

Charakterisierung der Nahordnung in Ag-Cu-Ge Legierungsschmelzen



Diplomarbeit

zur Erlangung des des akademischen Grades

Diplomphysiker

Jennifer Marczinke

geboren am 19.04.1983 in Karl-Marx-Stadt

Tag der Einreichung: 21.12.2006

Gutachter: Prof. Dr. W. Hoyer, TU Chemnitz
Dr. N. Mattern, IFW Dresden

Vorwort

Hiermit möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während meines Studiums und bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. W. Hoyer für die Bereitstellung des Themas sowie für die sehr gute fachliche Betreuung.

Weiterer Dank gilt Herrn DP S. Gruner für die wertvolle Unterstützung bei der Ausführung der Messungen sowie zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen, die stets eine große Hilfe waren.

Für die aktive Hilfe bei technischen Problemen bedanke ich mich bei Herrn DI (FH) R. Krone. Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Professur „Röntgen- und Neutronendiffraktometrie“ für das gute Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft und die anregenden fachlichen Diskussionen.

Bibliografische Beschreibung

Marczinke, Jennifer: *„Charakterisierung der Nahordnung in Ag-Cu-Ge Legierungsschmelzen“*
Chemnitz: Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Diplomarbeit
2006; 74 Seiten; 46 Abbildungen; 9 Tabellen; 41 Literaturquellen

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Strukturbeschreibung	4
2.1 Der Strukturfaktor	4
2.2 Die Paarverteilung	5
2.3 Bestimmung der partiellen Strukturfaktoren	6
2.4 Koordinationszahlen	7
2.5 Eigenkoordination, statistische Verteilung und Fremdkoordination	9
2.5.1 Untersuchung der Nahordnung mithilfe der Partiellen Strukturfaktoren nach Bhatia und Thornton	10
2.6 Das Modell der mikro-inhomogenen Struktur	11
2.6.1 Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Strukturfaktors binärer Schmelzen	12
2.6.2 Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors	13
3 Reverse Monte Carlo Simulationen	15
4 Messprinzip	18
4.1 Das Theta-Theta Diffraktometer	18
4.2 Korrektur und Normierung der Röntgendaten	20
4.3 Fehlerbetrachtung	22
5 Ergebnisse	25
5.1 Das System Ag-Cu	25
5.1.1 Totale Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen	25
5.1.2 Die erste Koordinationssphäre	28
5.1.3 Anwendung des Il'inskii Modells	30
5.1.4 Partielle Strukturfaktoren und Paarverteilungen des Ag-Cu Eutektikums	33
5.1.5 Partielle Paarverteilungsfunktionen weiterer Ag-Cu Legierungen	35
5.1.6 Charakterisierung der Nahordnung mithilfe des Bhatia-Thornton Formalismus	38
5.1.7 Die reduzierte Anzahldichtefunktion	40
5.1.8 Temperaturabhängigkeit der Struktur des Ag-Cu Eutektikums	43

5.1.9 Zusammenfassung	45
5.2 Das System Ag-Ge	46
5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Struktur des Ag-Ge Eutektikums	47
5.2.2 Partielle Struktur Faktoren und Paarverteilungen des Ag-Ge Eutektikums	49
5.2.3 Zusammenfassung	52
5.3 Das System Cu-Ge	54
5.3.1 Totale Struktur Faktoren und Paarverteilungsfunktionen	55
5.3.2 Anwendung des Il'inskii Modells	56
5.3.3 Anzahl dichte	59
5.3.4 Zusammenfassung	60
5.4 Das System Ag-Cu-Ge	61
6 Zusammenfassung	65
Literaturverzeichnis	68
Abbildungsverzeichnis	71
Tabellenverzeichnis	74

1 Einleitung

Das Legieren zweier oder mehrerer Metalle miteinander ist seit langer Zeit ein übliches Verfahren, um die Eigenschaften von metallischen Werkstoffen gezielt zu beeinflussen. Die Komponenten werden dazu einander im flüssigen Zustand zugeführt und erstarren beim Abkühlen. Die Prozessführung beim Erstarren und die Struktur der Legierungsschmelze haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der festen Legierung.

Aus Phasendiagrammen geht hervor, dass Metalllegierungen oberhalb der Liquiduslinie eine einheitliche flüssige Phase bilden. Die Untersuchung physikalischer Eigenschaften von flüssigen Metallen weisen jedoch darauf hin, dass es strukturelle Vorgänge in den Schmelzen gibt. Beispielsweise sind flüssige Legierungen bekannt, dessen elektrischer Widerstand Maxima bei Zusammensetzungen aufweist, die im festen Zustand intermetallische Phasen bilden [Rol57]. Auch bei Untersuchungen der Viskosität metallischer Schmelzen konnten Abweichungen von einer kontinuierlichen Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden [Geb52a], [Geb53]. Neben der Untersuchung physikalischer Eigenschaften von metallischen Schmelzen ist es daher auch notwendig auf die Nahordnung von Schmelzen einzugehen um ihre atomare Struktur besser zu verstehen.

Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente ermöglichen es, Aussagen über die radiale Nahordnung in flüssigen Legierungen zu treffen. Zusätzlich bietet die Reverse Monte Carlo Methode die Möglichkeit gewonnene Ergebnisse zu bestätigen oder zu ergänzen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Nahordnung ternärer Ag-Cu-Ge Schmelzen und der binären Randsysteme zu untersuchen. Das Ag-Cu Eutektikum wird in der Industrie bereits erfolgreich als Basislegierung für Hartlote angewendet. Für die Weiterentwicklung solcher Lötmaterialien ist es daher von großer Bedeutung den flüssigen Zustand von Legierungen auf Ag-Cu Basis systematisch zu charakterisieren.

2 Strukturbeschreibung

2.1 Der Strukturfaktor

Die Struktur der metallischen Schmelzen wurde für diese Arbeit mithilfe von Röntgen- und Neutronenweitwinkelstreuung untersucht. In solchen Experimenten ist die kohärent gestreute Intensität gegeben durch:

$$I^{coh}(Q) = \langle |A(\vec{Q})|^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(Q) f_j(Q) \exp[-i\vec{Q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right\rangle \quad (2.1)$$

Dabei symbolisieren spitze Klammern den Zeitmittelwert. $A(\vec{Q})$ ist die Streuamplitude der von N Atomen kohärent gestreuten Strahlung. Im hier betrachteten Fall hängt sie nur vom Betrag des Streuvektors $\vec{Q} = \vec{Q} - \vec{Q}'$ ab, da in flüssigen und amorphen Stoffen keine Raumrichtungen bevorzugt werden. Der Betrag von \vec{Q} lässt sich mithilfe des halben Streuwinkels θ und der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung ausdrücken:

$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.2)$$

Die $f_i(Q)$ bezeichnen die atomaren Streufaktoren, welche im Falle der Röntgenstreuung den Q -abhängigen Atomformfaktoren entsprechen. Im Falle der Neutronenstreuung ist an ihre Stelle die konstante kohärente Streulänge b_i^{coh} zu setzen.

Anhand der drei folgenden Gleichungen kann nun der totale Strukturfaktor $S(Q)$ nach Faber und Ziman [Fab65] definiert werden:

$$S(Q) = \frac{I_a^{coh}(Q) - [\langle f^2(Q) \rangle - \langle f(Q) \rangle^2]}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (2.3)$$

$$\langle f^2(Q) \rangle = \sum_{i=1}^2 c_i f_i^2(Q) \quad (2.4)$$

$$\langle f(Q) \rangle^2 = \left(\sum_{i=1}^2 c_i f_i \right)^2 \quad (2.5)$$

I_a^{coh} bezeichnet hier die kohärent gestreute Intensität pro Atom, während die c_i für die Konzentration der jeweiligen Komponente in der Schmelze stehen.

Im Falle k -komponentiger Legierungen ist es möglich, den totalen Strukturfaktor als gewichtete Summe von $k(k+1)/2$ partiellen Strukturfaktoren auszudrücken:

$$S(Q) = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k w_{ij}(Q) S(Q) \quad (2.6)$$

mit

$$w_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (2.7)$$

Die Wichtungsfaktoren hängen dabei nicht nur vom Streuvermögen der Randkomponenten, sondern auch von deren atomaren Anteilen in der Legierung ab.

2.2 Die Paarverteilung

Die Anordnung der Atome in mehrkomponentigen Legierungen wird üblicherweise mithilfe partieller Anzahldichtefunktionen $\rho_{ij}(r)$ beschrieben. Sie geben an, wie viele Atome der Sorte j pro Volumenelement sich im Abstand r vom Aufatom i befinden. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass die Anzahl der i - j -Paare gleich der Anzahl der j - i -Paare ist. Damit ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$c_i \rho_{ij}(r) = c_j \rho_{ji}(r) \quad (2.8)$$

Entfernt man sich immer weiter vom Aufatom, so geht $\rho_{ij}(r)$ gegen $N_j/V = c_j N/V = c_j \rho_0$, wobei ρ_0 die mittlere atomare Anzahldichte ist.

Mit diesen Größen wird die partielle Paarverteilungsfunktion

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j \rho_0} \quad (2.9)$$

definiert. Sie gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein j -Atom im Abstand zu einem beliebigen Bezugsatom der Sorte i befindet.

Da sich, wie bereits erwähnt, i - j -Paare nicht von j - i -Paaren unterscheiden, genügen zur Beschreibung k -komponentiger Legierungen analog zu den Strukturfaktoren $k(k+1)/2$ partielle Paarverteilungsfunktionen. Diese hängen mit den partiellen Strukturfaktoren über eine Fourier-Transformation zusammen:

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int Q [S_{ij}(Q) - 1] \sin Qr \, dQ \quad (2.10)$$

$$S_{ij}(Q) = 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} \, dr \quad (2.11)$$

Ebenfalls analog zum Strukturfaktor gibt es auch eine totale Paarverteilungsfunktion $g(r)$, welche über die Fourier-Transformation mit dem totalen Strukturfaktor zusammenhängt:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int Q [S(Q) - 1] \sin Qr \, dQ \quad (2.12)$$

$$S(Q) = 1 + \int 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} \, dr \quad (2.13)$$

Der Zusammenhang zwischen den $g_{ij}(r)$ und der totalen Paarverteilung ist im Allgemeinen jedoch nicht so einfach wie beim Strukturfaktor, da die Wichtungsfaktoren die Fouriertransformation mit durchlaufen. Eine Ausnahme bildet dabei die Neutronenstreuung, da Neutronenstreuflängen nicht von Q abhängen.

Partielle und totale Paarverteilungsfunktionen zeichnen sich durch zwei charakteristische Grenzwerte aus. Zum einen muss berücksichtigt werden, dass sich die Teilchen nicht beliebig nah kommen können, zum anderen wird man bei der Wahl genügend großer Abstände zum Aufatom immer ein Teilchen finden:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (2.14)$$

2.3 Bestimmung der partiellen Strukturfaktoren

Partielle Strukturfaktoren sind nötig, um partielle Paarverteilungsfunktionen zu erhalten, welche wiederum dazu dienen den inneren Aufbau der untersuchten Schmelzen so genau wie möglich zu beschreiben. Leider können die partiellen Strukturfaktoren nicht direkt aus einem einzelnen Experiment ermittelt werden und man muss auf unterschiedliche Verfahren zurückgreifen um sie zu bestimmen. Einige davon sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

Führt man drei unterschiedliche Beugungsexperimente mit binären Legierungen durch, aus denen man drei, aufgrund ihrer Wichtungsfaktoren w_{ij} , verschiedene totale Strukturfaktoren erhält, so ist es möglich das folgende Gleichungssystem zu lösen:

$$\begin{bmatrix} \frac{c_1^2 f_1^2}{\langle f \rangle^2} & \frac{2c_1 c_2 f_1 f_2}{\langle f \rangle^2} & \frac{c_2^2 f_2^2}{\langle f \rangle^2} \\ \frac{c_1'^2 f_1'^2}{\langle f' \rangle^2} & \frac{2c_1' c_2' f_1' f_2'}{\langle f' \rangle^2} & \frac{c_2'^2 f_2'^2}{\langle f' \rangle^2} \\ \frac{c_1''^2 f_1''^2}{\langle f'' \rangle^2} & \frac{2c_1'' c_2'' f_1'' f_2''}{\langle f'' \rangle^2} & \frac{c_2''^2 f_2''^2}{\langle f'' \rangle^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{11}(Q) \\ S_{12}(Q) \\ S_{22}(Q) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S(Q) \\ S'(Q) \\ S''(Q) \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Die Striche an den $S(Q)$ sowie den Streufaktoren und Konzentrationen symbolisieren die unterschiedlichen Experimente. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, diese Unterschiede zu realisieren:

- Die Durchführung dreier Neutronenexperimente mit Legierungen aus unterschiedlichen Isotopen, welche unterschiedliche Neutronenstreuulängen aufweisen (Isotopensubstitution).
- Die Durchführung dreier Experimente mit Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlen
- Die Durchführung dreier Experimente mit Legierungen unterschiedlicher Konzentrationen. Diese Methode setzt jedoch voraus, dass die partiellen Strukturfaktoren konzentrationsunabhängig sind, was nicht für alle Legierungen zutrifft.

Ist es nicht möglich, drei unabhängige Beugungsexperimente durchzuführen, bieten Computersimulationen eine zusätzliche Möglichkeit partielle Strukturfaktoren aus nur einem oder zwei Experimenten zu ermitteln. Darauf soll später am Beispiel der Reverse Monte Carlo Methode noch genauer eingegangen werden.

2.4 Koordinationszahlen

Die Koordinationszahl gibt an, wie viele Atome sich in der entsprechenden Koordinationssphäre um ein Atom befinden. Die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Atoms in der Schmelze, also der Atome in der ersten Koordinationssphäre soll im Folgenden mit N^I bezeichnet werden. Die Radien dieser ersten Koordinationssphären entsprechen den Positionen der ersten Maxima in der Paarverteilungsfunktion. Dementsprechend können die Koordinationszahlen über das Lösen des folgenden Integrals gewonnen werden.

$$N^I = \int_{r^I - \Delta}^{r^I + \Delta'} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (2.16)$$

Der Integrand wird häufig als radiale Verteilungsfunktion oder kurz RDF bezeichnet.

Für die Wahl der Integrationsgrenzen gibt es drei verschiedene Methoden (s. Abb. 2.2), die jedoch zu recht großen Unterschieden in den Koordinationszahlen führen können:

- Integration bis zum ersten Minimum der RDF. Diese Methode liefert in der Regel die größten Koordinationszahlen, da auch über einen Teil der zweiten Koordinationssphäre aufsummiert wird.
- Integration bis zum ersten Maximum der RDF und Verdoppelung. Die Anwendung dieser Methode beschränkt sich auf Legierungen, die einen annähernd symmetrischen Verlauf des ersten Maximums aufweisen, da Unsymmetrien nicht berücksichtigt werden
- Extrapolation des Peakverlaufes bis zur Abszisse und Integration über die gesamte Fläche. Bei dieser Methode wird zwar der Asymmetrie des ersten Maximums genüge getan aber auch hier treten Probleme bei der Wahl des Extrapolationsverfahrens auf.

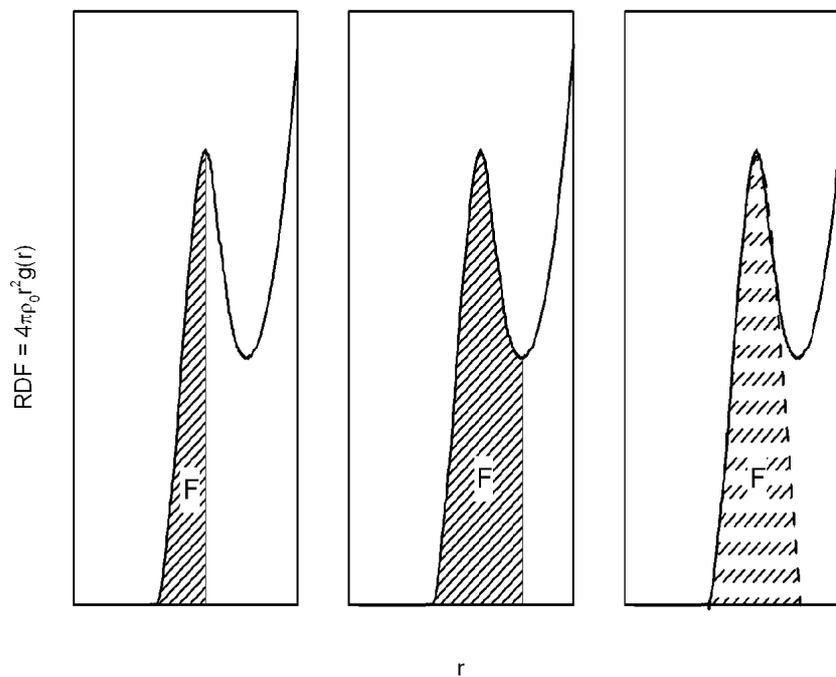


Abbildung 2.1: Verschiedene Flächen F , die zur Bestimmung der Koordinationszahlen üblich sind [Gru04].

Für Legierungen können mithilfe der partiellen Paarverteilungen auch partielle Koordinationszahlen eingeführt werden. Sie geben an wie viele Atome der Sorte j sich in der jeweiligen Koordinationssphäre um ein Atom der Sorte i befinden. Für die erste Koordinationssphäre gilt:

$$N_{ij}^I = \int_{r_{ij}^I - \Delta}^{r_{ij}^I + \Delta} 4\pi r^2 \rho_0 c_j g_{ij}(r) dr \quad (2.17)$$

2.5 Eigenkoordination, statistische Verteilung und Fremdkoordination

Um die Nahordnung von Schmelzen zu charakterisieren unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Grenzfällen:

Umgeben überwiegend gleichartige Atome einander, so spricht man von Eigenkoordination. Bei Fremdkoordination finden sich vornehmlich Atome unterschiedlicher Sorten zusammen. Besteht keine Tendenz zu einem dieser Grenzfälle, so sind die Atome statistisch verteilt.

Für Eigenkoordination und statistische Verteilung ist es möglich, Modellwerte [Hoy86] für die Abstände und die Anzahl nächster Nachbarn zu berechnen. Dazu ist es zunächst nötig, die mittleren Atomformfaktoren K_i einzuführen:

$$K_i = \left\langle \frac{f_i(Q)}{f_e(Q)} \right\rangle = \frac{1}{Q_{max} - Q_{min}} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{f_i(Q)}{f_e(Q)} dQ \quad (2.18)$$

Diese Faktoren sind nicht mehr abhängig von Q , was den Übergang in den Ortsraum erleichtert. $f_e(Q)$ ist dabei der mittlere Formfaktor pro Elektron und wird wie folgt bestimmt:

$$f_e(Q) = \frac{\sum_i c_i f_i(Q)}{\sum_i c_i Z_i} \quad (2.19)$$

Die Z_i sind die Ordnungszahlen der Komponenten. Für vollständige Eigenkoordination gilt damit:

$$r_E^I = \frac{\sum_i c_i K_i^2 N_i r_i^I}{\sum_i c_i K_i^2 N_i} \quad (2.20)$$

$$N_E^I = \frac{\sum_i c_i K_i^2 N_i}{\left(\sum_i c_i K_i\right)^2} \quad (2.21)$$

und für statistisches Verhalten in der Schmelze:

$$r_S^I = \frac{\sum_i c_i K_i r_i^I}{\sum_i c_i K_i} \quad (2.22)$$

$$N_S^I = \sum_i c_i N_i \quad (2.23)$$

Verfügt man über partielle Koordinationszahlen der zu untersuchenden Schmelze können Parameter berechnet werden, die Aufschluss über die Nahordnung geben.

Der Cowley'sche Nahordnungsparameter [Cow50] α , der zunächst für kristalline Legierungen eingeführt wurde, konnte 1966 von Steeb und Gebhardt [Ste66] erstmals erfolgreich auf Schmelzen angewendet werden. Er setzt sich aus den partiellen Koordinationszahlen und den Konzentrationen der jeweiligen Elemente in der Legierung zusammen:

$$\alpha = \frac{N_{11}^I - z c_1}{z c_2} \quad (2.24)$$

Wobei $z = N_{11}^I + N_{12}^I = N_{22}^I + N_{21}^I$ die so genannte mittlere Koordinationszahl ist.

Der Cowley'sche Nahordnungsparameter variiert im Bereich $-c_1/c_2 \leq \alpha \leq 1$, wenn $c_1 < c_2$ gilt. Der untere Grenzwert entspricht dabei vollständiger Fremdkoordination. Für vollständige Eigenkoordination nimmt α den Wert 1 an und bei statistischer Verteilung gilt $\alpha = 0$.

Cargill und Spaepen definierten 1981 [Car81] einen anderen Nahordnungsparameter:

$$\eta = \frac{N_{12} \langle z \rangle}{c_2 z_1 z_2} - 1 \quad (2.25)$$

Dabei ist $\langle z \rangle = c_1 z_1 + c_2 z_2 = c_1(N_{11} + N_{12}) + c_2(N_{22} + N_{21})$ und η variiert zwischen $-1 \leq \eta \leq 1$. Analog zum Cowley'schen Nahordnungsparameter kann auch hier zwischen den drei Grenzfällen unterschieden werden. Für vollständige Eigenkoordination ergibt sich $\eta = -1$, bei $\eta = 0$ handelt es sich um eine statistische Verteilung und $\eta = 1$ zeigt Fremdkoordination an.

2.5.1 Untersuchung der Nahordnung mithilfe der partiellen Strukturfaktoren nach Bhatia und Thornton

Bhatia und Thornton entwickelten 1970 eine Definition des Strukturfaktors $S_{BT}(Q)$ binärer Schmelzen als gewichtete Summe der partiellen Strukturfaktoren $S_{NN}(Q)$, $S_{NC}(Q)$ und $S_{CC}(Q)$ [Bha70]:

$$S_{BT} = \frac{I_a^{coh}(Q)}{f^2(Q)} = \frac{\langle f(Q) \rangle^2}{\langle f^2(Q) \rangle} S_{NN}(Q) + \frac{2\langle f(Q) \rangle \Delta f(Q)}{\langle f^2(Q) \rangle} S_{NC}(Q) + \frac{\Delta f(Q)^2}{\langle f(Q) \rangle^2} S_{CC}(Q) \quad (2.26)$$

Wobei $\Delta f(Q) = f_1(Q) - f_2(Q)$ gilt. $S_{NN}(Q)$ beschreibt die Verteilung der Atomplätze in der Schmelze und oszilliert um eins. Die Verteilung der Atomsorten auf diese Plätze, also die chemische Nahordnung wird durch $S_{CC}(Q)$ beschrieben. $S_{CC}(Q)$ oszilliert dabei um $c_1 c_2$ und nimmt diesen Wert im Falle statistischer Verteilung an. Der Kreuzterm $S_{NC}(Q)$ oszilliert um Null.

Mit den partiellen Strukturfaktoren nach Faber und Ziman hängen die partiellen Strukturfaktoren der Bhatia-Thornton Form wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned}
 S_{NN}(Q) &= c_1^2 S_{11}(Q) + c_2^2 S_{22}(Q) + 2c_1 c_2 S_{12}(Q) \\
 S_{CC}(Q) &= c_1 c_2 [1 + c_1 c_2 (S_{11}(Q) + S_{22}(Q) - 2S_{12}(Q))] \\
 S_{NC}(Q) &= c_1 c_2 [c_1 (S_{11}(Q) - S_{12}(Q)) + c_2 (S_{22}(Q) - S_{12}(Q))]
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

Ruppersberg und Egger [Rup75] führten 1975 die radiale Konzentrations-Korrelationsfunktion

$$4\pi r^2 \rho_{CC}(r) = \frac{2r}{\pi} \int Q \left[\frac{S_{CC}(Q)}{c_1 c_2} - 1 \right] \sin Qr dQ
 \tag{2.28}$$

ein, die es ermöglicht, den Nahordnungscharakter der untersuchten Legierung „abzulesen“. Koordinationssphären, in denen überwiegend Eigenkoordination auftritt führen zu positiven Werten von $4\pi r^2 \rho_{CC}$, Fremdkoordination führt zu negativen Werten. Liegt eine statistische Verteilung der Atome vor, so wird die radiale Konzentrations-Korrelationsfunktion Null.

2.6 Das Modell der mikro-inhomogenen Struktur

Das Modell der mikro-inhomogenen Struktur mehrkomponentiger Schmelzen geht auf A.G. Il'inskii [Ili90], [Ili95] zurück und soll in dieser Arbeit kurz als Il'inskii-Modell bezeichnet werden.

In diesem Modell wird angenommen, dass in einer Schmelze Mikrostrukturen existieren, welche sich durch gleich bleibende Zusammensetzung, Packung und Größe auszeichnen und unabhängig voneinander streuen.

2.6.1 Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Strukturfaktors binärer Schmelzen

Wendet man die oben beschriebene Modellvorstellung auf binäre Metallschmelzen mit den Randkomponenten A und B an, so geht man davon aus, dass es Legierungen gibt, deren Schmelzen sich nur aus einer Sorte von Bausteinen der Form $A_x B_{100-x}$ zusammensetzen. Für diese Legierungen wurde bereits in früheren Arbeiten [Kab01], [Kab03], [Gru05] der Begriff Referenzlegierung eingeführt, der auch in dieser Arbeit beibehalten werden soll. Im Modell wird weiterhin angenommen, dass sich jede Legierung, die im Konzentrationsbereich zwischen einer Referenzlegierung und einer Randkomponente oder zwischen zwei Referenzlegierungen liegt, aus den Bausteinen der jeweiligen Randlegierungen zusammensetzt. Änderungen in der Zusammensetzung der Legierungen führen dazu, dass sich die Volumenanteile der unterschiedlichen Mikrostrukturen ändern, nicht aber deren Beschaffenheit. Unter diesen Annahmen lässt sich die kohärent gestreute Intensität für eine zwei komponentige Legierung wie folgt ausdrücken:

$$I^{coh}(Q) = k^\alpha I^\alpha + k^\beta I^\beta \quad (2.29)$$

Dabei sind $I^\alpha(Q)$ und $I^\beta(Q)$ die experimentell ermittelten Streuintensitäten der Referenzlegierungen. Die Volumenanteile k^α und k^β der jeweiligen Mikrostrukturen können aus den Konzentrationen der ersten Komponenten der Referenzlegierungen c_1^α und c_1^β berechnet werden:

$$k^\alpha = \frac{c_1^x - c_1^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}, \quad k^\beta = \frac{c_1^\alpha - c_1^x}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \quad (2.30)$$

c_1^x steht dabei für die Konzentration der ersten Komponente der zu berechnenden Legierung. Analog dazu bezeichnen c_2^α , c_2^β und c_2^x die Anteile der zweiten Komponente. Mit den Strukturfaktoren S^α und S^β der Referenzlegierungen lässt sich auch der Strukturfaktor der betreffenden Zusammensetzung berechnen:

$$S(Q) = k^\alpha \frac{c_1^\alpha f_1^2(Q) + c_2^\alpha f_2^2(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} S^\alpha(Q) + k^\beta \frac{c_1^\beta f_1^2(Q) + c_2^\beta f_2^2(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} S^\beta(Q) \quad (2.31)$$

Setzt man voraus, dass das Il'inskii-Modell für die zu untersuchende Legierung anwendbar ist, so müsste laut (2.29) gelten, dass sich die kohärente Streuintensität für einen festen Streuvektor zwischen zwei Referenzlegierungen linear mit der Konzentration einer Komponente ändert. Trägt man also für feste Q die Intensität über die Konzentration auf, so

müsste man die resultierende Kurve in lineare Segmente aufteilen können. An den Stellen an denen sich der Anstieg einer Geraden ändert, an denen also zwei Segmente aufeinander treffen, findet man somit auf der Abszisse die Zusammensetzung der Referenzlegierung.

2.6.2 Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors

Um neben der Konzentrationsabhängigkeit auch die Temperaturabhängigkeit von Schmelzen beschreiben zu können führte A.G. Il'inskii [Ili04] eine weitere Interpretation seines Modells ein, welche ebenfalls davon ausgeht, dass sich eine Schmelze aus zwei unterschiedlichen Bestandteilen zusammensetzt. Man unterscheidet dabei zwischen einem Anteil aus quasi-kristallinen Bausteinen und einem Anteil, der sich aus mobileren Teilchen zusammensetzt. Beide Anteile streuen unabhängig voneinander. Die quasi-kristallinen Bausteine sind Mikroassoziate mit gleich bleibendem atomaren Aufbau, deren Volumenanteil mit steigender Temperatur abnimmt. Die quasi-gasartigen Anteile werden von Atomen mit höherer Mobilität in der Schmelze gebildet.

Bezeichnet man den Intensitätsanteil der vom „quasi-Gas“ gestreut wird mit $I^g(Q)$ und den Anteil der von den Assoziaten gestreut wird mit $I^c(Q)$, so lässt sich die bei einer festen Temperatur T_i gemessene Intensität wie folgt ausdrücken:

$$I_i(Q) = X_i^c \cdot I^c(Q) + (1 - X_i^c) \cdot I^g(Q) \quad (2.32)$$

Dabei ist X_i^c der Volumenanteil der quasi-kristallinen Anteile in der Schmelze.

Leider ist es nicht ohne weiteres möglich das beschriebene Modell zu überprüfen, da selbst bei der Annahme, dass $I^g(Q)$ und $I^c(Q)$ temperaturunabhängig sind, X_i^c stets unbekannt bleibt.

Betrachtet man Gleichung (2.32) so erkennt man, dass sich die Intensität für konstante Streuvektoren linear mit X_i^c ändert. Damit ist es möglich die gesamte Streuintensität $I_i(Q)$ bei einer Temperatur als Linearkombination zweier Streuintensitäten $I_1(Q)$ und $I_2(Q)$ auszudrücken:

$$I_i(Q) = a \cdot I_1(Q) + b \cdot I_2(Q) \quad (2.33)$$

Dabei gilt für die Temperaturen, bei denen die Intensitäten gemessen werden $T_1 < T_i < T_2$. Sind $I_i(Q)$, $I_1(Q)$ und $I_2(Q)$ bekannt, können die Koeffizienten a und b mit (2.34) bestimmt werden.

$$\begin{aligned} a &= \frac{X_i^c - X_2^c}{X_1^c - X_2^c} = \frac{I_i(Q) - I_2(Q)}{I_1(Q) - I_2(Q)} \\ b &= \frac{X_1^c - X_i^c}{X_1^c - X_2^c} = \frac{I_1(Q) - I_i(Q)}{I_1(Q) - I_2(Q)} \end{aligned} \tag{2.34}$$

Da der statistische Fehler bei geringen Zählraten größer ist, als bei hohen Zählraten, bietet es sich an, die Koeffizienten für ein Q zu bestimmen, bei dem eine möglichst große Intensität gemessen wurde, beispielsweise in der Nähe des ersten Maximums.

Nun ist es möglich, einen theoretischen Wert für die Intensität bei der Temperatur T_i zu berechnen und mit dem experimentellen zu vergleichen um die Anwendbarkeit des Modells zu überprüfen.

3 Reverse Monte Carlo Simulationen

Die Reverse Monte Carlo Methode (RMC) ist eine Weiterentwicklung des Metropolis Monte Carlo Algorithmus, welche erstmals 1988 von R. L. McGreevy und L. Pusztai [McG88] beschrieben wurde.

Anstelle von Paarpotentialen werden bei dieser Methode experimentell ermittelte totale Strukturfaktoren verwendet um eine dreidimensionale Anordnung von Atomen in Flüssigkeiten oder amorphen Materialien zu erhalten. In früheren Arbeiten wie [Gru06a] wurde gezeigt, dass man bereits mit zwei unterschiedlichen Experimenten gute Ergebnisse für binäre Legierungen erzielen kann, wenn sich die Wichtungsfaktoren der Strukturfaktoren genügend voneinander unterscheiden. Zusätzlich dazu können Randbedingungen eingebracht werden, beispielsweise Teilchenzahldichten, Minimalabstände zwischen Atomen und Koordinationszahlen, die aus vorangegangenen Untersuchungen ermittelt wurden.

Man beginnt zunächst mit einer Anfangskonfiguration, die in dieser Arbeit zufällig gewählt wird. Es ist jedoch auch möglich bekannte Kristallstrukturen zu Grunde zu legen. N Atome werden in einer, in der Regel kubischen, Box mit periodischen Randbedingungen platziert. Dabei sollte die mittlere Anzahldichte derjenigen im Experiment entsprechen. Für Simulationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden betrug die Anzahl N der Atome zu Beginn 500.

Nun wird die Anzahl $n_{ij}(r)$ der Atome bestimmt, die sich in einem bestimmten Intervall der Breite Δr im Abstand r von einem Aufatom befinden und daraus die partiellen radialen Verteilungsfunktionen $g_{ij}^{RMC}(r)$ ermittelt:

$$g_{ij}^{RMC}(r) = \frac{\langle n_{ij}(r) \rangle}{4\pi\rho r^2 \cdot \Delta r} \quad (3.1)$$

Per Fourier-Transformation laut (2.11) werden anschließend die partiellen Strukturfaktoren berechnet und diese nach (2.6) zum totalen Strukturfaktor $S^{RMC}(Q)$ aufsummiert.

Die Wichtungsfaktoren für die Summation werden vorher nach (2.7) entsprechend der experimentellen Daten berechnet. Dabei werden partielle Paarverteilungen und Strukturfaktoren in der Regel umso besser modelliert, je höher ihre Wichtung in der entsprechenden Legierung ist.

Für jeden experimentellen Strukturfaktor $S^E(Q)$, der für die Simulation zur Verfügung gestellt wurde, wird gemäß

$$\chi^2 = \frac{\sum_i [S^{RMC}(Q_i) - S^E(Q_i)]^2}{\sigma^2} \quad (3.2)$$

eine quadratische Abweichung berechnet.

Im nächsten Schritt wird ein Atom der Konfiguration zufällig verschoben und die quadratische Abweichung $\hat{\chi}^2$ der neuen Konfiguration mit χ^2 verglichen. Ist die neue Abweichung kleiner als vorhergehende, so wird der Zug angenommen und die neue Konfiguration ersetzt die alte. Andernfalls wird der Zug nur mit einer Wahrscheinlichkeit von

$$P = \exp\left[-\frac{\hat{\chi}^2 - \chi^2}{2}\right] \quad (3.3)$$

angenommen.

Je mehr Züge angenommen werden umso weiter sinkt χ^2 bis es einen Gleichgewichtswert erreicht hat.

Dem Parameter σ kann in der Simulation formal die Rolle der Temperatur zugeordnet werden. Wählt man zu Beginn ein verhältnismäßig großes σ , so „tempert“ man die Konfiguration und vermeidet ein „Festsitzen“ in lokalen Minima von χ^2 . Im Laufe der Simulation kann σ schrittweise verkleinert werden, um eine bessere Anpassung an das Experiment zu erzielen. In dieser Arbeit wurde jeweils mit einem σ von 0.2 begonnen, welches schrittweise zunächst auf 0.02 verkleinert wurde. Dabei wurde die Simulation zwischen jedem Schritt so weit fortgeführt, bis keine Veränderung von χ^2 mehr verzeichnet wurde. Zusätzlich wurden bei Bedarf noch Änderungen der Parameter vorgenommen. So wurden die Mindestabstände der verschiedenen Atomkombinationen verändert, wenn während der Simulation zu beobachten war, dass sich mit den angegebenen Abständen keine sinnvollen partiellen Paarverteilungsfunktionen ergeben. Der Einfachheit halber wird in der Simulationssoftware nur das Integral aus (2.11), also $[S(Q) - 1]$ statt $S(Q)$ berechnet. Damit ein Vergleich mit dem Experiment stattfinden kann wird daher von den experimentell ermittelten Strukturfaktoren im Normalfall die Konstante 1 abgezogen. Um eventuelle Normierungsfehler der experimentellen Daten auszugleichen kann jedoch bei Bedarf statt dieser Konstante auch ein „Hintergrund“ in Form eines Polynoms abgezogen werden.

Wurde σ auf einen Wert von 0.02 verringert und besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und modellierten Strukturfaktoren, so wird die Simulationsbox in jede Raumrichtung verdoppelt. Die Anzahl der Atome steigt somit auf 4000 Stück, was die

statistische Genauigkeit erheblich verbessert. Dies ist besonders wichtig, wenn eine Atomsorte in der zu untersuchenden Legierung stark unterrepräsentiert ist, da das Verschieben einzelner Atome dann schon zu erheblichen Veränderungen in der entsprechenden partiellen Paarverteilungsfunktion führen kann. Bei einer größeren Anzahl von Atomen fällt dies weniger ins Gewicht.

Die endgültige Atomkonfiguration entspricht einem dreidimensionalen Modell des untersuchten Systems und liefert innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen die gemessenen Strukturfaktoren. Dabei ist zu beachten, dass eine Konfiguration zwar eindeutige Strukturfaktoren liefert, es aber zu einem Satz von experimentellen Daten mehrere Konfigurationen geben kann, die ebenfalls im Einklang mit dem Experiment stehen. Gründe dafür sind zum einen die Phaseninformation, die beim Beugungsexperiment verloren geht und der begrenzte Q -Bereich in dem gemessen wird. Außerdem werden die partiellen Paarverteilungen in der Simulation an jeweils einer Atomkonfiguration ausgezählt, während das Experiment durch seine Messzeit das zeitliche Mittel der Atomanordnungen in der Schmelze erfasst.

4 Messprinzip

4.1 Das Theta-Theta Diffraktometer

Für Streuexperimente an der TU-Chemnitz steht ein Diffraktometer zur Verfügung, welches in Reflexion mit Bragg-Brentano-Fokussierung arbeitet. Das Diffraktometer ist mit einem Motor und einer Spindel versehen an der sowohl der Arm für die Strahlungsquelle, als auch der Arm für den Detektor angebracht sind. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass sich beide zeitgleich und in gleichen Winkelschritten entgegengesetzt um die Probe bewegen. Der Strahlengang ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Im Mittelpunkt des Messkreises ruht die flüssige Probe in einem Graphittiegel. Die bestrahlte Oberfläche der Probe ist frei und zu jedem Zeitpunkt der Messung waagrecht aufgrund des Zusammenspiels von Schwerkraft und Oberflächenspannung der Schmelze.

Zum Heizen der Proben ist im Zentrum der Anlage eine wassergekühlte Hochtemperaturkammer angebracht, welche vor dem Heizen auf einen Enddruck von etwa $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ evakuiert wird. Danach wird die Kammer mit einem Schutzgasgemisch aus Argon mit 10% H_2 geflutet. Der Wasserstoff im Schutzgas dient zur Reduktion von Oxidschichten auf der Probe, welche die Messung durch Oxid-Reflexe verfälschen. Mithilfe des Ofens kann die Probe nun auf Temperaturen bis zu 1200°C geheizt werden. Da eine Messung am Theta-Theta-Diffraktometer jedoch mehrere Stunden dauert, wurde auf Messtemperaturen über 1100°C verzichtet, weil die Kammer insgesamt sonst zu heiß werden könnte. Um die Temperatur möglichst nah an der Probe messen zu können sind die Tiegel mit Bohrungen versehen, in die ein Thermoelement eingeschoben wird, welches dann mit einem Regler der Firma Eurotherm verbunden ist, der Temperaturen in einem Intervall von 1 K regelt. Die Temperaturmessung mit dem Thermoelement findet mit einer Genauigkeit von $\Delta T = 2.5 \text{ K}$ statt. Bei jeder Messung wurde zusätzlich ein Hitzeschild um den Heizer herum angebracht. Damit der Strahl auf seinem Weg zum Detektor möglichst wenig absorbiert wird, ist die Kammer mit dünnen Aluminiumfenstern und der Hitzeschild mit Berylliumfenstern versehen

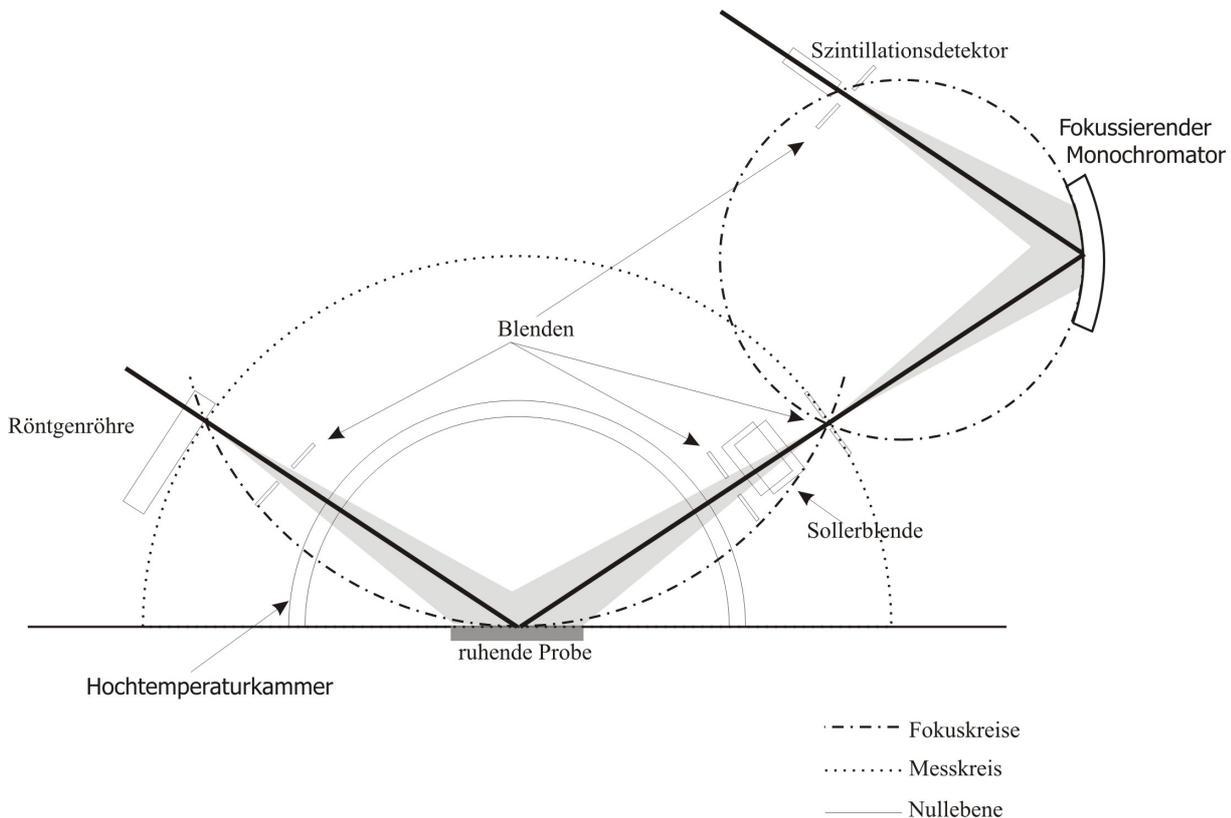


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Messprinzips am Theta-Theta Diffraktometer [Gru04]

Als Strahlungsquelle wird eine wassergekühlte Molybdän-Röntgenröhre verwendet, die mit einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 50 \text{ kV}$ und einem Strom von $I = 40 \text{ mA}$ betrieben wird. Auf Sekundärseite befindet sich ein fokussierender Graphitmonochromator, der jedoch $K_{\alpha 1}$ und die $K_{\alpha 2}$ -Komponenten des Strahls nicht trennen kann. Es wird daher mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ gearbeitet, welche eine gewichtete Mittelung aus beiden Anteilen ist. Ein Szintillationsdetektor mit nachgeschaltetem Analysator erfasst die Strahlung und die Intensität wird in Abhängigkeit vom Winkel auf einem Messrechner gespeichert.

Alle Messungen am Theta-Theta-Diffraktometer wurden in einem Streuvektorbereich von $1 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt, wobei zu beachten ist, dass die Schrittweite nicht über den gesamten Messbereich konstant bleibt. Für kleine Streuvektoren wurde eine verhältnismäßig kleine Schrittweite von $\Delta Q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ gewählt, damit die Auflösung im Bereich der ersten Maxima möglichst hoch wird, wohingegen eine größere Schrittweite von $\Delta Q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ für größere Streuvektoren gewählt wurde, um unnötig hohe Messzeiten zu umgehen.

Da während der Arbeit am Diffraktometer einige Umbauarbeiten vorgenommen wurden musste insbesondere die Goniometerjustage vor Beginn der Messungen überprüft werden. Dies geschah mithilfe einer Referenzmessung an einem Si-Standardpräparat (s. Abb.: 4.2).

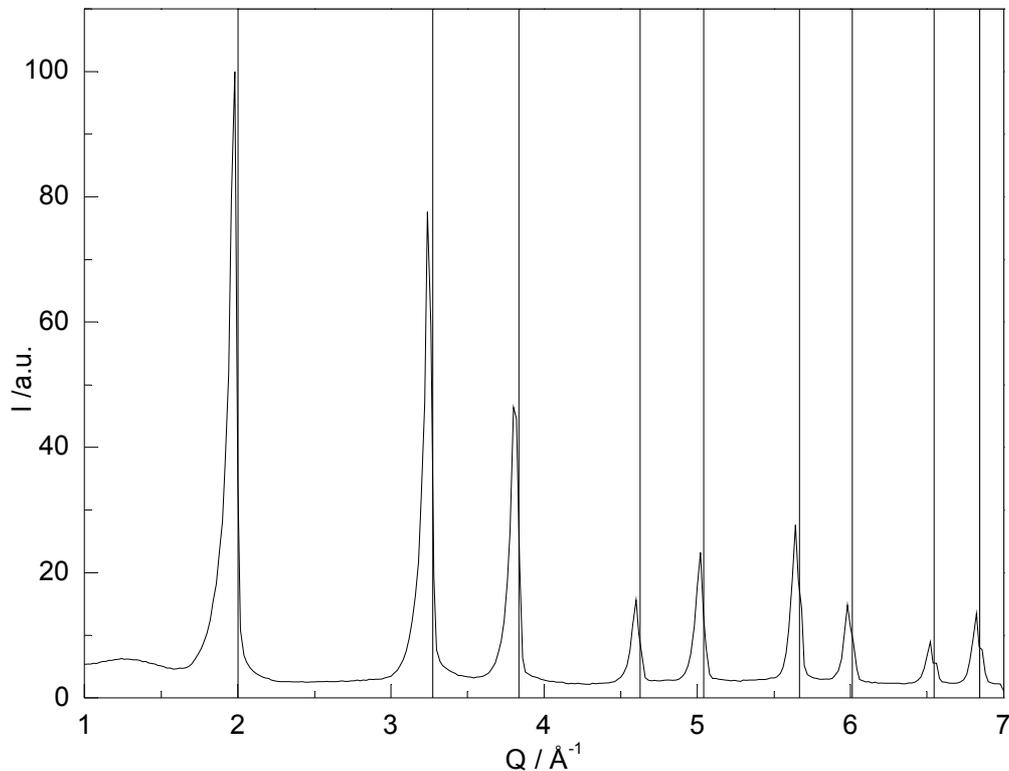


Abbildung 4.2: Referenzmessung am Si-Standardpräparat mit Reflexpositionen aus PDF-Kartei

Dass die Reflexe aus dem Experiment systematisch tiefer liegen, als die Reflexe aus der Kartei, hängt mit dem geringen Absorptionskoeffizienten des Siliziums zusammen. Die Reflexion des Primärstrahls an Netzebenen, die tiefer in der Probe liegen entspricht einer Abweichung der Probenposition vom Fokussierkreis, wodurch es zu einer Verschiebung der Peakpositionen kommt.

Die gemessenen Reflexe weichen weniger als 0.05 \AA^{-1} von den theoretischen Werten ab. Dies liegt im Rahmen der Auflösung, die mit dem Versuchsaufbau erzielt werden kann und die für die vorgenommenen Strukturmessungen ausreichend ist.

4.2 Korrektur und Normierung der Röntgendaten

Zur Aufbereitung der gemessenen Röntgendaten müssen verschiedene physikalische und geometrische Faktoren korrigiert werden:

-
- Die Nullrate des Detektors, welche hauptsächlich durch das Rauschen in der Elektronik des Zählers hervorgerufen wird. Sie wird über einen bestimmten Zeitraum bei abgeschalteter Röhre gemessen und von der Intensität abgezogen.
 - Die Absorption, welche im Falle der verwendeten Bragg-Brentano-Fokussierung in einen konstanten Faktor übergeht und als solcher in der Normierung berücksichtigt wird.
 - Die Polarisation, welche durch die Reflexion an der Probenoberfläche und am Monochromator entsteht. Sie wird berücksichtigt, indem man die gemessene Intensität durch einen Q -abhängigen Polarisationsfaktor teilt [Was80].

Die korrigierte Intensität enthält die Streubeiträge von N Atomen, zur Berechnung des Strukturfaktors nach 2.3 wird jedoch die kohärent gestreute Intensität pro Atom $I_a^{coh}(Q)$ benötigt. Das Ziel der Normierung ist es daher die Bestimmung eines Faktors α , der in (4.1) eingesetzt $I_a^{coh}(Q)$ liefert. I^C ist dabei die Comptonstreuung.

$$I_a^{coh}(Q) = \alpha I(Q) - I^C(Q) \quad (4.1)$$

Die Weitwinkelnormierung [Was80] und die Krogh-Moe-Norman Normierung [Kro56], [Nor57] sind zwei Methoden die dabei häufig Anwendung finden:

- Die Weitwinkelnormierung setzt voraus, dass Atome für große Q unabhängig voneinander streuen und $I_a^{coh}(Q)$ gegen $\langle f^2(Q) \rangle$ geht. Damit ergibt sich der Normierungsfaktor zu:

$$\alpha = \frac{\int_{Q_1}^{Q_{max}} [\langle f^2(Q) \rangle + I^C] dQ}{\int_{Q_1}^{Q_{max}} I(Q) dQ} \quad (4.2)$$

Die untere Grenze Q_1 wird empirisch so ermittelt, dass $S(Q)$ praktisch 1 ist. Damit der Integrationsbereich nicht zu klein wird ist darauf zu achten, dass dieser Wert nicht zu nahe an Q_{max} liegt, welches durch den Messbereich bestimmt wird.

Die Nachteile dieser Methode liegen zum einen darin, dass für Messungen bis maximal 12 \AA^{-1} die Voraussetzung $S(Q > Q_1) \approx 1$ nicht bei allen Legierungen erfüllt ist. Außerdem wird für die Ermittlung der α gerade der Bereich der Messung genutzt, der dem größten statistischen Fehler unterliegt.

- Bei der Krogh-Moe-Norman Normierung wird über den gesamten Messbereich integriert. Zusätzlich kann der Einfluss der Messfehler durch das Einführen einer Dämpfungsfunktion γ minimiert werden. Damit gilt:

$$\alpha = \frac{\int_0^{Q_{max}} Q^2 [\langle f^2(Q) \rangle + I^c(Q) \frac{\exp(-\gamma Q^2)}{\langle f(Q) \rangle^2}] dQ - 2\pi^2 \rho_0}{\int_0^{Q_{max}} Q^2 [I(Q) \frac{\exp(-\gamma Q^2)}{\langle f(Q) \rangle^2}] dQ} \quad (4.3)$$

Die Messdaten aus dieser Arbeit wurden aufgrund der Vorteile gegenüber der Weitwinkelnormierung mit der Krogh-Moe-Norman Methode ohne Dämpfungsfunktion normiert.

4.3 Fehlerbetrachtung

Der Fehler für die gemessene Streuintensität kann als Poisson-Verteilung mit $\Delta N = \sqrt{N}$ angenommen werden, wobei N die Anzahl der erfassten Impulse ist.

Der totale Strukturfaktor unterliegt vor allem dem Fehler, der bei der Normierung der Röntgendaten gemacht wird. Höhe und Form der Maxima können mit einer Genauigkeit von etwa 5% bis 10% angegeben werden [Hoy86]. Für die Lage der Maxima kann je nach Wahl der Schrittweite bei der Messung ein Fehler von Maximal 2% abgeschätzt werden.

Im Vergleich dazu treten wesentlich größere Fehler bei der totalen Paarverteilung auf. Diese Fehler rühren daher, dass die Fouriertransformation laut Gleichung (2.12) nicht bis ∞ sondern nur bis Q_{max} durchgeführt wird. Man spricht bei Abweichungen, die sich aus dem endlichen Integrationsbereich ergeben von Abbrucheffekten. Sie können zur Verschiebung, Verbreiterung und Verschmierung der Maxima führen [Hoy01], was sich damit auch in der Bestimmung von Koordinationszahlen und -radien niederschlägt.

Um den Einfluss der Abbrucheffekte zu minimieren wurden die experimentell ermittelten Strukturfaktoren $S^{exp}(Q)$ für $Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$ mit der Funktion

$$S(Q) = 1 + c_1 \cos(c_2 Q - c_3) \exp(-c_4 Q) / Q \quad (4.4)$$

extrapoliert. Dabei erwies sich die Extrapolation bis zu einem Q -Wert von 20 \AA^{-1} als zweckmäßig, da sich bei Extrapolationen bis hin zu größeren Q keine Unterschiede mehr ergaben. Die Parameter c_i wurden durch Anfitzen von $S^{exp}(Q)$ im Bereich großer Q mit der oben genannten Funktion ermittelt.

Um Abbrucheffekte bei kleinen Q -Werten zu vermeiden, wurden die Strukturfaktoren von $Q=1 \text{ \AA}^{-1}$ bis in den Koordinatenursprung linear extrapoliert. In den Abbildungen 4.3 und 4.4 ist am Beispiel reinen Silbers gut zu erkennen, wie sich ein zu klein gewählter Integrationsbereich auf die Paarverteilung auswirkt.

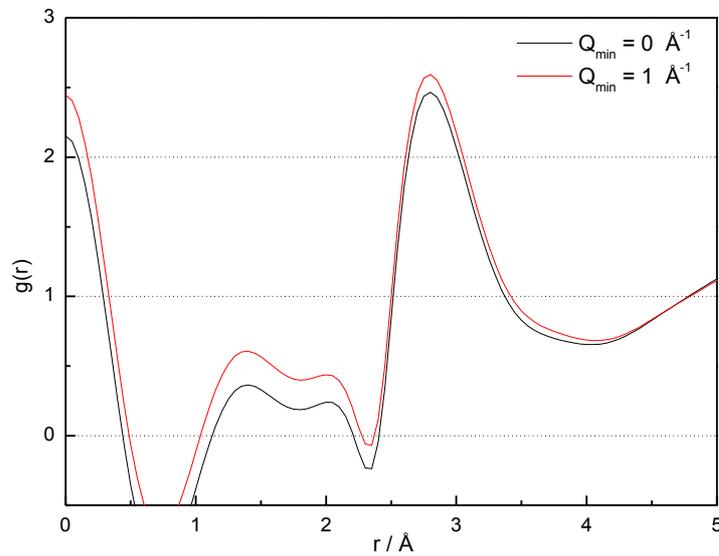


Abbildung 4.3: Paarverteilungsfunktionen von Ag mit unterschiedlichen Integrationsgrenzen Q_{min}

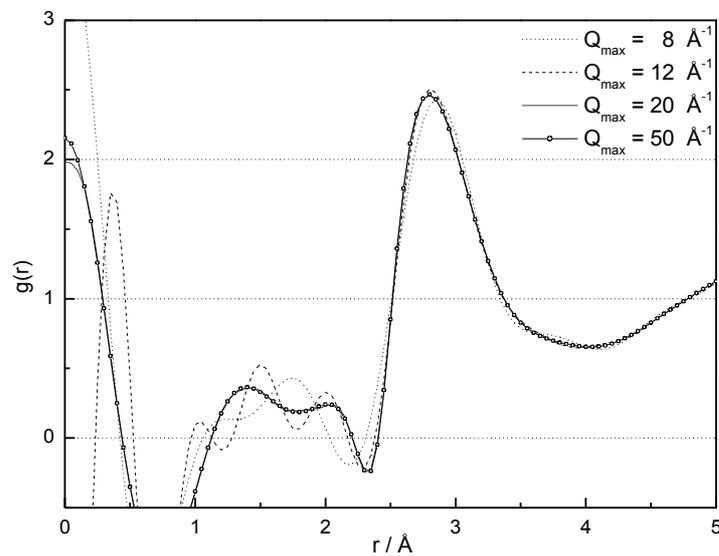


Abbildung 4.4: Paarverteilungsfunktionen von Ag mit unterschiedlichen Integrationsgrenzen Q_{max}

Wird der Strukturfaktor nicht bis in den Koordinatenursprung verlängert, so kommt es zu einer Vergrößerung der Fläche unter dem ersten Maximum, was zu größeren Koordinationszahlen führt. Wird die Integration für große Q -Werte zu früh abgebrochen,

verschiebt sich das erste Maximum und ändert seine Höhe. Ein Haupteffekt eines zu zeitigen Abbruchs der Fouriertransformation sind Scheinoszillationen, die in der Paarverteilung auftreten. In 4.4 sind diese Oszillationen besonders gut bei kleinen Q -Werten und auch im ersten Minimum zu erkennen.

Trotz dieser Maßnahmen sollte für Koordinationszahlen ein Fehler von 10% angesetzt werden, da zusätzliche Fehler bei der Bestimmung der Integrationsgrenzen in der RDF gemacht werden. Für die Positionen der Maxima wurde ein Fehler von 5% angenommen.

5 Ergebnisse

5.1 Das System Ag-Cu

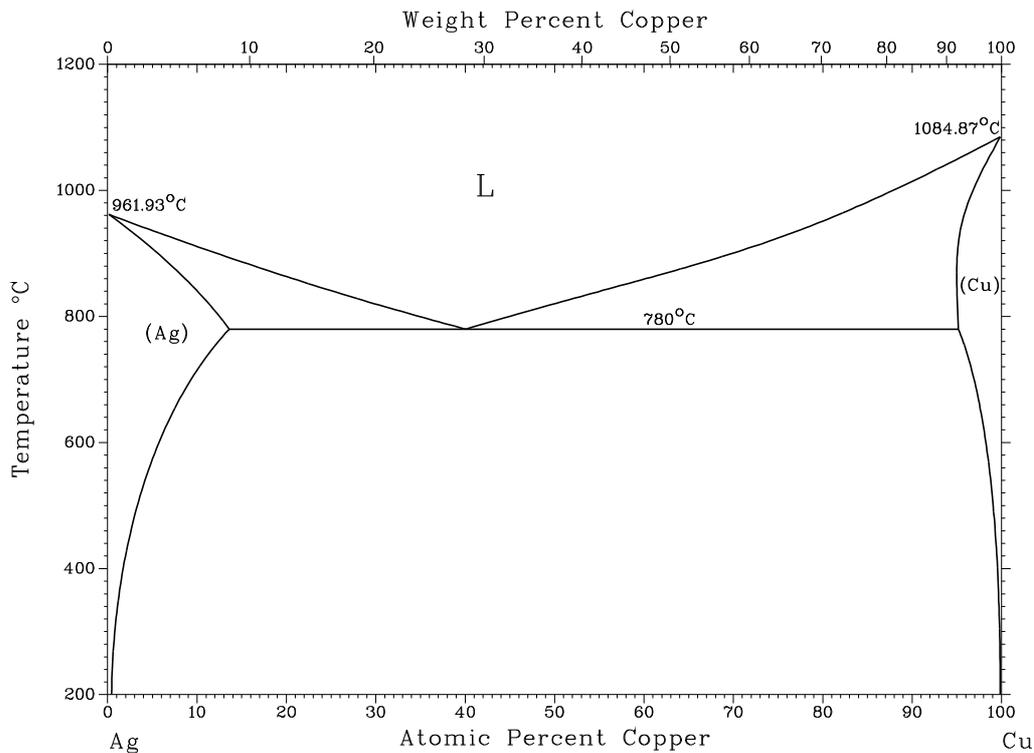


Abbildung 5.1: Ag-Cu Phasendiagramm [Mas86]

Die Legierungen des Silber-Kupfers bilden ein einfaches eutektisches System ohne intermetallische Phasen. Das Eutektikum setzt sich aus 60.1 at.-% Silber und 39.9 at.-% Kupfer zusammen und hat seinen Schmelzpunkt bei 780°C . Bis zu 13.5 at.-% Kupfer können in festem Silber gelöst werden, in festem Kupfer maximal 5 at.-% Silber.

5.1.1 Totale Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen

Für die vorliegende Arbeit wurden insgesamt zehn Proben des Systems Ag-Cu bei 1100°C untersucht, darunter auch die reinen Komponenten. In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die totalen Strukturfaktoren der gemessenen Ag-Cu Legierungen und die zugehörigen Paarverteilungen dargestellt. Die mittlere Anzahldichte, die für die Berechnung

nach Gleichung (2.12) benötigt wird, wurde aus den Anzahldichten der reinen Komponenten berechnet. Die M_i sind dabei die Atommassen der Komponenten i und j .

$$\langle \rho_0 \rangle = \frac{\rho_{0i} \rho_{0j} (c_i M_i + c_j M_j)}{c_i M_i \rho_{0j} + c_j M_j \rho_{0i}} \quad (5.1)$$

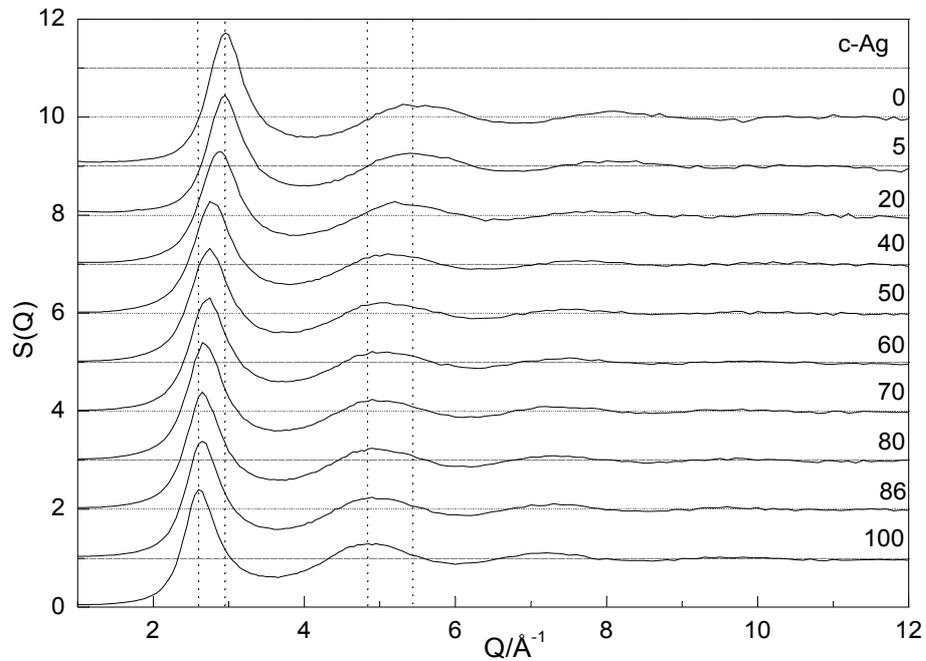


Abbildung 5.2: Totale Strukturformfaktoren der Ag-Cu Legierungen

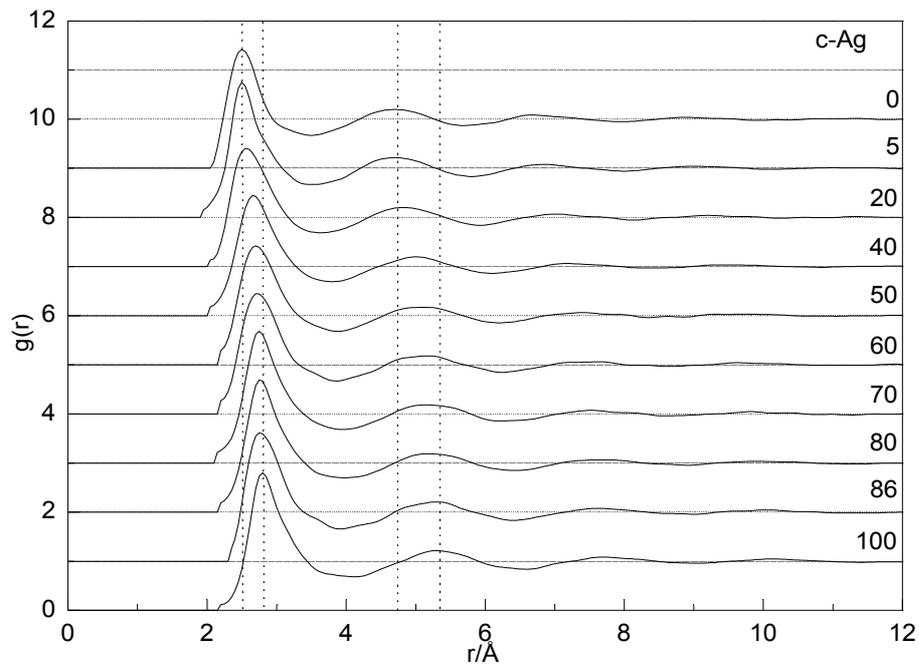


Abbildung 5.3: Totale Paarverteilungsfunktionen der Ag-Cu Legierungen

Die senkrechten Linien in beiden Abbildungen markieren die Positionen der ersten und zweiten Maxima der reinen Metalle in Strukturfaktor und Paarverteilung. Außerdem wurde der Nullpunkt der Kurven von Legierung zu Legierung um eins nach oben verschoben. Diese Form der Darstellung soll ein besseres Vergleichen ermöglichen und wird daher auch in anderen Abbildungen dieser Arbeit verwendet.

Sowohl im Strukturfaktor als auch in der Paarverteilung tauchen keine Unregelmäßigkeiten auf und die Kurven gehen offenbar kontinuierlich von Kupfer zu Silber ineinander über. Dabei verschieben sich die Positionen der Maxima von einer Randkomponente zur anderen und spalten nicht auf, wie es beispielsweise beim System Cu-Sn beobachtet wurde [Gru05]. Für den glatten Übergang sprechen vor allen Dingen die Positionen und Höhen der ersten Maxima, welche sich gleichmäßig mit der Silber-Konzentration ändern.

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen Höhen und Positionen der jeweils ersten und zweiten Maxima im Strukturfaktor und in der Paarverteilung. Zusätzlich sind Ergebnisse aus den Arbeiten von P. Krapp [Kra87] und W.E. Lukens [Luk75] zum Vergleich in den Abbildungen eingezeichnet.

Trotz der Tatsache, dass die Messungen von Lukens und Krapp nicht bei 1100°C, sondern knapp über der Liquiduslinie [Luk75] beziehungsweise bei 1000°C [Kra87] durchgeführt wurden zeigen sich hervorragende Übereinstimmungen in den Positionen und Höhen der Maxima im Bereich der Fehlergrenzen. Einzig die Ergebnisse der zweiten Peakhöhe des Strukturfaktors weisen etwas größere Abweichungen auf. Dabei ist jedoch zu beachten, dass auch die Messergebnisse von Krapp und Lukens mit einem Fehler von bis zu 10 % behaftet sind, der in den betreffenden Abbildungen nicht eingezeichnet ist.

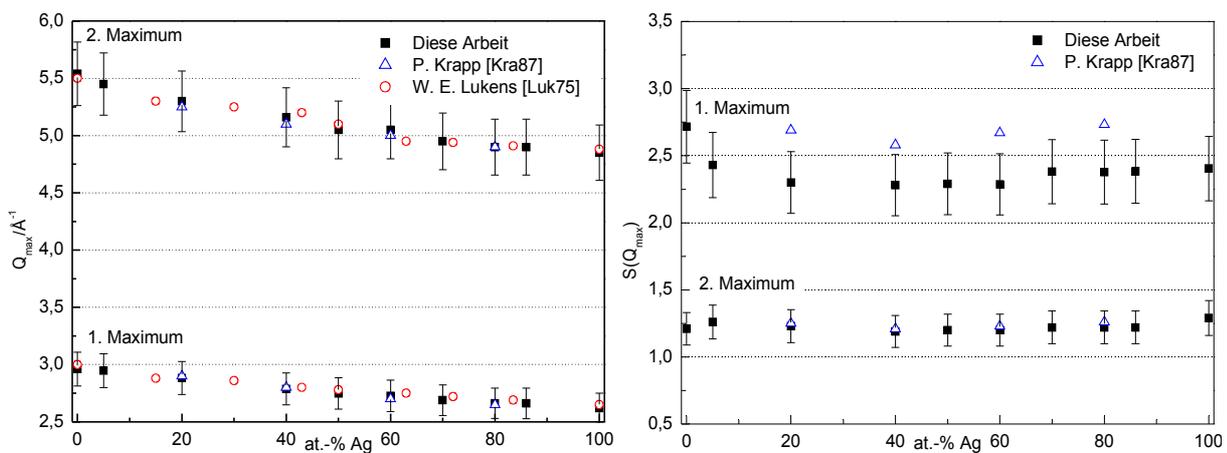


Abbildung 5.4: Positionen und Höhen der ersten beiden Maxima im totalen Strukturfaktor

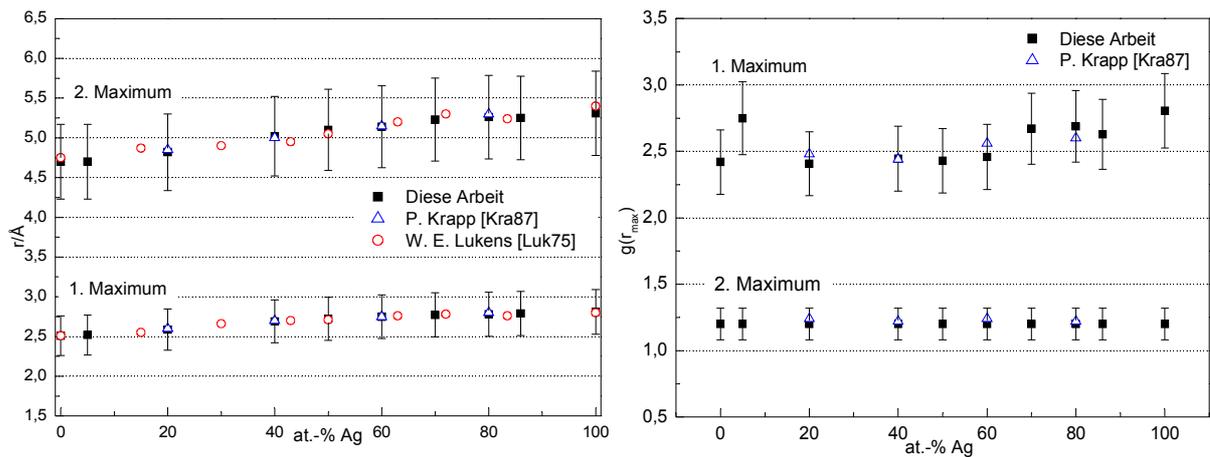


Abbildung 5.5: Positionen und Höhen der ersten beiden Maxima in der totalen Paarverteilung

5.1.2 Die erste Koordinationssphäre

Tabelle 5.1 enthält die Koordinationszahlen und Radien der ersten Koordinationssphäre der Ag-Cu Legierungen. Dabei werden Koordinationszahlen, die durch Integration bis zum ersten Minimum der RDF bestimmt wurden durch den Index „min“ gekennzeichnet, bei Integration bis zum Scheitel des ersten Maximums wird der Index „max“ verwendet.

c-Ag / at.-%	N_{min}^I	N_{max}^I	$r^I / \text{Å}$
0	13.7	7.8	2.51
5	12.4	7.3	2.52
20	12.7	8.2	2.59
40	13.3	8.9	2.69
50	14	9.1	2.72
60	13.6	9.2	2.75
70	13.4	8.4	2.77
80	12.8	7.8	2.78
86	13.2	8.6	2.79
100	11.8	7.7	2.81

Tabelle 5.1: Koordinationszahlen und Abstände nächster Nachbarn des Ag-Cu Systems bei 1100°C

Die Abstände der nächsten Nachbarn steigen kontinuierlich mit der Silberkonzentration an. Die Koordinationszahlen sind aufgrund der erwähnten Fehler großen Schwankungen unterworfen und fallen bei Integration bis zum ersten Minimum der RDF größer aus, als bei der Integration bis zum ersten Maximum. Im Vergleich zur rechten Flanke des

Hauptmaximums der Paarverteilung fällt die linke Seite sehr steil ab, was zu diesem Unterschied der Koordinationszahlen führt. Dies erklärt auch, dass einige Koordinationszahlen N_{min}^I größer als 12 sind, was der Koordinationszahl für die dichteste Kugelpackung entspricht.

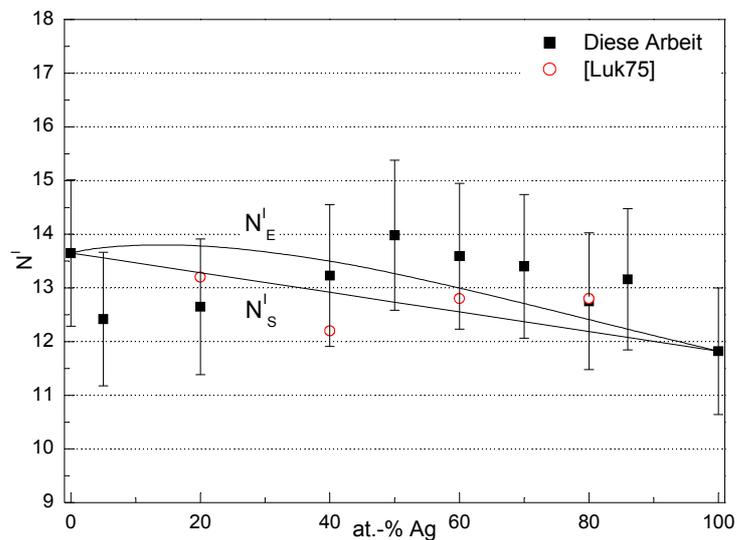


Abbildung 5.6: Koordinationszahlen der ersten Koordinationssphäre von Ag-Cu Legierungen

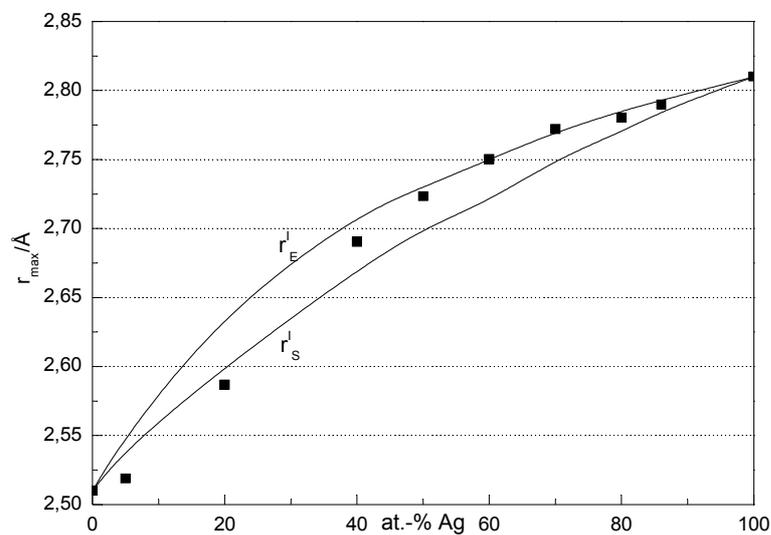


Abbildung 5.7: Radien der ersten Koordinationssphäre von Ag-Cu Legierungen

In Abbildung 5.6 sind die Koordinationszahlen N_{min}^I gemeinsam mit den Ergebnissen von [Luk75] in Abhängigkeit von der Silberkonzentration dargestellt. Zusätzlich wurden die theoretischen Werte für statistische Verteilung und Eigenkoordination nach den Gleichungen (2.21) und (2.22) berechnet und eingezeichnet. Die Radien der ersten Koordinationssphäre

sind gemeinsam mit den Modellkurven nach (2.20) und (2.22) in Abbildung 5.7 dargestellt. Bei der Darstellung wurde auf das Einzeichnen der Fehler aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Es ist zu beobachten, dass die Koordinationszahlen für Silberkonzentrationen bis 20 at.-% unterhalb der theoretischen Kurve für statistisches Verhalten liegen und für Silberkonzentrationen ab 50 at.-% über der Entmischungskurve. Ähnliches gilt auch für die Radien der ersten Koordinationssphäre.

Im Konzentrationsbereich von 40 at.-% Ag bis 100 at.-% Ag liegen alle Radien über der Kurve für statistisches Verhalten und nahe an der Entmischungskurve. Bei Silberanteilen von weniger als 20 at.-% liegen die Werte unterhalb der Kurve für statistisches Verhalten.

Allein anhand dieser Vergleiche mit den Theoriewerten ist es jedoch nicht möglich eine sichere Aussage über die Nahordnungseigenschaften von Ag-Cu Schmelzen zu treffen, da die Abweichungen der Theoriekurven voneinander bereits den Fehler der Werte aus den Messungen unterschreiten.

5.1.3 Anwendung des Il'inskii Modells

Für das System Ag-Cu wurden Berechnungen mit dem in Kapitel 2.6.1 vorgestellten Il'inskii Modell durchgeführt. Dabei war es nicht möglich eindeutige Referenzlegierungen nach dem beschriebenen Verfahren zu bestimmen. Die Intensitäten für fest gewählte Q ändern sich über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich innerhalb der Fehlergrenzen linear. Um dies zu veranschaulichen sind die Intensitäten für einige feste Q -Werte in Abbildung 5.8 dargestellt.

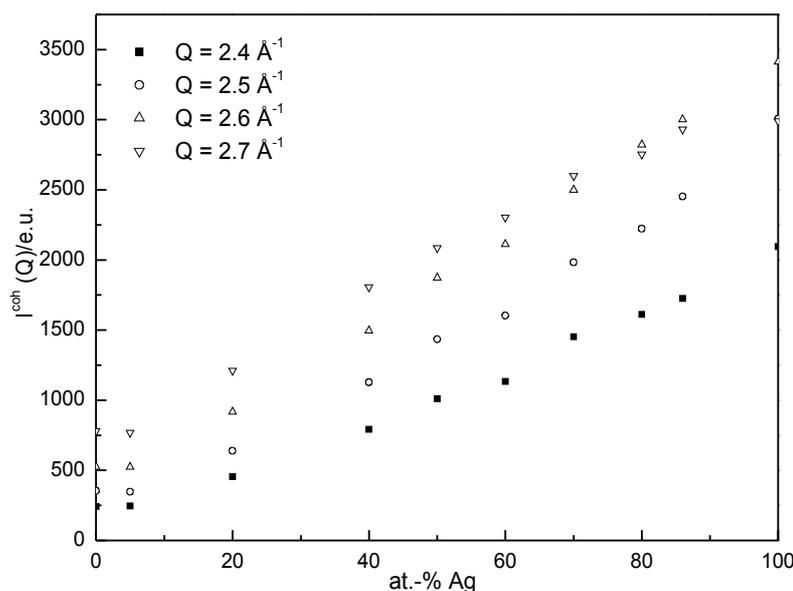


Abbildung 5.8: Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität für feste Q -Werte

Aufgrund dieses Verlaufs der Intensitäten wurde zunächst unter der Annahme gerechnet, dass der Konzentrationsbereich nicht durch zusätzliche Referenzlegierungen unterteilt wird, d.h. die Intensitäten der einzelnen Legierungen wurden als gewichtete Summe der Intensitäten von reinem Silber und reinem Kupfer dargestellt. In Abbildung 5.9 werden die gemessenen Werte mit den berechneten verglichen.

Es zeigt sich, dass das Rechnen ohne zusätzliche Referenzlegierungen für silberreiche Legierungen Ergebnisse liefert, die recht gut mit den Messwerten übereinstimmen. Zwischen 20 at.-% Silber und 60 at.-% Silber kommt es jedoch zu größeren Abweichungen in Position und Höhe des ersten Maximums. In diesem Bereich deutet sich bei den berechneten Intensitäten eine Aufspaltung des Hauptmaximums an, wie sie auch bei Cu-Sn Legierungen vorkommt.

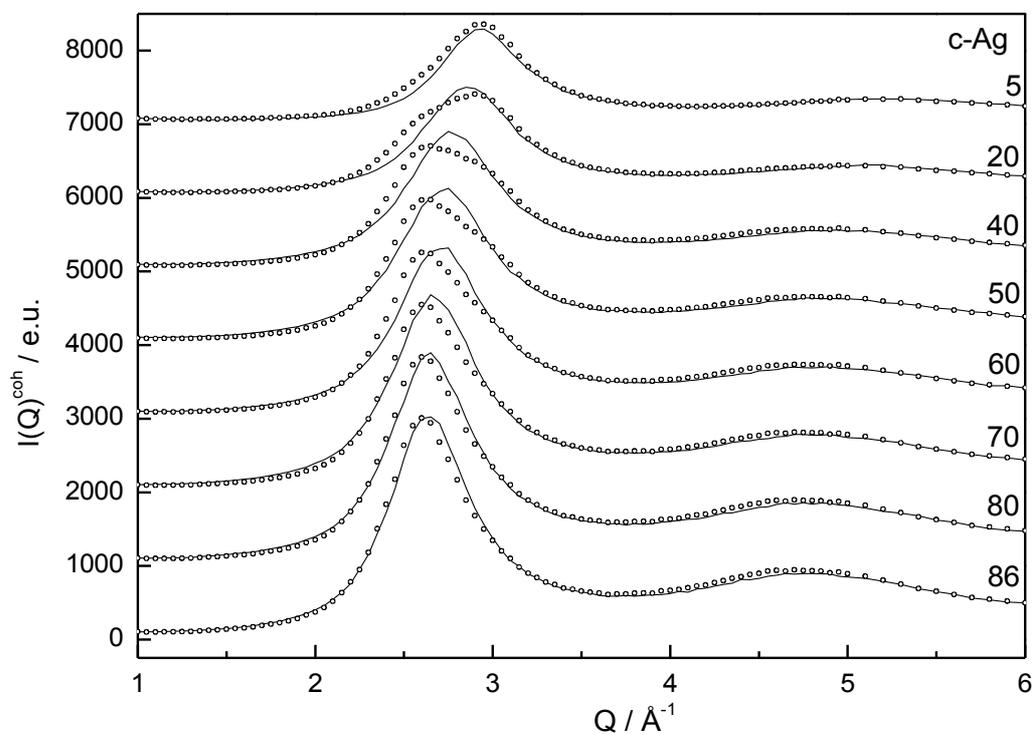


Abbildung 5.9: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise), ohne Aufteilung des Konzentrationsbereichs

Die testweise Unterteilung des gesamten Konzentrationsbereiches in unterschiedliche Intervalle konnte das Ergebnis jedoch nicht maßgeblich verbessern. Nur bei der Wahl der Referenzlegierungen $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ - $\text{Ag}_{70}\text{Cu}_{30}$ konnten sichtbar bessere Ergebnisse erzielt werden (vgl. Abb: 5.10), was jedoch leicht verständlich ist, wenn man bedenkt, dass durch diese Teilung der Konzentrationsbereiche in nahezu gleichgroßen Intervallen vorliegt. Die Übereinstimmung innerhalb dieser kleinen Intervalle muss größer sein, da sich die

Intensitäten zwei aufeinander folgender Intervallgrenzen viel geringer voneinander unterscheiden, als die der reinen Randkomponenten. In Abbildung 5.11 sind die mittleren quadratischen Abweichungen χ^2 der experimentell ermittelten Intensitäten von den berechneten Intensitäten konzentrationsabhängig dargestellt. Man kann darin gut erkennen, dass die Abweichungen zwischen Modell und Experiment größer werden, je weiter man sich von den Intervallgrenzen entfernt, die den Berechnungen zugrunde liegen.

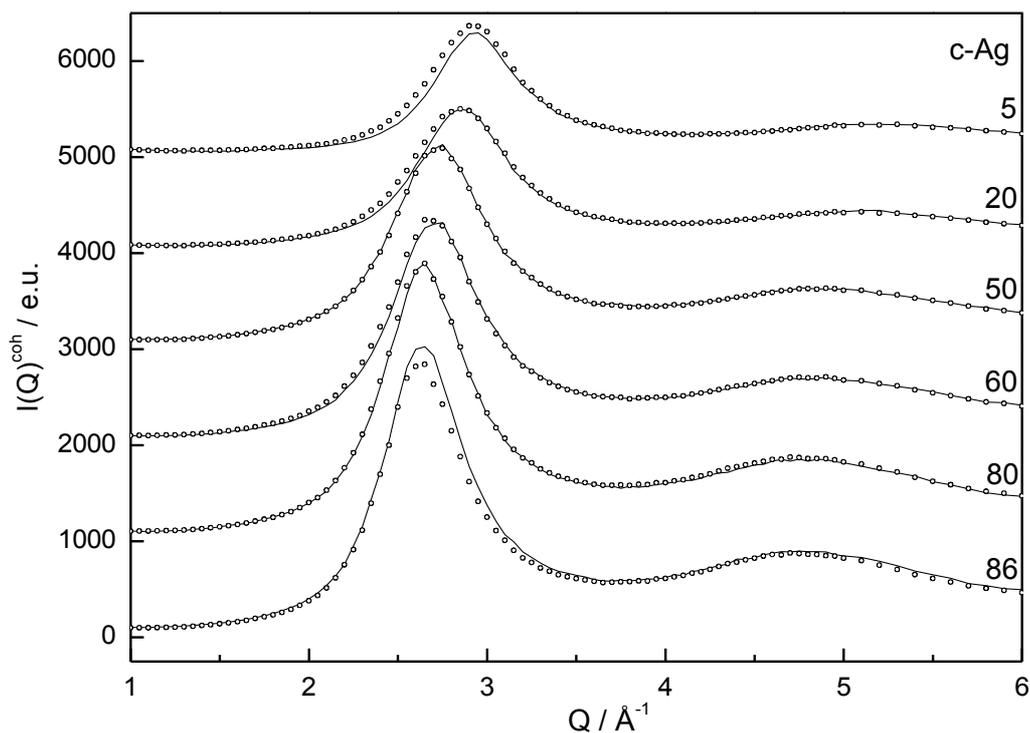


Abbildung 5.10: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise), unter Verwendung zusätzlicher Referenzlegierungen

Die Annahme, dass sich Ag-Cu Legierungsschmelzen bei 1100°C aus zwei gleich bleibenden Mikrostrukturen des Typs $\text{Ag}_x\text{Cu}_{100-x}$ und einzelnen Atomen oder Assoziaten der Randkomponenten zusammensetzen konnte somit nicht belegt werden. Die Berechnungen der Intensitäten aus den Randkomponenten legen nahe, dass es zu einer leichten Aufspaltung des ersten Maximums im kupferreicheren Konzentrationsbereich kommen müsste, wenn sich derartige Mikroinhomogenitäten ausbilden würden. Da dies jedoch nicht der Fall ist kann man von einem homogenen Aufbau der Schmelzen ausgehen. Es gibt dabei keine Assoziante, die innerhalb eines Konzentrationsbereiches in jeder Legierung vertreten sind.

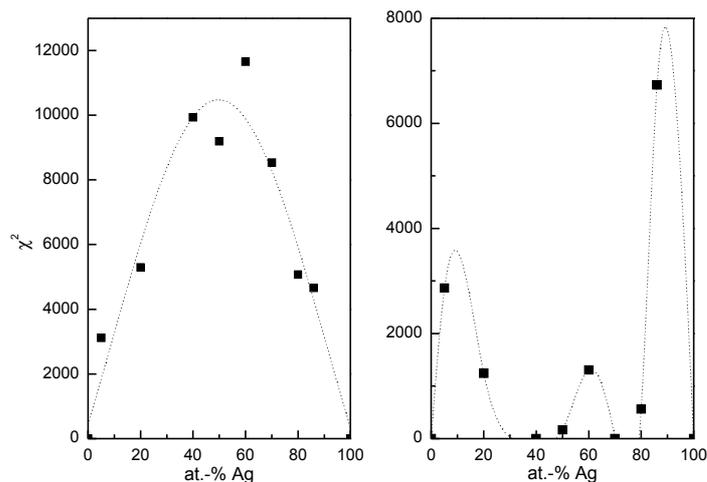


Abbildung 5.11: Mittlere quadratische Abweichung experimentell ermittelter von den berechneten Intensitäten (links: ohne Unterteilung des Konzentrationsbereiches, rechts: mit Intervallgrenzen bei 40 und 70 at.-% Ag), die gestrichelten Linien dienen als „guide for the eyes“

5.1.4 Partielle Strukturfaktoren und Paarverteilungen des Ag-Cu Eutektikums

Im Folgenden soll die Struktur von $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ anhand partieller Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen näher untersucht werden. Dazu wurden zwei verschiedene Methoden herangezogen. Zum einen konnten für das Eutektikum Neutronenstreuukurven [Gru06b] zusätzlich zu den Röntgendaten für eine RMC-Modellierung verwendet werden, zum anderen wurde unter der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit der partiellen Strukturfaktoren das in Kapitel 2.3 beschriebene Gleichungssystem gelöst.

In Abbildung 5.12 ist ein Zwischenergebnis der Simulation mit 500 Teilchen und $\sigma=0.02$ dargestellt. Zwischen den Strukturfaktoren des Modells und den experimentell ermittelten ist bereits eine gute Übereinstimmung insbesondere in der Lage der Maxima zu erkennen. Die partiellen Paarverteilungsfunktionen sehen noch recht verrauscht aus, weisen aber bereits deutlich ausgebildete Maxima und Minima auf.

Die Vergrößerung der Box auf 4000 Atome und die weitere Reduktion von σ konnten die Anpassung, vor allem im Falle der Neutronendaten noch weiter verbessern, was in Abbildung 5.13 dokumentiert ist.

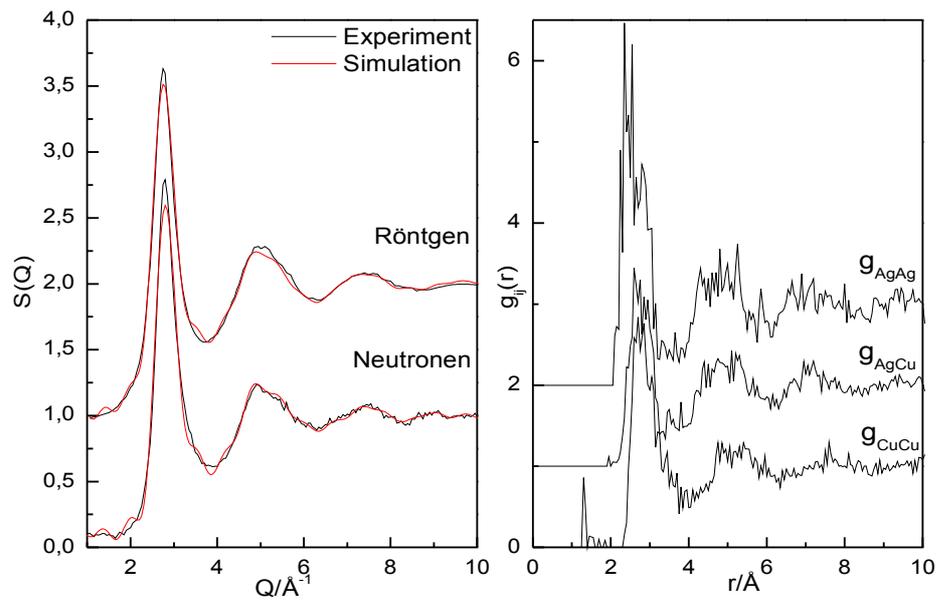


Abbildung 5.12: RMC-Modell mit 500 Atomen und $\sigma = 0.02$

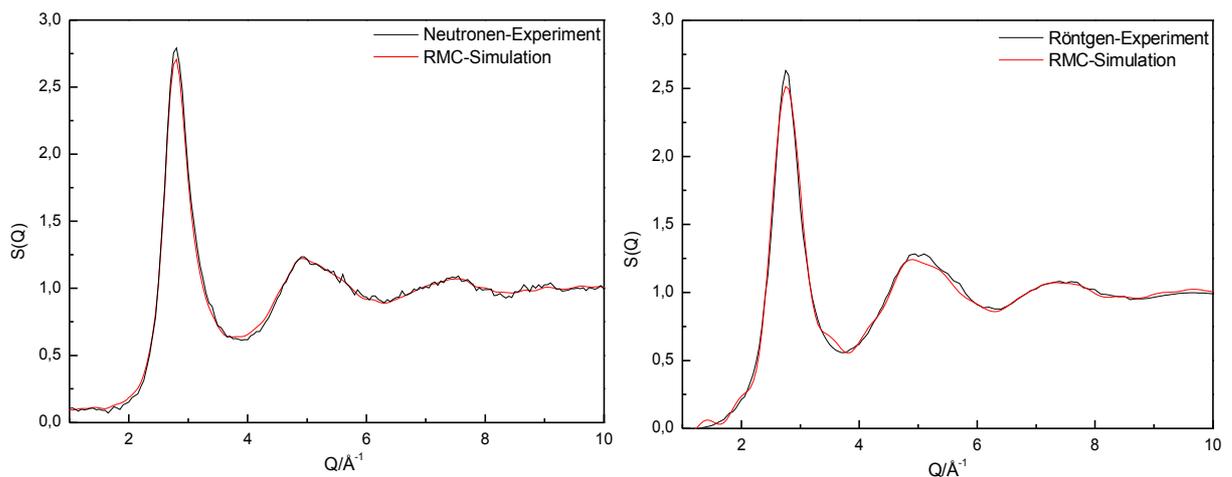


Abbildung 5.13: Vergleich der experimentell ermittelten Strukturformfaktoren mit den endgültigen Anpassungen der Simulation

Zum Aufstellen des Gleichungssystems (2.15) wurden drei Legierungen gewählt die im Konzentrationsbereich möglichst weit auseinander liegen ($\text{Ag}_5\text{Cu}_{95}$, $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ag}_{86}\text{Cu}_{14}$), da das Ergebnis umso genauer wird, je größer die Determinante des Gleichungssystems ist. Nach dem Lösen des Gleichungssystems wurden die partiellen Paarverteilungsfunktionen per Fouriertransformation nach (2.10) für das Eutektikum bestimmt. Die berechneten partiellen Strukturformfaktoren, sowie die berechneten partiellen Paarverteilungsfunktionen des Eutektikums sind den Ergebnissen der Simulation in Abbildung 5.14 gegenübergestellt. Es herrscht insgesamt eine gute Übereinstimmung

zwischen den Ergebnissen beider Methoden. Besonders die Paarverteilungsfunktion und der Strukturfaktor für Ag-Ag stimmen sehr gut überein, in $g_{CuCu}(r)$ und $S_{CuCu}(Q)$ sind dagegen wesentlich größere Abweichungen in den Positionen sämtlicher Maxima zu beobachten. Für $g_{CuCu}(r)$ und $S_{CuCu}(Q)$ lassen sich Abweichungen nur im ersten Maximum erkennen. Diese unterschiedlichen Übereinstimmungen lassen sich leicht verstehen, wenn man in Betracht zieht, dass Kupfer für Röntgenstrahlung ein viel schwächeres Streuvermögen besitzt als Silber ($f_{Ag}(0)=47$, $f_{Cu}(0)=29$). Auch die Tatsache, dass Neutronenstrahlen von Kupfer mit $b_{Cu}^{coh}=7.72 \text{ fm}$ besser gestreut werden als von Silber mit $b_{Ag}^{coh}=5.92 \text{ fm}$, schafft keinen Ausgleich, da der geringe Kupferanteil im Eutektikum die Wichtung des Neutronenstrukturfaktors entsprechend verkleinert.

	$w_{ij}^{Röntgen}(Q=0)$	$w_{ij}^{Neutronen}$
Ag-Ag	0.50	0.29
Ag-Cu	0.42	0.49
Cu-Cu	0.08	0.22

Tabelle 5.2: Wichtungsfaktoren für Röntgen- und Neutronenbeugung

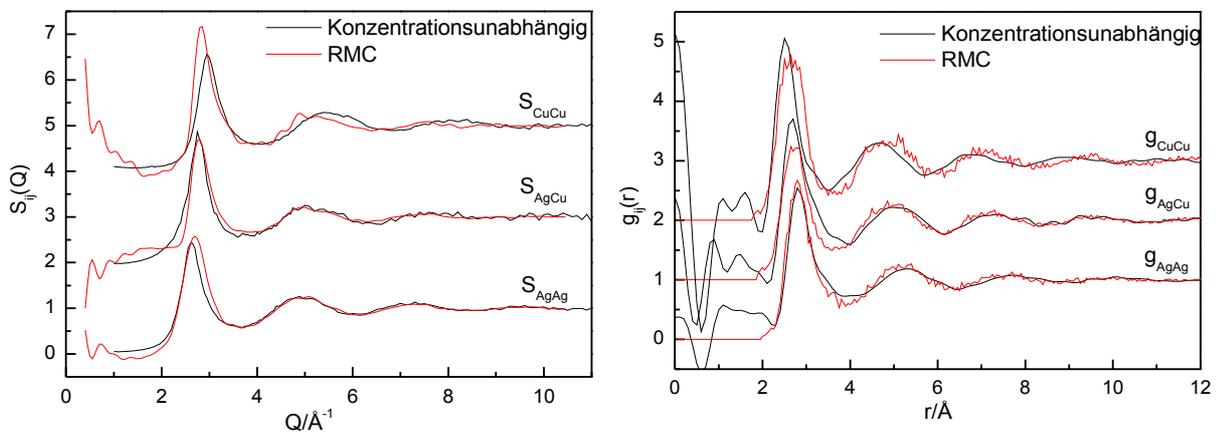


Abbildung 5.14: Vergleich der Strukturfaktoren und Paarverteilungen aus Simulation und Lösen des Gleichungssystems

5.1.5 Partielle Paarverteilungsfunktion weiterer Ag-Cu Legierungen

Setzt man die partiellen Strukturfaktoren, die durch das Lösen des Gleichungssystem erhalten wurden, mit den entsprechenden Wichtungsfaktoren in (2.6) ein, kann man die totalen Strukturfaktoren der restlichen Ag-Cu Legierungen berechnen. In Abbildung 5.15 sind

die Ergebnisse dieser Berechnungen gemeinsam mit den experimentell ermittelten Struktur Faktoren dargestellt.

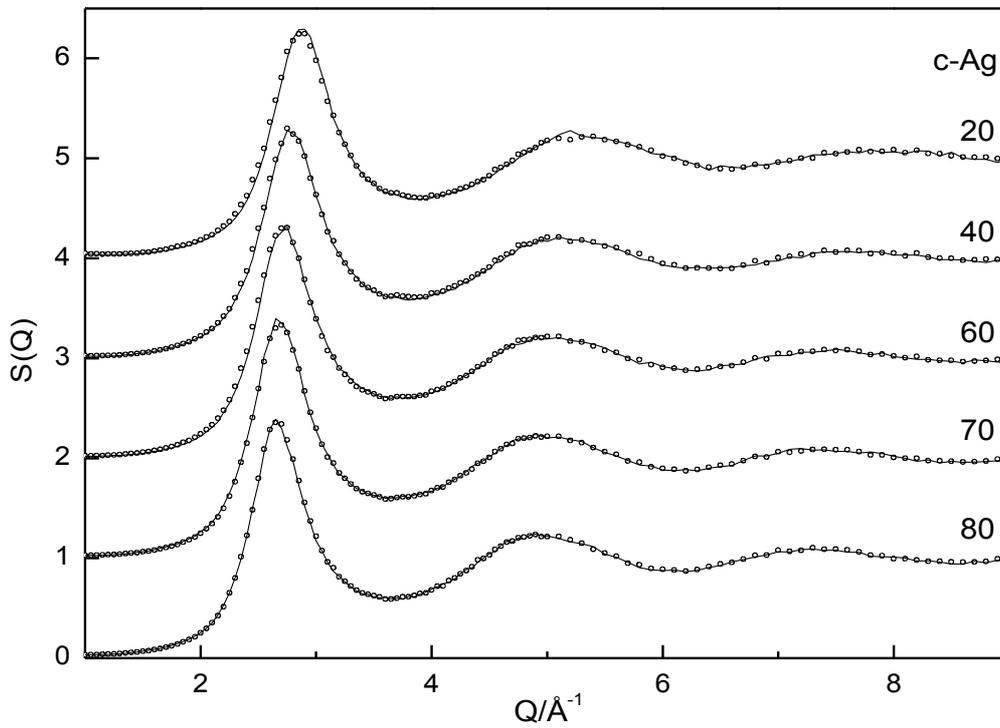


Abbildung 5.15: Vergleich gemessener Struktur Faktoren (Linien) mit berechneten Struktur Faktoren (Kreise)

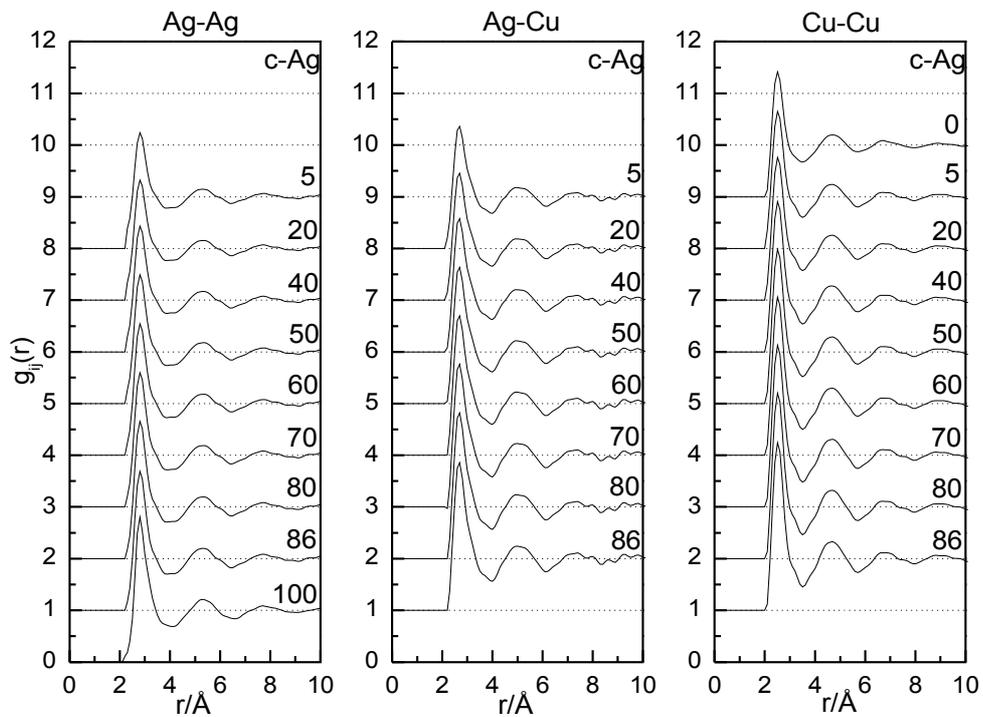


Abbildung 5.16: Partielle Paarverteilungsfunktionen von Ag-Cu Legierungen

Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit allen experimentellen Strukturfaktoren und rechtfertigt somit die Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit der Strukturfaktoren. Die Ergebnisse dieser Methode können daher verwendet werden, um die partiellen Paarverteilungsfunktionen weiterer Ag-Cu Legierungen zu berechnen. In Abbildung 5.16 sind diese Paarverteilungen dargestellt.

$r_{AgAg}^I / \text{Å}$	$r_{AgCu}^I / \text{Å}$	$r_{CuCu}^I / \text{Å}$
2.81	2.68	2.69

Tabelle 5.3: Abstände nächster Nachbarn

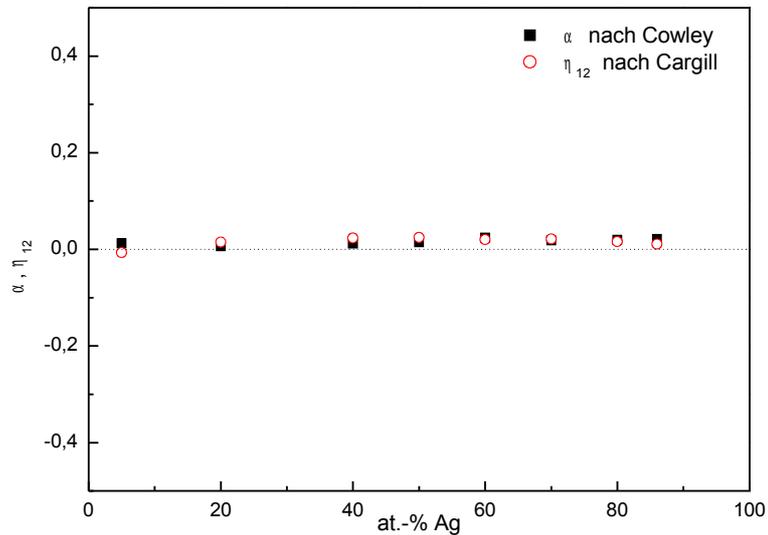
Die Positionen der Maxima sind konzentrationsunabhängig und bleiben über den gesamten Konzentrationsbereich konstant, während die Peakhöhen mit steigendem Silbergehalt zunehmen. Dies ist eine logische Konsequenz der Methode mit der die Paarverteilungsfunktionen erhalten wurden. Da angenommen wird, dass die partiellen Strukturfaktoren konzentrationsunabhängig sind, liegt für die Fouriertransformation bei jeder Zusammensetzung der gleiche Strukturfaktor zugrunde, was die Positionen der Maxima konstant hält. Die unterschiedliche Dichten der Legierungen, die in (2.10) als Vorfaktor eingehen sorgen für die veränderlichen Peakhöhen.

Aus den partiellen Paarverteilungen wurden nach (2.17) partielle Koordinationszahlen durch Integration bis zum Minimum berechnet. Durch die glatte Änderung der Peakhöhen weisen auch die Koordinationszahlen eine kontinuierliche Konzentrationsabhängigkeit auf. Aus ihnen wurden zusätzlich die Nahordnungsparameter für jede Legierung ausgerechnet, sie sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

c-Ag / at.-%	N_{AgAg}^I	N_{AgCu}^I	N_{CuAg}^I	N_{CuCu}^I	α	η
5	0.9	13.4	0.8	12.1	0.01	-0.01
20	3.0	11.5	2.9	10.2	0.01	0.02
40	5.6	8.1	5.4	7.2	0.01	0.02
50	6.8	6.6	6.6	5.8	0.02	0.03
60	8.0	5.1	7.7	4.5	0.02	0.02
70	9.0	3.8	8.8	3.3	0.02	0.02
80	10.0	2.5	9.8	2.2	0.02	0.02
86	10.6	1.7	10.4	1.5	0.02	0.01

Tabelle 5.4: Nahordnungsparameter und partielle Koordinationszahlen von Ag-Cu Legierungen

Beide Nahordnungsparameter liegen über den gesamten Konzentrationsbereich im Rahmen der Fehler etwa bei Null. Es kann daher, auch in Anbetracht der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.3, mit hoher Sicherheit von einer statistischen Verteilung der Atomsorten in allen Ag-Cu Legierungen ausgegangen werden.



Abbildungen 5.17: Nahordnungsparameter von Ag-Cu Legierungen

5.1.6 Charakterisierung der Nahordnung mithilfe des Bhatia-Thornton Formalismus

In Abbildung 5.18 ist der Quotient $S_{CC}(Q)/(c_1c_2)$ für das Ag-Cu Eutektikum und für die Legierung Cu_6Sn_5 dargestellt. Die partiellen Strukturformfaktoren $S_{CC}(Q)$ wurden nach (2.27) aus den partiellen Strukturformfaktoren des Faber-Ziman Formalismus berechnet, wobei die Daten für Cu_6Sn_5 aus [Gru05] entnommen wurden.

Während im Fall von Cu_6Sn_5 gut ausgebildete Maxima und Minima zu erkennen sind, liegt der Graph von $S_{CC}(Q)/(c_1c_2)$ für $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ sehr nahe an eins. In [Gru05] wurde für Cu_6Sn_5 eine eindeutige Tendenz zur Eigenkoordination ermittelt. Daher wird in diesem Beispiel deutlich, dass die Abweichungen des partiellen Strukturformfaktors $S_{CC}(Q)$ von c_1c_2 des Ag-Cu Eutektikums im Vergleich zu Legierungen mit ausgeprägten Inhomogenitäten, wie diejenigen des Systems Cu-Sn, sehr gering ausfallen. Dies bestärkt die Annahme, dass es sich bei Legierungen des Systems Ag-Cu um eine statistische Verteilung der Atome handelt.

Da sich die Quotienten $S_{CC}(Q)/(c_1c_2)$ weiterer Ag-Cu Legierungen kaum von dem des Ag-Cu Eutektikums unterscheiden, wird auf ihre Darstellung verzichtet.

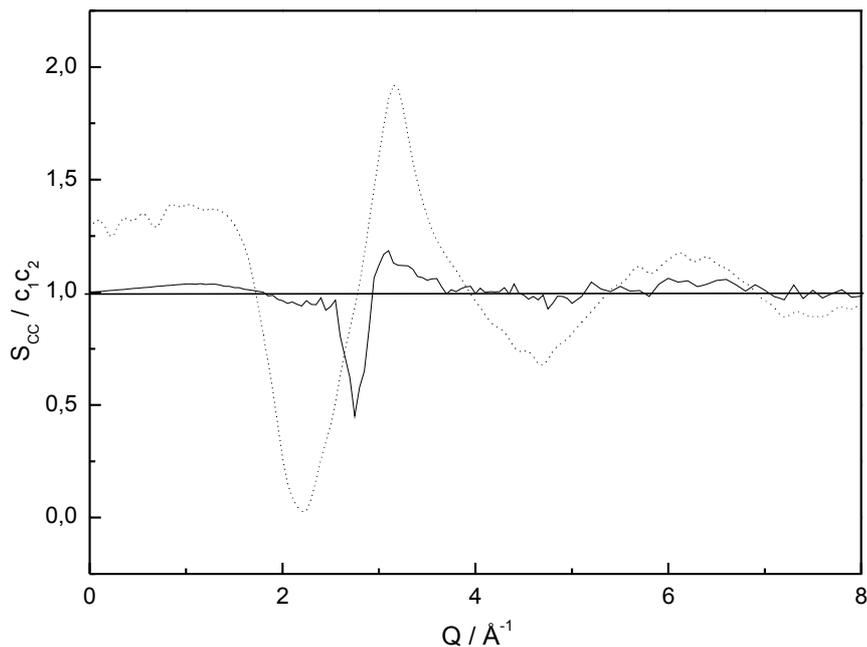


Abbildung 5.18: Quotient aus $S_{CC}(Q)$ und $c_1 c_2$ für $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ und Cu_6Sn_5

Die Untersuchung der Konzentrations-Korrelationsfunktionen der Ag-Cu Legierungen soll ebenfalls am Beispiel des Eutektikums besprochen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden aber auch für die anderen untersuchten Ag-Cu Schmelzen erhalten.

In Abbildung 5.19 ist $4\pi r^2 \rho_{CC}$ für $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ gemeinsam mit der totalen Paarverteilungsfunktion $g(r)$ des Eutektikums dargestellt. Anhand der senkrechten, gestrichelten Linien, die die Maxima in der Paarverteilung markieren, ist gut zu erkennen, dass die Konzentrations-Korrelationsfunktion im Bereich der Abstände nächster Nachbarn negativ wird. Dies tritt, wie bereits erwähnt bei jeder der untersuchten Ag-Cu Legierungen auf und ist ein Zeichen für Fremdkoordination.

In [Hoy86] wird beschrieben, dass sich die Fehler für die partielle Strukturfaktoren nach dem Faber-Ziman Formalismus in einer Größenordnung von 30 bis 50 % bewegen können. Da die $S_{CC}(Q)$ nach Gleichung (2.27) berechnet wurden, sind diese partiellen Strukturfaktoren ebenfalls stark fehlerbehaftet. Entsprechend hoch ist damit auch die Ungenauigkeit, mit der die Konzentrations-Korrelationsfunktion behaftet ist. Somit lässt sich zwar noch immer eine Tendenz zur Fremdkoordination erkennen, es kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, wie ausgeprägt diese Tendenz ist. In Anbetracht des Verlaufs von $S_{CC}(Q)$ ist jedoch von einer sehr schwachen Tendenz zur Fremdkoordination auszugehen.

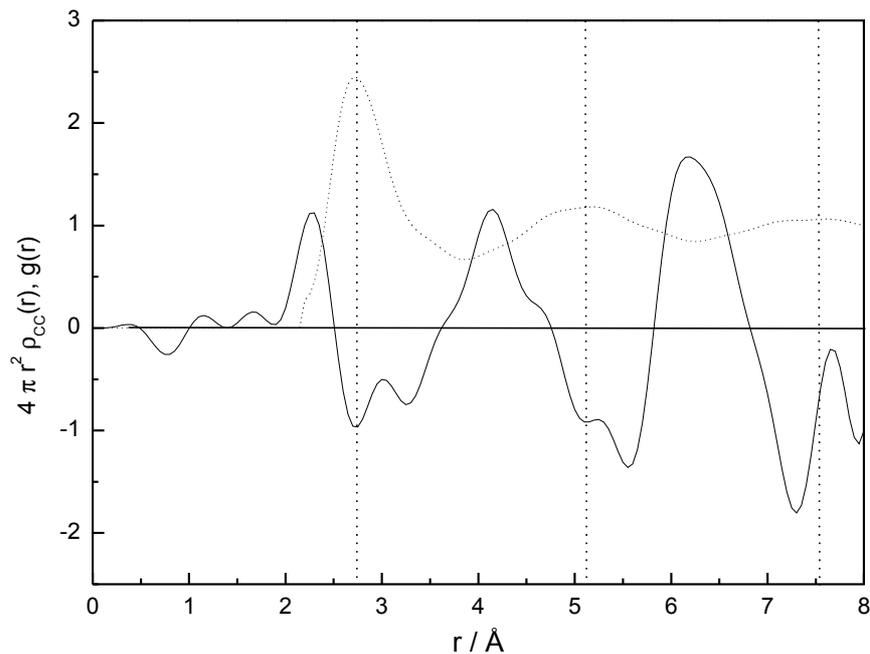


Abbildung 5.19: Konzentrations-Korrelationsfunktion (durchgezogene Linie) und totaler Strukturfaktor (gestrichelte Linie) des Ag-Cu Eutektikums

5.1.7 Die reduzierte Anzahldichtefunktion

Um die Anzahldichten der Ag-Cu Legierungen zu bestimmen wurde die reduzierte Atomanzahlfunktion $f(r)$ verwendet. Durch Integration über die radiale Verteilungsfunktion RDF, die in Gleichung (2.16) eingeführt wurde, erhält man die Anzahl der Atome innerhalb einer Kugel des Radius r :

$$N(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 \rho_0 g(r') dr' = \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') dr' \quad (5.2)$$

Analog dazu beträgt die mittlere Anzahl der Atome

$$N_0(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 \rho_0 dr' \quad (5.3)$$

Die Differenz beider Funktionen beschreibt die Abweichung der Atomanzahl innerhalb einer Kugel des Radius r von der mittleren Atomanzahl und wird als reduzierte Atomanzahlfunktion bezeichnet:

$$N(r) - N_0(r) = f(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 (\rho(r') - \rho_0) dr' \quad (5.4)$$

Der Integrand ist die reduzierte radiale Dichtefunktion $H(r)$ und kann nach (2.12) mithilfe des Strukturfaktors ausgedrückt werden:

$$H(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (5.5)$$

Die Dichtefunktion $\rho(r)$ beschreibt die Anzahldichte um ein Aufatom in $r=0$, dieses Aufatom trägt dabei nicht zur Dichte bei. Die mittlere Dichte ρ_0 berücksichtigt hingegen alle Atome. Dieser Unterschied macht eine Dichtebestimmung aus den Streudaten möglich. Die reduzierte Atomanzahlfunktion $f(r)$ ist am Beispiel von reinem Silber in Abbildung 5.20 dargestellt, sie wurde aus den experimentellen Struktur Faktoren gewonnen. Die Funktion oszilliert um -1. Bezeichnet man alle r -Werte eines -1-Durchgangs von $f(r)$ mit R_i ergibt sich für den gesamten r -Bereich

$$\int_0^{\infty} H(r) dr = -1 = \int_0^{R_1} H(r) dr + \int_{R_1}^{R_2} H(r) dr + \dots + \int_{R_{i-1}}^{R_i} H(r) dr + \dots \quad (5.6)$$

Es zeigt sich, dass nur der erste Summand -1 wird, während die Übrigen Null werden. Da, wie oben beschrieben, das Aufatom in der Dichtefunktion nicht berücksichtigt wird gilt $\rho(r)=0$ für $0 \leq r \leq R_1$. Damit vereinfacht sich das Integral soweit, dass sich nun die Anzahldichte problemlos berechnen lässt.

$$-\int_0^{R_1} 4\pi r^2 \rho_0 dr = -1 \quad \Leftrightarrow \quad \rho_0 = \frac{1}{4/3\pi R_1^3} \quad (5.7)$$

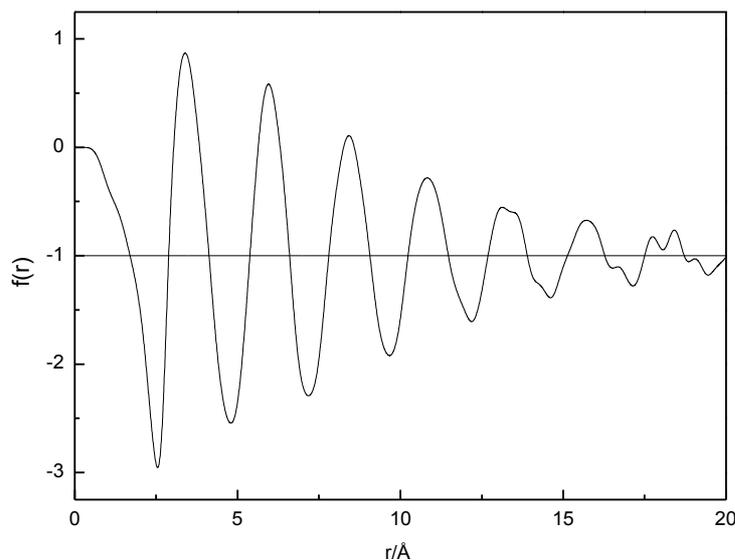


Abbildung 5.20: Reduzierte Anzahldichtefunktion für Silber

Nach dem oben beschriebenen Schema wurden die Dichten und Koordinationszahlen der gemessenen Ag-Cu-Legierungen berechnet. Zusätzlich wurden die experimentell ermittelten Dichten verwendet, um erneut nach (2.12) die Paarverteilungsfunktionen zu berechnen und die Positionen deren Maxima zu ermitteln.

c-Ag / at.-%	N_{min}^I	N_{neu}^I	$r^I / \text{Å}$	$r_{neu}^I / \text{Å}$
0	13.7	13.4	2.51	2.56
5	12.4	13.0	2.52	2.57
20	12.7	13.3	2.59	2.66
40	13.3	13.1	2.69	2.75
50	14	13.4	2.72	2.79
60	13.6	13.0	2.75	2.81
70	13.4	13.1	2.77	2.83
80	12.8	13.2	2.78	2.84
86	13.2	13.0	2.79	2.86
100	11.8	13.0	2.81	2.88

Tabelle 5.5: Koordinationszahlen und Abstände des Ag-Cu Systems

In Abbildung 5.21 sind die nach (5.7) berechneten Dichtewerte gemeinsam mit der mittleren Dichten dargestellt. Im Rahmen der Fehler, die aufgrund der Fehlerbetrachtung für $S(Q)$ und $g(r)$ mit 5% abgeschätzt wurden, zeigt sich eine gute Übereinstimmung, was auch zu einer guten Übereinstimmung der Koordinationszahlen N_{neu}^I und Positionen r_{neu}^I der ersten Maxima mit den Werten aus Kapitel 5.1.2 führt (vgl. Tabelle 5.5). Zusätzlich sind Dichten für 1000°C eingezeichnet, die mit Levitationsexperimenten von Brillo [Bri06] gewonnen wurden. Für diese Arbeit wurden die makroskopischen Dichten ρ_{mak} aus [Bri06] nach Gleichung (5.8) in Anzahldichten umgerechnet, dabei ist N_A die Avogadrozahl und M_i das Atomgewicht der Komponente i .

$$\rho_0 = \frac{N_A \cdot \rho_{mak}}{\sum_i c_i M_i} \quad (5.8)$$

Obwohl die Ergebnisse der Levitationsexperimente systematisch höher liegen als die Ergebnisse aus dieser Arbeit ist eine ebenso glatte Konzentrationsabhängigkeit erkennbar.

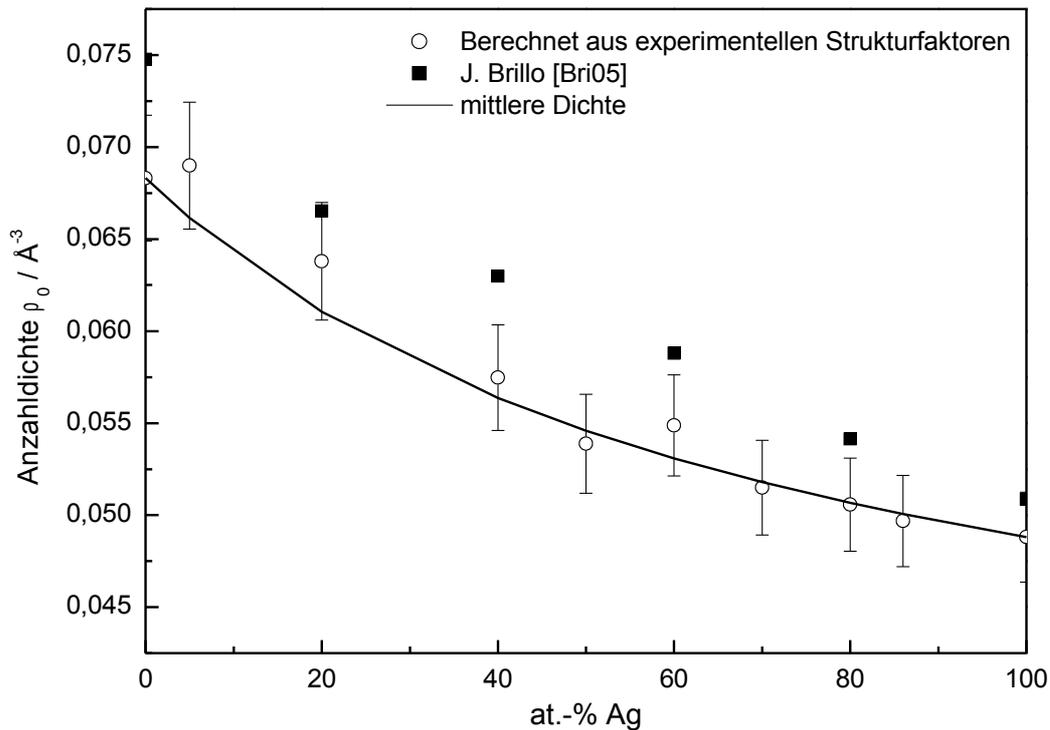


Abbildung 5.21: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahldichte von Ag-Cu Legierungen

Die Tatsache, dass die Dichte kontinuierlich von einer Randkomponente zur andern übergeht steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen, die in den vorangegangenen Kapiteln erhalten wurden und mit der Annahme der statistischen Verteilung der Atome in den Schmelzen.

5.1.8 Temperaturabhängigkeit der Struktur des Ag-Cu Eutektikums

Das Ag-Cu Eutektikum wurde in einem Temperaturbereich von 800°C bis 1100°C in Schritten von 50K gemessen. Die Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

Die Positionen der ersten Maxima bleiben konstant, während die Höhen der Maxima mit steigender Temperatur leicht sinken. Dies lässt auf eine zunehmende Unordnung durch die höhere Beweglichkeit der Atome bei steigender Temperatur schließen, dieser Trend ist allerdings sehr schwach ausgeprägt und schlägt sich nicht auf die Koordinationszahlen nieder. Bei einer Temperatur von 850°C ist die Koordinationszahl besonders niedrig. Möglicherweise ist dies auf einen Fehler bei der Messung zurückzuführen. Die großen Fehler, die bei der Bestimmung der Koordinationszahlen angesetzt werden müssen, erlauben es jedoch nicht, dies als Hinweis auf eine Strukturänderung zu interpretieren.

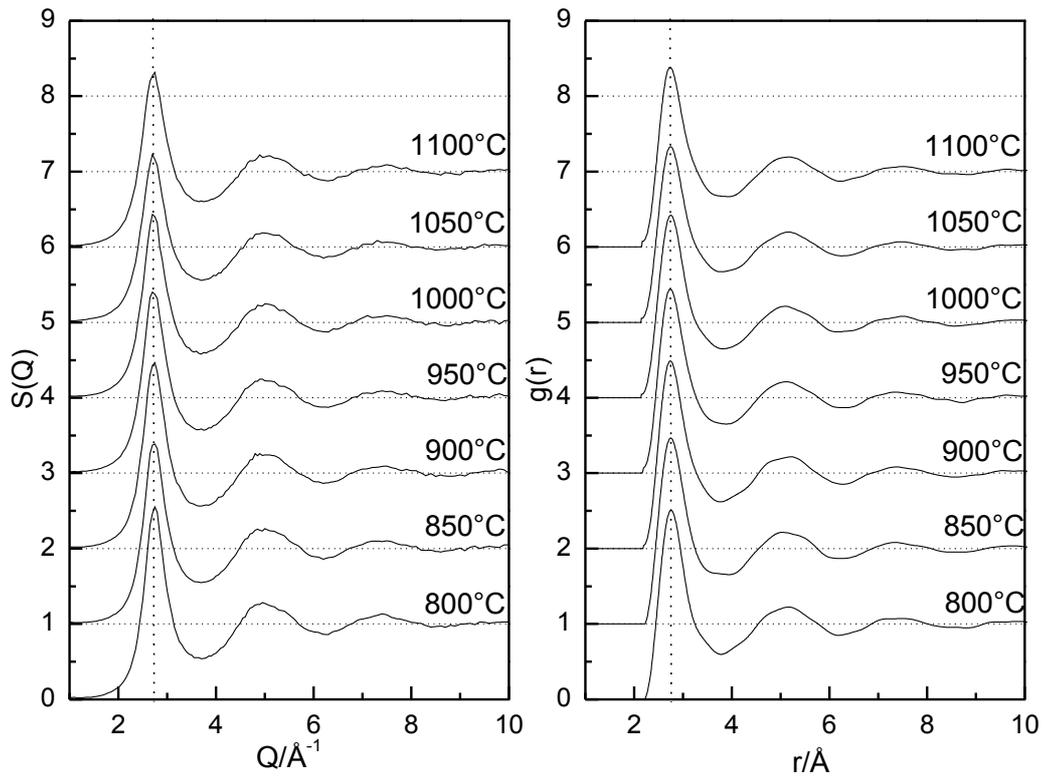


Abbildung 5.22: Strukturfaktoren und Paarverteilungen von $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

$T/^\circ\text{C}$	$Q^I/\text{\AA}^{-1}$	$S(Q^I)$	$r^I/\text{\AA}$	$g(r^I)$	N_{min}^I
800	2.75	2.55	2.77	2.5	12.2
850	2.74	2.39	2.77	2.5	11.1
900	2.74	2.47	2.76	2.4	12.2
950	2.74	2.40	2.77	2.4	11.5
1000	2.73	2.43	2.76	2.4	11.4
1050	2.72	2.23	2.76	2.3	11.7
1100	2.73	2.31	2.77	2.3	11.8

Tabelle 5.6: Koordinationszahlen und Peakmaxima in $S(Q)$ und $g(r)$

Die Temperaturabhängigkeit der Struktur des Eutektikums konnte mit dem Il'inskii Modell nicht beschrieben werden, da die gemessenen Intensitäten sich so gering voneinander unterschieden, dass keine Koeffizienten nach Gleichung (2.34) berechnet werden konnten.

5.1.9 Zusammenfassung

Das Ag-Cu System ist ein einfaches eutektisches System mit konzentrationsunabhängigen partiellen Strukturfaktoren. Die totalen Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen gehen kontinuierlich von Kupfer zu Silber über, während die Koordinationszahlen keine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. Die Struktur des Ag-Cu Eutektikums weist eine schwache Temperaturabhängigkeit auf, die sich mit der wachsenden kinetischen Energie der Teilchen erklären lässt. Die Lokalisierung der Teilchen nimmt mit steigender Temperatur ab, was zu einer Verbreiterung des Hauptmaximums der Paarverteilungsfunktion führt.

In früheren Arbeiten [Luk75], [Kra87] wurden Entmischungstendenzen für das System ermittelt. Dies konnte in dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Vielmehr ist von einer statistischen Verteilung der Atome mit einer schwach ausgeprägten Tendenz zur Fremdkoordination auszugehen. Dafür sprechen vor allem die Nahordnungsparameter sowie das Fehlen von gleich bleibenden Mikroinhomogenitäten in der Schmelze. Auch die kontinuierlichen Konzentrationsabhängigkeiten der Dichte und der Viskosität [Geb52b] lassen keine Rückschlüsse auf strukturelle Vorgänge in den Schmelzen zu.

5.2 Das System Ag-Ge

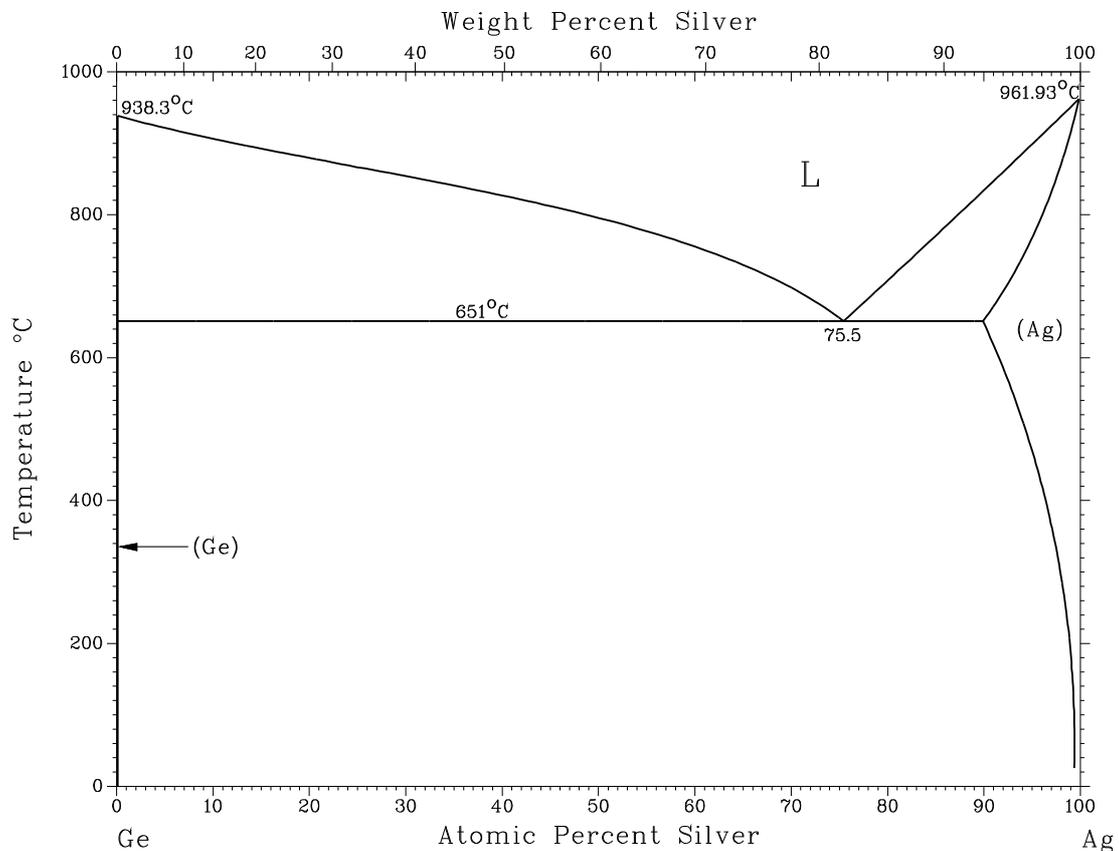


Abbildung 5.23: Ag-Ge Phasendiagramm [Mas86]

Ähnlich dem Ag-Cu ist das Ag-Ge System ein eutektisches System ohne intermetallische Phasen im festen Zustand. Silber lässt sich kaum in Germanium lösen, während bis zu 9.6 % Germanium in Silber gelöst werden können. Das Eutektikum schmilzt bei etwa $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ über seine Zusammensetzung gibt es jedoch verschiedene Angaben. In [Pre75] wird für das Eutektikum eine Silberkonzentration von 76 at.-% angegeben, während im oben dargestellten Phasendiagramm nach [Mas86] von 75.5 at.-% ausgegangen wird. Weiterhin gibt es Literatur, die das Eutektikum bei 74.1 at.-% Silber ansiedelt [Han58]. In dieser Arbeit wird die zuletzt genannte Zusammensetzung als Eutektikum verwendet, da für diese Legierung Ergebnisse aus Beugungsexperimenten mit Neutronen aus älteren Arbeiten [Neu85] verfügbar sind.

5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Struktur des Ag-Ge Eutektikums

Die Legierung wurde bei sechs unterschiedlichen Temperaturen mittels Röntgenbeugung untersucht. Die ermittelten Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

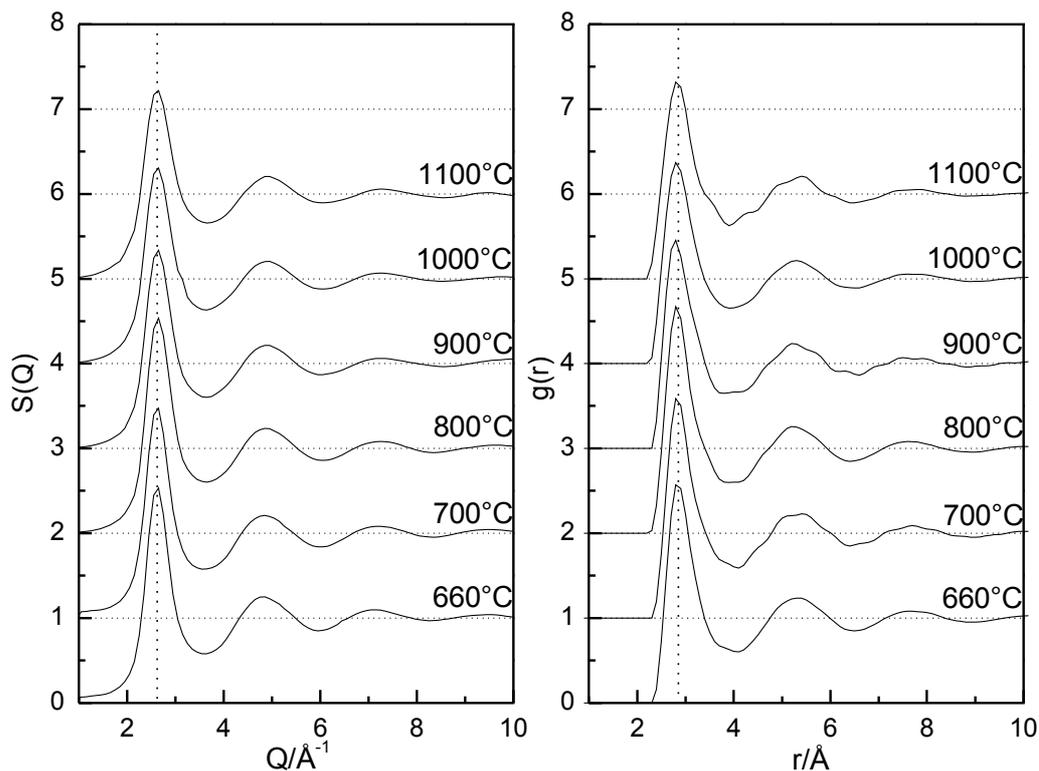


Abbildung 5.24: Strukturfaktoren und Paarverteilungen von $\text{Ag}_{74.1}\text{Cu}_{25.9}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Peaklagen bleiben bei unterschiedlichen Temperaturen konstant. Die Höhen der Maxima zeigen eine leichte Abnahme mit steigender Temperatur, während die Koordinationszahlen unabhängig von der Temperatur sind. Bei einer Temperatur von 800°C kommt es zu einer auffälligen Erhöhung des ersten Maximums im Strukturfaktor, die vermutlich durch einen Messfehler zustande kommt. Im Bereich der Fehlergrenzen widerspricht diese Erhöhung nicht einem kontinuierlichen Übergang zwischen den Strukturfaktoren. Durch die Anwendung der Fouriertransformation auf den Strukturfaktor beeinflusst diese Unregelmäßigkeit jedoch die gesamte Paarverteilungsfunktion und somit auch die Koordinationszahl.

$T/^\circ\text{C}$	$Q^I/\text{\AA}^{-1}$	$S(Q^I)$	$r^I/\text{\AA}$	$g(r^I)$	N_{min}^I
660	2.64	2.54	2.89	2.6	11.7
700	2.64	2.48	2.87	2.6	11.6
800	2.66	2.54	2.86	2.7	12.4
900	2.66	2.34	2.86	2.5	11.6
1000	2.66	2.31	2.87	2.4	11.6
1100	2.65	2.22	2.86	2.3	12.3

Tabelle 5.7: Koordinationszahlen und Peakmaxima in $S(Q)$ und $g(r)$

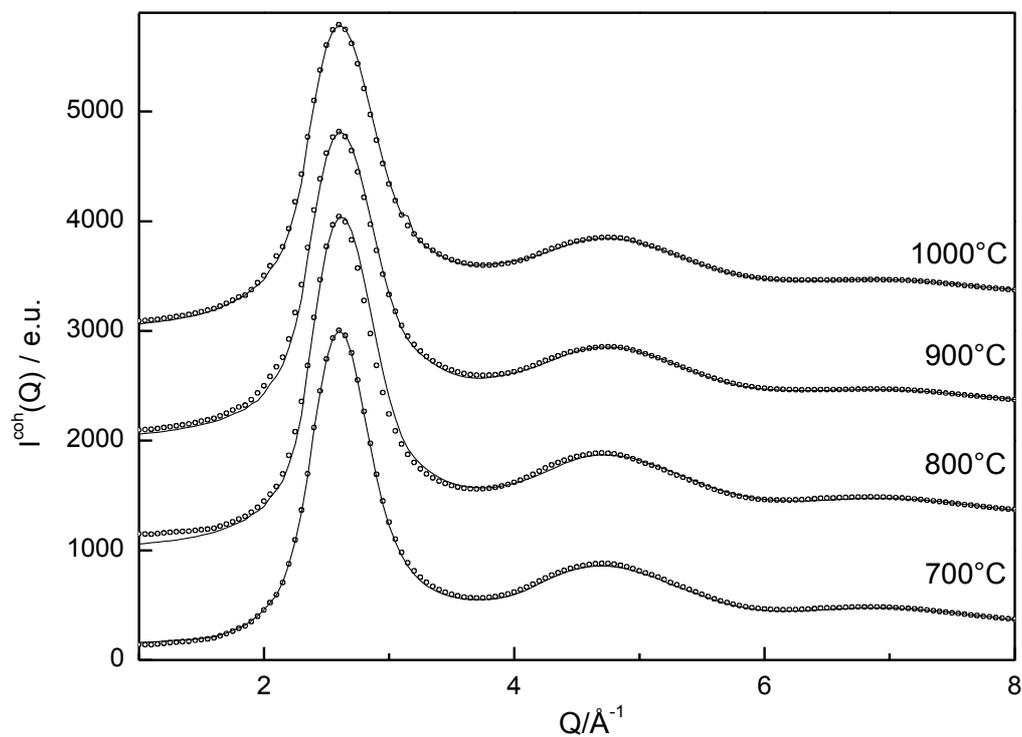


Abbildung 5.25: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise)

Das Modell der mikro-inhomogenen Struktur wurde, wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, auf die Messwerte angewendet. Dabei wurden die Intensitäten bei 700 , 800 , 900 und 1100 °C als Linearkombination der Intensitäten bei 660 und 1100 °C dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.25 zu sehen. Für 700 , 900 und 1000 °C stimmen die berechneten Intensitäten hervorragend mit den Messwerten überein. Im Gegensatz dazu sind Unterschiede für 800 °C bei kleinen Q -Werten und im Bereich des ersten Maximums zu erkennen. Offenbar schlägt sich hier nieder, dass die Messergebnisse die für 800 °C erhalten wurden von den anderen Ergebnissen abweichen. Da diese Abweichungen, wie bereits erwähnt, im Rahmen der

Messungengenauigkeit liegen, kann man davon Ausgehen, dass das Il'inskii Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Schmelzen angewendet werden kann.

5.2.2 Partielle Strukturfaktoren und Paarverteilungen des Ag-Ge-Eutektikums

Das Ag-Ge Eutektikum wurde mithilfe von Neutronenstreuung von Neumann [Neu85] bei 660°C untersucht. Gemeinsam mit den Strukturfaktoren, die mittels Röntgenbeugung bei dieser Temperatur erhalten wurden, wurde eine RMC-Simulation durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass nicht möglich war den Neutronenstrukturfaktor, der in Abbildung 5.26 dargestellt ist, durch die Simulation zu reproduzieren. Betrachtet man die Abbildung so fällt zunächst auf, dass das erste Minimum des Strukturfaktors höher liegt, als sein zweites und die Fläche unter dem zweiten Maximum erheblich größer ist als die Fläche die vom ersten Minimum und der Abszisse eingeschlossen wird. Insgesamt macht der Strukturfaktor den Eindruck als wäre er verkippt oder verbogen. Da die Möglichkeit besteht, dass das ungewöhnliche Aussehen des Strukturfaktors auf Fehler bei der Normierung zurückzuführen ist, wurde, wie in Kapitel 3 beschrieben, ein Polynom zweiten Grades abgezogen um diese Fehler auszugleichen. Der Neutronenstrukturfaktor konnte dadurch zwar besser angepasst werden, jedoch ergaben sich für die partiellen Paarverteilungsfunktionen keine sinnvollen Ergebnisse. Insbesondere $g_{GeGe}(r)$ und $g_{AgGe}(r)$ wiesen Unregelmäßigkeiten auf, sie oszillierten nicht um eins und wirkten stark verbogen.

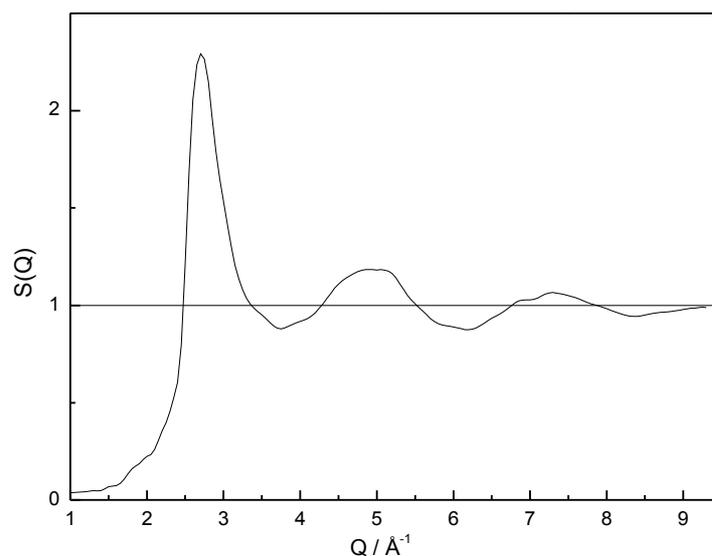


Abbildung 5.26: Strukturfaktor von $Ag_{74.1}Cu_{25.9}$ aus Beugungsexperimenten mit Neutronen [Neu85]

Ob das ungewöhnliche Aussehen des Strukturfaktors von [Neu85] auf die Messung oder die Normierung zurückzuführen ist lässt sich nicht mehr klären. Es ist aber auf jeden Fall davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Simulation mithilfe dieser Daten nicht vertrauenswürdig sind. Daher wird für weitere Berechnungen auf partielle Strukturfaktoren zurückgegriffen, die von Bellissent [Bel77] mit der Methode der Isotopsubstitution gewonnen wurden. In [Bel77] wurden zusätzlich partielle Strukturfaktoren unter der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit berechnet, dies erwies sich jedoch nicht als sinnvoll. Die partiellen Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen aus der Isotopsubstitution sind in 5.27 gemeinsam mit den Strukturfaktoren und Paarverteilungen der reinen Komponenten als Strichlinien dargestellt.

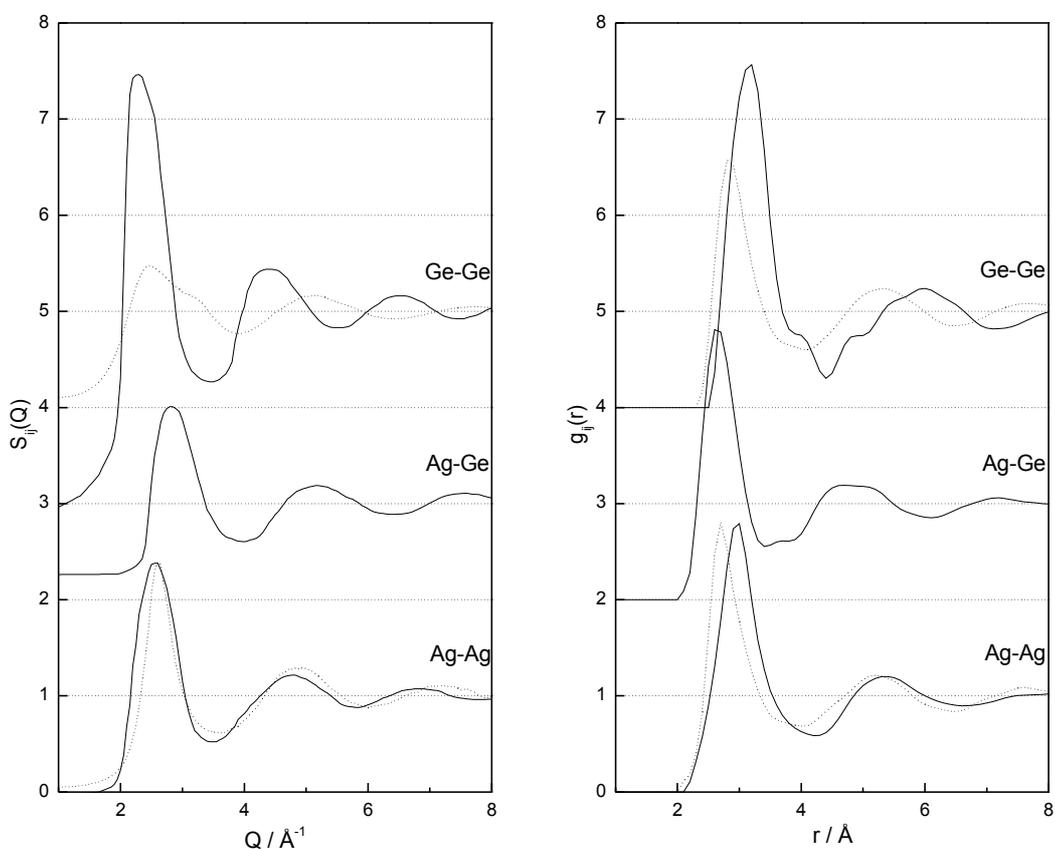


Abbildung 5.27: Partielle Strukturfaktoren und Paarverteilungen des Ag-Ge Eutektikums [Bel77]

Der partielle Strukturfaktor der Atomkombination Ag-Ag ähnelt stark dem Strukturfaktor des reinen Silbers, während die sich die nächsten Abstände der Silberatome im Vergleich zu reinem Silber vergrößern. Auch die Abstände zwischen den Germaniumatomen sind größer als in reinem Germanium, während die Abstände zwischen ungleichartigen Atomen verhältnismäßig klein ausfallen. Daraus lässt sich bereits schließen, dass eine Tendenz zur Fremdkoordination vorliegt.

	$r^I / \text{\AA}$	N_{min}^I
Ag	2.81	11.8
Ag-Ag	2.9	11.0
Ag-Ge	2.66	2.4
Ge-Ag	2.66	7.0
Ge-Ge	3.12	5.5
Ge	2.64	6.5

Tabelle 5.8: Partielle erste Abstände und Koordinationszahlen

Aus den partiellen Strukturfaktoren $S_{ij}(Q)$ wurde $S_{CC}(Q)$ nach XX berechnet. In Abbildung 5.28 ist $S_{CC}(Q)/c_1c_2$ dargestellt. Der Quotient oszilliert sehr stark um eins, was für eine starke Abweichung der Struktur von $\text{Ag}_{74.1}\text{Cu}_{25.9}$ von einer statistischen Atomverteilung spricht.

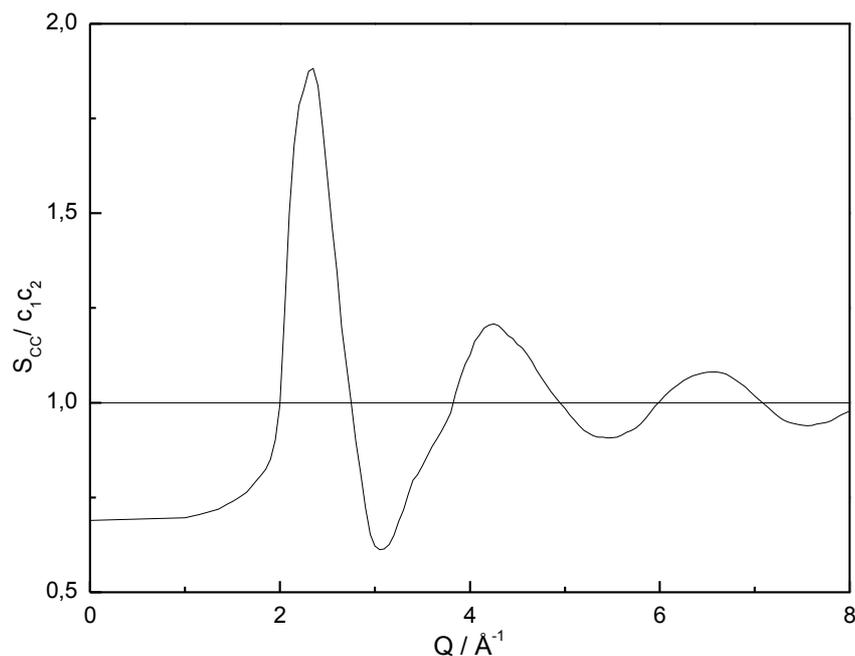


Abbildung 5.28: Quotient aus $S_{CC}(Q)$ und c_1c_2 für $\text{Ag}_{74.1}\text{Ge}_{25.9}$

Die radiale Konzentrations-Korrelationsfunktion $4\pi r^2\rho_{CC}(r)$ ist in Abbildung 5.29 gemeinsam mit der totalen Paarverteilungsfunktion des Ag-Ge Eutektikums dargestellt. Im Bereich der ersten Koordinationssphäre ist nicht eindeutig zu erkennen, ob es sich um Eigen- oder Fremdkoordination handelt, da $4\pi r^2\rho_{CC}(r)$ sowohl stark negative als auch stark positive Werte in diesem Bereich aufweist. Im Bereich der zweiten und der dritten

Koordinationsphäre ist die Konzentrations-Korrelationsfunktion überwiegend negativ. Es liegt also Fremdkoordination vor.

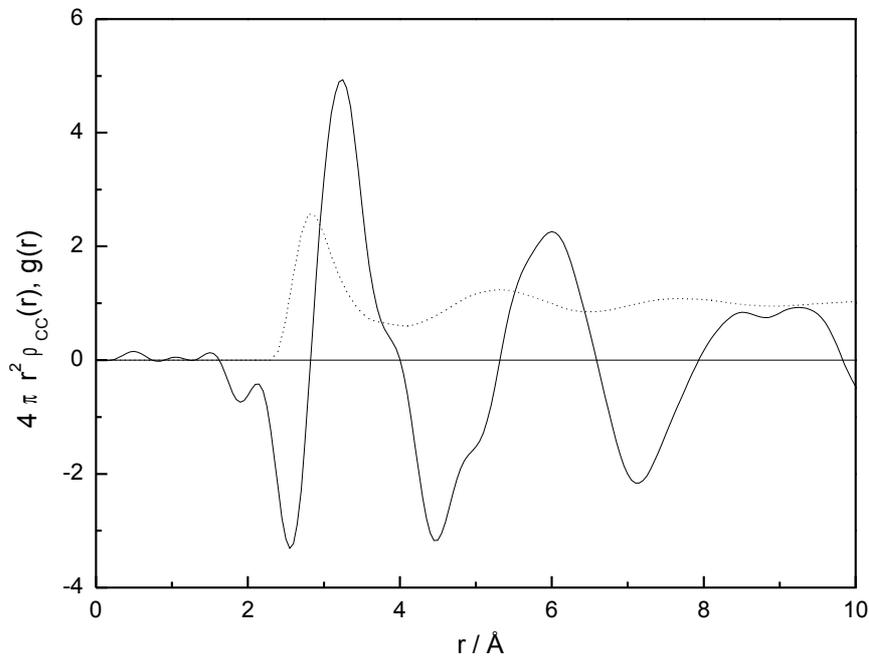


Abbildung 5.29: Konzentrations-Korrelationsfunktion (durchgezogene Linie) und totaler Strukturfaktor (gestrichelte Linie) des Ag-Ge Eutektikums

5.2.3 Zusammenfassung

Das System Ag-Ge bildet ein eutektisches System, welches keine intermetallischen Phasen im festen Zustand aufweist. Es gibt jedoch Hinweise auf eine mögliche Bildung stabilisierter Strukturen im flüssigen Zustand. Ähnlich wie die Systeme Cu-Sn und Cu-Ge in denen es zur Ausbildung der intermetallischen Phasen kommt, besitzt in diesem System das Übergangsmetall 1 Valenzelektron und das Hauptgruppenmetall 4 Valenzelektronen. Dies führt zu einer Valenzelektronenkonzentration von 1.75 bei einer Zusammensetzung von $\text{Ag}_{75}\text{Ge}_{25}$ was die Ausbildung der ϵ -Phase begünstigt. Weiterhin gibt es ein Widerstandsmaximum im Bereich des Eutektikums [Gap76], was ebenfalls für die Existenz von Struktureinheiten spricht.

Predel und Bankstahl begründen das Ausbleiben der Phasenbildung in ihren Arbeiten [Pre72], [Pre75] damit, dass ein erheblicher Teil der freien Energie dazu verwendet werden müsse das Germanium aus seiner stabilen Diamantstruktur in die Struktur der Hume-Rothery

Phase zu überführen. Dieser Energieanteil wäre im Falle einer Schmelze nicht mehr aufzubringen und die Phase könnte in Form von Mikrostrukturen zu Tage treten.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Aufbau des Ag-Ge Eutektikums von einer statistischen Anordnung der Atome abweicht und sich eine Tendenz zur Fremdkoordination zeigt. Zusätzlich lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Eutektikums mit dem Modell des mikro-inhomogenen Aufbaus von Schmelzen gut beschreiben, was ebenfalls die Vermutung untermauert, dass sich Mikrostrukturen in der Schmelze bilden. Ob die Zusammensetzung der Assoziat derjenigen entspricht, die anhand der vermuteten Hume-Rothery Phase zu erwarten wäre, ließe sich durch die Anwendung des Il'inskii Modells auf den gesamten Konzentrationsbereich überprüfen. Dazu bedarf es jedoch noch weiterer Messungen.

5.3 Das System Cu-Ge

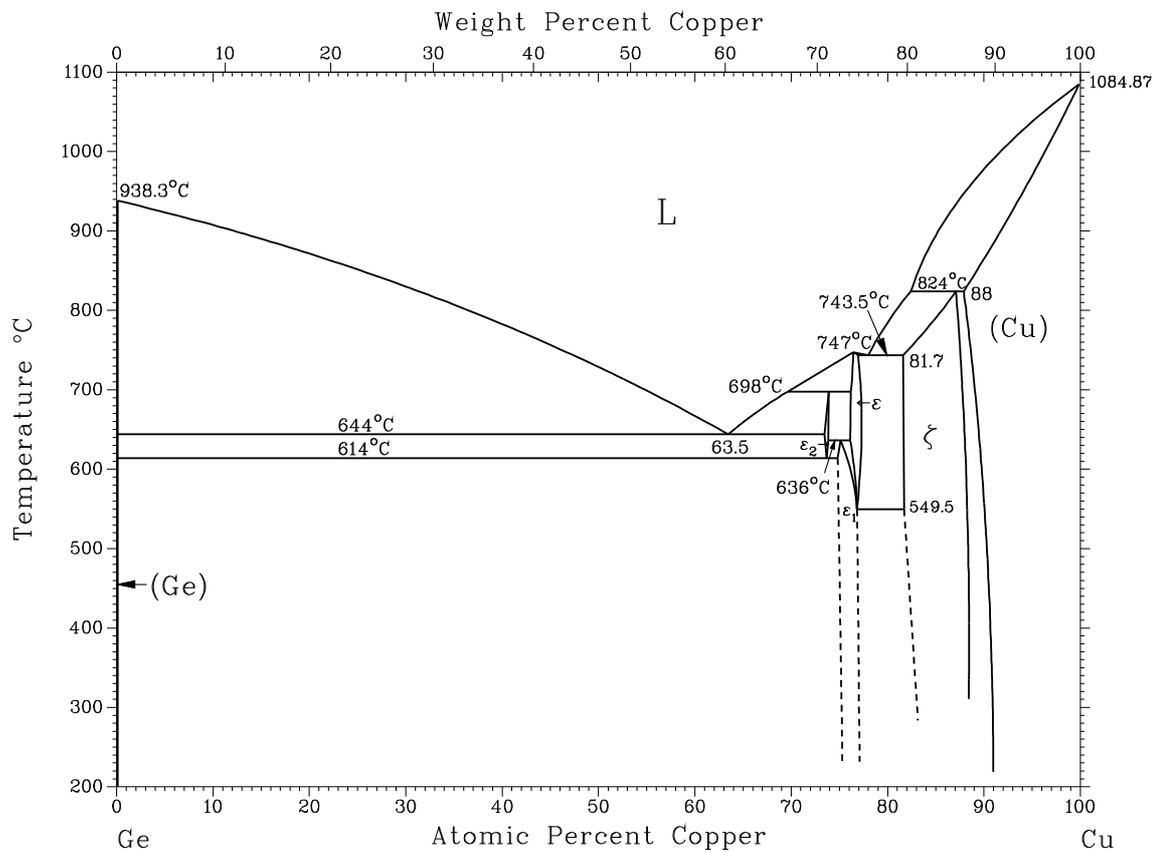


Abbildung 5.30: Cu-Ge Phasendiagramm [Mas86]

Das System Cu-Ge ist ein eutektisches System, dessen Eutektikum sich aus 63.5 at.-% Kupfer und 36.5 at.-% Germanium zusammensetzt und eine Schmelztemperatur von 644°C besitzt. Die Löslichkeit von Kupfer in festem Germanium ist vernachlässigbar, während in Kupfer maximal 12 at.-% Germanium gelöst werden können. Das System weist fünf intermetallische Phasen auf der kupferreichen Seite auf. Anomalien der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft [Gap76] im Bereich dieser Phasen lassen darauf schließen, dass sich die Schmelze aus Assoziaten mit entsprechender Stöchiometrie zusammensetzen.

5.3.1 Totale Strukturformfaktoren und Paarverteilungsfunktionen

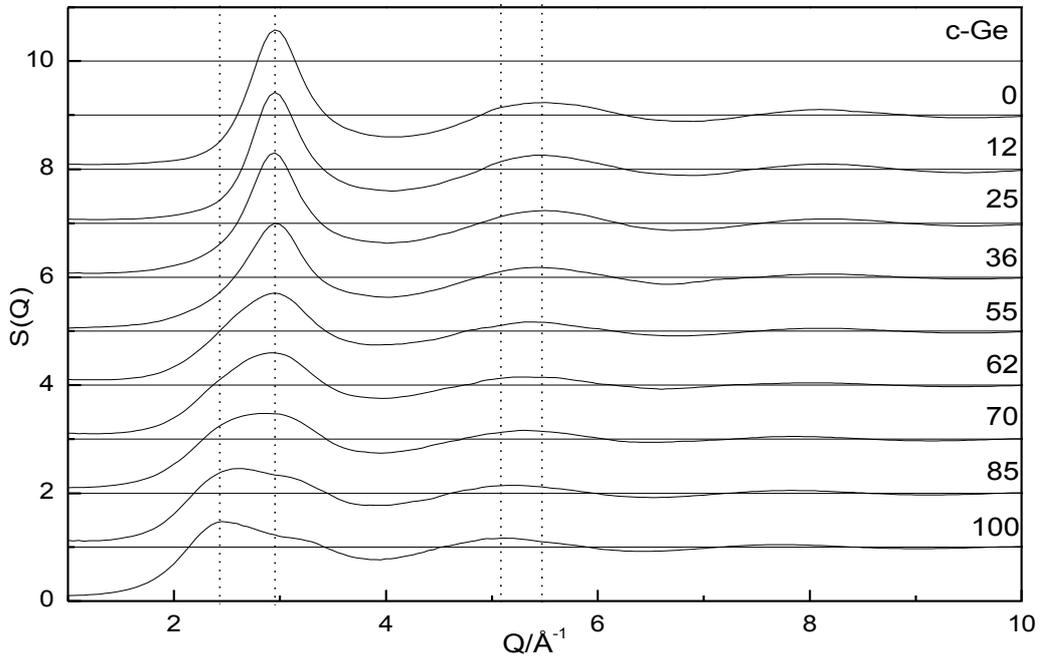


Abbildung 5.31: Totale Strukturformfaktoren der Cu-Ge Legierungen [Kab01]

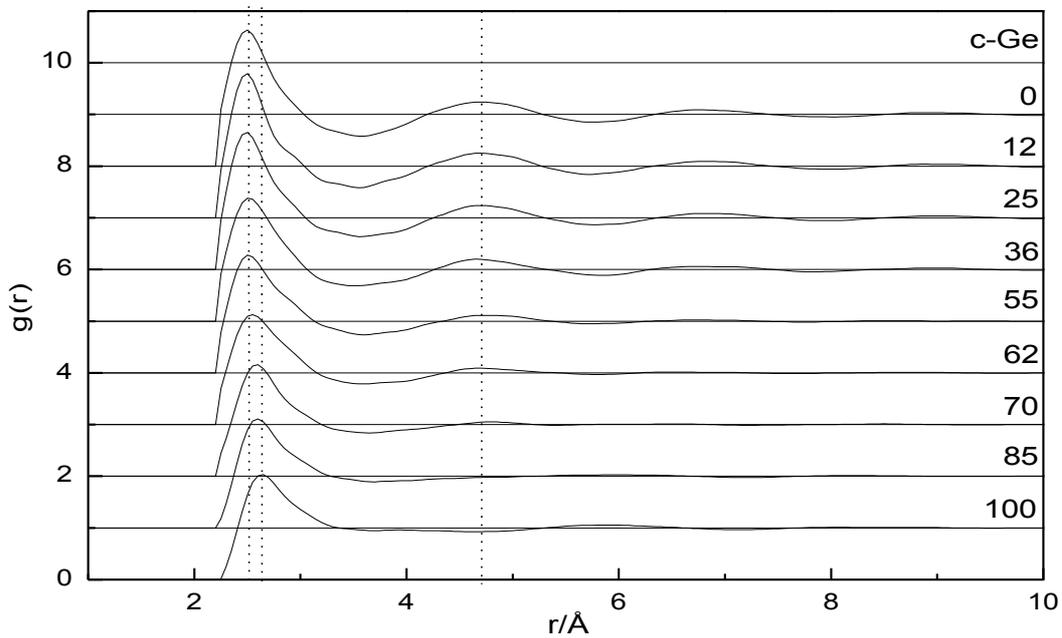


Abbildung 5.32: Totale Paarverteilungsfunktionen der Cu-Ge Legierungen

Das System Cu-Ge wurde bereits an der TU-Chemnitz bei 1100°C von Kaban [Kab01] untersucht. Auf die dabei erhaltenen Strukturformfaktoren wird daher in dieser Arbeit

zurückgegriffen. In den Abbildungen 5.31 und 5.32 sind die totalen Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen der untersuchten Legierungen dargestellt. Zusätzlich wurden die Ergebnisse aus dieser Arbeit für die reinen Elemente eingefügt. Die wichtigsten Daten der Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen, sowie die Koordinationszahlen können Tabelle 5.9 entnommen werden.

Die Strukturfaktoren der kupferreichen Legierungen ändern sich bis zu 36 at.-% Germanium nur schwach, bei weiterer Zugabe von Germanium setzt eine starke Verbreiterung des Hauptmaximums ein bis es schließlich ab einer Germaniumkonzentration von 70 at.-% zur Ausbildung einer Schulter an der rechten Seite des Maximums kommt, wie sie für reines Germanium typisch ist. Zusätzlich verringert sich die Höhe des ersten Peaks mit steigendem Germaniumgehalt ab 70 at.-% sehr stark.

Die Positionen der ersten Maxima in den Paarverteilungsfunktionen ändern sich nur gering mit der Germaniumkonzentration, während es zu einer etwas stärkeren Änderung der Höhe besonders im Kupfer-reichen Konzentrationsbereich kommt. Auffällig ist auch die Änderung der Oszillationen nach dem ersten Maximum, welche bei Erhöhung des Germaniumanteils immer schwächer ausgeprägt sind, bis sie bei 70 at.-% Ge fast völlig verschwinden.

c-Ge / at.-%	$Q^I / \text{\AA}^{-1}$	$S(Q^I)$	$r^I / \text{\AA}$	$g(r^I)$	N_{max}^I
0	2.96	2.58	2.49	2.6	12.2
12	2.95	2.42	2.49	2.8	11.2
25	2.95	2.30	2.49	2.7	11.0
36	2.96	1.99	2.50	2.4	9.5
55	2.95	1.71	2.50	2.3	9.1
62	2.94	1.60	2.55	2.1	8.3
70	2.86	1.48	2.59	2.2	7.9
85	2.62	1.46	2.60	2.1	7.0
100	2.67	1.47	2.64	2.0	6.5

Tabelle 5.9: Koordinationszahlen und Peakmaxima in $S(Q)$ und $g(r)$

5.3.2 Anwendung des Il'inskii Modells

Die Konzentrationsabhängigkeit des Systems Cu-Ge wurde bereits 2001 von Kaban [Kab01] mithilfe des Il'inskii Modells untersucht. Dabei wurde der Konzentrationsbereich durch die Randkomponenten und die Legierung $\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{25}$ in zwei Intervalle unterteilt. Die Wahl fiel aus mehreren Gründen auf diese Legierung. Zum einen liegt im festen Zustand eine Cu_3Ge

Hume-Rothery Phase vor [Mas86], weiterhin gibt es ein Maximum des elektrischen Widerstandes bei etwa 75 at.-% Cu [Gas01]. Zusätzlich wird in [Kab01] auch der Wert des Fermi Wellenvektors $k_F = (3\pi^2 \rho_0 Z)^{1/3}$ untersucht, wobei \bar{Z} die durchschnittliche Anzahl der Valenzelektronen pro Atom ist. Fällt die Position eines Maximums oder einer Schulter des Strukturfaktors mit $2k_F$ zusammen, so kann man diesen Peak als elektronisch induziert interpretieren, was auf einen stabilisierenden Einfluss des Elektronensystems auf die atomare Struktur hinweist [Haf87], [Häu81]. Im Ortsraum zeigt ein Zusammenfallen von Peaks mit den Minima $r_n = (n + 1/4)\lambda_F$ der Friedel-Oszillationen eine bevorzugte Anordnung der Atome an. Dabei ist $\lambda_F = 2\pi/2k_F$ die Friedel-Wellenlänge. Sie charakterisiert Oszillationen des effektiven Paarpotentials. In [Kab01] fallen die ersten Maxima der Strukturfaktoren und der Paarverteilungsfunktionen nur bei einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{25}$ mit $2k_F$ beziehungsweise r_1 zusammen.

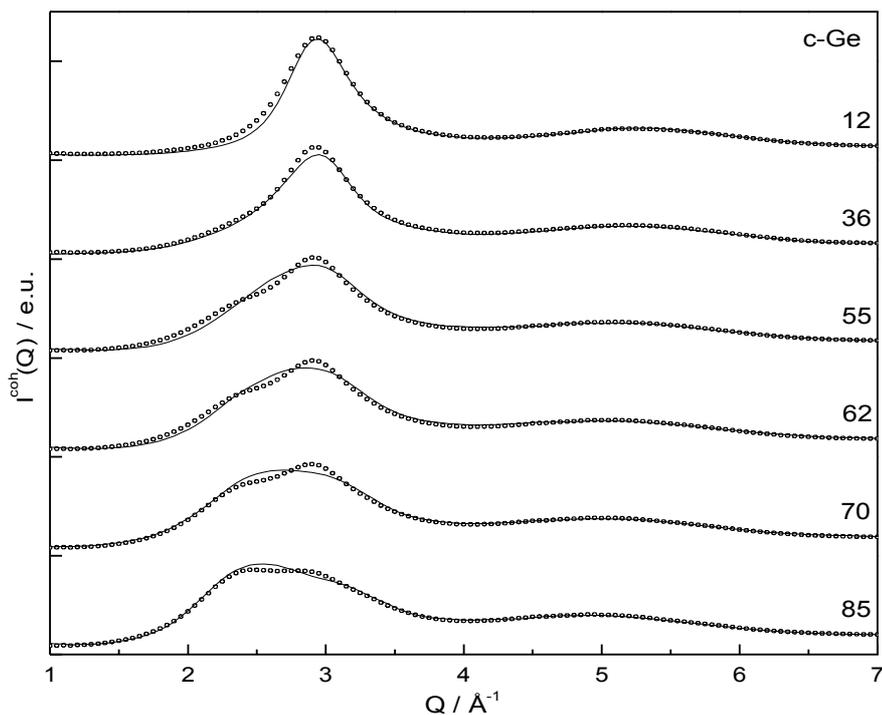


Abbildung 5.33: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise) unter Verwendung zweier Konzentrationsintervalle

Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit zwei Konzentrationsintervallen sind in Abbildung 5.33 gemeinsam mit den experimentell ermittelten Intensitäten dargestellt. Für die Zusammensetzung $\text{Cu}_{88}\text{Ge}_{12}$ ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen, mit steigendem Germaniumgehalt verschlechtert sich jedoch die Übereinstimmung. Dies führt zu dem

Schluss, dass die Cu-Ge Schmelzen zwar eine mikro-inhomogene Struktur aufweisen, sich diese aber nicht über den gesamten Konzentrationsbereich allein mit Assoziaten des Typs Cu_3Ge beschreiben lässt. Geht man bei der Bestimmung der Referenzlegierungen vor, wie es in Kapitel 2.6.1 beschrieben wurde und betrachtet die Konzentrationsabhängigkeit der Intensitäten bei festen Q -Werten (s. Abb. 5.34), so erkennt man, dass eine Unterteilung des Konzentrationsbereiches in drei Intervalle für die Anwendung des Modells sinnvoll ist.

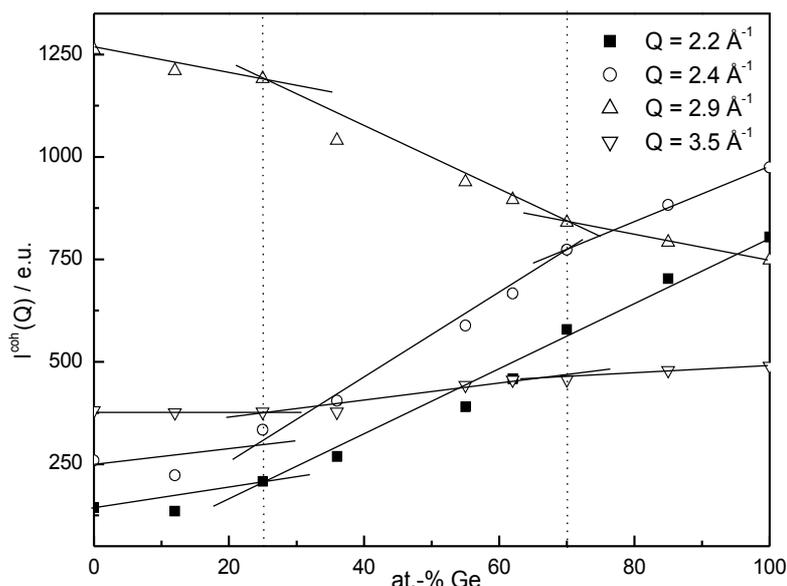


Abbildung 5.34: Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität für feste Q -Werte (Die eingezeichneten Linien dienen der Verdeutlichung der unterschiedlichen linearen Segmente.)

Mithilfe der Randkomponenten sowie der Referenzlegierungen $\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{70}$ und $\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{25}$ wurden daher erneut theoretische Intensitäten berechnet, sie werden in Abbildung 5.35 mit den Messwerten verglichen. Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung über den gesamten Konzentrationsbereich festzustellen. Diese Verbesserung ist nicht allein auf die Verkleinerung der Konzentrationsintervalle zurückzuführen, wie es beim System Ag-Cu der Fall war. Im Gegensatz zu Ag-Cu kann in diesem Fall eine Einteilung der Streuintensitäten bei festen Q -Werten in drei lineare Segmente vorgenommen werden. Außerdem kommt es ab 70 at.-% Ge zu einer starken Verschiebung der ersten Maximums im Strukturfaktor zu kleineren Q -Werten, während die Positionen des Peaks auf der Kupfer-reicheren Seite nahezu unverändert bleiben. Dies könnte ebenfalls ein Indiz für strukturelle Veränderungen bei einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{70}$ sein.

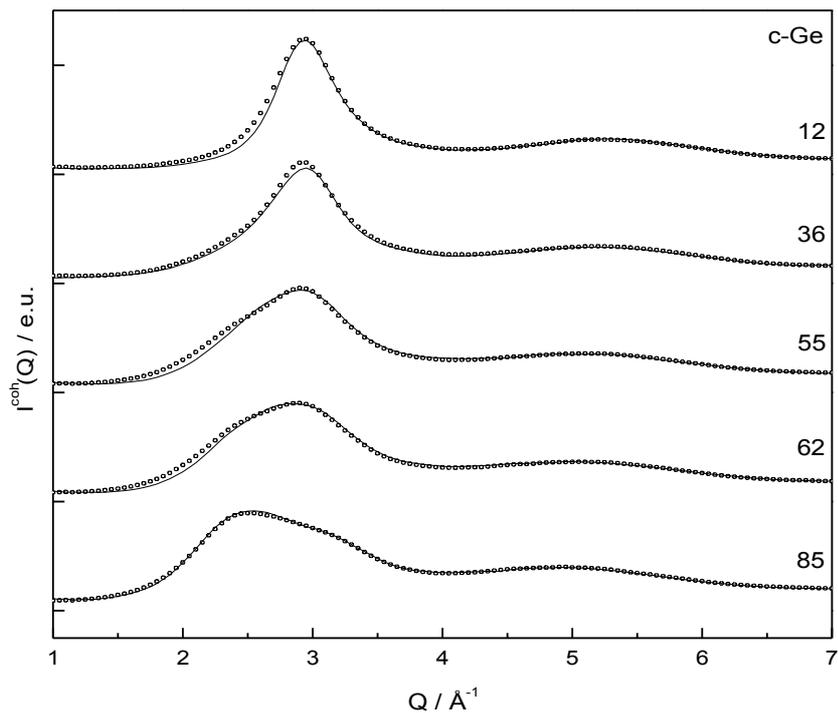


Abbildung 5.35: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise) unter Verwendung dreier Konzentrationsintervalle

5.3.3 Anzahldichte

Wie für das System Ag-Cu wurden auch für dieses System die Anzahldichten der Legierungen mithilfe der reduzierten Anzahldichtefunktion $f(r)$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.36 gemeinsam mit der mittleren Anzahldichte nach (5.1) werden. Die mit (5.7) berechneten Teilchendichten liegen alle oberhalb der mittleren Dichte, allerdings kommt es zu besonders starken Abweichungen im Konzentrationsintervall zwischen 25 und 70 at.-% Germanium. Diese Intervallgrenzen entsprechen denjenigen die für die Anwendung des Il'inskii Modells ermittelt wurden, was die Annahme der Existenz dreier Konzentrationsintervalle unterstützt. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sind die Intervallgrenzen als senkrechte Linien in die Abbildung eingezeichnet Ein besonders auffälliger Knick der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte ist bei $\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{70}$ zu verzeichnen. Offenbar findet im Bereich dieser Zusammensetzung eine Änderung der Struktur der flüssigen Legierungen statt.

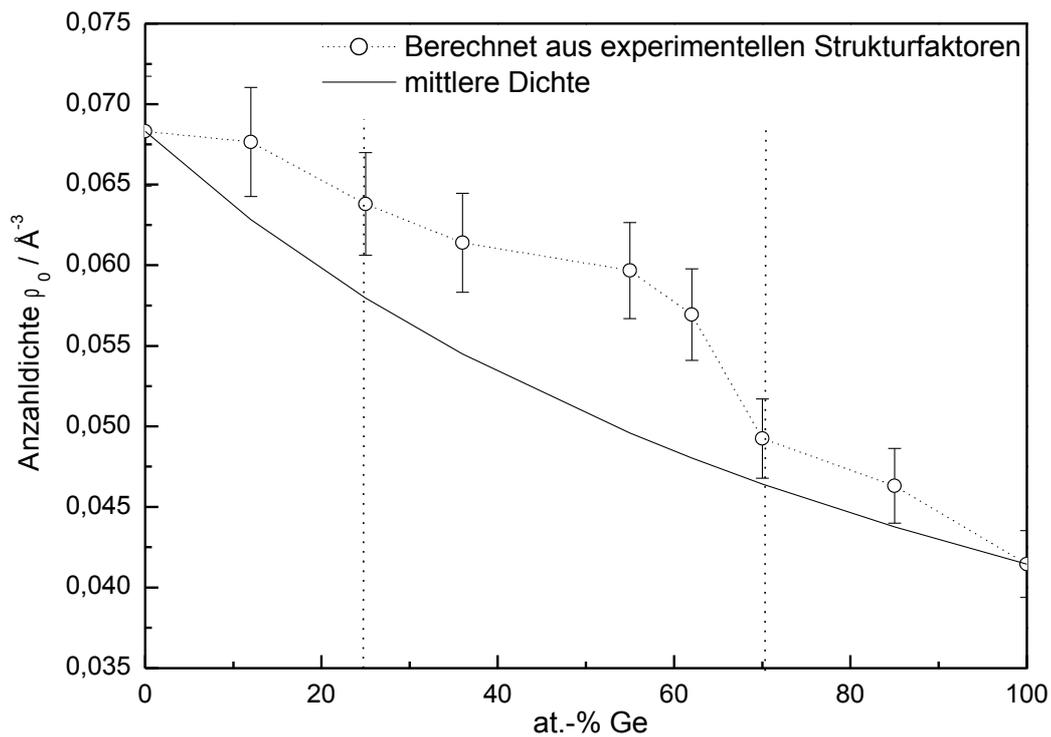


Abbildung 5.36: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahlichte von Cu-Ge Legierungen

5.3.4 Zusammenfassung

Das System Cu-Ge weist fünf intermetallische Phasen auf, von denen die ϵ -Phase bei einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{25}$ einen besonderen Stellenwert einnimmt, da diese Legierung im Gegensatz zu anderen über eine elektronische Stabilisierung im flüssigen Zustand verfügt. Dies und die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit strukturempfindlicher Eigenschaften führte in der Vergangenheit zu der Vermutung, dass Assoziate der Zusammensetzung Cu_3Ge zur Beschreibung des gesamten Konzentrationsbereiches verwendet werden können. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich das System noch besser beschreiben lässt, wenn zusätzlich Mikroinhomogenitäten mit einem Kupferanteil von 30 at.-% angenommen werden. Bei dieser Konzentration ist im festen Zustand keine intermetallische Phase zu finden. Die Bildung solcher Assoziate zusätzlich zu Assoziaten der ϵ -Phase wurde aber auch in anderen Systemen beobachtet. Die Legierungen des Ag-Sn Systems bilden im festen Zustand eine ϵ -Phase bei $\text{Ag}_{75}\text{Sn}_{25}$ aus. In [Kab03] konnte das System mit dem Illinskii Modell beschrieben werden, indem der Konzentrationsbereich zusätzlich bei $\text{Ag}_{35}\text{Sn}_{65}$ geteilt wurde. Für das System Cu-Sn mit der intermetallischen Phase bei $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ wurde in [Gru05] außerdem die Legierung $\text{Cu}_{33}\text{Sn}_{67}$ erfolgreich zur Beschreibung weiterer Legierungen eingesetzt.

5.4 Das System Ag-Cu-Ge

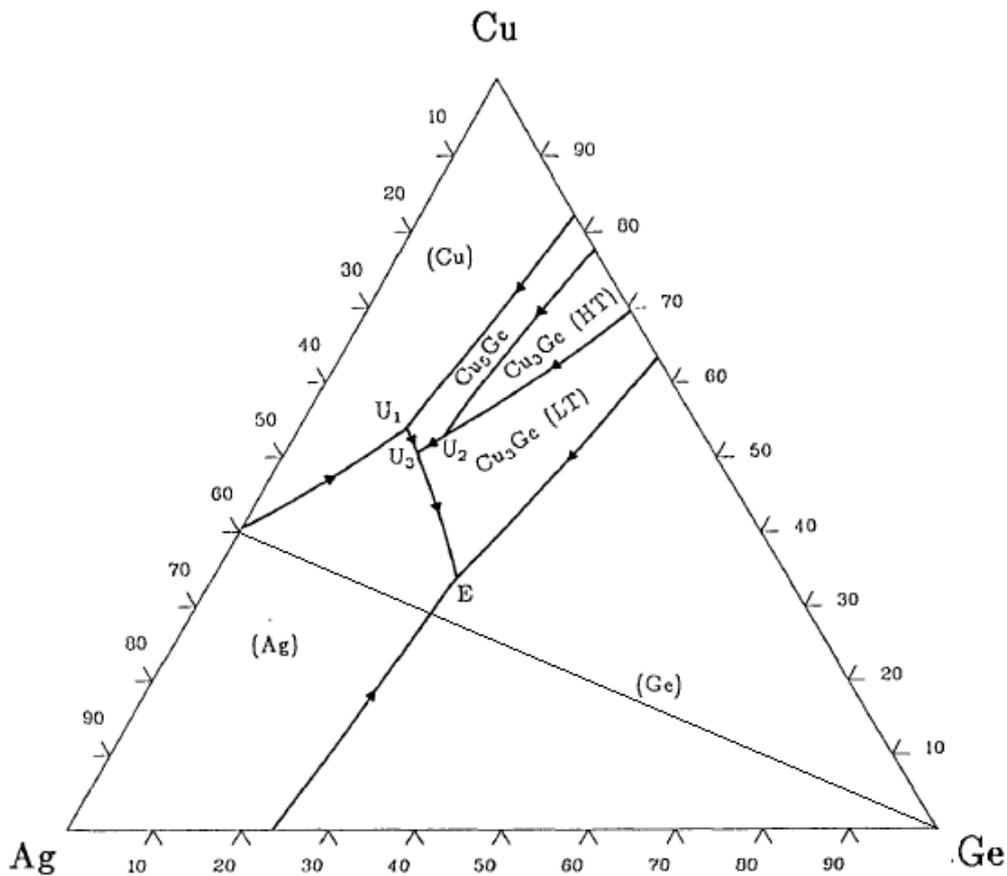


Abbildung 5.37: Ag-Cu-Ge Phasendiagramm [Pet88]

Es wurden insgesamt sechs Legierungen im ternären System bei 1100°C untersucht. Als Ausgangspunkt wurde das Ag-Cu Eutektikum gewählt, dem schrittweise Germanium hinzu legiert wurde, so dass alle Proben auf einer Geraden im Phasendiagramm liegen, die das Ag-Cu Eutektikum mit reinem Germanium verbindet. Diese Gerade verläuft nahe am ternären Punkt an dem die festen Phasen Ag, Ge und Cu_3Ge im Gleichgewicht stehen. Die erhaltenen Strukturfaktoren und Paarverteilungen sind in Abbildung 5.38 dargestellt auch hier markieren senkrechte Linien die Positionen der Maxima. Diese Positionen ändern sich nur schwach, während die Peakhöhen mit steigendem Germaniumgehalt kontinuierlich abnehmen. Im Strukturfaktor setzt zusätzlich eine Verbreiterung des ersten Maximums ein und die charakteristische Schulter des Germaniums bildet sich bei einer Germaniumkonzentration von 80 at.-% heraus. Es fällt weiterhin auf, dass die Paarverteilungen ab einem Germaniumanteil von 70 at.-% nach dem ersten Maximum nur noch sehr schwach um 1 oszillieren. Die Koordinationszahlen gehen ebenfalls kontinuierlich von denen der Randlegierung $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ zu denen von Ge über.

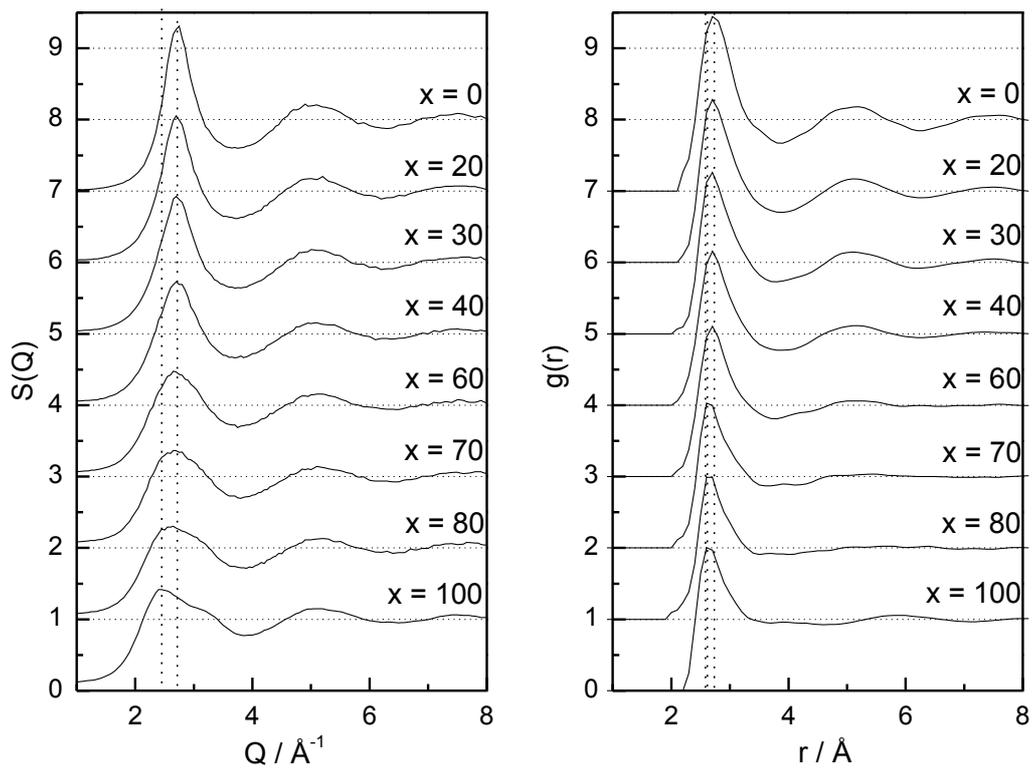


Abbildung 5.38: Strukturfaktoren und Paarverteilungen von $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Legierungen

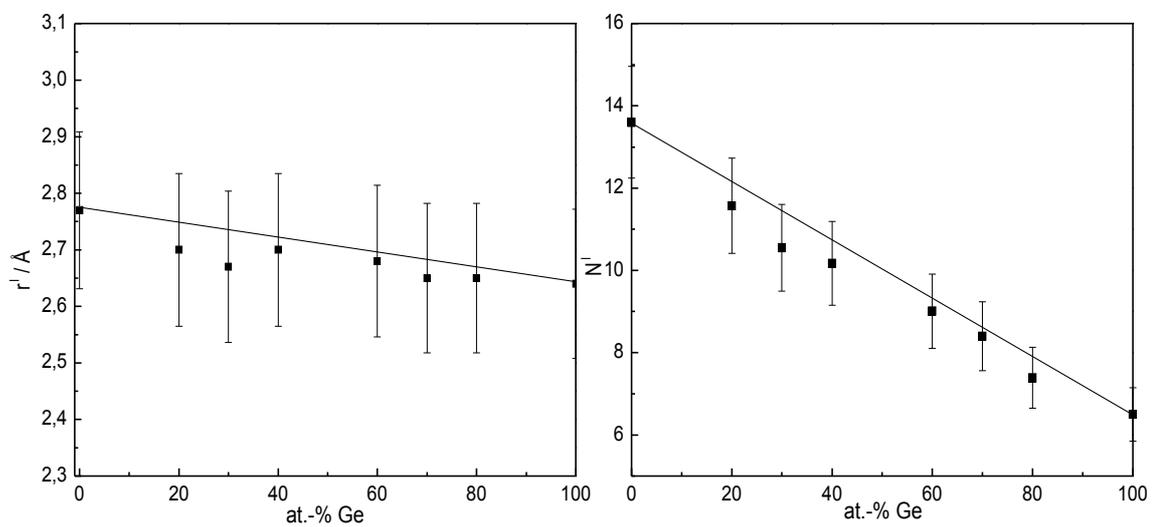


Abbildung 5.39: Abstände nächster Nachbarn und Koordinationszahlen, die durchgezogenen Linien verbinden die Werte der Randkomponenten miteinander

In Abbildung 5.39 kann man gut die nahezu lineare Konzentrationsabhängigkeit der Koordinationszahlen erkennen. Die eingezeichnete Verbindungslinie zwischen den

Koordinationszahlen der Randkomponenten entspricht gleichzeitig der Linie für eine statistische Verteilung von Ge-Atomen im Ag-Cu Eutektikum. Dass die Werte der Koordinationszahlen leicht unter dieser Gerade liegen, spricht für eine Tendenz zur Fremdkoordination.

Mithilfe der Strukturfaktoren konnten nach (5.7) die Teilchendichten der ternären Legierungen berechnet werden. In Abbildung 5.40 sind die berechneten Dichten und die mittlere Anzahldichte nach (5.1) dargestellt. Bei einem geringen Germaniumgehalt der Schmelzen sind hervorragende Übereinstimmungen zu beobachten. Ab 40 at.-% Germanium kommt es zu leichten Abweichungen, die jedoch im Bereich der Fehler liegen.

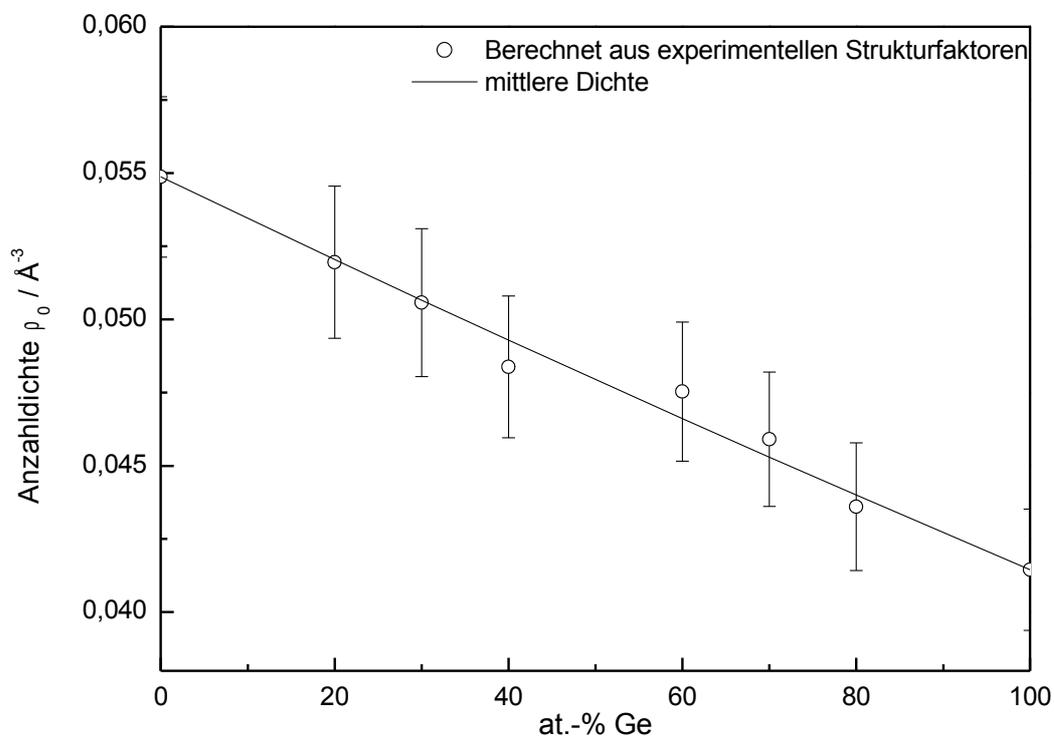


Abbildung 5.40: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahldichte von $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Legierungen

Die kontinuierlichen, nahezu linearen Konzentrationsabhängigkeiten der Abstände und Anzahl nächster Nachbarn sowie der Teilchendichten lassen die Vermutung zu, dass sich auch die Streuintensitäten der ternären Schmelzen als Linearkombination der Randlegierung $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ und der reinen Komponente Ge darstellen lassen. Die Ergebnisse dieser Linearkombinationen sind den experimentell ermittelten Intensitäten in Abbildung 5.41 gegenübergestellt. Die ersten Maxima aller berechneten Intensitäten liegen höher als die Maxima der gemessenen Intensitäten. Bis zu einer Germaniumkonzentration von 40 at.-%

stimmen jedoch noch die Positionen der ersten Peaks überein, was bei weiterer Zugabe von Germanium nicht mehr der Fall ist.

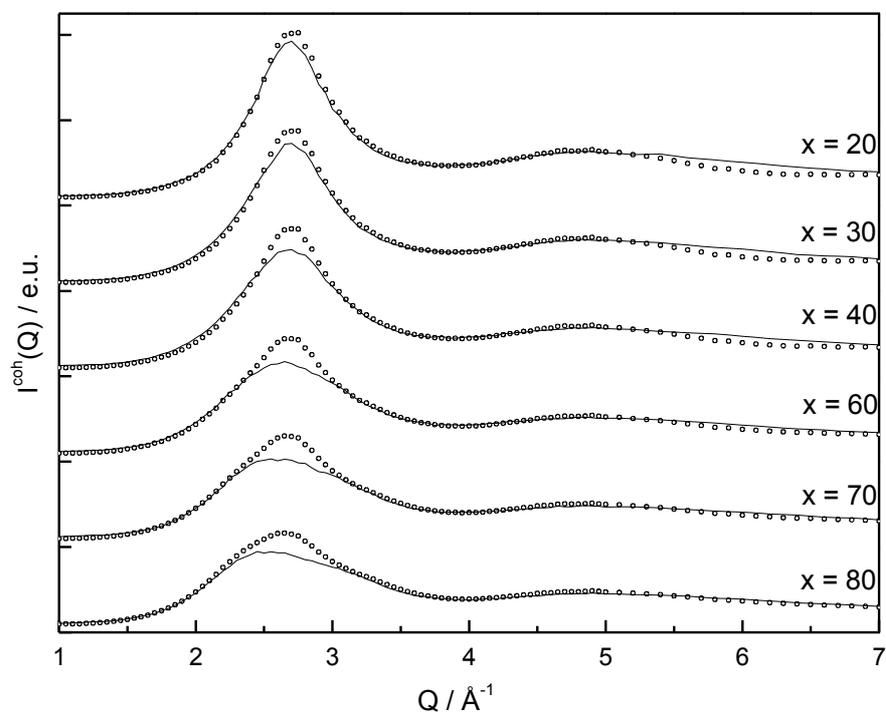


Abbildung 5.41: Vergleich gemessener $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise)

Es ist nicht möglich ternäre $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Legierungen allein mithilfe von Assoziaten des Ag-Cu Eutektikums zu und des reinen Germaniums zu beschreiben. Offenbar kommt es durch die Zugabe von Germanium zu strukturellen Veränderungen in der Schmelze. Mikrographische und röntgenographische Untersuchungen des Gefüges fester Ag-Cu-Ge Legierungen von Nowotny [Now50] zeigen die Existenz mehrerer binärer intermetallischer Phasen, es konnte jedoch keine ternäre Phase beobachtet werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass es auch in der Schmelze hauptsächlich zur Ausbildung binärer Assoziante kommt.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten an flüssigen Legierungen der binären Randsysteme Ag-Cu, Ag-Ge und Cu-Ge sowie des ternären Systems Ag-Cu-Ge vorgestellt. Die Experimente wurden mit einem, in Bragg-Brentano-Fokussierung arbeitenden Theta-Theta Diffraktometer durchgeführt. Ein Teil der Ergebnisse wurde der Literatur entnommen [Kab01],[Neu85].

Das System Ag-Cu besteht aus zwei Übergangsmetallen mit jeweils einem Valenzelektron. Es verfügt über keine intermetallischen Phasen im festen Zustand. Untersuchungen der Dichte [Bri06] und der Viskosität [Geb52b] von Ag-Cu Legierungen zeigen eine kontinuierliche Konzentrationsabhängigkeit dieser Eigenschaften und geben somit keine Hinweise auf strukturbildende Vorgänge in den Schmelzen. Die Ergebnisse dieser Arbeit können dies bestätigen.

Anhand der Berechnung von Nahordnungsparametern und der Anwendung des Modells der mikro-inhomogenen Struktur [Ili90], [Ili95] konnte gefolgert werden, dass eine überwiegend statistische Verteilung von Silber- und Kupferatomen über den gesamten Konzentrationsbereich bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorliegt. Die Untersuchung der radialen Konzentrations-Korrelationsfunktion lässt Rückschlüsse auf eine sehr leichte Tendenz zur Fremdkoordination zu, allerdings sind die Abweichungen der Konzentrations-Korrelationsfunktion von $c_1 c_2$ wesentlich schwächer ausgeprägt, als in den Systemen Cu-Sn und Ag-Ge. Zusätzlich konnten keine strukturellen Änderungen im Eutektikum des Systems über einen großen Temperaturbereich verzeichnet werden.

Unter der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit wurden partielle Strukturfaktoren und daraus partielle Paarverteilungsfunktionen berechnet. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Berechnungen mit Ergebnissen, die durch eine RMC Simulation erhalten wurden zeigt gute Übereinstimmungen was die Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit der Strukturfaktoren bestätigt. Zur Durchführung der Simulation stand ein Strukturfaktor zur Verfügung der aus Beugungsexperimenten mit Neutronen gewonnen wurde [Gru06b].

Das System Ag-Ge setzt sich aus einem Übergangsmetall mit einem Valenzelektron und einem Hauptgruppenmetall mit vier Valenzelektronen zusammen. Eine solche Kombination begünstigt die Ausbildung intermetallischer Phasen im festen Zustand. Das Phasendiagramm des Systems weist jedoch keine Phasen auf. Mithilfe thermodynamischer Untersuchungen gelang es Predel [Pre75] die Existenz von Assoziaten in flüssigen Ag-Ge,

Ag-Si, Au-Ge und Au-Si nachzuweisen. Der maximale Assoziatgehalt trat dabei bei Zusammensetzungen auf, deren mittlere Valenzelektronenzahl auf eine Ausbildung von Hume-Rothery Phasen im festen Zustand schließen lässt. Dass diese Phasenbildung bei allen vier Systemen ausbleibt, wird in derselben Arbeit damit begründet, dass die Überführung von Germanium oder Silizium aus ihrer stabilen Diamantstruktur in die metallische Phase von einem zu hohen Energieaufwand begleitet ist. Dieser Energieaufwand vermindert sich in den flüssigen Legierungen, so dass die Eigenschaften der hypothetischen Phasen zum Vorschein treten.

In dieser Arbeit wurde die Struktur des Ag-Ge Eutektikums temperaturabhängig untersucht. Innerhalb eines Temperaturbereichs von 800 bis 1100 °C konnte gezeigt werden, dass sich die kohärenten Streuintensitäten mit dem Modell der mikroinhomogenen Struktur darstellen lassen, was auf das Vorhandensein von Mikrostrukturen in der Schmelze hinweist. Inwieweit die Stöchiometrie dieser Strukturen der Zusammensetzung begünstigter Hume-Rothery Phasen entspricht, konnte nicht gezeigt werden. Zusätzliche Beugungsexperimente über den gesamten Konzentrationsbereich könnten die Ergebnisse dahingehend vervollständigen.

Bellissent [Bel77] ermittelte partielle Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktion sowohl mithilfe von Isotopensubstitution als auch unter der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit. Dabei zeigte sich, dass die partiellen Strukturfaktoren des Systems Ag-Ge konzentrationsabhängig sind. Die Auswertung der Ergebnisse der Isotopensubstitution lässt auf eine Tendenz zur Fremdkoordination im flüssigen Eutektikum schließen. Diese Tendenz wird durch den Verlauf der radialen Konzentrations-Korrelationsfunktion bestätigt.

Die Auswertung von Cu-Ge Strukturfaktoren, die von Kaban [Kab01] durch Beugungsexperimente am Theta-Theta Diffraktometer durchgeführt wurden erlaubt Rückschlüsse auf die Bildung stabilisierter Mikrostrukturen im Bereich der ϵ -Phase, die in festen Legierungen des Systems auftritt. Zusätzlich konnten aber auch Assoziate einer Stöchiometrie nachgewiesen werden, die mit keiner intermetallischen Phase korrespondiert. Ähnliche Beobachtungen konnten in der Vergangenheit auch bei den Systemen Ag-Sn [Kab03] und Cu-Sn [Gru05] gemacht werden. Wie das System Ag-Ge verfügen diese Systeme über ein Valenzelektron im Übergangsmetall und vier Valenzelektronen im Hauptgruppenmetall. Dies legt die Vermutung nahe, dass zusätzlich zu den Assoziaten, die in flüssigen Ag-Ge Legierungen im Bereich intermetallischer Phasen gebildet werden, auch

Assoziate entstehen, deren Zusammensetzung mit keiner festen Hume-Rothery Phase korrespondiert.

Die Untersuchung ternärer Ag-Cu-Ge Proben wurde durchgeführt, indem $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ als Basislegierung schrittweise Germanium zulegiert wurde. Obwohl ein kontinuierlicher Übergang der Abstände nächster Nachbarn, der Teilchendichte sowie der Koordinationszahlen vom Ag-Cu Eutektikum zu reinem Germanium beobachtet wurde, konnte nicht nachgewiesen werden, dass sich die Germaniumatome statistisch unter den Silber- und Kupferatomen verteilen.

Durch Untersuchungen von [Now50] ist es möglich das ternäre Phasendiagramm in mehrere Phasenbereiche zu unterteilen. Der Bereich, in dem Cu_3Ge , Ge und Ag-Mischkristalle miteinander im Gleichgewicht stehen ist dabei auffällig groß. Es wäre interessant zu untersuchen, ob es in diesem Bereich zur Ausbildung von Cu-Ge Assoziaten in den Schmelzen kommt, die nicht der Stöchiometrie der intermetallischen Phase entsprechen, wie es bereits im binären System Cu-Ge beobachtet wurde. Weiterhin fällt auf, dass keine intermetallischen Phasen des Typs $\text{Ag}_{100-x}\text{Ge}_x$ nachgewiesen werden konnten. Hier wäre es, analog zum Randsystem Ag-Ge interessant, die Schmelzen auf Assoziate dieses Typs zu untersuchen.

Zum genaueren Verständnis der Struktur ternärer Ag-Cu-Ge Schmelzen ist es daher erstrebenswert in Zukunft weitere Beugungsexperimente, beispielsweise mit Neutronen durchzuführen, um Strukturmodelle des ternären Systems zu entwickeln.

Literaturverzeichnis

- [Bha70]: A. B. Bhatia, D. E. Thornton, *Phys. Rev.*, **B2**(1970)3004
- [Bel77]: M-C. Bellissent-Funel, P. J. Desré, R. Bellissent, G. Tourand, *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**(1977)2485-2493
- [Bri06]: J. Brillo, I. Egry, I. Ho, *Int. J. Thermophys.* **27**(2006)494-506
- [Car81]: G.S. Cargill, F. Spaepen, *J. Non-Cryst. Solids* **43**(1981)91
- [Cow50]: J.M. Cowley, *J. Appl. Phys.* **21**(1950)24, zitiert nach [Hoy86]
- [Fab65]: T.E. Faber, J.M. Ziman, *Phil. Mag.* **11**(1965)153-173
- [Geb52a]: E. Gebhardt, B. Becker, S. Schäfer, *Z f Metallkunde* **43**(1952)292-296, zitiert nach [Kle03]
- [Geb52b]: E. Gebhardt, G. Wörwag, *Z f Metallkunde* **43**(1952)106
- [Geb53]: E. Gebhardt, B. Becker, S. Schäfer, *Z f Metallkunde* **44**(1953)379-382, zitiert nach [Kle03]
- [Gas01]: J.-G. Gasser, private communication, zitiert nach [Kab01]
- [Gap76]: B. M. Gaptshin, J. Dutfschafc, W. Prochorenko, *akademia nauk SSSR* (1976)200-205
- [Gru04]: S. Gruner, Diplomarbeit TU Chemnitz, 2004
- [Gru05]: S. Gruner, I. Kaban, R. Kleinhempel, W. Hoyer, P. Jovánri, R.G. Delaplane, *J. Non-Cryst. Solids* **351**(2005)3490-3496
- [Gru06a]: S. Gruner, O. Akinlade, W. Hoyer, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18, 20** (2006)4773-4780

-
- [Gru06b]: S.Gruner, TU Chemnitz, private Mitteilung (2006)
- [Haf87]: J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams*, Springer, Berlin (1987)
- [Häu81]: P. Häussler, Dissertation Universität Karlsruhe, 1981
- [Han58]: M. Handen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Co., New York 1958
- [Hoy86]: W. Hoyer, Dissertation B TH Karl-Marx-Stadt, 1986
- [Hoy01]: W. Hoyer, I. Kaban, Th. Halm, *J. Optoelect. Adv. Mat.* **3**(2001)303-306
- [Ili90]: A.G. Il'inskii, L. E. Mikhajlova, A.V. Romanova, A.V. Rosenfeld, W. Hoyer, *Magnetic and Electronic Properties of Materials* **2**(1990)75
- [Ili95]: A. G. Il'inskii, V. A. Korobov, I.G. Kaban, S. I. Slyusarenko, *Phys. Metals* **14/9**(1995)1040
- [Ili04]: A. G. Il'inskii, I. G. Kaban, Yu. Koval, W. Hoyer, S. I. Slyusarenko, *J. Non-Cryst. Solids* **345**(2004)251-255
- [Kab01]: I. Kaban, Th. Halm, W. Hoyer, *J. Non-Cryst. Solids* **288**(2001)101
- [Kab03]: I. Kaban, W. Hoyer, A. Il'inskii, O. Slukhovskii, S. Slyusarenko, *J. Non-Cryst. Solids* **331**(2003)254-262
- [Kle03]: R. Kleinhempel, Diplomarbeit TU Chemnitz, 2003
- [Kra87]: P. Krapp, Diplomarbeit TH Karl-Marx-Stadt, 1987
- [Kro56]: J. A. Kogh-Moe, *Acta Cryst.* **9**(1956)951-953
- [Luk75]: W. E. Lukens, C. N. J. Wagner, *Z. Naturforsch.* **30A**(1975)242-249

-
- [Mas86]: T. B. Massalski, J. L. Murray, K. H. Bennet, J. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ohio, Metals Park, 1986
- [McG88]: R.L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**(1988)359-367
- [Now50]: H. Nowotny, K. Bachmayer, *Monatsh. Chem.* **81**(1950)669-678
- [Neu85]: H. Neumann, W. Hoyer, W. Matz, M. Wobst, *physica status solid* **92**(1985)19-22
- [Nor57]: N. Norman, *Acta Cryst.* **10**(1957)370
- [Pet88]: G. Petzow, G. Effenberg, *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, VCH, Weinheim, New York 1988
- [Pre72]: B. Predel, D. W. Stein, *Proc. Int. Conf. Prop. Liquid Metals*, Tokyo (1972), zitiert nach [Pre75]
- [Pre75]: B. Predel, H. Bankstahl, *Journal of Less-Common Metals* (1975)191-203
- [Rol57]: A. Roll, H. Motz, *Z. f. Metallkunde* **48**(1957)435-444
- [Rup75]: H. Ruppertsberg, H. Egger, *J. Chem. Phys.* **63**(1975)4095
- [Ste66]: S. Steeb, R. Hezel, *Z. f. Physik*, **191**(1966)398-408
- [Was80]: Y. Waseda, *The Structure of Non-crystalline Materials*, McGraw-Hill, 1980

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Verschiedene Flächen F , die zur Bestimmung der Koordinationszahlen üblich sind [Gru04]	8
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung des Messprinzips am Theta-Theta Diffraktometer [Gru04]	19
Abbildung 4.2:	Referenzmessung am Si-Standardpräparat mit Reflexpositionen aus PDF-Kartei	20
Abbildung 4.3:	Paarverteilungsfunktionen von Ag mit unterschiedlichen Integrationsgrenzen Q_{min}	23
Abbildung 4.4:	Paarverteilungsfunktionen von Ag mit unterschiedlichen Integrationsgrenzen Q_{max}	23
Abbildung 5.1:	Ag-Cu Phasendiagramm [Mas86]	25
Abbildung 5.2:	Totale Strukturfaktoren der Ag-Cu Legierungen	26
Abbildung 5.3:	Totale Paarverteilungsfunktionen der Ag-Cu Legierungen	26
Abbildung 5.4:	Positionen und Höhen der ersten beiden Maxima im totalen Strukturfaktor	27
Abbildung 5.5:	Positionen und Höhen der ersten beiden Maxima in der totalen Paarverteilung	28
Abbildung 5.6:	Koordinationszahlen der ersten Koordinationssphäre von Ag-Cu Legierungen	29
Abbildung 5.7:	Radien der ersten Koordinationssphäre von Ag-Cu Legierungen	29
Abbildung 5.8:	Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität für feste Q -Werte	30
Abbildung 5.9:	Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise), ohne Aufteilung des Konzentrationsbereichs	31
Abbildung 5.10:	Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise), unter Verwendung zusätzlicher Referenzlegierungen	32
Abbildung 5.11:	Mittlere quadratische Abweichung experimentell ermittelter von den berechneten Intensitäten (links: ohne Unterteilung des Konzentrationsbereiches, rechts: mit Intervallgrenzen bei 40 und 70 at.-% Ag), die gestrichelten Linien dienen als „guide for the eyes“	33
Abbildung 5.12:	RMC-Modell mit 500 Atomen und $\sigma=0.02$	34

Abbildung 5.13: Vergleich der experimentell ermittelten Strukturfaktoren mit den endgültigen Anpassungen der Simulation	34
Abbildung 5.14: Vergleich der Strukturfaktoren und Paarverteilungen aus Simulation und Lösen des Gleichungssystems	35
Abbildung 5.15: Vergleich gemessener Strukturfaktoren (Linien) mit den berechneten Strukturfaktoren (Kreise)	36
Abbildung 5.16: Partielle Paarverteilungsfunktionen von Ag-Cu Legierungen	36
Abbildung 5.17: Nahordnungsparameter von Ag-Cu Legierungen	38
Abbildung 5.18: Quotient aus $S_{CC}(Q)$ und $c_1 c_2$ für $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ und Cu_6Sn_5	39
Abbildung 5.19: Konzentrations-Korrelationsfunktion (durchgezogene Linie) und totaler Strukturfaktor (gestrichelte Linie) des Ag-Cu Eutektikums	40
Abbildung 5.20: Reduzierte Anzahldichtefunktion für Silber	41
Abbildung 5.21: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahldichte von Ag-Cu Legierungen	43
Abbildung 5.22: Strukturfaktoren und Paarverteilungen von $\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9}$ bei unterschiedlichen Temperaturen	44
Abbildung 5.23: Ag-Ge Phasendiagramm [Mas86]	46
Abbildung 5.24: Strukturfaktoren und Paarverteilungen von $\text{Ag}_{74.1}\text{Cu}_{25.9}$ bei unterschiedlichen Temperaturen	47
Abbildung 5.25: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise)	48
Abbildung 5.26: Strukturfaktor von $\text{Ag}_{74.1}\text{Cu}_{25.9}$ aus Beugungsexperimenten mit Neutronen [Neu85]	49
Abbildung 5.27: Partielle Strukturfaktoren und Paarverteilungen des Ag-Ge Eutektikums [Bel77]	50
Abbildung 5.28: Quotient aus $S_{CC}(Q)$ und $c_1 c_2$ für $\text{Ag}_{74.1}\text{Ge}_{25.9}$	51
Abbildung 2.29: Konzentrations-Korrelationsfunktion (durchgezogene Linie) und totaler Strukturfaktor (gestrichelte Linie) des Ag-Ge Eutektikums	52
Abbildung 5.30: Cu-Ge Phasendiagramm [Mas86]	54
Abbildung 5.31: Totale Strukturfaktoren der Cu-Ge Legierungen [Kab01]	55
Abbildung 5.32: Totale Paarverteilungsfunktionen der Cu-Ge Legierungen	55
Abbildung 5.33: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise) unter Verwendung zweier Konzentrationsintervalle	57

Abbildung 5.34: Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität für feste Q -Werte (Die eingezeichneten Linien dienen der Verdeutlichung der unterschiedlichen linearen Segmente.)	58
Abbildung 5.35: Vergleich gemessener Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise) unter Verwendung dreier Konzentrationsintervalle	59
Abbildung 5.36: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahldichte von Cu-Ge Legierungen	60
Abbildung 5.37: Ag-Cu-Ge Phasendiagramm [Pet88]	61
Abbildung 5.38: Strukturfaktoren und Paarverteilungen von $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Legierungen	62
Abbildung 5.39: Abstände nächster Nachbarn und Koordinationszahlen, die durchgezogenen Linien verbinden die Werte der Randkomponenten linear miteinander	62
Abbildung 5.40: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahldichte von $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Legierungen	63
Abbildung 5.41: Vergleich gemessener $(\text{Ag}_{60.1}\text{Cu}_{39.9})_{100-x}\text{Ge}_x$ Intensitäten (Linien) mit den berechneten Intensitäten (Kreise)	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1:	Koordinationszahlen und Abstände nächster Nachbarn des Ag-Cu Systems bei 1100°C	28
Tabelle 5.2:	Wichtungsfaktoren für Röntgen- und Neutronenbeugung	35
Tabelle 5.3:	Abstände nächster Nachbarn	37
Tabelle 5.4:	Nahordnungsparameter und partielle Koordinationszahlen von Ag-Cu Legierungen	37
Tabelle 5.5:	Koordinationszahlen und Abstände des Ag-Cu Systems	42
Tabelle 5.6:	Koordinationszahlen und Peakmaxima in $S(Q)$ und $g(r)$	44
Tabelle 5.7:	Koordinationszahlen und Peakmaxima in $S(Q)$ und $g(r)$	48
Tabelle 5.8:	Partielle erste Abstände und Koordinationszahlen	51
Tabelle 5.9:	Koordinationszahlen und Peakmaxima in $S(Q)$ und $g(r)$	56

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Jennifer Marczinke, geboren am 19.04.1983 in Karl-Marx-Stadt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Charakterisierung der Nahordnung in Ag-Cu-Ge Legierungsschmelzen“ selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur angefertigt habe.