

# Diffuse Neutronenstreuung an $\alpha$ - CU-ZN-Legierungen

## Nahordnung und Wechselwirkungen

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Reinhard, Leszek

**Publication date:**

1989

**Permanent link:**

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000599399>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)


**DIFFUSE NEUTRONENSTREUUNG**  
**AN  $\alpha$ -CU-ZN-LEGIERUNGEN:**  
**NAHORDNUNG UND WECHSELWIRKUNGEN**

ABHANDLUNG

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

vorgelegt von  
LESZEK REINHARD  
Dipl. Phys. ETH  
geboren am 26. Oktober 1959  
von Baden (AG)

angenommen auf Antrag von:  
Prof. Dr. G. Kostorz, Referent  
Prof. Dr. P. Haasen, Korreferent  
Dr. B. Schönfeld, Korreferent

  
Prof. Dr. G. Kostorz

# Verdankungen

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1984 bis 1988 am Institut für Angewandte Physik der ETH Zürich durchgeführt. Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G. Kostorz, möchte ich an dieser Stelle herzlich für die Ermöglichung der Arbeit und für sein stetes Interesse danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Schönfeld für die unermüdliche Betreuung, die Mithilfe bei den Messungen und die zahlreichen Anregungen und Diskussionen. Sein Beistand trug wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn P. Schwander möchte ich aufrichtig danken für die kompetente Mitarbeit bei der Softwareentwicklung sowie für die vielen interessanten Diskussionen und Hinweise, besonders auf dem Gebiet der Thermodynamik.

Mein Dank gilt Herrn Dr. W. Bühner, Labor für Neutronenstreuung, für die Betreuung am Dreiachsenspektrometer und für die Hinweise zur Optimierung der Messungen.

Herrn E.J. Fischer möchte ich herzlich für die bei der Probenherstellung erwiesene Hilfe danken. Herrn A. Blanchard danke ich für die sauberen Zeichnungen. Ebenfalls Dank gebührt P.P. Müller für seine Mithilfe bei den Messungen.

Schliesslich gilt mein Dank allen anderen Mitarbeitern des Instituts für ihre Aufmunterung und Unterstützung.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
	Zusammenfassung	4
	Summary	6
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1	Nahordnung und Gitterverzerrungen . . . . .	8
2.2	Diffuse Streuung thermischer Neutronen . . . . .	10
2.3	Wechselwirkungen . . . . .	14
2.3.1	Einführung . . . . .	14
2.3.2	Monte-Carlo-Methode . . . . .	16
2.3.3	Inverse Monte-Carlo-Methode . . . . .	18
2.3.4	Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss . . . . .	19
2.3.5	Geometrie der Fermifläche und diffuse Streuung . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>23</b>
3.1	Probenherstellung . . . . .	23
3.2	Messung . . . . .	25
3.3	Experimentell bedingte Korrekturen . . . . .	28
3.3.1	Absorption und Mehrfachstreuung . . . . .	28
3.3.2	Auflösung . . . . .	30
3.4	Umrechnung in absolute Einheiten . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>34</b>
4.1	Experimentelle Streukurven . . . . .	34
4.2	Nahordnungs- und Verzerrungsparameter . . . . .	37
4.2.1	Bestimmung der Parameter . . . . .	37

4.2.2	Diskussion der Nahordnungsparameter . . . . .	46
4.2.3	Diskussion der Verzerrungsparameter . . . . .	53
4.3	Analyse der Nahordnungsconfigurationen . . . . .	57
4.4	Bestimmung und Diskussion der Paarwechselwirkungen . . . . .	66
4.5	Mögliche geordnete Phasen von $\text{Cu}_3\text{Zn}$ . . . . .	73
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>82</b>

# 1 Einleitung

Charakteristisch für homogene Mischkristalle ist die Ausbildung lokaler Korrelationen in der Besetzung der Gitterplätze. Der Grund für diese als "Nahordnung" bezeichneten Abweichungen von einer zufälligen Verteilung liegt in den Wechselwirkungen zwischen den Atomen der verschiedenen Legierungskomponenten. Die Wechselwirkungen ihrerseits sind eine Folge der unterschiedlichen Elektronenverteilungen der beteiligten Atome, sie hängen also mit der elektronischen Struktur der Legierung zusammen.

Durch Messung der Nahordnung können die zwischenatomaren Wechselwirkungen bestimmt werden. Für eine quantitative Untersuchung der Nahordnung sind die Methoden der diffusen Neutronen- und Röntgenstreuung besonders geeignet [1,2]. Sie liefern zusätzlich Informationen über die statischen Verschiebungen der Atome aus den Positionen des mittleren Gitters.

Das binäre System Cu-Zn (Messing) ist einerseits von grosser technischer Bedeutung. Andererseits war und ist es Gegenstand vieler elektronentheoretischer Untersuchungen (für eine Uebersicht siehe z.B. [3]), oft im Zusammenhang mit der von Hume-Rothery postulierten Abhängigkeit zwischen der Stabilität verschiedener Phasen und der Elektronenkonzentration der Legierung.

Das Phasendiagramm von Cu-Zn (Abb. 1) zeigt auf der kupferreichen Seite die kubisch-flächenzentrierte  $\alpha$ -Cu-Zn-Mischkristallphase, in welcher sich, je nach Temperatur, bis zu ca. 38 Atomprozent Zink lösen lassen. Zahlreiche Untersuchungen (z.B. Messungen der spezifischen Wärme [4], des elektrischen Widerstands [5,6,7], der inneren Reibung [8], von Mössbauerspektren [9]) weisen auf Nahordnung in  $\alpha$ -Cu-Zn hin. Ein früher Versuch, die Nahordnung in  $\alpha$ -Cu-Zn mit Streumethoden (Röntgen- und Neutronenstreuung) direkt nachzuweisen, misslang jedoch [10].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die diffuse Neutronenstreuung an  $\alpha$ -Cu-Zn-Einkristallen zu messen, um dadurch Informationen über die Nahordnung, die statischen atomaren Verschiebungen und die Wechselwirkungen zu erhalten. Im System Cu-Zn bietet die Neutronenstreuung gegenüber der Röntgenstreuung den Vorteil eines erhöhten Streukontrastes; dieser kann durch Verwendung des Isotops  $^{65}\text{Cu}$  noch weiter gesteigert werden. Zusätzlich kann die thermisch diffuse Streuung experimentell abgetrennt werden, und die bei der Auswertung wichtigen Bereiche des reziproken Raums nahe am direkten Strahl sind leicht zugänglich.

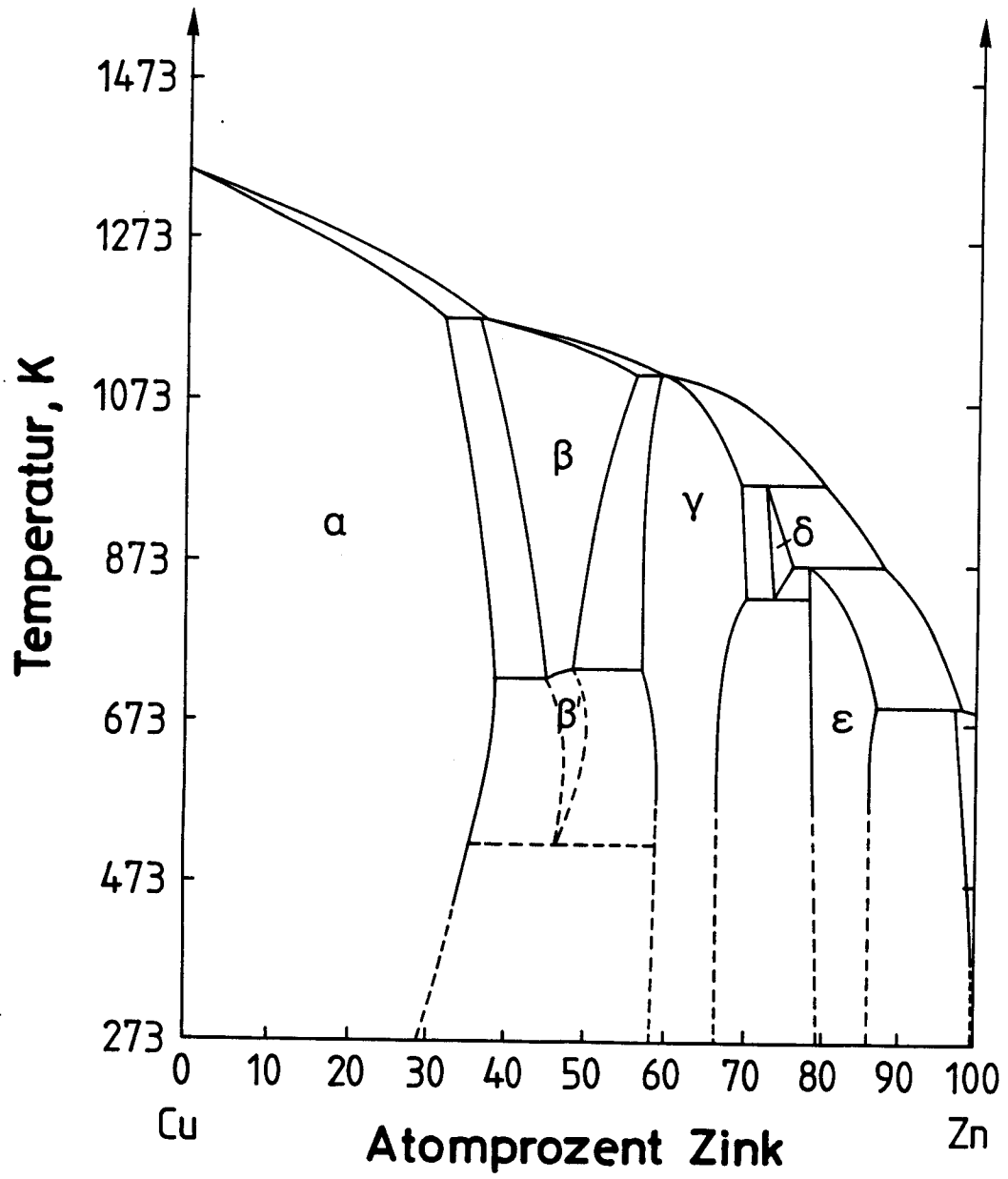


Abbildung 1  
Cu-Zn-Phasendiagramm aus [11].

In der theoretischen Einführung im Kap. 2 werden Beziehungen zwischen Nahordnung und atomaren Verschiebungen einerseits und elastisch-diffuser Neutronenstreuung andererseits hergeleitet. Der Zusammenhang zwischen Nahordnung und den zugrundeliegenden Wechselwirkungen sowie Methoden zu deren Bestimmung werden vorgestellt. Im Kap. 3 werden experimentelle Aspekte wie Probenherstellung und -charakterisierung, Durchführung der Messungen sowie die notwendigen Korrekturen behandelt. Die Resultate der Messungen an verschiedenen Proben werden im Kap. 4 vorgestellt und miteinander verglichen. Aus den erhaltenen Nahordnungsparametern werden damit verträgliche Kristalle modelliert; mit verschiedenen Verfahren der statistischen Thermodynamik (Inverse Monte-Carlo-Methode, Näherung von Clapp und Moss) werden Wechselwirkungen bestimmt. Abschliessend werden anhand der Wechselwirkungen mögliche ferngeordnete Tieftemperaturphasen von  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  diskutiert.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung wurden mit der diffusen Neutronenstreuung die Nahordnung und die atomaren Verschiebungen in  $\alpha$ -Cu-Zn-Legierungen verschiedener Zusammensetzung bestimmt. Aus den Nahordnungsparametern konnten die zugrundeliegenden zwischenatomaren Wechselwirkungen gewonnen werden.

Es wurden drei monokristalline Proben der Zusammensetzung Cu-31,1 at.% Zn (Probe 1), Cu-30,5 at.% Zn (Probe 2) und Cu-22,4 at.% Zn (Probe 3) hergestellt, wobei für die Proben 1 und 3 zur Verstärkung des Streukontrastes isotopenreines  $^{65}\text{Cu}$  verwendet wurde. Durch eine geeignete Wärmebehandlung der Proben wurde sichergestellt, dass die gemessenen Atomverteilungen Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht bei 473 K (Proben 1 und 2) bzw. 493 K (Probe 3) darstellten.

Die Experimente wurden auf einem Dreiachsenspektrometer (Labor für Neutronenstreuung der ETHZ, Würenlingen) durchgeführt, so dass die inelastischen Streuanteile (thermisch-diffuse Streuung) abgetrennt werden konnten. Es wurden jeweils die (001)-, (011)- und (111)-Ebenen des reziproken Raums ausgemessen.

Charakteristisch für die diffuse Streuintensität sind vier Maxima in der (001)-Ebene um die 110-Position. Diese Maxima spiegeln die flachen Anteile der Fermifläche in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung wider. Die aus den Positionen der Maxima erhaltenen Längen des Fermivektors  $k_{110}^F$  stimmen gut mit den Resultaten von Positronenannihilationsmessungen überein.

Aus den gemessenen Streuintensitäten konnten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate 71 Nahordnungsparameter und 40 lineare Verzerrungsparameter bestimmt werden. Die Nahordnungsparameter sind bis zu einem Abstand von vier Gitterkonstanten signifikant von Null verschieden. Ihre Ähnlichkeit bei den — bis auf den Streukontrast — nahezu identischen Proben 1 und 2 deutet auf adäquate Auswertung hin. Probe 3, mit geringerem Zinkgehalt, zeigte hingegen eine weniger ausgeprägte Nahordnung. Die Variation des Streukontrastes zwischen den Proben 1 und 2 erlaubte es, die individuellen atomaren Verschiebungen abzuschätzen, welche durchweg kleiner als 1% der jeweiligen Gitterkonstante waren.

Aus den Nahordnungsparametern wurden sowohl mit der näherungsfreien inversen Monte-Carlo-Methode als auch mit der Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss Paarwechselwirkungen bestimmt. Beide Auswertemethoden führ-

ten zu ähnlichen Ergebnissen. Insbesondere wurde eine dominante Paarwechselwirkungsenergie nächster Nachbarn von ca. 20 meV gefunden. Es ergab sich kein Hinweis auf eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Paarwechselwirkungen.

Eine Häufigkeitsanalyse der Nahordnungskonfigurationen nach Clapp wurde an modellierten Kristallen durchgeführt. Es zeigte sich, dass solche Atomanordnungen bevorzugt auftreten, die mit einer  $L1_2$ -Struktur mit Antiphasengrenzen verträglich sind. In Übereinstimmung damit ergab eine Monte-Carlo-Simulation mit den experimentell erhaltenen Paarwechselwirkungen bei der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  die langperiodische  $D0_{23}$ -Struktur als wahrscheinliche Tieftemperaturphase. Die Uebergangstemperatur zum  $\alpha$ -Mischkristall wurde zu ca. 330 K abgeschätzt.

## Summary

In the present study short-range order and atomic displacements in  $\alpha$ -Cu-Zn alloys of various compositions have been investigated by means of diffuse neutron scattering. From the short-range order parameters, it was possible to deduce the underlying interatomic pair interactions.

Three single crystalline samples of Cu-31.1 at.% Zn (sample 1), Cu-30.5 at.% Zn (sample 2) and Cu-22.4 at.% Zn (sample 3) were prepared. Isotopically pure  $^{65}\text{Cu}$  was used with samples 1 and 3 in order to enhance the scattering contrast. The heat treatment chosen was appropriate to investigate states of thermodynamical equilibrium at 473 K (samples 1 and 2) and 493 K (sample 3).

The experiments were performed at the triple-axis spectrometer of the 'Labor für Neutronenstreuung' of the ETH Zürich at Würenlingen. With all samples, the diffuse scattering distribution was measured in the reciprocal-lattice planes (001), (011) and (111).

The diffuse scattering distribution typically showed four maxima in the (001) plane around the 110 position. These maxima are due to the flat portions of the Fermi surface along the  $\langle 110 \rangle$  direction. The lengths of the Fermi vectors  $k_{110}^F$  as determined from the positions of these maxima are in good agreement with the results of positron annihilation experiments.

From a least-squares fitting of the diffuse scattering intensity 71 short-range order parameters and 40 linear-displacement parameters were obtained. Significant deviations from a random distribution were found for distances up to four lattice parameters. Samples 1 and 2, nearly identical except for the scattering contrast, yield very similar short-range order parameters, thus indicating an appropriate evaluation. Sample 3 with less zinc content showed a lower degree of short-range order. The individual atomic displacements were estimated to be less than 0.01 lattice parameters.

From the short-range order parameters the pair interactions were determined by the approximation-free inverse Monte-Carlo method as well as by the high-temperature approximation of Clapp and Moss. Both methods give similar results. The pair interactions for nearest neighbours are dominant, with an energy of about 20 meV. There were no indications for a distinct dependence of the pair interactions with concentration.

Crystals were modelled according to the experimental short-range order para-

meters. In comparison with random alloys, those local atomic configurations are preferred which are compatible with an  $L1_2$  superstructure containing antiphase boundaries. This is corroborated by a Monte-Carlo simulation for a stoichiometric  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  alloy using the experimental pair interactions.  $D0_{23}$ , an  $L1_2$ -based long-periodic superlattice, is found as the probable low-temperature phase. The transition temperature to the  $\alpha$  solid solution was estimated to be 330 K.

## 2 Theoretische Grundlagen

(In den folgenden Abschnitten wird die Notation aus [12] verwendet.)

### 2.1 Nahordnung und Gitterverzerrungen

Die Atomverteilung einer binären Legierung mit den Atomsorten A und B (im vorliegenden Fall Cu und Zn) wird durch die Angabe der Besetzungszahlen  $\sigma_l^i$  für die Plätze  $r_{0l}$  eines translationsinvarianten Gitters beschrieben:

$$\sigma_l^i = \begin{cases} 1 & \text{falls Atom } i \text{ am Gitterplatz } r_{0l} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der dreidimensionale Index  $l$  bezeichnet die Gitterplätze. Damit lassen sich interessierende makroskopische Grössen durch Mittelwertbildung erhalten. So wird z.B. die Konzentration  $c_i$  der Atomsorte  $i = (A, B)$  gegeben durch:

$$c_i = \langle \sigma_l^i \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_l \sigma_l^i \quad (1)$$

wobei  $N$  die Gesamtzahl der Atome im Kristall ist. Weiter ist

$$\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_m \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j = \langle \sigma_m^j \sigma_{m+l}^i \rangle \quad (2)$$

die Wahrscheinlichkeit, Paare der Atomsorten  $i$  und  $j$  mit dem Verbindungsvektor  $r_{0l}$  zu finden und

$$P_l^{ij} = \frac{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle}{\langle \sigma_m^i \rangle} \quad (3)$$

die bedingte Wahrscheinlichkeit, ein Atom vom Typ  $j$  an der Stelle  $r_{0l}$  anzutreffen, falls sich ein Atom vom Typ  $i$  im Ursprung befindet. Bei der Summation in Gl. (2) und in allen folgenden Formeln wird der Kristall als genügend gross angenommen, so dass Randeffekte vernachlässigbar sind.

Nun sind auch in einem homogenen Mischkristall die Atome verschiedener Sorten im allgemeinen nicht völlig zufällig auf die Gitterplätze verteilt, sondern es existieren Korrelationen in der Besetzung des Kristallgitters. Die Warren-Cowley-Nahordnungsparameter  $\alpha_l$  beschreiben die Abweichungen von der vollständig statistischen Atomverteilung:

$$\begin{aligned} \alpha_l &= 1 - \frac{P_l^{AB}}{c_B} = 1 - \frac{P_l^{BA}}{c_A} = \frac{P_l^{AA} - c_A}{c_B} = \frac{P_l^{BB} - c_B}{c_A} \\ &= \frac{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle - c_i c_j}{c_i (\delta_{ij} - c_j)} \end{aligned} \quad (4)$$

(für binäre Legierungen ist der letzte Ausdruck unabhängig von  $i$  und  $j$ ).

Aus dieser Definition folgt  $\alpha_0 = 1$ . Ein negatives  $\alpha_l$  bedeutet  $P_l^{AB} > c_B$  und damit eine Bevorzugung der A-B-Paare im Abstand  $r_{0l}$ . Für eine regellose Verteilung ist  $\alpha_l = 0$  ( $l \neq 0$ ) und bei  $\alpha_l > 0$  werden Paare von gleichen Atomen im Abstand  $r_{0l}$  bevorzugt. Ordnungstendenzen äussern sich also im negativen Vorzeichen des Warren-Cowley-Parameters für die erste Nachbarschale, während dessen positives Vorzeichen auf Entmischung hindeutet. Von Nahordnung wird — im Gegensatz zur Fernordnung mit unendlichen Korrelationslängen — gesprochen, falls die Besetzungen der Gitterplätze nur lokal, d.h. für kleine  $|r_{0l}|$ , korreliert sind und für grosse interatomare Abstände die  $\alpha_l$  gegen 0 streben.

In einer festen Lösung stimmen die Gleichgewichtslagen der Atome im allgemeinen nicht mit den Positionen eines translationsinvarianten Gitters überein. Wegen der unterschiedlichen Ladungsdichteverteilungen (pauschal beschrieben durch "Atomradien") der verschiedenen Atomsorten verursacht jedes Atom in einem Mischkristall statische Verschiebungen der es umgebenden Atome. Durch Superposition dieser Verzerrungsfelder entstehen dann die Verschiebungen  $\underline{\delta}_l$  der Atome aus den Positionen des mittleren Gitters und die tatsächlichen Atomlagen sind gegeben durch:

$$r_l = r_{0l} + \underline{\delta}_l \quad (5)$$

Für jede Atomsorte  $i$  heben sich die Abweichungen  $\underline{\delta}_l$  im Mittel auf:

$$\langle \sigma_m^i \underline{\delta}_m \rangle = 0 \quad (6)$$

Ferner wird die mittlere relative Verschiebung zwischen den Atomen des Typs  $i$  und  $j$ , welche sich im Abstand  $r_{0l}$  voneinander befinden definiert:

$$\underline{\delta}_l^{ij} = \underline{\delta}_l^{ji} = \frac{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j (-\underline{\delta}_m + \underline{\delta}_{m+l}) \rangle}{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle} \quad (7)$$

Aus (6) folgt dann:

$$\sum_{ij} \langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle \underline{\delta}_l^{ij} = 0 \quad (8)$$

Von den vier Grössen  $\underline{\delta}_l^{AA}$ ,  $\underline{\delta}_l^{BB}$ ,  $\underline{\delta}_l^{AB}$ ,  $\underline{\delta}_l^{BA}$  sind also nur zwei linear unabhängig. Mit (4) und (8) erhält man z.B.:

$$\underline{\delta}_l^{AB} = \underline{\delta}_l^{BA} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_l + c_A/c_B}{1 - \alpha_l} \underline{\delta}_l^{AA} + \frac{\alpha_l + c_B/c_A}{1 - \alpha_l} \underline{\delta}_l^{BB} \right) \quad (9)$$

Im Grenzfall kleiner Korrelationen ergibt sich ein weiterer Zusammenhang [12] zwischen den Verschiebungen  $\underline{\delta}_l^{ij}$ . Wird in (7)  $\sigma_m^i = c_i + (\sigma_m^i - c_i)$  geschrieben,

und werden dann die Terme der Ordnung  $(\sigma_m^i - c_i)(\sigma_{m+l}^j - c_j)$  vernachlässigt, so folgt mit (6):

$$\delta_l^{ij} \approx \frac{\langle c_i \sigma_{m+l}^j \underline{\delta}_{m+l} + c_j \sigma_{m+l}^i \underline{\delta}_{m+l} \rangle}{c_i c_j} \quad (10)$$

und daraus z.B.:

$$\delta_l^{BB} \approx -\frac{c_A}{c_B} \delta_l^{AA} \quad (11)$$

Die mit Gl. (10) berechneten Grössen  $\delta_l^{ij}$  erfüllen allerdings die Bedingung des mittleren Gitters (6) nur in der Näherung  $\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle = c_i c_j$  (d.h.  $\alpha_l = 0$ ).

Weil die Verzerrungsfelder für grosse Abstände durch die elastischen Kopplungen im Gitter übertragen werden, fallen die  $\delta_l^{ij}$  wie  $1/|\underline{r}_{0l}|^2$  ab (siehe z.B. [13]).

## 2.2 Diffuse Streuung thermischer Neutronen

Die elastische kohärente Streuintensität thermischer Neutronen an einem Mischkristall setzt sich zusammen aus einem Beitrag des ideal periodischen mittleren Gitters (Ortsvektoren  $\underline{r}_{0l}$  besetzt mit einem "mittleren" Atom) und einem Beitrag, der durch die Abweichungen von der idealen Gitterperiodizität ("Defekte") bedingt ist. Diese Abweichungen sind einerseits die Konzentrationsfluktuationen  $\sigma_l^i - \langle \sigma_l^i \rangle$ , andererseits die statischen Verschiebungen  $\underline{\delta}_l$  der Atome aus den Lagen  $\underline{r}_{0l}$  des mittleren Gitters. Das mittlere Gitter gibt Anlass zu scharfen Braggreflexen, während alle Abweichungen von der perfekten Translationssymmetrie zu diffuser Streuintensität ausserhalb der Braggpositionen führen.

Zur Berechnung der diffusen Streuintensität wird vom Ausdruck für den kohärenten doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt in erster Bornscher Näherung ausgegangen (siehe z.B. [14]):

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)^{coh} = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(-\frac{E}{\hbar}t\right) \sum_m \sum_n b^m b^n \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{r}_m - \underline{r}_n]) \times \langle \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{u}_m(0) - \underline{u}_n(t)]) \rangle \quad (12)$$

- $\underline{k}_0$  : Wellenvektor der einfallenden Neutronenwelle vom Betrag  $k_0$   
 $\underline{k}_1$  : Wellenvektor der ausfallenden Neutronenwelle vom Betrag  $k_1$   
 $\underline{Q} = \underline{k}_1 - \underline{k}_0$  : Streuvektor  
 $E$  : Energieübertrag  
 $b^m, b^n$  : (reelle) kohärente Streulängen der Atome  $m$  und  $n$   
 $\underline{r}_m, \underline{r}_n$  : Gleichgewichtslagen der Atome  $m$  und  $n$   
 [Definition wie in Gl. (5)]  
 $\underline{u}_m(0), \underline{u}_n(t)$  : dynamische Auslenkungen der Atome aus  
 ihren Gleichgewichtslagen (bedingt durch thermische  
 Schwingungen) als Funktion der Zeit  $t$   
 $\langle \dots \rangle$  : bezeichnet die Mittelung über die thermischen Schwingungen

In der Näherung isotroper harmonischer Oszillatoren gilt:

$$\langle \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{u}_m(0) - \underline{u}_n(t)]) \rangle = \exp(-M_m) \exp(-M_n) \exp(\langle [\underline{Q} \cdot \underline{u}_m(0)] [\underline{Q} \cdot \underline{u}_n(t)] \rangle) \quad (13)$$

mit  $M_m = 1/2 |\underline{Q}|^2 \langle |\underline{u}_m(t)|^2 \rangle$ .

Im folgenden wird ein phänomenologischer, für alle Atome gleicher, thermischer Debye-Waller-Faktor  $\exp(-M)$  eingeführt. Einsetzen der Entwicklung

$$\exp(\langle [\underline{Q} \cdot \underline{u}_m(0)] [\underline{Q} \cdot \underline{u}_n(t)] \rangle) = 1 + \langle [\underline{Q} \cdot \underline{u}_m(0)] [\underline{Q} \cdot \underline{u}_n(t)] \rangle + \frac{1}{2!} \dots$$

in (12) ergibt dann nacheinander die elastische kohärente Streuung sowie die (inelastische) Einphononen- und Mehrphononenstreuung. Für den elastischen Anteil der Streuung gilt:

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)^{coh,el} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh}(\underline{Q}) \delta(E) \quad (14)$$

mit

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh}(\underline{Q}) = e^{-2M} \sum_m \sum_n b^m b^n \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{r}_m - \underline{r}_n]) \quad (15)$$

Die Streulänge  $b^m$  wird nun geschrieben als

$$b^m = \sum_{i=A,B} \sigma_m^i b_i \quad (16)$$

wobei  $b_A, b_B$  die kohärenten Streulängen der Atomsorten A bzw. B sind.

Einsetzen von (5) und (16) sowie eine Indextransformation  $(m, n) \rightarrow (n, l)$  mit  $l = n - m$  und Mittelwertbildung analog zu Gl. (2) führt auf:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh}(\underline{Q}) = N e^{-2M} \sum_{i,j} \sum_l b_i b_j \langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{\delta}_{n+l} - \underline{\delta}_n]) \rangle \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \quad (17)$$

Für  $\underline{Q} \cdot \underline{\delta}_n \ll 1$ , d.h. für kleine Verzerrungen und/oder Streuvektoren kann der erste Exponent in (17) linear approximiert werden:

$$\exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{\delta}_{n+l} - \underline{\delta}_n]) = 1 + i\underline{Q} \cdot [\underline{\delta}_{n+l} - \underline{\delta}_n] \quad (18)$$

Die Anwendbarkeit dieser linearen Näherung für das vorliegende Streuexperiment wird in Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

Mit der Entwicklung (18) gilt dann:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{coh}(\underline{Q}) &= \\ &= N e^{-2M} \sum_{i,j} \sum_l b_i b_j \langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j \rangle \left[ 1 + i\underline{Q} \cdot \frac{\langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j (\underline{\xi}_{n+l} - \underline{\xi}_n) \rangle}{\langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j \rangle} \right] \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \\ &= N e^{-2M} \sum_{i,j} \sum_l b_i b_j \{ c_i c_j + (\langle \sigma_n^i \sigma_{n+l}^j \rangle - c_i c_j) + i\underline{Q} \cdot \langle \sigma_n^i \sigma_{n+l}^j \rangle \underline{\xi}_l^{ij} \} \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \end{aligned} \quad (19)$$

wobei der letzte Schritt aus der Definition (7) folgt.

Der erste Term in der geschweiften Klammer beschreibt die Braggstreuung an den Punkten  $\underline{\tau}$  des reziproken Gitters:

$$I_{Bragg}(\underline{Q}) = N (c_A b_A + c_B b_B)^2 e^{-2M} \sum_{\underline{\tau}} \delta(\underline{Q} - \underline{\tau}) \quad (20)$$

Der zweite Term ist die von den lokalen Konzentrationsfluktuationen herrührende Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}(\underline{Q})$ , und der dritte Term, die lineare Verzerrungsstreuung  $I_{SE}(\underline{Q})$  ('size effect'), beschreibt in der hier gemachten Näherung den Einfluss der atomaren Verschiebungen. Die diffuse Streuung  $I_{Diff}(\underline{Q})$  setzt sich zusammen aus der Nahordnungsstreuung und der Verzerrungsstreuung:

$$I_{Diff}(\underline{Q}) = I_{SRO}(\underline{Q}) + I_{SE}(\underline{Q}) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{coh}(\underline{Q}) - I_{Bragg}(\underline{Q}) \quad (21)$$

Aus der Definition (4) und der Beziehung (9) folgt:

$$I_{SRO}(\underline{Q}) = N c_A c_B (b_A - b_B)^2 e^{-2M} \sum_l \alpha_l \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \quad (22)$$

sowie

$$\begin{aligned} I_{SE}(\underline{Q}) &= N c_A c_B (b_A - b_B)^2 e^{-2M} \\ &\times \sum_l i\underline{Q} \cdot \left[ \frac{b_A}{b_A - b_B} (c_A/c_B + \alpha_l) \underline{\xi}_l^{AA} - \frac{b_B}{b_A - b_B} (c_B/c_A + \alpha_l) \underline{\xi}_l^{BB} \right] \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \end{aligned} \quad (23)$$

Die in (22) und (23) als Vorfaktor auftretende Lauestreuung

$$I_{Laue} = N c_A c_B (b_A - b_B)^2 e^{-2M} \quad (24)$$

beschreibt die diffuse Streuintensität einer vollständig ungeordneten Legierung ohne Gitterverzerrungen.  $I_{Laue}$  ist nur über den Debye-Waller-Faktor vom Streuvektor  $\underline{Q}$  abhängig. Diffuse Intensitäten werden üblicherweise in "Laue-Einheiten", d.h. normiert auf den Wert von  $I_{Laue}$ , angegeben.

Für naheordnete Legierungen nehmen die  $\alpha_l$  genügend schnell mit zunehmendem Abstand  $|\underline{r}_{0l}|$  ab, so dass in der Fourierreihe (22) für  $I_{SRO}(\underline{Q})$  nur endlich viele Terme relevant sind und die Reihe für alle  $\underline{Q}$  konvergiert. Im Gegensatz dazu bewirkt das relativ langsame ( $\propto 1/|\underline{r}_{0l}|^2$ ) Abklingen der  $\delta_l^{ij}$  eine Divergenz von  $I_{SE}(\underline{Q})$  falls die Faktoren  $\exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l})$  "in Phase" sind, d.h. im Grenzfall  $\underline{Q} \rightarrow \underline{\tau}$ .

Für grosse Abstände  $|\underline{r}_{0l}|$  können die Verschiebungen  $\delta_l^{ij}$  im Rahmen der Kontinuumstheorie aus den elastischen Konstanten  $c_{ij}$  und der relativen Gitterparameteränderung  $(\partial a / \partial c_B) / a$  berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass sich die Verschiebungsfelder, welche von den Atomen ausgehen, linear superponieren (Einzeldefektnäherung). Für kleine Abweichungen  $\underline{q} = \underline{Q} - \underline{\tau}$  des Streuvektors vom reziproken Gittervektor folgt dann [13]:

$$I_{Diff}(\underline{Q}) = I_{Laue} \sum_l \alpha_l \times \left[ 1 - \frac{2(c_A b_A + c_B b_B)}{b_A - b_B} \frac{A(\underline{\epsilon})}{q} (\underline{\epsilon} \cdot \underline{Q}) \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c_B} + \left( \frac{(c_A b_A + c_B b_B)}{b_A - b_B} \frac{A(\underline{\epsilon})}{q} (\underline{\epsilon} \cdot \underline{Q}) \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c_B} \right)^2 \right] \quad (25)$$

Dabei ist  $\underline{\epsilon}$  der Einheitsvektor in Richtung von  $\underline{q}$  und  $A$  hängt nur von  $\underline{\epsilon}$ , nicht aber vom Betrag von  $\underline{q}$  ab. Für  $\underline{q} \parallel \langle 100 \rangle$  gilt z.B. [13]  $A = (c_{11} + 2c_{12}) / c_{11}$ . (Für die Herleitung von (25) wurden — wie in Gl. (10) — Ausdrücke der Form  $(\sigma_l^i - c_i)(\sigma_{m+l}^j - c_j)\delta_l^{ij}$  vernachlässigt, dafür aber die in (20) vernachlässigten quadratischen Terme  $\propto (\underline{Q} \cdot \underline{\delta}_l)^2$  miteinbezogen.)

In der Nähe der Braggreflexe ( $\underline{Q} \rightarrow \underline{\tau} \neq 0$ ) ergibt sich aus (25) ein divergierender Streubeitrag, sowohl vom Term linear in  $\underline{Q}$  als auch quadratisch in  $\underline{Q}$  (Huangstreuung). Bei Streuung in Vorwärtsrichtung ( $\underline{q} = \underline{Q} \rightarrow 0$ ) liefern die beiden Terme einen nur von  $\underline{\epsilon}$  abhängigen, im Falle von  $\alpha$ -Cu-Zn kleinen, (s. Abschnitt 4.2.1) Beitrag zur Streuintensität.

Ueblicherweise werden die Vektoren  $\underline{r}_{0l}$  und die Verschiebungen  $\delta_l^{ij}$  mit den Basisvektoren  $\underline{a}_i$  des direkten Gitters und der Streuvektor  $\underline{Q}$  mit den Basisvektoren  $\underline{a}_i^*$  des reziproken Gitters dargestellt. Ausserdem wird der dreidimensionale Index  $l$  durch drei Indizes  $l, m, n$  ersetzt, so dass im kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitter gilt ( $l + m + n$  ist gerade):

$$\begin{aligned} \underline{r}_{0l} &= l(\underline{a}_1/2) + m(\underline{a}_2/2) + n(\underline{a}_3/2) \\ \underline{\delta}_l^{ij} &= \langle x_{lmn}^{ij} \rangle \underline{a}_1 + \langle y_{lmn}^{ij} \rangle \underline{a}_2 + \langle z_{lmn}^{ij} \rangle \underline{a}_3 \\ \underline{Q} &= 2\pi(h_1 \underline{a}_1^* + h_2 \underline{a}_2^* + h_3 \underline{a}_3^*) \end{aligned} \quad (26)$$

Mit  $\underline{h} = (h_1, h_2, h_3)$ , wobei  $\underline{h}$  der Streuvektor in "reziproken Gittereinheiten" ist, ergibt sich dann aus (21)–(23) unter Ausnützung der Symmetrieeigenschaften der  $\alpha_l$  und  $\underline{\delta}_{ij}$ :

$$I_{Diff}(\underline{h}) = I_{SRO}(\underline{h}) + I_{SE}(\underline{h})$$

$$I_{SRO}(\underline{h})/I_{Laue} = \sum_l \sum_m \sum_n \alpha_{lmn} \cos(\pi h_1 l) \cos(\pi h_2 m) \cos(\pi h_3 n)$$

$$I_{SE}(\underline{h})/I_{Laue} = \sum_l \sum_m \sum_n h_1 \gamma_{lmn}^x \sin(\pi h_1 l) \cos(\pi h_2 m) \cos(\pi h_3 n) \\ + h_2 \gamma_{lmn}^y \cos(\pi h_1 l) \sin(\pi h_2 m) \cos(\pi h_3 n) \\ + h_3 \gamma_{lmn}^z \cos(\pi h_1 l) \cos(\pi h_2 m) \sin(\pi h_3 n) \quad (27)$$

mit

$$\gamma_{lmn}^x = -2\pi \left[ \frac{b_A}{b_A - b_B} (c_A/c_B + \alpha_{lmn}) \langle x_{lmn}^{AA} \rangle - \frac{b_B}{b_A - b_B} (c_B/c_A + \alpha_{lmn}) \langle x_{lmn}^{BB} \rangle \right] \quad (28)$$

und analog für  $\gamma_{lmn}^y, \gamma_{lmn}^z$ . In der Näherung (10) (zusammen mit  $\alpha_l = 0$ ) gilt:

$$\gamma_{lmn}^x = -2\pi \left[ \frac{c_A b_A + c_B b_B}{c_B (b_A - b_B)} \langle x_{lmn}^{AA} \rangle \right] \quad (29)$$

Die Nahordnungsstreuung in Laue-Einheiten  $I_{SRO}(\underline{h})/I_{Laue}$  ist periodisch im reziproken Raum und besitzt für kubisch-flächenzentrierte Kristalle die volle  $Im\bar{3}m$ -Symmetrie. Daraus folgt insbesondere, dass an den sog. speziellen Punkten [15] 000, 100,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  und  $1\frac{1}{2}0$  Nullstellen des Gradienten (Maxima, Minima oder Sattelpunkte) von  $I_{SRO}(\underline{h})/I_{Laue}$  auftreten müssen. (An den speziellen Punkten schneiden sich mindestens zwei Symmetrieelemente der Raumgruppe des reziproken Gitters.) Demgegenüber hat  $I_{SE}(\underline{h})/I_{Laue}$  lediglich die Punktsymmetrie  $m\bar{3}m$  und steigt tendenziell mit dem Betrag des Streuvektors  $\underline{h}$  an.  $I_{SRO}(\underline{h})$  und  $I_{SE}(\underline{h})$  sind verschieden mit den Streulängen  $b_A, b_B$  gewichtet. Je grösser die Verhältnisse  $b_A/(b_A - b_B)$  und  $b_B/(b_A - b_B)$  sind, um so grösser wird der Anteil der linearen Verzerrungsstreuung gegenüber der Nahordnungsstreuung.

## 2.3 Wechselwirkungen

### 2.3.1 Einführung

Die Anordnung von Atomen verschiedener Sorten auf den Gitterplätzen einer Legierung ist im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen bestimmt. Umgekehrt lassen sich aus den experimentell

gewonnenen Informationen über die Atomanordnung Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Wechselwirkungen ziehen.

Im folgenden wird angenommen, dass ein mikroskopischer Zustand  $X$  des untersuchten Systems durch die Angabe der Besetzungszahlen  $\sigma_i^j$  vollständig beschrieben wird. Es werden also z.B. Schwingungs-Freiheitsgrade und auch die statischen Verschiebungen  $\underline{\delta}_l$  nicht explizit berücksichtigt, obwohl sie indirekt doch in die Gesamtenergiebilanz eingehen können. Ausserdem werden nur Zustände mit dem gleichen Grundgitter (im Falle von  $\alpha$ -Cu-Zn kubisch-flächenzentriert) betrachtet. Unter diesen Voraussetzungen hängt die Hamiltonfunktion  $H$  nur von den  $\sigma_i^j$  ab.

Bei der Beschreibung von Ordnungsvorgängen in Legierungen wird für  $H$  meistens der Ansatz der Paarwechselwirkungen, welcher dem dreidimensionalen Isingmodell entspricht, verwendet [16]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{m \neq n} V_{mn}^{ij} \sigma_m^i \sigma_n^j \quad (30)$$

$V_{mn}^{ij}$  ist der Energiebeitrag des Paares, bestehend aus den Atomen  $i$  und  $j$  an den Plätzen  $m$  bzw.  $n$ .

Die Summe in Gl. (30) kann unter Ausnützung der Definition (4) in zwei Anteile aufgespalten werden ( $V_l^{ij} \equiv V_{mn}^{ij}$  für  $l = n - m$ ):

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} N \sum_{i,j} \sum_{l \neq 0} V_l^{ij} \langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle \\ &= \frac{1}{2} N \sum_{l \neq 0} (c_A^2 V_l^{AA} + 2c_A c_B V_l^{AB} + c_B^2 V_l^{BB}) \\ &\quad + \frac{1}{2} N c_A c_B \sum_{l \neq 0} (V_l^{AA} + V_l^{BB} - 2V_l^{AB}) \alpha_l \end{aligned} \quad (31)$$

Die erste Summe ist unabhängig von der Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen. Die zweite Summe, die sog. Ordnungsenergie, ändert sich mit der Atomverteilung. Sie beschreibt den Einfluss der Ausbildung der Nah- und Fernordnung auf die innere Energie der Legierung und hängt nur von der Linearkombination

$$V_l = \frac{1}{2} (V_l^{AA} + V_l^{BB} - 2V_l^{AB}) \quad (32)$$

der einzelnen  $V_l^{ij}$  ab. Für die Untersuchung von Ordnungsvorgängen ist also nur der Anteil

$$H' = N c_A c_B \sum_{l \neq 0} V_l \alpha_l \quad (33)$$

relevant. Andererseits erlaubt die Kenntnis der Atomverteilung lediglich Rückschlüsse auf die "effektiven" Paarwechselwirkungen  $V_l$ , nicht aber auf die individuellen  $V_l^{ij}$ . Ein positives  $V_l$  bedeutet eine Bevorzugung der A-B-Paare im Abstand  $r_{0l}$ , während bei einem negativen  $V_l$  Paare gleicher Atome energetisch günstiger sind.

Die hier vorerst nur als Parameter des Hamiltonausdrucks  $H$  eingeführten  $V_{mn}^{ij}$  enthalten Beiträge von elektronischen, elastischen und — in gewissen Systemen — auch magnetischen Wechselwirkungen. Ausgehend von einem Pseudopotential-Ansatz (unter Berücksichtigung der atomaren Verschiebungen) kann Gl. (30) als der resultierende Energieterm der Störungsrechnung zweiter Ordnung hergeleitet werden [17]. Für viele Edelmetallegierungen wird das experimentell beobachtete Nahordnungs-Verhalten der  $\alpha$ -Mischkristalle gut mit dem Paarwechselwirkungsmodell (30) erklärt (siehe Abschnitt 2.3.5). Die Berücksichtigung der totalen Energie im Rahmen der KKR-CPA-Methode (Korringa-Kohn-Rostocker-coherent-potential-approximation, siehe z.B. [18]) führte in solchen Legierungen zu einer Bestätigung der Voraussagen des Paarwechselwirkungsmodells [19] (zur Frage der Anwendbarkeit von (30) auf Ordnungsvorgänge in Legierungen siehe auch [20]).

### 2.3.2 Monte-Carlo-Methode

Die hier kurz vorgestellte Monte-Carlo-Methode (für eine Einführung siehe z.B. [21]) erlaubt es, ausgehend von der Hamiltonfunktion  $H$  den Wert physikalischer Observablen (z.B. Nahordnungsparameter  $\alpha_l$ ) im thermodynamischen Gleichgewicht auszurechnen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Erwartungswert  $\langle A \rangle_{th}$  einer Observablen  $A(X)$  gegeben durch

$$\langle A \rangle_{th} = \frac{\sum_X A(X) \exp[-H(X)/k_B T]}{\sum_X \exp[-H(X)/k_B T]} \quad (34)$$

wobei über alle mikroskopischen Zustände im Phasenraum summiert wird (der Index  $th$  soll hier auf den Unterschied zu der im Abschnitt 2.1 eingeführten Mittelwertbildung  $\langle \dots \rangle = 1/N \sum \dots$  innerhalb eines bestimmten Zustands  $X$  hinweisen). Gl. (34) gilt im kanonischen Ensemble, d.h. bei konstanten Konzentrationen. Wird die Legierung bei einer variablen Zusammensetzung, d.h. im Kontakt mit einem "Reservoir" von Atomen betrachtet (groskanonisches Ensemble), so tritt in (34) an die Stelle von  $H$  der Ausdruck  $H_{GC} = H + \sum \mu_i N_i$ , wobei  $N_i$  die Teilchenzahl und  $\mu_i$  das chemische Potential der Atomsorte  $i$  ist. (In binären Legierungen ist

wegen  $c_A + c_B = 1$  nur die Differenz der chemischen Potentiale,  $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ , von Bedeutung.) Da in realen Systemen die Anzahl der Zustände sehr gross ist  $[N!/\{(c_A N)!(c_B N)!\}]$  für eine binäre Legierung im kanonischen Ensemble], ist die Berechnung von  $\langle A \rangle_{th}$  gemäss Gl. (34) praktisch nicht durchführbar. Mit der Monte-Carlo-Methode von Metropolis et al. [22] wird  $\langle A \rangle_{th}$  angenähert durch eine Summe über  $M$  Zustände  $X_i$ , welche gemäss der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens im thermodynamischen Gleichgewicht  $p_{eq}(X_i) \propto \exp[-H(X_i)/k_B T]$  ausgewählt werden:

$$\langle A \rangle_{th} \approx \bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^M A(X_i) p_{eq}^{-1}(X_i) \exp[-H(X_i)/k_B T]}{\sum_{i=1}^M p_{eq}^{-1}(X_i) \exp[-H(X_i)/k_B T]} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(X_i) \quad (35)$$

Somit wird die Berechnung des Erwartungswerts auf ein arithmetisches Mittel zurückgeführt. Um die Zustände  $X_i$  mit den geforderten Wahrscheinlichkeiten zu erhalten, wird eine stochastische Kette von Zuständen  $\{X_1, X_2 \dots X_j \dots\}$  konstruiert, so dass für  $j \rightarrow \infty$  die Wahrscheinlichkeit  $p(X_j)$  gegen ihren Gleichgewichtswert  $p_{eq}(X_j)$  strebt. Dieser Prozess ist durch die Uebergangswahrscheinlichkeiten  $W(X_j \rightarrow X_{j'})$  vom Zustand  $X_j$  zu einem anderen möglichen Zustand  $X_{j'}$  definiert. Um  $p(X_j) \xrightarrow{j \rightarrow \infty} p_{eq}(X_j)$  zu erreichen, ist es hinreichend [21], dass  $W(X_j \rightarrow X_{j'})$  die Bedingung des "detaillierten Gleichgewichts" erfüllt:

$$p_{eq}(X_j) W(X_j \rightarrow X_{j'}) = p_{eq}(X_{j'}) W(X_{j'} \rightarrow X_j) \quad (36)$$

Daraus folgt als eine mögliche Wahl für  $W(X_j \rightarrow X_{j'})$ :

$$W(X_j \rightarrow X_{j'}) = \frac{\exp(-\Delta H/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta H/k_B T)} \quad (37)$$

wobei  $\Delta H = H(X_{j'}) - H(X_j)$  die Energieänderung beim Uebergang  $X_j \rightarrow X_{j'}$  ist.

Bei der praktischen Realisierung des Algorithmus wird — ausgehend von einer Anfangskonfiguration — jeweils ein Atom  $\nu$  ausgewählt und die Energiedifferenz beim Platztausch mit einem anderen Atom  $\mu$  (im kanonischen Ensemble) oder beim Verändern der Atomsorte (im grosskanonischen Ensemble) berechnet. Danach wird die Uebergangswahrscheinlichkeit  $W$  gemäss (37) bestimmt und eine Zufallszahl  $z \in (0, 1)$  erzeugt. Ist  $W > z$ , so wird der Tausch ausgeführt und der neue Zustand im Mittelwert (35) berücksichtigt. Andernfalls wird der alte Zustand nochmals in (35) gezählt. Weil die so erzeugten Zustände stark korreliert sind (sie unterscheiden sich in der Besetzung höchstens zweier Gitterplätze), wird die u.U. aufwendige Bestimmung von  $A(X_i)$  nicht nach jedem Schritt durchgeführt, sondern nach einer Anzahl  $n$  von Schritten, welche normalerweise mindestens so gross wie die Anzahl der Atome  $N$  gewählt wird.

### 2.3.3 Inverse Monte-Carlo-Methode

Mit der inversen Monte-Carlo-Methode von Gerold und Kern [23] können aus den experimentell bestimmten Nahordnungsparametern  $\alpha_l$  die Paarwechselwirkungen  $V_l$  näherungsfrei berechnet werden. Voraussetzung dabei ist, dass sich der untersuchte Nahordnungszustand  $X_0$  im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d.h. für alle Observablen  $A$  soll bis auf statistische Schwankungen  $A(X_0) = \langle A \rangle_{th}$  gelten mit  $\langle A \rangle_{th}$  aus (34). Unter dieser Voraussetzung verschwinden im Mittel über viele Fluktuationen  $X_0 \rightarrow X_j$  die Abweichungen  $\Delta A_i = A(X_i) - A(X_0)$ :

$$\sum_i W(X_0 \rightarrow X_i) \Delta A_i = 0 \quad (38)$$

wobei die Uebergangswahrscheinlichkeiten  $W(X_0 \rightarrow X_i)$  durch die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts (37) gegeben sind.

Wird als Hamiltonausdruck der Paarwechselwirkungsansatz (33) verwendet, so folgt mit der Definition der  $\alpha_l$  [Gl. (4)] für die Energieänderung  $\Delta H_i$ :

$$\Delta H_i = 2 \sum_l \Delta N_{l,i}^{BB} V_l \quad (39)$$

wobei  $\Delta N_{l,i}^{BB}$  die Aenderung in der Anzahl der B-B-Paare im Abstand  $r_{0l}$  beim Uebergang  $X_0 \rightarrow X_i$  ist. Die Anzahl der B-B-Paare im Kristall ist gegeben durch  $N_l^{BB} = N_{cB} P_l^{BB}$ . Es wäre auch möglich, die Energieänderung  $\Delta H_i$  mit der Anzahl der bei der Fluktuation  $X_0 \rightarrow X_i$  "gebrochenen" A-A- oder A-B-Bindungen auszudrücken. Werden in (38) für  $A$  nacheinander die Grössen  $N_l^{BB}$  ( $l = 1 \dots L$ ) eingesetzt, so ergibt sich das folgende Gleichungssystem ( $L$  Gleichungen) für die Paarwechselwirkungen:

$$\sum_i \Delta N_{l,i}^{BB} \frac{\exp(2 \sum_k \Delta N_{k,i}^{BB} V_k / k_B T)}{1 + \exp(2 \sum_k \Delta N_{k,i}^{BB} V_k / k_B T)} = 0 \quad (40)$$

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens wird zunächst im Computer ein Kristall  $X_0$  mit den vorgegebenen Nahordnungsparametern  $\alpha_l$  erzeugt (siehe Abschnitt 4.3). Dann werden die Aenderungen  $\Delta N_{l,i}^{BB}$  ( $l = 1 \dots L, i = 1 \dots I$ ) für viele ( $I \approx 10^4$ ) Fluktuationen  $X_0 \rightarrow X_i$  registriert. Eine Fluktuation entspricht in diesem Fall einem Austausch von zwei Atomen. Der Austausch wird dabei nicht wirklich ausgeführt, um die Gleichgewichts-Konfiguration  $X_0$  nicht zu verändern. Anschliessend wird das nichtlineare Gleichungssystem (40) nach den  $V_l$  aufgelöst.

### 2.3.4 Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss

Die Monte-Carlo-Methode und die inverse Monte-Carlo-Methode liefern, im Rahmen des vorgegebenen Modells für die Hamiltonfunktion, exakte Zusammenhänge zwischen den Wechselwirkungen und den Korrelationen. Daneben existieren approximative analytische Beziehungen, von denen diejenige von Clapp und Moss [16] wohl am häufigsten gebraucht wird. Zur Herleitung ihrer Formel benützen Clapp und Moss eine Entwicklung von  $\langle \alpha_l \rangle_{th}$  nach Ausdrücken der Form

$$\left\langle \left[ \frac{1}{k_B T} \sum_m V_m (\sigma_m^i - c_i) \sigma_l^j \right]^n \right\rangle_{th}$$

und berücksichtigen im Sinne einer Hochtemperaturnäherung nur den in  $1/k_B T$  linearen Term ( $n = 1$ ). Das Resultat lautet nach Einführung der fouriertransformierten Größen  $\tilde{V}(\underline{q}) = \sum_l V_l \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}_{0l})$  und  $\tilde{\alpha}(\underline{q}) = \sum_l \alpha_l \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}_{0l})$ , wobei  $\tilde{\alpha}(\underline{q})$  die Nahordnungsintensität in Laue-Einheiten ist:

$$\tilde{\alpha}(\underline{q}) = \frac{C}{1 + 2c_A c_B \tilde{V}(\underline{q})/k_B T} \quad (41)$$

Dabei ist  $C$  eine Normierungskonstante, welche sich aus der Forderung

$$\frac{1}{v_{BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q \tilde{\alpha}(\underline{q}) = \alpha_0 \equiv 1 \quad (42)$$

ergibt ( $v_{BZ}$  ist das Volumen der ersten Brillouinzone):

$$C = \left[ \frac{1}{v_{BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q \frac{1}{1 + 2c_A c_B \tilde{V}(\underline{q})/k_B T} \right]^{-1} \quad (43)$$

Die Auflösung von (41) nach  $\tilde{V}(\underline{q})$  liefert

$$\tilde{V}(\underline{q}) = \frac{k_B T \{C - \tilde{\alpha}(\underline{q})\}}{2c_A c_B \tilde{\alpha}(\underline{q})} \quad (44)$$

was die Berechnung der Paarwechselwirkungen  $V_l$  aus den gemessenen Nahordnungsparametern  $\alpha_l$  ermöglicht. Eine besondere Betrachtung verdient in Gl. (44) die Konstante  $C$ , denn nun ist  $\tilde{\alpha}(\underline{q})$  gegeben, welches (bei einer exakten Messung) die Normierungsbedingung (42) a priori erfüllt, und für jede Wahl von  $C$  in Gl. (44) gilt trivialerweise Gl. (43). Die gelegentlich in der Literatur (z.B. [24]) anzutreffende Normierung

$$\frac{1}{v_{BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q \tilde{V}(\underline{q}) = V_0 \equiv 0 \quad (45)$$

scheint physikalisch weniger begründet zu sein als (42), denn in der Hamiltonfunktion (30), (31) werden die "Selbstenergieterme" (für  $m - n = l = 0$ ) nicht berücksichtigt. In der Legierung Ni-20 at.% Cr führte die Normierung nach (45) zu signifikant grösseren Unterschieden zwischen der (exakten) inversen Monte-Carlo-Methode und den Ergebnissen der Clapp-Moss-Näherung als die Verwendung von  $C = 1$  [25]. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb  $C = 1$  verwendet. Für  $C = 1$  sind im Grenzfall  $c_{ACB}\tilde{V}(\underline{q})/k_B T \rightarrow 0$  die Normierungen (42) und (45) äquivalent bis auf Grössen der Ordnung  $O([c_{ACB}\tilde{V}(\underline{q})/k_B T]^2)$ . Gl. (41) mit  $C = 1$  wurde auch — unabhängig von Clapp und Moss — von Krivoglaz [13] angegeben.

### 2.3.5 Geometrie der Fermifläche und diffuse Streuung

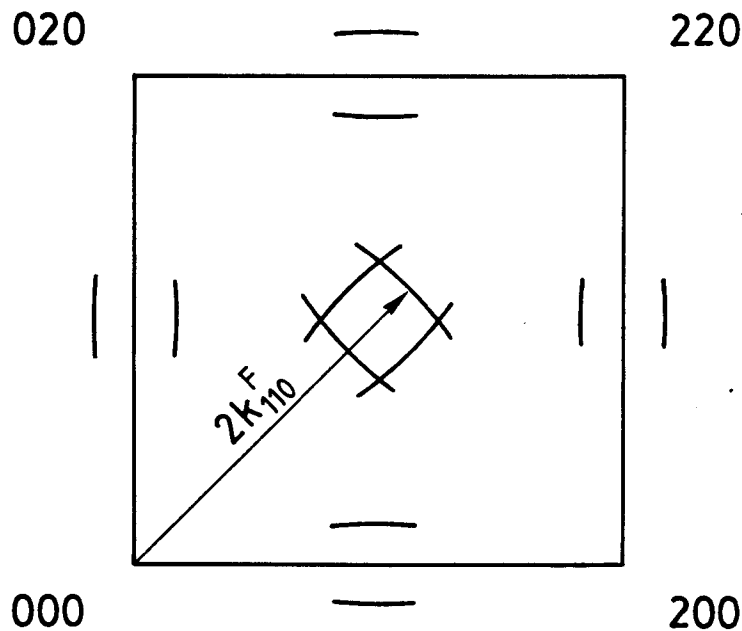
In metallischen Mischkristallen werden die Wechselwirkungen zwischen den (ionischen) Atomrümpfen ganz erheblich von den Leitungselektronen beeinflusst. Der Beitrag der Leitungselektronen zu den atomaren Wechselwirkungen wird z.B. in der Arbeit von Moss und Walker [26] diskutiert. Die Autoren gehen dabei aus von einem System positiver Ionen (=Atomrümpfe) der Sorten A und B im Gleichgewicht mit den Leitungselektronen und postulieren zunächst rein elektrostatische Ion-Ion-Paarwechselwirkungen  $\tilde{V}^\circ(\underline{q})$ , hervorgerufen durch Ueberlappung der entsprechenden Ladungswolken. Nun befinden sich in einem Mischkristall die Leitungselektronen nicht in einem streng periodischen Potential. Der nichtperiodische Anteil der Elektron-Ion-Wechselwirkung polarisiert die Leitungselektronen, was zu Ladungsdichtewellen führt, welche ihrerseits an die Atomrümpfe ankopeln. Daraus resultiert eine durch die Leitungselektronen vermittelte zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Atomrümpfen. Die Fouriertransformierte der gesamten Ion-Ion-Wechselwirkung ergibt sich dann zu [26]:

$$\tilde{V}(\underline{q}) = \frac{\tilde{V}^\circ(\underline{q})}{\epsilon(\underline{q})} \quad (46)$$

wobei  $\epsilon(\underline{q})$  die statische Dielektrizitätsfunktion ist (ein analoges Resultat wurde auch von Krivoglaz [13] angegeben). Ein Vergleich von (46) mit der Formel von Clapp und Moss (41) zeigt, dass den Maxima in der Nahordnungstreuung die Minima von  $\tilde{V}(\underline{q})$  entsprechen, welche ihrerseits durch grosse Werte der Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon(\underline{q})$  verursacht sein können. Somit enthält die diffuse Streuintensität Informationen über die mit der elektronischen Struktur der Legierung zusammenhängenden Singularitäten von  $\epsilon(\underline{q})$ .

Unter Verwendung der RPA-Näherung (random phase approximation) kann

man zeigen [27], dass  $\epsilon(\underline{q})$  an den Stellen  $\underline{q} = 2\underline{k}^F$  ( $\underline{k}^F$ : Fermivektor) nichtanalytisch wird. Die Singularität ist dabei umso ausgeprägter, je kleiner die Krümmung der Fermifläche an der Position  $\underline{k}^F$  ist. So ergibt sich z.B. im Falle freier Elektronen — mit sphärischer Fermifläche — lediglich eine logarithmische Singularität des Gradienten  $\nabla\epsilon(\underline{q})$  [27], während eine stückweise ebene Fermifläche zu einer (ebenfalls logarithmischen) Divergenz der Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon(\underline{q})$  selbst führt [28]. Die durch flache Anteile der Fermifläche verursachten Maxima der diffusen Streuung sind ein Analogon zur Kohn-Anomalie [29] der Phononschwingungsfrequenzen. Eine theoretische Begründung für die " $2\underline{k}^F$ -Singularitäten" der diffusen Streuung liefern auch die ab-initio-Rechnungen im Rahmen der KKR-CPA-Methode, welche die Ergebnisse aus [26] bestätigen, ohne dass dabei Paarwechselwirkungen postuliert werden müssen [19].



### Abbildung 2

Die aus flachen Abschnitten der Fermifläche in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung resultierenden Stellen erhöhter Nahordnungsintensität in der (001)-Ebene.

Ist bei einer kubisch-flächenzentrierten Legierung die Krümmung der Fermifläche in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung klein (dies ist z.B. in vielen Cu-Legierungen der Fall), so ergeben sich die Maxima der Nahordnungsstreuung in der (001)-Ebene qualitativ aus der Konstruktion ([30,31]) in Abb. 2. Die Fermifläche in der Umgebung

der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung äussert sich in Streifen erhöhter Nahordnungsintensität auf Kreisen mit Radien  $2|k_{110}^F|$  um 000, 200, 020, 220. Die Schnittpunkte dieser Kreise führen zu vier Maxima um die 110-Position. Die Stellen erhöhter Intensität um die zu 100 äquivalenten Positionen ergeben sich analog aus Kreisen mit Radien  $2|k_{110}^F|$  um reziproke Gitterpunkte vom Typ 111.

Experimentell (mit Röntgen- oder Elektronenbeugung) wurden die " $2k^F$ -Singularitäten" vor allem in zahlreichen Kupferlegierungen, wie z.B.  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [30,32],  $\alpha\text{-Cu-Pt}$  und  $\alpha\text{-Cu-Pd}$  [31],  $\text{CuAu}$  [33],  $\alpha\text{-Cu-Al}$  [34], aber auch in  $\text{Ag-15 at. \% Mg}$  [35],  $\text{Au-Pd}$  und  $\alpha\text{-Au-Zn}$  [36] gefunden. Interessanterweise kann in *allen* diesen Legierungen die Verteilung der diffusen Maxima mit der Konstruktion in Abb. 2 erklärt werden. Der Grund dafür ist, dass die Fermiflächen der Edelmetalle Cu, Au und Ag flache Stücke in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung besitzen [37].

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Probenherstellung

Die Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung waren hochreines Zink (99,9999%) von Koch + Light LTD, Haverhill (GB), hochreines Kupfer (99,999%) von Fluka AG, Buchs, sowie das Kupferisotop  $^{65}\text{Cu}$  von Technabexport, Moskau (UdSSR). Letzteres wurde in zwei Sendungen beschafft. In beiden Sendungen betrug die Isotopenzusammensetzung 99,2(2) Gew.%  $^{65}\text{Cu}$  und 0,8(2) Gew.%  $^{63}\text{Cu}$ .

Laut Hersteller wies das  $^{65}\text{Cu}$ -Isotop einen relativ hohen Fremdatomanteil auf (Tab. 1). Es wurde deshalb mehrmals in einem Tiegel aus hochreinem Graphit aufgeschmolzen und in einem Temperaturgradienten abgesenkt, um einen Zonenreinigungseffekt zu erzielen.

Fremdatom	Anteil in Gew.%	
	1. Sendung	2. Sendung
As	<0,0005	<0,0005
Bi	<0,001	<0,001
Fe	0,005	0,02
Ni	0,004	0,006
Pb	<0,001	0,01
S	<0,004	0,005
Sb	<0,006	<0,006
Sn	0,002	0,001
Zn	<0,004	<0,004

**Tabelle 1**

Fremdatomanteile des  $^{65}\text{Cu}$ -Isotops gemäss Herstellerangaben.

Charge	Einwaage	Nominalzusammensetzung
1	15 g	$^{65}\text{Cu}$ -31,3 at.% Zn
2	30 g	$^{nat}\text{Cu}$ -30,9 at.% Zn *
3	12 g	$^{65}\text{Cu}$ -22,4 at.% Zn

**Tabelle 2**

Chargen für die Legierungsherstellung.

\*  $^{nat}\text{Cu}$  : natürliches Kupfer.

Zur Legierungsherstellung wurden die Cu-Zn-Chargen (Tab. 2) unter 200 mbar Argon in Quarzampullen eingeschmolzen. Die Ampullen wurden eine Stunde lang bei 1373 K gehalten und dabei ca. alle fünf Minuten mehrmals gekippt, um eine möglichst homogene Legierung zu erhalten. Anschliessend wurden sie in Wasser abgeschreckt.

Die Kristallzucht nach dem Bridgman-Verfahren erfolgte in Tiegeln aus hochreinem Graphit. Die Tiegel wurden mehrere Stunden im Vakuum ausgegast; danach wurde die Tiegellinnenseite sehr sorgfältig poliert, um Keimbildung durch Graphitstaub und Wandporen zu verhindern. Um die Zinkverluste durch Verdampfung sowie die Seigerung möglichst gering zu halten, wurde eine relativ grosse Ziehgeschwindigkeit von 6 cm/h gewählt. Die maximale Ofentemperatur bei der Kristallherstellung betrug 1273 K für die Legierungen 1 und 2 (siehe Tab. 2) und 1323 K für die Legierung 3, d.h. sie lag jeweils ca. 50 K über dem Liquidus im Phasendiagramm (Abb. 1). Aus den erhaltenen Einkristallen wurden funkenerosiv zylinderförmige Proben herausgetrennt. Das an die jeweiligen Probenstirnflächen angrenzende Material (1,5 mm dicke Scheibchen) wurde von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), Dübendorf, nasschemisch auf Kupfergehalt sowie mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf chemische Verunreinigungen untersucht. In allen untersuchten Scheibchen lag der Anteil der Fremdatome unterhalb der Nachweisgrenze (typischerweise 50 ppm für mittelschwere Elemente).

Probe	chemische Zusammen- setzung *	Ausmasse Höhe [mm]	Ø [mm]	Zylinder- achse	FWHM **	Gitter- konstante [Å] ***
1	<sup>65</sup> Cu- 31,1(2) at.% Zn	9,6	9,9	[772]	1,6°	3,684
2	<sup>nat</sup> Cu- 30,5(1) at.% Zn	9,9	9,9	[754]	1,4°	3,683
3	<sup>65</sup> Cu- 22,4(3) at.% Zn	7,0	9,7	[952]	1,2°	3,664

**Tabelle 3**

Charakterisierung der untersuchten Proben.

\* Mittelwert aus oberer und unterer Stirnfläche; der angegebene Fehler resultiert aus dieser Mittelung.

\*\* Volle Breite bei halber maximaler Intensität des 200-Reflexes.

\*\*\* Werte aus [38].

Die Qualität der Einkristalle wurde weiterhin mit Rockingkurven geprüft, die am Dreiachsenspektrometer R5 des Labors für Neutronenstreuung der ETHZ gemessen wurden. In Tab. 3 sind die in dieser Arbeit untersuchten Proben zusammengestellt.

Für die Wärmebehandlung (Tab. 4) wurden die Auslagerungstemperaturen und -zeiten so gewählt, dass sich Gleichgewichtszustände einstellen und auch durch Abschrecken in Wasser eingefroren werden können. Aufgrund der Messungen von Pfeiler et al. [7] zur Erholungskinetik in  $\alpha$ -Cu-Zn sind die bei den hier verwendeten Konzentrationen und Auslagerungstemperaturen die Relaxationszeiten  $\tau$  in der Größenordnung 1000 sec und damit kurz gegenüber den Auslagerungszeiten, jedoch lang gegenüber der Abschreckzeit.

Proben 1 und 2	Homogenisieren bei 1123 K für 170 h, Auslagern bei 473 K für 160 h, Abschrecken in Wasser (Raumtemperatur)
Probe 3	Homogenisieren bei 1143 K für 160 h, Auslagern bei 493 K für 270 h, Abschrecken in Wasser (Raumtemperatur)

**Tabelle 4**

Wärmebehandlung der Proben.

Alle Wärmebehandlungen erfolgten in Quarzampullen unter 300 mbar Ar.

### 3.2 Messung

Die Experimente wurden am Dreiachsenspektrometer R5 des Labors für Neutronenstreuung (LNS) der ETH Zürich durchgeführt. Das Gerät wurde für die Messung der diffusen Streuintensität immer mit einem Energieübertrag von 0 meV betrieben. In der Tabelle 5 sind die wichtigsten Angaben zum Instrument zusammengestellt.

Zur Erniedrigung der Anzahl schneller Neutronen wird im Strahlengang vor dem Monochromator ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Filter aus einkristallinem Silizium verwendet. Der Monochromator besteht aus 35 Kristallen aus pyrolytischem Graphit mit [00.1] Oberflächennormale [39]. Die Kristalle sind zu einem  $5 \times 7$ -Rechteck angeordnet. Durch die Verkippung der Kristalle gegeneinander kann eine vertikale und/oder horizontale Fokussierung des Strahls auf die

Strahlrohr:	radial, $4 \times 8 \text{ cm}^2$ , gekühltes Si-Filter
Monochromator:	Graphit 00.2, horizontal und vertikal gebogen
Analysator:	Graphit 00.2, horizontal gebogen
Wellenlängenunschärfe des einfallenden Strahls:	$\Delta\lambda/\lambda = 0,025$ für $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$ $\Delta\lambda/\lambda = 0,012$ für $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$
Neutronenfluss am Probenort:	$\approx 1 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ für $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$ $\approx 5 \times 10^4 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ für $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$
Strahlquerschnitt am Probenort:	$2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ (fokussierende Anordnung)
Detektor:	$^3\text{He}$

**Tabelle 5**

Dreiachsenspektrometer R5 nach Angaben des LNS.

Probe erreicht werden. Die Fokussierung in eine Richtung bewirkt eine Intensitätssteigerung um einen Faktor  $\sim 2,5$  gegenüber der ebenfalls möglichen, flachen Stellung, allerdings verbunden mit einer schlechteren Auflösung im reziproken Raum. Der Analysator setzt sich zusammen aus sieben Kristallen, ebenfalls aus pyrolytischem Graphit, welche entweder parallel ausgerichtet sind oder aber so gedreht werden können, dass die von der Probe gestreuten Neutronen horizontal auf den Detektor fokussiert werden [40]. Da die intensitätsschwache diffuse Streuung im allgemeinen nur relativ langsam mit dem Streuvektor  $Q$  variiert, wurden alle Fokussierungsmöglichkeiten für Monochromator und Analysator ausgenutzt. Aus demselben Grunde wurde auf eine Kollimation des Strahls (zusätzlich zu den vorgegebenen Strahlführungen) verzichtet.

Bei der Messung der diffusen Streuintensität ist eine möglichst vollständige Unterdrückung der  $\lambda/n$ -Harmonischen wichtig, weil diese zu zusätzlichen Streubeiträgen (Braggreflexe und diffuse Streuung) führen. Für die Wellenlänge  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  wird das C-Filter aus pyrolytischem Graphit verwendet [41]. Bei einer Filterdicke von 9 cm wird ein Unterdrückungsfaktor  $I_{\lambda/2}/I_{\lambda} \leq 1 \times 10^{-3}$  erreicht. Für Wellenlängen  $\lambda \geq 3,96 \text{ \AA}$  wird ein stickstoffgekühltes Berylliumfilter [42]

gebraucht. Die Filter werden in den Strahlengang zwischen dem Monochromator und der Probe eingebaut. Ebenfalls zwischen dem Monochromator und der Probe befindet sich der Monitor (Spaltkammer,  $^{235}\text{U}$ -beschichtet) welcher die Messzeit steuert. Die Messdauer wird durch die Vorgabe der zu erreichenden Monitorzählrate festgelegt; damit werden die Schwankungen der Primärstrahlintensität berücksichtigt.

Die Proben wurden in einer Lauekamera vororientiert und auf ein Aluminiumfüßchen von 2 mm Durchmesser geklebt. Der Halter samt Klebstelle wurde mit Kadmium abgeschirmt. Die Kante der Cd-Abschirmung wurde dabei — unabhängig von der Feinjustierung der Probe am Spektrometer — mit Hilfe eines Theodoliten parallel zur Messtischebene ausgerichtet. Damit wurde sichergestellt, dass bei jeder Messposition der Neutronenstrahl das gleiche Probenvolumen ausleuchtet.

An allen drei Proben wurde mit Neutronen der Wellenlänge  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  die diffuse Streuintensität in den (001)-, (011)- und (111)-Ebenen des reziproken Raums untersucht. Zusätzlich wurden die Proben 1 und 3 (mit isotopenreinem  $^{65}\text{Cu}$ ) mit der Wellenlänge  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  nahe am direkten Strahl gemessen, und zwar ebenfalls in den (001)-, (011)- und (111)-Ebenen. Während bei  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  der Bereich  $h = 0,2 - 0,5$  reziproke Gittereinheiten zugänglich war, konnte bei  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  der Bereich  $h = 0,5 - 2,3$  untersucht werden.

Gemessen wurde in allen Fällen in einem "Quadranten" der betreffenden Ebene, d.h. in einem Gebiet mit einem Öffnungswinkel von  $90^\circ$ , welches von Linien hoher Symmetrie begrenzt ist [in der (001)-Ebene z.B. im Gebiet  $h_1 > 0, h_2 > 0$ ]. Die Messpunkte bildeten dabei ein quadratisches Raster mit einer Schrittweite von  $0,07$  reziproken Gittereinheiten. Die Dichte der Messpunkte wurde einerseits möglichst gut an die Auflösung im reziproken Raum angepasst, welche im wesentlichen durch die Mosaizität der Proben (Tab. 3) und die Wellenlängenunschärfe (Tab. 5) bestimmt ist. Andererseits wurde sie durch die zur Verfügung stehende Messzeit diktiert. Die gewählte Schrittweite ergab für die Messung mit  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  ca. 900 Messpunkte und für die Messung mit  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  ca. 50 Punkte pro Ebene. Die Messzeit pro Punkt betrug für  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  ca. 5 Minuten. Die Zählraten schwankten je nach Position im reziproken Raum bei der Probe 1 zwischen 1500 und 7000, bei der Probe 2 zwischen 1000 und 2000 und bei der Probe 3 zwischen 800 und 2500, jeweils bezogen auf die gesamte Messzeit. Mit der Wellenlänge  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  musste wegen der geringeren Primärstrahlintensität ca. 30 Minuten lang gemessen werden, um bei den Proben 1 und 3 zwischen 600 und 800 gestreute Neutronen zu

registrieren. Die gesamte Messzeit für die Aufnahme eines vollständigen Datensatzes betrug für eine Probe (einschliesslich der Messung der Eichprobe und des Untergrunds) ca. 3 Wochen.

Für die Eichmessungen wurden Vanadium-Hohlzylinder mit einer Wandstärke von 0,5 mm und gleichen Aussenabmessungen wie die jeweiligen Proben verwendet. Mit Hilfe eines Theodoliten wurden die Zylinder so justiert, dass sie bei jedem Streuvektor die gleiche Position und Orientierung gegenüber dem Neutronenstrahl hatten wie die entsprechenden Proben. Die Schrittweite bei der Vanadium-Eichmessung betrug 0,2 reziproke Gittereinheiten.

Der Untergrund wurde einerseits ohne die Proben als Funktion des Streuwinkels  $2\theta$  bestimmt. Andererseits wurden die Proben durch Kadmiumzylinder mit gleichen Abmessungen ersetzt und die Streuintensität dieser Anordnung an einigen Positionen des reziproken Raums gemessen. Bei der Messung mit Kadmium wird die Luftstreuung am Probenort eliminiert, und es werden Neutronen in der Linie Probe-Detektor absorbiert. Zwischen der Untergrundmessung mit und ohne Kadmium wurde kein signifikanter Unterschied ( $3\sigma = 10\%$ ) festgestellt. Der Untergrund betrug bei  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  typischerweise 2–5% der Probenintensität, stieg jedoch in der Nähe des Primärstrahls ( $h < 0,8$  reziproke Gittereinheiten) an und erreichte bei  $h = 0,5$  ca. 50% der Probenintensität für Probe 2. Für  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  stieg der Anteil des Untergrunds von ca. 20% bei  $h = 0,5$  bis auf ca. 60% bei  $h = 0,2$ .

### 3.3 Experimentell bedingte Korrekturen

#### 3.3.1 Absorption und Mehrfachstreuung

Die Bestimmung der Absorption und der Mehrfachstreuung erfolgte mit einem Computerprogramm, welches mittels statistischer Methoden die Streuprozesse thermischer Neutronen in einem Festkörper simuliert. Die ursprüngliche Programmversion von Johnson [43] wurde dabei modifiziert, um die hier verwendeten Probengeometrien (schrägstehende Voll- und Hohlzylinder) behandeln zu können.

Für jede im Experiment vorkommende Probenstellung wurden der Transmissionskoeffizient  $T(\underline{Q})$  und die Anteile  $a_n(\underline{Q})$  der  $n$ -fach gestreuten Neutronen an der Gesamtintensität berechnet.

Der Transmissionskoeffizient  $T(\underline{Q})$  ist abhängig vom Weg, den die Neutronen

bei Einfachstreuung in der Probe zurücklegen:

$$T(Q) = \frac{1}{V} \int_V d^3 \underline{x} \exp\{-\mu[p(\underline{x}) + q(\underline{x})]\} \quad (47)$$

Dabei ist  $V$  das Probenvolumen,  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient,  $p(\underline{x})$  und  $q(\underline{x})$  sind die Wege, welche das Neutron in der Probe vor bzw. nach dem Streuprozess am Ort  $\underline{x}$  zurücklegt. Für den Absorptionskoeffizienten  $\mu$  wurde bei den Proben

$$\mu_P = \frac{4}{a_P^3} \{c_{Cu} \sigma_{Cu}^{inc} + c_{Zn} \sigma_{Zn}^{inc} + c_{Cu} \sigma_{Cu}^{abs} + c_{Zn} \sigma_{Zn}^{abs} + 4\pi c_{Cu} c_{Zn} (b_{Cu} - b_{Zn})^2\}$$

und beim Vanadium

$$\mu_V = \frac{2}{a_V^3} \{\sigma_V^{inc} + \sigma_V^{abs}\}$$

verwendet, wobei  $a_P, a_V$  die jeweiligen Gitterparameter sind.

Die in dieser Arbeit gebrauchten Streulängen und Wirkungsquerschnitte sind in der Tabelle 6 angegeben. Mit Ausnahme von  $\sigma_V^{inc}$  wurden sie der Zusammenstellung von Sears [44] entnommen. Für  $\sigma_V^{inc}$  wurde der (neuere) Wert aus [45] verwendet.

Element bzw. Isotop	$b$ [fm]	$\sigma^{inc}$ [barn]	$\sigma^{abs}$ ( $\lambda = 1,798 \text{ \AA}$ ) [barn]
<sup>nat</sup> Cu	7,718(4)	0,52(4)	3,78(2)
<sup>65</sup> Cu	10,61(19)	0,40(5)	2,17(3)
Zn	5,680(5)	0,077(7)	1,11(2)
V	0,0184(1)	5,08(6)	5,08(4)

**Tabelle 6**

Streulängen und Wirkungsquerschnitte.  $\sigma_V^{inc}$  aus [45], übrige Werte aus [44].

Die Größen  $a_n$  wurden in der Näherung elastischer isotroper Streuung bestimmt; die verwendeten doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitte (pro Atom) waren

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_P = \left[ c_{Cu} \frac{\sigma_{Cu}^{inc}}{4\pi} + c_{Zn} \frac{\sigma_{Zn}^{inc}}{4\pi} + c_{Cu} c_{Zn} (b_{Cu} - b_{Zn})^2 \right] \delta(E)$$

für die Proben und

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_V = \frac{\sigma_V^{inc}}{4\pi} \delta(E)$$

für Vanadium. Wegen der guten Konvergenz der Folge  $a_n$  konnte nach dem dritten Term abgebrochen werden. Das Verhältnis der Mehrfachstreuung zur Einfachstreuung  $[a_2(\underline{Q}) + a_3(\underline{Q})]/a_1(\underline{Q})$  betrug je nach Probe und verwendeter Wellenlänge 1,5-3%, war aber — wegen der isotropen Näherung — nicht signifikant vom Streuvektor  $\underline{Q}$  abhängig.

Der totale Korrekturfaktor

$$A(\underline{Q}) = T(\underline{Q}) \left( 1 + \frac{a_2(\underline{Q}) + a_3(\underline{Q})}{a_1(\underline{Q})} \right) \quad (48)$$

betrug z.B. für die Probe 1 und  $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$  im Mittel 0,82 und für die entsprechende Vanadium-Eichprobe 0,89. Typischerweise schwankte  $A(\underline{Q})$  um  $\pm 1\%$  mit dem Streuvektor  $\underline{Q}$ .

### 3.3.2 Auflösung

Die Auflösung eines Dreiachsenspektrometers im  $(\underline{Q}, E)$ -Raum ( $E$ : Energieübertrag) wird bestimmt durch die vertikalen und horizontalen Strahldivergenzen sowie durch die Mosaizität des Monochromators und Analysators [46].

Am Dreiachsenspektrometer R5 ist, bedingt durch die Geometrie der Strahlführung, die  $\underline{Q}$ -Auflösung in der Streuebene um einen Faktor 2,5-3 besser als senkrecht zur Streuebene. Unter der Annahme, dass sich die Auflösungskorrektur in einen Anteil senkrecht zur Streuebene und in einen Anteil innerhalb der Streuebene faktorisieren lässt, ist für die untersuchten Proben die Korrektur in der Streuebene ca. eine Größenordnung kleiner. Aus diesem Grund wurde nur eine eindimensionale Auflösungskorrektur senkrecht zur Streuebene berücksichtigt.

Der Korrekturfaktor der Auflösung  $K(\underline{Q}) = I_{gem}/I'_{gem}$ , der das Verhältnis der entfalteten Intensität  $I_{gem}$  zur gemessenen Intensität  $I'_{gem}$  darstellt, wurde durch

$$K^o(\underline{Q}) = \frac{I'_{ber}(\underline{Q})}{\int f(t)I'_{ber}(\underline{Q} + t\underline{e}_\perp)dt} \quad (49)$$

approximiert.  $I'_{ber}(\underline{Q})$  bezeichnet eine an die Messdaten *ohne* Auflösungskorrektur angepasste Intensität (siehe Kap. 4). Es musste in einer gerechneten Intensität entfaltet werden, da ja nur innerhalb der Ebenen Messdaten vorlagen. Weiterhin ist  $\underline{e}_\perp$  ein Einheitsvektor senkrecht zur Streuebene und  $f(t)$  bezeichnet die normierte  $[\int f(t)dt = 1]$ , an einem Braggreflex gemessene Auflösungsfunktion senkrecht zur Streuebene, die für den Fall der elastischen Streuung unabhängig vom Streuvektor  $\underline{Q}$  ist [46].

Die so bestimmte Auflösungskorrektur war durchweg klein,  $K^\circ(Q)$  betrug typischerweise 0,97-1,03 und stieg höchstens auf  $\sim 1,08$ , falls sich an der Position  $Q$  ein diffuses Maximum befand. Durch diese Korrektur wurden die signifikanten Nahordnungsparameter (siehe Kap. 4) um 2-4% modifiziert.

Die Energieauflösung ( $\pm 0,7$  meV für  $\lambda = 2,44$  Å) ist genügend, um die thermisch-diffuse Streuung abzutrennen, ausser in unmittelbarer Umgebung der Braggreflexe. Eine Abschätzung mit dem — energetisch tiefliegenden — Phononenzweig  $T_1[110]$  von reinem Kupfer [47] zeigt, dass bei der Messung mit  $\lambda = 2,44$  Å in einem Bereich von 0,1 reziproken Gittereinheiten um Braggreflexe herum noch inelastische Anteile in der Streuintensität enthalten sind.

### 3.4 Umrechnung in absolute Einheiten

Die (untergrundkorrigierten) Streuintensitäten  $I_P$  der Probe und  $I_V$  des Vanadiums liefern den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Probenstreuung in barn/sr gemäss

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{\sigma_V^{inc} A_V z_V I_P N_V \epsilon^{-2M_V}}{4\pi A_P z_P I_V} \quad (50)$$

$A_P$  und  $A_V$  sind die Absorptions- und Mehrfachstreuokorrekturen für Probe bzw. Vanadium,  $z_P$  und  $z_V$  die entsprechenden Monitorzählraten,  $N_V$  ist die Anzahl der Vanadiumatome im Neutronenstrahl. Der kohärente Wirkungsquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)^{coh}$  wird aus  $(d\sigma/d\Omega)$  durch Subtraktion der inkohärenten Streuung

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{inc} = N_P (c_{Cu} \sigma_{Cu}^{inc} + c_{Zn} \sigma_{Zn}^{inc}) \frac{\epsilon^{-2M_P}}{4\pi} \quad (51)$$

erhalten ( $N_P$ : Anzahl der Probenatome im Strahl).

Aus (50) und (51) folgt schliesslich bei Normierung auf Laue-Einheiten:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{coh}}{I_{Laue}} = \frac{1}{4\pi c_{Cu} c_{Zn} (b_{Cu} - b_{Zn})^2} \left( \frac{\sigma_V^{inc} A_V z_V I_P N_V \epsilon^{-2M_V}}{A_P z_P I_V N_P \epsilon^{-2M_P}} - (c_{Cu} \sigma_{Cu}^{inc} + c_{Zn} \sigma_{Zn}^{inc}) \right) \quad (52)$$

Die Grössen  $N_P$  und  $N_V$  entsprechen nicht genau der Gesamtzahl der Atome in der Probe bzw. im Vanadium, weil wegen der Abschirmung der Probenhalterung nicht das ganze Probenvolumen vom Neutronenstrahl ausgeleuchtet werden kann. Der Anteil des abgeschirmten Volumens wurde stereometrisch aus den mit einem Theodoliten bestimmten relativen Positionen der Probenkanten bestimmt und betrug typischerweise  $4 \pm 0,5\%$ .

Die über  $M_{P,V} = \frac{1}{2}|Q|^2 \langle u_{P,V}^2 \rangle$  mit dem jeweiligen Debye-Waller-Exponenten  $M_{P,V}$  verknüpften mittleren Verschiebungsquadrate  $\langle u_{P,V}^2 \rangle$  sind in Tab. 7 angegeben. Für Vanadium wurde der Wert aus [48] verwendet, für die Proben wurden die mittleren Verschiebungsquadrate nach der Methode von Quimby und Sutton [49] aus den elastischen Daten in [50] bestimmt. (Im Verfahren nach Quimby und Sutton wird die Debye-Temperatur  $\Theta_D$ , und damit das jeweilige mittlere Verschiebungsquadrat, aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten der elastischen Wellen durch eine geeignete Mittelung über *alle* Ausbreitungs- und Polarisationsrichtungen erhalten. Die Geschwindigkeiten werden dabei aus den elastischen Daten berechnet.) Die benützten Streulängen und Wirkungsquerschnitte sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Vanadium
$\langle u_{P,V}^2 \rangle [\text{Å}^2]$	0,0073	0,0073	0,0072	0,0061

**Tabelle 7**

Mittlere Verschiebungsquadrate  $\langle u_{P,V}^2 \rangle$ .

Für die Güte einer Messung ist die Zählstatistik und das "Signal-zu-Untergrund-Verhältnis" mitentscheidend. Ist z.B. der Anteil der inkohärenten Streuung an der Gesamtintensität gross, so führt dies bei der Umrechnung der gemessenen Zählraten in Laue-Einheiten [Gl. (52)] zu grossen statistischen Fehlern [es werden zwei ähnlich grosse Werte,  $(d\sigma/d\Omega)$  und  $(d\sigma/d\Omega)^{inc}$ , voneinander subtrahiert]. Durch die Verwendung des  $^{65}\text{Cu}$ -Isotops in den Proben 1 und 3 kann der "Kontrast"  $(b_{Cu} - b_{Zn})^2$  um einen Faktor  $\sim 5,8$  gegenüber der Probe 2 mit  $^{nat}\text{Cu}$  gesteigert werden (Tab. 8). Dadurch wird das diffuse Messsignal erheblich verstärkt — als Mass dafür ist  $N_{PCu}c_{Zn}(b_{Cu} - b_{Zn})^2 = I_{Laue} \epsilon^{2M}$  in Tab. 8 eingetragen — und das Verhältnis  $I_{Laue}/(d\sigma/d\Omega)^{inc}$  der Lauestreuung zur inkohärenten Streuung bedeutend verbessert. Die statistische Sicherheit der Daten (in Tab. 8 ist die über jeweils alle Messpunkte gemittelte Varianz der Intensität  $\langle \sigma^2 \rangle$  nach Umrechnung in Laue-Einheiten angegeben) wird deshalb bei den Proben mit dem  $^{65}\text{Cu}$ -Isotop wesentlich besser.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
$(b_{Cu} - b_{Zn})^2$ [barn/sr]	0,233	0,042	0,243
$I_{Laue} e^{2M}$ [barn/sr]	$3,0 \times 10^{21}$	$0,53 \times 10^{21}$	$1,8 \times 10^{21}$
$I_{Laue} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{inc}$	2,2	0,29	1,6
$\langle \sigma^2 \rangle$	0,0036	0,020	0,0049

**Tabelle 8**

Auswirkung des Streukontrastes  $(b_{Cu} - b_{Zn})^2$  auf die Messstatistik  $\langle \sigma^2 \rangle$ .

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Experimentelle Streukurven

Abb. 3 zeigt die gemessene Streuintensität in der (001)-Ebene des reziproken Raums für die drei untersuchten Proben; die Isointensitätslinien sind in 0,1 Laue-Einheiten angegeben. In Abb. 4 sind weiterhin die Messresultate für die Probe 1 in der (011)- und der (111)-Ebene dargestellt; die entsprechenden Streubilder der beiden anderen Proben sind ähnlich.

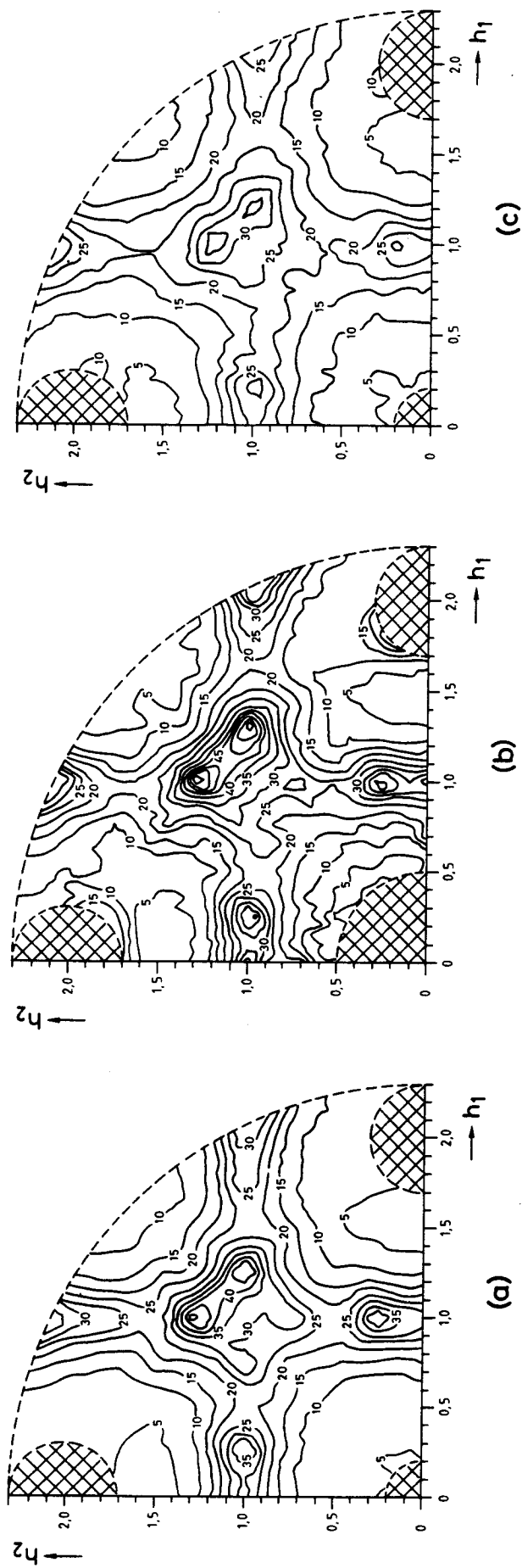
Die diffuse Intensität ist im reziproken Raum stark moduliert. Ausgeprägte Maxima der diffusen Streuung liegen für alle Proben in der (001)-Ebene. Diese Maxima haben deutlich unterschiedliche Intensitäten. Die Unterschiede werden durch die Verzerrungstreuung verursacht; mit Nahordnungstreuung allein müssten z.B. die vier Maxima in der Nähe der 110-Position gleiche Intensitäten haben, während in Wirklichkeit die beiden Peaks mit dem betragsmässig kleineren Streuvektor nur sehr schwach ausgeprägt sind.

Ein Vergleich der Streuintensität der Proben 1 und 2 — sie haben sehr ähnliche Zn-Konzentrationen und erhielten identische Wärmebehandlungen — zeigt, dass die Asymmetrie der diffusen Streuung in der Nähe der 110-Position bei der Probe 2 deutlicher ist. Der Grund dafür liegt in der stärkeren Gewichtung der "symmetriebrechenden" Verzerrungstreuung in der Probe 2 mit natürlichem Kupfer gegenüber der Probe 1 mit dem Kupferisotop  $^{65}\text{Cu}$  [siehe Tab. 9 und Gl. (27)].

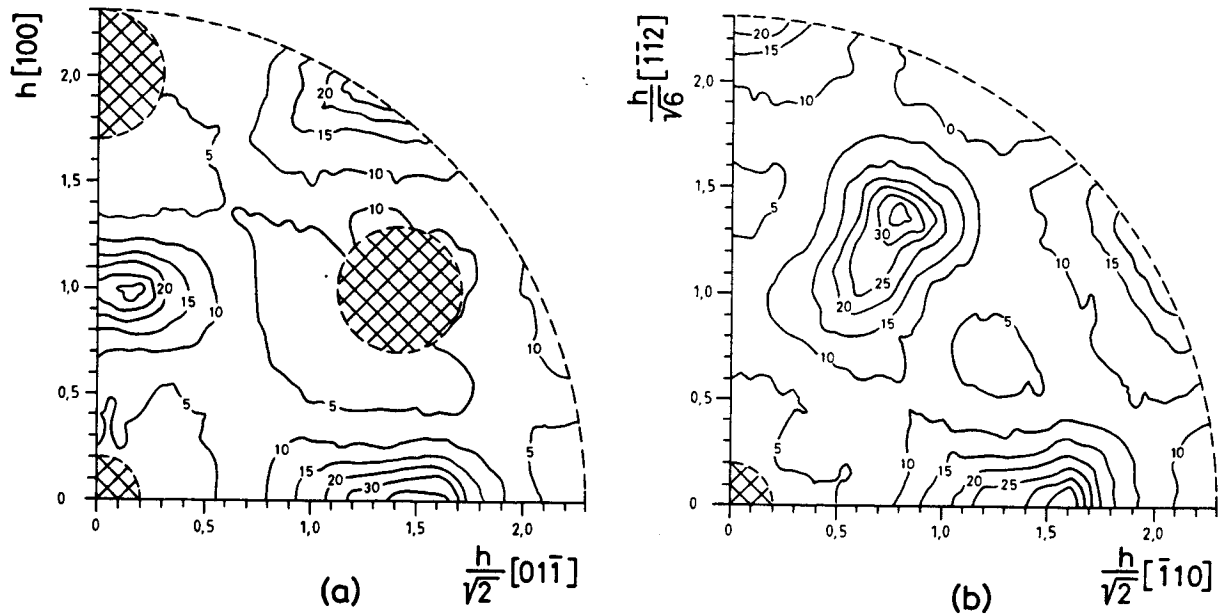
	$b_{\text{Cu}}/(b_{\text{Cu}} - b_{\text{Zn}})$	$b_{\text{Zn}}/(b_{\text{Cu}} - b_{\text{Zn}})$
$^{65}\text{Cu}$	2,15	1,15
$^{\text{nat}}\text{Cu}$	3,79	2,79

**Tabelle 9**

Streulängenverhältnisse für  $^{65}\text{Cu}$ -Zn und  $^{\text{nat}}\text{Cu}$ -Zn.



**Abbildung 3**  
 Gemessene Intensitäten in der (001)-Ebene in 0,1 Laue-Einheiten:  
 (a) : Probe 1; (b) : Probe 2; (c) : Probe 3.

**Abbildung 4**

Gemessene Intensitäten für Probe 1 in 0,1 Laue-Einheiten:

(a) : (011)-Ebene; (b) : (111)-Ebene.

Nach dem im Abschnitt 2.3.5 Gesagten liegt es nahe, dass die Maxima der diffusen Streuung in der (001)-Ebene durch die flachen Anteile der Fermifläche in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung verursacht werden. Der Betrag des jeweiligen Fernivektors  $\underline{k}_{110}^F$  kann mit der in Abb. 2 gezeigten Konstruktion aus den Maxima der Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}$  gewonnen werden (die Maxima der gemessenen Intensitäten sind durch die Verzerrungsstreuung leicht gegenüber denjenigen der Nahordnungsstreuung verschoben; das Maximum in  $I_{SRO}$  wurde aus den angepassten Nahordnungsparametern [siehe Tab. 12] berechnet). Tabelle 10 zeigt die auf diese Art bestimmten Werte von  $|\underline{k}_{110}^F|$ .

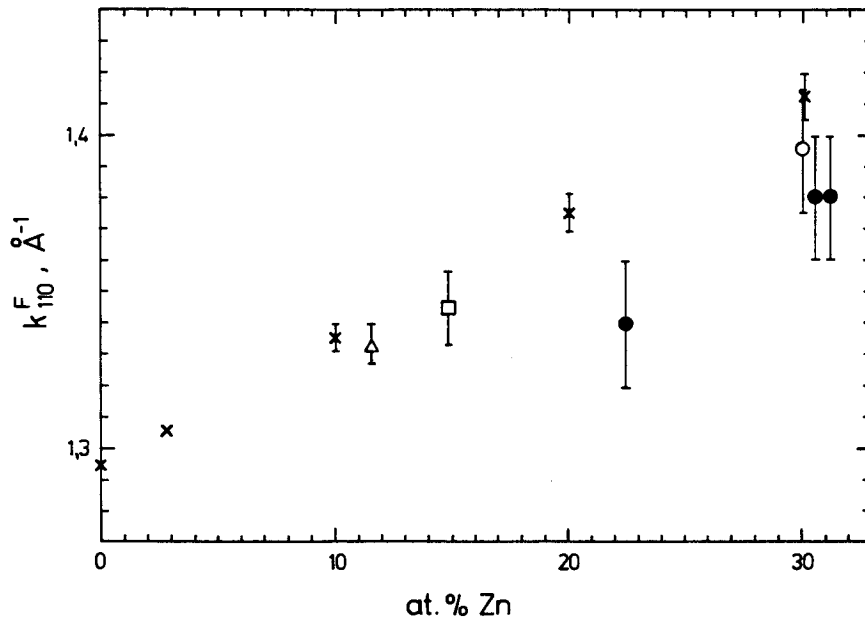
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
$c_{Zn}, \text{at.}\%$	31,1(2)	30,5(1)	22,4(3)
$ \underline{k}_{110}^F , \text{\AA}^{-1}$	1,38(2)	1,38(2)	1,34(2)

**Tabelle 10**

Die aus der Nahordnungsstreuung bestimmten Beträge der Fernivektoren  $\underline{k}_{110}^F$ .

In Abb. 5 sind zum Vergleich auch verschiedene Literaturwerte von  $|\underline{k}_{110}^F|$  in

$\alpha$ -Cu-Zn als Funktion der Zinkkonzentration aufgetragen. Die Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Positronen-Annihilationsmessungen (Berko et al. [51], Berko und Mader [52], Haghgoie und Berko [53]) sowie der CPA-Rechnungen (coherent-potential-approximation, Prasad et al. [54]) ist recht befriedigend. Die Abweichungen zwischen den Resultaten verschiedener Messungen und Rechnungen für  $|k_{110}^F|$  sind von der gleichen Grössenordnung wie z.B. bei  $\alpha$ -Cu-Al (siehe [52].)



**Abbildung 5**

Werte von  $|k_{110}^F|$  in  $\alpha$ -Cu-Zn nach verschiedenen Autoren:

(●) : vorliegende Arbeit.

(x) : CPA-Rechnungen der Fermifläche in  $\alpha$ -Cu-Zn [54]. Der Fehlerbalken bezieht sich auf die (berechnete) Verschmierung der Fermifläche durch Unordnung.

(Δ), (□), (○) : Messungen der Positronenannihilation ([51], [52], [53]).

## 4.2 Nahordnungs- und Verzerrungsparameter

### 4.2.1 Bestimmung der Parameter

Da die diffuse Streuintensität nach Gl. (27) linear von den Nahordnungsparametern  $\alpha_i$  und den Verzerrungsparametern  $\gamma_i^k$  ( $k = x, y, z$ ) abhängt, kann die Methode der linearen Regression verwendet werden, um diese Parameter aus den experimentellen Streukurven zu berechnen. (Dieses Auswerteverfahren wurde erstmals von Williams [55] vorgeschlagen. Das für die Neutronenstreuung ebenfalls angewend-

bare Verfahren nach Borie und Sparks [56], welches die unterschiedlichen Symmetrien der verschiedenen Streubeiträge  $I_{SRO}$ ,  $I_{SE}$ , ... ausnützt, setzt die Kenntnis der Streuintensität auch ausserhalb der hier untersuchten Ebenen des reziproken Raums voraus. Deshalb konnte es im vorliegenden Fall nicht verwendet werden.)

Seien  $I_i^{gem}$  ( $i = 1, \dots, p$ ) die an den Positionen  $i$  gemessenen Intensitäten in Laue-Einheiten und  $w_i = 1/\sigma_i^2$  ihre statistischen Gewichte ( $\sigma_i^2$  ist die Varianz von  $I_i^{gem}$ ). Der Lösungsvektor  $\underline{X} = (\alpha_0, \dots, \alpha_{m-1}, \gamma_1^{k_1}, \dots, \gamma_n^{k_n}) \equiv (X_1, \dots, X_{m+n})$  wird dann für jeden Wert von  $m$  und  $n$  aus der Bedingung der kleinsten Fehlerquadrate erhalten:

$$\sum_{i=1}^p w_i |I_i^{gem} - \sum_{j=1}^{m+n} A_{ij} X_j|^2 = \text{Min.} \quad (53)$$

Die Koeffizienten  $A_{ij}$  der Matrix  $\underline{A}$  bestehen aus den Sinus- und Cosinustermen der Gl. (27). Die Transformation  $\hat{I}_i^{gem} = \sqrt{w_i} I_i^{gem}$  und  $\hat{A}_{ij} = \sqrt{w_i} A_{ij}$  führt auf

$$\sum_{i=1}^p |\hat{I}_i^{gem} - \sum_{j=1}^{m+n} \hat{A}_{ij} X_j|^2 = \text{Min.} \quad (54)$$

mit der Lösung

$$X_j = \sum_{i=1}^p [(\hat{\underline{A}}^T \hat{\underline{A}})^{-1} \hat{\underline{A}}^T]_{ji} \hat{I}_i^{gem} \quad (55)$$

Die Qualität der Anpassung (53) kann anhand eines Vergleichs zwischen den gemessenen ( $I_i^{gem}$ ) und den aus der Lösung  $\underline{X}$  zurückgerechneten ( $I_i^{ber} = \sum_j A_{ij} X_j$ ) Intensitäten überprüft werden. Die relevanten Grössen dabei sind:

$$\begin{aligned} R &= \frac{\sum_i |I_i^{gem} - I_i^{ber}|}{\sum_i |I_i^{gem}|} \\ R_{gew} &= \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{gem} - I_i^{ber})^2}{\sum_i w_i (I_i^{gem})^2}} \\ \chi^2 &= \frac{\sum_i w_i (I_i^{gem} - I_i^{ber})^2}{p - (m + n + 1)} \end{aligned} \quad (56)$$

$\chi^2$  ist ein Mass für das Verhältnis zwischen der Abweichung der experimentellen Daten vom theoretischen Modell und der statistischen Schwankung der Messdaten.

Die statistischen Fehler  $\Delta X_i$  der Lösungen  $X_i$  ergeben sich zu

$$\Delta X_i = \sqrt{(\hat{\underline{A}}^T \hat{\underline{A}})^{-1}_{ii}} \chi^2 \quad (57)$$

Bei der Auswertung nach Gl. (55) ist zu beachten, dass auf Grund der endlichen instrumentellen ( $Q, E$ )-Auflösung und der Mosaizität der Proben die gemessenen Intensitäten in einer gewissen Umgebung der Fundamentalreflexe durch

die thermisch-diffuse Streuung und Braggauläufer beeinflusst werden. Ausserdem divergiert nach Gl. (25) beim Annähern an die Braggreflexe die Verzerrungsstreuung, und diese Divergenz kann nicht durch eine endliche Anzahl von Verzerrungsparametern beschrieben werden. Um solche "problematischen" Positionen im reziproken Raum zu erkennen und von der Auswertung auszuschliessen, wurde ein iteratives Verfahren angewendet. In einem ersten Schritt wurden alle Punkte innerhalb 0,3 reziproken Gittereinheiten um die Braggreflexe ausgeschlossen. In drei weiteren Durchläufen wurden weiterhin insgesamt ca. 80 Punkte eliminiert und zwar jeweils solche, die sowohl im vorhergehenden Durchlauf die grössten Abweichungen  $w_i |I_i^{gem} - I_i^{ber}|^2$  aufwiesen als auch weniger als 0,5 reziproke Gittereinheiten von den Braggreflexen entfernt waren. Die verbleibenden Punkte in der 0,5-Umgebung der Braggreflexe zeigten danach keine signifikant höhere Abweichung  $w_i |I_i^{gem} - I_i^{ber}|^2$  als die übrigen Punkte im Zwischenreflexgebiet.

Die Verzerrungsstreuung liefert, zusätzlich zu den divergierenden Termen in der Nähe der Braggreflexe, auch noch einen von Null verschiedenen Beitrag im Grenzfall kleiner Streuvektoren [siehe Gl. (25)]. Dieser Beitrag kann mit dem hier verwendeten Ansatz *nicht* erfasst werden (erstens wegen der nicht berücksichtigten Terme  $\sim Q^2$ , zweitens weil für jede *endliche* Anzahl  $n$  von linearen Verzerrungsparametern  $\lim_{Q \rightarrow 0} I_{SE}(Q) = 0$  gilt.)

Eine Abschätzung der Verzerrungsstreuung für kleine Streuvektoren in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung gemäss Gl. (25) mit den elastischen Daten aus [50] und  $(\partial a / \partial c z_n) / a = 0,066$  [38] liefert 0,1, 0,3 und 0,1 Laue-Einheiten für die Proben 1, 2 bzw. 3. Die Werte für die Proben 1 und 3 liegen damit im Bereich der statistischen Schwankungen der diffusen Intensität für diejenigen Positionen im reziproken Raum, welche mit Neutronen der Wellenlänge  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  ausgemessen wurden (d.h. für "kleine" Streuvektorbeträge zwischen 0,2 und 0,5 reziproken Gittereinheiten). Eine Variation *aller* mit  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  gemessenen Intensitäten um  $\pm 0,1$  Laue-Einheiten bewirkte bei den Proben 1 und 3 eine Änderung der Nahordnungs- und Verzerrungsparameter lediglich innerhalb ihrer durch Gl. (57) gegebenen statistischen Fehlergrenzen.

Obwohl die mit  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  ausgemessenen Positionen nur jeweils ca. 6% aller Messpunkte ausmachten, waren sie für die numerische Stabilität von Gl. (55) sehr wichtig. Werden nämlich diese Messdaten im "least-squares"-Verfahren für die Proben 1 und 3 nicht berücksichtigt, so ergeben sich schon bei einer recht kleinen Anzahl der angepassten Parameter, z.B.  $m = 20$ ,  $n = 10$ , physikalisch nicht sinnvolle starke Oszillationen der zurückgerechneten Intensität  $I^{ber}$  in der

Nähe der Braggreflexe.

Die Probe 2 (mit natürlichem Kupfer) wurde wegen des schlechten Signalzu-Untergrund-Verhältnisses (siehe Tab. 8) nicht mit Neutronen der Wellenlänge  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  ausgemessen. Um auch hier die Lösung zu stabilisieren, wurden die mit  $\lambda = 4,15 \text{ \AA}$  gemessenen Intensitäten der Probe 1 mitverwendet. Dies ist gerechtfertigt, da die ähnliche Zusammensetzung und die identische Wärmebehandlung der Proben 1 und 2 auf ähnliche Nahordnungsparameter schliessen lassen und die Nahordnungsstreuung, welche in Laue-Einheiten von den (in der Probe 1 und 2 unterschiedlichen) Streulängen unabhängig ist, in der *berechneten* Intensität  $I^{ber}$  für kleine Streuvektoren dominiert.

Aus den gemessenen Intensitäten wurden schliesslich bei allen Proben  $m = 71$  Nahordnungsparameter (bis zur Schale 941) und  $n = 40$  lineare Verzerrungsparameter (bis zur Schale 532) bestimmt. Die Parameter sind in Tab. 12 und 13 zusammengestellt und werden in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 diskutiert. Die Werte von  $R$ ,  $R_{gew}$  und  $\chi^2$  (Tab. 11) sind für die Proben 1 und 3 recht befriedigend. Die höheren Zahlen für  $R$  und  $R_{gew}$  bei der Probe 2 sind wohl auf die schlechtere Messstatistik zurückzuführen, denn  $\chi^2$  ist hier nicht bedeutend grösser als bei den anderen Proben.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
$R$	0,071	0,19	0,078
$R_{gew}$	0,088	0,22	0,097
$\chi^2$	4,1	5,0	3,3

**Tabelle 11**

$R$ ,  $R_{gew}$  und  $\chi^2$ -Werte für die Anpassung nach Gl. (53) bei  $m = 71$ ,  $n = 40$ .

Die Wahl von  $(m, n)$  ist selbstverständlich etwas willkürlich. Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Fitparameter brachte jedoch keine Verbesserung in der Anpassung und bei  $m \gtrsim 90$  wird das Problem (53) numerisch schlecht konditioniert; es kommt zu unsinnigen Lösungen mit einer deutlich ansteigenden Norm  $\|\underline{X}\|$ . Werden dagegen zu wenige Parameter verwendet, so wird  $\chi^2$  signifikant grösser (z.B.  $\chi^2 = 6,8$  für die Probe 1 bei  $m = 20$  und  $n = 10$ ). Eine Variation von  $(m, n)$  in der Nähe der gewählten Werte (71, 40) veränderte die Parameter  $\alpha_l$  und  $\gamma_l^k$  nur innerhalb ihrer statistischen Fehler.

In Abb. 6 sind die berechneten und die symmetrisierten  $[I^{sym}(h_1, h_2, 0) =$

$\frac{1}{2}\{I^{gem}(h_1, h_2, 0) + I^{gem}(h_2, h_1, 0)\}$  ] gemessenen Intensitäten vergleichend gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut, insbesondere werden die Positionen der Maxima, der Minima und der Sattelpunkte (sowie ihre Intensitätsverhältnisse) korrekt wiedergegeben. Lediglich bei den ausgeprägten Maxima der Proben 1 und 2 um die 110-Position herum ist die berechnete Intensität systematisch kleiner als die gemessene. Um diese recht scharfen Strukturen (an nicht hochsymmetrischen Punkten des reziproken Raums) besser wiederzugeben, wären offenbar mehr Fitparameter nötig, als es die Stabilität des "least-squares"-Verfahrens zulässt.

Insgesamt jedoch lassen sich die gemessenen diffusen Intensitäten für alle drei Proben mit dem Ansatz (27) gut beschreiben.

<i>lmn</i>	Probe 1	Probe 2	Probe 3
000	1,0831(31)	1,1548(108)	1,1445(32)
110	-0,1373(9)	-0,1408(26)	-0,1148(10)
200	0,1490(11)	0,1592(35)	0,0985(11)
211	0,0196(7)	0,0153(22)	0,0121(8)
220	0,0358(8)	0,0302(29)	0,0205(9)
310	-0,0404(5)	-0,0432(16)	-0,0262(6)
222	-0,0077(9)	-0,0000(30)	-0,0024(11)
321	-0,0036(4)	-0,0019(11)	-0,0047(4)
400	0,0296(11)	0,0357(38)	0,0176(12)
330	-0,0134(7)	-0,0201(24)	-0,0065(7)
411	0,0141(6)	0,0166(19)	0,0082(7)
420	0,0050(5)	0,0101(17)	0,0042(6)
332	-0,0005(5)	-0,0023(15)	0,0009(5)
422	-0,0050(6)	-0,0029(19)	-0,0005(6)
431	0,0068(3)	0,0087(10)	0,0038(4)
510	-0,0107(5)	-0,0114(16)	-0,0055(5)
521	-0,0019(4)	-0,0042(12)	-0,0005(4)
440	-0,0050(7)	-0,0130(24)	-0,0032(8)
433	0,0038(4)	0,0026(13)	0,0013(5)
530	-0,0066(4)	-0,0059(14)	-0,0032(5)
442	-0,0084(5)	-0,0123(15)	-0,0027(5)
600	0,0130(13)	0,0181(47)	0,0058(14)
532	-0,0003(3)	0,0005(10)	0,0001(4)
611	0,0023(5)	0,0016(16)	0,0020(6)
620	0,0050(4)	0,0042(14)	0,0022(5)
541	0,0041(4)	0,0057(12)	0,0025(4)
622	0,0024(5)	-0,0005(18)	0,0016(6)
631	0,0013(3)	0,0003(10)	0,0024(4)
444	-0,0099(7)	-0,0045(22)	-0,0045(8)
543	0,0028(3)	0,0006(9)	0,0010(3)
550	-0,0036(6)	-0,0095(18)	-0,0035(6)
710	-0,0028(5)	-0,0029(17)	-0,0007(6)
640	-0,0001(4)	0,0009(13)	-0,0012(5)
552	-0,0006(4)	0,0001(13)	-0,0005(5)
633	0,0006(4)	0,0054(15)	0,0013(5)
721	-0,0013(4)	-0,0022(12)	-0,0005(4)
642	-0,0011(3)	0,0011(10)	-0,0007(4)

Tabelle 12

Warren-Cowley-Nahordnungsparameter  $\alpha_{lmn}$ .

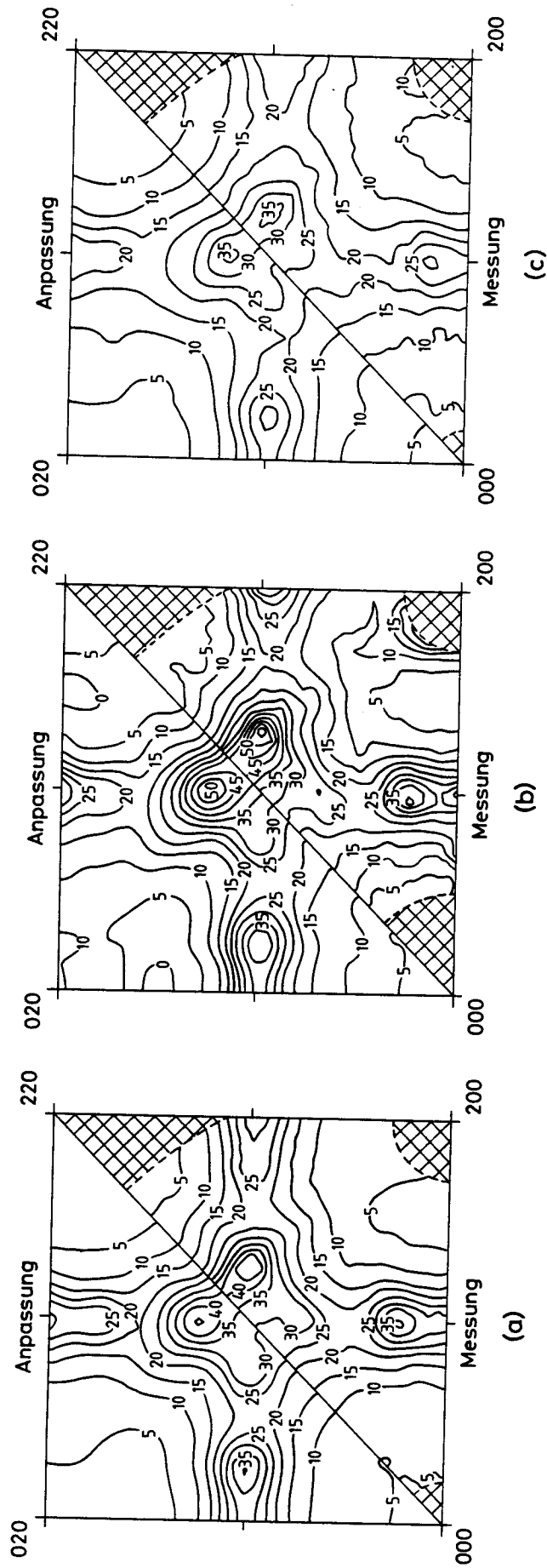
<i>lmn</i>	Probe 1	Probe 2	Probe 3
730	-0,0008(4)	-0,0005(13)	-0,0006(5)
651	-0,0002(3)	0,0017(11)	0,0012(4)
732	0,0006(3)	-0,0005(99)	-0,0004(3)
800	0,0060(9)	0,0079(30)	0,0052(10)
554	0,0006(4)	0,0010(13)	0,0005(4)
741	0,0007(3)	0,0007(10)	0,0007(4)
811	-0,0007(5)	-0,0014(14)	-0,0009(5)
644	-0,0016(4)	-0,0018(15)	-0,0019(5)
820	0,0020(4)	0,0047(14)	0,0012(5)
653	-0,0005(3)	-0,0015(8)	0,0012(3)
660	0,0007(7)	-0,0027(26)	-0,0021(8)
822	0,0007(4)	0,0005(14)	0,0010(5)
743	0,0003(3)	0,0002(9)	0,0004(3)
750	-0,0004(4)	-0,0002(13)	-0,0011(4)
831	-0,0004(3)	-0,0009(10)	0,0000(3)
662	0,0002(4)	0,0009(14)	-0,0018(5)
752	0,0007(3)	0,0009(10)	-0,0008(3)
840	0,0006(4)	0,0013(13)	-0,0004(4)
833	-0,0001(4)	0,0009(12)	-0,0020(4)
910	-0,0010(4)	0,0015(12)	-0,0004(4)
842	0,0001(3)	-0,0008(10)	0,0004(3)
655	-0,0006(4)	-0,0017(12)	0,0005(4)
761	-0,0013(3)	-0,0006(9)	-0,0001(3)
921	-0,0005(3)	-0,0010(9)	-0,0013(3)
664	-0,0003(4)	-0,0006(13)	-0,0014(5)
754	0,0006(3)	0,0005(9)	-0,0004(3)
851	-0,0004(3)	-0,0007(9)	-0,0005(3)
930	-0,0003(4)	-0,0016(12)	0,0001(4)
763	-0,0008(3)	-0,0008(8)	0,0001(3)
932	-0,0004(2)	-0,0006(8)	-0,0004(3)
844	0,0002(4)	0,0014(14)	0,0007(5)
770	0,0000(5)	-0,0038(18)	-0,0003(6)
853	-0,0008(3)	-0,0008(8)	-0,0004(3)
941	0,0003(3)	-0,0015(8)	0,0000(3)

**Tabelle 12**  
(Fortsetzung.)

$l_{mn}$	Probe 1			Probe 2			Probe 3		
	$\gamma_{l_{mn}}^x$	$\gamma_{l_{mn}}^y$	$\gamma_{l_{mn}}^z$	$\gamma_{l_{mn}}^x$	$\gamma_{l_{mn}}^y$	$\gamma_{l_{mn}}^z$	$\gamma_{l_{mn}}^x$	$\gamma_{l_{mn}}^y$	$\gamma_{l_{mn}}^z$
110	0,0314(4)			0,0646(18)			0,0387(5)		
200	-0,0187(11)			-0,0451(40)			-0,0162(12)		
211	-0,0154(6)	-0,0016(3)		-0,0404(20)	-0,0040(13)		-0,0153(6)	0,0003(4)	
220	0,0144(6)			0,0200(22)			0,0121(6)		
310	0,0029(6)	-0,0006(4)		0,0049(22)	-0,0056(14)		0,0003(7)	-0,0007(5)	
222	0,0098(5)			0,0150(18)			0,0095(6)		
321	-0,0018(4)	-0,0081(4)	0,0011(3)	-0,0036(18)	-0,0172(14)	-0,0001(10)	-0,0010(5)	-0,0062(4)	0,0010(3)
400	-0,0087(11)			-0,0096(40)			-0,0064(12)		
330	0,0048(5)			0,0079(16)			0,0055(5)		
411	-0,0010(6)	-0,0001(3)		-0,0039(20)	-0,0023(10)		-0,0021(6)	-0,0011(3)	
420	-0,0035(4)	0,0030(4)		-0,0046(16)	0,0031(15)		-0,0006(5)	0,0014(5)	
332	-0,0025(4)	0,0006(3)		-0,0067(15)	-0,0012(12)		-0,0008(5)	0,0015(4)	
422	-0,0004(4)	0,0022(3)		0,0002(15)	0,0049(12)		0,0007(5)	0,0013(4)	
431	0,0003(3)	-0,0019(3)	0,0010(2)	0,0017(13)	-0,0045(11)	0,0047(9)	-0,0003(4)	-0,0019(4)	0,0006(3)
510	0,0001(4)	-0,0018(4)		0,0043(16)	-0,0056(14)		0,0005(5)	-0,0017(4)	
521	0,0006(3)	-0,0016(3)	-0,0004(3)	0,0033(12)	-0,0025(11)	-0,0010(9)	-0,0005(4)	-0,0006(3)	-0,0011(3)
440	0,0003(4)			-0,0008(16)			0,0008(5)		
433	-0,0008(4)	0,0001(3)		-0,0034(14)	0,0009(10)		-0,0017(4)	0,0010(3)	
530	-0,0005(4)	-0,0001(4)		-0,0002(13)	-0,0014(14)		-0,0001(4)	-0,0001(4)	
442	0,0012(4)	-0,0002(3)		0,0025(14)	-0,0004(10)		0,0024(4)	0,0005(3)	
600	-0,0015(8)			-0,0045(31)			-0,0021(9)		
532	-0,0009(3)	-0,0004(3)	-0,0006(3)	-0,0021(9)	-0,0018(10)	-0,0004(10)	0,0002(3)	0,0005(3)	-0,0008(3)

Tabelle 13

Lineare Verzerrungsparameter  $\gamma_{l_{mn}}^i$ ,  $i = x, y, z$ .



**Abbildung 6**  
 Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten Intensitäten in der (001)-Ebene (in 0,1 Laue-Einheiten):  
 (a): Probe 1; (b): Probe 2; (c): Probe 3.

#### 4.2.2 Diskussion der Nahordnungsparameter

Die Nahordnungsparameter aller drei Proben sind in Tab. 12 aufgelistet und in Abb. 7 und 8 als Funktion der Schalenindizes  $lmn$  graphisch dargestellt.

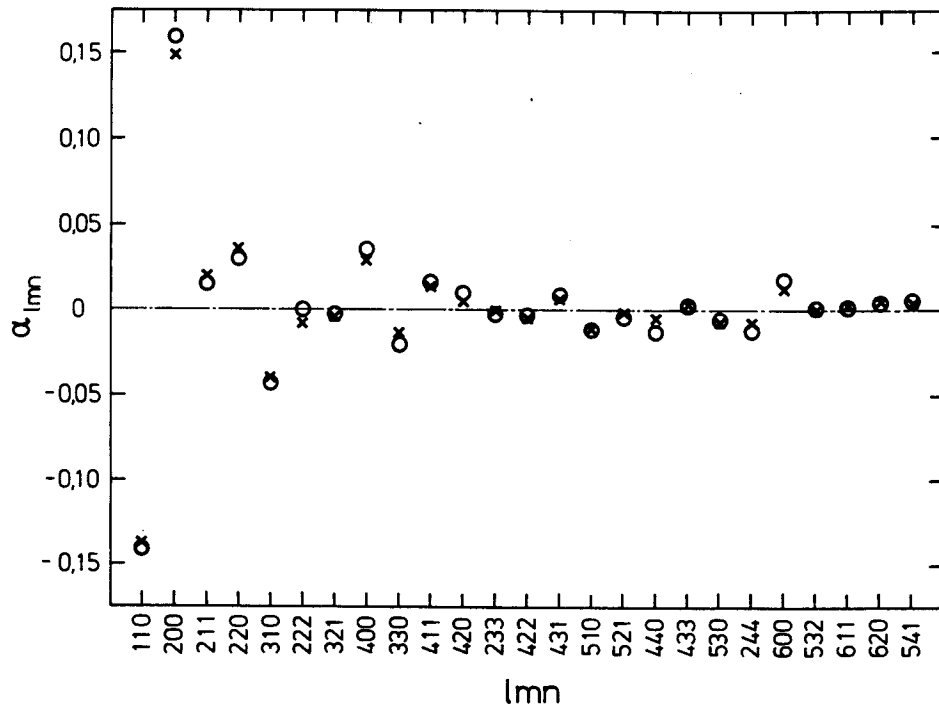
Tab. 12 zeigt, dass die Abweichungen der experimentellen Werte für  $\alpha_{000}$  vom theoretischen Wert 1 nicht durch den statistischen Fehler allein erklärt werden können. Der Grund für diese Diskrepanz könnte einerseits in Fehlern bei der Umrechnung der Intensitäten in Laue-Einheiten [Gl. (52)] liegen; es könnten aber auch Intensitätsbeiträge zur diffusen Streuung eine Rolle spielen, welche im Ansatz (27) nicht berücksichtigt sind (quadratische und höhere Terme in den statischen atomaren Verschiebungen). In der Tabelle 14 sind die Auswirkungen der Fehler der für die Absoluteichung gemäss Gl. (52) verwendeten Grössen angegeben, und zwar einerseits auf  $\alpha_{000}$  als auch andererseits auf die Nahordnungsparameter  $\alpha_{lmn \neq 000}$ . Diese Unterscheidung ist sinnvoll, weil durch das Verändern aller Streuintensitäten

Grösse	Prozentualer Einfluss ihres Fehlers auf					
	$\alpha_{000}$			$\alpha_{lmn \neq 000}, \gamma_{lmn}^{x,y,z}$		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 1	Probe 2	Probe 3
$N_P$	0,7	2,2	0,8	0,5	0,5	0,5
$N_V$	0,7	2,2	0,8	0,5	0,5	0,5
$\sigma_{inc}^V$	1,7	5,3	2,0	1,2	1,2	1,2
$\sigma_{inc}^{Cu}$	5,2	24,0	7,0	—	—	—
$\sigma_{inc}^{Zn}$	0,3	1,8	0,3	—	—	—
$b_{Cu}$	7,9	0,4	7,9	7,9	0,4	7,9
$b_{Zn}$	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2
$c_{Cu}, c_{Zn}$	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,6
$A_P$	1,0	1,8	1,1	0,7	0,4	0,7
$A_V$	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1

**Tabelle 14**

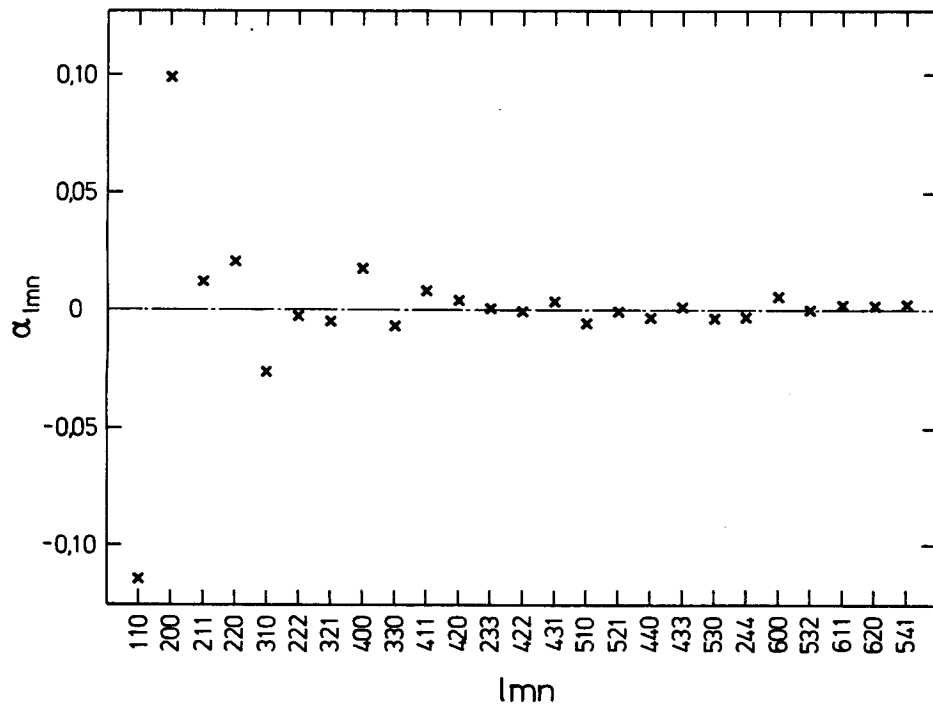
Einfluss der Unsicherheiten der bei der Absoluteichung verwendeten Grössen auf die  $\alpha_{lmn}$  und die  $\gamma_{lmn}^{x,y,z}$  in %.

um einen konstanten,  $Q$ -unabhängigen Beitrag allein  $\alpha_{000}$  modifiziert wird. Dies tritt z.B. infolge der Unsicherheiten in den inkohärenten Streuquerschnitten der Proben auf. Dagegen beeinflussen beispielsweise Unsicherheiten in den kohärenten Streulängen  $b_{Cu}, b_{Zn}$  sowohl  $\alpha_{000}$  als auch die anderen Nahordnungsparameter.



**Abbildung 7**

Die ersten 25 Nahordnungsparameter für Probe 1 (x) und Probe 2 (o).



**Abbildung 8**

Die ersten 25 Nahordnungsparameter für Probe 3.

Der aus der Eichung resultierende Fehler von  $\alpha_{000}$  wird bei der Probe 2 durch die Unsicherheit in  $\sigma_{natCu}^{inc}$  und bei den Proben 1 und 3 durch die Unsicherheit von  $b_{65Cu}$  dominiert. Es zeigt sich, dass die Abweichungen der Werte für  $\alpha_{000}$  von 1 durchweg mit den Unsicherheiten der in Tab. 14 angegebenen Grössen erklärt werden können. Die Abweichungen in  $\alpha_{000}$  von 1 liegen also im Rahmen des experimentellen Fehlers und lassen somit nicht zwingend auf etwaige in Gl. (27) unberücksichtigte Streubeiträge schliessen.

Aufgrund der nur geringen Konzentrationsunterschiede und der gleichen Wärmebehandlung sollten Probe 1 und Probe 2 ähnliche Nahordnungsparameter  $\alpha_{lmn \neq 000}$  aufweisen. Ein Vergleich der beiden Parametersätze gibt Aufschluss über die Präzision der Messung und die Korrektheit der Auswertung. Tab. 12 und Abb. 7 zeigen, dass die Nahordnungsparameter der Proben 1 und 2 sehr ähnlich sind. Die Unterschiede in den  $\alpha_{lmn}$  der beiden Proben liegen durchweg innerhalb der  $3\sigma$ -Standardabweichungen. Damit erweist sich die lineare Näherung der statischen atomaren Verschiebungen als ausreichend, denn auch die Terme höherer Ordnung in den Verschiebungen sind in den beiden Proben deutlich unterschiedlich gewichtet; in der Einzeldefektnäherung [Gl. (25)] variiert z.B. der quadratische Term in Laue-Einheiten wie  $[(c_A b_A + c_B b_B)/(b_A - b_B)]^2$  mit den Streulängen  $b_A$ ,  $b_B$ . Falls diese höheren Terme wichtig wären, müsste also ihre Vernachlässigung in den beiden Proben zu systematisch unterschiedlichen Fehlern in den Nahordnungsparametern führen; die Nahordnungsparameter der beiden Proben würden sich damit auch systematisch unterscheiden.

Tab. 14 zeigt, dass die Unsicherheit von  $b_{65Cu}$  zu einem systematischen Fehler von ca. 8% für die  $\alpha_{lmn \neq 000}$  der Probe 1 führen kann. Falls ein Fehler in den kohärenten Streulängen für die Unterschiede zwischen den beiden Parametersätzen verantwortlich wäre, sollten sich die  $\alpha_{lmn}$  der Proben 1 und 2 (im Rahmen der Statistik) um einen konstanten Faktor unterscheiden. Eine solche Gesetzmässigkeit ist in Abb. 7 nicht zu erkennen; zwar sind die Nahordnungsparameter der Probe 2 *mehrheitlich* im Betrag grösser als die entsprechenden Parameter der Probe 1, dies könnte aber — vor allem für höhere Schalen  $lmn$  — durch die schlechtere Stabilität des "least-squares"-Verfahrens bei Probe 2 infolge der grösseren statistischen Unsicherheit der Messpunkte bedingt sein. Die insgesamt recht kleinen Abweichungen zwischen den Nahordnungsparametern der Proben 1 und 2 stellen offenbar eine realistische Abschätzung für den Fehler bei der Bestimmung der  $\alpha_{lmn}$  mit der hier verwendeten Methode dar.

Die Nahordnungsparameter der Probe 3 (Abb. 8), welche eine tiefere Zink-

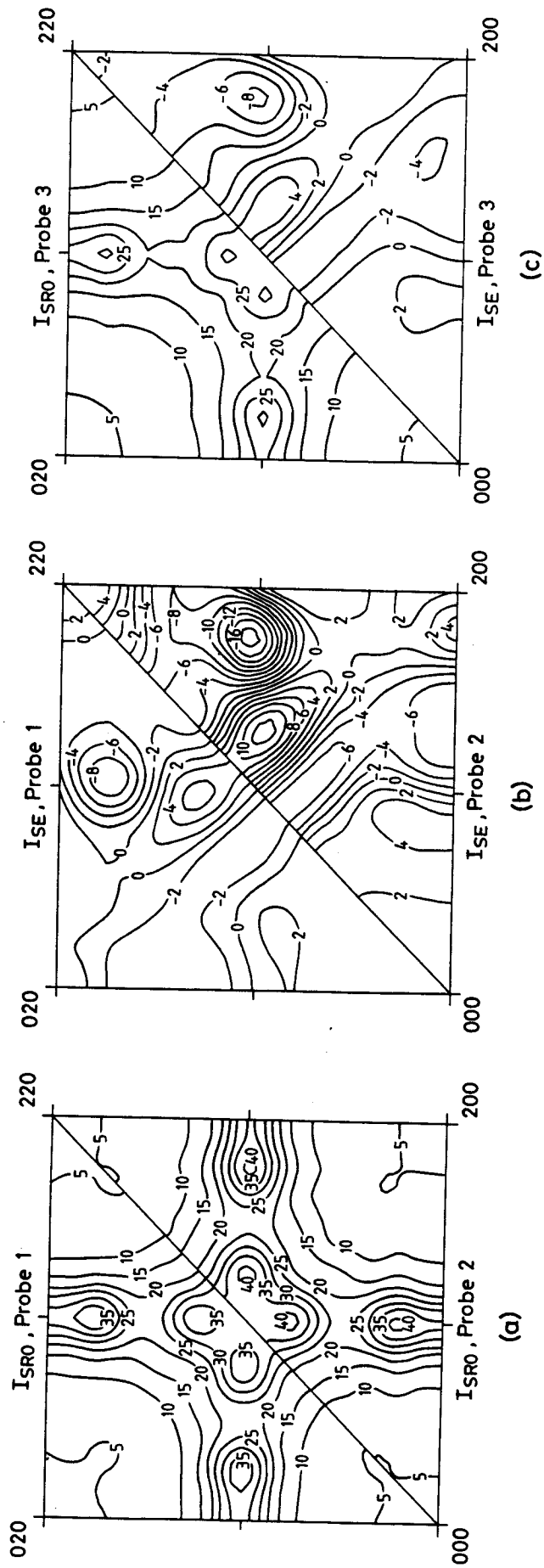
konzentration aufweist als die Proben 1 und 2 (Tab. 3) und bei einer höheren Temperatur ausgelagert worden ist (Tab. 4), zeigen einen ähnlichen Verlauf als Funktion von  $lmn$  wie die Nahordnungsparameter der beiden anderen Proben; sie sind aber betragsmässig kleiner. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Beziehung von Clapp und Moss (41): die Modulation von  $\tilde{\alpha}(q)$  und damit auch die Nahordnungsparameter  $\alpha_{lmn \neq 000}$  sind umso kleiner, je kleiner  $c_A c_B / k_B T$  wird.

Der Nahordnungsparameter  $\alpha_{110}$  für die erste Nachbarschale ist in allen Proben negativ (Tab. 12). Dies bedeutet, dass im Nächsten-Nachbar-Abstand Cu-Zn-Paare bevorzugt werden. In der Probe 1 beträgt z.B. die Wahrscheinlichkeit  $P_{110}^{CuZn}$  für ein Zn-Atom in der ersten Nachbarschaft eines Cu-Atoms 35,4%, verglichen mit 31,1% ( $= c_{Zn}$ ) bei vollständiger Unordnung. Die experimentellen Werte für  $\alpha_{110}$  erreichen bei allen Proben jeweils ca. 1/3 ihrer durch  $1 - c_{Cu}^{-1}$  gegebenen unteren Schranken; die Nahordnung ist also nicht besonders stark ausgeprägt.

Der Nahordnungsparameter  $\alpha_{200}$  für übernächste Nachbarn hingegen ist positiv, d.h. Cu-Cu- und Zn-Zn-Paare treten bevorzugt auf: in der Probe 1 sinkt z.B.  $P_{200}^{CuZn}$  auf 26,5%.

Die Beträge  $|\alpha_{lmn}|$  für höhere Schalen  $lmn$  sind bedeutend kleiner als  $|\alpha_{110}|$  und  $|\alpha_{200}|$ , d.h. die bedingten Wahrscheinlichkeiten  $P_{lmn}^{ij}$  unterscheiden sich hier viel weniger von der mittleren Konzentration  $c_j$  als bei der ersten und zweiten Nachbarschale. Dank der relativ kleinen statistischen Fehler sind jedoch auch geringfügige Abweichungen von der zufälligen Verteilung nachweisbar. So ist z.B. in allen Proben  $\alpha_{800}$  signifikant von Null verschieden und positiv. Es können also noch Korrelationen in der Besetzung der Gitterplätze in einem Abstand von vier Gitterkonstanten ( $\sim 14,7 \text{ \AA}$ ) festgestellt werden. Ausser  $\alpha_{800}$  und  $\alpha_{200}$  besitzen auch  $\alpha_{400}$  und  $\alpha_{600}$  positive Vorzeichen, d.h. es werden Ketten gleicher Atome in Richtung der kubischen Hauptachsen bevorzugt. Demgegenüber sind  $\alpha_{110}$ ,  $\alpha_{310}$  und  $\alpha_{510}$  negativ, die Ketten werden also von Atomen der anderen Sorte umgeben.

In Abb. 9 sind die aus den  $\alpha_{lmn}$  zurückgerechneten Nahordnungsintensitäten in der (001)-Ebene als Höhenliniendiagramme und in Abb. 10 zur Veranschaulichung auch noch dreidimensional dargestellt. Ein wichtiges Resultat ist, dass die Nahordnungsstreuung in der (001)-Ebene — gemäss der Konstruktion in Abb. 2 — vier Maxima um die 110-Positionen und zwei Maxima um die 100-Positionen (nur jeweils eines davon ist abgebildet) zeigt. Diese Maxima liegen nicht an den speziellen Punkten hoher Symmetrie des reziproken Gitters (siehe Abschnitt 2.3). Um die charakteristische vierfache Aufspaltung um 110 wiederzugeben, sind bei den Proben 1 und 2 etwa 20 und bei der Probe 3 etwa 30 Nahordnungsparameter



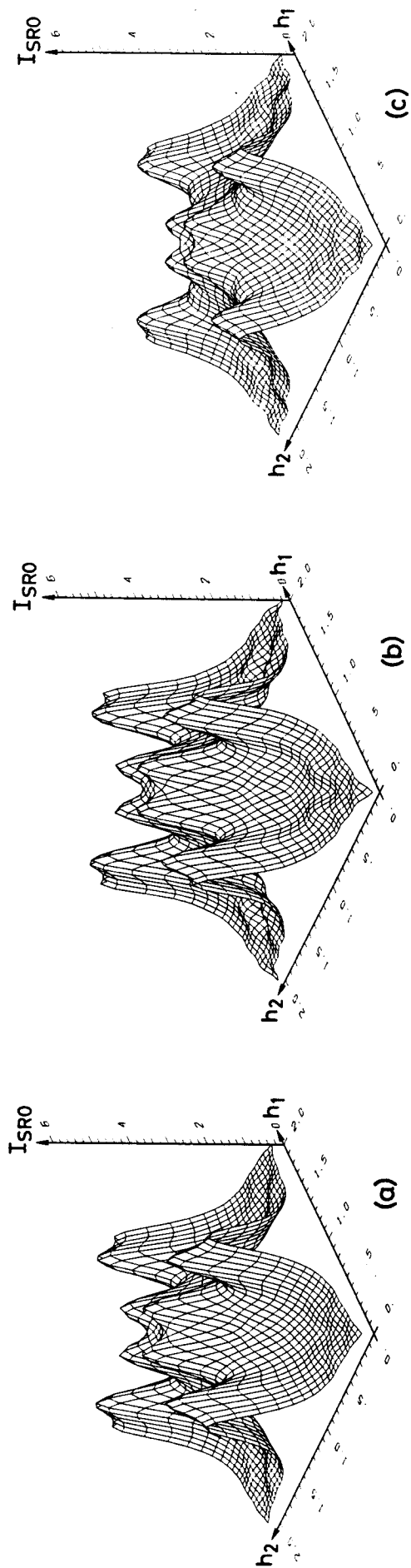
### Abbildung 9

Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}$  und lineare Verzerrungsstreuung  $I_{SE}$  in der (001)-Ebene in 0,1 Laue-Einheiten:

(a) :  $I_{SRO}$  für die Proben 1 und 2;

(b) :  $I_{SE}$  für die Proben 1 und 2;

(c) :  $I_{SRO}$  und  $I_{SE}$  für die Probe 3.



**Abbildung 10**  
Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}$  in der (001)-Ebene in Laue-Einheiten:  
(a): Probe 1; (b): Probe 2; (c): Probe 3.

nötig. Die "Feinstruktur" der Nahordnungsintensität lässt sich also erst mit relativ vielen (betragsmässig kleinen)  $\alpha_{lmn}$  erzeugen. Dies ist einfach der Ausdruck der Tatsache, dass es viele Harmonische braucht, um eine Funktion gut zu approximieren, welche an niedrigsymmetrischen Positionen Maxima aufweist. Auch in anderen Systemen, bei welchen die diffuse Streuintensität durch flache Anteile der Fermifläche in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung beeinflusst wird (z.B. Ag-Mn [35], Cu-Pd [58]) wird eine ähnliche Anzahl  $\alpha_{lmn}$  benötigt, um die Positionen der Nahordnungsmaxima korrekt zu rekonstruieren.

Es fällt auf, dass die Maxima, vor allem diejenigen um 100-Positionen, entlang den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen im reziproken Raum ausgedehnt sind. Eine ähnliche, jedoch viel ausgeprägtere Bildung von "Intensitätsstreifen" in der (001)-Ebene wurde in Au<sub>4</sub>Mn [57] beobachtet. Dies entspricht bei den Nahordnungsparametern den positiven  $\alpha_{2n,0,0}$  und den negativen  $\alpha_{2n-1,1,0}$ , und im realen Raum der Tendenz zur Aneinanderreihung von Atomen gleicher Sorte entlang den kubischen Hauptachsen [35].

In der Literatur sind bisher keine Bestimmungen von Nahordnungsparametern in  $\alpha$ -Cu-Zn durch Streumethoden bekannt. Keating [10] untersuchte die diffuse Neutronenstreuung entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung an einem <sup>nat</sup>Cu-30 at.% Zn-Einkristall (6 Wochen bei 463 K ausgelagert), konnte aber keine auf Nahordnung hinweisende Modulation feststellen. Keatings Messung war allerdings durch einen starken  $\lambda/2$ -Beitrag beeinträchtigt, zudem liegen in der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung lediglich Sattelpunkte, aber keine Maxima der diffusen Streuintensität (Abb. 3).

Zum Vergleich mit  $\alpha$ -Cu-Zn sind in Tab. 15 die Resultate der Röntgenstreuungsexperimente von Ohshima und Watanabe [58] an Cu-29,8 at.% Pd sowie von Epperson et al. [59] an Cu-14,8 at.% Al aufgeführt.

In diesen Legierungen besitzt die Nahordnungsintensität in der (001)-Ebene ebenfalls vierfache Maxima um die 110-Position, welche durch die  $2k^F$ -Singularität bedingt sind. Obwohl die Streuintensität in  $\alpha$ -Cu-Zn,  $\alpha$ -Cu-Pd und  $\alpha$ -Cu-Al ein gemeinsames "topologisches Merkmal" aufweist, zeigen (Tab. 15) die entsprechenden Nahordnungsparameter nicht unbedingt einen ähnlichen Verlauf als Funktion von  $lmn$ . So ist z.B. die Vorzeichensequenz der  $\alpha_{lmn}$  von Cu-29,8 at.% Pd bereits ab  $\alpha_{211}$  von derjenigen der Proben 1 und 3 verschieden. Offenbar lassen die Maxima, welche aus der Superposition vieler Fourierkomponenten entstehen, keine Schlüsse auf das Verhalten der einzelnen Koeffizienten zu. Ausserdem sind die langwelligen Komponenten ( $\alpha_{lmn}$  für kleine Indizes  $lmn$ ) durch "globale" Eigenschaften der Streuintensität beeinflusst, und nicht so sehr durch die im relativ

$lmn$	Cu-29,8 at.% Pd 773 K	Cu-14,8 at.% Al 423 K	Cu-31,1 at.% Zn 473 K (Probe 1)	Cu-22,4 at.% Zn 493 K (Probe 3)
000	1,786	1,015	1,0831(31)	1,1445(32)
110	-0,105	-0,171	-0,1373(9)	-0,1148(10)
200	0,178	0,125	0,1490(10)	0,0985(11)
211	-0,028	0,042	0,0196(7)	0,0121(8)
220	0,076	-0,004	0,0358(8)	0,0205(9)
310	-0,039	-0,034	-0,0404(5)	-0,0263(6)
222	0,046	-0,032	-0,0077(9)	-0,0024(11)
321	-0,007	0,003	-0,0036(4)	-0,0047(4)

**Tabelle 15**

Vergleich der Nahordnungsparameter von Cu-29,8 at.% Pd [58] und Cu-14,8 at.% Al [59] mit Probe 1 und 3.

engen Bereich des reziproken Raums auftretenden  $2k^F$ -Singularitäten.

#### 4.2.3 Diskussion der Verzerrungsparameter

Die linearen Verzerrungsparameter  $\gamma_{lmn}^i$  ( $i = x, y, z$ ) sind in Tab. 13 aufgelistet. Diejenigen Verzerrungsparameter  $\gamma_{lmn}^y, \gamma_{lmn}^z$ , welche aus Symmetriegründen entweder verschwinden oder aber gleich gross wie die  $\gamma_{lmn}^x$  für den entsprechenden Index  $lmn$  sind, werden nicht explizit angegeben.

Tab. 13 zeigt, dass die Verzerrungsparameter  $\gamma_{lmn}^x$  mit den Indizes 110, 200, 211, 200 und 222 betragsmässig dominant sind. Die Verzerrungsparameter der Probe 2 sind grösser als diejenigen der Probe 1, was im Einklang mit der stärkeren Gewichtung der Verzerrungsstreuung in der Probe 2 steht [Tab. 9, Gl. (28)]. Die  $\gamma_{lmn}^i$  der Proben 1 und 3 (beide mit dem  $^{65}\text{Cu}$ -Isotop) haben hingegen ähnliche Werte; eine systematische Veränderung der Verzerrungsparameter mit der Zinkkonzentration ist nicht feststellbar, im Gegensatz zum Verhalten der Nahordnungsparameter, welche bei der Probe 3 (mit dem geringeren Zn-Gehalt) betragsmässig kleiner sind als bei der Probe 1. Die erhaltenen Werte der  $\gamma_{lmn}^i$  sind von derselben Grössenordnung wie z.B. für Cu-29,8 at.% Pd [58] und Cu-14,8 at.% Al [59].

In Abb. 9 sind die aus den gewonnenen Verzerrungsparametern zurückgerechneten Intensitäten  $I_{SE}$  in der (001)-Ebene dargestellt. Es fällt auf, dass die Verzerrungsstreuung  $I_{SE}$  Maxima und Minima in der Nähe der Maxima der Nahordnungsstreuung  $I_{SRO}$  besitzt. Diese Maxima und Minima in  $I_{SE}$  verursachen die

starke Asymmetrie der gesamten diffusen Streuintensität  $I_{Diff} = I_{SRO} + I_{SE}$ .

Die Verzerrungsparameter sind Linearkombinationen von jeweils zwei individuellen mittleren atomaren Verschiebungen [siehe Gl. (28)] wie z.B.  $\langle x_{lmn}^{CuCu} \rangle$  und  $\langle x_{lmn}^{ZnZn} \rangle$ . Aus den Verzerrungsparametern  $\gamma_{lmn}^i$  einer Probe lassen sich die individuellen atomaren Verschiebungen ohne zusätzliche Annahmen nicht bestimmen. Werden hingegen die Verzerrungsparameter an zwei Proben gemessen, welche verschiedene Isotope enthalten, ansonsten aber identisch sind, so ergibt sich ein lineares Gleichungssystem der Form

$$(\gamma_{lmn}^{x,I}, \gamma_{lmn}^{x,II}) = \underline{M}(\langle x_{lmn}^{CuCu} \rangle, \langle x_{lmn}^{ZnZn} \rangle) \quad (58)$$

(I, II indizieren die beiden Proben), welches im Prinzip nach den  $\langle x_{lmn}^{CuCu} \rangle, \dots$  aufgelöst werden kann. Die Voraussetzung gleicher atomaren Verschiebungen sollte bei den Proben 1 und 2 gut erfüllt sein. Leider ist trotz der relativ grossen Variation der Streulängenverhältnisse (Tab. 9) die Matrix  $\underline{M}$  für die Proben 1 und 2 schlecht konditioniert, so dass die erhaltenen individuellen Verschiebungen mit einer grossen Unsicherheit behaftet sind (Tab. 16). Werden zur Berechnung der atomaren Verschiebungen nach Gl. (58) die  $\gamma_{lmn}^i$  der Proben 1 und 3 verwendet, so sind die statistischen Fehler wegen der besseren numerischen Stabilität kleiner, allerdings ist die Annahme gleicher atomaren Verschiebungen in den Proben 1 und 3 fraglich, denn diese Proben besitzen deutlich unterschiedliche Zn-Konzentrationen.

	mit den $\gamma_{lmn}^i$ der Proben 1 und 2		mit den $\gamma_{lmn}^i$ der Proben 1 und 3	
	Cu-Cu	Zn-Zn	Cu-Cu	Zn-Zn
$\langle x_{110} \rangle$	-0,0005(15)	0,0074(163)	-0,0007(1)	0,0049(22)
$\langle x_{200} \rangle$	0,0000(6)	-0,0044(39)	0,0001(1)	-0,0032(10)
$\langle x_{211} \rangle$	-0,0003(6)	-0,0072(50)	0,0002(1)	-0,0027(9)
$\langle y_{211} \rangle$	0,0000(1)	-0,0006(9)	0,0000(1)	-0,0009(2)
$\langle x_{220} \rangle$	-0,0008(5)	-0,0032(34)	-0,0007(2)	0,0032(8)

**Tabelle 16**

Individuelle atomare Cu-Cu- und Zn-Zn-Verschiebungen aus Gl. (58) in Einheiten der Gitterkonstante von Probe 1 (siehe Tab. 3).

Tab. 16 zeigt, dass die mit Gl. (58) aus den Probenpaaren 1 und 2 bzw. 1 und 3 gewonnenen Verschiebungen zumindest von der gleichen Grössenordnung sind und auch meistens innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die gegenseitigen

statischen Verschiebungen der Zn-Zn-Atome sind dabei deutlich grösser als die Verschiebungen zwischen den Cu-Atomen, aber noch klein ( $< 0,01a$ ) verglichen mit der Gitterkonstante  $a$ . Die gegenüber Zn-Zn-Verschiebungen kleineren Cu-Cu-Verschiebungen weisen darauf hin, dass das mittlere Gitter von den (Majoritäts-) Cu-Atomen geprägt wird.

Für die nächste Nachbarschale liefert sowohl die Auswertung mit den Proben 1 und 2 als auch die Auswertung mit den Proben 1 und 3 ein positives Vorzeichen für die Zn-Zn-Verschiebung  $\langle x_{110}^{ZnZn} \rangle$  und negatives Vorzeichen für die Cu-Cu-Verschiebung  $\langle x_{110}^{CuCu} \rangle$ . Der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Zn-Atomen in der nächsten Nachbarschaft ist also grösser und derjenige zwischen zwei Kupferatomen kleiner als der durch das mittlere Gitter gegebene Wert  $a/\sqrt{2}$ . Dies ist konsistent mit der beim Zulegieren von Zink zu Kupfer beobachteten Gitteraufweitung ( $\delta a/a = 0,015$  für eine 24,4 at.-%-Legierung [38]).

Allein unter der Annahme eines positiven  $\langle x_{110}^{ZnZn} \rangle$  und eines negativen  $\langle x_{110}^{CuCu} \rangle$  ergeben sich ausserdem mit den Werten von  $\gamma_{110}^z$  aus Tab. 13 die folgenden Abschätzungen:

$$\text{Probe 1: } 0 > \langle x_{110}^{CuCu} \rangle > -0,0011$$

$$0 < \langle x_{110}^{ZnZn} \rangle < 0,014$$

$$\text{Probe 2: } 0 > \langle x_{110}^{CuCu} \rangle > -0,0013$$

$$0 < \langle x_{110}^{ZnZn} \rangle < 0,012$$

$$\text{Probe 3: } 0 > \langle x_{110}^{CuCu} \rangle > -0,00086$$

$$0 < \langle x_{110}^{ZnZn} \rangle < 0,051$$

Zum Vergleich sind in Tab. 17 die in der Näherung kleiner Korrelationen (29) ausgerechneten atomaren Verschiebungen wiedergegeben. In dieser Approximation sind die Cu-Cu- und Zn-Zn-Verschiebungen zueinander und zu den  $\gamma_{lmn}^i$  proportional [Gl. (11) und (29)]. Tab. 17 zeigt, dass die atomaren Verschiebungen der Proben 1 und 2, aber auch der Probe 3 in der Näherung (29) recht ähnlich sind. Die Cu-Cu-Verschiebungen haben dabei die gleiche Grössenordnung wie die aus Gl. (58) gewonnenen Werte, die Zn-Zn-Verschiebungen scheinen dagegen kleiner zu sein als die aus Gl. (58) folgenden Zn-Zn-Verschiebungen. Ein genauerer Vergleich wird allerdings durch die grossen Unsicherheiten der mit Gl. (58) erhaltenen Resultate verunmöglicht. Das Ergebnis  $\langle x_{110}^{ZnZn} \rangle > 0$ ,  $\langle x_{110}^{CuCu} \rangle < 0$  wird auch im Rahmen der Näherung (29) bestätigt.

	Probe 1		Probe 2		Probe 3	
	Cu-Cu	Zn-Zn	Cu-Cu	Zn-Zn	Cu-Cu	Zn-Zn
$\langle x_{110} \rangle$	-0,00084(2)	0,00187(4)	-0,00090(3)	0,00205(6)	-0,00071(2)	0,00247(7)
$\langle x_{200} \rangle$	0,00050(3)	-0,00111(7)	0,00063(6)	-0,00143(13)	0,00030(2)	-0,00103(8)
$\langle x_{211} \rangle$	0,00041(2)	-0,00091(4)	0,00056(3)	-0,00128(6)	0,00028(1)	-0,00099(5)
$\langle y_{211} \rangle$	0,00004(1)	-0,00010(2)	0,00006(2)	-0,00012(4)	-0,00001(1)	0,00002(3)
$\langle x_{220} \rangle$	-0,00037(2)	0,00086(4)	-0,00028(3)	0,00064(7)	-0,00022(1)	0,00077(4)
$\langle x_{310} \rangle$	-0,00008(2)	0,00017(4)	-0,00007(3)	0,00015(7)	-0,00001(1)	0,00002(5)
$\langle y_{310} \rangle$	-0,00002(1)	0,00004(2)	0,00008(2)	-0,00018(5)	0,00001(1)	-0,00004(3)
$\langle x_{222} \rangle$	0,00026(1)	-0,00058(3)	-0,00021(3)	0,00048(6)	-0,00017(1)	0,00060(4)
$\langle x_{321} \rangle$	0,00005(1)	-0,00011(3)	0,00005(2)	-0,00012(5)	0,00002(1)	-0,00007(3)
$\langle y_{321} \rangle$	0,00022(1)	-0,00048(2)	0,00024(2)	-0,00055(4)	0,00011(1)	-0,00040(3)
$\langle z_{321} \rangle$	-0,00003(1)	0,00007(2)	0,00000(1)	-0,00000(3)	-0,00002(1)	0,00006(2)
$\langle x_{400} \rangle$	0,00023(3)	-0,00052(7)	0,00013(6)	-0,00030(3)	0,00012(2)	-0,00041(8)

**Tabelle 17**  
Cu-Cu- und Zn-Zn-Verschiebungen aus der Näherung (29) in Einheiten der jeweiligen Gitterkonstanten (siehe Tab. 3).

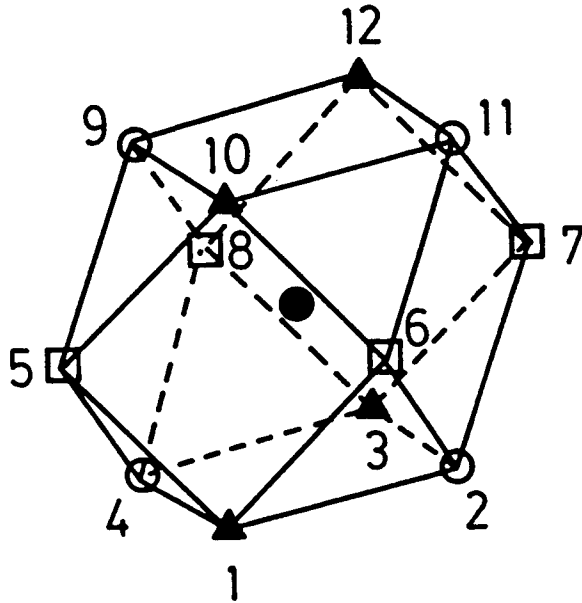
### 4.3 Analyse der Nahordnungskonfigurationen

Aus der Anpassung eines Modellkristalls an die experimentell ermittelten Nahordnungsparameter kann eine mit diesen Parametern konsistente Atomverteilung erzeugt werden [60]. Eine statistische Analyse der im Modellkristall vorkommenden Anordnungsmuster von Atomen erlaubt es, Mehrteilchenkorrelationen zu bestimmen und dadurch einen detaillierteren Einblick in die Nahordnungsstruktur zu erhalten, als es durch die Angabe der  $\alpha_{lmn}$  allein möglich wäre. Diesem Verfahren liegt die Tatsache zugrunde, dass die höheren Korrelationen bereits durch die in den  $\alpha_{lmn}$  enthaltenen Paarwahrscheinlichkeiten stark eingeschränkt werden [61].

In dieser Arbeit wurde ein kfz Modellkristall mit 13104 Atomen verwendet; die Kantenlängen des Kristalls waren somit gross gegenüber der Reichweite der Nahordnungsfluktuationen. Ausgehend von verschiedenen Zufallsverteilungen wurden durch Platzwechsel zwischen gemischten Atompaaren naheordnete Kristalle mit den vorgegebenen  $\alpha_{lmn}$  simuliert. Die Platzwechsel wurden nur dann ausgeführt, wenn dadurch die Abweichung zwischen den experimentellen und den modellierten Nahordnungsparametern kleiner wurde. Alle  $\alpha_{lmn}$  konnten innerhalb ihres statistischen Fehlers (siehe Tab. 12) angeglichen werden. Dementsprechend waren auch die aus den modellierten Kristallen berechneten Nahordnungsintensitäten den Intensitäten aus den experimentellen  $\alpha_{lmn}$  sehr ähnlich; insbesondere wurden die vierfachen Maxima in der (001)-Ebene korrekt wiedergegeben.

Eine Häufigkeitsanalyse der Atomkonfigurationen wurde für die erste und die zweite Nachbarschale durchgeführt. Die erste Nachbarschale umfasst  $2^{12} = 4096$  mögliche Anordnungen von Cu- und Zn-Atomen um ein herausgegriffenes Zentralatom. Mittels der 48 Punktsymmetrieoperationen des kfz Gitters können diese Anordnungen auf 144 unterscheidbare, sog. Clappsche Konfigurationen zurückgeführt werden [62]. Diese Konfigurationen werden mit der Angabe der Besetzung der 12 Ecken eines Kubooktaeders durch Cu- und Zn-Atome charakterisiert (Abb. 11). Die übernächste Nachbarschale besteht aus sechs Atomen, welche ein reguläres Oktaeder bilden. Hier sind  $2^6 = 64$  Anordnungen möglich, welche sich wiederum durch die Punktsymmetrieoperationen des Gitters auf zehn symmetrisch nicht äquivalente reduzieren lassen (Abb. 12). Die dritte Schale konnte wegen ihrer grossen Zahl von Konfigurationsmöglichkeiten ( $2^{24}$ ) nicht untersucht werden.

Nebst der Möglichkeit, einen naheordneten Zustand zu "visualisieren", ist auch der Vergleich mit ferngeordneten Strukturen von Interesse. Eine Analyse der Clappschen Konfigurationen im naheordneten Kristall kann helfen, ferngeord-



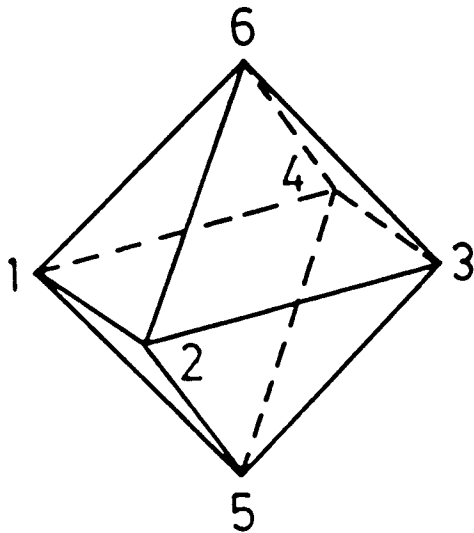
Konfiguration von einer Atomsorte besetzte Plätze

C1	—
C2	6
C3	6,7
C4	5,7
C5	6,12
C6	6,11
C7	5,6,7
C8	5,6,12
C16	5,6,7,8
C17	4,6,7,9
C18	5,6,8,11
C19	3,5,6,11
C34	5,6,7,8,11
C35	4,6,7,9,11
C37	1,3,6,9,11
C58	1,5,6,7,8,10
C60	4,5,6,7,8,11
C61	1,5,6,7,8,11
C62	2,5,6,8,9,11
C63	1,3,5,6,11,12
C65	3,5,6,9,11,12
C66	1,3,6,8,9,11

Abbildung 11

Koordinationspolyeder der ersten Schale eines kfz Gitters.

Die vier einfach kubischen Untergitter sind mit  $\circ$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\square$ ,  $\bullet$  bezeichnet.



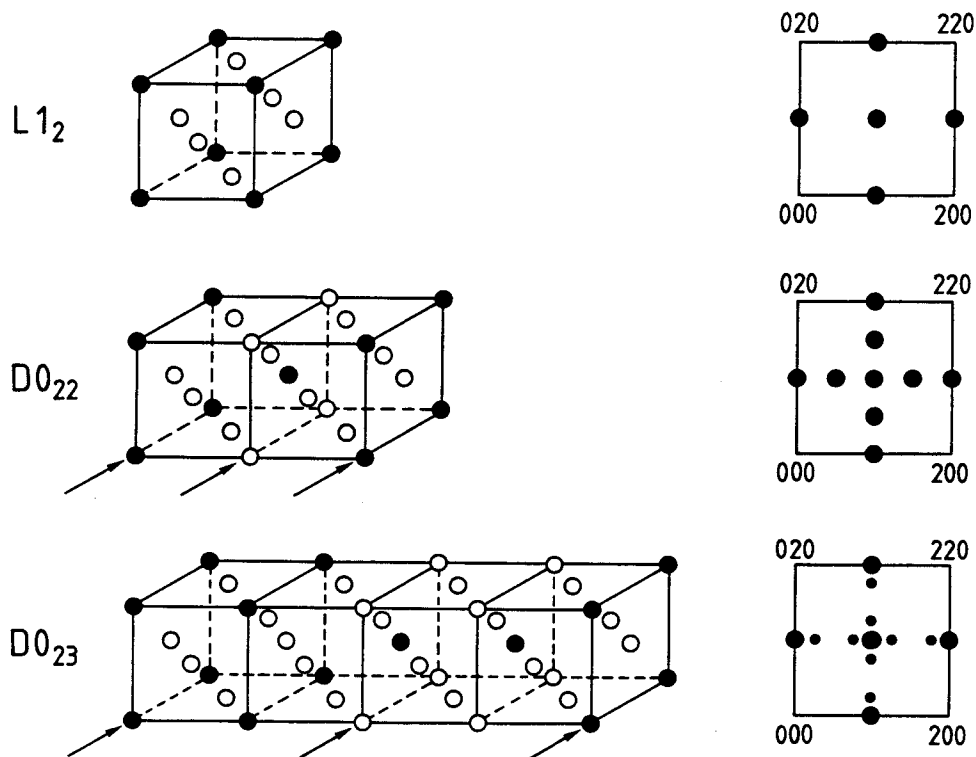
Konfiguration von einer Atomsorte besetzte Plätze

O1	—
O2	1
O3	5,6
O4	1,2
O5	1,2,6
O6	1,2,3
O7	1,2,3,4
O8	1,2,3,6
O9	1,2,3,4,5
O10	alle Plätze

Abbildung 12

Koordinationspolyeder der zweiten Schale eines kfz Gitters.

nete Tieftemperaturphasen vorauszusagen, auch falls die Bildung dieser Phasen aus kinetischen Gründen erschwert wird. Erste Hinweise auf mögliche Tieftemperaturphasen von  $\alpha$ -Cu-Zn liefern die experimentell bekannten ferngeordneten Strukturen solcher Legierungen, welche ähnliche Verläufe der diffusen Streuintensität im nahgeordneten Zustand zeigen (siehe Abschnitt 2.3.5). In  $\text{Cu}_3\text{Au}$  wird beispielsweise eine  $L1_2$ -Struktur beobachtet, während bei etwas höheren Au-Konzentrationen eindimensionale langperiodische Überstrukturen, bestehend aus  $L1_2$ -Zellen mit periodisch angeordneten Antiphasengrenzen, auftreten [63,64]. Langperiodische Strukturen wurden z.B. auch im Cu-Pt-System für ca. 25 at.% Pt und im Cu-Pd-System im Konzentrationsbereich 20–30 at.% Pd gefunden [65]. Die Resultate der Häufigkeitsanalyse werden deshalb schwergewichtig auf Ähnlichkeiten mit der  $L1_2$ -Struktur und mit den aus ihr durch Einschiebung periodischer (100)-Antiphasengrenzen hervorgehenden Strukturen gleicher Stöchiometrie (wie z.B.  $D0_{22}$  und  $D0_{23}$ , siehe Abb. 13) untersucht.



**Abbildung 13**

Elementarzellen und Überstrukturreflexe in der (001)-Ebene für  $L1_2$ ,  $D0_{22}$  und  $D0_{23}$ . Die Antiphasengrenzen sind mit Pfeilen angedeutet.

Wird die Anordnung von Minoritätsatomen (Zn) in der ersten Nachbarschale um Majoritätsatome (Cu) betrachtet, so tritt bei der  $L1_2$ -Struktur nur die Kon-

figuration C16 auf, wohingegen bei  $D0_{22}$  und  $D0_{23}$  die beiden Konfigurationen C16 und C17 im Verhältnis 1:2 bzw. 2:1 auftreten (zur Notation siehe Abb. 11 und [62]). Während bei der C16-Konfiguration die Zn-Atome als planarer Ring in einer  $\{110\}$ -Ebene angeordnet sind, bilden sie bei der C17-Konfiguration ein Tetraeder um das Cu-Atom. Für naheordnete Kristalle ist natürlich nicht zu erwarten, dass nur diese beiden Konfigurationen vorkommen. Die mit ihnen "verträglichen" Konfigurationen sind genauso von Interesse. Dabei können zum einen noch weitere Zn-Atome als die vier der C16- oder C17-Konfiguration vorliegen. Zum anderen können die Zn-Atome auch teilweise durch Cu-Atome ersetzt werden. Der prozentuale Anteil dieser Konfigurationen sollte sowohl vom Grad der Nahordnung als auch davon abhängen, ob — verglichen mit einer stöchiometrischen  $Cu_3Zn$ -Zusammensetzung — ein höherer oder tieferer Gehalt an Zn-Atomen vorliegt.

Die Ergebnisse für die nächste Nachbarschale sind in Tab. 18 zusammengestellt. Dabei werden die Konfigurationshäufigkeiten der Proben 1 und 3 mit denjenigen vollständig ungeordneter Kristalle entsprechender Zusammensetzung verglichen (wegen der Ähnlichkeit der Zn-Konzentrationen und der Nahordnungsparameter der Proben 1 und 2 sind die Häufigkeiten der Clappschen Konfigurationen für diese beiden Proben ebenfalls sehr ähnlich, deshalb wurde auf eine Wiedergabe der Resultate der Probe 2 verzichtet). Tab. 18 zeigt, dass sowohl bei der Probe 1 als auch bei der Probe 3 die Konfigurationen C16 und C17 nur einen geringen prozentualen Anteil einnehmen. Dieser Anteil erhöht sich aber um etwa eine Zehnerpotenz beim Uebergang ungeordnet-nahgeordnet. Für die damit verträglichen (unterstöchiometrischen) Konfigurationen C7 und C3, C4 bzw. C8 und C3, C5 wird im Falle der unterstöchiometrischen Probe 3 sowohl grundsätzlich ein höherer Anteil als auch ein Anstieg beim Uebergang ungeordnet-nahgeordnet beobachtet. Dagegen nehmen bei der überstöchiometrischen Probe 1 die Anteile an C3, C4 bzw. an C3, C5 ab. Bei den (überstöchiometrischen) Konfigurationen C34 und C58, C60, C61 bzw. C35, C37 und C62, C63, C65, C66 verhalten sich Probe 1 und 3 gerade umgekehrt: der Anteil dieser Konfigurationen ist bei der Probe 1 durchweg höher und nimmt bei Einstellung der Nahordnung ausgeprägter zu. Als weitere Konfigurationen, die sowohl einen hohen prozentualen Anteil als auch eine grosse Änderung beim Uebergang ungeordnet-nahgeordnet aufweisen, fallen C18 und C19 auf. Beide Konfigurationen sind mit C16 und C17 verwandt, gehen sie doch aus diesen durch nur einen Platzwechsel der Zn-Atome hervor. Schliesslich bedeutet die Abnahme der Konfigurationen C1, C2 und C6 gegenüber dem ungeordneten Zustand die bereits durch  $\alpha_{110} < 0$  ausgedrückte Tendenz der Cu-Atome, sich mit Zn-Atomen in der ersten Nachbarschale zu umgeben.

Konfiguration	Häufigkeit in %			
	Probe 1		Probe 3	
	unge- ordnet	nahge- ordnet	unge- ordnet	nahge- ordnet
C16	0,2	1,9	0,1	1,3
C7	1,2	3,4	1,4	5,3
C3,C4	4,2	2,9	7,2	9,4
C34	0,5	3,8	0,3	1,1
C58,C60,C61	0,4	2,2	0,1	0,3
C17	0,3	2,1	0,2	1,5
C8	2,5	5,1	3,0	7,9
C3,C5	8,4	5,2	14,4	17,2
C35,C37	1,1	4,9	0,4	1,6
C62,C63,C65,C66	1,1	3,6	0,3	0,5
C18	2,2	7,2	1,6	5,3
C19	2,3	5,4	1,5	4,2
C1	1,2	0,1	4,8	1,3
C2	6,2	1,4	16,5	8,9
C6	5,7	1,2	9,3	4,6

**Tabelle 18**

Häufigkeiten der Konfigurationen von Zn-Atomen um Cu-Atome in der ersten Koordinationsschale.

Die auf Grund der Diskussion der Konfigurationen gemachten Aussagen, zu welcher geordneten Tieftemperaturphase die Legierungen tendieren, sind natürlich mit Vorsicht zu behandeln. Der in unserem Fall recht ausgeprägte C16- und C17-Anteil könnte jedoch für 25 at.% Zn auf eine  $L1_2$ -ähnliche Struktur mit periodischen Antiphasengrenzen hindeuten.

Für die Untersuchung der übernächsten Koordinationsschale bietet sich der Fall von Zn-Atomen um Zn-Atome an: bei der  $L1_2$ -Struktur besetzen sowohl das Aufatom wie auch alle sechs umgebenden Zn-Atome genau eines der vier einfach kubischen Teilgitter des kfz Gitters (Konfiguration O10 in Abb. 12). Bei  $D0_{23}$  und  $D0_{22}$  ist ein Zn-Aufatom von nur fünf bzw. vier Zn-Atomen umgeben (Konfiguration O9 bzw. O7). Beim Uebergang ungeordnet-nahgeordnet wird die Tendenz zum Auffüllen der übernächsten Schale mit Zn-Atomen beobachtet: die Anteile der Konfigurationen O5 bis O10 nehmen zu, die relative Zunahme ist umso grösser, je mehr Zn-Atome die betreffende Konfiguration enthält (Tab. 19). Erwartungsgemäss ist dieses Verhalten bei der überstöchiometrischen Probe 1 ausgeprägter.

Konfiguration	Häufigkeit in %			
	Probe 1		Probe 3	
	ungeordnet	nahgeordnet	ungeordnet	nahgeordnet
O1	10,8	4,4	21,8	12,1
O2	29,0	17,6	37,9	30,2
O3	6,6	5,9	5,5	6,3
O4	25,8	24,1	21,7	25,6
O5,O6	19,7	27,4	10,6	18,5
O7,O8	6,8	15,4	2,2	6,1
O9	1,2	4,6	0,3	1,2
O10	0,1	0,6	0,0	0,1

**Tabelle 19**

Häufigkeiten der Konfigurationen von Zn-Atomen um Zn-Atome in der zweiten Koordinationsschale.

Während auf Grund von  $\alpha_{2n,0,0} > 0$  (siehe Abschnitt 4.2.2) die Bildung von Ketten aus Zn-Atomen entlang  $\langle 100 \rangle$  erwartet wird, erscheint zunächst die Abnahme der O3-Konfiguration in der Probe 1 (bzw. ihre nur unwesentliche Zunahme in der Probe 3) widersprüchlich zu sein. Es muss aber betont werden, dass bei der O3-Konfiguration sich schneidende Ketten oder solche in einem Abstand von einer Gitterkonstante ausgeschlossen sind. Untersucht man die modellierten Kristalle

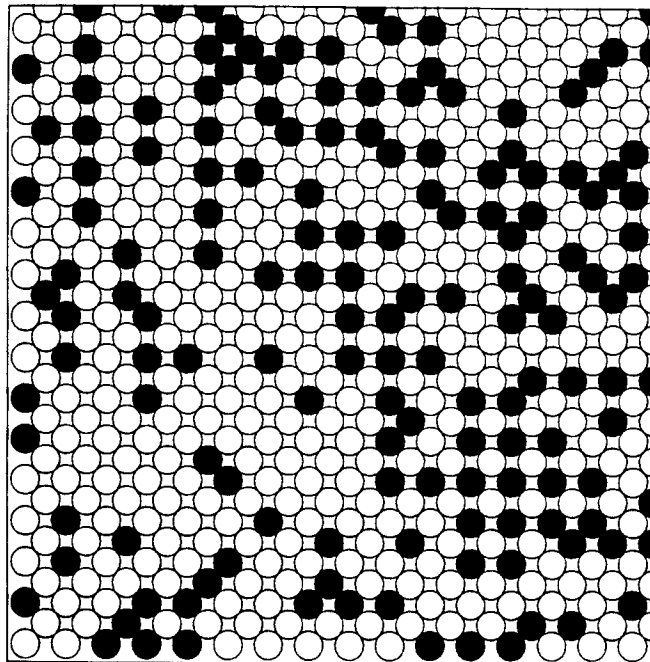
ausschliesslich auf das Vorliegen von Ketten entlang  $\langle 100 \rangle$ , so zeigt Tab. 20 den erwarteten Zuwachs beim Uebergang ungeordnet-nahgeordnet.

$L$	Probe 1		Probe 3	
	ungeordnet	nahgeordnet	ungeordnet	nahgeordnet
1	10,8	4,4	21,8	12,1
2	44,3	42,6	40,3	43,7
3	14,0	17,6	9,1	13,2
4	4,3	7,3	2,1	4,1
5	1,4	3,8	0,6	1,4

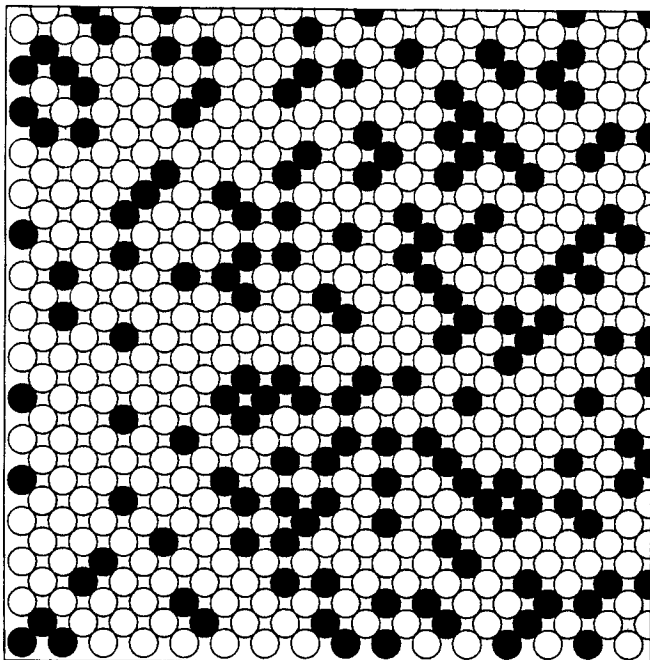
**Tabelle 20**

Anzahl der Ketten von  $L$  Zn-Atomen in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung (ausgedrückt in % der Zn-Atome). Für  $L = 1$  entspricht dies der Häufigkeit der O1-Konfiguration (siehe Abb. 12).

Zur Veranschaulichung sind in den Abb. 14 und 15 jeweils eine (001)-Ebene der ungeordneten und nahgeordneten Modellkristalle dargestellt. Deutlich sichtbar ist bei den nahgeordneten Kristallen die gegenüber dem ungeordneten Zustand kleinere Häufigkeit der Zn-Zn-Paare in der ersten Koordinationsschale und die grössere Häufigkeit dieser Paare in der zweiten Schale. Ebenfalls zu erkennen ist die Tendenz zur Kettenbildung in  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen.



(a)



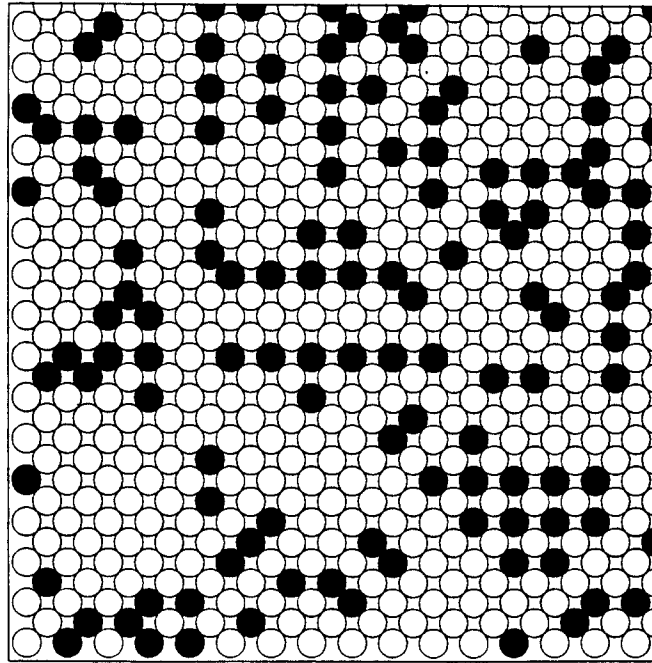
(b)

**Abbildung 14****(001)-Ebenen modellierter Kristalle:**

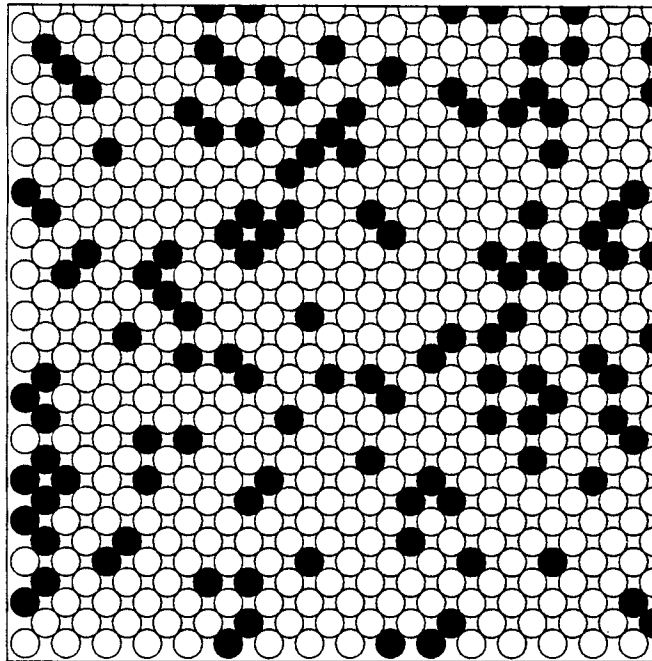
(a): Probe 1;

(b): ungeordneter Kristall gleicher Zusammensetzung.

(c): Cu, (●): Zn.



(a)



(b)

**Abbildung 15**

(001)-Ebenen modellierter Kristalle:

(a): Probe 3;

(b): ungeordneter Kristall gleicher Zusammensetzung.

(o): Cu, (•): Zn.

#### 4.4 Bestimmung und Diskussion der Paarwechselwirkungen

Aus den gemessenen Nahordnungsparametern  $\alpha_{lmn}$  wurden sowohl mit der inversen Monte-Carlo-Methode als auch mit der Hochtemperaturnäherung von Clapp-Moss für alle Proben jeweils die ersten 20 Paarwechselwirkungen bestimmt (bis zur Schale 442). Bei der Clapp-Moss-Näherung wurden zwei Verfahren angewendet:

- Fouriertransformation von  $\tilde{V}(q)$ , welches mittels Gl. (44) (mit  $C = 1$ ) aus den Nahordnungskoeffizienten  $\alpha_{lmn}$  (Tab. 12) erhalten wird. Statt der experimentellen Werte von  $\alpha_{000}$  wurde der theoretische Wert 1 verwendet. Die mit der Fouriertransformation erhaltenen Paarwechselwirkungen sind in Tab. 21 unter  $V_{lmn}^{FT}$  aufgeführt. Die Auswirkungen der statistischen Fehler der Nahordnungsparameter auf die Wechselwirkungen bei dieser Art der Auswertung wurden mit zwei separaten Programmdurchläufen untersucht, wobei die  $\alpha_{lmn}$  jeweils zufällig (normalverteilt mit den in Tab. 12 vorgegebenen Standardabweichungen) variiert wurden. Die in Tab. 21 angegebenen Fehler der  $V_{lmn}^{FT}$  ergeben sich aus dieser Variation der  $\alpha_{lmn}$ .
- Anpassung an die Messdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (siehe Abschnitt 4.2.1). Dabei wurde zuerst von den gemessenen Intensitäten die aus den  $\gamma_{lmn}^i$  berechnete Verzerrungsstreuung  $I_{SE}$  sowie der konstante Term  $(\alpha_{000} - 1)$  abgezogen. Die Subtraktion von  $(\alpha_{000} - 1)$  entspricht der Verwendung von  $\alpha_{000} = 1$  bei der Bestimmung mittels Fouriertransformation. Die statistischen Unsicherheiten der Paarwechselwirkungen ergeben sich hier — analog zu denjenigen der Nahordnungsparameter — aus der Formel (57).

Bei der inversen Monte-Carlo-Methode wurden für jede Probe jeweils drei Kristalle mit 32768 Atomen modelliert. Die Abweichungen zwischen den gemessenen und den aus den Modellkristallen erhaltenen Nahordnungsparametern  $\alpha_{lmn \neq 000}$  waren durchweg kleiner als  $3 \times 10^{-4}$ . An den modellierten Kristallen wurden anschliessend die Veränderungen der Anzahl B-B-Bindungen bei einem Platzwechsel eines A-Atoms mit einem B-Atom registriert. Für die Platzwechsel wurden *alle* im Kristall vorkommenden A-B-Paare im Nächsten-Nachbar-Abstand berücksichtigt; dies ergab bei den Proben 1 und 2 jeweils ca. 90'000 und bei der Probe 3 ca. 50'000 "virtuelle" Platzwechsel.

$l_{mn}$	Probe 1			Probe 2			Probe 3		
	$V_{l_{mn}}^{IMC}$	$V_{l_{mn}}^{FT}$	$V_{l_{mn}}^{LSF}$	$V_{l_{mn}}^{IMC}$	$V_{l_{mn}}^{FT}$	$V_{l_{mn}}^{LSF}$	$V_{l_{mn}}^{IMC}$	$V_{l_{mn}}^{FT}$	$V_{l_{mn}}^{LSF}$
000	—	37,6(5)	29,8(5)	—	44,6(34)	-2,7(9)	—	33,5(16)	18,8(7)
110	18,6(3)	18,1(2)	15,5(3)	20,6(13)	20,9(13)	8,3(9)	23,6(10)	22,0(8)	15,7(5)
200	-6,6(3)	-7,4(1)	-7,8(3)	-7,6(4)	-8,4(6)	-5,4(4)	-1,3(8)	-2,3(9)	-5,4(4)
211	-1,3(2)	-1,4(2)	-1,6(2)	0,1(13)	0,3(15)	1,3(3)	2,4(6)	2,1(4)	-0,2(4)
220	-0,1(2)	-0,3(2)	-0,4(2)	2,9(12)	3,2(14)	2,1(3)	2,8(6)	2,3(3)	0,7(3)
310	0,5(3)	0,2(3)	0,2(2)	0,2(3)	0,2(3)	2,4(2)	2,8(3)	2,1(2)	1,1(3)
222	1,2(2)	0,8(2)	0,4(2)	-0,9(9)	-0,6(7)	1,4(3)	2,0(2)	1,4(2)	0,7(3)
321	0,9(1)	0,6(1)	0,3(1)	0,1(6)	0,3(5)	1,1(2)	2,0(1)	1,4(2)	0,9(2)
400	0,4(5)	0,2(5)	0,0(2)	-0,7(9)	-0,6(9)	-0,1(3)	1,1(2)	0,1(2)	0,1(2)
330	0,6(1)	0,4(1)	0,2(1)	1,2(5)	1,3(6)	0,1(2)	1,4(3)	0,7(2)	0,8(2)
411	0,7(2)	0,5(2)	0,3(1)	-0,8(3)	-0,6(1)	0,5(1)	1,0(1)	0,2(2)	0,4(2)
420	0,9(1)	0,7(2)	0,4(1)	-0,8(5)	-0,7(8)	0,2(2)	0,9(1)	0,2(1)	0,6(1)
332	0,8(1)	0,6(2)	0,2(1)	0,5(2)	1,0(6)	0,1(2)	0,5(1)	-0,1(2)	0,3(1)
422	0,4(1)	0,1(3)	-0,1(1)	-0,1(3)	0,0(4)	0,2(2)	0,5(1)	-0,3(2)	0,2(1)
431	0,2(1)	0,0(1)	-0,1(1)	0,1(7)	0,3(8)	-0,4(1)	0,3(2)	-0,5(2)	0,2(1)
510	0,1(3)	-0,3(2)	-0,1(1)	-0,8(4)	-0,9(3)	0,0(1)	0,3(1)	-0,7(4)	0,1(1)
521	0,2(1)	-0,1(1)	0,0(1)	-0,1(2)	0,3(4)	-0,1(1)	0,1(1)	-0,8(1)	0,1(1)
440	0,4(1)	0,2(2)	0,4(1)	1,5(3)	1,9(4)	0,4(2)	0,6(4)	0,0(3)	0,7(1)
433	0,3(1)	0,3(1)	0,1(1)	1,0(3)	1,4(6)	0,3(1)	0,2(1)	-0,2(3)	0,0(1)
530	0,5(1)	0,2(1)	0,3(1)	0,0(5)	0,2(8)	0,3(1)	0,3(2)	-0,5(3)	0,5(1)
442	0,3(1)	0,1(2)	0,2(1)	0,9(2)	1,4(2)	-0,1(1)	0,1(1)	-0,4(3)	0,2(1)

Tabelle 21

Paarwechselwirkungen  $V_{l_{mn}}$  in meV, bestimmt mittels der inversen Monte-Carlo-Methode (IMC) sowie mittels der Clapp-Moss-Näherung durch Fouriertransformation (FT) bzw. direkte Anpassung an die Messdaten (LSF).

Die Lösung des Gleichungssystems (40) erfolgte mit der IMSL-Routine ZSCNT. (Die Programme wurden auf einem Rechner CDC-Cyber 180 implementiert.) In Tab. 21 sind als Resultate der inversen Monte-Carlo-Methode ( $V_{lmn}^{IMC}$ ) jeweils die Mittelwerte der Lösungen von (40) für die bei jeder Probe verwendeten drei Modellkristalle eingetragen. Die Standardabweichungen dieser Mittelwerte waren in der gleichen Grössenordnung wie die aus den statistischen Fehlern der Eingangsgrössen  $\alpha_{lmn}$  resultierenden Unsicherheiten der  $V_{lmn}^{IMC}$ . Der in Tab. 21 angegebene Fehler beinhaltet beide Beiträge.

In allen Proben und für alle angewendeten Auswerteverfahren ist die Wechselwirkung  $V_{110}$  positiv und betragsmässig grösser als die anderen  $V_{lmn}$  (siehe Tab. 21). Das positive Vorzeichen von  $V_{110}$  bedeutet eine energetische Bevorzugung von Paaren ungleicher Atome in der ersten Nachbarschaft, was mit dem experimentellen Befund  $\alpha_{110} < 0$  (Tab. 12) übereinstimmt. Demgegenüber ist  $V_{200}$  durchweg negativ, d.h. bei den übernächsten Nachbarn sind Cu-Cu- und Zn-Zn-Paare energetisch günstiger. Das Vorzeichenverhalten der anderen Paarwechselwirkungen ist nicht immer mit dem der  $\alpha_{lmn}$  konsistent; die Beträge der  $V_{lmn}$  werden jedoch in allen Fällen mit steigendem Schalenindex  $lmn$  tendenziell kleiner.

Die Clapp-Moss-Hochtemperaturnäherung setzt voraus, dass die Paarwechselwirkungen  $V_{lmn}$  klein gegenüber der thermischen Energie  $k_B T$  sind. Dies ist im vorliegenden Fall für das betragsmässig dominante  $V_{110}$  kaum erfüllt, ist doch z.B.  $V_{110}^{IMC}/k_B T = 0,46$  für die Probe 1. Deshalb ist zu erwarten, dass die Abweichungen zwischen den Resultaten der inversen Monte-Carlo-Methode und der Clapp-Moss-Näherung für die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung am grössten ist. Tab. 21 zeigt, dass die mit der Methode der kleinsten Quadrate gewonnenen  $V_{110}^{LSF}$  in allen Proben signifikant tiefer liegen als  $V_{110}^{IMC}$ . Besonders drastisch ist diese Abweichung bei der Probe 2 ( $V_{110}^{IMC} = 20,6(13)$  meV,  $V_{110}^{LSF} = 8,3(9)$  meV). Ueberraschenderweise stimmen aber die mittels Fouriertransformation berechneten Wechselwirkungen der Clapp-Moss-Näherung  $V_{lmn}^{FT}$  innerhalb der statistischen Fehler mit den Ergebnissen der inversen Monte-Carlo-Methode  $V_{lmn}^{IMC}$  überein. Für höhere Indizes  $lmn$  ist die Uebereinstimmung zwischen  $V_{lmn}^{IMC}$  und  $V_{lmn}^{FT}$  bei den Proben 1 und 2 fast durchgehend besser als zwischen  $V_{lmn}^{IMC}$  und  $V_{lmn}^{LSF}$  während dies bei der Probe 3 zumindest bis  $lmn = 321$  gilt. Der Grund für die bessere Uebereinstimmung zwischen  $V_{lmn}^{IMC}$  und  $V_{lmn}^{FT}$  kann darin liegen, dass beide Verfahren gleiche Werte als Eingabeparameter benützen (nämlich die  $\alpha_{lmn}$ ), während bei der Berechnung der  $V_{lmn}^{LSF}$  die gemessenen Intensitäten verwendet werden.

Werden die Resultate der Proben 1 und 2, welche sehr ähnliche Nahordnungszustände repräsentieren und deshalb auch ähnliche  $V_{lmn}$  erwarten lassen, miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Abweichungen zwischen den mit den verschiedenen Verfahren gewonnenen Paarwechselwirkungen ( $V_{lmn}^{IMC}$ ,  $V_{lmn}^{FT}$ ,  $V_{lmn}^{LSF}$ ) bei der Probe 1 bedeutend kleiner sind als bei der Probe 2. Ausserdem zeigen die  $V_{lmn}$  in der Probe 1 für höhere Schalen  $lmn$  weniger Schwankungen als in der Probe 2. Die durch die Verwendung des  $^{65}\text{Cu}$ -Isotops erreichte grössere statistische Sicherheit der Messdaten und der Nahordnungsparameter in der Probe 1 hat offensichtlich eine bessere Konsistenz und "Stabilität" der  $V_{lmn}$  zur Folge. Die einzelnen Werte der Paarwechselwirkungen der Proben 1 und 2 stimmen — sieht man von  $V_{110}^{LSF}$  der Probe 2 ab — auf ca. 2-3 meV überein. 2-3 meV scheint also die bei dieser Untersuchung erreichte Präzision in der Bestimmung der  $V_{lmn}$  zu sein, wobei die Resultate der Probe 1 wahrscheinlich zuverlässiger sind.

Bei der Probe 3, welche — wie die Probe 1 —  $^{65}\text{Cu}$  enthält, aber eine tiefere Zn-Konzentration besitzt, sind die mit den verschiedenen Verfahren gewonnenen  $V_{lmn}$  bis zum Index  $lmn = 321$  positiver als die entsprechenden Werte der Probe 1 (z.B.  $V_{110}^{IMC} = 23,6$  meV für die Probe 3 gegenüber 18,6 meV für die Probe 1). Die Unterschiede könnten auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Paarwechselwirkungen hindeuten; die Positionen der Maxima der Nahordnungstreuung sind wegen der  $c_{Zn}$ -Abhängigkeit von  $|k_{110}^F|$  (siehe Tab. 10) in den Proben 1 und 3 verschieden, nach der Clapp-Moss-Beziehung (44) sollten sich die  $\tilde{V}(\underline{q})$  und somit auch die Paarwechselwirkungen der beiden Proben unterscheiden. Da aber diese Abweichungen in der gleichen Grössenordnung liegen wie die Schwankungen der mit den drei Algorithmen gewonnenen  $V_{lmn}$  der Probe 3 untereinander, ist eine eindeutige Aussage hierzu nicht möglich, zumal für die Probe 3 z.B.  $V_{lmn}^{FT} > V_{lmn}^{LSF}$  ebenfalls bis  $lmn = 321$  gilt (Tab. 21).

Zur Beschreibung der Paarwechselwirkungen in Legierungen wird häufig der Ansatz von Friedel [66] verwendet. Danach haben die Singularitäten von  $\epsilon(\underline{q})$  an den Stellen  $\underline{q} = 2k^F$  via  $\tilde{V}(\underline{q}) \propto 1/\epsilon(\underline{q})$  (siehe Abschnitt 2.3.5) einen oszillatorischen Verlauf der Paarwechselwirkungen als Funktion des zwischenatomaren Abstands  $|\underline{x}|$  zur Folge:

$$V(|\underline{x}|) = A \frac{\cos(2|k^F||\underline{x}| + \Phi)}{|\underline{x}|^n} e^{-|\underline{x}|/\lambda} \quad (59)$$

$A$  und  $\Phi$  hängen vom Potential der gelösten Atome (in unserem Fall Zn) im "Wirtsgitter" (Cu) ab,  $\lambda$  ist die durch die thermischen Schwankungen und die statischen Abweichungen von der perfekten Gitterperiodizität bedingte mittlere freie Weglänge der Elektronen, welche mit der "Schärfe" der Fermifläche in der

Legierung zusammenhängt [67]. Der Exponent  $n$  ist im Falle einer sphärischen Fermifläche gleich 3, während z.B. für eine stückweise zylindrische oder ebene Fermifläche  $n = 2$  bzw. 1 gilt [28]. Die Paarwechselwirkungen sollten also umso langreichweitiger sein, je kleiner die Krümmung der Fermifläche in der jeweiligen Richtung ist.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Paarwechselwirkungen lassen sich jedoch mit dem Ansatz (59) nicht beschreiben und es war nicht möglich, einen sinnvollen Parametersatz  $(A, \Phi, \lambda)$  anzupassen. Insbesondere fallen die Beträge der  $V_{lmn}$  in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung (mit flacher Fermifläche) nicht signifikant langsamer ab als in andere Richtungen (zwar sind die  $V_{220}^{IMC}$ ,  $V_{330}^{IMC}$ ,  $V_{440}^{IMC}$  bei der Probe 2 recht gross, nicht aber die entsprechenden, statistisch zuverlässigeren Paarwechselwirkungen der Probe 1, siehe Tab. 21). In der Literatur wurde eine gute Übereinstimmung der Friedel-Formel mit den experimentell erhaltenen Paarwechselwirkungen z.B. in Ni-11 at.% Cr [68] und in Cu-29,8 at.% Pd [58] gefunden. Dagegen lassen sich beispielsweise die  $V_{lmn}$  in Cu-14,8 at.% Al (dort zeigt die diffuse Streuintensität ebenfalls "2k<sup>F</sup>-Singularitäten" [34]) nicht ohne weiteres mit (59) erklären; in dieser Legierung sind die ersten 8 Paarwechselwirkungen  $V_{lmn}$  positiv und sie nehmen mit wachsendem Abstand  $|r_{0,lmn}|$  monoton ab [23].

Von den modernen elektronentheoretischen Ansätzen scheint die KKR-CPA-Methode in Verbindung mit GPM (generalized perturbation method, siehe z.B. [69]) für die Bestimmung der Paarwechselwirkungen sehr erfolgversprechend zu sein. Ab-initio Berechnungen der  $V_{lmn}$  (und der Mehrkörperwechselwirkungen), bei welchen einzig die Atomzahlen und die Konzentrationen der beteiligten Legierungspartner eingehen, wurden z.B. für Ni<sub>3</sub>Al und Al<sub>3</sub>Ti durchgeführt [70]. Leider sind in der Literatur keine entsprechenden Rechnungen für  $\alpha$ -Cu-Zn bekannt.

Um nachzuprüfen, ob die erhaltenen Paarwechselwirkungen die gemessene Nahordnung hinreichend gut beschreiben, wurden unter Verwendung der  $V_{lmn}$  aus Tab. 21 mit der Monte-Carlo-Methode Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht mit den jeweiligen experimentellen Temperaturen und Konzentrationen erzeugt. Für diese Rechnung wurde ein Kristall mit 32768 Atomen verwendet. Ausgehend von einer völlig ungeordneten Konfiguration konnte nach ca. 150 Monte-Carlo-Schritten pro Atom der Gleichgewichtszustand erreicht werden. Die Nahordnungsparameter wurden dann durch Mittelung über jeweils 20 individuelle Konfigurationen gewonnen. In Abb. 16 werden die aus der Monte-Carlo-Rechnung mit den verschiedenen Paarwechselwirkungen erhaltenen Nahordnungsintensitäten mit den aus den gemessenen  $\alpha_{lmn}$  rekonstruierten Intensitäten in der (001)-Ebene vergli-

chen. In Tab. 22 ist als numerisches Mass für die Uebereinstimmung

$$R = \frac{\sum_i |I_i^{MC} - I_i|}{\sum_i |I_i|} \quad (60)$$

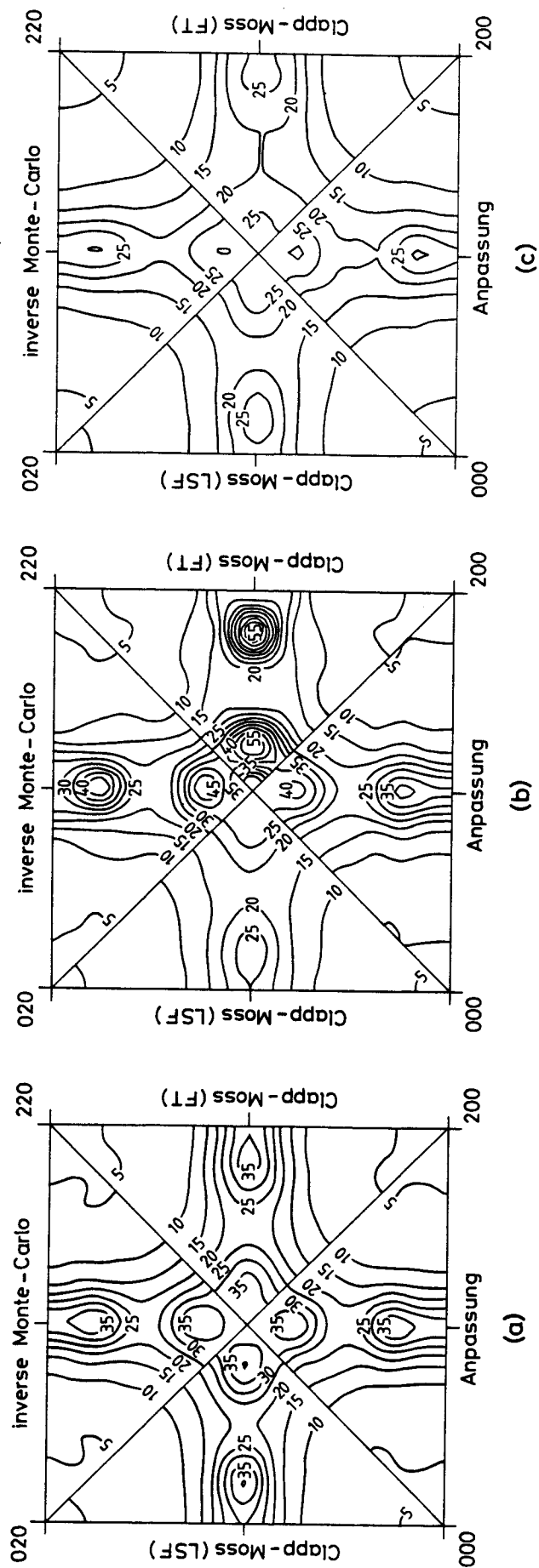
eingetragen. Dabei bedeutet  $I_i$  die Nahordnungsintensität aus den aus der Messung erhaltenen  $\alpha_{lmn}$  und  $I_i^{MC}$  die entsprechende Intensität aus der Monte-Carlo-Simulation. Die Summation erstreckt sich über alle Messpunkte, welche zur Bestimmung der Nahordnungs- und Verzerrungsparameter verwendet wurden (siehe Abschnitt 4.2.1).

	Probe 1			Probe 2			Probe 3		
	IMC	FT	LSF	IMC	FT	LSF	IMC	FT	LSF
$R$	0,035	0,053	0,038	0,089	0,144	0,244	0,033	0,064	0,043

**Tabelle 22**

$R$ -Werte gemäss Gl. (60).

Tab. 22 zeigt, dass die Abweichungen zwischen den gemessenen und den mit der Monte-Carlo-Simulation zurückgerechneten Nahordnungsintensitäten für die Probe 2 grösser sind als für die anderen Proben, was angesichts der bei der Probe 2 geringeren Präzision in der Bestimmung der  $\alpha_{lmn}$  (und damit auch der  $V_{lmn}$ ) verständlich ist. Bei allen Proben ist die Uebereinstimmung mit den experimentellen Nahordnungsintensitäten am besten, wenn für die Simulation Paarwechselwirkungen aus der inversen Monte-Carlo-Methode  $V_{lmn}^{IMC}$  verwendet werden. Ebenfalls bei allen Proben gibt die Monte-Carlo-Rechnung mit den  $V_{lmn}^{IMC}$  die vierfachen Maxima um die 110-Position korrekt wieder (Abb. 16). Die recht kleinen  $R$ -Werte für die Proben 1 und 3 (Tab. 22) zeigen, dass die Hamiltonfunktion (30) die hier untersuchten Nahordnungszustände gut beschreibt und dass aus einer genügend präzisen Messung die dazugehörigen Paarwechselwirkungen zuverlässig bestimmt werden können.



**Abbildung 16**

Vergleich zwischen den an die Messdaten angepassten und den mittels der Monte-Carlo-Simulation berechneten Nahordnungsentensitäten in der (001)-Ebene des reziproken Raums:

(a): Probe 1; (b): Probe 2; (c): Probe 3.

Alle Intensitäten sind in 0,1 Laue-Einheiten.

## 4.5 Mögliche geordnete Phasen von $\text{Cu}_3\text{Zn}$

Die Kenntnis der zwischenatomaren Wechselwirkungen erlaubt es, die Existenzbereiche geordneter, mit dem Grundgitter kohärenter Phasen zu bestimmen. Ausgehend von den experimentell erhaltenen Paarwechselwirkungen soll hier die Stabilität verschiedener ferngeordneter Strukturen der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  untersucht werden. Diese Stöchiometrie wurde einerseits gewählt, weil in vielen binären Systemen geordnete  $\text{A}_3\text{B}$ -Strukturen vorkommen. Andererseits liegt sie in dem schmalen Konzentrationsbereich zwischen den Proben 1 und 3, was die Verwendung der an diesen Proben bestimmten Paarwechselwirkungen rechtfertigt.

Beim absoluten Nullpunkt  $T = 0 \text{ K}$  wird der Grundzustand durch die Minimierung der inneren Energie  $E$  erhalten. Eine systematische Diskussion aller als Grundzustand in Frage kommenden Strukturen ist im vorliegenden Fall zu aufwendig, da viele Paarwechselwirkungen berücksichtigt werden müssen (Tab. 21). Die Analyse der Nahordnungskonfigurationen sowie bekannte Ordnungsstrukturen von Legierungen mit " $2k^F$ -Maxima" der diffusen Streuintensität oberhalb des Ordnungs-Unordnungs-Uebergangs (siehe Abschnitt 4.3) legen jedoch nahe, dass der Grundzustand von  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  die  $\text{L}_{12}$ -Struktur oder eine  $\text{L}_{12}$ -ähnliche Struktur mit periodischen Antiphasengrenzen ist.

In Tab. 23 ist für einige Strukturen der Energieunterschied zum völlig ungeordneten Zustand ( $\alpha_l = 0$  für  $l \neq 0$ ) der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  eingetragen. (Für die Strukturen  $\text{L}_{12}$ ,  $\text{D}_{022}$  und  $\text{D}_{023}$  siehe Abb. 13;  $\text{L}_{12}$ ,  $M = 3$  bezeichnet eine Struktur mit periodischen Antiphasengrenzen in einem Abstand von drei Gitterkonstanten.  $M$  wird in diesem Zusammenhang auch "Periode" der Ueberstruktur genannt. Für  $\text{D}_{022}$  gilt entsprechend  $M = 1$ , für  $\text{D}_{023}$  ist  $M = 2$ , während  $\text{L}_{12}$  den Grenzfall  $M \rightarrow \infty$  darstellt.) Für die Rechnung wurden alle 20 mit der inversen Monte-Carlo-Methode gewonnenen Wechselwirkungen  $V_{lmn}^{IMC}$  der Proben 1 bzw. 3 verwendet. Von den in Tab. 23 aufgeführten Strukturen hat  $\text{D}_{023}$  die tiefste Energie, und zwar für beide Sätze der Paarwechselwirkungen. Die Energiedifferenzen *zwischen* den einzelnen Strukturen sind allerdings recht klein (in der Größenordnung von 1 meV pro Atom), verglichen mit der jeweiligen Energieabsenkung gegenüber dem ungeordneten Zustand. Der Grund dafür ist, dass für alle Strukturen in Tab. 23  $\alpha_{110} = -\frac{1}{3}$  gilt, und somit der Beitrag der betragsmässig dominanten Wechselwirkung  $V_{110}$  zur Gesamtenergie in allen Fällen gleich gross ist (siehe Gl. 33). Für die Stabilisierung von  $\text{D}_{023}$  sind die höheren, betragsmässig kleineren  $V_{lmn}$  verantwortlich.

	$\Delta E$ , meV pro Atom	
	$V_{lmn}^{IMC}$ Probe 1	$V_{lmn}^{IMC}$ Probe 3
L1 <sub>2</sub>	-18,0	-20,0
D0 <sub>22</sub>	-17,5	-18,8
D0 <sub>23</sub>	-19,7	-20,7
L1 <sub>2</sub> , $M = 3$	-19,2	-20,5

**Tabelle 23**

Energieunterschied  $\Delta E$  verschiedener ferngeordneter Phasen zum vollständig ungeordneten Zustand in Cu<sub>3</sub>Zn, bestimmt mittels  $V_{lmn}^{IMC}$  von Tab. 21.

Eine systematische Betrachtung der Grundzustände binärer kfz Legierungen unter Berücksichtigung der vier ersten Paarwechselwirkungen [71] zeigt, dass die ersten vier  $V_{lmn}$  nicht ausreichen, um D0<sub>23</sub> als (nichtentarteten) Grundzustand zu erhalten. Zur Stabilisierung von D0<sub>23</sub> sind nach [71] mindestens die  $V_{lmn}$  bis zur Schale  $lmn = 411$  einzubeziehen. In Tab. 24 ist von den in Tab. 23 diskutierten Strukturen jeweils die energetisch stabilste in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Paarwechselwirkungen aufgelistet. Es zeigt sich, in Übereinstimmung mit [71], dass recht langreichweitige Wechselwirkungen benötigt werden, damit die D0<sub>23</sub>-Struktur gegenüber L1<sub>2</sub> und D0<sub>22</sub> energetisch günstiger wird.

Monte-Carlo-Rechnungen bei den Temperaturen und Konzentrationen der Proben 1 und 3 zeigen, dass nur mit solchen Sätzen von Paarwechselwirkungen die Verläufe der diffusen Intensitäten in den beiden Proben korrekt wiedergegeben werden, für welche die D0<sub>23</sub>-Struktur die tiefste Energie besitzt. Andernfalls werden diffuse Maxima an den Stellen der Ueberstrukturreflexe (Abb. 13) der jeweiligen energetisch günstigsten geordneten Phase erhalten (also z.B. Maxima an den Stellen der L1<sub>2</sub>-Ueberstrukturreflexe bei Verwendung der ersten zwölf  $V_{lmn}^{IMC}$  der Probe 1, siehe Tab. 24).

Eine umfassende Untersuchung von Strukturen mit periodischen Antiphasengrenzen wurde von Sato und Toth [65,72] durchgeführt. Ausgehend vom experimentellen Zusammenhang zwischen der Periode  $M$  und der Elektronenkonzentration pro Atom  $e/a$  ( $= c_A Z_A + c_B Z_B$ , wobei  $Z_i$  die Anzahl der Valenzelektronen der Atomsorte  $i$  ist) haben die Autoren ein Modell zur Erklärung der Stabilität von langperiodischen Strukturen vorgeschlagen, welches sich an das Konzept der "elektronenstabilisierten" Hume-Rothery-Phasen anlehnt. Demnach verändern sich durch die Einführung periodischer Antiphasengrenzen die Brillouinonen im

Anzahl der $V_{lmn}^{IMC}$	maximaler Schalenindex	Grundzustand	
		$V_{lmn}^{IMC}$ Probe 1	$V_{lmn}^{IMC}$ Probe 3
1	110	— *	— *
2	200	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
3	211	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
4	220	L1 <sub>2</sub>	D0 <sub>22</sub>
5	310	L1 <sub>2</sub>	D0 <sub>22</sub>
6	222	D0 <sub>22</sub>	D0 <sub>22</sub>
7	321	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
8	400	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
9	330	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
10	411	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
11	420	D0 <sub>23</sub>	L1 <sub>2</sub>
12	332	L1 <sub>2</sub>	L1 <sub>2</sub>
13	422	D0 <sub>23</sub>	D0 <sub>23</sub>
14	431	D0 <sub>23</sub>	L1 <sub>2</sub>
15	510	D0 <sub>23</sub>	L1 <sub>2</sub>
16	521	D0 <sub>23</sub>	L1 <sub>2</sub>
17	440	D0 <sub>23</sub>	D0 <sub>23</sub>
18	433	D0 <sub>23</sub>	D0 <sub>23</sub>
19	530	D0 <sub>23</sub>	D0 <sub>23</sub>
20	442	D0 <sub>23</sub>	D0 <sub>23</sub>

**Tabelle 24**

Strukturen tiefster Energie als Funktion der Anzahl der zur Energieberechnung verwendeten Paarwechselwirkungen  $V_{lmn}^{IMC}$ .

\* Entartung.

reziproken Raum derart, dass einige Grenzflächen der neuen Brillouinzone die Fermifläche der Legierung berühren. Die durch diesen Kontakt erhöhte Zustandsdichte unterhalb des Ferminiveaus bewirkt eine Erniedrigung der elektronischen Beiträge zur Gesamtenergie, was schlussendlich die langperiodische Struktur stabilisiert. Bei den  $L1_2$ -ähnlichen Strukturen erfolgt diese Stabilisierung durch Kontakt der Fermifläche mit den inneren Grenzen der zweiten Brillouinzone von  $L1_2$  in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung [65]. Aus der geometrischen Bedingung des Berührens der Fermifläche mit den Zonengrenzen folgt dann eine Beziehung zwischen der Elektronenkonzentration  $\epsilon/a$  und der Periode  $M$  :

$$\frac{\epsilon}{a} = \frac{\pi}{12t^3} \left( 2 \pm \frac{1}{M} + \frac{1}{4M^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (61)$$

Dabei ist  $t$  das Verhältnis des Durchmessers der tatsächlichen Fermifläche in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung zum Durchmesser einer Fermikugel für die gleiche Elektronenkonzentration [das positive Vorzeichen in (61) gilt für Elektronenkonzentrationen  $\epsilon/a$ , die grösser sind als ein kritischer Wert ( $\approx 0,86$ )]. Mit  $t \approx 0,95$  liefert Formel (61) in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für  $M$  [72].

Wird für  $\text{Cu}_3\text{Zn}$   $\epsilon/a = 1,25$  (ein  $4s$ -Elektron pro Cu-Atom und zwei  $4s$ -Elektronen pro Zn-Atom), sowie  $t = 0,95$  angenommen, so folgt aus (61)  $M = 2,0$ , d.h. der Wert für die  $D0_{23}$ -Struktur. Die Theorie von Sato und Toth bestätigt also  $D0_{23}$  als eine wahrscheinliche Ordnungsphase von  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ . Experimentell wurde die  $D0_{23}$ -Struktur z.B. in  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  [73] und in  $\text{Au}_3\text{Cd}$  [74] nachgewiesen (in beiden Legierungen beträgt die Elektronenkonzentration ebenfalls 1,25).

Die Vorstellung, dass eine Struktur durch den Kontakt der Fermifläche mit den Brillouinzonengrenzen stabilisiert wird, führt auch auf ein qualitatives Verständnis der  $2k^F$ -Maxima der diffusen Streuintensität des nahgeordneten Mischkristalls: Das System ist bestrebt, eine "diffuse Ueberstruktur" mit "reziproken Gittervektoren"  $\tau$  so aufzubauen, dass die Fermifläche durch die Grenzen der "Brillouinzone" an den Punkten  $\frac{1}{2}\tau = k^F$  berührt wird. Dabei wird die diffuse Streuintensität an solchen Punkten  $\tau$  bevorzugt Maxima aufweisen, für welche die Absenkung der Energie der Leitungselektronen durch einen guten Kontakt der Fermifläche mit der Zonengrenze besonders gross wird, d.h. für welche die Fermifläche an den Stellen  $k^F = \frac{1}{2}\tau$  kleine Krümmung aufweist.

Für Temperaturen  $T > 0$  K stellt der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts ein Minimum der freien Energie  $F = E - TS$  dar. Da dabei der Beitrag der

Entropie  $S$  i.a. nicht mehr analytisch exakt angegeben werden kann, ist man auf Näherungsverfahren (wie z.B. die Bragg-Williams-Theorie) oder auf numerische Methoden angewiesen. Die Monte-Carlo-Methode führt auf Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht (ohne direkt  $F$  zu liefern, siehe aber [75]) und erlaubt deshalb die Bestimmung der thermodynamisch stabilsten Phase als Funktion von Temperatur und Konzentration.

Der bei der Untersuchung des Temperaturverhaltens ferngeordneter Phasen interessierende "Ordnungsgrad" lässt sich am bequemsten mit dem Konzentrationswellenmodell [76] quantitativ beschreiben. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit  $P_l^B$ , ein B-Atom am Gitterplatz  $l$  zu finden, in Fourierkomponenten zerlegt ( $P_l^B$  ist der über ein Untergitter der ferngeordneten Struktur gemittelte Wert der Besetzungszahlen  $\sigma_l^B$ ):

$$P_l^B = c_B + \frac{1}{2} \sum_j \eta_j \{ q_j \exp(i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_{0l}) + q_j^* \exp(-i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_{0l}) \} \quad (62)$$

Die Normierungsfaktoren  $q_j$  werden so gewählt, dass die Struktur perfekt geordnet ist, falls alle Fernordnungsparameter  $\eta_j$  gleich 1 sind. Für  $\eta_j = 0$  ist die Legierung ungeordnet, d.h. die Konzentrationen  $P_l^B$  sind in allen Untergittern gleich der mittleren Zusammensetzung  $c_B$ .

Die  $D0_{23}$ -Struktur lässt sich durch drei Konzentrationswellen beschreiben. Ihre Wellenvektoren (in reziproken Gittereinheiten) sind:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= (0, 1, 0) \\ \mathbf{k}_2 &= (1, \frac{1}{4}, 0) \\ \mathbf{k}_3 &= (0, \frac{1}{4}, 1) \end{aligned} \quad (63)$$

[Bei dieser Wahl der  $\mathbf{k}_j$  sind die Antiphasengrenzen senkrecht zu  $(0,1,0)$ .]

Um die Stabilität ferngeordneter Zustände sowie allfällige Phasenübergänge zu untersuchen, wurden für verschiedene Temperaturen sowohl im kanonischen Ensemble bei der hier interessierenden Konzentration  $c_{Zn} = 0,25$  als auch im grosskanonischen Ensemble Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Im grosskanonischen Ensemble wurde die Differenz der chemischen Potentiale,  $\Delta\mu = \mu_{Cu} - \mu_{Zn}$ , jeweils so gewählt, dass sich  $c_{Zn} = 0,25$  einstellte. Die Randbedingungen waren kompatibel mit allen in Tab. 23 aufgeführten Strukturen. Die nachfolgenden Ergebnisse gelten für beide Ensembles, sowohl für die  $V_{lmn}^{IMC}$  der Probe 1 als auch der Probe 3.

- Neben dem "ungeordneten" (d.h. nur nahgeordneten) Mischkristall erwies sich lediglich  $D0_{23}$  als stabil. Alle anderen Strukturen wandelten sich, je nach Temperatur, entweder in den ungeordneten Zustand oder in  $D0_{23}$  um. Durch Absenkung der Temperatur konnte aus der ungeordneten Phase heraus  $D0_{23}$  (aber keine andere Struktur) erhalten werden. Somit ist  $D0_{23}$  stabiler nicht nur gegenüber anderen Strukturen gleicher Zusammensetzung, sondern auch gegenüber einem Gemisch aus einer Phase tieferer und einer Phase höherer Zn-Konzentration. Wäre dies nicht der Fall, so würde sich im grosskanonischen Ensemble eine dieser "Randphasen" ausbilden, und es wäre nicht möglich, ein  $\Delta\mu$  so zu wählen, dass  $c_{Zn} = 0,25$  wird.
- Der Phasenübergang zwischen  $D0_{23}$  und dem Mischkristall ist erster Ordnung. Unterhalb eines Wertes des "mittleren" Fernordnungsparameters  $\eta = \frac{1}{3}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$  von ca. 0,75 wandelt sich  $D0_{23}$  spontan in die ungeordnete Phase um.

Aussagen darüber, welcher Ordnung ein Phasenübergang ist, ergeben sich auch z.B. aus der phänomenologischen Theorie von Landau, welche auf einer Entwicklung der freien Energie  $F$  nach Potenzen der Ordnungsparameter (in unserem Fall  $\eta_j$ ) in der Nähe der kritischen Temperatur beruht (siehe [77]). Die Anwendung dieser Theorie auf Ordnungs-Unordnungs-Übergänge in Mischkristallen liefert drei *notwendige* Bedingungen für einen Phasenübergang zweiter (oder höherer Ordnung), die sog. Landau-Lifshitz-Kriterien [17]:

- (I) Die Raumgruppe der Symmetrieelemente der geordneten Phase muss eine Untergruppe der Raumgruppe der ungeordneten Phase sein.
- (II) Die Wellenvektoren  $\underline{k}_j$  der Konzentrationswellen der geordneten Phase [Gl. (62)] müssen an den speziellen Punkten hoher Symmetrie des reziproken Gitters der ungeordneten Phase liegen (s. Abschnitt 2.2).
- (III) Es soll nicht möglich sein, durch Addition dreier Vektoren aus dem durch die  $\underline{k}_j$  erzeugten Stern, einen reziproken Gittervektor der ungeordneten Phase zu erhalten. (Ein "Stern" bezeichnet diejenigen Vektoren, welche aus einem Vektor durch Anwendung aller Symmetrieeoperationen der ungeordneten Phase erhalten werden.)

Bei der Einstellung der  $D0_{23}$ -Ordnung wird offensichtlich Kriterium (II) verletzt, denn  $\underline{k}_2$  und  $\underline{k}_3$  [Gl. (63)] sind keine speziellen Punkte des reziproken Gitters

der ungeordneten kfz Phase. Kriterium (III) ist ebenfalls nicht erfüllt, weil z.B.

$$\underline{k}_1 + \underline{k}_2 - \underline{k}_3 = (1, 1, -1)$$

ein reziproker Gittervektor ist ( $-\underline{k}_3$  gehört zum Stern von  $\underline{k}_3$ ). Deshalb sollte dieser Phasenübergang erster Ordnung sein, was mit dem Resultat der Monte-Carlo-Rechnung übereinstimmt.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur  $T_c$  bei einem Phasenübergang erster Ordnung wird durch Hystereseeffekte erschwert. Zur Lokalisierung der kritischen Temperatur wurden deshalb bei der Monte-Carlo-Simulation Gemische aus der geordneten und der ungeordneten Phase als Anfangszustände verwendet.  $T_c$  wird dann als die höchste Temperatur erhalten, bei welcher sich ein solches Phasengemisch in die geordnete Phase umwandelt. Die so bestimmte kritische Temperatur betrug 327(2) K für die  $V_{lmn}^{IMC}$  der Probe 1 und 335(2) K für die  $V_{lmn}^{IMC}$  der Probe 3.

Die bisher dargestellten Resultate deuten darauf hin, dass unterhalb von ca. 330 K  $D0_{23}$  die Gleichgewichtsphase von  $Cu_3Zn$  ist. Bei der Interpretation dieses Ergebnisses ist allerdings Vorsicht angebracht:

- In einigen Systemen werden in der Nähe der Zusammensetzung  $A_3B$  zweidimensionale langperiodische Strukturen beobachtet, die zwei aufeinander senkrecht stehende Sätze von Antiphasengrenzen enthalten (z.B. in  $Au_3Mn$ , siehe [78]). Solche komplizierten Strukturen treten gerade für kleinere Werte von  $M$  ( $\approx 2 - 3$ ) bevorzugt auf [65]; zweidimensionale Abfolgen von Antiphasengrenzen wurden zwar aus der Monte-Carlo-Simulation nicht erhalten, doch könnten dafür auch die gewählten Randbedingungen verantwortlich sein.
- Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur wurde davon ausgegangen, dass die Paarwechselwirkungen in der geordneten und in der ungeordneten Phase gleich gross sind. Die Ausbildung geordneter Strukturen ist aber meistens mit einer Aenderung der Gitterparameter verbunden, was auch eine Aenderung der zwischenatomaren Wechselwirkungen mit sich bringt. Für eindimensionale langperiodische Strukturen wird, je nach Elektronenkonzentration  $e/a$ , eine Aufweitung oder Kontraktion des Gitters in Richtung senkrecht zu den Antiphasengrenzen beobachtet [72] (für  $e/a = 1,25$  wird das Gitter aufgeweitet). Diese Aenderungen der Gitterkonstanten führen zu einer zusätzlichen Stabilisierung der geordneten Struktur [72], so dass die

Monte-Carlo-Rechnung mit den experimentell erhaltenen Wechselwirkungen der ungeordneten Phase in diesem Fall zu tiefe Werte für  $T_c$  liefern kann.

- Mit den hier vorgestellten Methoden können lediglich die kohärent im kfz Grundgitter liegenden Strukturen auf gegenseitige Stabilität untersucht werden. Im chemisch ähnlichen Au-Zn-System wird aber beispielweise bei der Zusammensetzung  $\text{Au}_3\text{Zn}$  unterhalb von ca. 543 K die langperiodische, orthorombische, zum kfz Gitter von  $\alpha$ -Au-Zn inkohärente  $\alpha_2$ -Phase beobachtet ([79], dort als  $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{R}_2]$  bezeichnet). Im Temperaturbereich bis 693 K ist dagegen die  $\alpha_1$ -Phase (in [79]:  $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{H}]$ ) mit der  $\text{D0}_{23}$ -Struktur stabil, was auch wegen  $e/a = 1,25$  aus dem Modell von Sato und Toth erwartet wird. Der Existenzbereich der hier untersuchten kfz  $\alpha$ -Cu-Zn-Phase bei Temperaturen tiefer als ca. 573 K ist in der Literatur umstritten. So wird z.B. in [80] auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen eine im Vergleich mit Abb. 1 bedeutend tiefere Löslichkeit von Zink in Kupfer vorgeschlagen; sie wäre bei 473 K kleiner als die Konzentrationen der Proben 1 und 2. Dieses Ergebnis konnte in einer sorgfältigen Untersuchung der Gitterkonstanten [81] nicht bestätigt werden. (In dem aus [11] übernommenen Phasendiagramm (Abb. 1) ist die Löslichkeitsgrenze aus [81] eingetragen, während der vermutete eutektoide Zerfall von  $\beta'$  auf [80] zurückgeht.) Kürzlich wurde aber — in Übereinstimmung mit [80] — ebenfalls eine mit der Temperatur stark sinkende Löslichkeit von Zink postuliert [82]. Es ist jedoch zu betonen, dass bei den durchgeführten Streuexperimenten in *keiner* der Proben Hinweise auf eine andere Phase als  $\alpha$ -Cu-Zn gefunden wurden. Sowohl die Fundamentalflexe als auch die diffuse Streuung lassen sich unter der Annahme eines kfz Gitters interpretieren.

Bei einer experimentellen Untersuchung ferngeordneter Phasen in  $\alpha$ -Cu-Zn muss die Kinetik der Ordnungseinstellung durch Erhöhung der Leerstellenkonzentration — etwa mittels Bestrahlung — beschleunigt werden. Eine Extrapolation der im Bereich 443-513 K bekannten Einstellzeiten  $\tau$  des thermodynamischen Gleichgewichts von Cu-25 at.% Zn [7] liefert bei 330 K für  $\tau$  etwa 2000 Jahre. Demgegenüber können beispielsweise durch Bestrahlung von Cu-30 at.% Zn mit einem Neutronenfluss von  $5 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup>s Einstellzeiten von ca.  $10^4$ s im Temperaturbereich 273-393 K erreicht werden [83].

Besonders interessant wären Bestrahlungsexperimente mit Elektronen in einem Hochspannungs-Transmissionselektronenmikroskop, wie sie z.B. am System Ni-Mo durchgeführt wurden [84,85,86]. Damit liesse sich eine durch Bestrahlung beschleunigte Ordnungseinstellung in situ beobachten.

## Literaturverzeichnis

- [1] Schwartz, L.H., Cohen, J.B. (1987). "Diffraction from Materials", 2nd ed., Springer-Verlag.
- [2] Kostorz, G., (1983). X-Ray and Neutron Scattering, in "Physical Metallurgy", 3rd ed., Cahn, R.W., Haasen, P., Herausgeber, North-Holland, Amsterdam, Kap. 12.
- [3] Stocks, G.M., Boring, M., Nicholson, D.M., Pinski, F.J., Johnson, D.D., Faulkner, J.S., Gyorffy, B.L. (1985). In "Noble Metal Alloys", Massalski, T.B., Pearson, W.B., Bennett, L.H., Chang, Y.A., Herausgeber, Proceedings of the TMS Alloy Phase Committee, the TMS Thermodynamic Committee, and the American Society for Metals Alloy Phase Diagram Data Committee, pp. 27-47.
- [4] Kussmann, A., Wollenberger, H. (1959). *Z. Metallkde.* 50, 94-100.
- [5] Lang, E., Schüle, W. (1970). *Z. Metallkde.* 61, 866-871.
- [6] Balanzat, E., Hillairet, J. (1981). *J. Phys. F: Metal Phys.* 11, 1977-1990.
- [7] Pfeiler, W., Reihnsner, R., Trattner, D. (1985). *Scripta Metall.* 19, 199-203.
- [8] Halbwachs, M., Beretz, D., Hillairet, J. (1979). *Acta Metall.* 27, 463-469.
- [9] Obenhuber, Th., Adlassnig, W., Närger, U., Zänkert, J., Potzel, W., Kalvius, G.M. (1987). *Europhys. Lett.* 3, 989-994.
- [10] Keating, D.T. (1954). *Acta Metall.* 2, 885-887.
- [11] Metals Handbook Vol. 8 (1973). American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- [12] Schweika, W. (1985). "Nahordnung und Wechselwirkungen in der Legierung Ni<sub>0.89</sub>Cr<sub>0.11</sub>", Report Jül-2004, KFA Jülich.
- [13] Krivoglaz, M.A. (1969). "Theory of X-Ray and Neutron Scattering by Real Crystals", Plenum Press, New York.

- [14] Squires, G.L. (1978). "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", Cambridge University Press, Cambridge, pp. 22-24.
- [15] De Fontaine, D. (1975). *Acta Metall.* 23, 553-571.
- [16] Clapp, P.C., Moss, S.C. (1966). *Phys. Rev.* 142, 418-427.
- [17] De Fontaine, D. (1979). *Solid State Phys.* 34, 73-274.
- [18] Faulkner, J.S. (1982). *Prog. Mater. Sci.* 27, 1-187.
- [19] Gyorffy, B.L., Stocks, G.M. (1983). *Phys. Rev. Lett.* 50, 374-377.
- [20] Clapp, P.C. (1985). In "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys", Koch, C.C., Liu, C.T., Stoloff, N.S., Herausgeber, MRS Symposia Proceedings Vol. 39, pp. 31-41.
- [21] Binder, K. (1979). Theory and "Technical" Aspects of Monte Carlo Simulations, in "Monte Carlo Methods in Statistical Physics". Binder, K., Herausgeber, Springer-Verlag, pp. 1-45.
- [22] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E. (1953). *J. Chem. Phys.* 21, 1087-1092.
- [23] Gerold, V., Kern, J. (1987). *Acta Metall.* 35, 393-399.
- [24] Lefebvre, S., Bley, F., Fayard, M., Roth, M. (1981). *Acta Metall.* 29, 749-761.
- [25] Schönfeld, B., Reinhard, L., Kosterz, G., Bühner, W. (1988). *phys. stat. sol. (b)* 148, 457-471.
- [26] Moss, S.C., Walker, R.H. (1974). *J. Appl. Cryst.* 8, 96-107.
- [27] Ziman, J.M. (1964). "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press, London, New York, p. 126.
- [28] Roth, L.M., Zeiger, H.J., Kaplan, T.A. (1966). *Phys. Rev.* 149, 519-525.
- [29] Kohn, W. (1959). *Phys. Rev. Lett.* 2, 393-394.
- [30] Moss, S.C. (1969). *Phys. Rev. Lett.* 22, 1108-1111.
- [31] Ohshima, K., Watanabe, D. (1973). *Acta Cryst.* A29, 520-526.

- [32] Hashimoto, S., Ogawa, S. (1970). *J. Phys. Soc. Japan* 29, 710-721.
- [33] Ohshima, K., Harada, J., Moss, S.C. (1986). *J. Appl. Cryst.* 19, 276-278.
- [34] Scattergood, R.O., Moss, S.C., Bever, M.B. (1970). *Acta Metall.* 18, 1087-1098.
- [35] Ohshima, K., Harada, J. (1986). *Acta Cryst.* B42, 436-442.
- [36] Ohshima, K., Watanabe, D. (1977). *Acta Cryst.* A33, 784-788.
- [37] Cracknell, A.P., Wong, K.C. (1973). "The Fermi Surface", Clarendon Press, Oxford, pp. 319-323.
- [38] Owen, E.A., Roberts, E.W. (1939). *Phil. Mag.* 27, 294-327.
- [39] Bühner, W. (1988). Persönliche Mitteilung.
- [40] Bühner, W., Bühner, R., Isacson, A., Koch, M., Thut, R. (1981). *Nucl. Instr. and Methods* 179, 259-263.
- [41] Loopstra, B.O. (1966). *Nucl. Instr. and Methods* 44, 181-187.
- [42] Brugger, R.M. (1976). *Nucl. Instr. and Methods* 135, 289-291.
- [43] Johnson, M.W., (1974). "DISCUS: A Computer Program for the Calculation of Multiple Scattering Effects in Inelastic Neutron Scattering Experiments", UKAEA Harwell Report, AERE-R7682.
- [44] Sears, V.F. (1984). "Thermal Neutron Scattering Lengths and Cross Sections for Condensed-Matter Research", Atomic Energy of Canada Ltd., Report Nr. AECL-8490, Chalk River, Ontario.
- [45] Glättli, H., Eisenkremer, M., Pinat, M. (1987). *Z. Phys. A* 327, 25-29.
- [46] Cooper, M.J., Nathans, R. (1967). *Acta Cryst.* 23, 357-367.
- [47] Bühner, W. (1970). "Gitterdynamik von Kupfer", Diss. ETH Nr. 4417.
- [48] Colella, R., Batterman, B.W. (1970). *Phys. Rev. B* 1, 3913-3921.
- [49] Quimby, S.L., Sutton P.M. (1953). *Phys. Rev.* 91, 1122-1127.
- [50] Rayne, J.A. (1958). *Phys. Rev.* 112, 1125-1130.

- [51] Berko, S., Haghgooie, M., Mader, J. (1978). In "Transition Metals 1977", Lee, M.J.G, Perz, J.M., Fawcett, E., Herausgeber, Institute of Physics, Bristol, Ser. 39, pp. 94-99.
- [52] Berko, S., Mader, J. (1975). *Phys. Cond. Matter* 19, 405-416.
- [53] Haghgooie, M., Berko, S., Mizutani, U. (1979). In "Proceedings of the Fifth International Conference on Positron Annihilation, Lake Yamana, Japan, 1979", Hasiguti, R.R., Fujirawa, K., Herausgeber, Japan Institute of Metals, Sendai, pp. 291-294.
- [54] Prasad, R., Papadopoulos, S.C., Bansil, A. (1981). *Phys. Rev. B* 23, 2607-2612.
- [55] Williams, R.O. (1972). "A Computer Program for the Reduction of Diffuse X-Ray Scattering Data from Solid Solutions", Report ORNL-4828, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- [56] Borie, B., Sparks, C.J. (1971). *Acta Cryst.* A27, 198-201.
- [57] Suzuki, H., Harada, J. (1982). *Acta Cryst.* A38, 522-529.
- [58] Ohshima, K., Watanabe, D., Harada, J. (1976). *Acta Cryst.* A32, 883-892.
- [59] Epperson, J.E., Fürnrohr, P., Ortiz, C. (1978). *Acta Cryst.* A34, 667-681.
- [60] Gehlen, P.C., Cohen, J.B. (1965). *Phys. Rev.* 139, A844-A855.
- [61] Gragg, J.E., Bardhan, P., Cohen, J.B. (1971). In "Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors", Mills, R.E., Asher, E., Jaffee, R.I., Herausgeber, pp. 309-337.
- [62] Clapp, P.C. (1971). *Phys. Rev. B* 4, 255-270.
- [63] Marcinkowski, M.J., Zwell, L. (1963). *Acta Metall.* 11, 373-390.
- [64] Toth, R.S., Sato, H. (1962). *J. Appl. Phys.* 33, 3250-3256.
- [65] Sato, H., Toth, R.S. (1962). *Phys. Rev.* 127, 469-484.
- [66] Friedel, J. (1958). *Nuovo Cim. (Suppl.)* 2, 287-311.

- [67] Grüner, G., Minier, M. (1977). *Adv. Phys.* Vol. 26, 231-284.
- [68] Schweika, W., Haubold, H.-G. (1988). *Phys. Rev. B* 37, 9240-9248.
- [69] Gautier, F., Ducastelle, F., Giner, J. (1975). *Phil. Mag.* 31, 1373-1390.
- [70] Stocks, G.M., Nicholson, D.M., Pinski, F.J., Butler, W.H., Sterne P., Temmerman, W.M., Gyoffry, B.L., Johnson, D.D., Gonis, A., Zhang, X.-G., Turchi, P.E.A. (1987). In "High Temperature Ordered Inter-metallic Alloys II", Stoloff, N.S., Koch, C.C., Liu, C.T., Izumi, O., Herausgeber, MRS Symposia Proceedings Vol. 81, pp. 15-26.
- [71] Kanamori, J., Kakekashi, Y. (1977). *J. Phys. (Paris)* 38, (C7-274)-(C7-279).
- [72] Sato, H., Toth, R.S. (1961). *Phys. Rev.* 124, 1833-1847.
- [73] Schubert, K., Kiefer, B., Wilkens, M., Haufler, R. (1955). *Z. Metallkde.* 46, 692-715.
- [74] Hirabayashi, M., Ogawa, S. (1961). *Acta Metall.* 9, 264-274.
- [75] Binder, K. (1981). *Z. Phys. B* 45, 61-69.
- [76] Khachaturyan, A.G. (1978). *Prog. Mater. Sci.* 22, 1-150.
- [77] Landau, L.D., Lifshitz, E.M, Pitaevskii, L.P. (1980). "Statistical Physics", Pergamon Press, pp. 446-516.
- [78] Watanabe, D. (1960). *J. Phys. Soc. Japan* 15, 1030-1040.
- [79] Iwasaki, H., Hirabayashi, M., Fujiwara, K., Watanabe, D., Ogawa, S. (1960). *J. Phys. Soc. Japan* 15, 1771-1783.
- [80] Shinoda, G., Amano, Y. (1960). *Trans. Japan. Inst. Metals* 1, 54-57.
- [81] Massalski, T.B., Kittl, J.E (1963). *J. Australian Inst. Metals* 8, 91-97.
- [82] Hornbogen, E. (1987). *Z. Metallkde.* 78, 689-693.
- [83] Dienes, G.J., Damask, A.C. (1958). *J. Appl. Phys.* 29, 1713-1721.
- [84] Mayer, J., Urban, K. (1985). *Acta Metall.* 33, 539-543.
- [85] Mayer, J., Urban, K. (1985). *phys. stat. sol. (a)* 90, 469-475.
- [86] Banerjee, S., Kulkarni, U.D., Urban, K. (1989). *Acta Metall.* 37, 35-48.

# Lebenslauf

26. 10. 1959 geboren in Warszawa (Polen)
- 1966–1967 Primarschule in Warszawa
- 1967–1971 Volksschule in Dibilis (Irak)
- 1972–1975 Bezirksschule Baden AG
- 1975–1978 Kantonsschule Baden AG
- 1978 Maturität Typus C
- 1978–1983 Studium der Physik an der ETH Zürich, Abschluss mit der  
Diplomarbeit "Neutronenspektroskopische Untersuchung der  
Dynamik der Aminosäuren Glycin und Alanin"  
bei Prof. Dr. W. Hälg und PD Dr. A. Furrer
- 1984 Aufnahme der Tätigkeit als Doktorand und Assistent  
am Institut für Angewandte Physik der ETHZ bei  
Prof. Dr. G. Kostorz