58}\text{Ni}$ -8,4 at.% Au in einem Volumen des reziproken Raumes. Für  $^{58}\text{Ni}$ -8,4 at.% Au konnte somit mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Nahordnungstreuung von der linearen und quadratischen Verzerrungsstreuung separiert und die Warren-Cowley-Nahordnungsparameter bestimmt werden. Der Warren-Cowley-Nahordnungsparameter für die Schale nächster Nachbarn ist positiv, was einer bevorzugten Anordnung von Atomen der gleichen Sorte als nächste Nachbarn entspricht.

Modellkristalle, die mittels der Warren-Cowley-Nahordnungsparameter erzeugt wurden, zeigen als charakteristisches Bauelement kleine Goldagglomerate, bestehend aus einem Tetraeder und einem fünften angehängten Goldatom. In einer detaillierten

Konfigurationsanalyse wurden auch Bauelemente der  $L1_0$ -Struktur gefunden, die als möglicher metastabiler Zustand von Zhao und Notis (1999) vorgeschlagen worden war.

In einer ersten Auswertung der diffusen Neutronenstreuung von  $^{58}\text{Ni}$ -8,4 at.% Au bei 1083 K wurde für den Nahordnungsparameter  $\alpha_{000}$  ein Wert von 0,59(3) bestimmt, deutlich kleiner als der theoretische Wert 1. Zu niedrige Werte von  $\alpha_{000}$  wurden wiederholt bei Messungen der elastisch diffusen Neutronenstreuung bei hohen Temperaturen erhalten. Diese Werte können jetzt mit der Abnahme des Transmissionsfaktors bei steigender Temperatur erklärt werden. Für  $^{58}\text{Ni}$ -8,4 at.% Au bei 1083 K ist der Transmissionsfaktor um 22(4)% kleiner als bei Zimmertemperatur. Grund dafür ist die Zunahme der thermisch diffusen Streuung. Mit korrektem linearen Absorptionskoeffizienten ergibt sich in der Auswertung der diffusen Neutronenstreuung von  $^{58}\text{Ni}$ -8,4 at.% Au für  $\alpha_{000}$  ein Wert von 0,99(4).

In der Neutronenkleinwinkelstreuung von  $^{58}\text{Ni}$ -8,3 at.% Au Polykristallen bei hohen Temperaturen wurde ein zusätzlicher Streubeitrag gefunden, der näherungsweise linear mit der Temperatur ansteigt. Er konnte mit Hilfe der kohärenten und inkohärenten Einphononenstreuung näherungsweise als thermisch diffuse Streuung berechnet werden. Die verbleibende elastische Neutronenkleinwinkelstreuung geht nahezu glatt in die elastisch diffuse Streuung bei grösseren Winkeln über.