



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

**„Messung der Paarverteilungsfunktion an binären
Legierungen“**

verfasst von / submitted by

Jakob Pühringer, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of

Master of Science (MSc)

Wien, 2016 / Vienna, 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 876

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Physik

Betreut von / Supervisor:

Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Bogdan Sepiol

Zusammenfassung

Kristalle, Metalle und Legierungen werden bereits seit der Kupfersteinzeit (≈ 5000 BC) vom Menschen verwendet und ihre Eigenschaften durch Bearbeitung verändert. Waren anfängliche Methoden dafür noch rein empirisch – etwa das Härten von Metallen durch Hämmern, Erhitzen oder durch Zugabe von Kohlenstoff oder anderen Elementen – so wurden in den letzten 100 Jahren zunehmend mehr wissenschaftliche Methoden entwickelt, um den Aufbau und die Eigenschaften von Kristallen zu erforschen. Dadurch wurde es möglich, das Verständnis über deren Zusammenhänge zu erweitern. Immer bessere experimentelle Methoden ermöglichten immer detailliertere Betrachtungen – man denke etwa an die Entwicklung der Mikroskopie von optischen Mikroskopen bis hin zur Elektronenmikroskopie, die im Stande ist, im sub-Å-Bereich Beobachtungen anzustellen.

Ebenso verhält es sich in der Kristallographie; wurden erste Beugungsversuche mit Röntgenstrahlung zunächst zur Erforschung des grundsätzlichen Kristallaufbaus – Netzebenen beugen analog zur Beugung von sichtbarem Licht an einem Gitter – durchgeführt, existiert heutzutage eine Vielzahl an Möglichkeiten, um Beugungsexperimente durchzuführen, von einfachen Laborgeräten bis hin zu hochentwickelten Synchrotronmessungen.

Unsere Arbeitsgruppe (Dynamik Kondensierter Systeme) untersucht hauptsächlich die Diffusion in Kristallen mittels Röntgen-Photonen-Korrelationsspektroskopie (X-Ray photon correlation spectroscopy, XPCS) sowie einer Methode, die XPCS für Einzelatome anwendet (atomare XPCS, aXPCS). Hierfür wird die Änderung der – hauptsächlich diffusen – Intensität mit der Zeit aufgrund von veränderlichen Defekten durch Diffusion betrachtet.

Eine Methode, die die gesamte gemessene Intensität verwendet, ist die Paarverteilungsfunktion (pair distribution function, PDF), sie verwendet sowohl die Braggstreuung des durchschnittlichen Kristalls als auch die diffuse Streuung aller Abweichungen und Defekte. Die Messung erfolgt dabei zumeist an Pulverproben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden PDF-Messungen für zwei binäre Legierungen – $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ sowie $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ – durchgeführt und mit Simulationen von PDF – erstellt mittels DISCUS [16] – verglichen.

Die Arbeit behandelt zunächst die grundlegende Theorie zu Kristallen, Kristallstrukturen und Legierungen, bevor die Streuung – sowohl Braggstreuung als auch diffuse Streuung – an selbigen behandelt wird. Darauf folgt ein Kapitel zu den verschiedenen

Ansätzen der Beschreibung diffuser Streuung. Zuletzt wird die Paarverteilungsfunktion und ihre Herleitung erklärt, gefolgt von den Messungen derselben – durchgeführt am X-Ray Center der technischen Universität Wien (XRC) und der wissenschaftlich-technischen Universität Krakau (AGH). Abschließend werden die Messergebnisse mit simulierten PDFs verglichen, sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Probleme und Lösungsansätze angestellt.

Abstract

Crystals, metals and alloys are being used by humans since the chalcolithic (≈ 5000 BC) and their properties were altered through treatment. As this treatment methods were more of an empirical kind in the beginning – e.g. hardening metals by forging, tempering or adding of carbon or other elements – in the last 100 years more and more scientific methods were established to investigate the structure and properties of crystals. Thereby it became possible to extend the knowledge about the connection between them. With improved experimental methods came more detailed observations – one can consider the evolution of microscopy from early optical microscopes to today's electron microscopes, which are capable of observations in the sub-Å-regime.

The case is similar for crystallography; the first X-ray diffraction experiments were merely a confirmation of the theories about crystals – crystal layers diffract X-rays analogous to visible light diffracted by a grating – whereas today there is a great variety of methods for diffraction experiments, from basic laboratory devices to highly sophisticated synchrotron measurements.

Our group (Dynamics of Condensed Matter) focuses on research of diffusion in crystals using X-Ray photon correlation spectroscopy (XPCS) as well as atomic XPCS (aXP-CS). For these experiments the change of – mainly the diffuse – intensity over time due to changes of defects through diffusion is observed.

A method, which uses the whole diffracted intensity – both Bragg diffraction of the average crystal and diffuse scattering of all deviations thereof – is the pair distribution function (PDF), which is taken from diffraction experiments using powder samples. In the context of this thesis, PDF-measurements of two different binary alloys – $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ and $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ – have been carried out and were compared to simulations – done with DISCUS [16].

In this thesis, the first chapter is dedicated to the basic theories about crystals, crystal structures and alloys. The following chapter focuses on scattering in crystals – Bragg as well as diffuse diffraction and their causes – followed by a chapter about different approaches for calculating diffuse diffraction. The last chapter explains the pair distribution function and how it is measured, followed by the actual measurements, which were performed at the X-Ray Center at the Vienna University of Technology (XRC) as well as the University of Science and Technology Krakau (AGH). At last, comparisons of the measured and simulated results, as well as a summary and an outlook are given.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geschichte	1
1.2	Kristalle und Kristallstrukturen	3
1.2.1	Bravaisgitter	4
1.2.2	Kubische Kristallstrukturen	4
1.2.3	Kristallfehler	8
1.3	Legierungen	10
1.3.1	Häufigste Legierungsstrukturen	11
2	Streuung am Kristall	15
2.1	Braggstreuung	16
2.2	Diffuse Streuung	17
2.2.1	Inelastische Streuprozesse	17
2.2.2	Elastische Streuprozesse	19
2.2.3	Mathematische Beschreibung diffuser Streuung	19
3	Methoden zur Beschreibung diffuser Streuung	25
3.1	Realraumansatz (Borie und Sparks 1971)	25
3.2	Rezipokraumansatz (Krivoglaz 1969 etc)	27
3.3	Simulationsansatz	28
4	Paarverteilungsfunktion, pair distribution function, PDF	31
4.1	Vom Kristallmodell zur Paarverteilungsfunktion	33
4.2	Vom Streubild zur Paarverteilungsfunktion	35
4.3	Messung der PDF	39
4.3.1	Probenvorbereitung	39
4.3.2	Messaufbau	40
4.3.3	Auswertungen	42
4.3.4	Vergleich der Messungen von XRC und AGH	46
4.3.5	Vergleich der Messungen von XRC und AGH mit der Simulation	49
4.3.6	Zusammenfassung und Ausblick	55
5	Danksagung	65

1 Einleitung

1.1	Geschichte	1
1.2	Kristalle und Kristallstrukturen	3
1.2.1	Bravaisgitter	4
1.2.2	Kubische Kristallstrukturen	4
1.2.3	Kristallfehler	8
1.3	Legierungen	10
1.3.1	Häufigste Legierungsstrukturen	11

Als Einstieg wird zunächst kurz die Geschichte der Materialkunde behandelt und anschließend auf die Kristallographie und die grundlegenden theoretischen Konzepte eingegangen. Dazu werden Kristallstrukturen und Bravaisgitter erklärt, sowie Kristallfehler behandelt. Anschließend folgt ein theoretischer Teil über Legierungen und die häufigsten Legierungsstrukturen.

1.1 Geschichte

Angelehnt an [20, Kap. 1] soll in diesem Kapitel ein kurzer Abriss der Geschichte der Materialkunde und der Metallurgie im Speziellen erfolgen.

Die Geschichte der Menschheit ist auch eine Geschichte der Materialien, zu denen sie Zugang hatte. Mit der Entdeckung neuer Materialien und Bearbeitungsmethoden eröffneten sich neue Möglichkeiten, Werkzeuge des täglichen Bedarfs aber auch Waffen und Schmuck zu erzeugen. Waren die ersten Werkzeuge noch aus Steinen und Holz gefertigt, wurden nach der Entdeckung von Metallen – angefangen bei Kupfer, später Gold – bekannte Materialien durch diese neuen ersetzt. Kupfer beispielsweise eignet sich durch seine einfache Bearbeitbarkeit hervorragend zur Erzeugung von Werkzeug oder Schmuck. Die Eigenschaft, dass Kupfer durch Hämmern erhärtet und durch Erhitzen weich wird, wurde entdeckt und genutzt. Nach Kupfer in Reinform wurden erste Legierungen davon entdeckt, die nützliche neue Eigenschaften hatten: Kupfer in Verbindung mit Zinn ergibt Bronze, das wesentlich härter ist als reines Kupfer und sich daher besser für Werkzeuge und Waffen eignet; Kupfer in Verbindung mit Zink ergibt

Messing, dessen Härte zwischen der von reinem Kupfer und Bronze liegt. Durch seine einfachere Bearbeitbarkeit und seine optische Ähnlichkeit zu Gold wurde es besonders für Schmuck und Kunstgegenstände verwendet. Ab Beginn der Eisenzeit vor etwa 3000 Jahren nutzten Menschen das namensgebende Metall und Legierungen davon zur Erzeugung von Werkzeugen, Waffen und sonstigen Gegenständen. Die physikalischen Eigenschaften und die Bearbeitbarkeit von Eisen hängen wesentlich vom Kohlenstoffgehalt ab. Während Gusseisen mit einem höheren Kohlenstoffgehalt ($> 2.06\%$) nicht plastisch verformbar und daher nicht schmiedbar ist, eignet sich Stahl mit geringerem Kohlenstoffanteil bestens zum Schmieden. Die Kunst der Metallbearbeitung und -schmelze ist eine sehr alte und wurde über lange Zeit perfektioniert. Durch die Kombination von Legierungen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt konnten gegensätzliche Eigenschaften vereint werden: Schwerter, die sehr hart und scharf sind jedoch flexibel genug um nicht zu brechen. Wenn auch die Schwertschmiedekunst ihre Bedeutung verloren hat, so hat sich die wichtige Rolle von Eisen und Stahl bis heute nicht geändert, eine industrialisierte Welt wäre ohne diese Werkstoffe nicht denkbar. Die heutigen Anwendungsgebiete reichen von Werkzeugen über Fahrzeuge aller Art bis hin zu Großmaschinen und Baumaterial. Ebenso zahlreich wie die Anwendungsgebiete sind die an das Material gestellten Anforderungen, wodurch sich eine breite Palette an Legierungen entwickelte.

Legierungen unterschiedlichster Materialien werden zum Beispiel im Bereich der Hochtemperatur-Supraleiter verwendet; in Turbinen und Triebwerken, die enormen Belastungen und Temperaturen standhalten müssen; in Formgedächtnislegierungen, die durch Erhitzen in ihre ursprüngliche Form zurückkehren; im medizinischen Bereich, sowohl für Instrumente als auch für Implantate.

Obwohl Forschung zu Metallen und Legierungen bereits in der hellenistischen Zeit (ca 300 v. Chr.) stattfand, wird der Beginn der modernen Legierungsforschung etwa im 19. Jahrhundert angesetzt. Nach der Entwicklung der Gruppentheorie und der Arbeiten von Auguste Bravais zu Kristallgittern Mitte des 19. Jahrhunderts folgte die Auflistung der 230 möglichen Raumgruppen von Kristallen durch Schoenflies und Fjodorow gegen Ende des 19. Jahrhunderts. J. W. Gibbs legte mit seinen Arbeiten zu Phasengleichgewichten sowie der Entwicklung des Phasendiagramms und der Phasenregel einen bedeutenden Grundstein für die Legierungsphysik. Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen (1895) wurde diese auch für die kristallographische Forschung angewandt, etwa von M. von Laue (1912), sowie von W. H. Bragg und seinem Sohn W. L. Bragg (1913).

Bis heute ist die Forschung zu Kristallen und Legierungen ein großes Feld, sind doch viele Materialeigenschaften vom Aufbau und der Zusammensetzung des Kristalls abhängig. Zudem sind viele Eigenschaften – etwa die mechanische Verformbarkeit – hauptsächlich von Abweichungen des Kristalls von der perfekten Kristallstruktur abhängig. Diese sogenannten Defekte bezeichnen etwa Leerstellen (Löcher) oder

Zwischengitteratome, Verzerrungen oder Versetzungen im Kristall, siehe dazu Kapitel 1.2.3. Die Entstehung und Auswirkungen solcher Defekte zu verstehen, hieße auch, Materialien und deren Eigenschaften auf ihre jeweiligen Anwendungen angepasst erschaffen zu können.

1.2 Kristalle und Kristallstrukturen

[Bemerkung: Im Folgenden bezeichnet der Begriff Kristall perfekte Kristalle, die unendlich groß sind und perfekt periodischen Aufbau haben. Quasikristalle werden in dieser Arbeit nicht behandelt und daher vernachlässigt.]

Die Basis für Untersuchungen von Metallen mittels Streuversuchen bildet zunächst ein Modell des grundlegenden Aufbaus und der Anordnung der Atome im Material. Für Metalle und Kristalle im Allgemeinen wird dazu das Modell harter Kugeln verwendet, um die Atome zu beschreiben. Die Möglichkeiten, diese Kugeln anzuordnen beziehungsweise zu stapeln, sind die ersten Überlegungen zur Kristallstruktur und führen im Weiteren auch zur Beschreibung der Kristalle durch ihre Zuordnung zu verschiedenen Strukturen. Diese Grundlagen sind ausführlich nachzulesen etwa in [8, 9, 2], die folgende Kurzfassung über Kristallstrukturen, Bravaisgitter und Kristallfehler folgt dabei [8, Kap. 1].

Der Begriff Kristall leitet sich laut Duden vom griechischen Wort *krystallos* für Eis ab und wurde für Bergkristalle verwendet, da diese Eis optisch ähneln [5]. Heute bezeichnet der Begriff Materialien, deren Atome regelmäßig angeordnet sind und die sich aus aneinander gereihten Bausteinen, den sogenannten Einheitszellen, aufbauen lassen. Diese Einheitszellen können dabei beliebig viele Atome enthalten, sowie in Größe und Komplexität variieren, weshalb man für die kleinste mögliche Einheitszelle den Begriff primitive Einheitszelle verwendet. Diese enthält alle nötigen Informationen, um den Kristall aufzubauen, wie etwa die Art und Position der Atome und die Abmessungen der Zelle.

Man spricht auch von einer Zerlegung der Kristallstruktur in zwei Komponenten: das sogenannte Gitter und die Basis. Das Gitter bezeichnet eine regelmäßige Anordnung von Punkten, die Basis bezeichnet eine Anordnung von Atomen. Der Kristall wird aufgebaut, in dem in jedem Punkt des Gitters eine Anordnung von Atomen, entsprechend der Basis, positioniert wird. Die Basis kann dabei ein einzelnes Atom sein, aber auch aus mehreren Atomen bis hin zu tausenden Atomen bestehen, wie etwa bei Proteinkristallen. Ein Kristall lässt sich daher definieren als

$$\boxed{\text{Gitter} + \text{Basis} = \text{Kristall}}$$

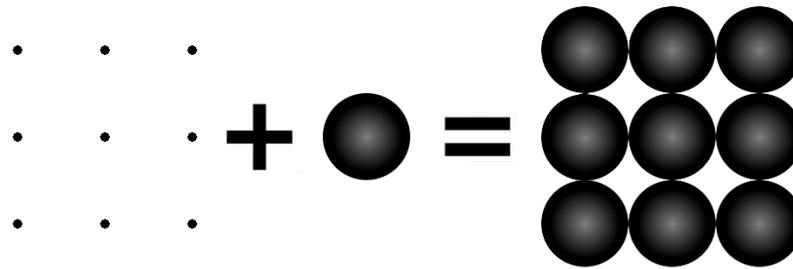


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines Kristalls durch Gitter und Basis.

1.2.1 Bravaisgitter

Als Kristallgitter bezeichnet man eine periodische, unendliche Anordnung von Punkten, die homogen ist, das heißt, kein Gitterpunkt ist ausgezeichnet, das Gitter sieht von jedem Gitterpunkt aus gesehen exakt gleich aus. Mathematisch wird das Gitter durch die Gittervektoren (\mathbf{a}_i) vollständig beschrieben. Eine Kombination ganzzahliger Vielfacher (n_i) dieser Gittervektoren ergibt wieder einen Gittervektor (\mathbf{R}), der zwei Gitterpunkte miteinander verbindet. Eine Verschiebung (Translation) um einen solchen Vektor lässt das Gitter also unverändert (invariant), Start- und Endpunkt sind nicht voneinander zu unterscheiden.

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

Die Winkel (α, β, γ) zwischen den Gittervektoren, sowie ihre Längen (a_i), auch als Gitterkonstante bezeichnet, werden zur genaueren Einteilung von Gittern angegeben.

Die Einheitszelle mit dem kleinstmöglichen Volumen wird als primitive Einheitszelle bezeichnet, sie enthält nur ein Atom bzw. nur einen Gitterpunkt. Auguste Bravais stellte fest, dass in drei Dimensionen lediglich 14 verschiedene Gitter möglich sind, die sich in sieben Kristallsysteme unterteilen lassen, siehe Tabelle 1.1 aus [8, Kap. 1, S.12]. Diese Bravaisgitter weisen unterschiedliche Symmetrien auf, wie etwa Rotationssymmetrien, Spiegelsymmetrien, Translationssymmetrie oder Kombinationen daraus. Das bedeutet, dass das Gitter invariant bleibt gegenüber Drehungen um bestimmte Winkel, Spiegelungen an einer Ebene oder einem Punkt (Inversion) oder Verschiebungen.

Die Symmetrien der 14 Bravaisgitter sowie aller 230 in drei Dimensionen möglichen Raumgruppen wurden von A.M. Schoenflies und J.S. Fjodorow 1891 unabhängig voneinander aufgelistet und dienen heute noch der Klassifizierung von Kristallen.

1.2.2 Kubische Kristallstrukturen

Das Kristallsystem mit der höchsten Symmetrie ist das kubische System, in dem alle Gitterkonstanten die gleiche Länge haben ($a = b = c$) und im rechten Winkel zueinander

Tabelle 1.1: Die sieben Kristallsysteme im dreidimensionalen Raum

Kristallsystem	Anzahl der Gitter	Achsen und Winkel
kubisch	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rhombisch	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
trigonal	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
monoklin	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
triklin	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

der stehen ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), dies entspricht einem Würfel. Sind Gitterpunkte nur auf den Würfecken vorhanden, handelt es sich um das kubisch primitive Gitter (simple cubic, sc), ist zudem ein Gitterpunkt in der Würfelmitte vorhanden, um das kubisch raumzentrierte Gitter (body-centered cubic, bcc). Das dritte mögliche Bravaisgitter im kubischen System ist das flächenzentrierte kubische Gitter (face-centered cubic, fcc), das in der Mitte aller Würfelflächen je einen Gitterpunkt enthält.

Diese drei einfachen Strukturen reichen bereits aus, um die Struktur einer Vielzahl von Elementen zu beschreiben. Viele Reinelemente lassen sich mit einatomiger Basis – also ein Atom pro Gitterpunkt – beschreiben, durch die Erweiterung auf mehratomige Basen lassen sich auch komplexere Strukturen – etwa die Natriumchlorid-, Cäsiumchlorid-, Zinkblende- und Diamantstruktur – einfach beschreiben.

Im Folgenden werden die drei Strukturen und ihre Eigenschaften kurz vorgestellt, die Packungsdichte beschreibt dabei, welcher Raumanteil von Atomen ausgefüllt wird, wenn diese durch sich berührende harte Kugeln identer Größe beschrieben werden, die Koordinationszahl (Z) gibt an, wie viele Nachbaratome sich im identen Abstand um ein Atom befinden. Alle Punkte identen Abstands von einem Atom bezeichnet man als Koordinationsschale, der Abstand (Kugelradius) wird dabei in Einheiten der Gitterkonstante angegeben. Die Koordinationsschalen werden auch als Nachbarschalen bezeichnet und im Folgenden oft als NN (nearest-neighbours), NNN (next-nearest-neighbours), 3N (third-nearest-neighbour) usw. abgekürzt.

Tabelle 1.2: Bezeichnungen und Eigenschaften des kubisch primitiven Gitters.

Prototyp	α - Polonium
Strukturbericht	A_h
Pearson Symbol	cP1
Raumgruppen-Nr	221
Symmetrie	Pm-3m
Vertreter	α - Po, P, Sb
Koordinationszahl	6
NN- Abstand	a
Packungsdichte	52 %

kubisch primitives Gitter (simple cubic, sc)

Im kubisch primitiven Gitter sind nur die Eckpunkte des Würfels besetzt, die Atome sind also in der Ebene in einem Raster angeordnet, die Ebenen und dadurch die Atome stehen direkt übereinander. Diese Anordnung ist nicht sehr stabil, sie tritt daher nicht sehr oft auf. Vertreter sind etwa α - Polonium und Hochdruckphasen von Phosphor und Antimon. Die sc- Struktur besitzt eine Packungsdichte von lediglich 52 % und hat sechs nächste Nachbarn im Abstand a.

kubisch flächenzentriertes Gitter (face-centered cubic, fcc)

In dieser Struktur sind zusätzlich alle Würfelflächen mit Atomen besetzt, die Packungsdichte ist größer und beträgt 74 %. Dieses Gitter wird aus Ebenen aufgebaut, in denen die Gitterpunkte nicht im Raster angeordnet, sondern dicht gepackt sind, jedes Atom ist dabei in einer Ebene von sechs Nachbaratomen umgeben. Die so entstandenen Ebenen sind zudem nicht direkt übereinander gestapelt, sondern derart verschoben, dass die Atome in den Vertiefungen der darunter liegenden Ebene zu liegen kommen. Die so genannte Stapelfolge dieser Struktur ist ABCABC..., das bedeutet, die Atompositionen sind nur in jeder dritten Ebene ident, also übereinander. In der Darstellung der Struktur durch eine kubische Zelle, die auf einer Würfelfläche steht, sind die zuvor beschriebenen dicht gepackten Ebenen entlang einer Würfeldiagonalen – auch als [111]-Richtung bezeichnet – gestapelt.

Die Koordinationszahl beträgt zwölf, der NN-Abstand entspricht der halben Flächendiagonale und beträgt $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Die Beschreibung dieser Struktur mit Hilfe einer kubischen Zelle ist einfach nachvollziehbar, die kleinstmögliche also primitive Einheitszelle der fcc-Struktur ist jedoch eine rhomboedrische Zelle durch die Würfeldiagonale, deren Kantenlänge $\frac{a}{\sqrt{2}}$ und deren Winkel an den spitzen Ecken 60° beträgt.

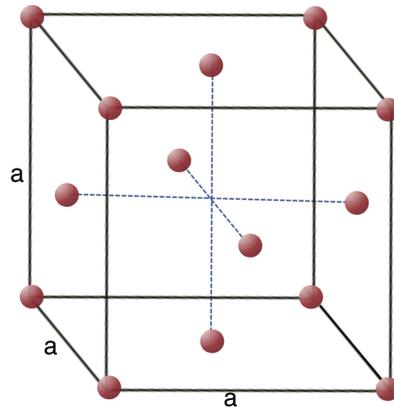


Abbildung 1.2: Bravaisgitter des kubisch flächenzentrierten Gitters (fcc). [8, mod. nach Abb. 1.20a]

Tabelle 1.3: Bezeichnungen und Eigenschaften des kubisch flächenzentrierten Gitters.

Prototyp	Cu
Strukturbericht	A_1
Pearson Symbol	cF4
Raumgruppen-Nr	225
Symmetrie	Fm-3m
Vertreter	Cu, Ni, Ag, Pd, Au, Pt, Al, Pb
Koordinationszahl	12
NN- Abstand	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
Packungsdichte	74 %

kubisch raumzentriertes Gitter (body-centered cubic, bcc)

Im kubisch raumzentrierten Gitter befindet sich zusätzlich zu den Eckpunkten ein Gitterpunkt in der Würfelmitte. Der NN-Abstand entspricht der halben Raumdiagonale und beträgt $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, die Koordinationszahl ist acht. Auch die Packungsdichte liegt zwischen derjenigen von sc- und fcc-Struktur und beträgt 68 %. Auch diese Struktur besitzt eine primitive Einheitszelle, diese ist ein Rhomboeder mit der Kantenlänge $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ und einem Winkel von $109^\circ 20'$ an den Seitenflächen.

Obwohl die Koordinationszahl dieser Struktur deutlich geringer ist als die von fcc und die Struktur daher für ungerichtete Bindungen ungünstig sein sollte, gibt es eine Vielzahl an Elementen – etwa alle Alkalimetalle – die bcc-Struktur besitzen. Der Grund hierfür liegt im günstigen Verhältnis der Abstände von NN und NNN zueinander: während in der fcc-Struktur das Verhältnis $\frac{d_{NN}}{d_{NNN}} = \frac{\frac{a}{\sqrt{2}}}{a} = 0.71$ beträgt, liegt es in der bcc-Struktur bei $\frac{d_{NN}}{d_{NNN}} = \frac{\frac{a\sqrt{3}}{2}}{a} = 0.87$ [8, Kap. 1.2.7.].

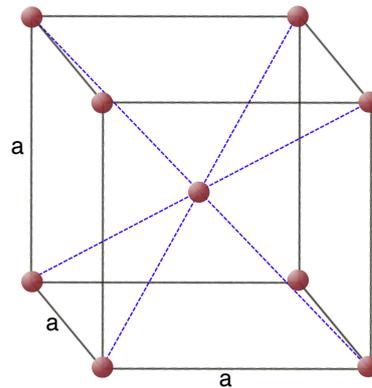


Abbildung 1.3: Bravaisgitter des kubisch raumzentrierten Gitters (bcc). [8, mod. nach Abb. 1.21a]

Tabelle 1.4: Bezeichnungen und Eigenschaften des kubisch raumzentrierten Gitters.

Prototyp	W
Strukturbericht	A_2
Pearson Symbol	cI2
Raumgruppen-Nr	229
Symmetrie	Im-3m
Vertreter	W, Mo, α -Fe, Ta, Cr, Ba
Koordinationszahl	12
NN- Abstand	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$
Packungsdichte	68 %

1.2.3 Kristallfehler

Bisher wurden nur perfekte Kristalle beschrieben, die unendlich groß und perfekt periodisch sind, aber nur theoretisch existieren. Reale Kristalle enthalten für Temperaturen $T > 0$ K aufgrund der thermischen Energie zwangsweise immer Defekte, deren Anzahl kann durch entsprechende Behandlungen zudem weiter beeinflusst werden: durch rasches Abkühlen einer Schmelze – die so erstarrten Atome haben keine Zeit, sich ihrer Struktur entsprechend anzuordnen; durch plastische Verformungen – wie etwa beim Schmieden; oder durch Erhitzen – Atome verlassen aufgrund thermischer Schwingungen ihre Gitterpositionen. Es gibt eine Vielzahl an möglichen Defekten, die man entsprechend ihrer Dimension unterteilen kann.

Punktfehler (0D)

Darunter versteht man alle Defekte, die keine Ausdehnung besitzen, wie etwa Leerstellen (unbesetzte Gitterpunkte), Substitutionsatome (falsch besetzte Gitterpunkte) oder Zwischengitteratome (Atome, die nicht auf Gitterpunkten sitzen). Diese Defekte haben sehr lokale Auswirkungen, sie verdrängen etwa die sie umgebenden Atome aus de-

ren Gitterpositionen – wenn die Fremdatome größer sind als der verfügbare Platz der ursprünglichen Atome – oder bieten ihnen Platz, um Spannung abzubauen, indem sie zu einem kleineren Fremdatom beziehungsweise einer Leerstelle hin relaxieren, wie in Abb. 1.4 zu sehen.

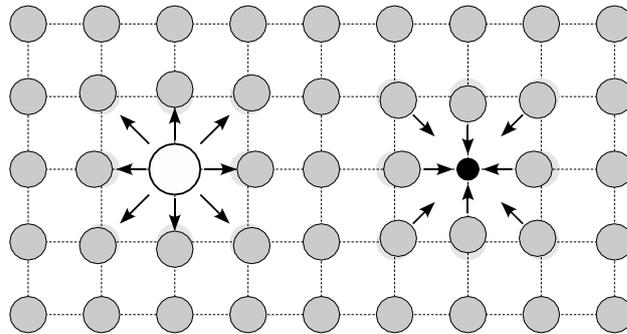


Abbildung 1.4: Verdrängung und Relaxation aus der idealen Gitterposition aufgrund unterschiedlicher Atomradien. [24, Abb. 2.2]

Linienfehler (1D)

Im Gegensatz zu Punktdefekten haben die Liniendefekte eine Ausdehnung, die Störung des Gitters tritt bei ihnen entlang einer Linie auf. Bei Stufenversetzungen ist eine kristallographische Netzebene nicht durchgehend, das bedeutet, entlang einer Linie im Kristall endet diese Ebene. Die benachbarten Netzebenen werden im Bereich um diese Linie verzerrt, da die zusätzliche Ebene sie auseinander drückt. Die zweite Art von Liniendefekten sind Schraubenversetzungen, dabei sind zwei Teilbereiche des Kristalls gegeneinander um eine Gitterkonstante verschoben. Der Name Schraubenversetzung kommt dabei daher, dass bei einem Umlauf um die Linie dieser Verschiebung eine Schraubenbewegung entsteht.

Flächenfehler (2D)

Diese Defekte treten entlang einer Fläche im Kristall auf, etwa an Phasengrenzen, Domänenwänden und Korngrenzen – makroskopische Bereiche, in denen Kristallite unterschiedlich zueinander orientiert sind. Ebenso bei Stapelfehlern – einer falschen Abfolge von Netzebenen im Kristall – oder bei Antiphasengrenzen – Teile des Kristalls sind durch eine Translation zueinander verschoben. Auch die Grenzflächen, also Oberflächen des realen Kristalls sind Abweichungen von der perfekten Struktur, da die äußersten Atome weniger Nachbaratome besitzen und sich dadurch anders verhalten können als die im Inneren gebundenen Atome.

Volumenfehler (3D)

Unter diesem Begriff vereint man alle Abweichungen des Kristalls, die eine räumliche Ausdehnung besitzen, also alle Einschlüsse im Kristall. Diese können eingeschlossene Hohlräume – etwa Luftblasen, die nicht mehr aus der erstarrenden Schmelze entkommen konnten – sein, oder nicht aufgeschmolzene Reinmetalle – im Falle von mehrkomponentigen Schmelzen. Anderweitige Ausscheidungen sowie Fremdphasen im Kristall – Bereiche mit unterschiedlicher Kristallstruktur – fallen ebenso in diese Kategorie.

Für Bilder zu den Kristallfehlern in ein bis drei Dimensionen sei etwa [8] empfohlen, da für diese Arbeit hauptsächlich Punktdefekte und die resultierenden Verschiebungen relevant sind, sind höherdimensionale Fehler nicht bildlich dargestellt.

Die Vielzahl an möglichen Defekten soll nicht den Eindruck erwecken, reale Kristalle seien zwangsweise sehr ungeordnet und daher nicht durch die theoretischen Überlegungen zu perfekten Kristallen beschreibbar, dies ist sehr wohl möglich. Jedoch darf nicht der Fehler gemacht werden, Defekte gänzlich außer Acht zu lassen, da diese – auch bei geringer Konzentration im Material – großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften haben können. Alle Defekte eines Kristalls sind eine Abweichung von seiner perfekten Periodizität und haben zudem Einfluss auf die Streuung am Kristall, indem sie diffuse Streuung hervorrufen.

1.3 Legierungen

Die folgende Einleitung zu Legierungen folgt [20, Kap. 1] und beschränkt sich dabei hauptsächlich auf binäre Legierungen.

Der Begriff Legierung leitet sich laut Duden vom lateinischen Wort *ligare* für binden, verbinden, zusammenbinden ab [6] und bezeichnet eine Verbindung von mindestens zwei (chemischen) Elementen, von denen mindestens eines ein Metall ist. Diese Arbeit – und daher auch der anschließende Theorieteil – beschäftigt sich hauptsächlich mit binären Legierungen, also Gemischen aus lediglich zwei Atomsorten, die im Weiteren als A und B bezeichnet werden.

Das Legierungselement B wird dabei dem Grundelement A hinzugefügt, um dessen physikalische Eigenschaften zu verändern. Die Art und Weise dieser Veränderung hängt dabei von mehreren Faktoren ab: Welche (und wieviele) Legierungspartner (A, B) sind beteiligt, welchen Massenanteil (Konzentration c_B) haben sie in der Legierung und welche Temperatur hat diese. Dies hat Einfluss auf die Löslichkeit der Legierung: Es kann zur Ausbildung einer einphasigen, festen Lösung kommen, diese wird auch als Mischkristall bezeichnet. Dabei ist das Legierungselement B über den gesamten Kristall gleichmäßig verteilt. Weiters gibt es Unterteilungen in unterschiedliche Arten von Mischkristallen, etwa ob das Legierungselement Zwischengitterplätze (Einlagerungs-

kristall oder interstitielle Verbindung) oder reguläre Gitterplätze (Substitutionskristall) in der Kristallstruktur von A besetzt oder ob eine gänzlich neue Kristallstruktur aus A- und B-Atomen gebildet wird (intermediäre Phase). Die physikalischen Eigenschaften von Mischkristallen hängen hauptsächlich von der Konzentration (c_B) des Legierungselements ab.

Kommt es jedoch zur Ausscheidung von Partikeln einer Phase (β) innerhalb einer Matrixphase (α), so spricht man von einer Mehrphasenlegierung. Diese bezeichnet ein Gemisch aus mehreren Phasen (α, β) unterschiedlicher Konzentration (c_B). Die physikalischen Eigenschaften von Mehrphasenlegierungen hängen hauptsächlich von der Verteilung und Größe der Partikel in der Matrix ab, auch als Gefüge bezeichnet.

Diese Möglichkeit der Änderung von Materialeigenschaften und die Erschaffung von Materialien nach spezifischen Anforderungen macht das Wissen um Legierungen seit der Entdeckung der Metalle durch den Menschen bis heute so wichtig.

1.3.1 Häufigste Legierungsstrukturen

Drei der häufigsten und einfachsten Strukturen von binären Legierungen werden im Folgenden kurz vorgestellt. Die Informationen finden sich in [20], [3, Appendix 1] [8].

Cäsiumchloridstruktur, B2 - Struktur

Die Struktur von Cäsiumchlorid (B2) ist die einfachste Legierungsstruktur und wird von der kubisch primitiven Struktur (sc) abgeleitet, die Basis besteht aus zwei Atomen (A, B) an den Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Die Stöchiometrie dieser Struktur ist 1:1, wobei beide Atomsorten auf einem eigenen kubisch primitiven Gitter (sc) angeordnet sind, die um eine halbe Raumdiagonale zueinander verschoben sind, siehe Abb. 1.5. Die Struktur ist trotz ihres einfachen Aufbaus interessant, weil in ihr zwei benachbarte NN-Atome immer von unterschiedlichen Atomsorten sind, wodurch ein Austausch zweier NN-Atome immer mit der (lokalen) Zerstörung der geordneten Struktur einhergeht. Dies legt die Annahme nahe, dass solche Austausche energetisch sehr ungünstig und daher "verboten" sind bzw. selten vorkommen. Sind jedoch eine Reihe solcher Austausche miteinander verbunden in so genannten jump cycles (der einfachste ist der sogenannte six-jump-cycle), so kann ein zunächst entstandener Verlust der Struktur wieder ausgeglichen werden, die A- und B-Atome nehmen wieder Plätze auf ihren jeweiligen Untergittern ein, es findet eine effektive Positionsänderung in [100]- bzw. [110]-Richtung statt, wie etwa im System FeAl [20, S. 744].

Da in Legierungen unterschiedliche Atomsorten vorkommen, sind auch mehrere verschiedene Paarungen möglich (AA, BB, AB). Um diesen Unterschied hervorzuheben, wird die Koordinationszahl (Z) einer einatomigen Struktur für Legierungen aufgeteilt in Koordinationszahlen von Atompaaren unterschiedlicher Zusammensetzung (für binäre Legierungen also $z_{AA}, z_{AB}, z_{BA}, z_{BB}$), siehe auch Tabelle 1.8. Hierbei bezeichnet z_{pq}

Tabelle 1.5: Bezeichnungen und Eigenschaften der B2-Struktur.

Prototyp	CsCl
Strukturbericht	B2
Pearson Symbol	cP2
Stöchiometrie	1:1
Raumgruppen-Nr	221
Symmetrie	Pm-3m
Vertreter	CsCl, CuZn, FeAl, AgMg, NiTi

die Anzahl der Atome von Sorte q um ein Atom der Sorte p .

Da in der B2-Struktur benachbarte Atome immer von unterschiedlichen Atomsorten sind, ergibt sich $z_{AA} = z_{BB} = 0$ und $z_{AB} = z_{BA} = 8$.

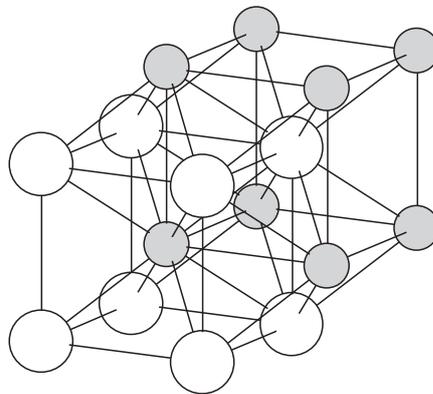


Abbildung 1.5: B2-Struktur, dargestellt durch zwei verschobene sc-Strukturen. [20, mod. nach Fig. 5.18a]

AuCu-Struktur, L1₀ - Struktur

Diese Struktur ist abgeleitet von der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc), jedoch nehmen die Atome der Sorte A nur die Positionen an der Boden- und Deckelseite der kubischen Einheitszelle ein, die Atome der Sorte B nur die Positionen an den Mantelflächen (Seitenflächen). Die Stöchiometrie dieser Struktur ist 1:1, die Atomsorten A und B haben jeweils zwei Atome pro kubischer Zelle. Die resultierende Struktur ist aus abwechselnden Schichten von A- oder B-Atomen aufgebaut. Die primitive Einheitszelle ist eine tetragonale Zelle mit A-Atomen an den Eckpunkten und einem B-Atom in der Mitte der Einheitszelle. Die Höhe c ist dabei die Gitterkonstante a des kubischen Systems, die Länge und Breite der tetragonalen Einheitszelle ist jedoch kürzer, sie entspricht dem nächsten Nachbarabstand ($\frac{a}{\sqrt{2}}$), siehe Abb. 1.6.

Im Gegensatz zur B2-Struktur sind hier zwei benachbarte Atome nicht ausschließlich von unterschiedlichen Atomsorten. Betrachtet man die NN-Schale eines A-Atoms, so

Tabelle 1.6: Bezeichnungen und Eigenschaften der L_{10} -Struktur.

Prototyp	AuCu
Strukturbericht	L_{10}
Pearson Symbol	tP4
Stöchiometrie	1:1
Raumgruppen-Nr	123
Symmetrie	$P4/mmm$
Vertreter	CuAu, FePd, CoPt

befinden sich darin vier weitere A-Atome (in der x - y -Ebene) sowie acht B-Atome (je vier in der x - z -Ebene und der y - z -Ebene), ebenso verhält es sich für die Umgebung von B-Atomen. Die Koordinationszahlen für die verschiedenen Atompaare in der $B2$ -Struktur sind demnach $z_{AA} = z_{BB} = 4$ und $z_{AB} = z_{BA} = 8$.

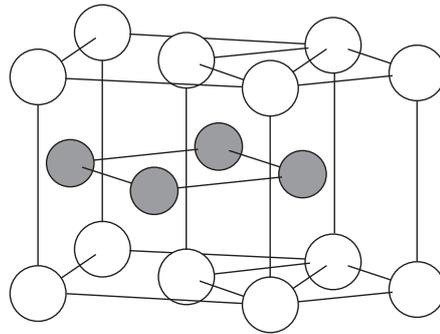


Abbildung 1.6: L_{10} -Struktur, links ist die kubische Zellform sichtbar, rechts die tetragonale Einheitszelle. [20, mod. nach Fig. 5.18c]

AuCu₃ - Struktur, L_{12} - Struktur

Die L_{12} -Struktur kann analog zur L_{10} -Struktur ebenfalls von der fcc-Struktur abgeleitet werden, der Unterschied zu L_{10} besteht darin, dass bei L_{12} nur die Eckpunkte mit B-Atomen besetzt sind und alle Würfel Flächen mit A-Atomen. Dadurch ergibt sich eine Stöchiometrie von 1:3 für die vier Atome in der kubischen Einheitszelle, die zugleich die primitive Einheitszelle ist, siehe Abb. 1.7.

Betrachtet man auch für diese Struktur die NN-Umgebung eines Atoms, so gibt es zusätzlich einen Unterschied, ob das betrachtete Atom von der Sorte A oder B ist. Die an den Ecken positionierten B-Atome haben als nächste Nachbarn nur A-Atome (alle flächenzentrierten Atome in der x - y -, x - z - und y - z -Ebene), demnach ist $z_{BA} = 12$ und $z_{BB} = 0$. Ausgehend von einem A-Atom an den Würfel Flächen sind die NN-Atome jedoch gemischt und es ergibt sich $z_{AB} = 4$ und $z_{AA} = 8$.

In Tabelle 1.8 aus [20, Tab. 5.3, S. 207] sind die Kristallgeometrieparameter der zuvor

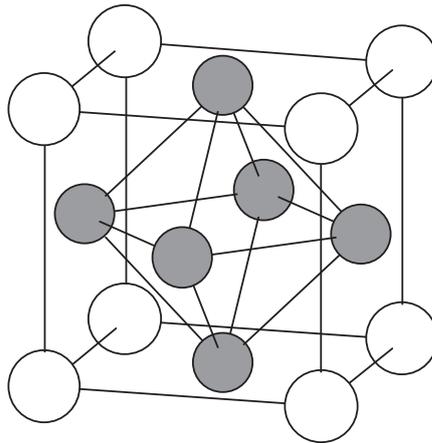


Abbildung 1.7: Die kubische, primitive Einheitszelle der L_{12} -Struktur. [20, mod. nach Fig. 5.18d]

Tabelle 1.7: Bezeichnungen und Eigenschaften der L_{12} -Struktur.

Prototyp	AuCu_3
Strukturbericht	L_{12}
Pearson Symbol	cP4
Stöchiometrie	1:3
Raumgruppen-Nr	221
Symmetrie	Pm-3m
Vertreter	$\text{AuCu}_3, \text{AlPt}_3, \text{AlNi}_3, \text{AgPt}_3$

erwähnten häufigsten Legierungsstrukturen gemeinsam aufgelistet. Hierbei bezeichnet z_{pq} die Anzahl der Atome von Sorte q um ein Atom der Sorte p .

Tabelle 1.8: Kristallgeometrieparameter der häufigsten geordneten Legierungsstrukturen.

Struktur	m	n	z_{AA}	z_{AB}	z_{BA}	z_{BB}
B2 (CsCl)	1	1	0	8	8	0
L_{10} (AuCu)	1	1	4	8	8	4
L_{12} (AuCu_3)	3	1	8	4	12	0

2 Streuung am Kristall

2.1	Braggstreuung	16
2.2	Diffuse Streuung	17
2.2.1	Inelastische Streuprozesse	17
2.2.2	Elastische Streuprozesse	19
2.2.3	Mathematische Beschreibung diffuser Streuung	19

Nachdem zuvor der Aufbau von Kristallen und Legierungen beschrieben wurde, widmet sich dieses Kapitel nun deren Untersuchung mittels Beugungsmethoden. Dazu wird zunächst Braggstreuung behandelt, die sich zur Untersuchung von idealen Kristallen eignet, da hier die durchschnittliche Struktur betrachtet wird, der geringe Anteil an Defekten wird daher vernachlässigt. Anschließend wird die diffuse Streuung behandelt, die durch Beiträge aller Störungen der Kristallperiodizität hervorgerufen wird. Dieses Kapitel bezieht sich auf [8, Kap. 2].

Seit der Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallen durch M. von Laue, W. Friedrich, P. Knipping und später W. H. und W. L. Bragg im Jahr 1912 wird diese Methode verwendet, um Informationen über den Aufbau von Kristallen zu erhalten. Neben der Struktur des Kristalls (sc, fcc, bcc,...) lassen sich dadurch auch Rückschlüsse auf die Einheitszelle (Größe, Anzahl der Atome) gewinnen. Im Gegensatz zu direkten Abbildungsmethoden (wie der Elektronenmikroskopie), die Informationen über den lokalen Aufbau des Kristalls an der Kristalloberfläche liefern, lässt die Röntgenbeugung Rückschlüsse auf die durchschnittliche (perfekte, periodische) Struktur des Kristalls zu.

Die Röntgenbeugung kann analog zur Beugung von sichtbarem Licht am optischen Gitter veranschaulicht werden. Dazu werden zunächst zwei Annahmen gemacht:

1. Die Wellenlänge liegt in der Größenordnung der Gitterkonstante des Kristalls.
2. Die Streuung geschieht elastisch, also ohne Energieverlust und ohne Wellenlängenänderung.

2.1 Braggstreuung

W. L. Bragg fand eine sehr vereinfachende Beschreibung für die im Beugungsbild auftretenden Muster aus Punkten hoher Intensität und die dazwischenliegenden Bereiche verschwindender Intensität. Er nahm an, dass der Kristall aus Ebenen aufgebaut ist, die alle einen Beitrag zur Streuung liefern. Die Kristallebenen fungieren dabei wie teilweise durchlässige Spiegel, die die einfallende Strahlung an jeder der Ebenen zum Teil reflektieren, zum Teil transmittieren. Die bekannten Beugungsreflexe hoher Intensität entstehen so für all jene Winkel, für die konstruktive Interferenz aller Teilstrahlen auftritt.

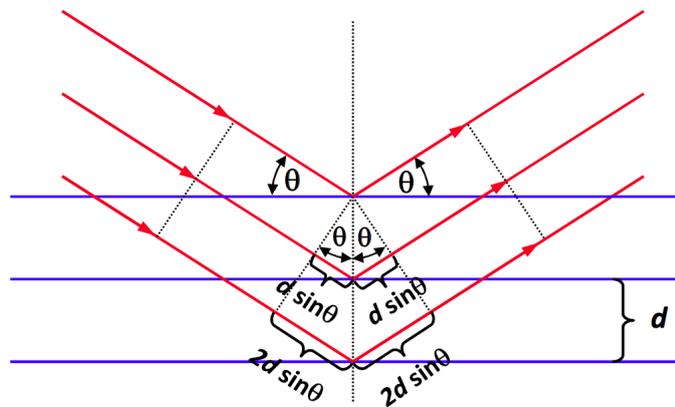


Abbildung 2.1: Die geometrische Herleitung der Braggbedingung durch Streuung an Kristallebenen. [8, Abb. 2.7]

Bezeichnet man den Abstand der Ebenen mit d und den Winkel des einfallenden Strahles zur Ebene mit θ , so ergibt sich der Gangunterschied zweier Wellen, die an benachbarten Gitterebenen reflektiert werden, zu $2d \sin \theta$. Für konstruktive Interferenz muss dieser Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Röntgen-Wellenlänge λ sein. Diese Voraussetzung ist die Bragg-Bedingung:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

Die Zahl n in dieser Gleichung gibt die Ordnung des Reflexes an. Aus dieser Gleichung ist auch sofort ersichtlich, dass eine Wellenlänge $\lambda > 2d$ die Braggbedingung nicht erfüllen kann. Daher kann sichtbares Licht ($\lambda \approx 400 - 800 \text{ nm}$) nicht zur Beugung am Kristall verwendet werden, da d in der Größenordnung von \AA liegt. Die hohe Intensität und geringe Ausdehnung der Braggreflexe ist eine direkte Folge der strikten Interferenzbedingung und der Tatsache, dass etwa 10^3 bis 10^5 Gitterebenen zur Interferenz beitragen. Daraus ist auch ersichtlich, dass die Braggstreuung ein großes Volumen des Kristalls miteinbezieht und daher sehr gut für die Untersuchung der durchschnittlichen, periodischen Struktur des Kristalls geeignet ist. Diese vereinfachte Darstellung

lässt die Zusammensetzung der Basis außer Acht, diese hat jedoch Einfluss auf die relativen Intensitäten der Braggreflexe, da unterschiedliche Atome aufgrund verschiedener Streuquerschnitte unterschiedlich stark streuen.

2.2 Diffuse Streuung

Dieses Kapitel behandelt die diffuse Streuung, es bezieht sich dabei auf [24] und [25, Kap. 7].

Die Mittelung über ein großes Kristallvolumen ist nützlich für die Bestimmung der durchschnittlichen Kristallstruktur und auch ihrer Zusammensetzung, gleichzeitig verliert man aber die Informationen über lokale Abweichungen und Fehler der Struktur. Wie in Kapitel 1.2.3 erwähnt, tragen alle – sowohl statische (dauerhafte) als auch dynamische (zeitlich veränderliche) – Defekte zu diffuser Streuung bei. Bei realen Streuexperimenten tritt immer diffuse Streuung auf, deren Intensität ist jedoch um einige Größenordnungen kleiner als die der Bragg-Reflexe, wodurch sich lange Messdauern (oder hohe Strahlintensitäten) – für eine ausreichend gute Statistik – und hohe Fehleranfälligkeit – gegenüber dem Hintergrundrauschen – ergeben. Zudem gibt es eine Vielzahl an Ursachen für diffuse Streuung, die es gilt zu separieren, um ihre jeweiligen Einflüsse unabhängig voneinander betrachten zu können. Die Unterteilung der Defektarten und ihrer Auswirkungen auf die diffuse Streuung ist experimentell schwer umzusetzen, da Wechselwirkungen zwischen Defektarten existieren und etwa die Temperatur Einfluss auf mehrere Defektarten zugleich hat. Daher ist es nützlich, Simulationen und mathematische beziehungsweise theoretische Modelle heranzuziehen. Zunächst werden einige Arten von Defekten aufgelistet und unterteilt.

Die kinematische Näherung (1. Born'sche Näherung) der Beugung am idealen Kristall geht davon aus, dass nur Einfachstreuereignisse auftreten und die gestreute Intensität klein ist verglichen mit der Intensität des einfallenden Primärstrahles. Die Voraussetzung für Braggstreuung war zudem auf elastische Streuprozesse beschränkt. Für diffuse Streuung werden zusätzlich auch inelastische Streuprozesse betrachtet.

2.2.1 Inelastische Streuprozesse

Bei inelastischen Streuprozessen bleibt die Energie des gestreuten Teilchens nicht erhalten, sondern wird durch eine Wechselwirkung mit der Materie verändert. Die Wellenlänge ändert sich daher im Streuprozess, es gibt keine exakte Phasenbeziehung der einfallenden und ausfallenden Welle mehr, man spricht von inkohärenter Streuung. Beispiele für die inelastische Streuung sind Fluoreszenz, Comptonstreuung und thermisch-diffuse Streuung (TDS), sowie Streuung an Plasmonen und Exzitonen, auf die hier jedoch nicht genauer eingegangen wird.

Floureszenz

Treffen Photonen mit geeigneter Energie auf das Material, kann es zu Photon-Elektron-Wechselwirkungen kommen, bei der einzelne Elektronen aus inneren Elektronenschalen in ein höheres Energieniveau angeregt werden. Bei der Rückkehr in den energetisch niedrigeren Zustand wird wiederum elektromagnetische Strahlung in Form eines Photons emittiert, deren Wellenlänge durch die Energiedifferenz der beiden Elektronenschalen bestimmt ist. Die dabei emittierte Strahlung ist materialabhängig und daher charakteristisch zu unterscheiden. Da die Strahlung jedoch in eine beliebige Richtung emittiert werden, trägt die Floureszenzstrahlung zur diffusen Hintergrundstrahlung bei und verschlechtert dadurch den Kontrast bei der Messung der diffusen Strahlung, die von den zu untersuchenden anderen Effekten stammt. Es ist daher wichtig, die Energie der Strahlungsquelle auf das zu bestrahlende Material abzustimmen, um das Auftreten von Floureszenz zu vermeiden. Ebenso ist es möglich, nicht die Strahlungsquelle selbst zu ändern, sondern die Einstellungen für die Messung derart anzupassen, dass Floureszenz unterdrückt werden kann. Mit geeigneten Detektoren ist es möglich, die Energie der auf den Detektor treffenden Strahlung zu messen. Durch diese Energieauflösung kann deutlich zwischen elastisch gestreuter Strahlung und Floureszenz unterschieden und das Signal getrennt werden, etwa durch Anwendung eines Thresholds oder die Reduzierung des gemessenen Signals auf die interessanten Energieintervalle.

Comptonstreuung

Kommt es zu Stoßprozessen zwischen dem einfallenden Photon und einem freien Elektron, so findet ein Impuls- beziehungsweise Energieübertrag vom Photon auf das Elektron statt, dessen Impuls dadurch geändert wird. Das Photon wird bei diesem Streuprozess aus seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt, die abgegebene Energie resultiert in einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Wellenlänge. Die Wellenlängenänderung ($\Delta\lambda$) ist dabei unabhängig von der Energie des einfallenden Photons, sie hängt lediglich vom Streuwinkel (2θ) ab.

$$\Delta\lambda = \lambda_C (1 - \cos(2\theta)) \dots \text{im Elektronensystem} \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet λ_C die Comptonwellenlänge des Elektrons, diese ist eine Konstante. Die relative Änderung der Wellenlänge ist für höhere Energien (daher kleinere Wellenlängen) des Photons größer. Die größte Wellenlängenänderung wird in Rückstreuengeometrie ($2\theta=180^\circ$) erreicht. Die Comptonstreuung bezieht sich auf freie Elektronen, bei stärker gebundenen Elektronen in den inneren Atomschalen kann der Energieübertrag vom Kristall aufgenommen werden, die Streuung ist daher hauptsächlich elastisch. Wird jedoch an schwach gebundenen Valenzelektronen der äußeren Schalen gestreut, so geschieht dies vorrangig inelastisch.

Thermisch-diffuse Streuung (TDS)

Wie auch schon in [25, Kap. 7] bemerkt, gibt es eine Defektart, die alle Atome betrifft, die Auslenkung aus der Ruhelage aufgrund thermischer Vibration. Werden diese Positionsänderungen durch Auslenkungswellen beschrieben, die durch den Kristall gehen, so sind alle Atome davon betroffen und schwingen um ihre Ruhelage mit unterschiedlichen momentanen Auslenkungen, abhängig von der Amplitude der Auslenkungswelle am jeweiligen Ort. Dies bewirkt eine Abnahme der Intensitäten der Bragg-Peaks und eine resultierende Verbreiterung derselben, zusätzlich wird der diffuse Hintergrund stärker.

Ein erheblicher Anteil der diffus gestreuten Intensität ist auf die thermisch diffuse Streuung zurückzuführen, bei der das Photon mit der Gitterschwingung des Kristalls – auch Phonon bezeichnet – wechselwirkt. Der Energieübertrag ist dabei so gering, dass er bei herkömmlichen Röntgenmessungen aufgrund der geringen Energieauflösung nicht feststellbar ist, hierzu wären thermische Neutronen oder Mössbauerspektroskopie nötig. Wegen der geringen Energieänderung wird die thermisch diffuse Streuung auch als ein quasielastischer Streuprozess betrachtet. Die Ordnung der TDS bezeichnet, wie viele Phononen bei der Wechselwirkung erzeugt oder vernichtet wurden. TDS erster Ordnung hat die kleinste Energieänderung, die Intensitätsbeiträge dieser gestreuten Photonen liegen daher nur sehr knapp neben den Intensitätsmaxima der ganz elastisch gestreuten Photonen der Bragg-Streuung.

TDS kann im Gegenzug zur oben beschriebenen Fluoreszenz nicht durch die Wahl des Messgerätes (Energie, Wellenlänge, Detektor) beeinflusst werden. Die einzige Art, den Anteil an inelastischer Streuung durch TDS zu reduzieren ist eine Kühlung der Probe selbst, um die Phononendichte im Kristall zu vermindern.

2.2.2 Elastische Streuprozesse

Ursachen diffuser Streuung, die durch elastische Streuprozesse hervorgerufen werden, sind all jene Defekte, die die räumliche Symmetrie des Kristalls stören. Darunter fallen beispielsweise Besetzungsunordnungen – das sind falsch angeordnete Atome (oder Leerstellen) im Kristall – oder Positionsunordnungen – etwa lokale Verzerrungen aufgrund unterschiedlicher Atomgrößen, siehe Abb. 1.4.

2.2.3 Mathematische Beschreibung diffuser Streuung

Mit den bisher behandelten Grundlagen zum Aufbau und der Beschreibung von perfekten Kristallen mithilfe von Bravaisgittern lässt sich die elastische Röntgenstreuung an Kristallen mathematisch beschreiben. Alle n Elementarzellen des Kristalls enthalten jeweils i Atompositionen. Jede Position eines Atoms des Kristalls (\mathbf{r}_n) kann daher

beschrieben werden durch die Position der Elementarzelle (\mathbf{R}_n), der dieses Atom angehört und der Position innerhalb dieser Elementarzelle (\mathbf{r}_i).

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_i \quad (2.3)$$

Diese Zerlegung findet sich auch in der Beschreibung der Röntgenstreuung in Abhängigkeit vom Impulsübertrag (\mathbf{q}) am Kristall wieder. Die Amplitude der elastisch gestreuten Welle ist das Produkt aus der Gittersumme – diese enthält die Zellenpositionen (\mathbf{R}_n) – und dem Strukturfaktor – dieser beinhaltet die Atompositionen (\mathbf{r}_i) sowie die Atomformfaktoren (f_i) der einzelnen Atome. Der Atomformfaktor ist eine element-spezifische Größe und gibt das Streuvermögen der jeweiligen Atomsorte an.

$$A(\mathbf{q}) \propto \underbrace{\sum_i f_i(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}}_{\text{Strukturfaktor}} \underbrace{\sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n}}_{\text{Gittersumme}} \quad (2.4)$$

In Streuexperimenten zugänglich ist jedoch nur die Intensität $I(\mathbf{q})$, die das Betragsquadrat der Amplitude ist.

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 \propto \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}} \quad (2.5)$$

mit dem Differenzvektor $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$.

Besetzungsunordnung

Betrachtet man nun eine völlig ungeordnete binäre Legierung der Atomsorten A und B (mit ihren jeweiligen Konzentrationen c_A , c_B und Atomformfaktoren f_A , f_B), wobei die Gitterplätze statistisch besetzt sind, so kann man die davon gestreute Intensität beschreiben, indem in Gleichung 2.5 ein gemittelter Atomformfaktor (\bar{f}) eingesetzt wird, der eine Gewichtung der beiden Atomformfaktoren nach den jeweiligen Konzentrationen ist.

$$\bar{f} = c_A f_A + c_B f_B \quad (2.6)$$

Alle statischen lokalen Abweichungen von diesem gemittelten Gitter rufen diffuse Streuung hervor, diese Beiträge werden durch einen zweiten Term ausgedrückt.

$$I(\mathbf{q}) \propto \underbrace{\sum_m \sum_n (\bar{f})^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}}}_{I_{\text{Bragg}}} + \underbrace{\sum_m \sum_n [f_m f_n - (\bar{f})^2] e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}}}_{I_{\text{diffus}}} \quad (2.7)$$

Im Fall einer völlig ungeordneten Struktur erhält man also Braggpeaks eines mittleren Gitters und eine nahezu konstante diffuse Hintergrundintensität, die sogenannte

monotone Lauestreuung.

Sind die Atome der Sorten A und B jedoch nicht völlig ungeordnet, sondern nehmen bevorzugte Strukturen und Gitterplätze ein, so ist auch die diffuse Intensität strukturiert. Aus der Ordnung der Legierung ergeben sich zudem bevorzugte Atompaarabstände (\mathbf{r}_{mn}). Diese Korrelationen zwischen den Atomen werden durch die Größe P_{mn}^{ij} ausgedrückt, „die die Wahrscheinlichkeit angibt, am Ende des interatomaren Vektors r_{mn} ein Atom j vorzufinden, wenn sich am Ursprung ein Atom der Spezies i befindet ($i, j = A$ oder B)“ [24, S. 12].

Mit Hilfe dieser Wahrscheinlichkeit lässt sich der Mittelwert des Produkts $f_m f_n$ für alle Atompaare eines Differenzvektors \mathbf{r}_{mn} beschreiben.

$$\begin{aligned} \langle f_m f_n \rangle &= c_A f_A P_{mn}^{AA} f_A + c_B f_B P_{mn}^{BB} f_B + (c_A P_{mn}^{AB} + c_B P_{mn}^{BA}) f_A f_B \\ &= c_A f_A^2 + c_B f_B^2 - c_A P_{mn}^{AB} (f_A - f_B)^2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Für steigende Abstände werden diese Korrelationen immer schwächer, zudem nimmt die Anzahl der möglichen Atompaare zu, wodurch sich die Paarwahrscheinlichkeit dem statistischen Wert annähert, also der Konzentration der jeweiligen Atomsorte c_j . Das bedeutet, dass das gemittelte Produkt der Formfaktoren sich dem Wert des mittleren Formfaktors zum Quadrat annähert.

$$\langle f_m f_n \rangle_{\mathbf{r}_{mn}} \xrightarrow{\mathbf{r}_{mn} \rightarrow \infty} \bar{f}^2 \quad (2.9)$$

Setzt man Gleichung 2.8 und 2.9 in den zweiten Term aus Gleichung 2.7 ein, so kommt man auf eine Cosinusform für den Anteil der diffusen Intensität, die aufgrund der Nahordnung nun mit dem Index SRO (für short-range order) bezeichnet wird. Setzt man nun die Paarwahrscheinlichkeiten in Relation zur jeweiligen Konzentration, so erhält man schließlich den Ausdruck

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_n c_A c_B (f_A - f_B)^2 \alpha_{mn} \cos(\mathbf{q} \mathbf{r}_{mn}) \quad (2.10)$$

mit dem Warren-Cowley-Nahordnungsparameter α_{mn} .

$$\alpha_{mn} \equiv 1 - \frac{P_{mn}^{AB}}{c_B} \equiv 1 - \frac{P_{mn}^{BA}}{c_A} \quad (2.11)$$

Weist ein System keine langreichweitige Ordnung auf, so nähert sich die Paarwahrscheinlichkeit bereits nach wenigen Nachbaratomen dem Wert für eine ungeordnete Struktur (c_j) an. Für die Warren-Cowley-Nahordnungsparameter α_{mn} bedeutet das mit steigendem Abstand einen Abfall gegen Null. Man kann die Doppelsumme aus 2.10 daher auch ausdrücken als Produkt von N Streuern und einer einfachen Summe über die m -te Nachbarschale im entsprechenden Abstand (\mathbf{r}_m).

$$I_{\text{SRO}}(\mathbf{q}) = N \sum_m c_A c_B (f_A - f_B)^2 \alpha_m \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) \quad (2.12)$$

In einer ungeordneten Struktur sind alle Nahordnungsparameter α_m mit $m > 0$ in dieser Form gleich Null, mit Ausnahme von α_0 , der als Eins definiert ist. Die damit verbundene Intensität tritt also immer auf, sie ist nahezu konstant und wird als monotone Lauestreuung bezeichnet.

Für eine kurzreichweitig geordnete Struktur, in der bevorzugt bestimmte NN-Paare ausgebildet werden, sind die Paarwahrscheinlichkeiten entsprechend verändert, ebenso die Nahordnungsparameter. Bilden sich in der Struktur bevorzugt NN-Paare derselben Atomsorte, so ist die Paarwahrscheinlichkeit für ein gemischtes Paar kleiner als bei einer zufälligen Verteilung, der Nahordnungsparameter wird größer Null. Für die Struktur bedeuten bevorzugte gleiche Atomsorten für NN-Paare eine resultierende Clusterbildung, im Streubild entspricht das einer Erhöhung der diffusen Intensität um die Braggreflexe des gemittelten Gitters.

$$P_1^{\text{AB}} < c_B \rightarrow \alpha_1 > 0 \rightarrow \text{Clusterbildung} \quad (2.13)$$

Bilden sich hingegen bevorzugt NN-Paare unterschiedlicher Atomsorten, so verhält es sich genau umgekehrt, die Wahrscheinlichkeit für gemischte Paare steigt über den Wert der Konzentration, wodurch der Nahordnungsparameter negativ wird.

$$P_1^{\text{AB}} > c_B \rightarrow \alpha_1 < 0 \quad (2.14)$$

Diese kurzreichweitige Ordnung erzeugt diffuse Intensität zwischen den Braggreflexen, reicht die Ordnung weiter – über mehrere Nachbarschalen bis hin zum gesamten Kristall, so werden diese diffusen Intensitätsbeiträge immer schärfer ausgebildet, bis sie schließlich Überstrukturreflexe hervorrufen.

Positionsunordnung

Wie in 2.2.2 erwähnt, führen Abweichungen aus den idealen Gitterpositionen aufgrund von Verzerrungen ebenso zu diffuser Streuung. Diese Verzerrungen – Warren-Size-Effect genannt – können durch Leerstellen und Fremdatome hervorgerufen werden, oder allgemein durch unterschiedlich große Atomsorten (Leerstellen inklusive). Diese Verschiebung ist nicht dynamisch wie im Fall der thermischen Schwingungen, sondern statisch. Die Beschreibung der Verzerrungen im Kristall ist schwierig, da sie langreichweitig sind und zudem mit anderen Verzerrungen wechselwirken. Eine vereinfachte Beschreibung ist möglich, wenn man Mehrkörper-Wechselwirkungen vernachlässigt und annimmt, dass die Verzerrungen nur durch Paarwechselwirkungen beschreibbar sind. Zudem muss die Annahme getroffen werden, dass die Auslenkungen aus den

Idealpositionen (\mathbf{u}_m) klein sind und daher die Änderung der Richtung des Verbindungsvektors (\mathbf{r}_m) vernachlässigbar ist. Dadurch ergeben sich lediglich drei verschiedene NN-Abstände, abhängig von den jeweiligen NN-Atompaaren.

$$\mathbf{r}_m^{\text{AA}} = \mathbf{r}_m(1 + \Delta_m^{\text{AA}}) \quad (2.15)$$

$$\mathbf{r}_m^{\text{AB}} = \mathbf{r}_m(1 + \Delta_m^{\text{AB}}) \quad (2.16)$$

$$\mathbf{r}_m^{\text{BB}} = \mathbf{r}_m(1 + \Delta_m^{\text{BB}}) \quad (2.17)$$

Die diffus gestreute Intensität erhält man, wenn diese drei veränderten Radien entsprechend ihrer Paarwahrscheinlichkeit gewichtet in Gleichung 2.5 eingesetzt werden. Die Annahme der kleinen Auslenkungen erlaubt es, eine Potenzreihenentwicklung des Exponentialterms bis zum linearen Term durchzuführen. Analog zur Beschreibung der Besetzungsunordnung mittels Nahordnungsparameter (α_m) kann auch für die Verzerrung durch den Atomradienunterschied ein Parameter (β_m) definiert werden, um den Ausdruck für die Intensität weiter zu vereinfachen.

$$\beta_m = \left(\frac{1}{\eta - 1} \right) \left[- \left(\frac{c_A}{c_B} + \alpha_m \right) \Delta_m^{\text{AA}} + \left(\frac{c_B}{c_A} + \alpha_m \right) \eta \Delta_m^{\text{BB}} \right] \quad (2.18)$$

mit $\eta = \frac{f_A}{f_B}$ als Verhältnis der Atomformfaktoren.

Zuletzt kommt man unter Berücksichtigung der Gittersymmetrie auf einen Intensitätsanteil durch die Verzerrungen, die durch eine ungerade Funktion beschrieben werden (sinusförmig). Fasst man nun beide Beiträge – Besetzungsunordnung und Positionsunordnung – zusammen, erhält man

$$I_{\text{diffus}}(\mathbf{q}) = N c_A c_B (f_B - f_A)^2 \left[\sum_{mn} \alpha_m \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}) + \sum_{mn \neq 0} \beta_m \mathbf{q}\mathbf{r}_{mn} \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}) \right] \quad (2.19)$$

Man muss betonen, dass die Gleichungen 2.19, 2.18 sehr begrenzt anwendbar sind und daher zur Zeit nicht mehr verwendet werden bzw. durch genauere Methoden ersetzt wurden – siehe Kapitel 3.1, 3.2.

3 Methoden zur Beschreibung diffuser Streuung

3.1 Realraumansatz (Borie und Sparks 1971)	25
3.2 Reziproraumansatz (Krivoglaz 1969 etc)	27
3.3 Simulationsansatz	28

Sind die Abweichungen eines Kristalls von der perfekten Periodizität nicht zufällig, sondern weisen selbst ein Muster auf, so spricht man von Ordnung. Hier wird weiters zwischen kurzreichweitiger Ordnung (short-range order, SRO) und langreichweitiger Ordnung (long-range order, LRO) unterschieden. LRO liegt vor, wenn Defekte über den gesamten Kristall hinweg in Beziehung zueinander stehen, etwa bei einer gleichmäßigen Auslenkung. SRO bezeichnet lokal geordnete Defekte, die räumlich stark eingeschränkt eine Ordnung aufweisen, etwa bei Verzerrungen in der Nachbarschaft eines Fremdatoms mit unterschiedlichem Radius. Von chemischer SRO spricht man, wenn sich die Atome aufgrund von Paarwechselwirkungen anordnen, etwa durch Anziehung oder Abstoßung zwischen den Atompaaaren. Dabei können bestimmte Nachbarabstände oder -richtungen bevorzugt werden, wodurch eine Ordnung innerhalb des Materials entsteht.

Für die Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Defekten und diffuser Streuung gibt es verschiedene Ansätze. Borie und Sparks etwa beschreiben die diffuse Streuung mit Hilfe von Wechselwirkungsparametern, die die Konfiguration des Kristalls im Realraum wiedergeben. Eine weitere Möglichkeit ist die Annäherung über den reziproken Raum beziehungsweise das Streubild, wie im Konzentrationswellenmechanismus von Krivoglaz. Der dritte Ansatz besteht darin, simulierte Streubilder mit experimentell erhaltenen zu vergleichen und dadurch Aufschlüsse über die Kristallkonfiguration zu erhalten. Im folgenden werden die drei Ansätze erklärt, beziehungsweise auf [31] sowie [24].

3.1 Realraumansatz (Borie und Sparks 1971)

Dieser Ansatz beschreibt die diffuse Streuung in Abhängigkeit von Abweichungen im Realraum. Diese Abweichungen werden dabei durch wenige Parameter beschrieben, die die Wechselwirkungen zwischen den Atomen – chemische sowie displazive

Paarwechselwirkungen – betrachten. Die Parameter geben dabei etwa die Wahrscheinlichkeit an, dass benachbarte Atome gleicher (ungleicher) Art sind oder gleich (gegen- gleich) ausgelenkt sind.

Der Realraumansatz bietet Vorteile bei Problemen, die eine breit verteilte diffuse Intensität aufweisen und durch wenige Korrelationsparameter beschreibbar sind.

Mathematisch ist der Realraumansatz eine Entwicklung des Exponenten der Intensität aus Gleichung 2.5. Da die diffuse Intensität in Abhängigkeit von den Abweichungen des realen Kristalls vom idealen Kristall beschrieben werden soll, wird die tatsächliche Atomposition auch auf diese Weise angegeben. Die ideale Atomposition (\mathbf{r}_n) wird dazu um eine kleine Abweichung (\mathbf{u}_n) ergänzt. Die so erhaltene Reihenentwicklung ist damit abhängig von Potenzen von $(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)^n$,

$$I(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_m + \mathbf{u}_m - \mathbf{r}_n - \mathbf{u}_n)} \quad (3.1)$$

$$\approx \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{mn}} \left\{ 1 + i\mathbf{q}(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n) - \frac{1}{2} [\mathbf{q}(\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_n)]^2 + \dots \right\}$$

mit dem Differenzvektor $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$.

Die Intensität setzt sich zusammen aus einem Bragganteil und einem diffusen Anteil, wobei letzterer um mehrere Größenordnungen kleiner ist.

$$I(\mathbf{q}) = I_{\text{Bragg}} + I_{\text{diffus}} \quad (3.2)$$

Subtrahiert man den Bragganteil, so gibt die erhaltene Gleichung nur noch die diffuse Intensität als Summe vieler Terme an, die mit unterschiedlicher Ordnung von der Abweichung abhängen.

$$I_{\text{diffus}} \approx I_0 + I_1 + I_2 + \dots \quad (3.3)$$

Die einzelnen Beiträge zur Intensität haben unterschiedliche Ursachen, so bezeichnet der Term nullter Ordnung (I_0) die diffuse Intensität, die durch SRO hervorgerufen wird. Die Parameter zur Beschreibung der SRO werden Warren-Cowley-Parameter (α_{mn}^{ij}) genannt. Sie sind definiert als

$$\alpha_{mn}^{ij} \equiv 1 - \frac{P_{mn}^{ij}}{c_j} \quad (3.4)$$

Die Indizes i, j bezeichnen dabei die Atomsorte, in binären Legierungen also A oder B. Der Bruchterm setzt die tatsächliche Wahrscheinlichkeit, ein Atompaar ij , verbunden durch einen Vektor (\mathbf{r}_{mn}) im Material zu finden, in Relation zur Konzentration (c_j), die der Paar-Wahrscheinlichkeit in einem völlig ungeordneten Material entspricht.

Der nächste Term (I_1) ist linear von der Auslenkung abhängig und ist auf die diffuse

Intensität aufgrund von statischen Gitterverzerrungen zurückzuführen (Warren Size Effect). Der Anteil I_2 ist von der quadratischen Auslenkung abhängig, er beschreibt die erste Ordnung der dynamischen Auslenkung durch thermische Bewegung (TDS).

Die Methode von Borie und Sparks basiert auf der Symmetrie der diffusen Streuung um die Braggpeaks (sinus- und cosinus-Terme) und nützt diese für eine Vereinfachung und Reduzierung der zu bestimmenden Terme. Außerdem geht diese Methode davon aus, dass sich die Atomformfaktoren im betrachteten Bereich nicht oder nur sehr gering ändern, wodurch eine gewichtete Summation der Anteile verschiedener Atomspezies möglich ist. Dadurch geht jedoch die Information über die Verzerrungen und diffusen Streuungen der einzelnen Atomsorten verloren. Durch diese vereinfachenden Voraussetzungen wird die Anwendung der Theorie eingeschränkt auf Neutronenstreuexperimente bzw. für Röntgenstreuexperimente auf einen sehr kleinen Bereich des reziproken Raums.

Eine Methode, die diese Probleme beseitigen kann, ist die Georgopoulos-Cohen-Methode (1977), die auf der Borie-Sparks-Methode beruht, jedoch keine gewichtete Summation vornimmt. Dadurch ergeben sich zwar mehr Terme für die Intensitätsanteile, diese sind jedoch streng periodisch im reziproken Raum. Die Abhängigkeit der Streuung vom Atomformfaktor wird bei dieser Methode explizit zur Trennung der einzelnen Anteile ausgenutzt. Diese Methode ist daher deutlich komplizierter und benötigt sowohl mehr Messpunkte als auch längere Zeiten für die Auswertung. Symmetrieüberlegungen können zwar auch hier die Anzahl der nötigen Parameter reduzieren, es bleibt jedoch ein Faktor zwei in der Anzahl der benötigten Messpunkte. Darüber hinaus ist auch das Mindestvolumen im reziproken Raum, das für eine vollständige Trennung der Komponenten nötig ist, deutlich größer.

3.2 Reziprokraumansatz (Krivoglaz 1969 etc)

Der Reziprokraumansatz betrachtet alle Punkte im Streubild, die eine endliche Intensität aufweisen als eine Modulation der realen Kristallstruktur. Die Intensität im Streubild ist mit der Abweichung von der idealen Kristallstruktur korreliert. Eine mathematische Betrachtung dieser Methode ist in [31] nachzulesen.

Diese Methode bietet vor allem Vorteile bei Streubildern, die eher scharfe diffuse Intensitäten aufweisen, etwa Satellitenreflexe in der Nähe von Braggreflexen. Durch die Beschränkung der diffusen Intensität auf einen kleinen Bereich des reziproken Raums ist eine Beschreibung durch eine kleine Anzahl von Wellenvektoren möglich, im Realraumansatz wäre für die Beschreibung jedoch eine deutlich größere Anzahl an Korrelationsparametern nötig. Eine derart konzentrierte diffuse Intensität tritt etwa für den Fall langreichweitiger Ordnung auf, die Überstrukturreflexe hervorruft.

3.3 Simulationsansatz

Die mathematischen Ansätze – sowohl im Real- als auch im Reziprokraum – können durch geeignete Wahl der Parameter das Streubild beschreiben. Das Ziel ist jedoch, ein physikalisches Modell des Materials und der darin auftretenden Wechselwirkungen zu erzeugen, das zum beobachteten Streubild passt. Dabei kommt jedoch erschwerend hinzu, dass die ermittelten Paarwechselwirkungsparameter nicht eindeutig sind: mehrere verschiedene Kristallstrukturen können ein identes Streubild hervorrufen. Dies liegt an der Beschränkung auf Paarwechselwirkungen, die Mehrkörperwechselwirkungen außer Acht lässt. Zwei Strukturen können bei identen Paarwechselwirkungen ein identes Streubild liefern, obwohl die Strukturen aufgrund von Mehrkörperwechselwirkungen völlig unterschiedlich aufgebaut sind. Zudem können durch mathematische Modelle unphysikalische Lösungen und Strukturen ermittelt werden, die keine reale Bedeutung haben. Um dieses Problem zu bekämpfen, kann der Ablauf umgekehrt werden, indem zuerst ein physikalisches Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungen erstellt wird und daraus die Streubilder und diffusen Streuungen ermittelt werden. Durch iterative Änderung des Modells wird das simulierte Streubild so lange angepasst, bis es qualitativ einem experimentell erhaltenem Streubild ähnelt. Dieser Ansatz der Beschreibung diffuser Intensität ist vor allem durch die Entwicklung und Verbesserung der Computer und der dadurch enorm gesteigerten Rechenleistung ermöglicht worden.

In der Erstellung des physikalischen Modells des Kristalls können dabei bereits bekannte Eigenschaften – etwa die Gitterkonstante, Atomradien, Kristallstruktur – einfließen. Auf diese Weise können mathematisch mögliche, physikalisch aber unmögliche (unwahrscheinliche) Strukturen ausgeschlossen werden.

Es gibt verschiedene Techniken, die für die Simulation verwendet werden können, etwa Monte Carlo Methoden. Im Rahmen der Einarbeitung für diese Arbeit wurden mehrere Kristallstrukturen simuliert, zunächst in ihrer perfekten stöchiometrischen Zusammensetzung, später mit geänderten Konzentrationen. Ebenso wurden die Auswirkungen von Defekten, etwa Verzerrungen aufgrund unterschiedlicher Atomradien, Besetzungsunordnungen aufgrund der geänderten Zusammensetzung sowie Auslenkungen durch thermische Schwingungen simuliert. Zunächst wurden die daraus erhaltenen Streubilder – hauptsächlich der diffuse Anteil – erstellt, um aus ihnen Vergleiche mit Messungen zu erzielen, im Laufe der Arbeit verlagerte sich der Schwerpunkt jedoch auf die Betrachtung der im Kristall vorhandenen Bindungslängen. Daher konzentriert sich diese Arbeit vorwiegend auf die Messungen der Bindungslängen bzw. Atompaarabstände, die aus der Paarverteilungsfunktion erhalten wurden. Für die Simulation von einfachen Kristallstrukturen und ihrer diffusen Streubilder wurde für diese Arbeit das Softwarepaket DISCUS [16] verwendet, das von Reinhard Neder und Thomas Proffen entwickelt wurde. Grundlagen zur Bedienung des Programms DISCUS sind im ent-

haltenen User Guide enthalten, eine ausführlichere Beschreibung und einige Beispiele findet man in [17].

4 Paarverteilungsfunktion, pair distribution function, PDF

4.1	Vom Kristallmodell zur Paarverteilungsfunktion	33
4.2	Vom Streubild zur Paarverteilungsfunktion	35
4.3	Messung der PDF	39
4.3.1	Probenvorbereitung	39
4.3.2	Messaufbau	40
4.3.3	Auswertungen	42
4.3.4	Vergleich der Messungen von XRC und AGH	46
4.3.5	Vergleich der Messungen von XRC und AGH mit der Simulation	49
4.3.6	Zusammenfassung und Ausblick	55

Dieses Kapitel befasst sich mit der radialen Paarverteilungsfunktion, wobei zunächst die Grundlage und Herleitung der PDF beschrieben wird und danach auf die Berechnung der PDF eingegangen wird, sowohl ausgehend vom Kristallmodell als auch von Streubildern. Danach werden die Messungen der PDF beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sowie die Auswertungen derselben. Die Beschreibung bezieht sich dabei auf [19, Kap. 7], [1, 21, 22, 23].

Eine Möglichkeit, kurzreichweitige Ordnung in Kristallen zu untersuchen, ist durch die Betrachtung der radialen Paarverteilungsfunktion (pair distribution function, PDF). Diese charakterisiert die unmittelbare Umgebung von Teilchen im Kristall und ist experimentell – bei Messungen mit Röntgen- oder Neutronenstreuung – über den Strukturfaktor $S(q)$ zugänglich. Debye hat in [4] bereits 1915 den Strukturfaktor hergeleitet, die Berechnung der PDF basiert auf dieser Arbeit, sie war jedoch zu jener Zeit noch nicht möglich. Die radiale Paarverteilungsfunktion ist eine totale Streumethode, das bedeutet, dass die gesamte gestreute Intensität – sowohl Braggstreuung als auch diffuse Streuung – zur Auswertung herangezogen wird. Diese Methode wurde erstmals von B. Warren 1934 für Flüssigkeiten angewandt, es gibt jedoch formal keine Einschränkung auf Flüssigkeiten, wodurch sich im Laufe der Zeit auch die Anwendung auf andere Materialien wie beispielsweise Gläser und Festkörper ergab.

Ziel der Paarverteilungsfunktion ist es, die Verteilung der Atome im Material beschreiben zu können. Betrachtet man dazu die Umgebung – eine Kugel mit Radius r – um ein Atom (i) dieses Materials, so findet man darin im Mittel eine abzählbare Anzahl (n) anderer Atome (j), deren Abstand (r_{ij}) noch innerhalb der Kugel liegt. Dies wird durch eine Summe über alle Atompaare (ij) und die Heavysidefunktion (Θ) ausgedrückt.

$$n(r) = \left\langle \sum_{i \neq j} \Theta_{(r-r_{ij})} \right\rangle \quad (4.1)$$

Für ein Material mit homogener Verteilung wäre diese Anzahl einfach das Produkt des betrachteten Kugelvolumens und der Verteilungsdichte (ρ).

$$n_{\text{homogen}}(r) \approx V_{\text{Kugel}} \rho = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (4.2)$$

Ändert man den Kugelradius um ein Stück dr , so ändert sich das Kugelvolumen dementsprechend um eine Kugelschale der Dicke dr . Die damit verbundene Änderung der Atomanzahl hängt also bei homogener (zufälliger) Verteilung wie folgt von dr ab.

$$\frac{dn(r)}{dr} dr \approx 4\pi r^2 dr \rho \quad (4.3)$$

Die Paarverteilungsfunktion drückt das Verhältnis der tatsächlichen Atompaare zu der bei homogener Verteilung zu erwartenden Anzahl aus.

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta_{(r-r_{ij})} \right\rangle \quad (4.4)$$

Diese Gleichungen wurden für Flüssigkeiten und Gase entwickelt, in denen keine geordnete (Kristall-)Struktur auftritt und die Verteilung daher gut durch eine homogene Verteilung beschreibbar ist. Diese ist kugelsymmetrisch, wodurch eine reine Abhängigkeit vom Radius r zur Beschreibung ausreicht. Im Folgenden wird daher nur der Betrag des Abstandsvektors verwendet, ebenso der Betrag des Streuvektors, also $r = |\mathbf{r}|$, $q = |\mathbf{q}|$.

In Festkörpern gibt es durch die geordnete Struktur jedoch zusätzlich eine Richtungsabhängigkeit (θ, ϕ). Da für die Messung jedoch pulverisiertes Material verwendet wird, sind die einzelnen Kristallite zufällig zueinander verteilt und die Winkelabhängigkeit fällt weg. Die in Festkörpern vorhandene Struktur enthält Koordinationsschalen, deren Abstände sowie Besetzungszahlen (im perfekten Kristall) bekannt sind. Diese Abstände werden durch Maxima in der Paarverteilungsfunktion wiedergegeben, die Besetzungszahl bestimmt dabei die Höhe der Maxima.

Die Paarverteilungsfunktion ist im Grunde ein Histogramm der Atompaarabstände im Kristall und ihre Herleitung daher gut nachvollziehbar. Im Folgenden wird an-

schaulich erklärt, wie die resultierende Formel 4.8 für die Paarverteilungsfunktion $G(r)$ zustandekommt.

4.1 Vom Kristallmodell zur Paarverteilungsfunktion

Zunächst wird die Herleitung der PDF aus einem Kristallmodell beziehungsweise einer Simulation eines Kristalls betrachtet. Der Einfachheit halber wird dies anhand eines perfekten zweidimensionalen, einatomigen Kristalls erklärt. Zuerst wird ein Aufatom (hellblau markiert in Abb. 4.1) gewählt und dessen Koordinationsschalen bestimmt, also alle Atome, die sich in gleichem Abstand zum Aufatom befinden, zusammengefasst. Wird nun die Anzahl der Atome in den Koordinationsschalen über dem jeweiligen Abstand zum Aufatom aufgetragen, erhält man ein Histogramm der Atomabstände.

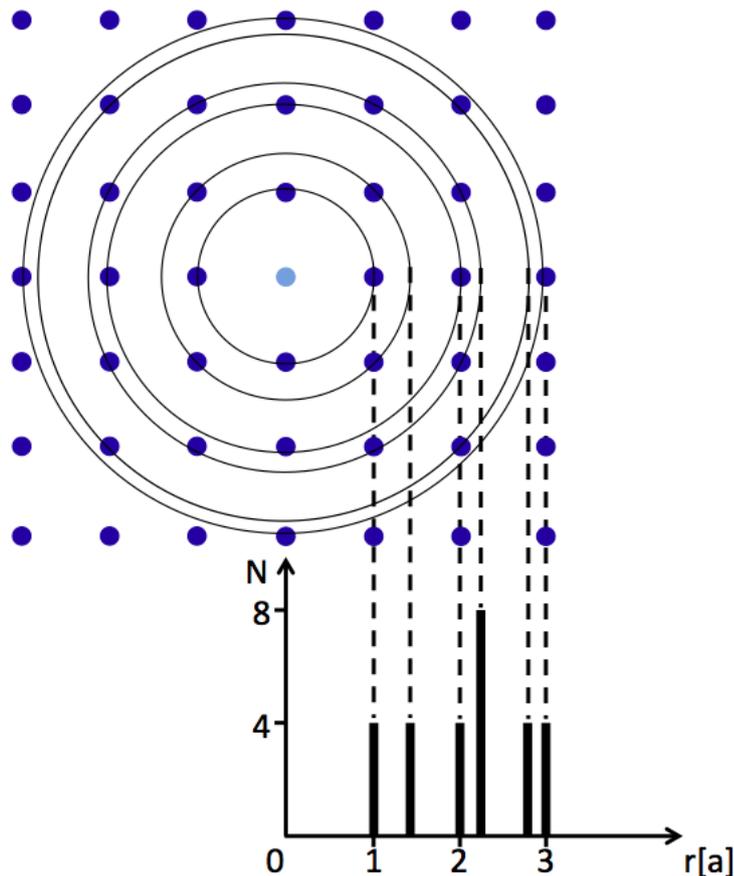


Abbildung 4.1: Schematische Herleitung der PDF als Histogramm der Atomanzahl in den jeweiligen Nachbarschalen.

Die Paarverteilungsfunktion erhält man, wenn man diesen schematischen Ablauf für alle Atome des gesamten Kristalls durchführt und anschließend eine Reihe von Korrekturen durchführt. Das Histogramm eines perfekten Kristalls ist eine Reihe von Delta-

Funktionen in den jeweiligen perfekten Atomabständen der Koordinationsschalen, die der Kristallstruktur entsprechen. Um jedoch auf die Gestalt einer realen PDF zu kommen, muss die Breite der Histogrammbalken erhöht und die Höhe der Balken verringert werden. Im realen Kristall werden die Atome durch eine Vielzahl an Ursachen aus ihren Idealpositionen ausgelenkt, etwa durch statische Verzerrungen, Paarwechselwirkungen mit Nachbaratomen oder thermische Bewegung. Die Amplitude der Auslenkung ist für thermische Schwingungen dabei konstant über den gesamten Kristall, jedoch tendieren NN-Atome zur Schwingung in Phase, wohingegen weiter voneinander entfernte Atome unabhängig voneinander schwingen. Dies wirkt sich dahingehend aus, dass mit steigendem Abstand (r) die Verbreiterung der Histogrammbalken zunimmt, bis schließlich ein Maximalwert erreicht wird.

Um neben einem realen Kristall auch reale Messbedingungen simulieren zu können, muss man in der Berechnung der PDF auch Eigenschaften realer Messgeräte berücksichtigen, wie etwa die Geräteauflösung und die Energie beziehungsweise Wellenlänge der Strahlungsquelle, die den maximal erreichbaren Streuvektor (q_{\max}) bestimmt. Beide Eigenschaften haben Einfluss auf die Breite der Peaks in der simulierten PDF.

Eine weitere wichtige Korrektur wirkt sich auf die Höhe (Intensität) der Peaks aus. Ist im perfekten Histogramm der Atompaarabstand bis zu beliebig hohen Koordinationsschalen beziehungsweise Abständen simulierbar, fällt in der Realität das gemessene Signal mit steigendem q stark ab. Dies liegt einerseits an der Gerätedämpfung, andererseits an der Tatsache, dass Streuprozesse mit steigendem q immer unwahrscheinlicher sind. Betrachtet man einen Kristall mit mehr als einer Atomsorte, kommt zusätzlich der atomare Formfaktor ins Spiel, da die verschiedenen Atome unterschiedlich stark streuen und daher unterschiedliche Beiträge zum Signal liefern.

Als nächster Schritt wird von der so erhaltenen Verteilungsfunktion der Atomabstände im Kristall die Durchschnittslinie subtrahiert. Diese ist das Produkt der Kugeloberfläche (Umfang im 2D-Modell) mit der Dichte und entspricht der zu erwartenden Anzahl an Atompaaren im jeweiligen Abstand bei gänzlich ungeordneter (zufälliger) Struktur. Die so erhaltene Funktion oszilliert um Null, wobei Werte größer Null positive Korrelation bedeuten, es existieren im Kristall also mehr Atompaare im betreffenden Paarabstand als in einer ungeordneten Struktur. Analog gilt dies für Werte kleiner Null und negative Korrelation. Für große Abstände nähert sich die PDF immer gegen Null an, da für die Bestimmung der PDF die Streuung an Pulver (gefüllt in Kapillaren) gemessen wird. Innerhalb der kleinen Pulverpartikel ist die Kristallstruktur und damit die geordneten Paarabstände erhalten. Für Abstände, die über die Größe der Pulverpartikel (Kristallite) gehen, besteht jedoch kein geordneter Zusammenhang mehr, da alle Partikel zufällig zueinander orientiert sind.

Die Paarverteilungsfunktion $G(r)$ enthält also mehrere Informationen über das Material (siehe Abb. 4.2):

- **Bindungslänge:** Die Positionen der Peaks geben die Abstände der Atompaare wieder.
- **Bindungslängenverteilung:** Die Breite der Peaks ist proportional zur Auslenkung aus der Idealposition, etwa durch thermische Bewegung oder statische Verzerrungen.
- **Nachbaranzahl:** Die Höhe der Peaks ist proportional zur Anzahl der Atompaare in einatomigen Kristallen. Bei mehratomigen Kristallen kommt eine zusätzliche Gewichtung durch die unterschiedlichen Atomstreu Faktoren hinzu.
- **Partikelgröße:** Für Nanopartikel sinkt die Amplitude von $G(r)$ mit Überschreiten des Partikelradius sehr schnell auf Null ab, wodurch deren Größe abgeschätzt werden kann.

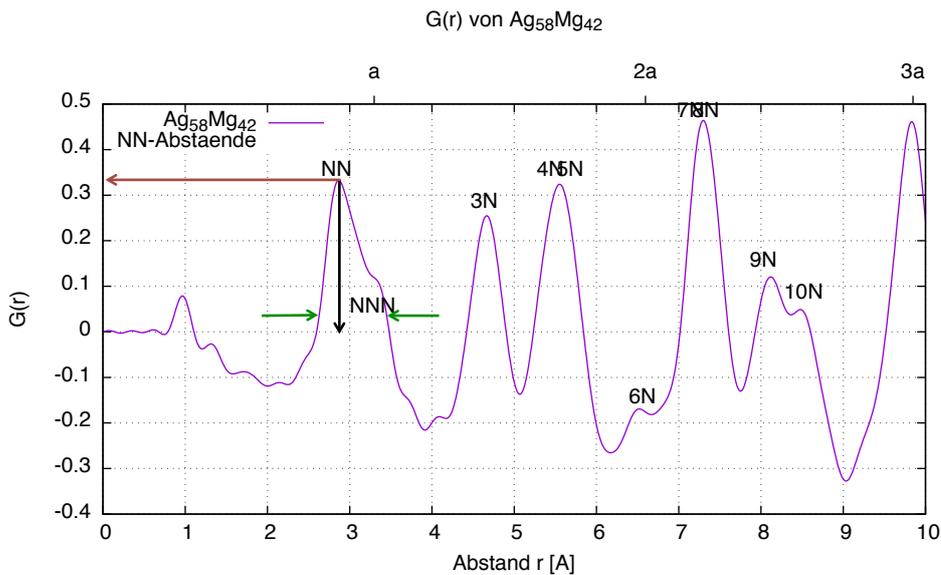


Abbildung 4.2: Informationen aus der Paarverteilungsfunktion.

4.2 Vom Streubild zur Paarverteilungsfunktion

Wie bereits erwähnt, benutzt man zur Berechnung der PDF die vollständige gestreute Intensität, also Braggpeaks und diffuse Streuung zusammen. Ausgangspunkt für die Berechnung der PDF (mithilfe des Programms PDFgetX3 [11]) ist eine Messung der

Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ oder Streuvektor q . Diese erhält man etwa durch radiale Integration eines 2D-Streubildes (bei Messung mit Photoplaten oder Plattendetektoren) oder durch Verwendung von Liniendetektoren (Punkt-detektoren), wie bei Pulvermessungen mit Kapillaren.

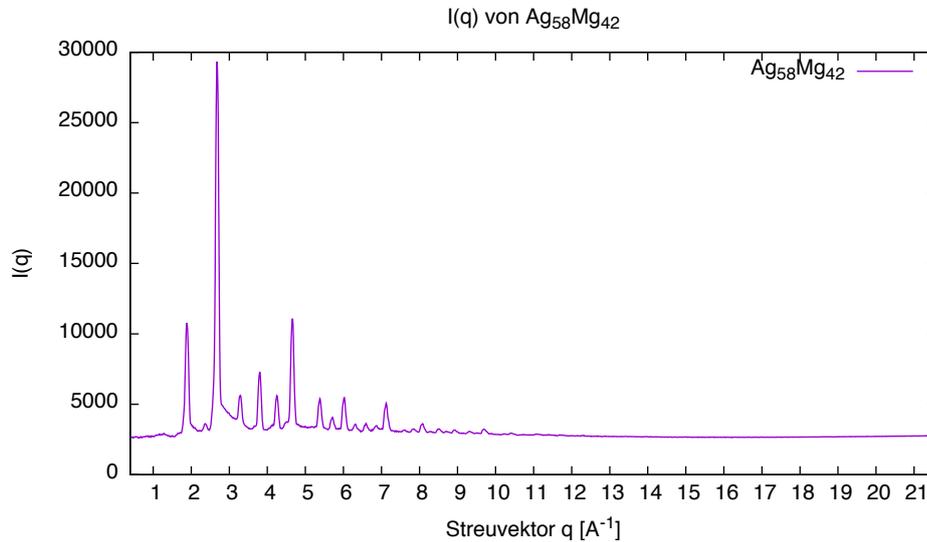


Abbildung 4.3: Intensitätsverteilung $I(q)$ nach Korrektur durch PDFgetX3.

Die erhaltene Intensitätsverteilung ($I(q)$, Abb. 4.3) muss zunächst mehrere Korrekturen durchlaufen, ehe man daraus die PDF erhält. Um die diffuse Hintergrundstreuung – die nicht vom Material selbst, sondern von der Kapillare, Luftstreuung oder Streuung an Geräteteilen hervorgerufen wird – aus dem gemessenen Signal entfernen zu können, muss eine Leermessung (leere Kapillare) durchgeführt werden. Das so gemessene Hintergrundsignal wird später (mit geeigneter Gewichtung) vom gemessenen Signal abgezogen, siehe Abb. 4.13. Weitere Korrekturen betreffen die inelastische Comptonstreuung sowie Mehrfachstreuung, die Detektoreffizienz und den Atomformfaktor. All diese Korrekturen werden bei Einstellung der richtigen Parameter dankenswerterweise vom Programm PDFgetX3 erledigt, das die Intensitätsverteilung ($I(q)$) verarbeitet und daraus die Paarverteilungsfunktion über mehrere Schritte berechnet.

Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben, ist die gemessene Intensität ein Produkt aus Atomformfaktor ($f(q)$) und Strukturfaktor ($S(q)$) und lässt sich darstellen als

$$I(q) = N|f(q)|^2 S(q) \quad (4.5)$$

Normiert man die Intensitätsverteilung auf den Streuquerschnitt, erhält man den Strukturfaktor $S(q)$, siehe Abb. 4.4. Für Röntgenstreuungsmessungen ist der Streuquerschnitt das Quadrat des Atomformfaktors ($|f(q)|^2$), für Neutronenstreuung das Quadrat der Streulänge (b^2). Da der Atomformfaktor für steigende Werte von q sinkt, steigt

der Strukturfaktor für steigende q -Werte, verglichen mit der gemessenen Intensitätsverteilung. Dies bringt eine Gewichtung der gemessenen Intensität für steigende q -Werte, wodurch man in $S(q)$ über einen größeren Bereich noch ein erkennbares Signal erhält. Daher ist es wichtig, die Messungen der Intensität über einen entsprechend großen q -Bereich – also bis zu großen Streuwinkeln (2θ) – durchzuführen, um möglichst viel Information zu erhalten. Außerdem ist wichtig, dass für große q -Werte eine gleich gute Statistik wie im niedrigen q -Wertebereich vorliegt, da durch die Division durch sehr kleine Werte ($f(q)$) Ungenauigkeiten im gemessenen Signal sehr verstärkt werden. Dies wird erreicht, indem für große q -Werte länger gemessen wird.

$S(q)$ oszilliert um den Wert Eins wobei die Oszillationen mit q abnehmen und sich letztlich Eins annähern ($S(q \rightarrow \infty) = 1.0$). Der Abfall des Signals von $S(q)$ hängt von der Probe und der Messtemperatur ab, die Grenze für ein noch erkennbares Signal liegt aber typischerweise bei q -Werten zwischen 30 und 50 \AA^{-1} . Bei Pulverstreuungsmessungen mit üblichen Laborröntgenquellen – etwa Kupfer- oder Molybdänanoden – können q -Werte bis maximal 8 \AA^{-1} (Cu K_α) beziehungsweise 16 \AA^{-1} (Mo K_α) gemessen werden, besser geeignet sind Messungen mit Silberanoden (21 \AA^{-1} (Ag K_α)). Für eine gute Auflösung im Realraum, eine genauere Statistik der Messdaten und generell schnellere Messungen aufgrund hoher Strahlintensitäten sind Synchrotronmessungen durchzuführen.

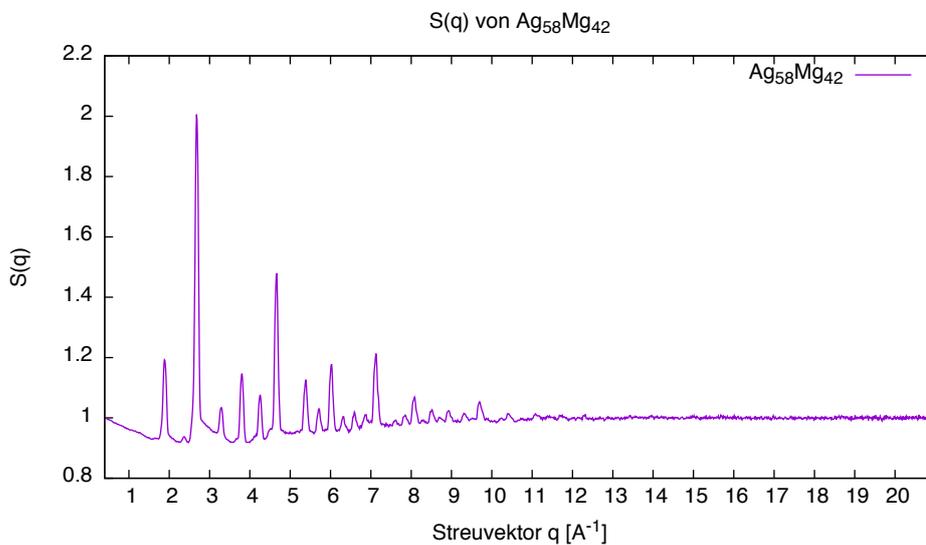


Abbildung 4.4: Strukturfaktor $S(q)$ berechnet durch PDFgetX3.

Im nächsten Schritt wird der reduzierte Strukturfaktor ($F(q)$, Abb. 4.5) berechnet, der eine Gewichtung des Strukturfaktors ($S(q)$) mit steigenden Werten für q darstellt, nachdem dieser um Eins reduziert wurde.

$$F(q) = q [(S(q) - 1)] \quad (4.6)$$

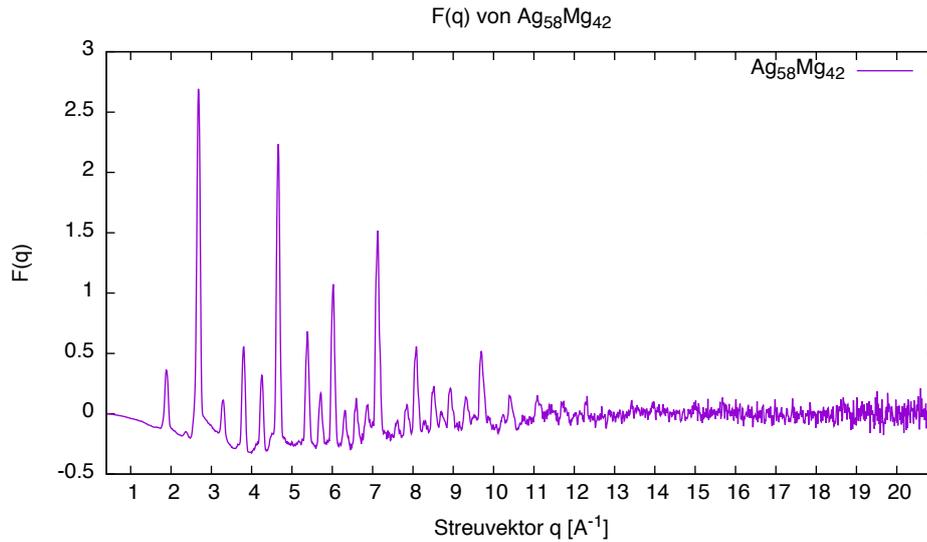


Abbildung 4.5: Reduzierter Strukturfaktor $F(q)$ berechnet durch PDFgetX3.

Bevor $F(q)$ im letzten Schritt durch Fouriertransformation zur Paarverteilungsfunktion wird, muss zunächst ein Wert für den maximalen Streuvektor (q_{\max}) bestimmt werden, bis zu dem diese Fouriertransformation durchgeführt wird. Der Wert von q_{\max} wird dabei von der Strahlungsquelle (Energie, Wellenlänge) bestimmt, zudem soll $F(q)$ bei diesem Wert gegen Null gehen, was in diesem Schritt kontrolliert werden kann.

$$F(q_{\max}) = 0.0 \quad (4.7)$$

Schließlich wird die Paarverteilungsfunktion ($G(r)$, Abb. 4.6) durch eine Fouriertransformation von $F(q)$ berechnet.

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q [S(q) - 1] \sin(qr) dq. \quad (4.8)$$

Wie bereits erwähnt, spiegeln die Maxima in der Paarverteilungsfunktion jene Abstände wider, für die die Wahrscheinlichkeit von Paaren höher ist als in ungeordnetem Material, also die Abstände der Koordinationsschalen im Kristall. Durch die Größe der im Material vorkommenden Atome und deren Abstoßung muss der kleinstmögliche Abstand zweier Atome mindestens die Summe ihrer Radien sein. Durch den experimentell zugänglichen limitierten Winkelbereich sowie die Wahl eines endlichen Wertes (q_{\max}) für die Obergrenze der Fouriertransformation kommt es jedoch zu Artefakten in der Darstellung der PDF, die noch kleinere Atomabstände suggerieren, diese müssen für die Auswertung jedoch vernachlässigt werden.

Ein Vorteil der PDF ist, dass bei guter Auflösung im q -Raum mit heutigen Methoden Messungen der Atompaarabstände über einen sehr großen Bereich – weit über die ersten Nachbarschalen hinaus – möglich sind. Interpretierbare Strukturinformationen

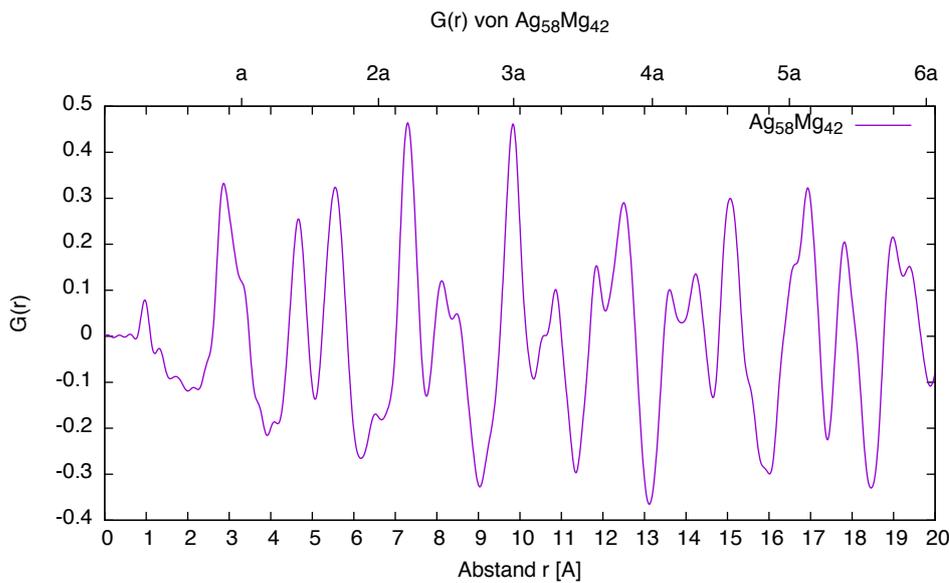


Abbildung 4.6: Ausschnitt der Paarverteilungsfunktion $G(r)$ berechnet durch PDFgetX3.

über mehrere hundert Ångström können mit Synchrotronmessungen erzielt werden.

4.3 Messung der PDF

Messungen zur Bestimmung der Paarverteilungsfunktion wurden am X-Ray-Center (XRC) der technischen Universität Wien (TU Wien) [32], sowie an der wissenschaftlich-technischen Universität (AGH) in Krakau [13] durchgeführt. Anfängliche Probemessungen wurden auch im SAXS-Labor der Universität Wien durchgeführt. Die verwendeten Proben verschiedener Legierungen mussten dafür zunächst vorbereitet werden.

4.3.1 Probenvorbereitung

Zunächst wurde versucht, Pulver für die Messung aus einer Silber-Magnesium-Legierung ($\text{Ag}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}$) zu erzeugen. Dafür wurde eine bereits vorhandene dünne Scheibe des Materials in einer Schwingmühle [Retsch MM400] gemahlen. Dafür wird das Probenmaterial zusammen mit einer Stahlkugel in einen Stahlbehälter gegeben und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, wodurch das Probenmaterial spröde wird und sich dadurch besser zu Pulver mahlen lässt. Durch das Mahlen bei der niedrigen Stickstofftemperatur wird zudem die Entstehung von Strukturdefekten verhindert, die bei Deformationen bei höheren Temperaturen sonst auftreten. Die so gekühlte Probe wird in die Schwingmühle eingespannt und für etwa 30 Sekunden bei 25 Hertz gemahlen. Dies funktionierte jedoch nicht zufriedenstellend; das Probenmaterial war nach dem ersten Mahldurchgang noch zu grob, nach mehreren weiteren Durchgängen flockig. Als Ursache hierfür wurde eine unzureichende Kühlung des Materials beziehungsweise

die Erhitzung desselben während des Mahlprozesses vermutet, doch selbst ein zweiter Versuch mit verlängerten Kühlzeiten und vierzig Mahldurchläufen zu je nur 20 Sekunden brachte nicht die gewünschte Lösung. Das dabei entstandene Pulver war zwar fein genug – die Partikel waren im Mikroskop maximal 0.4 mm groß – jedoch hatte sich ein großer Teil des Materials im Laufe der Mahldurchgänge an die Stahlkugel angelegt, so dass nicht genug Material für die Füllung einer Kapillare übrig blieb, um Messungen durchzuführen, wie in Abbildung 4.7 zu sehen.



Abbildung 4.7: Probenvorbereitung: links eine Stahlkugel der Schwingmühle zu Beginn, rechts nach dem Mahlprozess; die Kugel ist von einer Schicht des Probenmaterials überzogen.

Die verwendete Methode zur Erzeugung von Pulvern der Proben war schließlich mit technisch einfacheren Mitteln erfolgreich. Von den gezüchteten Kristallen wurde zunächst Material per Hand abgefeilt und die so gewonnenen Späne bei etwa zwei Drittel der Schmelztemperatur fünfzehn Minuten lang geheizt und im Anschluss mit niedrigerer Temperatur nachgeheizt, um etwaige entstandene Defekte im Material auszuheilen. Danach wurde das grobe Pulver mit flüssigem Stickstoff gekühlt und in einem keramischen Mörser per Hand gemahlen. Das so entstandene feine Pulver wurde danach noch bei 70 °C getrocknet, um die durch Kondensation entstandene Feuchtigkeit los zu werden. Zum Schluss wurden Glaskapillaren – 0.5 mm Durchmesser bei 0.01 mm Glasstärke – mit dem Pulver gefüllt und durch Verschmelzen des offenen Endes luftdicht verschlossen.

Nach der Fixierung der Kapillare in einem Probenhalter mittels Wachs und der anschließenden Justierung des für die Messung verwendeten Goniometers konnten die Messungen durchgeführt werden.

4.3.2 Messaufbau

Für die Messung auf der TU Wien wurde ein Empyrian PANalytical Diffractometer verwendet, der Messaufbau ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Die Röntgenquelle und der Detektor sind dabei auf beweglichen Armen montiert, die Kapillare ist in deren Rotationszentrum montiert und wird während der gesamten Messung entlang der Längsach-

se gedreht, um mögliche Vorzugsrichtungen und Winkelabhängigkeiten in der Probe auszuschalten. Für die Messungen wurde eine Silberanode als Strahlungsquelle und ein Szintillationsdetektor verwendet. Zudem wurden im Strahlengang Blenden und Filter installiert; zwischen Anode und Probe sorgt der Divergenzschlitz und der Antiscatterschlitz für ein gut definiertes eingehendes Strahlprofil, eine Schlitzblende vor dem Detektor erfüllt diese Aufgabe für den ausgehenden Strahl. Zur Verhinderung von Fluoreszenz kann zudem ein Filter in den Strahlengang eingebaut werden. Für die durchgeführten Messungen (NiPt, AgMg) der Proben wurde ein Rhodium-Filter vor der Probe verwendet.

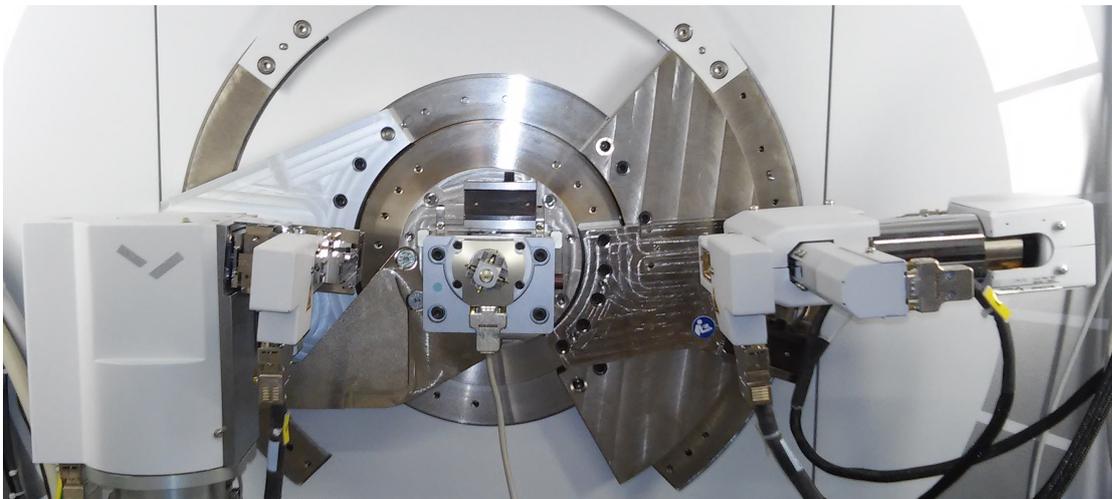


Abbildung 4.8: Aufbau des Emphyrian PANalytical Diffractometer: Röntgenröhre, Strahlblenden und Filter, rotierende Probenkapillare, Strahlblenden, Szintillationsdetektor (v.l.n.r.).

Dieser Messaufbau erlaubt es, bis zu sehr großen Streuwinkeln zu messen, jedoch muss berücksichtigt werden, dass für große Winkel die Intensität bereits sehr klein ist. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird die Messung für steigende Streuwinkel beziehungsweise q -Werte gewichtet. Dazu wird der gesamte gemessene Winkelbereich in Intervalle unterteilt und diese verschieden oft gemessen. Während für das erste Intervall (kleine Winkel) also nur ein Messdurchlauf erfolgt, wird das letzte Intervall fünfzehn mal gemessen. In der Auswertung wird dies später berücksichtigt, indem die Intensität nicht in totalen Werten sondern in Counts pro Sekunde angezeigt wird.

Da die gesamte Messzeit durch diese Art der Gewichtung jedoch sehr lange werden kann, ist es sinnvoll, zunächst eine Abschätzung der Kosten und Nutzen dieser Methode durchzuführen. Um eine genaue Auflösung der Messung zu erreichen, wird die Schrittweite (step size) des Streuwinkels – also die Position des Punktdetektors – sehr klein gewählt. Die Messdauer für jeden einzelnen Messpunkt beträgt nur ein paar Sekunden, das ist für kleine Streuwinkel ausreichend lange. Durch den großen Winkelbereich, über den gemessen wird und die zuvor erwähnte Gewichtung ergibt sich

jedoch rasch eine Gesamtmesszeit von etwa einem Tag. Die Abschätzung besteht darin, den gemessenen Winkelbereich groß genug zu wählen, um möglichst viel Information zu gewinnen, jedoch klein genug, um die Messung nicht unnötig zu verlängern. Durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem maximalen Streuwinkel $2\theta_{\max}$ und dem daraus resultierenden größten Streuvektor q_{\max} über die Beziehung

$$q_{\max} = 4\pi \frac{\sin(\theta_{\max})}{\lambda} \quad (4.9)$$

bringt eine Vergrößerung des gemessenen Winkelbereichs für zunehmend große Winkel eine immer geringere Vergrößerung des erhaltenen q -Bereichs. Es ist daher besser, den Winkelbereich einzuschränken und die so gewonnene Zeit in die restliche Messung zu investieren, um eine bessere Statistik zu erhalten.

Für die durchgeführten Messungen im XRC der TU Wien wurde eine Silberanode als Röntgenquelle verwendet, die Wellenlänge beträgt 0.560885 \AA nach Gewichtung von $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$, der maximal zugängliche q -Wert beträgt 21.6 \AA^{-1} . Die Messungen wurden über achtzehn Stunden durchgeführt, der gemessene Winkelbereich ging bis $2\theta = 150^\circ$.

4.3.3 Auswertungen

Die Auswertung erfolgte für beide Messungen, aufgrund von auftretenden Problemen bei der NiPt-Messung wurde diese jedoch nicht so umfassend durchgeführt.

AgMg- Legierung

Die Legierung AgMg besitzt in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung (Verhältnis 1:1) Cäsiumchloridstruktur (B2), siehe Kapitel 1.3.1. Die verwendete Legierung wurde im eigenen Labor erzeugt und sollte eine Zusammensetzung von 55 % Silber und 45 % Magnesium sein ($\text{Ag}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}$), eine später durchgeführte Messung mit EDX ergab jedoch eine tatsächliche Zusammensetzung von $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$, die auf Abdampfverluste von Mg zurückzuführen sind. Die Legierung ist dennoch nahe genug an der stöchiometrischen Zusammensetzung, um die B2-Struktur einzunehmen, der Überschuss an Ag-Atomen führt jedoch zwangsweise zu Fehlbesetzungen im Mg-Untergitter. Die Gitterkonstante der AgMg-Legierung in B2-Struktur beträgt 3.3132 \AA [12]. Da die vorliegende Probe jedoch eine abweichende Zusammensetzung besitzt und zudem in der Literatur auch andere Werte für die Gitterkonstante zu finden sind – etwa in [29] – wurde für die Gitterkonstante für die vorliegende Zusammensetzung $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ eine Extrapolation der Werte aus [12, Tabelle 1] und [15, Table 6] durchgeführt, wobei aus letzterer Arbeit nur die Werte für Einphasenlegierungen herangezogen wurden, siehe 4.9. Wie in [12] erwähnt, sind die Leerstellen für Zusammensetzungen im Bereich oberhalb von 50 % Ag-Anteil vernachlässigbar, es existieren lediglich Antistrukturato-

me, also Ag-Atome auf den Plätzen des Mg-Untergitters. [12] erwähnt zudem, dass die Gitterkonstante unter- und oberhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung linear von der Konzentration abhängig ist (Vegardsche Regel), mit einer Unstetigkeitsstelle an ebendieser Stelle (0.5). Daher wurde neben dem Fit über den gesamten Bereich auch ein zweiter Fit für den Bereich oberhalb von 50 % Ag-Anteil erstellt. Aus diesem zweiten Fit ergibt sich für 58 % Ag-Anteil eine Gitterkonstante von $3.298 \pm 0.017 \text{ \AA}$.

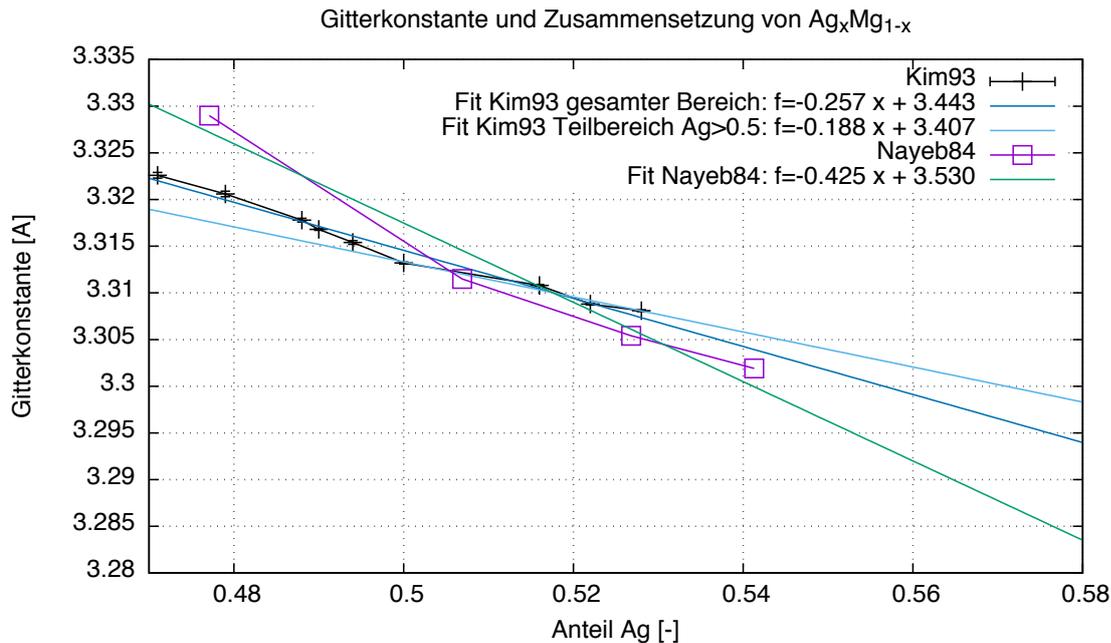


Abbildung 4.9: Extrapolation der Gitterkonstante aus [12], [15].

Zum Vergleich wurde die Gitterkonstante der gemessenen Probe ebenfalls berechnet, und zwar mit Hilfe der so genannten Nelson-Riley-Funktion, siehe Glg. 4.10 [18]. Diese stellt einen Zusammenhang zwischen dem Brechungswinkel θ und der Gitterkonstante her, bzw. drückt sie den Fehler der Gitterkonstante in Abhängigkeit von $\sin \theta$ und $\cot \theta$ aus, ihre Herleitung erfolgt über eine Ableitung des Bragg-Gesetzes. Die Nelson-Riley-Funktion stellt dabei die relative Ungenauigkeit der aus der Messung bestimmten Gitterkonstante in Abhängigkeit von den Streuwinkeln dar. Aufgetragen wird schließlich die berechnete Gitterkonstante a über der Nelson-Riley-Funktion. Ein linearer Fit wird bis zum Schnittpunkt mit der y -Achse extrapoliert, um daraus die Gitterkonstante zu bestimmen. Der Schnittpunkt liegt bei $x = 0$, also bei $\theta = 90^\circ$ bzw. in Rückstreugeometrie, wo die durch die Nelson-Riley-Funktion beschriebenen Fehler gegen Null gehen.

$$\frac{\Delta a}{a} = K \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (4.10)$$

Die Berechnung der Gitterkonstante wurde für beide Versuchsaufbauten (XRC und AGH) durchgeführt, wobei die Bestimmung der Streuwinkel über den Strukturfaktor

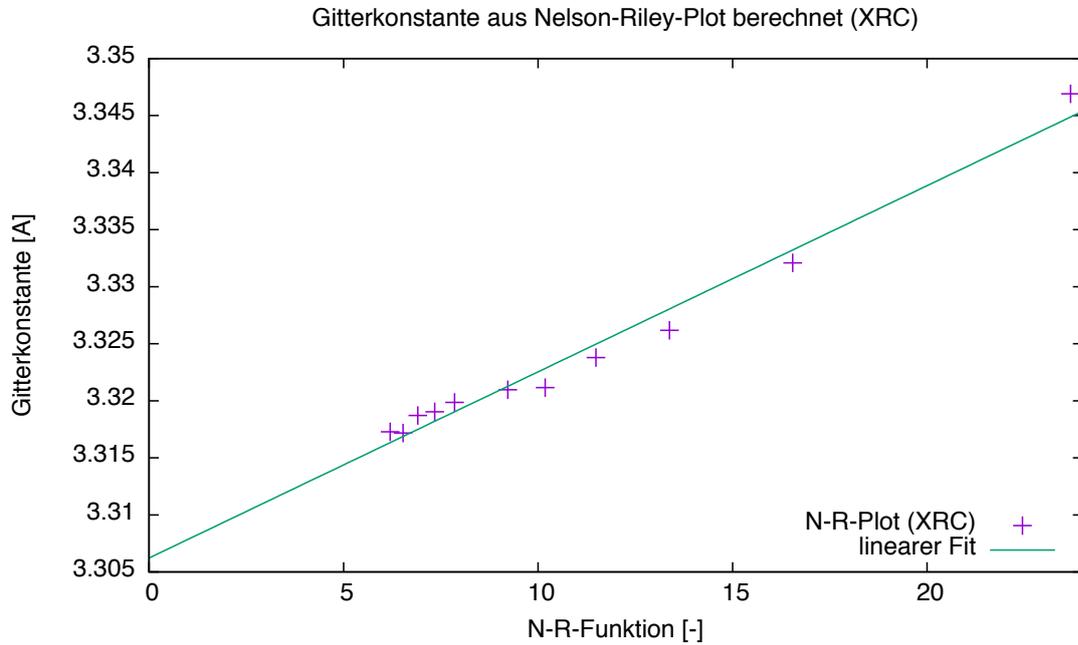
$S(q)$ durchgeführt wurde. Für die XRC-Messung ergab sich daraus eine Gitterkonstante von $3.306 \pm 0.001 \text{ \AA}$, für die Messung an der AGH ebenfalls $3.306 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Die beiden Plots sind in Abb. 4.10 zu sehen.

Für diese Legierung wurden am XRC der TU Wien zwei Messungen durchgeführt, wobei lediglich die zweite Messung für die genauere Auswertung herangezogen wurde. Bei der ersten Messung wurde festgestellt, dass aufgrund angeregter Fluoreszenz in der Probe über den gesamten gemessenen Bereich eine hohe diffuse Hintergrundstrahlung auftrat und dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert wurde. Die Fluoreszenz wurde durch die K_β -Strahlung hervorgerufen, das Anbringen des Rhodium-Filters vor (anstatt zuvor nach) der Probe konnte dies in der zweiten Messung verhindern. Durch das Herausfiltern der K_β -Strahlung sank zwar die gesamte Intensität (siehe Abb. 4.11), das Signal-Rausch-Verhältnis war jedoch besser, was aus dem Vergleich der PDF für die beiden Messungen ersichtlich wird (siehe Abb. 4.12).

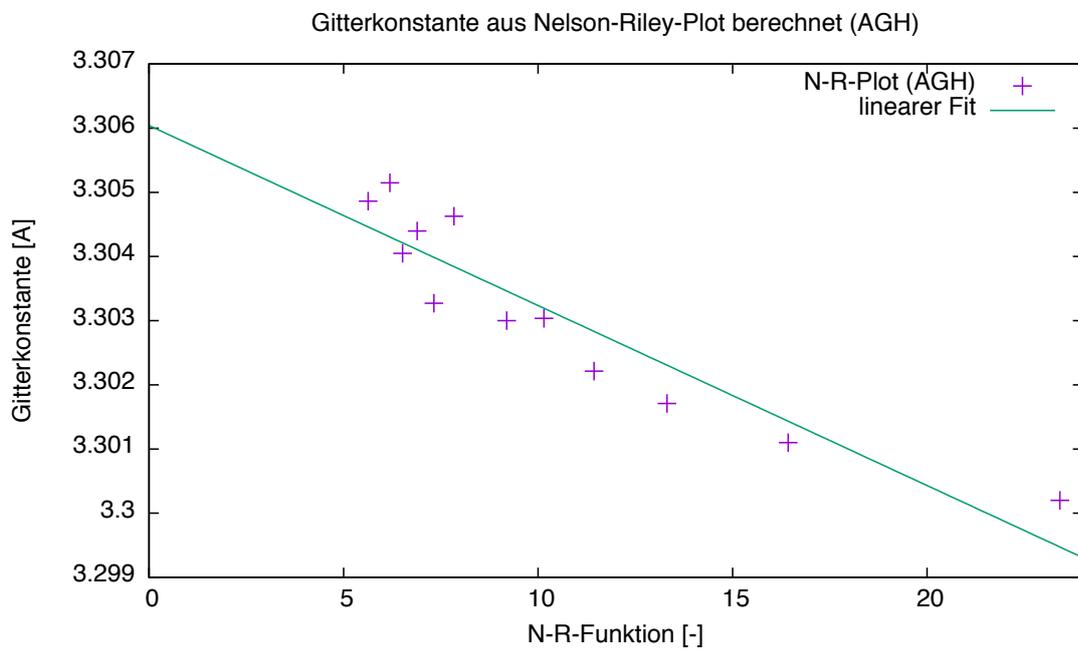
Das gemessene Signal ist in Abb. 4.13 zu sehen, ebenso die Messung des Hintergrundsignals (Leermessung) und die Korrektur, die durch Abzug des Hintergrundsignals vom Messsignal erfolgt. Die Leermessung erfolgte dabei ebenso lange wie die Probenmessung. Da das korrigierte Signal jedoch nicht negativ sein darf und auch keinen zu starken Anstieg am Anfang aufweisen soll, wurde die Hintergrundmessung gewichtet, hier mit dem Faktor 0.75.

Weiters wurde die Auswertung mit dem Programm PDFgetX3 durchgeführt, das aus dem Messsignal die PDF berechnet. Als Obergrenze für die Fouriertransformation wurde $q_{\max} = 21 \text{ \AA}^{-1}$ gewählt. Um feststellen zu können, ob durch die Wahl von q_{\max} Artefakte in der PDF entstehen, wurde die PDF zunächst für unterschiedliche q_{\max} -Werte berechnet und verglichen. Dies verdeutlicht auch den Einfluss der Strahlungsquelle auf die Messung. Die gewählten Werte für q_{\max} waren 21 \AA^{-1} (Ag-Anode), 20 \AA^{-1} , 15 \AA^{-1} (Mo-Anode) und 7 \AA^{-1} (Cu-Anode). Für diese Messung konnte man bis zu 15 \AA^{-1} kaum Unterschiede erkennen, für 7 \AA^{-1} ist die erhaltene PDF jedoch bereits sehr ungenau. Es ist daher nicht möglich, PDF-Messungen mit Cu-Anoden durchzuführen. Der Vergleich ist in Abb. 4.14 zu sehen, aufgrund der geringen Unterschiede ist $q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ hier nicht eingezeichnet.

In der so erhaltenen PDF für die Probe $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ sind die Nachbarschalenabstände als Peaks der PDF zu erkennen. Da in der hier vorliegenden B2-Struktur aufgrund des geringen Radienunterschiedes von Silber und Magnesium im Wesentlichen bcc-Nachbarabstände vorliegen, ist es jedoch schwierig, die Schalen eindeutig zu trennen. Wie bereits in Kapitel 1.2.2 erwähnt, unterscheiden sich der NN- und NNN-Abstand in der bcc-Struktur nur geringfügig ($0.87 a$ und $1 a$), wodurch diese beiden Peaks bei dieser Messung in der PDF überlappen und daher nicht mehr eindeutig zu erkennen sind. Ebenso verhält es sich für die 4N- und 5N-Schale ($1.66 a$ und $1.73 a$), sowie für die 7N- und 8N-Schale ($2.18 a$ und $2.24 a$), wie in Abb. 4.16 zu sehen ist. Der aus der gemessenen PDF ermittelte Gitterabstand ($a = 3.306 \pm 0.001 \text{ \AA}$) stimmt sehr gut mit dem ermit-



(a)



(b)

Abbildung 4.10: Nelson-Riley-Funktion für die Messungen am XRC (a) und an der AGH (b).

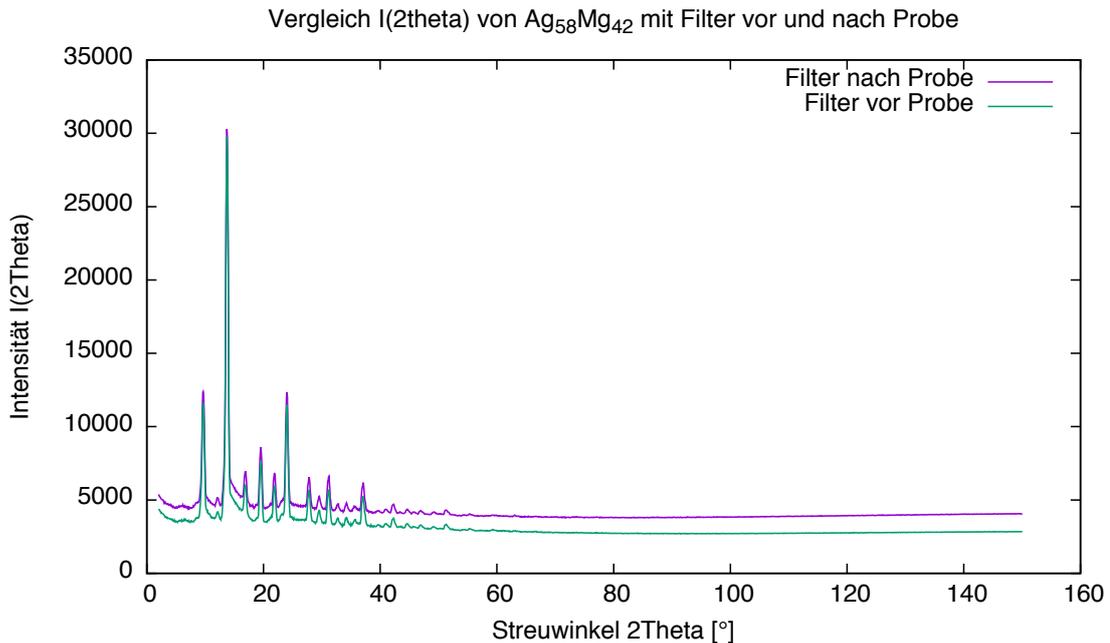


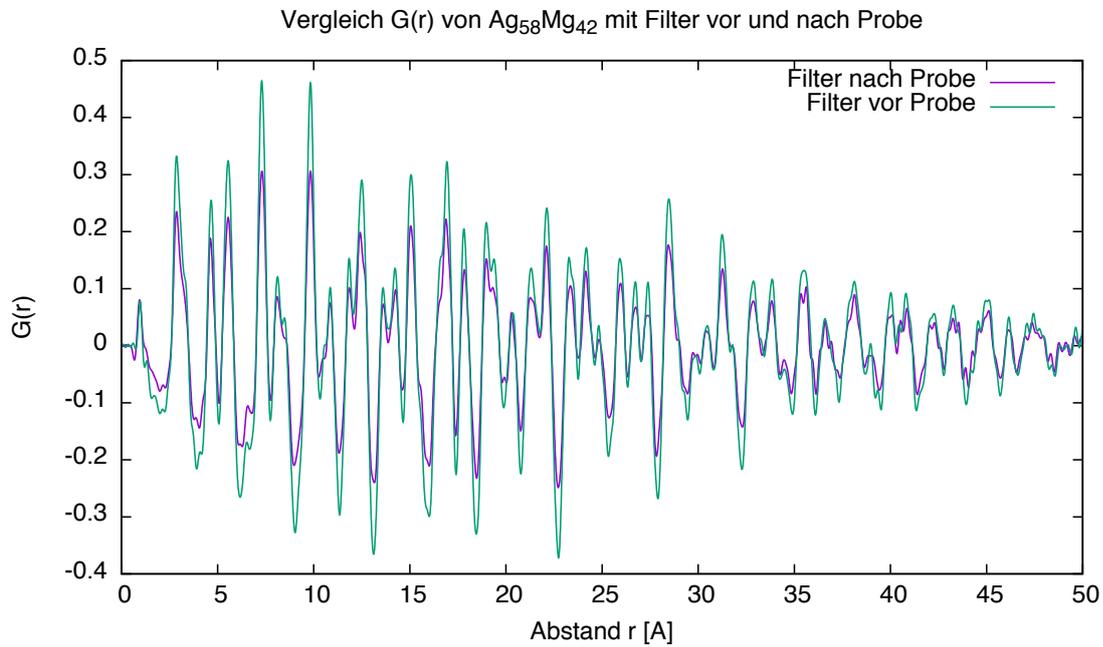
Abbildung 4.11: Vergleich der gemessenen Intensität mit Rhodium-Filter vor und nach der Probe.

telten Wert aus Literaturangaben für die Zusammensetzung von Ag_{0.58}Mg_{0.42} überein ($a=3.298 \pm 0.017 \text{ \AA}$).

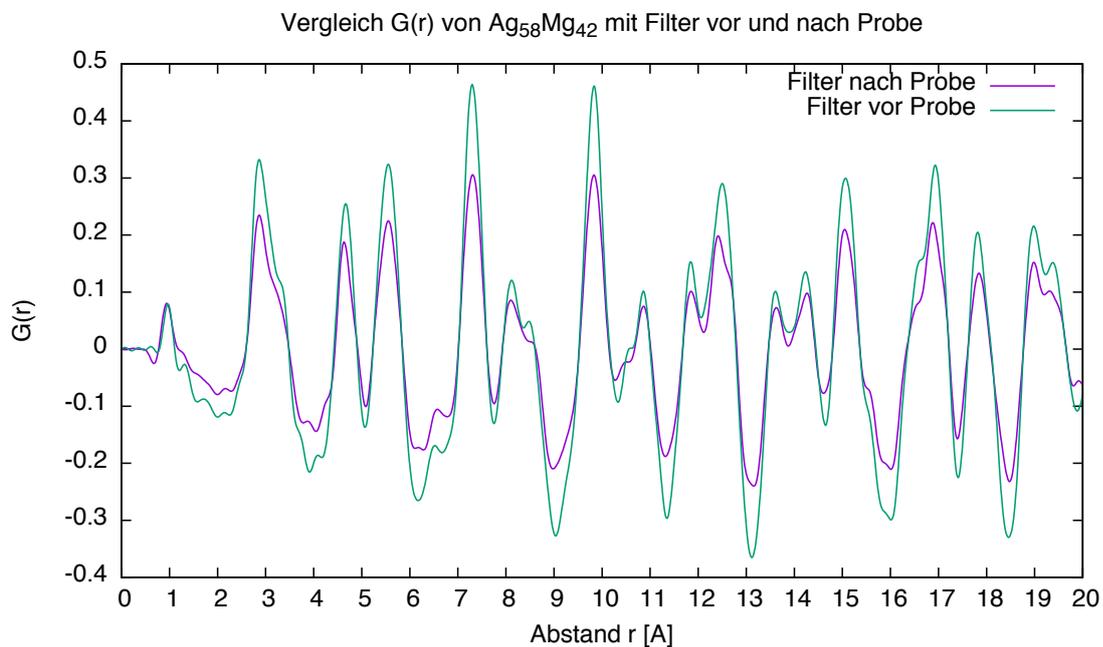
Eine zweite Messung derselben Probe wurde an der wissenschaftlich-technischen Universität Krakau (AGH) durchgeführt. Das verwendete Messgerät war ebenfalls ein PANalytical Diffractometer, der Detektor in diesem Fall jedoch ein anderer (PANalytical X'Celerator). Ansonsten wurden alle Messeinstellungen der vorangegangenen Messung an der TU Wien (XRC) auch in der zweiten Messung weitestgehend vorgenommen, der gemessene Winkelbereich erstreckte sich dabei jedoch nur bis $2\theta = 130^\circ$, daher musste $q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ gewählt werden. In Abb. 4.17 ist die gesamte gemessene PDF zu sehen, in Abb. 4.18 ein Ausschnitt bis 10 \AA mit den eingezeichneten NN-Abständen laut Literaturangaben. Auch für diese Messung stimmt der berechnete Gitterabstand ($a=3.306 \pm 0.001 \text{ \AA}$) sehr gut mit dem Literaturwert überein. In der erhaltenen PDF für diese Messung sind der NN- und NNN-Abstand nicht getrennt zu erkennen, die Überlappung der Peaks für die 4N- und 5N- sowie für die 7N- und 8N-Abstände ist ebenso vorhanden. Um eine bessere Trennung der Peaks der einzelnen Abstände zu erhalten, wäre eine höherenergetische Strahlungsquelle nötig, siehe Kapitel 4.1.

4.3.4 Vergleich der Messungen von XRC und AGH

Für die beiden Messungen der Ag_{0.58}Mg_{0.42}-Probe am X-Ray-Center der TU Wien und an der AGH Krakau wurde versucht, die Messeinstellungen ident zu wählen, um einen direkten Vergleich beider Ergebnisse anstellen zu können. Dies war jedoch nicht voll-



(a)



(b)

Abbildung 4.12: Vergleich der PDF mit Rhodium-Filter vor und nach der Probe. Die Abweichung tritt über den gesamten r -Bereich auf (a), (b) zeigt einen Ausschnitt davon.

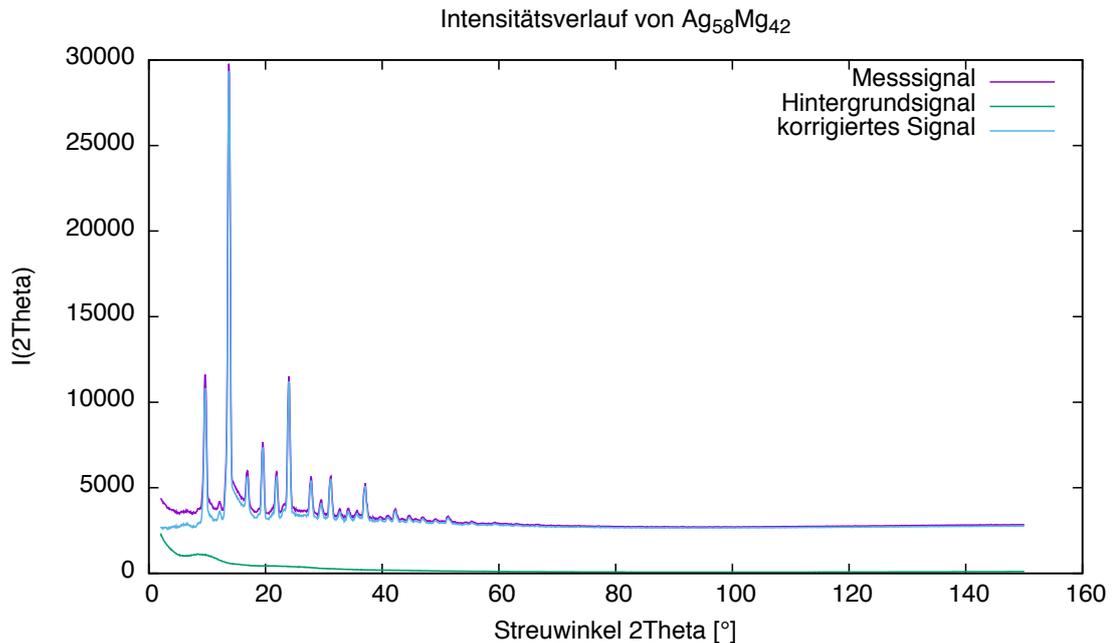


Abbildung 4.13: Gemessener Intensitätsverlauf vor und nach der Korrektur des Hintergrundsignals.

ständig möglich, da der gemessene Winkelbereich verschieden war (XRC: 150°, AGH: 130°), ebenso die automatisierte Unterteilung und Gewichtung des Winkelbereichs. Die Messzeit wurde gleich gewählt, jedoch unterscheiden sich die beiden verwendeten Detektoren: am XRC wurde ein Punktdetektor (Szintillationsdetektor) verwendet, an der AGH ein Liniendetektor (PANalytical X'Ceerator). Da letzterer 128 Kanäle besitzt, kann damit ein größerer Winkelbereich zeitgleich gemessen werden, die im Verlauf der Messung gescannten Winkelbereiche werden von der Software automatisch aufintegriert, die tatsächliche Messzeit pro Winkelsegment ist daher deutlich länger. Ebenso muss bemerkt werden, dass für die XRC-Messung Winkelschritte von 0.07° vorgenommen wurden, wohingegen für die AGH-Messung 0.05°-Schritte verwendet wurden, die veränderte Winkelauflösung hat folglich ebenfalls Einfluss auf die Auswertung.

Wie in Abb. 4.19 zu sehen, ist die Amplitude der PDF für die AGH-Messung etwa doppelt so groß, die Peakbreite jedoch gleichbleibend. Die unveränderten Peakpositionen und -breiten können als gegenseitige Bestätigung der Ergebnisse interpretiert werden. Dieser Vergleich wurde auch angestellt, um zu untersuchen, ob die unterschiedlichen q_{\max} der beiden Messungen als Ursache für die stärker verschwommenen Peaks der NN und NNN sowie der 9N und 10N in der AGH-Messung verantwortlich sind. Es zeigt sich jedoch, dass in der XRC-Messung auch bei verändertem q_{\max} beide Peakpaare deutlicher getrennt sind. Das Verhältnis des höchsten Peaks der Intensität zum Basisniveau (bei etwa 15 Å⁻¹) beträgt bei der AGH-Messung ca 20:1, bei der XRC-Messung etwa 10:1. Aufgrund der unterschiedlichen Detektoren sind die absoluten Intensitäten nicht direkt vergleichbar, der relative Kurvenverlauf hingegen ist beinahe deckungs-

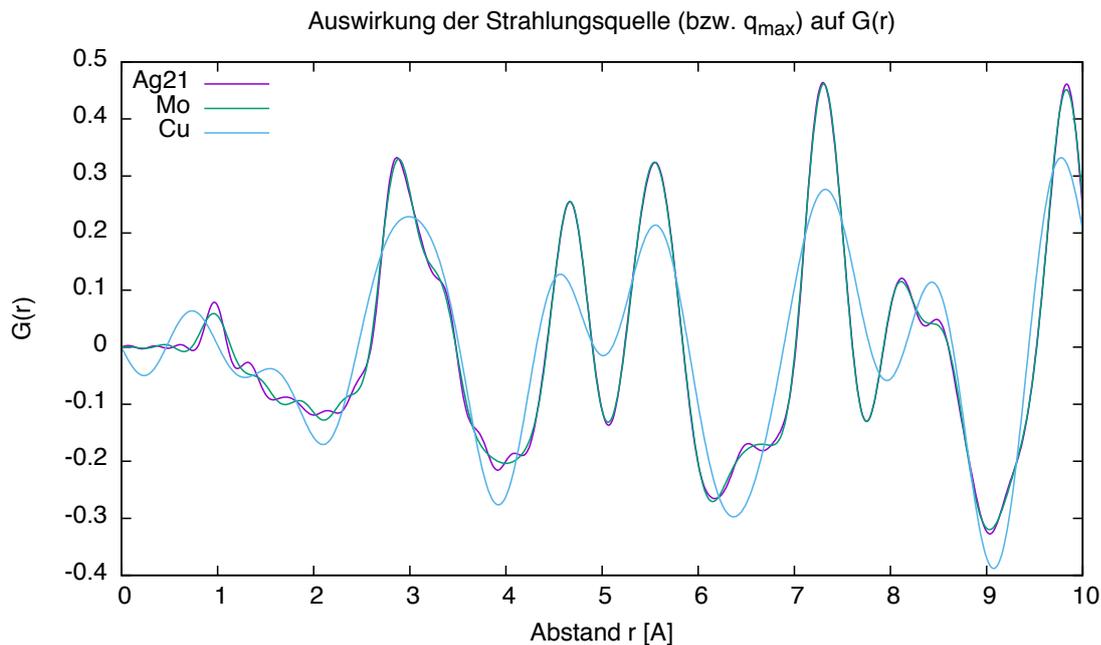


Abbildung 4.14: Vergleich der PDF aus verschiedenen Strahlungsquellen beziehungsweise verschiedenen Werten für q_{\max} .

gleich, ebenfalls eine Bestätigung für die Vergleichbarkeit der beiden Messergebnisse. Da in beiden Intensitätsverläufen ab etwa 13 \AA^{-1} kaum mehr ein Signal festzustellen ist, wurde auch ein Vergleich der Auswertung der AGH-Messung mit $q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{\max} = 13 \text{ \AA}^{-1}$ angestellt, siehe Abb. 4.20. Die daraus erhaltene PDF ist jedoch kaum verändert, weshalb für alle weiteren Betrachtungen $q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ belassen wurde.

4.3.5 Vergleich der Messungen von XRC und AGH mit der Simulation

Für die Ergebnisse der beiden durchgeführten Messungen der Probe $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ wurde zudem eine Simulation einer PDF mit dem Programm DISCUS durchgeführt. Für die Simulation wurde die Zusammensetzung mit $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ angenommen und die simulierte Gitterkonstante daher mit dem extrapolierten Wert von 3.298 \AA festgesetzt. [12] folgend, wurde der Überschuss an Ag-Atomen vollständig durch Ag-Antistrukturatome auf dem Mg-Untergitter verteilt, es wurden weder Leerstellen noch Mg-Antistrukturatome auf dem Ag-Untergitter angenommen. Da eine genaue Betrachtung der gemessenen Intensitäten beider Experimente zeigte, dass die tatsächliche Grenze von noch interpretierbaren Signalen gegenüber dem Hintergrundrauschen bei etwa 14 \AA^{-1} lag, wurde dieser Wert in der Simulation als q_{\max} gewählt. Dadurch wurde eine vergleichbare Breite der Peaks in der Simulation und der Messungen erreicht. Da die Simulation vorrangig zum Zweck des Vergleichs der gemessenen Peakpositionen bzw. Nachbarabstände

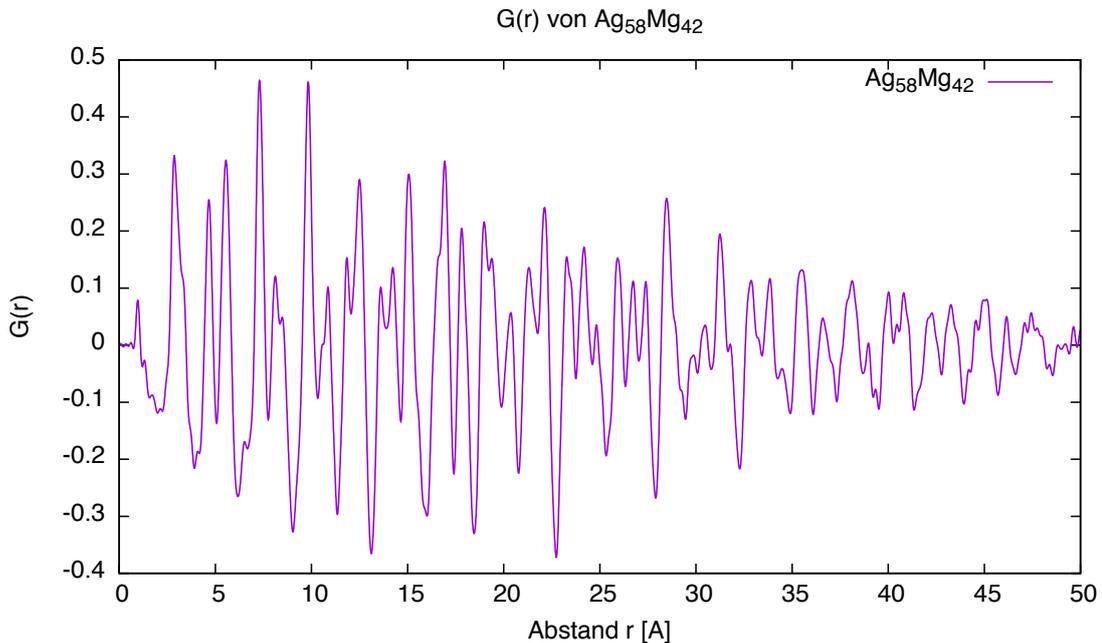


Abbildung 4.15: Gesamte PDF der Probe $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$. (XRC)

erstellt wurde, wurde keinerlei Dämpfung der Peakhöhe für steigende Abstände eingeführt, wie sie für einen quantitativen Vergleich nötig wäre. Ebenso wurde die Peakhöhe der Simulation derart gewichtet, dass sie in den ersten Peaks der gemessenen PDF entspricht. Dies diente lediglich der direkten Vergleichbarkeit des Verhältnisses der Höhen und Breiten der ersten Peaks. Weiters wurde für diesen Vergleich keinerlei thermische Auslenkung der Atome zugelassen, also ein perfekter Kristall simuliert. Simulationen mit thermischer Auslenkung zeigten eine generelle Abnahme der Peakhöhen, sowie eine stärkere Überlappung benachbarter Peaks.

Der Vergleich der simulierten PDF mit der Messung am XRC ist in Abb. 4.21 zu sehen. Im Ausschnitt bis 10 \AA ist eine gute Übereinstimmung der beiden Kurven zu erkennen, die Peakpositionen bzw. Nachbarabstände stimmen gut überein. Der Vergleich über den gesamten Bereich bis 30 \AA zeigt, dass vor allem nahe beieinander liegende Peaks in der Messung nicht mehr unterscheidbar sind, einzelne Abstände stimmen weiter gut überein. Ebenso verhält es sich für den Vergleich der Messung an der AGH, zu sehen in Abb. 4.22.

Die Zusammensetzung der Probe wurde durch eine EDX-Messung am Elektronenmikroskop (Zeiss Supra 55 VP) bestimmt, die am Nanozentrum der Universität Wien [14] durchgeführt wurde. Diese Messung erfolgte an mehreren Stellen einer dünnen Scheibe derselben Kristallprobe, die für andere Messungen verwendet wurde. Die Messergebnisse verschiedener Stellen weichen dabei stark voneinander ab. Wie bereits erwähnt, ging im Zuge des Schmelzprozesses und der Kristallzüchtung Mg durch Verdampfung verloren. Ferner kann vermutet werden, dass daher Bereiche nahe der Au-

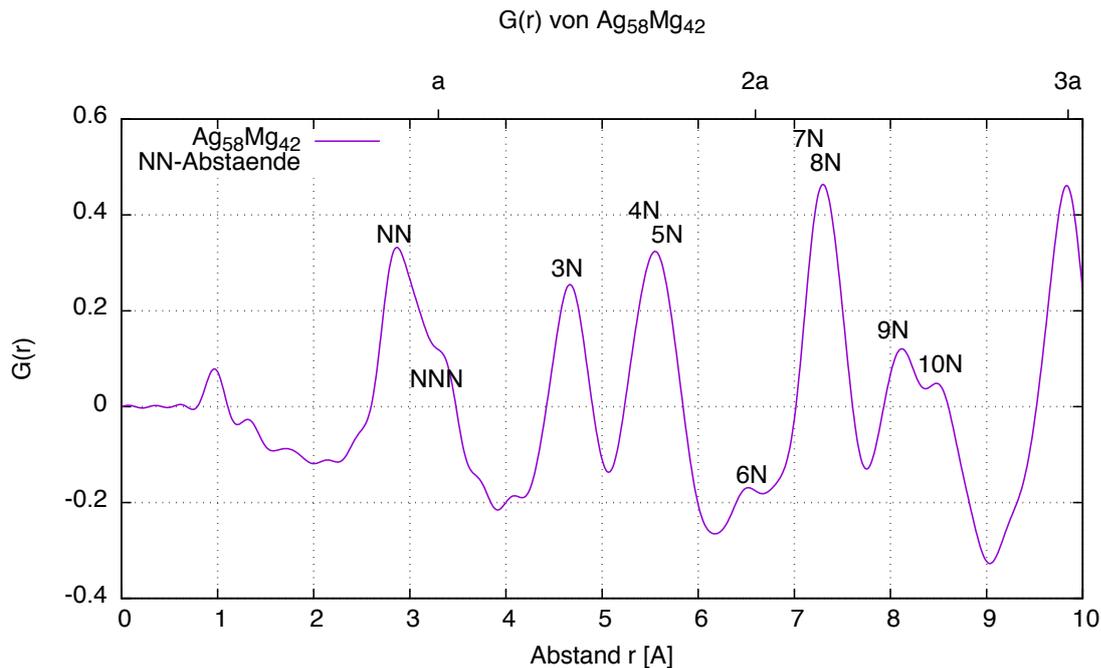


Abbildung 4.16: Ausschnitt der PDF der Probe $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ mit eingezeichneten NN-Abständen. (XRC)

ßenflächen des gezüchteten Kristalls Mg-ärmer sind als innen liegende Bereiche, aus denen Mg nicht direkt in die Umgebung verdampfen konnte. Da die EDX-Messung zeitlich erst nach der Erzeugung des Pulvers stattfand, wurde auf diese Inhomogenität jedoch noch nicht Rücksicht genommen und folglich Material beider Bereiche verwendet. Es ist daher auch denkbar, dass die tatsächliche Zusammensetzung des Pulvers von den verwendeten Werten abweicht und noch Mg-ärmer ist als bisher angenommen. Um die Auswirkung veränderter Konzentration auf die simulierte PDF zu verdeutlichen, wurde daher ein Vergleich mit einer weiteren Simulation mit einer stark abweichenden Zusammensetzung von $\text{Ag}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}$ durchgeführt, der in Abb. 4.23 zu sehen ist. Bei sonst identen Werten ergibt sich dadurch eine Änderung der Peakhöhen relativ zueinander, der durch die unterschiedlichen Atomformfaktoren der beiden Atomsorten sowie durch die geänderten Paaranzahlen (AA, BB, AB) hervorgerufen wird. Die etwas bessere Übereinstimmung der Peakhöhen relativ zueinander suggeriert, dass eine andere Zusammensetzung wahrscheinlich ist. Für kommende Messungen ist es daher ratsam, direkt die Zusammensetzung des gemessenen Pulvers zu messen bzw. ein homogenes Probenstück zur Pulvererzeugung zu verwenden, indem die Außenflächen zuvor weggeschnitten werden.

In weiteren Simulationen wurde die Auswirkung von Verzerrungen auf die PDF untersucht. Dazu wurden nach der Simulation einer PDF Verzerrungen im Kristall simuliert, die um Antistrukturatome – also Mg-Atome auf Ag-Gitterplätzen – entstehen. Alle acht NN-Atome um solche Antistrukturatome wurden dabei um 2 % der Gitterkonstante verschoben, jeweils entlang des Verbindungsvektors, also entlang der [111]-

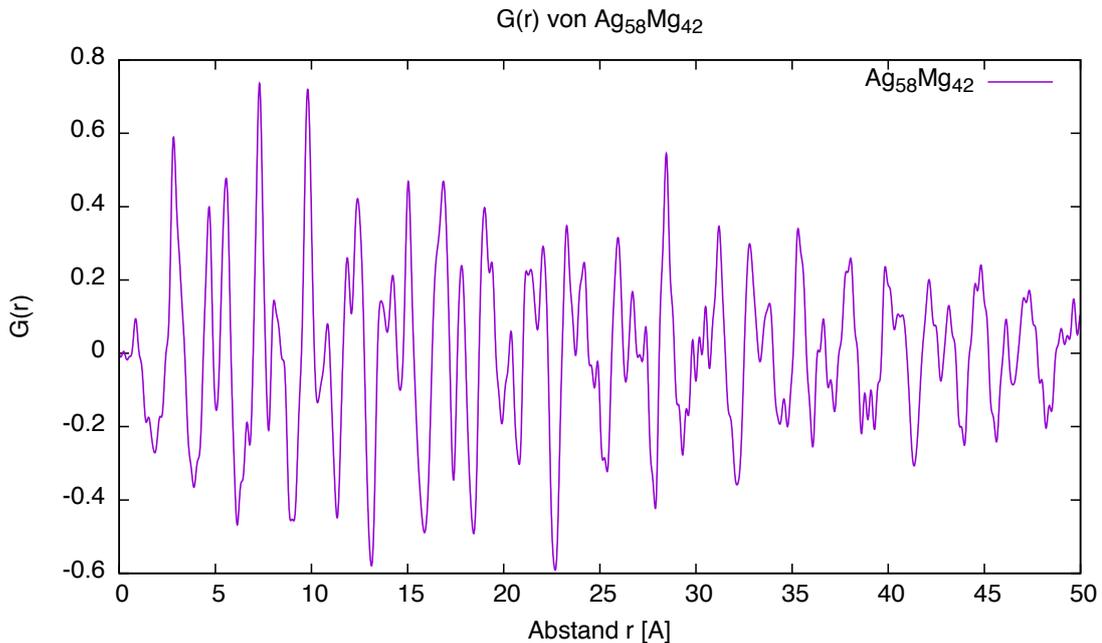


Abbildung 4.17: Gesamte PDF der Probe $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$. (AGH)

Richtung. Die so erhaltene PDF wurde direkt mit derjenigen des unverzerrten Kristalls verglichen, um die Auswirkungen der Verzerrungen festzustellen. Die Betrachtung der Residuen zeigte, dass durch die Verzerrungen die Amplituden der PDF um etwa 10 % kleiner wurden, siehe Abb. 4.24. Da diese Simulation nicht mit DISCUS durchgeführt wurde, unterscheidet sich der simulierte PDF-Verlauf etwas, die Lage der Maxima ist aber ident. In einer zweiten Simulation wurde chemische Nahordnung im Kristall eingeführt, einmal mit anziehender, einmal mit abstoßender NN-Wechselwirkung. Das Ergebnis ist hier eine nur sehr kleine Änderung (im Promille-Bereich) in der PDF, siehe Abb. 4.25. Dadurch wird ersichtlich, dass der Effekt der Verzerrungen deutlich überwiegt und somit eine Bestimmung der chemischen Nahordnung im Kristall durch die Messung der PDF – mit der hier erreichten Genauigkeit – nicht ausreicht, für derartige Zwecke wären Messungen am Synchrotron und eine deutlich bessere Statistik nötig.

NiPt- Legierung

Wie bereits in Kapitel 1.3.1 besprochen, besitzt NiPt in perfekter Stöchiometrie $L1_0$ -Struktur. Die untersuchte Legierung $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ bildet aufgrund des hohen Nickelanteils jedoch eine feste Lösung, also einen Nickelkristall mit Platinatomen darin [7]. In Reinform besitzt Nickel fcc-Struktur, ebenso Platin, die feste Lösung besitzt ebenfalls fcc-Struktur, jedoch sind zwangsweise Fehlbesetzungen vorhanden, da Platin auf den Gitterplätzen von Nickel sitzt. Die Wechselwirkung der Platinatome untereinander bestimmt dabei, ob sich Cluster im Material bilden (bei Pt-Pt-Anziehung) oder sich die

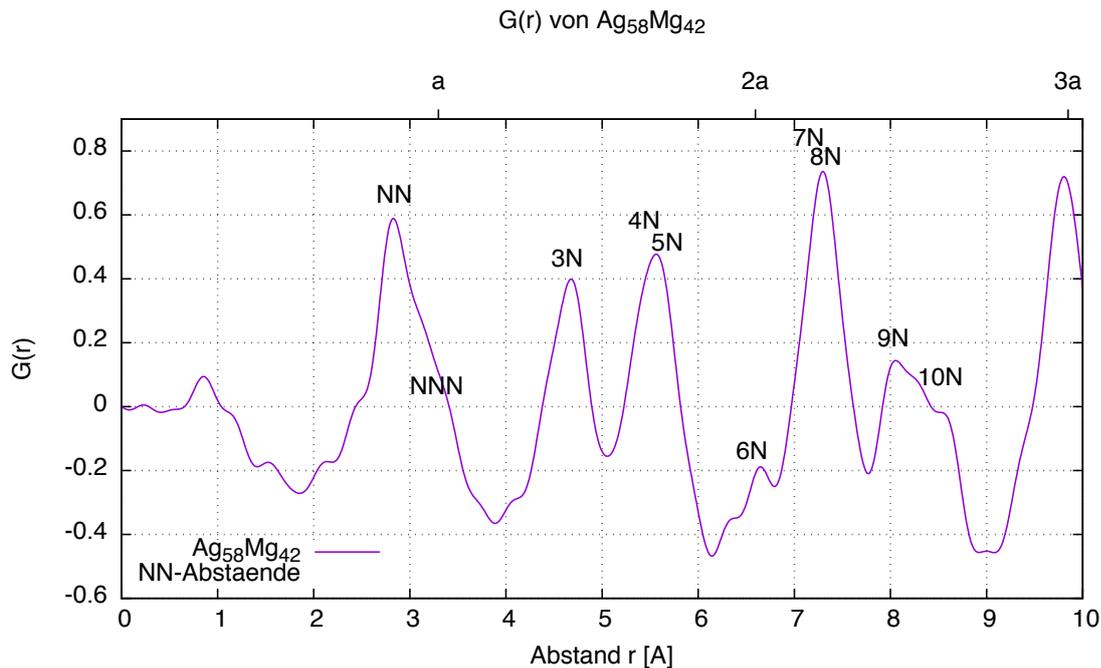
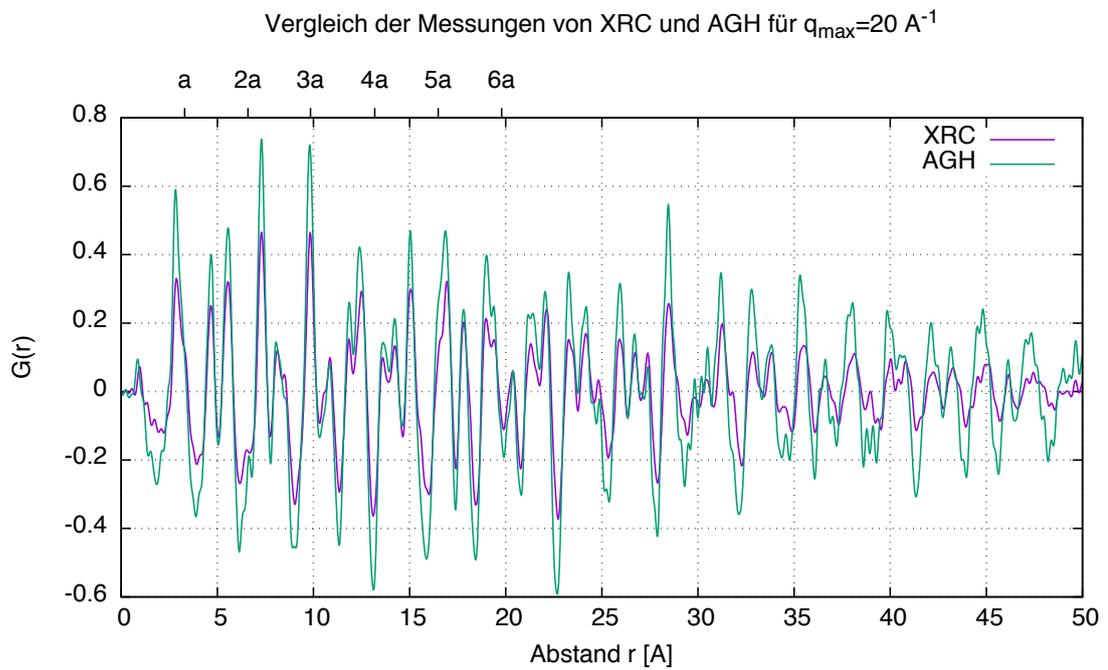


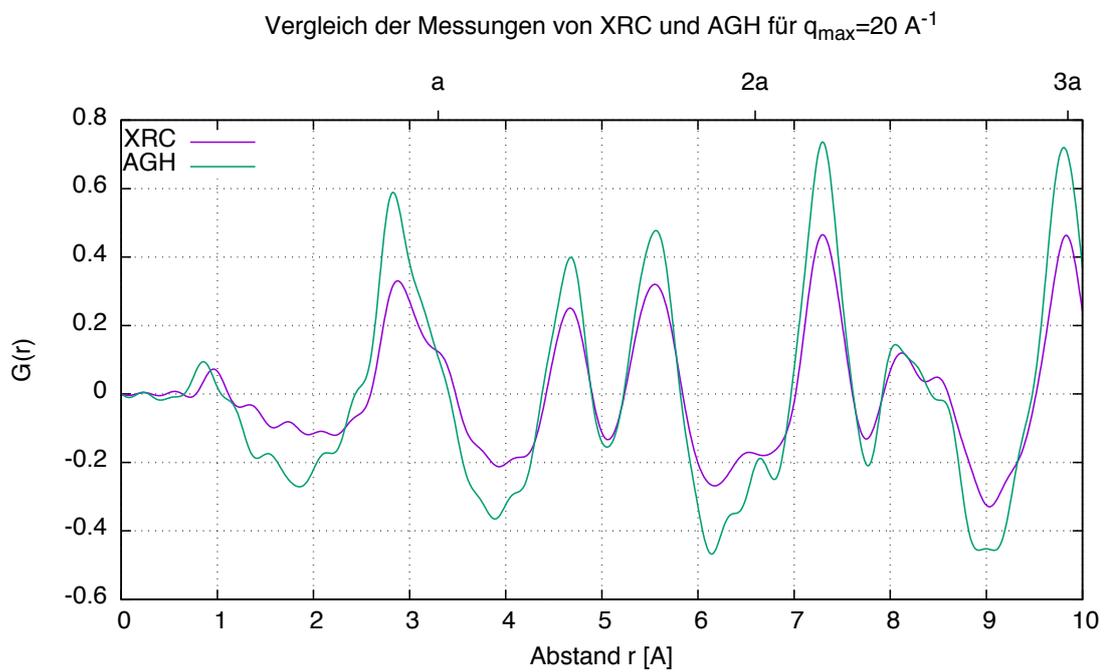
Abbildung 4.18: Ausschnitt der PDF der Probe $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ mit eingezeichneten NN-Abständen. (AGH)

Platinatome großflächig über die Nickelstruktur verteilen (bei Pt-Pt-Abstoßung). Aufgrund des Größenunterschiedes kommt es zudem zu Verzerrungen rund um die größeren Platinatome. Die Gitterkonstante von reinem Nickel beträgt 3.524 \AA [30], die von Platin beträgt 3.925 \AA . Für die Berechnung der NN-Abstände für diese Legierung wurde entsprechend der Vegardschen Regel [28] angenommen, dass sich die Gitterkonstante des Mischkristalls linear verhält, also durch eine Gewichtung der beiden Gitterkonstanten der Legierungsreinelemente ermittelt werden kann. Durch diese Annahme ergibt sich eine Gitterkonstante von 3.564 \AA für die vorliegende Zusammensetzung $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$. Die Gitterkonstante der gleichen Probe wurde außerdem im Rahmen der Dissertation von Markus Stana durch eine WAXS-Messung bestimmt zu $3.5643(5) \text{ \AA}$ [26, S. 74].

Für dieses Material wurde nur eine Messung durchgeführt (TU Wien, XRC), dafür jedoch drei vollständige Durchläufe, über die später gemittelt wurde. Grund für die verlängerte Messzeit war die starke Absorption in der Probe, die gemessene Intensität war sehr gering und dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis sehr schlecht. Um dem entgegen zu wirken wurde in diesem Fall schlicht die Messzeit erhöht, nach der (trotzdem eher unzufrieden stellenden) Auswertung wurde daher keine zweite Messung (AGH Krakau) durchgeführt. Die Messung der leeren Kapillare zur Hintergrundkorrektur war für diese Messung schlechter geeignet, da selbst nach geeigneter Gewichtung ($\text{bgscale} = 0.6$) der Beginn der Intensitätskurve nicht flach sondern zunächst ansteigend und mit Artefakten behaftet war, daher musste dieser Bereich in der Auswertung weggeschnitten werden ($q_{\min} = 2 \text{ \AA}^{-1}$) (siehe Abb. 4.26, 4.27). Im Bereich großer Winkel ist bei



(a)



(b)

Abbildung 4.19: Vergleich der PDF von XRC- und AGH-Messung gesamt (a), und Ausschnitt (b)

Tabelle 4.1: Nachbarschalen in der bcc- bzw. B2-Struktur

n	Atome	Vektor	Abstand [a]
1	8	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
2	6	100	1
3	12	110	$\sqrt{2}$
4	24	$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{11}}{2}$
5	8	111	$\sqrt{3}$
6	6	200	2
7	24	$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{19}}{2}$
8	24	210	$\sqrt{5}$
9	24	211	$\sqrt{6}$
10	8	$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{27}}{2}$
11	24	$\frac{5}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{27}}{2}$

dieser Messung ein stärkerer Anstieg vorhanden als für die Hintergrundmessung, wodurch selbst nach deren Abzug kein ideal abnehmender Verlauf erzielt werden konnte.

Wie in Abb. 4.28 zu sehen, wurde auch für diese Messung ein Vergleich der Auswirkung der Wahl von q_{\max} durchgeführt, um das Auftreten von Artefakten, die während der Fouriertransformation entstehen, zu betrachten. Auch hier sind die Peaks für Ag- und Mo-Strahlung in ihren Positionen erhalten, lediglich die Höhe nimmt mit kleineren q_{\max} ab, während die Breite steigt. Auch ein Vergleich zwischen $q_{\max} = 21 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ wurde vorgenommen, um die Zuverlässigkeit der Peaks zu bestätigen und mögliche Artefakte auszuschließen.

Wie bereits erwähnt, nimmt diese Legierung nicht die L1₀-Struktur ein, sondern bildet einen Mischkristall, in dem in der fcc-Struktur von Nickel die größeren Platinatome eingefügt werden [7]. Die Gitterkonstante ist daher etwas größer als die von reinem Nickel, sie wurde linear gewichtet mit 3.564 Å angenommen. Ein Vergleich der erhaltenen PDF mit den berechneten NN-Abständen für die fcc-Struktur brachte sehr gute Übereinstimmung, die aus der PDF erhaltene Gitterkonstante beträgt 3.572 Å.

4.3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Messungen an zwei verschiedenen binären Legierungen durchgeführt, um daraus die genaue Struktur zu bestimmen. Ziel war

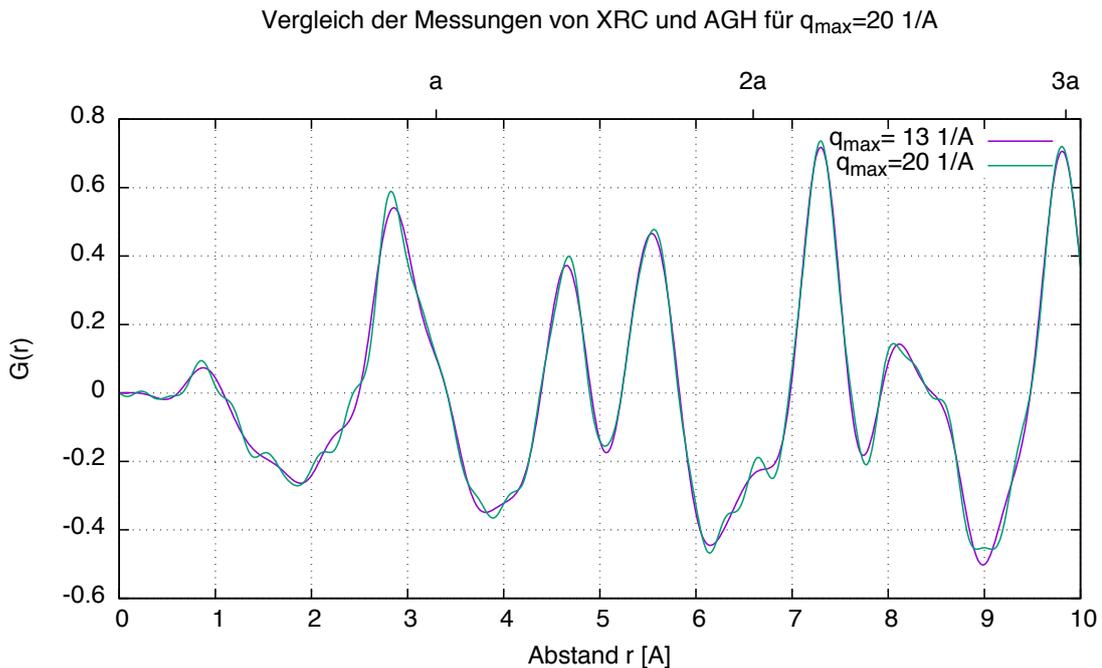
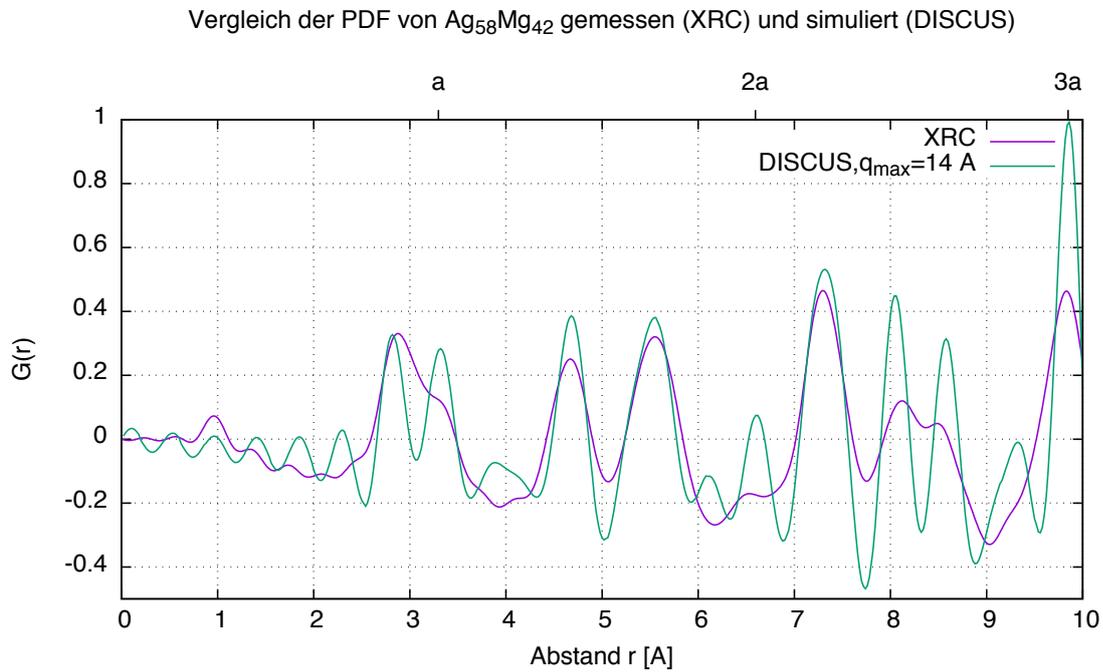


Abbildung 4.20: Vergleich der PDF der AGH-Messung mit $q_{\max} = 13 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$

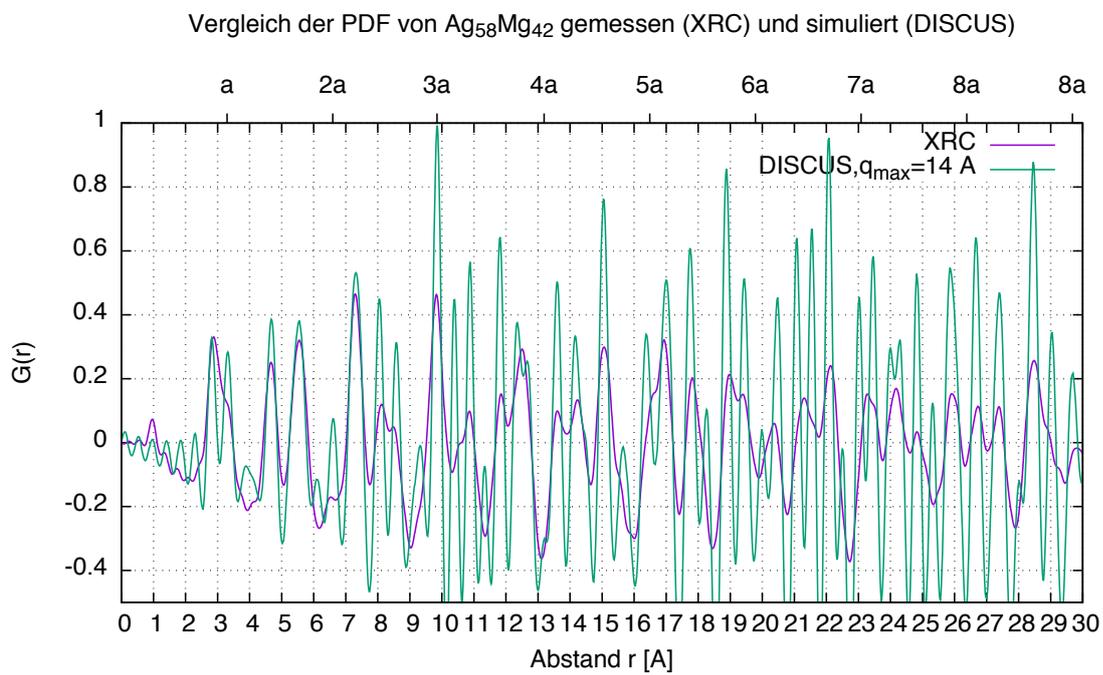
es ursprünglich, die kurzreichweitige chemische Ordnung und die zugehörigen Nahordnungsparameter zu bestimmen. Für diese Zwecke waren die Messungen der PDF jedoch schlicht zu ungenau, der instrumentell zugängliche q -Bereich bis $q_{\max} \approx 21 \text{ \AA}^{-1}$ wurde nicht vollständig ausgeschöpft, wie die Vergleiche der gemessenen PDF mit Simulationen mit $q_{\max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$ zeigten. Für künftige Messungen ist es daher besser, den gemessenen Winkelbereich einzuschränken und dafür länger zu messen, um im Gegenzug die Statistik zu verbessern. Die Bestimmung der Nahordnung direkt aus den Messungen war zwar nicht möglich – dafür ist die Auflösung zu gering um die minimalen Abstandsänderungen darzustellen – es ist jedoch auch mit den verwendeten Laborquellen möglich, exakte Nachbarabstände und deren gewichtete Anzahl zu bestimmen. Der Vergleich der so erhaltenen Peakhöhen kann als Anhaltspunkt dafür dienen, um festzustellen, in welchen Abständen vorrangig stark (oder schwach) streuende Atome angeordnet sind.

Im Zuge der Messungen und deren Auswertung traten verschiedene Probleme auf, die teils behoben werden konnten, teils wurden in Überlegungen und Recherchen Lösungen gesucht. Bei der Messung der AgMg-Probe kam es verstärkt zu Fluoreszenz, durch die entstehende Hintergrundstrahlung wurde das Signal-Rausch-Verhältnis gestört. Dies konnte jedoch in einer zweiten Messung behoben werden, indem die einfallende Strahlung um die K_{β} -Strahlung reduziert wurde, was durch den Einbau eines Rhodiumfilters vor der Probe möglich wurde. Die Absorption in der Probe stellte hier kein Problem dar, sodass die gemessene Intensität ausreichend hoch war.

Die Messung der NiPt-Probe gestaltete sich hingegen schwieriger, da in der Probe

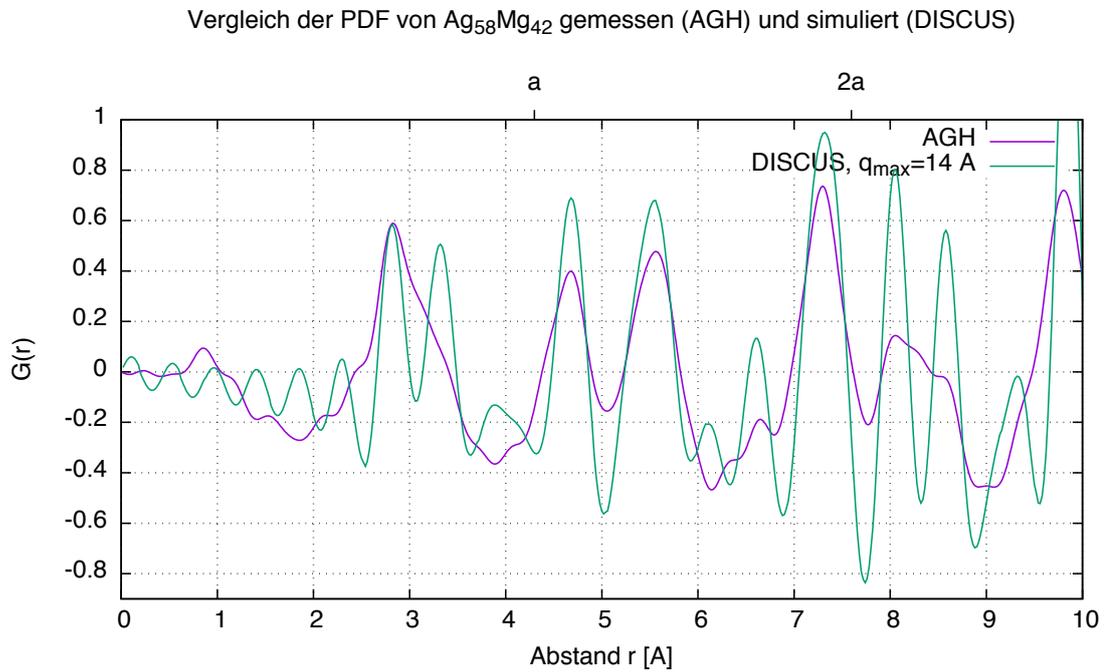


(a)

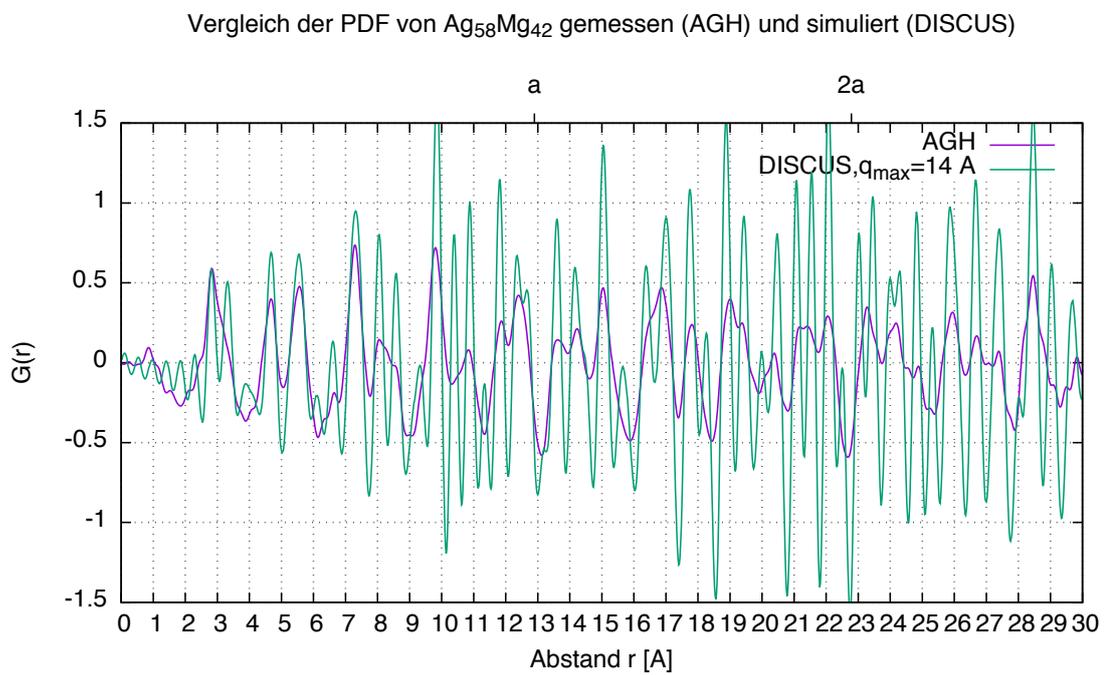


(b)

Abbildung 4.21: Vergleich der PDF von XRC-Messung und DISCUS-Simulation Ausschnitt (a), und gesamt (b)



(a)



(b)

Abbildung 4.22: Vergleich der PDF von AGH-Messung und DISCUS-Simulation Ausschnitt (a), und gesamt (b)

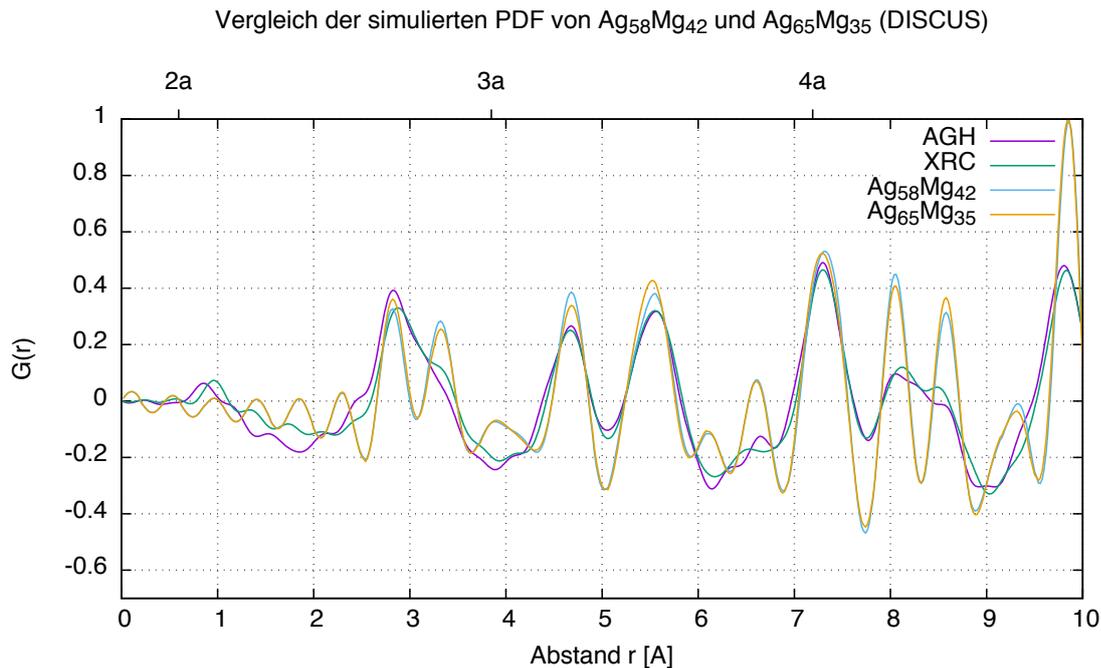


Abbildung 4.23: Vergleich der Messungen (AGH, XRC) mit den simulierten PDF für $\text{Ag}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}$ und $\text{Ag}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}$.

sehr starke Absorption auftrat, wodurch die erhaltene Intensität sehr gering war. Die Ursache der Absorption liegt dabei in den schweren Platinatomen, die trotz dem geringen Anteil an der Probe von lediglich zehn Prozent stark absorbierten. Zur Behebung dieses Problems gibt es mehrere Möglichkeiten: Die geringe Intensität kann durch eine längere Messzeit ausgeglichen werden, wie es für diese Arbeit durchgeführt wurde. Weiters könnte die Strahlintensität erhöht werden, entweder durch die Wahl der Messeinstellungen für die Röntgenquelle – für diese Messungen wurden 60 kV und 36 mA gewählt – oder durch die Verwendung eines stark fokussierten Strahles – der verwendete Öffnungswinkel des Divergenzschlitzes betrug $\frac{1}{8}^\circ$, die empfohlene Größe für 0.5 mm Kapillaren. Der zwischen Probe und Detektor angebrachte Antiscatterschlitz sollte die zweifache Größe des Divergenzschlitzes haben, damit das beleuchtete (einfallender Strahl) und betrachtete (ausfallender Strahl) Gebiet übereinstimmen. Der Antiscatterschlitz hat großen Einfluss auf die gemessene Intensität und wird zur Reduzierung von unerwünschter Hintergrundintensität verwendet. Für diese Messungen musste jedoch ein größerer ($\frac{1}{2}^\circ$) Öffnungswinkel verwendet werden, da kein $\frac{1}{4}^\circ$ -Schlitz vorhanden war.

Eine weitere Möglichkeit, die starke Absorption in der Probe zu umgehen, wäre die Reduzierung des Probenmaterials. Da für die Messungen jedoch bereits 0.5 mm Glas-kapillaren verwendet wurden, ist eine weitere Reduktion des Kapillarendurchmessers keine Option, da das erhaltene Probenpulver dafür nicht fein genug ist – es kam bei der Befüllung bereits zu Verstopfungen der Kapillaren. Um dennoch das Probenmate-

$\text{Ag}_{58}\text{Mg}_{42}$ NN atoms of ASA displaced 2% of the lattice constant along $\langle 111 \rangle$ diagonals

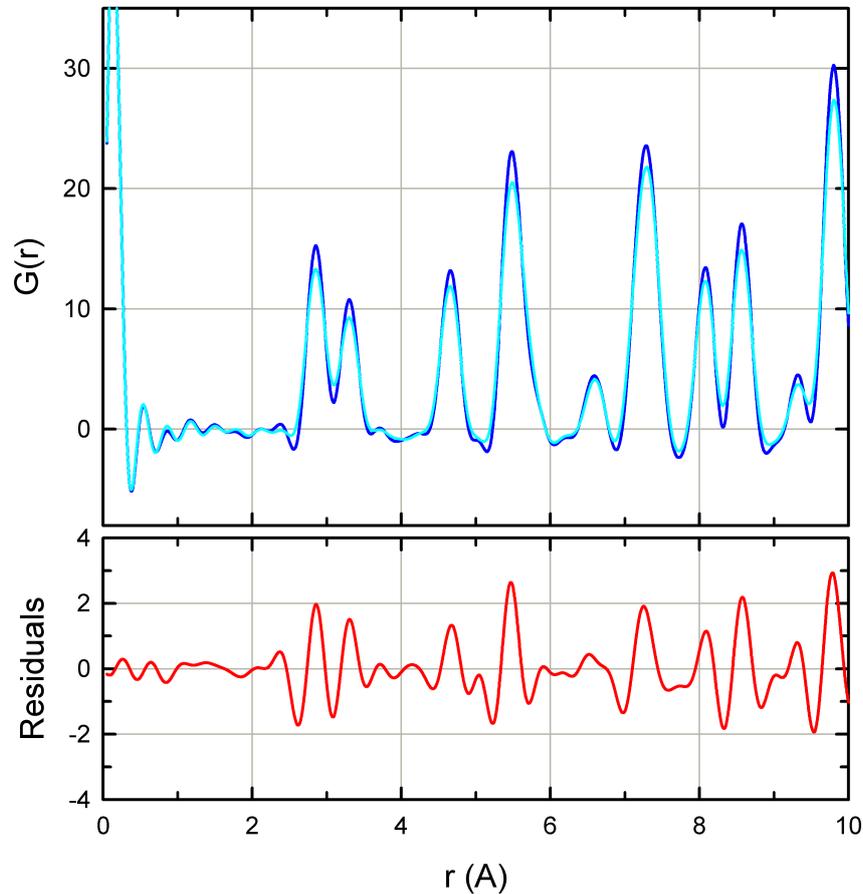


Abbildung 4.24: Vergleich der PDF mit und ohne Verzerrungen, die Änderung ist in den Residuen gut zu erkennen.

rial und dadurch die Absorption zu reduzieren bietet sich an, anstelle der zylindrischen Kapillaren flache Streugeometrie zu verwenden, das Probenpulver also auf ein Substrat aufzutragen. Solche Messungen an dünnen Schichten wurden etwa in [10] durchgeführt, wo eine dünne Schicht Probenmaterials auf ein Substrat (amorphes Borsilikatglas) aufgetragen und gemessen wurde. Die Messung wurde an einem Synchrotron, also mit höherer Energie ($\lambda = 0.235 \text{ \AA}$) durchgeführt, das Probenmaterial wurde aufgedampft. Obwohl das so erhaltene Signal stark dominiert wird von den Anteilen des Substrats, ist eine anschließende Extraktion des tatsächlich gewollten Probensignals (nur 4 % des gemessenen Signals) möglich, indem – analog zur Hintergrundmessung der leeren Kapillare – der Anteil des amorphen Substrats subtrahiert wird, wofür jedoch eine sehr gute Statistik nötig ist. Trotz der veränderten Streugeometrie ist zur Berechnung der PDF das Programm PDFgetX3 verwendbar. Angewandt auf das hier vorliegende Problem ergibt sich jedoch ein neues Problem: die Probe muss für eine

Tabelle 4.2: Nachbarschalen in der fcc-Struktur

n	Atome	Vektor	Abstand [a]
1	12	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	6	100	1
3	24	$1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{6}}{2}$
4	12	110	$\sqrt{2}$
5	24	$\frac{3}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{\sqrt{10}}{2}$
6	8	111	$\sqrt{3}$
7	48	$\frac{3}{2}1\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{14}}{2}$
8	6	200	2
9	12	$\frac{3}{2}\frac{3}{2}0$	$\frac{\sqrt{18}}{2}$
10	24	$2\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{18}}{2}$

derartige Messung sehr viel feinkörniger vorliegen ($\varnothing \approx 100$ nm), als dies in der bisher verwendeten Probenvorbereitung möglich war (0.4 mm).

Eine weitere Methode zur Verringerung der Probe ist die Verdünnung derselben, entweder durch Mischung der Probe mit einem amorphen Festkörper (hierzu bieten sich Gläser an) oder mit Flüssigkeiten. Letztere Methode wurde etwa in [27] angewandt, wo eine stark verdünnte Lösung mit Nanopartikeln gemessen und daraus deren PDF bestimmt wurde. Es gibt also noch eine Vielzahl möglicher Ansatzpunkte, um weitere Verbesserungen sowohl der Probenvorbereitung, der Messung sowie der Simulation zu erreichen, um die im Zuge dieser Arbeit aufgetretenen Probleme zu beheben.

$\text{Ag}_{58}\text{Mg}_{42}$ simulated with two different SRO parameters

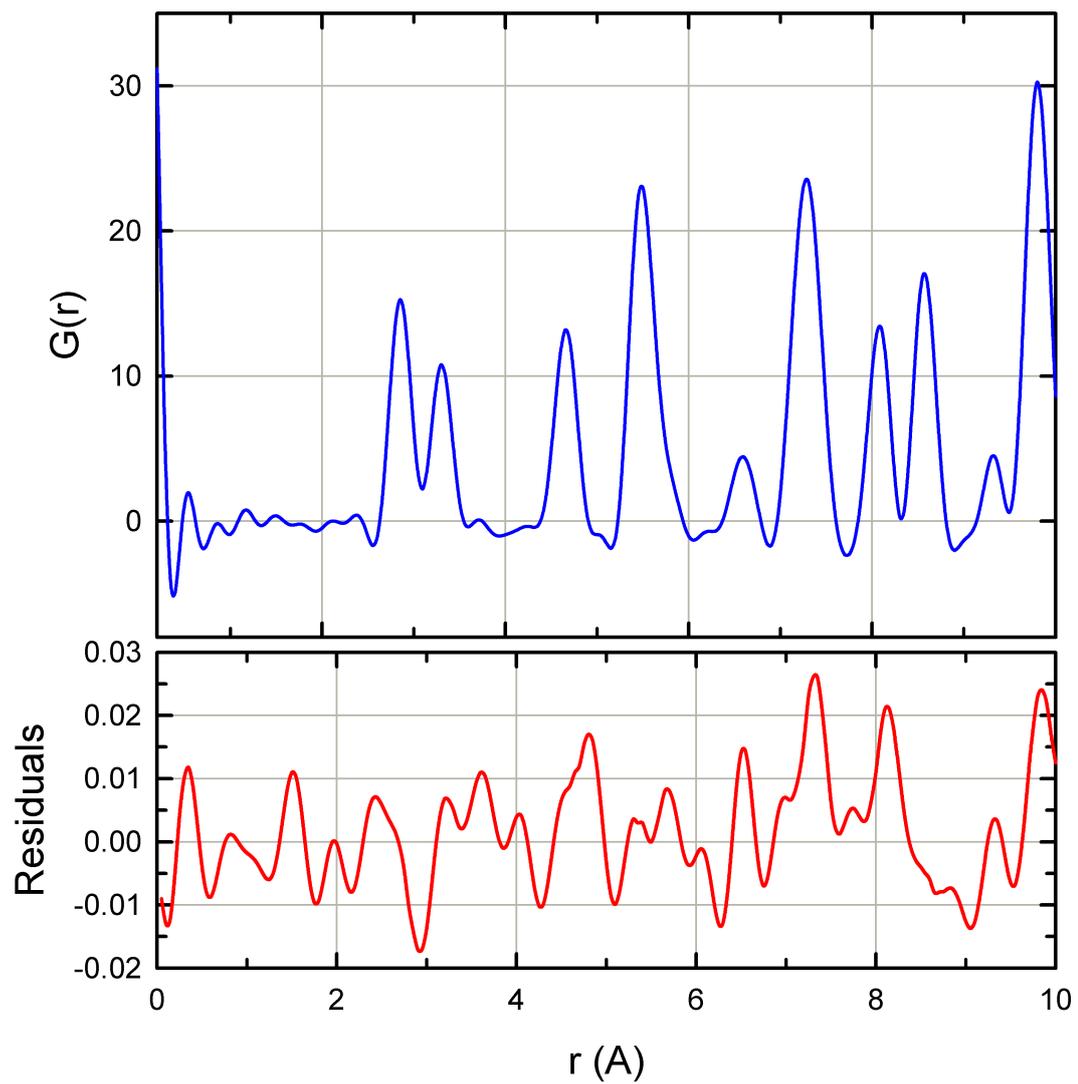


Abbildung 4.25: Vergleich der PDF mit chemischer Nahordnung (anziehend, abstoßend), der Unterschied ist erst in den Residuen festzustellen.

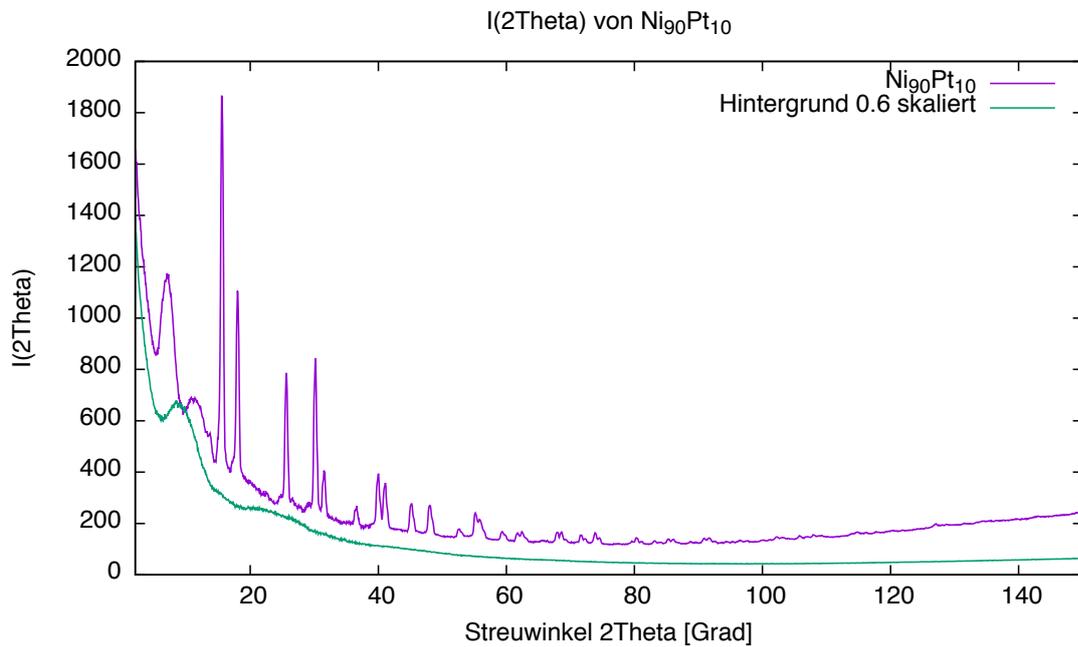


Abbildung 4.26: Intensitätsprofil der Probe Ni_{0.9}Pt_{0.1} mit skaliertem Hintergrund.

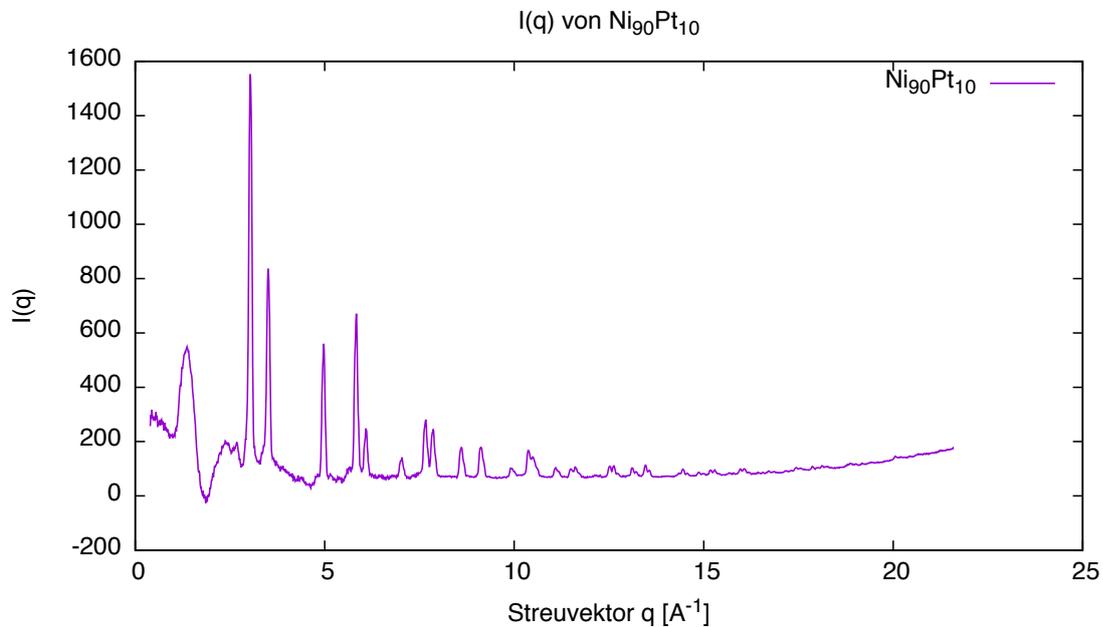


Abbildung 4.27: I(q) von Ni_{0.9}Pt_{0.1}, die anfängliche Schwankung wurde in der Auswertung wegschnitten ($q_{\min} = 2 \text{ \AA}^{-1}$).

5 Danksagung

Zuletzt möchte ich auch meinen Dank aussprechen, an die vielen Menschen, die mich unterstützt haben. Ich danke unserem Gruppenleiter Herwig Peterlik und meinem Betreuer Bogdan Sepiol für die Ermöglichung der Masterarbeit in ihrer Gruppe, sowie für die Betreuung währenddessen. Außerdem danke ich Markus Stana, der immer für Fragen offen war und mir zahlreiche Male Hilfe und Tips gegeben hat. Ich danke Klaudia Hradil und ihrem XRC-Team für die Betreuung während der PDF-Messungen sowie für die Organisation des begleitenden Workshops. Ebenso danke ich Dr. J. Przewoznik und Dr. Ł. Gondek von der AGH University of Science and Technology in Krakau für die PDF-Messungen. Für administrative – und letztlich motivatorische – Hilfe danke ich Yvonne. Weiters möchte ich mich bei meinen StudienkollegInnen bedanken, allen voran Thomas, der mit mir gemeinsam Prüfungen bestritt und Alex, der mich mit der Frisbee beflügelt hat.

Natürlich möchte ich mich an dieser Stelle auch herzlich bei vielen T13000 Freundinnen und Freunden bedanken, für ihre Ermutigung und Erheiterung durch Hochs und Tiefs, auch abseits der Universität.

Ein unaussprechlich großes Danke! an meine Familie, vor allem meinen Eltern für Ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Ein letztes Danke gilt jenen, die sich in obiger Liste vergessen glauben.

Literatur

- [1] Simon J. L. Billinge. „Pair Distribution Function Technique: Principles and Methods“. en. In: *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*. Hrsg. von Ute Kolb u. a. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. DOI: 10.1007/978-94-007-5580-2_17. Springer Netherlands, 2012, S. 183–193.
- [2] Walter Borchardt-Ott und Heidrun Sowa. *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. German. 8., überarb. u. akt. Aufl. 2013 edition. Berlin u.a.: Springer Spektrum, Aug. 2013.
- [3] Marc De Graef und Michael E. McHenry. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. English. 2 edition. New York: Cambridge University Press, Okt. 2012.
- [4] Debye. „Zerstreuung von Röntgenstrahlen“. In: *Annalen der Physik* 46 (1915), S. 809–823.
- [5] Duden. *Kristall - Wortherkunft*. 2015. URL: http://www.duden.de/rechtschreibung/Kristall_Koerper.
- [6] Duden. *Legierung - Wortherkunft*. 2015. URL: http://www.duden.de/rechtschreibung/legieren_verschmelzen_binden.
- [7] U. Esch und A. Schneider. „Das System Nickel—Platin“. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 50.11-12 (Nov. 1994), S. 268–274.
- [8] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. Deutsch. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, Sep. 2012.
- [9] Harald Ibach und Hans Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Deutsch. 5. erw. u. aktualisierte Aufl. Berlin; Heidelberg: Springer, Sep. 1999.
- [10] Kirsten M. Ø. Jensen u. a. „Demonstration of thin film pair distribution function analysis (tfPDF) for the study of local structure in amorphous and crystalline thin films“. In: *IUCrJ* 2.5 (Sep. 2015), S. 481–489. DOI: 10.1107/S2052252515012221.
- [11] P. Juhás u. a. „PDFgetX3 : a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions“. In: *Journal of Applied Crystallography* 46.2 (Apr. 2013), S. 560–566. DOI: 10.1107/S0021889813005190.

- [12] I. Kim, G. Frohberg und H. Wever. „Strukturelle Fehlordnung in der geordneten -Hume-Rothery-Phase AgMg“. ger. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 84.4 (1993), S. 237–241.
- [13] Uni Krakau. AGH (Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie), *wissenschaftlich-technische Universität Krakau, PDF-Messungen*. Apr. 2015. URL: <http://www.agh.edu.pl/en/>.
- [14] Uni Wien Nanozentrum. *ELMi Nanozentrum Zeiss Supra 55 VP*. Juni 2015. URL: <https://nanozentrum.univie.ac.at/home/zeiss-supra-55-vp/>.
- [15] A. A. Nayeb-Hashemi und J. B. Clark. „The Ag-Mg (silver-magnesium) system“. In: *Bulletin of Alloy phase diagrams* 5.4 (1984), S. 348–358.
- [16] Reinhard Neder und Thomas Proffen. *DISCUS Simulation Package*. 2015. URL: <http://discus.sourceforge.net/>.
- [17] Reinhard B. Neder und Thomas Proffen. *Diffuse scattering and defect structure simulations: a cook book using the program DISCUS*. International Union of Crystallography book series no. 11. Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [18] J. B. Nelson und D. P. Riley. „An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals“. In: *Proceedings of the Physical Society* 57.3 (1945), S. 160.
- [19] Martin Neumann. *Computational Physics II: Simulation*. 2011.
- [20] Wolfgang Pfeiler, Hrsg. *Alloy Physics: A Comprehensive Reference*. English. 1 edition. Weinheim: Wiley-VCH, Aug. 2007.
- [21] Thomas Proffen und Hyunjeong Kim. „Advances in total scattering analysis“. en. In: *Journal of Materials Chemistry* 19.29 (2009), S. 5078. DOI: 10.1039/b821178g.
- [22] Thomas Proffen und Katharine L. Page. „Obtaining structural information from the atomic pair distribution function“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 219 (2004), S. 130–135.
- [23] Thomas Proffen u. a. „Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function – a practical guide“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 218 (2003), S. 132–143.
- [24] Andreas Schöps. „Diffuse Röntgenstreuung an binären Legierungen“. Diss. Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart; Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, 2003.
- [25] L. H. Schwartz und J. B. Cohen. *Diffraction from Materials*. Academic Press, 1977.
- [26] Markus Stana. „Studies of atomic diffusion in binary alloys by X-ray Photon Correlation Spectroscopy with particular attention to B2 phases“. Diss. Wien: Universität Wien, 2015.

-
- [27] Maxwell W. Terban u. a. „Detection and characterization of nanoparticles in suspension at low concentrations using the X-ray total scattering pair distribution function technique“. en. In: *Nanoscale* 7.12 (2015), S. 5480–5487. DOI: 10.1039/C4NR06486K.
- [28] L. Vegard. „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome“. de. In: *Zeitschrift für Physik* 5.1 (Jan. 1921), S. 17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.
- [29] Pierre Villars. *AgMg Kristallstruktur*. 2015. URL: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0456577.
- [30] K. E. Volk. *Nickel und Nickellegierungen: Eigenschaften und Verhalten*. de. Springer-Verlag, Apr. 2013.
- [31] T. R. Welberry und B. D. Butler. „Interpretation of diffuse X-ray scattering via models of disorder“. In: *Journal of applied crystallography* 27.3 (1994), S. 205–231.
- [32] TU Wien. *XRC (X-Ray Center) der TU Wien*. März 2015. URL: <http://xrc.tuwien.ac.at/>.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau eines Kristalls durch Gitter und Basis	4
1.2	fcc-Bravaisgitter	7
1.3	bcc-Bravaisgitter	8
1.4	Verzerrung durch Punktdefekte	9
1.5	B2-Struktur	12
1.6	L1 ₀ -Struktur	13
1.7	L1 ₂ -Struktur	14
2.1	Braggbedingung	16
4.1	Herleitung der PDF	33
4.2	Informationen aus der PDF	35
4.3	Intensitätsverteilung $I(q)$ nach Korrektur durch PDFgetX3.	36
4.4	Strukturfaktor $S(q)$ berechnet durch PDFgetX3.	37
4.5	Reduzierter Strukturfaktor $F(q)$ berechnet durch PDFgetX3.	38
4.6	Ausschnitt der Paarverteilungsfunktion $G(r)$ berechnet durch PDFgetX3.	39
4.7	Probenvorbereitung: beschichtete Schwingmühlkugel	40
4.8	Aufbau des Empyrian PANalytical Diffractometer	41
4.9	Fit der Gitterkonstante AgMg	43
4.10	Nelson-Riley-Funktion XRC,AGH	45
4.11	Vergleich $I(q)$ mit Filter vor und nach der Probe	46
4.12	Vergleich PDF mit Filter vor und nach der Probe	47
4.13	AgMg: $I(q)$ mit Hintergrundkorrektur	48
4.14	AgMg: Vergleich der PDF für verschiedene q_{\max}	49
4.15	Gesamte PDF der Probe Ag _{0.58} Mg _{0.42} . (XRC)	50
4.16	Ausschnitt der PDF der Probe Ag _{0.58} Mg _{0.42} mit eingezeichneten NN- Abständen. (XRC)	51
4.17	Gesamte PDF der Probe Ag _{0.58} Mg _{0.42} . (AGH)	52
4.18	Ausschnitt der PDF der Probe Ag _{0.58} Mg _{0.42} mit eingezeichneten NN- Abständen. (AGH)	53
4.19	Vergleich der PDF von XRC- und AGH-Messung	54
4.20	Vergleich der AGH-PDF für zwei q_{\max} -Werte	56
4.21	Vergleich der PDF von XRC, DISCUS	57
4.22	Vergleich der PDF von AGH, DISCUS	58

4.23 Vergleich der PDF für zwei Zusammensetzungen	59
4.24 Vergleich der PDF mit und ohne Verzerrungen	60
4.25 Vergleich der PDF mit chemischer Nahordnung	62
4.26 NiPt: I(2Theta) mit Hintergrundkorrektur	63
4.27 NiPt: I(q)	63
4.28 NiPt: Vergleich der PDF für verschiedene q_{\max}	64
4.29 Ausschnitt der PDF der Probe Ni _{0.9} Pt _{0.1} mit eingezeichneten NN-Abständen. (XRC)	64